

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická
Katedra elektrotechnologie

***DEGRADACE SPOJŮ
PÁJENÝCH PÁJKAMI BEZ
OLOVA***

Disertační práce

Ing. Jiří Podzemský

Praha, *únor*, 2015

Doktorský studijní program: Elektrotechnika a informatika
Studijní obor: Elektrotechnologie a materiály

Školitel: Doc. Ing. Jan Urbánek, CSc.

Školitel specialista: Doc. Ing. Václav Papež, CSc.

Poděkování

Děkuji školiteli Janu Urbánkovi za metodické vedení během celé doby doktorského studia. Děkuji školiteli specialistovi Václavu Papežovi za cenné rady při zpracování dizertační práce, za pomoc při návrhu a realizaci experimentů, a to zejména v části zaměřené na vysokofrekvenční měření.

Poděkování patří rodičům, kteří mi dali do vínku možnost ucházet se o titul PhD.

Zvláštní poděkování patří manželce Martině za partnerskou podporu a trpělivost při psaní disertační práce.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou disertační práci vypracoval samostatně a v předložené práci důsledně citoval použitou literaturu.

V Praze, 1.2.2015

Annotation

Doctoral thesis deals with degradation of joints soldered with lead free alloys. It has two main parts, theoretical one showing state of the art and practical one.

Theoretical part describes background of moving towards lead free soldering and lists down materials and process differences to so far common lead containing soldering. Focuses on intermetallic compounds related to soft soldering, describes its genesis in the solder joint and lists down its properties and compares to solder and substrate properties. Provides an overview of models which describe growth rate of intermetallic compounds at different conditions (temperature and time exposed) published by various authors. In next chapter focuses on electrical conductivity changes of soldered joints. Finally focuses on tin whisker growth.

In practical part all experiments are connected with lead free solders type SAC, SnCu and SnAg. For reference SnPb is used as well. In first part an experiment was driven to check the degradation of a joint due to tin whisker propagation. Samples with solders mentioned above were treated to provoke tin whisker growth. The result is that tin whiskers were observed on SAC and SnCu solders while SnAg and SnPb solders were without any whisker. The following experiment focused on comparison of shear strength of joint soldered by mentioned solders. Degradation of shear strength was observed after the joint was exposed to elevated temperature. The root cause of the degradation is intermetallic compound layer growth on the interface to pads. The next practical chapter deals with degradation of RF electrical conductivity of soldered joint by intermetallic compound growth. Special resonator was designed and built to be able to measure an impact of intermetallic compound on electrical conductivity. Frequency band is from 0,5 GHz to 3 GHz. The changed of conductivity in range of few tents % of starting value was measured. The reason of the change is again intermetallic layers growing at interface and consuming former solder bulk. Dramatic change is observed when nickel is used as a substrate. Those results are really unique and help to move forward. The findings are reflected to practical use - a recommendation to avoid nickel in RF circuit is given because it could be really harmful for reliability (e.g. high frequency power transmission). A mathematical model which describes this impact was provided as well. At the last chapter of practical part equation expressing thickness of intermetallic layer depending on time and temperature exposed for all 4 tested solders was delivered and compared to published ones.

Anotace

Disertační práce se zabývá degradací spojů pájených bezolovnatými pájkami. Skládá se ze dvou hlavních částí, části teoretické, která popisuje současný stav poznání, a části praktické.

Teoretická část popisuje důvody přechodu na bezolovnaté pájení v elektronice, podává výčet materiálových a procesních změn, které s odklonem od tradiční cín-olovnaté pájky souvisí. Zaměřuje se na intermetalické sloučeniny, které vznikají při měkkém pájení, popisuje jejich vznik a vlastnosti, ty porovnává s vlastnostmi pájek a pájených povrchů. Poskytuje přehled publikovaných modelů, které vyjadřují rychlost růst intermetalických sloučenin za různých podmínek (teplota a čas). V další kapitole se zaměřuje na změnu elektrické vodivosti pájených spojů. Závěrečná kapitola teoretické části pojednává o cínových whiskerech a jejich růstu.

V praktické části jsou veškeré experimenty provedené s použitím bezolovnatých pájek typu SAC, SnCu a SnAg. Jako reference vždy slouží eutektická pájka SnPb. V první části byla pozorovaná degradace pájených spojů vlivem růstu cínových whiskerů. Vzorokly se zmíněnými pájkami byly vystaveny vlivům podporující růst whiskerů. Cínové whiskery byly identifikované z pájek SAC a SnCu, zatímco z pájek SnAg a SnPb žádný whisker nevyrůstal. Následující experiment se zaměřil na porovnání pevnosti ve smyku spojů pájených vyjmenovanými pájkami. Byla pozorovaná změna pevnosti pájených spojů po expozici ve zvýšené teplotě. Příčinou této degradace byl růst intermetalických vrstev na rozhraní s pájenou podložkou. Další experiment se zaměřil na změny elektrické vodivosti pájeného spoje měřené při vysoké frekvenci, které byly vyvolané přítomností intermetalických sloučenin ve spoji. Byl navržen a zkonstruován speciální rezonátor, který umožňoval zmíněné vlivy měřit. Pracoval v rozsahu 0,5 až 3 GHz. Měřené změny vodivosti byly v řádu desítek procent. Výrazná změna vodivosti byla měřená v případě, kdy byl materiál substrátu nikl. Získané výsledky jsou unikátní a pomohly vydat doporučení uplatnitelné v praxi, konkrétně vyhnout se niklové povrchové ve vysokofrekvenčních obvodech, protože uvedené vlivy mohou způsobit poruchu celého zařízení (například ve výkonových vysokofrekvenčních obvodech). Součástí uvedené kapitoly je i matematický model, který popisuje vliv rostoucích vrstev intermetalických sloučenin na elektrickou vodivost pájeného spoje. V závěrečné kapitole praktické části byla vyjádřena analyticky závislost tloušťky intermetalické vrstvy na teplotě a čase, a to pro všechny 4 testované pájky, získané výsledky byly porovnávány s publikovanými.

Obsah

1	Cíl disertace	9
2	Úvod	10
2.1	Legislativní aspekty bezolovnatého pájení	10
2.1.1	Vliv olova na lidské zdraví	12
2.1.2	Spotřeba olova	13
2.2	Technologické aspekty bezolovnatého pájení	14
2.2.1	Teplota tavení.....	14
2.2.2	Pájitelnost bezolovnatých pájek.....	16
2.2.3	Nanášení pasty	18
2.2.4	Optická kontrola.....	19
2.3	Bezolovnaté pájecí slitiny	21
2.3.1	Dvousložkové bezolovnaté pájky	21
2.3.2	Třísložkové pájky.....	24
2.3.3	Čtyřsložkové pájky	27
3	Přehled o současném stavu dané vědní problematiky	30
3.1	Intermetalické sloučeniny	30
3.1.1	Vznik a význam intermetalických sloučenin	30
3.1.2	Mechanismus růstu intermetalické vrstvy	30
3.1.3	Analytické vyjádření růstu intermetalické sloučeniny.....	31
3.1.4	Vlastnosti intermetalických sloučenin	34
3.2	Degradace elektrických vlastností pájeného spoje.....	36
3.2.1	Predikce degradace pájeného spoje pomocí VF měření	36
3.2.2	Změna elektrické vodivosti pájeného spoje.....	39
3.2.3	Metoda bezkontaktního měření povrchového odporu využitá v experimentální části dizertační práce	43
3.3	Degradace pájeného spoje cínovými whiskery	48
3.3.1	Cínové whiskery a jejich projev.....	48
3.3.2	Historie výzkumu cínových whiskerů	50
3.3.3	Metody omezení růstu cínových whiskerů	56

3.3.4	Teorie růstu whiskerů	65
4	Experimentální část	73
4.1	Degradace růstem cínových whiskerů.....	73
4.1.1	Cíl experimentu.....	73
4.1.2	Popis a realizace experimentu.....	73
4.1.3	Vyhodnocení	75
4.2	Degradace mechanické pevnosti pájených spojů	80
4.2.1	Cíl experimentu.....	80
4.2.2	Popis a realizace experimentu.....	80
4.2.3	Výsledky pevnosti ve smyku	85
4.2.4	Vyhodnocení výsledků měření pevnosti ve smyku	86
4.2.5	Vliv přítomnosti dutin na pevnost ve smyku	88
4.2.6	Vliv vnitřní struktury spoje na mechanické vlastnosti.....	94
4.2.7	Pevnost ve smyku definovaná výrobcí.....	98
4.3	Degradace elektrických vlastností pájených spojů.....	101
4.3.1	Cíl experimentu.....	101
4.3.2	Popis a realizace experimentu.....	101
4.3.3	Vyhodnocení - měděný podklad	108
4.3.4	Vyhodnocení - niklový podklad.....	114
4.4	Analytické vyjádření růstu intermetalických sloučenin	117
4.4.1	Cíl experimentu.....	117
4.4.2	Popis a realizace experimentu.....	117
4.4.3	Výsledky - měděný podklad	117
4.4.4	Výsledky - niklový podklad.....	121
5	Závěr.....	125
6	Literatura	128
7	Seznam publikací disertana	138
7.1	Publikace vztahující se k tématu disertační práce	138
7.1.1	Publikace v impaktovaných časopisech.....	138
7.1.2	Publikace v recenzovaných časopisech	138
7.1.3	Publikace ostatní	138

7.2	Publikace ostatní	139
7.2.1	Patenty.....	139
7.2.2	Publikace ostatní	139

1 Cíl disertace

Přechod na bezolovnaté pájení v elektronice v roce 2006 bylo pro mnoho výrobců a uživatelů cestou do neznáma, protože byli nuceni odklonit se od desítky let prověřené eutektické pájky Sn-37Pb.

Zejména životnost byla velkým otazníkem. Proto jsem se vzhledem k aktuálnosti tématu rozhodl věnovat se této problematice v rámci disertační práce.

Cílem práce je poodkrýt chování spojů pájených měkkými pájkami bez olova, a to zejména jejich degradaci. Konkrétně se jedná o následující:

1. ověřit růst cínových whiskerů z povrchů bezolovnatých pájecích slitin,
2. porovnat mezi sebou vybrané bezolovnaté pájecí slitiny z hlediska degradace pevnosti ve smyku pájeného spoje, a to ihned po pájení i v průběhu životnosti spoje,
3. určit, jakým způsobem se změní vysokofrekvenční odpor spoje v průběhu životnosti pájeného spoje,
4. analyticky vyjádřit růst intermetalických sloučenin ve vybraných bezolovnatých pájkách.

2 Úvod

Bezolovnaté pájení v elektronice bylo zavedeno z politické vůle, přičemž motivace byla uchránit lidské tělo od kontaktu s jedovaným olovem. Zavedení bezolovnatého pájení probíhalo a probíhá v různých částech světa různě.

2.1 Legislativní aspekty bezolovnatého pájení

EU

Směrnice „Omezení užívání některých nebezpečných látek v elektronických a elektrických zařízeních“ (RoHS Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) nařizuje všem členským státům Evropské unie od 1. července 2006 povinnost zajistit, aby nová elektrická a elektronická zařízení uváděná na trh neobsahovala následující látky:

- kadmium
- rtuť
- olovo
- šestimocný chróm
- polybromované bifenyly
- polybromovaný difenylether.[1]

Vzhledem k zmíněnému olovu je touto směrnicí postížena oblast měkkého pájení v elektronice, protože dominantním pájecím materiálem do té doby byla dvousložková pájka kombinace cín-olovo (s obsahem olova 37 %). Z požadavků směrnice jsou sice vyjmuta určitá použití výše uvedených látek, a to i pro olovo, nicméně cín-olovnatá pájka pro měkké pájení mezi ně nepatří. Paradoxně výjimka je udělena mimo jiné například pro slitinu cínu a olova s obsahem olova vyšším než 85 % (pájka s vysokým bodem tání). Výrobky, které jsou v souladu s výše uvedenou směrnicí, jsou označeny. Příklady značení jsou na Obr. 1.



Obr. 1: Příklady značení výrobků, které jsou v souladu s RoHS direktivou. [2]

Japonsko

Japonsko nepřijalo přímé nařízení, které by omezovalo použití olova v pájkách. V Japonsku ale od roku 2001 existuje zákon o efektivním využívání zdrojů, který nepřímo nutí výrobce elektrozařízení, aby používali bezolovnaté pájky. Dále je od 1. července 2006 vydané nařízení, že elektronické zařízení, které obsahuje specifickou látku v množství větším než je určitá hodnota, musí mít výstražné označení. [3]

USA

Jednotlivé státy USA zvažují, jakým způsobem omezit používání zakázaných látek v elektronice. Nejdále v tomto směru je stát Kalifornie se zákonem EWRA (Electronic Waste Recycling Act), který od 1. ledna 2007 zakazuje prodej elektrozařízení, které obsahuje látky vyjmenované v RoHS, nicméně jmenuje zařízení, na která se to vztahuje. Jsou to všechny obrazovky a displeje typu CRT a LCD s úhlopříčkou větší než 4 palce (10 cm). Od 1. ledna 2010 se toto nařízení rozšířilo o zaměření na světelné zdroje. [4]

Čína

Čína reguluje použití zakázaných materiálů v nařízení vydané ministerstvem průmyslu a informačních technologií, které se označuje jako čínská RoHS. Je zaměřená na stejné zakázané látky, které jsou v evropské RoHS. Od 1. března 2007 platí, že zařízení, které obsahuje některou z látek vymezenou RoHS, musí být označené (ale může být uváděno na trh). Na označení je uvedena doba v letech, za jak dlouho bude nebezpečná látka již při výrobě nepoužívaná. Zařízení, které nebezpečnou látku neobsahuje, je označené symbolem „e“ lemovaným zelenými šipkami. Značení je na Obr. 2.[8]



Obr. 2: Označení výrobku podle čínské verze RoHS. Symbol úplně vlevo se používá pro zařízení, které neobsahuje nebezpečné látky, ostatní symboly ukazují dobu v letech, za jak dlouho nebude nebezpečná látka při výrobě zařízení použita.[6]

Jižní Korea

Jižní Korea přijala nařízení Recyklace elektrických a elektronických zařízení a dopravních prostředků s účinností od 1. ledna 2008. Zmíněná zařízení musejí splňovat požadavky od 1. července 2008. Rozsah je obdobný RoHS. [5]

Turecko

Turecko implementovalo RoHS k 1. červnu 2009.[9]

2.1.1 Vliv olova na lidské zdraví

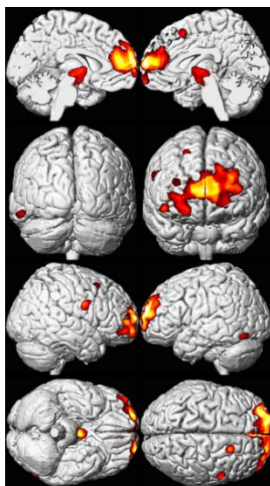
Vlastní motivace vytvoření výše uvedeného zákazu vyplývá z negativních vlivů olova na lidské zdraví. Olovo a jiné těžké kovy (např. kadmium, stříbro, bismut) jsou pro živé organizmy toxické. Tyto kovy jsou ale hojně zastoupeny v elektronických zařízeních, kterými jsme se za posledních několik desetiletí jako lidstvo obklopili. Výsledkem je zvýšená expozice těmto materiálům a znepokojení z jejich vlivu na lidské zdraví.

Negativní vliv olova na lidské zdraví je například v ovlivnění centrálního nervového systému, srdeční činnosti, krevetvorby, vývoje kostry, ledvin a reprodukční schopnosti. Základní negativní vlastnosti jsou uvedené v Tab. 1.

Tab. 1: Vliv olova na orgány a vývoj těla. [10]

oblast	projev
centrální nervová soustava	ztráta paměti, zhoršená schopnost učit se
	odumírání mozkových buněk
	encefalopatie
	mozkový edém
srdeční oblast	vysoký krevní tlak
krev	zhoršená syntéza hemoglobinu
ledviny	poškození celkové funkce
	dna
kostra	vývoj kostí a zubů
	zhoršená syntéza osteocalcinu a proteinů
reprodukce	spontánní potrat
	vliv na kvalitu a počet spermií

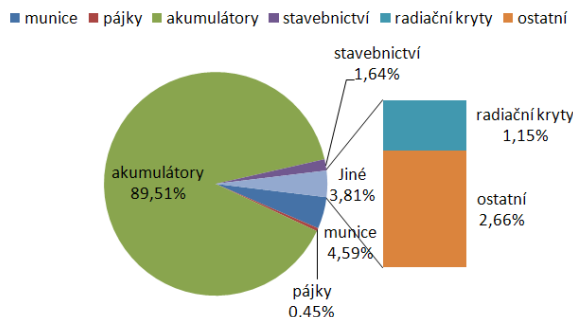
Demonstrace vlivu olova na lidský mozek je na Obr. 3. Na reprezentativním vzorku mladistvých byl v průběhu jejich dospívání měřen obsah olova v krvi. Střední hodnota byla 2,8 µg/dl, u jedinců s touto hodnotou bylo v dospělosti pomocí magnetické rezonance provedeno pozorování mozku. Pozorování ukázalo, že došlo ke zmenšení objemu některých jeho částí.[11]



Obr. 3: Části mozku, u kterých bylo pozorované zmenšení objemu u jedinců, kteří v mládí měli střední hodnotu koncentrace olova v krvi (2,8 µg/dl). [11]

2.1.2 Spotřeba olova

Množství olova spotřebované v oblasti pájení je mizivé ve srovnání s ostatními oblastmi průmyslu, kde se olovo používá. Například v roce 2010 se v USA celkem spotřebovalo 1 430 000 tun olova, z čehož 0,45 % tvořilo množství spotřebované v pájkách, viz Obr. 4. Převážné množství olova je spotřebované pro akumulátory, které nás obklopují v podobné míře jako elektronika. [7]



Obr. 4: Spotřeba olova v USA v roce 2010 (celkem 1 430 000 t). [7]

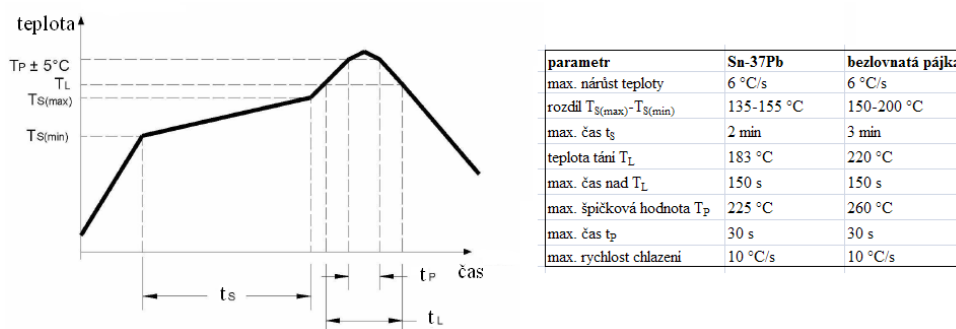
Kvůli zmíněnému zákazu vznikl boom pájek bez obsahu olova pro měkké pájení v elektronice.

2.2 Technologické aspekty bezolovnatého pájení

Přechod na bezolovnaté pájení s sebou přinesl výrobcům elektroniky komplikace ve formě určitého kroku do neznáma. Desetiletími ověřená pájecí slitina Sn-Pb byla nahrazená slitinami, které se mnohdy pro pájení v elektronice nikdy nepoužívaly, nebo vznikly až na přelomu tohoto tisíciletí. Zejména u těchto pájecích slitin je velmi obtížné predikovat, jak spoje jimi zapájené budou spolehlivé po letech provozu. V současné době, kdy se v elektronice rází trend méně objemu a více výkonu, je důraz kladen na kvalitu použitých materiálů. Pro výrobce elektroniky byla kritická změna, která souvisí s vlastní technologické aspekty povrchové montáže, a to kvůli tomu, že vlastnosti bezolovnatých pájek se mnohdy výrazně liší od vlastností pájky cín-olovo. Mezi technologické změny patří např. odlišná teplota tání, pájitelnost, nanášení pájecí pasty, ale třeba i optická kontrola pájeného spoje.

2.2.1 Teplota tavení

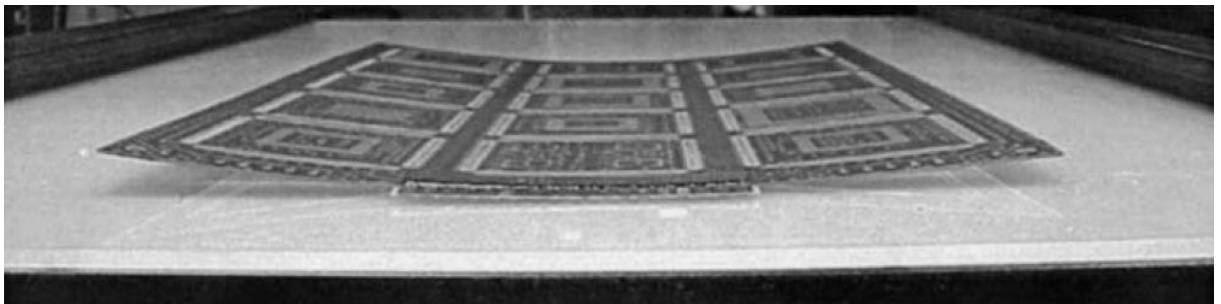
Jednou z odlišností bezolovnatých slitin používaných v elektronice je jejich vyšší teplota tavení ($> 220\text{ }^{\circ}\text{C}$) oproti používané eutektické Sn-Pb pájce ($183\text{ }^{\circ}\text{C}$). Typický teplotní profil Sn-Pb pájky a bezolovnaté pájky je na Obr. 5. Kromě vyšší energetické náročnosti pájecího procesu je tímto ovlivněna i proveditelnost vlastního procesu. Například při pájení vlnou dochází vlivem vyšší teploty k větší mechanické deformaci pájené desky, nebo také ke znehodnocení osazených součástek, které jsou citlivé na vyšší teploty. Negativní vliv vyšší teploty může být i pro vlastní desku plošných spojů.



Obr. 5: Porovnání teplotního profilu eutektické pájky Sn-Pb a bezolovnatých pájek. [12]

Nejběžněji používaný materiál desek plošných spojů označený FR4 (skelná tkanina plněná epoxidovou pryskyřicí) vykazuje hodnotu skelného přechodu (T_g) v závislosti na typu epoxidové pryskyřice, je-li monofunkční, difunkční nebo tetrafunkční. Při použití monofunkčního epoxidu má FR4 teplotu skelného přechodu v rozmezí $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $117\text{ }^{\circ}\text{C}$, při použití difunkčního je teplota skelného přechodu $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v případě tetrafunkčního

epoxidu se jedná o teplotu 170 °C až 180 °C. Jakmile teplota desky překročí teplotu T_g , dochází ke změně vlastností materiálu. Během pájecího procesu může deska tuto teplotu překročit a může dojít k její deformaci, což má za následek ovlivnění funkčnosti celé desky (může dojít ke zkratování určitých částí nebo naopak k rozpojení vodivé cesty). Při použití bezolovnatých pájek v procesu pájení je pájecí teplota vyšší (běžně o 20 °C až 35 °C) než pro případ eutektické Sn-Pb pájky a tím pádem dochází k daleko větší deformaci desky. Na Obr. 6 je demonstrace prohnutí desky FR4 tvořené difunkční epoxidovou pryskyřicí po expozici pájecímu teplotnímu profilu s maximem teploty 250 °C. [10]



Obr. 6: Prohnutí desky FR4 tvořené difunkční epoxidovou pryskyřicí vystavené teplotě 250 °C. [10]

Zvýšená teplota pájení s sebou přináší dále větší náchylnost připojovacích plošek nebo vodivých cest k oxidaci. Vlivem zvýšené teploty dochází ke zvýšené tvorbě intermetalických sloučenin, které ovlivňují zejména mechanické vlastnosti pájených spojů.

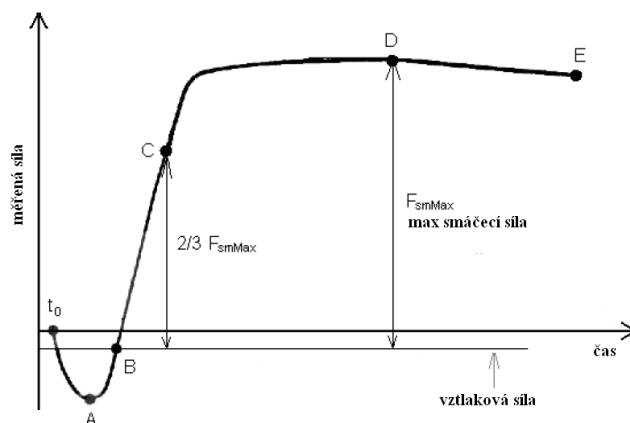


Obr. 7: BGA vývody, vliv vhodné teploty na správné připájení vývodů. [10]

Při nastavení pájecího profilu je nutné uvažovat, že cílová teplota musí být dosažena v místě pájky. Zejména v případě pájení součástek s vývody typu BGA, které mají samy o sobě velkou tepelnou kapacitu, je důležité dostatečné prohřátí součástky. Na Obr. 7a je případ, kdy nebylo dosaženo v místě vývodů dostatečně vysoké teploty, naopak příliš vysoká teplota je na Obr. 7b, kdy je pozorovaná deformace vývodu, na Obr. 7c jsou potom správně připájené vývody (vhodně nastavený teplotní profil).

2.2.2 Pájitelnost bezolovnatých pájek

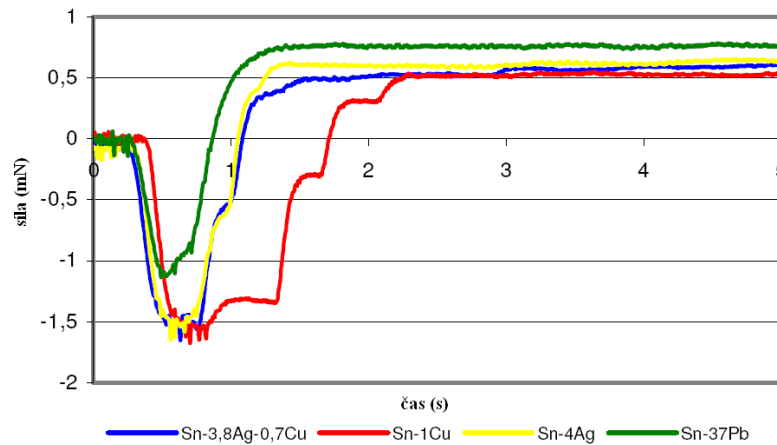
Pájitelnost pájek souvisí s jejich schopností smáčet povrch. Pro vytvoření správně zapájeného spoje je nezbytné, aby došlo mezi pájkou a pájeným povrchem ke smočení. Ke zjištění, jak dobře daná pájka smáčí povrch lze použít několik druhů testů, patří mezi ně metoda smáčecích vah nebo test roztékavosti pájky.



Obr. 8: Typická křivka měřené síly při měření smáčivosti metodou smáčecích vah pro případ dobrého smáčení.[13]

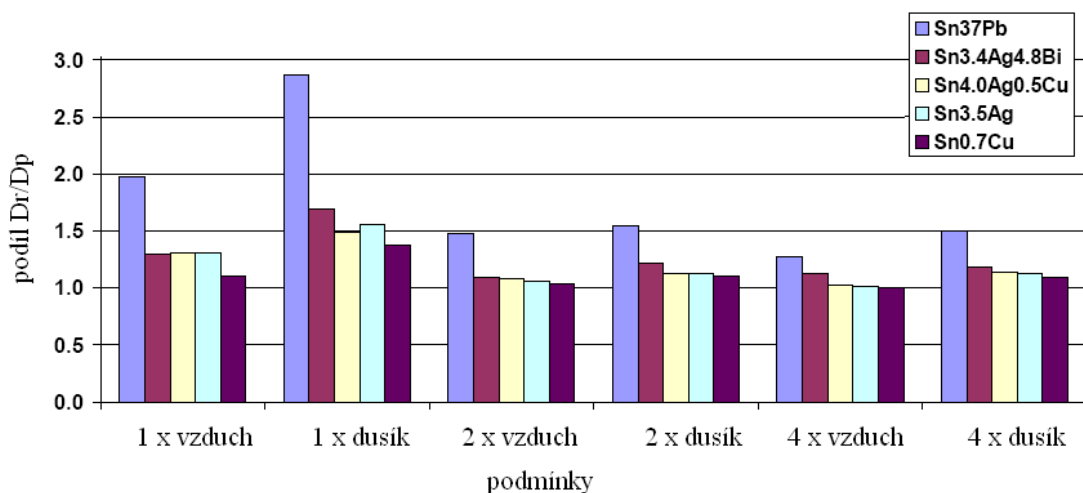
Metoda smáčecích vah spočívá v měření síly, která působí na vzorek ponořený do roztavené pájky, měří se výslednice sil, které na vzorek působí. Jsou to síly vztlaková a smáčení (gravitační síla je kompenzovaná měřicím zařízením při zavěšení vzorku). Na Obr. 8 je typický průběh měřené výslednice těchto sil pro případ dobrého smáčení. Na křivce existuje několik význačných bodů: t_0 - okamžik styku vzorku s hladinou pájky, A - počátek smáčení, B - měřená výslednice sil je rovna vztlakové síle, C - smáčení síla dosahuje $2/3$ maximální smáčecí síly (tento parametr se uvádí, protože je většinou stanovená doba, do kdy musí být tato síla dosažena), D - maximální smáčecí síla, E - konec testu. [13]

Na Obr. 9 jsou průběhy měřené síly pro bezolovnaté pájky Sn-3,8Ag-0,7Cu, Sn-1Cu, Sn-4Ag a tradiční olovnatou pájku Sn-37Pb. Test probíhal v dusíkové ochranné atmosféře (zbytková koncentrace kyslíku byla 10 000 ppm), testovaný substrát byl měděný vývod o průměru 1 mm a délky 2 cm. Bylo použité tavidlo. Z naměřených průběhů je patrné, že nejlepší smočení (nejrychlejší dosažení $2/3$ maximální smáčecí síly a nejvyšší hodnota smáčecí síly) je pro případ tradiční olovnaté pájky Sn-37Pb. Bezolovnaté pájky v tomto směru nedosahují takových kvalit, nicméně jsou technologicky použitelné, tj. splňují limit dosažení $2/3$ maximální smáčení síly v čase kratším než 2 s. Pájka Sn-1Cu je v tomto směru nejhorší a její pomalé smáčení je potřeba vzít v úvahu při nastavování teplotního profilu.



Obr. 9: Průběhy měřené síly při měření smáčivosti metodou smáčecích vah u vybraných druhů bezolovnatých pájek a porovnání s tradiční eutektickou Sn-Pb. Měděný substrát. Bylo použité tavidlo.[14]

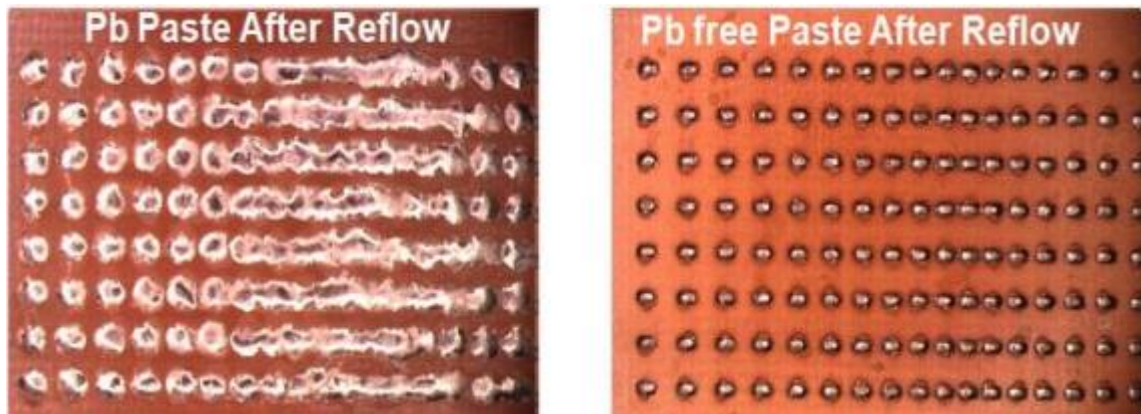
Další test, který určuje, jak dobře daná pájka smáčí povrch, je test roztékavosti. Na substrát se šablonovým tiskem nanese definované množství pájky o průměr D_p , na vzorku se provede přetavení, a poté se změří průměr pájky po přetavení (D_r). Vyhodnocuje se poměr D_r/D_p . Čím vyšší je stanovený poměr, tím lépe pájka smáčí povrch. Tento test je určující spíše pro porovnání různých povrchů, protože skutečnost, že nedošlo k roztečení pájky do velké vzdálenosti, nemusí nutně znamenat, že u pájky nedošlo ke smočení. Lze to vysvětlovat i tak, že daná pájka má vysokou sílu povrchového napětí, která se snaží kapku pájky držet pohromadě. Tato síla překompenzuje smáčecí sílu, která má tendenci roztahovat kapku pájky po ploše. Konkrétní experimentální srovnání roztékavosti různých pájek je na Obr. 10.



Obr. 10: Porovnání roztékavosti pájky Sn-37Pb s bezolovnatými pájkami. Číslo v podmínce určuje počet přetavení.[15]

Na Obr. 11 je srovnání olovnaté pájky Sn-37Pb s bezolovnatou pájkou typu SAC (zdroj přesné složení neuvedl). Po přetavení se olovnatá pájka lépe rozteče v porovnání s pájkou SAC. V určitém úseku dochází ke slití sousedních plošek (vzdálenost mezi nanesenou pájecí

pastou není ekvidistantní), u pájky SAC ke slití nedochází, jednotlivé plošky zůstávají separované.

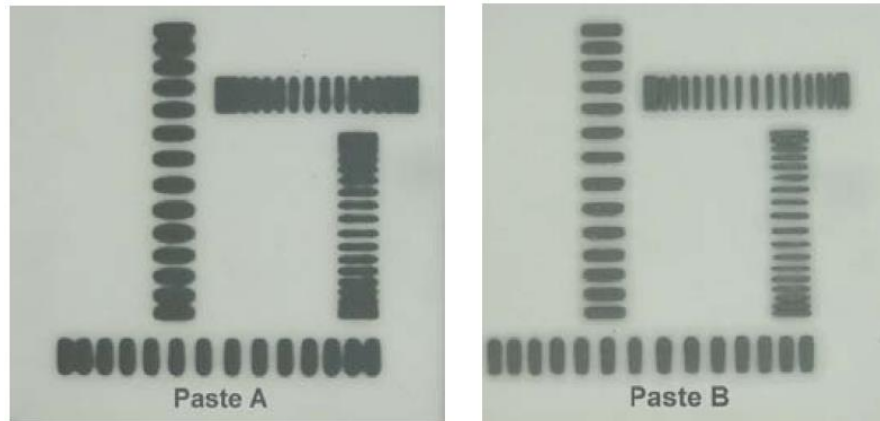


Obr. 11: Porovnání roztékavosti pájky Sn-37Pb s pájkou SAC. [16]

Při procesu pájení tato nižší roztékavost bezolovnatých pájek vede ke skutečnosti, že při přetavení nemusí dojít k úplnému pokrytí pájkou celé připojovací plošky, což sice podle standardu IPC-A-610E, který definuje přejímací kvalitu povrchové montáže, neznamená neshodný pájený spoj, nicméně určití zákazníci mohou preferovat úplné pokrytí připojovací plošky pájkou. Řešení je poté ve zvětšení otvoru v šabloně pro tisk. V úvahu je ale nutné zahrnout dostatečnou vzdálenost, aby nedocházelo ke vzniku můstků. [17]

2.2.3 Nanášení pasty

Pájecí pasta se skládá z kuliček pájky, tavidla a pojiva. Z hlediska vyšší teploty pájení je důležité, aby pojivo zůstalo konzistentní i při teplotách, kdy už v případě eutektické cín-olovnaté pájky docházelo k tavení. Jestliže toto není splněno, může docházet během prodlevy teplotního profilu k efektu, kdy si pasta nanosená pomocí šablonového tisku nezachovává svůj tvar a dochází k roztékání pasty, což vede ke vzniku vodivých můstků mezi sousedními vývody. Demonstrace zmíněného efektu je na Obr. 12, vyobrazené jsou nanesené motivy dvěma druhy pájecích past typu SAC (zdroj přesné složení neuvedl), obě prošly teplotním profilem s maximem teploty 180 °C. Pasta s označením B vykazuje menší roztékavost. Pro součástky s velmi jemnou roztečí vývodů je výběr vhodné pasty zvlášť důležitý, skutečnost demonstruje Obr. 12.



Obr. 12: Roztečení pájecí pasty dvou typů pájek SAC po expozici teplotě 180 °C. [18]



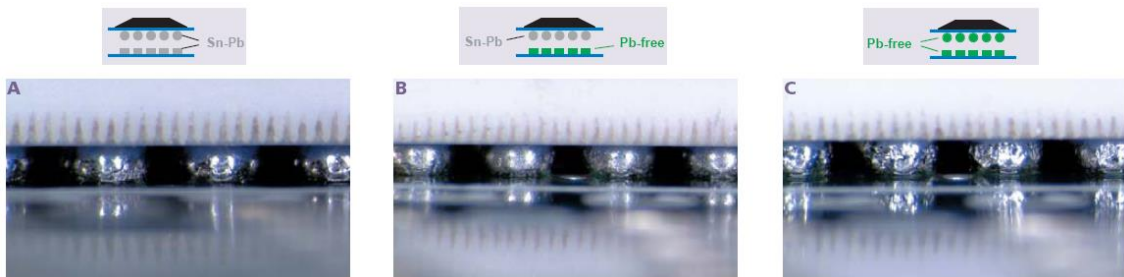
Obr. 13: S přechodem na jemnější rozteč vývodů roste potřeba odolnosti pájecí pasty proti roztékání během prodlevy při pájení přetavením. Nejnáchylnější jsou součástky s velmi jemnou roztečí vývodů. [18]

2.2.4 Optická kontrola

Další odlišností je povrchový projev bezolovnatých pájek, který ovlivňuje optickou inspekci, pomocí které lze na základě vyhodnocení odraženého světelného paprsku od povrchu pájky určit, zda se jedná o správně či špatně zapájený spoj. U tradiční pájky Sn-Pb se využívala vysoká lesklost (a tím odrazivost) povrchu. Bezolovnaté pájky mají povrch matný, a v jejich případě matný povrch nutně nesignalizuje špatně zapájený spoj.

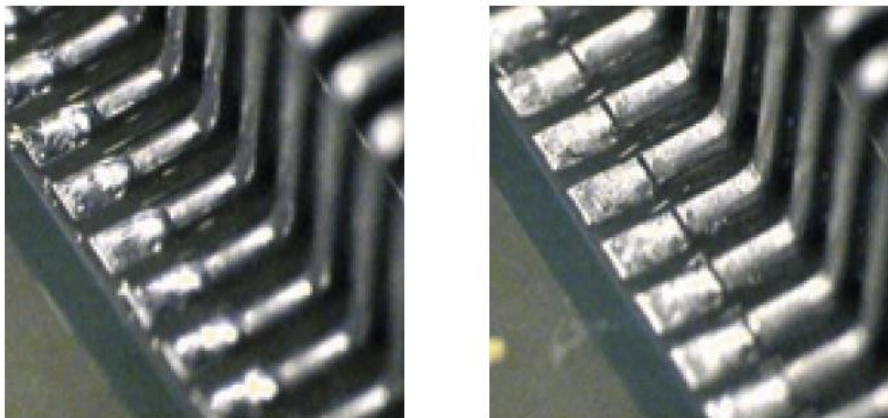
Na Obr. 14 je porovnání povrchu pájených spojů olovnatou a bezolovnatou pájkou. Použitá byla tradiční olovnatá pájka Sn-37Pb, bezolovnatá pájka coby materiál pájecí pasty Sn-3,9Ag-0,7Cu a bezolovnatá pájka coby materiál pro poduškové vývody Sn-4,0Ag-0,5Cu. Olovnatá pájka (Obr. 14a) vykazuje velmi lesklý povrch, kombinace olovnaté a bezolovnaté pájky má matný povrch (Obr. 14b) a pouze bezolovnatá pájka má povrch s prohlubněmi (Obr.

14c). Navzdory rozdílnému projevu nebyl u všech tří skupin pozorovaný vliv na spolehlivost pájeného spoje, všechny tři varianty tvoří kvalitní pájený spoj. [19]



Obr. 14: Porovnání povrchu pájených spojů vytvořených Sn-Pb pájkou s bezolovnatou pájkou. Použitá olovnatá pájka byla Sn-37Pb, bezolovnatá pájka nanesené pasty byla Sn-3,9Ag-0,7Cu a poduškových vývodů Sn-4,0Ag-0,5Cu. Varianta A má jasně lesklý povrch, varianta B matný a varianta C s prohlubněmi. [19]

Použití optické kontroly pro bezolovnaté pájení je možné, nicméně je potřeba nastavit správná kritéria. Beze změny nelze převzít celý systém nastavený pro pájení eutektickou Sn-Pb pájkou. Vzhledem k většímu rozptylu světla je potřeba počítat s vyšším jasnem pozadí než v případě spojů pájených olovnatou pájkou. Demonstrace různé odrazivosti je na Obr. 15. [20]



Obr. 15: Porovnání odrazivosti povrchu pájky Sn-36Pb-2Ag (vlevo) - lesklá s Sn-4Ag-0,5Cu (vpravo) - matná. [20]

2.3 Bezolovnaté pájecí slitiny

Každá bezolovnatá pájka, která nahrazuje doposud používanou pájku na bázi olova, by měla splnit následující požadavky:

1. nízká teplota tání
2. přijatelná cena
3. blízká teplotu solidu a likvidu
4. přijatelné elektrické a mechanické vlastnosti
5. kompatibilita s olovnatou pájkou
6. ekologicky nezávadná včetně procesu její výroby a zpracování
7. smáčivost materiálů pro vývody součástek a připojovací plošky
8. korozní odolnost
9. stabilita při skladování. [21]

Hlavní alternativy k eutektické Sn-Pb pájce jsou slitiny, ve kterých je v převážné míře zastoupen cín (90 % až 99 %). Další přidané kovy jsou stříbro, měď, bismut nebo antimon. Cín může být tedy doplněn jedním nebo více zmíněnými prvky, podle toho rozlišujeme pájky dvousložkové, třísložkové, atd. Z hlediska osazování desek plošných spojů součástkami jsou hlavními sledovanými vlastnostmi teplota tání a smáčivost. Typická teplota při pájení je o 30 °C vyšší, než je teplota tání pájky. Příliš vysoká teplota (nad 250 °C) způsobuje vyšší tepelné namáhání jak desky, tak i součástek a může dojít k degradaci nebo i úplnému zničení. [21] Většina již používaných bezolovnatých pájek má teplotu tání v rozsahu 215 °C až 220 °C, teplota při pájení je tedy velmi blízká limitní hodnotě 250 °C. Vzniká tak daleko užší teplotní rozsah mezi tepelnou odolností desky a součástek a plně tekutým stavem pájky, což zvyšuje nároky na regulaci teploty v pájecí peci. [51] S přechodem na bezolovnaté pájení vzrostl význam použití ochranné atmosféry. Při vyšší teplotě dochází vlivem přítomnosti kyslíku ve vzduchu k vyšší oxidaci, proto je snaha ho z pájecího procesu vytěsnit. [52]

2.3.1 Dvousložkové bezolovnaté pájky

Určité druhy dvousložkových pájecích slitin bez olova se v neelektronických aplikacích používají již řadu let. Tyto pájky byly vytvořeny jako nejjednodušší a nejvhodnější pájky pro všechny pájecí metody. Nejužívanější dvousložkové pájky, jejich složení a teplotu tání zachycuje

Tab. 2. [21]

Tab. 2: Přehled nepoužívanějších dvousložkových pájek bez olova a jejich teplota tání. [21]

systém	složení	teplota tání (°C)
Sn-Ag	Sn-3,5Ag	221
Sn-Cu	Sn-0,7Cu	227
Sn-Sb	Sn-5Sb	232 až 240
Sn-Zn	Sn-9Zn	199
Sn-Bi	Sn-58Bi	138
Sn-In	Sn-52In	118

Sn-3,5Ag

Tato eutektická slitina má teplotu tání 221 °C, což je zhruba o 40 °C více než má Sn-37Pb. Ve spotřební elektronice, telekomunikační technice a automobilovém průmyslu se již delší dobu používá. Navíc se na ní nevztahuje žádný patent. Má dobrou odolnost vůči „filet liftingu“ (odtržení pájky od podkladu během tuhnutí pájeného spoje). Její únavová životnost v použití při povrchové montáži je v teplotním rozsahu 0 °C až 100 °C srovnatelná s Sn-37Pb pájkou, ale při nižších teplotách 0 °C až -55 °C vykazuje únavovou životnost horší. V cínovém základu se po ztuhnutí objevují intermetalické částičky Ag₃Sn, které způsobují vnitřní pnutí, což funguje jako bariéra proti šíření únavových trhlin. Při teplotě 271 °C vykazuje přijatelné smáčecí charakteristiky jak na měděných vývodech, tak i na pocínovaných niklových vývodech. V ochranné atmosféře N₂ vykazuje tato pájka shodnou nebo i lepší smáčivost v porovnání s konvenční olovnatou pájkou. Kvůli obsahu stříbra se začalo hovořit o její možné toxicitě. Pájka na bázi cínu a stříbra může být použita na opravu spojů zapájených třísložkovou pájkou Sn-Ag-Cu. Měď je obsažena ve spoji vytvořeném původní pájkou, a proto není třísložková pájka na opravu nezbytná. Pájka je celosvětově dostupná. Důležité je vyhnout se kontaminaci pájky olovem, protože může vzniknout třísložková pájka Sn-36Pb-2Ag, která má teplotu tání 179 °C, což může mít nepříznivý dopad na pevnost pájeného spoje. [21]

Vyšší povrchové napětí pájky (460 mN/m při 260 °C) oproti Sn-37Pb (380 mN/m při 260 °C) způsobuje větší smáčecí úhel, spájený spoj má tedy jiný tvar, což je potřeba uvážit při optické kontrole. Nižší hustota oproti Sn-37Pb pájce snižuje celkovou hmotnost použité pájky o 12 %. Tepelná vodivost Sn-3,5Ag je ve srovnání s Sn-37Pb nižší, odvod ztrátového tepla je

horší. Rozdíl koeficientu délkové roztažnosti pájky Sn-3,5Ag a mědi je vyšší než Sn-37Pb a mědi, na rozhraní pájka - podložka tak vzniká vyšší mechanické namáhání. Eutektická pájka Sn-Ag se více snáší se zlatem než pájka Sn-37Pb. Obsahuje-li Sn-Ag 5 % zlata, klesne houževnatost a tažnost vlivem vzniku intermetalické sloučeniny AuSn₄ pouze nepatrně, zatímco u Sn-37Pb dochází k výraznému snížení. [53] Její cena je vysoká (viz Tab. 3).

Tab. 3: Relativní cena vybraných bezolovnatých pájek (vztaženo k Sn-40Pb).

	Sn-40Pb	Sn-1Cu	Sn-3,8Ag-0,7Cu	Sn-4Ag
relativní cena (-)	1	1,5	2,5	2,6

Sn-0,7Cu

Jedná se o eutektickou slitinu s teplotou tání 227 °C. Tato pájka byla i přes relativně vysokou teplotu tání doporučena asociací NEMI (National Electronic Manufacturing Initiative), jako vhodná pro pájení vlnou. Požadovanou smáčivost dosahuje v ochranné atmosféře N₂. Jedná se o nejlevnější bezolovnatou pájku. Toto eutektické složení obsahuje po ztuhnutí v cínovém základu intermetalické částičky Cu₆Sn₅, které fungují jako bariéra proti šíření únavové trhliny. Má nižší mez kluzu a pevnost v tahu než pájka Sn-37Pb, je to způsobeno obsahem velkého množství mŕstvků v pájeném spoji. Pájka tohoto typu našla uplatnění v technologii flip-chip coby pájka pro pájení čipů. Někteří výrobci polovodičových součástek z jihovýchodní Asie ji používají jako materiál pro povrchovou úpravu vývodů součástek. [21]

Její povrchové napětí, rezistivita a hustota je srovnatelná s Sn-3,5Ag. Má nižší pevnost v tahu, ale má větší prodloužení než Sn-37Pb i Sn-3,5Ag. Na druhou stranu pevnost ve smyku má srovnatelnou s Sn-37Pb a nižší než Sn-3,5Ag. Mez kluzu je nižší než u eutektik Sn-Cu a Sn-Ag-Cu (Tab. 5). Vzhledem k výsledkům testů různého tepelného cyklování je pro technologii flip-chip vhodná pájka Sn-0,7Cu, zatímco pro BGA je vhodnější Sn-3,5Ag. [53]

Sn-5Sb

Bod tání má v rozsahu teplot 232 °C až 240 °C. Její životnost daná únavou materiálu je lepší než u pájky Sn-63Pb. Pro dosažení přijatelného smáčení vyžaduje podstatně vyšší pracovní teplotu (cca 290 °C), což výrazně limituje použití této pájky. Další omezující faktor je mírná toxicita antimonu. [53]

Sn-9Zn

Jejím klíčovým atributem je vzhledem k předchozím pájkám nízká teplota tání (199 °C). Dosáhne se tak k nižšímu tepelnému namáhání desky i součástek a současně dojde ke snížení spotřeby energie, což je přínosem hlavně při výrobě spotřební elektroniky. Tato pájka má vyšší tažnost a odolnost vůči únavě materiálu než Sn-37Pb, povrchové napětí má nižší. Její značná nevýhoda je náchylnost k oxidaci, která zapříčiňuje špatnou smáčecí charakteristiku při pájení v normální atmosféře. Pro dosažení požadovaného smáčení je potřeba provádět proces v ochranné atmosféře. Zinek může způsobit křehkost pájky a navíc reaguje s kyselými a zásaditými produkty vzniklými při pájení, je tedy potřeba zvolit vhodné tavidlo. V neposlední řadě je potřeba zmínit, že pájka je náchylná ke korozi. Výše zmíněné vlastnosti velmi limitují její použití. [21]

Sn-58Bi

Jedná se o eutektickou slitinu s teplotou tání 138 °C. Používá se v případě, kdy by běžná pájecí teplota mohla pájenou součástku poškodit, nebo v zařízení, u něhož se nepředpokládá vysoká provozní teplota. Již byla použita ve spotřební elektronice a telekomunikační technice. Má lepší odolnost vůči únavě materiálu než Sn-37Pb pájka. Cín-bismutové slitiny patří mezi hlavní materiály, které s oblibou používají japonští výrobci polovodičových součástek pro povrchovou úpravu vývodů. Negativní vlastností této pájky je, že při přidání olova může vytvořit slitinu s velmi nízkou teplotou tání (96 °C). [21]

Sn-52In

Tato eutektická slitina má teplotou tání 118 °C. Je drahá a dostupnost india je omezená, proto se neočekává výrazné uplatnění v elektronice. Forma s nižším obsahem india Sn-8In má teplotu tání v rozmezí 210 °C až 217 °C a vyznačuje se daleko vyšší únavovou životností než Sn-37Pb. [21]

2.3.2 Třísložkové pájky

V Tab. 4 je uveden základní přehled nepoužívanějších třísložkových bezolovnatých pájecích slitin včetně jejich teploty tání.

Tab. 4: Třísložkové pájky bez olova a jejich teplota tání. [53]

system	složení	teplota tání (°C)
Sn-Ag-Cu	Sn-3,8Ag-0,7Cu	217
	Sn-3,1Ag-1,5Cu	217
	Sn-3,5Ag-0,75Cu	218
	Sn-3Ag-0,5Cu	220
Sn-Ag-Bi	Sn-3,3Ag-4,7Bi	219 až 220
	Sn-3,5Ag-1Bi	210 až 215
	Sn-1,5Ag-6Bi	187,6 až 228,9
Sn-Ag-In	Sn-2,8Ag-20In	178
Sn-Cu-Se (nebo Te)	Sn-4,75Cu-0,25Se (Te)	210 až 217
Sn-Zn-Bi	Sn-8Zn-3Bi	193

Sn-Ag-Cu

Jedná se o nejpoužívanější bezolovnatou pájku pro elektronickou montáž. Instituty DTI (European Department of Trade and Industry), ITRI (International Tin Research Institute) a NEMI (National Electronic Manufacturing Initiative) doporučují tento typ pájky. Protože se na určitá složení vztahuje patent, existuje mnoho variací těchto pájek lišících se zastoupením jednotlivých prvků. Nejběžnější složení je 3 % až 4 % Ag, 0,5 % až 2 % Cu, zbytek Sn, s teplotou tání 217 °C až 218 °C. [21] Přesné eutektické složení není ještě zjištěné. Jako eutektikum se udává 3,4 % až 3,5 % Ag, 0,8 % až 0,9 % Cu, zbytek Sn[22].

Klíčová vlastnost je zvýšená únavová životnost pájeného spoje (tři až čtyřikrát vyšší než u Sn-37Pb). Vysoká odolnost vůči únavě materiálu se připisuje struktuře s rozptýlenými Ag_3Sn a Cu_6Sn_5 částicemi, které zabraňují pohybu dislokací. Tato pájka při použití tavidla pro pájení cínolovnatou pájkou nesmáčí měď. Pro dosažení potřebného smáčení je zapotřebí použít speciální tavidlo. Výběr vhodného tavidla výrazně ovlivňuje kvalitu pájení. Tuto pájku používají například firmy STMicroelectronics a Motorola jako materiál pro vývody typu BGA. Lze jí nahradit olovnatou pájkou i v technologii flip-chip. Nevýhodou této pájky je vysoká cena vlivem obsahu stříbra (viz Tab. 3). [21]

Podle výzkumů IPC/JEDEC (Institute for Printed Circuits/Joint Electron Device Engineering Council) dosahují spoje pájené touto pájkou vyšší životnost než při pájení Sn-Ag nebo Sn-Pb. [21] Mez kluzu, pevnost ve smyku a odolnost vůči tečení je vyšší než u Sn-37Pb pájky. [53]

Sn-Ag-Bi

Do této skupiny pájek patří Sn-3,3Ag-4,7Bi (219 °C až 220 °C) a Sn-3,5Ag-1Bi (210 °C až 215 °C). Bismut obsažený v pájce snižuje povrchovou energii, a tím zlepšuje její smáčivost. Je-li v pájce bismut zastoupen do 1 %, pak jsou atomy bismutu zachyceny v krystalové mřížce cínu. Je-li obsah bismutu vyšší, dochází k vytváření nezávislé druhé fáze. Pokud je bismut zastoupen v množství překračující 5 %, výrazně se sníží tvárnost celé pájky. Pájka s obsahem bismutu 1 % vykazuje dvakrát vyšší odolnost vůči únavě ve srovnání s Sn-37Pb pájkou, s obsahem 4,7 % bismutu má odolnost proti únavě srovnatelnou s Sn-37Pb. U pájek s obsahem bismutu nedochází tak často k odtrhnutí spoje od připojovací plošky při chladnutí pájky jako u Sn-37Pb. Jsou používány především japonskými společnostmi, a to jak pro samotné pájení, tak i pro povrchovou úpravu vývodů. [21]

Sn-Zn-Bi

Aby bylo možné pájet součástky, které neodolávají vysokým teplotám, a současně používat stávající technické prostředky, začalo se s vývojem pájek s nízkou teplotou tání (<183 °C). Na tento výzkum se soustředily hlavně japonské firmy vyrábějící elektroniku. Jako vhodné se ukázaly pájky se složením Sn-Zn-Bi, Sn-Ag-In a Sn-Bi. Pájka Sn-8Zn-3Bi (teplota tání 193 °C), sice přesahuje hranici 183 °C, ale už byla úspěšně použita v základních deskách pro počítače, které byly osazeny teplotně citlivými součástkami. V pájkách, ve kterých je zastoupen zinek, probíhá oxidace rychleji, a proto je není možné udržovat dlouhodobě v tekutém stavu (pájecí lázeň se rychle „kazí“). Pro zmírnění tohoto efektu se přidává bismut.[21]

Přehled vybraných parametrů perspektivních dvousložkových a tříložkových bezolovnatých pájek a srovnání s eutektickou Sn-37Pb je v Tab. 5.

Tab. 5: Vybrané vlastnosti perspektivních bezolovnatých pájek a eutektické cín-olovnaté. [53]

	Sn-37Pb	Sn-3,5Ag	Sn-0,7Cu	Sn-3,8Ag-0,7Cu
teplota tání (°C)	183	221	227	217
hustota (g·cm ⁻³)	8,36	7,36	7,31	7,5
rezistivita (μΩ·cm)	15	10,8	10 až 15	13
pevnost v tahu (MPa)	46	35	23	48
pevnost ve smyku* (MPa)	23	27	20 až 23	27
mez kluzu (MPa)	37	49	37	45
prodloužení (%)	31	39	45	-

2.3.3 Čtyřsložkové pájky

Původně byly navrženy především pro strojírenské aplikace. Prvky Cu a/nebo Ni rozšiřují teplotní interval pastovitého stavu, což negativně ovlivňuje zatékání pájky. Systém Sn-Ag-Sb-Zn byl původně navržen coby náhrada Sn-50Pb. [23]

Tab. 6: Čtyřsložkové pájky bez olova. [53][23]

system	složení	teplota tání (°C)
Sn-Ag-Cu-Bi	Sn-2Ag-0,5Cu-7,5Bi	186 až 212
	Sn-3,5Ag-0,7Cu-5Bi	198 až 213
	Sn-2Ag-0,75Cu-3Bi	205 až 217
Sn-Ag-Cu-Sb	Sn-2,5Ag-0,8Cu-0,5Sb	217
Sn-Ag-Bi-Zn	Sn-1,5Ag-4Bi-1Zn	201,4 až 228,5
	Sn-1,5Ag-6Bi-1Zn	192,2 až 225,2
	Sn-2Ag-4Bi-1Zn	189,6 až 226,7
	Sn-2Ag-1,6Bi-1Zn	185,0 až 225,2
Sn-Ag-Bi-Sb	Sn-0,5Ag-4,5Bi-5Sb	228 až 234
Sn-Ag-Cu-Ni	Sn-0,2Ag-4Cu-0,3Ni	238 až 377
Sn-Ag-Sb-Zn	Sn-1Ag-0,5Sb-2Zn	197 až 220
	Sn-1Ag-3Sb-1,5Zn	199 až 227

Sn-Ag-Cu-Bi

Společně s eutektickými Sn-Ag-Cu a Sn-Ag se jeví jako přijatelná náhrada pro pájení přetavením. Možné kombinace této čtyřsložkové pájky jsou následující: Sn-2Ag-0,5Cu-7,5Bi (s teplotou tání v rozsahu 186 °C až 212 °C), Sn-3,5Ag-0,7Cu-5Bi (198 °C až 213 °C) a Sn-2Ag-0,75Cu-3Bi (205 °C až 217 °C). Při pájení vlnou se objevuje problém s fillet liftingem. [21]

Sn-Ag-Cu-Sb

Jedna z neznámějších pájek v této kategorii je pájka patentovaná jako CASTIN® (Sn-2,5Ag-0,8Cu-0,5Sb s teplotou tání 217 °C). Vykazuje dobrou smáčivost, produkuje méně strusky a pevnost pájeného spoje je vyšší než u pájek na bázi Sn-Cu a Sn-Ag. Tepelná a elektrická vodivost je srovnatelná s eutektickou pájkou Sn-Pb. Přítomnost antimonu snižuje tvorbu intermetalických struktur, a také nepatrně zjemňuje zrnitou strukturu. Tato pájka také vykazuje lepší odolnost proti únavě než standardní cín-olovnatá pájka. Na základě těchto charakteristik má tato pájka potenciál stát se adekvátní náhradou za Sn-37Pb. Kvůli obsahu antimonu se zjišťovala toxicita pájky. Ukázalo se, že se při běžném pájecím procesu neobjevuje toxická forma antimonu. Navíc nízký obsah antimonu (< 1 %) tvoří přípustnou úroveň toxicity. [21]

Další používanou kombinací v této kategorii je Sn-3,8Ag-0,7Cu-0,25Sb. Tato pájka byla v projektu IDEALS vybrána jako vhodná pro pájení vlnou. Odtrhnutí pájky od povrchu při chladnutí se vyskytuje v minimální míře. [21]

V Tab. 7 je přehled použití vybraných druhů bezolovnatých pájek a jejich uživatelů.

Tab. 7: Přehled použití vybraných druhů bezolovnatých pájek a uživatelů. [24]

pájka	teplota tání (°C)	oblast použití	společnost
Sn-Ag	221 až 226	automobilový průmysl	Visteon
Sn-Ag-Bi	206 až 213	vojenství, letectví	Panasonic
		spotřební elektronika	Hitachi
Sn-Ag-Bi-Cu	neudána	vojenství, letectví	Panasonic
Sn-Ag-Bi-Cu-Ge	neudána	spotřební elektronika	Sony
Sn-Ag-Bi-X	206 až 213	spotřební elektronika	Panasonic
Sn-Ag-Cu	217	automobilový průmysl	Panasonic
		telekomunikace	Nokia, Nortel, Panasonic, Toshiba
Sn-Bi	138	spotřební elektronika	Panasonic
Sn-Cu	227	spotřební elektronika	Panasonic
		telekomunikace	Nortel
Sn-Zn	198,5	spotřební elektronika	NEC, Panasonic, Toshiba

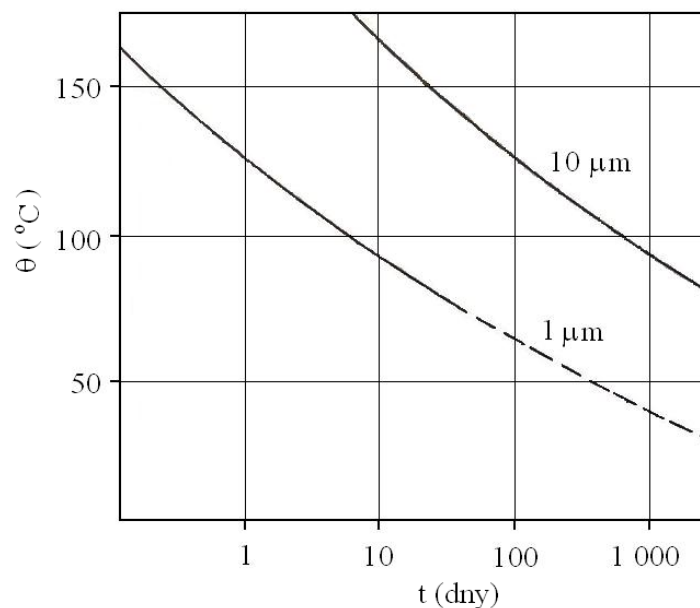
3 Přehled o současném stavu dané vědní problematiky

3.1 Intermetalické sloučeniny

3.1.1 Vznik a význam intermetalických sloučenin

Při procesu pájení dochází k přiblížení povrchových atomů pájeného materiálu a roztavené pájky na tak malou vzdálenost, že se vytvářejí podmínky pro účinek adhezních a kohezních sil. Při tom dochází k difuzi prvků spojovaných materiálů, na rozhraní pájky a pájeného povrchu se vytváří intermetalická sloučenina v tloušťce řádově desítky μm . Vytvoření dobrého spoje je tedy podmíněno vznikem této mezivrstvy. [25]

Intermetalická vrstva má dynamický charakter. Při vytvoření vhodných podmínek (zvýšená teplota), dochází s časem ke zvětšování její tloušťky. Příklad závislosti tloušťky intermetalické vrstvy na čase a teplotě vyjadřuje Obr. 16. Na něm je zachyceno, při jakých podmínkách se dosáhne konkrétní tloušťky intermetalické vrstvy δ (součet tloušťky vrstvy η - Cu_6Sn_5 a ϵ - Cu_3Sn) pro Sn-37Pb pájku na mědi. [26] Obdobná závislost tloušťky na čase ($\delta \propto \sqrt{t}$) se udává i pro bezolovnaté pájky. [21]



Obr. 16: Závislost tloušťky intermetalické vrstvy ($\delta = \eta + \epsilon$) na čase a teplotě pro pájku Sn-37Pb na měděném substrátu. [26]

3.1.2 Mechanismus růstu intermetalické vrstvy

Postup růstu intermetalické vrstvy bude vysvětlen na případu eutektické cín-olovnaté pájky a měděného podkladu. Po smočení se na rozhraní vlivem difuze atomů mědi do pájky a

atomů cínu do mědi vytvoří tenká vrstva Cu_6Sn_5 (desetiny μm), označovaná jako fáze η . Má světle šedou barvu a teplotu tání přibližně $415\text{ }^\circ\text{C}$. Pájka v její blízkosti se ochuzuje o cín, stává se bohatší na olovo, což zpomaluje difuzi cínu z pájky do mědi. Je-li zabráněno difuzi cínu do mědi a současně je podporována difuze mědi do pájky (tj. zejména při vyšších teplotách), dochází na rozhraní mezi mědí a vrstvou Cu_6Sn_5 k tvorbě druhé intermetalické sloučeniny Cu_3Sn , která obsahuje více mědi než předchozí. Má tmavě šedou barvu a teplotu tání zhruba $670\text{ }^\circ\text{C}$ a její důležitou vlastností je nesmáčivost Sn-Pb pájkou. Nesmáčivost a vysoká teplota tání komplikují opravitelnost pájeného spoje. [26]

Intermetalické sloučeniny vznikají při pájení i jiných materiálů než je měď. Cín vytváří obdobné sloučeniny také s niklem, zlatem a železem. Přítomnost určitých intermetalických vrstev je však výhodná. Například při reakci cínu s železem se vytváří FeSn_2 , která narůstá velmi pomalu. Toho se využívá k ochraně měděných hrotů páječek vrstvou železa, zabraňuje se tak rozpouštění mědi v roztavené pájce. [26]

3.1.3 Analytické vyjádření růstu intermetalické sloučeniny

Kinetika růstu intermetalické vrstvy je popsána rovnicí

$$x = x_0 + A \cdot t^n \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3.1.3.1)$$

x (m)	tloušťka intermetalické vrstvy,
t (s)	čas,
x_0 (m)	počáteční tloušťka v čase $t = 0$ s,
A_0 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-n}$)	předexponenciální faktor,
n (-)	časový exponent,
E_a (J/mol)	aktivační energie,
R ($8.314\text{ J/mol} \cdot \text{K}$)	molární plynová konstanta,
T (K)	je teplota. [27]

Na základě skutečně měřených tloušťek v různém čase a za různých teplot lze určit hodnoty A_0 , n a E_a . Po zjištění těchto parametrů lze po dosazení stanovit závislost tloušťky intermetalické vrstvy v určitém čase za působení konkrétní teploty. Podle tohoto postupu byla jednotlivých autory určena následující závislost pro pájky Sn-37Pb, Sn-3.5Ag a Sn-4Ag-0.5Cu na měděném podkladu pro pevnou fázi pro oboje vzniklé intermetalické vrstvy i pro jejich celkovou tloušťku. [27]

Pájka Sn-37Pb na měděném podkladu pro pevnou fázi [27]:

Cu₃Sn + Cu₆Sn₅:

$$x = 1,26 \cdot 10^{-6} + 1,075 \cdot 10^{-2} \cdot t^{0,36} \cdot e^{\frac{-45500}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.2)$$

Cu₃Sn:

$$x = 1,82 \cdot 10^{-3} \cdot t^{0,58} \cdot e^{\frac{-56100}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.3)$$

Cu₆Sn₅:

$$x = 1,26 \cdot 10^{-6} + 3,87 \cdot 10^{-3} \cdot t^{0,31} \cdot e^{\frac{-40400}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.4)$$

Pájka Sn-3.5Ag na měděném podkladu pro pevnou fázi [27]:

Cu₃Sn + Cu₆Sn₅:

$$x = 1,83 \cdot 10^{-6} + 2,04 \cdot 10^{-2} \cdot t^{0,50} \cdot e^{\frac{-56700}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.5)$$

Cu₃Sn:

$$x = 6,14 \cdot 10^{-5} \cdot t^{0,58} \cdot e^{\frac{-42300}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.6)$$

Cu₆Sn₅:

$$x = 1,83 \cdot 10^{-6} + 4,19 \cdot 10^{-3} \cdot t^{0,46} \cdot e^{\frac{-49900}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.7)$$

Pájka Sn-4Ag-0.5Cu na měděném podkladu pro pevnou fázi[27]:

Cu₃Sn + Cu₆Sn₅:

$$x = 1,70 \cdot 10^{-6} + 1,78 \cdot 10^{-2} \cdot t^{0,52} \cdot e^{\frac{-57700}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.8)$$

Cu₃Sn:

$$x = 4,64 \cdot 10^{-4} \cdot t^{0,39} \cdot e^{\frac{-38400}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.9)$$

Cu₆Sn₅:

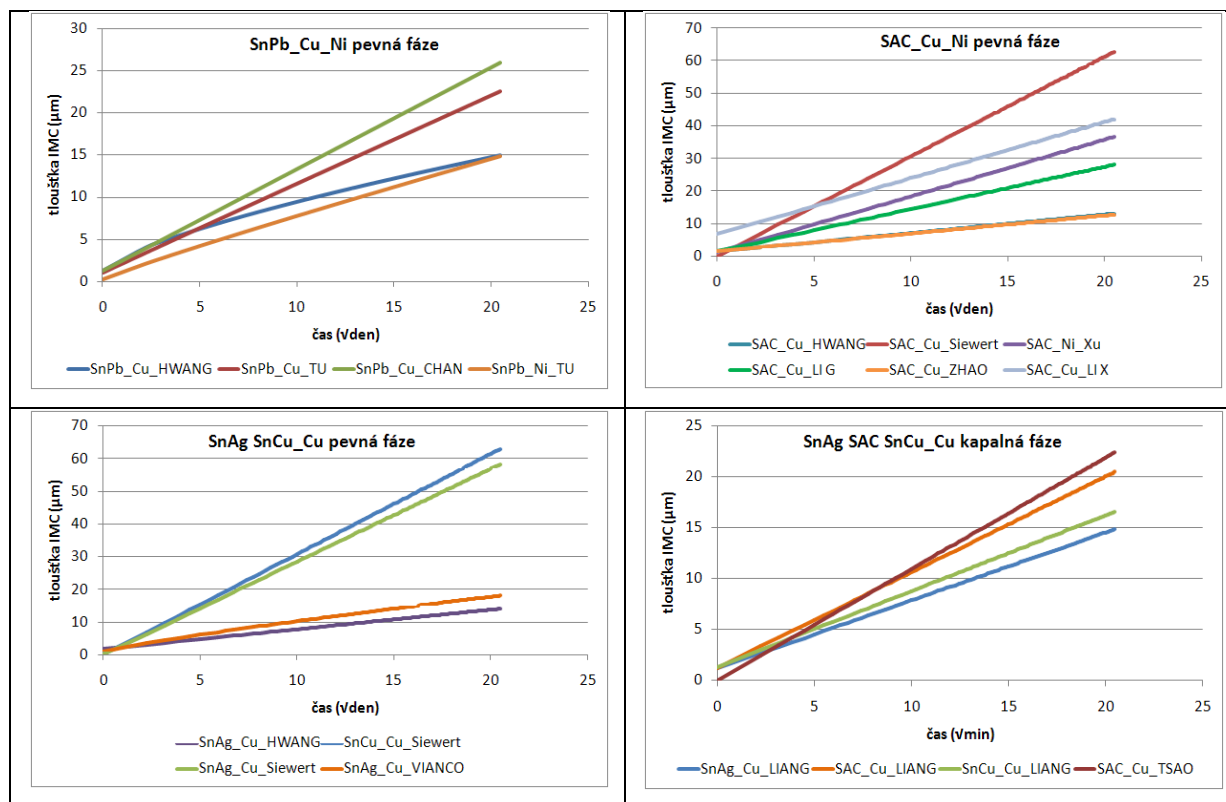
$$x = 1,70 \cdot 10^{-6} + 1,56 \cdot 10^{-3} \cdot t^{0,47} \cdot e^{\frac{-49200}{R \cdot T}} \quad (3.1.3.10)$$

V Tab. 8 je přehled parametrů rovnice 3.1.3.1 pro různé pájky a podklady podle různých autorů. Jsou uvedeny parametry pro případ tepelného stárnutí za pevné fáze (pájka je v pevném skupenství) i pro případ kapalně fáze (pájka je v kapalném skupenství). Po dosazení do rovnice 3.1.3.1 je vypočtená tloušťka pro případ podkladu Cu rovna součtu obou typů intermetalických vrstev (Cu₃Sn + Cu₆Sn₅), pro případ podkladu Ni se jedná o tloušťku intermetalické vrstvy Ni₃Sn₄.

Tab. 8: Přehled parametrů rovnice růstu intermetalické vrstvy pro různé pájky a podklady podle různých autorů.

pájka	podklad	autor	fáze	parametry			
				$x_0 \cdot 10^{-6}$ (m)	A_0 ($m \cdot s^{-n}$)	n (-)	E_a (J/mol)
Sn-37Pb	Cu	Hwang[27]	pevná	1,26	1,08E-02	0,36	45500
Sn-37Pb	Cu	Chan[29][30]	pevná	1,25	1,27E-02	0,5	52585
Sn-37Pb	Cu	Tu[28]	pevná	0,99	1,67E-05	0,497	29540
Sn-37Pb	Ni	Tu[28]	pevná	0,24	1,85E-03	0,463	45400
Sn-4,0Ag-0,5Cu	Cu	Hwang[27]	pevná	1,70	1,78E-02	0,52	57700
Sn-3,2Ag-0,8Cu	Cu	Siewert[31]	pevná	neudáno	2,18E-04	0,5	35000
Sn-3,5Ag-0,7Cu	Cu	Li G.[32]	pevná	1,48	4,59E-07	0,5	16335
Sn-3,8Ag-0,7Cu	Ni	Xu[33]	pevná	1,35	4,92E+00	0,51	72900
Sn-3,0Ag-0,5Cu	Cu	Zhao[34]	pevná	1,49	9,60E-08	0,5	13850
Sn-3,8Ag-0,7Cu	Cu	Li X.[35]	pevná	6,73	5,86E-04	0,5	40500
Sn-3,5Ag	Cu	Hwang[27]	pevná	1,83	2,04E-02	0,5	56700
Sn-3,5Ag	Cu	Vianco[36]	pevná	0,88	2,21E-01	0,42	59000
Sn-3,5Ag	Cu	Siewert[31]	pevná	neudáno	1,12E-03	0,5	41000
Sn-0,7Cu	Cu	Siewert[31]	pevná	neudáno	1,24E-04	0,5	33000
Sn-3,8Ag-0,7Cu	Cu	Liang[37]	kapalná	1,24	1,82E-04	0,5	31800
Sn-3,5Ag-0,5Cu	Cu	Tsao[38]	kapalná	neudáno	2,69E-04	0,5	32845
Sn-3,5Ag	Cu	Liang[37]	kapalná	1,18	6,33E-05	0,5	28700
Sn-0,7Cu	Cu	Liang[37]	kapalná	1,33	1,58E-05	0,5	22200

Pro lepší názornost jsou závislosti v Tab. 8 vykresleny na Obr. 17, a to pro jednotlivé pájky, podklady a fáze podle jednotlivých autorů, pevná fáze je vyobrazená pro teplotu 150°C a kapalná fáze pro teplotu 250°C. Pro pevnou fázi je na ose x vynesena hodnota vden, pro kapalnou fázi vmin. Výsledky jednotlivých autorů se od sebe liší, zejména model podle autora Siewerta vrací vyšší hodnoty, a to pro případ SnAg a SnCu až násobně. Naopak model autorů Hwanga a Zhaoa pro pájku SAC je ve velké shodě. V kapalně fázi je rychlost růstu o 3 řády rychlejší než v pevně fázi.



Obr. 17: Grafické znázornění růstu IMC podle rovnice (2.2.3.1) pro různé pájky, podklady a fáze v souladu s Tab. 8 pro teplotu 150°C.

3.1.4 Vlastnosti intermetalických sloučenin

Vlastnosti intermetalických sloučenin se liší od vlastností použitých pájek i od vlastností použitých materiálů substrátů. Přehled pro nejběžnější pájky a podklady je uvedený v Tab. 9. Z mechanických vlastností se liší zejména tvrdost, u intermetalických sloučenin je o řád vyšší, a negativně ovlivňuje životnost pájeného spoje. Zejména je-li spoj vystaven vibračním nebo tepelnému cyklování, dochází ke vzniku prasklin. Životnost pájeného spoje se při těchto dějích výrazně snižuje s rostoucí tloušťkou IMC. [39][40][41]

Teplota tání intermetalických sloučenin je několikanásobně vyšší než vlastních pájek, což se negativně projeví při provádění oprav pájených spojů. Intermetalické sloučeniny jsou pro běžné měkké pájky nesmáčivé, v případě povrchové úpravy žárové cínování tak může dojít k situaci, kdy po několikaletém skladování naroste IMC až na povrch a výrazně tak klesne pájitelnost ochráněného povrchu, jediná možnost je mechanické opracování před pájením.

Odlíšné jsou i elektrické vlastnosti, viz Tab. 9. Rezistivita intermetalické sloučeniny Cu_6Sn_5 je v porovnání s rezistivitou běžných bezolovnatých pájek o 26 % vyšší ($17,5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ vs. $13,0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), zatímco rezistivita intermetalické sloučeniny Cu_3Sn je o 32 % nižší ($8,9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ vs. $13 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) a rezistivita intermetalické sloučeniny Ni_3Sn_4 o 119 % vyšší

(28,5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ vs. 13 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). V průběhu provozu pájeného spoje, kdy dochází k růstu intermetalických sloučenin na úkor pájky, tak dochází ke změně elektrické vodivosti spoje.

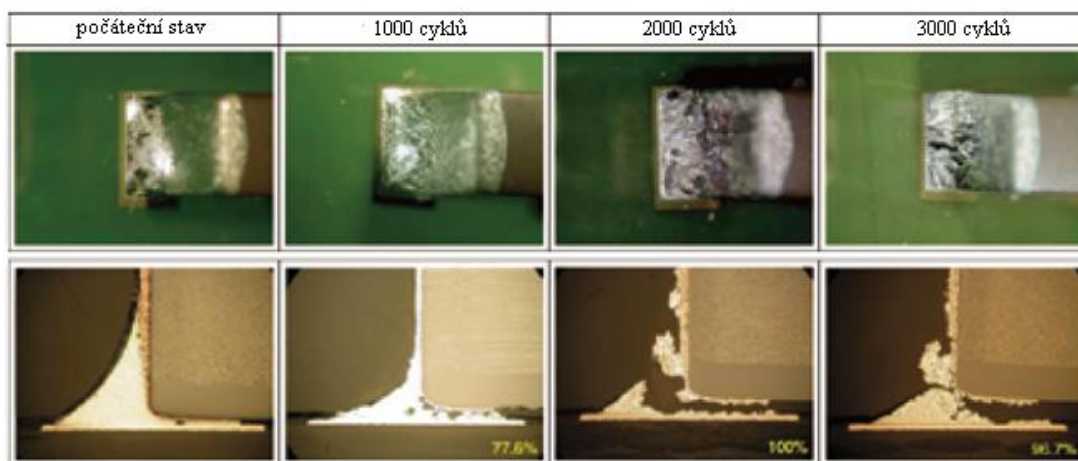
Tab. 9: Přehled vybraných vlastností intermetalických sloučenin, pájek a podkladů. Pájka označená SAC je Sn-3,8Ag-0,7Cu. [42][43][44][45][46][48][49][50]

	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn	Ni ₃ Sn ₄	Ag ₃ Sn	Sn-37Pb	SAC	Sn-0,7Cu	Sn-3,5Ag	Cu	Ni
tvrdost Vickers (kg/mm²)	378	343	365	290	15	11	14	18	50	15
Youngův modul (GPa)	86	108	133	86	22	31	26	50	117	213
Poissonův koeficient (-)	0,31	0,30	0,33	-	0,37	0,40	0,12	0,35	0,34	0,30
koeficient teplotní roztažnosti (10⁻⁶/K)	16	19	14	-	25	21	20	22	16	13
rezistivita ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	17,5	8,9	28,5	5,0	14,5	13,0	13,0	12,3	1,7	6,8
hustota (g/cm³)	8,3	9,0	8,7	9,9	8,4	7,4	7,3	7,5	9,0	8,9
teplota tání (°C)	415	670	796	230	183	216	227	221	1085	1455
měrná tepelná vodivost (W/m·K)	34,1	70,4	19,6	-	50	60	65	78	386	90,5
měrná tepelná kapacita (J/kg·K)	286	326	272	-	167	232	-	-	385	439

3.2 Degradace elektrických vlastností pájeného spoje

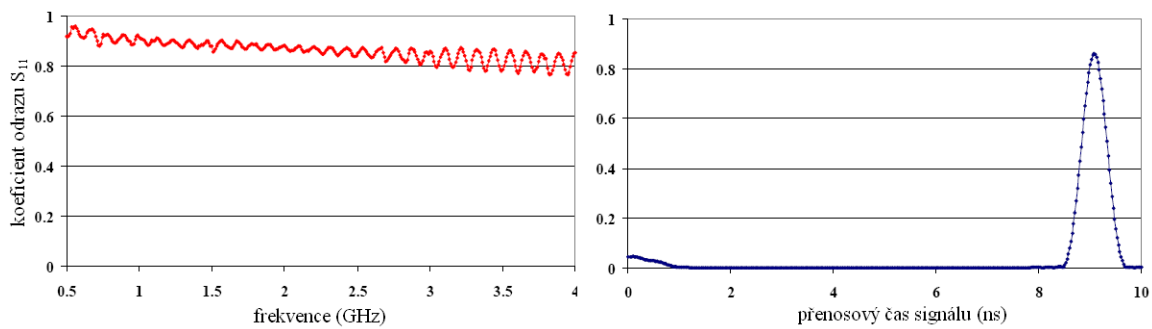
3.2.1 Predikce degradace pájeného spoje pomocí VF měření

Během mechanického namáhání pájeného spoje dochází ke vzniku prvotní praskliny, která se následně šíří spojem, a následně způsobuje přerušení spoje. Mezi mechanické namáhání, které vede ke vzniku praskliny, patří například vibrační namáhání. Náchylnost ke vzniku takovéto degradace je vyšší s přítomností intermetalických sloučenin na rozhraní pájeného povrchu a pájky nebo přímo v objemu pájky, protože vzniklé intermetalické sloučeniny jsou výrazně křehčí než použité materiály pájky nebo substrátu. Demonstrace vzniku a šíření praskliny během tepelného cyklování zachycuje Obr. 18.



Obr. 18: Postupné šíření praskliny v pájeném spoji při cyklickém zatěžování z -55 °C do 125 °C, pájka Sn-3,0Ag-0,5Cu. [47]

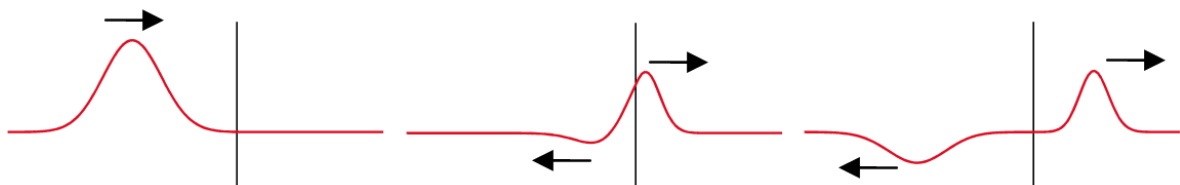
Vznik praskliny v prvním okamžiku nemusí nutně vést k přerušení spoje, spoj i nadále totiž vede proud. S rostoucí prasklinou se situace zhoršuje a výsledek je rozpojený obvod. Toto platí zejména, je-li signál stejnosměrný, popřípadě s nízkou frekvencí. V případě vysokofrekvenčních aplikací je tomu ale naopak. Šíření signálu je citlivé nadrobné mechanické porušení spojení, protože k jeho šíření dochází vlivem skin efektu těsně pod povrchem a i malá prasklina může ovlivnit úplnost signálu. Demonstrace uvedeného je na následujícím příkladu, který publikovali autoři Kwon, Azarian a Pecht v roce 2009 ve své práci pod názvem *Detekce prekurzorů vad spojů pájených pomocí cín-olovnaté a bezolovnatých pájek s využitím analýzy vysokofrekvenční impedance* (Detection of solder joint failure precursors on tin-lead and lead-free assemblies using RF impedance analysis).



Obr. 19: Porovnání analýzy ve frekvenční oblasti (vlevo) a časové oblasti (vpravo) vzhledem k použitelnosti pro určení místa poruchy v obvodu.[54]

Ve vysokofrekvenčních aplikacích se pro charakteristiku dvojbranu používá matice rozptylových parametrů (S matice), která má složky S_{11} , S_{12} , S_{22} , S_{21} , přičemž jednotlivé složky je možné určit pomocí síťového analyzátoru; složky S_{11} a S_{22} charakterizují odraz a složky S_{12} a S_{21} určují přenos. Frekvenční měření identifikuje přerušení v elektrickém obvodu na základě amplitudy složky odrazivé (S_{11}) nebo přenosové (S_{21}), toto měření ale nedokáže přímo určit polohu přerušení. Měření v časové oblasti identifikuje přerušení obvodu jako špičku měřené veličiny, jejíž poloha na časové ose odpovídá místu poruchy; s pomocí tohoto měření lze určit polohu poruchy. [54]

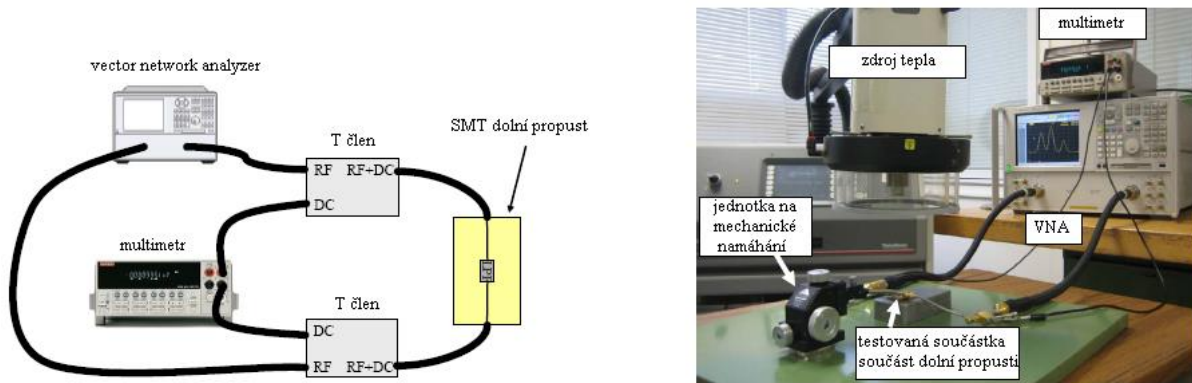
Pro měření signálu se používá metoda měření odrazivé složky, kde na ose x je doba šíření elektrického signálu z portu síťového analyzátoru k určitému místu v obvodu a zpět. Signál se šíří rychlostí blízkou rychlosti světla, na základě čehož lze ze změřených údajů určit místo poruchy. Na ose y je vynesena hodnota koeficientu odrazu při měření v časové oblasti (TDR), což je podíl výkonu odraženého signálu v místě portu a výkonu signálu vyslaným ze stejného portu. Hodnota se tedy pohybuje od -1 do 1. Na Obr. 20 je demonstrace situace, kdy signál během svého šíření potká překážku (například prasklina v pájeném spoji), na překážce dojde k odražení signálu, původní signál se šíří dále, ale s nižší amplitudou, odražený signál postupuje zpět ke zdroji.[54]



Obr. 20: Demonstrace částečného odrazu signálu od překážky (např. praskliny v pájeném spoji).

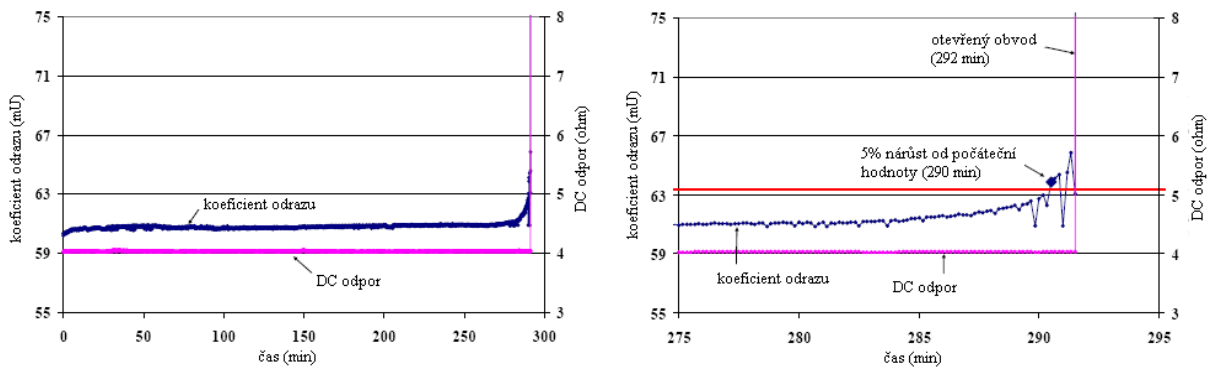
Možné experimentální uspořádání pro měření degradace pájených spojů vlivem vzniku prasklin je na Obr. 21, je umožněno současné měření stejnosměrného i vysokofrekvenčního

odporu. Obvod se skládá z měřicích zařízení, dolní propusti tvořené SMT součástkami, jejichž degradace je zjišťovaná, dvou T členů, vysokofrekvenčního kabelu a zařízení vyvolávající mechanické zatížení. Pracovní frekvence byla v rozmezí 500 MHz až 4 GHz, přičemž dolní propust fungovala jako vodič s charakteristickou impedancí 50Ω (jeho limitní frekvence byla 6,7 GHz). [54]



Obr. 21: Uspořádání měřicí sestavy pro identifikaci praskliny v pájeném spoji podle Kwona. [54]

Součástka dolního filtru byla vystavená mechanickému namáhání ve smyku současně se zvýšenou teplotou $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a každých 10 s byla měřena hodnota jak stejnosměrného odporu, tak i koeficientu odrazu (vyjádřená veličinou mU - promile z dopadající vlny, např. 100 mU znamená, že se 10 % odrazí), a to až do té doby, dokud nedošlo k úplné destrukci pájeného spoje a tím vzniku otevřeného obvodu. Konkrétní průběh měřených veličin je na Obr. 22, celková doba testu je v tomto případě 292 minut, v průběhu měření se obě veličiny udržovaly blízké počátečním hodnotám, avšak 10 minut před úplnou destrukcí pájeného spoje se začala hodnota koeficientu odrazu zvyšovat, a to tak, že 2 minuty před destrukcí se zvýšil o 5 % oproti počáteční hodnotě a 10 s před destrukcí se zvýšil o 10 % oproti počáteční hodnotě. Stejnoseměrný odpor zůstal konstantní až do destrukce. Důvodem tohoto zvýšení je vznik a následné šíření prasklin ve spoji, které v prvním okamžiku neznamenají ovlivnění stejnosměrného odporu, ale při vysoké frekvenci na nich dochází k odrazu a jejich přítomnost je tak detekovatelná.[54]



Obr. 22: Porovnání okamžitých hodnot stejnosměrných a vysokofrekvenčních veličin během celého testu pevnosti ve smyku (vlevo) a časového detailu před vznikem otevřeného obvodu (vpravo). Veličina na ose y je vyjádřena v mU. [54]

Tato metoda dokáže určit stav mechanické degradace pájeného spoje po stránce přítomnosti prasklin ve spoji. Svým charakterem se jedná o nedestruktivní metodu.

Práci založenou na obdobném měření jako Kwon, Azarian a Pecht publikovali v srpnu 2012 autoři Yu-Dong Lu, Ming Wan a Bin Yao v článku *Detekce degradace pájených spojů měření vysokofrekvenčního odporu s využitím koeficientu odrazu*. Na třech vzorcích, z nichž jeden byl bez praskliny, druhý byl částečně prasklý a třetí byl úplně prasklý, demonstrovali autoři schopnost detekce úrovně prasknutí spoje pomocí měření vysokofrekvenční impedance v časové oblasti, průběhy z měření jsou zachyceny na Obr. 23. [55]

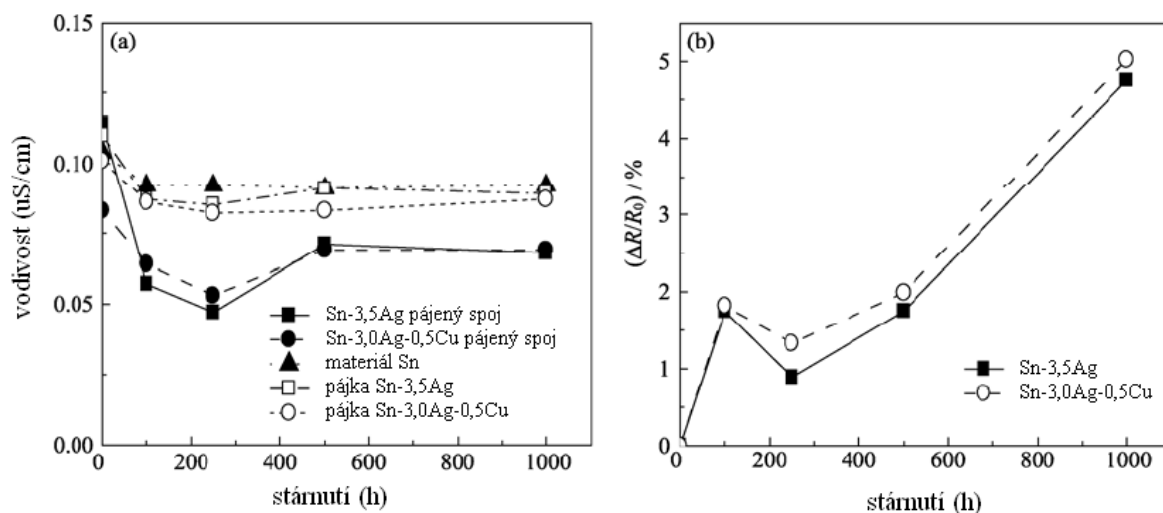


Obr. 23: Demonstrace možnosti identifikovat částečně i úplně prasklý pájený spoj pomocí měření vysokofrekvenční impedance v časové oblasti. [55]

3.2.2 Změna elektrické vodivosti pájeného spoje

Autoři Bin Liu a Fu Guo publikovali v roce 2010 výsledky své práce, ve které měřili změnu elektrické vodivosti spojů pájených bezolovnatými pájkami Sn-3,0Ag-0,5Cu a Sn-3,5Ag během tepelného stárnutí při teplotě 125°C až po dobu 1000 hodin; *Změny elektrické vodivosti cínu a Sn-3,0Ag-0,5Cu a jejich spojů během tepelného stárnutí*. Pro měření

připravili 3typy vzorků. První vzorky tvořilo uspořádání, při kterém byly spájeny 2 měděné elektrody uvedenými pájkami, na těchto vzorcích byl měřen úbytek napětí při protékání proudem 20 mA a výpočtem byla určena vodivost pájky. Druhé vzorky byly tvořeny pouze blokem pájky o rozměrech 10 mm x 10 mm x 5 mm. Třetí sadu tvořilo uspořádání, kdy na desku plošných spojů byly osazeny rezistory, u kterých byl měřený odpor. Měření bylo stejnosměrné a v obou případech probíhalo 4 bodovou metodou. [56]

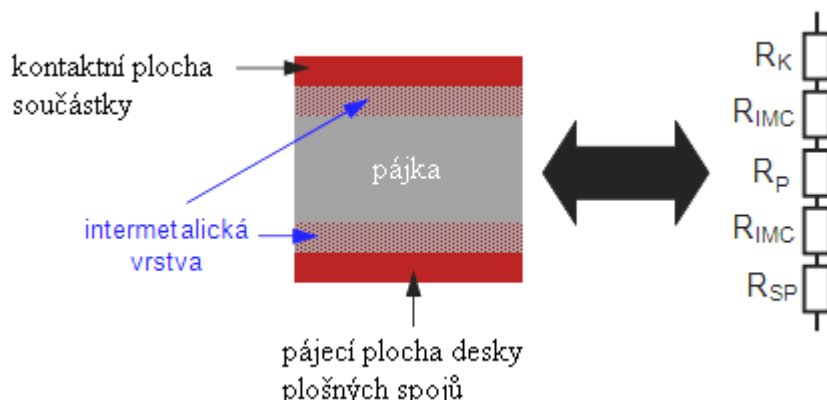


Obr. 24: (a) změna vodivosti pájeného spoje a nezpracované pájky a cínu po tepelném stárnutí 125°C. (b) změna odporu připájeného rezistoru po tepelném stárnutí 125°C. [56]

Změny, které Liu a Guo změřili, jsou zachycené na Obr. 24. Na Obr. 24 (a) je patrný výrazný pokles vodivosti spoje pájeného pájkou Sn-3,0Ag-0,5Cu a Sn-3,5Ag po uplynutí času 250 hodin a po další expozici dochází k mírnému nárůstu do 500 hodin a poté k ustálení. Autoři tento výsledek vysvětlují dvěma možnými důvody, tím prvním je vliv mikroprasklin, které během stárnutí vznikají, druhým důvodem je růst intermetalických sloučenin Cu_3Sn a Cu_6Sn_5 . Vliv intermetalických sloučenin potvrzuje i přímému srovnání s chováním pájky samotné, kde není výrazná změna pozorovaná. Na Obr. 24 (b) ΔR vyjadřuje rozdíl odporu změřeného v konkrétním čase stárnutí a jeho původní hodnoty (R_0). Po 100 hodinách dochází k 2% nárůstu odporu, po 1000 hodinách k 5% nárůstu odporu. Nárůst autoři zdůvodňují stejně jako případ vodivosti, a dále přidávají i vliv intermetalické sloučeniny Ni_3Sn_4 , která se zrodila z niklové povrchové úpravy připojovací plošky. [56]

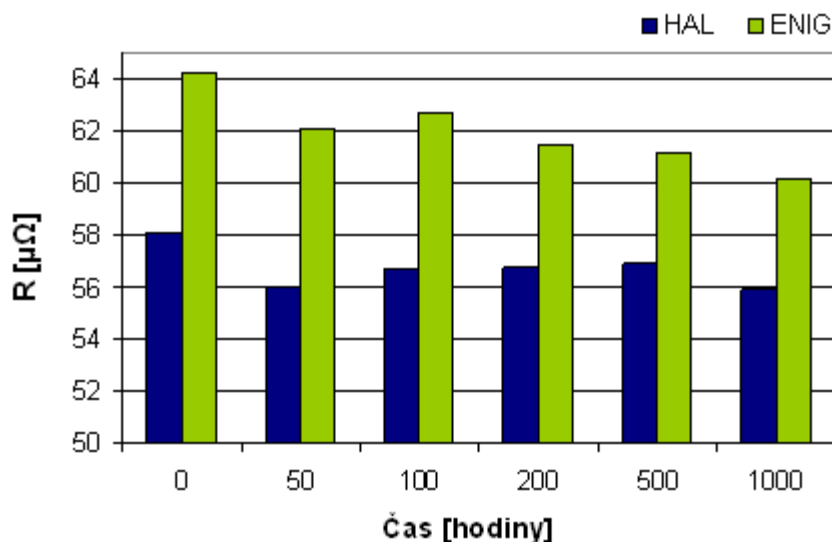
Autor Juraj Ďurišin se ve své dizertační práci mj. zaměřil na měření změny elektrického odporu pájeného spoje. Měření bylo stejnosměrné. Na Obr. 25 je zjednodušená struktura elektrického odporu pájeného spoje a náhradní model sériového zapojení. Výsledný odpor

pájeného spoje se skládá z odporu kontaktní plošky součástky (R_K), z odporu intermetalické vrstvy (R_{IMC}), z odporu pájky (R_P) a odporu pájecí plochy desky plošných spojů (R_{SP}).[57]



Obr. 25: Zjednodušená struktura elektrického odporu pájeného spoje a model sériového zapojení odporů. [57]

Đurišin provedl experiment, při kterém měřil elektrický odpor a jeho změnu na spoji pájeném bezolovnatou pájkou Sn-3,0Ag-0,5Cu, pájecí plošky měly povrchovou úpravu ENIG a HAL. Měření bylo provedené ihned po provedení procesu pájení. Následně byly spoje vystavené zvýšené teplotě 125 °C po dobu 50 až 1000 hodin, byla sledovaná změna celkového odporu pájeného spoje. Závislost odporu na stárnutí je na Obr. 26. [57]

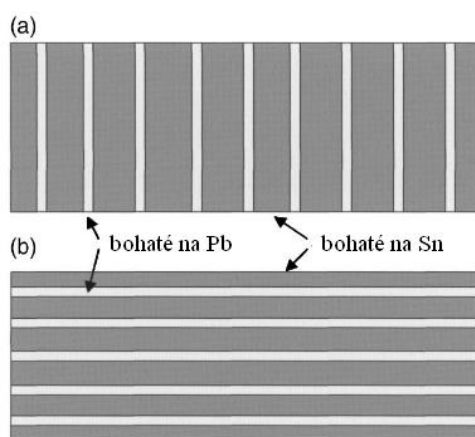


Obr. 26: Závislost výsledného odporu pájeného spoje na stárnutí při 125°C. [57]

Đurišin uvádí, že teoretická hodnota odporu pájky spočítaná z rozměru pájeného spoje (průměr plošky 1,25 mm, výška vrstvy pájky 80 μm) by měla být 7-8 μΩ, přičemž celkový měřený odpor je přibližně 8x vyšší. Tento rozdíl vysvětluje přítomností dalších odporů, tj. například odpor intermetalické sloučeniny. Autor ve svém závěru uvádí, že vhodnější metoda

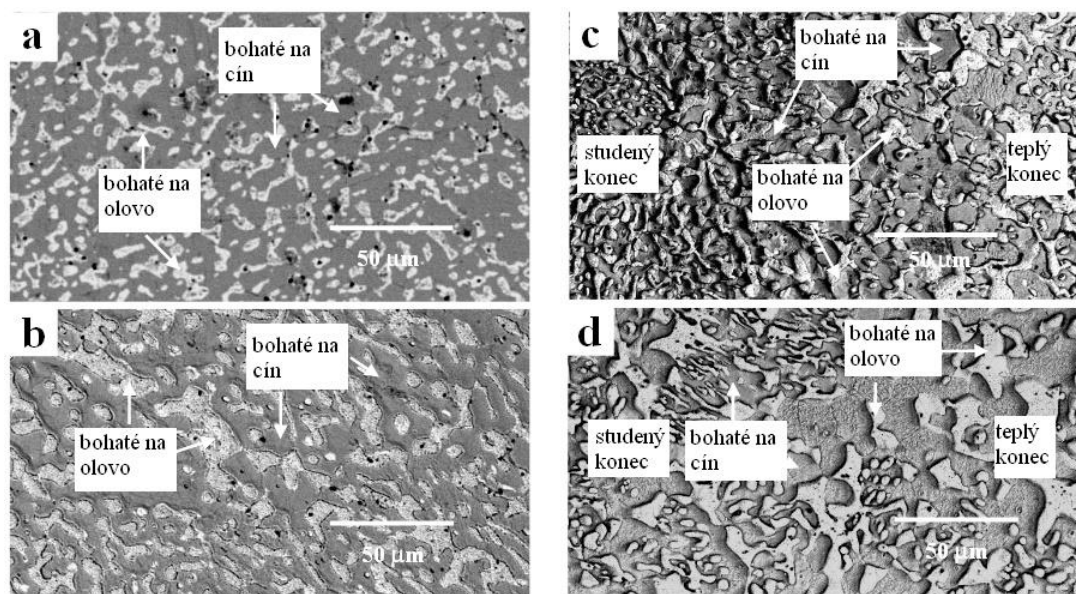
pro posouzení změny elektrického odporu pájených spojů by mohlo být měření při vyšších frekvencích. [57]

Autoři Chou, Chen a Liang se ve své práci *Redistribuce oblastí bohatých na olovo během elektromigrace v páscích eutektické pájky SnPb* zaměřili na změnu vodivosti eutektické SnPb pájky v souvislosti s existencí dvou fází v objemu spoje jí pájeného. Po přetavení má eutektická pájka SnPb dvoufázovou strukturu. Skládá se z oblastí bohaté na olovo (α -fáze) obsahující 19 % (váhových) cínu a z oblastí bohaté na cín (β -fáze) obsahující 2,5 % (váhových) olova. Tyto oblasti mají různou vodivost. Orientace těchto oblastí může ovlivnit výsledný odpor pájeného spoje. Na Obr. 27 jsou 2 různé varianty uspořádání oblastí bohatých na olovo vzhledem k toku elektronů, a) pruhy jsou kolmé ke směru toku elektronů, b) pruhy jsou rovnoběžné se směrem toku elektronů. Obě varianty byly modelované s uvážením předpokladů, že oblast bohatá na olovo tvoří 29 % a odpor oblasti bohaté na olovo je $24,9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ a odpor oblasti bohaté na cín je $14,1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Simulace vedla k výsledku, že při uspořádání oblastí bohatých na olovo kolmo ke směru toku elektronů je výsledný odpor o 6,5 % vyšší než v případě rovnoběžné orientace. [96]



Obr. 27: Dvě modelové varianty pro simulaci uspořádání orientace oblastí bohatých na olovo pro eutektickou pájku SnPb. a) pruhy jsou kolmé ke směru toku elektronů, b) pruhy jsou rovnoběžné se směrem toku elektronů. [96]

Mikrostruktura pájeného spoje eutektickou pájkou SnPb ve smyslu morfologie oblastí bohatých na cín a na olovo závisí na rychlosti chladnutí. [10] Mikrostruktura je ovlivněna i expozicí pájeného spoje zvýšené teplotě, čím delší je doba expozice, tím se obě oblasti zvětšují (viz Obr. 28 a), b)). Vliv na mikrostrukturu má i skutečnost, zda ohřev je či není izotermický, u teplejšího konce se vytvářejí větší oblasti (viz Obr. 28 c), d)), konkrétní teplotní spád byl v tomto případě $1520 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, teplota teplého konce $140 \text{ }^\circ\text{C}$, teplota studeného konce $75 \text{ }^\circ\text{C}$. [97]



Obr. 28: Struktura spoje pájeného SnPb pájkou, a) izotermický ohřev 160 °C po dobu 4 dny, b) izotermický ohřev 160 °C po dobu 10 dní, c) teplotní spád 1520 °C/cm, teplý konec 140 °C, studený konec 75 °C, po dobu 4 dny, d) teplotní spád 1520 °C/cm, teplý konec 140 °C, studený konec 75 °C, po dobu 10 dní. [97]

Vzhledem k tomu, že u nejběžnějších bezolovnatých pájek je přítomna intermetalická sloučenina nejen na rozhraní připojovací plošky a pájeného spoje, ale i v jeho objemu (viz Tab. 10), a navíc vodivost intermetalických sloučenin je odlišná od vodivosti pájky (viz Tab. 28), vzniká tak nehomogenita v objemu pájeného spoje. Zejména při vysokých frekvencích (řádově MHz), kdy se silněji uplatňuje skin efekt a proud je soustředěný do tenké vrstvy pod povrchem vodiče, může mít tato nehomogenita zvýšený projev. Právě tímto se zabývá tato dizertační práce.

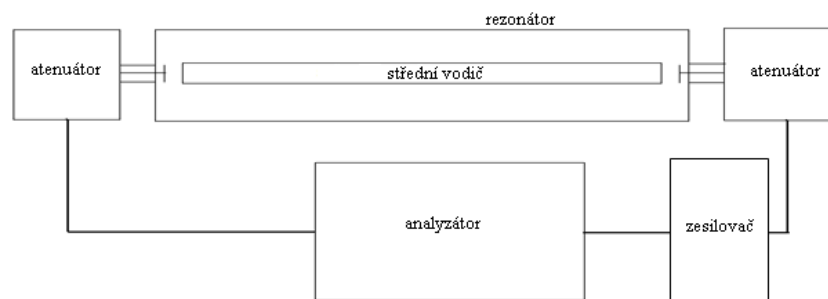
Tab. 10: Typ intermetalické sloučeniny a poloha jejího výskytu v pájeném spoji pro testované pájky. Rozhraní je myšleno mezi připojovací ploškou a pájeným spojem.

Sn-Pb		Sn-Ag-Cu		Sn-Ag		Sn-Cu	
typ	výskyt	typ	výskyt	typ	výskyt	typ	výskyt
Cu_6Sn_5	rozhraní	Cu_6Sn_5	rozhraní	Cu_6Sn_5	rozhraní	Cu_6Sn_5	rozhraní
Cu_3Sn	rozhraní	Cu_3Sn	rozhraní	Cu_3Sn	rozhraní	Cu_3Sn	rozhraní
		Ag_3Sn	objem	Ag_3Sn	objem	Cu_6Sn_5	objem
		Cu_6Sn_5	objem				

3.2.3 Metoda bezkontaktního měření povrchového odporu využitá v experimentální části dizertační práce

Měřicí metoda je založena na určení činitele jakosti koaxiálního rezonátoru, přičemž velikost činitele jakosti je určena zejména ztrátami ve středním vodiči.

Základní uspořádání je tvořeno měřicí hlavicí, kterou tvoří válcový dutinový rezonátor s vlnou QUASI-TEM délkou rovnou celočíselným násobkům $\lambda/2$. Protože činitel jakosti rezonátoru dosahuje hodnoty několika tisíc, může být pole v rezonátoru sledováno při zanedbání axiální složky intenzity elektrického pole, která je způsobena konečnou vodivostí vodičů. Testovaný vzorek tvoří střední vodič koaxiálního vedení, který je spojen pouze pomocí kapacitní vazby, což pomáhá eliminovat vliv kvality spojů na měřené výsledky. Tento jednoduchý design navíc umožňuje snadnou výměnu měřicího vzorku, přičemž tato konstrukce negativně neovlivňuje přesnost změřených hodnot. Odpor měřeného vzorku lze stanovit na základě porovnání činitele jakosti rezonátoru s vnitřním vodičem s definovaným odporem (kalibračním) s měřeným vzorkem. Činitel jakosti a rezonanční frekvence jsou měřené pomocí amplitudového analyzátoru podle Obr. 29.



Obr. 29: Blokové schéma měřicího pracoviště. [58]

Analýza činitele jakosti vychází ze základní zobecněné definice činitele jakosti

$$Q_0 = \frac{\omega_r \cdot W_a}{P_l} \quad (3.2.3.1)$$

Q_0 činitel jakosti rezonátoru, který není tlumen,

ω_r rezonanční frekvence,

W_a energie akumulovaná v rezonátoru,

P energie ztracená v rezonátoru.

Energii uloženou v rezonátoru v rezonanci je možné vyjádřit několika způsoby. Celková akumulovaná energie je součet celkové elektrické i magnetické energie a současně platí, že v rezonanci je celková energie rovna maximální energii akumulované v magnetickém polinebo maximální energii akumulované v elektrickém poli, v rezonátoru v rezonanci jsou obě shodné. Pro rezonátor s vlnou TEM je energie elektrického pole určena rovnicí:

$$W_a = W_{EP} = \frac{1}{2} \int_0^l C' \cdot U^2 \cdot z \cdot dz = \frac{1}{2} \cdot C' \cdot \int_0^l U_P^2 \cdot \cos^2 \beta \cdot z \cdot dz \quad (3.2.3.2)$$

řešením určitého integrálu dostáváme vztah pro energii uloženou v rezonátoru:

$$W_a = \frac{C' \cdot U_p^2 \cdot l}{4} = \frac{U_p^2 \cdot l}{4 \cdot Z_0 \cdot v_f} \quad (3.2.3.3)$$

C' kapacita vedení na jednotku délky,

β konstanta šíření,

U_p maximum napětí v rezonátoru,

l délka rezonátoru,

Z_0 charakteristická impedance vedení rezonátoru,

v_f fázová rychlost šíření elektromagnetické vlny po vedení v rezonátoru. [58]

Výkon ztracený v rezonátoru, který je tvořen úsekem na obou koncích otevřeného vedení a který pracuje na takové frekvenci, že jeho délka je rovna celočíselnému násobku půlvlny odpovídající provozní frekvenci, lze aproximovat jako součet ztrát vlivem odporu vnitřního a vnějšího vodiče rezonátoru:

$$P_l = \frac{R'}{2 \cdot Z_0} \int_0^l U_p^2 \cdot \cos^2 \beta \cdot z \cdot dz = \frac{U_p^2 \cdot l \cdot R'}{4 \cdot Z_0^2} \quad (3.2.3.4)$$

R' součet odporu vnitřního a vnějšího vodiče rezonátoru na jednotku délky. [58]

Po dosazení (3.2.3.3) a (3.2.3.4) do (3.2.3.1) lze činitel jakosti určit jako:

$$Q_0 = \frac{\omega_r \cdot l}{Z_0 \cdot v_f \cdot l \cdot R'} = \frac{\pi \cdot n \cdot Z_0}{R} \quad (3.2.3.5)$$

z čehož lze odvodit celkový odpor obou vodičů

$$R = \frac{\pi \cdot n \cdot Z_0}{Q_0} \quad (3.2.3.6)$$

n délka rezonátoru vyjádřená v počtu půlvln. [58]

Celkový odpor je roven součtu odporu vnitřního a vnějšího vodiče. Přičemž při vysokých frekvencích se již plně uplatňuje skin efekt, což má za následek, že proud se nešíří celým průřezem vodiče, ale v blízkosti jeho povrchu, čímž se snižuje plocha, kterou se proud šíří, a tím roste odpor a následně ztráty. Jestliže je průměr vnitřního vodiče D_1 a vnějšího vodiče D_2 , pak lze celkový odpor vyjádřit jako:

$$R = R_1 + R_2 = \frac{l}{\pi \cdot D_1} \sqrt{\frac{\omega \cdot \mu}{2 \cdot \sigma_1}} + \frac{l}{\pi \cdot D_2} \sqrt{\frac{\omega \cdot \mu}{2 \cdot \sigma_2}} \quad (3.2.3.7)$$

- σ_1 vodivost vnitřního vodiče,
- σ_2 vodivost vnějšího vodiče. [58]

Vzhledem k tomu, že rezonátor má konstantní vnější průměr a jeho materiál je také známý, pak je hodnota vnějšího vodiče (R_2) známou funkcí frekvence. Vodivost materiálu vnitřního vodiče může být v případě, že je jeho tloušťka mnohonásobně větší než hloubka vniku, vyjádřena jako:

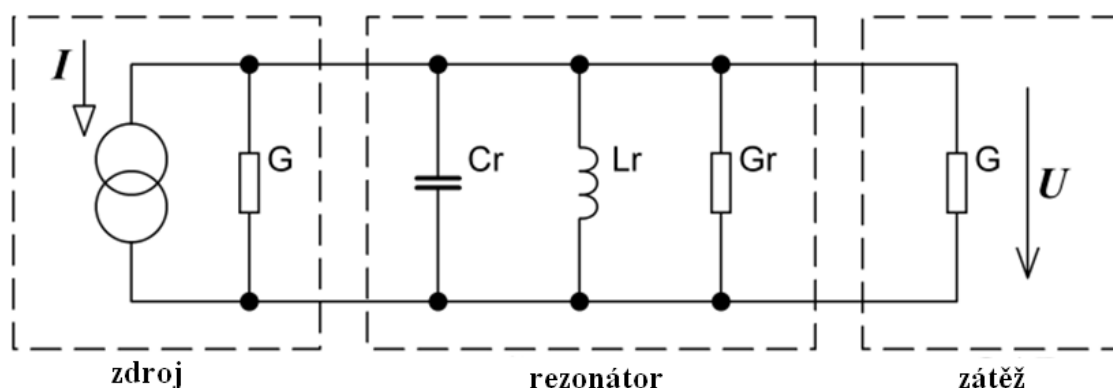
$$\sigma_1 = \frac{l^2 \cdot \omega \cdot \mu}{2 \cdot (R - R_2(f))^2 \cdot \pi^2 \cdot D_1^2} \quad (3.2.3.8)$$

Přesnost určení vodivosti měřeného vzorku (středního vodiče rezonátoru) rozhodujícím způsobem závisí na přesnosti určení činitele jakosti rezonátoru v nezátíženém stavu. Problémy způsobuje jakékoli propojení rezonátoru s vnějšími měřicími obvody, kterým je z rezonátoru odváděn nezanedbatelný výkon, který se z hlediska rezonátoru přičítá k jeho ztrátovému výkonu. Při měření amplitudovou metodikou je potom indikován činitel jakosti zatíženého rezonátoru Q_z , který je nižší než činitel jakosti rezonátoru v nezátíženém stavu, a platí

$$Q_z = Q_0 \cdot (1 + \kappa_1 + \kappa_2) \quad (3.2.3.9)$$

- κ_1 a κ_2 jsou činitele vazby rezonátoru. [58]

Vliv měřicího obvodu na rezonátor je ilustrován na jeho náhradním zapojení na Obr. 30. Vlastní rezonátor představuje paralelní rezonanční obvod charakterizovaný složkami L_r , C_r a G_r . Činitel vazby k zátěži i ke zdroji je stejný a tlumení, které je způsobené touto vazbou, je charakterizováno složkou vodivosti G . [58]



Obr. 30: Principiální schéma rezonátoru a vazeb. [58]

Činitel jakosti zatíženého rezonátoru Q_z a nezátíženého Q_0 lze vyjádřit na základě znalosti činitele vazby jejich vzájemnou souvislost vztahem

$$Q_0 = Q_z \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot G}{G_r}\right) = Q_z \cdot (1 + 2 \cdot \kappa) \quad (3.2.3.10)$$

V praxi ale výpočet nebývá přesný, protože činitel vazby se získá na základě jiného měření, a navíc je i frekvenčně závislý. Proto je vhodné využít takové podmínky, při kterých je činitel vazby malý, čímž dochází ke snížení nepřesnosti v určení výsledné hodnoty Q_0 . Na druhou stranu komplikace takového řešení je malý přenos výkonu. Výkon přenesený ze zdroje do zátěže v obvodu na Obr. 30, který je v rezonanci, je

$$P = \frac{I^2 \cdot G}{(2 \cdot G + G_r)^2} \quad (3.2.3.11)$$

Pokles přeneseného výkonu P_κ pro malé hodnoty činitele vazby a vzhledem k maximálnímu možnému výkonu přeneseného do zátěže P_0 určuje vztah

$$\frac{P_\kappa}{P_0} = 4 \cdot \left(\frac{G}{G_r}\right)^2 = 4 \cdot \kappa^2 \quad (3.2.3.12)$$

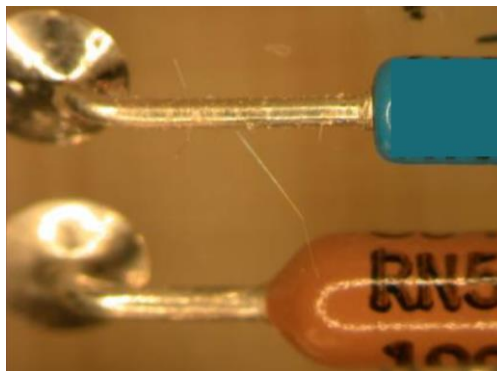
Z porovnání (3.2.3.12) a (3.2.3.10) vyplývá i vztah mezi dosažitelným přenosem měřicího obvodu a přesností měření: Maximálně možná chyba měření, která je způsobena tlumením rezonátoru vnějšími obvody, nemůže být větší než odmocnina z čísla, které udává útlum dvojbranu, který tvoří rezonátor spolu s vazebními obvody. Bude-li tento útlum zvolen např. 40 dB, je zabezpečeno snížení maximální hodnoty chyby měření, která je způsobena tlumením rezonátoru vnějšími obvody pod hodnotu 1 %. [58]

3.3 Degradace pájeného spoje cínovými whiskery

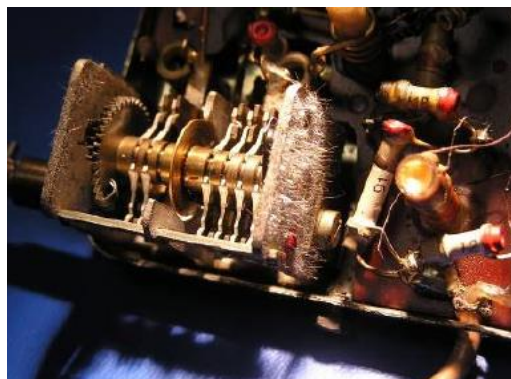
3.3.1 Cínové whiskery a jejich projev

Whiskery jsou krystalické útvary, které spontánně vyrůstají na povrchu některých kovů. Mezi jejich základní vlastnost patří dobrá elektrická vodivost. Mezi kovové materiály, na nichž byl pozorovaný růst whiskerů patří zejména kadmium, antimon, indium, stříbro, zinek a cín. Ačkoli se jedná o materiály s teplotou tání stovky stupňů Celsia, k růstu whiskerů dochází při pokojových teplotách. Mezi zmíněnými prvky je i cín. Vzhledem k přechodu na bezolovnaté pájení a bezolovnaté povrchové úpravy v souvislosti se zmiňovanou restrikcí ze strany EU nabírá na významu sledování růstu cínových whiskerů, protože používané materiály obsahují běžně 95 % až 99 % cínu. [59]

Příklady projevu růstu cínových whiskerů jsou na Obr. 31, Obr. 32 a Obr. 33. Na cínovaných vývodech a částech dochází k vzniku a růstu cínových whiskerů. Protože jsou cínové whiskery vodivé, mohou způsobit v určitý okamžik poruchu celého zařízení vyvolanou zkratem (cínový whisker rostl tak dlouho, dokud na své dráze nedosáhl například sousedního vývodu s rozdílným potenciálem).



Obr. 31: Cínové whiskery rostoucí z pocínovaných vývodů elektrických součástek. [60]



Obr. 32: Cínové whiskery na povrchu pocínovaného ocelové krytu proměnného vzduchového kondenzátoru používaného v šedesátých letech v rádiích Grundig. Rok výroby 1959, rok pozorování 2006. [60]



Obr. 33: Cínové whiskery uvnitř pocínovaného pouzdra germaniového tranzistoru AF114. Rok výroby 1960, rok pozorování 2005.[61]

Tab. 11: Poruchy způsobené cínovými whiskery, dokumentované agenturou NASA od roku 2000 do roku 2006.[61]

rok	aplikace	oblast	místo výskytu whiskeru
2000	Galaxy VII	vesmír (úplná ztráta)	relé
2000	Program "D"	vojenství	vývody
2000	Výkonový řídicí modul	průmysl	konektory
2000	Solidaridad I	vesmír (úplná ztráta)	relé
2001	Galaxy IIR	vesmír	relé
2001	Hi-rel	Hi-rel	víko keramického čipu
2001	Jaderná elektrárna	průmysl	relé
2002	Direct TV 3	vesmír	relé
2002	Tepelná elektrárna	průmysl	vývody mikroobvodu
2002	GPS přijímač	letectví	VF kryt
2002	Vojenské letectví	vojenství	upevnění hardware
2002	Vojenské letectví	vojenství	relé
2002	Jaderná elektrárna	průmysl	potenciometr
2003	Spotřební elektronika	telekomunikace	VF kryt
2003	Raketový program "E"	vojenství	konektory
2003	Raketový program "F"	vojenství	relé
2003	Komunikační zařízení	telekomunikace	odpojovač
2004	Vojeství	vojenství	vlnovod
2005	Jaderná elektrárna	průmysl	vývoj diody
2005	Optus B1	vesmír	relé
2005	Komunikační zařízení	telekomunikace	VF kryt
2006	Galaxy IIR	vesmír	relé

V historii bylo sledováno několik desítek poruch zařízení, u kterých se jako prvotní příčina poruchy prokázala přítomnost whiskeru. Poruchovost byla pozorována u zařízení, kde se předpokládá vysoká spolehlivost (letectví, vojeství, kosmický program). Této problematice se velice detailně věnovala skupina v agentuře NASA, která shromáždila

příklady poruch způsobené právě výskytem whiskerů. V Tab. 11 je přehled zdokumentovaných poruch způsobených cínovými whiskery v rozmezí let 2000 až 2006.

3.3.2 Historie výzkumu cínových whiskerů

Whisker byl poprvé objeven roku 1946 badatelem Coobem [62], který během opakující se poruše vojenského zařízení identifikoval příčinu poruchy, tou byl elektrický zkrat vzduchového kondenzátoru způsobený přítomností whiskeru, který vyrůstal z kadmiové povrchové úpravy (jednalo se o kadmiový whisker). V roce 1948 byla objevena porucha filtru telefonního zařízení, kterou také způsobil růst kadmiového whiskeru. Aby se podobným poruchám předcházelo, přistoupily Bellovy laboratoře k náhradě kadmiového povlaku používáním cínové nebo zinkové povrchové úpravy. Následně ale objevili, že i z těchto povrchových úprav dochází k růstu whiskerů. Růst byl nezávislý na typu základního materiálu, který byl měď, měděné slitiny, hliník či ocel. Následně Bellovy laboratoře, stejně jako další zainteresované organizace ITRI (Industrial Technology Research Institute), ESA (European Space Agency) a Northern Electric začaly dlouhotrvající výzkum whiskerů. [63]

Během 50. a 60. let 20. století bylo možné získat nový pohled na whiskery, a to díky rozmachu nových diagnostických metod a přístrojů (např. SEM). Během těchto dvou dekád byla věnovaná pozornost sledování růstu cínových whiskerů a bylo provedeno mnoho objevů.

Samy Bellovy laboratoře byly velmi aktivní ve výzkumu cínových whiskerů a jejich první publikace byla prezentovaná v roce 1951 autory Compton, Mendizza a Arnold. V rámci jejich práce byl zjištěn spontánní vznik whiskerů na vrstvách galvanicky naneseného kadmia, zinku a cínu a dále publikovali, že whiskery byla pozorované na slitinách hliníku a galvanicky naneseném stříbře, které bylo exponováno atmosféře sirovodíku. Autoři usuzovali, že whiskery nejsou sloučeniny, ale kovová vlákna ve formě krystalu. [64]

V roce 1954 Koonce a Arnold vyslovili závěr, že růst whiskerů je způsoben postupným přidáváním atomů kovu do základny whiskeru, nikoli přidáváním atomů do jeho špičky. K tomuto závěru je vedlo zjištění, že během pozorování růstu whiskeru elektronovým mikroskopem po dobu několik týdnů zůstávala morfologie jeho špičky stále stejná, zatímco whisker samotný vzrostl. Whisker byl tedy vytlačován přidáváním materiálu do jeho základny. [65] Ve stejném roce Arnold objevil, že přidáním olova do cínu může zamezit vzniku cínových whiskerů. Díky tomuto zjištění se začala pájka Sn-Pb masově rozšiřovat i jako povrchová úprava. [65]

Během 50. let 20. století byly publikovány 3 dislokační teorie. Jejich základní myšlenka tkvěla v popisu dislokačního mechanismu, díky kterému atomy směřují směrem k povrchu metalické vrstvy. Průběžné působení dislokačního mechanismu by tak způsoboval růst whiskeru. [61]

První dislokační mechanismus byl publikován Peachem v roce 1952. Podle něj roste whisker díky pohybu cínových atomů směrem na vrchol whiskeru podél jeho osy. Způsobeno je to šroubovou dislokací. Každá otáčka šroubové dislokace přináší na vrchol whiskeru vrstvu atomů cínu. [67] Tato teorie byla v přímém rozporu s teorií Arnolda a Koonceho, kteří tvrdili, že whisker roste od své základny.

Fisher a kolektiv publikovali v roce 1954, že mechanismus růstu whiskerů má tři fáze. První fáze se nazývá inkubační a je definovaná jako čas potřebný k nashromáždění dostatečného počtu defektů v materiálu, které jsou potřeba k odstartování růstu whiskeru. Druhá fáze je fáze rychlého růstu a třetí fáze je fáze pomalého růstu. Pozorovali také, že délka whiskeru nezávisí na působícím mechanickém namáhání. [61]

Ellis sebral všechna dostupná data o orientaci růstu whiskerů a zjistil, že ne všechny směry růstu korelují s pohybem dislokací v kluzných rovinách. Jeho závěry byly, že dislokační teorie nedokáže vysvětlit, proč v kterých směrech whiskery rostou, a na základě toho tedy není tato teorie ta správná. Jako první autor přišel s teorií, že pro růst whiskeru je nezbytná rekrytalizace. [61]

Během 60. let 20. století pokračovaly Bellovy laboratoře ve výzkumu whiskerů, laboratoře v Rusku začaly vlastní výzkum. Glazunov a Kurdvavtsey v roce 1963 publikovali na základě provedených experimentů následující zjištění:

1. cínové whiskery rostou rychleji, pokud je základní materiál měď obsahující zinek, než pouhá měď.
2. cínové whiskery nerostou z velmi tenkých povlaků ($<0,5 \mu\text{m}$)
3. pakliže je cínová vrstva nanesená na železný substrát a poté podrobena žíhání při teplotě $150 \text{ }^\circ\text{C}$ až $200 \text{ }^\circ\text{C}$, dochází k prodloužení inkubační doby (ve srovnání bez provedení žíhání). [61]

V roce 1966 Rozen z Northern Electric navrhuje pro snížení počtu vyrostlých whiskerů použít tlustší cínovou vrstvu, a to více než $5 \mu\text{m}$ s tím, že části by měly být pokoveny galvanicky a poté ještě vyžihány při teplotě $191 \text{ }^\circ\text{C}$ až $218 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodiny v ochranné dusíkové atmosféře. [63]

V roce 1973 Tu konstatoval, že růst whiskerů je způsobený vnitřním mechanickým napětím, které je vytvořeno vznikajícími intermetalickými strukturami na rozhraní cínové vrstvy a měděného podkladu. [63]

Na základě dvacetiletého zkoumání cínových whiskerů autor Britton publikoval v roce 1974 seznam doporučení, která vedou k eliminaci jejich růstu:

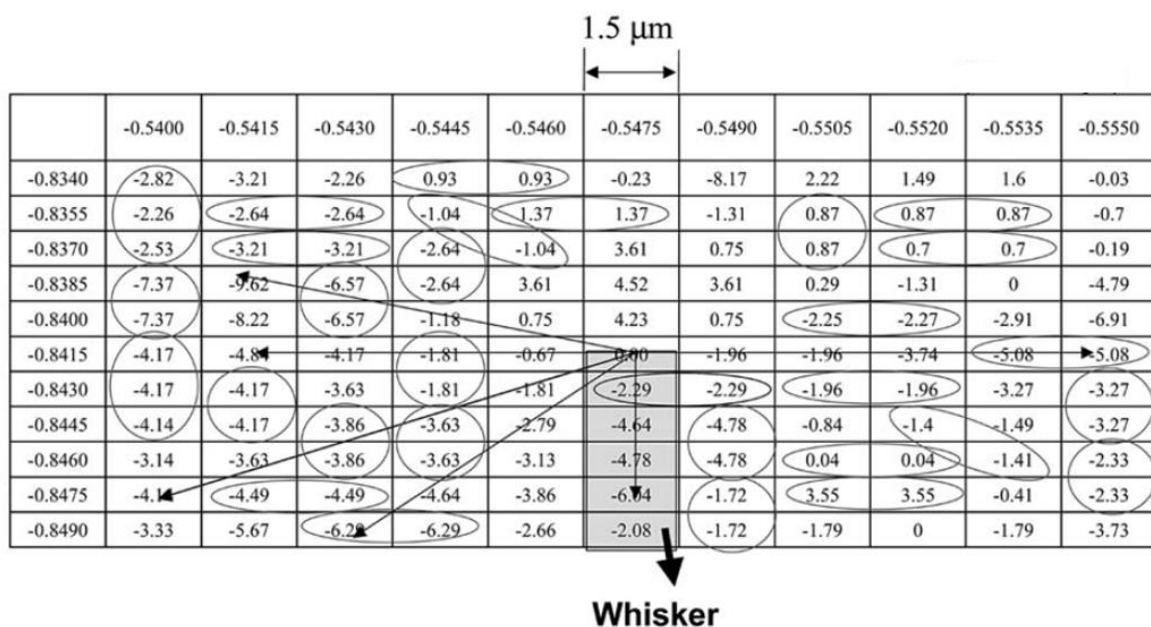
1. Použití niklu coby povrchové úpravy měděného základního materiálu pro elektrolyticky nanášený cín
2. Nepoužívat lesklý cín na mosazné substráty.
3. Tloušťka vrstvy cínové povrchové úpravy by neměla přesáhnout 8 μm .
4. Po nanesení cínové vrstvy vyžítat díly při teplotě 180 °C až 200 °C.
5. Použití pájky SnPb zabraňuje tvorbě whiskerů v případě, že obsah olova je alespoň 1 %. [63]

V roce 1994 autor Tu publikoval teorii prasklého oxidu („cracked oxide“), která konstatuje, že v místech slabé oxidové vrstvy dochází k uvolnění vnitřního zbytkového mechanického napětí, a to v podobě rostoucího cínového whiskeru. V témže roce provedl experiment, ve kterém sledoval růst intermetalické vrstvy na rozhraní SnPb pájky a měděného podkladu a cínu a měděného podkladu. Výsledek experimentu byl ten, že v prvním případě vznikla tenčí intermetalická vrstva, která nebyla kompaktní. V druhém případě byla intermetalická vrstva tlustší a souvislá. [63]

V roce 1998 autoři Lee a Lee provedli experiment, ve kterém měřili mechanické namáhání cínové povrchové úpravy na měděném substrátu a porovnávali vliv žíhání (150 °C po dobu 1 hodiny). Zjistili, že úroveň vnitřního mechanického napětí se po dobu minimálně 30 dní udržuje po vyžítání na nulové hodnotě. Neodžíhaná vrstva vykazuje počáteční napětí v tahu 11 MPa, které se po několika dnech změnilo v napětí v tlaku -8 MPa. Autoři určovali směr růstu whiskeru difrakcí elektronového paprsku na whiskeru. Zjistili, že orientace směru růstu whiskeru byla vždy odlišná od té počáteční. Autoři navrhli dvouúrovňový dislokační mechanismus, který zahrnuje stoupání a klouzání, tento mechanismus se blíží tomu, který v roce 1953 představil Eshelby. [63]

V roce 2001 se Zhang a Xu zabývali pomocí metody difrakční rentgenové analýzy měřením vnitřního napětí v závislosti na čase se závěrem, že napětí se stává s postupujícím časem stále více tlakové v případě, že se jedná o cínovou vrstvu na měděném substrátu. V případě použití niklové mezivrstvy bylo napětí v cínové vrstvě vždy tahové, a to stále.

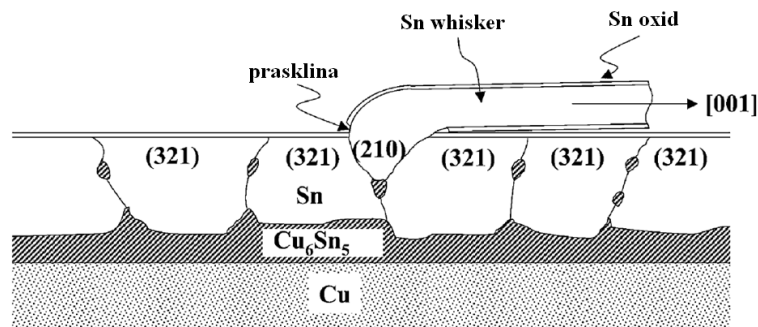
Pomocí techniky iontové mikroskopie navíc určili, že pata whiskeru je ve velké blízkosti intermetalické struktury, a to v té části, která směřuje vzhůru z rozhraní cín a měděný substrát. Autoři navrhují, že niklová mezivrstva tvoří účinnou bariéru k difuzi mědi z podkladového substrátu do cínové vrstvy, což je důvod, proč bylo v případě soustavy cín, nikl, měď měřené tahové napětí. Autoři se blíže zaměřili na význam niklové mezivrstvy coby omezení růstu whiskerů. Pozorovali, že při žihání při 175 °C vznikající rozhraní mezi niklem a cínem roste směrem do niklu, což je opačné k situaci na straně rozhraní cínu a mědi, kde rozhraní roste do cínu. Toto pozorování znamená, že cín snadno difunduje do niklu, zatímco nikl do cínu ne. Z toho vyvozují, že efekt omezení růstu whiskerů niklovou mezivrstvou je primárně způsoben těmito difuzními poměry mezi niklem a cínem a nikoli tím, že nikl blokuje difuzi mědi ze substrátu do cínové vrstvy. [63]



Obr. 34: Rozložení napětí v tlaku v MPa v okolí whiskeru. Nulová hodnota tlaku je u paty whiskeru.[68]

V roce 2003 Choi, Lee a Tu použili ke sledování rozložení mechanického napětí v blízkém okolí cínového whiskeru, orientace zrn v povrchové úpravě a směru růstu whiskeru synchrotron v Lawrence Berkeley laboratoři v Kalifornii. Sledovaná povrchová úprava byla čistý cín a eutektická SnCu pájka, vzorky byly uloženy při pokojové teplotě. Na Obr. 34 jsou změřené hodnoty napětí v tlaku (vztažené k nulové hodnotě u paty whiskeru) na ploše 100x100 μm, souřadnice whiskeru jsou [-0,8415; -0,5475]. Gradient napětí v tlaku od paty whiskeru do jeho okolíje přibližně 1 MPa/μm, což je způsobeno tím, že v místě růstu whiskeru došlo k relaxaci napětí. Na Obr. 34 šipky vyznačují gradient napětí v tlaku a zakroužkované hodnoty určují oblasti, které mají velmi blízké hodnoty, ty přísluší jednomu

zrnu. Ukazuje to tedy, že různá zrna mají různá napětí v tlaku. Obecně lze konstatovat, že oblasti v blízkém okolí whiskeru mají nepatrně nižší hodnoty napětí v tlaku než oblast vlastní paty whiskeru. Autoři vzhledem k orientaci whiskeru docházejí k závěru, že vlastní zárodek whiskeru má jinou orientaci (210) než blízké okolí whiskeru (321). Je to první zpráva, která dokládá, že orientace jednotlivých zrn v nanosené vrstvě cínu nebo eutektické SnCu pájky je převážně co se týče krystalografického směru shodná, s výjimkou oblasti zárodku whiskeru (viz Obr. 35). Textura zrn povrchové úpravy SnCu má převážnou orientaci (321), ale oblast u paty whiskeru má orientaci (210). [68]

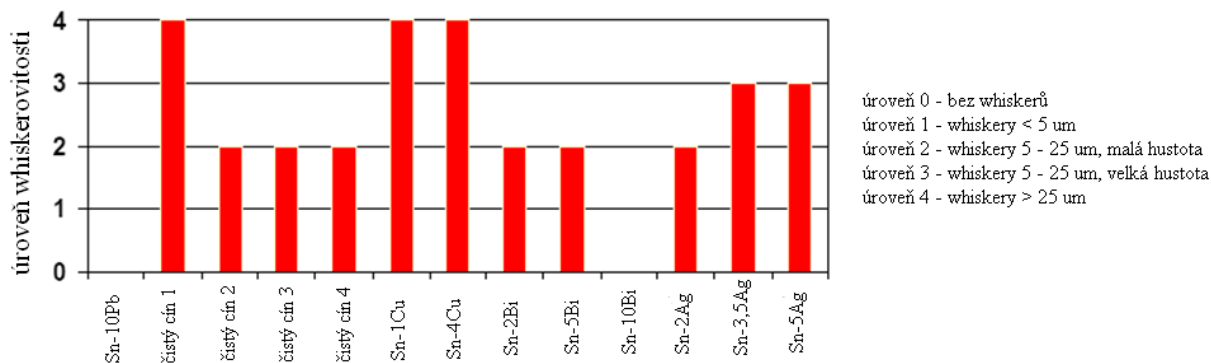


Obr. 35: Schématický řez struktury s whiskerem znázorňující orientaci cínového whiskeru a zrn pájky SnCu. Mezi pájkou a měděným podkladem je vrstva intermetalické sloučeniny Cu_6Sn_5 . Povrchová úprava i whisker mají na povrchu oxid a u paty whiskeru je oxid porušený. [68]

V roce 2002 autoři Whitlaw a Crosby ze společnosti Rohm and Hass publikovali článek, ve kterém studovali růst whiskerů z celkem 22 různých cínových povrchových úprav mosazi, slitiny CDA 194 (viz Tab. 12) a slitiny 42 (Fe-47Ni). Výsledky potvrdily přínos použití niklové mezivrstvy i žíhání po nanesení povrchové úpravy. Jejich poměrně zajímavé zjištění bylo, že na dvou variantách, a to lesklý cín a lesklá pájka Sn-Cu, nebyly pozorované žádné whiskery. Dále pozorovali, že základní materiál slitina 42 vykazoval menší projev whiskerů než zbylé dva testované základní materiály, které oba obsahovali měď. [63]

Tab. 12: Složení slitiny označované CDA 194. [69]

prvek	Cu	Fe	P	Zn
obsah (váhová procenta)	97,93 - 97,51	2,0 - 2,3	0,02 - 0,04	0,05 - 0,15



Obr. 36: Výsledek testování růstu whiskerů z různých bezolovnatých povrchových úprav nanesených v tloušťce 3 μm na CDA 194, doba 3 měsíce při podmínkách 52 $^{\circ}\text{C}$ a 98 % RH. [70]

V roce 2003 autoři Whitlaw, Egli a Toben shrnují souvislost mezi úhlem krystalografických rovin cínových povrchových úprav a tendencí výskytu whiskerů. Úpravy s větším úhlem mezi krystalografickými rovinami mají nižší tendenci k růstu whiskerů a naopak. Menší úhly odpovídají rovnějším hranicím zrn, čímž existuje méně možných cest, kterými může cín difundovat, což vede k většímu vestavěnému tlakovému napětí. Toto napětí se potom uvolňuje následným růstem whiskeru. Empiricky bylo zjištěno, že jako kritické se považují úhly menší než 22° . Autoři sledovali růst whiskerů z vybraných bezolovnatých pájek za určité podmínky. Na Obr. 36 je přehled testovaných bezolovnatých pájek a jejich sklon k růstu cínových whiskerů. Porovnání je provedeno s pájkou Sn-10Pb, která je považovaná za pájku, u které nebyl výskyt whiskerů pozorovaný. Testovaný základní materiál byl CDA 194 (detailní složení tohoto materiálu je v Tab. 12), podmínky provedení experimentu byly: teplota 52 $^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkost 98 %. Jediný vhodný ekvivalent pájky s obsahem olova (Sn-10Pb) je pájka s obsahem bismutu (Sn-10Bi). Problém této pájky ale je, že takto vysoký obsah bismutu negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti pájeného spoje (pájka je méně tvárná). Je-li obsah bismutu nižší, whiskery se začínají objevovat. [70]

Ve 21. století se ve sledování a hlavně předcházení růstu pokračuje. Existují 2 konsorcia, která se uvedené problematice aktivně zabývají. Prvním je CALCE (Computer Aided Life Cycle Engineering), což je skupina koordinovaná univerzitou v Marylandu. Ve výboru ohledně whiskerů jsou primárně zástupci zbrojařských dodavatelů a vládních laboratoří. Skupina koordinovala výzkum svých členů a aktivně se podílela na vyhodnocování konformních povlaků coby potenciální ochrany vůči vytváření whiskerů. Druhé konsorcium je NEMI (National Electronics Manufacturing Initiative), které se zabývá třemi projekty: modelování, užívání, testování. Členové tohoto konsorcia jsou zejména zástupci hlavních výrobců spotřební elektroniky a jejich dodavatelé. Skupina zabývající se modelováním

pracuje na získání shody napříč svými členy v oblasti základní teorie vzniku a růstu whiskerů. Skupina užívání a testování se věnuje definování povolených a zakázaných postupů zpracování (např. používání čistého cínu není dovolené). V roce 2007 byly tyto tři skupiny sloučeny v jednu.

3.3.3 Metody omezení růstu cínových whiskerů

Růst cínových whiskerů z používaných materiálů pro povrchové úpravy pájených součástí a materiálů používaných pro vlastní pájený spoj lze omezit až zabránit nejčastěji dvěma způsoby. Je to buď zvolením vhodné technologie, která vede k potlačení nebo zamezení růstu whiskerů (např. zavedení žíhání jednotlivých dílů nebo použití mezivrstvy niklu při pájení). Tento způsob je vhodnější, protože se tak minimalizuje (nebo odstraňuje) vlastní růst whiskerů, je odstraněna hlavní příčina růstu whiskerů. Na druhou stranu tento přístup vyžaduje zásahy do vlastní technologie. Druhým způsob je použití povlaků, které zabraňují, aby whiskery rostly. Čili neodstraní se příčina růstu whiskerů, zárodky whiskerů vznikají, ale pomocí ochranného povlaku nedochází k jejich dalšímu růstu. Tento způsob má tu nevýhodu, že může dojít například během vlastní činnosti zařízení nebo vlivem nevhodné opravy k lokálnímu narušení povlaku a whiskerů v tomto místě nebude nic bránit v růstu.

Obecně se vychází z praktických poznatků, které vedou k omezení růstu whiskerů, jsou to poznatky, na kterých za desítky let zkoumání jednotliví vědci shodli. Jsou to:

- Zbytkové mechanické napětí vycházející z procesu pokovování. Galvanické nanášení úprav se považuje za náchylné k růstu whiskerů kvůli mechanickému napětí, které zůstává ve vlastní povrchové úpravě.
- Vznik intermetalických sloučenin (zejména Cu_6Sn_5), zvláště na rozhraní zrn.
- Namáhání v tlaku.
- Ohýbání dílů po pokovování.
- Poškrábání povrchu po pokovování.
- Rozdílný koeficient teplotní roztažnosti mezi základním materiálem a materiálem povrchové úpravy.
- Podmínky skladování (zvýšená teplota, vlhkost), prozatím se jako ideální teplota pro růst whiskerů považuje 50 °C.
- Větší náchylnost k růstu whiskerů z lesklé cínové povrchové úpravy než z matné. Důvodem je vliv organických složek používaných při procesu vytváření lesklé varianty a současně menší struktura zrn. [71]

3.3.3.1 Výběr vhodného materiálu povrchové úpravy

Pro omezení růstu cínových whiskerů hraje důležitou úlohu výběr vhodného materiálu. Vhodnost či nevhodnost daného materiálu povrchové úpravy je shrnuta v Tab. 13.

Tab. 13: Nejběžnější typy materiálových úprav a jejich rozdělení do kategorií podle toho, zda je odběratelé přijmou bez potřeby testu, testu podle JESD201 nebo je nepřijmou vůbec. Kategorie se vztahuje pouze na růst cínových whiskerů. [72]

materiál povrchové úpravy	základní materiál		
	Cu (7025, 194, atd.) (vyjma mosazi)	materiál s nízkou roztlačností (slitina 42, kovar)	keramika (pro rezistory a kondenzátory)
	kategorie	kategorie	kategorie
NiPdAu	1	1	1
NiPd	1	1	1
NiAu	1	1	1
SnAgCu zároveň nanesený	1	1	1
Sn matný s Ni mezivrstvou	2	NA	1 nebo 2
Sn přetavený	2	2	2
Sn matný s Ag mezivrstvou	2	2	2
SnAg zároveň nanesený	2	2	2
Sn zároveň nanesený	2	2	2
SnAg (1,5 % až 4 % Ag)	2	2	2
Sn matný žihání 150 °C	2	2	2
SnBi (2 % až 4 % Bi)	2	2	2
SnCu zároveň nanesený	2 nebo 3	2	2
SnCu matný žihání 150 °C (2 % Cu)	3	3	3
Sn lesklý s Ni mezivrstvou	3	3	3
Sn matný	3	2	3
Sn polomatný	3	3	3
SnCu	3	3	3
Sn lesklý	3	3	3
Ag s Ni mezivrstvou	1	1	1
AgPd s Ni mezivrstvou	1	1	1
Ag	1	NA	1

popis kategorií:
kategorie 1: přijato výrobcí bez provedení testu na whiskery
kategorie 2: musí být provedeno testování na cínové whiskery
kategorie 3: nepřijatelná povrchová úprava

význam barevného značení:
preferované úpravy
úpravy s preferovanými technologickými zásahy proti růstu whiskerů
úpravy s méně preferovanými technologickými zásahy proti růstu whiskerů
úpravy s nepřijatelnými (zákazníky) technologickými zásahy proti růstu whiskerů
úpravy, kterým je lepší se vyhnout

Jednou z možností, jak můžeme zabránit vzniku whiskerů je použití vhodného materiálu pájky nebo materiálu pro povrchovou úpravu. Již dříve zmiňované konsorcium NEMI vydalo v roce 2006 přehled doporučení pro nejběžnější používané materiály pro povrchové úpravy, viz Tab. 13. Na tomto přehledu spolupracovali zástupci firem: Agilent, Alcate-Lucent, Celestica, Cisco Systems, Delphi Electronics & Safety, Hewlett-Packard, IBM Systems and Technology Group, Sun Microsystems, Tyco Electronics. Pro každou povrchovou úpravu a zvolený základní materiál je přiřazena kategorie, která se vztahuje pouze k růstu cínových whiskerů. Do kategorie 1 patří základní materiál s povrchovou úpravou, který následný odběratel (viz výčet firem výše) přijme bez provádění testu na růst whiskerů. Kategorie 2 ukazuje kombinace, které budou přijaty odběrateli pouze po úspěšném absolvování testu definovaném ve standardu JESD201. Do kategorie 3 patří povrchové úpravy, které odběrateli nebudou akceptovány z důvodu vysokého rizika růstu whiskerů. [72]

3.3.3.2 Ni mezivrstva

Vznik intermetalických sloučenin mezi základním materiálem a cínovou vrstvou vytváří vznik mechanického napětí, které způsobuje růst whiskerů. Vzhledem k zjištěné souvislosti mezi růstem whiskerů a růstem intermetalických sloučenin se používá pro omezení růstu intermetalických sloučenin mezivrstva Ni, tím se sníží pravděpodobnost vzniku whiskeru. Jako účinná se uvažuje vrstva o tloušťce již 0,5 μm , která byla prakticky ověřená a významně omezila růst whiskerů z cínové vrstvy (viz Obr. 37). [71][72]

Při vlastním zpracování je potřeba dodržet celistvost této mezivrstvy, zejména při následném ohýbání vývodů může dojít k lokálnímu porušení vrstvy, poté v místě poruchy obvykle bývá identifikovaný projev cínového whiskeru a tento způsob ochrany je tak neúčinný. Kromě mechanického porušení Ni vrstvy je pro účinnost také důležitá čistota (obsah nečistot, zejména mědi) cínové lázně. [72]

Je-li tenká vrstva cínu (do 3 μm) nanosená přes Ni mezivrstvu, je v cínové vrstvě generované tahové napětí vlivem vznikající intermetalické sloučeniny NiSn, které může částečně kompenzovat tlakové napětí, které může vznikat například při tepelném cyklování. [72]

3.3.3.3 Žihání

Vhodné parametry žihání jsou: teplota 150 °C po dobu 1 hodiny během 24 hodin po nanesení cínové povrchové úpravy na měděný substrát. Tato forma snížení tvorby whiskerů je

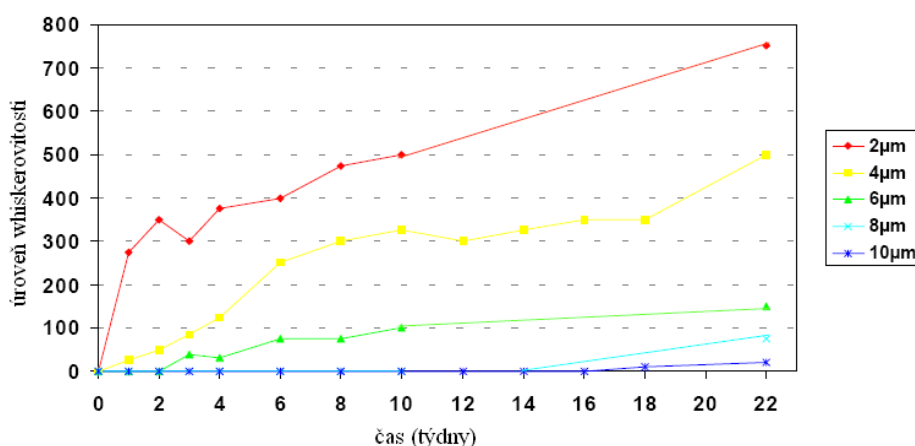
přijata již od roku 1962. Žiháním se prodlužuje inkubační doba vzniku whiskeru, ale podle různých autorů se pozorovaný čas prodloužení pohybuje od měsíců po roky. Žihání také snižuje délku whiskerů v porovnání s nežihaným povrchem. Žihání mění morfologii vznikající intermetalické sloučeniny Cu_6Sn_5 , a to z nepravidelného tvaru na více uniformní dvojvrstvu intermetalických sloučenin Cu_6Sn_5 a Cu_3Sn . Vzhledem k tomu, že publikované výsledky jsou poměrně rozdílné, přijímají výrobci uvedení výše toto technologické omezení růstu whiskerů pouze s výsledky testů. [72]

3.3.3.4 Vhodná tloušťka cínové vrstvy

Tenká vrstva naneseného cínu (méně než $1\ \mu\text{m}$) nebo naopak tlustá vrstva (větší než $20\ \mu\text{m}$) snižuje výskyt cínových whiskerů. Na druhou stranu ale vrstva tenčí než $1\ \mu\text{m}$ nemusí již plnit ostatní funkce povrchové ochrany, jako například ochrana proti korozi. Na druhou stranu nanášení vrstvy tlustší než $20\ \mu\text{m}$ může doprovázet nechtěné spojování sousedních vývodů, a to zejména v aplikacích s velmi jemnou roztečí vývodů. [71]

Je-li toto kombinováno s použitím mezivrstvy Ni nebo Ag, měla by být tloušťka cínové vrstvy minimálně $2\ \mu\text{m}$. Části, které mají Ni mezivrstvu, by měli mít tloušťku Ni minimálně $0,5\ \mu\text{m}$, pro případ Ag mezivrstvy je minimální tloušťka Ag $2\ \mu\text{m}$. [72]

Konkrétní případ testování vlivu tloušťky cínové vrstvy je na Obr. 37. Autor Whitlaw testuje vliv tloušťky čistého cínu v rozmezí $2\ \mu\text{m}$ až $10\ \mu\text{m}$ naneseného na olin 194. Vyjádřená úroveň whiskerovitosti není autorem blíže specifikovaná, vzhledem k linearitě měřítka je ale relace jednotlivých tloušťek patrná.



Obr. 37: Vliv tloušťky čistého cínu v rozmezí $2\ \mu\text{m}$ až $10\ \mu\text{m}$ naneseného na olin 194.[70]

3.3.3.5 Namáhání v tlaku

Zejména v případě použití povrchové úpravy čistým cínem je důležité, aby takto ochráněné povrchy nebyly dále vystavené tlakovému napětí, protože to je obvykle uváděno jako jedna z primárních příčin vzniku cínových whiskerů. Tlakové napětí může být vyvolané ve vrstvě například v souvislosti s operací ohýbání vývodů, souvislost byla ověřena experimentálně. Na druhou stranu mechanické ohýbání je proces, který se při výrobě a osazování běžně používá. [71]

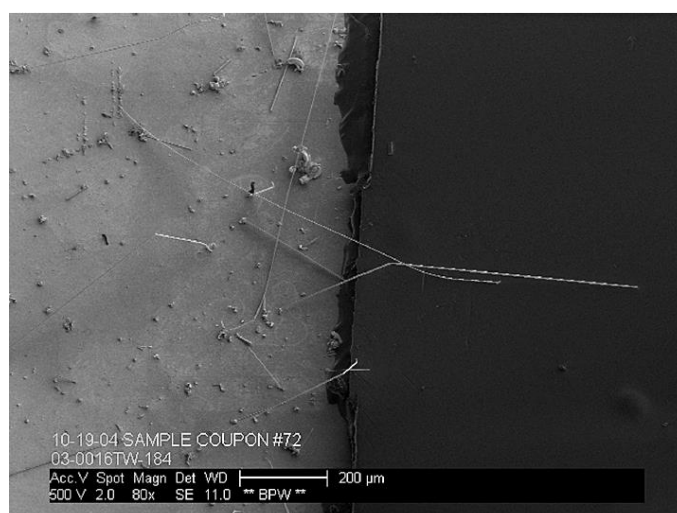
Tlakové napětí může být kromě vlastního mechanického ohnutí způsobeno například růstem intermetalických sloučenin, oxidací nebo tepelným cyklováním. [72]

3.3.3.6 Přidání olova

Ačkoli je použití pájek s obsahem olova v elektronice legislativně zakázaný, stále se uvádí, že přídavek olova do cínu jednoznačně působí proti vzniku cínových whiskerů. Existují aplikace, kde by použití SnPb pájky mohlo získat výjimku. Jedná se o aplikace, kde by možná porucha mohla mít fatální následky. Hlavní pro, coby omezení růstu whiskerů, je skutečnost, že sledování výskytu whiskerů se vědecká společnost zabývá více jak 50 let a po tuto dobu se pájka s obsahem Pb osvědčila jako téměř odolná růstu whiskerů.

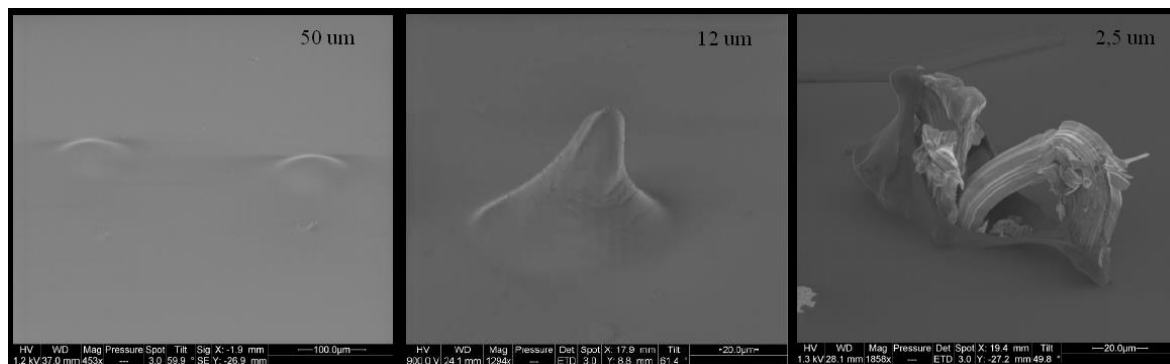
3.3.3.7 Konformní povlaky

V případech, kdy je z výrobního hlediska, nebo z hlediska aplikace nemožné použít technologický zákrok pro omezení růstu whiskerů, nabízí se možnost použít konformní povlak pro zmírnění projevu cínových whiskerů.



Obr. 38: Omezení růstu whiskerů konformním povlakem (silikon), vlevo nekrytá část, vpravo ochráněná část. Expozice 278 dní při pokojových podmínkách + 419 dní při 50 °C/50%. [73]

Užitím konformního povlaku se neodstraňuje kořenová příčina růstu whiskerů, pouze se zabrání whiskeru v jeho působení. Jedná se o povlaky, které se nanášejí na povrch povrchové úpravy nebo pájeného spoje. Účinnost těchto povlaků bývá velmi vysoká, viz Obr. 38, na kterém je část povrchu ochráněná konformním povlakem (na bázi silikonu) a část je bez ochrany. Expozice byla po dobu 278 dní při pokojových podmínkách a dalších 419 dní při teplotě 50 °C a relativní vlhkosti 50%. Rozdíl je patrný. [73]



Obr. 39: Vliv tloušťky konformního povlaku na účinnost ochrany.[74]

Na Obr. 39 je vliv tloušťky konformního povlaku na účinnost ochrany. Příklad je pro povlak Arathane 5750, cínová povrchová úprava vystavená prostředí kanceláře po dobu 11 let. [74]

Konformní povlak je nejčastěji na bázi akrylu, silikonu, parylenu, polyuretanu, uretanového akrylátu nebo arathanu. Účinnost jednotlivých typů byla testovaná za určitých podmínek, a to zejména společnostmi, které se specializují na letecký průmysl. Krátký popis testu a jejich výsledek je v Tab. 14.

Tab. 14: Přehled výsledku experimentů provedených různými společnostmi (specializovanými převážně na oblast letectví) pro různé konformní povlaky. Zeleně jsou označeny pozitivní výsledky. [74]

	Boeing	Schlumberger	Lockheed Martin	Národní fyzikální laboratoř	Raytheon	NASA
akryl	tloušťka 25 μm a 75 μm ; OK při laboratorních podmínkách; penetrace při 25 $^{\circ}\text{C}/95\% \text{RH}$	-	tloušťka 25 μm , 50 μm a 75 μm ; 5 let při 50 $^{\circ}\text{C}/50\% \text{RH}$, penetrace 25 μm povlaku	tloušťka 5 μm až 20 μm ; OK po 150 dnech při laboratorních podmínkách	-	-
silikon	tloušťka 25 μm a 75 μm ; OK při laboratorních podmínkách; penetrace při 25 $^{\circ}\text{C}/95\% \text{RH}$	neznámá tloušťka; 120 $^{\circ}\text{C}$ a teplotní cyklování; penetrace	-	tloušťka 14 μm až 588 μm ; OK po 150 dnech při laboratorních podmínkách	neznámá tloušťka a podmínky; penetrace	-
parylen C	tloušťka 10 μm ; OK při laboratorních podmínkách; penetrace při 25 $^{\circ}\text{C}/95\% \text{RH}$	-	tloušťka 12 μm ; OK po 5 let při 50 $^{\circ}\text{C}/50\% \text{RH}$	-	-	-
polyuretan	-	tloušťka 50 μm ; OK po 9 letech při laboratorních podmínkách	tloušťka 25 μm , 50 μm a 75 μm ; 5 let při 50 $^{\circ}\text{C}/50\% \text{RH}$, penetrace 25 μm povlaku	tloušťka 9 μm až 57 μm ; OK po 150 dnech při laboratorních podmínkách	-	-
uretanový akrylát	tloušťka 25 μm a 75 μm ; OK při laboratorních podmínkách; penetrace při 25 $^{\circ}\text{C}/95\% \text{RH}$	-	-	tloušťka 13 μm až 79 μm ; OK po 150 dnech při laboratorních podmínkách	-	-
arathan 5750						tloušťka 50 μm ; OK po 11 letech při laboratorních podmínkách

Skutečná hustota výskytu cínových whiskerů z neochráněné lesklé cínové povrchové úpravy tloušťky 6 μm konformním povlakem je v Tab. 15. Testovaly se 2 základní materiály, měď C110 a slitina 42, testované kupony byly ohnuté pod úhlem 45 $^{\circ}$. Kupony byly

skladované při teplotě 50 °C a relativní vlhkosti 50 % po dobu několik let a průběžně se sledoval výskyt whiskerů. Polovina plochy kuponu byla ochráněná povlakem akrylovým a polyuretanovým v tloušťkách 25 μm až 75 μm a parylenovým tloušťky 13 μm. Povlaky se ukázaly jako účinné, protože na neohnutých částech nebyl v žádném případě pozorovaný porušený povlak cínovým whiskerem. V případě ohnutých částí byly pozorované výčnělky whiskeru z povlaku pouze u nejtenčích vrstev pro oba základní materiály. [75]

Tab. 15: Průměrná pozorovaná hustota cínových whiskerů na površích různých materiálu za podmínek 50 °C, 50% RH. [75]

vzorek	hustota whiskerů (počet/mm ²)					
	2004	2005	2006	2007	2008	2009
měď C110	0	2	5	13	19	26
slitina 42	0	4	11	21	33	47
měď C110 (ohyb, tah)	0	3	9	20	29	42
slitina 42 (ohyb, tah)	4	38	71	131	212	291
měď C110 (ohyb, tlak)	0	2	7	16	22	31
slitina 42 (ohyb, tlak)	3	18	41	74	94	130

Z hlediska mechanické odolnosti povlaku vůči rostoucímu whiskeru je důležitý parametr síla, která je potřeba k ohnutí cínového whiskeru rostoucího pod povlakem (síla nutná k protržení povlaku pak musí být vyšší). Síla je vyjádřena jako

$$F_B = \frac{\pi^2 \cdot E \cdot I}{(K \cdot L)^2} \approx \left(\frac{\pi^3 \cdot E}{32} \right) \cdot \left(\frac{d^4}{L^2} \right) \quad (3.3.7.1)$$

kde

E Youngův modul materiálu whiskeru,

I moment setrvačnosti (pro kruhový průřez $I = \pi \cdot d^4 / 64$,

L délka whiskeru,

d průměr whiskeru,

K faktor zohledňující uchycení konce (jsou-li oba konce whiskeru uchycené $K=0,5$, je-li uchycený jen jeden konec, pak $K=0,7$). [74]

Dalším důležitým parametrem je odolnost vůči odtržení povlaku vlivem růstu whiskeru a vzniku takzvaného efektu „stan“. Síla je vyjádřena jako

$$F_p = \Phi \cdot C \quad (3.3.7.2)$$

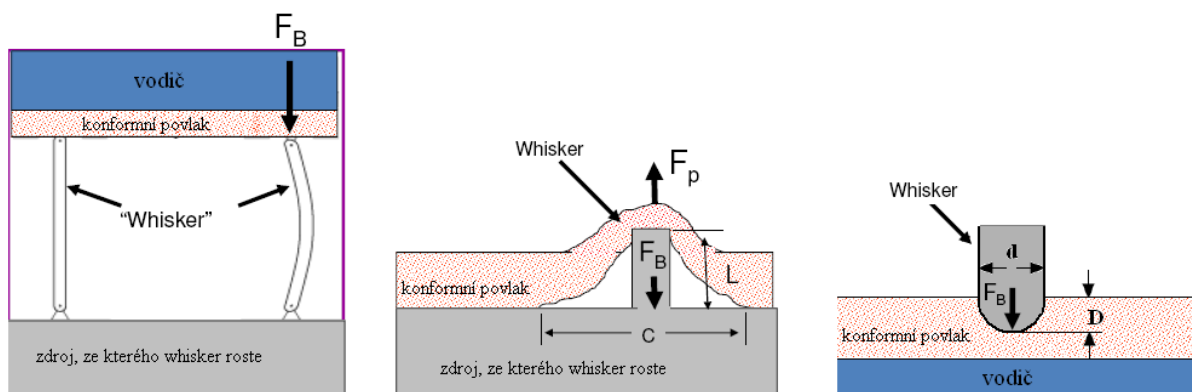
Φ odolnost proti odtržení, vyjadřuje úroveň adheze povlaku na cínu,

C průměr odtržené oblasti povlaku od povrchu.[74]

Hloubku vniku whiskeru do povlaku, proti kterému roste, lze vyjádřit:

$$D = \left(\frac{1-\chi^2}{E_P}\right) \cdot \left(\frac{F_B}{d}\right) \approx \left(\frac{\pi^3}{32}\right) \cdot (1-\chi^2) \cdot \left(\frac{E_W}{E_P}\right) \cdot \left(\frac{d^3}{L^2}\right) \quad (3.3.7.3)$$

- D hloubka vniku do konformního povlaku,
 χ Poissonova konstanta,
 E_P Youngův modul povrchové úpravy,
 E_W Youngův modul whiskeru,
d průměr whiskeru,
L délka whiskeru,
 F_B síla potřebná k vyboulení whiskeru. [74]



Obr. 40: Význam jednotlivých parametrů pro definici odolnosti konformního povlaku vůči růstu whiskeru.[74]

I přes pozitivní výsledky používání konformních povlaků představují určitou neznámou vzhledem k dlouhodobé spolehlivosti, protože jejich použití je poměrně nová záležitost a jejich vlastnosti silně závisí na použitém materiálu. Jejich používání může být v kolizi s ostatními materiály na desce plošných spojů. Byly sledované případy, kdy kvůli použití konformního povlaku docházelo k praskání pouzder integrovaných spojů a skleněných pouzder diod. [71]

Mezi potenciální negativní souvislosti může patřit problém spojený s mechanickým porušením povlaku (například při jeho lokálním nadzvednutí a protržení rostoucím whiskerem). Vzniklá štěrbina může způsobit prostor pro kondenzaci vzdušné vlhkosti. Kondenzovaná voda může poté následně způsobit galvanickou korozi. [71]

Pro určité části není použití konformního povlaku účinné, protože nelze úplně pokrýt celý povrch (po aplikaci konformního povlaku zůstávají části ploch nedostatečně pokryté nebo úplně nepokryté). Jedná se například o pouzdra s poduškovými vývody (BGA), pouzdra s velmi jemnými vývody (micro fine pitch) nebo konektory. Problematické může být i

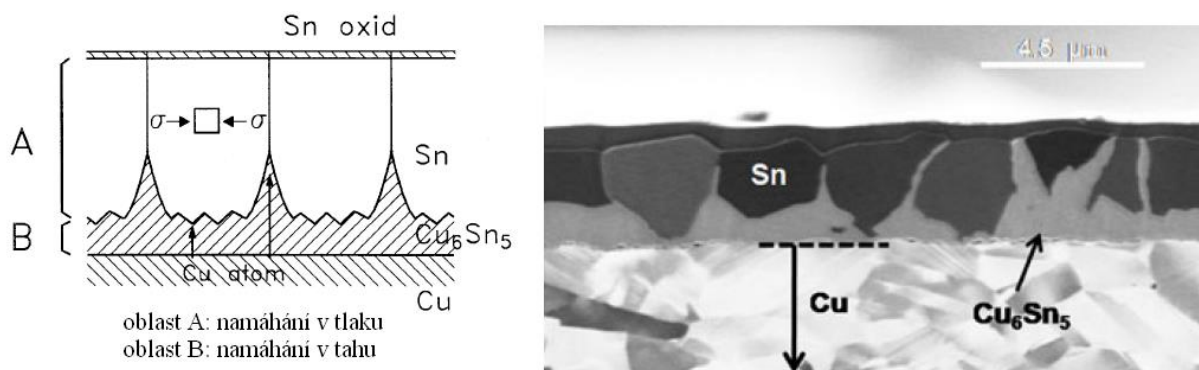
samotné nanesení konformního povlaku. V případě sprejového nanesení mohou větší části zastíňovat určité plochy, na druhou stranu i nanesení ponořením může nekompletně pokrýt určité povrchy. Z hlediska spolehlivosti je potřeba, aby koeficient teplotní roztažnosti konformního povlaku a pokrývaných částí byl co nejbližší (zejména dochází-li k častému teplotnímu cyklování). V neposlední řadě použití konformního povlaku snižuje možnosti oprav osazené desky plošných spojů. [71]

3.3.4 Teorie růstu whiskerů

Mechanismus růstu whiskerů doposud není znám, existují čtyři hlavní teorie, které vysvětlují vznik a vývoj whiskerů. Jedná se o teorii intermetalických slitin, teorii dislokací, teorii dynamické rekrytalizace a teorii The End Game. Právě poslední z nich The End Game se jeví jako nejkompexnější.

3.3.4.1 Teorie intermetalických slitin

Tato teorie je založena na vzniku mechanického napětí v cínové vrstvě vlivem rostoucí intermetalické vrstvy na rozhraní se základním materiálem. Mezi zastánce této teorie patří firmy Philips, Infineon a ST Microelectronics. Růst intermetalické vrstvy probíhá jednak při zvýšené teplotě (ohřev je způsobený vlastním provozem zařízení), ale v menší míře i za pokojové teploty. Mezi základním materiálem (Cu) a nanesenou vrstvou (Sn) dochází na rozhraní k vzájemné difuzi atomů jednotlivých kovů a vzniká intermetalická vrstva Cu_6Sn_5 . Převažuje difuze atomů mědi do cínu nad difuzí atomů cínu do mědi. Rozdíl v molárních objemech cínu ($16 \text{ cm}^3/\text{mol}$) a Cu_6Sn_5 ($118 \text{ cm}^3/\text{mol}$) je značný a způsobuje vznik tlakového napětí v cínové vrstvě. Efekt je umocněný tím, že rychlost difuze je vyšší mezi hranicí zrn, intermetalická sloučenina tak vzniká v těchto místech a obkličuje zrno, viz Obr. 41. [77]



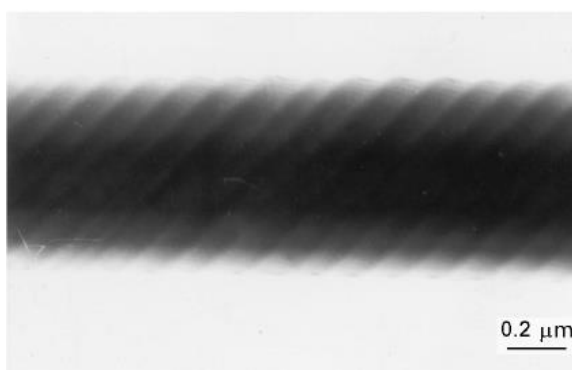
Obr. 41: Zobrazení růstu intermetalické sloučeniny Cu_6Sn_5 mezi hranicemi zrn a porovnání se skutečným případem. Vymezení oblastí namáhaných na tah a tlak. [76][77]

Tlakové poměry v cínové vrstvě se poté po několika dnech mění, a to z tahu na tlak, který dosahuje 11 MPa. Cínové whiskery poté rostou ze zrn, jejichž orientace je rozdílná od orientace převážného počtu zrn. [77]

3.3.4.2 *Teorie dislokací*

V krystalové mřížce kovů se objevují poruchy (nedokonalosti). Mezi určité poruchy patří i poruchy čárové, tj. porušení symetrie krystalové struktury podél určité čáry, takováto porucha se nazývá dislokace. Rozlišujeme dislokaci hranovou a šroubovou.

Autor Frank v roce 1953 označuje jako příčinu vzniku a růstu whiskerů šroubovou dislokaci.[63] Vysvětlení přináší tak, že pomocí šroubové dislokace dochází při každém otočení rotující hrany dislokace k uložení poloroviny atomů na povrch materiálu. Má-li šroubová dislokace velký Burgersův vektor (vektor charakterizující spolu se směrem dislokační čáry deformaci krystalové mřížky kolem dislokace), může vzniknout dutý whisker. Právě takový whisker byl pozorovaný z nitridu hliníku, viz Obr. 42, tmavý střed značí dutinu. [78]

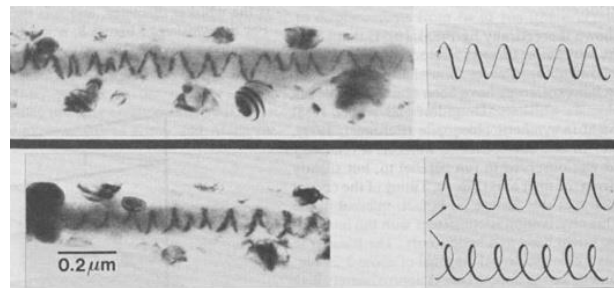


Obr. 42: Demonstrace růstu AlN whiskeru pomocí šroubové dislokace. [78]

Jako další možný mechanismus růstu whiskerů byl identifikovaný speciální případ šroubové dislokace, a to dislokace spirálová (S. Amelinckx, 1957). Tato teorie je založena na skutečnosti, že každý whisker obsahuje nejméně jednu dislokaci, která má šroubovou složku orientovanou rovnoběžně s osou whiskeru. Jev je pravděpodobně způsobený stoupáním původních hranových dislokací, které mají šroubovitě složky. Každá uskutečněná otočka spirály, která dosáhne k povrchu, může přidat na povrch vrstvu materiálu, která odpovídá velikosti Burgersova vektoru. Příklady whiskeru se spirálovou dislokací jsou na Obr. 43, jedná se o materiál chalkotrichit. [79]

Teorie dislokací coby možné vysvětlení růstu cínových whiskerů byly v roce 1957 zpochybněny G. S. Bakerem a v roce 1958 Smithem a Rundlem. Většina současných vědců,

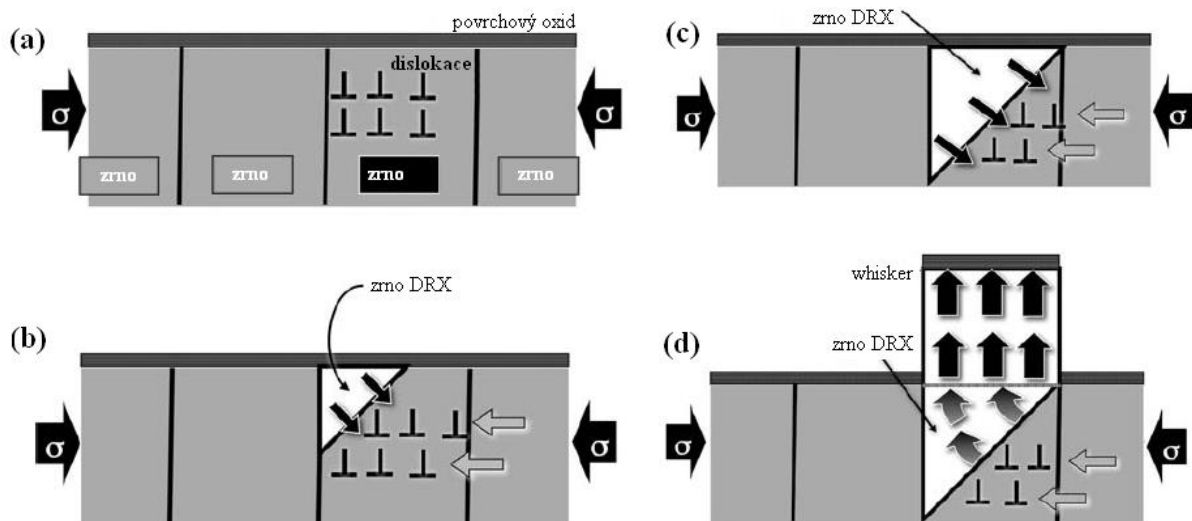
kteří se problematice cínových whiskerů věnují, nepodporuje myšlenku, že růst cínových whiskerů je spjat s dislokačním mechanismem. [63]



Obr. 43: Příklad whiskeru se spirálovou dislokací (materiál chalkotrichit). [79]

3.3.4.3 Teorie dynamické rekrytalizace

Při statické rekrytalizaci vznikají krystalová zrna při současném zániku zrn předcházejících, což vede ke snížení deformační energie uvnitř materiálu. Oproti tomu při dynamické rekrytalizaci je snížení deformační energie uvnitř materiálu doprovázeno současně působením přídavné deformace. Je-li rychlost deformace pomalá, roste pravděpodobnost, že procesy deformace a rekrytalizace se překrývají, a to dovoluje vznik dynamické rekrytalizace. Při procesu deformace roste deformační energie, zatímco při procesu rekrytalizace klesá. Faktory, které ovlivňují dynamickou rekrytalizaci, jsou kromě rychlosti tlakové deformace materiálu také teplota.[80]



Obr. 44: Vysvětlení růstu whiskeru vlivem dynamické rekrytalizace. A) deformace generuje dislokace a další defekty, které se hromadí na existujících hranicích zrn. B) deformační energie se stává dostatečnou na to, aby vzniklo zrno DRX, které roste do oblastí s akumulovanými defekty. C) DRX zrno vyrostlo do velikosti srovnatelné s velikostí původního zrna. D) Již nedochází k dalšímu růstu DRX zrna do deformovaného materiálu, ale dochází k tomu, že zrno vyrůstá z povrchu a vzniká tak whisker. [80]

Iniciační prvek ke vzniku dynamické rekrytalizace je tlaková deformace doprovázená zvýšením počtu krystalových poruch, které se hromadí především na hranicích zrn, čímž vzniká v materiálu tlakové napětí. To vytváří impulz k zahájení rekrytalizace dříve, než při statické rekrytalizaci. Při dosažení určitého limitu deformační energie se začínají vytvářet zárodky nových zrn (tím dochází ke zjemnění struktury). Nová zrna rostou vlivem působení síly, která je generovaná vlivem zániku nahromaděných dislokací, což snižuje deformační energii v materiálu. Rostoucí zrna, stejně jako ta původní, se stávají náchylné ke vzrůstu hustoty poruch na hranicích jejich zrn vlivem působení mechanického napětí. Dislokace v těchto nově vzniklých hranicích zrn způsobují růst nových zrn. Toto se opakuje až do doby, kdy se všechna nahromaděná deformační energie uvolní. [80]

Růst cínového whiskeru vlivem dynamické rekrytalizace probíhá ve čtyřech fázích, přičemž musejí existovat mechanismy deformační, který zahájí dynamickou rekrytalizaci, a transportní, který způsobuje růst whiskeru:

1. Vlivem tlakového napětí vznikají dislokace na hranicích existujících zrn.
2. Rostoucí energie překonává hranici potřebnou pro zahájení růstu nových zrn. Orientace nově vzniklého zrna (a tím i následného whiskeru) nemusí souhlasit s orientací okolních zrn.
3. Nově vzniklé zrno roste do deformovaného materiálu. Jeho velikost je omezená velikostí původního zrna. Jakmile nové zrno dosáhne určité velikosti, nedochází již k růstu směrem do materiálu.
4. Deformace vlivem tlakového napětí pokračuje a s ní i procesy ke snížení deformační energie. Nedochází ale již k růstu na úkor původního zrna, ale směrem ven z povrchu. Tím začíná whisker růst.[80]

Tato teorie je v souladu se zjištěním, že tlustší cínové vrstvy jsou méně náchylné na růst whiskerů, protože tlustší vrstva obsahuje více zrn, která jsou schopná absorbovat vzniklé napětí, což snižuje akcelerační faktor dynamické rekrytalizace. Současně také inkubační doba whiskeru, čili čas potřebný k nahromadění deformační energie potřebné k zahájení procesu dynamické rekrytalizace, je závislá na velikosti zrn (čím větší zrna jsou, tím delší je inkubační doba). [80]

Platnost této teorie není závislá na přítomnosti oxidové vrstvy na povrchu cínové vrstvy. [80]

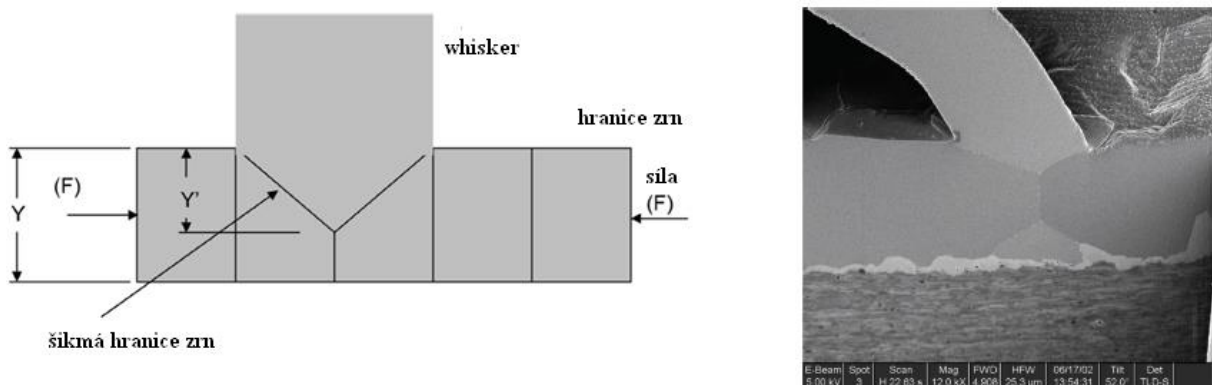
3.3.4.4 Teorie The End Game

Tato teorie vychází ze dvou předpokladů:

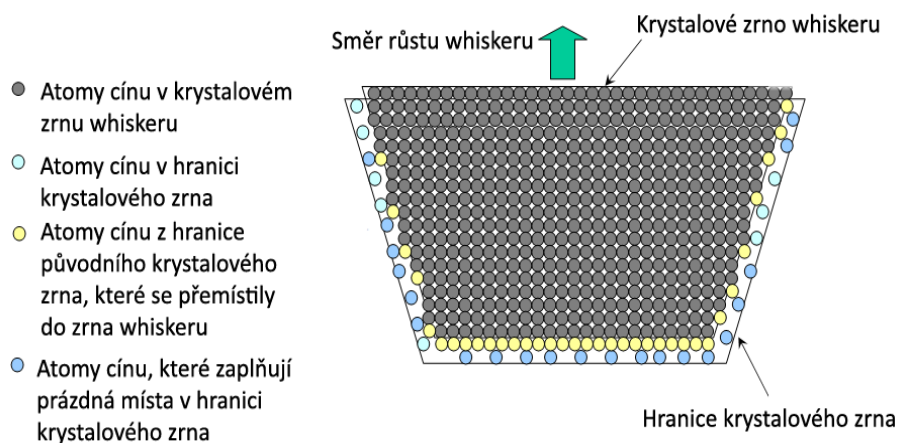
1. Atomy hranice zrna, ze kterého whisker vyrůstá, mají nižší energetickou hladinu (nižší úroveň tlakového namáhání) než okolní atomy.
2. Musí existovat prostor pro atomy cínu k pohybu do hranice zrna, ze kterého whisker vyrůstá.

I pro tuto teorii platí, že hnací síla pro růst whiskeru je tlakové napětí v cínové vrstvě.

Mechanismus růstu je schematicky znázorněný na Obr. 45 a Obr. 46. Síla (F) působící na šikmou část hranice zrna se rozkládá na svoji horizontální a vertikální složku, každá z těchto složek je vlivem úhlu hranice zrn v patě whiskeru nenulová. Tím dochází ke klouzání zrn po jejich hranici. Toto klouzání následně způsobuje růst zrna, ze kterého whisker vyrůstá, protože se dostávají atomy cínu, které jsou přítomné na hranici zrn. Tento růst je jedinečný v tom, že dochází pouze k růstu ve vertikálním směru, což má za následek růst whiskeru. Pohyb cínových atomů z hranice zrn do cínové krystalové mřížky zrna, ze které whisker vyrůstá, vede ke vzniku vyprázdněné oblasti na hranici zrn, která může přijmout další atomy cínu. Nastává tak difuze cínových atomů do oblasti hranice s nižším mechanickým napětím (vlivem šikmého úhlu). Tato difuze po hranici zrn způsobuje pohyb atomů cínu z oblasti hranice zrn s vyšším mechanickým napětím. Tento proces se opakuje a atomy cínu se tak dostávají do základny whiskeru, čímž dochází k jeho růstu. Každý takto zopakovaný krok přidává vrstvu atomů cínu do zrna, ze kterého whisker vyrůstá. Proces pokračuje až to té doby, dokud není relaxované tlakové napětí, nebo dokud se hranice zrn vzájemně nespojí. [81]



Obr. 45: Hranice zrn v patě cínového whiskeru. Klíčová je šikmá hranice zrn, díky ní snáze difundují atomy cínu. Pohyb hranic zrn způsobuje vertikální růst whiskeru. [81]



Obr. 46: Teorie The End Game Klouzání hranic krystalového zrna o jednu vzdálenost atomů na obou stranách. [81]

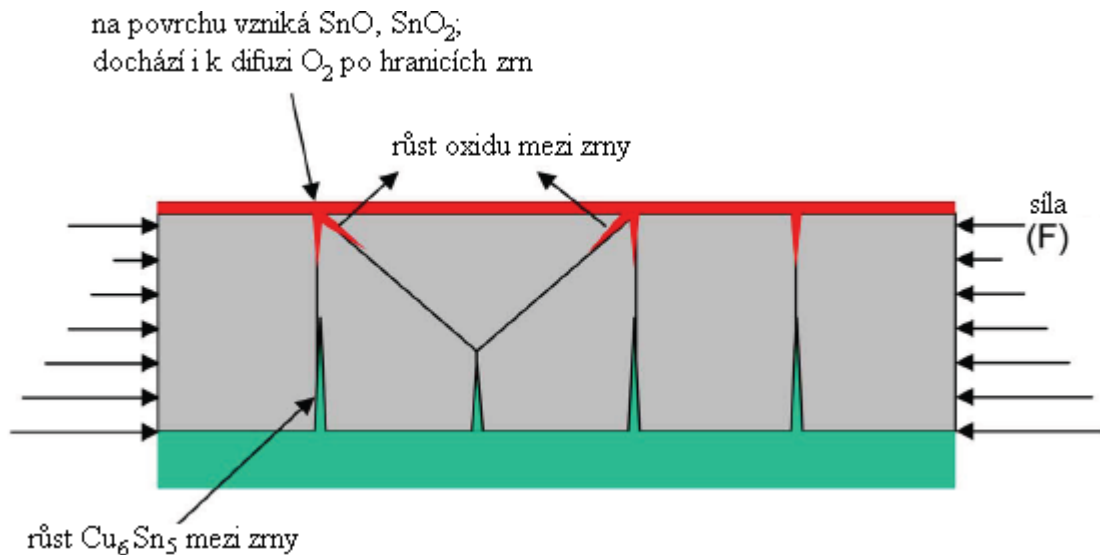
Platnost teorie The End Game má dva následující předpoklady:

1. Atomy, které se nacházejí v hranici základny krystalového zrna whiskeru, jsou v průměru na nižších energetických úrovních než atomy z okolních oblastí (viz Obr. 46).
2. V hranici základny krystalového zrna whiskeru musí být volná místa, do kterých se mohou atomy z okolních oblastí pohybovat.

Celý mechanismus růstu whiskerů založený na této teorii by se tedy dal ve zkratce popsat následovně. Důsledkem tlakové síly, působící na cínovou vrstvu, je způsobeno klouzání krystalových zrn podél jejich hranic, což vytvoří v krystalové mřížce zrna whiskeru volná místa, která jsou zaplněna atomy cínu z hranic předchozího krystalového zrna. Protože se jedná o šikmou hranici krystalového zrna, dochází následně (díky napěťovému gradientu) k pohybu atomů cínu z okolních oblastí do této hranice krystalového zrna. Tento popis růstu whiskerů by vysvětloval zahnutý tvar cínového whiskeru. Pokud hranice krystalového zrna nejsou nikde ukotveny, může klouzání hranic probíhat na obou stranách krystalového zrna a atomy cínu se tak mohou střídavě přidávat do krystalového zrna whiskeru po obou stranách jak je zobrazeno na Obr. 46. Růst whiskeru tak může probíhat kolmo vzhůru. Předchozí popis by vysvětloval rovný tvar cínového whiskeru. [81]

Zjednodušená struktura z Obr. 45 se od skutečné mírně odlišuje. Do hry vstupuje ještě vliv intermetalické sloučeniny, která vzniká na rozhraní pájky (cín) a pájeného povrchu (měď) a která rychleji roste na hranicích zrn, viz Obr. 47. Vlivem růstu IMC (která způsobuje vznik tlakového napětí) do různé výšky je poté tlaková síla různá v různé výšce vrstvy pájky. Potom také energetický stav (úroveň tlakové síly) vertikální hranice zrn je nižší blízko povrchu

cínové vrstvy než u její základny. Pokud atomy cínu mají prostor k pohybu (vakance), poté by se primárně pohybovaly směrem k povrchu cínové vrstvy. Na povrchu se ale běžně vytváří oxidová vrstva (SnO nebo SnO_2), která eliminuje povrchové vakance, a navíc dochází k difuzi O_2 po hranicích zrn, ve kterých vytváří SnO nebo SnO_2 . Oxidová vrstva se tak stává dalším zdrojem tlakového namáhání cínové vrstvy, přičemž její velikost je výrazně menší v porovnání s namáháním vlivem růstu intermetalických sloučenin.[81]



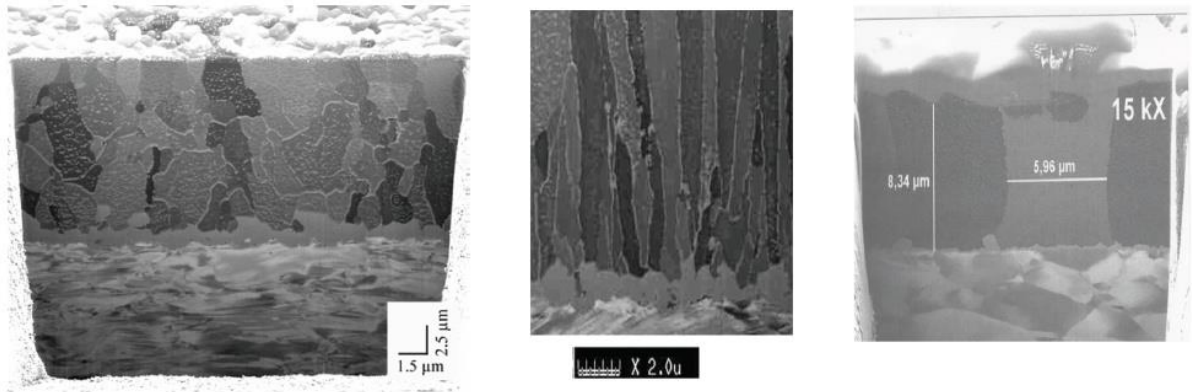
Obr. 47: Vliv intermetalické vrstvy a povrchového oxidu na teorii The End Game. [81]

Přínos oxidové vrstvy je i ve skutečnosti, že vlivem šikmé hranice zrna, ze kterého whisker vyrůstá, existuje nenulová vertikální složka napětí vzniklého vlivem difuze O_2 , a vlivem určité nesymetrie i složka ve směru z. Ta se podílí na prasknutí oxidu u hranice zrna. Prasklý oxid není tedy příčina růstu whiskeru, ale jeho následek. Vzhledem k rozdílnému molárnímu objemu SnO ($21,0 \text{ g/cm}^3$) a SnO_2 ($21,8 \text{ g/cm}^3$) [82] právě SnO_2 způsobuje vyšší tlakové napětí v cínové vrstvě, lze tak vysvětlit, proč vyšší vlhkost zvyšuje výskyt whiskerů. [81]

Teorie The End Game není vysvětlená pomocí dislokačního mechanismu, a proto není růst whiskeru závislý na krystalové orientaci zrn. Lze i vysvětlit přínos tlustší vrstvy v prevenci růstu cínových whiskerů, protože tlustší vrstva má v řezu větší plochu, je působící mechanické napětí menší (síla dělená plochou) a tím pádem je menší i výskyt whiskerů.

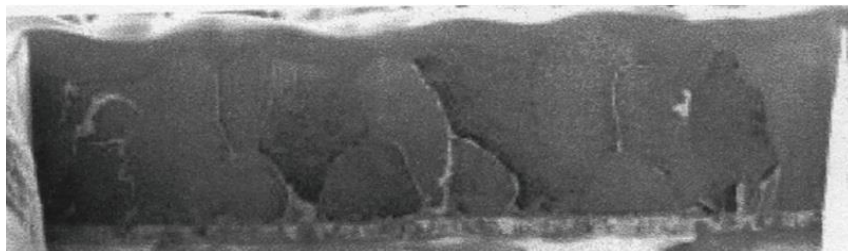
Pomocí teorie The End Game lze objasnit i pozitivní vliv obsahu olova v cínové vrstvě na omezení růstu whiskerů. Obecně se přínos přítomnosti olova vysvětluje tím, že ve struktuře vzniká měkká fáze, která působí jako tlumič na vznikající tlakové napětí a zrna cínu tak nejsou namáhána. V souvislosti s touto teorií lze přínos olova vysvětlovat tím, že struktura

SnPb pájky obsahuje velké množství zrn, která mají šikmé hranice zrn. Tím se působící napětí neprojevuje lokálně, ale zdvihá celou povrchovou vrstvu. Porovnání struktury (zejména hranice zrn) SnPb pájky, lesklého a matného cínu je na Obr. 48. Rozdíl ve struktuře zrn je zřejmý, lesklý a matný cín má oproti pájce SnPb výrazně vertikální strukturu zrn.



Obr. 48: Porovnání struktury (zejména tvaru zrn) SnPb pájky (vlevo), lesklého cínu (uprostřed) a matného cínu (vpravo). [81]

Pakliže přijmeme jako platnou teorii The End Game, lze odvodit, jak zabránit vzniku cínových whiskerů. Jedná se o postupy, které minimalizují vzniklé mechanické napětí (např. použití mezivrstvy niklu nebo provedení žíhání) zejména vznikem intermetalické vrstvy. Jako obecné řešení lze uvážit vytvoření vhodné struktury zrn, která nedovolí vznik whiskeru, a to struktury zrn podobné SnPb pájce. Ideálně horizontální strukturu zrn s velkými zrny, taková struktura by dovolovala difuzi pro uvolnění mechanického napětí, ale whiskery by nevznikaly.



Obr. 49: Struktura zrn cínu, která není vertikální. Podle patentu US 6 860 981. [81]

Metoda, jak vytvořit cínovou strukturu, která nebude mít vertikální strukturu, viz Obr. 49, je součástí US patentu č. 6860981 z roku 2005 autora R. Schetty.[83]

4 Experimentální část

4.1 Degradace růstem cínových whiskerů

4.1.1 Cíl experimentu

Cílem experimentu bylo identifikovat růst cínových whiskerů z bezolovnatých pájek Sn-3,8Ag-0,7Cu; Sn-1Cu a Sn-4Ag. Pro porovnání byla do zkoumání zařazená i olovnatá pájka Sn-37Pb. Cílem bylo i ověřit, jak výskyt whiskerů ovlivňuje mechanická deformace nanesené soustavy.

4.1.2 Popis a realizace experimentu

Pro experiment byly zvolené bezolovnaté pájky Sn-3,8Ag-0,7Cu; Sn-1Cu a Sn-4Ag a olovnatá pájka Sn-37Pb.

Pájky byly nanesené na měděné kupony o tloušťce 1 mm a rozměrech 40 mm x 20 mm, jednalo se o měď s označením CW024A. Její složení je velmi podobné složení měděných materiálů C19400 a C18040, které jsou běžně používány pro spotřební elektroniku (např. vývody integrovaných obvodů), zastoupení mědi a vybraných příměsí je v Tab. 15.

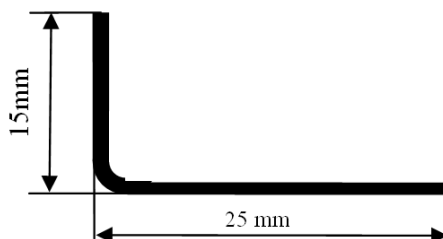
Tab. 16: Chemické složení mědi použité pro praktickou část (CW024A).[84][85][86]

označení	chemické složení (hm. %)					
	Cu	P	Fe	Zn	Sn	Cr
C19400 (CuFe2P)	min 97	0,03	2,3	0,12	-	-
C18040	min 99,35	-	-	-	0,2-0,3	0,25-0,35
CW024A	min 99,90	0,015-0,04	-	-	-	-

Bylo použité tavidlo Epsilon E5 (dodané firmou Sluvis), což je tavidlo na bázi neesenciálních aminokyselin s použitím organické aktivační složky v roztoku izopropylalkoholu. Neobsahuje žádné chloridové ani jiné halogenidové ionty. Používá se pro měkké pájení obvyklými bezolovnatými i olovnatými pájkami. Je vhodné pro strojní pájení vlnou. Složky jsou voleny tak, aby jejich teploty varu a termického rozkladu pokrývaly rozsah teplot používaných pro olovnaté i bezolovnaté pájky. Nanáší se pomocí kartáče, štětce, porézního válečku nebo nástřiku. Teplotní charakteristika: nanášení do 55 °C, sušení do 160 °C, pájení do 350 °C.

Nanesení pájek bylo provedené ponořením kuponu do roztavené pájky o teplotě (250±1) °C po dobu (4,0±0,5) s a jeho následném vyjmutí. Chladnutí nebylo řízené. Proces

nanášení a tuhnutí pájky probíhal na vzduchu. Tloušťka nanesené pájky se pohybovala v rozmezí 9 μm až 15 μm .



Obr. 50: Finální tvar kuponů před vystavením podmínkám zkoušky. [87]

Kupony byly po nanesení cíleně deformované do podoby na Obr. 50. Pro testování růstu whiskerů existuje podle doporučení asociace JEDEC set 3 testovacích cyklů, viz Tab. 17. Z těchto tří podmínek byla vybrána jedna, a to ta, u které se předpokládal největší výskyt cínových whiskerů (vzhledem k souvislosti mezi zvýšenou vlhkostí a růstem whiskerů diskutovaným v teoretické části práce). Konkrétně se jednalo o podmínky: teplota $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ a relativní vlhkost $(87 + 3 / - 2)\%$. Celý soubor vzorků byl těmito podmínkám vystaven po dobu 3000 hodin.

Tab. 17: Doporučené testovací podmínky na růst whiskerů podle standardu JESD22A121. [88]

klimatické prostředí	testovací podmínky	inspekční intervaly	minimální doba expozice
tepelné cykly	min. -55°C až -40°C $(+0/-10)^\circ\text{C}$ max. $+85^\circ\text{C}$ $(+10/-0)^\circ\text{C}$ ~3 cykly za hodinu	500 cyklů	1000 cyklů
běžná teplota a vlhkost	teplota $30 \pm 2^\circ\text{C}$ relativní vlhkost $60 \pm 3\%$	1000 hodin	3000 hodin
vysoká teplota a vlhkost	teplota $60 \pm 5^\circ\text{C}$ relativní vlhkost $87 + 3 / - 2\%$	1000 hodin	3000 hodin

Realizace experimentu a jeho vyhodnocení probíhalo na Katedře elektrotechnologie Elektrotechnické fakulty ČVUT. K vytvoření a udržení požadovaných klimatických podmínek během celého období byla k dispozici klimatická komora. Pro optické vyhodnocení vzorků sloužil optický mikroskop Olympus SZX8 se dvěma objektivy DF PLAPO 1x se zvětšením 0,8 až 5,6x a DF PL 2x se zvětšením 1,6 až 11,2x. Osvětlení zkoumaných vzorků bylo zajištěno zdrojem studeného světla Olympus KL1500LCD a prstencovým osvětlením VisiLED s bílými LED, které bylo možno nasunout a upevnit na objektiv a volit různé sklony osvětlení vzorků.

Jako záznamové obrazové zařízení byl k dispozici fotografický přístroj Olympus E-330 s rozlišením 7,5 milionů pixelů a Live MOS senzorem, který byl propojený se stolním počítačem.

Pro zjištění, zda je či není sledovaný objekt whisker, byl použitý rastrovací elektronový mikroskop XL30 ESEM od firmy Philips ve vlastnictví kooperujícího pracoviště Katedry mechaniky Stavební fakulty ČVUT. Jednou z jeho funkcí je analýza EDAX - čili analýza, která určí spektrum chemických prvků, které pozorovaný objekt obsahuje. Díky ní bylo možné rozlišit, co je opravdový cínový whisker a co např. nečistota na povrchu.

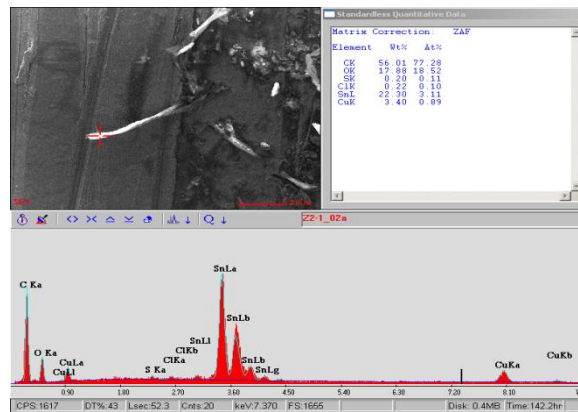


Obr. 51: Pracoviště s elektronovým mikroskopem XL30 ESEM Philips. [89]

4.1.3 Vyhodnocení

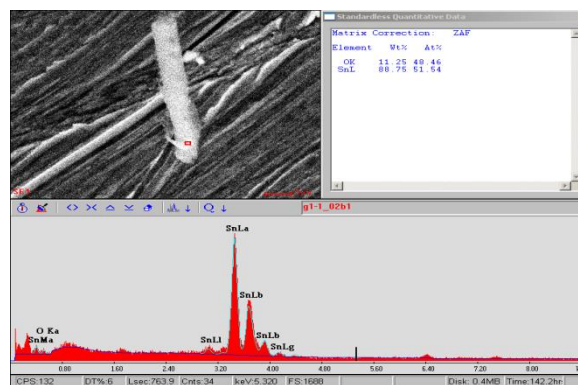
Vzorky byly bezprostředně zkoumané po každých 1000 hodinách expozice v testovacích podmínkách. Ke sledování povrchu se primárně použil optický mikroskop. Jakmile byla nalezena na povrchu struktura, která svým charakterem odpovídala cínovému whiskeru, místo bylo označené pro jeho následnou lepší identifikaci a byla provedena obrazová dokumentace, včetně zjištění rozměrů. Ty byly určeny z pořízené fotografie. Na závěr sledovaného období byly vzorky předány na analýzu elektronovým mikroskopem s možností určit prvkovou analýzu a potvrdit nebo vyloučit pravost whiskeru.

Na Obr. 52 je příklad struktury, která se opticky jeví jako možný cínový whisker. Nicméně její následná prvková analýza ukazuje, že struktura obsahuje přes 50 % uhlíku, jedná se tedy o útvar organického původu, například zbytku od tavidla.



Obr. 52: Obrázek pořízený elektronovým mikroskopem včetně provedené analýzy EDX struktury, která není cínový whisker.[89]

Na Obr. 53 je naopak obrázek struktury, která je i podle analýzy EDAX skutečný cínový whisker.



Obr. 53: Obrázek pořízený elektronovým mikroskopem včetně provedené analýzy EDX cínového whiskeru.[89]

4.1.3.1 Vyhodnocení povrchové úpravy Sn-3,8Ag-0,7Cu

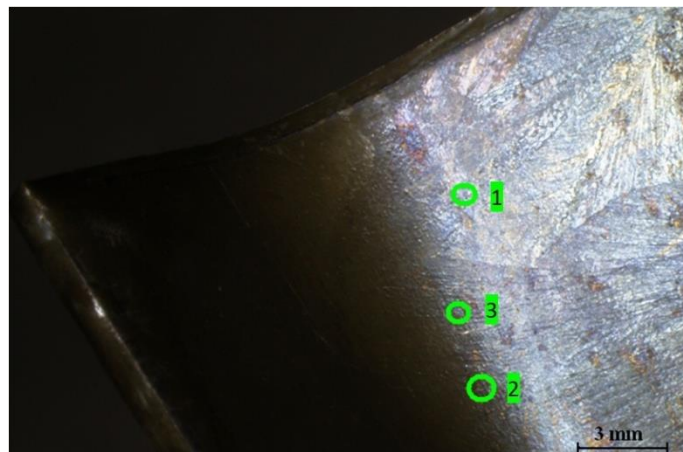
Tato pájka byla v porovnání s ostatními vzhledem k degradaci růstem cínových whiskerů nejhorsí. Na jejím povrchu byly objeveny 3 whiskery, jejichž délka v jednotlivých časových úsecích je uvedena v Tab. 18.

Tab. 18: Délka cínových whiskerů rostoucích z povrchu pájky Sn-3,8Ag-0,7Cu. [87]

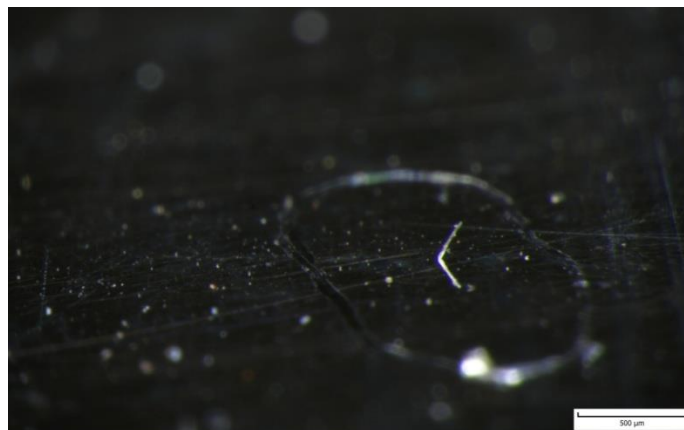
čas expozice (h)	délka whiskeru (μm)		
	whisker 1	whisker 2	whisker 3
1000	211	0	203
2000	449	70	334
3000	-	96	393

Délka whiskerů byla různá, s postupujícím časem rostla. Nejdelší whisker byl ale nalezený po 2000 h expozice, a to délky 449 μm . Bohužel při poslední vizuální kontrole se ho již nepodařilo na svém místě nalézt, nejspíše došlo k jeho uvolnění při manipulaci se vzorkem.

Velmi zajímavá je skutečnost, že všechny 3 pozorované whiskery byly objeveny na vnitřním ohybu kuponu, viz Obr. 54. Navíc pokud srovnáme velikost whiskerů po expozici 2000 h, zjišťujeme, že nejdelší z nich byl nejbližší místa s nejnižším poloměrem ohybu, čili v místě, které je nejvíce namáhané na tlak. Naopak nejkratší whisker byl od tohoto místa nejdále. Mechanické tlakové namáhání vyvolané vnější silou ovlivňuje růst cínových whiskerů. Toto je v souladu s teorií The End Game, která vysvětluje růst whiskerů pomocí vzniku tlakového namáhání uvnitř cínové vrstvy. Je-li navíc aplikované vnější tlakové napětí, růst whiskerů je tím akcelerován.



Obr. 54: Pozice identifikovaných whiskerů rostoucích z povrchu pájky Sn-3,8Ag-0,7Cu. [87]



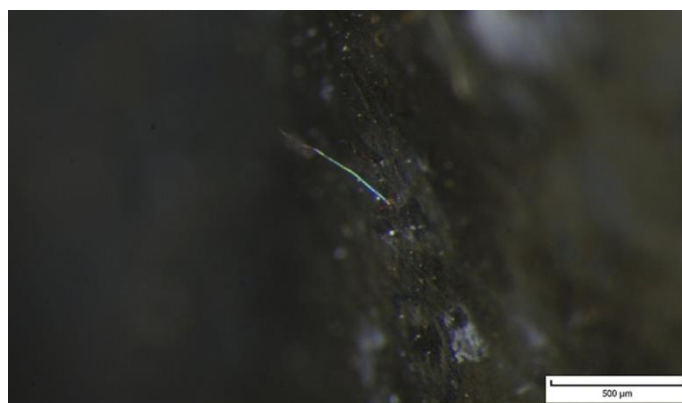
Obr. 55: Cínový whisker vyrůstající z povrchu pájky SAC.

4.1.3.2 Vyhodnocení povrchové úpravy Sn-1Cu

Whiskery byly nalezené i v případě povrchové úpravy tvořené pájkou Sn-1Cu. Celkem byly nalezené 2 whiskery, jejich změřená délka je v Tab. 19.

Tab. 19: Délka cínových whiskerů rostoucích z povrchu pájky Sn-1Cu. [87]

čas expozice (h)	délka whiskeru (μm)	
	whisker 1	whisker 2
1000	-	82
2000	-	205
3000	511	231



Obr. 56: Cínový whisker vyrůstající z povrchu pájky Sn-1Cu. Délka po 3000 hodinách expozice.

Na Obr. 57 je zachycený postupný růst téhož cínového whiskeru, a to po 1000, 2000 a 3000 hodinách expozice v 60 °C, 87% RH. V Tab. 19 jsou uvedené délky po jednotlivých časových úsecích, jedná se o whisker s označením č. 2.



Obr. 57: Růst cínového whiskeru z pájky Sn-1Cu, postupný růst po 1000, 2000 a 3000 hodinách. Měřítka je 500 μm .

Poloha obou sledovaných cínových whiskerů byla v místě vnějšího ohybu.

4.1.3.3 Vyhodnocení povrchové úpravy Sn-4Ag a Sn-37Pb

Na povrchu kuponů krytých těmito pájkami nebyl pozorovaný žádný whisker, a to ani v místě ohybu, ani mimo něj.

4.2 Degradace mechanické pevnosti pájených spojů

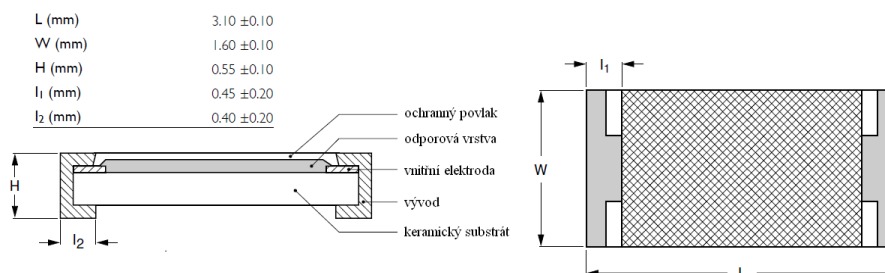
4.2.1 Cíl experimentu

Cílem experimentu je určit vliv vnitřní struktury pájeného spoje na jeho pevnost ve smyku. Z hlediska vnitřní struktury je sledování zaměřeno na přítomnost intermetalických sloučenin, jejichž růst je akcelerován zvýšenou teplotou, a na přítomnost dutin.

4.2.2 Popis a realizace experimentu

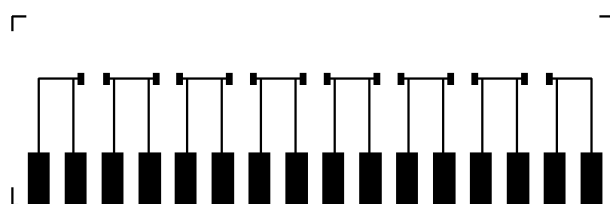
Testované pájky byly tři bezolovnaté Sn-0,7Cu (SnCu), Sn-3,5Ag (SnAg) a Sn-3,7Ag-0,7Cu (SAC) a olovnatá Sn-37Pb (SnPb) ve formě pájecích past. Byly použity 2 různé materiály připojovacích plošek, a to čistá měď a čistá měď s galvanicky nanesenou vrstvou niklu o tloušťce $(4\pm 1) \mu\text{m}$.

Pro experiment byly zvolené SMD rezistory typ 1206 (v metrickém systému označení 3216), jehož detailní rozměry jsou na Obr. 58, jako materiál vývodů je použit nikl s povrchovou úpravou matný cín.



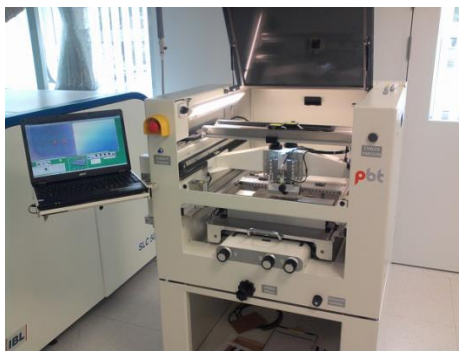
Obr. 58: Rozměry testovaného rezistoru.

Deska plošného spoje, na kterou jsou rezistory osazené, je na Obr. 59.

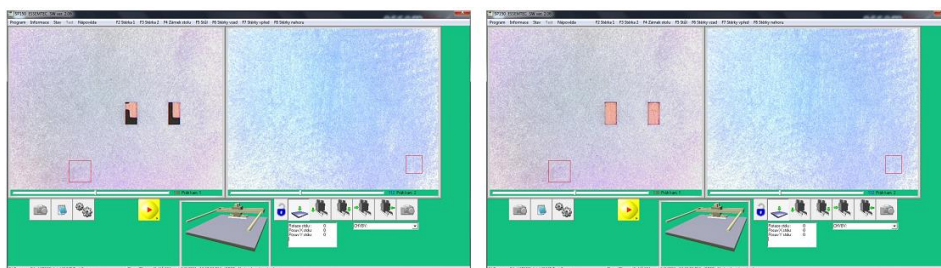


Obr. 59: Předloha destičky plošného spoje se sedmi místy pro osazení. Rozměr destičky je 80x25 mm a jedné připojovací plošky 1,0x1,7 mm.

Pájka byla nanášena metodou šablonového tisku na poloautomatickém zařízení PBT A23 (viz Obr. 60), jehož součástí je kamerový systém k nastavení a kontrole sesazení šablony a desky plošného spoje (viz Obr. 61).

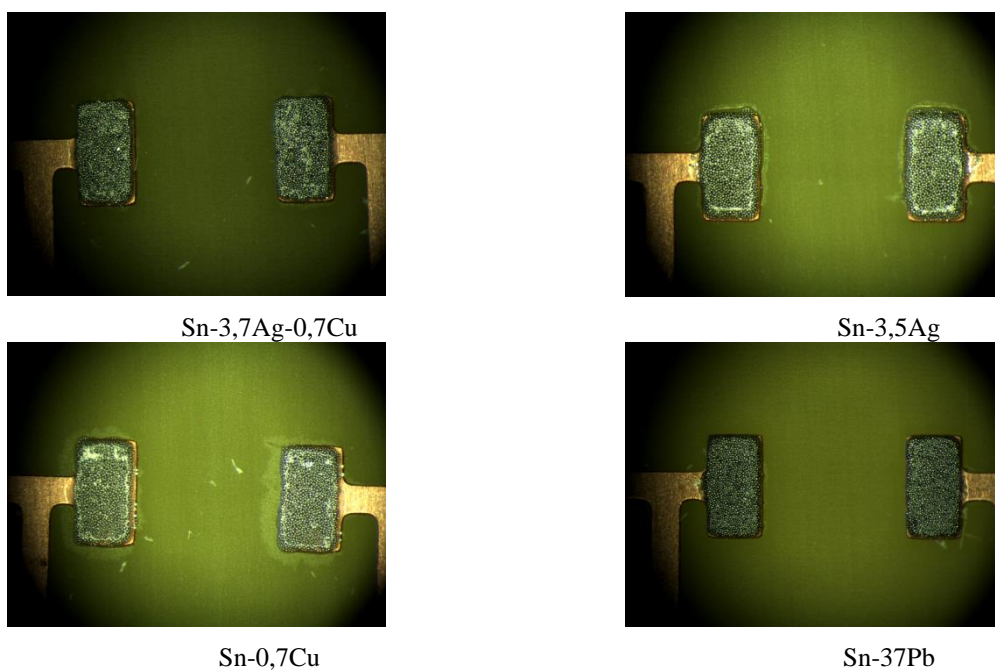


Obr. 60: Poloautomatické zařízení pro šablonový tisk.



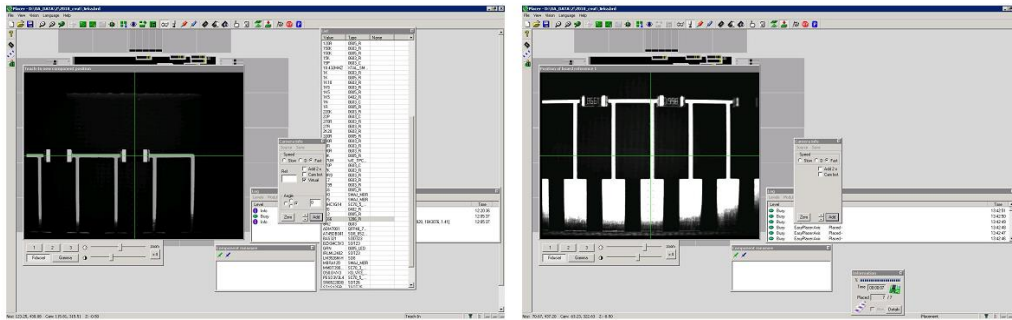
Obr. 61: Sesazení šablony během šablonového tisku, vlevo hrubé sesazení, vpravo finální přesné sesazení.

Po nanesení pasty byla provedena pro všechny 4 použité typy kontrola roztékavosti pasty. Roztékavost může v případě velmi jemných roztečí způsobovat problémy například tvorbou vodivých můstků po zapájení. Nejnižší roztékavost mají pájky Sn-3,7Ag-0,7Cu a Sn-37Pb (hrany a rohy nanesené pasty zůstávají ostré), vyšší stupeň roztékavosti má pájka Sn-0,7Cu (hrany ostré, v rozích dochází k zaoblení) a nejvyšší stupeň roztékavosti v porovnání těchto past má Sn-3,5Ag (hrany i rohy jsou zaoblené). Celá situace je znázorněná na Obr. 62.



Obr. 62: Porovnání roztékavosti jednotlivých pájek po nanesení přes stejnou šablonu.

Po nanesení pájecí pasty bylo provedené osazení rezistorů na automatické osazovače výrobce Essentech, model FLX 2011, která byla vybavena optickým naváděcím systémem Cognex SMD4.

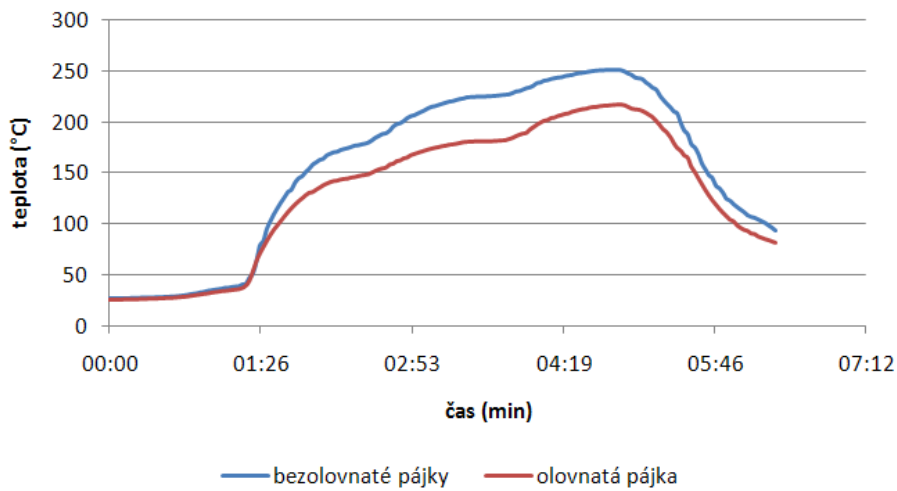


Obr. 63: Vizualizační nástroj, součást osazovacího stroje, vlevo definice přesné polohy pro osazení, vpravo po osazení.



Obr. 64: Osazené rezistory před zapájením.

Vlastní pájecí proces byl proveden v průběžné pájecí peci se třemi teplotními zónami, teplotní profil byl různý pro olovnatou pájku (160-190-220 °C) a pro bezolovnaté pájky (195-235-250 °C)



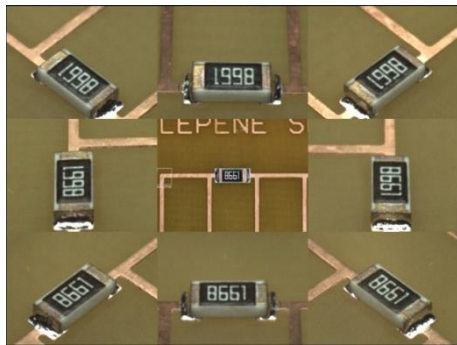
Obr. 65: Teplotní profil průběžné pece



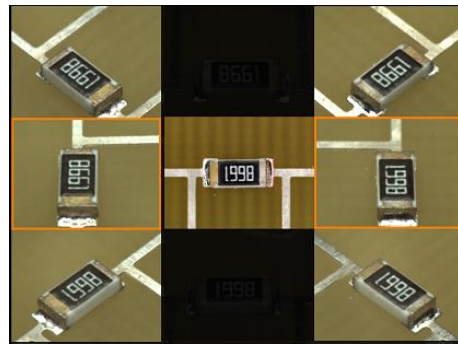
Obr. 66: Automatické zařízení na mytí desek plošných spojů PBT Super Swash II.

Po zapájení byly jednotlivé osazené desky plošných spojů omyty pomocí automatického mycího zařízení PBT Super Swash II (viz Obr. 66), a to čistícím médiem Vigon A201, oplachem deionizovanou vodou a usušeny.

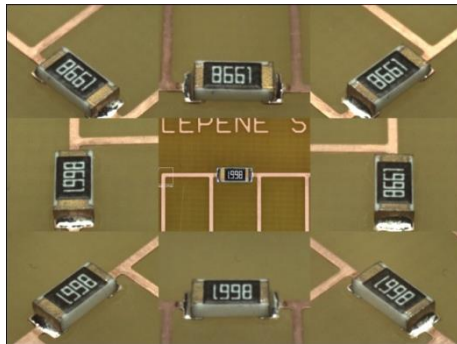
Osazené a zapájené rezistory byly podrobeny optické kontrole na zařízení optické inspekce Marantz iSpector HDL 650.



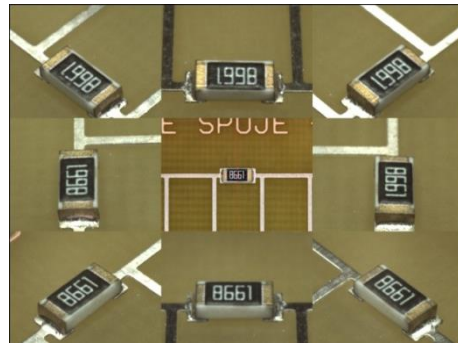
Cu_SAC



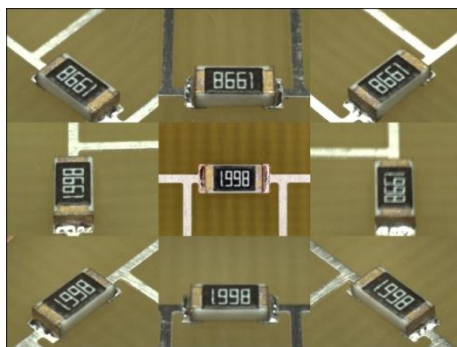
Ni_SAC



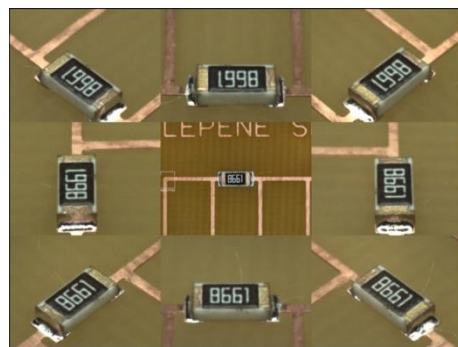
Cu_SnAg



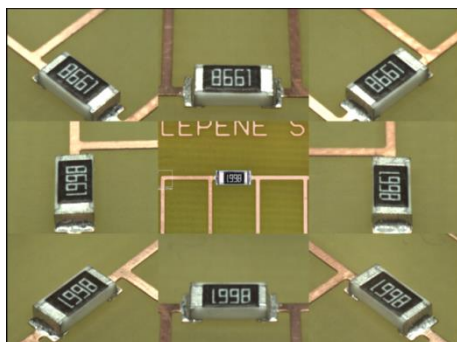
Ni_SnAg



Cu_SnCu



Ni_SnCu



Cu_SnPb



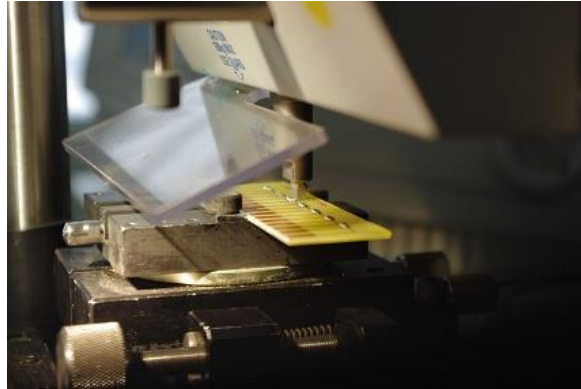
Ni_SnPb

Obr. 67: Optická kontrola zapájených spojů

Takto připravené vzorky byly vystavené zrychlenému stárnutí při konstantní teplotě 150 °C po dobu 500 h, 1000 h, 1500 h, 2000 h a 3000 h.

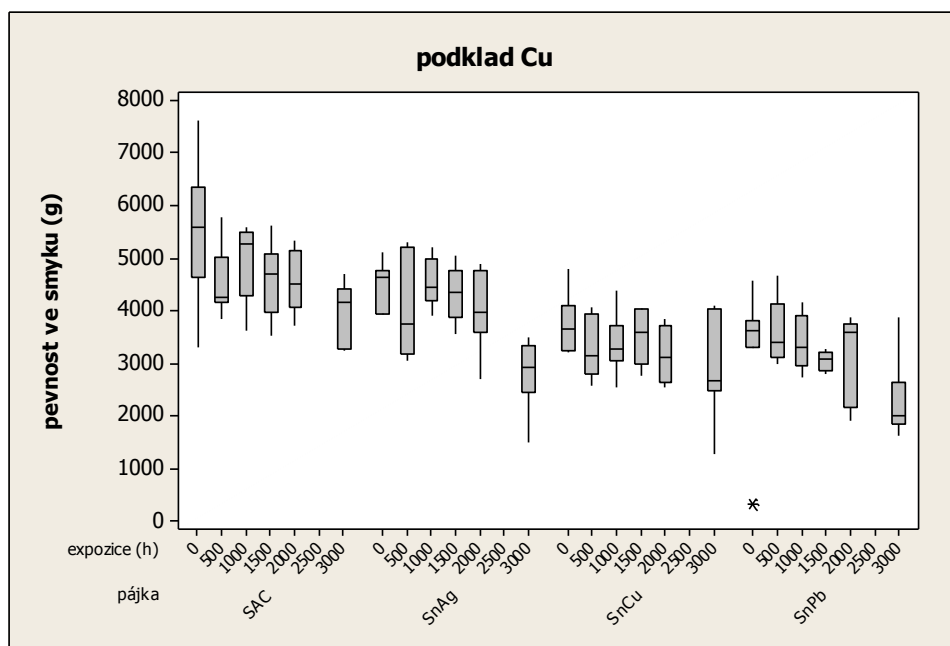
4.2.3 Výsledky pevnosti ve smyku

Určení pevnosti ve smyku pájených spojů bylo provedené na zařízení Dage PC2400. Ke každé variantě povrchová úprava - pájecí slitina - doba expozice při 150 °C byla vyhodnocena 1 osazená deska se 7 identickými rezistory. Deska osazená rezistory během testování pevnosti ve smyku je na Obr. 68.

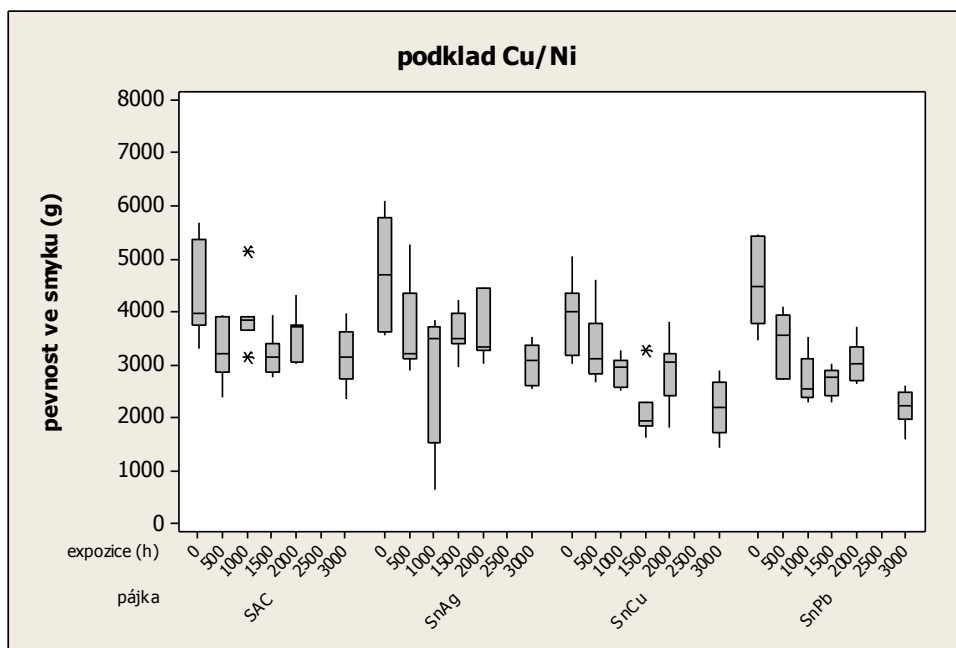


Obr. 68: Průběh měření pevnosti ve smyku na zařízení Dage PC2400.

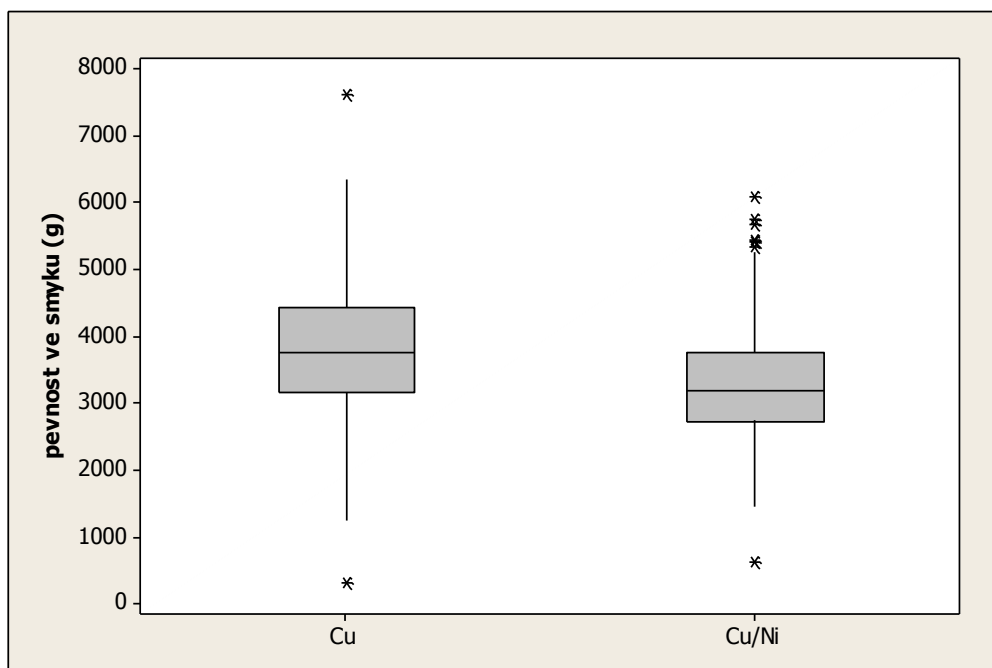
Z naměřených hodnot byl sestrojen pro každou variantu krabicový diagram, celkový přehled je na Obr. 69 a Obr. 70.



Obr. 69: Přehled naměřených hodnot v podobě krabicového diagramu pro jednotlivé varianty pájecí slitiny a doby stárnutí pro Cu podklad.



Obr. 70: Přehled naměřených hodnot v podobě krabicového diagramu pro jednotlivé varianty pájecí slitiny a doby stárnutí pro Cu/Ni podklad.



Obr. 71: Porovnání pevnosti změřené pro čistou měď a poniklovanou měď.

4.2.4 Vyhodnocení výsledků měření pevnosti ve smyku

Změřené hodnoty byly podrobeny statistickému zpracování. V Tab. 20 je porovnání pevnosti ve smyku nestárnutých vzorků (tj. 0 h) na hladině významnosti 95 %. Z porovnání např. vyplývá, že pájka SnPb má menší pevnost ve smyku než pájka SAC (v tabulce označené jako SnPb<SAC) a také že pájka SnPb je srovnatelná s pájkami SnAg a SnCu (v tabulce označeno SnPb=SnAg, SnPb=SnCu).

Tab. 20: Porovnání pevnosti ve smyku nestárnutých vzorků (tj. 0 h) pomocí statistického zpracování na hladině významnosti 95 %. Porovnání jednotlivých pájek na obou variantách povrchové úpravy.

Cu				Cu/Ni			
pájka	SAC	SnAg	SnCu	pájka	SAC	SnAg	SnCu
SnAg	SnAg = SAC			SnAg	SnAg = SAC		
SnCu	SnCu < SAC	SnCu < SnAg		SnCu	SnCu = SAC	SnCu = SnAg	
SnPb	SnPb < SAC	SnPb = SnAg	SnPb = SnCu	SnPb	SnPb = SAC	SnPb = SnAg	SnPb = SnCu

Porovnání pevnosti ve smyku bylo provedené i pro hodnoty po stárnutí 3000 h při 150 °C, opět na hladině významnosti 95 %, výsledky jsou v Tab. 21. Z porovnání výsledků SnPb pájky s ostatními vyplývá stejná relace jako v případě nestárnutých kusů, tj. že pájka SnPb má menší pevnost ve smyku než pájka SAC a také že pájka SnPb je srovnatelná s pájkami SnAg a SnCu.

Tab. 21: Porovnání pevnosti ve smyku vzorků po stárnutí 3000 h při 150 °C pomocí statistického zpracování na hladině významnosti 95 %. Porovnání jednotlivých pájek na obou variantách povrchové úpravy.

Cu				Cu/Ni			
pájka	SAC	SnAg	SnCu	pájka	SAC	SnAg	SnCu
SnAg	SnAg < SAC			SnAg	SnAg < SAC		
SnCu	SnCu < SAC	SnCu = SnAg		SnCu	SnCu = SAC	SnCu < SnAg	
SnPb	SnPb < SAC	SnPb = SnAg	SnPb = SnCu	SnPb	SnPb < SAC	SnPb < SnAg	SnPb = SnCu

V Tab. 22 je provedené srovnání výsledků dosažených na přípojovacích ploškách z čisté mědi s ploškami z mědi elektrolyticky pokryté niklem. Statistické srovnání na hladině významnosti 95 % ukazuje, že pro určitou pájku není v pevnosti ve smyku rozdíl v podkladu Cu nebo Cu/Ni (v tabulce vyjádřeno Ni=Cu).

Tab. 22: Porovnání pevnosti ve smyku nestárnutých vzorků pomocí statistického zpracování na hladině významnosti 95 %. Porovnání povrchové úpravy Cu vs. Cu/Ni.

		Cu/Ni			
		SAC	SnAg	SnCu	SnPb
Cu	SAC	Ni = Cu			
	SnAg		Ni = Cu		
	SnCu			Ni = Cu	
	SnPb				Ni = Cu

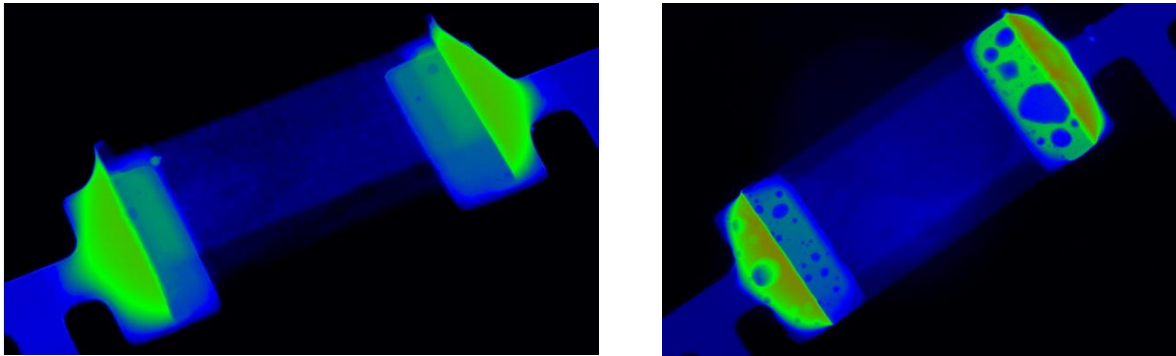
Na hladině významnosti 95 % byl testovaný vliv stárnutí na pevnost ve smyku pájeného spoje. V Tab. 23 je souhrn výsledků. Bylo zjištěno, že pro Cu substrát není pro všechny testované pájky po stárnutí 1500 h statisticky významný rozdíl oproti pevnosti ihned po zapájení (tj. 0=1500), po stárnutí 3000 h je u všech rozdíl již statisticky významný (tj. 0>3000). Pro variantu Cu substrát s povrchovou úpravou Ni je statisticky významný rozdíl ve změřené pevnosti ve smyku všech testovaných pájek odlišný již po 1500 h stárnutí oproti nestárnutým vzorkům.

Tab. 23: Porovnání pevnosti ve smyku nestárnutých vzorků se stárnutými 1500 h a 2000 h pomocí statistického zpracování na hladině významnosti 95 %. Porovnání povrchové úpravy Cu vs. Cu/Ni.

pájka	Cu		Cu/Ni	
	1500	3000	1500	3000
SAC	0 = 1500	0 > 3000	0 > 1500	0 > 3000
SnAg	0 = 1500	0 > 3000	0 > 1500	0 > 3000
SnCu	0 = 1500	0 > 3000	0 > 1500	0 > 3000
SnPb	0 = 1500	0 > 3000	0 > 1500	0 > 3000

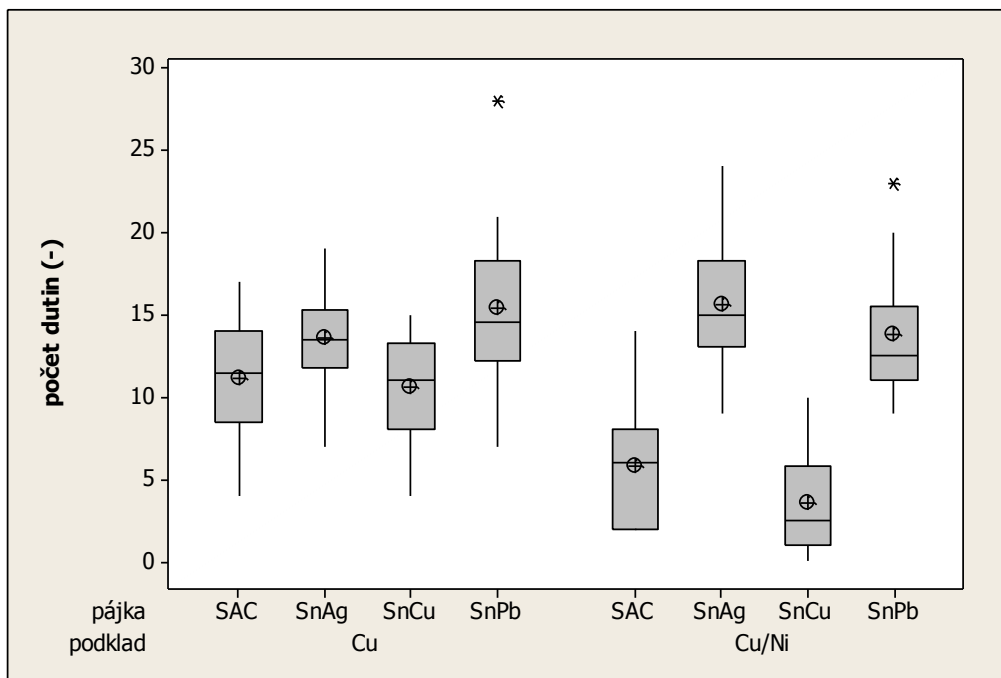
4.2.5 Vliv přítomnosti dutin na pevnost ve smyku

Zapájené spoje byly podrobeny RTG prosvícení pro zjištění přítomnosti dutin v pájeném spoji, a to pomocí rentgenového kontrolního zařízení GE Phoenix X-ray Nanomex 180T. Na Obr. 72 znázornění příkladu pájeného spoje bez přítomnosti dutin (vlevo) a s výskytem mnoha dutin (vpravo).



Obr. 72: Porovnání výsledku RTG zobrazení, vlevo pájený spoj bez dutin, vpravo s velkým výskytem dutin.

Pro nestárnuté vzorky byla pro každý provedena RTG analýza, vyhodnocovalo se množství přítomných dutin a jejich procentuální zastoupení vzhledem k ploše pájecí plošky. Na Obr. 73 je vyneseny graf, který znázorňuje počet dutin rozpoznávaných pomocí RTG analýzy pro jeden pájený spoj vytvořený testovanými pájkami na jedné připojovací plošce (1 součástka má 2 připojovací plošky). Počet dutin na jednu se pro testované pájky a povrchy pohybuje v rozmezí 10 až 15. Z této množiny vybočuje pouze na podkladu Cu/Ni pájka SAC, která má v průměru 5,8 dutin na plošku, a nejlépe je na tom SnCu se 3,6 dutiny na plošku.



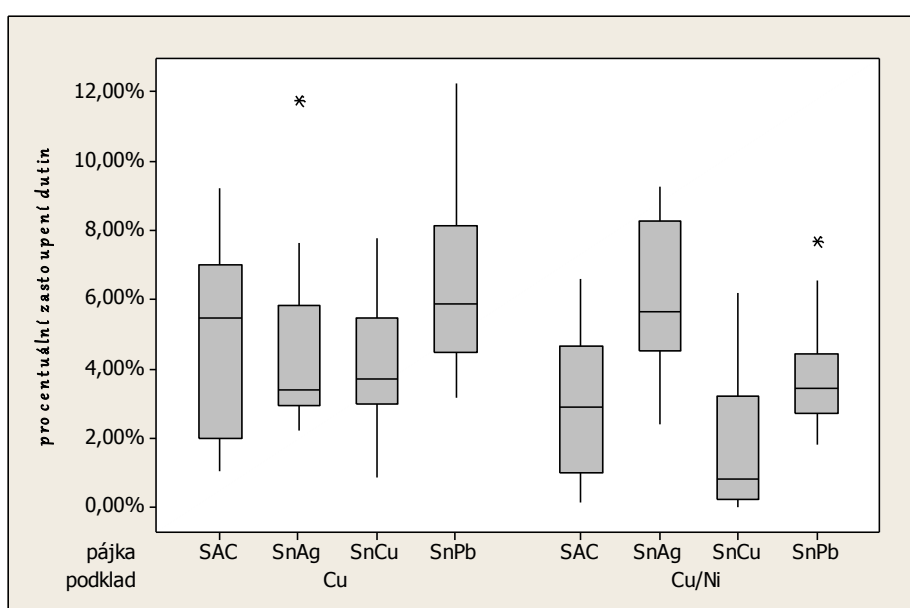
Obr. 73: Počet dutin na pájenou plošku, celkem hodnoceno 14 pájecích plošek pro každou kombinaci (1 součástka má 2 pájecí plošky).

Z hlediska přítomnosti dutin ve spoji je důležitý parametr, který určuje procentuální zastoupení dutin na pájecí plošku. Ačkoli je dutina objemová záležitost, určuje se:

$$\vartheta = \frac{S_v}{S_p} \quad (4.2.5.1)$$

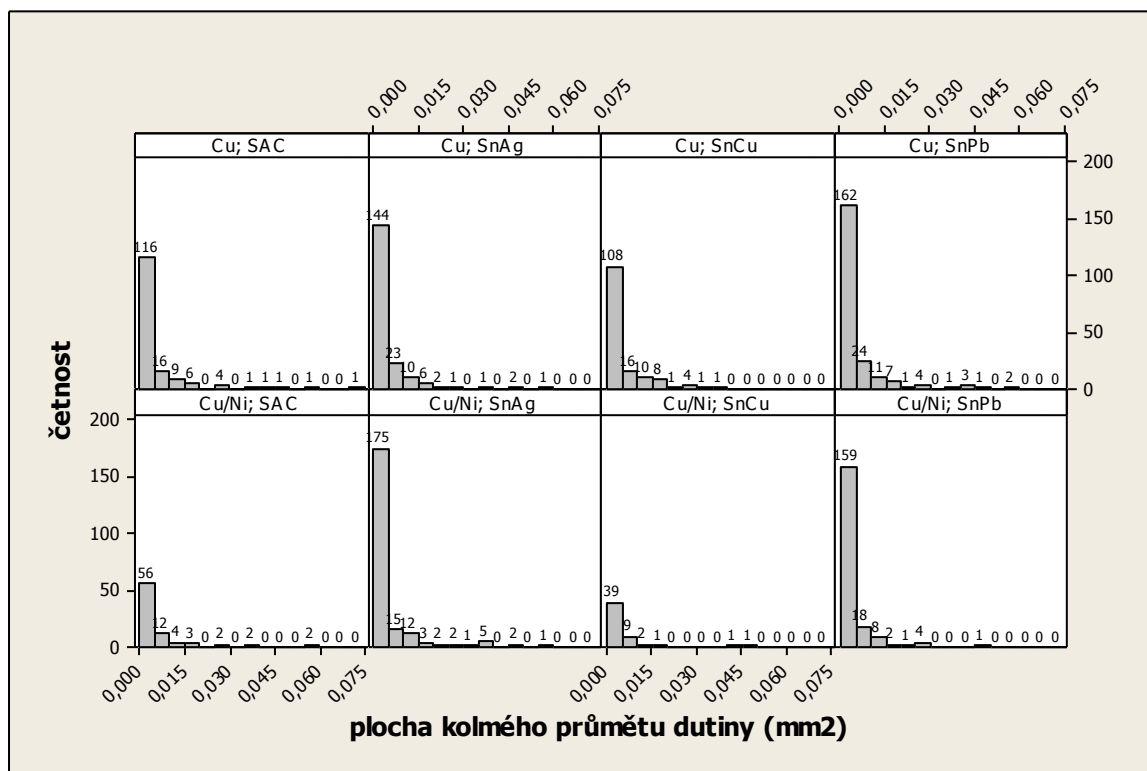
- v zastoupení dutin v pájeném spoji
- S_v součet ploch kolmého průmětu všech dutin
- S_p plocha kolmého průmětu pájeného spoje (v případě tohoto experimentu je to $1,24 \text{ mm}^2$)

Na Obr. 74 je krabicový diagram, který zachycuje, jakou procentuální část spoje zastupují dutiny v pájeném spoji. Hodnoty pro konkrétní kombinaci pájky a pájeného podkladu jsou z výsledku sledování 14 připojovacích plošek pro každou kombinaci. Hodnoty se pohybují v řádu jednotek procent. I zde je nejlepší varianta pájka SAC a SnCu na podkladu Cu/Ni.



Obr. 74: Krabicový diagram zachycující procentuální zastoupení dutin pro pájecí plošku, celkem hodnoceno 14 pájecích plošek pro každou variantu (1 součástka má 2 pájecí plošky).

Pro identifikaci zastoupení dutin vzhledem k jejich velikosti byl sestavený histogram, který je na Obr. 75. Histogram ukazuje rozložení velikostí dutin, respektive ploch jejich kolmých průmětů, a to v celkovém souhrnu pro 14 zkoumaných pájecích plošek od každé varianty (1 součástka má 2 pájecí plošky). Z uvedeného je patrné, že převládají dutiny o ploše kolmého průmětu do velikosti $0,005 \text{ mm}^2$, zastoupení se pohybuje v úrovni 75 %, zatímco větší dutiny od velikosti $0,05 \text{ mm}^2$ do jednotek procent (detailněji viz Tab. 24). Dutiny od velikosti $0,05 \text{ mm}^2$ vůbec nebyly pozorované u pájky SnCu, a to jak na podkladu čistá měď, tak i na podkladu čistá měď s povrchovou úpravou nikl.

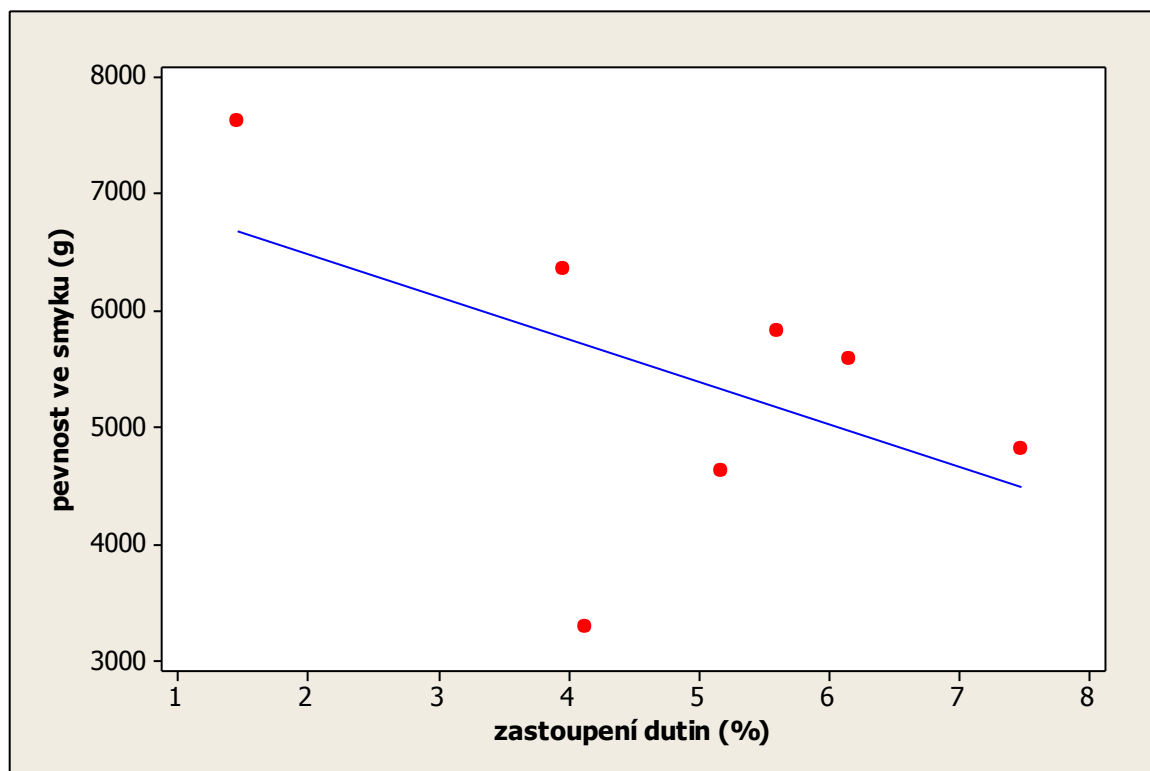


Obr. 75: Histogram pro Cu podklad, celkem hodnoceno 14 pájecích plošek pro každou variantu (1 součástka má 2 pájecí plošky).

Dutiny v pájeném spoji vytvářejí nehomogenitu, která negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti. Z tohoto pohledu byl sledovaný vliv přítomnosti dutin na pevnost ve smyku pájeného spoje. Na Obr. 76 je znázornění korelace mezi zastoupením dutin v pájeném spoji a pevností ve smyku pájeného spoje, a to pro pájku SAC ihned po zapájení. Zastoupení dutin pro konkrétní bod je průměrná hodnota z obou přípojovacích plošek a pevnost ve smyku je hodnota pro konkrétní součástku (2 přípojovací plošky). Podle výše uvedeného lze usuzovat, že přítomnost dutin způsobuje rozptyl naměřených hodnot v rámci dané skupiny.

Tab. 24: Přehled celkového počtu dutin na 14 pájecích plošek pro každou variantu a procentuální zastoupení dutin s plochou kolmého průmětu do 0,005 mm² a nad 0,05 mm².

pájka	celkový počet dutin		do 0,005 mm ²		nad 0,05 mm ²	
	Cu	Cu/Ni	Cu	Cu/Ni	Cu	Cu/Ni
SAC	156	81	74,4 %	69,1 %	1,3 %	2,5 %
SnAg	190	218	75,8 %	80,3 %	0,5 %	0,5 %
SnCu	149	53	72,5 %	73,6 %	0,0 %	0,0 %
SnPb	216	193	75,0 %	82,4 %	0,9 %	0,0 %



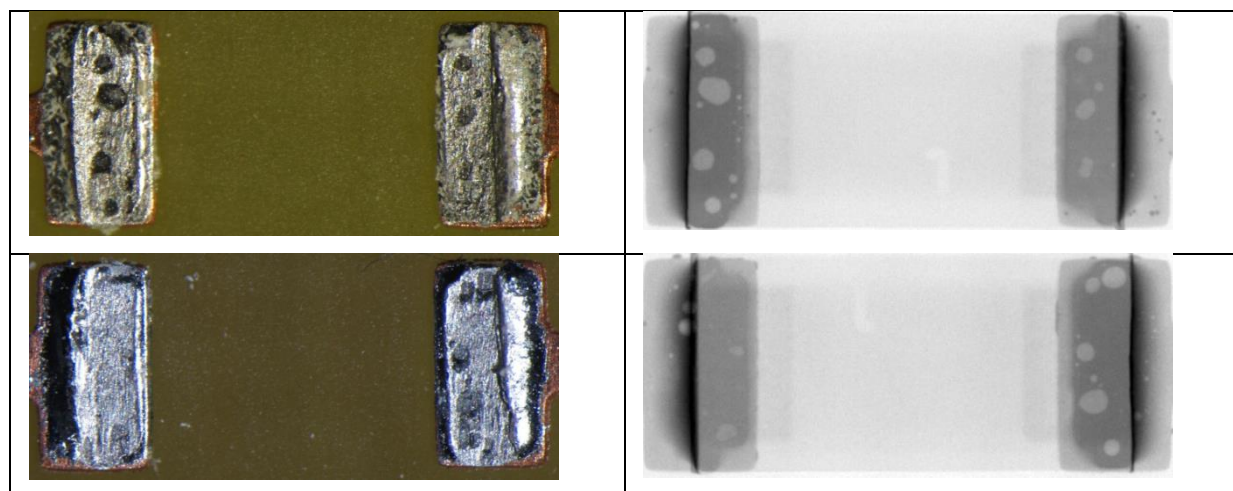
Obr. 76: Znáornění korelace mezi zastoupením dutin v pájeném spoji a pevnosti ve smyku pájeného spoje. Konkrétní případ pro pájku SAC ihned po zapájení.

Vizualizace pro Obr. 76 v podobě záznamu z RTG a údaje o pevnosti ve smyku je na Obr. 77. Procentuální zastoupení je vyjádřené pomocí vztahu (4.2.5.1).

Bylo provedeno porovnání obrázků pořízených z RTG prosvěcování pájených spojů ihned po zapájení a ještě před provedením destruktivního měření pevnosti ve smyku s obrázkem získaným pomocí optického mikroskopu po provedení měření. Konkrétní porovnání vybrané dvojice je na Obr. 78. Horní dvojice je pro pájku SnPb, dolní dvojice pro pájku SnCu (důvod rozdílné barvy desky je kvůli vyšší pájecí teplotě pro bezolovnatou pájku).

5,19 %	5593,3 g	7,12 %	6,34 %	5830,2 g	4,86 %
7,50 %	4622,2 g	2,83 %	6,98 %	3290,9 g	1,28 %
1,86 %	7621,8 g	1,05 %	5,76 %	4821,8 g	9,20 %
1,99 %	6351,2 g	5,93 %			

Obr. 77: Příklad vlivu přítomnosti dutin na výslednou pevnost ve smyku pájeného spoje. Příklad je pro pájku SAC a Cu substrát. Pro každou plošku je vyjádřeno procentuální zastoupení dutin.



Obr. 78: Porovnání obrázku pořízeného pomocí RTG a obrázku z optického mikroskopu připojovací plošky po odtržení součástky.

4.2.6 Vliv vnitřní struktury spoje na mechanické vlastnosti

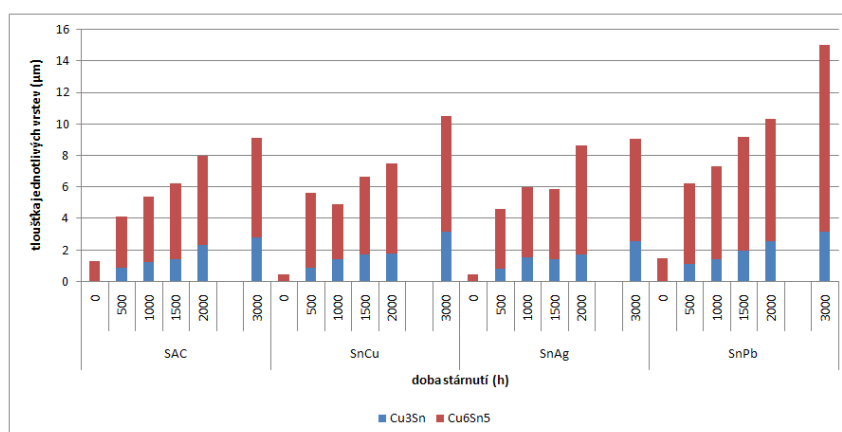
Jako rozhodující faktor, který má přímý vliv na mechanické vlastnosti pájeného spoje je považovaná vnitřní struktura pájeného spoje, a to zejména struktura na rozhraní s připojovací ploškou. Pro dobře spájený spoj je nezbytné, aby došlo k vzájemné difuzi materiálu podložky a pájky. Výsledkem této difuze je vznik intermetalické vrstvy, která s expozicí pájeného spoje teple narůstá. Vzniklá intermetalická vrstva má odlišné mechanické vlastnosti od vlastností pájky, zejména tvrdost, je křehká.

V Tab. 25 je přehled změřených tloušťek vzniklých intermetalických vrstev na rozhraní pájka a připojovací ploška, a to jak po zapájení, tak i po expozici až do 3000 h při teplotě 150 °C, vždy pro všechny 4 testované pájky.

Tab. 25: Změřené tloušťky jednotlivých intermetalických vrstev na rozhraní pájky s podkladem po jednotlivých časových úsecích při teplotě 150 °C.

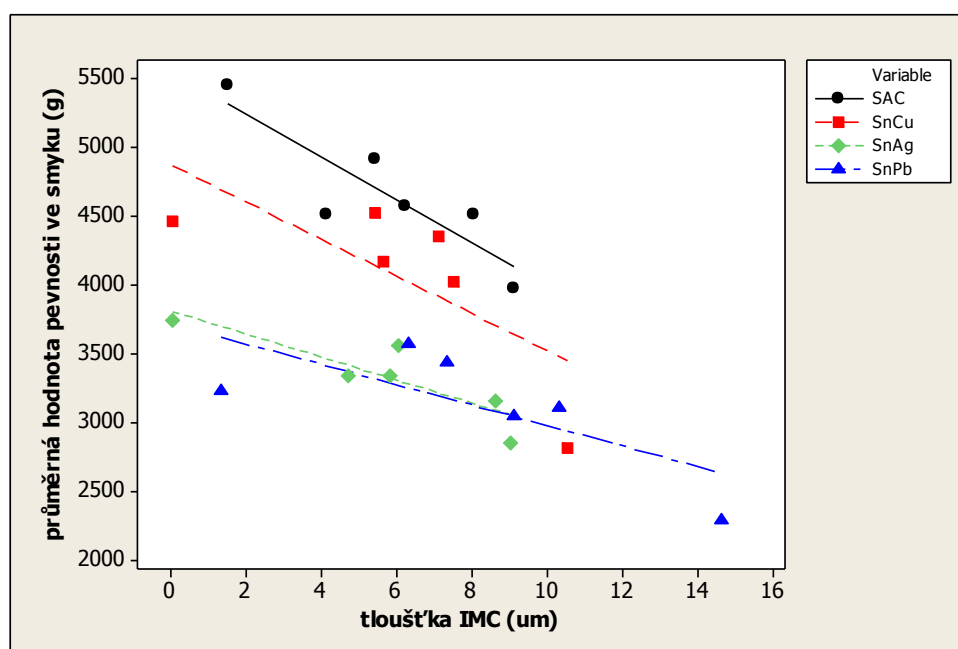
	SAC		SnCu		SnAg		SnPb	
	Cu ₃ Sn (μm)	Cu ₆ Sn ₅ (μm)	Cu ₃ Sn (μm)	Cu ₆ Sn ₅ (μm)	Cu ₃ Sn (μm)	Cu ₆ Sn ₅ (μm)	Cu ₃ Sn (μm)	Cu ₆ Sn ₅ (μm)
0 h	0	1,5	0	-	0	-	0	1,3
500 h	0,9	3,2	1	4,6	0,9	3,8	1,2	5,1
1000 h	1,2	4,2	1,4	4	1,5	4,3	1,5	5,8
1500 h	1,5	4,7	1,8	5,3	1,5	4,5	2	7,1
2000 h	2,3	5,7	1,8	5,7	1,7	6,9	2,6	7,7
3000 h	2,8	6,3	3,2	7,3	2,6	6,4	3	11,6

Na Obr. 79 je závislost růstu tloušťky obou intermetalických vrstev na době expozice při 150 °C zachycena graficky.



Obr. 79: Grafické znázornění růstu obou typů intermetalických vrstev během expozice teplotě 150 °C. Hodnoty odkazují na Tab. 22.

Vzhledem ke skutečnosti, že mechanické vlastnosti intermetalických vrstev Cu_6Sn_5 a Cu_3Sn jsou podobné, byla pro znázornění závislosti pevnosti pájeného spoje na růstu intermetalických vrstev uvažovaná celková tloušťka, tj. součet obou změřených. Na Obr. 80 je vynesena závislost, kdy na ose x je právě zmíněná tloušťka a na ose y je průměrná hodnota ze 7 změřených pevností ve smyku vždy pro určitou pájku a dobu expozice. Z grafu je patrné, že s rostoucí tloušťkou klesá pevnost ve smyku, vynesené body lze poměrně spolehlivě proložit přímkou, byl měřen i korelační koeficient (podle Pearsona), jehož výsledek je v Tab. 26 a určuje, že existuje velmi těsný vztah mezi porovnávanými veličinami. Při hodnocení se vycházelo z následujícího hodnocení: do 0,20 je vztah zanedbatelný, 0,20-0,40 je nepříliš těsný vztah, 0,40-0,70 je středně těsný vztah, 0,70-0,90 je velmi těsný vztah a více než 0,90 je extrémně těsný vztah.



Obr. 80: Závislost pevnosti ve smyku na souhrnné tloušťce intermetalických vrstev ($\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$).

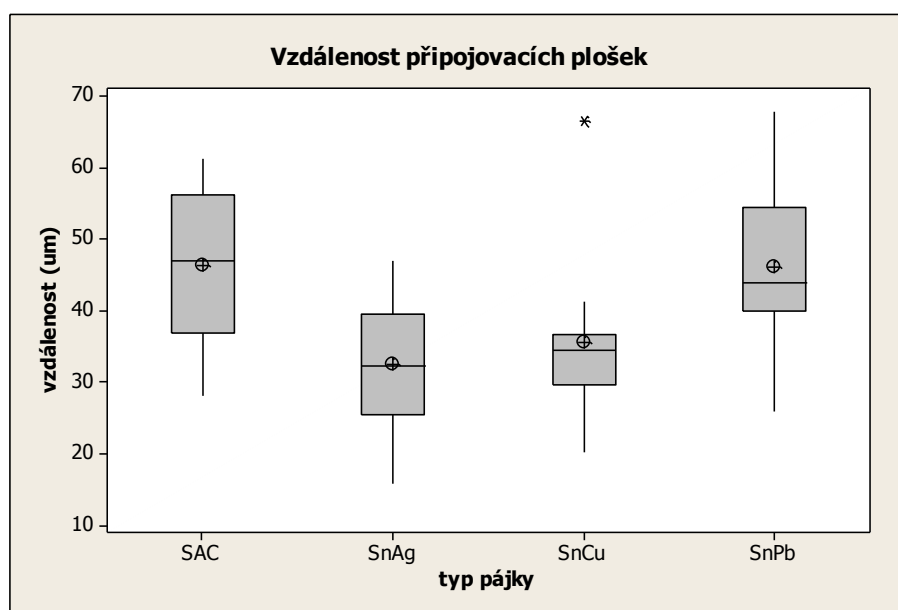
Tab. 26: Vyjádření korelačního koeficientu pro jednotlivé pájky mezi celkovou tloušťkou intermetalických vrstev a pevností ve smyku.

pájka	korelační koeficient	hodnocení
SAC	-0,873	velmi těsný vztah
SnCu	-0,733	velmi těsný vztah
SnAg	-0,870	velmi těsný vztah
SnPb	-0,735	velmi těsný vztah

Vliv blízkosti připojovacích plošek na mechanickou pevnost

Jeden z faktorů, které ovlivňují výslednou mechanickou pevnost pájeného spoje, je vzdálenost mezi připojovací ploškou na desce plošného spoje a připojovací ploškou součástky. Podstatou tohoto ovlivnění je skutečnost, že během růstu intermetalických vrstev dochází ke ztenčování vrstvy pájky mezi zmíněnými připojovacími ploškami, až po určité době dojde k situaci, kdy je celý prostor vyplněn vzniklými intermetalickými sloučeninami, které jsou křehčí než původní pájka, čímž vzniká ve spoji kritické místo. Tento efekt není rozhodující v případě součástek s vývody typu BGA, protože prostor mezi připojovacími ploškami desky a součástky je několik stovek μm . Situace je už odlišná v případě součástek s metalizovanou ploškou, kdy je vzdálenost několik desítek μm . Právě tento případ bude detailněji zkoumán.

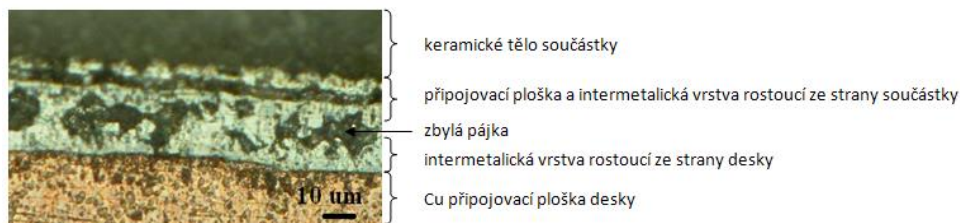
U zkoumaných vzorků byla měřena vzdálenost mezi připojovací ploškou desky plošného spoje a připojovací ploškou součástky. Vzhledem k tomu, že je připojovací ploška součástky tvořena několika tenkými vrstvami různých materiálů, jejichž část se při pájecím procesu rozpustí, byl pro přehlednější určení zvolen bod hranice keramického těla součástky. Pro všechny 4 typy sledovaných pájek byl z naměřených hodnot (celkem 12 hodnot na pájku) vytvořen krabicový diagram, který přehledně sumarizuje změřená data (viz Obr. 81). Z diagramu je patrné, že existuje rozptyl hodnot jednak pro jednu pájku, ale i mezi pájkami navzájem.



Obr. 81: Krabicový diagram pro vzdálenost mezi připojovacími ploškami pro jednotlivé pájky.

Vzdálenost připojovacích plošek se pohybuje v rozmezí 15 μm až 70 μm , zejména spodní hranice je u stárnutých vzorků poté doprovázena jevem, kdy dojde ke spojení intermetalických sloučenin, které rostou naproti sobě od obou připojovacích plošek. Tím dojde k situaci, kdy již není přítomná původní pájka, která působí v případě mechanického namáhání vlivem své měkkosti jako element, který absorbuje mechanickou energii, a celá soustava pájeného spoje se tak stává křehčí a její odolnost vůči mechanickému namáhání se snižuje.

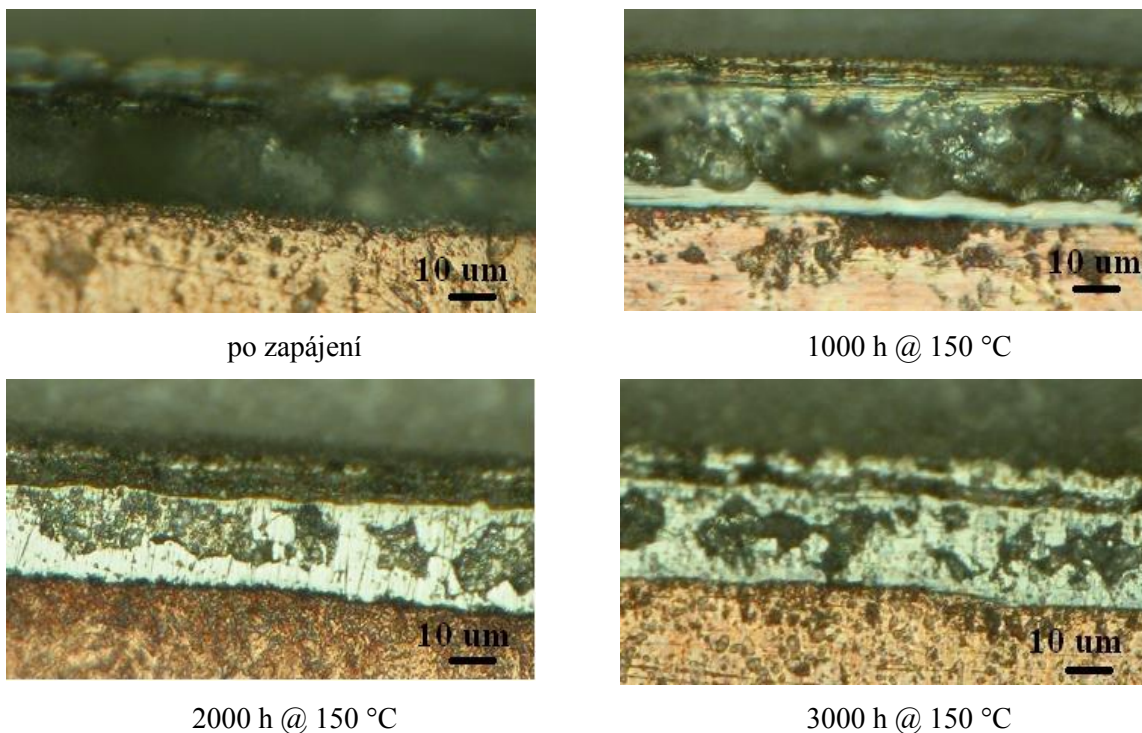
Na Obr. 82 je vnitřní struktura mezi připojovacími ploškami. Horní část tvoří keramické tělo součástky, pod ním je připojovací ploška a intermetalická vrstva, která roste právě ze strany připojovací plošky součástky. Dále vrstva, resp. ostrůvky zbylé pájky, následuje intermetalická vrstva rostoucí ze strany připojovací plošky desky plošného spoje a poté měděná připojovací ploška desky.



Obr. 82: Vysvětlení vnitřní struktury mezi připojovacími ploškami.

Na Obr. 83 je zachycena situace mezi připojovacími ploškami součástky a desky plošného spoje. Ihned po zapájení vzniká velmi tenká vrstva intermetalické sloučeniny, která je na obrázku téměř nepozorovatelná. Po stárnutí 1000 h při 150 $^{\circ}\text{C}$ je již patrná narostlá intermetalická vrstva jak ze strany spodní připojovací plošky (deska plošného spoje), tak z vrchní připojovací plošky (součástka), jsou ale stále oddělené vrstvou pájky o tloušťce cca 20 μm . Po stárnutí 2000 h při 150 $^{\circ}\text{C}$ dochází již v určitých místech k setkání horní i spodní intermetalické vrstvy, tento efekt „srůstání“ je jednoznačně patrný po stárnutí 3000 h při 150 $^{\circ}\text{C}$, kdy po původní pájce zůstávají v prostoru mezi připojovacími ploškami již jen ostrůvky obklopené intermetalickou vrstvou.

Z uvedeného vyplývá, že čím je větší vzdálenost mezi připojovacími ploškami, tím je doba, za kterou dojde ke „srůstu“ delší. Vzhledem ke skutečnosti, že tato vzdálenost není vždy stejná (viz Obr. 81), způsobuje rozptyl v naměřených hodnotách mechanické pevnosti.

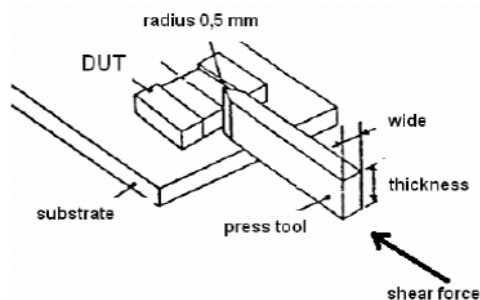


Obr. 83: Řez a vnitřní struktura pájeného spoje po zapájení a po teplotním stárnutí. Konkrétně se jedná o pájku SnCu.

4.2.7 Pevnost ve smyku definovaná výrobcí

Automotive Electronics Council (AEC)

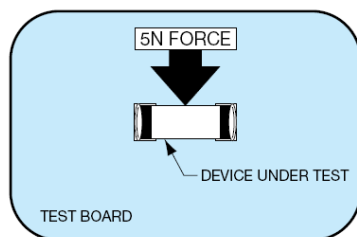
Sdružení výrobců elektroniky pro automobilový průmysl, jehož členem je např. Valeo, Continental, Autoliv nebo Visteon, udávají testovací proceduru, při které na SMD součástku, která je osazená od dodavatele, je působeno silou 17,7 N (1,8 kg) po dobu (60+1) s. Působící síla musí být aplikovaná plynule bez rázů. Zkoumá se při zvětšení 20x a větším, zda nedošlo k mechanickému narušení těla součástky, vývodů nebo přechodu tělo součástky-vývod součástky. Dále před testem, během něj i po něm musí součástka splňovat elektrické specifikace. Testuje se 30 ks, přičemž test je úspěšný, pokud je 100 % vyhovujících. Celá zkouška probíhá za pokojové teploty. Zázornění testu je na Obr. 84. [90]



Obr. 84: Průběh zkoušky shear testu definované podle AEC. Šířka a délka testovacího dířku není definovaná. [90]

AVX

Tento přední světový výrobce elektronických součástek definuje např. pro SMD součástky následující testovací kritérium pro pevnost ve smyku: Po připájení součástky k desce plošných spojů aplikovat konstantní sílu 5 N po dobu (10 ± 1) s. Jako hodnotící kritérium, které specifikuje akceptovatelný výsledek, se uvažuje žádné odtržení vývodu od připojovací plošky. Konkrétní velikost součástky nebyla blíže specifikovaná. [91]



Obr. 85: Test pevnosti ve smyku podle výrobce AVX. [91]

Vishay

Tento výrobce definuje pro SMD součástky mimo automobilový průmysl testovací kritérium pro pevnost ve smyku 2 N po dobu 30 s. [92]

Pro součástky použitelné pro automobilový průmysl Vishay poté uvádí test podle AEC (viz výše).[93]

Murata Manufacturing

Tento výrobce má nastavené testovací kritérium podle velikosti součástky, a to:

0402 (01005) rozměr mm (palec): 1 N

0603 (0201): 2 N

1005 (0402) i 1608 (0603): 5 N

jiné rozměry než výše uvedené: 10 N

Uvedená síla je vždy aplikovaná po dobu (10 ± 1) s.[94]

Testování pájek podle metod definovaných výrobcí

Podle metod prováděných jednotlivými výrobci bylo provedeno testování vybraných pájek. Souhrn podmínek měření je v Tab. 27.

Byly vybrané 2 testovací podmínky, a to nejpřísnější podle AEC (17,7 N/60 s) a nejbenevolentnější podle Vishay (2 N/30 s). Pro každou variantu a každý typ pájky byla vybrána 1 osazená testovací deska, která čítala vždy 7 ks rezistorů. Výsledky testování jsou

uvedené v Tab. 27, v obou dvou testech vždy všech 7 ks rezistorů odolalo definovaným podmínkám. V případě testu podle AEC je nutné podotknout, že tento test definuje, že pro testování je potřeba 30 ks vzorků, v našem případě jich ale bylo k dispozici pouze omezené množství a test v celém rozsahu nebylo možné provést.

Tab. 27: Souhrn podmínek pevnosti ve smyku prováděných jednotlivými výrobci a výsledek provedení konkrétního testu na vybraných pájkách.

test dle	podmínky	SAC	SnAg	SnCu	SnPb
AEC	17,7 N/60 s	vyhověl	vyhověl	vyhověl	vyhověl
AVX	5 N/10 s	N/A	N/A	N/A	N/A
VISHAY	2 N/30 s	vyhověl	vyhověl	vyhověl	vyhověl
MURATA	10 N/10 s	N/A	N/A	N/A	N/A

4.3 Degradace elektrických vlastností pájených spojů

Již dříve bylo v rámci jiných publikací zkoumáno, jaký vliv má přítomnost vzniklých intermetalických sloučenin na elektrický odpor pájeného spoje. Publikace, které toto zmiňují, jsou uvedeny v teoretické části této práce. Uváděným výsledkem je, že význam intermetalických sloučenin na odpor pájeného spoje v oblasti mikroelektroniky je pro stejnosměrný signál zanedbatelný.

Tab. 28: Rezistivita a vodivost intermetalických sloučenin, podkladového materiálu a pájek.

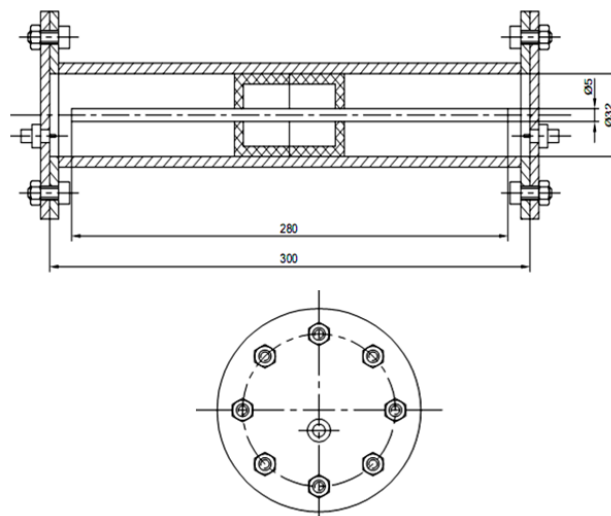
	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn	Ni ₃ Sn ₄	Cu	SnPb	SnAgCu	SnCu	SnAg
rezistivita ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	17,5	8,9	28,5	1,7	14,5	13	13	12,3
vodivost (MS/m)	5,71	11,24	3,51	58,82	6,90	7,69	7,69	8,13

4.3.1 Cíl experimentu

Cílem experimentu je kvantifikovat degradaci elektrické vodivosti pájeného spoje ve vysokofrekvenční oblasti vlivem růstu intermetalických sloučenin u bezolovnatých pájek Sn-3,8Ag-0,7Cu, Sn-1Cu, Sn-4Ag a a referenční Sn-37Pb.

4.3.2 Popis a realizace experimentu

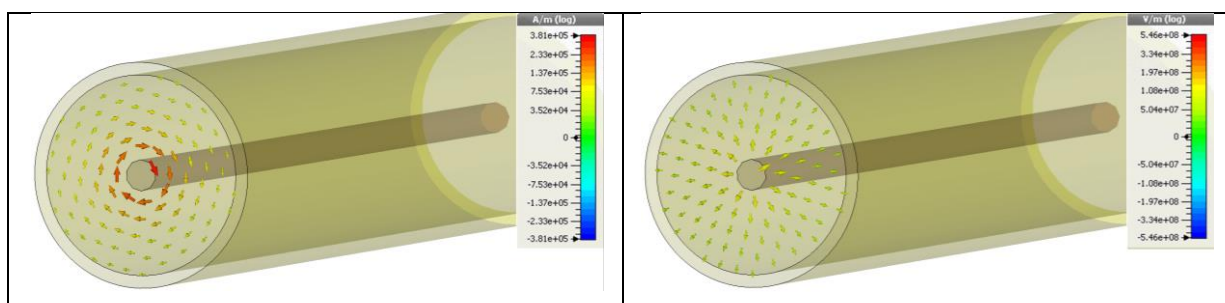
Pro potřeby dizertační práce byl nejprve navržen a zkonstruován unikátní rezonátor. Rezonátor je navržen pro práci ve frekvenčním pásmu 0,5 GHz až 3 GHz. V tomto frekvenčním rozsahu se nachází až 6 rezonančních frekvencí, při kterých je možné určit vodivost měřeného vzorku.



Obr. 86: Výkres rezonátoru. [98]

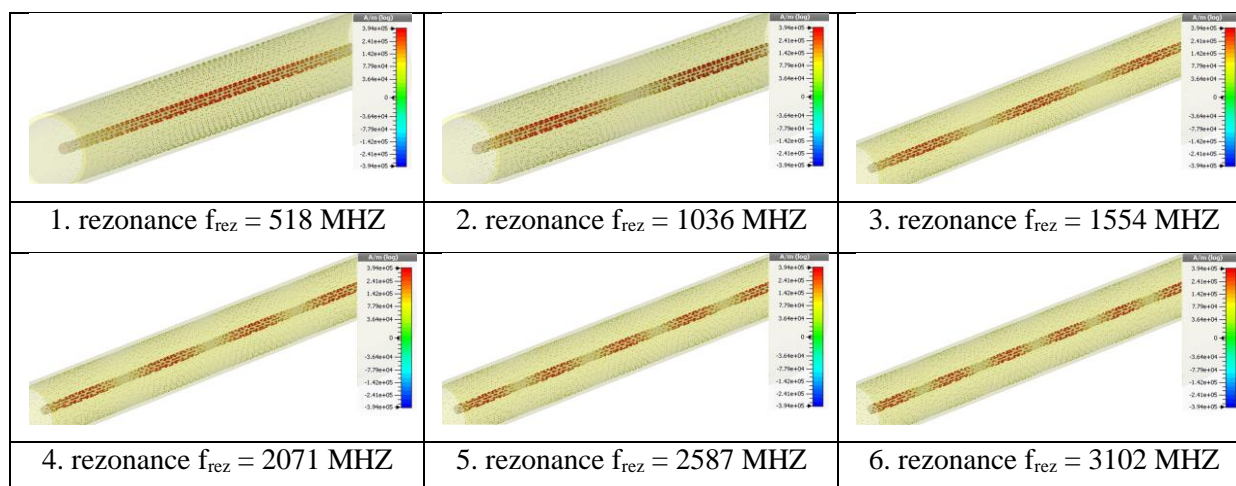
Vlastní rezonátor je vyrobený z bezkyslíkaté mědi. Výkres rezonátoru je na Obr. 86. Vnitřní vodič rezonátoru je fixován v definované poloze pomocí teflonového držáku, který vzhledem ke zvolenému materiálu minimálně ovlivňuje kapacitu a ztráty rezonátoru. Vliv držáku je navíc minimalizován dutinovým tvarem s velmi tenkými stěnami a umístěním držáku v rezonátoru v místě minima elektrického pole (tj. uprostřed rezonátoru).

Vnitřní vodič má průměr 5 mm a vnější vodič má průměr 32 mm. Rozměry byly zvolené na základě dostupných materiálů a skutečnosti, že dostupné materiály splňovaly rozměrové požadavky. Délka rezonátoru je 280 mm. Konce rezonančního vedení jsou uzavřené, přičemž jsou rozebíratelné. Toto jednoduché a zároveň robustní řešení bylo zvolené s ohledem na potřebu jednoduše a často měnit měřicí vzorky.



Obr. 87: Znázornění vektorů intenzity magnetického pole (vlevo) a elektrického pole (vpravo) rezonátoru v rezonanci (518 kHz) v programu CST Studio Suite.

V programu CST Studio Suite byl modelovaný rezonátor, znázornění vektorů intenzity magnetického a elektrického pole v rezonanci je na Obr. 87. Dále byla modelovaná proudová hustota v jednotlivých rezonančních frekvencích, vyobrazení je na Obr. 88.



Obr. 88: Modelování proudové hustoty při jednotlivých rezonančních frekvencích rezonátoru v programu CST Studio Suite.

Rezonátor je umístěný do měřicí sestavy, která je vyobrazená na Obr. 89. Součástí je síťový analyzátor Agilent E5062A, který je použitelný v rozsahu frekvencí 300 kHz až

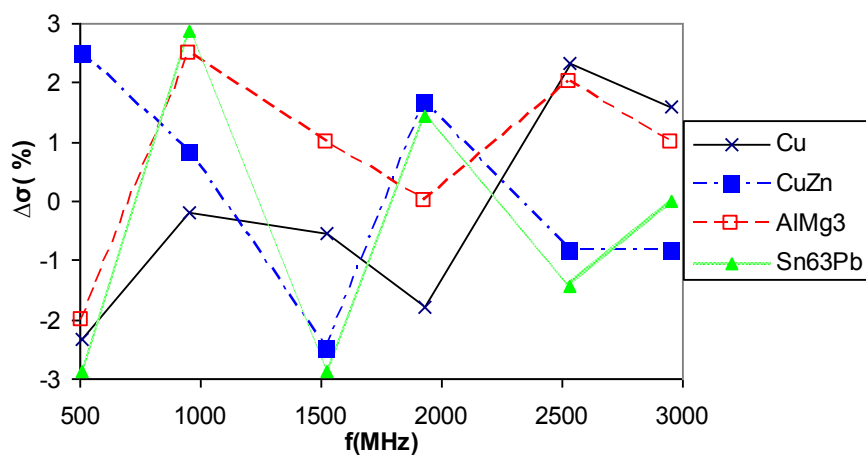
3 GHz. Vazba rezonátoru s měřicím obvodem se děje pomocí kapacitní vazby, protože je požadováno, aby byla vazba velmi malá. Možná rezonanční a frekvenční závislost připojeného vedení je potlačené útlumovými členy (10 dB), které jsou přímo připojené na vazební brány rezonátoru.



Obr. 89: Měřicí pracoviště, připojení rezonátoru do měřicího obvodu. [98]

4.3.2.1 *Ověření přesnosti měření*

Výše uvedená metoda byla ověřena na vzorcích z definovaného materiálu. Konkrétně byly vybrány vodivé materiály s rozdílnou vodivostí pro určení přesnosti měření pro různé hodnoty vodivosti, jednalo se o měď, mosaz, dural a eutektická cín-olovnatá pájka. Tyto materiály ve formě dřívku délky 280 mm a průměru 5 mm tvořily střední vodič rezonátoru. Jako referenční hodnota byla použita hodnota získaná z velmi přesného stejnosměrného měření čtyřbodovou metodou. Srovnávací měření probíhalo v rozmezí frekvencí, které rozměry rezonátoru dovozovaly, a to až do 3 GHz. Zjištěná odchylka od referenční hodnoty se pohybovala v daném frekvenčním pásmu maximálně $\pm 3\%$, viz Obr. 90. [58]



Obr. 90: Přesnost vysokofrekvenční metody měření vodivosti vodivých materiálů. [58]

4.3.2.2 Analytický výpočet vodivosti

Ztráty v pásu jednotkové šířky a délky na vodiči lze vyjádřit pomocí vzorce:

$$\Delta P = \frac{\sigma \cdot \delta \cdot E_0^2}{4} \quad (4.3.2.2.1)$$

kde:

σ elektrická vodivost materiálu (S/m),

δ hloubka vniku (m),

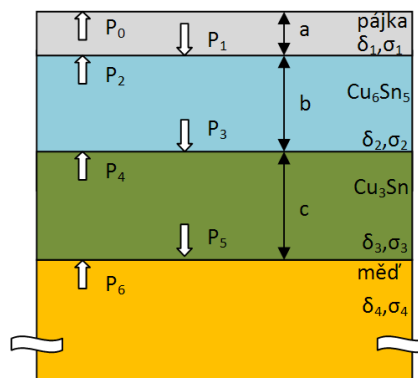
E_0 maximum intenzity elektrického pole na povrchu vodiče (V/m).

Intenzita elektrického pole ve vodiči exponenciálně klesá, lze ji vyjádřit vztahem:

$$E = E_0 \cdot e^{-\frac{x}{\delta}} \quad (4.3.2.2.2)$$

E_0 maximum intenzity elektrického pole (V/m),

x vzdálenost od povrchu vodiče.



Obr. 91: Vizualizace jednotlivých složek celkového ztraceného výkonu ve struktuře.

Situaci, kdy vlivem stárnutí vznikají v pájce 2 typy vrstev intermetalických sloučenin na úkor pájky, lze popsat jako 4 vrstvou strukturu, přičemž každá z vrstev je charakterizovaná elektrickou vodivostí a hloubkou vniku. Dále platí rovnost intenzity elektrického pole na konstantní. Celkové ztráty jsou dány vztahem (v souladu s Obr. 91):

$$\Delta P = P_0 - P_1 + P_2 - P_3 + P_4 - P_5 + P_6 \quad (4.3.2.2.3)$$

$$P_0 = \frac{E_0^2 \cdot \delta_1 \cdot \sigma_1}{4}$$

$$P_1 = \frac{E_0^2 \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_1}} \cdot \delta_1 \cdot \sigma_1}{4}$$

$$P_2 = \frac{E_0^2 \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_1}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_2}} \cdot \delta_2 \cdot \sigma_2}{4}$$

$$P_3 = \frac{E_0^2 \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_1}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_2}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot b}{\delta_2}} \cdot \delta_2 \cdot \sigma_2}{4}$$

$$P_4 = \frac{E_0^2 \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_1}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_2}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot b}{\delta_2}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot b}{\delta_3}} \cdot \delta_3 \cdot \sigma_3}{4}$$

$$P_5 = \frac{E_0^2 \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_1}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_2}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot b}{\delta_2}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot b}{\delta_3}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot c}{\delta_3}} \cdot \delta_3 \cdot \sigma_3}{4}$$

$$P_6 = \frac{E_0^2 \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_1}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot a}{\delta_2}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot b}{\delta_2}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot b}{\delta_3}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot c}{\delta_3}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot c}{\delta_4}} \cdot \delta_4 \cdot \sigma_4}{4}$$

Vodivost, kterou určíme z měření na rezonátoru, nazveme souhrnnou vodivostí (σ_{sh}), pro kterou také platí vztah (4.3.2.2.1), čili:

$$\Delta P = \frac{\sigma_{sh} \cdot \delta_{sh} \cdot E_0^2}{4} \quad (4.3.2.2.4)$$

Součin $\sigma_{sh} \cdot \delta_{sh}$ lze vyjádřit jako:

$$\sigma_{sh} \cdot \delta_{sh} = \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma_{sh}}{\omega \cdot \mu}} \quad (4.3.2.2.5)$$

Porovnáním rovnic (4.3.2.2.3), (4.3.2.2.4) a (4.3.2.2.5) lze σ_{sh} vyjádřit následovně:

$$\sigma_{sh} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{4 \cdot \Delta P}{E_0^2} \right)^2 \cdot \omega \cdot \mu \quad (4.3.2.2.6)$$

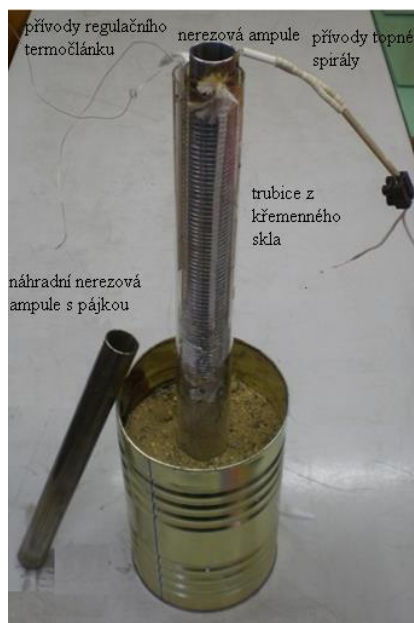
Na Obr. 92 je v horní části obrázku vyobrazena situace, jak v průběhu času dochází ke změně struktury uvnitř pájeného spoje. Působením času a teploty dochází k růstu intermetalických sloučenin Cu_3Sn a Cu_6Sn_5 na rozhraní. Růst je na úkor vrstvy pájky, která se postupně ztenčuje, až zanikne a v konečné fázi je nahrazena intermetalickou sloučeninou Cu_3Sn . Ve spodní části obrázku je odpovídající souhrnná vodivost (určená podle vzorce 4.3.2.2.6), z průběhu je patrné, že v průběhu času se vodivost liší o desítky procent a může být nižší i vyšší než počáteční vodivost.



Obr. 92: Znáornění situace, kdy ve struktuře pájeného spoje dochází k růstu vrstev intermetalických sloučenin na úkor pájky, až dojde k úplnému „pohlčení“, a odpovídající vypočítaná vodivost ve vybraných fázích pro 2 úrovně frekvence.

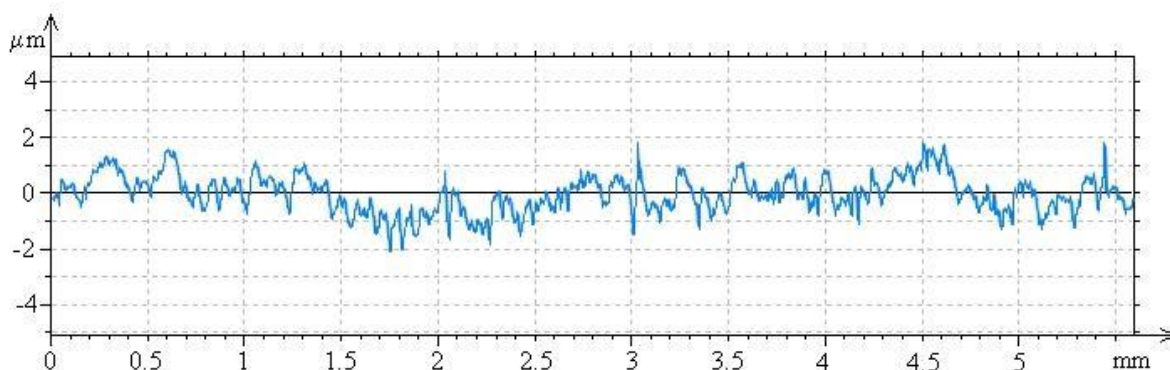
4.3.2.3 Příprava vzorků

Měděné dřívky byly pokryty souvislou vrstvou pájky, byly použity 4 typy pájek, referenční Sn-37Pb a bezolovnaté Sn-1Cu, Sn-4Ag a Sn-3,8Ag-0,7Cu. Nanesení rovnoměrné souvislé vrstvy pájky na dřívky probíhalo v peci, která byla sestavená cíleně pro tento experiment, viz Obr. 93. Topná část pece byla vytvořena z dvou do sebe vsunutých trubíc z křemenného skla, přičemž vnitřní trubice byla omotaná topnou spirálou. Vsázku tvořila ampule z nerez, ve které byla roztavená pájka. Její hloubka byla dostatečná na to, aby do ní mohl být měděný dřívek celý ponořen. Pro zajištění smočení dřívku pájkou byl dřívek těsně před vložením do roztavené pájky ošetřen tavidlem Epsilon E5 a současně pro zamezení oxidace hladiny pájky bylo přidáno drobné množství kalafuny.



Obr. 93: Pájecí pec

Vzhledem ke skutečnosti, že při průchodu proudy připraveným vzorkem se bude výrazně uplatňovat skin efekt, je důležité sledovat i drsnost připravených vzorků. Drsnost byla změřená pomocí přístroje Talysurf. Typická drsnost povrchu je vyobrazená na Obr. 94, změřené $R_a = 0,37 \mu\text{m}$.



Obr. 94: Typická drsnost povrchu měřených dříků. Měřeno pomocí přístroje Talysurf. [98]

Pro urychlení růstu intermetalických sloučenin byly dříky podrobeny zrychlenému stárnutí zvýšenou teplotou $150\text{ }^\circ\text{C}$ až po dobu 6000 hodin. Protože v peci, ve které probíhalo toto stárnutí, byla normální atmosféra, byly vzorky pro zamezení oxidace povrchu dříků a tím možnému ovlivnění výsledků ponořeny během celé doby stárnutí do silikonového oleje. Vzhledem k nutnosti znát vnitřní strukturu během jednotlivých časů měření byly na začátku pro každou variantu pájky připraveny 2 dříky, z nichž jeden byl používán pro elektrická měření a druhý byl postupně rozřezáván pro tvorbu výbrusů a sledování růstu intermetalických sloučenin.

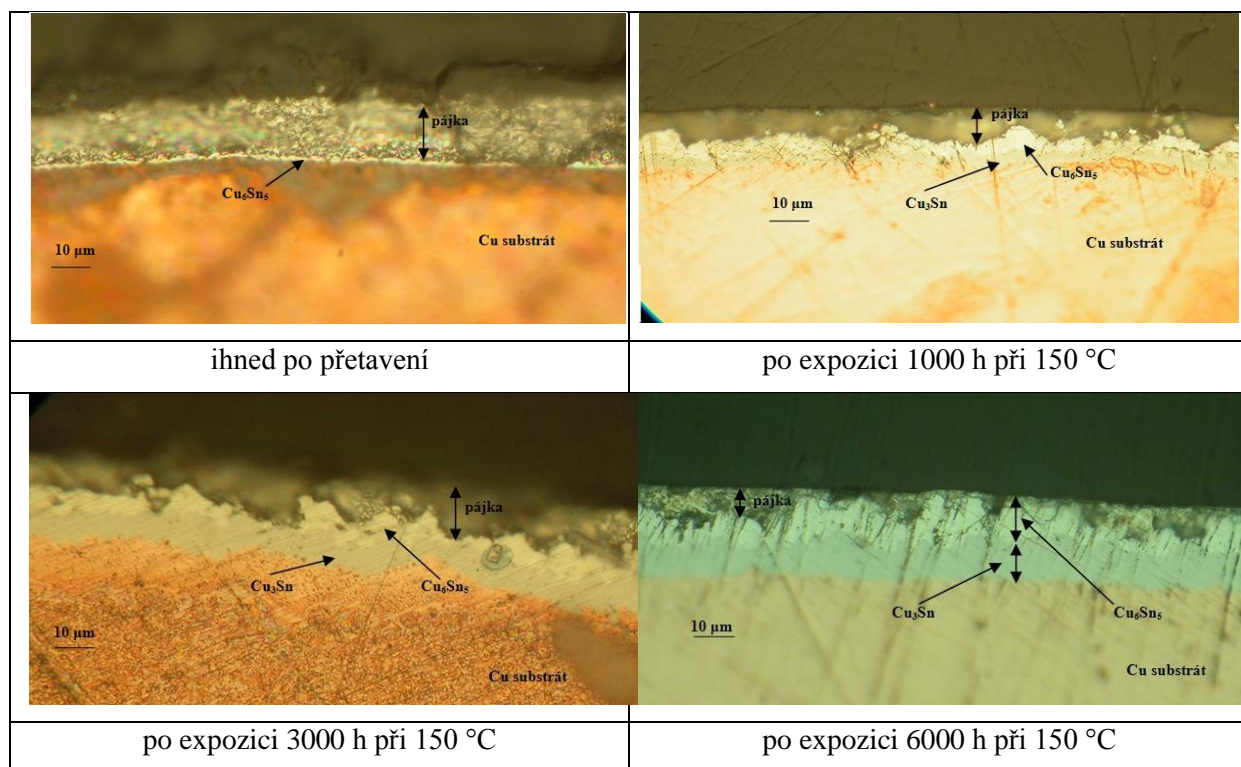
Takto připravené drátky byly postupně vloženy do rezonátoru a změřeny jejich odpor. Vzhledem k měřené frekvenci 0,5 GHz až 3 GHz a tloušťce pájky cca 20 μm nebylo měření ovlivněné materiálem drátu (tj. měď), tj. změřený odpor byl odpor povrchové vrstvy, kterou tvořila pájka a intermetalické sloučeniny. Vypočtené hloubky vniku jsou pro vybrané frekvence pro jednotlivé použité pájky a vzniklé intermetalické sloučeniny uvedené v Tab. 29.

Tab. 29: Vypočtená hloubka vniku v μm jednotlivých použitých pájek a intermetalických sloučenin.

frekvence (GHz)	SAC	SnAg	SnCu	SnPb	Cu_6Sn_5	Cu_3Sn
0,5	8,12	7,91	8,12	8,57	9,42	6,71
1	5,74	5,59	5,74	6,06	6,66	4,75
2	4,06	3,95	4,06	4,28	4,71	3,36
3	3,31	3,23	3,31	3,50	3,84	2,74

4.3.3 Vyhodnocení - měděný podklad

Růst intermetalických sloučenin během procesu zrychleného stárnutí je demonstrován na Obr. 95.



Obr. 95: Řezy znázorňující růst intermetalických sloučenin v průběhu procesu zrychleného stárnutí. [98]

Ihned po přetavení vzniká na rozhraní mezi pájkou a pájeným povrchem velmi tenká vrstva ($<1 \mu\text{m}$) intermetalické sloučeniny Cu_6Sn_5 . Po expozici 1000 hodin teplotě 150 °C tloušťka vrstvy Cu_6Sn_5 výrazně narůstá ($\sim 4 \mu\text{m}$) a současně je již patrná vzniklá intermetalická sloučenina Cu_3Sn ($\sim 4 \mu\text{m}$) na rozhraní pájeného podkladu a Cu_6Sn_5 . Po

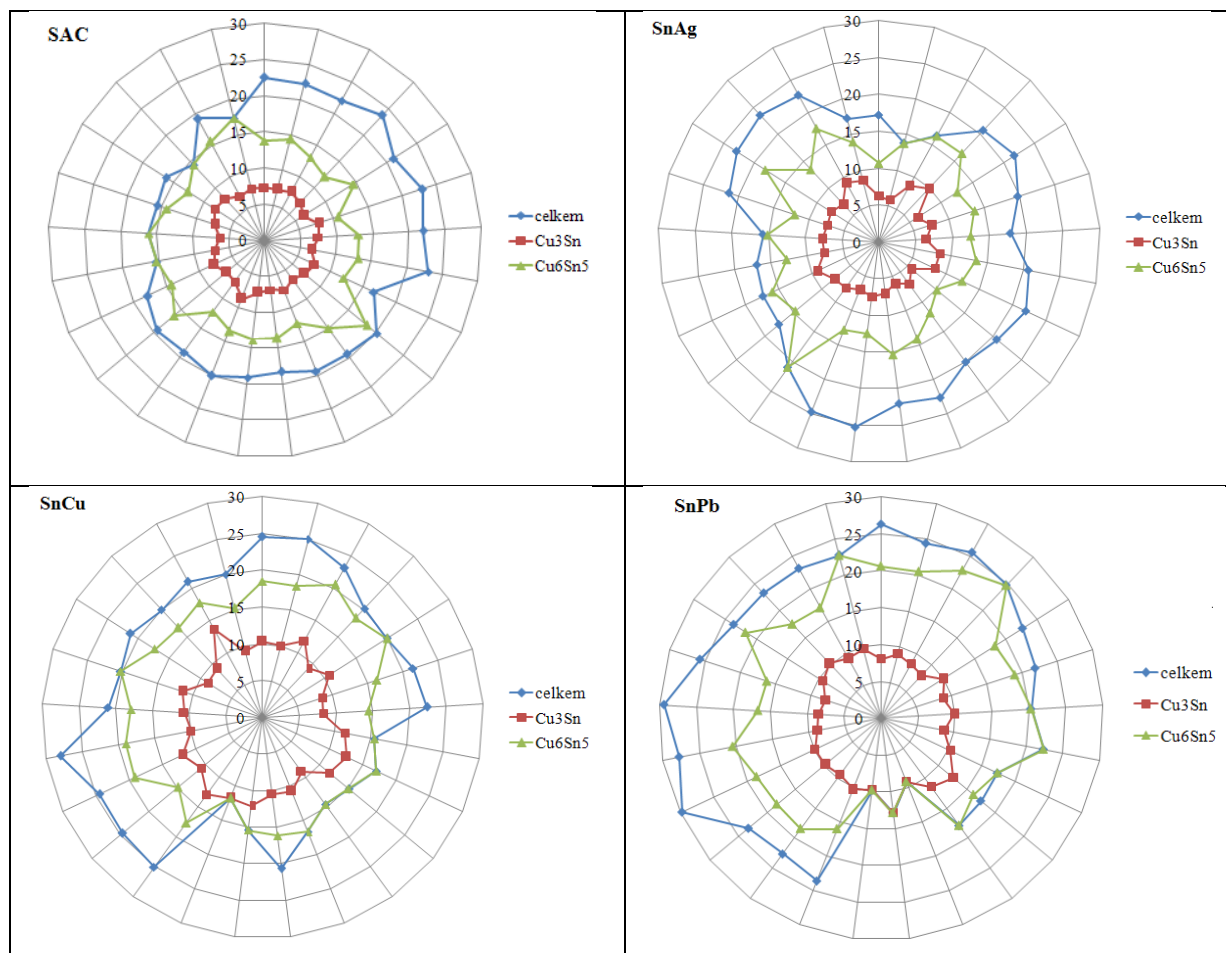
expozici 3000 hodin teplotě 150 °C tloušťka obou intermetalických sloučenin narůstá (každá ~ 7 μm), a to na úkor pájky, která se v tomto okamžiku již ztenčila o více než polovinu původní tloušťky. Po expozici 6000 hodin teplotě 150 °C již dochází ke stavu, kdy v určitých místech intermetalická sloučenina úplně „pohltila“ celou vrstvu pájky a vlastní pájený spoj je tvořen pouze intermetalickou sloučeninou, na povrch tedy vystoupala intermetalická sloučenina Cu₆Sn₅. Jak je demonstrováno na Obr. 97 v určitých místech (tam, kde byla vrstva pájky tenčí) dochází i k situaci, kdy již spoj není tvořen ani pájkou, ani intermetalickou vrstvou Cu₆Sn₅, ale jen intermetalickou vrstvou Cu₃Sn.

Průměrné hodnoty změřených tlouštěk intermetalických vrstev a vrstvy zbývající pájky pro jednotlivé pájky po expozici 0 až 6000 hodin při teplotě 150 °C jsou uvedené v Tab. 30. Je důležité zmínit, že hodnoty pro čas 0 až 3000 hodin jsou z důvodu pro mezioperační kontrolu a hodnota pro čas 6000 hodin je ze skutečně měřeného dřívku.

Tab. 30: Průměrné hodnoty změřených tloušťek intermetalických vrstev a tloušťky zbývající vrstvy pájky v μm po expozici 0 až 6000 hodin při teplotě 150 °C. Pro měděný podklad.

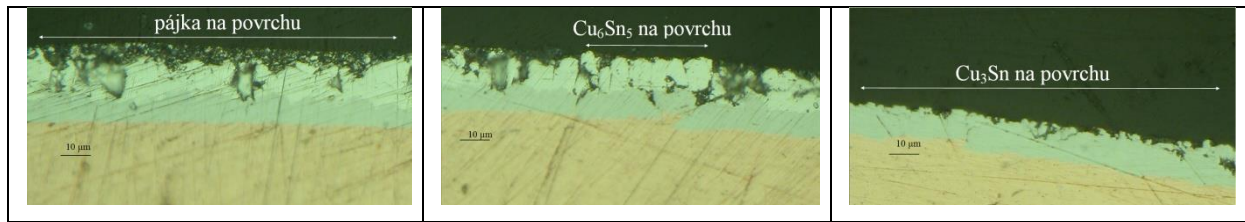
typ	čas (h)	Cu_3Sn	Cu_6Sn_5	$\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	zbývající pájka	$\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{pájka}$
SAC	0	0,0	0,8	0,8	17,1	17,9
	500	2,5	3,4	5,9	13,0	18,9
	1000	4,1	3,9	8,0	7,5	15,6
	1500	4,7	3,2	7,9	7,8	15,7
	2000	4,7	4,3	9,0	9,3	18,3
	3000	4,8	7,2	12,0	9,2	21,2
	6000	7,3	9,3	16,6	5,3	21,9
SnAg	0	0,0	0,5	0,5	15,0	15,5
	500	2,5	3,1	5,6	11,1	16,7
	1000	3,4	4,4	7,8	9,4	17,2
	1500	4,3	4,3	8,6	6,5	15,1
	2000	4,0	4,7	8,7	5,8	14,5
	3000	5,9	7,0	12,9	1,1	13,9
	6000	7,5	6,6	14,1	5,9	20,0
SnCu	0	0,0	0,8	0,8	15,6	16,4
	500	2,8	3,4	6,2	7,3	13,6
	1000	4,1	4,7	8,7	8,4	17,1
	1500	4,2	5,5	9,7	7,0	16,7
	2000	5,0	5,6	10,6	4,7	15,3
	3000	8,2	8,0	16,2	3,3	19,5
	6000	10,7	6,3	17,0	3,3	20,3
SnPb	0	0,0	0,5	0,5	15,2	15,7
	500	3,5	4,3	7,8	7,0	14,8
	1000	4,7	4,5	9,2	13,0	22,2
	1500	6,2	3,8	10,0	1,3	11,3
	2000	7,3	3,5	10,8	3,7	14,5
	3000	9,6	0,3	9,9	2,1	12,0
	6000	9,6	8,7	18,3	3,6	21,9

Grafické zobrazení změřených tloušťek pájky i intermetalických vrstev na konkrétním řezu pro jednotlivé pájky pro případ po stárnutí 6000 hodin je na Obr. 96. Vzhledem ke skutečnosti, že tloušťka pájky není dokonale homogenní, může dojít k situaci, kdy lze na řezu pozorovat všechny 3 možné případy, tj. na povrchu je pájka, na povrchu je intermetalická sloučenina Cu_6Sn_5 , na povrchu je intermetalická sloučenina Cu_3Sn . Uvedená situace je zachycená na Obr. 97.



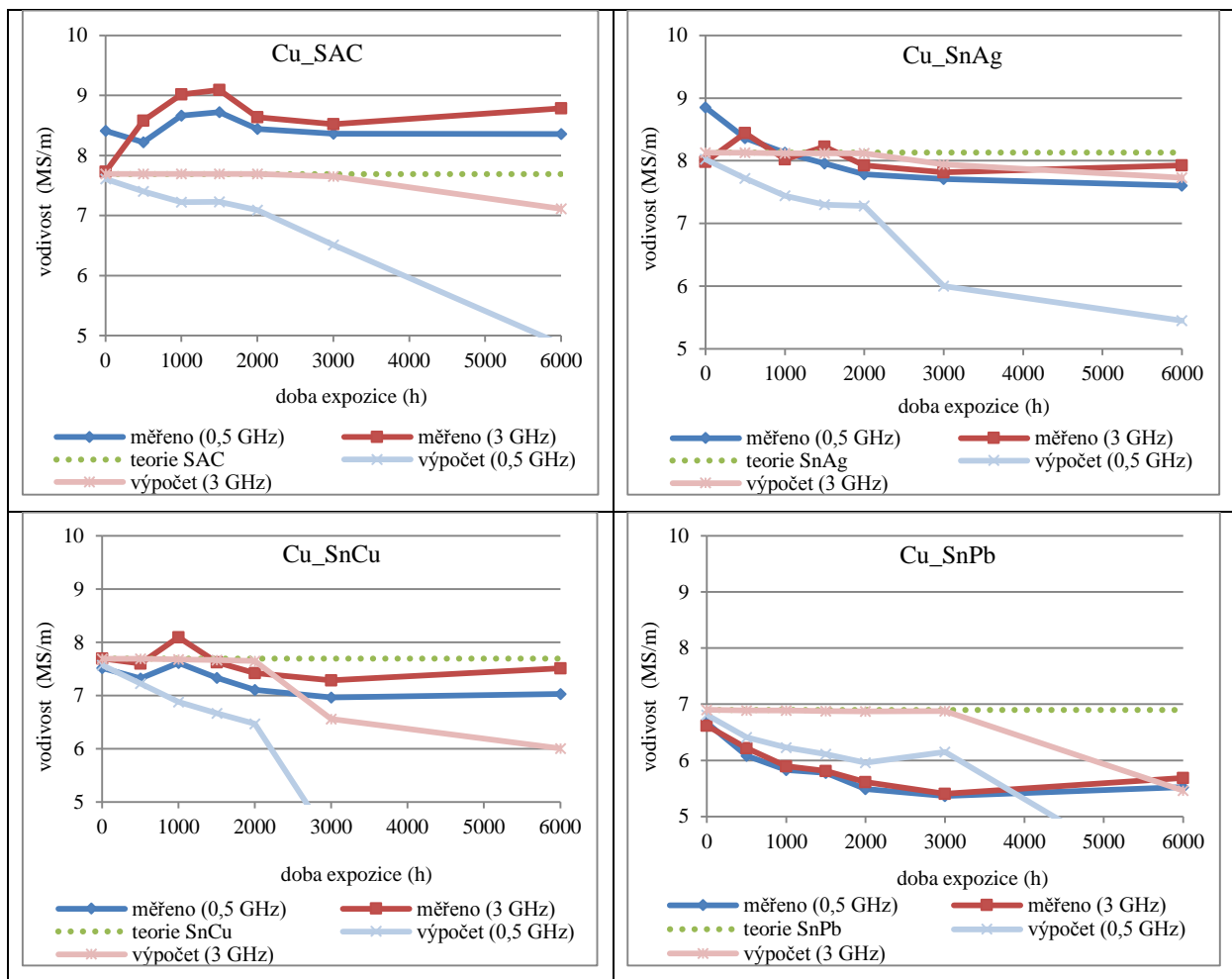
Obr. 96: Řez dřikem. Znázornění naměřených tloušťek jednotlivých vrstev intermetalických sloučenin i pájky pro jednotlivé pájky po stárnutí 6000 hodin při 150 °C. Hodnoty jsou vyneseny v μm .

Z měření tloušťek jednotlivých vrstev po stárnutí 6000 hodin při 150 °C vyplývá, že nejtlustší průměrnou tloušťku intermetalických vrstev vykazuje pájka SnPb, a to 18,3 μm (zbylá tloušťka pájky je 3,6 μm), druhá je pájka SnCu s průměrnou tloušťkou intermetalických vrstev 17,0 μm (zbylá tloušťka pájky je 3,3 μm), poté pájka SAC s průměrnou tloušťkou intermetalických vrstev 16,6 μm (zbylá tloušťka pájky je 5,3 μm) a nakonec pájka SnAg s tloušťkou intermetalických vrstev 14,1 μm (zbylá tloušťka pájky je 5,9 μm). Z hlediska výskytu intermetalické vrstvy Cu_3Sn ji má nejtlustší pájka SnCu (10,7 μm), druhá je pájka SnPb (9,6 μm), třetí pájka SnAg (7,5 μm) a nejtenčí ji má pájka SAC (7,3 μm). Srovnáme-li zbylou tloušťku pájky s hloubkou vniku (uvedené v Tab. 29), získáváme, že zejména při frekvenci 0,5 GHz dochází k situaci, kdy proud bezpečně teče i vrstvou intermetalické sloučeniny. Současně vodivost intermetalické vrstvy Cu_6Sn_5 je nižší než vodivost každé z testovaných pájek a vodivost intermetalické vrstvy Cu_3Sn je vyšší než vodivost každé z testovaných pájek.



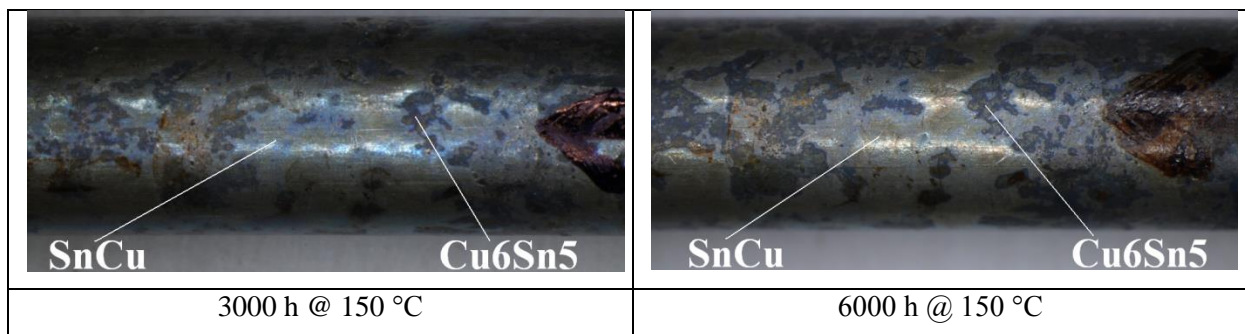
Obr. 97: Znárodnění případu, kdy je na jediném výbrusu vzorku na povrchu pájka nebo Cu_6Sn_5 nebo Cu_3Sn . Vše případ SnPb po 6000 hodinách při 150°C .

Výsledky měření vodivosti jsou graficky vyneseny v Obr. 98. Jsou vyneseny hodnoty pro frekvence 0,5 GHz a 3 GHz, a to pro všechny 4 testované pájky v jednotlivých časových intervalech stárnutí. Čárkovaně je ke každému grafu vynesena i teoretická hodnota vodivosti samotné pájky. Současně je uvedena i závislost vypočítaná podle vzorce 4.3.2.2.6. V souladu s teoretickým předpokladem změřená závislost ukazuje postupné snižování vodivosti vlivem růstu intermetalické vrstvy Cu_6Sn_5 . V čase 6000 hodin dochází k mírnému zvýšení vodivosti, která je způsobená tím, že do hry již zasahuje i intermetalická vrstva Cu_3Sn , která má vyšší vodivost než samotná pájka. Určitý nesoulad mezi teoreticky vypočítanou hodnotou a změřenou hodnotou lze vysvětlit několika důvody. V teoretickém modelu předpokládáme, že vrstva pájky je všude stejně silná a má dokonale hladký povrch, to stejné předpokládáme i o vrstvách intermetalických sloučenin. V modelu také zanedbáváme přítomnost a vliv intermetalických sloučenin, které jsou rozptýleny v objemu pájeného spoje.



Obr. 98: Výsledky měření elektrické vodivosti pro frekvenci 0,5 GHz a 3 GHz pro jednotlivé pájky v jednotlivých časových intervalech. Vykreslen je i vypočítaný teoretický průběh. Podklad je měď.

Na Obr. 99 je demonstrace projevu růstu intermetalické vrstvy Cu_6Sn_5 pozorovaná na povrchu dřívku. Jedná se o stále stejné místo. Během expozice 150°C po 3000 hodinách pozorujeme oblasti, ve kterých Cu_6Sn_5 prorostla až k povrchu (tj. ve struktuře již pohltila celou vrstvu pájky), je jich cca 25 %, po 6000 hodinách je pozorovatelné jasné rozšíření těchto oblastí až na cca 50 %.



Obr. 99: Demonstrace projevu intermetalické vrstvy Cu_6Sn_5 na povrchu během expozice 150°C pro případ pájky SnCu a vždy stejného místa.

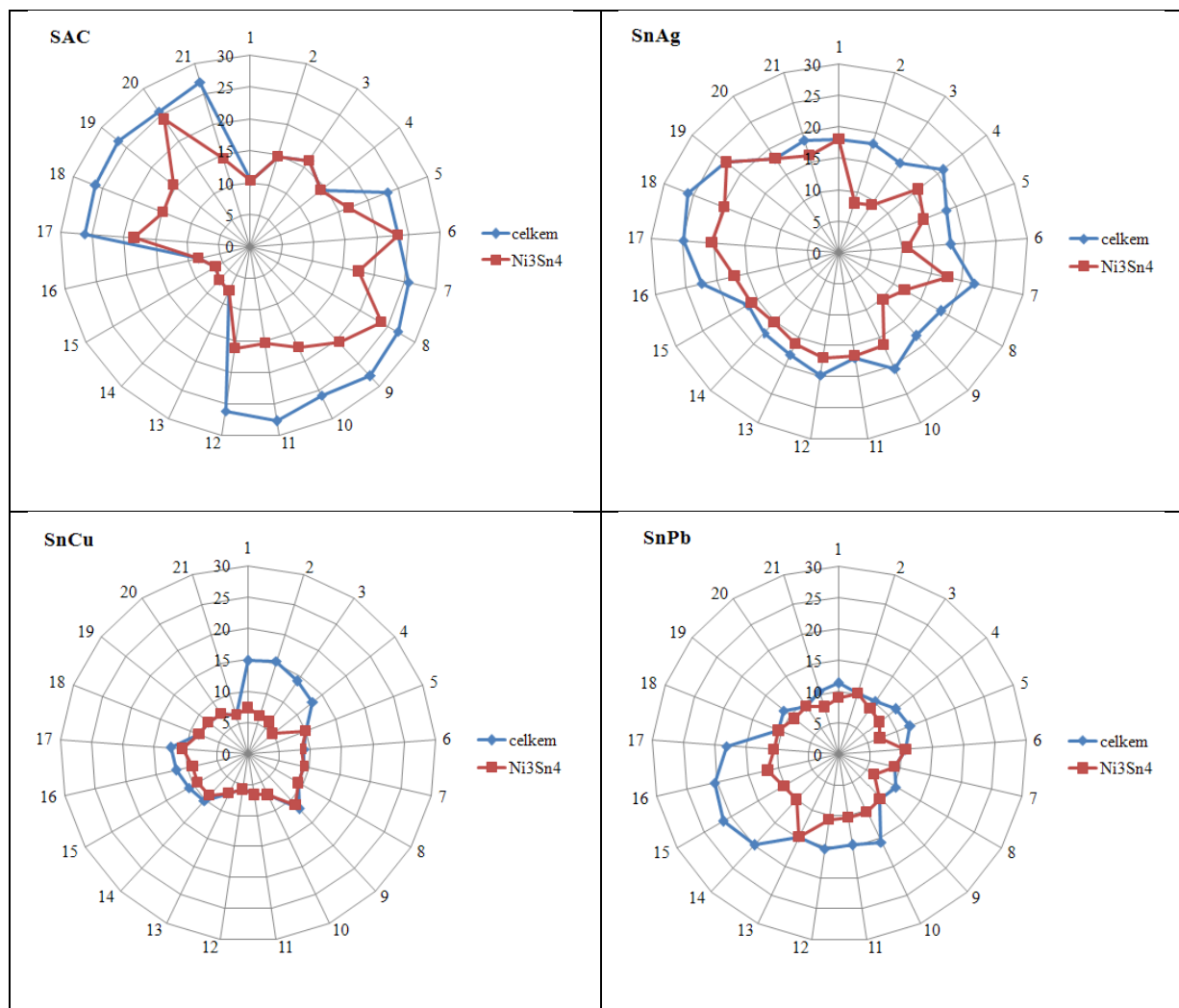
4.3.4 Vyhodnocení - niklový podklad

Stejným způsobem jako v případě měděného podkladu byl vyhodnocený i niklový podklad. Změřené tloušťky intermetalické vrstvy a zbylé vrstvy pájky jsou v Tab. 31.

Tab. 31: Průměrné hodnoty změřených tloušťek intermetalických vrstev a tloušťky zbývající vrstvy pájky v μm po expozici 0 až 6000 hodin při teplotě 150 °C pro niklový podklad.

typ	čas (h)	Ni ₃ Sn ₄	zbývající pájka	celkem
SAC	0	0,5	15	15,5
	500	3,1	9,8	12,9
	1000	3,9	11,2	15,1
	1500	6,3	8,9	15,2
	2000	6,7	0,0	6,7
	3000	8,4	6,0	14,4
	6000	15,4	4,8	20,2
SnAg	0	0,5	18	18,5
	500	3,5	9,2	12,7
	1000	4,9	8,3	13,2
	1500	6,2	5,8	12,0
	2000	6,8	4,0	10,8
	3000	7,9	2,7	10,6
	6000	14,3	4,3	18,6
SnCu	0	0,6	13	13,6
	500	3,6	5,4	9,0
	1000	4,8	10,9	15,7
	1500	5,4	5,2	10,6
	2000	5,9	3,0	8,9
	3000	7,0	0,0	7,0
	6000	8,0	0,0	8,0
SnPb	0	0,5	9,1	9,6
	500	3,6	7,3	10,9
	1000	4,7	9,0	13,7
	1500	5,8	6,7	12,5
	2000	6,1	0,0	6,1
	3000	7,3	2,0	9,3
	6000	9,7	3,5	13,2

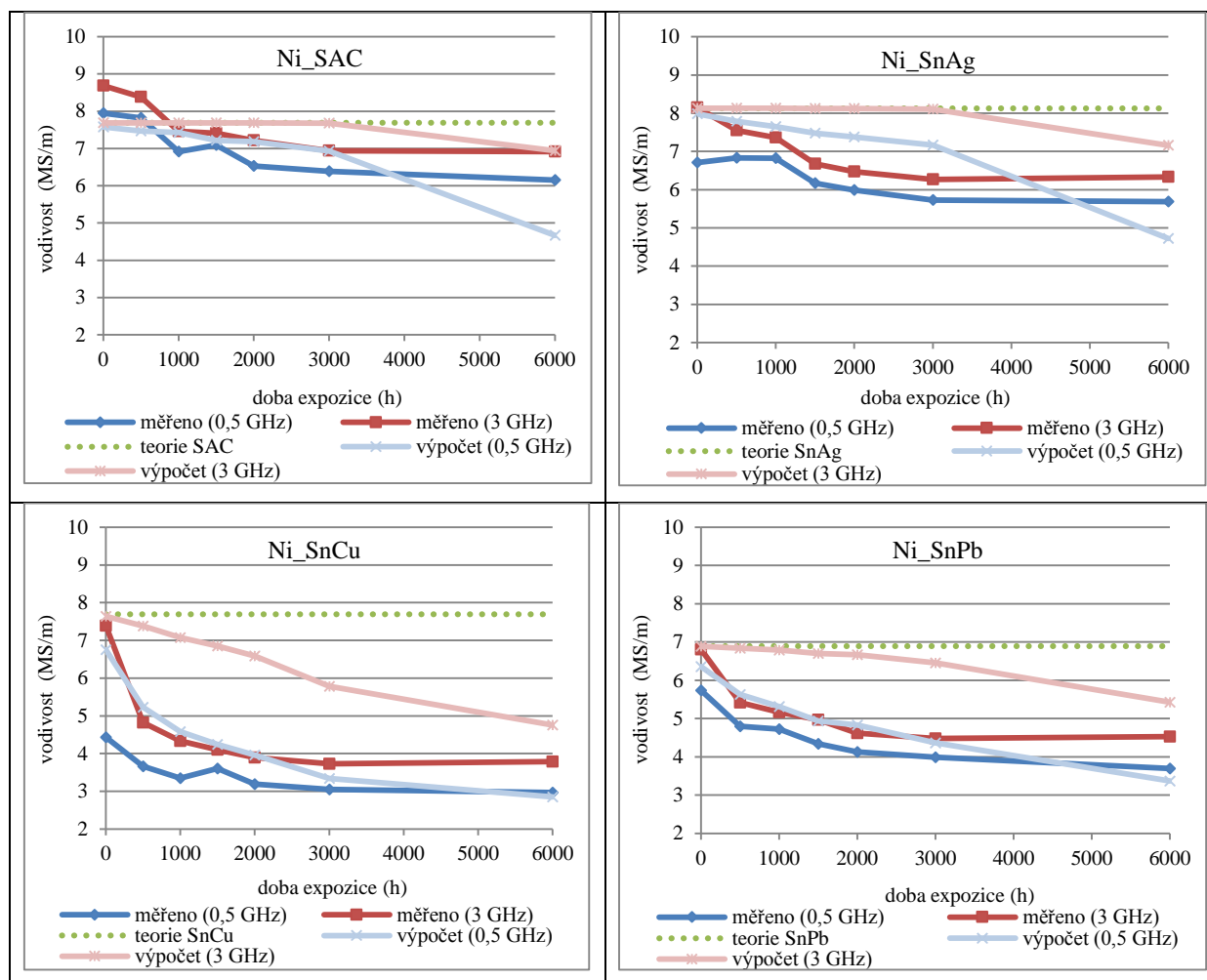
Grafické zobrazení změřených tloušťek pájky i intermetalických vrstev na konkrétním řezu pro jednotlivé pájky pro případ po stárnutí 6000 hodin je na Obr. 100. Na řezu lze pozorovat často případ, kdy na povrchu je intermetalická sloučenina Ni₃Sn₄.



Obr. 100: Řez dřikem. Znázornění naměřených tloušťek jednotlivých vrstev intermetalických sloučenin i pájky pro jednotlivé pájky po stárnutí 6000 hodin při 150 °C. Hodnoty jsou vyneseny v μm . Podklad je nikl.

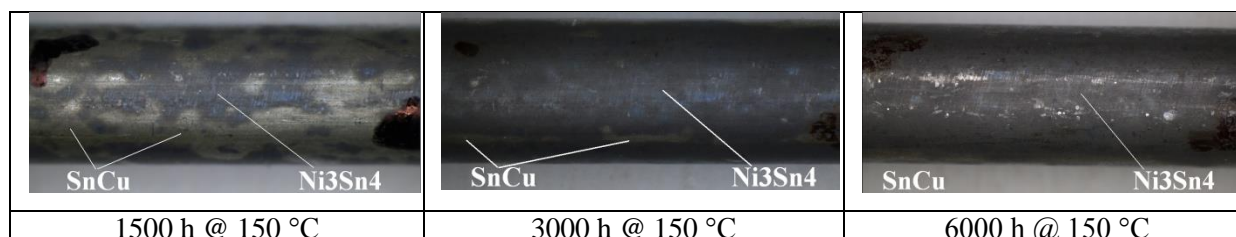
Výsledky měření vodivosti jsou graficky vyneseny na Obr. 101. Jsou vyneseny hodnoty pro frekvence 0,5 GHz a 3 GHz, a to pro všechny 4 testované pájky v jednotlivých časových intervalech stárnutí. Čárkovaně je ke každému grafu vynesena i teoretická hodnota vodivosti samotné pájky. Současně je uvedena i závislost vypočítaná podle vzorce 4.3.2.2.6. V souladu s teoretickým předpokladem změřená závislost ukazuje postupné snižování vodivosti vlivem růstu intermetalické vrstvy Ni_3Sn_4 (3,51 MS/m). Teoretická hodnota, kam až může vodivost poklesnout, je dána vodivostí pouze intermetalické sloučeniny Ni_3Sn_4 a uvedený stav by odpovídal skutečnosti, že pájka je celá pohlcená intermetalickou sloučeninou a proud teče pouze jí. Tomu skutečně došlo u pájek SnCu (viz Obr. 102) a SnPb. U těchto dvou případů i model relativně věrně kopíruje naměřené hodnoty v celém časovém pásmu, a to zejména pro frekvenci 0,5 GHz. Je to dáno skutečností, že celková počáteční vrstva pájky byla nižší, než v případě pájek SAC a SnPb a intermetalická vrstva tak pájku po čase 6000 hodin stihla

pohlit. Tímto se snížil vliv důvodů, které zapříčiňují odchylku od modelu. Nesoulad modelu a změřených hodnot je vysvětlený v závěrečné části vyhodnocení měděného podkladu.



Obr. 101: Výsledky měření elektrické vodičnosti pro frekvenci 0,5 GHz a 3 GHz pro jednotlivé pájky v jednotlivých časových intervalech. Vykreslen je i vypočítaný teoretický průběh. Podklad je nikl.

Na Obr. 102 je demonstrace projevu růstu intermetalické vrstvy Ni_3Sn_4 pozorovaná na povrchu dřívku. Jedná se o stále stejné místo. Během expozice 150 °C po 1500 hodinách pozorujeme „gopardí“ motiv, přibližně na 50 % plochy již prosvítá Ni_3Sn_4 až k povrchu (tj. ve struktuře již pohltila celou vrstvu pájky), po 3000 hodinách již převážnou část povrchu tvoří Ni_3Sn_3 a z pájky zbyl jen tenký proužek, po 6000 hodinách již na povrchu žádnou pájku nepozorujeme a celý objem spoje tak tvoří pouze intermetalická sloučenina Ni_3Sn_4 .



Obr. 102: Demonstrace projevu intermetalické vrstvy Ni_3Sn_4 na povrchu během expozice 150 °C pro případ pájky SnCu a vždy stejného místa.

4.4 Analytické vyjádření růstu intermetalických sloučenin

Vzhledem ke klíčové úloze intermetalických sloučenin v souvislosti s výslednými vlastnostmi pájeného spoje a skutečností, že publikovaná analytická vyjádření růstu intermetalických sloučen se od sebe velmi odlišují, byla finální experimentální část práce zaměřena na analytické vyjádření růstu intermetalických sloučenin v pájeném spoji.

4.4.1 Cíl experimentu

Cílem experimentu je analyticky vyjádřit tloušťku intermetalické vrstvy, která vzniká na rozhraní pájky a pájeného podkladu. Vyjádření provést pro všechny doposud testované typy pájek v rámci této dizertační práce. Provést srovnání s doposud publikovanými výsledky.

4.4.2 Popis a realizace experimentu

Pro realizaci byly zvoleny 3 bezolovnaté pájky Sn-3,8Ag-0,7Cu (dále SAC), Sn-4Ag (dále SnAg), Sn-1Cu (dále SnCu), které doplňovala eutektická Sn-37Pb (SnPb). Základní materiál, na který byly pájky nanesené, tvořila čistá měď a měď s niklovou povrchovou úpravou. Pájené spoje byly vystavené teplotám 50°C, 100°C a 150°C po dobu až 3000 hodin.

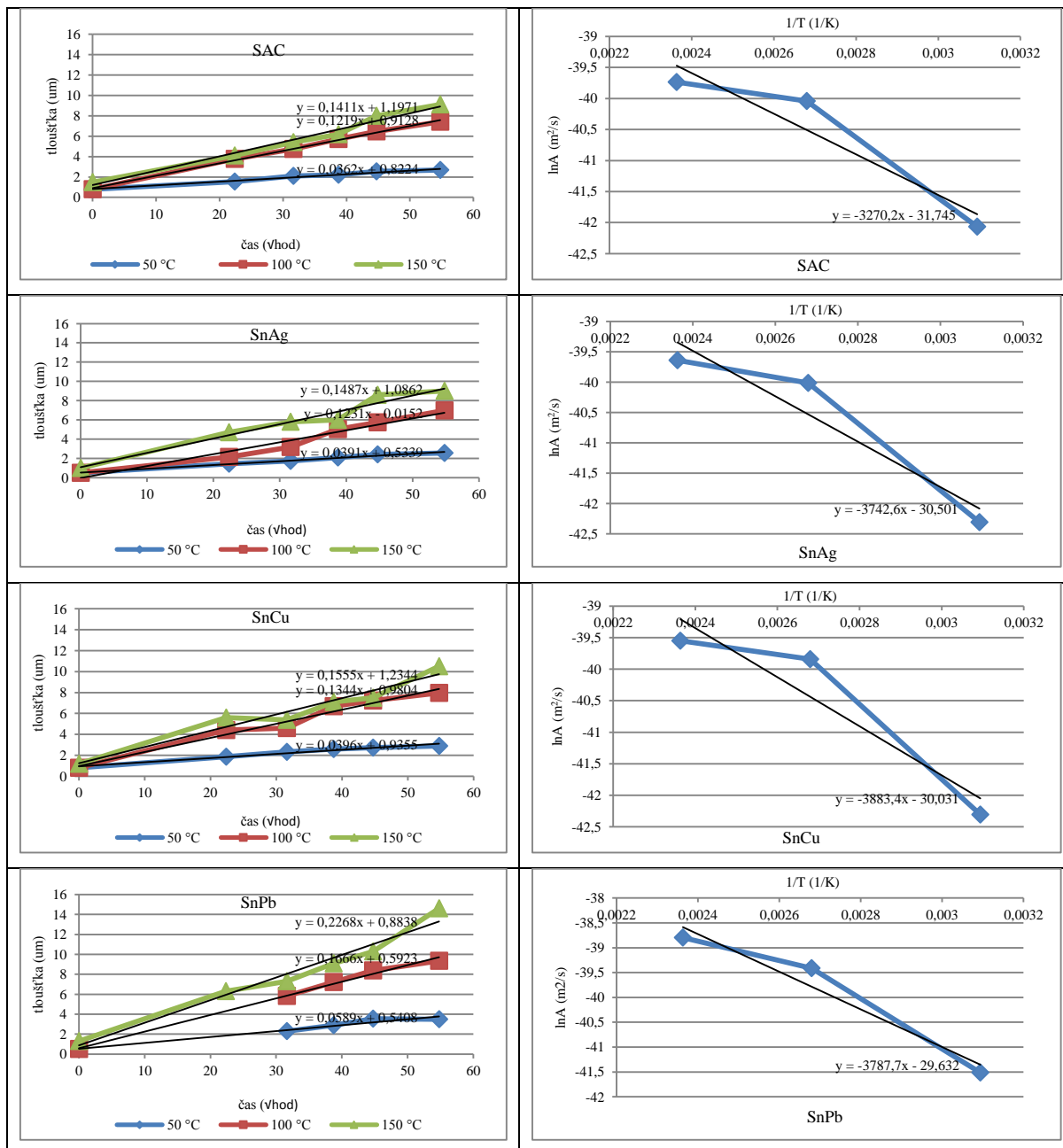
4.4.3 Výsledky - měděný podklad

Tloušťka intermetalické vrstvy byla zjištěna měřením, kdy byl spoj rozříznut, byla provedena fotka vnitřní struktury optickým mikroskopem. Jejím převedením do PC poté proběhlo měření v cca 20 vybraných místech. Naměřené hodnoty jsou v Tab. 32. Pro teplotu 150°C jsou použité výsledky ze sekce měření mechanické pevnosti pájeného spoje.

Tab. 32: Změřená tloušťka vrstev intermetalických sloučenin. Hodnoty jsou uvedené v μm .

typ	čas (h)	50 °C			100 °C			150 °C		
		Cu ₃ Sn	Cu ₆ Sn ₅	celkem	Cu ₃ Sn	Cu ₆ Sn ₅	celkem	Cu ₃ Sn	Cu ₆ Sn ₅	celkem
SAC	0	0	0,8	0,8	0	0,8	0,8	0	1,5	1,5
	500	0,7	0,9	1,5	1,4	2,4	3,8	0,9	3,2	4,1
	1000	0,8	1,3	2,1	2,1	2,7	4,8	1,2	4,2	5,4
	1500	0,9	1,3	2,2	2,3	3,4	5,7	1,5	4,7	6,2
	2000	1,1	1,4	2,6	2,9	3,5	6,5	2,3	5,7	8,0
	3000	1,2	1,5	2,7	3,8	3,6	7,4	2,8	6,3	9,1
SnAg	0	0,0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	1	1,0
	500	0,6	0,9	1,4	0,8	1,4	2,2	0,9	3,8	4,7
	1000	0,7	1,0	1,7	0,9	2,3	3,2	1,5	4,3	5,8
	1500	1,1	1,0	2,1	1,8	3,2	5,0	1,5	4,5	6,0
	2000	1,6	0,9	2,4	1,9	3,8	5,7	1,7	6,9	8,6
	3000	1,8	0,7	2,6	2,1	4,9	7,0	2,6	6,4	9,0
SnCu	0	0,0	0,8	0,8	0,0	0,8	0,8	0,0	1,2	1,2
	500	0,7	1,2	1,9	2,0	2,4	4,4	1,0	4,6	5,6
	1000	1,5	0,9	2,3	1,7	2,9	4,6	1,4	4,0	5,4
	1500	1,5	1,1	2,6	3,4	3,3	6,7	1,8	5,3	7,1
	2000	1,7	1,0	2,7	3,8	3,4	7,2	1,8	5,7	7,5
	3000	2,0	0,9	2,9	4,0	4,0	8,0	3,2	7,3	10,5
SnPb	0	0,0	0,5	0,5	0,0	0,5	0,5	0,0	1,3	1,3
	500	-	-	-	-	-	-	1,2	5,1	6,3
	1000	1,3	1,0	2,3	3,1	2,7	5,8	1,5	5,8	7,3
	1500	1,4	1,4	2,9	3,6	3,6	7,2	2,0	7,1	9,1
	2000	1,8	1,8	3,6	4,1	4,3	8,4	2,6	7,7	10,3
	3000	2,2	1,3	3,5	5,0	4,4	9,3	3,0	11,6	14,6

Vycházíme z rovnice 3.1.3.1, nejprve si vyjádříme hodnotu členu $A_0 \cdot \exp(-E_a/R \cdot T)$, kterou určíme jako směrnici přímky, která prokládá změřené body vynesené v závislosti celkové tloušťky intermetalické vrstvy (v μm) na čase (v vhod). Vynesené závislosti včetně matematického vyjádření lineární aproximace jsou na Obr. 103. V následujícím kroku je potřeba určit aktivační energii E_a . Pro její určení využijeme závislosti zjištěného exponenciálního faktoru (\ln) na teplotě (její převrácené hodnotě), z její lineární aproximace poté směrnice určuje dvojnásobek hodnoty E_a , situace je také zachycena na Obr. 103. Hodnotu A_0 poté dopočítáme.



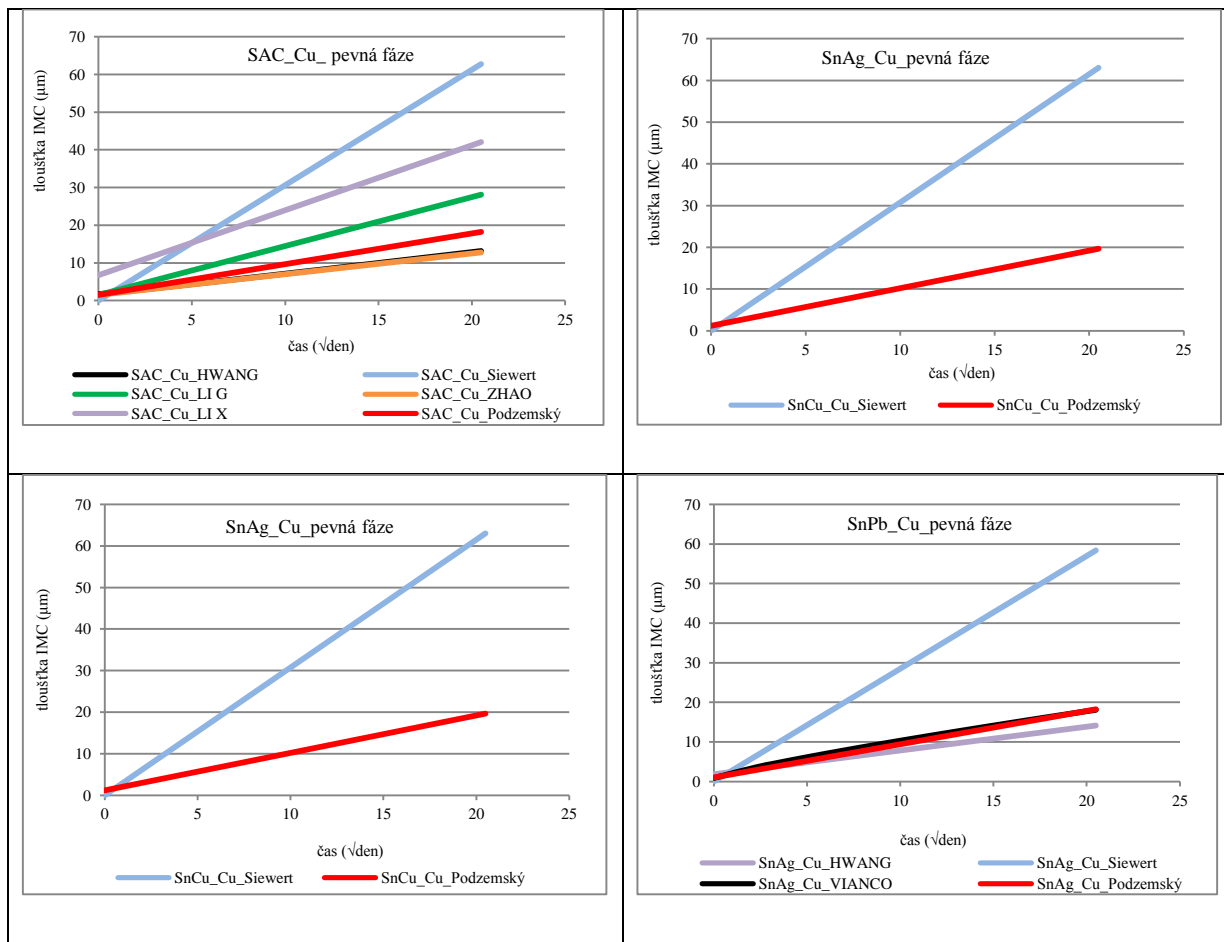
Obr. 103: Vynesená závislost celkové tloušťky intermetalické vrstvy na čase včetně matematického vyjádření lineární aproximace (vlevo). Závislost exponenciálního faktoru na převrácené hodnotě teploty pro určení aktivační energie (vpravo).

Analytické vyjádření je shrnuto v Tab. 33, v uvedené tabulce jsou pro srovnání uvedeny i publikované závislosti.

Tab. 33: Shrnutí určených parametrů analytického vyjádření růstu intermetalické vrstvy včetně porovnání s publikovanými ostatními autory.

pájka	podklad	autor	fáze	parametry			
				$x_0 \cdot 10^{-6}$ (m)	A_0 (m·s ⁻ⁿ)	n (-)	E_a (J/mol)
Sn-37Pb	Cu	Hwang [27]	pevná	1,26	1,08E-02	0,36	45500
Sn-37Pb	Cu	Chan [29][30]	pevná	1,25	1,27E-02	0,5	52585
Sn-37Pb	Cu	Tu [28]	pevná	0,99	1,67E-05	0,497	29540
Sn-37Pb	Cu	Podzemský	pevná	1,3	7,18E-09	0,5	1894
Sn-4,0Ag-0,5Cu	Cu	Hwang [27]	pevná	1,70	1,78E-02	0,52	57700
Sn-3,2Ag-0,8Cu	Cu	Siewert [31]	pevná	neuveďeno	2,18E-04	0,5	35000
Sn-3,5Ag-0,7Cu	Cu	Li G. [32]	pevná	1,48	4,59E-07	0,5	16335
Sn-3,0Ag-0,5Cu	Cu	Zhao [34]	pevná	1,49	9,60E-08	0,5	13850
Sn-3,8Ag-0,7Cu	Cu	Li X. [35]	pevná	6,73	5,86E-04	0,5	40500
Sn-3,8Ag-0,7Cu	Cu	Podzemský	pevná	1,5	4,79E-09	0,5	1920
Sn-3,5Ag	Cu	Hwang [27]	pevná	1,83	2,04E-02	0,5	56700
Sn-3,5Ag	Cu	Vianco [36]	pevná	0,88	2,21E-01	0,42	59000
Sn-3,5Ag	Cu	Siewert [31]	pevná	neuveďeno	1,12E-03	0,5	41000
Sn-4Ag	Cu	Podzemský	pevná	1,0	4,87E-09	0,5	1871
Sn-0,7Cu	Cu	Siewert [31]	pevná	neuveďeno	1,24E-04	0,5	33000
Sn-1Cu	Cu	Podzemský	pevná	1,2	5,32E-09	0,5	1942

Na Obr. 104 je graficky vynesena závislost tloušťky intermetalické vrstvy ($\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$) na čase podle získaného analytického vyjádření, teplota zvolena pro vykreslení je 150 °C. Pro srovnání jsou vyneseny i publikované závislosti. Určená závislost pro pájku SAC nejvíce odpovídá závislosti, kterou publikovali autoři Zhao [34] a Hwang [27], závislost získaná pro pájky SnAg a SnCu se výrazně odlišuje od publikované, závislost získaná pro SnPb téměř odpovídá té, kterou publikoval Vianco [36].



Obr. 104: Graficky vynesená závislosti tloušťky intermetalické vrstvy ($\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$) na čase podle analytického vyjádření. Zvolena teplota 150 °C.

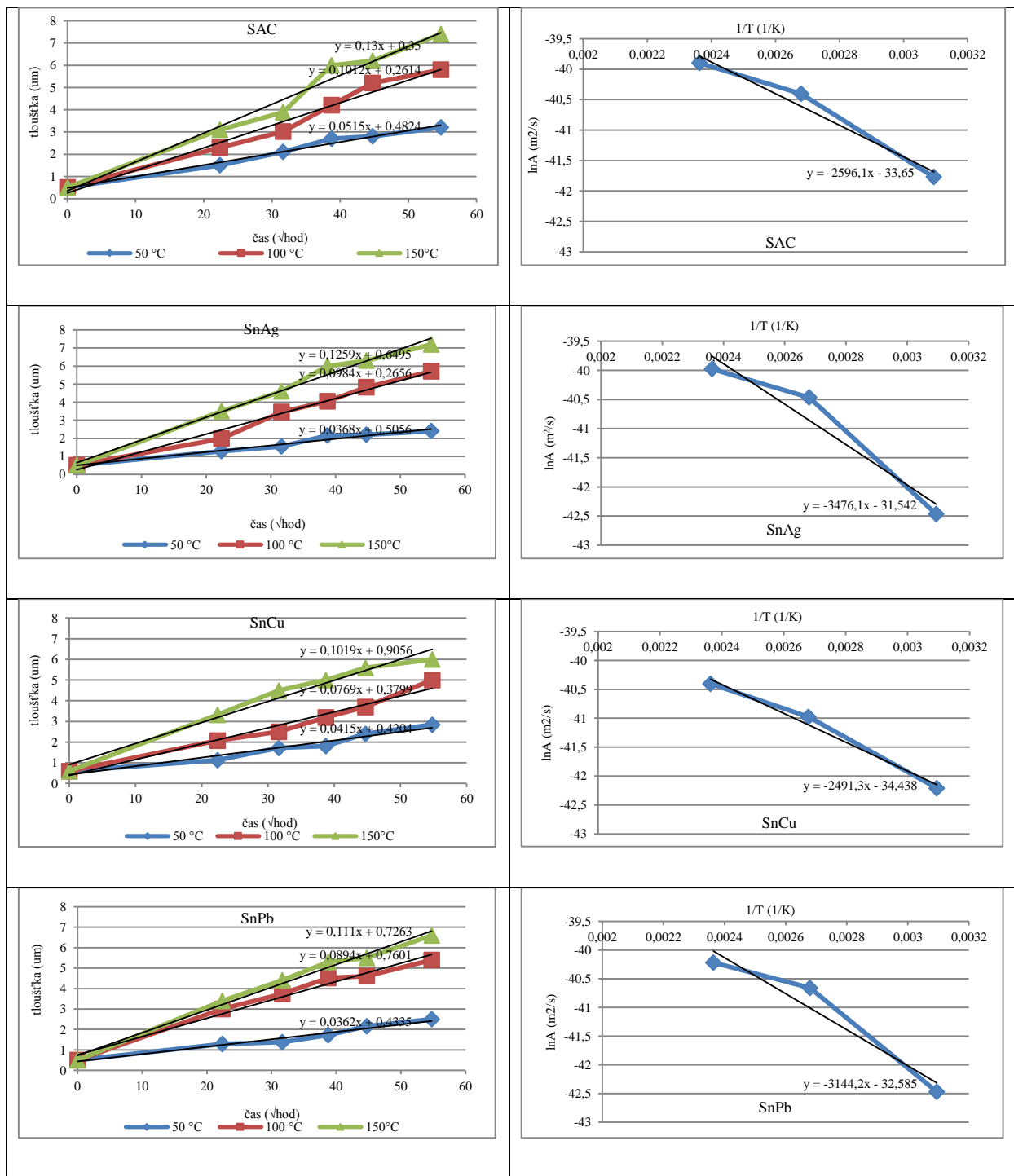
4.4.4 Výsledky - niklový podklad

Hodnoty byly naměřené stejným způsobem, jako v případě podkladu čistá měď, jsou shrnuté v Tab. 34.

Tab. 34: Změřená tloušťka vrstvy intermetalické sloučeniny. Hodnoty jsou uvedené v μm .

		50 °C	100 °C	150°C
typ	čas (h)	Ni ₃ Sn ₄	Ni ₃ Sn ₄	Ni ₃ Sn ₄
SAC	0	0,5	0,5	0,5
	500	1,5	2,3	3,1
	1000	2,1	3,0	3,9
	1500	2,7	4,2	6,0
	2000	2,8	5,2	6,2
	3000	3,2	5,8	7,4
SnAg	0	0,5	0,5	0,5
	500	1,3	2,0	3,5
	1000	1,6	3,4	4,6
	1500	2,2	4,1	6,0
	2000	2,2	4,8	6,3
	3000	2,4	5,7	7,2
SnCu	0	0,6	0,6	0,6
	500	1,1	2,1	3,3
	1000	1,7	2,5	4,5
	1500	1,8	3,2	5,0
	2000	2,4	3,7	5,6
	3000	2,8	5,0	6,0
SnPb	0	0,5	0,5	0,5
	500	1,3	3,0	3,4
	1000	1,4	3,7	4,4
	1500	1,7	4,5	5,3
	2000	2,2	4,6	5,5
	3000	2,5	5,4	6,6

Pro získání členů rovnice 3.1.3.1 postupujeme stejně jako v případě Cu podkladu. Vynesené závislosti jsou uvedené na Obr. 105.

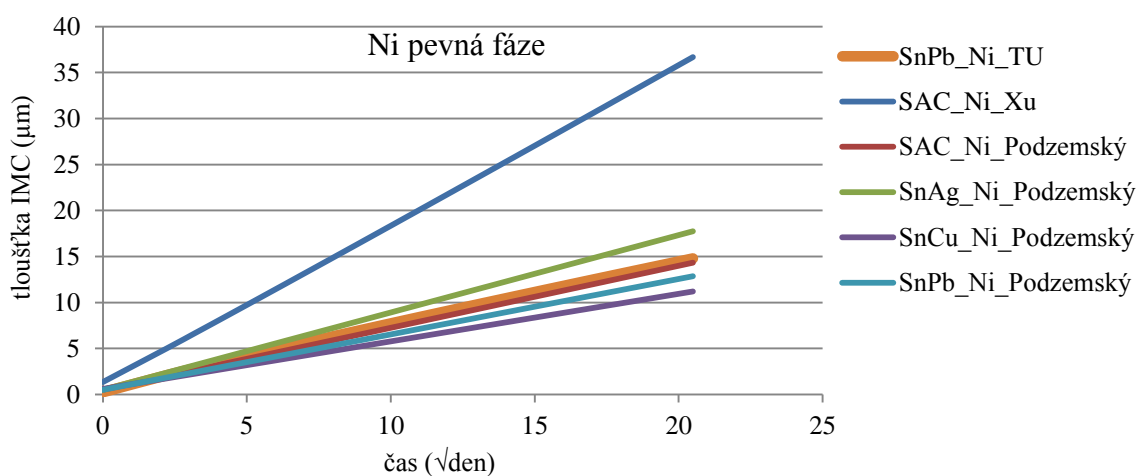


Obr. 105: Vynesená závislost celkové tloušťky intermetalické vrstvy na čase včetně matematického vyjádření lineární aproximace (vlevo). Závislost exponenciálního faktoru na převrácené hodnotě teploty pro určení aktivační energie (vpravo).

Analytické vyjádření je shrnuto v Tab. 35, v uvedené tabulce jsou pro srovnání uvedeny i publikované závislosti.

Tab. 35: Shrnutí určených parametrů analytického vyjádření růstu intermetalické vrstvy včetně porovnání s publikovanými ostatními autory.

pájka	podklad	autor	fáze	parametry			
				$x_0 \cdot 10^{-6}$ (m)	A_0 ($m \cdot s^{-n}$)	n (-)	E_a (J/mol)
Sn-37Pb	Ni	Tu [28]	pevná	0,24	1,85E-03	0,463	45400
Sn-37Pb	Ni	Podzemský	pevná	0,5	3,21E-09	0,5	1572
Sn-3,8Ag-0,7Cu	Ni	Xu [33]	pevná	1,35	4,92E+00	0,51	72900
Sn-3,8Ag-0,7Cu	Ni	Podzemský	pevná	0,5	3,32E-09	0,5	1298
Sn-4Ag	Ni	Podzemský	pevná	0,5	4,87E-09	0,5	1871
Sn-1Cu	Ni	Podzemský	pevná	0,6	2,51E-09	0,5	1246



Obr. 106: Graficky vynesená závislosti tloušťky intermetalické vrstvy Ni_3Sn_4 na čase podle analytického vyjádření. Zvolena teplota 150 °C.

Na Obr. 106 je graficky vynesená závislost tloušťky intermetalické vrstvy Ni_3Sn_4 na čase podle získaného analytického vyjádření. Pro srovnání jsou vynesené i publikované závislosti. Získané závislosti jsou velmi blízké té, kterou publikoval autor Tu [28].

5 Závěr

V rámci dizertační práce se podařilo vypěstovat cínové whiskery. Měděné kupony byly pokryté bezolovnatými pájkami Sn-3,8Ag-0,7Cu, Sn-1Cu a Sn-4Ag a eutektickou olovnatou Sn-37Pb. Kupony byly vystaveny zvýšené teplotě a vlhkosti (60 °C, 87 %) po dobu 3000 hodin, přičemž po 1000 hodinách vždy došlo k optickému pozorování povrchu s cílem identifikovat na povrchu cínové whiskery. Nejdelší whisker dosahoval délky 511 μm. Z povrchové úpravy Sn-3,8Ag-0,7Cu a Sn-1Cu vyrůstaly z každé 3 whiskery, zatímco z povrchové úpravy Sn-4Ag a Sn-37Pb žádný, z toho pohledu se tedy jeví poslední dvě jako vhodnější pro praktické použití. Vyhodnocoval se i vliv mechanického namáhání (tlakového i tahového), nicméně se nepotvrdilo, že by jedno či druhé akcelerovalo růst, protože v případě Sn-3,8Ag-0,7Cu byly všechny whiskery identifikované na vnitřní straně ohybu (tlak), v případě Sn-1Cu na vnější straně ohybu (tah).

V kapitole věnované degradaci mechanické vlastnosti pájeného spoje, konkrétně pevnosti ve smyku jsou opět porovnávány 3 bezolovnaté pájky Sn-3,7Ag-0,7Cu, Sn-0,7Cu a Sn-3,5Ag a olovnatá Sn-37Pb. Měření mechanické pevnosti odhaluje, že nejvyšší pevnost ve smyku má spoj spájený na měděnou podložku pájkou Sn-3,7Ag-0,7Cu a Sn-3,5Ag, poté Sn-0,7Cu a Sn-37Pb. Použitím niklové povrchové úpravy nedochází k degradaci pevnosti ve smyku. Poté, co je pájený spoj vystavený působení tepla, dochází k poklesu pevnosti ve smyku daného spoje, tato degradace je způsobena růstem intermetalických sloučenin na rozhraní pájeného spoje a přípojovací plošky. Dále byla prokázána korelace mezi množstvím dutin v pájeném spoji a jeho pevností ve smyku. Všechny 4 testované pájky splnily testovací kritéria definované výrobcem elektroniky AEC a Vishay. Z praktického hlediska bych doporučil soustředit se na měření pevnosti podle vybrané metodiky konkrétním výrobcem, a to průběžně stárnutých vzorků. Vznikla by tak závislosti, která by dávala do souvislosti úspěšnost daného měření a růst intermetalické vrstvy, čímž by vznikla podmínka, která by určovala, od jaké hodnoty tloušťky intermetalické vrstvy již daný spoj pevnostně nevyhovuje. S využitím analytické závislosti tloušťky intermetalické vrstvy na čase a teplotě (vyjádřené v poslední experimentální části této práce), by tak bylo možné predikovat životnost spoje za předem definovaných podmínek.

V následující kapitole se práce zaměřuje na degradaci elektrické vodivosti pájeného spoje způsobenou přítomností intermetalických sloučenin. V teoretické části práce jsou sumarizované práce jednotlivých autorů, kteří se podobnému tématu věnovali. Shoda autorů

panovala v tom, že vliv intermetalických sloučenin na odpor spoje je ve stejnosměrné oblasti zanedbatelný, současně naznačovali možný vliv ve vysokofrekvenční oblasti, který ale nerealizovali. Autoři, kteří prováděli měření ve vysokofrekvenční oblasti, se zaměřili na změnu odporu způsobenou mechanickou degradací pájeného spoje (prasklina), nikoli na elektrickou vodivost spoje. Dizertační práce navazuje na tyto poznatky. Důležitý úkol, který se podařilo splnit, spočíval v návrhu a realizaci měření, které by umožnilo přesně a rychle měřit vodivost při frekvencích v řádu GHz a současně vyloučit ostatní komponenty obvodu, které by měření výrazně ovlivňovaly. Byla zkonstruována měřicí hlavice, která toto měření umožňovala (měla charakter funkčního vzorku). Dále bylo důležité připravit vzorky pro měření, konkrétně nanést na dřík délky 28 cm definovanou vrstvu pájky; přímo pro tyto účely byla sestrojena unikátní vertikální pájecí pec.

Výsledky měření degradace elektrické vodivosti pájeného spoje ve vysokofrekvenční oblasti způsobené růstem intermetalických vrstev byly realizované pro 3 bezolovnaté pájky Sn-3,8Ag-0,7Cu, Sn-4Ag, Sn-1Cu, které doplňovala eutektická Sn-37Pb. Materiál podkladu byla zvolena měď a nikl. Současně byl sestrojen matematický model, který vyjadřoval hodnotu vodivosti v závislosti na tloušťkách jednotlivých intermetalických vrstev, pájky a frekvenci. V souladu s teoretickým předpokladem se změřená elektrická vodivost postupně snižuje vlivem růstu intermetalické vrstvy Cu_6Sn_5 . V čase 6000 hodin dochází k mírnému zvýšení vodivosti, která je způsobená tím, že do hry již zasahuje i intermetalická vrstva Cu_3Sn , která má vyšší vodivost než Cu_6Sn_5 i samotná pájka. V případě niklového podkladu je degradace ještě markantnější, a to vzhledem k nízké vodivosti Ni_3Sn_4 . Degradace elektrické vodivosti je v řádu několika desítek procent z původní hodnoty. Určitý nesoulad mezi modelovanou a změřenou hodnotou lze vysvětlit několika důvody. V teoretickém modelu předpokládáme, že vrstva pájky je všude stejně silná a má dokonale hladký povrch, to stejné předpokládáme i o vrstvách intermetalických sloučenin. V modelu také zanedbáváme přítomnost a vliv intermetalických sloučenin, které jsou rozptýleny v objemu pájeného spoje. Praktické využití získaného výsledku spočívá v možné spojení degradace elektrické vodivosti s poruchou až destrukcí zařízení (vlivem zvýšených ztrát) a v jednoznačném doporučení, aby niklová povrchová úprava jakýchkoli pájených částí vysokofrekvenčních obvodů nebyla používána. Uvedené výsledky zlepšují stav v dané problematice, protože se nepodařilo nalézt druhého autora, který by podobný experiment realizoval a výsledky prezentoval. V případě dalšího zkoumání bych doporučil zaměřit se na implementaci daného výsledku v konkrétním vysokofrekvenčním výkonovém obvodu a sledovat chování celého obvodu.

V závěrečné kapitole věnované analytickému vyjádření růstu intermetalických sloučenin byl proveden experiment, na základě jehož výsledků bylo možné vyjádřit analyticky závislost tloušťky intermetalické vrstvy, která vzniká na rozhraní podložky a pájky, na teplotě a čase. Uvedená závislost byla vyjádřena pro niklový i měděný podklad, a to pro 4 pájky: Sn-37Pb, Sn-4Ag, Sn-1Cu a Sn-3,8Ag-0,7Cu. Současně proběhlo porovnání získané závislosti s publikovanými závislostmi jiných autorů. Pro pájky Sn-4Ag a Sn-1Cu na měděném i niklovém podkladu se nepodařilo v dostupných zdrojích nalézt zmiňovanou závislost, lze tak závislost vyjádřenou pro tyto kombinace hodnotit jako rozšíření současného stavu poznání v dané oblasti.

6 Literatura

- [1] Směrnice evropského parlamentu a rady 2002/95/ES ze dne 27. ledna 2003 o omezení užívání některých nebezpečných látek v elektronických a elektrických zařízeních. [vid. 30.9.2012]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:13:31:32002L0095:CS:PDF>
- [2] *EU RoHS Label Offering*[online]. ImageTek Labels. [vid. 1.2.2013]. Dostupné z: <http://imageteklabels.com/wp-content/uploads/2012/02/EU-RoHS-Label-Offering.pdf>
- [3] *Law for the Promoton of Effective Utilization of Resources* [online]. Ministerstvo ekonomie, obchodu a průmyslu Japonska.[vid. 1.2.2013]. Dostupné z:<http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/english/law/promotion.html>
- [4] *Electronic Waste Recovery and Recycling* [online]. Oddělení recyklace a obnovy zdrojů v Kalifornii. [vid. 1.2.2013]. Dostupné z:<http://www.calrecycle.ca.gov/Laws/Regulations/Title14/Chap08pt2/default.htm>
- [5] *Enviromental Directives Korea* [online]. Vicor Corp.[vid. 1.2.2013]. Dostupné z:www.vicorpower.com/cms/home/technical_resources/Environmental_Compliance/Enviromental_Directives_Korea
- [6] *China RoHS Label Offering*[online]. ImageTek Labels. [vid. 1.2.2013]. Dostupné z: <http://imageteklabels.com/wp-content/uploads/2012/02/2011-China-RoHS-Label-Offering.pdf>
- [7] *U. S. Consumption of Lead*. [online]. Index Mundi. [vid. 1.2.2013]. Dostupné z: http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/lead/lead_t5.html
- [8] *China RoHS Solutions*[online]. Michael Kirschner. 2012. [vid. 1. 2. 2013]. Dostupné z: <http://www.chinarohs.com/>
- [9] *Turkey Announces RoHS Legislation* [online]. Intertek. [vid. 1. 2. 2013]. Dostupné z:<http://www.intertek.com/news/2008/10-28-turkey-announces-rohs-legislation/>
- [10] PUTTLITZ, K. J., STALTER, K. A. *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*. CRC Press, 2004. ISBN 978-0824748708
- [11] CECIL, K. M. et al. Decreased Brain Volume in Adults with Childhood Lead Exposure. In: *PLoS Medicine*. Vol. 5, No. 5, 2008.

- [12] *Solder Reflow Recommendations Sn/Pb and Pb Free for Plastic RFIC*.
[online]. RF Micro Devices, Inc. [vid. 1. 2. 2013]. Dostupné z:
http://www.rfmd.com/cs/documents/an-038_solder_reflow_recommendations_for_plastic_rfic_s.pdf
- [13] ČSN EN 60068-2-54: *Zkoušení pájitelnosti elektronických součástek metodou smáčecích vah*. 2007.
- [14] PODZEMSKÝ, J., URBÁNEK, J. Test of Wettability of Lead-free Solders. In:
34th International Spring Seminar on Electronics Technology. Tatranska Lomnica
2011. pp. 53-56. ISBN 978-1-4577-2111-3.
- [15] SATTIRAJU, S.V., DANG, B., JOHNSON, R.W., SMITH, J.S., BOZACK, M.J. Wetting Characteristics of Pb-free Solder Alloys and PWB Finishes. In:
Electronics Packaging Manufacturing. 2002. Vol. 25, No. 3, pp. 168-184.
Dostupné z: http://www.eng.auburn.edu/ee/leap/files/Solder_Wetting.pdf
- [16] LASKY, R. SAC Solder Alloy Wets Well, It Just Does not Spread Well. In:
Indium Corporation Blogs. [online]. 2011. [vid. 1. 2. 2013]. Dostupné z:
<http://blogs.indium.com/blog/an-interview-with-the-professor/sac-solder-wets-well-it-just-doesnt-spread-well>
- [17] BIOCCA, P. Lead-free soldering and RoHS implementation - Questions from the Frontline, Part 2. In: *Kester*. [online]. 2011. [vid. 1. 2. 2013]. Dostupné z:
http://www.emsnow.com/cnt/files/White%20Papers/leadfree_faq_part2.pdf
- [18] BIOCCA, P. Lead-free SMT Soldering Defects, How to Prevent Them. In:
Kester. [online]. 2012. [vid. 1. 2. 2013]. Dostupné z:
http://www.digikey.com/Web%20Export/Supplier%20Content/Kester_117/pdf/kester-wp-leadfree-smt-soldering-defects.pdf?redirected=1
- [19] BATH, J. A Manufacturable Lead-Free Surface-Mount Process? In: *Circuit Assembly*. 2003. [vid. 1. 2. 2013]. Dostupné z:
http://thor.inemi.org/webdownload/newsroom/Articles/CA_Jan03.pdf
- [20] BEER, D. AOI In The Lead-Free Age. In: *On Board Technology*. 2005. pp. 36-38. [vid. 3. 2. 2013]. Dostupné z: http://www.onboard-technology.com/pdf_giugno2005/060508.pdf
- [21] GANESAN, S., PECHT, M. *Lead-free Electronics*. New Jersey: John Wiley&Sons, 2006. ISBN 0-471-78617-9.
- [22] NANODYNAMICS, INC. *Low-melting pre-alloy compositions*. Vynálezce: RAE, A., GROAT, E. Příhl. 6.12.2005. [vid. 2014-10-11]. Čís.

- patentu PCT/US2005/044424. Dostupné z:
 <<http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?wo=2006063134&IA=WO2006063134&DISPLAY=DESC>>
- [23] MACH, P., SKOČIL, V., URBÁNEK, J. *Montáž v elektronice: Pouzdření aktivních součástek, plošné spoje*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2001. ISBN 80-01-02392-3.
- [24] IPC - ASSOCIATION CONNECTING ELECTRONICS ENDUSTRIES. 2005. [vid. 2014-10-02]. Dostupné z: <http://leadfree.ipc.org/RoHS_3-2-1-1.asp>
- [25] KLAUBEROVÁ, D. *Optimalizace procesu pájení měděných komponent generátoru*. Plzeň: ZČU 2007. Diplomová práce, ZČU, Fakulta strojní.
- [26] KLABAČKA, E., URBÁNEK, J. *Technologie elektronických zařízení*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1997.
- [27] HWANG, J., S. *Environment friendly electronics: lead-free technology*. Electrochemical Publications Ltd. 2001. ISBN:0-901150-40-1.
- [28] TU, P.L., CHAN, Y.C., HUNG, K.C., LAI, J.K.L. Growth kinetics of intermetallic compounds in chip scale package solder joint. In: *Scripta Materialia*. Vol. 44, No. 2, pp. 317-323, 2001. ISSN 1359-6462.
- [29] CHAN, Y.C., SO, A. C. K., LAI, J.K.L. Growth kinetic studies of Cu-Sn intermetallic compound and its effect on shear strength of LCCC SMT solder joints. In: *Material Science and Engineering:B*. Vol. 55, No. 1, pp. 5-13, 1998. ISSN 0921-5107.
- [30] SO, A.C.K., CHAN, Y.C. Aging Studies of Cu-Sn Intermetallic Compounds in Annealed Surface Mount Solder Joints. In: *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*. Vol. 20, No. 2, pp. 161-166, 1997. ISSN 1070-9894.
- [31] SIEWERT, T.A., MADENI, J.C., LIU, S. Formation and Growth of Intermetallics at the Interface Between Lead-free Solders and Copper Substrates. In: *National Institute of Standards and Technology*[online].[vid. 29.9.2013]. Dostupné z:http://www.boulder.nist.gov/div853/Publication%20files/NIST_Apex94_Siewert.pdf.
- [32] LI, G., TANG, CH., YAN, X., XIE, X. Effects of Surface Finishes on the Intermetallic Growth and Micro-structure Evolution of the Sn_{3.5}Ag_{0.7}Cu Lead-free Solder Joints. In: *Proceedings of the Electronic Packaging Technology & High Density Packaging. 10-13 August 2009, Beijing, China*. Institute of

- Electrical and Electronics Engineers, 2009. pp. 807-811. ISBN: 978-1-4244-4659-9.
- [33] XU, L., PANG, J.H.L., PRAKASH, K.H., LOW, T.H. Isothermal and Thermal Cycling Aging on IMC Growth Rate in Lead-Free and Lead-Based Solder Interface. In: *IEEE Transactions on components and packaging technologies*. September 2005, Vol. 28, no. 3. ISSN 1521-3331.
- [34] ZHAO, J., QI, L., WANG, L. Effect of Bi on the Kinetics of Intermetallics Growth in Sn-3Ag-0,5Cu/Cu Solder Joint. In: *Proceedings of the High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis. 27-28 June 2006, Shanghai*. pp. 232-235. ISBN: 1-4244-0488-6.
- [35] LI, X., YANG, X., LI, F. Effect of Isothermal Aging on Interfacial IMC Growth and Fracture Behavior of SnAgCu/Cu Soldered Joints. In: *Proceedings of the Electronic Packaging Technology & High Density Packaging. 28-31 July 2008, Shanghai*. pp. 1-5. ISBN: 978-1-4244-2740-6.
- [36] VIANCO, P.T., KILGO, A.C., GRANT, R. Intermetallic Compound Layer Growth Kinetics in Non-Lead Bearing Solders. In: *Proceedings of the Environmentally Conscious Design and Manufacturing. 1995*. ECM Press. pp. 55-72. ISBN: 1884077048.
- [37] LIANG, J., DARIAVACH, N., CALLAHAN, P., SHANGGUAN, D. Metallurgy and Kinetics of Liquid-Solid Interfacial Reaction during Lead-Free Soldering. In: *Materials Transactions*. Vol. 47, No. 2, pp. 317-325, 2006. ISSN 1345-9678.
- [38] TSAO, L.C., CHANG, S.Y., SUN, W.H., YEN, S.F. Study of Interfacial Reaction between Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu Alloys and Cu Substrate. In: *Microelectronic Engineering*. Vol. 88, No. 9, pp. 2964-2969. ISSN: 0167-9317.
- [39] YANG, CH., SONG, F., LEE, S.W.R. Effect of Interfacial Strength between Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn Intermetallics on the Brittle Fracture Failure of Lead-free Solder Joints with OSP Pad Finish. In: *Proceedings of Electronic Components and Technology Conference. 2011, Lake Buena Vista, Florida*. pp. 971-978. ISBN: 978-1-61284-496-1.
- [40] SONG, F., LEE, W.R. Investigation of IMC Thickness Effect on the Lead-free Solder Ball Attachment Strength: Comparison between Ball Shear Test and Cold Bump Pull Test Results. In: *Proceedings of Electronic Components and*

- Technology Conference, 2006, San Diego, California.* pp. 1196-1203. ISBN: 1-4244-0152-6.
- [41] ANDERSSON, C., TEGEHALL, P., ANDERSSON, D.R., WETTER, G., LIU, J. Thermal Cycling Aging Effect of the Shear Strength, Microstructure, Intermetallic Compounds (IMC) and Crack Initiation and Propagation of Reflow Soldered Sn-3.8Ag-0.7Cu and Wave Soldered Sn-3.5Ag Ceramic Chip Components. In: *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*. 2008. Vol. 31, No. 2, pp. 331-344. ISSN: 1521-3331.
- [42] FIELDS, R., LOW, S. Physical and Mechanical Properties of Intermetallic Compounds commonly found in solder joints. In: *Proceedings of TMS Symposium*. Cincinnati (USA), 1991.
- [43] *Database for Solder Properties with Emphasis on New Lead-free Solders*[online]. National institute of Standards and Technology.[vid. 5.7.2013]. Dostupné z: http://www.metallurgy.nist.gov/solder/NIST_LeadfreeSolder_v4.pdf
- [44] YAMAMOTO, T., TSUBONE, K. Assembly technology using lead-free solder. In: *FUJITSU Scientific & Technical Journal*. Vol. 58, pp. 50-58, 2007.
- [45] UCLA Engineering. *Recent Progress in Lead (Pb) free Solder and Soldering Technology* [online]. [vid. 5.7.2013]. Dostupné z: <http://www.seas.ucla.edu/ethinfilm/Pb-freeWorkshop/pdf/kang.pdf>
- [46] WILSON, J. Thermal Conductivity of Solders. In: *Electronics Cooling*. Vol. 12, No. 3, pp. 4-5, 2006. Dostupné z: <http://www.electronics-cooling.com/2006/08/thermal-conductivity-of-solders/>
- [47] *New Problems Caused by Lead-free Solder*. [online]. TDK. [vid.10.10.2014]. Dostupné z: http://www.tdk.co.jp/techjournal_e/vol05_mlcc/contents06.htm
- [48] LUCAS, J.P., RHEE, H., GUO, F., SUBRAMANIAN, K.N. Mechanical properties of intermetallic compounds associated with Pb-free solder joints using nanoindentation. In: *Journal of Electronic Materials*. Vol. 32, No. 12, pp. 1375-1383, 2003. ISSN: 0361-5235. Dostupné z: http://www.guofuedu.org/data/upload/LucasHREE-IMC_ZEEOk2.pdf
- [49] TIAN, Y., ZHANG Q.M., LI, Z.Q. Electrical transport properties of Ag₃Sn compound. In: *Solid State Communications*. Vol. 151, No. 20, pp. 1496-1499. ISSN: 0038-1098.

- [50] SHIH, T.I., LIN, Y.C., DUH, J.G., HSU, T. Electrical Characteristics for Sn-Ag-Cu Solder Bump with Ti/Ni/Cu Under-Bump Metallization after Temperature Cycling Tests. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. Vol. 59, No. 7, pp. 32-37. ISSN 1543-1851.
- [51] SZENDIUCH, I. *Pájení a bezolovnaté pájky*. Sdělovací technika 6/2004. [vid. 13.1.2013]. Dostupné z: http://www.stech.cz/sqlcache/06_04.pdf
- [52] ABEL, M., CIMBUREK, V. *Bezolovnaté pájení v legislativě i praxi*. Pardubice: ABE.TEC, 2005. ISBN 80-903597-0-1.
- [53] LAU, J. H. et al. *Electronics Manufacturing With Lead-free, Halogen-free, and Conductive-Adhesive Materials*. New York: The McGraw-Hill Companies, 2003. ISBN 0-07-138624-6.
- [54] KWON, D., AZARIAN, M. H., PECHT, M. G. Detection of Soldered Joint Degradation Using RF Impedance Analysis. In: *58th Electronic Components and Technology Conference. May 10 - May 13, 2008, USA*. pp. 606-610. ISBN: 978-1-4244-2230-2.
- [55] LU, Y., WAN, M., YAO, B. Degradation Detecting of Solder Joints by Time Domain Reflectometry Technology. In: *9th International Conference on Reliability, Maintainability and Safety (ICRMS), June 2011, China*. pp. 395-397.
- [56] LIU, B., GUO, F. Electrical Conductivity Changes of Bulk Tin and Sn-3,0Ag-0,5Cu in bulk and in joints during isothermal aging. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. Vol. 17, No. 4, pp. 453-458, 2010.
- [57] ĎURIŠIN, J. *Vlastnosti spojů na bázi bezolovnatého pájení*. Košice: TUKE 2009. Dizertační práce. TUKE, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Katedra technologií v elektronice.
- [58] PAPEŽ, V., BUŠEK, D., PODZEMSKÝ, J. Radio-frequency Solder Film Surface Resistance Measurement. In: *International Conference on Applied Electronics*. Pilsen, Czech rep., Sept. 2011.
- [59] SHIN, S., KIM, J., Son, Y. Analysis of Plating Grain Size Effect on Whisker. *Journal of Mechanical Science and Technology*. Vol. 23, No. 11, pp. 2885-2890, 2009.
- [60] BRUSEE, J., LEIDECKER, H., PANASHCHENKO, L. Metal Whiskers: Failure Modes and Mitigation Strategies. In: *Microelectronics Reliability &*

- Qualification Workshop*. Nasa, 2007. [vid. 30.12.2012]. Dostupné z:
http://nepp.nasa.gov/whisker/reference/tech_papers/2007-brusse-metal-whiskers.pdf
- [61] LEIDECKER, H., BRUSSE, J. Tin Whiskers: A History of Documented Electrical System Failures. *A Briefing Prepared for the Space Shuttle Program Office*. Nasa, 2006. [vid. 30.12.2012]. Dostupné z:
http://nepp.nasa.gov/whisker/reference/tech_papers/2006-Leidecker-Tin-Whisker-Failures.pdf
- [62] COOB, H.L. Cadmium Whiskers. *Monthly Review of American Electroplaters Society*. Vol. 33, No. 28, pp. 28-30, January 1946.
- [63] GALYON, G.T. A History of Tin Whisker Theory: 1946 to 2004. In: *International Electronics Manufacturing Initiative*[online]. 2004. [vid. 12.12.2012]. Dostupné z:
http://thor.inemi.org/webdownload/newsroom/Presentations/SMTAI-04_tin_whiskers.pdf
- [64] COMPTON, K.G, MENDIZZA, A., ARNOLD, S.M. Filamentary Growths on Metal Surfaces - Whiskers. *Corrosion*. pp. 327-334, October 1951.
- [65] KOONCE, S.E., ARNOLD, S.M. Growth of Metal Whiskers. *Journal of Applied Physics*, pp. 365-366, 1954.
- [66] ARNOLD, S.M. The Growth of Metal Whiskers on Electrical Components. In: *Proceedings IEEE Electronic Components Technology Conference*, pp. 75-82, 1959.
- [67] PEACH, M.O. Mechanism of Growth of Whisker on Cadmium. *Journal of Applied Physics*. Vol. 23, No. 12, pp. 1401-1403. 1952.
- [68] CHOI, W.J., LEE, T.Y., TU, K.N., TAMURA, N., CELESTRE, R.S., MACDOWELL, A.A., BONG, Y.Y., NGUYEN, L. Tin Whiskers Studies by Synchrotron Radiation Scanning X-ray Micro-diffraction. *Acta Materialia*. Vol. 51, pp. 6253-6261. 2003.
- [69] NOMOTO, N., CHINGPING, T., OHTA, M., YAMAKAWA. A Process for Manufacturing Cu-Fe Alloy C194-ESH with High Electrical Conductivity and Excellent Heat-Resistance. *Hitachi Cable Rev.* No. 18, pp. 61-66. 1999.

- [70] WHITLAW, K., EGLI, A., TOBEN, M. Preventing Whisker in Electrodeposited Tin for Semiconductor Lead Frame Applications. In: *Proceedings of the IPC International Conference on Lead-Free Electronics*. 2003.
- [71] OSTERMAN, M. Mitigation Strategies for Tin Whiskers. In: *Center for Advanced Life Cycle Engineering*[online]. 2002 [vid. 12.12.2012]. Dostupné z: <http://www.calce.umd.edu/tin-whiskers/TINWHISKERMITIGATION.pdf>
- [72] LAU, J., et al. iNEMI Recommendations on Lead-Free Finishes for Components Used in High-Reliability Products. *International Electronics Manufacturing Initiative*[online]. 2006. [vid. 13.01.2013]. Dostupné z: http://thor.inemi.org/webdownload/projects/ese/tin_whiskers/Pb-Free_Finishes_v4.pdf
- [73] WOODROW, T.A. Evaluation of Conformal Coatings as a Tin Whisker Mitigation Strategy. In: *IPC/JEDEC 8th International Conference on Lead-Free Electronics Components and Assemblies*. USA. 2005.
- [74] PANASHCHENKO, L., BRUSSE, J., LEIDECKER, H. Long Term Investigation of Urethane Conformal Coating Against Tin Whisker Growth. In: *Electronic Parts and Packaging Program*. NASA, 2010. [vid. 13.01.2013]. Dostupné z: http://nepp.nasa.gov/whisker/reference/tech_papers/2010-Panashchenko-IPC-Tin-Whisker.pdf
- [75] FOX, W., WOODY, L. Conformal Coatings for Tin Whisker Risk Management. In: *Proceedings of IPC Apex Expo Technical Conference 2010*. 6. až 9. dubna 2010. Las Vegas, USA. pp. 890-902. ISBN:978-1-61738-384-7. Dostupné z: http://www.ipcoutlook.org/pdf/conformal_coatings_tin_whisker_management_ipc.pdf
- [76] BAATED, A., KIM, K. S., SUGANUMA, K. Effect of Intermetallic Growth Rate on Spontaneous Whisker Growth from a Tin Coating on Copper. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 22, No. 11, pp. 1685-1693. 2011. ISSN: 0957-4522
- [77] LEE, B.Z., LEE, D. N. Spontaneous Growth Mechanism of Tin Whiskers. *Acta Materialia*. Vol. 46, No. 10, pp. 3701-3714. 1998. ISSN: 1359-6454

- [78] MIAO, W. G., WU, Y., ZHOU, H. P. Morphologies and Growth Mechanisms of Aluminium Nitride Whiskers. *Journal of Materials Science*. Vol. 32, No. 8, pp. 1969-1975. 1997. ISSN: 0022-2461.
- [79] VEBLLEN, D.A TEM Study of Fibrous Cuprite (Chalcotrichite): Microstructures and Growth Mechanisms. *American Mineralogist*. Vol. 68, pp. 790-803, 1983.
- [80] VIANCO, P. T., REJENT, J. A. Dynamic Recrystallization (DRX) as the Mechanism for Sn Whisker Development. Part I: A Model. *Journal of Electronic Materials*. Vol. 38, No. 9, pp. 1815-1825. 2009. ISSN: 0361-5235.
- [81] SMETANA, J. Theory of Tin Whisker Growth: „The End Game“. *Electronics Packaging Manufacturing*. Vol. 30, pp. 11-22. 2007.
- [82] WANG, J. X. *Green Electronics Manufacturing: Creating Environmental Sensible Products*. CRC Press, 2012. ISBN 978-1-4398-2664-5.
- [83] TECHNIC. *Minimizing Whisker Growth in Tin Electrodeposits*. Vynálezce: SCHETTY, R. at al. US Patent 6,860,981.
- [84] WIELAND METALS. *C19400 katalog výroby*. [vid. 13.01.2013]. Dostupné z:
<http://www.wielandmetals.com/internet/media/wmc/products/alloydatasheet/C19400aen.pdf>
- [85] Application Datasheet , Standard Designation for Wrought Alloys. In: *Copper Development Association Inc*[online]. [vid. 13.01.2013]. Dostupné z:
<http://www.copper.org/alloypdf/alloyall.pdf>
- [86] Material datasheet CW024A. In: *Seeberger* [online]. [vid. 13.01.2013]. Dostupné z:
<http://www.seeberger.net/assets/pdf/werkstoffe/kupfer/en/CW024A.pdf>
- [87] PODZEMSKÝ, J., URBÁNEK, J., DUŠEK, K. Obrazová analýza povrchu bezolovnaté povrchové úpravy zaměřená na indikaci cínových whiskerů. *Electroscope*[online]. 2011, 1. ISSN 1802-4564. [vid. 13.01.2013]. Dostupné z:
http://147.228.94.30/images/PDF/Rocnik2011/Cislo1_2011/r5c1c1.pdf
- [88] JESD22A121 *Measuring Whisker Growth on Tin and Tin Alloy Surface Finishes*. JEDEC Solid State Technology Association. Arlington, USA. May 2005.

- [89] PODZEMSKÝ, J. *Pájení měkkými pájkami bez olova v elektronice*. Praha: ČVUT 2008. Diplomová práce. ČVUT v Praze, Fakulta elektrotechnická, Katedra elektrotechnologie.
- [90] AEC Q200 REV D. *Stress Test Qualification for Passive Components*. Automotive Electronic Council. Rev. D. červen 2010.
- [91] AVX. *General Specification*. 2013. [vid. 25.05.2013]. Dostupné z: <http://www.avx.com/docs/Catalogs/cgen.pdf>.
- [92] VISHAY. *Surface Mount, Multilayer Ferrite Beads*. 2013. [vid. 25.05.2013]. Dostupné z: <http://datasheet.octopart.com/ILBB0402RK241V-Vishay-datasheet-8434.pdf>.
- [93] VISHAY. *Surface Mount Multilayer Ceramic Chip Capacitors for Automotive Applications*. 2013. [vid. 25.05.2013]. Dostupné z: <http://www.vishay.com/docs/45040/autospec.pdf>.
- [94] MURATA MANUFACTURING CO. *Monolithic Ceramic Capacitors*. 2013. [vid. 25.05.2013]. Dostupné z: <http://www.murata.com/products/capacitor/design/faq/mlcc/mount/24.html>
- [95] ĎURIŠIN, A., *Vlastnosti spojov na báze bezolovnatého spájkovania*. Košice: TUKE 2009. Disertační práce. Fakulta elektrotechniky a informatiky, Katedra technologií v elektronice.
- [96] CHOU, C. K., CHEN, C. A., LIANG, S. W., CHEN, CH. Redistribution of Pb-rich Phase During Electromigration in Eutectic SnPb Solder Stripes. In: *Journal of Applied Physics*[online], Vol. 99, No. 5. ISSN 1089-7550. 2006. Dostupné z: <http://web.it.nctu.edu.tw/~mseclab/publications/2006-03.pdf>
- [97] KUMAR, A., CHIEW, O., S., WONG, C., C., ZHONG, CH., YOON, S., W., KRIPESH, V., Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of Eutectic Sn-Pb Solder Joint Aged under Thermal Gradient. In: *Electronics Packaging Technology Conference, 2007, 10-12 Dec. 2007, Singapore*. pp. 533-540. ISBN: 978-1-4244-1323-2.
- [98] PODZEMSKÝ, J., PAPEŽ, V., URBÁNEK, J., DUŠEK, K. Influence of Intermetallic Compounds of RF Resistance of Joints Soldered with Lead Free Alloys. *Radioengineering*. Vol. 21, No. 2, pp. 573-579. ISSN 1210-2512.

7 Seznam publikací disertana

Není-li uvedeno jinak, spoluautoři se na uvedených publikacích podíleli rovným dílem.

7.1 Publikace vztahující se k tématu disertační práce

7.1.1 Publikace v impaktovaných časopisech

- PODZEMSKÝ, J., PAPEŽ, V., URBÁNEK, J., DUŠEK, K. Influence of Intermetallic Compounds of RF Resistance of Joints Soldered with Lead Free Alloys. *Radioengineering*. Vol. 21, No. 2, pp. 573-579. ISSN 1210-2512.

Podzemský 51% podíl

Papež 39% podíl

Urbánek 5% podíl

Dušek 5% podíl

7.1.2 Publikace v recenzovaných časopisech

- PODZEMSKÝ, J., URBÁNEK J., DUŠEK, K.: Obrazová analýza povrchu bezolovnaté povrchové úpravy zaměřená na indikaci cínových whiskerů, *Electroscope* (online časopis pro elektrotechniku), 2011, ISSN 1802-4564.

Podzemský 60% podíl

Urbánek 20% podíl

Dušek 20% podíl

7.1.3 Publikace ostatní

- PODZEMSKÝ, J., URBÁNEK, J.: Influence of Structure of Joint Soldered With Lead-Free Solders on its Outer Appearance, *IMAPS CS International Conference 2008*. Brno, 2008, str. 269-274, ISBN 978-80-214-3717-3.
- PODZEMSKÝ, J., URBÁNEK, J.: Soldering of Electronics Components - Problems at Lead with Lead-free Surface Finish, *Applied Electronics 2008*. Plzeň, 2008, ISBN 978-80-7043-654-7.
- PODZEMSKÝ, J.: Struktura spojů pájených pájkami bez olova a její vliv na vnější vzhled spoje, *Soutěž nadace ČEZ*. Praha, 2008.
- PODZEMSKÝ, J., ČOPJAN, M., URBÁNEK J., DUŠEK, K.: Evaluation of tin whisker growth , *33rd International Spring Seminar on Electronics Technology*, Polsko, 2010.

- ČOPJAN, M., PODZEMSKÝ, J., URBÁNEK, J., DUŠEK, K.: Vliv klimatických podmínek a mechanického namáhání na růst cínových whiskerů, *ELEN 2010*, Praha 2010.
- PODZEMSKÝ, J.: History of Research of Tin Whiskers, Poster 2011, Praha, 2011.
- PODZEMSKÝ, J., URBÁNEK, J.: Test of Wettability of Lead-free Solders, *34th International Spring Seminar on Electronics Technology*, Slovensko, 2011, ISBN 978-1-4577-2111-3.
- PODZEMSKÝ, J., URBÁNEK, J., DUŠEK, K.: Shear Test of Joints Made of Lead-free Solder, *34th International Spring Seminar on Electronics Technology*, Slovensko, 2011, ISBN 978-1-4577-2111-3.
- PAPEŽ, V., BUŠEK, D., PODZEMSKÝ, J.: Radio-frequency Solder Film Surface Resistance Measurement, *Applied Electronic 2011*, Plzeň, 2011, ISBN 978-80-7043-987-6.

7.2 Publikace ostatní

7.2.1 Patenty (podaná patentová přihláška)

- ABB TECHNOLOGY AG. *High Frequency Power Diode and Method for Manufacturing the Same*. Vynálezci: Homola, J., Podzemský, J., Radvan, L., Müller, I. Přihl. 15.9.2014. 14184784.8-1555. Evropský patentový úřad.

7.2.2 Publikace ostatní

- PODZEMSKÝ, J., SCHADE, W.: Organic Solar Cells Based on ZnO Nanowires Layer, *8th EEEIC International Conference on Environment and Electrical Engineering*, Polsko, 2009, ISBN 978-3-940471-10-9 str. 41-44.
- PODZEMSKÝ, J., SCHADE, W.: Vapor- Liquid-Solid Growth of ZnO Nanostructure, *32nd International Spring Seminar on Electronics Technology*, Brno, 2009, ISBN 978-1-4244-4260-7.
- PODZEMSKÝ, J.: Structure of ZnO Nanowhiskers and Its Use for Organic Solar Cells, Poster 2009, Praha, 2009.
- PODZEMSKÝ, J.: Organické solární články s vnitřní nanostrukturou oxidu zinečnatého, *Soutěž nadace ČEZ*. Praha, 2009. (2. místo v kategorii)