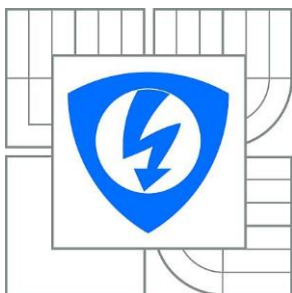




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

APLIKACE NÍZKOTEPLNÍCH SINTROVACÍCH PAST I VODIVÝCH INKOUSTŮ VE VÝROBĚ DESEK S PLOŠNÝMI SPOJI

APPLICATION OF CONDUCTIVE INKS AND LOW TEMPERATURE SINTERED PASTES IN PCB
PRODUCTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ANDREJ KOLEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JIŘÍ STARÝ, Ph.D.

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Andrej Kolek

ID: 125154

Ročník: 2

Akademický rok: 2014/2015

NÁZEV TÉMATU:

Aplikace nízkoteplotních sintrovacích past i vodivých inkoustů ve výrobě desek s plošnými spoji

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte odbornou literaturu z oblasti aplikace nízkoteplotních sintrovacích past i vodivých inkoustů ve výrobě neosazených desek s plošnými spoji a uveďte jejich perspektivy. Rešeršním způsobem uveďte druhy, reakční mechanismy, vlastnosti i technologii zpracování základních typů nízkoteplotních sintrovacích past i vodivých inkoustů. Podrobněji se soustřeďte na aplikace nízkoteplotních sintrovacích past v oblasti výroby neosazených DPS s vysokou hustotou propojení. Prakticky se soustřeďte na aplikaci vodivého inkoustu na bázi grafitu pro pokovení otvorů 2V i VV DPS. Odzkoušejte možnost galvanického pokovení mědí. Proměřte rezistivitu propojení různých průměrů otvorů i šířek plošných vodičů. Navrhněte metodiku zkoušek odolnosti vodivého motivu vůči vlivům prostředí a proveďte základní zkoušky. Vyhodnoťte vlastnosti grafitem zvodivěných a galvanickou mědí pokovených otvorů a jejich odolnost vůči vlivům prostředí. Pro realizaci VV DPS odzkoušejte i výplňovou pastu. Proveďte mikrovýbrusy jednotlivých technologických aplikací, výsledky zpracujte. Diskutujte dosažené výsledky, zpracované poznatky a uveďte možné přínosy.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 10.2.2015

Termín odevzdání: 28.5.2015

Vedoucí práce: Ing. Jiří Starý, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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

Predkladaná diplomová práca informuje o vývoji a aplikáciách nízkoteplotných sintrovacích pást v oblasti výroby a montáže DPS súčiastok o pájaní bez použitia olova s použitím nanočastíc kovov a ich zlúčenín. Momentálne sa používa technológia bezolovnatého pájanie, ktorá má však svoje nevýhody a tak sa dostávajú do popredia iné vhodnejšie alternatívy, ktoré sa snažia nahradiť alebo ešte vylepšiť olovnaté pájanie.

Úvod teoretickej časti informuje rešeršným spôsobom o druhoch, zloženiach a vlastnostiach nízkoteplotných sintrovacích pást zložených z nanočastíc kovov a ich zlúčenín. V tejto časti sú popísané a vysvetlené reakčné mechanizmy ktoré prebiehajú počas procesu spekania. Koniec prvej kapitoly je venovaný nanotechnológiám a výrobe nanočastíc a ich zlúčenín pre potreby nízkoteplotnej sintrácie a možné problémy s tým spojené.

Ďalšia časť práce je venovaná príkladom praktickým aplikáciám a využitiu nízkoteplotných sintračných pást a skúškam, pomocou ktorých sa vyhodnocujú vlastnosti a kvalita sintráciou realizovaného prepojenia. Na konci práce je perspektíva a zhrnutie a využitie technológie nízkoteplotnej sintrácie nanočasticových pást do budúcnosti.

Experimentálna časť je venovaná aplikáciám vodivého atramentu na bázy grafitu na výrobu 1V, 2V a 4V štruktúr a na ich galvanické pokovenie meďou. Boli vytvorené technologické postupy výroby 2V a 4V štruktúr a navrhnutá metodika skúšok odolnosti vodivého motívu voči vplyvom prostredia. Pri realizácii 4V štruktúr bola odskúšaná výplňová pasta. Boli zhotovené mikrovýbrusy jednotlivých technologických aplikácií a ich výsledky boli spracované a vyhodnotené.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

nízkoteplotná sintrovacia pasta, nanočastice, nano-striebro, sintrácia, čip, termická analýza, TLPS technológia, intermetalické zlúčeniny, grafitová pasta, výplňová pasta, fotorezist, galvanické pokovovanie

ABSTRACT

The present master's thesis informs about the development and application of low-temperature sintering pastes in the manufacture and assembly of PCB components of the enclosing lead-free using nanoparticles of metals and their compounds. Lead-free brazing technology which is using in the present time, which has its drawbacks, however, and thus gaining other appropriate alternatives that seek to replace or further refined lead brazing.

The introduction of the theoretical part inform about retrieval method of the type, composition and properties of low-temperature sintering pastes consisting of metal nanoparticles and their compounds. This section describes and explains the reaction mechanisms taking place during the sintering process. The end of the first chapter is dedicated to nanotechnology and production of nanoparticles and their compounds for the needs of the low-temperature sintering and possible related problems.

Following section is devoted to examples of practitioners of the application and use of low-temperature sintering pastes and tests with which to assess the characteristics and quality of the related sintering connection. At the end of the thesis is a summary perspective and the use of low-temperature sintering technology nanoparticle past into the future.

The experimental part is devoted to the application of conductive ink on the base of graphite for the production of 1V, 2V and 4V structures and their electroplated by the copper. There were created technological processes of 2V and 4V structures and test proposed methodologies resistance conductive theme to environmental influences. Filling pasta was tested in implementing 4V structure. There were made microsections various technological applications and their results were processed and evaluated.

KEYWORDS

Low temperature sintering paste, nanoparticles, nano-silver, sintering, die, thermal analysis, TLPS technology, intermetallic compound, graphite paste, filling paste, photoresist, electroplating

BIBLIOGRAFICÁ CITÁCIA

KOLEK, A. Aplikace nízkoteplotních sintrovacích past i vodivých inkoustů ve výrobě desek s plošnými spoji. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 64 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Starý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma Aplikace nízkoteplotních sintrovacích past i vodivých inkoustů ve výrobě desek s plošnými spoji jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího 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 diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

POĎAKOVANIE

Týmto by som sa rád poďakoval vedúcemu práce Ing. Jiřímu Starému, Ph.D. za odborné vedenie, za konzultácie a cenné pripomienky pri realizácii mojej diplomovej práce.

OBSAH

Abstrakt

Kľúčové slová

Úvod	1
1 Nízкотеплотné sintrovacie pasty	2
1.1 Nízкотеплотné sintrovacie nano-strieborné pasty.....	2
1.1.1 MO zmes.....	3
1.1.2 MO zmes spevnená živicom	5
1.2 Nízкотеплотné sintrovacie nanopasty pre TLPS systémy	7
1.2.1 AgIn systémy	7
1.2.2 Cu-Sn systémy	7
1.2.3 Ni-Sn systémy.....	8
1.3 Reakčné mechanizmy	9
1.3.1 Spekanie (sintrácia)	9
1.3.2 TLPS	10
1.4 Nanočastice	11
1.4.1 Obecné vlastnosti nanokryštalických materiálov	12
1.4.2 Fyzikálno-chemické vlastnosti nanokryštalických materiálov	12
1.5 Výroba nanočastíc a nanoštruktúr.....	13
1.5.1 Výroba pást pre TLPS proces	15
1.5.2 Výroba nanopráškov pre nízкотеплотnú sintráciu	15
2 Príklady aplikácií	16
2.1 Meranie a porovnanie technológie s pridanou a bez pridanej živice....	16
2.1.1 Výsledky merania a vyhodnotenie.....	17
2.2 Výsledky merania a vyhodnotenie pást využívajúcich TLSP technológiu.....	20
3 Metodika skúšok	22
3.1 Analytické nástroje nanotechnológií	22
3.1.1 Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM).....	22

3.1.2	Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM).....	22
3.1.3	Termická analýza.....	22
3.1.4	Mikrovýbrus	26
3.1.5	Test šmykového napätia (Die-shear strenght test).....	27
3.2	Zosilnenie vodivej vrstvy galvanickým pokovením.....	27
3.2.1	Princíp galvanického pokovovania.....	27
4	Perspektíva	32
4.1	Zhodnotenie technológie nízkoteplotnej sintrácie nanočastíc kovov a ich zlúčenín	32
5	Experimentálna časť	33
5.1	Metodika skúšok	33
5.1.1	Test fotorezistu	33
5.1.2	Vytvrdzovanie grafitovej pasty a meranie rezistivity pre rôzne teploty	35
5.1.3	Závislosť rezistivity grafitovej pasty na dĺžke času vytvrdzovania pri teplote 130 °C	39
5.1.4	Zvodivenie otvorov grafitovou pastou a pokovenie galvanickou Cu...	43
5.2	Skúšky odolnosti.....	46
5.2.1	Meranie odolnosti grafitu voči vode a koncentráciám stripovacieho roztoku	46
5.2.2	Zisťovanie odolnosti natlaženého grafitu voči vrypom	48
5.2.3	Skúška odolnosti grafitovej pasty voči mrazu	49
5.3	2V štruktúra	49
5.4	Použitie výplňovej pasty	54
5.4.1	Zvodivenie dier pomocou grafitovej pasty, ich galvanické pokovenie a výplň nevodivou pastou	54
5.4.2	4V štruktúra	56
6	Záver	60
	Literatúra	61
	Zoznam symbolov a skratiek	63
	Príloha	64

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr.1. Porovnanie pájanej a sintrovanej vrstvy[2].....	3
Obr.2. Schéma syntetizácie nano-strieborných častíc za použitia MO technológie.....	4
Obr.3. Nano-strieborné častice syntetizovaných MO technológiou zobrazené pomocou SEM [1].....	4
Obr.4. Snímky MO nano-striebovej pasty (pasta A) po spekaní na rôznych teplotách vytvorené pomocou SEM. a) 150 °C, b) 200 °C a c) 300 °C [1].....	5
Obr. 5. Schematický náčrt mechanizmu vytvárania spevnenej štruktúry počas ohrevu[1]...6	
Obr.6. Priechy prierez pást A a B po vytvrdení na teplote 200 °C vytvorený rastrovacím elektrónovým mikroskopom (void = prázdno, reinforce resin spevňovacia živica)[1].....	6
Obr. 7. Priechy prierez vytvorený pomocou SEM. Keď je živica vytvrdená rýchlejšie ako dôjde k spečeniu strieborných častíc, bolo spekaniu zabránené[1].....	7
Obr.8. Kovový prášok používaný bežne pri sintrácii[5].....	9
Obr.9. Schematický náčrt mechanizmu spekania[1].....	10
Obr.10. Schéma ukazujúca tvorbu TLPS systému pomocou pasty a pomocou plátovania[3].....	11
Obr.11. Schéma výroby nanočastíc metódou top-down a botom-up[7].....	14
Obr.12. Snímka priečného prierezu rozhrania medzi skúšobnými vzorkami pre testy mikročipu v šmyku a spevňovacou živicou vytvorené pomocou SEM[1].....	17
Obr.14. Štruktúra priečného prierezu pasty A po tepelnom cyklickom teste (crack = trhlina, substrate = substrát) [1].....	19
Obr.1. Výsledky tepelnej cyklickej skúšky (obrázky z C-SAM- akustická mikroskopia). Čierna oblasť znamená delamináciu. Žiadna delaminácia nebola potvrdená vo vzorkách pasty B po 1000 cykloch[1].....	20
Obr.16. Príklad grafu TGA[10]	24
Obr.17. Schéma zapojenia DSC s tepelným tokom [6]	25
Obr.18. Schéma zapojenia termočlánku pri DTA [6].....	26

Obr.19. Príklad DTA krivky [6]	24
Obr.20. Pozorovanie viacvrstvovej štruktúry BGA súčiastky. Medzi spodnými dvomi vodivými vrstvami je pozorovateľný rozsiahly crack (prasklina) [11].....	27
Obr.21. Schematická ilustrácia testu šmykového napätia [1].....	28
Obr.22. Schéma typického pokovovacieho zariadenia pre pokovenie meďou[15].....	28
Obr.23. Ukážka možného usporiadania pracoviska pre galvanické pokovovanie	31
Obr.24. Na obrázku na pravo vzorka zo zvyškami fotorezistu (vzorka zahrievaná na 200 °C), na pravo vzorka po vytiahnutí z pece	35
Obr.25. Výsledné pokovenie vzorku.....	44
Obr.26. Fotografie mikrovýbrusu zvodivených otvorov z mikroskopu.....	45
Obr.27. Vzorky s natlačeným grafitom umiestnené v kvapaline.....	47
Obr.28. Vzorky vytiahnuté z kvapalín po 24 hodinách, z ľavej strany: voda, 10 % NaOH, 15 % NaOH.....	48
Obr.29. Snímka vrypov do grafitovej pasty zhotovená mikroskopom pri zväčšení 13,5-krát.....	49
Obr.30. Pozitívna filmová predloha vrchnej(1a) a spodnej (1b) strany 1V a 2V štruktúry..	50
Obr.31. Výsledná 1V a 2V prepojovacia štruktúra.....	51
Obr.32. Na ľavo kompletný mikrovýbrus zvodivenia otvoru a výplň výplňovou pastou, na pravo detail na hrúbku galvanicky nanesej medi.....	55
Obr.33. Obrázok výslednej 4V naskrz presvietenej štruktúry.....	59

ZOZNAM TABULIEK

<i>Tab.1. Základné vlastnosti nízkoteplotnej sintrovacej nano-striebornej pasty porovnaní s inými materiálmi[2].....</i>	<i>2</i>
<i>Tab.2. Max. pracovné teploty intermetalických zlúčenín ich váhové množstvá a zastúpenie v zličenine[3].....</i>	<i>8</i>
<i>Tab.3. Základné vlastnosti pasty A a pasty B[1].....</i>	<i>17</i>
<i>Tab.4. Tabuľka ukazuje pevnosť rôznych zlúčenín Cu a Sn v závislosti na teplote[3]</i>	<i>21</i>
<i>Tab.5. Výsledky testu fotorezistu.....</i>	<i>34</i>
<i>Tab.6. Hodnoty rezistivity v [kΩ] jednotlivých vzoriek pre dané časy pri teplote 130 °C</i>	<i>36</i>
<i>Tab.7. Hodnoty rezistivity v [kΩ] jednotlivých vzoriek pre dané časy pri teplote 150 °C.....</i>	<i>37</i>
<i>Tab.8. Hodnoty rezistivity v [kΩ] jednotlivých vzoriek pre dané časy pri teplote 170 °C.....</i>	<i>38</i>
<i>Tab.9. Hrúbka grafitovej vrstvy na vzorkách.....</i>	<i>40</i>
<i>Tab.10. Hodnota rezistivity grafitovej vrstvy po 30 min od naniesenia.....</i>	<i>40</i>
<i>Tab.11. Výsledná hodnota rezistivity grafitovej vrstvy.....</i>	<i>42</i>
<i>Tab.12. Typické výsledky priemerov rezistivity otvorov po galvanickom pokovení Cu</i>	<i>45</i>
<i>Tab.13. Zmeny hodnôt odporu a hmotnosti grafitových vzoriek pôsobením vybraných kvapalín.....</i>	<i>46</i>
<i>Tab. 14. Výsledky rezistivity meandrov po prvom a po druhom vytvrdení.....</i>	<i>53</i>
<i>Tab.15. Technologický postup pre zhotovenie 2V štruktúry.....</i>	<i>53</i>
<i>Tab.16. Technologický postup pre zhotovenie 4V štruktúry.....</i>	<i>58</i>

ZOZNAM GRAFOV

Graf 1. Tepelná vodivosť MO nano-striebornej pasty (pasta A) po spekaní[1].....	5
Graf 2. Graf ukazujúci posunutie max. pracovnej teploty Cu_6Sn_5 a Cu_3Sn na $415^{\circ}C$ respektíve $675^{\circ}C$ [3].....	8
Graf 3. Závislosť teploty topenia nanočastíc olova na ich priemere[6].....	13
Graf 4. Závislosť veľkosti častíc Sn-Cu a Sn-Ag v závislosti na dĺžke mletia[8].....	15
Graf 5. TG diagram konvenčnej a MO striebornej pasty[1].....	18
Graf 6. Výsledky tepelného cyklického testu (šmyková pevnosť doštičky)[1].....	19
Graf 8. Závislosť rezistivity jednotlivých vzoriek na čase vytvrdzovania pri teplote $130^{\circ}C$	37
Graf 9. Závislosť rezistivity jednotlivých vzoriek na čase vytvrdzovania pri teplote $150^{\circ}C$	38
Graf 10. Závislosť rezistivity jednotlivých vzoriek na čase vytvrdzovania pri teplote $170^{\circ}C$	39
Graf 11. Závislosť rezistivity vzoriek grafitu na dĺžke vytvrdzovania, čas 0-610 s – 10 minútové vytvrdzovanie mimo pece.....	41
Graf 12. Závislosť rezistivity vzoriek grafitu na dĺžke vytvrdzovania, čas 610-710 s- minúta po vložení do pece.....	41
Graf 13. Závislosť rezistivity vzoriek grafitu na dĺžke vytvrdzovania, čas 710-3350 s...42	
Graf 14. Celkový graf závislosti rezistivity vzoriek grafitu na dĺžke vytvrdzovania, čas 0-3350 s.....	43
Graf 15. Závislosť šírky prepoja na rezistivite po prvom (R1) a po druhom vytvrdení (R2)	53

ÚVOD

Tradičná technológia hrubého povlaku je bežne používaná v elektronických výrobkoch, ako sú elektródy pre displeje plochých obrazoviek, elektródy pre fotovoltaiku, moduly pre automobily (riadiace jednotky), pasívne súčiastky, elektromagnetické tienenie, bio-senzory, vysokofrekvenčná identifikácia (RFID), materiály na pripevňovanie doštičiek čipov atď. Ukázalo sa, že v rámci týchto aplikácií bolo teplo vytvorené výkonovými polovodičovými súčiastkami alebo luminiscenčnými diódami značným problémom. Napríklad luminiscenčné diódy s vyšším elektrickým výkonom a zvýšeným pracovným el. prúdom by produkovali teplo vedúce až k prehriatiu súčiastok. V dôsledku toho bola ich výkonnosť nepriaznivo ovplyvnená. Preto materiály používané pre upevňovanie doštičiek čipov v daných aplikáciách vyžadujú vysokú tepelnú vodivosť a vysokú spoľahlivosť[1].

Zvyčajne sa na hrubé povlaky ako materiál používa typ striebornej pasty určený k spekaniu alebo vytvrdzovaniu. Strieborná pasta na spekanie vykazuje vysokú tepelnú a elektrickú výkonnosť kvôli jej hustej striebornej štruktúre. Avšak na spekanie je potrebná vysoká teplota (cez 400 °C). Na druhej strane, strieborná pasta na vytvrdzovanie umožňuje použitie nižších teplôt (150 - 200 °C), spĺňajúc tak požiadavky na menšie tepelné poškodenie. Avšak elektrická a tepelná vodivosť sú potom limitované kvôli vytvrdenej štruktúre striebra, ktoré je pevne fixované v epoxidovej živici[1].

Vývoj nano-technológií priniesol šancu pre vývoj nono-kovových pást a ich zlúčenín, ktoré by sa dali používať pri nízkej teplote. Je dobre známe, že teplota topenia kovových častíc s nano veľkosťou je výrazne znížená v dôsledku rozmerových efektov, čo umožňuje vyvinúť vodivú kovovú pastu, ktorá by sa dala používať pri nízkej teplote[2][6][13].

Táto práca sa bude zaoberať rešeršou výsledkami základného výskumu novo vyvinutých nano-strieborných pást a pást využívajúcich TLPS technológiu, ktoré spĺňajú mnohé požiadavky kladené na aplikácie využívajúce hrubé povlaky.

V experimentálnej časti sa zameriame na aplikácie vodivého atramentu na báze grafitu pre vytvorenie 1V, 2V a 4V štruktúr a na možnosť pokovenia vodivých štruktúr galvanickou Cu. Vytvoríme technologické postupy výroby 2V a 4V štruktúr a metodiku skúšok pre odolnosti vodivého motívu voči vplyvom prostredia. Pri realizácii 4V štruktúr použijeme aj výplňovú pastu.

1 NÍZKOTEPLTNÉ SINTROVACIE PASTY

1.1 Nízkoteplotné sintrovacie nano-strieborné pasty

V množstve polovodičových zariadení (používaných vo výkonových elektronických obvodoch) upevnenie čipu (súčiastky) musia pasty slúžiť ako elektrické prepojenie, takže materiál pre pripevnenie čipu musí byť dobrý elektrický vodič a zároveň tepelný vodič (pre dobrý odvod tepla). V dnešnej dobe sú najviac používané dva typy materiálu pre prepojenie čipov v elektronických puzdrách (package) - mäkké a tvrdé pájacie zliatiny a kompozity s polymernou matracou alebo sklenenou matracou. Mäkké pájky (napr. olovo - cín) a kompozity s polymérovou matracou (striebrom plnené epoxidy) majú nízke teploty pri spracovaní a nízky modul pružnosti (menej mechanicky namáhané zariadenia), ale majú relatívne nízku tepelnú a elektrickú vodivosť. Mäkké pájky sú tiež citlivé na zlyhanie únavou vplyvom cyklických teplôt. Vysoko tavné pájky (napr. eutektické zliatiny, bázi zlata) a kompozity so sklenenou matracou (striebrom plnené sklá) sú používané pre zariadenia, ktoré pracujú na vyšších teplotách spojov. Ich vyšší modul pružnosti a prevádzkovej teploty môžu vytvárať vysoké mechanické namáhanie na zariadenie a zároveň sú tieto materiály relatívne zle tepelne a elektricky vodivé[2].

Z týchto dôvodov nízko-teplotná (okolo 300 °C), beztlaková (tj. neaplikuje sa tlak externe) technológia spekania, využívajúca nano-strieborné pasty, vykazuje lepšie elektrické, teplotné a mechanické vlastnosti a schopnosti pri pripojovaní a vzájomnom prepojovaní zariadení ako klasické pájacie technológie[13].

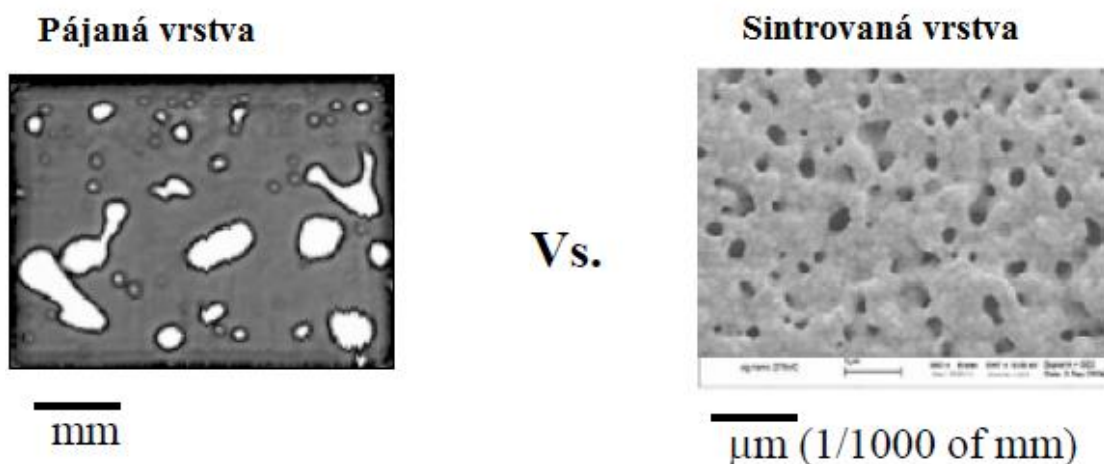
	Teplota spracovania	Pracovná teplota	Elektrická vodivosť $10^5 (O\text{-cm})^{-1}$	Tepelná vodivosť (W/K-cm)	Šmykové napätie (MPa)	Cena (\$/gm)
olovo-cín	217°C	< 183°C	0.69	0.51	40	< 1.0
bezolovnatá	260°C	< 225°C	0.75	0.70	40	< 1.0
zlato-cín	310°C	< 280°C	0.625	0.58	68	50 – 80
striebro epoxyd	100 – 200°C	< 200°C	0.1	0.1	10 - 40	2 – 9
nano-Ag sintrované	< 300°C	< 961°C	3.8	2.4	20 – 40	vysoká

Tab.1. Základné vlastnosti nízko-teplotnej sintrovacej nano-striebornej pasty porovnaní s inými materiálmi[2].

Keďže má pasta nízku teplotu spekania, nepotrebuje externý tlak k priľnutiu, a má viskozitu a rheologické vlastnosti vhodné pre tlač, 3D tlač alebo dispensing. Môže byť náhradou za pájky a epoxidy, ktoré sú v dnešnej dobe bežne používané vo výrobných

procesoch. Ako náhle je tento materiál spečený na 275 °C, neroztaví sa, pokiaľ nie je vystavený teplote nad 961 °C (teplota topenia striebra). To znamená, že pasta môže byť použitá pre prepojovanie čipov a ďalších procesoch zapuzdrovania, ktoré zahrňujú viac prepojovacích krokov. Tento fakt eliminuje potrebu návrhu hierarchie prevádzkových teplôt (teplôt pri spracovaní), ktorá je potrebná pri pájacích zliatinách s rôznymi teplotami tavenia[1][12].

Spekané spoje sú tvorené čistým striebrom, čo podstatne zväčšuje ich elektrickú a tepelnú vodivosť oproti ostatným spojom (tabuľka 1.). Pri prevádzke zariadení sú teploty pájaných spojov blízke teplote ich tavenia. V prípade spojov z spekaného striebra sú tieto teploty v porovnaní s teplotou topenia nízke, preto sa dá očakávať, že spoje zo spekaného striebra majú lepšie vlastnosti. Modul pružnosti spekaného striebra je približne 9 GPa. Tak nízky modul pružnosti výrazne znižuje množstvo mechanického namáhania, ktoré je prenášané na čip. Zatiaľ čo pájaná vrstva pre pripojenie čipu je náchylná na vytváranie veľkých prázdnych miest a zbytkových pórov, spekané striebro je distribuované rovnomerne, čím je eliminovaný vznik hot spotov (teplejších miest v porovnaní s okolím) pod zariadením (obrázok 1.). Pri pájaných spojoch činí problém z hľadiska spoľahlivosti vytváranie krehkých intermetalických zlúčenín. Tento problém pri spojoch zo spekaného striebra nie je, keďže striebro je čistý kov, nie zlúčenina. Zariadenie pripojené spojom zo spekaného striebra je schopné nepretržitej prevádzky na teplote 300 °C[2][12].



Obr.1. Porovnanie pájanej a sintrovanej vrstvy[2]

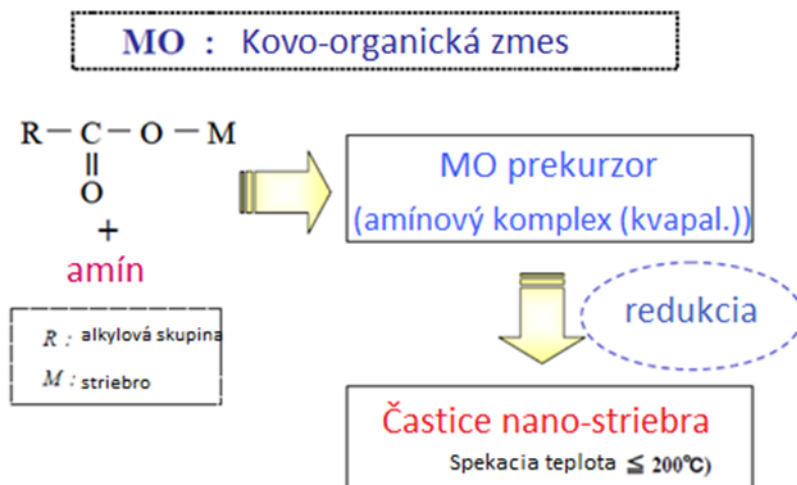
1.1.1 MO zmes

Najnovšia technológia využívajúca nano-striebro s metal organickou zmesou (MO) má potenciál nahradiť súčasnú technológiu. V prípade použitia nano-strieborných častíc striebra s veľkosťou v rozmedzí od 30 do 50 nm ako súčasť vodivej pasty, je potrebné sa vysporiadať s náročným problémom, ktorým je zhlukovanie strieborných častíc. Taktiež činidlo používané pri úprave povrchu má nezanedbateľne zlý dopad na proces spekania striebra. S cieľom vyvážiť správanie sa nano-striebra bola vyvinutá technológia MO (kovo-organická)[1].

Technológia MO

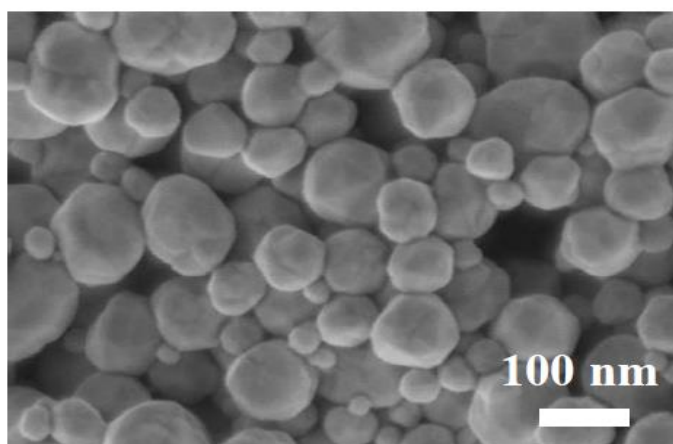
Je beztlaková technológia sintrovania pre pripojovanie zariadení a vzájomného prepojenia vo vnútri zariadenia. Pastu tvorí zmes kovových práškov, prevažné nanočastíc striebra, organického disperzantu (rozptyľovadla) a tmeliaceho (spojovacieho) systému. Disperzant zabraňuje zoskupeniu častíc (aglomerácií), čo je hlavný problém pri extrémne malých časticiach. Tmeliaci systém je roztok organického pojidla a rozpúšťadla a dodáva materiálu konzistenciu pasty a mechanickú pevnosť po uschnutí [1].

Obrázok 2. zobrazuje schematický pohľad na syntetizáciu nano-strieborných častíc za použitia MO technológie.



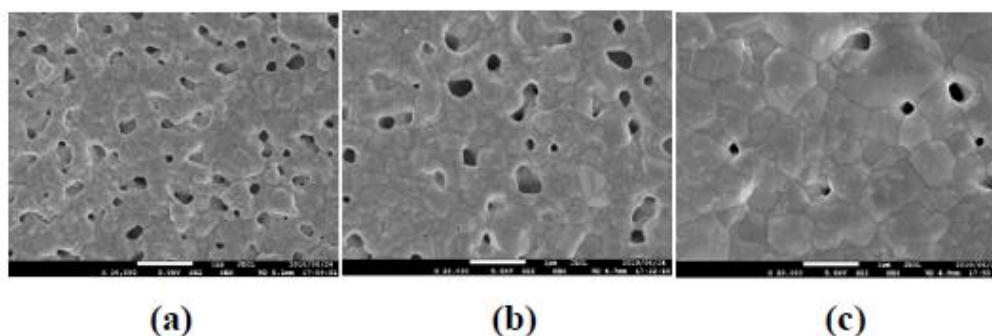
Obr.2. Schéma syntetizácie nano-strieborných častíc za použitia MO technológie[1]

MO prekurzor (amínový komplex) je získaný reakciou medzi strieborným karboxylátom a amínom. Častice nano-striebra boli syntetizované redukčnou reakciou MO prekurzora. Počas reakcie boli častice pokryté amínom. Aby sme získali nano-strieborné častice spekatel'né za nízkych teplôt, bol použitý amín rozložiteľný za nízkych teplôt. Navyše, množstvo amínu na pokrytie častíc bolo MO technológiou minimalizované[1].

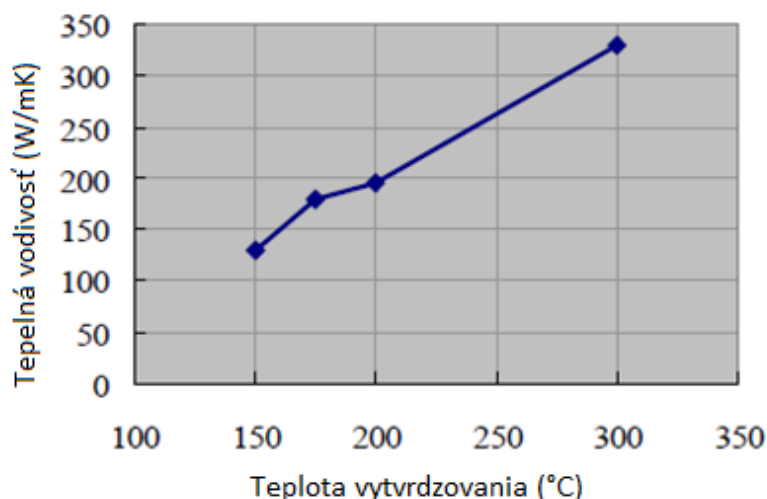


Obr.3. Nano-strieborné častice syntetizovaných MO technológiou zobrazené pomocou SEM [1]

Obrázky MO nano-striebornej pasty (pasta A) z rastrovacieho elektrónového mikroskopu sú zobrazené na obr. 4. Pri raste teploty ohrevu boli častice dobre spečené a vykazujú vysokú tepelnú vodivosť.



Obr.4. Snímky MO nano-striebornej pasty (pasta A) po spekaní na rôznych teplotách vytvorené pomocou SEM. a) 150 °C, b) 200 °C a c) 300 °C[1]



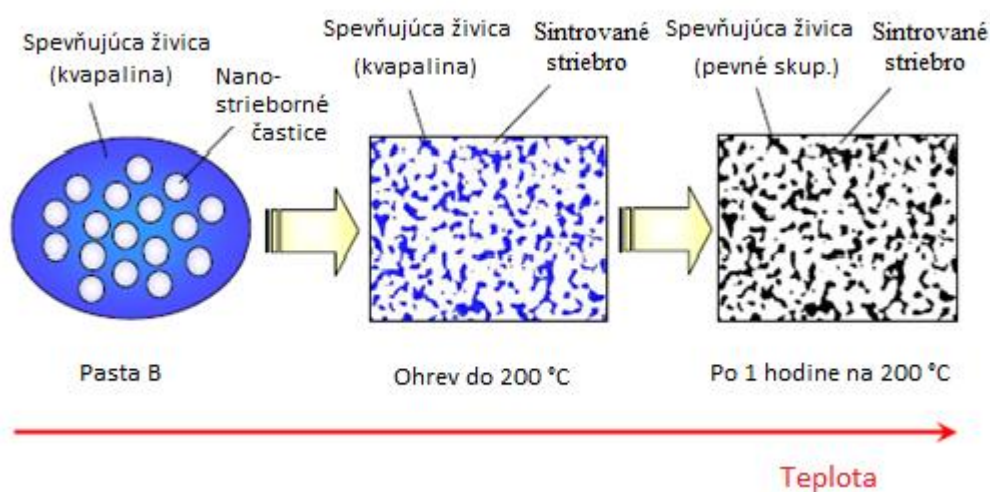
Graf 1. Tepelná vodivosť MO nano-striebornej pasty (pasta A) po spekaní[1].

1.1.2 MO zmes spevnená živicom

Nano-strieborné pasty obsahujú niekoľko typov disperzantov (ako napr. povrchové povlaky) na zabránenie zhlukovaniu častíc. S cieľom optimalizovať spekací proces a stabilitu boli skúmané rôzne povlakové techniky. MO technológia umožňuje nízkoteplotné spekanie za minimalizácie množstva povlakového materiálu. Nano-strieborné pasty vykazujú vysokú tepelnú aj elektrickú výkonnosť. Avšak pri tepelnej cyklickej skúške bola pozorovaná degradácia medze pevnosti doštičky čipu v šmyku v dôsledku krehkosti pórových spekaných štruktúr. S cieľom zlepšiť mechanické vlastnosti bola vyvinutá technológia spevňovania živicom. Pridaním špeciálnej živice do pást, pórovité oblasti sú vyplnené živicom, a tým dochádza k spevneniu spekanej štruktúry. Pri tepelnej cyklickej skúške o počte 1000 cyklov nebola pozorovaná degradácia medze pevnosti doštičky v šmyku[1].

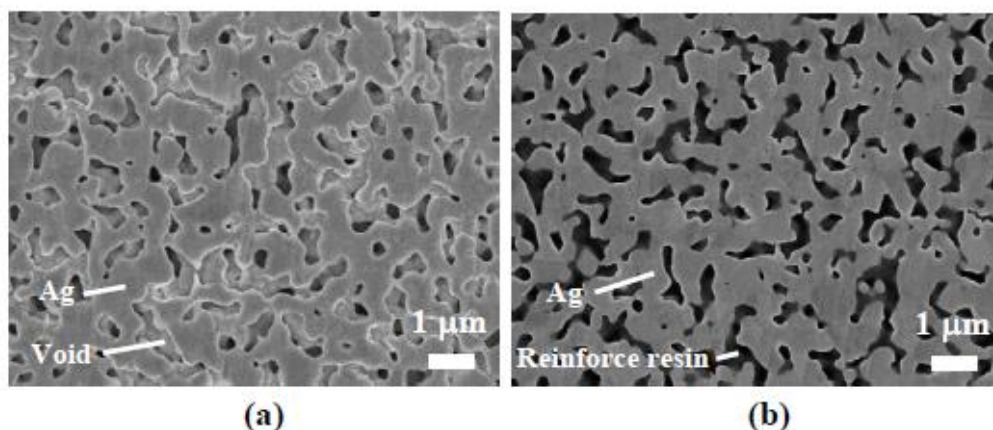
Technológia spevňovania živicom

Technológia spevňovania živicom bola zavedená, aby bolo možné spevňovať pórovitú štruktúru spekaného striebra. Schematický náčrt mechanizmu vytvárania spevnenej štruktúry je zobrazený na obr. 5.



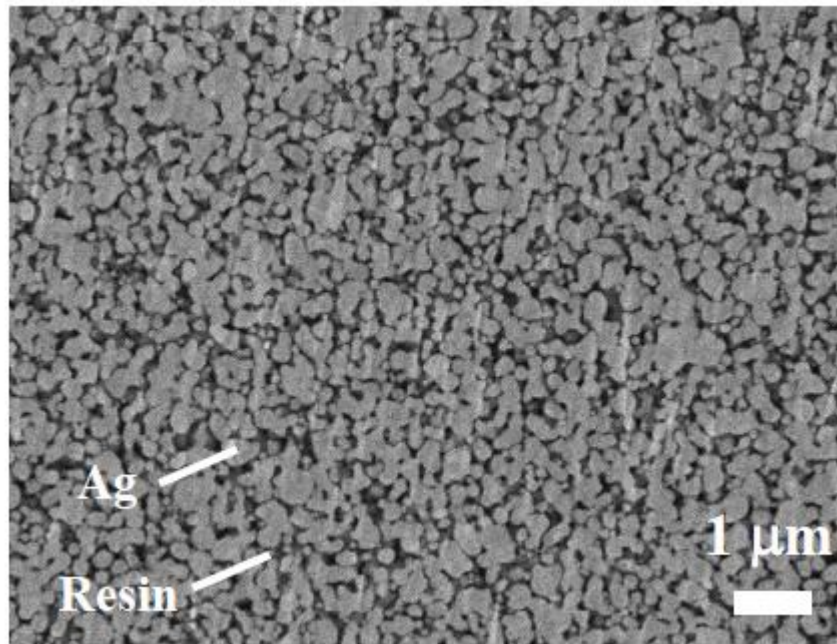
Obr. 5. Schematický náčrt mechanizmu vytvárania spevnenej štruktúry počas ohrevu[1].

Na začiatku sú nano-strieborné častice spekané v kvapalnej živici, pričom živica je následne vytvrdená a vyplňuje póry. Obrázok 6 zobrazuje obrázok prierezu pást A a B vytvorený rastrovacím elektrónovým mikroskopom.



Obr.6. Priechy prierez pást A a B po vytvrdení na teplote 200 °C vytvorený rastrovacím elektrónovým mikroskopom (void = prázdno, reinforce resin = spevňovacia živica)[1]

Štruktúry nano-strieborných častíc po spekaní boli takmer rovnaké. Pórovité oblasti pasty B boli dobre vyplnené spevňovacou živicom. Keby bola živica vytvrdená rýchlejšie ako dôjde k spečeniu strieborných častíc, častice by ostali zafixované vo vytvrdennej živici a nevytvorili by dostatočne kvalitné spojenie. Z tohto dôvodu je časové rozvrhnutie spekania strieborných častíc a vytvrdzovania živice významným faktorom pri vytváraní spájacej štruktúry[1].



Obr. 7. *Priečný prierez vytvorený pomocou SEM. Keď je živica vytvrdená rýchlejšie ako dôjde k spečeniu strieborných častíc, bolo spekaniu zabránené[1]*

V ďalšej časti práce bude uvedené porovnanie klasických pájacích zliatin, nízko-teplotných spekaných nano-strieborných pást využívajúcich MO technológiu a technológiu MO obohatenú o spevňovaciu živicu.

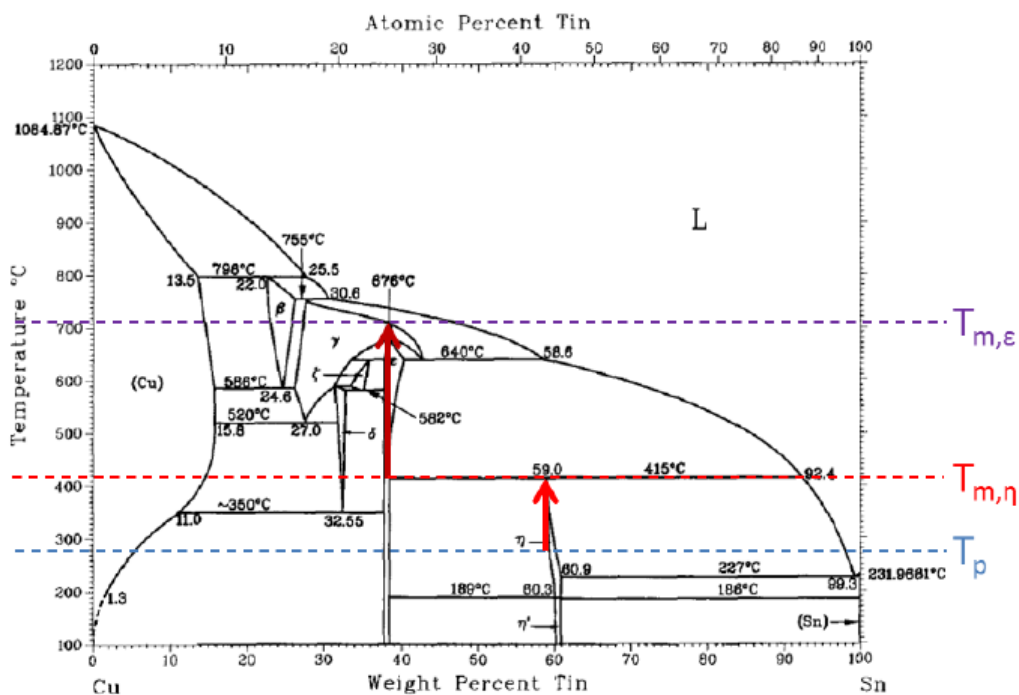
1.2 Nízko-teplotné sintrovacie nanopasty pre TLPS systémy

1.2.1 AgIn systémy

AgIn TLPS (transient liquid phase sintered) materiál má maximálnu pracovnú teplotu nad $T_m > 600\text{ °C}$ za účasti 32 % váhového množstva india. Teplota spracovania tejto zlúčeniny je $205\text{ °C} - 300\text{ °C}$. Je to najdrahší, ale najľahší proces a proces s najnižšou teplotou spracovania. Jeho výhodou je stabilita pri teplotnom namáhaní, pri ktorom zvláda prudké zmeny teplôt bez známok alebo degradácie spojovacieho materiálu[3][9].

1.2.2 Cu-Sn systémy

Táto intermetalická zlúčeniny Cu_6Sn_5 a Cu_3Sn s vysokou pracovnou teplotou je tvorená Sn (cínom) s množstevnou koncentráciou 59 % respektíve 38 % a je spracovávaná pri teplote 280 °C . Maximálna pracovná teplota ako ukazuje graf 2. je posunutá na 415 °C alebo viac ako 675 °C . Výhodou je krátky čas trvania zmiešania sa Cu a Sn. Nevýhodou je citlivosť Cu na vzdušnú oxidáciu[3].



Graf 2. Graf ukazujúci posunutie max. pracovnej teploty Cu_6Sn_5 a Cu_3Sn na 415°C respektíve 675°C [3].

1.2.3 Ni-Sn systémy

Ni_3Sn_4 intermetalické zlúčeniny s pracovnou teplotou T_m sú tvorené zmesou Sn s koncentráciou 71 % váhového množstva alebo menej. Vyššia koncentrácia tekutej fázy uľahčuje proces a redukuje možnosť vznikania dutín. Koniec procesu sintrovania dosiahne približne pri 280°C . Po dosiahnutí tejto teploty je proces skompletizovaný, všetok cín je spojený do zlúčeniny Ni_3Sn_4 a maximálna pracovná teplota je posunutá na 566°C [3].

IMC	Ni_3Sn_4		Cu_6Sn_5		Cu_3Sn	
T_m	798°C		416°C		> 640°C	
	Ni	Sn	Cu	Sn	Cu	Sn
at-%	43	57	55	45	75	25
wgt-%	28	72	40	60	62	38

Tab.2. Max. pracovné teploty intermetalických zlúčenín ich váhové množstvá a zastúpenie v zlúčenine[3].

1.3 Reakčné mechanizmy

1.3.1 Spekanie (sintrácia)

Spekanie alebo sintrovanie či zlinutie je metóda výroby predmetov z práškových hmôt ich zahriatím na vysokú teplotu, avšak pod ich teplotu topenia, pričom dochádza k vzájomnému splynutiu práškových častíc. Spekanie sa tradične používa pre výrobu keramických predmetov a svoje moderné využitie našlo v práškovej metalurgii.

Väčšina, ak nie všetky, kovy môžu byť spekané. To sa týka predovšetkým čistých kovov vyprodukovaných vo vákuu. Polotovarom pre spekanie sú práškové hmoty, ktoré sú formované tak, aby sa docielilo čo najväčšej súdržnosti častíc prášku. Preto v práškovej metalurgii nesmie veľkosť zrna prekročiť 0,60 mm. Súhrnne môžeme povedať, že čím menšie budú sintrované častice tým menšie budú póry vo výsledkom spoji.

Proces spekania tvoria tri na seba nadväzujúce fázy, behom ktorých dochádza k značnému zmenšeniu pórovitosti a objemu mriežky. V prvej fáze dôjde k zhutneniu mriežky, v druhej sa potom výrazne zníži pórovitosť výlisku. V tretej fáze dochádza k vytvoreniu sintrovacích väzieb, ktoré vznikajú za prispenia povrchovej difúzie medzi práškovými časticami. Tým získava spekaný výlisk pevnosť[4].

Mechanické vlastnosti takýchto spekaných materiálov závisia od chemických, fyzikálnych a technologických vlastností použitého práškového kovu a od podmienok spekania eventuálne aj lisovania. Pri procese spekania sa znižuje pórovitosť a zvyšujú vlastnosti, ako je pevnosť, elektrická vodivosť. Hnacou silou pre zhutňovanie je zmena voľnej energie zo zníženia plochy a zníženie povrchovej voľnej energie nahradením rozhrania pevná látka – para[5].

Tvorba spojov pomocou nanosintračného procesu sa javí ako dobrá alternatíva za klasické pájanie pri použití kompaktných zliatin. Nevýhodou pri staršej technológii je použitie externého tlaku a pri novšej málo rozvinutá technológia a zavedenie do praxe.



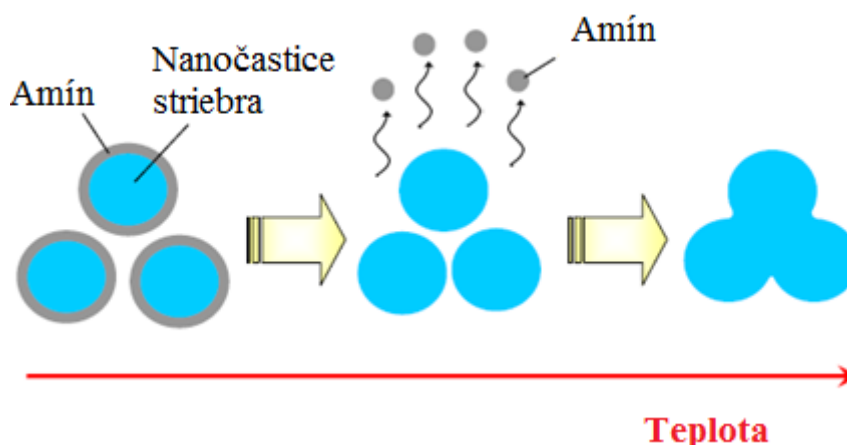
Obr.8. *Kovový prášok používaný bežne pri sintrácii [5]*

Mechanizmus spekania

Nano-strieborná pasta je vytlačená na keramický podklad vytlačený film sa vysuší pri teplote 40 °C. Pri fáze sušenia sa z pasty odstránia rozpúšťadla. Počas zvyšujúcej sa teploty nasleduje fáza vyhorenia pojidla, odstránenie zostávajúcich organických látok z pasty a nakoniec fáza zhutnenia, pri ktorej sa častice transformujú do hustej polykryštalickej štruktúry, ktorá má potrebné mechanické a fyzické vlastnosti.

Miera zhutňovania závisí na faktoroch ako je rovnomernosť disperzie, veľkosti častíc a distribúcie veľkosti častíc, doba a rýchlosť schnutia a zahrievania, doba ohrevu a tlaku zo strán substrátu a čipu (pasta medzi substrátom a čipom). Tieto parametre môžu mať veľký efekt na mechanickú pevnosť po uschnutí a na finálnu spečenú štruktúru. Tiež je dôležité správne sušenie ako prevencia formovania veľkých trhlín a delaminácie prepojených povrchov. Načasovanie zhutňovania, ktoré sa dá ovplyvniť pomocou teplotného rozsahu a rýchlosti ohrievania, musí byť prevedené správne, čím sa získa mikroštruktúra s dostatočnou pevnosťou. Kvôli inherentnej (vlastnej) nestálosti nanočastíc je dôležité, aby požadovaný teplotný rozsah spekania bol dosiahnutý v čase, keď sa organické molekuly (udržiava častice oddelené a bráni zhutňovaniu) vypaľujú. Pri splnení tejto podmienky je dosiahnuté hustej mikroštruktúry.

Obrázok ukazuje schematický náčrt mechanizmu spekania. S nárastom teploty sa amín (organická látka) rozkladá, a následne sú strieborné častice spečené. Keďže môže byť povlakový materiál rozložený pri nízkych teplotách a množstvo minimalizované MO technológiou, častice sú spekateľné pri nízkych teplotách[1].



Obr.9. Schematický náčrt mechanizmu spekania[1]

1.3.2 TLPS

Táto skratka popisuje jav transient liquid phase sintered v preklade prechodová kvapalná fáza sintrovania. Je to sintrovací proces počas ktorého sa zložka s nízkou teplotou topenia (A), roztopí, obklopí a zmieša sa so zložkou, ktorá má vysokú teplotu topenia (B). Za difúzie pevná látka-kvapalina sú vytvorené intermetalické zlúčeniny s vysokou teplotou topenia. TLPS systém môže byť vytvorený za nízkych teplôt ale je schopný prevádzky pri vysokých teplotách tavenia intermetalických zlúčenín[3][9].

Príklad: Cín a meď sú nanosené medzi substrát a čip. Cín sa topí a zmiešava sa s meďou a tvorí Cu-Sn intermetalické spojenie.

Výhody TLPS

Vysoko teplotné pájky vyžadujú teploty spracovania výrazne nad ich teplotami topenia.

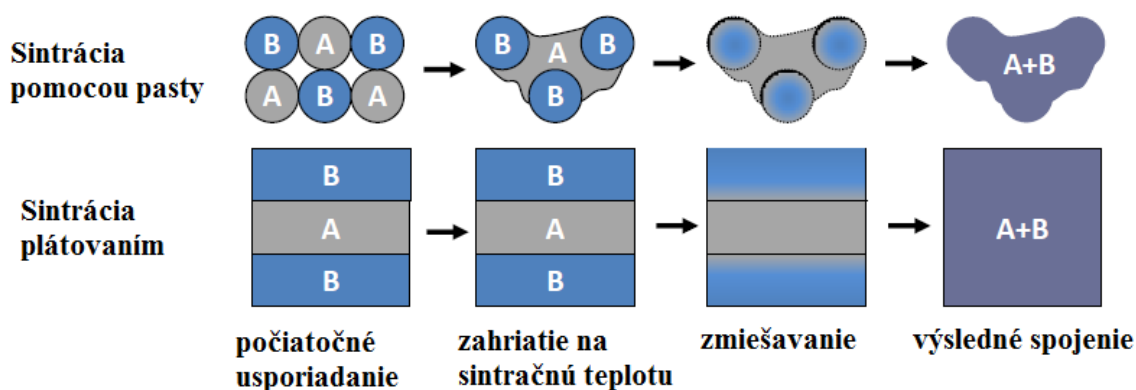
Vysoko kvalitné sintrované strieborné spoje musia byť spracované za kombinácie tepla a aplikácie externého tlaku, čo pre TLPS techniku neplatí. Spekanie neušľachtilých kovov je ťažké a produkuje krehké spoje s nízkou pevnosťou.

TLPS spoje môžu byť formované za nízkych procesných teplôt, ale použité vo vysoko teplotných aplikáciách.

TLPS spoje vytvorené zo sintrovacej pasty s tavidlom môžu byť vytvárané bez vakuá alebo aplikácie externého tlaku. Dajú sa použiť nízko nákladové systémy (Cu-Sn, Ni-Sn) a dajú sa spájať aj systémy s neušľachtilých kovových materiálov[3].

Sintrácia plátovaním vs. sintrácia pomocou pasty

Technológiou TLPS môžeme sintrovať pomocou dvoch techník ako ukazuje obr. 8. a to TLPS technológia pomocou pasty a pomocou plátovania. Veľkou nevýhodou techniky sintrácie plátovaním je limitovanie hrúbky spojov z dôvodu druhého Fickovho zákona zmiešavania: $l_{imc} \propto t^{1/2}$. Pláty sú veľmi tenké a nemusia vytvoriť dostatočne pevné spojenie. TLPS technika sintrovania pomocou pasty prekonáva tento problém simultánnym sintrovaním v celom spoji. Zvyšný kov s vysokou teplotou topenia je pripojený bez roztopenia do zliatiny. Spojenie sa zhutní za pomoci kapilárnych síl. Nedostačujúce zhutnenie môže viesť k vytváraniu dutín[3].



Obr.10. Schéma ukazujúca tvorbu TLPS systému pomocou pasty a pomocou plátovania[3].

1.4 Nanočastice

Nanotechnológie sú rýchlo sa rozvíjajúci interdisciplinárni obor, ktorý sa zaoberá výskumom a technologickým vývojom na atómovej, molekulárnej alebo mikromolekulárnej úrovni. Rozhodujúcim aspektom je výskyt nových štruktúr,

zariadení a systémov, ktoré majú v dôsledku svojich malých rozmerov nové funkcie a vlastnosti. Mnoho doposiaľ známych nano-efektov sa odohráva v rozmerovej škále od 1 nm do 100 nm. Oblasť nanotechnológie je príslubom pre celé spektrum ľudských činností, počínajúc elektronikou a končiac napríklad využitím pri ochrane životného prostredia[6].

1.4.1 Obecné vlastnosti nanokryštalických materiálov

Obecne sa dá povedať, že o vlastnostiach materiálov rozhoduje nielen chemické, ale aj štruktúrne zloženie. V prípade, že je aspoň jeden rozmer štruktúry daného materiálu v rozmerovej škále $10^{-9} - 10^{-7}$ m, dochádza k významným zmenám vlastností tohto materiálu v porovnaní s hrubozrnným materiálom. Pretože je veľkosť kryštalického zrna redukovaná do nanometrickej škály, hodnota objemového podielu rozhraní môže byť až 50 %. Dominantní podiel hraníc zrn môže výrazne pozmeniť fyzikálne, mechanické a chemické vlastnosti nanoštrukturovaných materiálov v porovnaní s materiálom zloženým zo štruktúr väčších veľkostí. Chovanie nanokryštalických materiálov (pevnosť, húževnatosť, creep, superplastický tok atď.) je veľmi citlivé na spôsob prípravy, kvôli ich termodynamickej nestabilite. Ak má nanokryštalický materiál pripravený odlišnými metódami rovnaké chemické zloženie, rovnakú štruktúru a porovnateľnú veľkosť distribúcie zrna, aj napriek tomu môže vykazovať úplne odlišné mechanické vlastnosti[6].

1.4.2 Fyzikálno-chemické vlastnosti nanokryštalických materiálov

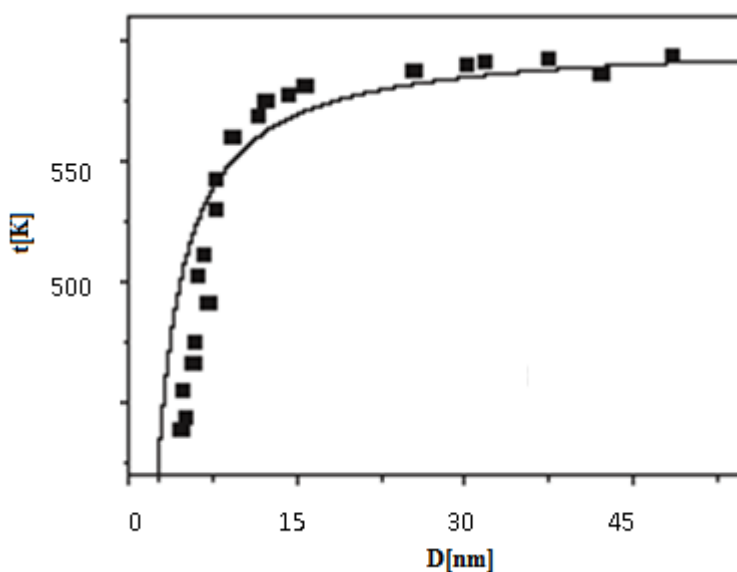
Nanokryštalické materiály vykazujú okrem odlišných mechanických vlastností aj zmeny charakteristických teplôt fázových transformácií vrátane teploty topenia. Príčinou poklesu teploty topenia v porovnaní s objemovým materiálom je vzrastajúci podiel atómov na povrchu objektu vzhľadom k celkovému počtu atómov s klesajúcim rozmerom objektu a tým vyššiu hodnotou príspevku povrchovej energie ku Gibbsovej energii nanočastice o danom objeme[6].

Okrem experimentálnych štúdií bola navrhnutá rada modelov, z ktorých sa dajú odvodiť vzájomné vzťahy medzi teplotou topenia a rozmiery sférických nanočastíc. Všetky modely vychádzajú z rovnakého princípu, podľa ktorého sú povrchové atómy v pevnej látke viazané menším počtom kratších a pevnejších väzieb, čo v prípade častíc s veľkým počtom atómov na povrchu spôsobuje zníženie hodnoty kohéznej energie častíc a zvýšenie priemernej amplitúdy tepelných vibrácií atómov a tým aj zvýšenie priemerného tlaku vo vnútri častice. Tieto zmeny spôsobujú zníženie teploty topenia nanočastíc[6].

Rovnica 1. ukazuje závislosť poklesu bodu topenia sférických nanočastíc na ich priemere v porovnaní s kompaktnými („bulk“) materiálmi,

$$\Delta T = T_m^{bulk} - T_m(r) = \frac{2T_m^{bulk}}{H_m^{bulk} \rho_s r} \left[\sigma_s - \sigma_L \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right], \quad (1)$$

kde r označuje priemer častíc, T_m^{bulk} a T_m teplotu topenia „bulk“ materiálu a nanočastíc, je zmena entalpie pri topení kompaktného materiálu, σ označuje vôľu povrchovej energie a ρ hustotu tuhej respektíve tekutej fáze. Závislosť teploty topenia na veľkosti častíc olova je demonštrovaná na obrázku[6].



Graf 3. Závislosť teploty topenia nanočastíc olova na ich priemere[6].

1.5 Výroba nanočastíc a nanoštruktúr

„Nanovýroba“ skúma a vyvíja metódy výroby častíc, štruktúr a systémov v nanorozmeroch. Spôsoby nanovýroby môžu byť v princípe rozdelené do dvoch skupín: na „top-down“ (od hora dole) a „bottom-up“ (z dola hore). Prvý postup výroby sa niekedy označuje ako fyzikálny, druhý ako chemický. Spoločnou snahou oboch postupov je kontrolované vytváranie nanočastíc a nanoštruktúry rovnakého tvaru a veľkosti[7].

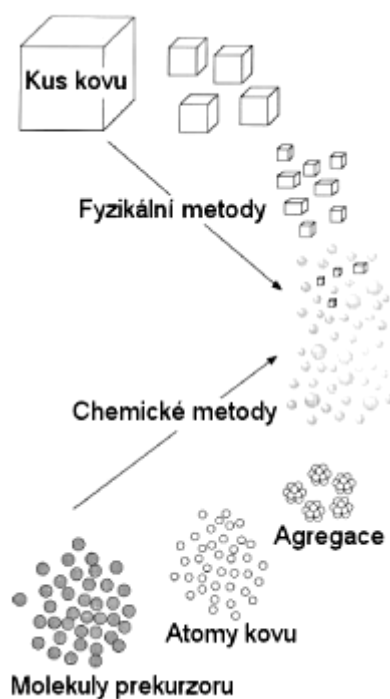
Top-down (z hora dolu)

V súčasnosti prevládajú výrobné postupy top-down, kedy do nanosveta prenikáme z makrosveta. Začíname sa štruktúrami vytvorenými človekom, sa ktorými sa dobre manipuluje (bulk materiál), a cielene sa snažíme zmenšovať ich veľkosť. V prvom kroku miniaturizácie sa vytvára produkt o niečo menší, než bol predchádzajúci, a to tak dlho, až vznikne štruktúra, ktorá je dostatočne malá na to, aby bola nositeľkou novej unikátnej vlastnosti alebo funkcie. Súčasný top-down technológie pracujú na dolnej

hranici v rozmeroch 10 – 100 nm[11]. Používajú litografiu, leptanie, mletie bulk materiálu a ďalšie procesy, ktoré sú postupným vývojom (založeným na rozsiahlom a nákladnom výskume) zdokonaľované a posúvajú sa detaily do menších a menších rozmerov[7].

Bottom-up (z dola hore)

Výrobné postupy bottom-up začínajú so stavbou funkčného nanoštruktúrneho celku pri najmenších časticiach hmoty, u jednotlivých atómov a molekúl. Z nich sa skladajú súčiastky ktoré tvoria ďalšie zložky komplikovanejších systémov. Metóda bottom-up sa prirodzene uplatňuje v prírode pri vytváraní biologických štruktúr. To ľudí inšpirovalo ku snahe vytvárať týmto spôsobom nanoštruktúry umelé. Ich veľkosť sa dnes pohybuje iba v rozmedzí asi 2 – 10 nm. Bottom-up metódy využívajú kontrolované chemické reakcie a sú lacnejšie než litografické metódy. Medzi tento typ reakcií sa dá zaradiť celá rada chemických syntéz (depozíčnej techniky, sol-gel metódy), ktoré sa využívajú k tvorbe nanočastíc, nanopovrchov alebo nanoštrukturovaných materiálov. Často sa tiež využíva prirodzenej schopnosti jednotlivých zložiek vzájomne sa rozpoznávať, štruktúrovať, samosestavovať a samoorganizovať. Bottom-up metódy sa stále ešte nachádzajú v štádiu vývoja, očakáva sa však, že v budúcnosti nájdu vo výrobe veľké uplatnenie. Už dnes sa používajú napr. pre výrobu uhlíkových nanotrubic a kvantových bodiek[7].



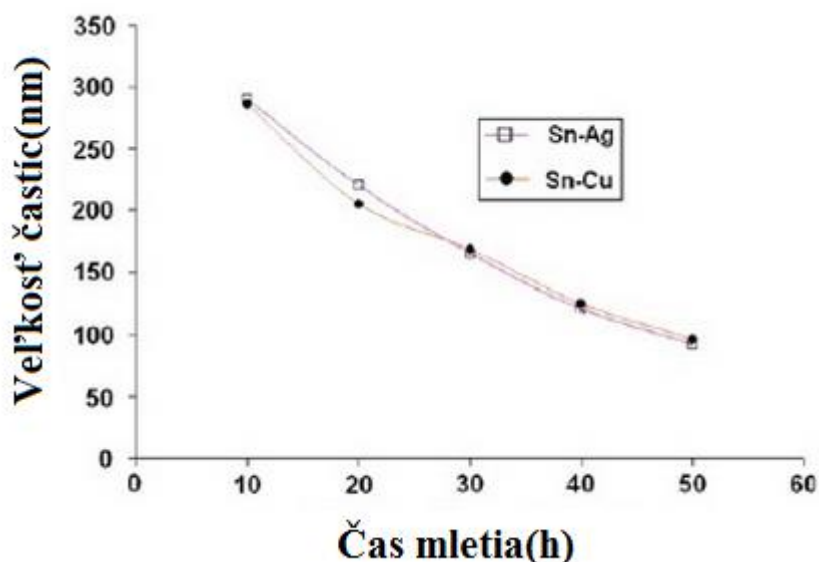
Obr.11. Schéma výroby nanočastíc metódou top-down a botom-up[7]

1.5.1 Výroba pást pre TLPS proces

Nízky podiel Sn v paste znižuje schopnosti zmáčanlivosti medzi jednotlivými časťami systému a pastou a vedie k redukcii pevnosti spoja. Preto je dôležité zvoliť správnu koncentráciu cínu v paste. Výrobný proces sa skladá z troch krokov: 1. Váženie Sn a Cu práškov pre dosiahnutie požadovaného hmotnostného pomeru. 2. Miešanie a váženie práškov až do dosiahnutia homogenity a úplnej distribúcie častíc. 3. Sintrovacia pasta je dokončená po zmiešaní suchej práškovej zmesi s organickým materiálovým spojivom. 4 Šablónová tlač pasty na substrát 5. Umiestnenie čipu a následný sintrovací proces. Množstvo a typ organického spojiva významne ovplyvňuje viskozitu sintrovacej pasty. Viskozita sintrovacej pasty musí byť optimalizovaná pre potreby šablónovej tlače[9][14][12].

1.5.2 Výroba nanopráškov pre nízкотеплотnú sintráciu

Mechanická technika tzn. mletie je pre masovú výrobu nanopráškov jednoduchšia a vhodnejšia ako chemické metódy. Nanoprášky binárnych zliatin boli pripravené s použitím vysoko energetického v guľového mlynu. Mletie sa vykonáva pri izbovej teplote a hmotnostný pomer gule k prášku je udržiavaný v pomere 20 : 1, v priebehu celého procesu. Rýchlosť otáčania bola upevnená na 150 otáčok za minútu pre suché i mokré podmienky mletia. Ako médium je pri mokrom mletí používaný toulén, aby sa zabránilo zoskupovaniu častíc za studena ako náhle dosiahnu rozmerov menších ako 200 nm. Prvých 20 hodín je mletie vykonávané v suchom stave a ďalších 30 hodín v kvapalnom prostredí. Po 50-tich hodinách je mlecí proces hotový, ďalej už nedochádza k žiadnemu ďalšiemu zníženiu veľkosti. Ako je vidno z grafu konečná veľkosť častíc je 92 a 96 nm Sn-3.5Ag a Sn-0.7Cu systémov[8].



Graf 4. Závislosť veľkosti častíc Sn-Cu a Sn-Ag v závislosti na dĺžke mletia[8].

2 PRÍKLADY APLIKÁCIÍ

2.1 Meranie a porovnanie technológie s pridanou a bez pridanej živice

Na pozorovanie spekaných štruktúr, konkrétne na povrch vzoriek alebo ich priečne prierezy, bola použitá rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM). Spekanie prebehlo za teploty 200 °C v trvaní 60 min. Vytvorené pasty boli vytlačené na podložné sklíčko (mikroskopové). Aby bolo možné pozorovať priečne prierezy, do spečenej vzorky boli vyhlbené ryhy argónovými iónmi za pomoci iónového frézovania (ion milling)[1].

Merný elektrický odpor bol vyčíslený, aby bolo možné vyhodnotiť elektrickú výkonnosť. Vytvorené pasty boli vytlačené na podložné sklíčko. Elektrický odpor spekaného povlaku bol meraný typickou štvor-snímačovou (four-probe) metódou za použitia digitálneho multimetra. Hrúbka bola meraná s mikrometrom. Merný elektrický odpor ρ bol vypočítaný použitím nasledovnej rovnice:

$$\rho = R \frac{wt}{l} \quad (2)$$

kde ρ je merný el. odpor, R je el. odpor, w je šírka, t je hrúbka a l je dĺžka[1].

Na vyšetrenie tepelnej výkonnosti bola vyhodnotená tepelná vodivosť pomocou laserovej zábleskovej metódy (laser flash method). Vytvorené pasty boli vytlačené na podložné sklíčko. Spekanie prebiehalo po dobu 60 minút za teploty 200 °C. Tepelná vodivosť spekanej vzorky bola meraná pomocou laserového zábleskového analyzátora (laser flash analyzer)[1].

Medza pevnosti doštičky v šmyku bola vyhodnotená s cieľom popísať adhézne (lepivé) správanie. Skúšobná vzorka (coupon) bola pripravená za použitia 2 x 2 mm veľkého kremíkového čipu (zadná strana: zlato) a podkladom (substrate) z Al_2O_3 plátovaného striebrom. Vytvorené pasty boli nanosené na podklad a kremíkový čip bol pripevnený. Spekanie prebehlo za teploty 200 °C po dobu 60 minút. Hrúbka väzobnej línie bola regulovaná, aby dosahovala približne 20 μm . Pevnosť doštičky v šmyku (pri 25 °C a 260 °C) bola meraná na zariadení na šmykové skúšky doštičiek čipov (die shear tester). Schematický náčrt šmykového testu doštičky je zobrazený na obr.21 .

Tepelný cyklický test (1000 cyklov pri hodnotách -55 °C po dobu 30 min a +150 °C po 30 min) bol vykonaný ako test spoľahlivosti. Skúšky na šmyk mikročipu a C-SAM pozorovanie (konfokálny rastrovací akustický mikroskop) boli vykonané s cieľom vyhodnotiť šmykovú pevnosť doštičky, resp. delamináciu[1].

2.1.1 Výsledky merania a vyhodnotenie

Technologický postup

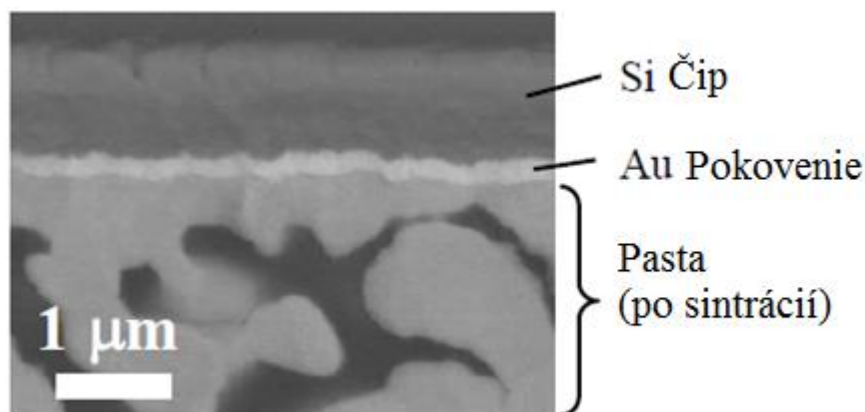
Prvým krokom je vytlačenie sintrovacej pasty na substrát o hrúbke $100 \cdot 10^{-6}$ m . Nasleduje umiestnenie čipu na vrch sintrovacej pasty a sintrácie celého systému.

Základné vlastnosti

Tabuľka 3. zobrazuje merný elektrický odpor, tepelnú vodivosť a pevnosť doštičky čipu v šmyku u nano-strieborných pást s a bez živicového spevňovacieho systému. Tieto vlastnosti boli takmer rovnaké. Pasty vykazujú vysokú elektrickú aj tepelnú výkonnosť. Takisto hodnoty medze pevnosti doštičky v šmyku boli veľmi vysoké[1].

	elektrický odpor ($\mu\Omega\text{cm}$)	tepelná vodivosť (W/mK)	šmykové napätie (MPa)	
			@25°C	@260°C
pasta A	3	182	33	27
pasta B	3	186	35	31

Tab.3. Základné vlastnosti pasty A a pasty B[1]



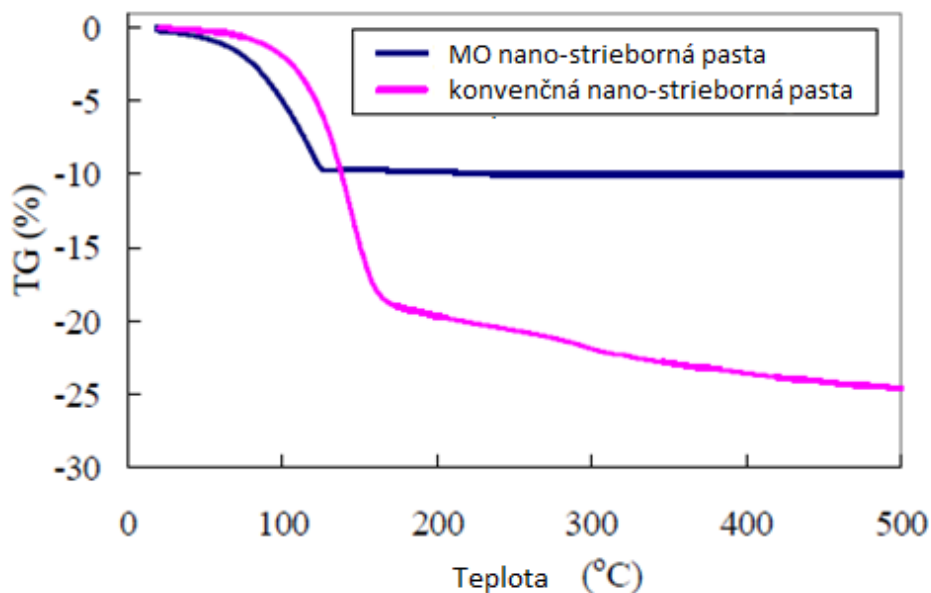
Obr.12. Snímka priečného prierezu rozhrania medzi skúšobnými vzorkami pre testy mikročipu v šmyku a spevňovacou živicou vytvorené pomocou SEM[1]

Konvenčné nano-strieborné pasty vyžadujú tlak počas vytvrdzovacieho procesu, aby bola dosiahnutá vysoká hodnota šmykovej pevnosti mikročipu. Naopak, nano-strieborné častice vytvorené pomocou MO technológie nevyžadujú zvýšený tlak. Obrázok zobrazuje snímky priečného rezu rozhrania medzi skúšobnými vzorkami pre testy mikročipu v šmyku a spevňovacou živicou vytvorené pomocou SEM[1].

Zo snímky je pozorovateľná silná adhézia (priľnavosť) k zlatému plátovaniu.

Navyše hodnoty medze pevnosti doštičky v šmyku pri 260 °C boli takmer rovnaké v porovnaní s hodnotami pri izbovej teplote. To naznačuje, že medzi spekaným striebrom a zlatým plátovaním bola vytvorená metalurgická väzba[1].

Graf 6. zobrazuje porovnanie termogravimetrického (TG) správania s MO nano-striebornou pastou a konvenčnou nano-striebornou pastou.

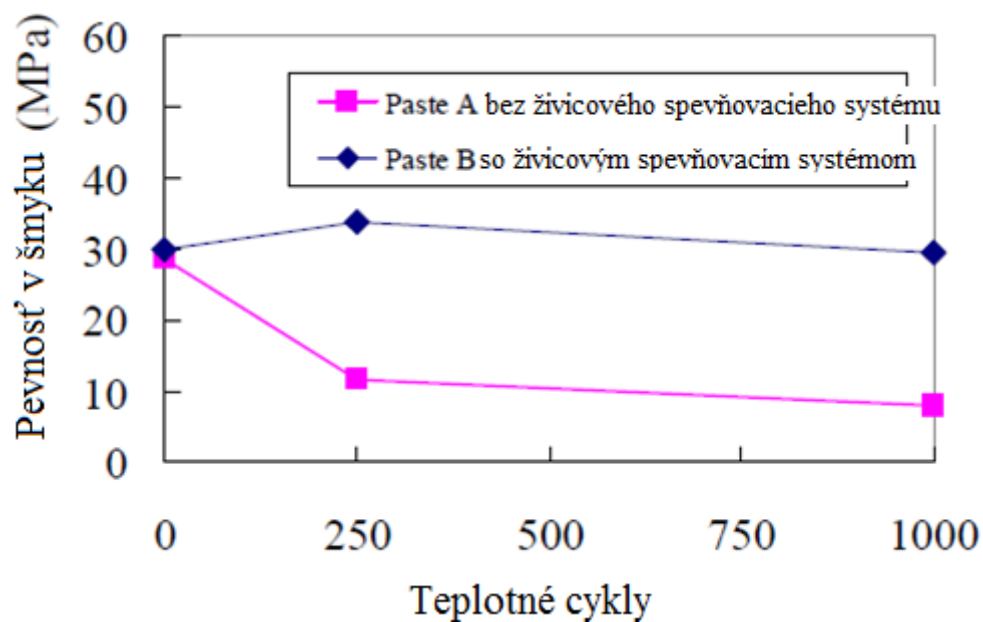


Graf 5. TG diagram konvenčnej a MO striebornej pasty[1]

Termogravimetria konvenčnej nano-striebornej pasty postupne klesala pri zmene teploty zo 180 °C na 500 °C. Na druhej strane, nano-strieborná pasta pripravená pomocou MO technológie vykazuje nevýznamnú redukciu pri nízkych teplotách a ďalej sa nemení v rozsahu teplôt 130 °C až 500 °C. To naznačuje, že krycí materiál MO nano-strieborných častíc bol jednoducho rozložený a pasta mohla byť spečená za nízkej teploty[1].

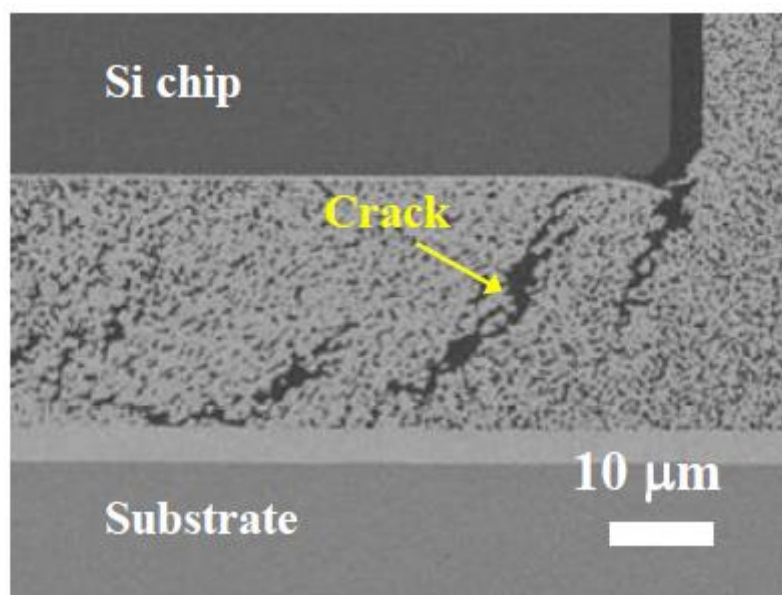
Spôľahlivosť

Tepelný cyklický test bol vykonaný s cieľom preskúmať spoľahlivosť. Graf 6. zobrazuje výsledky skúšok spoľahlivosti pasty A a B.



Graf 6. Výsledky tepelného cyklického testu (šmyková pevnosť doštičky)[1]

Medza pevnosti mikročipu v šmyku nano-strieborných pást bez spevňujúcej živice postupne klesala. Na obr. 14. je zobrazená štruktúra pričného prierezu pasty A po 250 cykloch. V spekanéj striebornej paste boli pozorované trhliny[1].

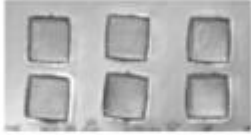
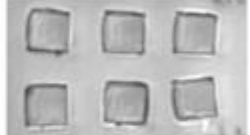

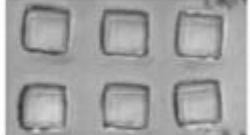




Obr.14. Štruktúra pričného prierezu pasty A po tepelnom cyklickom teste (crack = trhlina, substrate = substrát) [1]

Na druhej strane, medza pevnosti doštičky v šmyku u nano-strieborných pást so spevňujúcou živicom bola stabilná až do 1000 cyklov.

Aby bola vyhodnotená delaminácia, boli ďalej vykonané pozorovania pomocou

C-SAM (konfokálny rastrovací akustický mikroskop). Obrázky vzoriek sú zobrazené na obr.15. Delaminácia bola pozorovaná z pasty A po tepelnej cyklickej skúške. V druhom prípade nebola žiadna delaminácia potvrdená. Výsledky naznačovali, že spevňujúca živica zabránila vzniku trhlín. Spoľahlivosť nano-strieborných pást tak bola zvýšená pomocou technológie spevňujúcej živice[1].

C-SAM snímky	Pasta A (bez spevňovacej živice)	Pasta B (so spevňovacou živicom)
počiatočný stav		
250 cyklov		
1000 cyklov		

Obr.15. Výsledky tepelnej cyklickej skúšky (obrázky z C-SAM- akustická mikroskopia). Čierna oblasť znamená delamináciu. Žiadna delaminácia nebola potvrdená vo vzorkách pasty B po 1000 cykloch[1]

2.2 Výsledky merania a vyhodnotenie pást využívajúcich TLSP technológiu

Boli vykonaná analýza prierečného rezu na zistenie zmáčanlivosti a vzniku dutín v sintrovacej paste. Taktiež bola vykonaná šmyková skúška pod zvýšenými teplotnými podmienkami na zistenie charakteristiky šmykovej pevnosti spojenia a test spoľahlivosti pri AgIn spoji.

Ni-Sn Ni,Cu-Sn pasty ukázali v testoch, len veľmi malú možnosť vytvorenia dutín vo vnútri štruktúry. Možnosť vzniku dutín pri spájaní môže byť minimalizovaná aplikáciou externého tlaku (menej ako 0,5 MPa) počas počiatočnej fázy sintrovacieho procesu[3][9].

Výborné zmáčacie vlastnosti pri Ni, Cu a Ag metalizácií. Ni-Sn spoje sa úplne zmenené na Ni alebo zlúčeninu Ni₃Sn₄. Pasty majú veľmi dobrú zmáčanlivosť pri Ag, Cu a Ni pokovení[3].

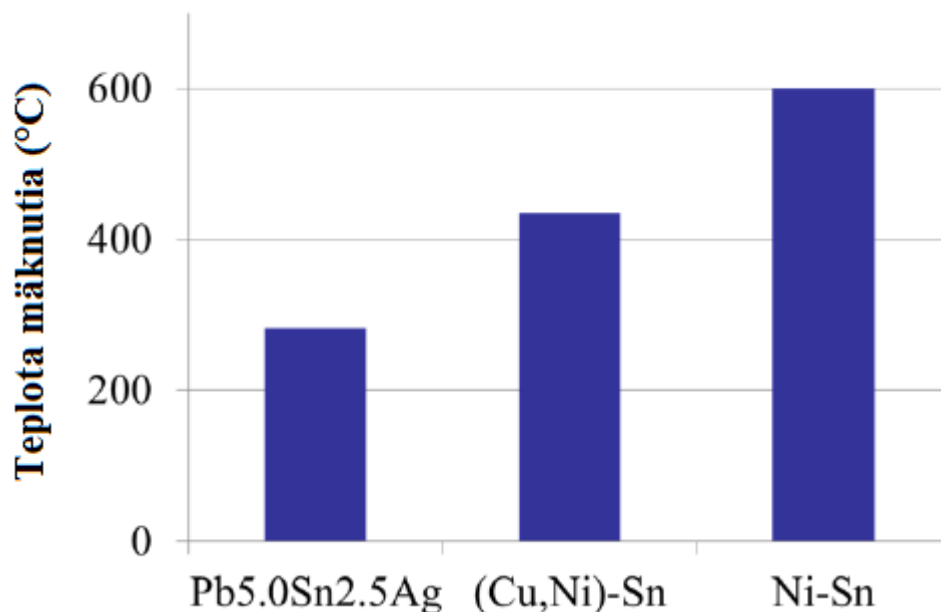
Šmykový test ukazuje, že najhoršie výsledky má zlúčenina Cu₆₀Sn pri teplote nad 600 °C a najlepšie pri izbovej teplote. Zlúčeniny Cu₅₀Sn môže byť použitá do teploty

400 °C a Cu40Sn do teploty 600 °C. Tlak okolo 3 MPa vydržala pasta Cu60Sn pri teplote 400 °C a pasta Cu50Sn do teploty 600 °C. Zlyhanie nastalo na prechode kovového a IMC materiálu. Bola zistená väčšia pevnosť ako pri bulk materiále[3].

Teplota	25 °C	400 °C	600 °C
Cu60Sn	13.11	11.21	3.38
Cu50Sn	9.18	11.30	3.61
Cu40Sn	8.03	14.61	10.49

Tab.4. Tabuľka ukazuje pevnosť rôznych zličenín Cu a Sn v závislosti na teplote[3]

Ďalším z testov bolo porovnanie zmäkčenia zličenín v závislosti na teplote. Kritérium pre zmäkčenie zličenín: šmykové napätie pod 10 MPa. Ako je vidno z grafu, vysoko olovnatá zličenina olova Pb5.0Sn2.5Ag začína mäknúť pri teplote 282 °C, Cu,Ni-Sn pri 435 °C a pri Ni-Sn nie je pozorované mäknutie do teploty 600 °C[3].



Graf.7. Výsledky testu zmäknutia[1]

Test spoľahlivosti intermetalického spoja AgIn vykonaný za pomoci pasívneho teplotného cyklu. Bolo vykonaných 2200 teplotných cyklov od -55 °C do 150 °C a od -55 °C do 185 °C. Vzorky boli vyšetrené po každých 50 cykloch röntgenovým testom. Ani na jednej vzorke nebolo po skončení merania pozorovateľne opotrebovanie alebo degradácia spojovacieho materiálu[3].

3 METODIKA SKÚŠOK

3.1 Analytické nástroje nanotechnológií

Možnosť charakterizovať nanomateriály z hľadiska ich štruktúry parametrov a schopnosť merať ich vlastnosti je neodmysliteľnou súčasťou ich výskumu, vývoja a výroby.

3.1.1 Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Rastrovací elektrónový mikroskop (SEM) využíva pohyblivého zväzku elektrónov, ktorý bod po bode rastruje povrch skúmaného preparátu. Sekundárne elektróny sú priťahované vhodným potenciálom na detektory, ktoré vytvárajú signály, z nich je zostavený obraz. SEM poskytuje snímky zachycujúce povrchovú štruktúru preparátu s pomerne vysokou hĺbkou ostrosti.

Pozorovanie nanoobjektov pomocou SEM skrýva niekoľko prekážok, ktoré sa nedajú neopomenúť. Pre optimálne dosiahnutie deklarovanej úrovne rozlišovacej schopnosti mikroskopu je za potreby precízneho vycentrovania mikroskopu, optimálneho nastavenia jeho parametrov, kvalifikovanej obsluhou a vzorku s dobrou elektrickou vodivosťou, ktorá je malá a má optimálnu kryštalickú štruktúru. Sekundárne elektróny by mali byť v ideálnom prípade generované z čo najtenšej povrchovej vrstvy a teda pri použití nízkeho urýchľovacieho napätia, čo by ale negatívne ovplyvňovalo dostatočný výťažok sekundárnych elektrónov a kvalitné rozlíšenie, ktoré rastie práve s veľkosťou urýchľovacieho napätia. Možnosť eliminovania týchto negatívnych javov za cenu zvýšenia cenových nákladov ponúka náhradu konvenčnej W katódy nekonvenčným zdrojom elektrónov FEG (Field Emission Gun)[6].

3.1.2 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

Subnanometrické rozlíšenie TEM je ideálnym nástrojom pre analýzu nanometrických častíc. Konvenčný elektrónový mikroskop využíva k zobrazeniu difrakčného kontrastu, ktorý vzniká na defektoch kryštalografickej mriežky. Tento fakt môže sťažovať analýzu častíc, pretože nanokryštalické zrná neobsahujú vo svojom vnútornom objeme defekty. TEM analýzou sa dajú zistiť informácie o veľkosti distribúcie nanočastíc, ich chemickom zložení (EDX) a elektrónovou difrakciou aj kryštalografický typ ich mriežky. Hlavne potom elektrónová mikroskopia s vysokým rozlíšením (HRTEM) umožňuje prostredníctvom fázového kontrastu poskytovať údaje o vnútornej štruktúre nanoobjektov[6].

3.1.3 Termická analýza

Termická analýza je pojem, označujúci skúmanie zmien fyzikálno-chemických vlastností vzorku materiálu, ktoré sú závislé na spôsobenej teplotnej zmene. Termická analýza je teda proces skúmania vlastností materiálu (materiálového vzorku) a to

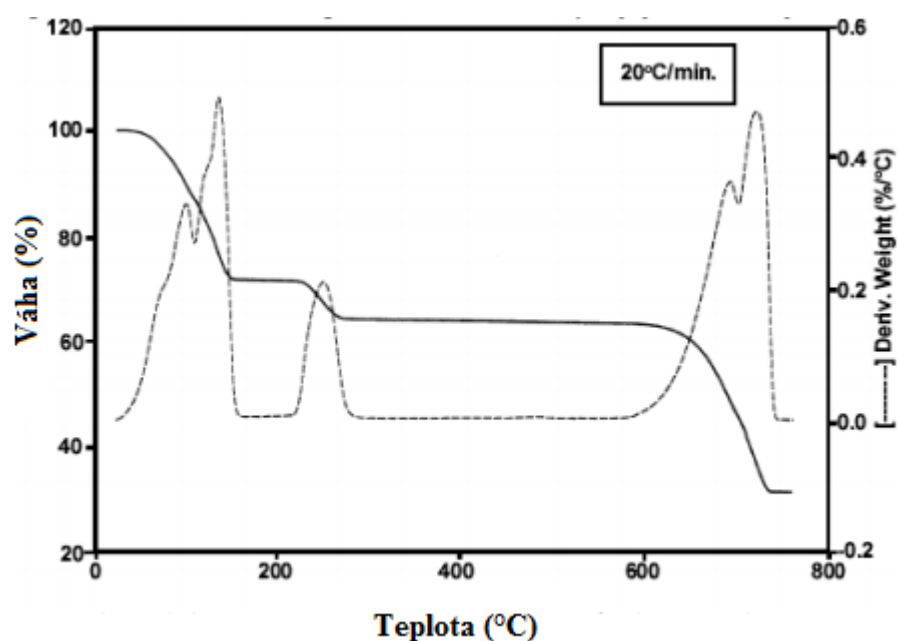
v závislosti na jeho materiálovej zmene. Stanovenie termodynamických vlastností pomocnej termickej analýzy je potrebné pre pochopenie chovania materiálu pri rôznych rýchlostiach ohrevu a ochladzovania pod inertnou, redukčnou alebo oxidačnou atmosférou a pri rozdielnych hodnotách tlaku plynu. Termická analýza zahrnuje široký rozsah termoanalytických metód medzi ktoré patria napr. termogravimetria (TG), diferenčná termická analýza (DTA), diferenční skenovací kalorimetria (DSC), termomagnetometria, termooptická analýza a iné[6].

Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA), skrátene (TG), je metóda pri ktorej je hmotnosť vzorku meraná ako funkcia teploty (alebo času), zatiaľ čo je vzorka podrobená zvolenému teplotnému programu vo zvolenej atmosfére. Typicky je vzorka ohrievaná lineárnym nárastom teploty (dynamické meranie), držaným na konštantnej teplote (izotermické meranie) alebo je vystavený nelineárnym teplotným rastom[10].

Výber vhodného teplotného programu je závislý hlavne na type informácií, ktoré pomocou merania chceme zistiť. Typicky sú teplotné rozsahy pre termogravimetriu obmedzené teplotou 1200 °C avšak dnes už existujú komerčné prístroje, ktoré sú schopné analýzy až do teploty 2500 °C. Atmosféra v ktorej meranie prebieha môže byť inertná (dusík, argón, hélium), oxidačná (vzduch kyslík) alebo redukčná (plyn s 10 % vodíku a zvyšok dusík). Taktiež je možné meniť obsah vlhkosti od veľmi suchej až po nasýtenú. Tieto parametre sa dajú meniť počas merania. Meranie hmotnostných zmien je zabezpečené mikrováhami[10].

Výsledkom termogravimetrickej analýzy je termogravimetrická krivka. (TG krivka). Tá znázorňuje závislosť percentuálneho množstva pôvodnej hmotnosti vzorku na čase a teplote. Vzorka stráca hmotu v dôsledku jeho termického rozkladu, alebo vďaka reakcii s atmosférou a rôzne efekty môžu spôsobiť nielen stratu ale aj nárast jeho hmotnosti[10].



Obr.16. Příklad grafu TGA[10]

DSC

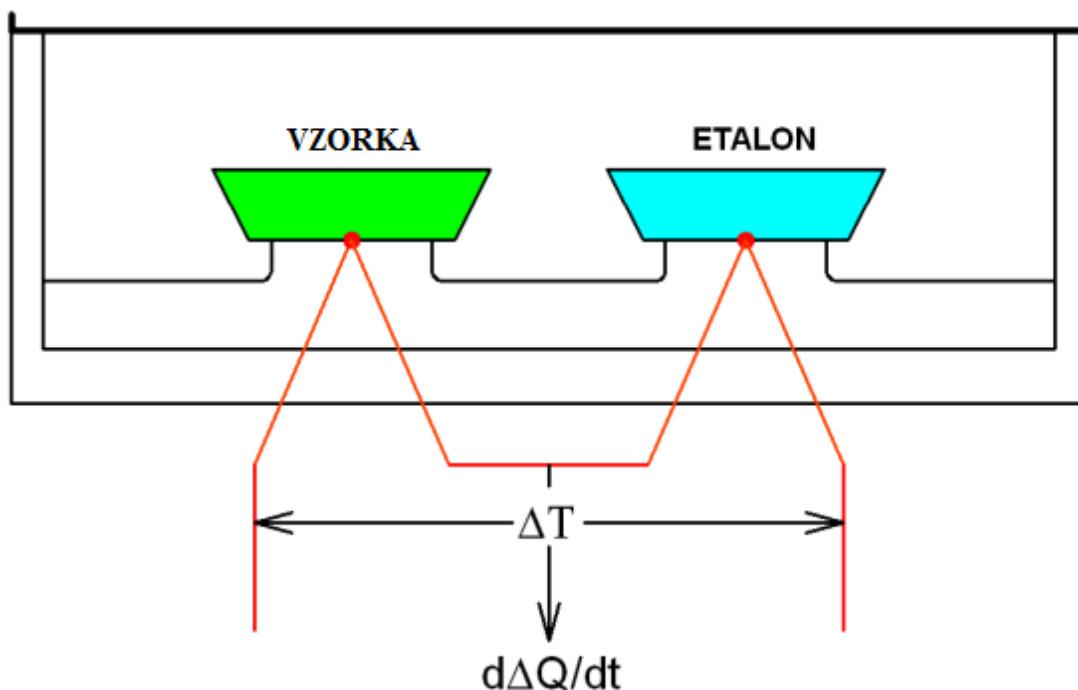
Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC) je termoanalytická metóda, ktorá študuje množstvo energie potrebné pre udržanie rovnakej teploty študovaného vzorku a inertného štandardu v rámci rovnakého teplotného programu v závislosti na teplote. Zjednodušene sa dá povedať, že DSC technikou je meraný rozdiel príkonu potrebných na ohrev vzorku a referenčnej látky v závislosti na teplote [6].

Pri zmene jednej kryštálovej modifikácie v druhú dochádza k pohlcovaniu alebo odoberaniu tepla a tým k samovoľnému ohrevu alebo ochladzovaniu vzorku. Pokiaľ chceme udržať rovnakú teplotu vzorku a referenčnej látky, musíme znížiť (zvýšiť) ohrievací príkon skúmanej látky, čím nám vznikne charakteristický záznam na DSC krivke[6].

V diferencnej skenovacej kalorimetrii sa používajú dva typy kalorimetrov a to DSC s tepelným tokom a DSC s kompenzáciou výkonu.

DSC s tepelným tokom

V prípade DSC s tepelným tokom nemeríme priami rozdiel príkonu, ale táto veličina je odvodená z teplotného rozdielu skúmanej a referenčnej látky, ktoré sú umiestnené v spoločnej peci (obr.17). Teplotný rozdiel je úmerný zmene tepelného toku (príkon za jednotku času) [6].



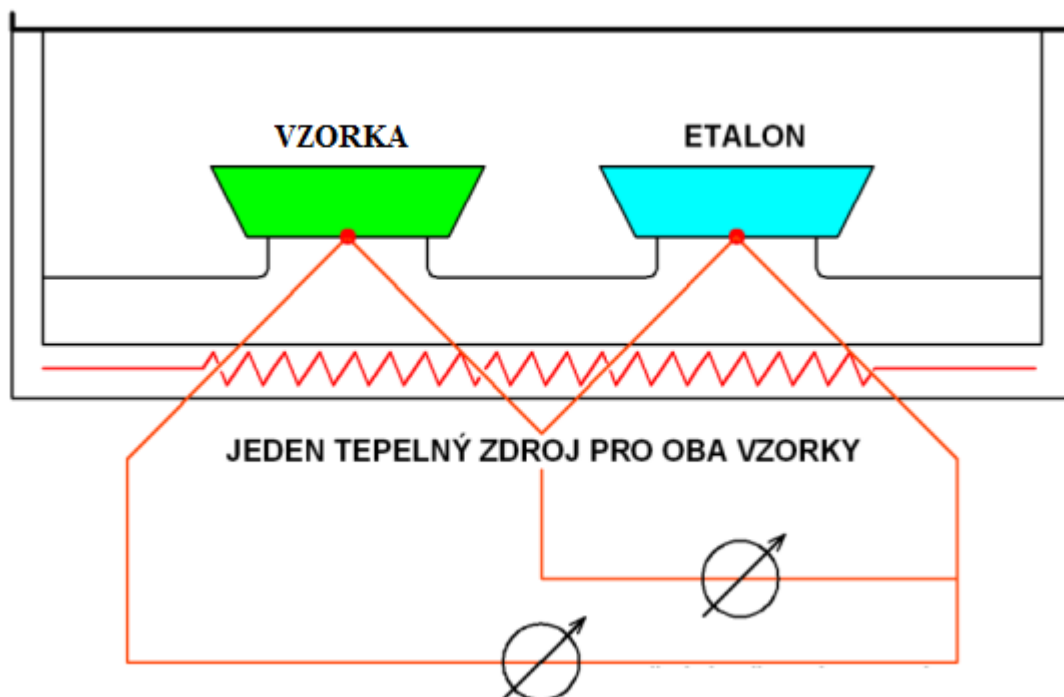
Obr.17. Schéma zapojenia DSC s tepelným tokom[6]

Diferenčná termická analýza

Diferenčná termická analýza (DTA) je dynamickou, tepelne analytickou metódou, ktorá študuje rozdiely teploty vzorku a štandardu vystavenými rovnakému teplotnému programu. Ako štandard sa používa taká látka, ktorá nepodlieha v danom teplotnom intervale fázovým premenám a má podobnú tepelnú kapacitu a tepelnú vodivosť ako

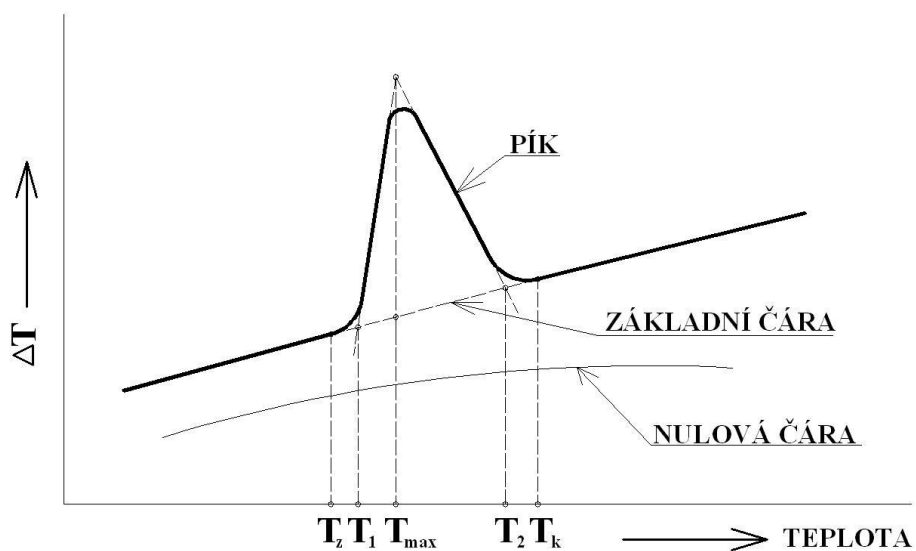
látka študovaná (napr. korund) [6].

Chemické a fyzikálne zmeny skúmanej látky, ktoré prebiehajú za určitých teplôt, vedú k uvoľňovaniu alebo spotrebovaniu tepla voči štandardu. Toto sa dá pozorovať v grafickom zázname DSC, ktorý je charakterizovaný krivkou s ostrými maximami alebo minimami. Schematický náčrt DTA aparátúry je na obr.18.



Obr.18. Schéma zapojenia termočlánku pri DTA[6]

Získané termické krivky sa registrujú a prezentujú zjednoteným spôsobom. Príklad DTA krivky s exotermickým dejom je ukázaný na obr.19.



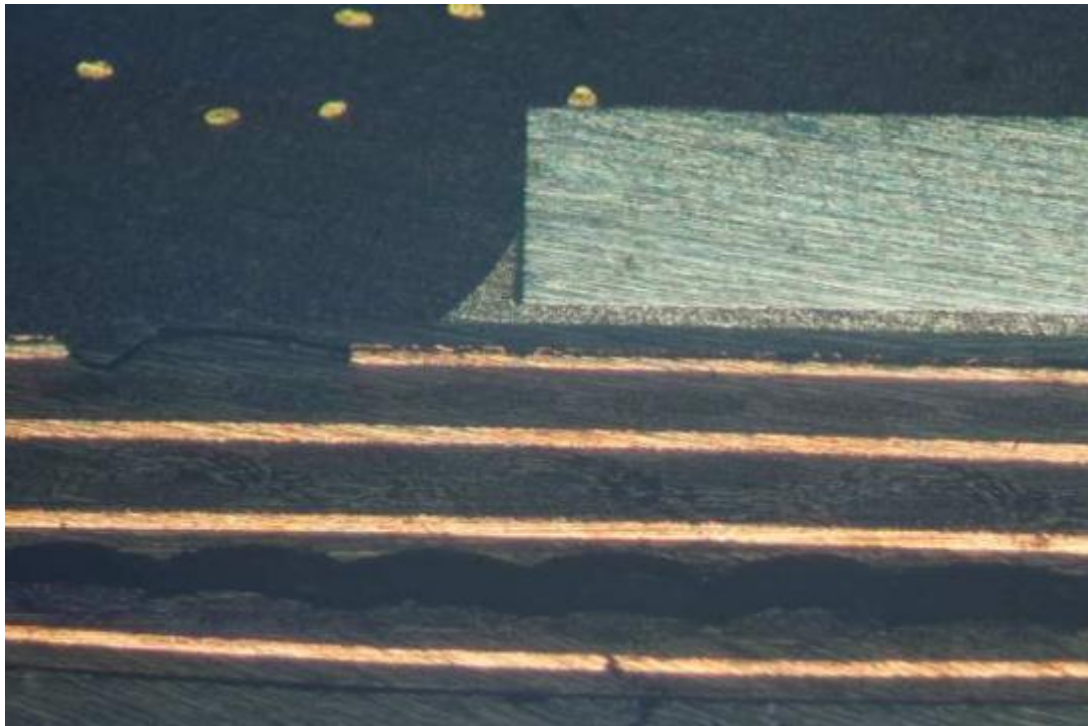
Obr.19. Príklad DTA krivky[6]

3.1.4 Mikrovýbrus

Mikrovýbrus je analýza, ktorá umožňuje pozorovanie makro – mikroštruktúry, ako aj mikročistoty materiálu. Používa sa hlavne pri hodnotení kvality dosiek plošných spojov, kovových materiálov, zvarov, odliatkov, defektov a pod.

Mikrovýbrus nám napomáha vysvetliť správanie sa materiálu pred určitým ovplyvnením a po ňom (kalenie, žíhanie, atď.). Získané výsledky sa môžu následne porovnať a navrhnúť riešenia pre optimalizáciu[11].

Hlavným cieľom mikrovýbrusu je pozorovanie hodnoteného vzorku pomocou mikroskopu. Metóda metalografických výbrusov, sa dá označiť ako deštruktívna metóda. Postup pri vytváraní metalografického výbrusu má svoje pravidlá, ktoré by mali zaistiť, aby počas prípravy neprišlo k poškodeniu štruktúry vzorky[11].



Obr.20. Pozorovanie viacvrstvovej štruktúry BGA súčiastky. Medzi spodnými dvomi vodivými vrstvami je pozorovateľný rozsiahly crack (prasklina)[11]

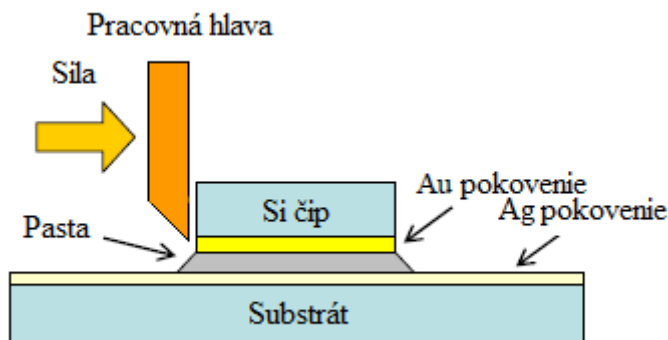
Požadovaná časť obvodu sa oddelí a to buď pákovými nožnicami alebo s pomocou listovej píly. Následne sa skúmaná štruktúra zaleje do dentakrylu, čo je metylmetakrylátová lejúca sa živica, ktorá sa skladá z práškovej a tekutej formy. Po zmiešaní týchto dvoch zložiek na požadovanú konzistenciu a zaliatí formy so sledovanou vzorkou, dochádza k vytvrdeniu približne po 4 až 5 hodinách pri izbovej teplote[11].

Samotný mikrovýbrus sa vykonáva mechanickým brúsením za mokra na kotúčových brúskach, kde je plocha vzorku opracovávaná brusným papierom o rôznych zrnitostiach za stáleho prítoku vody. Pre samotné pozorovanie na mikroskope je nutné vzorku doleštiť a zbaviť tak jej povrch zostávajúcich nerovností po brúsení. Pre zvýraznenie sledovaných štruktúr pájaného spoja sa používajú leptadlá. Samotné

pozorovanie metalografických výbrusov sa uskutočňuje na špeciálnych metalografických a fluorescenčných, svetelných mikroskopoch v odrazenom svetle [11].

3.1.5 Test šmykového napätia (Die-shear strenght test)

Účelom tejto skúšky je stanoviť integritu materiálov a postupov používaných na pripojenie polovodičových čipov, packagov alebo pre povrchovú montáž prvkov na substráty. Toto meranie je založené na pôsobení statického tlaku matrice na čip (spoj) pripevnený na substráte. Meranie je ukončené dosiahnutím požadovaného šmykového napätia alebo porušením vzorky a zistením maximálnej sily F_{\max} prerušením[1].



Obr.21. Schematická ilustrácia testu šmykového napätia[1]

3.2 Zosilnenie vodivej vrstvy galvanickým pokovením

Galvanické pokovenie, obecné nazývané elektrochemické, je elektrolytický proces tvoriaci hustý, jednotný a príľnavý povlak obvykle z kovu alebo zliatin na povrchu vodivého materiálu, vychádzajúceho z definície prietoku elektrického prúdu.

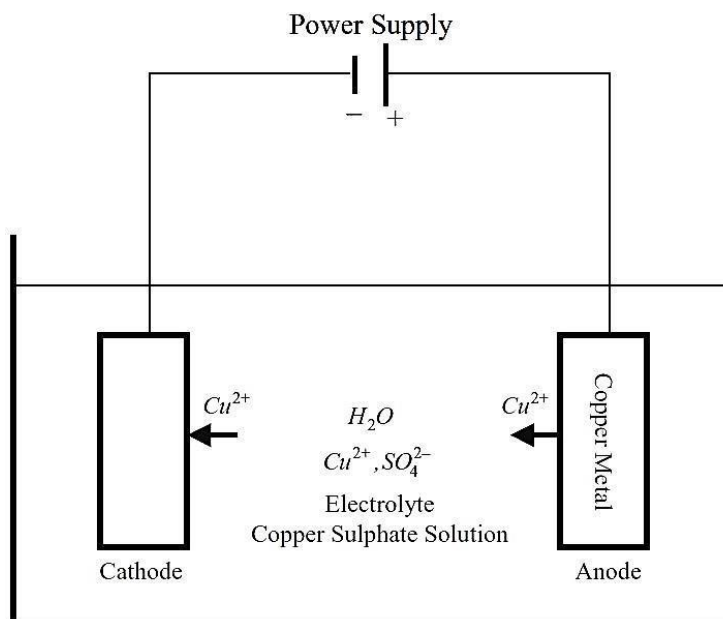
Vytvorený povlak plní funkciu dekoratívnu, pre ochranné účely, alebo za účelom zvýšenia špecifických vlastností povrchu. Substrátom môže byť vodič, ako je kov, alebo nevodič, ako je plast s vodivým povrchom. Galvanicky upravené výrobky sú široko používané v mnohých priemyslových odvetviach, ako je automobilový priemysel, priemysel strojársky, elektrotechnický a ďalšie. Hlavným prvkom galvanického pokovovania je elektrolytický článok (galvanická jednotka). V elektrolytickom článku obsahujúcom anódu a katódu, prechádza prúd elektrolytom (kúpeľom)[15].

3.2.1 Princíp galvanického pokovovania

Pokovovaná vzorka tvorí katódu (záporný pól) a anódou môže byť jeden z týchto dvoch typov: obetovaná (rozpustená) anóda alebo trvalá (inertná). Rozpustné anódy sú vyrobené z kovu, ktorý má byť vylúčený na pokovovaný materiál. Tento typ anódy budeme pri našom laborovaní používať. Trvalé anódy, väčšinou platina alebo uhlík, zakončujú elektrický obvod, ale nemôžu slúžiť ako zdroj čerstvého kovu nahradzujúci množstvo vylúčeného kovu usadeného na katóde[15].

Elektrolyt zastupuje v kúpeli funkciu vodiča, kde sa vedenie elektrického prúdu realizuje prostredníctvom iontov a dokončuje elektrický obvod medzi dvoma elektródami. Pôsobením elektrického prúdu, sa potom pozitívne ióny v elektrolyte pohybujú smerom ku katóde a záporne nabité ióny smerom k anóde. Táto migrácia iontov v elektrolyte predstavuje elektrický prúd v tejto časti. Migrácia elektrónov na anóde po vodiči a generátor prúdu, predstavuje prúd vonkajším obvodom. Kovové ióny soli nesú kladný náboj a sú teda priťahované ku katóde, a keď sa dostanú na záporný potenciál pokovovaného vzorku, usadia sa na ňom[15].

Obrázok 22. znázorňuje schému typického pokovovacieho zariadenia pre pokovanie meďou z roztoku síranu meďnatého (kovové soli CuSO_4). Katóda, na ktorej je pokovovaná vzorka, je nabitá negatívne. Niektoré elektróny z katódy sú premenené na kladne nabité ióny meďi (Cu^{2+}) a stávajú sa voľnými atómami meďi. Tieto atómy meďi zaujmú miesto na povrchu katódy a pokovia ju. Súčasne je rovnaký počet sulfátových iontov (SO_4^{2-}) vylúčených na medenú anódu. Tým sa vytvorí nové množstvo síranu meďnatého, ktoré sa rozpluští v kúpeli a obnovuje sa pôvodné zloženie. Tento postup je typický pre bežné galvanické pokovovanie s obetovanou anódou, kde sa rovnakou mierou rozpúšťajú usadeniny na katóde resp. anóde. Týmto efektom je kúpeľ samovoľne obnovovaný a drží si tak mieru svojej koncentrácie na takmer pôvodných hodnotách[15].



Obr.22. Schéma typického pokovovacieho zariadenia pre pokovanie meďou[15]

Anodická a katodická reakcia

Galvanická či elektrochemická depozícia (kovov alebo zliatin) zahŕňa redukcii kovových iontov z elektrolytu. Na katóde sú elektróny transformované na kationy, ktoré migrujú na anódu. Nejednoduchšia forma odpovedajúca katódovej reakcii vo vodnom roztoku je reprezentovaná nasledujúcou rovnicou:



Na anóde sú elektróny transformované na anióny, ktoré migrujú k anóde. Materiál anódy je rozpustená anóda alebo trvalá anóda. Pre anódu platí anódová reakcia:



V tomto prípade sa elektróda rozpúšťa a nepretržite dodáva kovové ióny[15].

Faradayov zákon elektrolýzy

Faradayov zákon elektrolýzy definuje, že množstvo vylúčeného materiálu na elektróde je úmerné množstvu spotrebovanej elektrickej energie. Jednotka množstva elektrickej energie odpovedá, podľa sústavy SI, elektrickému náboju (C), kde sa 1 Coulomb rovná 1 Ampéru pretekajúcemu za 1 sekundu (1 C = 1 A.s). Elektrochemický ekvivalent prvku je jeho atómová hmotnosť podelená zmenou valencie zúčastňujúcej sa na reakcii. V závislosti na konkrétnej reakcii môže mať jeden prvok rôzne ekvivalentní hmotnosti, i keď má iba jednu atómovú hmotnosť[15].

Preto je treba redukovať jeden mol daného kovu z iontu kovu s valenčným nábojom n^{+} , n molov elektrónov. To znamená, že katódový náboj pri depozícii Q (C) je súčinom počtu gramov molov nanoseného kovu m , počtu elektrónov podieľajúcich sa na redukcii n , Avogadrovej konštanty N_A (počet atómov v 1 moli) a náboja elektrónov Q_E (C). V nasledujúcej rovnici vyjadruje náboj potrebný k redukcii m molov kovu:

$$Q = m \cdot n \cdot N_A \cdot Q_E \quad (5)$$

Produkt posledných dvoch výrazov rovnice je Faradayova konštanta F . Počet molov redukovaného náboje kovu (Q) sa dá získať:

$$m = \frac{Q}{n \cdot F} \quad (6)$$

Faradayova konštanta predstavuje množstvo elektrického náboja nesúce 1 mol, alebo Avogadrovo číslo pre elektróny. Faradayova konštanta môže byť reprezentovaná delením Avogadrova čísla, počtom elektrónov na 1 mol, alebo počtom elektrónov na Coulomb. Prvý z nich sa približne rovná $6,02 \cdot 10^{23}$ a druhý je približne $6,24 \cdot 10^{18}$. Z toho dôvodu:

$$F = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{6,24 \cdot 10^{18}} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C / mol} \quad (7)$$

Na druhej strane, sa dá celkový náboj depozície získať ako produkt prúdu I (A) a doby depozície t [s], v prípade že je pri depozícii konštantný. Pokiaľ sa prúd počas depozície mení:

$$Q = \int I dt \quad (8)$$

Hmotnosť nanosené vrstvy W [g] môže byť vypočítaná vynásobením počtu redukovaných molov kovu a atómovej hmotnosti M_w , uloženého kovu:

$$W = \frac{M_w}{n} \int I dt \quad (9)$$

V ideálnom prípade môže byť vypočítaná hrúbka nanosenej vrstvy δ [cm]:

$$\delta = \frac{W}{\rho A} = \frac{M_w}{nF \rho A} \cdot \int I dt \quad (10)$$

kde ρ je hustota kovu [g/cm^3] a A je plocha nanosenej vrstvy [cm^2][15].

Technologický postup galvanického pokovenia meďou

Pokovovanie bude prebiehať na vzorkách s prepojovacou štruktúrou tvorenú grafitovou vodivou pastou. Tento postup bude aplikovaný kvôli nanoseniu medenej vrstvy, ktorá je vodivejšia ako grafit. Pred zahájením galvanického pokovenia medi bude zmeraná vodivosť každého vzorku[15].

Pred zahájením pokovovania je treba nasledujúce:

1. Zdroj jednosmerného napájania s prírodnými vodičmi.



2. Pokovovaciu linku s roztokom zloženého zo síranu meďnatého, kyseliny sírovej a leskutvorných prísad ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{leskutvorné prísady}$).



3. Stojan s držiakom pre upevnenie substrátu.

Keď je všetko pripravené začneme pokovovať

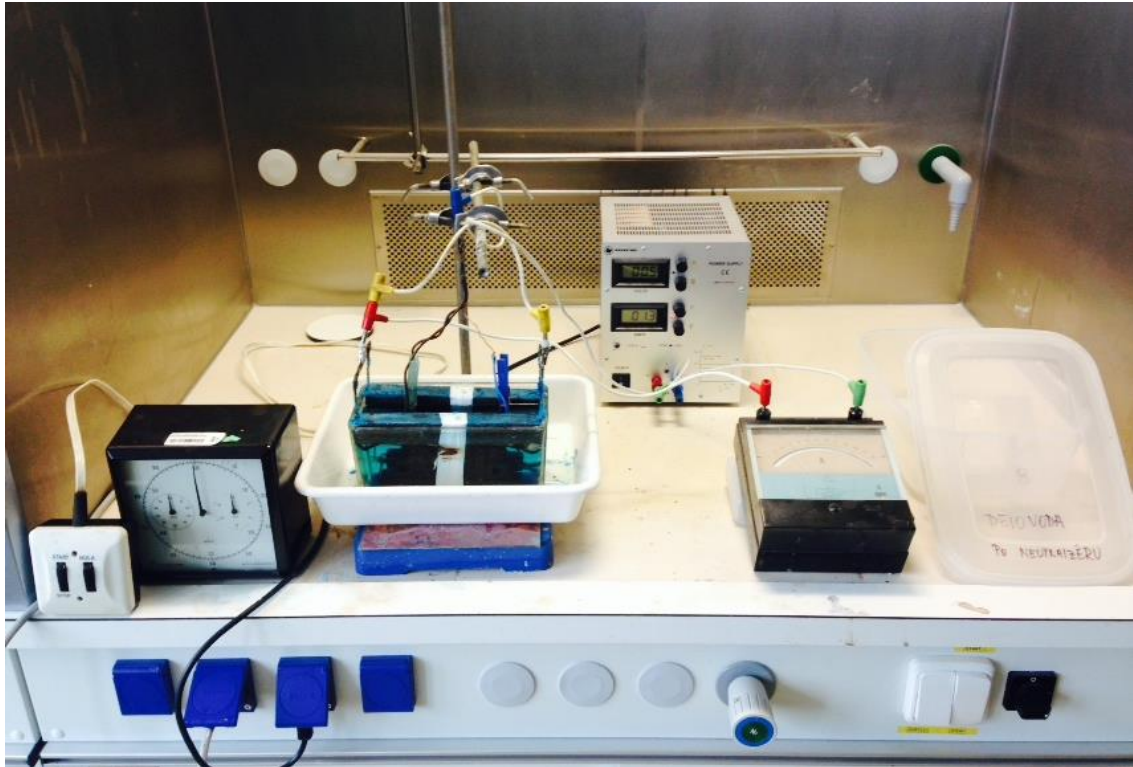
4. Pokovovanú vzorku pripojíme ako katódu - a anóda + je tvorená medenými elektródami, ktoré sa postupne rozpúšťajú do kúpeľa a nahradzujú ionty vylučujúce sa z kúpeľa na katódu.

5. Nastavíme vypočítanou hodnotu prúdu na zdroji.

6. Ponoríme vzorku do kúpeľa.

7. Za stáleho miešania kúpeľa pokovujeme dobu v závislosti na požadovanej hrúbke vrstvy, vytiahneme vzorku a urobíme optickú kontrolu, či pokovovanie prebieha správne => prípadne test vodivosti.

8. Pokiaľ pokovenie funguje, postup opakujeme až do ustálenia vodivosti na určitej hodnote alebo do nanosenia požadovanej hrúbky vrstvy[15].



Obr.23. Ukážka možného usporiadania pracoviska pre galvanické pokovovanie

4 PERSPEKTÍVA

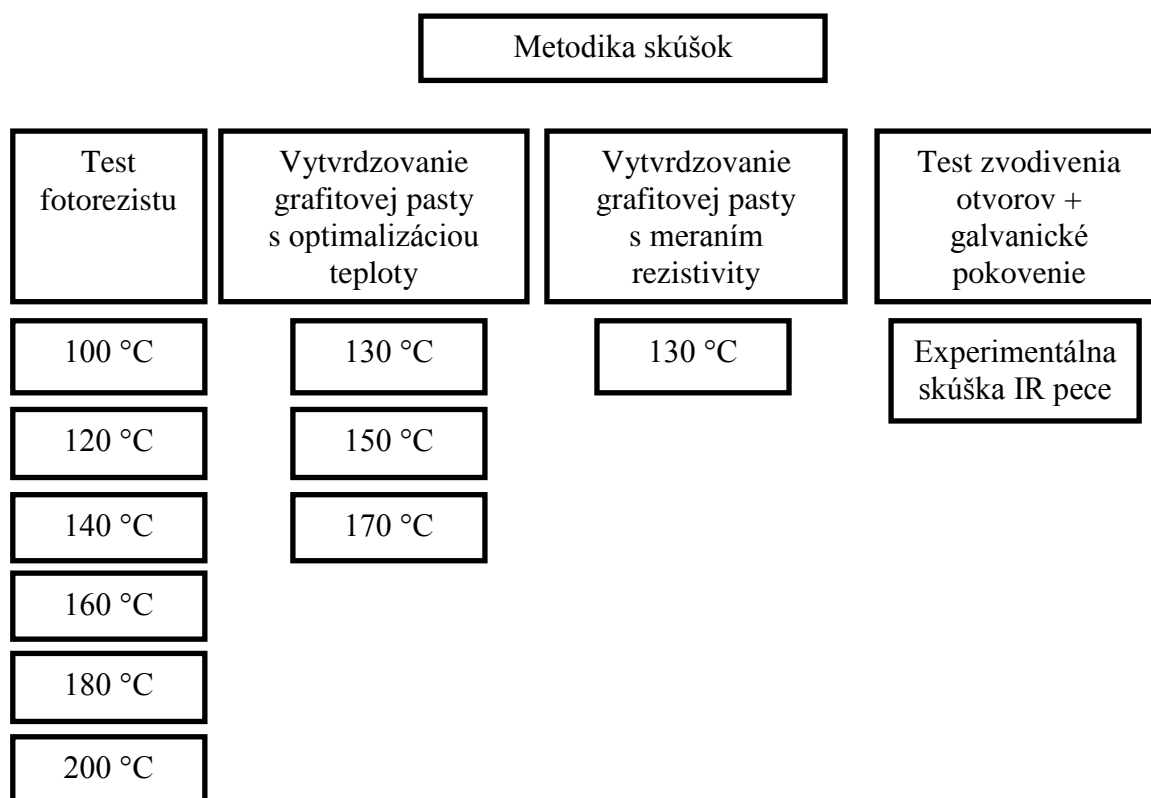
4.1 Zhodnotenie technológie nízkoteplotnej sintrácie nanočastíc kovov a ich zlúčenín

Nízko teplotná, beztlaková technológia spekania pre pripojenie zariadení a vzájomne prepojavanie bola vyvinutá vďaka výskumnej snahe zameranej na vysoko-výkonnostne a vysoko-teplotné zapuzdrenie (packaging) polovodičových zariadení, ako sú SiC (karbid kremíku) výkonové diódy a tranzistory. Pokrok v oblasti technológii SiC materiálov a zariadení otvára možnosti návrhu a implementácie unikátnych aplikácií. V zariadeniach SiC by bolo možné dosiahnuť podstatného zvýšenia merného výkonu (hustoty výkonu) vďaka väčšej tepelnej vodivosti, vyššiemu priernému napätiu a vyššej saturačnej rýchlosti než má kremík. SiC má väčšiu bandgap (bandgap - energetický rozsah pevného materiálu, kde sa nemôže vyskytovať elektrón), čo umožňuje vyššie teploty spojov a tým i menšiu potrebu chladenia. V porovnaní s ostatnými materiálmi a vďaka vlastnosti spekania na nízkej teplote pri žiadnom externom tlaku sú pasty s nanočasticami kovov a ich zlúčeniny vhodným materiálom splňujúcim požiadavky vysoko-teplotných zapuzdrovaných (packaging) SiC zariadení. Vďaka lepším vlastnostiam a ľahkému spracovaniu spekaných spojov očakávame, že sa táto technológia sintrácie spojov, ktorá tu bola popísaná, v blízkej budúcnosti uchytiť a bude využívaná aj v ďalších aplikáciách ako je napríklad automobilová elektronika, LED osvetlenie, laserové diódy, RF komunikačné moduly, plug-in hybridné elektrické vozidlá. Dá sa očakávať, že táto technológia sa využije v rôznych elektrických zariadeniach a aplikáciách sieťotlačovej elektroniky[2].

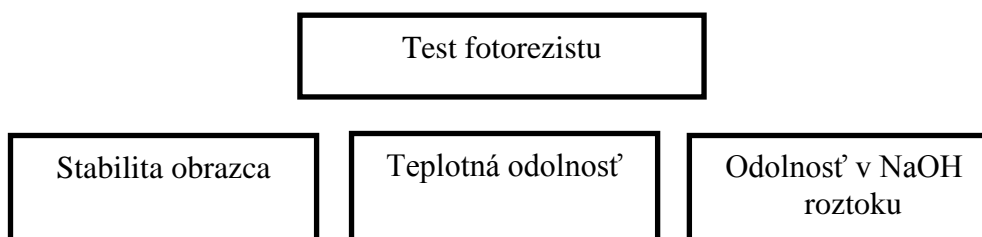
5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti sa budeme zaoberať realizáciou vodivých motívov kombináciou fotoprocesu, ručnou sieťotlačou grafitovej pasty cez prázdne sito a zvýšením vodivosti pomocou pokovenia galvanickou meďou. Bude vytvorená metodika skúšok odolnosti vodivého motívu voči vplyvom prostredia. Pri realizácii VV štruktúr bude použitá výplňová pasta.

5.1 Metodika skúšok



5.1.1 Test fotorezistu



Jednou z najkritickejších fáz nášho laborovania, je stripovanie (odstraňovanie) fotorezistu a na ňom vytvrdeného grafitu. Bez toho, aby sme boli schopní odstrániť nadbytočný grafit pomocou stripovania fotorezistu, by bol náš technologický postup na zhotovenie 2V a 4V štruktúr nefunkčný. Najväčšou slabinou fotorezistu je jeho teplotná odolnosť. Nami používaný svetlocitlivý suchý fotorezist RISTON 220 má v technickom liste doporučené používanie do teploty max. 115 °C. Táto teplota nám však nevyhovuje, grafitová pasta SD 2843 HAL sa doporučuje vytvrdzovať pri teplotách 130 - 200 °C.

Z tohto dôvodu urobíme teplotný test fotorezistu pri ktorom zistíme aký majú vplyv na vlastnosti fotorezistu teploty v rozmedzí 100 - 200 °C, pri akej maximálnej teplote sa dá s fotorezistom pracovať, tzn. odstripovať ho a či sa nanosený obrazec z fotorezistu nebude vplyvom zmeny teplôt deformovať.

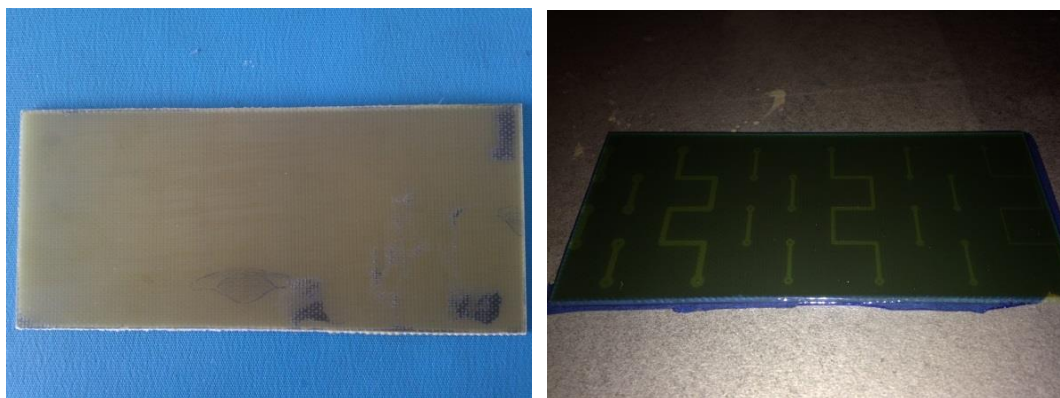
Fotorezist bol nalaminovaný, a obrazec na ňom vyexponovaný a vyvolaný, na okartáčovanú, očistenú a v sušičke vysušenú dosku FR4. 6 takto pripravených vzoriek sme vložili do teplotovzdušnej pece HS 65 postupne pri teplotách 100, 120, 140, 160, 180 a 200 °C na dobu 15 min. Po vyťahnutí z pece sú kontrolne zmerané šírky obrazcov, či pri tepelných zmenách nenastala ich deformácia. Ako posledný krok nasleduje stripovanie v 10 % roztoku NaOH a kontrola času a kvality odstránenia fotorezistu.

Výsledky

- 100 °C- fotorezist ide odstripovať veľmi ľahko, v roztoku bol 7 min.
- 120 °C- fotorezist ide dole tak isto ľahko, v roztoku bol však 15 min.
- 140 °C- pri tejto teplote fotorezist začína meniť svoju farbu z fialovej na hnedú, po otvorení pece je cítiť spálenie. Vzorka v stripovacom roztoku strávila 15 min., ani po nich však nejde dole ľahko, na odstránení treba vynaložiť väčšiu námahu.
- 160 °C- fotorezist ide dole až po 25 min. strávených v stripovacom roztoku
- 180 °C- fotorezist ide dole až po 25 min. strávených v stripovacom roztoku
- 200 °C- fotorezist strávil v stripovacej kvapaline 35 min. Dole ide ťažko, predchádzajúce vzorky sa zošupovali, tento sa musí zošúchávať a je pri tom potrebné vynaložiť značnú námahu.

Tab.5. Výsledky testu fotorezistu

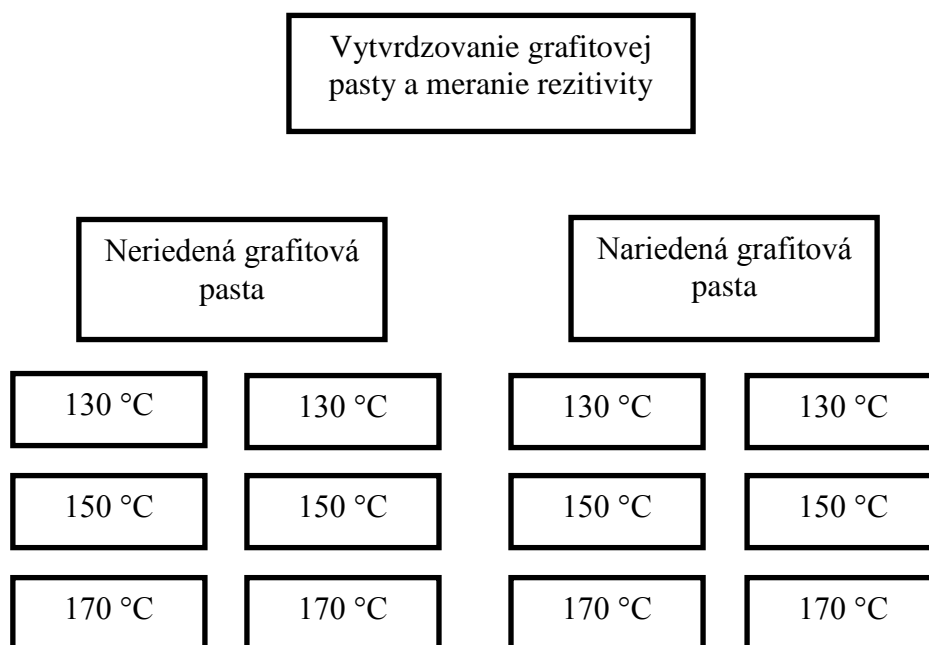
teplota	stabilita obrazca	teplotná odolnosť	odolnosť v strip. roztoku	čas strávený v strip. roztoku [min.]
100 °C	✓	✓	✓	7
120 °C	✓	✓	✓	15
140 °C	✓	x	✓	15
160 °C	✓	x	x	25
180 °C	✓	x	x	25
200 °C	✓	x	x	35



Obr.24. Na obrázku na pravo vzorka zo zvyškami fotorezistu (vzorka zahrievaná na 200 °C), na pravo vzorka po vytiahnutí z pece

Po prevedení tohto merania sme usúdili, že s fotorezistom sa pri väčšej teplote ako je 140 °C nedá pracovať. Do úvahy treba brať grafit nanesený a vytvrdený na fotoreziste s ktorým bude stripovanie ešte náročnejšie. Grafit vytvorí na fotoreziste vrstvu, cez ktorú bude stripovací roztok pomalšie pôsobiť na fotorezist. Preto je treba zabezpečiť aby bola vrstva grafitu čo možno najtenšia ale zase v dostatočnej hrúbke, aby mala požadovanú elektrickú vodivosť.

5.1.2 Vytvrdzovanie garfitovej pasty a meranie rezistivity pre rôzne teploty



Doporučená teplota vytvrdzovania pre pastu SD 2843 HAL v technickom liste je v rozmedzí 130 - 200 °C. Avšak kôli fotorezistu, ktorý sa bude pod grafítovou pastou

nachádzať je maximálna pracovná teplota podľa predchádzajúceho merania do 140 °C. Preto sme podrobili vzorky grafitovej pasty meraniu, na konci ktorého vyhodnotíme výslednú rezistivitu grafitovej pasty po vytvrdení na teplotách 130, 150 a 170 °C.

Technologický postup

Z jednostranne plátovaných FR4 o rozmeroch 5 x 11 cm bola vyleptaná med' na ploche 5 x 5 cm a dosky boli označené názvami podľa teploty, na ktorej budú vytvrdzované, čísla vzorku a podľa neriedenej alebo nariadenej pasty. Na túto plochu bola ručne natlačená grafitová pasta cez sieťotlačové sito (50 ôk/cm) tak, aby tvorila kontakt s medenými plochami po stranách na vzdialenosti cca 1 cm.

Dokopy sme si pripravili 12 vzoriek, 6 pre nariadenú a 6 pre nenariadenú pastu, 2 pre každú teplotu. Nariadenú pastu sme si pripravili pridaním 3 hmotnostných % riedidla do grafitovej pasty aby sme mohli porovnať jej elektrické a mechanické vlastnosti oproti nenariadenej paste. Neriedená pasta bola príliš hustá a bolo náročné ju rovnomerne naniesť pomocou sieťotlače cez sito na podklad.

Príklad označenia vzoriek:

Vzorky boli po 30-tich min. od natlačenia vložené do teplovzdušnej pece HS 65 na 16 min. pri hore zmienených teplotách. Rezistivita vzoriek bola zmeraná a zaznamenaná pred vstupom do pece, potom po každých 2 min. od vloženia a 70 hod. po ich vytiahnutí.

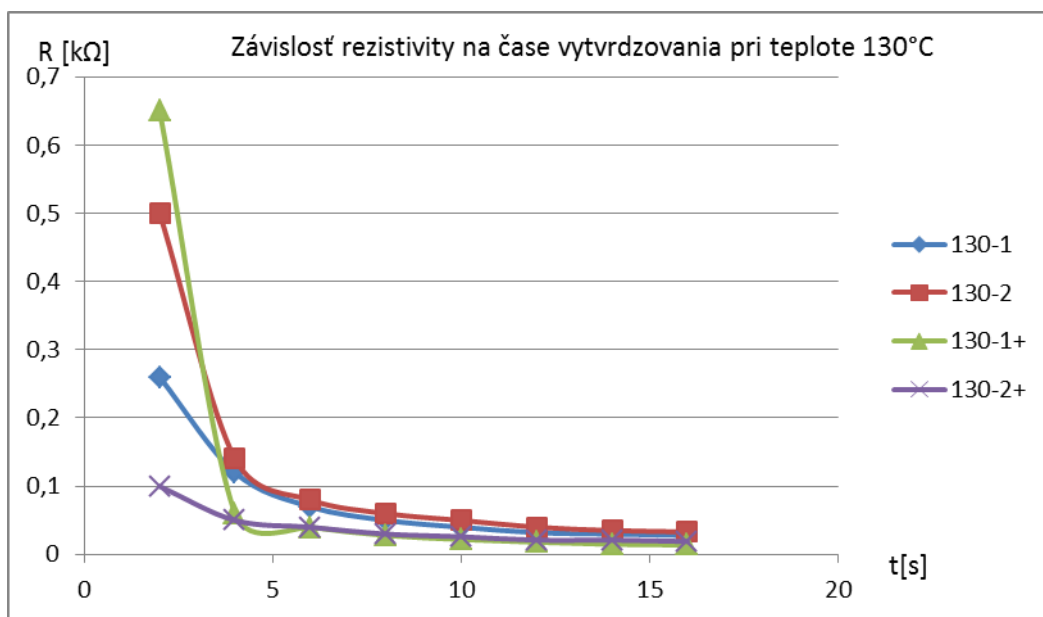
Výsledky

Z výsledných hodnôt rezistív po 70 hod. vyplýva, že nezáleží na teplote vytvrdzovania, ale skôr na dĺžke. Po 16 min. v peci a 70 hod. od vytiahnutia mali vzorky vytvrdzované pri teplote 130 °C takmer rovnaké hodnoty rezistivity ako vzorky vytvrdzované pri 150 °C. Vzorky vytvrdené pri teplote 170 °C mali hodnoty rezistivity nižšie, avšak v tých istých rádoch.

Tabuľky a grafy nameraných hodnôt pre teploty 130, 150 a 170 °C

Tab.6. Hodnoty rezistivity v [kΩ] jednotlivých vzoriek pre dané časy pri teplote 130 °C

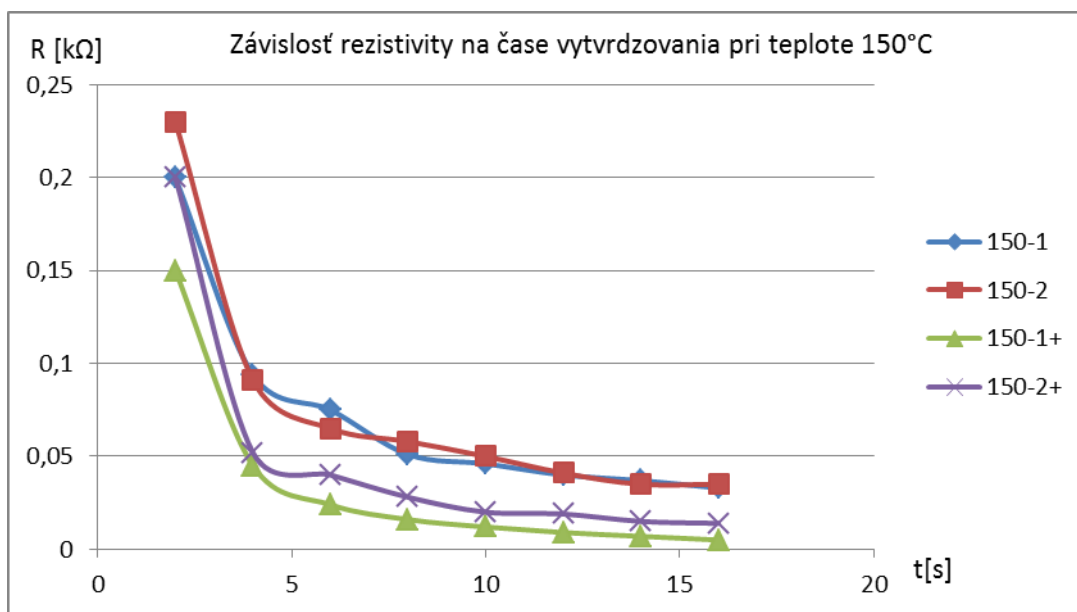
	130-1	130-2	130-1+	130-2+
0	133,3	230	212	180
2	0,26	0,5	0,65	0,1
4	0,12	0,14	0,06	0,05
6	0,07	0,08	0,04	0,04
8	0,05	0,06	0,028	0,03
10	0,04	0,05	0,022	0,026
12	0,032	0,04	0,018	0,021
14	0,03	0,035	0,015	0,021
16	0,028	0,033	0,014	0,019



Graf 8. Závislosť rezistivity jednotlivých vzoriek na čase vytvrdzovania pri teplote 130 °C

Tab.7. Hodnoty rezistivity v [kΩ] jednotlivých vzoriek pre dané časy pri teplote 150 °C

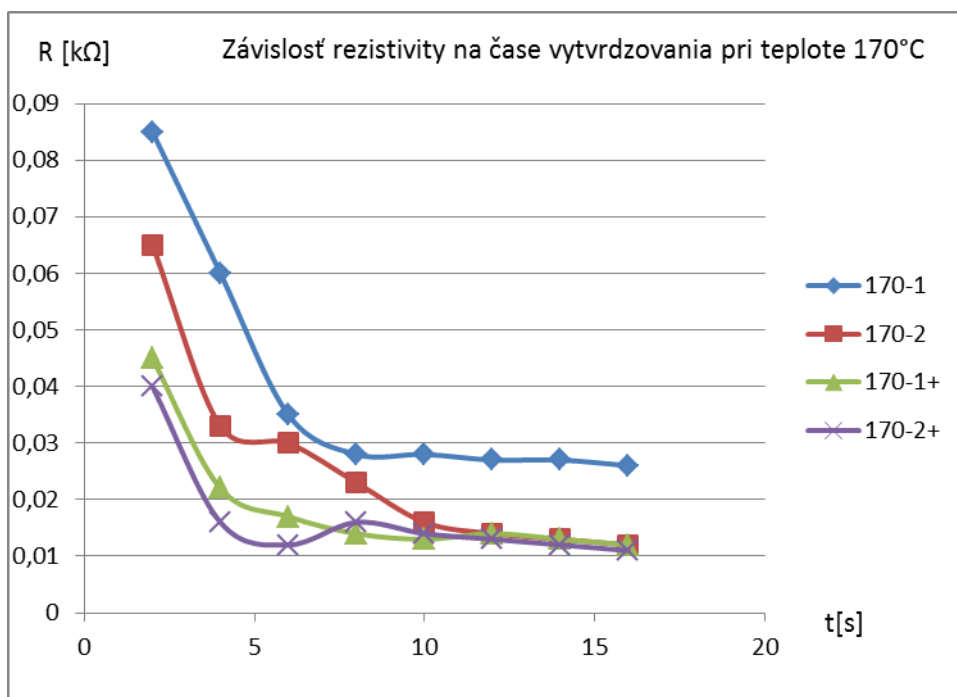
	150-1	150-2	150-1+	150-2+
0	400	240	260	200
2	0,2	0,23	0,15	0,2
4	0,094	0,091	0,045	0,052
6	0,075	0,065	0,024	0,04
8	0,051	0,058	0,016	0,028
10	0,046	0,05	0,012	0,02
12	0,04	0,041	0,009	0,019
14	0,037	0,035	0,007	0,015
16	0,033	0,035	0,005	0,014



Graf 9. Závislosť rezistivity jednotlivých vzoriek na čase vytvrdzovania pri teplote 150 °C

Tab.8. Hodnoty rezistivity v [kΩ] jednotlivých vzoriek pre dané časy pri teplote 170 °C

	170-1	170-2	170-1+	170-2+
0	120	280	97	81
2	0,085	0,065	0,045	0,04
4	0,06	0,033	0,022	0,016
6	0,035	0,03	0,017	0,012
8	0,028	0,023	0,014	0,016
10	0,028	0,016	0,013	0,014
12	0,027	0,014	0,014	0,013
14	0,027	0,013	0,013	0,012
16	0,026	0,012	0,012	0,011



Graf 10. Závislosť rezistivity jednotlivých vzoriek na čase vytvrdzovania pri teplote 170 °C

Z týchto dôvodov sme zvolili teplotu vytvrdzovania pri ďalších pokusoch na 130 °C a čas 45 min. Táto hodnota je najnižšia teplota podľa technického listu, pri ktorej je možné grafitovú pastu SD 2843 HAL vytvrdzovať a zároveň bude optimálna pre nami používaný fotorezist. S tým sa dá pracovať do teploty 140 °C, ako ukázali predchádzajúce merania.

5.1.3 Závislosť rezistivity grafitovej pasty na dĺžke času vytvrdzovania pri teplote 130 °C

Na troch vzorkách nariadenej grafitovej pasty natlačenej ručne cez sieťotlačové sito (50 μm) na FR4 bola meraná závislosť času vytvrdzovania na rezistivite. Z jednostranne plátovaných FR4 o rozmeroch 5 x 11 cm bola vyleptaná med' na ploche 5 x 5 cm a dosky boli označené názvami 130-1+, 130-2+, 130-3+ tzn. nariadená grafitová pasta. Na túto plochu bola natlačená grafitová pasta cez sito tak, aby tvorila kontakt s medenými plochami po stranách na vzdialenosti cca 1 cm.

Pred natlačením a po ňom boli vzorky zvážené a bola zmeraná plocha, na ktorej je grafitová pasta natlačená. Pomocou nameraných hodnôt bola vypočítaná priemerná hrúbka nanesej pasty.

Príklad výpočtu

130-1+: hmotnosť pred 16,676 g
 hmotnosť po 16,860 g
 rozdiel 0,184g

$$S = a \cdot b = 5 \cdot 6,1 = 30,5 \text{ cm}^2 \quad (12)$$

$$h = \frac{m}{\rho \cdot S} = \frac{0,184}{1,27 \cdot 30,5} = 47,5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad (13)$$

Z hore uvedeného výpočtu vyplýva, že hrúbka nanesej grafitovej vodiacej pasty na vzorku 130-1+ je $47,5 \cdot 10^{-6}$ m.

Výsledky výpočtov hrúbok grafitovej pasty

Tab.9. *Hrúbka grafitovej vrstvy na vzorkách.*

vzorka	hrúbka [10^{-6} m]
130-1+	$47,50 \cdot 10^{-6}$
130-2+	$51,89 \cdot 10^{-6}$
130-3+	$47,20 \cdot 10^{-6}$

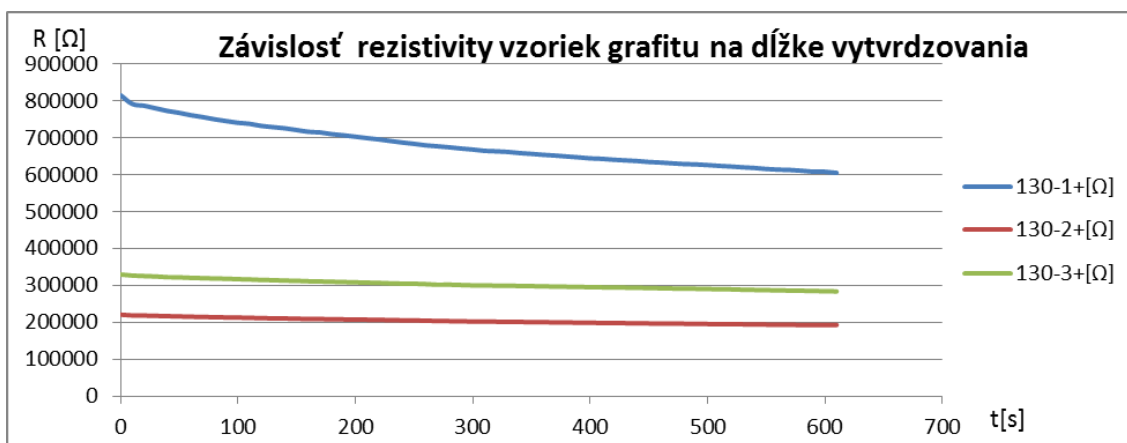
Po natlačení boli na medené plochy pripájané kontakty z medeného drôtu. Hodnota rezistivity pripojených drôtov bola $0,0014 \Omega$.

30 min. po natlačení boli hodnoty rezistivity nasledujúce

Tab.10. *Hodnota rezistivity grafitovej vrstvy po 30 min od nanesenja.*

vzorka	R [$M\Omega$]
130-1+	0,82
130-2+	0,28
130-3+	0,38

Po 30 minútach boli vzorky pripojené vstupy do digitálneho multimetra Agilent 34972 LXI Data Acquisition / Switch Unit, ktorý komunikoval s počítačom pomocou programu Agilent BenchLink Data Logger 3 a začalo meranie. Program bol nastavený na meranie rezistivity pomocou dvojbodovej metódy na troch vzorkách v časovom intervale každých 10 sekúnd. Na začiatku boli hodnoty klesajúcej rezistivity merané mimo pece po dobu 10 min.



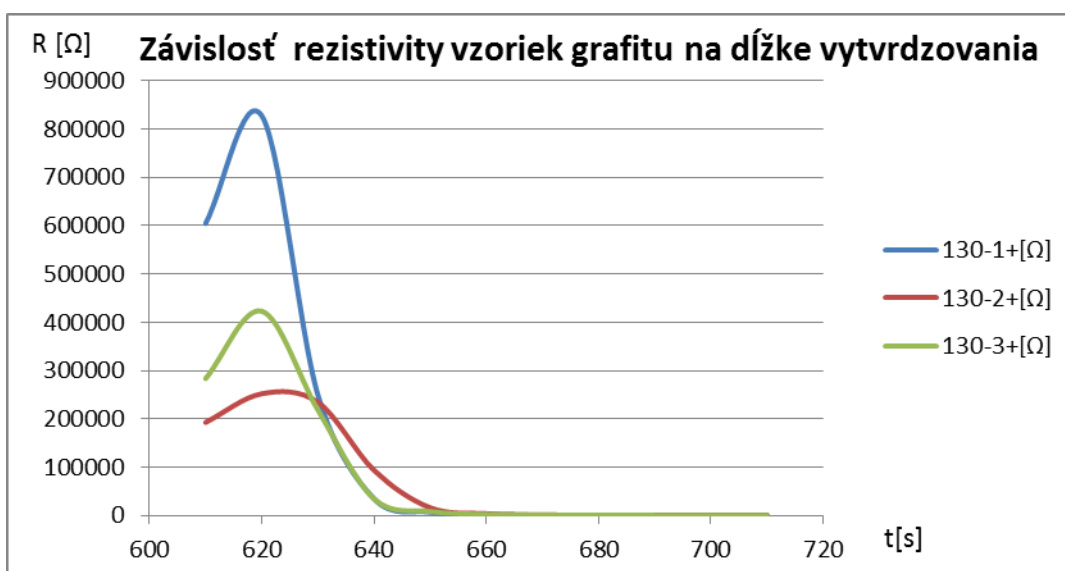
Graf 11. Závislosť rezistivity vzoriek grafitu na dĺžke vytvrdzovania, čas 0-610 s – 10 minútové vytvrdzovanie mimo pece.

Po uplynutí tejto doby boli vzorky vložené do pece predhriatej na teplotu 130 °C po dobu 45 minút.

Namerané hodnoty sú zapísané v tabuľke 17. a vynesené do grafu 11. závislosti rezistivity na dobe vytvrdzovania.

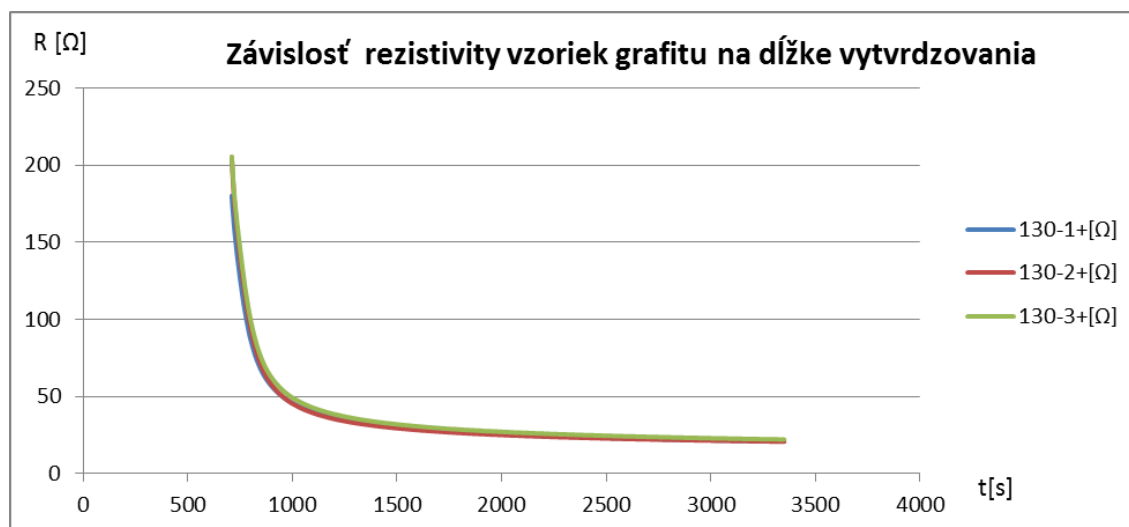
Výsledok

Ako je vidno z grafu, prvých 600 sekúnd (10 min.), rezistivita vzoriek klesá pozvoľne z počiatočnej hodnoty, to znamená z času 50 min. po natlačení grafitovej pasty na FR4. Hneď po vložení do pece prichádza skok smerom hore, na hodnoty vyššie ako sú počiatočné hodnoty a po ňom nasleduje skokový prepád hodnôt smerom dolu do času 50 sekúnd od vloženia do pece.



Graf 12. Závislosť rezistivity vzoriek grafitu na dĺžke vytvrdzovania, čas 610-710 s – minúta po vložení do pece.

Po približne jednej minúte od vloženia vzoriek do pece až do času 45 min. od vloženia do pece nasleduje pozvoľné znižovanie hodnôt rezistivity až na konečné hodnoty.



Graf 13. Závislosť rezistivity vzoriek grafitu na dĺžke vytvrdzovania, čas 710-3350 s

Výsledné hodnoty rezistivity vzoriek grafitovej pasty po vytvrdení 45 min. pri teplote 130 °C v peci

Tab.11. Výsledná hodnota rezistivity grafitovej vrstvy.

vzorka	R [Ω]
130-1+	20,786
130-2+	20,728
130-3+	22,104

Najväčšia odchýlka od priemeru sú 4 % a výsledné hodnoty sa od seba líšia maximálne o 6,6 %.

Nedá sa povedať, že vzorka s najmenšou nanosenou hrúbkou grafitovej pasty alebo s najmenším množstvom nanosenej grafitovej pasty, by mala najnižšiu výslednú hodnotu rezistivity. Práve naopak, vzorka 130-2+ bola najhrubšia a bolo na nej aj najväčšie množstvo pasty. Z tohto merania môže vyplývať, že vzorky s väčšou hrúbkou natlačenej grafitovej pasty budú lepšie vodivé ako tie s menším množstvom. To však platí len do určitej hrúbky. Z predchádzajúcich pozorovaní vyplýva, že vzorky s veľkou hrúbkou nanosenej grafitovej pasty potrebujú na vytvrdenie dlhší čas a dovedy sú menej vodivé ako vzorky s tenšou vrstvou.

Výsledne hodnoty rezistivity sú na kraji hodnôt z technického listu. Nami používaná pasta SD 2843 HAL má rezistivitu 13-20 Ω, pri hrúbke natlačenej vrstvy $25 \cdot 10^{-6}$ m. Nám sa podarilo natlačiť vrstvy hrúbky $47,2 \cdot 10^{-6} - 51,89 \cdot 10^{-6}$ m s rezistivitou 20,728-22,104 Ω. Z týchto faktov vyplýva, že sme postupovali správne a v rámci našich

technických podmienok sme dosiahli výsledné hodnoty takmer zhodné s technickým listom. Výsledky by boli bližšie stredným hodnotám z technického listu ak by sa nám podarilo natlačiť tenšiu vrstvu. Pri natláčaní sme boli však limitovaný hrúbkou sita.



Graf 14. Celkový graf závislosti rezistivity vzoriek grafitu na dĺžke vytvrdzovania, čas 0-3350 s.

5.1.4 Zvodivenie otvorov grafitovou pastou a pokovenie galvanickou Cu

Jedným z dielčích meraní a pokusov na vytvorenie 2V štruktúry je zistenie, či sa bude dať vytvrdená grafitová pasta pokoviť. Rezistivita galvanickej medi je v desatinách ohmov a je oveľa menšia ako rezistivita vytvrdeného grafitu (desiatky ohmov). Z toho dôvodu je to zásadná otázka.

Kôli tomuto účelu budeme pokovovať prepoje medzi vrstvami, čo by mohlo byť v budúcnosti ďalšie využitie pre vodivú grafitovú pastu.

Technologický postup

Do obojstranne Cu plátovanej FR4 boli vyvrtané otvory o priemeroch 1 mm. Povrch dosky bol okartáčovaný na zabavenie sa nerovností po vŕtaní a pomocou stlačeného vzduchu boli z otvorov vyfúknuté nečistoty.

Po natlačení grafitovej pasty SD 2843 HAL do otvorov, bola zvyšná pasta vyfúknutá pomocou stlačeného vzduchu. V otvoroch zostala len tenká vrstva prichytená po stenách otvorov.

Vzorka bola vložená do pece DIMA SMT SYSTEMS na teplotnom profile 300, 290, 300 a rýchlosti 10 a bola odskúšaná vhodnosť pre túto aplikáciu. Teplotný profil zodpovedá teplote približne 130 °C a rýchlosť 10 je približne 6 min. Vytvrdzovanie absolvovala vzorka celkovo 3-krát a po každom prechode cez pec bola zmeraná jej rezistivita pomocou digitálneho multimetra UNI-T UT58C.

Následne bola doska vložená do pokovovacej kvapaliny a galvanicky pokovená meďou na 18 min. pri prúde $I = 0,5$ A a napätí $U = 0,4$ V. Prúd bol vypočítaný na základe

nami používanej prúdovej hustoty $i = 2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Pred pokovením a po ňom bola doska zvážená aby bolo možné vypočítať hrúbku nanesej vrstvy medi a porovnať ju s teoretickou hodnotou a hodnotou zistenou pomocou mikrovýbrusu. Pred každým vážením (váha OHOUS PIONEER) a meraním bola doska umiestnená do sušičky na do 30 min. pri teplote $60 \text{ }^\circ\text{C}$ na dosiahnutie rovnakých počiatočných podmienok pred každým meraním.

Na konci absolvovala vzorka optickú kontrolu a kontrolu rezistivity.



Obr.25. Výsledné pokovenie vzorku

Výpočty hrúbky galvanicky nanesej medenej vrstvy

$$m = m_2 - m_1 = 10,5217 - 10,3587 = 0,163 \text{ g}$$

$$S = 67,20 \text{ cm}^2$$

$$\rho = 8,94 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{S \cdot l} \Rightarrow l = \frac{m}{S \cdot \rho} = \frac{0,163}{67,2 \cdot 8,94} = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad (14)$$

Výpočet hmotnostného prírastku pomocou Faradayovho zákona elektrolýzy

Výsledky z tohto výpočtu sa porovnajú so zváženým hmotnostným prírastkom aby sme zistili s akou účinnosťou pokovujeme oproti teoretickej maximálnej hodnote.

$$m = A \cdot I \cdot t = 0,329 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 1080 = 0,178 \text{ g} \quad (15)$$

$$A = \frac{M_m}{F_z} = \frac{63,5}{96485,3365} = 0,329 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{C}^{-1} \quad (16)$$

A- Elektrochemicky ekvivalent

F_z - Faradayova konštanta

M_m - koeficient hmotnostného prírastku pre meď

Teoretická hodnota hmotnostného prírastku (0,178 g) sa líšila od nameranej hodnoty (0,163 g) o 8,6 %. Dosiahnutý prúdový výtazok bol 91,6 %. Z týchto hodnôt môžeme povedať, že pri galvanickom pokovovaní meďou postupujeme správne a pohybujeme sa na vysokej účinnosti.

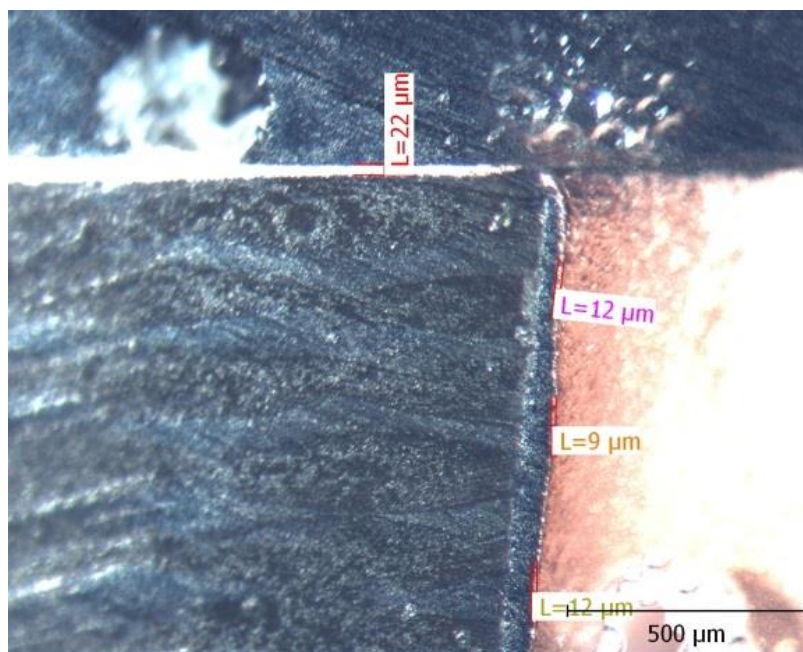
Výsledky

Tab.12. Typické výsledky priemerov rezistivity otvorov po galvanickom pokovení Cu

	R[kΩ]
po 1. vytvrdení	0,16
po 2. vytvrdení	0,036
po 3. vytvrdení	0,021
po pokovení	0,00001

Z tabuľky je vidno, že čím viac- krát prešla vzorka cez pec, tým bola hodnota rezistivity nižšia. Po pokovení bola rezistivita len 0,1 Ω. Problém pri použitej IR peci je, že požadovanú teplotu 130 °C (najnižšia teplota vytvrdzovania v technickom liste) dosiahne vzorka len na približne 3 min., zvyšok času sa vzorka ohrieva respektíve chladne. Preto treba vytvrdzovanie niekoľko krát opakovať na dosiahnutie požadovanej úrovne rezistivity. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli pri ďalších aplikáciách používať teplovzdušnú pec, v ktorej je teplotný profil stály.

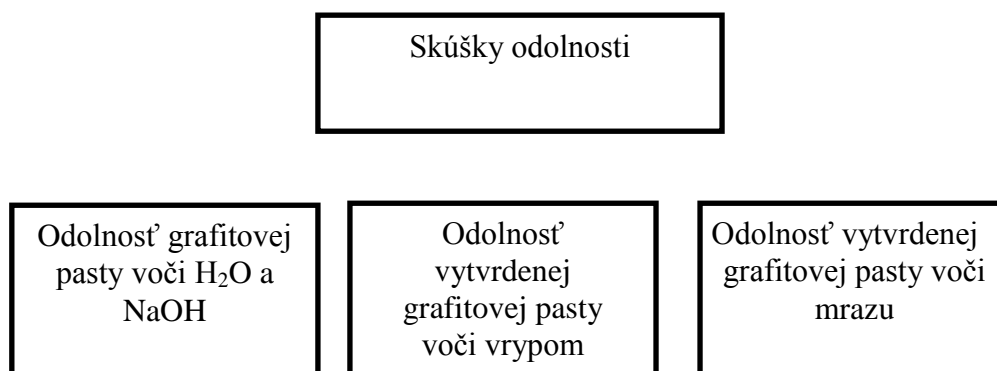
Mikrovýbrus



Obr.26. Fotografie mikrovýbrusu zvodivených otvorov z mikroskopu

Vzorky z mikrovýbrusu boli pozorované a nasnímané mikroskopom Olympus SZ61. Na obrázku 26. je vidno celý prierez pokoveným otvorom. Čierna vrstva po okrajoch je grafit, ktorý je však rozmiestnený nerovnomerne. Pri vyfúkavaní prebytočného grafitu z otvorov pomocou stlačeného vzduchu nemôžeme garantovať rovnomerné vyfúknutie. Tiež to môže byť spôsobené zachytením sa grafitu o nerovnosť vzniknutú pri vŕtaní. V hornej časti obrázku je vidno prierez plátovanou meďou, ktorej hrúbka je $22 \cdot 10^{-6}$ m. Hrúbka galvanicky nanesej medi sa pohybuje v rozmedzí $9-12 \cdot 10^{-6}$ m. To je oproti priemernej hrúbke vrstvy galvanickej medi ($2,7 \cdot 10^{-6}$ m) niekoľkonásobne viac. To znamená, že väčšia vrstva galvanickej medi bola nanesená do otvorov ako na plátované plochy FR4 dosky.

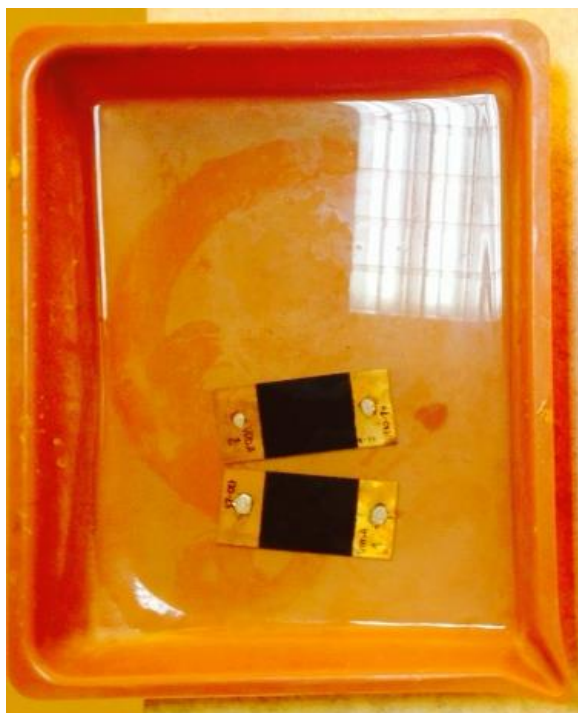
5.2 Skúšky odolnosti



5.2.1 Meranie odolnosti grafitu voči vode a koncentráciám stripovacieho roztoku

Technologický postup

Grafitová pasta bola nanesená na FR4. Všetky vzorky boli následne vytvrdené 45 min. v teplovzdušnej peci HS 65 peci pri teplote 130 °C. Pred začiatkom merania boli vzorky umiestnené do sušičky pri teplote 60 °C na 10 min. Následne bola zaznamenaná ich počiatočná váha a elektrickej rezistivity. Na váženie bola použitá váha OHOUS PIONEER a na meranie rezistivity digitálny multimeter Agilent 34972 LXI Data Acquisition / Switch Unit. Následne boli po dva vzorky umiestnené do vody, do 10 % stripovacieho roztoku NaOH v H₂O a do 15 % stripovacieho roztoku NaOH v H₂O. Merania váhy a odporu boli prevedené po jednej hodine, po dvoch a po dvadsiatich štyroch hodinách. Výsledky sú uvedené v tabuľkách. Pred každým meraním boli vzorky vložené do sušičky pri 60 °C na 10 min. na zabezpečenie rovnakých počiatočných hodnôt pri každom meraní.



Obr.27. Vzorky s natlačeným grafitom umiestnené v kvapaline

Tab. 13. Zmeny hodnôt odporu a hmotnosti grafitových vzoriek pôsobením vybraných kvapalín

vzorka	počiatočný stav		po 1. hodine		po 2. hodine		po 24 hodinách	
	m[g]	R[Ω]	m[g]	R[Ω]	m[g]	R[Ω]	m[g]	R[Ω]
voda 1	17,779	19,66	17,7850	19,620	17,781	19,62	17,785	19,60
voda 2	17,481	19,66	17,4850	19,560	17,483	19,44	17,488	19,45
NaOH 10 % 1	18,044	20,77	18,0480	20,640	18,032	20,77	18,004	43,33
NaOH 10 % 2	17,891	44,87	17,8930	45,400	17,883	45,67	17,876	48,18
NaOH 15 % 1	16,632	30,76	16,6300	30,990	16,625	31,49	16,594	37,40
NaOH 15 % 2	17,289	59,18	17,2900	60,720	17,287	61,55	17,265	75,80

Výsledky

Po prvej hodine nie je badať na vzorkách žiadne pôsobenie kvapalín.

Po druhej hodine je na vzorkách ponorených v NaOH badať jemné odlupovanie grafitu pri mechanickom namáhaní. To však len na miestach kde je grafitová pasta natlačená na medi. Pri pohľade do svetla sú vzorky z NaOH sú trochu priesvitnejšie ako vzorky z vody.

Po dvadsiatich štyroch hodinách sa grafit na vzorkách ponorených do NaOH sa viditeľne odlupuje na miestach, kde je v kontakte s meďou. To môže byť spôsobené nedostatočnou predúpravou Cu kartáčovaním. Namiesto kartáčovania by sme mohli použiť mikrolept, ktorý by v tom prípade mohol byť účinnejší. Na FR4 grafitová pasta spoľahlivo drží, avšak pri pohľade do svetla je jasne tenšia, ale súvislá, ako na vzorkách ponorených do vody.

Zmeny odporu a hmotnosti boli spôsobené odlúpením grafitu z medi. Ponorenie do NaOH malo vplyv len na hrúbku vrstvy na FR4. Tá sa síce zmenšila, avšak fyzikálne a elektrické vlastnosti boli zachované.

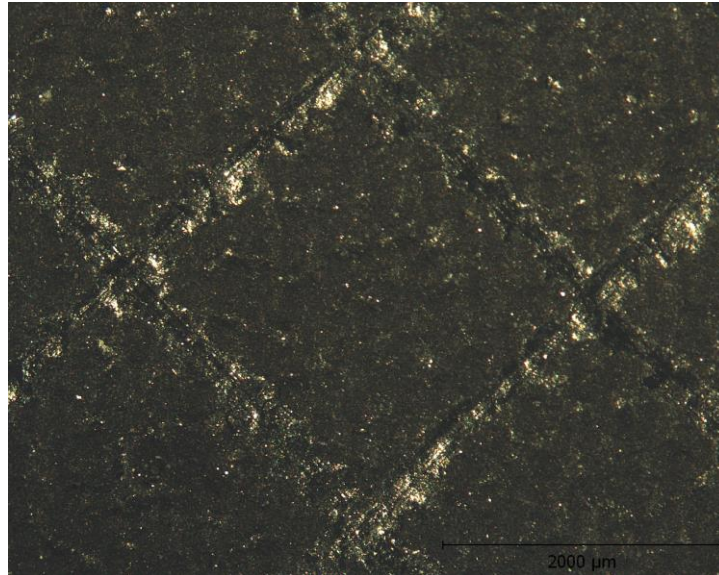
Vzorky ponorené do vody obstáli v meraní bez problémov. Opticky na nich nie je badateľné žiadne opotrebovanie alebo pôsobenie vody. Fyzikálne aj chemické vlastnosti boli zachované, elektrický odpor dokonca mierne klesol. Výsledkom je, že dvadsať štyri hodinové pôsobenie vody nemá žiaden vplyv na grafitovú pastu natlačenú na FR4.



Obr.28. Vzorky vytiahnuté z kvapalín po 24 hodinách, z ľavej strany: voda, 10 % NaOH, 15 % NaOH

5.2.2 Zisťovanie odolnosti natlačeného grafitu voči vrypom

Grafitová pasta ručne natlačená na FR4 cez sieťotlačové sito (50 ôk/cm) vytvrdená pri 130 °C a 45 min. bola podrobená testu tvrdosti. Ako rýpadlo bola použitá ceruzka tvrdosti 7H, čo je v stupnici tvrdosti ceruziek treťa najtvrdšia. Ceruzkou bola vytvorená mriežka vrypov a prítlačná sila maximálna k pevnosti tuhy. Po opláchnutí bola doska skúmaná mikroskopom OLYMPUS SZ61. Pri zväčšení 13,5-krát a 30-krát neboli pozorovateľné žiadne vrypy do grafitovej vrstvy. Taktiež neboli pozorovateľné pri skúške dotykom. To znamená, že grafitová vrstva natlačená a vytvrdená pri hore uvedených podmienkach je tvrdšia ako ceruzka o tvrdosti 7H.



Obr.29. Snímka vrypov do grafitovej pasty zhotovená mikroskopom pri zväčšení 13,5-krát.

5.2.3 Skúška odolnosti grafitovej pasty voči mrazu

Grafitová pasta ručne natlačená na FR4 cez sieťotlačové sito (50 ôk/cm) vytvrdená pri 130 °C a 45 min. bola podrobená skúške odolnosti voči mrazu. Pri tejto skúške boli sledované jej mechanické a elektrické vlastnosti po vplyve nízkej teploty. Pred meraním mala vzorka odpor 20,06 Ω a po vysušení v sušičke pri teplote 60 °C po dobu 10 min. a následnom ochladení na izbovú teplotu 19,60 Ω. Na simuláciu nízkych teplôt bola použitá mraznička typu Gorenje RK 4181 AX, umiestnená v miestnosti N 0.59, kde bola teplota -18 °C. Vzorka bola umiestnená do mrazničky na 24 hodín a následne bola pozvoľne ohriata na izbovú teplotu cca 23 °C. Po ohriati na izbovú teplotu bol odpor 19,85 Ω následne bola vzorka vysušená v sušičke pri teplote 60 °C po dobu 10 min. Po ochladení na izbovú teplotu bol odpor nižší a to 19,70 Ω.

Výsledok

Vzorka umiestnená 3 dni na vzduchu mala odpor 20,06 Ω, po následnom vysušení odpor klesol na hodnotu 19,60 Ω. Taktiež vystavenie chladu -18 °C po dobu 24 hodí na má vplyv na odpor. Ten vzrástol na 19,85 Ω a po vysušení klesol na 19,70 Ω čo je ale stále viac ako jeho počiatočná hodnota. Z meraní vyplýva, že grafit viaže vlhkosť a tá v kombinácii s nízkou teplotou narúša jeho štruktúru a tým pádom rastie odpor grafitovej vrstvy.

5.3 2V štruktúra

Pri tomto meraní sa budeme sústrediť na aplikáciu vodivého atramentu pre vytvorenie vodivých ciest o rôznych šírkach, pre zvodivenie otvorov rôznych priemerov

na dvojvrstvej štruktúre a následné pokovenie pomocou galvanickej medi. Ako výplňová pasta otvorov bez pokovenia bude použitá grafitová pasta.

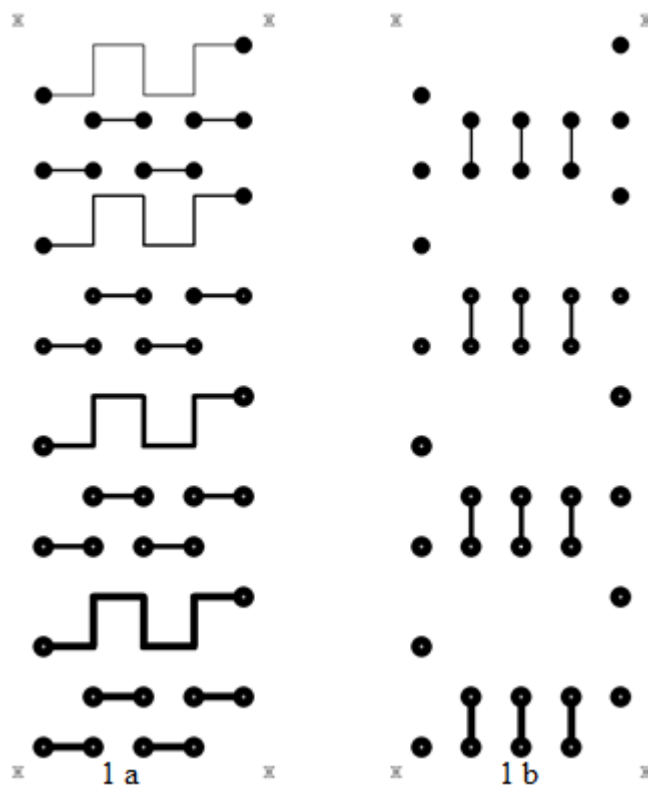
Na jednoduchej nami navrhutej prepojovacej štruktúre bude overený nami navrhnutý technologický postup, ktorý bol vytvorený pomocou predchádzajúcich dielčích meraní a pokusov. Celý technologický postup výroby dvojvrstvej (2V) štruktúry bol niekoľko krát modifikovaný a zlepšovaný.

Na celej tejto štruktúre a jej častiach bude na konci zmeraná a vyhodnotená jej rezistivita.

Návrh 2V vodivej štruktúry

Tvorba prepojov pomocou galvanicky pokovenej grafitovej pasty otvára veľké množstvo nových realizácií. Na začiatku však nastala otázka s akou hrúbkou prepojov a priemerom dier budeme pracovať a ktorá z týchto variant by sa dala v budúcnosti využiť alebo mala najväčší potenciál na pokračovanie v jej zdokonaľovaní.

Na obrázku 30. je vidno pozitívnu filmovú predlohu vrchnej a spodnej strany 1V vid' 1a a 2V 1a + 2a prepojovacej štruktúry. Meandre majú šírku 0,2; 0,5; 1,0 a 1,5 mm a každý je realizovaný v 1V a 2V štruktúre. Diery majú priemer 0,4; 0,8; 1,0 a 1,5 mm a prepojovacie pady priemer 3,5 respektíve 4,0 mm. Rozmery meandrov sú 1 x 4 cm a vzdialenosti medzi nimi sú 1,0 cm. Celkové rozmery štruktúry spolu s vodiacimi značkami sú 15 x 5 cm.

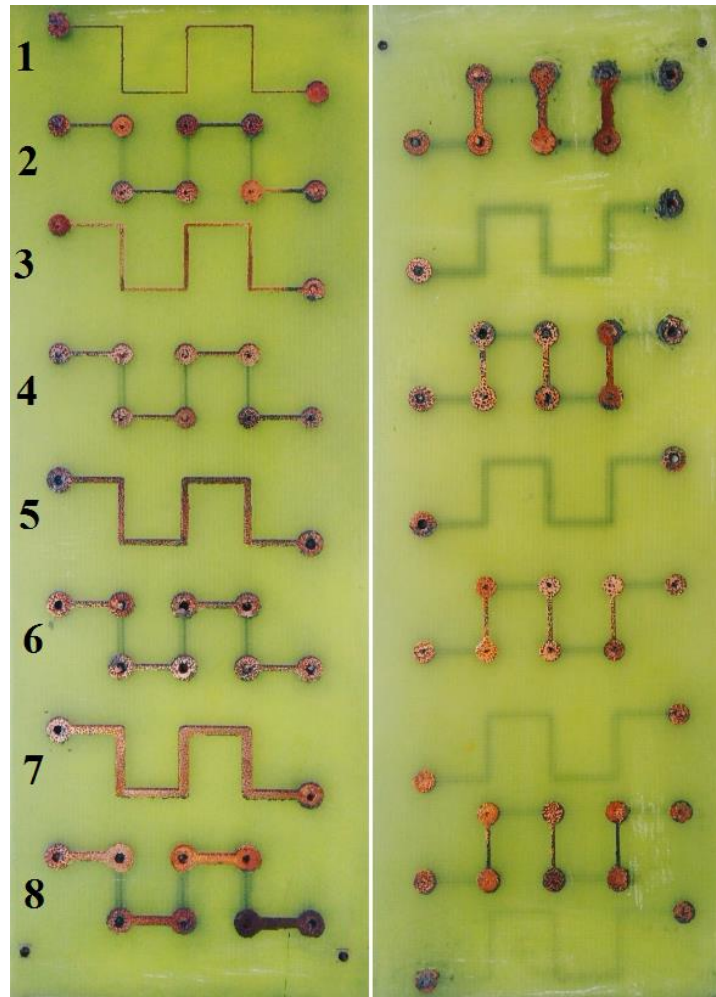


Obr.30. Pozitívna filmová predloha vrchnej(1a) a spodnej (1b) strany 1V a 2V štruktúry.

Návrh technologického postupu 2V štruktúry

1. FR4 správnych rozmerov je okartáčovaná a vysušená. Treba dbať na správne otočenie dosky, drsnejšou stranou nahor.
2. Do takto pripravenej FR4 sú vyvrtané spojovacie otvory stanovených rozmerov na prepojenie vrchnej a spondej vrstvy.
3. Doska je ešte raz okartáčovaná a zbavená nerovností v okolí vyvrtaných otvorov a tie sú prefúknuté stlačeným vzduchom pre odstránenie nečistôt po vrtaní.
4. Doska je z oboch strán nalaminovaná negatívnym fotorezistom a pomocou pozitívnej filmovej predlohy je vyexponovaný a vyvolaný fotorezist. V tomto kroku je laminátom pokrytá celá plocha dosky až na vodivé cesty na ktoré bude nanesený grafit.
5. Grafit sa naniesie ručnou sieťotlačou cez sito (50 μm) najskôr na jednu stranu, nechá sa vysušiť 10 min. v teplovzdušnej peci pri teplote 130 °C do nelepivého stavu a potom sa naniesie grafit aj na druhú stranu. Grafitová pasta na takto pripravenej doske sa nechá vytvrdiť v peci pri teplote 130 °C po dobu 45 min.
6. Po vytvrdení je celá doska z oboch strán jemne okartáčovaná nylonovým kartáčom s abrazivom Al_2O_3 , SiO_2 a umytá a vysušená.
7. Nasleduje druhá laminácia negatívnym fotorezistom z oboch strán, expozícia pomocou pozitívnej filmovej predlohy a vyvolanie fotorezistu. V tomto kroku je laminátom pokrytá celá plocha dosky až na vodivé cesty, ktoré budú v ďalšom kroku pokovené.
8. Celá doska je ponorená do roztoku galvanickej medi a pokovená. Pri prúde $I = 1,5 \text{ A}$, napätí $U = 0,4 \text{ V}$ a dobe 25 min. Po vytiahnutí sú vodivé cesty pokovené vrstvou galvanickej Cu.
9. Oplach pod tečúcou vodou.
10. Po pokovení nasleduje odstripovanie v roztoku 10 % NaOH vrchného fotorezistu, grafítu a aj spodného fotorezistu. Na doske zostanú len grafitové, galvanickou Cu pokovené prepojovacie štruktúry. Zvyšný grafit, ktorý bol nanesený na lamináte je odstránený.
11. Optická kontrola a kontrola vodičov prepojenia tzn. zmeranie rezistivity jednotlivých priemerov otvorov a prepojovacích štruktúr.
12. Vytvrdenie v teplovzdušnej peci po dobu 30 min. a teplote 130 °C.

13. Optická kontrola a kontrola vodičov prepojenia tz zmeranie rezistivity jednotlivých priemerov otvorov a prepojovacích štruktúr.



Obr.31. Výsledná 1V a 2V prepojovacia štruktúra.

Výsledky

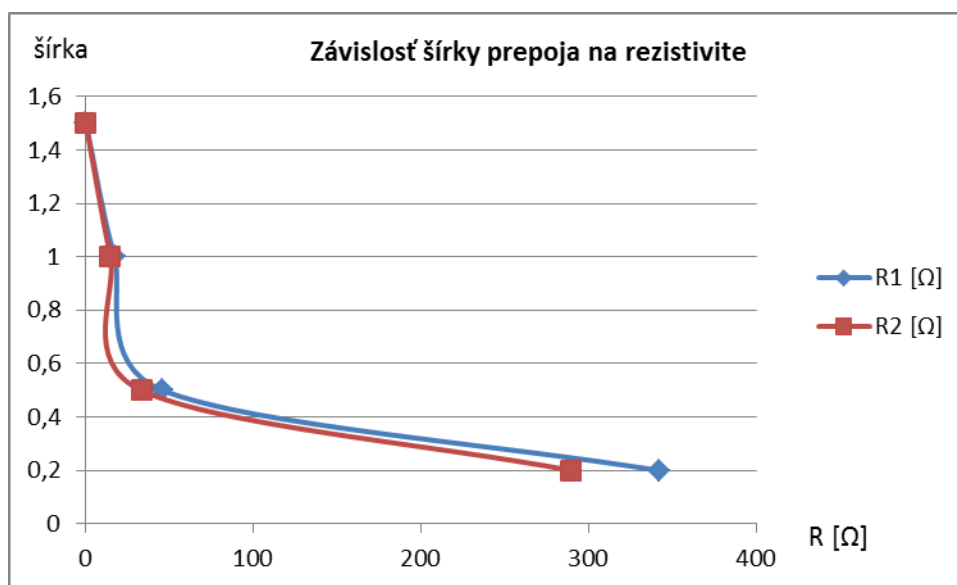
Výroba 2V štruktúry prebiehala bez závažnejších problémov, až na jeden. Pri natláčaní grafitovej pasty do prepojovacích dier o rozmeroch 1 mm a 1,5 mm nastáva problém s nedostatočným vyplnením. Grafitová pasta nezostáva natlačená v otvoroch ale zostáva prichytená na site. Tento problém sa nevyskytoval pri otvoroch menších priemerov.

V tabuľke 14. sa nachádzajú výsledky rezistivity meandrov. R1 je rezistivita po galvanickom nanosení medi a R2 je rezistivita po vytvrdení v teplovzdušnej peci po dobu 30 min. pri teplote 130 °C. Rezistivita bola meraná medzi prvým a posledným padom prepoja. Jednotlivé meandre sú označené číslami, nepárne čísla sú 1V štruktúry a párne 2V štruktúry.

Tab. 14. Výsledky rezistivity meandrov po prvom a po druhom vytvrdení

prepoj	R1 [Ω]	R2 [Ω]
1	342,0	290
2	1474	1070
3	46,16	33,5
4	239	200
5	17,5	15
6	137,16	130
7	0,384	0,382
8	87,16	39,6

Z prvého stĺpca tabuľky (R1) je patrné, že 1V meandre si viedli lepšie ako 2V meandre. To je spôsobené prepojami medzi vrstvami (grafitová výplň otvorov), ktoré sú z grafitu a nie z medi. Celkové medené prepojenie by sa dalo zabezpečiť vložением ďalšieho kroku do technologického postupu. Po vyvrtaní by bola do otvorov nanosená grafitová pasta, vyfúknutá a otvory a ich príľahlé pady by boli galvanicky pokovené meďou. Tým by bola zabezpečená lepšia vodivosť na prepojoch medzi vrstvami. Ďalej z týchto hodnôt vyplýva, že s rastúcou šírkou prepojov klesala ich rezistivita. Pre porovnanie najužšia 1V štruktúra mala hodnotu rezistivity 342 Ω a najhrubšia iba 0,386 Ω . Sme schopný realizovať vodivý motív o šírke 0,4 mm, ten však nemá dostatočnú vodivosť na vytvorenie dostatočnej hrúbky vrstvy Cu pri galvanickom pokovení.



Graf 15: Závislosť šírky prepoja na rezistivite po prvom (R1) a po druhom vytvrdení (R2)

Pri porovnávaní rezistív meandrov R1 a R2 je vidno, že vloženie štruktúry na 30 min. pri 130 $^{\circ}\text{C}$ v teplovzdušnej peci znížilo rezistivitu pri všetkých prepojoch. Je to

spôsobené pôsobením tepla, ktoré zvýšilo hustotu galvanicky nanesej medí. V dôsledku toho bola zvýšená aj jej mechanická odolnosť, jej vsiaknutím do pórov grafitovej pasty.

Tab.15. Technologický postup pre zhotovenie 2V štruktúry

Technologický postup pre zhotovenie 2V štruktúry			
číslo kroku	proces	čas[min]	Teplota[°C]
1	kartáčovanie, sušenie FR4	5	izbová
2	vrtanie FR4	20	izbová
3	kartáčovanie, odstraňovanie nečistôt	5	izbová
4	obojsstranná laminácia fotorezistu	10	115
5	expozícia fotorezistu	0,3	izbová
6	vyvolávanie fotorezistu	0,5	35
7	sieťotlač grafitová pasta jedna strana	1	izbová
8	sušenie grafitová pasta	10	130
9	sieťotlač grafitová pasta druhá strana	1	izbová
10	vytvrdenie grafitová pasta	45	130
11	kartáčovanie grafitových pást	5	izbová
12	obojsstranná laminácia fotorezistu	10	115
13	expozícia fotorezistu	0,3	izbová
14	vyvolávanie fotorezistu	0,5	35
15	galvanické pokovenie meďou	20	izbová
16	oplach vodou	1	izbová
17	stripovanie 10 % NaOH	120	izbová
18	kontrola prepojenia, optická kontrola		
19	vytrdenie vzorky	30	130
20	kontrola prepojenia, optická kontrola		

5.4 Použitie výplňovej pasty

5.4.1 Zvodivenie dier pomocou grafitovej pasty, ich galvanické pokovenie a výplň nevodivou pastou

Technologický postup

Do jendostranne Cu plátovanej FR4 boli navŕtané otvory o priemeroch 1,5 mm a 1 mm. Nerovnosti po vŕtaní boli zahladené okartáčovaním a zvyšky po vŕtaní boli vyfúknuté z dier pomocou stlačeného vzduchu.

Do týchto otvorov bola natlačená vodivá grafitová pasta SD 2843 HAL. Pri

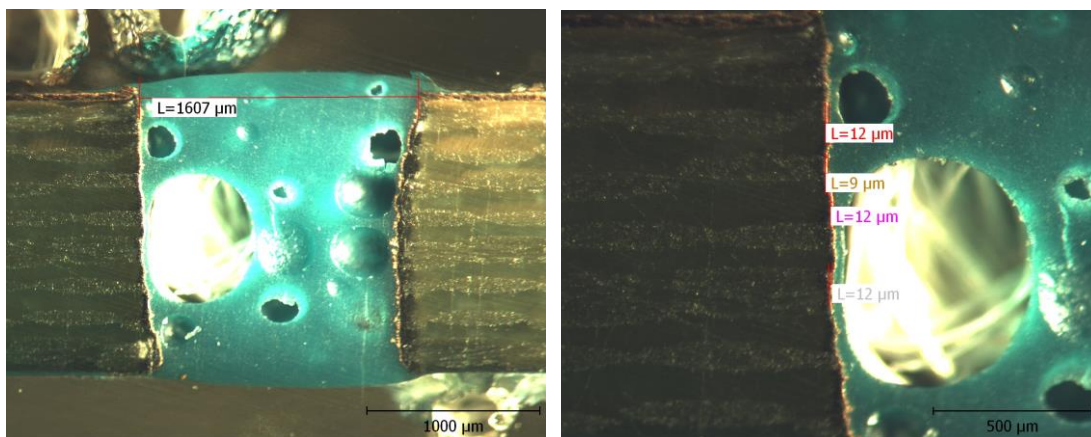
natískaní pasty cez sito pasta nezostávala v otvoroch ale ostávala prichytená na site. Bolo to spôsobené jej nízkou hustotou a veľkým priemerom otvorov. Tento problém nastal pri obidvoch priemeroch. Na jeho obídienie treba použiť buď pastu s vyššou hustotou alebo natlačiť pastu do diery pomocou sieťotlačovej stierky. Stlačeným vzduchom bola nadbytočná pasta z otvorov vyfúknutá tak aby na stenách otvorov zostala len jej tenká vrstva.

Nasledovalo vytvrdenie v teplovzdušnej peci HS 65 na 45 min. a teplote 130 °C. Po vychladnutí na izbovú teplotu bola vykonaná skúška overenia zvodivenia pomocou digitálneho multimetra UNI-T UT58C. Všetky diery boli zvodivené a ich odpor sa pohyboval medzi 0,3 - 0,5 kΩ.

Následne bola doska ponorená do galvanického roztoku a pokovená meďou. Vzorka bola v roztoku po dobu $t=20$ min. pri napätí $U=0,4$ V a prúde $I=1,0$ A. Znovu bola vykonaná skúška overenia zvodivenia pomocou digitálneho multimetra. V tomto prípade sa hodnoty odporu pohybovali v rádoch desiatinách ohmov.

Zvodivené otvory boli vyplnené výplňovou pastou ELPEMER VF 2647 DG, ktorá je dvojfázková a mieša sa v pomere 1:4. Táto pasta je nepájavá fotocitlivá a izolačná. Pri vyplňaní otvorov pastou nastal rovnaký problém ako v prípade grafitovej pasty. Pasta nezostávala natlačená v otvoroch v dostatočnom množstve a väčšina zostala prilepená na site. Pasta bola natlačená do dier pomocou stierky bez sita a vložená do teplovzdušnej pece na 2 hod. pri teplote 110 °C.

Z obidvoch priemerov takto zvodivených otvorov boli zhotovené mikrovýbrusy na preskúmanie vnútornej štruktúry vzoriek a na overenie správnosti technologického postupu.



Obr.32. Na ľavo kompletný mikrovýbrus zvodivenia otvoru a výplň výplňovou pastou, na pravo detail na hrúbku galvanicky nanesej medí.

Výsledky

Podľa vyššie uvedeného technologického postupu, sme realizovali zvodivenie, galvanické pokovenie a vyplnenie vyvŕtaných otvorov pomocou výplňovej pasty.

Z mikrovýbrusov a z ich následnej analýzy je vidno, že otvory nie sú

rovnomerne vyvrtané. V plátovanej medi sú otvory väčšie ako 1,5 mm a v FR4 zase menšie. To môže byť spôsobené nízkymi otáčkami vrtáku alebo jeho opotrebovaním. Taktiež to môže byť spôsobené nie úplne kolmým zhotovením mikrovýbrusu na vyvrtaný otvor. Pri ďalších pokusoch by bolo lepšie použiť CNC vŕtačku.

Na obrázkoch je jasne vidno vytvrdenú čiernu grafitovú vrstvu pasty. Tá však nie je rovnomerne nanosená. Je to spôsobené drsným povrchom otvorov po ich vŕtaní, na ktorých zostal grafit nerovnomerne zachytený po vyfúknutí.

Na grafitu sa nachádza medená vrstva galvanicky nanesej mede. Tá je nanosená relatívne rovnomerne a jej hrúbka sa pohybuje medzi $9 - 12 \cdot 10^{-6}$ m. Väčšia hrúbka by mohla byť dosiahnutá pohybovaním vzorku v galvanickom kúpeli alebo zabudovaním čerpadla na pohyb kvapaliny v pokovovacej vaničke.

Celá dutina je vyplnená ako je vidno zelenou výplňovou pastou. Po okrajoch okolo galvanicky nanesej mede je nanosená rovnomerne a vyplňa celý priestor. V jej strede sa však objavili dutiny. Tie boli vytvorené zamiešaním vzduchu do pasty pri zmiešavaní zložky A so zložkou B. Vytvoreniu dutín v paste by sa dalo predísť zmiešavaním zložiek vo vákuu alebo následným odsatím vzduchu po zmiešaní zložiek.

Všetky chyby a problémy, ktoré pri tomto meraní nastali, plynú z nedostatočných skúseností a v rámci laboratórnych možností dopadlo meranie dobre. Technologický postup sa dá považovať sa realizovateľný, pokiaľ dodržíme všetky zásady. Komerčnej a plne automatizovanej výroby by tieto problémy nemali nastať. Výsledky nám ukazujú, že zvolený technologický postup bol správny.

5.4.2 4V štruktúra

Pri tomto laborovaní sme mali za úlohu vytvoriť štvorvrstvú štruktúru (4V). Základ tvorila FR4 a izolačné vrstvy boli vytvorené z výplňovej izolačnej pasty ELPEMER VF 2647 DG.

Pred použitím pri tejto úlohe bola výplňová pasta nanosená cez sito (50 ôk/cm) na vopred vyčistenú FR4. Po vytvrdnutí v teplovzdušnej peci HS 65 po dobu 2 hod. a teplote $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ overené jej mechanické a elektrické vlastnosti. Pasta bola nevodivá tzn. dala sa použiť ako izolant. Na jej povrchu sa nenachádzali žiadne bubliny a bola rovnomerne rozložená po celej ploche FR4.

Ako základ vodivej prepojovacej štruktúry bol zvolený 2V meander o šírke 1 mm. Tretia a štvrtá vrstva bola oddelená od prvej respektíve druhej vrstvy pomocou izolačnej pasty a boli tvorené jednovrstvými meandrami taktiež o šírke 1 mm. Do FR4 boli vyvrtané otvory o priemeroch 1,5 mm ako prepoje medzi vrstvami 1 - 4 a 1 mm ako prepoje medzi vrstvami 1 - 2. Na v poradí druhé vŕtanie na prepojenie vrstvy 1-4 bol použitý vrták o priemere 0,5 mm. Toto vŕtanie slúži na prepojenie vrchného s spodného vonkajšieho motívu cez izolačnú vrstvu. Na vŕtanie je použitý vrták o menšom priemere (0,5 mm oproti 1,5 mm) aby grafitová vrstva na krajoch otvorov v FR4 zostala nepoškodená.

Body 1. - 5. Technologického postupu sú zhodné s bodmi pri výrobe 2V štruktúry a preto sú popísané stručne.

Návrh technologického postupu 2V štruktúry

1. FR4 správnych rozmerov, čistenie.
2. Vŕtanie dier do FR4 o priemere 1,5 mm.
3. Čistenie.
4. Obojstranná laminácia, expozícia motívu, vyvolanie.
5. Nanosenie grafitovej pasty- jedna strana, vytvrdenie 10 min. 130 °C, nanosenie grafitovej pasty- druhá strana, vytvrdenie 45 min. 130 °C.
6. Po vytvrdení grafitu sa celá vzorka sa vloží do stripovacieho roztoku 10 % NaOH. Pri stripovaní sa odstráni grafit pod ktorým bol fotorezist a zostane len grafit, ktorý je priamo nanosený na FR4. V tomto momente sa na FR4 nachádza 2V grafitový meander.
7. Pomocou sieťotlače sa na celú vrchnú stranu dosky naniesie vrstva izolačnej pasty a vytvrdí sa v teplovzdušnej peci pri teplote 110 °C po dobu 15 min. tzn. do stavu keď už pasta nie je lepkavá.
8. Nevodivá izolačná pasta sa naniesie aj na druhú stranu a doska sa vloží do teplovzdušnej pece na 2 hod. pri teplote 110 °C. Týmto sme vytvorili izolačnú vrstvu medzi 1. - 3. respektíve medzi 2. - 4. vrstvou.
9. Prevŕtanie spojovacích otvorov o priemere 0,5 mm.
10. Obojstranná laminácia, expozícia motívu, vyvolanie. Motívy tvoriace 3. a 4. Vrstvu sú oproti 2V štruktúre otočené o 90 ° a cez vyvŕtané otvory sú prepojené na jej konce.
11. Nanosenie grafitovej pasty- jedna strana, vytvrdenie 10 min. 130 °C, nanosenie grafitovej pasty- druhá strana, vytvrdenie 45 min. 130 °C.
12. Stripovanie v roztoku 10 % NaOH.
13. Kontrola kontaktov, kontrola vodivosti pomocou digitálneho multimetra.

Výsledky

Pri realizácii 4V štruktúry sme zistili niekoľko problémov. Najväčší je problém s fotorezistom. Ten ide dole až po dlhšej dobe v stripovacom prostriedku približne po 6 hod. To nemá dobrý vplyv na výplňovú izolačnú pastu, ktorá je pôsobením 10 % NaOH poškodená hlavne po okrajoch. Môže to byť spôsobené malou hrúbkou vrstvy,

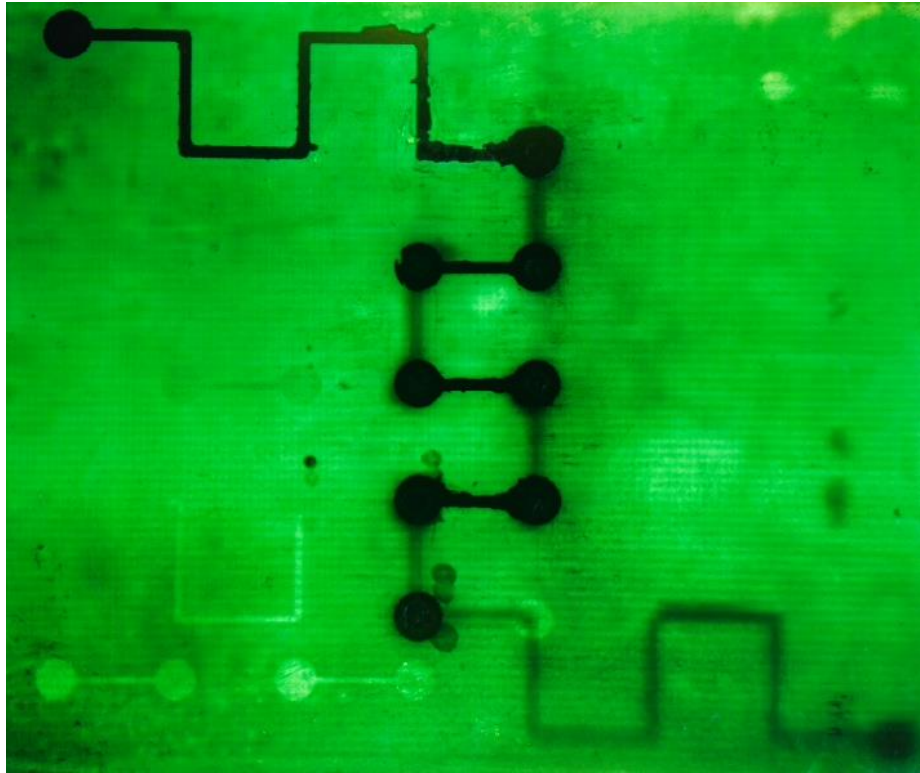
ktorá bola na okrajoch naozaj tenká. Stripovací roztok reaguje s izolačnou pastou viac ako s FR4 a vytvára pevnú väzbu, preto je odstripovanie fotorezistu z izolačnej vrstvy náročnejšie. Je možné, že fotorezit sa počas vytvrdzovania, za pôsobenia tepla silnejšie spojil s izolačnou pastou ako v porovnaní s FR4. Na vyriešenie tohto problému by bolo nutné vykonať hlbšiu chemickú analýzu. Ďalšou možnosťou by bolo rozdeliť vytvrdzovanie na dve časti, tzn. vytvrdzovať v peci 15 min. potom stripovať a ešte raz vytvrdzovať po dobu 30 min. Fotorezist by za 15 min. nevytvoril tak pevnú väzbu s FR4 a šiel by ľahšie odstripovať.

Menej zásadným problémom je nerovnomerné nanesenie izolačnej vrstvy, z dôvodu vytŕčania grafitového 2V motívu. Môže nastať situácia, že izolačná vrstva bude príliš tenká a nebude plniť svoju izolačnú funkciu. V okolí motívu je vrstva hrubá a na jeho povrchu zase príliš tenká. Tento problém by sa dal riešiť tak isto ako v prvom prípade a to nanesením hrubšej izolačnej vrstvy.

Napriek týmto problémom pokus sa vydaril. Celá štruktúra je zvodivená. Odpor naprieč štruktúrou je na úrovni 3 k Ω .

Tab.16. Technologický postup pre zhotovenie 4V štruktúry

Technologický postup pre zhotovenie 4V štruktúry			
číslo kroku	proces	čas[min]	teplota[°C]
1	kartáčovanie, sušenie FR4	5	izbová
2	vŕtanie FR4	20	izbová
3	kartáčovanie, odstraňovanie nečistôt, sušenie	5	izbová
4	obojstranná laminácia fotorezistu	10	115
5	expozícia fotorezistu	0,3	izbová
6	vyvolávanie fotorezistu	0,5	35
7	sieťotlač grafitová pasta jedna strana	1	izbová
8	sušenie grafitová pasta	10	130
9	sieťotlač grafitová pasta druhá strana	1	izbová
10	vytvrdenie grafitová pasta	45	130
11	stripovanie 10 % NaOH	120	izbová
12	sieťotlač izolačná pasta jedna strana	1	izbová
13	sušenie izolačná pasta	110	15
14	sieťotlač izolačná pasta druhá strana	1	izbová
15	vytvrdenie izolačná pasta	110	120
16	vŕtanie		izbová
17	obojstranná laminácia fotorezistu	10	115
18	expozícia fotorezistu	0,3	izbová
19	vyvolávanie fotorezistu	0,5	35
20	sieťotlač grafitová pasta jedna strana	1	izbová
21	sušenie grafitová pasta	10	130
22	sieťotlač grafitová pasta druha strana	1	izbová
23	vytvrdenie grafitová pasta	45	130
24	stripovanie 10 % NaOH	360	izbová
25	kontrola prepojenia, optická kontrola		



Obr.33. *Obrázok výslednej 4V naskrz presvietenej štruktúry*

V ďalších krokoch ako výhľad do budúcnosti by sa na výplňovej paste ELPIMER VF 2647 DG skúmala odolnosť voči nežiaducim vplyvom okolia a bola by skúmaná možnosť jej použitia na flexibilných základových materiáloch hlavne typu PET, PEN, PC. Mohla by byť skúmaná konštrukcia VV štruktúr, pričom ďalšie využitie tejto pasty by bolo použitie ako nepájavá maska.

6 ZÁVER

Technológia sintrácie nízkoteplotných pást sa v budúcnosti presadí a bude zavedená vo masovej výrobe v aplikáciách akými sú HDI DPS s mikroprepojami a možnosťami galvanického Cu pokovenia vrátane embedded systémov a v oblasti montáže súčiastok ako doplnenie súčasných technologických možností. Už dnes sa táto technológia testuje a používa v menších množstvách a v blízkej budúcnosti bude používaná ako náhrada alebo vylepšenie klasickej technológie pájania.

Prvá časť semestrálneho projektu bola venovaná rešeršu odbornej literatúry v oblasti nízkoteplotnej sintrácie a pást používaných pri tejto technológii. Bolo popísané zloženie, vlastnosti nanočasticových pást ich charakteristika a aplikácie. V druhej časti boli popísané reakčné mechanizmy, praktické aplikácie a využitie či už momentálne alebo v blízkej budúcnosti a ich prínos po zavedení do bežnej výroby.

V druhom semestri nadviazala na semestrálny projekt diplomová práca, v ktorej boli využité teoretické vedomosti zo semestrálneho projektu. Praktická časť bola sústredená na aplikáciu vodivého atramentu na bázy grafitu, konkrétne Carbon Ink SD 2843 HAL od firmy Lackwerke Peters GmbH + Co KG, pre konštrukciu 1V, 2V a 4V štruktúr a bola prevedená možnosť galvanického pokovenia meďou. Bola premeraná rezistivita prepojov rôznych priemerov otvorov i rôznych širok vodičov. Bola navrhnutá metodika skúšok odolnosti vodivého motívu voči vplyvom prostredia a podľa nej boli urobené základné skúšky. Pri realizácii 4V štruktúr bola odskúšaná fotodielektrická výplňová pasta ELPEMER VF 2467 taktiež od firmy Lackwerke Peters GmbH + Co KG, ktorá slúžila ako izolačná vrstva. Pri jednotlivých technologických aplikáciách boli zhotovené mikrovýbrusy a výsledky vyplývajúce z nich spracované.

Z vyplývajúcich výsledkoch z konštrukcie 2V a 4V štruktúr je na zváženie či by sa v navažujúcej práci pokračovalo so sitom alebo so sitom s definovaným motívom. Pri našich aplikáciách sme používali polyesterové sieťotlačové sito (50 ôk/cm) Polymon bez motívu, avšak sme mali veľkú spotrebu relatívne drahej grafitovej pasty. Pri aplikáciách so sitom s definovaným vzorom a by bola spotreba grafitovej pasty nižšia, ale výroba takéhoto sita je tiež finančne náročná a problematickejšie by bolo aj galvanické pokovenie Cu. Na zistenie, ktorá z týchto aplikácií by bola ekonomicky najefektívnejšia by bola potrebná hlbšia ekonomická analýza. Táto práca mala za úlohu otestovať aj kompatibilitu použitej grafitovej pasty, fotodielektrickej pasty s fotorezistom a FR4 materiálom. Bolo zistené, že sú kompatibilné pri teplotách 130 – 140 °C. Ako perspektíva 4V štruktúry sa javí kombinácia plátovanej medi pre 2. a 3. vrstvu a na fotodielektrických vrstvách by pomocou grafitu a galvanickej medi bola vytvorená 1. a 4. vrstva. Ďalšou výzvou by bolo otestovať vhodnú kombináciu grafitovej pasty so striebornou pre dosiahnutie lepšej vodivosti. Dosiahnuté výsledné dáta boli spracované, vyhodnotené a prezentované pri návšteve firmy Gatema Boskovice, ktorej jednou z aktivít je vývoj a výroba dosiek plošných spojov. V súčasnej dobe sa zvažuje aj spracovanie technologického projektu v spolupráci s FEKT VUT v Brne.

LITERATÚRA

- [1] Mizumura, N.; Sasaki, K., "Development of low-temperature sintered nano-silver pastes using MO technology and resin reinforcing technology," *Electronics Packaging (ICEP), 2014 International Conference on* , vol., no., pp.526,531, 23-25 April 2014
doi: 10.1109/ICEP.2014.6826735
- [2] A Wang, Tao; Chen, Xu; Lu, Guo-Quan; A Lei, Guang-Yin” Low-Temperature Sintering with Nano-Silver Paste in Die-Attached Interconnection” J Journal of Electronic Materials, Journal Article, 2007, 10.1007/s11664-007-0230-5
- [3] Greve, H.; Moeini, S.A.; McCluskey, F.P., "Reliability of paste based transient liquid phase sintered interconnects," *Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2014 IEEE 64th* , vol., no., pp.1314,1320, 27-30 May 2014 doi: 10.1109/ECTC.2014.6897462
- [4] SYSTHERMS GmbH: Sintrování. *Sistherms Termische systeme und service* [online]. 2010 [cit. 2014-12-18]. Dostupné z: http://www.systherms.de/index.php?a_m_id=637&lang=cz
- [5] Sintering: Sintering. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 23. 10. 2014 [cit. 2014-12-18]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sintering>
- [6] PEŠINA, Z. *APLIKACE NANOMATERIÁLŮ PRO VÝVOJ PÁJEK BEZ OLOVA*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 104 s. Vedoucí disertační práce doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc
- [7] Ksicht: Nanočástice 1. RĚZANKA, Pavel. *Ksicht* [online]. 2008 [cit. 2014-12-18]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- [8] CHUKKA, Rami N. *A novel method of reducing melting temperatures in SnAg and SnCu solder alloys*. Academia.edu [online]. 2010 [cit. 2014-12-18]. DOI: DOI 10.1007/s10854-010-0128-5.
Dostupné z: http://www.academia.edu/611232/A_novel_method_of_reducing_melting_temperatures_in_SnAg_and_SnCu_solder_alloys
- [9] Lei, T.G.; Calata, J.N.; Guo-Quan Lu; Xu Chen; Shufang Luo, "Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Attaching Large-Area Chips," *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on* , vol.33, no.1, pp.98,104, March 2010 doi: 10.1109/TCAPT.2009.2021256
- [10] Šrámek, Z. Termická analýza palív. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního Inženýrství, 2014. 54 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Moskalík, Ph.D.
- [11] BRÁNECKÝ, M. Návrh a realizace úprav zařízení pro metalografické výbrusy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 45 s., 15 s. příloh. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michal Nicák.

[12] Lei, T.G.; Calata, J.N.; Guo-Quan Lu; Xu Chen; Shufang Luo, "Low-Temperature Sintering of Nanoscale Silver Paste for Attaching Large-Area

[13] Bai, J.G.; Zhang, Z.Z.; Calata, J.N.; Lu, G.-Q., "Characterization of Low-Temperature Sintered Nanoscale Silver Paste for Attaching Semiconductor Devices," *High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis, 2005 Conference on*, vol., no., pp.1,5, 27-29 June 2005 doi: 10.1109/HDP.2005.251412

[14] Dunning Deng; Yunxia Jin; Yuanrong Chen; Tianke Qi; Fei Xiao, "Preparation of copper nanoparticles with low sintering temperature," *Electronic Materials and Packaging (EMAP), 2012 14th International Conference on*, vol., no., pp.1,4, 13-16 Dec. 2012 doi: 10.1109/EMAP.2012.6507927

[15] CHMELA, O. *Pokovování polyetylentereftalátu mědi a realizace vodivých struktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 87 s. Vedoucí semestrální práce Ing. Jiří Starý, Ph.D.

ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

TLPS - transient liquid phase sintered

DPS - doska plošných spojov

MO - metal organická

TEM - transmisná elektrónová mikrokopia

SEM - rastrovacia elektrónová mikroskopia

TGA - termogravimetrická analýza

2V- dvojvrstvá štruktúra

4V- štvorvrstvá štruktúra

FR4- vrstvený sklotextil

PRÍLOHA

Technické dokumenty k použitým materiálom

Grafitová vodivá pasta: Carbon Ink SD 2843 HAL

Výplňová pasta: ELPEMER VF 2467

Fotorezist: RISTON photopolymer dry film resist 220

Hodnoty k meraniu rezistivity grafitových vzoriek pri teplote 130 °C

