



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY

A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

STUDIE STRUKTURY TUHNUTÍ PÁJENÉHO SPOJE SMD REZISTORU PŘI PRŮCHODU ELEKTRICKÝM PROUDEM

STUDY OF THE SOLIDIFICATION STRUCTURE OF A SOLDER JOINT OF AN SMD RESISTOR DURING
PASSING AN ELECTRIC CURRENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Erik Voda

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef

Skácel

BRNO 2024

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav mikroelektroniky

Student: Erik Voda

ID: 240897

Ročník: 3

Akademický rok: 2023/24

NÁZEV TÉMATU:

Studie struktury tuhnutí pájeného spoje SMD rezistoru při průchodu elektrickým proudem

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Vypracujte rešerši na téma pájeného spoje se zaměřením na jeho formování. Vytvořte vhodný postup experimentu pro zjištění chování pájeného spoje při jeho chladnutí a průchodu proudem při tomto jevu. Zaměřte se na tento jev v SMD rezistoru.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

King-Ning Tu: Solder Joint Technology

Termín zadání: 5.2.2024

Termín odevzdání: 30.5.2024

Vedoucí práce: Ing. Josef Skácel

doc. Ing. Pavel Šteffan, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zaoberá rozborom spájkovacích zliatin a intermetalických zlúčenín. Predmetom jej skúmania je mikroštruktúra spoja a vplyv elektrického prúdu na jej formovanie. Navrhnutý experiment zahŕňa spájkovanie tlstovrstvých SMD rezistorov na substráte FR4 bezolovnatou spájkovacou pastou SAC 305 pri prechode elektrickým prúdom. Výsledné vzorky sú následne skúmané metódami optickej a elektrónovej mikroskopie. Analýza spočíva v spracovaní vyhotovených snímok a porovnaní medzi vzorkami spájkovaných pri prechode elektrickým prúdom a bez.

Kľúčové slová

Metalografia, elektromigrácia, tepelná migrácia, intermetalické zlúčeniny, spájkovanie, spájkovacie zliatiny, mikroštruktúra spoja, SAC 305

Abstract

This bachelor's thesis deals with the analysis of solder alloys and intermetallic compounds. The subject of its investigation is the microstructure of the solder-joint and the influence of electric current on its formation. The proposed experiment involves the soldering of thick-film SMD resistors on FR4 substrate with lead-free solder paste SAC 305 while passing an electric current. The resulting samples are subsequently examined by optical and electron microscopy methods. The analysis consists of processing the images taken and comparing between the samples soldered with and without electric current.

Keywords

Metallography, electromigration, thermal migration, intermetallic compounds, soldering, solder alloys, solder-joint microstructure, SAC 305

Bibliografická citácia

VODA, Erik. *Studie struktury tuhnutí pájeného spoje SMD rezistoru při průchodu elektrickým proudem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, 2024. 56 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Josef Skácel.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>Erik Voda</i>
VUT ID studenta:	<i>240 897</i>
Typ práce:	<i>Bakalářská práce</i>
Akademický rok:	<i>2023/24</i>
Téma závěrečné práce:	<i>Studie struktury tuhnutí pájeného spoje SMD rezistoru při průchodu elektrickým proudem</i>

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 29. května 2024

podpis autora

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Josefovi Skácelovi za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej bakalárskej práce.

V Brně dne: 29. května 2024

podpis autora

Obsah

ZOZNAM OBRÁZKOV	9
ZOZNAM TABULIEK	10
ÚVOD	11
1. SPÁJKOVANIE	12
1.1 ZMÁČANLIVOSŤ.....	12
1.1.1 Kontaktný uhol.....	12
1.2 TEKUTOSŤ	13
1.3 TEPLOTNÝ PROFIL SPÁJKOVANIA.....	13
2. SPÁJKOVACIE ZLIATINY.....	15
2.1 OLOVNATÉ SPÁJKOVACIE ZLIATINY.....	15
2.2 EKOLOGICKÉ A ZDRAVOTNÉ ASPEKTY OLOVNATÝCH SPÁJKOVACÍCH ZLIATIN.....	15
2.3 BEZOLOVNATÉ SPÁJKOVACIE ZLIATINY.....	16
2.3.1 Cín.....	16
2.3.2 Cín - striebro.....	17
2.3.3 Cín - meď.....	17
2.3.4 Cín – bizmut.....	17
3. INTERMETALICKÉ ZLÚČENINY.....	18
3.1 FÁZOVÉ ROZHRAVIA BINÁRNYCH SYSTÉMOV	18
3.1.1 Cín - meď.....	18
3.1.2 Cín - striebro.....	19
3.1.3 Cín - zlato.....	21
3.1.4 Cín - nikel.....	21
3.2 KINETIKA RASTU INTERMETALICKÝCH VRSTIEV	22
3.3 STARNUTIE	22
3.3.1 Tepelné namáhanie.....	23
3.3.2 Mechanické namáhanie.....	23
4. DIFÚZNE MECHANIZMY V ELEKTRONIKE	24
4.1 ELEKTROMIGRÁCIA	24
4.1.1 Elektromigrácia spájkovaných spojoch SnAgCu	24
4.2 TEPELNÁ MIGRÁCIA.....	25
4.2.1 Tepelná migrácia v spájkovaných spojoch SnAgCu.....	26
4.3 MIGRÁCIA SPŮSOBENÁ VNÚTORNÝM PNUTÍM.....	26
5. METALOGRAFIA	27
5.1 REZANIE NA SEKIE.....	27
5.2 ZALIEVANIE.....	28
5.3 MECHANICKÁ ÚPRAVA POVRCHU	29
5.3.1 Brúsenie.....	29
5.3.2 Leštenie.....	30
5.4 LEPTANIE	30
5.4.1 Elektrochemické leptanie.....	30

5.5	SKÚMANIE VZORIEK	30
5.5.1	<i>Optická mikroskopia</i>	31
5.5.2	<i>Elektrónová mikroskopia</i>	31
6.	PRÍPRAVA VZORIEK	33
6.1	SPÁJKOVACIA ZLIATINA A SPÔSOB JEJ NANÁŠANIA	33
6.2	PRETAVENIE SPÁJKOVACEJ PASTY	34
6.3	PRÍPRAVA PRE METALURGICKÝ VÝBRUS	36
6.4	METALURGICKÝ VÝBRUS VZORIEK.....	36
6.5	LEPTANIE VZORIEK.....	38
7.	VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV	40
7.1	TEPLTNÉ PROFILY SPÁJKOVANIA	40
7.2	SKÚMANIE METÓDAMI OPTICKEJ MIKROSKOPIE.....	42
7.2.1	<i>Skúmanie štruktúr v spoji</i>	42
7.2.2	<i>Analýza β – cínových dendritov</i>	45
7.3	SKÚMANIE METÓDAMI ELEKTRÓNOVEJ MIKROSKOPIE	48
7.3.1	<i>Analýza intermetalických vrstiev</i>	48
7.3.2	<i>Prvková analýza</i>	50
	ZÁVER	52
	LITERATÚRA.....	54
	ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK	56

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1: Rozdelenie zmáčanlivosti povrchu podľa veľkosti kontaktného uhla [3]	13
Obrázok 2: Porovnanie teplotných profilov RTS a RSS [5]	14
Obrázok 3: Fázový diagram binárneho systému Cu-Sn [14]	19
Obrázok 4: Fázový diagram binárneho systému Ag-Sn [12]	20
Obrázok 5: Prierez spájkovaným spojom s Ag ₃ Sn fázou [12]	20
Obrázok 6: Fázový diagram binárneho systému Au-Sn [15]	21
Obrázok 7: Elektromigráciou spôsobené poškodenie spoja pri prúdovej hustote $2,25 \times 10^4$ A/cm ² ; (a) po dobe 37 hod.; (b) po dobe 38 hod.; (c) po dobe 40 hod.; (d) po dobe 43 hod. - zlyhanie spoja (snímka SEM) [9]	25
Obrázok 8: Topografia substrátu č. 6 s označením vzoriek	34
Obrázok 9: Pracovisko spájkovania pretavením	35
Obrázok 10: Ukážka umiestnenej vzorky v experimentálnom zariadení s infračerveným ohrevom	36
Obrázok 11: Detail vzorky odtrhnutej od substrátu, poškodenie spôsobené nesprávnym brúsením	37
Obrázok 12: Teplotné profily vzoriek spájkovaných bez pôsobenia prúdu	41
Obrázok 13: Teplotné profily vzoriek spájkovaných za pôsobenia prúdu	41
Obrázok 14: Porovnanie nerovnomerne vyleptaných spojov vzorky 8-2 spájkovanej za pôsobenia prúdu	42
Obrázok 15: Mikroštruktúra katódového spoja vzorky 18-1 spájkovanej za pôsobenia prúdu; vyznačené zložky mikroštruktúry	43
Obrázok 16: Detail mikroštruktúry katódového spoja vzorky 18-1 spájkovanej za pôsobenia prúdu; vyznačené zložky mikroštruktúry	44
Obrázok 17: Mikroštruktúra katódového spoja vzorky 1-2 spájkovanej bez pôsobenia prúdu	45
Obrázok 18: Mikroštruktúra anódového spoja vzorky 9-1 spájkovanej za pôsobenia prúdu (naľavo); maska β – cínových dendritov (napravo)	46
Obrázok 19: Štatistické porovnanie priemernej veľkosti β – cínových dendritov	47
Obrázok 20: Štatistické porovnanie pomeru plochy β – cínových dendritov voči ploche spoja	47
Obrázok 21: Rozhranie spoja s medenou kontaktnou plochou vzorky 2-2 spájkovanej bez pôsobenia prúdu	48
Obrázok 22: Maska intermetallickej vrstvy vzorky 2-2 spájkovanej bez pôsobenia prúdu	48
Obrázok 23: Štatistické porovnanie strednej hrúbky intermetallickej vrstvy Cu ₆ Sn ₅	49
Obrázok 24: Rozhranie spoja s medenou kontaktnou plochou vzorky 2-2 spájkovanej za pôsobenia prúdu	49
Obrázok 25: Prvková analýza štruktúry spoja 9-2 spájkovanej za pôsobenia prúdu; (a) SEM snímka; (b) EDX snímka prvku Cu; (c) EDX snímka prvku Ag; (d) EDX snímka prvku Sn	50

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1: Koefficient rastu intermetallickej vrstvy pre rozhrania rôznych kovov s cínom [12].....	22
Tabuľka 2: Požadované hodnoty parametrov pretavenia spájkovacej pasty PF606-P30.....	40

ÚVOD

Moderné trendy miniaturizácie elektronických zariadení a rastúce nároky na výpočtový výkon vedú k neustálemu zvyšovaniu prúdovej hustoty v obvodoch. Okrem výziev, ktoré sa týkajú chladenia súčiastok, taktiež vznikajú problémy s rastúcou mierou elektromigrácie. Elektromigrácia je jav, pri ktorom dochádza k pohybu atómov kovu v elektrickom vodiči dôsledkom prenosu hybnosti od prechádzajúcich elektrónov. Pri vysokej prúdovej hustote v obvode dochádza k neodvratným zmenám štruktúry vodičov, spojov a súčiastok.

Táto bakalárska práca spadá do tematickej oblasti materiálových vied a metalurgie spájkovacích zliatin. Predmetom jej zamerania je spájkovaný spoj, fyzikálno-chemické javy, ktoré v spoji prebiehajú, štruktúra spoja a metódy jej skúmania.

Jedným z cieľov práce je poskytnutie teoretického základu v tematických oblastiach spájkovania, spájkovacích zliatin, intermetalických zlúčenín, elektromigrácie a metalografie. Tieto znalosti sú kľúčové pre nasledovné uplatnenie v experimentálnej časti práce. Praktická časť sa zaoberá prípravou vzoriek tlstovrstvých SMD rezistorov a ich úpravou pre umožnenie ďalšieho skúmania. Vzorky boli spájkované pretavením infračerveným ohrevom, počas ktorého nimi prechádzal prúd 5 A. Pre spájkovanie bola použitá pasta SAC 305. Taktiež boli zhotovené aj vzorky, ktorými počas spájkovacieho procesu neprechádzal elektrický prúd. Tieto vzorky následne slúžili pre vzájomné porovnanie rozdielov vo vnútornej mikroštruktúre spojov.

Hlavná časť práce je venovaná skúmaniu štruktúr spojov a vzájomnému porovnaniu vzoriek spájkovaných za pôsobenia prúdu a bez. Vzorky boli skúmané metódami optickej a elektrónovej mikroskopie. Výstupmi tohto skúmania sú snímky jednotlivých oblastí spoja, opis vyskytujúcich sa útvarov a prvková analýza nasnímaných oblastí. Vyhotovené snímky boli spracované programom ImageJ a jednotlivé pozorované štruktúry boli následne analyzované. Predmetom tejto analýzy je veľkosť a pomer β – cínových dendritov v spoji a hrúbka intermetalickej vrstvy Cu_6Sn_5 .

1. SPÁJKOVANIE

Spájkovanie je proces spojovania kovových alebo iných materiálov pomocou spájkovacej zliatiny. Táto zliatina, známa ako spájka, je obyčajne zložená z kovových zložiek s nízkym taviacim bodom. V elektrotechnike zohráva spájkovanie jednu z najvýznamnejších rolí z hľadiska vytvárania trvalých mechanických a elektrických prepojení súčiastok. Počas spájkovacieho procesu prebieha množstvo metalurgických reakcií medzi spájkovanou plochou a spájkovacou zliatinou.

Vznik spájkovaného spoja je proces, ktorý je určený materiálovými vlastnosťami spájky a spájkovanej plochy. Medzi tieto vlastnosti patrí zmáčanlivosť a tekutosť spájky, ktoré spolu charakterizujú spájkovateľnosť systému spájka-substrát-tavidlo. [1]

1.1 Zmáčanlivosť

Schopnosť tekutej spájky vytvoriť metalurgický spoj s povrchom substrátu pri pracovnej teplote sa nazýva zmáčanlivosť. Zmáčanlivosť je charakterizovaná polohou kontaktu (miesto, kde pevné a tekuté fázy prichádzajú do kontaktu), rýchlosťou zmáčania a kontaktným uhlom. [2]

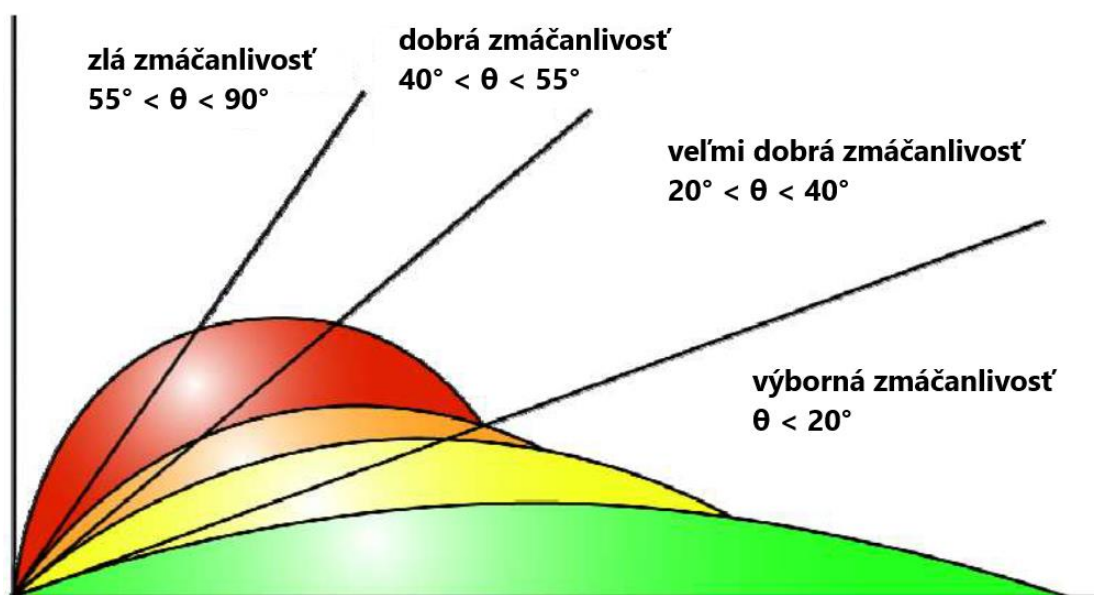
1.1.1 Kontaktný uhol

Kontaktný uhol predstavuje uhol na rozhraní pevných a tekutých fáz. V procese spájkovania je to všeobecný indikátor spájkovateľnosti systému. Profil tekutej spájky je definovaný pomocou Youngovej rovnice:

$$\gamma_{ST} - \gamma_{SP} = \gamma_{PT} \cos \theta_k \quad (1)$$

Youngová rovnica vychádza z princípu termodynamickej rovnováhy. Opisuje vzťah medzi troma skupenskými fázami v systéme, ktoré sú v rovnovážnom stave. Zohráva kľúčovú rolu vo vyhodnocovaní zmáčanlivosti povrchu. [1]

Všeobecne je možné popísať systém ako nezmáčanlivý, ak kontaktný uhol presahuje 90° ($\theta > 90^\circ$) a zmáčanlivý, ak je kontaktný uhol menší ako 90° ($\theta < 90^\circ$). Čím je kontaktný uhol menší, tým je zmáčanlivosť systému lepšia, čo zlepšuje aj jej vlastnosť spájkovateľnosti. Rozdelenie zmáčanlivosti povrchu podľa veľkosti kontaktného uhla ukazuje obr. 1.



Obrázok 1: Rozdelenie zmáčanlivosti povrchu podľa veľkosti kontaktného uhla [3]

Zlepšenie zmáčanlivosti je možné dosiahnuť vhodným legovaním spájky, základného materiálu a optimalizáciou podmienok spájkovania. Naopak, ióny nečistôt, oxidy a iné nežiadúce prímеси vplývajú na celkovú spájkovateľnosť negatívne. [4]

Podľa prebiehajúcich reakcií medzi spájkou a povrchom je možné zmáčanie členiť na fyzikálne (inertné) a chemické (reaktívne). Pri fyzikálnom zmáčaní dochádza k vytvoreniu adhézneho spojenia spájky so substrátom, neprebiehajú žiadne chemické reakcie a nemení sa chemické zloženie. Pri chemickom zmáčaní dochádza k vytvoreniu spoločnej fázy na rozhraní tekutej spájky a pevného substrátu.

1.2 Tekutosť

Pri vyhodnocovaní tekutosti spájky sa posudzuje jej schopnosť šíriť sa po povrchu substrátu. V užšom zmysle hovoríme o rozsiahlom makroskopickom pohybe častíc tekutej hmoty spájky pri určitej teplote. Tekutosť je kvantifikovaná veľkosťou zmáčanej plochy v mm^2 pri konštantných podmienkach. [4]

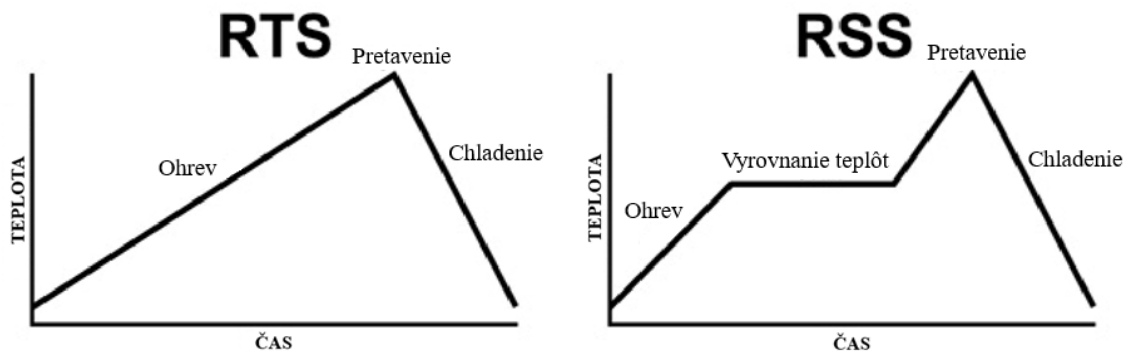
Tekutosť a zmáčanlivosť spájky sú vlastnosti, ktoré navzájom korelujú – dobrá schopnosť zmáčania vo väčšine prípadov má za následok aj dobré šírenie po povrchu (tekutosť). [2]

1.3 Teplotný profil spájkovania

Pri spájkovaní pretavením je teplotný profil spájkovania jedným z najdôležitejších procesných parametrov. Teplotný profil vo svojej podstate zobrazuje rôzne ohrevné zóny spájkovacej pece, cez ktoré súčiastka prechádza v priebehu spájkovacieho procesu. Tieto zóny sú graficky zmapované a vykreslené v podobe časovej závislosti teploty súčiastky

v priebehu spájkovania. Teplotný profil v sebe nesie informácie o teplotných gradientoch ohrevu a chladenia súčiastky, o dobe jednotlivých krokov a o dosiahnutých teplotách. Každý jeden z týchto parametrov je kľúčový pre zaistenie formovania spoľahlivého spoja. Teplotný profil spájkovania obsahuje štyri hlavné zóny – zóna predohrevu, zóna vyrovnania teplôt, zóna pretavenia a zóna chladenia. [5]

Rozlišujú sa dva základné teplotné profily: Ramp to Spike (RTS), a Ramp Soak Spike (RSS). Porovnanie teplotných profilov RTS a RSS obsahuje obr. 2. RTS sa vyznačuje takmer lineárnym nárastom teploty až po vrcholovú hodnotu teploty gradientom približne $1 - 2 \text{ }^\circ\text{C/s}$. Nevýhodou RTS je zvýšenie rozdielu teplôt ΔT jednotlivých súčiastok, čo sa môže prejaviť hlavne na komplexných viacvrstvových DPS (doska plošných spojov). Riziká spájané s vysokým rozdielom teplôt sú odlišné zohrievanie súčiastok, tepelný šok, nedostatočná aktivácia tavidla a zvýšené riziko tvorby defektov. RSS na druhej strane v svojom profile obsahuje aktivačnú zónu, tzv. „sedlo“, ktoré slúži pre vyrovnanie teplôt medzi jednotlivými súčiastkami a správnu aktiváciu tavidla. Tento profil taktiež vykazuje isté nedostatky, medzi ktoré sa radia hlavne predĺžený čas cyklu, zvýšená spotreba energie, možná degradácia materiálov a komplexnosť profilu. [5]



Obrázok 2: Porovnanie teplotných profilov RTS a RSS [5]

2. SPÁJKOVACIE ZLIATINY

Prvým krokom každého spájkovacieho procesu je vhodný výber materiálu. Spájkovacie zliatiny zabezpečujú elektrické prepojenie a mechanické upevnenie jednotlivých obvodových prvkov. Drvivá väčšina spájkovacích zliatin použitých vo výrobkoch triedy 1 je založená na báze cínu, olova alebo bizmutu s prvkami striebra, medi a niklu.

2.1 Olovnaté spájkovacie zliatiny

Napriek tomu, že v súčasnosti dochádza k vyradovaniu olovnatých spájkovacích zliatin z oblasti spotrebiteľskej elektroniky, v minulosti predstavovali najbežnejší druh používaných spájok. Bolo to z dôvodu vhodných elektrických a mechanických vlastností olovnatých spájkovacích zliatin. Eutektická zlúčenina cínu a olova je charakteristická pomerom (61,8 % Sn / 38,2 % Pb). Teplotou tavenia eutektickej zlúčeniny je 183 °C. [2]

K najpoužívanejším olovnatým spájkovacím zliatinám sa radia takmer eutektické binárne zlúčeniny 63Sn - 37Pb, 60Sn - 40Pb a terciárna zlúčenina 62Sn - 36Pb - 2Ag. Najžiadanejšie vlastnosti týchto zlúčením sa spájajú s nízkou teplotou tavenia a výbornou spoľahlivosťou. Zlúčenina 60Sn - 40Pb má oproti eutektickej zlúčenine rozsah teploty tavenia 6 °C, kvôli čomu vyžaduje vyššiu teplotu pri spájkovacom procese. Napriek tomu je táto zliatina obľúbená pre výrobu spotrebiteľskej elektroniky z dôvodu nižšej ceny. Naopak, 63Sn - 37Pb nachádza svoje uplatnenie v elektronike s vysokým dôrazom na spoľahlivosť. Vykazuje menšiu pravdepodobnosť závad a porúch kvôli nižšej teplote tavenia. Typickým použitím je vo viacvrstvových DPS a v kritických aplikáciách napr. v leteckom priemysle. [6]

2.2 Ekologické a zdravotné aspekty olovnatých spájkovacích zliatin

V roku 2006 nadobudla platnosť smernica Európskej únie o obmedzení používania nebezpečných látok v elektrických a elektronických zariadeniach (RoHS). V elektrotechnickej výrobe to zasiahlo hlavne používanie olovnatých spájkovacích zliatin. Výskumom v oblasti škodlivých účinkov olova a zvýšením informovanosti, vznikol motív pre nahradenie olovnatých spájkovacích zliatin menej škodlivými alternatívami.

Olovo v elektrotechnickej výrobe predstavuje len 0,5 % svetovej spotreby olova. [2] Zdravotné a ekologické riziká sú však aj napriek tomu nepopierateľné. Olovo je látka, ktoré ľudské telo nie je schopné po vstrebaní vylúčiť. To môže mať za následok výskyt rôznych ochorení, rastových vád a impotencie. Riziko olovnatých spájok v elektronických zariadeniach však nevychádza z priameho kontaktu s týmto materiálom, ale z možnej kontaminácie pôdy, dažďovej a pitnej vody. Týmto spôsobom dochádza

k veľkoplošnému vystavovaniu populácie škodlivým účinkom olova. Ročne sa vyprodukuje približne 40 miliónov ton elektronického odpadu, čo predstavuje 70 % svetového toxického odpadu. [7] Zohľadnením týchto štatistík je snaha o vyradenie olovnatých spájkovacích zliatin pochopiteľná.

Aj napriek mnohým legislatívam, ktoré vytlačujú použitie olovnatých spájkovacích zliatin z výrobných procesov, SnPb si zachováva svoju kľúčovú rolu v leteckom, zdravotnom, vojenskom a automobilovom priemysle.

2.3 Bezolovnaté spájkovacie zliatiny

V snahe o nájdenie vhodnej alternatívy olovnatých spájkovacích zliatin prebieha neustály výskum bezolovnatých spájkovacích zliatin. Hlavným cieľom je vývin bezolovnatej spájky s vlastnosťami 63Sn - 37Pb. Predstaviteľmi bezolovnatých spájok sú zliatiny s takmer alebo úplne eutektickým zložením. Medzi tieto patria zliatiny cínu so striebrom, meďou, antimónom, zinkom, indiom či bizmutom. Každá zliatina vykazuje svoje špecifické parametre, výhody aj nedostatky. V súčasnosti sa roly nástupcu najpopulárnejšej spájkovacej zliatiny ujala zliatina cín-striebro-med', známej pod obchodným názvom SAC 305. Bezolovnaté spájkovacie zliatiny však čelia mnohým výzvam z pohľadu spoľahlivosti, ceny a náročnosti technologického procesu.

2.3.1 Cín

Z dôvodu mechanických a elektrických vlastností cínu sa stal najdôležitejším prvkom spájkovania v elektrotechnike. Cín má schopnosť zmáčania širokej škály povrchov za pomoci tavidiel. Z toho dôvodu je prítomná v takmer každej spájkovacej zliatine ako základná zložka. Teplota tavenia cínu je 231 °C. Cín sa vyskytuje v dvoch štruktúrach kryštálovej mriežky. β - cín má priestorovo orientovanú tetragonálnu kryštálovú sústavu. Mriežka α - cínu (sivého cínu) je kubická. [8]

Samotný cín bez prídavkov má ale niekoľko zlých vlastností. Opakovaným tepelným namáhaním môže cín podliehať plastickej deformácii a praskaniu aj pri relatívne nízkych teplotách (30 – 75 °C). Pri zvýšenej teplote sa taktiež propaguje rast cínových „whiskerov“ – tenkých vlákien, ktoré dosahujú dĺžky až 0,64 mm. [8] Tieto vlákna neovplyvňujú mechanické vlastnosti spájky, môžu ale spôsobovať skraty na doskách plošných spojov. Ďalším nedostatkom cínu je náchylnosť na nízke teploty. Pri teplotách pod 13,2 °C podlieha tzv. „cínovému moru“. Je to autokatalytická modifikačná premena β - cínu na α - cín, teda zmena kryštálovej mriežky z tetragonálnej na kubickú. Sivý cín sa vyskytuje len v podobe prášku, čo má za následok postupný rozpad spojov dlhodobo uskladnených pri nízkych teplotách. [8]

Aj relatívne malý prídavok inej zložky (napr. striebra alebo medi) dokáže tieto nežiadúce vlastnosti obmedziť. Z toho dôvodu sa čistý cín nepoužíva ako spájka v takmer žiadnom odvetví. Výnimku tvoria špecifické aplikácie, ako napríklad povrchová úprava vývodov alebo v zariadeniach pre potravinársky priemysel. [8]

2.3.2 Cín - striebro

Eutektická zličenina tohto systému je charakteristická váhovým pomerom (96,5 % Sn / 3,5 % Ag). Teplotou tavenia eutektickej zličeniny je 221 °C. Tento systém vykazuje obmedzenú rozpustnosť striebra v cíne. Z toho dôvodu je odolnejší starnutiu mikroštruktúry za predpokladu homogénneho rozloženia častíc jednotlivých zložiek. [2] Ako to už bolo spomenuté, cín je charakteristický priestorovo centrovanou štvorcovou mriežkou, kvôli čomu má anizotropné mechanické a elektrické vlastnosti. V dôsledku toho môže byť rozloženie mikroštruktúr IMC (intermetalických zličenín) nehomogénne. [9]

V komerčných aplikáciách je táto zliatina používaná v zložení 3 až 5 % váhového pomeru striebra. Uplatniteľná je hlavne vo vysokoteplotných aplikáciách s dôrazom na spoľahlivosť. SnAg si totiž dokáže lepšie udržať svoje mechanické vlastnosti pri vysokých teplotách ako zliatiny cínu a olova. V elektrotechnike sa táto zliatina používa napr. vo fotovoltaike, kde plní funkciu spájania solárnych článkov. [10]

2.3.3 Cín - meď

Eutektická zličenina cínu a medi nastáva pri váhovom pomere (99,3 % Sn / 0,7 % Cu), teplota tavenia je 227 °C.

Pre jej vysokú teplotu tavenia je táto zliatina nevhodná pre použitie v povrchovej montáži. Avšak kvôli nízkym materiálovým nákladom sa táto zliatina osvedčila v bezolovnatom spájkovaní vlnou spotrebnej elektroniky masovej výroby. SnCu si taktiež získala pozornosť v použití pre technológiu flip-chip. Výskum spájkovacích zliatin a metalurgie spoja preukázal, že zliatina Sn - 0,7Cu vykazovala najlepšiu únavovú životnosť. [2]

2.3.4 Cín – bizmut

Eutektická zličenina tejto zliatiny je charakteristická zložením (43 % Sn / 57 % Bi). Teplotou tavenia eutektika je 139 °C. [2]

Zliatina cínu a bizmutu nachádza svoje uplatnenie v aplikáciách, kde sa vyžaduje spájkovanie pri nízkych teplotách. Nízke teploty spájkovania ale môžu predstavovať problém v aktivácií zložiek tavidla, čo ovplyvňuje charakteristiku zmáčania tekutej spájky. Táto zliatina má 2 typické použitia. Jednou z nich je v ponornom spájkovaní komplexných viacvrstvových DPS. Druhou je použitie pri obojstrannej montáži v kombinácií s SnPb. SnPb je v prvom kroku použitá pre spájkovanie SMT (technológia povrchovej montáže) súčiastok, v druhom kroku sú umiestnené THT (technológia vývodovej montáže) súčiastky na opačnú stranu DPS a prispájkované zliatinou SnBi. [2]

3. INTERMETALICKÉ ZLÚČENINY

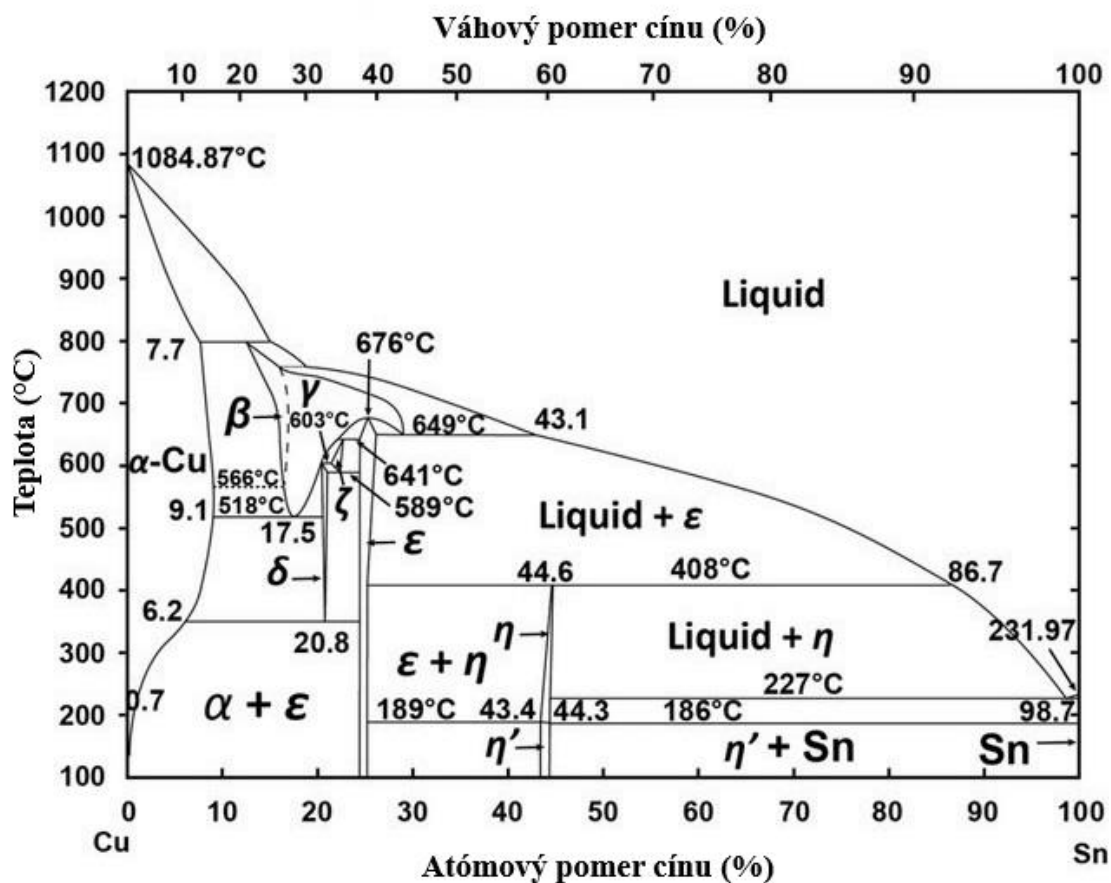
Intermetalické zlúčeniny sú definované ako pevné fázy obsahujúce prvky dvoch alebo viacerých kovových materiálov s usporiadanou štruktúrou a pevne daným stechiometrickým pomerom prvkov. Intermetalické zlúčeniny sú charakteristické ich krehkosťou, vysokou teplotou tavenia, horšou zmáčanlivosťou, elektrickou a tepelnou vodivosťou v porovnaní s ich samotnými zložkami. Intermetalické zlúčeniny sú súčasťou každého spájkovaného spoja. Ich vplyv na kvalitu spoja je dvojaký. V malých množstvách dokážu zvýšiť mechanickú pevnosť spoja. Zvyšovaním pomeru intermetalických zlúčením v spoji však môžu spôsobiť krehkosť spoja a znížiť jej mechanickú odolnosť. [11]

3.1 Fázové rozhrania binárnych systémov

3.1.1 Cín - meď

Najvýznamnejšou zlúčeninou intermetalických systémov bezolovnatých spájk je meď – cín. Tieto prvky spolu tvoria dve fázy, nazývané ϵ – fáza (Cu_3Sn) a η – fáza (Cu_6Sn_5). Fáza, ktorá vzniká pri izbovej teplote sa označuje η' , zatiaľ čo fáza vznikajúca pri vysokých teplotách sa nazýva η - fáza. Fázový diagram tohto systému je zobrazený v obr. 3. Na nízkych teplotách prevláda tvorba η – fázy, zatiaľ čo na vysokých teplotách dosahuje ϵ - fáza omnoho väčšej hrúbky. [12]

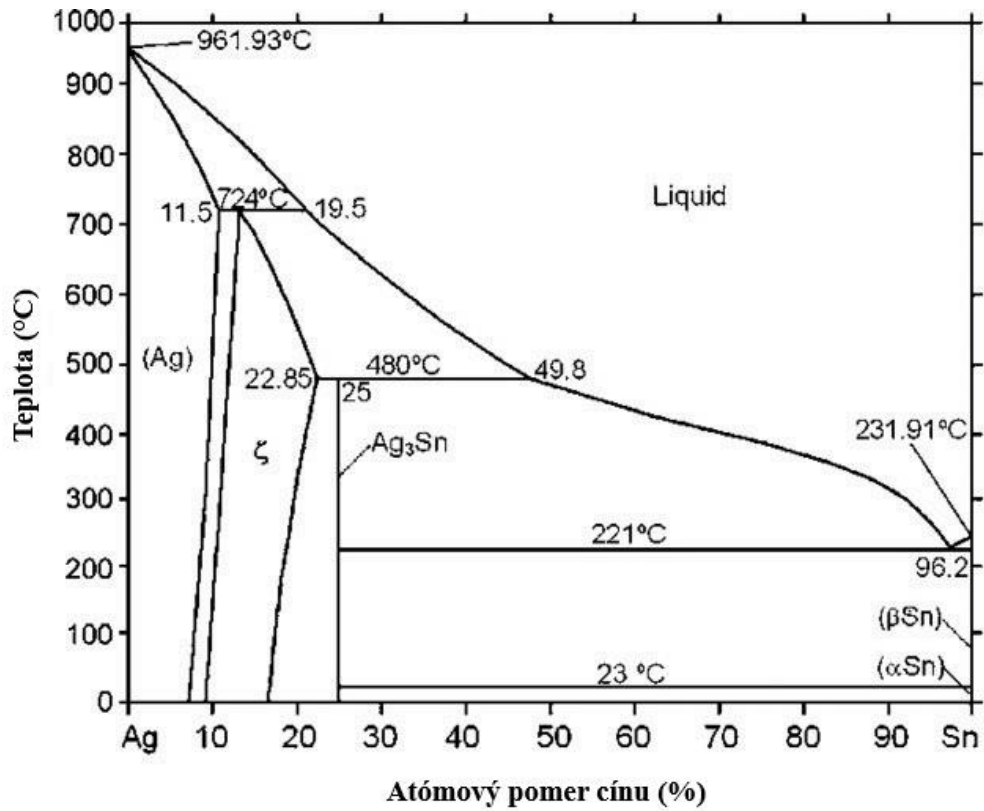
Z fázového diagramu vyplýva, že intermetalické zlúčeniny sa tvoria v širokej škále koncentrácií. IMC sú teda nevyhnutnou súčasťou mikroštruktúry spájky a jej rozhrania s kontaktnými plochami. Kryštalová štruktúra η a η' fázy je šesťuholníková (hexagonálna), ϵ -fáza je kosoštvorcová (ortorombická). [13]



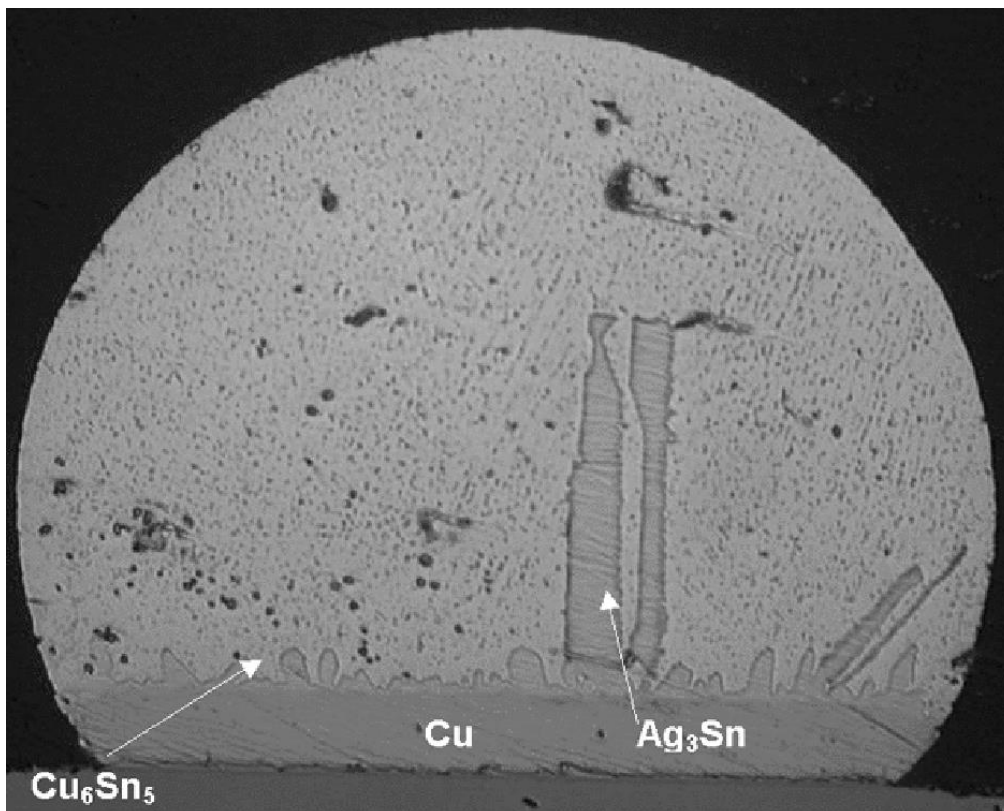
Obrázok 3: Fázový diagram binárneho systému Cu-Sn [14]

3.1.2 Cín - striebro

Ako sme už spomenuli v predošlých kapitolách, eutektické zloženie pre binárny systém striebro – cín nastáva pri váhovom pomere (96,5 % Sn / 3,5 % Ag) a teplotou tavenia je 221 °C. Fázový diagram binárneho systému cín – striebro je zobrazený na obr. 4. V eutektiku tohto systému vzniká intermetalická zlúčenina Ag_3Sn . Charakteristická je ihlicovitou morfológiou, ktorá je tvorená rôznymi elipsoidmi, zrnami a ihlicami, túto skutočnosť ukazuje obr. 5. Vznik týchto mikroštruktúr s ihlicovitou morfológiou môže mať negatívny vplyv na vlastnosti spoja vznikom prasklín v namáhaných oblastiach. Negatívny vplyv IMC závisí od relatívneho množstva ihlicovitých útvarov v porovnaní s rozmerom spoja a objemom spájky. [12]. Pre zabránenie tvorby týchto ihlicových útvarov je vhodné obmedziť váhový pomer striebra v zliatine na 3 %. [9].



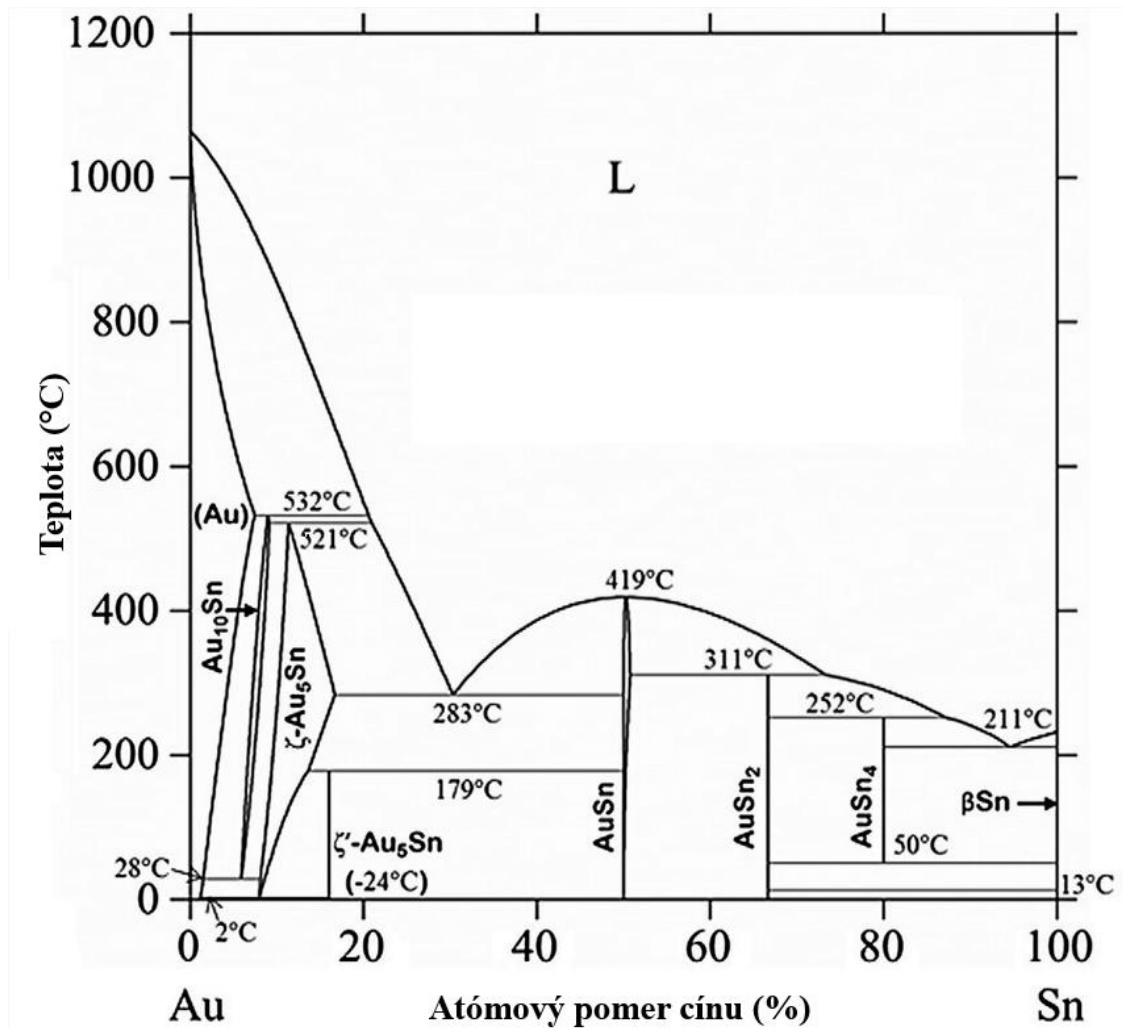
Obrázok 4: Fázový diagram binárneho systému Ag-Sn [12]



Obrázok 5: Prierez spájkovaným spojom s Ag₃Sn fázou [12]

3.1.3 Cín - zlato

Fázový diagram Au-Sn obsahuje niekoľko rôznych intermetalických zlúčenín: β (AuSn_4), γ (AuSn_2), δ (AuSn), ζ (Au_5Sn). Fázový diagram tohto binárneho systému je uvedený v obr. 6. Hlavným zdrojom nespoľahlivosti v spájanom spoji môže byť IMC β , ktorá je mimoriadne krehká. Príčinou tejto krehkosti je poréznosť zlata a slabá väzba medzi jednotlivými prvkami zlúčeniny. Z toho dôvodu je spájkovanie k plochám so zlatou povrchovou úpravou neurčitej hrúbky riskantné. Tieto intermetalické zlúčeniny totiž môžu spôsobiť skrehnutie spoja a zhoršenie mechanických vlastností v dôsledku tepelného cyklovania. [12].



Obrázok 6: Fázový diagram binárneho systému Au-Sn [15]

3.1.4 Cín - nikel

Pre fázový diagram tohto binárneho systému sú charakteristické tri fázy: β (Ni_3Sn), γ (Ni_3Sn_2), δ (Ni_3Sn_4). Nikel je často používaný ako bariérová vrstva medzi spájkovacími zliatinami na báze cínu a medzi kontaktných plôch. Dôsledkom je rast vrstvenej intermetalickej štruktúry Ni-Sn. Pri relatívne nízkych teplotách vznikajú tieto vrstvy podobnou rýchlosťou ako intermetalické zlúčeniny CuSn. Pri vyšších teplotách je rast

NiSn vrstiev výrazne pomalší. [12].

3.2 Kinetika rastu intermetalických vrstiev

Pri tuhnutí spájkovacej zliatiny za bežných podmienok chladnutia, môžeme očakávať dendritovú morfológiu tuhnutia. K rastu intermetalických zlúčením dochádza difúziou atómov spájky do kryštálovej mriežky tuhého kovu. Porovnaním bezolovnatých spájkovacích zliatin s 63Sn - 37Pb je možné pozorovať, že vyššie teploty potrebné pre pretavenie bezolovnatých spájkovacích zliatin nemajú výrazný vplyv na počiatočnú hrúbku intermetalických vrstiev týchto spájok. Počiatočná hrúbka týchto vrstiev dosahuje 1,6 až 2,3 μm . [16] Šírku intermetalických vrstiev je možné modelovať pomocou rovnice: [11]

$$w = w_0 + K\sqrt{t} \quad (2)$$

Difúzny koeficient je možné charakterizovať nasledovne: [12]

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

V rôznych literárnych prameňoch je možné sa stretnúť aj s výrazom difúzneho koeficientu, ktorý je totožný s koeficientom rastu intermetalickej vrstvy. Prehľad niektorých koeficientov rastu intermetalických vrstiev pre najpodstatnejšie rozhrania kovov bezolovnatých spájkovacích zliatin obsahuje tab. 1. [12]

Tabuľka 1: Koeficient rastu intermetalickej vrstvy pre rozhrania rôznych kovov s cínom [12]

Rozhranie kovov	Koeficient rastu intermetalickej vrstvy [$\text{nm/s}^{-1/2}$]				
	20°C	100°C	135°C	150°C	170°C
Cu-Sn	0,26	1,4	3,8	-	10
Ag-Sn	0,08	17 až 35	-	-	-
Au-Sn	-	-	-	40	-
Ni-Sn	0,08	1	-	-	-

3.3 Starnutie

Vyhodnocovanie kvality spájkovaných spojov zohráva významnú rolu v určení spoľahlivosti elektronických zariadení. Pre zaručenie integrity spojov je nutné dbať na množstvo parametrov pred a počas procesu spájkovania. Kritickými sú však aj mechanizmy, ktoré sa odohrávajú po procese spájkovania. Tieto mechanizmy môžeme jednotne charakterizovať pod pojmom starnutie. Vlastnosti spájkovaného spoja sú vo veľkej miere ovplyvňované jej mikroštruktúrou. Mikroštruktúra však v priebehu života

spoja prechádza mnohými zmenami spôsobenými vonkajšími aj vnútornými činiteľmi. Toto má za následok vyvolanie istej nestability v spoji a jej vlastnostiach. Zdrojmi tejto nestability môžu byť tepelné a mechanické namáhanie. [12]

Intermetalické zlúčeniny v spájkovanom spoji postupom času narastajú. V dôsledku toho môže dôjsť k zhoršeniu vlastností a spoľahlivosti spoja. V SAC spájkovacích zlúčeninách, pôsobením teplotného namáhania dochádza k rastu Ag₃Sn IMC. Spoje sú taktiež náchylné aj na mechanické namáhanie vyvolané tepelnou rozťažnosťou materiálov a vibráciami. [12]

3.3.1 Tepelné namáhanie

Teplo vzniká v každom elektronickom systéme stratami z elektrickej energie. Starnutie dôsledkom tepelného namáhania je možné popísať fyzikálnymi a chemickými reakciami, ku ktorým v spoji dochádza. Vplyv tepla na tieto reakcie vyjadruje Arrheniova rovnica: [12]

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

V užšom zmysle Arrheniova rovnica vyjadruje závislosť reakčných rýchlostí na teplote a materiálových konštantách. Všeobecne je možné konštatovať, že pri vyššej teplote vzniká v materiáli viac reakcií, ktoré môžu mať na vlastnosti spoja a elektronických súčiastok degradačný účinok. [12]

3.3.2 Mechanické namáhanie

Mechanické namáhanie ako faktor degradácie spojov je možné charakterizovať termomechanickým a mechanickým pnutím. Každá látka vykazuje teplotnú rozťažnosť. Rozdiel v teplotnej rozťažnosti spoja, súčiastky a substrátu má za následok vznik termomechanického pnutia. Pre zamedzenie silových účinkov mechanického napätia na integritu spoja je vhodné použitie látok s podobným činiteľom teplotnej rozťažnosti. V mnohých prípadoch, hlavne v lacnej spotrebiteľskej elektronike, sa táto zásada nedodržiava a spoj je vystavovaný mechanickému namáhaniu už od momentu stuhnutia tekutej spájky. Navyše je spoj opakovane namáhaný pri teplotnom cyklovaní súčiastky v priebehu jej používania. [9]

Okrem teplotnej rozťažnosti môže byť spoj namáhaný aj externými činiteľmi v podobe vibrácií alebo nárazov. Odolnosť spoja na tieto účinky je daná kvalitou spájkovacieho procesu, použitého spájkovacieho materiálu a objemom spájky. Každý spoj však do istej miery podlieha účinkom mechanického namáhania. Tieto účinky môžu mať za následok praskanie spoja, plastickú deformáciu, čím dochádza k zhoršeniu mechanických a elektrických vlastností spoja. V okrajových podmienkach môžu vyústiť až do úplného zlyhania spoja. [9]

4. DIFÚZNE MECHANIZMY V ELEKTRONIKE

Dôsledkom mnohých mikroskopických a makroskopických fyzikálnych (a chemických) javov v materiáloch dochádza k riadenej difúzií atómov a dier. Tieto javy je možné charakterizovať jednotným pojmom – elektrochemická migrácia. V závislosti od vyskytujúceho sa difúzneho mechanizmu rozlišujeme elektromigráciu, tepelnú migráciu, migráciu spôsobenú vnútorným pnutím a chemickú migráciu. Tieto javy, hlavne elektromigrácia a tepelná migráciu, zohrávajú významnú rolu v elektronike s veľmi vysokou mierou integrácie (VLSI). Miniaturizácia elektroniky so sebou nesie zvyšovanie prúdovej hustoty, čoho dôsledkom je zvýšená miera elektromigrácie a taktiež aj tepelnej migrácie spôsobenej generáciou Jouleovho tepla vo vodičoch. [9]

4.1 Elektromigrácia

Elektromigrácia je pojem popisujúci riadenú difúziu atómov a dier, ktorá je spôsobená pohybom elektrónov. Dochádza k nej hlavne pri veľkých prúdových hustotách vo vodiči, kde veľké množstvo rýchlo sa pohybujúcich elektrónov vráža do atómov kovu, čím elektróny predávajú svoju kinetickú energiu. Pôsobením elektromigrácie časom dochádza k výmene veľkého množstva energie, čoho dôsledkom je presun atómov v materiáli. Ak výsledná sila v smere pôsobenia elektrónového toku presiahne určitú úroveň známu ako aktivačná energia E_a , začne proces riadenej difúzie. Následný presun materiálu nadobúda smer pohybu elektrónov, čiže od katódy (-) k anóde (+). [17]

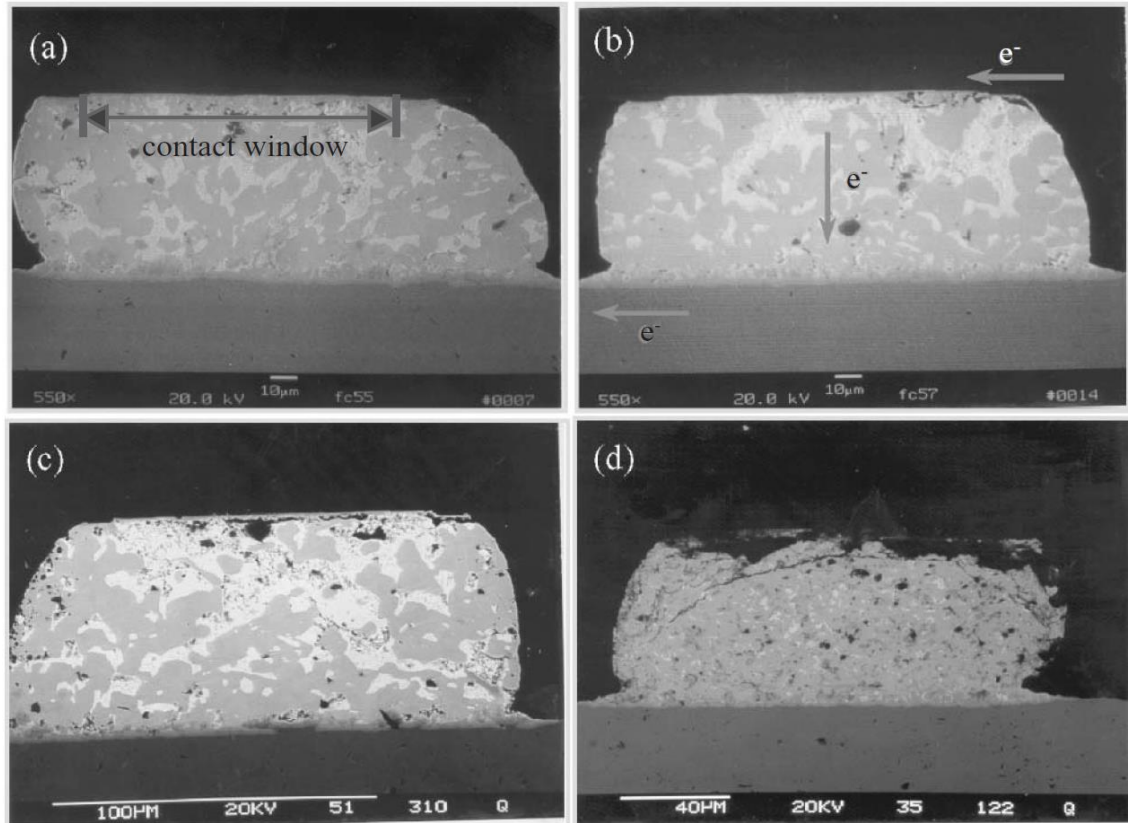
Dráha difúzie je závislá na materiáli a je určená hlavne jednotlivými aktivačnými energiami E_a . Každý materiál má niekoľko aktivačných energií, ktoré odpovedajú rôznym difúznym mechanizmom: (a) objemová difúzia, (b) difúzia pozdĺž hraníc zrn, (c) povrchová difúzia. [17]

4.1.1 Elektromigrácia spájkovaných spojov SnAgCu

Spájkovacia zliatina SAC odoláva účinkom elektromigrácie vo vyššej miere ako olovnaté eutektické zliatiny SnPb. Aj napriek tomu po prekročení kritickej hodnoty prúdovej hustoty 10^3 A/cm² až 10^4 A/cm² dochádza k zlyhaniu spájkovaných spojov. Účinky elektromigrácie okrem prúdovej hustoty závisia aj od teploty a času pôsobenia prúdu. Zvláštny význam pre účely tejto práce má elektromigrácia v kvapalných kovoch (liquid electromigration). Známe štúdie poukazujú, že miera difúzie materiálu v kvapalných kovoch je radovo vyššia ako v kovoch pevného skupenstva. [18]

Ak spojom prechádza jednosmerný prúd, presun materiálu nadobúda smer pohybu elektrónov. Dôsledkom tohto môže dochádzať k tvorbe dutín v oblasti katódy spoja, a naopak k hromadeniu materiálu v oblasti anódy. Tvorba dutín spôsobuje ešte vyššiu nehomogenitu prúdovej hustoty a tým propaguje zvýšenie miery difúzie materiálu. Konečným dôsledkom môže byť zlyhanie spoja „rozpojením“, teda prerušením vodivej

cesty spoja. Tento jav ukazuje obr. 7. Hromadenie materiálu v oblasti anódy spôsobuje mechanické napätie v spoji. V niektorých prípadoch môže dochádzať aj k skratom pri premostení materiálu s okolitým spojom. [9]



Obrázok 7: Elektromigráciou spôsobené poškodenie spoja pri prúdovej hustote $2,25 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$; (a) po dobe 37 hod.; (b) po dobe 38 hod.; (c) po dobe 40 hod.; (d) po dobe 43 hod. - zlyhanie spoja (snímka SEM) [9]

Okrem vzniku dutín a zhlukov materiálu môže dôsledkom difúzie dochádzať aj k oddeľovaniu jednotlivých fáz eutektickej zliatiny. Tento jav je najviac pozorovateľný v olovnatých spájkovacích zliatinách SnPb a vyznačuje sa difúziou olova smerom k anóde, a cínu smerom ku katóde. Fázové oddeľovanie je však pozorovateľné aj v iných eutektických dvoj a viac-zložkových zliatinách, napríklad medzi cínom a striebrom, alebo cínom a meďou. [9]

4.2 Tepelná migrácia

Dôsledkom veľkých teplotných gradientov v materiáli je zvýšená miera teplotnej migrácie. Pri tomto jave vysoké teploty spôsobujú zvýšenie strednej rýchlosti atómov. Atómy v oblastiach s vysokou teplotou majú väčšiu pravdepodobnosť prechodu do oblastí s nižšou teplotou, príčinou toho je celková difúzia materiálu v smere záporného teplotného gradientu. Hlavnými príčinami tepelnej migrácie vo vodičoch sú:

[17]

- Vytváranie Jouleovho tepla spôsobené vysokým prúdom vo vodiči
- Externý zdroj tepla, ako napríklad pri procese pretavenia spájkovacej pasty

4.2.1 Tepelná migrácia v spájkovaných spojoch SnAgCu

Účinok tepelnej migrácie na spoj eutektickej zliatiny SnAgCu je porovnateľný s účinkami elektromigrácie. Podobne ako pri elektromigrácií, dochádza k vytváraniu dutín, fázovému oddeľovaniu, mechanickej degradácii a ovplyvňovaniu mikroštruktúry spoja.

[9]

V prípade tepelnej migrácie vznikajú tzv. Kirkendallove dutiny. Tieto dutiny vznikajú na rozhraní jednotlivých štruktúr a sú spôsobené rozdielom miery difúzie kovových atómov rôznych zložiek. S tým súvisí aj fázové oddeľovanie, ktoré je v prípade tepelnej migrácie ovplyvňované difúziou atómov dôsledkom teplotného gradientu. Atómy rôznych kovov majú rôznu mieru difúzie, čo vedie k fázovému oddeľovaniu. Pozorovateľné je napríklad pri medi a v menšej miere aj pri striebre. [9]

Tepelná migrácia urýchľuje rast intermetalických zlúčenín, napríklad Cu_6Sn_5 a Ag_3Sn , ktoré pri vysokých koncentráciách môžu vplyvať negatívne na mechanickú pevnosť spoja. Difúzia materiálu, vytváranie dutín a oslabenie rozhraní zrn taktiež spôsobuje zhoršenie mechanickej pevnosti spoja, ktoré sa prejaví hlavne pri tepelnom alebo mechanickej namáhaní. [9]

4.3 Migrácia spôsobená vnútorným pnutím

Tento jav opisuje difúziu atómov, ktorá vedie k vyrovnaniu externých účinkov mechanického pnutia. V látke dochádza k presunu atómov do oblastí, kde pôsobia ťahové sily, zatiaľ čo dochádza k odobratiu atómov z oblastí, kde pôsobia tlakové sily. Podobne ako v prípade tepelnej migrácie, v dôsledku tohto javu dochádza k difúzií atómov v smere záporného gradientu mechanického pnutia. [17]

5. METALOGRAFIA

Metalografia je vedný odbor, ktorý spadá do oblasti materiálových vied a mikroskopie. Predmetom jej skúmania je fyzikálna štruktúra a zloženie tuhých kovov a zliatin. Metalografia zahŕňa prípravu kovových vzoriek pre mikroskopické skúmanie, zvyčajne použitím rôznych metód ako rezanie, brúsenie, leštenie a leptanie. Mikroštruktúra skúmaného materiálu je charakterizovaná fázami a defektmi, ktoré sú v nej obsiahnuté, a to hlavne ich veľkosťou, tvarom, usporiadaním, množstvom, typom a orientáciou. Tieto mikroskopické črty vplyvajú na vlastnosti celkového materiálu a určujú jej povahu. Ich skúmanie je kľúčové pre lepšie chápanie mikroštruktúry kovov, posudzovanie materiálových vlastností, optimalizáciu výrobných procesov a odhaľovanie porúch. Metódami samotného pozorovania mikroštruktúr sú optická a elektrónová mikroskopia a prvková analýza. [19]

5.1 Rezanie na sekcie

Cieľom rezania na sekcie je výber a oddelenie vzorky pre nasledujúce skúmanie. Jedným z hlavných nárokov kladených na vzorky je z hľadiska reprezentatívnosti. Výsledná vzorka musí byť vlastnosťami a povahou identická pracovnému materiálu. Vzorky pre skúmanie je nutné pripravovať takým spôsobom, aby sa zabránilo poškodeniu povrchu a minimalizoval vplyv tohto procesu na vlastnosti vzorky. Metódy rezania pílou alebo plameňom, strihania a lámania môžu byť teoreticky použité v tomto procese. Tieto metódy však často nespĺňajú základnú požiadavku, čo tento proces obmedzuje na metódu mokrého rezania. [19]

Mokrú rezanie je špeciálna obrábacia metóda, ktorej jedinečnosť vychádza z použitého rezného nástroja. Brúsne kotúče sú zvyčajne zložené z dvoch materiálov: brúsnych častíc nazývaných zrná, ktoré vykonávajú rezanie, a mäkkého spojiva, ktorého úlohou je udržanie zrn v pevnej hmote. Hrúbka rezného kotúča je veľmi malá, bežne menej ako 1/100 priemeru kotúča. Proces rezania na sekcie nemá vysoké nároky na presnosť. Dôležitá je kvalita povrchu s ohľadom na mechanické poškodenie, tepelné poškodenie a rovinnosť. [19]

Samotný brúsny kotúč je najdôležitejšou súčasťou celého mechanizmu. Brúsny kotúč je možné špecifikovať na základe niekoľkých parametrov: [19]

- 1) Typ brúsnych častíc – používajú sa štyri typy syntetických brúsnych častíc: oxid hliníka (Al_2O_3), karbid kremíka (SiC), kubický nitrid bóru (CBN) a diamant.
- 2) Veľkosť brúsnych zrn – tento parameter sa vyjadruje číslom zrnitosti. Zrnitosť určuje priemer jednotlivých brúsnych zrn vo vzťahu k ich počtu na jednotkovú plochu.
- 3) Stupeň tvrdosti spojiva – vyjadruje mieru príľnavosti zrna spojivovým materiálom, čo odpovedá sile potrebnej na vytrhnutie zrna.

- 4) Štruktúra kotúča – určuje vzťah medzi veľkosťou zŕn a porozitou spojiva. Dutiny sú úmyselne zabudované v kotúči pre lepšie odvádzanie úlomkov, aby bolo zabránené upchaniu okraja kotúča a umožnené efektívne rezanie.
- 5) Typ spojiva – väzba zŕn a spojiva musí byť dostatočne silná na odolávanie brúseniu, vysokým teplotám a odstredivej sile. Brúsne kotúče najčastejšie obsahujú fenolové spojivá.

Počas rezania je nevyhnutné udržiavanie nízkej teploty preparátu. To je docielené neustálym prívodom brúsnej kvapaliny, ktorú zvyčajne tvorí voda s prídavkami. Okrem chladenia vzorky a kotúča plní brúsna kvapalina aj úlohu mazania, odplavovania úlomkov a ochrany pred koróziou. Prídavky sú zvyčajne na báze olejov a sú tvorené neorganickými chemikáliami. [19]

5.2 Zalievanie

Zalievanie je proces, v ktorom je vzorka zapuzdrená za účelom uľahčenia nasledujúcej prípravy vzorky. Nie každá vzorka vyžaduje tento proces. V niektorých prípadoch však môže byť upevnenie nevyhnutné. Dôvodov pre upevnenie vzoriek je niekoľko: [19]

- Nevhodná veľkosť vzorky, ktorá spôsobuje náročnú manipuláciu.
- Nepravidelný tvar vzorky, upevnenie je nutné pre zaistenie správnej úpravy povrchu.
- Požaduje sa zachovanie hrany a rovnosť vzorky.
- Vzorka je krehká alebo obsahuje trhliny a dutiny, upevnenie stabilizuje povrch.
- Použitie poloautomatického alebo automatického prístroja na prípravu si vyžaduje štandardnú veľkosť vzorky.

Upevnenie sa v niektorých prípadoch môže vykonať jednoduchým spôsobom, napríklad zovretím upínacími svorkami. To však môže spôsobiť problémy spôsobené medzerou medzi puzdrom a vzorkou, v ktorej sa môže akumulovať brúsna kvapalina alebo leptadlo. Po vysušení povrchu vzorky môže dochádzať k uvoľňovaniu týchto zložiek z dutín, čo má za následok znehodnotenie povrchu vzorky. Tomu je možné predísť zaliatím vzorky do formy vhodnou polymérou zalievacou hmotou. Rozlišujú sa dva druhy zalievacích metód, a to zalievanie za pôsobenia tlaku a studené zalievanie. [19]

Pri zalievaní za pôsobenia tlaku je vzorka umiestnená do valca lisu, zaliata živicom a pod tlakom zohrievaná po určitú dobu. Živica pôsobením tepla a tlaku polymerizuje, a po ochladení je možné zapuzdrenú vzorku vybrať z lisu. Zalievacie hmoty sú zvyčajne vo forme prášku. Používajú sa termoplasty, ako napríklad akrylátové polyméry, ale aj reaktoplasty – fenoplasty a epoxidy. Výhodami horúceho zalievania sú kvalita a odolnosť puzdier, a rýchlosť procesu pre malý počet vzoriek. Medzi nevýhody sa riadi vysoká obstarávacia cena, vysoký tlak a vysoká teplota v priebehu procesu, ktoré môžu poškodiť citlivé vzorky. [19]

Studené zalievanie sa vykonáva pri izbovej teplote, teplota zalievacej hmoty však môže dosiahnuť až 130 °C dôsledkom prebiehajúcich chemických reakcií. Vzorka je umiestnená do formy a zaliate zmesou živice a tvrdidla. Po dobe 5 minút až 20 hodín je zalievacia hmota vytvrdená a vzorka môže byť odstránená z formy. Výhodami studeného zalievania sú nízka obstarávacia cena, impregnácia vzoriek s dutinami a pórami, šetrnosť k citlivým vzorkám a sériovosť. Nevýhodami sú však nízka odolnosť puzdier, výskyt bublín v puzdre, zmrštenie puzdier a zdravotné riziká spojené s výparmi chemikálií. [19]

5.3 Mechanická úprava povrchu

Rezaním je vykonané rozdelenie vzorky na požadované časti a sekcie, ktoré majú byť sledované. Samostatne však nedosahuje požadovaných výsledkov pre zaistenie skúmateľnosti povrchu. Rezanie totiž môže na povrchu vzorky zanechať rôzne defekty a deformácie. Pre dosiahnutie pravej štruktúry materiálu je nutné tieto defekty odstrániť. Toho je možné doceliť mechanickou úpravou povrchu, teda brúsením a leštením, alebo brúsením a elektrolytickým leštením. [19]

5.3.1 Brúsenie

Tento proces je z hľadiska použitých prístrojov, materiálov a princípu podobný rezaniu na sekcie. Využíva abrazívne častice pre odstraňovanie materiálu zo vzorky. Podobne ako u rezania, materiálom abrazívnych častíc môže byť oxid hliníka, karbid kremíka alebo diamant. Na rozdiel od rezania však dochádza k odstraňovaniu materiálu z celého povrchu vzorky, nie len koncentrovane z úzkeho miesta za účelom dosiahnutia priechového rezu. [19]

Brúsenie je možné rozdeliť na hrubé a jemné brúsenie. Cieľom hrubého brúsenia je odstránenie materiálu z povrchu vzorky. Pre tento účel sa využíva brúsny materiál s drsným povrchom a veľkými zrnami. Hrubé brúsenie môže byť nevyhnutné z niekoľkých dôvodov:

- 1) Na vyrovnanie povrchu vzorky po rezaní.
- 2) Na odstránenie deformácií spôsobených rezaním.
- 3) Na obrobenie puzdra do rovnakej roviny so vzorkou.

Jemné brúsenie slúži na finálnu úpravu povrchu vzorky, ktorý je následne vhodný pre prvý krok leštenia. Vo vzorke po rezaní a brúsení drsnými abrazívnymi zrnami vznikajú relatívne veľké ryhy. Týchto rýh je potrebné sa zbaviť, pretože leštenie nedosahuje rovnakej miery odstraňovania materiálu, kvôli čomu je náročné vyrovnanie povrchu leštením. Veľkosť zrn hrubého brúsenia je až 100x väčšia ako pri leštení. Tento rozdiel je potrebné minimalizovať vo viacerých krokoch použitím postupne jemnejších brúsnych zrn. [19]

Rozhodujúcim parametrom procesu brúsenia je zrnitosť. Pre hrubé brúsenie sú typické hodnoty zrnitosti P120 až P280 podľa normy FEPA. Vhodné hodnoty zrnitosti

pre jemné brúsenie sa pohybujú od P320 až po P4000. Ďalšími dôležitými parametrami sú miera odstraňovania materiálu, materiál brúsnych zŕn a použitá brúsna kvapalina. [19]

5.3.2 Leštenie

Leštenie predstavuje posledný krok mechanickej úpravy povrchu vzorky pre vyobrazenie jej pravej mikroštruktúry. Svojou podstatou sa leštenie nelíši od brúsenia – dochádza k odstraňovaniu materiálu z povrchu vzorky pôsobením abrazívnych častíc. Rozdiel oproti brúseniu však vyplýva z veľkosti zŕn, ktoré dosahujú 9 μm až 0,05 μm . Zrná navyše nie sú viazané a upevnené spojivom, ale sú voľne aplikované na podklad. Tento proces taktiež prebieha v niekoľkých krokoch za postupného znižovania veľkosti zŕn. Tým je docielené postupné znižovanie rýh na povrchu vzorky. Je možné rozlišovať medzi hrubým leštením a jemným leštením. [19]

5.4 Leptanie

Leptanie je proces, pri ktorom sa povrch materiálu úmyselne vystavuje chemickým činidlám za cieľom dosiahnutia zmeny vo vlastnostiach povrchu, alebo aby sa zvýraznili určité štruktúry. Pri skúmaní vzorky s mechanicky upraveným povrchom za pomoci optického mikroskopu budú pozorovateľné len určité črty, ako napríklad póry, trhliny, nekovové fázy atď. Dôvodom je, že svetlo je rovnomerne odrážané z celého povrchu vzorky a neposkytuje požadovanú rozlíšiteľnosť jednotlivých fáz. Leptanie môže odstrániť tenkú vrstvu materiálu z povrchu, zmeniť jeho farebnosť alebo textúru a umožniť lepšiu vizualizáciu štruktúr v materiáli. Na základe zvolenej metódy, postupov a princípu je možné leptanie rozdeliť na elektrochemické leptanie a fyzické leptanie. [19]

5.4.1 Elektrochemické leptanie

Najčastejšie používanou metódou na vytvorenie potrebného kontrastu vo vzorke je chemické leptanie. Chemické leptanie je založené na elektrolytickom pôsobení, ktoré prebieha pri kontakte chemického roztoku leptadla s kovovým povrchom. Leptadlo zvyčajne obsahuje redukčnú zložku, ktorou je kyselina, oxidačnú zložku a modifikátor, ktoré spôsobujú rozdiel v elektrickom potenciáli medzi odlišne orientovanými zrnami, rôznymi fázami a rozhraniami. Leptadlo pôsobí na jednotlivé časti povrchu rôzne, vďaka tejto anizotropii je mikroštruktúra vzorky odhalená a rozlíšená. [19]

Elektrolytické leptanie je v princípe rovnaké ako chemické leptanie. Rozdiel je v tom, že vzorka tvorí anódu a je umiestnená v galvanickom článku. Oxidačnú zložku leptania tvorí elektrický prúd prechádzajúci vzorkou. [19]

5.5 Skúmanie vzoriek

Skúmanie vzoriek v metalografii prostredníctvom optických a elektrónových mikroskopov predstavuje kľúčový krok v analýze mikroštruktúry materiálov. Tieto

techniky umožňujú detailné pozorovanie štruktúr vzoriek na mikroskopických úrovniach. Tým poskytujú informácie o ich zložení, rozložení rôznych zŕn, fáz a defektov. Optická mikroskopia je jednou z najbežnejších metód na skúmanie vzoriek. Umožňuje vyhotovenie obrazov s vysokým rozlíšením a zväčšením až 1000x. Elektrónová mikroskopia umožňuje ešte vyššie rozlíšenie pre detailné štúdium povrchových a vnútorných štruktúr materiálov. [19]

5.5.1 Optická mikroskopia

Povrch brúsenej a leštenej vzorky odráža svetlo a pôsobí ako zrkadlo. Avšak jednotlivé časti štruktúry môžeme rozlíšiť len vtedy, keď vykazujú odlišný kontrast. Ak je rozdiel medzi odrazmi dvoch štruktúrnych zložiek väčší ako 10 %, môžu byť od seba rozlíšené. V opačnom prípade musí byť kontrast zvýšený vhodnými metódami pre tento účel. Medzi hlavné metódy skúmania povrchu metalografických vzoriek optickou mikroskopiou patria osvetlenie jasného poľa, osvetlenie tmavého poľa a polarizačný kontrast. [19]

Osvetlenie jasného poľa (BF) je najdôležitejšou metódou optickej mikroskopie v metalografii. V tomto procese vyžiarené svetlo prechádza objektívom priamo na povrch vzorky, odkiaľ je odrazené. Odrazivosť jednotlivých štruktúrnych zložiek závisí od ich indexu lomu n . Dôležitejšia je však rôzna absorpčná schopnosť jednotlivých fáz, čo má za následok vznik kontrastu medzi jednotlivými zložkami. [19]

Pri osvetlení tmavého poľa (DF) emitované svetlo nedopadá priamo na povrch vzorky, ale je vedené okolo objektívu, kde je odrazené konkávnym reflektorom na povrch vzorky. Svetlo z reflektora dopadá na vzorku pod ostrým uhlom, objektívom sa do okulára vracia len rozptýlené svetlo. Z toho dôvodu sa plochý povrch dobre leštenej vzorky javí tmavý. [19]

Skúmanie polarizačným kontrastom (POL) využíva polarizátora, ktorým prechádza lúč osvetlenia a analyzátora, ktorým prechádza lúč pozorovania. Smer prenosu analyzátora je kolmý na polarizátor. Len nepolarizované časti lúčov môžu dosiahnuť tubusovú šošovku. V prípade látok, ktoré sú opticky izotropné (amorfné a kubické) sa vzorka vždy javí tmavá, pretože odrazy z týchto materiálov nevedú k zmene polarizácie. Táto metóda poskytuje užitočné rozlíšenie medzi izotropnými a anizotropnými fázami. [19]

5.5.2 Elektrónová mikroskopia

Elektrónové mikroskopy pracujú podobne ako optické, pre zobrazenie skúmanej vzorky sú však fotóny nahradené elektrónmi. Tie sú usmernené a zaostrené na zobrazovaný objekt a urýchľované elektromagnetickými šošovkami. Elektromagnetické šošovky sú v princípe cievky, ktorých magnetické pole pomocou Lorentzovej sily ohýba a usmerňuje lúč elektrónov. Medzi hlavné metódy elektrónovej mikroskopie patria transmisná elektrónová mikroskopia (TEM), rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM) a energeticko-disperzná röntgenová spektroskopia (EDS). [19]

Pri transmisnej elektrónovej mikroskopii (TEM) elektrónové lúče prenikajú tenkými vrstvami materiálu a sú rozptýlené v kryštálovej mriežke, čím vznikajú interferencie. Tieto možno zviditeľniť po zosilnení elektromagnetickými šošovkami a elektronickým spracovaním. Elektrónové mikroskopy môžu nadobúdať urýchľovacieho napätia až 1 MV a dosahujú zväčšenie až 10^6 x s rozlíšením 1 nm. Vďaka tomu sú v mikroštruktúre materiálov pozorovateľné rôzne poruchy, rozhrania a hranice zŕn. Vzorky pre TEM musia byť dostatočne tenké, aby nimi mohli elektróny prenikať, ale dostatočne hrubé, aby ich štrukturálne vlastnosti ostali overiteľné. [19]

V rastrovacom elektrónovom mikroskope (SEM) je povrch vzorky lineárne skenovaný elektrónovým lúčom s veľkosťou približne 0,01 μ m. Dopad lúča elektrónov na vzorku spôsobí emisiu sekundárnych elektrónov, ktoré sú zachytávané detektorom. V závislosti od urýchľovacieho napätia je touto metódou možné dosiahnuť zväčšenia až 200 000x. Rozdiely v hladinách na povrchu vzorky vedú k rozdielom v kontraste. SEM sa uprednostňuje na skúmanie hrubých povrchov a vyšetovanie poškodení. Ak vzorka neobsahuje elektricky vodivý materiál, povrch musí byť pokrytý vrstvou elektricky vodivého materiálu aby sa zabránilo akumulácii náboja na povrchu. [19]

Energeticko-disperzná röntgenová spektroskopia (EDS) je rozšírením SEM. Okrem elektrónov emitovaných zo spomínanej vzorky sú tiež emitované aj röntgenové lúče. Keďže vysokoenergetické elektróny produkované pomocou SEM interagujú s atómami na povrchu vzorky, vznikajú röntgenové lúče s charakteristickou energiou pre atóm, ktorý ich vyprodukoval. V prípade EDS sú röntgenové lúče zo vzorky detekované spektromerom, ktorý ich mení na elektrické impulzy úmerné charakteristickým energiám röntgenových lúčov. [19]

6. PRÍPRAVA VZORIEK

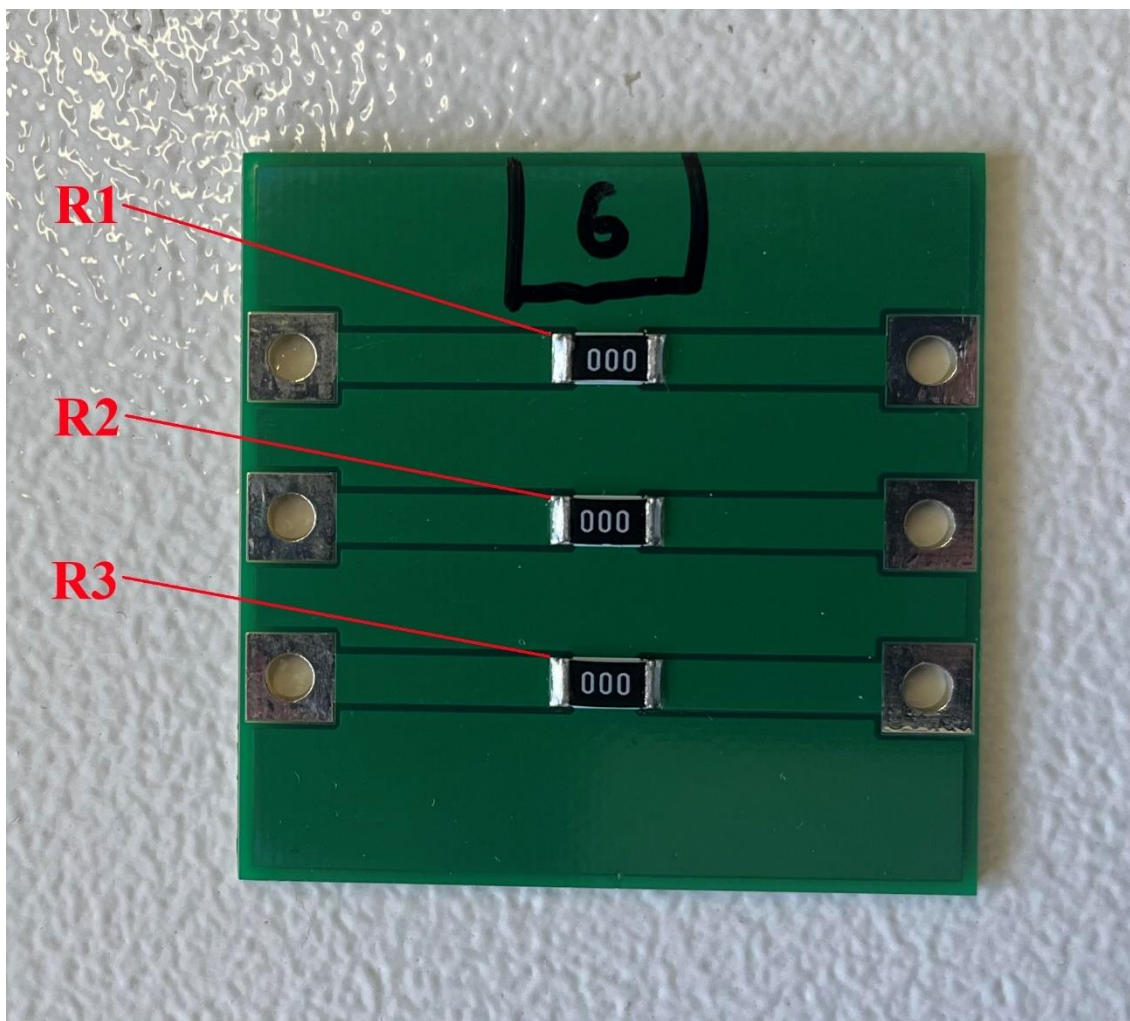
Cieľom praktickej časti bakalárskej práce je príprava vhodných vzoriek pre následné skúmanie mechanizmov odohrávajúcich sa v spájkovanom spoji. Medzi tieto mechanizmy patrí napríklad elektromigrácia, tepelná migrácia a rast intermetalických zlúčenín. Substráty obsahujú 3 paralelné, nezávislé cesty s kontaktnými plochami pre pripojenie vodičov na vedenie prúdu, vodivými cestami a spájkovacími plochami určenými pre rezistory. Substráty sú vyrobené z materiálu FR4 a majú rozmer 19x19x1 mm. Rezistory majú hodnotu 0 Ω , veľkosť 2512, výkonovú zaťažiteľnosť 1,5 W a sú tlstovrstvej technológie. Vzorkami prechádza jednosmerný prúd veľkosti 5 A od doby pretavenia spájkovacej pasty pri teplote ~220 °C, po vychladnutie substrátu na 50 °C. Topografiu substrátu s jednotlivými vzorkami zobrazuje obr. 8.

6.1 Spájkovacia zliatina a spôsob jej nanášania

Pre účely experimentu bola zvolená spájkovacia zliatina SAC 305, konkrétne PF606-P30-T4 od výrobcu NeVo. Teplota tavenia tejto spájkovacej pasty je 217 - 219 °C, veľkosť častíc 20 - 38 μm . Použitá pasta vykazuje nízky výskyt dier, má nízku úroveň aktivácie bez obsahu halogénových aktivátorov a zanecháva zostatky nečistôt, ktoré nie je nutné čistiť.

SAC 305 je jednou z najperspektívnejších bezolovnatých spájkovacích zliatin. Nachádza široké uplatnenie vo výrobe pri spájkovaní vlnou, pretavením a selektívnych spájkovacích procesoch. V navrhnutom experimente bola spájka nanášaná metódou šablónovej tlače vo forme pasty. Táto metóda zaručuje homogenitu vlastností v rámci jednej vzorky, ako aj medzi jednotlivými vzorkami. Vytvorených bolo 29 vzoriek, akékoľvek odchýlky spôsobené procesom nanášania spájkovacej pasty by boli nežiadúce a mohli by ovplyvniť výsledky experimentu. Spájkovacia pasta bola uskladnená v chladničke za teplôt 6 - 8 °C. Z toho dôvodu bolo pred jej nanosením nutné temperovanie pri izbovej teplote po dobu aspoň 30 minút a jej následné premiešanie pre zaistenie homogenity jednotlivých zložiek spájkovacej pasty.

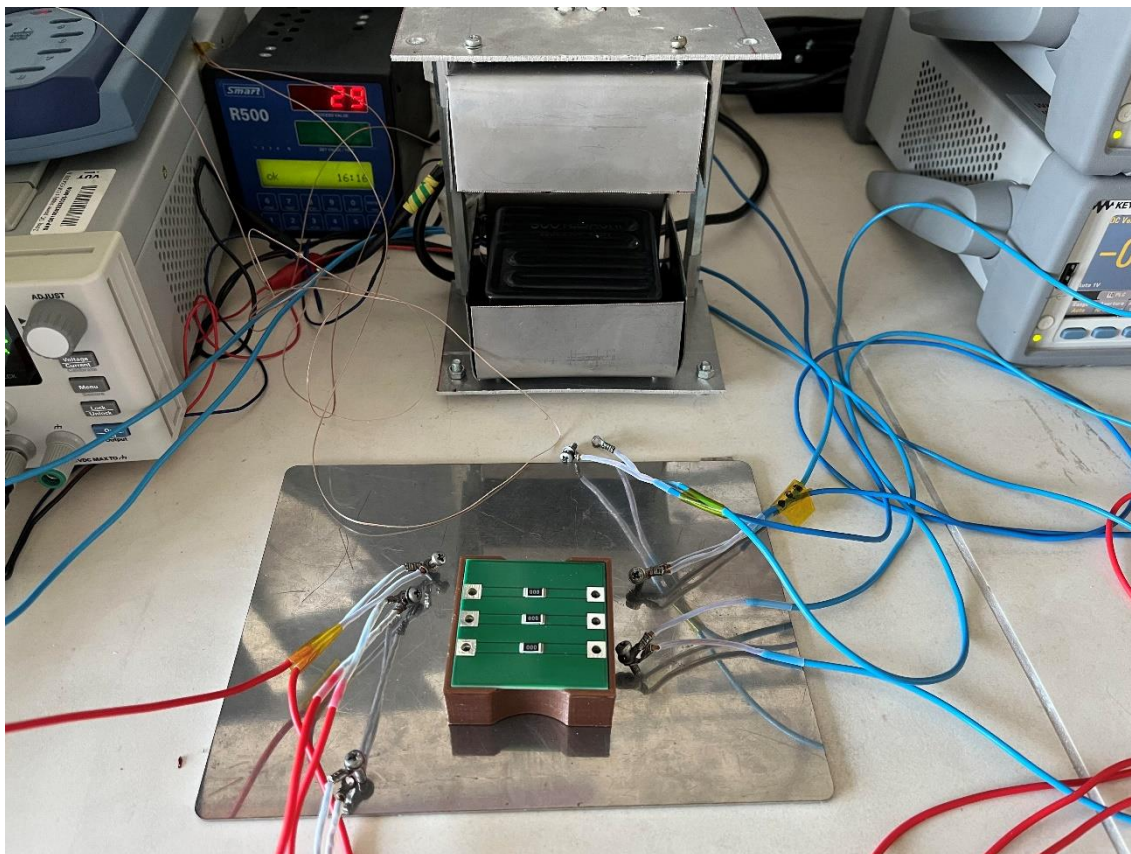
Pri nanášaní spájkovacej pasty bol substrát umiestnený na stôl pracoviska a napoložovaný do vhodnej pozície posunutím na doraz medzi zarážky. Zarážky tvorili iné substráty upevnené o stôl takým spôsobom, aby ich vzájomná vzdialenosť odpovedala rozmeru vytváratej vzorky. Šablónu tvoril plech z nerezovej ocele prilepený k pracovisku polyimidovou lepiacou páskou. Po aplikácii spájkovacej pasty na šablónu bola rozotretá cez šablónové otvory na spájkovacie plochy ručne, pomocou stierky z plastového materiálu. Pri stieraní pasty sa dbalo na dodržanie konštantnej sily prítlaku, uhlu natočenia stierky a rýchlosti jej pohybu. Po nanosení spájkovacej pasty prebehla optická kontrola a umiestnenie rezistorov. Rezistory boli umiestňované ručne.



Obrázok 8: Topografia substrátu č. 6 s označením vzoriek

6.2 Pretavenie spájkovacej pasty

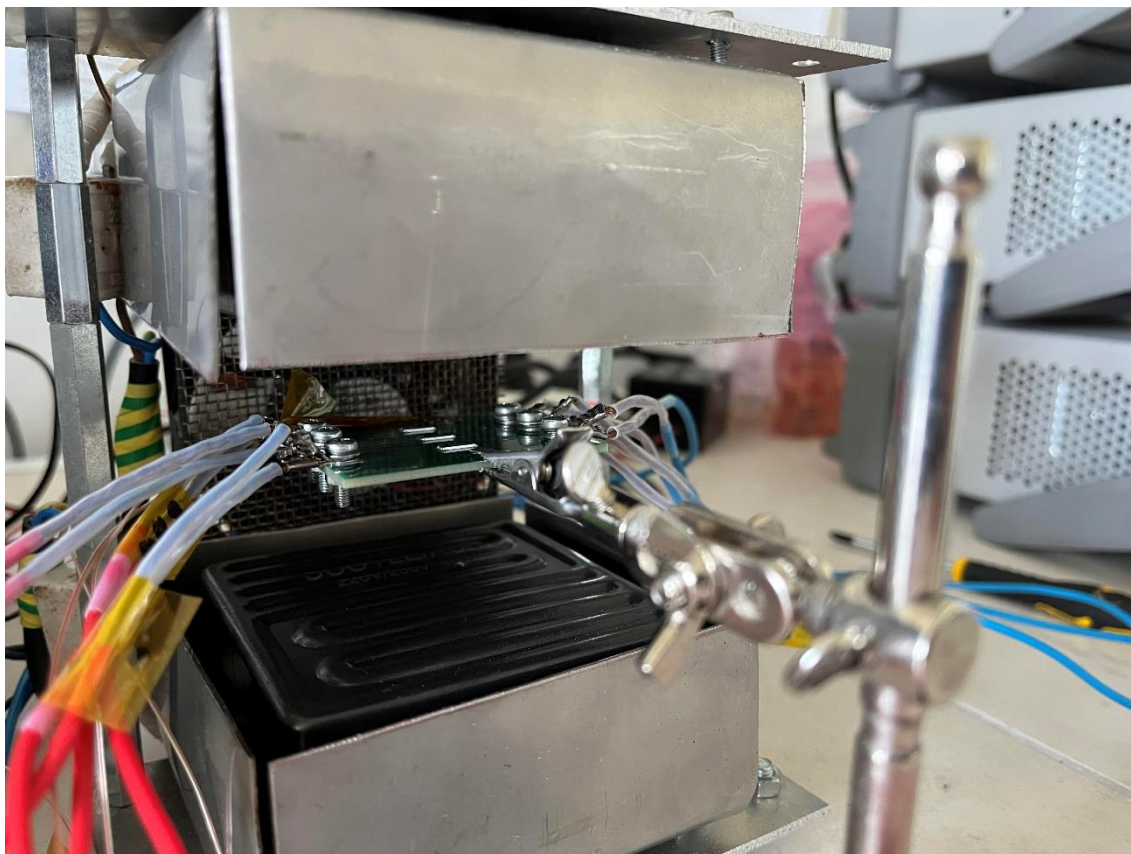
Ďalším krokom po nanosení spájkovacej pasty a umiestnení súčiastok je pretavenie spájkovacej pasty. Zvolená bola metóda pretavenia infračerveným ohrevom. Táto metóda je charakteristická nehomogénnym ohrevom DPS. Vytvorené vzorky obsahujú len malý počet súčiastok, ktoré sú identické, preto nevýhody tejto metódy majú na zhotovenie vzoriek minimálny účinok. Pracovisko spájkovania pretavením zobrazuje obr. 9. Táto metóda sa javila výhodná z pohľadu merania teplotného profilu na DPS, čo by pri konvekčnom spájkovaní spôsobovalo problémy. Zohľadňovali sa aj možnosti privedenia vodičov pre prechod prúdu vzorkami v priebehu pretavenia. Ďalšou výhodou tohto procesu bola rýchlosť, čo pri veľkom počte vzoriek malo kladný dopad na celkový čas tejto časti experimentu.



Obrázok 9: Pracovisko spájkovania pretavením

Veľkou nevýhodou tejto metódy sa však ukázala náchylnosť meraného teplotného profilu na prúdenie vzduchu v miestnosti. Keďže zariadenie pre infračervený ohrev pozostával len z dvoch žiaričov bez oddelenia od okolitej atmosféry, akýkoľvek pohyb mal za následok rozvírenie vzduchu v miestnosti a aj v okolí pretavovanej vzorky. To sa prejavilo rôznymi zvlneniami na teplotných profiloch spájkovania.

Pred pretavením boli na vzorkách upevnené svorky pomocou skrutiek a matíc. To tvorilo elektrické spojenie vzorky so zdrojmi prúdu a multimetrami. Termočlánok typu K bol pomocou polyimidovej lepiacej pásky prilepený na substrát a pripojený k dátovej zbernici TC-08. Celý proces bol ovládaný pomocou programovateľného regulátora SMART R500. Vzorka bola uchytená pomocou držiaka so svorkou a napolohovaná do stredu medzi žiariče. Umiestnenie vzorky v experimentálnom zariadení s infračerveným ohrevom zobrazuje obr. 10. Po spustení programu začal ohrev. Prúdové zdroje nastavené na hodnotu 5 A boli spustené po pretavení spájkovacej pasty. Po dosiahnutí teploty $\sim 245\text{ }^{\circ}\text{C}$ program spustil ventilátor a ukončil ohrev. Kvôli spôsobu prevedenia chladenia bol gradient chladenia ťažko regulovateľným parametrom.



Obrázok 10: Ukážka umiestnenej vzorky v experimentálnom zariadení s infračerveným ohrevom

6.3 Príprava pre metalurgický výbrus

Pre zhotovenie metalurgického výbrusu bolo najprv nutné jednotlivé časti vzoriek oddeliť. Vzorky boli uchytené otočným zverákom, narezané na jednotlivé časti multifunkčnou brúskou Dremel 3000. Pri tomto úkone bolo nutné dbať na teplo, ktoré vznikalo pri trení brúsneho kotúča so substrátom. Tepelné namáhanie vzoriek by totiž mohlo mať vplyv na výsledok experimentu.

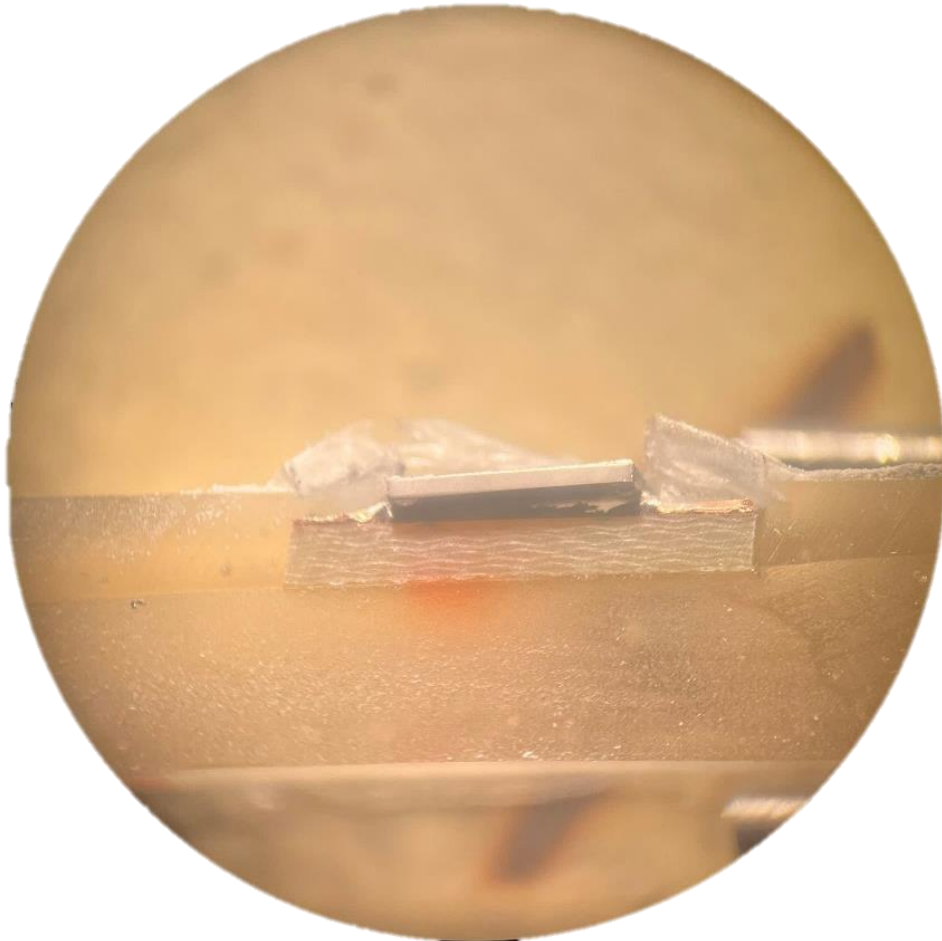
Ďalej boli vzorky pozdĺžnou stranou rezistoru prilepené na dno nádoby pomocou obojstrannej lepiacej pásky. Z technického dentacrylu – metylmetakrylátovej živice, bola pripravená zalievacia hmota. Hmota bola zmiešaná z práškovej a kvapalnej zložky v pomere 100/50. Tieto zložky po zmiešaní polymerizujú a po dobe približne 2 hodín stvrdnú. Prilepené vzorky boli touto hmotou zaliate, doba vytvrdenia bola minimálne 24 hodín.

6.4 Metalurgický výbrus vzoriek

Metalurgický výbrus vzoriek prebiehal v dvoch častiach. Aby mohla byť skúmaná vnútorná štruktúra spájkovaného spoja bolo nutné odstránenie istej časti zo šírky vzorky. V opačnom prípade by boli skúmané okrajové časti spoja, kde jav elektromigrácie nemusí

mať rovnaký rozsah ako v strede skúmanej vzorky. To bolo cieľom prvej časti, kde za pomoci brúsnych papierov so zrnitosťou 500, 800, 1200 a 1500 mm⁻¹ bola odstránená jedna tretina šírky rezistora a následne dobrúsený povrch pre dosiahnutie vyššej hladkosti. Na tento úkon bol použitý stroj na leštenie metalografických vzoriek SINOWON.

Prvá časť metalurgického výbrusu bola z hľadiska vznikajúceho tepla veľmi náročná. Materiál s veľkou tvrdosťou bol odstraňovaný z celej pozdĺžnej plochy rezistora zároveň. Riešením tohto problému bolo chladenie pomocou vody. Voda z plastovej stričky bola počas brúsenia neustále striekaná na vzorku. To však problém neodstránilo úplne a stále bolo nutné brať ohľad na prítlak vzorky k brúsnemu papieru. V opačnom prípade mohlo dôjsť k spáleniu vzorky alebo vytrhnutiu rezistora zo zalievacej hmoty. Vzorku poškodenú nesprávnym brúsením zobrazuje obr. 11. Keďže sa chladenie vodou z plastovej stričky ukázalo ako nedostačujúce, v neskorších etapách prípravy vzoriek bola voda čerpaná priamo z umývadlovej batérie cez namontovanú hadicu.



Obrázok 11: Detail vzorky odtrhnutej od substrátu, poškodenie spôsobené nesprávnym brúsením

Po vykonaní hrubého výbrusu, t. j. po odstránení materiálu bolo nutné povrch vyleštiť na požadovanú hladkosť. Pri skúmaní vzoriek mikroskopom s priblížením až 100x môže mať ryha o hĺbke pár mikrometrov za následok nezaostrenie obrazu. Okrem kvality vyhotoveného obrazu predstavovali ryhy prekážku aj z hľadiska skúmateľnosti štruktúry. Na vzorkách s nedokonalým povrchom nie je možné sledovať ich mikroštruktúru a to ani za použitia polarizačného filtra. Z toho dôvodu je nutné takéto ryhy odstrániť. Druhá časť metalurgického výbrusu prebiehala za pomoci jemných leštiacich pást. Celkovo boli použité 4 diamantové leštiace pasty DIMAPA s veľkosťou častíc 5 μm , 3,5 μm , 1,5 μm a 0,25 μm . Pasty boli aplikované na bavlnené plátno, opäť bol použitý stroj na leštenie metalografických vzoriek SINOWON. Medzi jednotlivými lešteniami za použitia rôznych pást bola nutná výmena plátna a dôkladné očistenie vzoriek saponátovou vodou a bezprachových utierok. V opačnom prípade by mohlo dôjsť ku kontaminácii jemných leštiacich pást väčšími časticami.

Po leštení sú všetky prípravné úkony takmer hotové. Pre otestovanie vzoriek boli skúmané pod mikroskopom Carl-Zeiss. Zistilo sa, že leštenie nepredstavuje adekvátnu prípravu povrchu vzoriek pre skúmanie jej mikroštruktúry. Z toho sa vyvodilo, že pred začatím skúmania a vyhodnocovania vzoriek je nutné povrch vzoriek vyleptať vhodným metalografickým leptadlom.

6.5 Leptanie vzoriek

Povrchy pripravených vzoriek môžu v mnohých prípadoch pôsobiť ako zrkadlo pod optickým mikroskopom, čo zabraňuje zviditeľneniu mnohých fáz obsiahnutých v mikroštruktúre vzorky. Z toho dôvodu je pre zaistenie skúmateľnosti vnútornej štruktúry vzoriek optickým mikroskopom nutné pripravené vzorky podrobiť procesu leptania. V priebehu leptania reaguje leptací roztok s jednotlivými zložkami vnútornej mikroštruktúry rôzne, čoho výsledkom je povrch s jasne rozlíšenými fázami, zrnami a rozhraniami. Leptanie je možné previesť niekoľkými spôsobmi za použitia rôznych metód, medzi ktoré sa radia napríklad chemické leptanie, elektrolytické leptanie či leptanie plazmou. [19]

Pre účely nášho experimentu bola zvolená metóda chemického leptania za pomoci leptacieho roztoku s nasledovným zložením: 94 % etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 4 % kyselina dusičná (HNO_3), 2 % kyselina chlorovodíková (HCl). Voľba roztoku vychádzala zo štúdie selektivity metalografických leptadiel pre cínové spájkovacie zliatiny. [20] Podľa zistení spomínanej štúdie je zvolený leptací roztok zo skúmaných roztokov najvhodnejší pre komplexné pozorovanie vnútornej mikroštruktúry cínových zliatin. Výhodami sú zachovanie informácií na povrchu vzorky a zaistenie vysokého kontrastu na rozhraní β -Sn dendritov a eutektickou časťou. [20]

Pre zlepšenie procesu leptania bol navrhnutý experimentálny postup využívajúci ultrazvukovej čističky. Štúdia o leptaní zliatiny hliníka 2024 za prítomnosti ultrazvukových vln zistila zlepšenie procesu leptania mechanickými účinkami akustickej

kavitácie, prostredníctvom rázových vln a mikrotrysiek. [21] Zistené zlepšenia zahŕňali vyššiu mieru odstraňovania materiálu, menšie množstvo leptacích zvyškov a vyššiu hladkosť povrchu vzorky. [21] Vyššia miera odstraňovania materiálu je okrem časového hľadiska žiadúca aj vďaka možnosti použitia leptacích roztokov s nižšou agresivitou. Aj napriek tomu, že štúdia sledovala účinky použitia ultrazvuku pri chemickom leptaní hliníka, zistené zlepšenia sú očakávané aj pri použití pre leptanie spájkovacích zliatin na báze cínu.

Vlastným experimentom boli overené vlastnosti ultrazvukového leptania, a to hlavne z hľadiska rýchlosti odstraňovania materiálu. Experiment zahŕňal leptanie vzoriek pri rôznych dobách ponorenia do roztoku za pôsobenia ultrazvuku a aj bez. Vyhodnocovaný bol čas, po ktorom sa na povrchu vzorky objavila pozorovateľná mikroštruktúra. Vzorky leptané v ultrazvukovej čističke vykazovali informácie o mikroštruktúre po dobe 10 – 15 sekúnd, zatiaľ čo vzorky leptané bez ultrazvuku vyžadovali viac ako 30 sekúnd. Tým bol potvrdený pozitívny vplyv ultrazvuku na proces leptania. Na základe týchto zistení bola taktiež určená orientačná doba leptania.

Do ultrazvukovej čističky napustenej vodou bola vložená kadička s leptacím roztokom a kadička s destilovanou vodou. Ďalšie tri kadičky s destilovanou vodou boli uložené na pracovnom stole. Po zapnutí ultrazvukovej čističky bola vzorka uchytaná polyacetátovou pinzetou a na dobu 15 sekúnd ponorená do kadičky s leptacím roztokom. Po vytiahnutí vzorky z roztoku nasledoval oplach, najprv v kadičke s destilovanou vodou umiestnenej v ultrazvukovej čističke, ďalej postupne v ostatných kadičkách. Čas oplachu v každej kadičke odpovedal času leptania.

Význam použitia ultrazvuku pre oplach vzorky spočíva v snahe o zabránenie preleptaniu vzoriek a výplach leptacieho roztoku zo všetkých kavít a dutín. Procesné okno leptania bolo veľmi úzke – 5 sekúnd predstavovalo rozdiel medzi podleptanou a preleptanou vzorkou. Rýchly presun vzorky medzi leptacou a oplachovou kadičkou znamenal kontamináciu destilovanej vzorky leptacím roztokom. Zanedbaním tejto kontaminácie by došlo k preleptaniu vzoriek a znehodnoteniu výsledkov. Z toho dôvodu boli použité ďalšie 3 kadičky pre oplach.

Po dôkladnom opláchnutí vzoriek nasledovalo sušenie. Jednou zo skúšaných metód sušenia bolo utieranie vzoriek krúživými pohybmi do bezprachovej utierky. Táto metóda sa však ukázala ako nevhodná, keďže dochádzalo k opätovnému „lešteniu“ povrchu vzorky a strate informácií mikroštruktúry. Z toho dôvodu boli ďalšie vzorky sušené rýchlym prúdom stlačeného vzduchu.

Celý proces leptania prebiehal samostatne pre všetky vzorky. Po jej vykonaní sú vzorky pripravené pre ďalšie skúmanie pod optickým a elektrónovým mikroskopom.

7. VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV

Výstupmi experimentu sú snímky optického a elektrónového mikroskopu, na základe ktorých bola vyhodnocovaná mikroštruktúra spojov. Sledované boli rôzne prvky obsiahnuté v spojoch, rozhrania jednotlivých zŕn a intermetalické zlúčeniny. Možným bodom záujmu sledovania bola difúzia materiálu v rámci spoja alebo oddeľovanie jednotlivých fáz. V priebehu prípravy vzoriek boli merané teplotné profily, ktoré mali slúžiť pre posúdenie súladu prípravy jednotlivých vzoriek.

7.1 Teplotné profily spájkovania

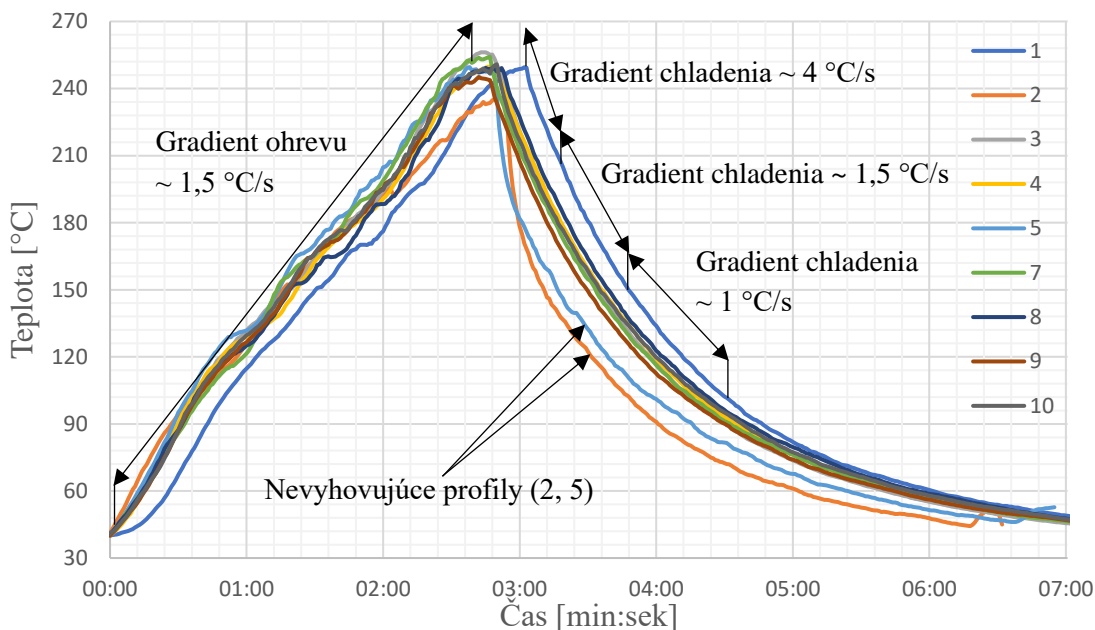
Hlavným účelom posúdenia súladu teplotných profilov je vylúčenie tých vzoriek zo skúmania, pri ktorých došlo k neprípustnej odchýlke od štandardného teplotného profilu spájkovania. Za profil s neprípustnou odchýlkou môžeme považovať ten, pri ktorom nie sú dodržané stanovené gradienty ohrevu, chladenia a vrcholná teplota. Cieľom je zamedzenie vonkajších vplyvov na spoj, ktoré nie sú predmetom skúmania. Požadované parametre spájkovacieho profilu stanovuje výrobca spájkovacej pasty, pre použitú pastu PF606-P30 sú parametre uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2: Požadované hodnoty parametrov pretavenia spájkovacej pasty PF606-P30

Názov parametra	Požadovaná hodnota
Gradient ohrevu	1,0 ~ 2,0 °C/s
Doba nad teplotou 220 °C	30 ~ 100 s
Vrcholná teplota	230 ~ 250 °C
Gradient chladenia	1.0 ~ 6.0 °C/s

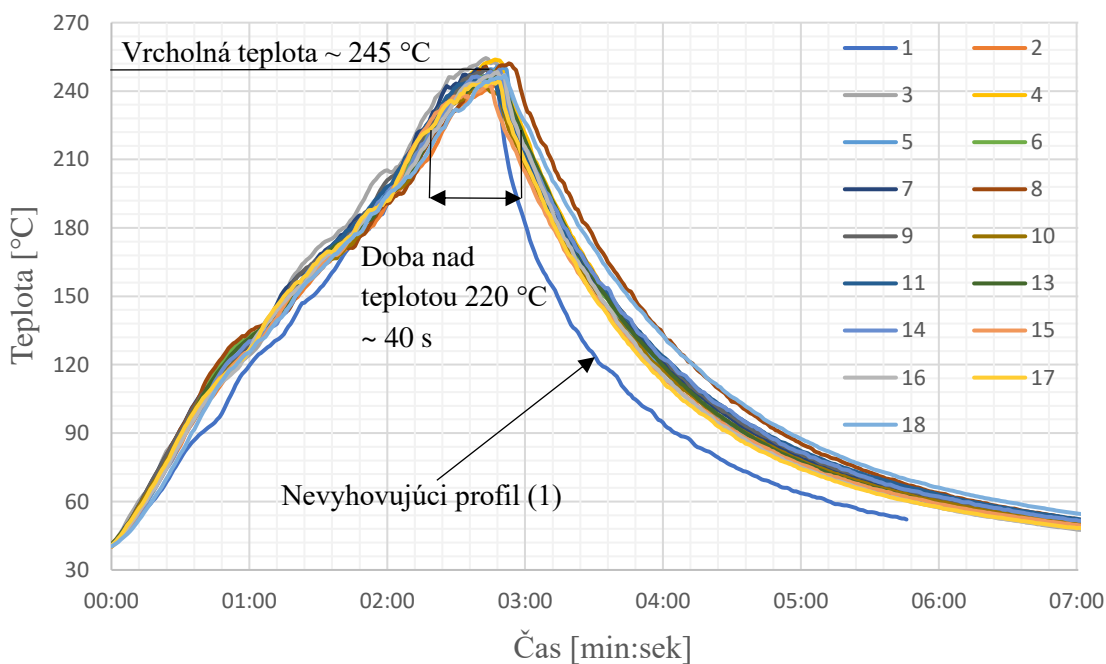
Ako už bolo spomenuté v predchádzajúcich kapitolách, hlavnou nevýhodou navrhutej metódy pretavenia spájkovacej pasty a merania teplotného profilu je zvlnenie časového priebehu teploty. Tento jav je pozorovateľný na obr. 12, najmä v priebehu ohrevu. Dôvodom zvlnenia môže byť chyba meracieho termočlánku. Pre meranie povrchovej teploty sú termočlánky nevhodné. Použitie polyimidovej lepiacej pásky neposkytuje dostatočnú kvalitu styku termočlánku so substrátom. Mimo toho, dobrá teplotná vodivosť termočlánku spôsobuje oveľa citlivejšiu odozvu na zmenu teploty okolia, ktorá sa na substráte nemusí prejavovať v rovnakej miere.

Rozhodujúcim faktorom je však dodržanie procesných parametrov pretavenia. Pokiaľ sú tieto parametre dodržané, môžeme považovať negatívny vplyv zvlnenia teplotného profilu považovať za zanedbateľný.



Obrázok 12: Teplotné profily vzoriek spájkovaných bez pôsobenia prúdu

Teplotný profil spájkovania má tvar charakteristický RTS – lineárny nárast teploty až po vrcholovú hodnotu teploty. Z vyhodnotenia pre vzorky spájkované bez pôsobenia prúdu boli vylúčené teplotné profily vzoriek číslo 6 a 11. Dôvodom bolo odlepenie termočlánkov, čo spôsobilo znehodnotenie profilov. Medzi jednotlivými profilmi je zreteľná odchýlka, ktorá je v priebehu chladenia výraznejšia. Profily vzoriek číslo 2 a 5 nespĺňajú požadovaný gradient chladenia, dosahujú hodnôt až 10 °C/s. Profily ostatných vzoriek sú v prípustných medziach.



Obrázok 13: Teplotné profily vzoriek spájkovaných za pôsobenia prúdu

Teplotné profily vzoriek spájkovaných pre prechode prúdom zobrazuje obr. 13. Z dôvodu znehodnotenia teplotného profilu bolo nutné vylúčiť teplotný profil vzorky číslo 12. Odchýlku od požadovaného teplotného profilu vykazuje vzorka číslo 1, dôvodom je opäť príliš vysoký gradient chladenia – až 10 °C/s

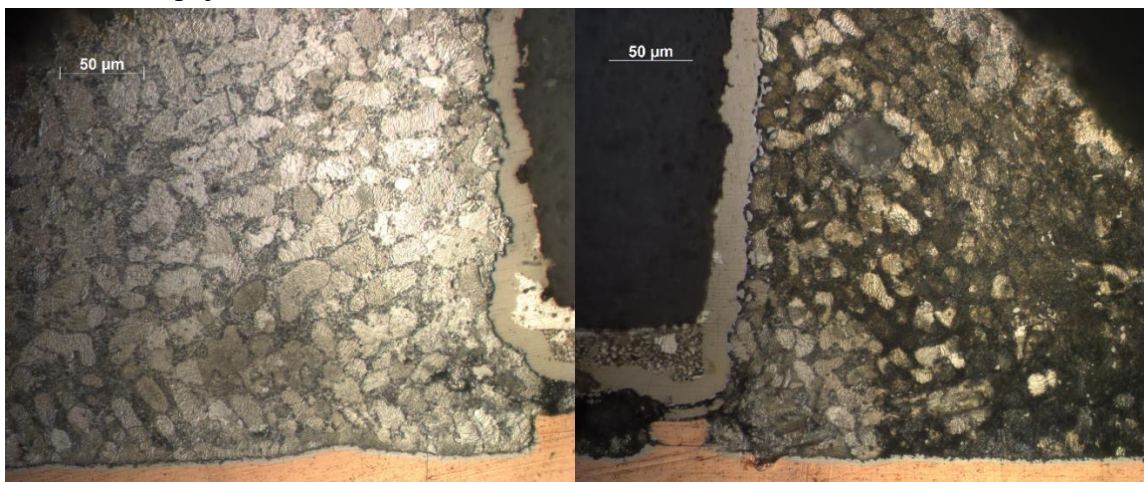
Chladenie vzoriek po pretavení spájkovacej pasty sa ukázalo ako náročne regulovateľný proces. Keďže chladenie bolo zabezpečené ventilátorom s konštantnými otáčkami, na teplotných profiloch je pozorovateľné postupné znižovanie gradientu chladenia. Počiatočná hodnota gradientu chladenia je ~ 4 °C/s, v rozmedzí teplôt 200 °C – 150 °C dosahuje hodnoty ~ 1,5 °C/s, ďalej v rozsahu 150 °C – 100 °C sa znižuje až na ~ 1 °C/s. Gradient ohrevu vzoriek je v priemere ~ 1,5 °C/s. Priemerná vrcholná hodnota teploty je ~ 247 °C. Priemerná doba nad teplotou 220 °C je ~ 40 sekúnd.

7.2 Skúmanie metódami optickej mikroskopie

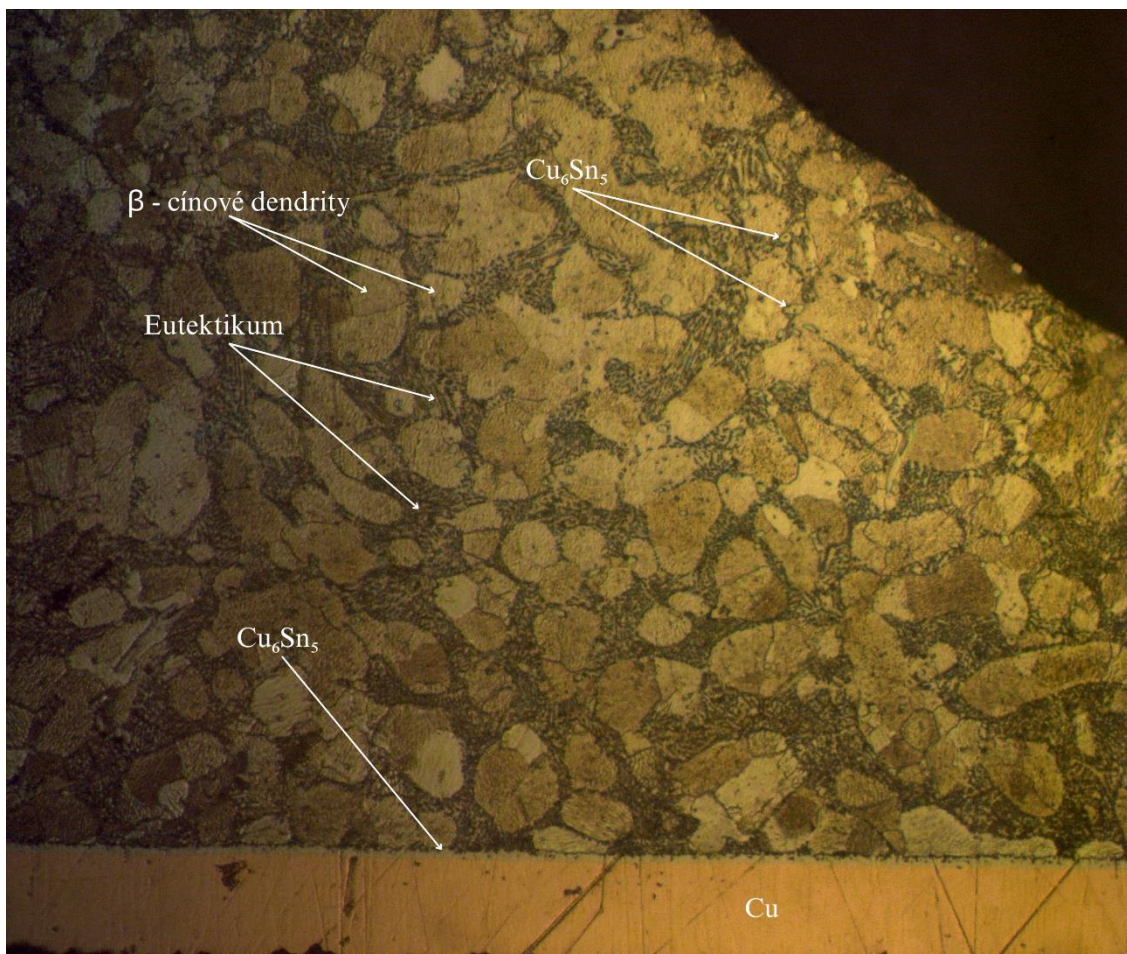
Pre optické skúmanie vzoriek bol použitý mikroskop ZEISS Axio Imager 2. Väčšina snímok bola vyhotovená za použitia objektívov 50x a 100x metódou osvetlenia jasného poľa (BF). Snímané boli oba spoje vzorky, teda na strane anódy aj katódy. Všetky vzorky sú orientované jednotne, spoj na strane anódy je vždy naľavo, a naopak spoj na strane katódy je vždy napravo. Vzorky sú označené dvoma číslami v tvare X-X. Prvé z nich vyznačuje číslo substrátu, na ktorom bola vzorka spájkovaná. Druhé číslo určuje rezistor na danom substráte, ako to ukazuje obr. 8.

7.2.1 Skúmanie štruktúr v spoji

V niektorých prípadoch došlo k nerovnomernému vyleptaniu vzorky. K tomuto javu nedochádzalo v rámci jedného spoja, ale medzi dvoma spojmi, t. j. jeden spoj bol vyleptaný správne a druhý bol preleptaný alebo podleptaný. Túto skutočnosť ukazuje obr. 14, kde je možné pozorovať správne vyleptanie anódového spoja a preleptanie katódového spoja.



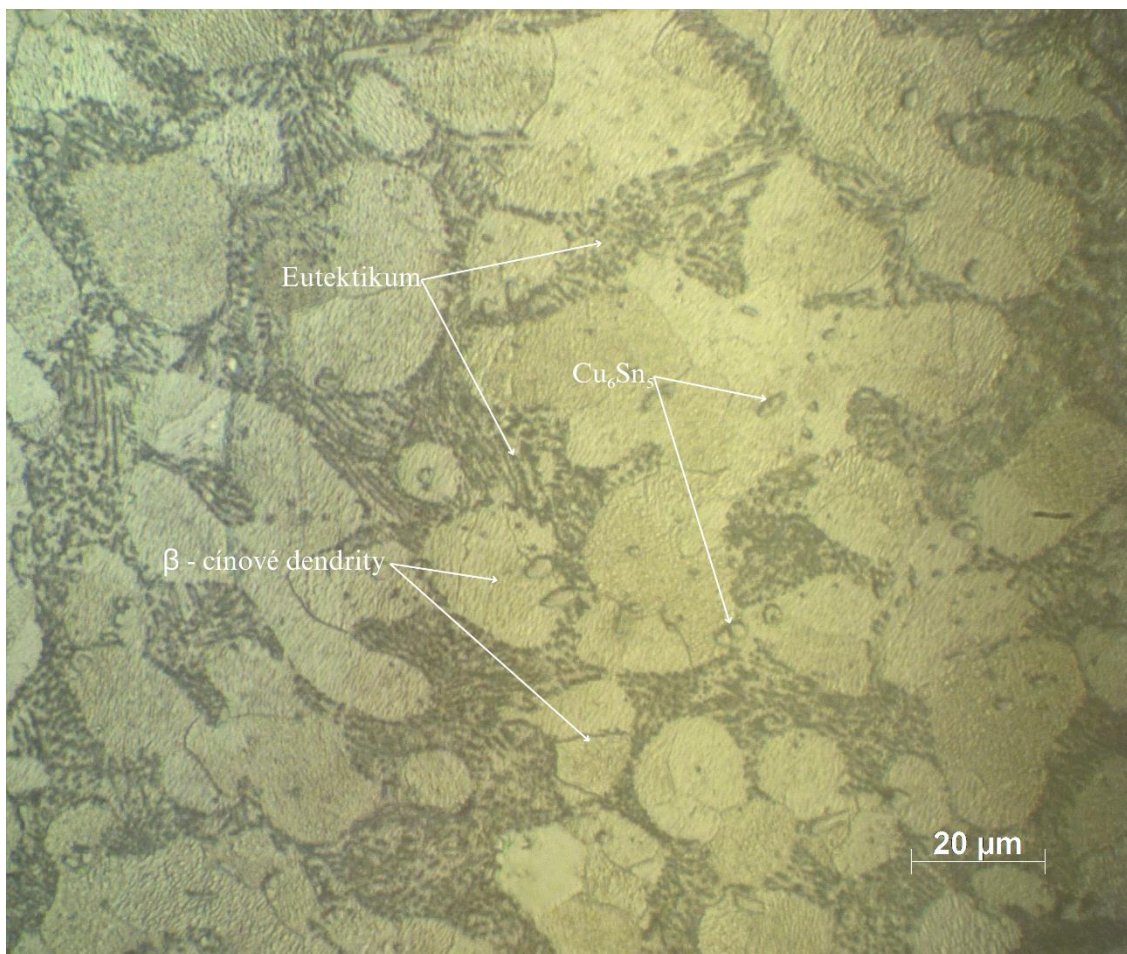
Obrázok 14: Porovnanie nerovnomerne vyleptaných spojov vzorky 8-2 spájkovanej za pôsobenia prúdu



Obrázok 15: Mikroštruktúra katódového spoja vzorky 18-1 spájkovanej za pôsobenia prúdu; vyznačené zložky mikroštruktúry

Mikroštruktúru spoja s vyznačením jednotlivých zložiek ukazuje obr. 15. V mikroštruktúre spoja sú v najväčšom zastúpení pozorovateľné β – cínové dendrity, ktoré majú tvar zŕn rôznych veľkostí a orientácií. Hranice zŕn sú vymedzené eutektickou zliatinou, ktorá sa vyznačuje tmavošedým sfarbením. Eutektické zloženie zliatiny SAC je charakteristické váhovým pomerom (Sn / 3,5 % Ag / 0,9 % Cu). Pri použití väčšieho priblíženia je pozorovateľná lamelová štruktúra eutektika, ktorá je tvorená rôznymi pruhmi ako to ukazuje obr. 16. Na rozhraní medenej kontaktnej plochy a spojom sa objavuje intermetalická zlúčenina Cu₆Sn₅. Okrem rozhrania sa Cu₆Sn₅ vyskytuje v celom objeme spoja, kde má tvar zŕn s jasne vymedzenými hranicami. Oproti cínovým dendritom sú tieto zrná oveľa menšie a majú mierne odlišné sfarbenie. V objeme spoja nie sú pozorovateľné žiadne intermetalické zlúčeniny Ag₃Sn.

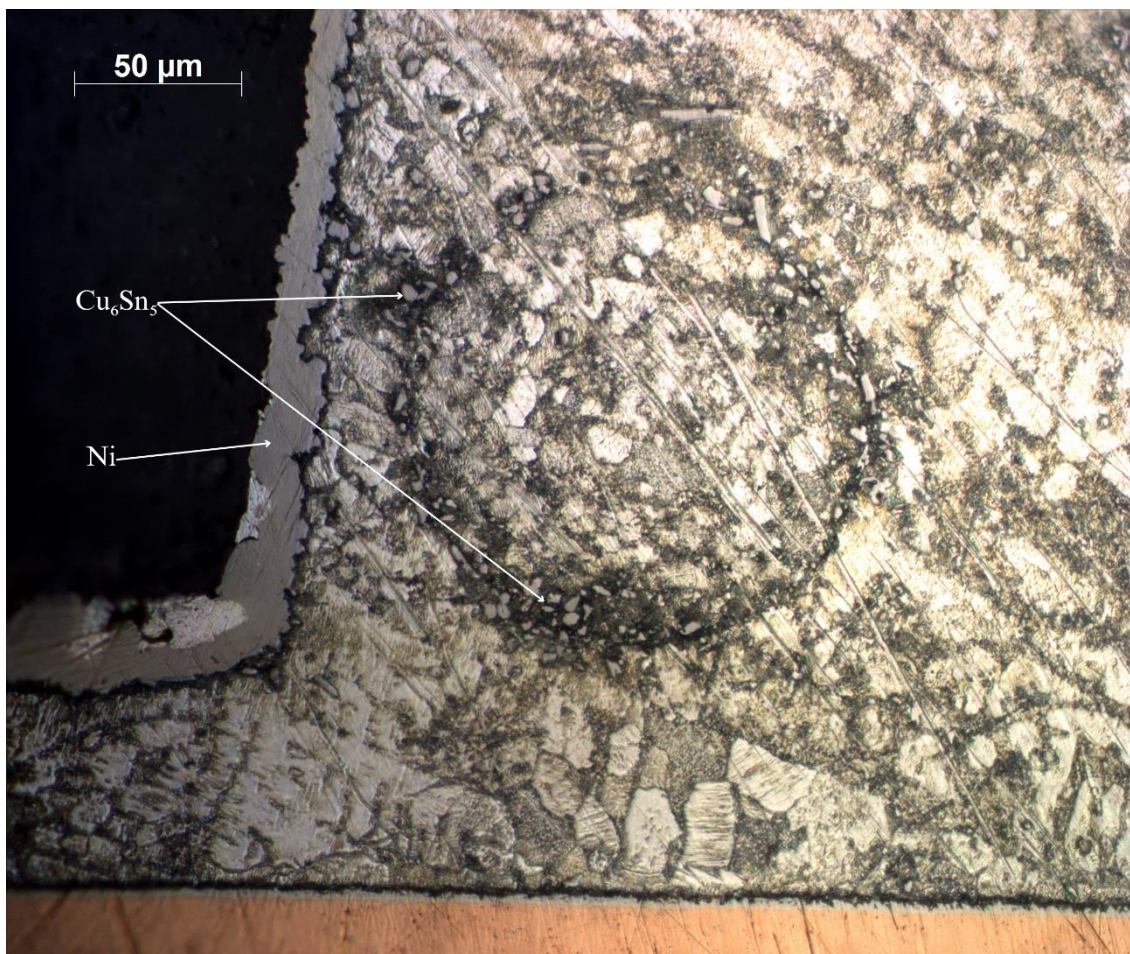
Zloženie jednotlivých štruktúrnych prvkov spoja bolo potvrdené vykonaním energeticko disperznej röntgenovej spektroskopie.



Obrázok 16: Detail mikroštruktúry katódového spoja vzorky 18-1 spájkovanej za pôsobenia prúdu; vyznačené zložky mikroštruktúry

Na povrchu značného množstva vzoriek sú pozorovateľné dutiny. Počet dutín a ich veľkosť sa pre každú vzorku líši. Najväčšie dutiny dosahujú priemeru až 170 μm, zatiaľ čo najmenšie rozlíšiteľné dutiny majú priemer 5 μm. Dutiny v spoji môžu mať rôzny pôvod, väčšina dutín však vzniká z dôvodu odparenia tavidlových zložiek alebo ich tepelnou degradáciou počas procesu pretavenia. [22]

Jedným z pozorovaných javov v snímkach bolo zhlukovanie intermetalických zlúčenín Cu₆Sn₅ v oblastiach, kde sa pod povrchom spoja nachádza dutina. Pri takýchto štruktúrach formácia IMC Cu₆Sn₅ zdanlivo zrkadlí okraje podpovrchovej dutiny. Obr. 17 ukazuje mikroštruktúru vzorky, v ktorej sa tento jav vyskytuje.



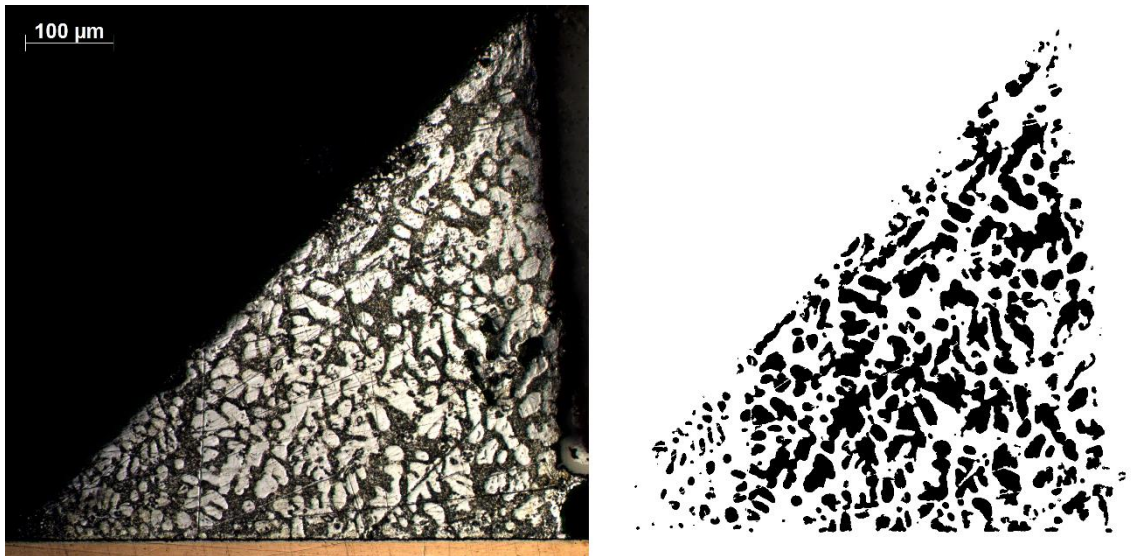
Obrázok 17: Mikroštruktúra katódového spoja vzorky 1-2 spájkovanej bez pôsobenia prúdu

7.2.2 Analýza β – cínových dendritov

Analýza vyhotovených snímok prebiehala v programe pre spracovanie obrazu ImageJ. Vybraných bolo celkovo 10 snímok, z toho 5 snímok vzoriek spájkovaných za pôsobenia prúdu a 5 snímok vzoriek spájkovaných bez pôsobenia prúdu. Cieľom bol výpočet pomeru plochy β – cínových dendritov voči celkovej ploche spoja. Zisťovaná bola taktiež priemerná veľkosť dendritov. Bolo to dosiahnuté segmentáciou obrazu a vytvorením binárnej masky na základe kontrastu medzi jednotlivými štruktúrami. Ďalej bola využitá funkcia časticovej analýzy, ktorá vypočítala plochu celej masky obsahujúcej jednotlivé β – cínové dendrity.

Pre segmentáciu obrazu boli vyskúšané dve metódy. Prvá z nich zahŕňala použitie rozšírenia Labkit, ktoré ponúka automatickú segmentáciu obrazu. Automatická segmentácia je zabezpečená pomocou strojového učenia z klasifikátora definovanej používateľom. Nevýhodou tejto metódy bolo „rozliatie“ masky obsahujúcej dendrity, ktoré sa javili byť väčšie ako v skutočnosti. Navyše z dôvodu farebnej rozličnosti obrazov bolo pre každú snímku nutné definovať nový klasifikátor.

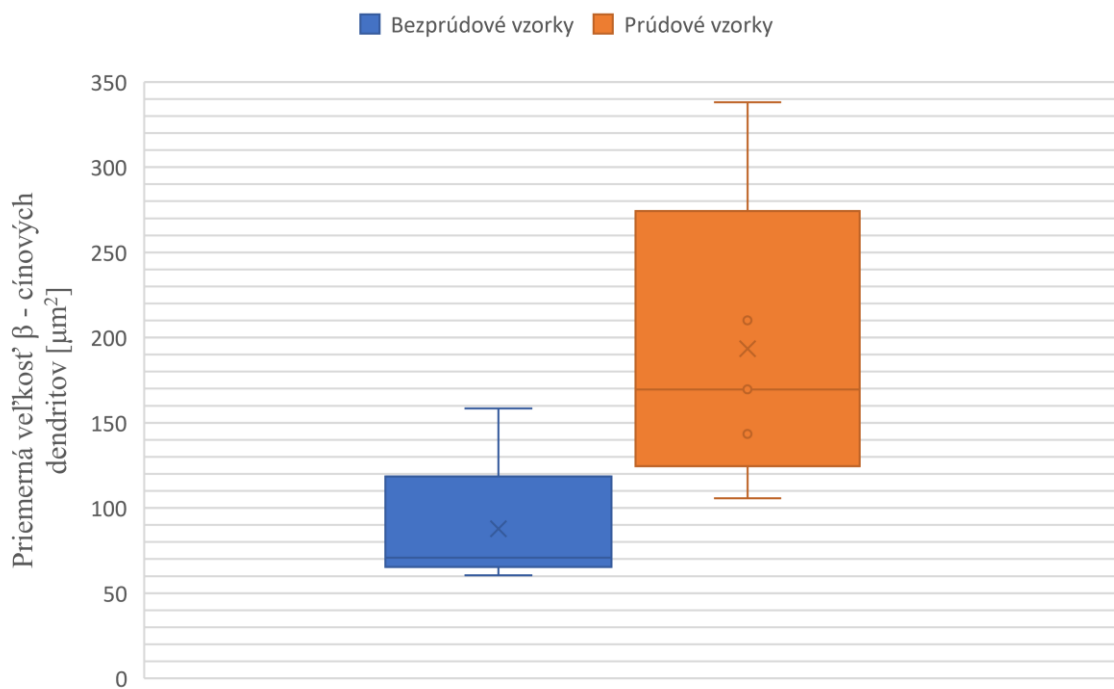
Vytvorenie masky pomocou druhej metódy prebiehalo manuálne. Najprv bolo nutné zmeniť typ snímky na „8-bit grayscale“. Ďalej bol zvýšený kontrast snímky a manuálne sa odstránili štruktúry okrem samotného spoja. Maska bola vytvorená funkciou „threshold“, t. j. definovaním rozsahu intenzity pixelov, z ktorých sa má vytvoriť maska. Výsledná maska bola upravená vyhladením okrajov a odstránením ojedinelých pixelov. Týmto spôsobom vytvorenú masku v porovnaní s pôvodnou snímkou ukazuje obr. 18.



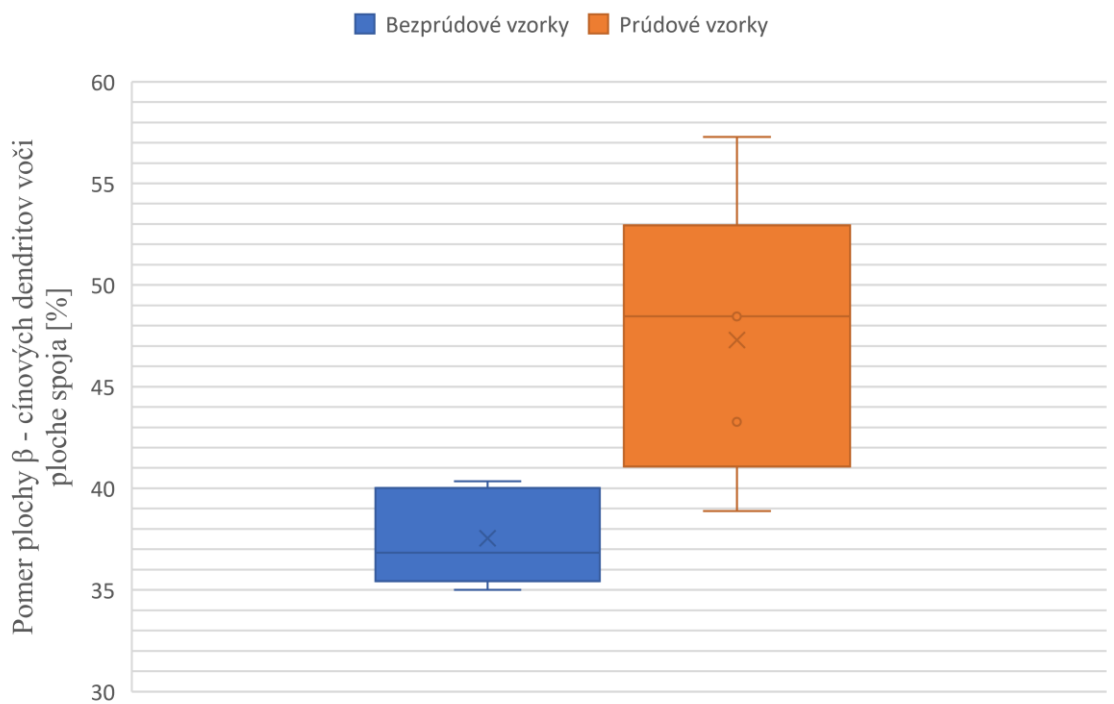
Obrázok 18: Mikroštruktúra anódového spoja vzorky 9-1 spájkovanej za pôsobenia prúdu (naľavo); maska β – cínových dendritov (napravo)

Z vypočítaných hodnôt pomocou analýzy boli vytvorené škatuľové grafy, ktoré zobrazujú priemernú, maximálnu a minimálnu hodnotu meraného údaju, taktiež celkový rozptyl analyzovaných hodnôt. Na obr. 19 je zobrazené štatistické porovnanie priemernej veľkosti β – cínových dendritov vzoriek spájkovaných za pôsobenia prúdu a bez. Na základe týchto údajov je možné tvrdiť, že spájkovanie za pôsobenia prúdu viedlo k zväčšeniu β – cínových dendritov. Štatistické porovnanie pomeru plochy β – cínových dendritov voči ploche spoja je možné pozorovať na obrázku 20. Spájkovanie za pôsobenia prúdu viedlo k zvýšeniu plochy β – cínových dendritov na úkor eutektika.

Tieto údaje sa na prvý pohľad zdajú byť vzájomne úmerné. Mohlo však dôjsť k prípadu, kedy malý počet veľkých β – cínových dendritov zabralo menšiu plochu spoja. Z toho dôvodu sa vyhodnotenie oboch údajov predpokladalo za nevyhnutné.



Obrázok 19: Štatistické porovnanie priemernej veľkosti β – cínových dendritov



Obrázok 20: Štatistické porovnanie pomeru plochy β – cínových dendritov voči ploche spoja

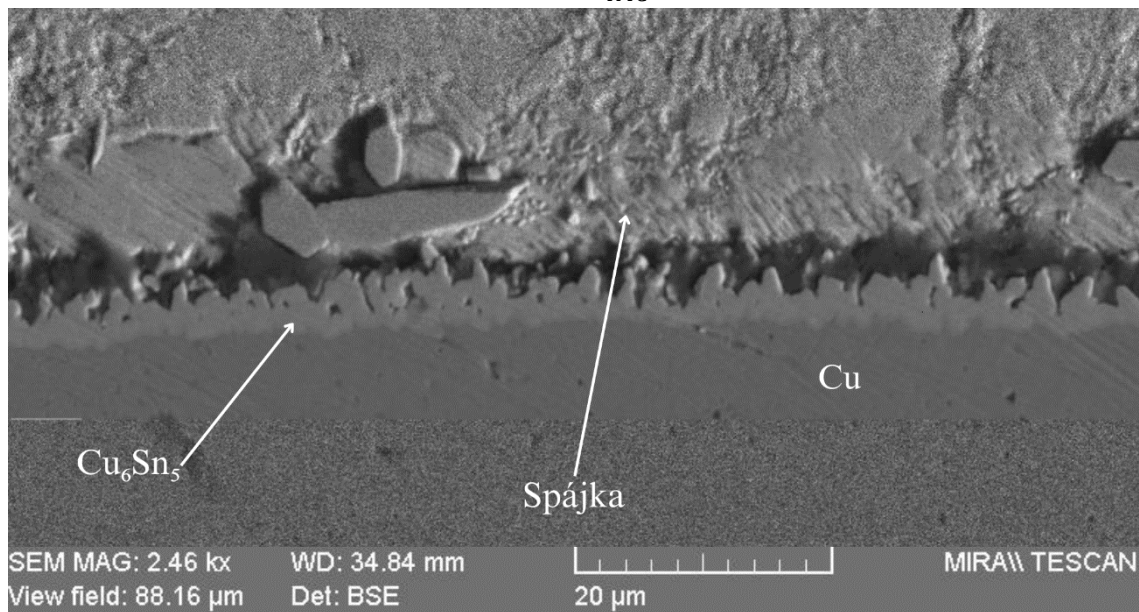
7.3 Skúmanie metódami elektrónovej mikroskopie

Skúmanie vzoriek metódami elektrónovej mikroskopie prebiehalo za využitia dvoch mikroskopov – Tescan Mira II a Oxford Instruments X-Max 50. V tejto časti skúmania boli určené dva hlavné ciele. Prvým z nich bola analýza hrúbky intermetallickej vrstvy Cu_6Sn_5 na základe vyhotovených snímok SEM. Druhým cieľom bolo overenie zloženia jednotlivých štruktúr v spoji pomocou prvkovej analýzy EDX.

7.3.1 Analýza intermetalických vrstiev

Pomocou mikroskopu SEM bola nasnímaná intermetalická vrstva Cu_6Sn_5 pozdĺž celého rozhrania spoja s medenou kontaktnou plochou. Šírka jednej snímky bola $87\ \mu\text{m}$ – $88\ \mu\text{m}$. Ukážku snímky rozhrania mikroskopu SEM obsahuje obr. 21. Vyhodnotenie výsledných snímok opäť prebiehalo v programe ImageJ za použitia metód opísaných v kapitole 7.2.2. Prvým krokom bola kalibrácia mierky programu na základe mierky snímky. V niektorých prípadoch bolo nutné skúmanú intermetalickú vrstvu orezať ručne z dôvodu nedostatočného kontrastu rozhrania. Výslednú masku intermetalickej vrstvy ukazuje obr. 22. Z masky IMC bola vypočítaná jej plocha pomocou analytických nástrojov ImageJ. Stredná hrúbka intermetalickej vrstvy bola vypočítaná vzťahom:

$$MSL = \frac{A_{IMC}}{l_{IMC}} \quad (4)$$

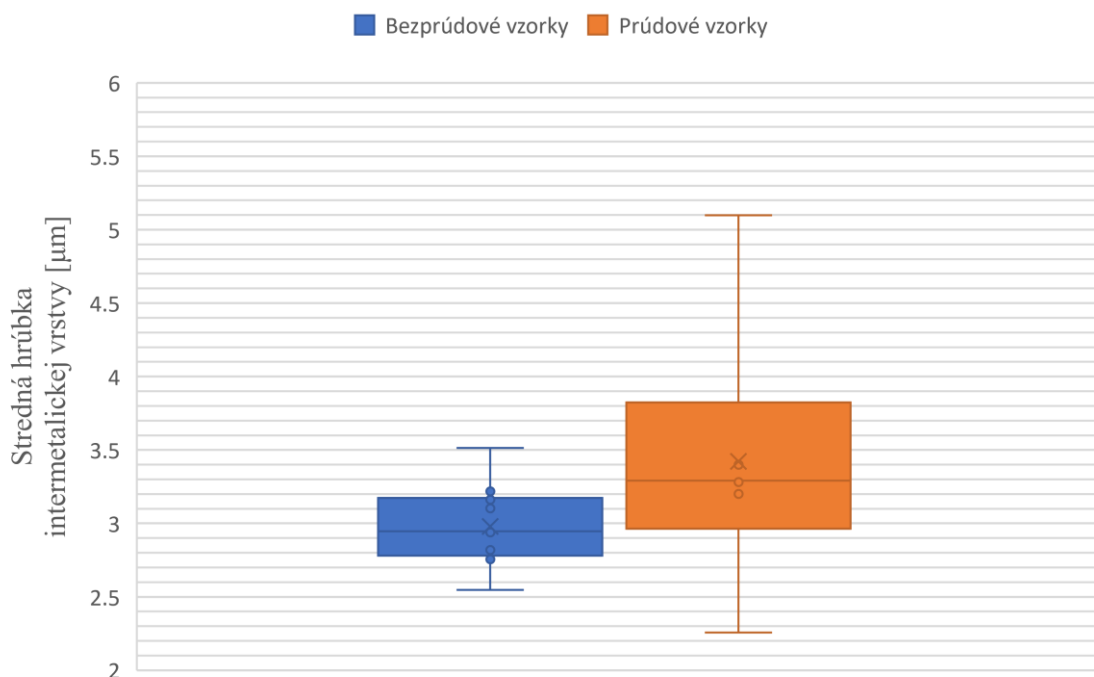


Obrázok 21: Rozhranie spoja s medenou kontaktnou plochou vzorky 2-2 spájkovanej bez pôsobenia prúdu



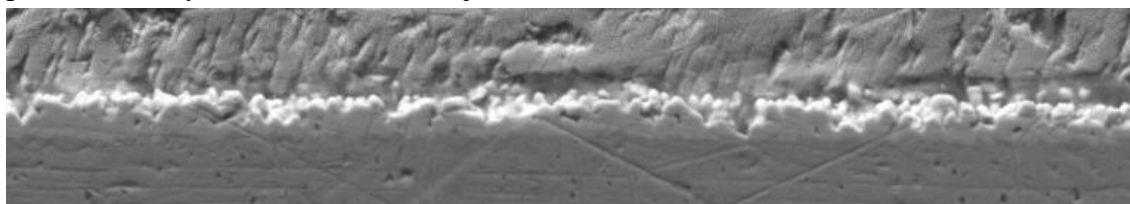
Obrázok 22: Maska intermetalickej vrstvy vzorky 2-2 spájkovanej bez pôsobenia prúdu

Pre túto analýzu boli vybrané 4 vzorky, z toho 2 spájkované za pôsobenia prúdu a 2 spájkované bez pôsobenia prúdu. Pre každú vzorku však bolo nasnímaných v priemere 20 snímok rôznych oblastí rozhrania spájka – medená kontaktná plocha. Celkovo bolo týmto spôsobom analyzovaných 87 snímok. Každé rozhranie sa vyznačovalo unikátnym tvarom. V niektorých prípadoch dochádzalo k značnej tvorbe zŕn Cu_6Sn_5 v bezprostrednej blízkosti intermetalickej vrstvy s rovnakým zložením. To sa ukázalo ako problematické na snímkach, ktoré nevykazovali dostatočný kontrast medzi intermetalickou vrstvou a zrnami.



Obrázok 23: Štatistické porovnanie strednej hrúbky intermetalickej vrstvy Cu_6Sn_5

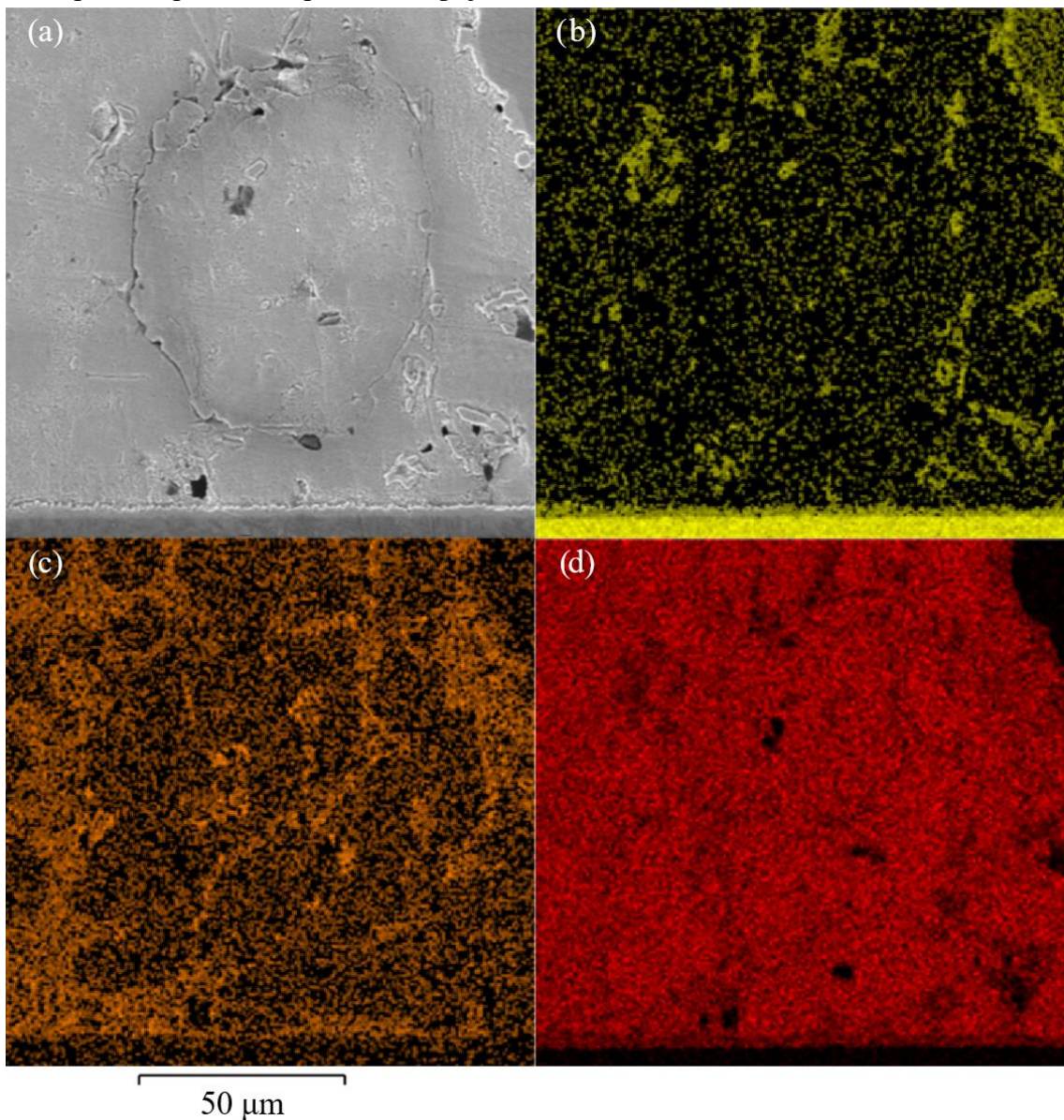
Pre vyhodnotenie číselných údajov strednej hrúbky intermetalickej vrstvy sa opäť použil škatuľkový graf, ktorý je zobrazený na obr. 23. Zistenia indikujú, že spájkovanie za pôsobenia prúdu viedlo k väčšej hrúbke intermetalickej vrstvy Cu_6Sn_5 . Vzorky spájkované za pôsobenia prúdu taktiež vykazovali vyššiu mieru tvorby zŕn Cu_6Sn_5 v blízkosti rozhrania. Vzhľad týchto zŕn naznačuje, že boli pôvodne súčasťou intermetalickej vrstvy, odkiaľ sa vplyvom elektromigrácie odtrhli. Rozhranie s veľkým počtom drobných zŕn Cu_6Sn_5 ukazuje obr. 24.



Obrázok 24: Rozhranie spoja s medenou kontaktnou plochou vzorky 2-2 spájkovanej za pôsobenia prúdu

7.3.2 Prvková analýza

Metódou energeticko disperznej röntgenovej spektroskopie bola vykonaná prvková analýza. Hlavným cieľom bolo overenie zloženia jednotlivých štruktúr a fáz spoja. Na základe pozorovaní optickým mikroskopom boli jednoznačne určené štruktúry β – cínových dendritov a eutektika. Tieto štruktúry v optických snímkach vykazujú dobrý kontrast a ich vzhľad je nezameniteľný s inými štruktúrami spoja. Bližšiu pozornosť si vyžadovali zrná intermetalickej zlúčeniny Cu_6Sn_5 . V spojoch spájkovacej zliatiny SAC sa môžu vyskytovať útvary Ag_3Sn , ktoré nadobúdajú porovnateľných tvarov a veľkostí. Z tohto dôvodu bolo overenie zloženia jednotlivých zrn nevyhnutným krokom pre zabezpečenie presného opisu fáz v spoji.



Obrázok 25: Prvková analýza štruktúry spoja 9-2 spájkovanej za pôsobenia prúdu; (a) SEM snímka; (b) EDX snímka prvku Cu; (c) EDX snímka prvku Ag; (d) EDX snímka prvku Sn

Obr. 25 ukazuje skupinu snímok identickej oblasti spoja vyhotovených EDX mikroskopom. Na snímke SEM je možné pozorovať náznak podpovrchovej dutiny na spodnej strane anódového spoja. Opäť je pozorovateľný jav zhlukovania zŕn na okraji podpovrchovej dutiny. Pomocou snímky EDX s izolovanou medťou je možné potvrdiť, že zrná sú tvorené intermetalickou zlúčeninou Cu_6Sn_5 . Striebro sa v najväčšom zastúpení vyskytuje v eutektiku. Snímané oblasti boli porovnávané medzi optickým mikroskopom a EDX. Na základe týchto porovnaní je možné skonštatovať, že v snímkach optického mikroskopu nie sú pozorovateľné žiadne intermetalické zlúčeniny Ag_3Sn .

ZÁVER

V teoretickej časti bakalárskej práce boli rozobrané tematické oblasti týkajúce sa spájkovania a mikroštruktúry spoja. Časť o spájkovacích zliatinách ponúka prehľad najrozšírenejších spájkovacích zliatin, ich povahu a nedostatky bezolovnatých spájkovacích zliatin. Najpodstatnejšie informácie sú obsiahnuté v kapitolách o intermetalických zlúčeninách a difúzných mechanizmoch v elektronike. Na základe týchto poznatkov je možné charakterizovať skúmanú mikroštruktúru spoja a pochopiť dôležité fyzikálno-chemické javy, ktoré v ňom prebiehajú. Značný podiel teoretickej časti práce zaberá kapitola o metalografii. Táto kapitola poskytuje potrebné znalosti pre stanovenie vhodných metód úpravy vzoriek a ich skúmania.

Experiment spočíval v ovplyvňovaní mikroštruktúry spoja pôsobením elektrického prúdu 5 A počas spájkovania. V praktickej časti prebehla príprava vzoriek a ich úprava pre ďalšie skúmanie. Vzorky pozostávali z SMD rezistorov s odporom 0Ω spájkovaných na substráte FR4. Pre prípravu vzoriek bola zvolená spájkovacia pasta SAC 305, ktorá bola nanášaná šablónovou tlačou a pretavená infračerveným ohrevom. Meranie teplotných profilov spájkovania prebehlo za účelom vylúčenia neadekvátnych vzoriek. Pre meranie bol využitý termočlánok typu K. Vzorky boli následne narezané mini-brúskou a zaliate v technickom dentacryle. Ďalším krokom bolo brúsenie vzoriek pre odstránenie materiálu a leštenie pre vyhladenie povrchu. Pri týchto úkonoch predstavovalo značný problém teplo, ktoré počas procesu vznikalo. Finálna úprava povrchu vzoriek bola dosiahnutá leptaním v roztoku 94 % etanol, 4 % kyselina dusičná, 2 % kyselina chlorovodíková. Leptanie prebiehalo v ultrazvukovej čističke, čím sa docielilo lepších vlastností procesu.

Mikroštruktúra spoja bola vyhodnocovaná metódami optickej a elektrónovej mikroskopie. Útvary a štruktúry pozorovateľné na snímkach optického mikroskopu boli popísané. Predmetom analýzy snímok optického mikroskopu boli β – cínové dendrity. Spracovaním obrazu a analytickými nástrojmi programu ImageJ bola vyhodnotená priemerná veľkosť týchto štruktúr a pomer ich plochy voči ploche spoja. Výsledky boli štatisticky porovnávané medzi vzorkami spájkovaných za pôsobenia prúdu a bez. Zistilo sa, že spájkovanie za pôsobenia prúdu viedlo k značnému zväčšeniu β – cínových dendritov a zvýšeniu pomeru ich plochy voči ploche spoja. Presnosť tejto metódy však bola výrazne ovplyvnená kvalitou kontrastu medzi β – cínovými dendritmi a eutektikom. Kontrast bol nedostatočný hlavne v prípade vzoriek spájkovaných bez pôsobenia prúdu. Navyše prúdové vzorky prejavovali spájanie jednotlivých dendritov do väčších celkov. Tým sa zmenšil počet analyzovaných častíc, čo viedlo k nárastu priemernej veľkosti.

Pre analýzu strednej hrúbky intermetalickej vrstvy Cu_6Sn_5 slúžili snímky elektrónového mikroskopu. Využité metódy boli rovnaké ako pri analýze β – cínových dendritov. Zistilo sa, že intermetalická vrstva dosahovala väčšej hrúbky pri vzorkách spájkovaných za pôsobenia prúdu. Navyše tieto vzorky vykazovali vyššiu mieru tvorby

zín Cu_6Sn_5 v blízkosti intermetallickej vrstvy. Pri spracovaní obrazu predstavoval nedostatočný kontrast rozhrania výraznú prekážku. V takýchto prípadoch bolo nutné masku intermetallickej vrstvy vytvoriť ručne, čo mohlo viesť k ovplyvneniu výsledkov.

LITERATÚRA

- [1] VIANCO, P.T. a FENG, Y. Electronic Packaging: Solder Mounting Technologies. Online. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2016, s. 40. ISBN 9780128035818. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10099-2>. [cit. 2023-11-24].
- [2] PUTTLITZ, Karl a STALTER, Kathleen (ed.). *Handbook of lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*. 2nd ed. CRC Press, 2004. ISBN 0-8247-4870-0.
- [3] COPTTEL, Výukový portál. *Pájecí slitiny*. Online. COPTel. 24. 11. 2019. Dostupné z: <https://coptel.cz/mod/page/view.php?id=6670>. [cit. 2024-05-24].
- [4] BARTÁK, Jiří. Fyzikální podstata pájení. Online. TECHPORTAL. 2012, s. 6. [cit. 2023-11-24].
- [5] SWAIM, William. *SMT Line Improvements for High Mix, Low Volume Electronics Manufacturing*. Diplomová práce. Auburn, Alabama: Auburn University, 2011.
- [6] JUDD, Mike a BRINDLEY, Keith. *Soldering in Electronics Assembly*. 2nd ed. Newnes, 1999. ISBN 0-7506-35452.
- [7] THE WORLD COUNTS. *Electronic Waste Facts*. Online. Vydavateľ nenájdený. Dostupné z: <https://www.theworldcounts.com/stories/electronic-waste-facts>. [cit. 2023-11-19].
- [8] ABTEW, Mulugeta a SELVADURAY, Guna. Lead-free Solders in Microelectronics. Online. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2000, roč. 27, č. 5-6, s. 95-141. ISSN 0927796X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00010-3). [cit. 2023-11-21].
- [9] TU, King-Ning. *Solder Joint Technology*. Springer New York, 2007. ISBN 978-0-387-38890-8.
- [10] *Tin / Silver (Sn / Ag) Alloy Solders - Properties and Applications*. Online. AZoM.com. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2377>. [cit. 2023-11-21].
- [11] ANANTHAPADMANABAN, Dattaguru a GEETHAN, Arun. Role of Intermetallics in Lead-Free Alloys. In: KAR, Abhijit. *Lead Free Solders*. IntechOpen, 2019, s. 16. ISBN 978-1-78985-460-2.
- [12] EVANS, John, ENGELMAIER, Werner. *A Guide to Lead-free Solders: Physical Metallurgy and Reliability*. Springer London, 2006. ISBN 978-1-84628-309-3.
- [13] PIETRIKOVA, Alena, DURISIN, Juraj, URBANCIK, Jan a BANSKY, Juraj. Analysis of intermetallic compounds in lead-free solders. *32nd International Spring Seminar on Electronics Technology*, Brno, Czech Republic. 2009, s. 5.
- [14] SANABRIA, Charlie. *A new understanding of the heat treatment of Nb₃Sn superconducting wires*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2017. ISBN 978-1544770130.

- [15] VARUN, Baheti; SANJAY, Kashyap; PRAVEEN, Kumar; KAMANIO, Chattopadhyay a ALOKE, Paul. Solid–state diffusion–controlled growth of the phases in the Au–Sn system. *Philosophical Magazine*. 2018, roč. 98, č. 1, s. 17.
- [16] ROUBAUD, Patrick. Impact of intermetallic growth on the mechanical strength of Pb-free BGA assemblies. *APEX 2001 International Conference*. 2001, s. 13.
- [17] LIENIG, Jens a THIELE, Matthias. *Fundamentals of Electromigration-Aware Integrated Circuit Design*. 1st ed. Springer International Publishing, 2018. ISBN 978-3-319-73557-3.
- [18] OTÁHAL, Alexandr a SZENDIUCH, Ivan. Influence of Electric Current at Solidification of Solder. *2019 42nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Vroclav, Poľsko, 2019, s. 5. ISSN 2161-2536.
- [19] GEELS, Kay. *Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis and Hardness Testing*. ASTM International, 2007. ISBN 978-0-8031-4265-7.
- [20] OTÁHAL, Alexandr; SKÁCEL, Josef a SZENDIUCH, Ivan. Investigation of Metallographic Etchants Selectivity for Tin Solder Alloys. *2020 43rd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Demänovská dolina, Slovensko, 2020, s. 6. ISSN 2161-2536.
- [21] MOUTARLIER, Virginie; VIENNET, Rémy; GIGANDET, Marie Pierre a HIHN, Jean Yves. Use of ultrasound irradiation during acid etching of the 2024 aluminum alloy: Effect on corrosion resistance after anodization. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020, č. 64, s. 8. ISSN 1350-4177.
- [22] HOLLE, Norbert; EWALD, Thomas a WELZEL, Udo. Voids in SMT Solder Joints – Myths Revisited. Online. Robert Bosch GmbH, Stuttgart, Germany, s. 31.

ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

Skratky:

BF	Osvetlenie jasného poľa (Bright field)
DF	Osvetlenie tmavého poľa (Dark field)
DPS	Doska plošných spojov
IMC	Intermetalické zlúčeniny (Intermetallic compounds)
POL	Polarizačný kontrast (Polarized light)
SEM	Rastrovacia elektrónová mikroskopia (Scanning electron microscopy)
SMD	Súčiastka pre povrchovú montáž (Surface mount device)
SMT	Technológia povrchovej montáže (Surface mount technology)
TEM	Transmisná elektrónová mikroskopia (Transmission electron microscopy)
THT	Technológia vývodovej montáže (Through-hole technology)
VLSI	Veľmi vysoká miera integrácie (Very large-scale integration)

Symbody:

γ_{ST}	medzifázové napätie rozhrania substrát – tavidlo	(N.m ⁻¹)
γ_{SP}	medzifázové napätia rozhrania substrát – tekutá spájka	(N.m ⁻¹)
γ_{PT}	medzifázové napätie rozhrania tekutá spájka – tavidlo	(N.m ⁻¹)
θ	kontaktný uhol	(°)
w_0	počiatočná šírka intermetallickej vrstvy	(m)
K	koeficient rastu intermetallickej vrstvy	(m.s ^{-1/2})
t	čas žihania	(s)
K_0	maximálny koeficient rastu	(m.s ^{-1/2})
Q	aktivačná energia	(J.mol ⁻¹)
R	univerzálna plynová konštanta	(J.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
T	termodynamická teplota	(K)
k	rýchlostná konštanta vyjadrujúca frekvenciu zrážok vyúsťujúcich do reakcie	(s ⁻¹)
A	frekvenčný (Arrheniov) koeficient	(s ⁻¹)
E_a	aktivačná energia reakcie	(J.mol ⁻¹)
MSL	stredná hrúbka intermetallickej vrstvy	(μ m)
A_{IMC}	plocha intermetallickej vrstvy	(μ m ²)
l_{IMC}	dĺžka intermetallickej vrstvy	(μ m)