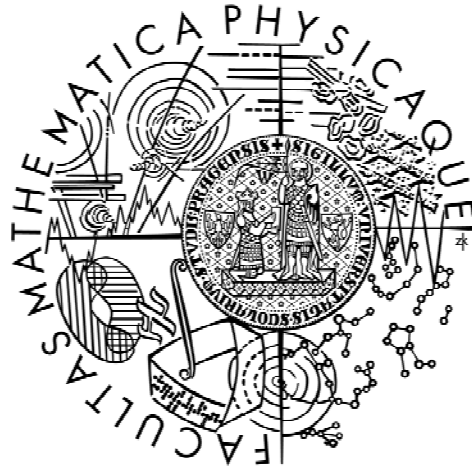


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# DIPLOMOVÁ PRÁCE



Petr Hrcuba

***Fázové transformace v tekutém stavu a výsledné vlastnosti intermetalických fází vznikajících reakcí slitin na bázi systému Sn-Cu(-Ni) s Cu substrátem***

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Miloš Janeček, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní plán: Fyzika kondenzovaných a makromolekulárních látek

"Ekocentru zdar, olovu zmar!"

*František Chmelík*

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Doc. RNDr. Milošovi Janečkovi, CSc. za množství praktických rad a za čas, který mé práci věnoval. Dále bych velmi rád poděkoval RNDr. Margaritě Slámové, CSc., která mi poskytla zázemí potřebné pro vznik celé práce a která mi vždy ochotně pomohla cennými informacemi. Mé poděkování patří rovněž Ing. Olegovi Kovářikovi za pomoc s vývojem softwaru. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým rodičům a všem ostatním, kdo se na vzniku této práce podíleli, za jejich pomoc, podporu a trpělivost.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně, výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze, dne 20.4. 2007

Petr Harcuba

**Název práce:** *Fázové transformace v tekutém stavu a výsledné vlastnosti intermetalických fází vznikajících reakcí slitin na bázi systému Sn-Cu(-Ni) s Cu substrátem*

**Autor:** Petr Harcuba

**Katedra (ústav):** Katedra fyziky materiálů

**Vedoucí diplomové práce:** Doc. RNDr. Miloš Janeček, CSc.

**e-mail vedoucího:** janecek@met.mff.cuni.cz

**Abstrakt:** *Práce se zabývá vlivem složení slitin na bázi Sn-Cu, bez a s příměsí Ni, na vlastnosti spojů na měděném substrátu připravenými modelovými experimenty simulujícími pájení vlnou. Měření DSC byly zjištěny teplotní intervaly fázových přeměn při ohřevu a ochlazování slitin. Produkty reakcí roztavených slitin s Cu substrátem byly studovány "post-mortem" metodami světelné a řádkovací elektronové mikroskopie a měření mikrotvrdosti. Byl posuzován vliv koncentrace Cu (0,7 a 1,4 hm.%Cu) a Ni (0,05 hm.%Ni) na morfologii a kinetiku růstu intermetalické vrstvy fáze Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> na rozhraní roztavené slitiny a Cu substrátu. Byla stanovena závislost mezi složením a podmínkami přípravy spojů a jejich mechanickými vlastnostmi. Při nízké koncentraci Cu docházelo k intenzivnímu rozpouštění substrátu a vrstva Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nerostla s prodloužením doby reakce. Při vyšší koncentraci Cu se tvořila silnější vrstva se zoubkovanou morfologií. Při delších časech a vyšších teplotách vznikala tenká vrstva fáze Cu<sub>3</sub>Sn, která bránila rozpouštění substrátu. Příměs Ni výrazně urychlovala kinetiku růstu vrstvy, vyvolala změnu její morfologie, zabraňovala vzniku fáze Cu<sub>3</sub>Sn a zpomalovala rozpouštění substrátu. Pevnost modelových spojů klesla s rostoucí teplotou a s rostoucí dobou reakce se substrátem. Při 240°C nebyl prokázán vliv Ni na mechanické vlastnosti spojů; při teplotě 270°C příměs Ni vyvolala zlepšení pevnosti.*

**Klíčová slova:** *Bezolovnaté pájky, reakce na rozhraní, kinetika růstu, mechanické vlastnosti*

**Title:** *Phase transformations in the liquid state and the properties of intermetallic phases occurring due to reactions of Sn-Cu (Ni) based alloys with copper substrate*

**Author:** Petr Harcuba

**Department:** Department of Physics of Materials

**Supervisor:** Doc. RNDr. Miloš Janeček, CSc.

**Supervisor's e-mail address:** janecek@met.mff.cuni.cz

**Abstract:** *The objective of the diploma thesis is the study of the influence of the composition of Sn-Cu based alloys with and without Ni additions on the properties of joints on the copper substrate prepared by model experiments simulating wave soldering. DSC measurements revealed temperature regions of phase transformations during heating and cooling of the alloys. The products created by the interaction of melted alloys with Cu substrate were studied in post mortem specimens by light and scanning electron microscopy and microhardness. The influence of Cu (0.7 and 1.4 wt. %) and Ni (0.05 wt. %), respectively on the morphology and the kinetics of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallic phase growth at the interface of the molten solder and Cu substrate was investigated. The correlation of composition and conditions of joint preparation and the resulting mechanical properties were determined. At low Cu concentration the substrate was intensively dissolved and the Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> layer ceased to grow with increasing time of the reaction. At higher Cu concentration thicker layer having the scallop morphology was formed. For higher reaction times and higher temperatures the thin layer of Cu<sub>3</sub>Sn phase was formed which prevented further substrate dissolution. Ni additions enhance significantly the layer growth kinetics, prevented the formation of Cu<sub>3</sub>Sn phase and decelerated substrate dissolution. The strength of model joints decreased with increasing temperature and the time of the reaction with the substrate. At 240°C no influence of Ni on mechanical properties was observed while at 270°C Ni the alloy exhibited enhanced mechanical strength.*

**Keywords:** *Pb-free solders, interfacial reactions, growth kinetics, mechanical properties*

# Obsah

<b>1 PŘEDMLUVA</b> .....	<b>7</b>
1.1 Nutnost přechodu na bezolovnaté pájky.....	7
1.2 Aktuálnost a užitečnost tématu diplomové práce.....	8
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Základní informace o pájení</b> .....	<b>9</b>
2.1.1 Definice měkkého pájení používaného v elektronice .....	9
2.1.2 Základní metody pájení.....	9
2.1.3 Mechanismus vzniku spoje .....	10
2.1.4 Tavidla.....	10
<b>2.2 Přehled literárních údajů o slitinách pro měkké pájení</b> .....	<b>11</b>
2.2.1 Klasické slitiny cínu s olovem a dalšími příměsemi .....	11
2.2.2 Nové slitiny na bázi cínu bez olova .....	12
<i>Binární slitiny Sn-Cu (SC)</i> .....	13
<i>Binární slitiny Sn-Ag (SA)</i> .....	14
<i>Ternární slitiny Sn-Ag-Cu (SAC)</i> .....	14
<i>Slitiny Sn-Ag-Bi-X (SABX)</i> .....	15
<i>Slitiny ze systémů Sn-Sb a Sn-Zn-X</i> .....	15
<i>Nízkotavitelné pájky na bázi systémů Bi-Sn, In-Sn a Bi-Sn-Ag</i> .....	15
<b>2.3 Reakce roztavené pájky s Cu substrátem</b> .....	<b>16</b>
2.3.1 Vznik intermetalické vrstvy .....	16
2.3.2 Reakce Cu s čistým Sn .....	17
2.3.3 Reakce Cu substrátu s roztaveným Sn obohaceným mědí.....	20
2.3.4 Vliv Ni a dalších prvků na reakce mezi roztaveným Sn a Cu substrátem .....	21
2.3.5 Rozpouštění Cu substrátu v roztavené pájce.....	22
<b>2.4 Vlastnosti pájených spojů</b> .....	<b>22</b>
2.4.1 Mechanické a elektrické vlastnosti pájených spojů .....	22
2.4.2 Faktory ovlivňující jakost pájeného spoje.....	23
2.4.3 Změny spoje vlivem tepelného a mechanického namáhání v provozních podmínkách .....	24
<i>Mechanické namáhání</i> .....	24
<i>Tepelné namáhání</i> .....	24
<i>Elektromigrace</i> .....	25
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁLY A METODY</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1 Studované materiály a plán experimentů</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2 Metody studia kinetiky fázových transformací a vlastnosti IMC vrstev</b> .....	<b>27</b>
3.2.1 DSC – stanovení bodu tavení a podchlazení.....	27
3.2.2 Simulace pájení vlnou zkouškami ponořením Cu substrátu do roztavené pájky .....	28

<b>3.3 Metody rozborů a měření.....</b>	<b>30</b>
3.3.1 Studium mikrostruktury – světelná a skenovací elektronová mikroskopie.....	30
3.3.2 Měření mikrotvrdomosti komponent spojů.....	31
3.3.3 Zkoušky pevnosti v tahu .....	31
<b>4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUSE.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Teploty tání a velikost podchlazení.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Mikrostruktura výchozích slitin .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3 Závislost morfologie a tloušťky IMC na teplotě roztavené pájky a doby interakce mezi pájkou a Cu substrátem.....</b>	<b>34</b>
4.3.1 Slitina Sn-Cu <sub>1,4</sub> – SC+ .....	34
4.3.2 Slitina Sn-Cu <sub>0,7</sub> – SC .....	38
4.3.3 Slitina Sn-Cu-Ni – SCN .....	38
<b>4.4 Rozpouštění substrátu.....</b>	<b>41</b>
<b>4.5 Vliv složení na charakter a vývoj IMC.....</b>	<b>43</b>
<b>4.6 Mikrotvrdomost jednotlivých složek pájených spojů .....</b>	<b>48</b>
<b>4.7 SEM – charakter IMC, závislost na složení a podmínkách interakce.....</b>	<b>50</b>
<b>4.8 Mechanické vlastnosti spojů.....</b>	<b>53</b>
<b>5 SHRNUÍ VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>56</b>
<b>6 PLÁNOVANÉ POKRAČOVÁNÍ.....</b>	<b>57</b>
<b>7 ZÁVĚR.....</b>	<b>58</b>
<b>8 LITERATURA.....</b>	<b>59</b>

# 1 Předmluva

## 1.1 Nutnost přechodu na bezolovnaté pájky

Olovo se široce používá v průmyslu již dlouhou dobu. Z přibližně pěti miliónů tun olova, které se na světě každoročně spotřebuje, se asi 81% využívá v akumulátorech, 5% se ve formě oxidů spotřebuje na výrobu barviv, skla, keramiky a chemikálií. Dalších 5% se využije při výrobě střeliva. Na výrobu pájek pro elektroniku se spotřebuje jen asi 0,5% z celkového množství vyrobeného olova. Olovo však lze z elektronických přístrojů po ukončení jejich životnosti jen velmi obtížně zpětně recyklovat. Vyřazené elektronické přístroje tedy často končí na skládkách.[1]

Je všeobecně známo, že olovo je pro lidský organismus škodlivé. Nepříznivě ovlivňuje hematologický a nervový systém, má nepříznivé účinky na činnost ledvin a dalších orgánů. Může způsobit nevratné poškození mozku, anemii, koliky, poškození ledvin, rakovinu různých orgánů [2]. Symptomy otravy olovem se objevují již při velmi nízkých koncentracích: u dětí od 10 mg/dl a u dospělých od 30 mg/dl. Olovo se do lidského organismu může dostat především z vody.

Desky plošných spojů, a vůbec všechny elektronický odpad na skládkách, je vystaven působení kyselých dešťů nebo může reagovat s jinými odpady. Těžké kovy (mezi které patří i olovo) se mohou vyluhovat do podloží a hrozí kontaminací spodních i povrchových zdrojů pitné vody.

Ekologické tlaky na nahrazení slitin obsahujících olovo novými slitinami stále sílí. Postupně se zpřísňují normy týkající se úrovně obsahu těžkých kovů ve vodě, potravinách a v celém životním prostředí. Ve světě probíhá náhrada olovnatých pájek za bezolovnaté na různých kontinentech různě. V Japonsku a ve Spojených státech začaly firmy přecházet na pájení bezolovnatými pájkami již před lety. V rámci Evropské unie byly v roce 2003 vydány dvě směrnice týkající se ochrany životního prostředí:

- Směrnice 2002/96/EC o použitých elektrických a elektronických zařízeních (WEEE - Waste of Electrical and Electronic Equipment) [3], která se týká především minimalizace odpadů a maximalizace recyklace vyřazených elektrických a elektronických přístrojů
- Směrnice 2002/95/EC o omezení použití určitých nebezpečných látek v elektronickém průmyslu (RoHS - Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances) [4]. V ní je řečeno, že výrobci musí do 1. července 2006 stáhnout z trhu EU všechna zařízení, která obsahují větší než povolené množství určitých nebezpečných látek. Za ty jsou

považovány těžké kovy (olovo, rtuť, kadmium, šestimocný chrom) a bromované zpomalovače hoření, tedy polybromované bifenyly (PBB) a polybromované difenylethery (PBDE) [4].

## ***1.2 Aktuálnost a užitečnost tématu diplomové práce***

Evropská legislativa zakazuje s platností od 1. července 2006, a to jen s několika málo výjimkami, používat pájky obsahující olovo. Tento zákaz se týká většiny elektronických zařízení a přístrojů [3,4]. Proto je problematika spojená s výzkumem a vývojem nových pájek bez olova a studiemi vlastností spojů připravených s použitím těchto slitin velice aktuální. Výzkum v této oblasti probíhá v zahraničí, a to především v Asii a ve Spojených státech amerických, již více než patnáct let. V Evropě začaly aktivity spojené s bezolovnatým pájením později, ale v posledních letech je tato problematika předmětem studia řady výzkumných pracovišť, především ve spojení s velkými výrobci elektroniky.

V České republice je bezolovnatému pájení věnována podstatně menší pozornost, přestože i zde je řada velkých i malých výrobců elektroniky, kteří budou znalosti spojené s přechodem na nové slitiny potřebovat. Tato diplomová práce má tedy za cíl přispět k rozšíření a upřesnění poznatků v oblasti termodynamiky (fázových transformací) slitin na bázi cínu, které jsou z hlediska výrobců v ČR významné. Jedná se o slitiny na bázi systému Sn-Cu používané pro pájení vlnou, což je klasická, málo nákladná a zatím stále ještě velmi rozšířená metoda používaná při přípravě plošných spojů. Hlavní důraz je kladen na posouzení vlivu koncentrace Cu a příměsi Ni na kinetiku fázových transformací při reakci s Cu substrátem a na výslednou strukturu a vlastnosti systému substrát-intermetalická vrstva-pájka.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Základní informace o pájení

#### 2.1.1 Definice měkkého pájení používaného v elektronice

Základní metodou spojování součástek v elektronice je pájení. Používají se dva typy pájení – měkké a tvrdé. Za měkké se považuje takové pájení, při kterém je teplota tavení pájky pod 450°C, v opačném případě se hovoří o pájení tvrdém. Pájení je proces spojování dvou kovů v tuhém stavu pomocí třetího přídavného materiálu (pájky) ve stavu tekutém. Roztavená pájka zatéká do mezery mezi spojovanými částmi, smáčí jejich povrchy a po ztuhnutí je spojuje. Pájením se vytváří spoj na hranici základního kovu (substrátu) a pájky. Nejde tedy o hluboké protavení materiálů, jako je tomu při svařování. Pro zajištění dobrého spoje je kromě zvýšení teploty třeba ještě splnit dva základní požadavky: odstranit povrchové znečišťující vrstvy a zajistit podmínky pro vzájemnou reakci tuhého a roztaveného kovu. Pokovení povrchu základního materiálu pájkou nastane pouze na jeho dokonale očištěném povrchu zbaveném nejen mechanických nečistot, ale hlavně vrstvy oxidů. K odstraňování oxidů slouží tavidlo, které současně chrání během pájení očištěný povrch substrátu i tekutou pájku před oxidací za zvýšené teploty, tzv. pracovní teploty pájení. Pájka smáčí ohřátý kov, roztéká se po jeho povrchu, proniká do spár a pórů povrchové vrstvy kovu, kterou rozpouští. Difúzi tekuté pájky do tuhého základního materiálu vzniká na povrchu materiálu tzv. mezní (těž dělicí, přechodová) vrstva - pájka povrch kovu leguje [5]. Ve většině případů vznikají přechodové vrstvy o určité tloušťce, které mají jiné mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti [1].

#### 2.1.2 Základní metody pájení

V elektronice bylo a stále je používáno několik různých metod pájení: ruční, pájení vlnou, pájení přetavením, a v posledních letech je stále více používaná metoda flip-chip.

Ruční pájení se provádí pomocí pájedla. Metoda spočívá v tom, že rozžhavený hrot pájedla zahřeje zpracovávané místo na desce plošných spojů za přítomnosti tavidla a pájky, pájka se roztaví a zformuje spoj.

Historicky první metodou strojního pájení je pájení vlnou. Tato metoda spočívá ve vlečení substrátu (např. desky plošných spojů) s osazenými součástkami napříč po vlně roztavené pájky vytlačované kolmou tryskou. Pohybující se pájka umožňuje proniknout tlakem a kapilárními silami otvory vícevrstvých desek, a tak vytvořit pájecí kužel i na straně

součástek. V poslední době se více uplatňuje i pájení mikrovlnou, kdy roztavená pájka stříká z úzké trubičky na malou plochu konkrétního spoje.

Princip pájení přetavením spočívá v nanesení pájky ve formě pasty na pájecí vodivou plochu předem, potom se na ni osadí součástky a přetaví se teplotou poněkud vyšší než je teplota tání pájky. Touto metodou je možné zpracovat malé součástky s jemnou roztečí kontaktů (až 0,3 mm) [1].

Moderní variantou metody pájení přetavením je metoda flip-chip, při níž jsou malé kuličky pájky přilepeny přímo na kontakty pájené součástky nejen po jejím obvodu, ale po celé ploše součástky. Takto připravená součástka se přesně usadí na desku plošných spojů a přetaví.

### **2.1.3 Mechanismus vzniku spoje**

Při pájení probíhají složité fyzikálně-chemické pochody na rozhraní tuhé a tekuté fáze. Hnací silou vzájemného působení tuhého a tekutého prostředí je snaha systému o snížení mezifázové energie. Při smáčení jsou dva volné povrchy nahrazovány jediným rozhraním s nízkou volnou energií. V dosahu působení atomů krystalové mřížky tuhého kovu (substrátu) jsou atomy taveniny krystalograficky uspořádány na povrchu substrátu. Na rozhraní se tak vytváří vrstva intermetalických fází (dále budeme označovat zkratkou IMC z anglického intermetallic compound). Složení IMC odpovídá fázovému diagramu (většinou nerovnovážnému) daného systému slitiny pájky a kovu vodiče (substrátu nebo vývodu součástky). Teplem se zvětšuje pohyb atomů obou fází a jejich vzájemná difúze přispívá k zesílení vrstvy. Krystalizace při chladnutí pozastavuje a upevňuje probíhající jevy, tj. růst vrstvy. IMC vrstva uskutečňuje vodivou a mechanickou vazbu mezi pájkou a vodivým substrátem.

### **2.1.4 Tavidla**

Pro vytvoření dokonalého pájeného spoje je nezbytné, aby povrchy spojovaných součástí byly pájkou smáčivé. K tomu musí být spojované plochy čisté a bez oxidů. Vzhledem k tomu, že většina kovů na vzduchu rychle oxiduje, je nutné bezprostředně před pájením provést odstranění oxidů z jejich povrchu. K tomuto účelu se používají tavidla. Tavidlo má tedy celou řadu funkcí, které můžeme shrnout následovně:

- odstraňuje oxidové vrstvy a další nečistoty z povrchu pájené kovové plochy a chrání je před vznikem oxidů v průběhu ohřevu až do okamžiku vytvoření spoje,

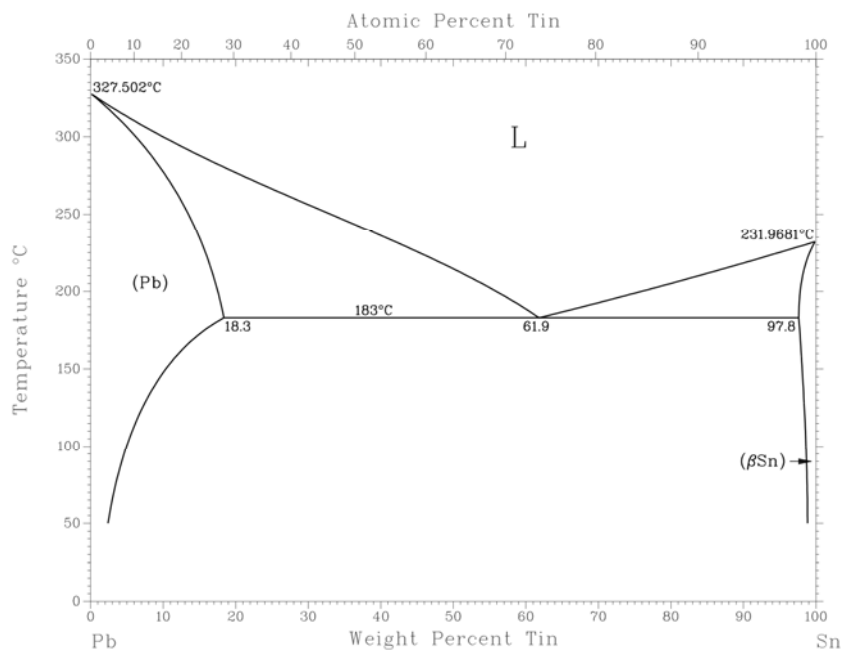
- mnohonásobně snižuje povrchové napětí taveniny, takže tavenina se dobře roztéká, netvoří se kuličky. Tavenina dobře zatéká a stéká při namáčení, čímž se při pájení vlnou zabraňuje tvorbě můstků a krápníků,
- přispívá k rovnoměrnému rozložení teploty po celé pájené ploše,
- kromě působení na substrát, tavidlo čistí i povrch pájky a zabraňuje pohlcování plynů roztavenou pájkou.

S použitím tavidel je spojena i otázka potřeby čištění po pájení. V okolí spojů totiž zůstávají zbytky nečistot, které mohou nepříznivě ovlivnit spolehlivost a životnost spoje, způsobit korozi nebo zhoršit izolační odpor mezi jednotlivými kontakty.

## 2.2 Přehled literárních údajů o slitinách pro měkké pájení

### 2.2.1 Klasické slitiny cínu s olovem a dalšími příměsemi

Olovnaté pájky jsou v elektronickém průmyslu používány řadu let pro své výborné fyzikální a chemické vlastnosti, dobrou spolehlivost a výhodné ekonomické parametry. Eutektická slitina cínu a olova, která je používána nejčastěji, má složení 62 hm.% Sn hm.38% Pb (některé prameny uvádějí 63% Sn 37% Pb) a bod tání 183°C (obr. 2.2.1).



Obr. 2.2.1 Rovnovázný fázový diagram systému Sn – Pb [6].

Používaly se i alternativní pájky pro elektroniku, jež obsahovaly třetí kov. Přidáním třetího kovu do pájecí slitiny bylo docíleno zlepšení pájecích vlastností pájky a významně

ovlivněny vlastnosti slitiny spojené s procesem tvorby spoje, jako je smáčivost, roztékavost nebo např. rozpouštění substrátu.

Přídavek Cu byl historicky dán obdobím, kdy se pájelo holými měděnými hroty a měď v pájce měla za účel snížit difúzi hrotu do pájky a také rozpouštění mědi z kontaktů na deskách s plošnými spoji a ze součástek.

Přídavek Ag také snižuje difúzi ušlechtlejších kovů substrátů do slitiny pájky. Tato pájka se užívala v případech, kdy vývody součástek byly pokryty slitinou Ag/Pd. Pájky s přídavkem stříbra (s obsahem Ag okolo 2%) vykazují mírně lepší vlastnosti roztékavosti a jsou méně náchylné k oxidaci.

Přídavek Sb má určitý vliv na vyšší mechanickou pevnost a odolnost pájeného spoje. Hlavní přínost Sb spočívá ve skutečnosti, že tento prvek potlačuje přeměnu fáze  $\beta$ -Sn na  $\alpha$ -Sn (tzv. cínový mor, nastává v binární slitině při teplotách  $< 13,2^\circ\text{C}$ ).

Přidáním Bi lze získat matnější povrch pájeného spoje při zachování standardních vlastností slitiny, což usnadňuje vizuální optickou kontrolu pájeného spoje. Opět se však užívá minimálně. I velmi malé příměsi Bi (0,1 hm.%) účinně potlačí cínový mor.

### **2.2.2 Nové slitiny na bázi cínu bez olova**

Bezolovnaté slitiny pro pájení, které mají nahradit slitiny ze systému Sn-Pb, musí splňovat následující požadavky:

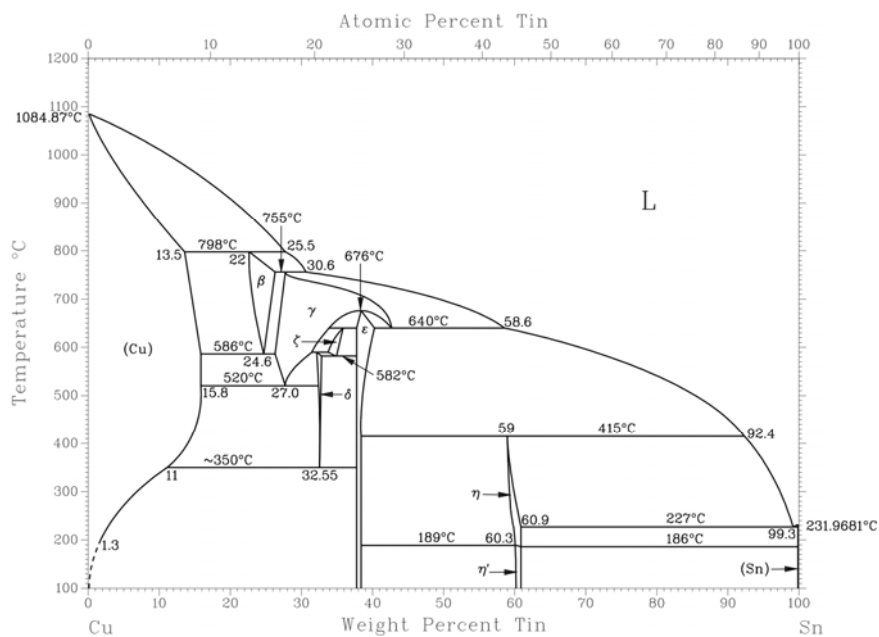
- být netoxické,
- být dostupné a cenově přiměřené,
- mít úzký teplotní rozsah plasticity,
- mít přijatelné smáčení,
- lze je snadno připravovat,
- mít přijatelnou (ne příliš vysokou) teplotu zpracování,
- vytvářet spolehlivé spoje.

Ve světovém měřítku byl prováděn rozsáhlý výzkum k nalezení vhodných náhrad pájek na bázi Sn-Pb. Rychle bylo zjištěno, že existuje velký počet slitin, které olovnatou pájku mohou nahradit. Každá z těchto slitin má své přednosti i nevýhody. Mnoho kandidátů pro náhradu za olovnatou pájku eutektického systému Sn-Pb bylo postupně vyloučeno. Většina perspektivních systémů je založena na přídavku malého množství třetího nebo čtvrtého prvku do binárních systémů s cílem snížit bod tavení, zvýšit smáčení roztavenou slitinou a zlepšit spolehlivost spojů. Velká část nově vyvíjených pájek bez olova je na bázi cínu. Většina z nich

je založena na binárních systémech Sn-Cu a Sn-Ag. Systému Sn-Ag byl věnován rozsáhlý výzkum, především v Japonsku a USA, a pájky na jeho bázi jsou již téměř standardní náhradou pájek SnPb. Slitiny ze systému Sn-Cu byly zkoumány méně, i když se jedná o levnější alternativu v porovnání se slitinami obsahujícími Ag. Proto je přehled literárních údajů soustředěn především na systém Sn-Cu, kterému je také věnována hlavní pozornost v této diplomové práci. Informace o dalších systémech, tj. o slitinách na bázi Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-Sb, budou stručnější.

### ***Binární slitiny Sn-Cu (SC)***

Binární slitiny Sn-Cu jsou levnou alternativou olovnatých pájek a používají se zejména pro pájení vlnou [7]. Dají se použít pro pájení součástek, které obsahují olovo. Slitina s eutektickým složením SnCu<sub>0,7</sub> má poněkud vyšší bod tání 227° C než slitiny Sn-Pb a než SAC (viz níže). Fázový diagram tohoto systému je na obrázku 2.2.2.

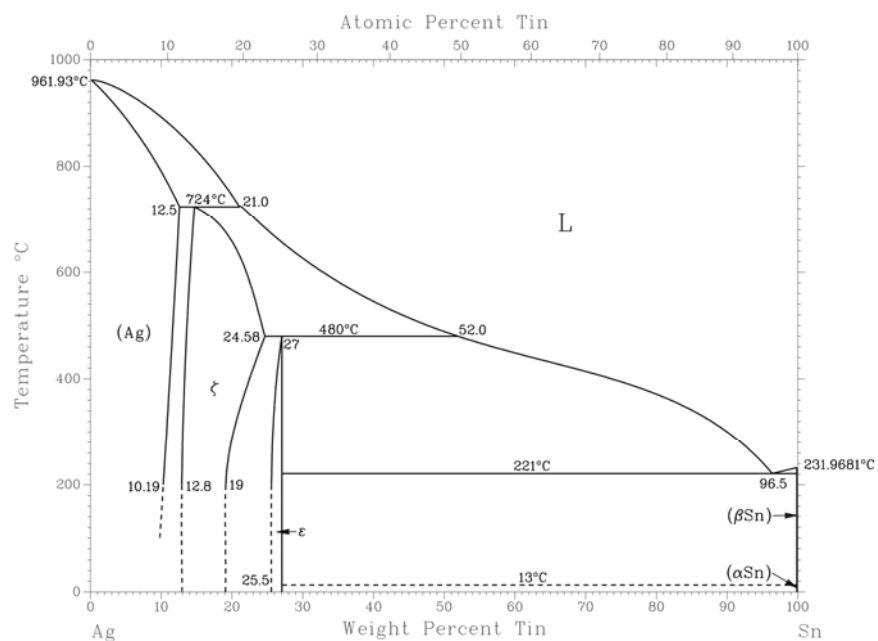


Obr. 2.2.2. Rovnovázný fázový diagram systému Sn – Cu [6].

Při přetavení na vzduchu je smáčivost nižší, kužel kolem pájených kontaktů se vyznačuje hrubým a vzorovaným vzhledem. Tato slitina má nejhorší mechanické vlastnosti ze všech používaných bezolovnatých pájek. Na bázi systému Sn-Cu jsou zkoušeny i slitiny s přidávkem dalších prvků, jako je Ni, Co, P. Podrobnější informace o vlastnostech slitiny SnCu<sub>0,7</sub> a slitin na její bázi budou uvedeny v dalším textu.

### ***Binární slitiny Sn-Ag (SA)***

Slitina SnAg3.5 má eutektické složení a bod tání 221° C (obr. 2.2.3). Je považována za jednu z nejvhodnějších slitin pro pájení vlnou [2]. Sn a Ag tvoří v oblasti do 73 hm% Sn pouze jedinou uspořádanou intermetalickou fázi Ag<sub>3</sub>Sn, obsahující od 25,5 do 27 hm.% Sn [6].



Obr. 2.2.3. Rovnovážný fázový diagram systému Sn – Ag [6].

S používáním této slitiny existují nejdéle zkušenosti. Bylo zjištěno, že slitiny Sn-Ag mají vyšší pevnost než slitiny SnPb, ale jsou méně tvárné. Bohužel, tato slitina se vyznačuje nejhorším smáčením při pájení přetavením past (v porovnání s jinými slitinami s vysokým obsahem Sn) [1].

### ***Ternární slitiny Sn-Ag-Cu (SAC)***

Tyto slitiny jsou souhrnně označovány jako slitiny SAC, podle počátečních písmen jejich chemických symbolů Sn, Ag a Cu. Jako pájka je nejčastěji používána slitina s eutektickým bodem 217°C, jejíž složení je SnAg3.5Cu0.9 [8]. Mnohem rozšířenější je však použití slitiny se složením SnAg3.8Cu0.7. Měď se přidává do slitin Sn-Ag ke zpomalení rychlosti rozpouštění Cu z desek s plošnými spoji a součástek. Měď dále snižuje teplotu tavení, přispívá k lepší smáčivosti, lepší odolnosti proti tečení a tepelné únavě. Slitiny SAC mají lepší spolehlivost a pájitelnost než slitiny SA a SC. Nedostatkem je jejich vyšší teplota tavení v porovnání se slitinou SnPb37 a to, že se nedají použít k pájení součástek pokovených

slitinou SnPb. Další nevýhodou je vyšší cena. Pájky SAC jsou asi 2,5krát dražší než pájky s olovem [1].

### ***Slitiny Sn-Ag-Bi-X (SABX)***

Přídavek až 5% Bi snižuje teplotu tavení a zlepšuje smáčivost systémů Sn-Ag. Toto snížení je příznivé, neboť teplota tavení slitin Sn-Ag-Bi se dostává do intervalu teplot, při kterých se roztaví klasické olovnaté pájky. Slitiny s Bi mají údajně nejlepší pájitelnost ze všech bezolovnatých slitin. Přidání Cu nebo Ge vede ke zlepšení pevnosti, a také ke zlepšení smáčivosti. Pájky na bázi Sn obsahující Bi mají však i některé nedostatky. Při použití pro připájení na podložce pokovené slitinou, která obsahuje Pb, vzniká eutektická slitina BiPb32Sn16 s teplotou tuhnutí pouze 96° C. To představuje značný problém, neboť v mnoha provozních režimech elektronických součástek dochází k cyklickým změnám teploty až do výše 125° C [9]. Proto pájky Sn-Bi-Ag nelze používat dříve, než bude olovo úplně odstraněno ze všech komponent elektronických systémů, včetně povrchových úprav vývodů součástek. Přídavek velkého množství Bi (5-20%) snižuje bod tavení slitiny až na hodnoty, srovnatelné s eutektickou pájkou SnPb37. Tím však tento ternární systém ztrácí dobré vlastnosti eutektických systémů Sn-Ag.

### ***Slitiny ze systémů Sn-Sb a Sn-Zn-X***

Slitina SnSb5 vykazuje špatné smáčení, které je však výrazně lepší než smáčení slitiny SnAg3.5. Teplota tavení slitiny je příliš vysoká (232-240° C). Slitina SnZn9 (eutektická teplota 199° C) je značně reaktivní, protože zinek snadno oxiduje. Zinek způsobuje korozi a reaguje s tavídem za vzniku povrchové vrstvy. Japonští výrobci zkoušeli slitinu SnZn8Bi3. Bi v této slitině nahrazuje Zn s cílem snížit korozi Zn v podmínkách zvýšené vlhkosti. Slitiny SnZnBi mohou mít bod tavení blízký bodu eutektické slitiny SnPb37.

### ***Nízkotavitelné pájky na bázi systémů Bi-Sn, In-Sn a Bi-Sn-Ag***

Slitiny Bi-Sn, Bi-Sn-Ag a In-Sn, s teplotou tání pod 140° C, jsou dalšími slitinami bez olova s nízkým bodem tání, které byly předmětem výzkumu v Japonsku a USA. Jejich použití je vhodné v případech, kdy jsou spojovány teplotně citlivé složky a materiály. Mohou být rovněž používány ve vícestupňovém pájení, kde první spojovací vrstva je tvořena vysokotavitelnou SAC slitinou. Slitiny obsahující velké množství In mají dobrou tvárnost, což může kompenzovat neshodu součinitelů teplotní roztažnosti pájených součástek a plošného spoje. Eutektická binární slitina Bi58Sn42 (138° C) je doporučována jako náhrada za olovnaté pájky pro nízkoteplotní aplikace.

## 2.3 Reakce roztavené pájky s Cu substrátem

### 2.3.1 Vznik intermetalické vrstvy

Vznik intermetalické vrstvy na rozhraní substrátu a roztavené pájky při pájení probíhá v principu ve třech postupných fázích:

- a) rozpouštění substrátu,
- b) chemická reakce mezi pájkou a substrátem,
- c) tuhnutí.

Význam a délka jednotlivých fází je u různých dvojic substrát-pájka různá a závisí především na rozpustnosti kovu substrátu v Sn. Posloupnost událostí při pájecí operaci lze v obecných rysech popsat takto: Ihned poté, co tavidlo odstraní oxidy a umožní metalurgický kontakt roztavené pájky s kovem substrátu, se kov substrátu začíná rozpouštět do roztavené pájky. Na začátku je rychlost rozpouštění velmi vysoká, obzvláště pokud pájka neobsahuje jako legující prvek kov substrátu. V důsledku rozpouštění substrátu lokálně vznikají velmi nasycené roztoky atomů substrátu v Sn. Po krátké době se podél celého rozhraní vrstva roztavené pájky, která navazuje na substrát, přemění v přesycený roztok rozpuštěného kovu. Z termodynamického hlediska, jakmile je lokálně dosaženo (metastabilní) rovnovážné koncentrace kovu substrátu v pájce, začíná krystalizovat pevná IMC vrstva [10]. Vznik IMC odčerpává rozpuštěné atomy z nasyceného tekutého roztoku, a tím vyvolává další rozpouštění substrátu. Rozpouštění je intenzivnější, pokud IMC vrstva na povrchu kovu není rovnoměrná. V této fázi procesu je struktura IMC vrstvy ve většině případů složena ze dvou částí: a) těsně u substrátu se nachází relativně tenká jednofázová vrstva IMC; b) nad ní je často o hodně silnější a nepravidelná dvoufázová vrstva složená z IMC a Sn. Poměr tloušťek obou částí IMC vrstvy závisí na systému slitin, které do reakce vstupují. U dvojice Cu – Sn se obvykle vytváří obě části vrstvy. Horní nepravidelnou vrstvu lze pozorovat přímo, pokud je selektivně odleptána Sn pájka.

Růst tloušťky vrstvy intermetalických fází bývá v literatuře nejčastěji modelován zobecněným Arrheniovou závislostí (1) [11]

$$\bar{d} = k \exp\left(\frac{-Q_z}{RT}\right) t^n, \quad (1)$$

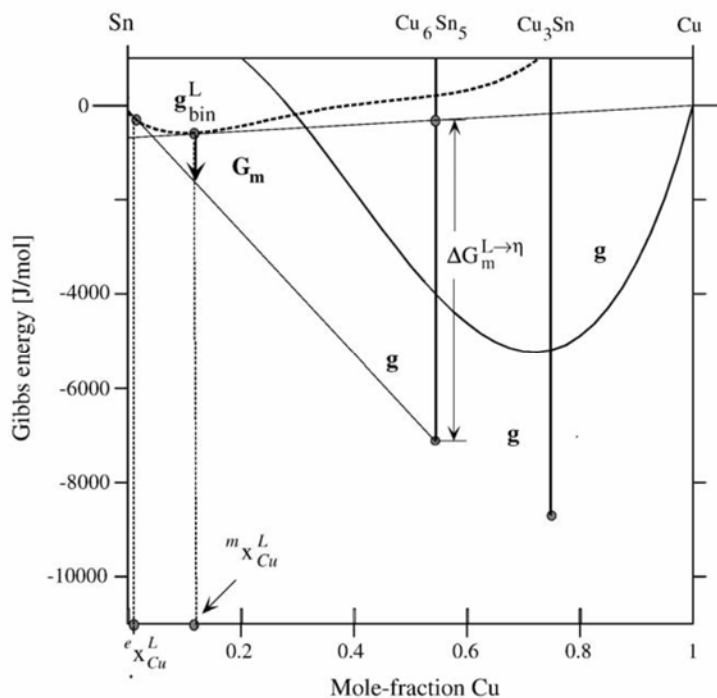
kde  $\bar{d}$  značí průměrnou tloušťku vrstvy,  $k$  je rychlostní konstanta,  $Q_z$  je efektivní aktivační energie růstu vrstvy,  $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je absolutní teplota roztavené pájky,  $t$  značí dobu působení roztavené pájky na substrát. Parametr  $n$  je exponent času, jehož hodnota závisí na mechanismu růstu dané vrstvy.



### 2.3.2 Reakce Cu s čistým Sn

Fázový diagram systému Sn-Cu (obr. 2.2.2) je charakteristický sérií peritektických reakcí v části bohaté na Cu a několika intermetalickými fázemi, které mohou v tomto systému vznikat. V teplotní oblasti, ve které probíhají fázové transformace při pájení a teplotním stárnutí spojů (tj. do 350°C), vznikají reakcí na rozhraní mědi a slitiny na bázi cínu vrstvy intermetalické sloučeniny  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$  fáze) a  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  má dvě strukturní formy. Při vysokých teplotách je stabilní fáze označovaná  $\eta$ - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  a má hexagonální těsně uspořádanou mřížku ( $a=4,19$  nm,  $c=5,04$  nm) s monoklinickou nadmřížkou uspořádanou na dlouhou vzdálenost (longperiod superlattice - LPS) a strukturou typu  $\text{Ni}_2\text{In}$ . Teplotní rozmezí rovnovážné transformace fáze  $\eta$  ve fázi  $\eta'$  je 168°C -189°C. Vysokoteplotní modifikace má strukturu typu  $\text{NiAs}$ , která má volné bipyramidální polohy pro intersticiální atomy [12]. Tyto polohy mohou být obsazeny intersticiálními atomy Cu. Potom se struktura typu  $\text{NiAs}$  změní na typ  $\text{Ni}_2\text{In}$ . Dochází tím k transformaci vysokoteplotní modifikace  $\eta$  na nízkoteplotní  $\eta'$  [12]. Během pájení a následného ochlazení však není dostatek času k tomu, aby mohla proběhnout transformace z vysokoteplotní na nízkoteplotní fázi. Vysokoteplotní fáze  $\eta$  -  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  tedy přetrvává v metastabilním stavu až do pokojové teploty. To znamená, že během případného teplotního stárnutí spoje by mohla proběhnout transformace fáze  $\eta$  v  $\eta'$ . Za pokojové teploty je tento děj velice pomalý (téměř nenastává), ale za vysokých teplot (kolem 150°C) se čas nutný k transformaci výrazně zkracuje. Transformace fáze  $\eta$  v  $\eta'$  může vést ke vzniku vnitřního napětí na rozhraní pájka-substrát, a následně k iniciaci a šíření trhlin ve spoji. Při delších časech kontaktu mezi roztavenou pájkou a Cu substrátem nebo při delším teplem stárnutí může vzniknout fáze bohatší na Cu -  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ), která má orthorombickou mřížku typu  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ .

Při teplotách typických pro pájecí procesy (tj. 260°C) vzniká okamžitě, po kontaktu roztaveného Sn s Cu, fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Maximální rozpustnost a Gibbsova energie pro vznik intermetalických fází se dají určit z diagramu závislosti Gibbsovy volné energie na složení systému kapalného Sn a fcc-Cu při teplotě 235°C (obr. 2.3.1).

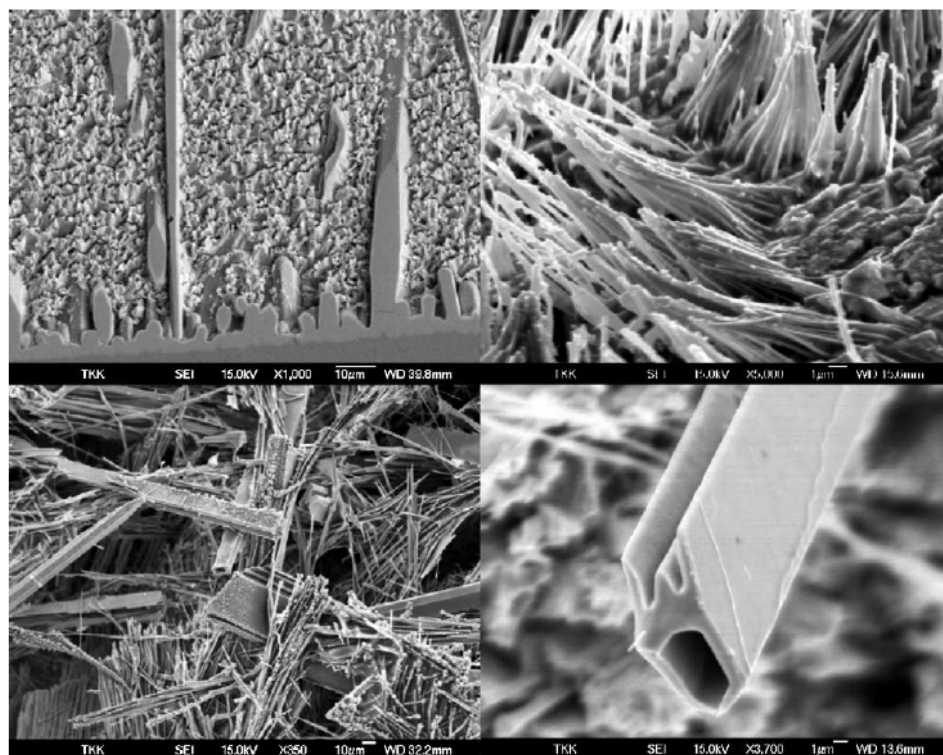


Obr. 2.3.1. Diagram Gibbsovy volné energie systému Sn-Cu ukazující celkovou hnací sílu pro tvorbu fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $G_m$ ) a hnací sílu tvorby fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\Delta G_m^{L \rightarrow \eta}$ ) v případě, že se z taveniny o složení  ${}^m x_{\text{Cu}}^L$  vytvoří 1 mol intermetalické sloučeniny.

Rovnovážnou stabilní rozpustnost Cu v tekutém cínu ( ${}^e x_{\text{Cu}}^L$ ), a pro pájení důležitější metastabilní rozpustnost ( ${}^m x_{\text{Cu}}^L$ ), lze určit graficky tečnovou konstrukcí (obr. 2.3.1). Metastabilní rozpustnost je vždy vyšší než stabilní, obvykle dvakrát až třikrát, a udává maximální možné množství mědi, které se může rozpustit do taveniny, než měď začne znovu krystalizovat. Metastabilní rozpustnost je důležitá, neboť určuje rychlost rozpouštění Cu v tavenině pájky.

Jakmile se měď dostane do kontaktu s roztaveným cínem, začíná se velmi rychle rozpouštět. Zpočátku je tento proces silně nerovnovážený a v těsné blízkosti rozhraní vzniká roztok s velmi vysokou koncentrací Cu. Složení roztoku se pak rychle začne vracet zpět k metastabilní koncentraci, neboť nadbytečné atomy Cu se vrací zpět na povrch Cu. Jelikož je hnací síla chemické reakce mezi Cu a Sn atomy  $\Delta G_m^{L \rightarrow \eta}$  při metastabilním složení velká (viz obr. 2.3.1), dochází k rychlému vzniku krystalů fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , přestože se snižuje koncentrace Cu. Krystaly vznikají heterogenní nukleací a růstem na rozhraní Cu a taveniny [13]. Rychlý vznik krystalitů  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  byl pozorován i experimentálně [14]. Dokonce již po uplynutí 1 s po ponoření Cu tyček do roztaveného cínu bylo pozorováno, že celý povrch Cu byl pokryt krystalitami fáze  $\eta$ .

Nad rovnoměrnou jednofázovou vrstvou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  s více či méně „zoubkovanou“ (scallop-type) morfologií se může vytvořit dvoufázová vrstva složená z  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  a Sn. Vznik dvoufázové vrstvy je podporován lokálním konstitučním podchlazením taveniny. Koncentrační profily na čele rozhraní nemusí být rovnoměrné, a to díky lokálním rozdílům v rychlosti rozpouštění v různých místech na povrchu Cu substrátu (např. rozpouštění Cu v okolí hranic zrn je rychlejší než v objemu zrn). V důsledku toho se na ploše Cu vyskytují místa, kde ne všechny atomy mědi byly "spotřebovány" při vzniku fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Tyto nadbytečné Cu atomy pak mohou tvořit relativně dlouhé jehlicovité nebo trubičkovité krystaly  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (hexagonální), a také chomáče vláknitých krystalů  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  vyplněné cínem (obr. 2.3.2 [13]).



Obr. 2.3.2. SEM snímek odleptaného vzorku Cu/Sn ukazující hexagonální tyčinky  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [13].

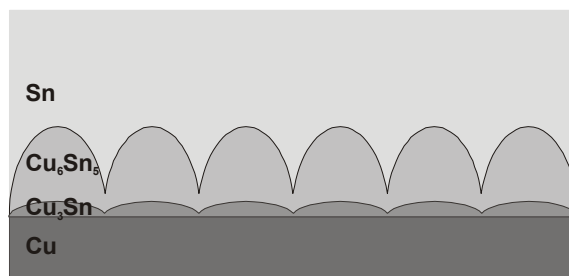
Výsledná šířka a morfologie vrstvy je ovlivněna primárně rychlostí rozpouštění Cu v tekutém cínu a rychlostí chemické reakce mezi Sn a Cu. Druhým důležitým faktorem je rychlost difúze Cu v tavenině. Metastabilní rozpustnost Cu v roztavené pájce, a tedy rychlost rozpouštění Cu, je nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím vznik jednofázové vrstvy. Na druhé straně rychlost difúze Cu v tavenině ovlivňuje šířku a morfologii dvoufázové zóny, která vzniká nad jednofázovou vrstvou.

Za rovnovážných podmínek je z termodynamického hlediska možné, že mezi Cu a vrstvou  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  vznikne ještě vrstva fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (obr 2.3.3). Tato vrstva byla experimentálně

pozorována i při krátkých časech pájení [13]. Při pájení vlnou nebo přetavením pasty je však tloušťka vrstvy  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  mnohem menší než u vrstvy  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Její utváření obvykle vyžaduje delší prodlevu kontaktu substrátu a pájky při pájecí teplotě nebo vyšší teplotu.

Koncentrační rozložení legujících prvků v roztavené pájce má vliv na výslednou morfologii vznikající IMC. Míchání taveniny při pájení vlnou například zvyšuje rychlost rozpouštění mědi, neboť systém se snaží dorovnat složení u rozhraní na metastabilní koncentraci. Atomy mědi mohou difundovat dále do kapaliny a rovnovážná koncentrace se ustanoví ve větší vzdálenosti od rozhraní. To ovlivňuje tloušťku i morfologii fáze  $\eta$ . Dalším důvodem pro vnik dlouhých výběžků této fáze může být anizotropní nukleace a růst  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

Dalším parametrem, který má vliv na utváření vrstvy  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  je drsnost povrchu měděného substrátu. Bylo zjištěno [14], že čím je povrch drsnější, tím více vzniká krystalitů fáze  $\eta$  na jednotkovou plochu.



Obr. 2.3.3. Schematický náčrt IMC vrstev vznikajících na rozhraní Sn a Cu.

### 2.3.3 Reakce Cu substrátu s roztaveným Sn obohaceným mědí

Při reakci Cu substrátu s nasyceným roztokem mědi v roztaveném cínu probíhá reakce odlišně, než s taveninou bez Cu [15]. Jak bylo popsáno v předchozí kapitole, vzniká při reakci Cu substrátu s čistým Sn na rozhraní tenká, nepravidelná vrstva fáze  $\epsilon$  a nad ní se vytváří mnohem silnější vrstva fáze  $\eta$  s dlouhými výčnělky do objemu Sn. Při reakci Cu substrátu s roztaveným Sn obohaceným mědí jsou vzniklé IMC vrstvy rovnoměrné, více souvislé, tenčí a bez výrazných výčnělků. Důvodem je pravděpodobně to, že při reakci Cu s cínem předem obohaceným mědí klesá hnací síla rozpouštění Cu do taveniny a difúze Cu atomů v tavenině (diagram Gibbs. E – obr. 2.3.1). Metastabilní meze rozpustnosti Cu je dosaženo rychleji a v kratší vzdálenosti od rozhraní. To má za následek vznik souvislejší a méně členité vrstvy IMC.

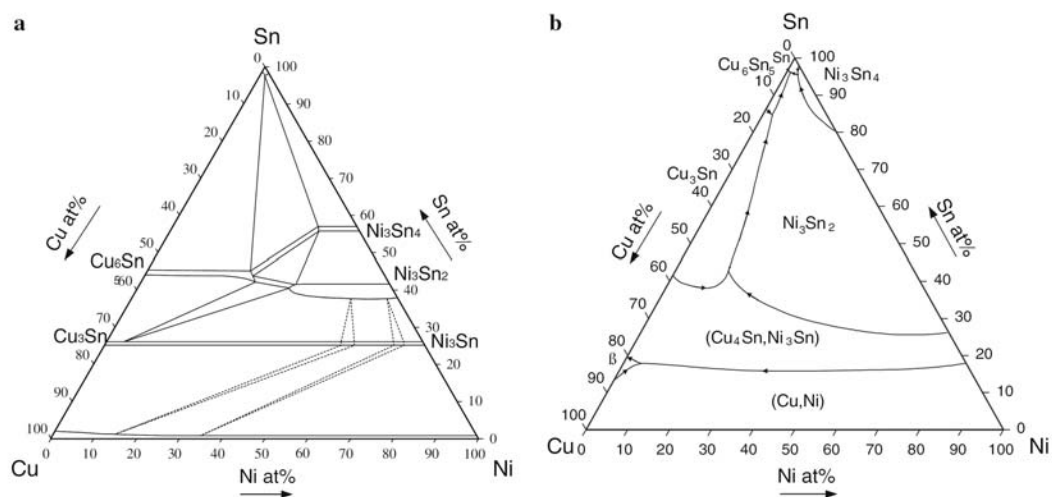
### 2.3.4 Vliv Ni a dalších prvků na reakce mezi roztaveným Sn a Cu substrátem

Přidání dalších prvků do slitin na bázi Sn-Cu může mít různé vlivy na reakci mezi pájkou a substrátem:

1. Může se zvýšit nebo snížit rychlost reakce nebo růstu vrstvy IMC.
2. Mohou se změnit fyzikální vlastnosti vrstvy IMC.
3. Může zapříčinit vznik dalších vrstev na rozhraní nebo naopak potlačit vznik některé vrstvy, která by jinak vznikla.

Současné výzkumy [13] ukazují, že přidání žádného prvku do slitin Sn-Cu nemůže zabránit vzniku fáze  $\eta$  nebo  $\varepsilon$  během stárnutí při teplotách 110 až 150 °C. Byly přidávány různé prvky při koncentraci do 1at.%. Legování malého množství Cr, Mg, Mn, Ni a Ti způsobilo pouze malé zmenšení tloušťky IMC během stárnutí. Přídavek všech dalších zkoušených prvků (Al, Co, Fe, P, Pd, Pt, Si) zvýšil růst IMC. Zejména přídavek P a Pt způsobil silný nárůst tloušťky IMC. Stejně tak přídavek většího množství Ni (5%) způsobuje nárůst tloušťky IMC. Ohriner [13] pozoroval, že přídavek Ni téměř úplně potlačuje růst vrstvy  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , která vzniká na rozhraní slitiny Cu s Ni a pájek bohatých na cín (Sn-Ag, Sn-Sb a Sn-Pb). Příměs Ni má též vliv na morfologii IMC (běžná „scalloptype“ se mění na více plochou, rovnoměrnou), na strukturu (vzniká většinou široká dvoufázová vrstva  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Sn}$ ) a na rychlost růstu IMC (většinou zvyšuje rychlost růstu v průběhu pájení, při stárnutí při nízkých koncentracích může rychlost snížit)

Lin et al. [16] experimentálně určili rovnovážný fázový diagram ternárního systému Sn-Cu-Ni (obr. 2.3.4).



Obr. 2.3.4. (a) Isotermální řez fázovým diagramem ternárního systému Sn-Cu-Ni při 240°C, (b) Projekce likvidu ternárního systému Sn-Cu-Ni [13].

Na obrázku (2.3.4 a) je isothermální řez rovnovážným diagramem tohoto systému při 240 °C. Z diagramu je zřejmé, že binární fáze v systému Sn-Cu-Ni mají značnou rozpustnost, ale pouze ve směru rovnoběžném se stranou Cu-Ni. Nebyly objeveny žádné ternární sloučeniny. Cu a Ni jsou v sobě dokonale rozpustné a vytváří spojitý (Cu, Ni) tuhý roztok. Fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  a  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  jsou také vzájemně rozpustné a vytváří spojitý tuhý roztok se složením  $(\text{Cu},\text{Ni})_3\text{Sn}$ . Fáze typu  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  má velmi široký rozsah homogenního složení (existuje i při přidání Ni až do 20 at.%) a tudíž, tato fáze může být stabilizována přidáním Ni. Velmi výrazná vzájemná rozpustnost Ni a Cu ve fázích  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  a  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  vede ke složitému křížovému efektu a je hlavním důvodem komplikovaných reakcí na rozhraní systému Sn-Cu na Ni substrátu. Na obrázku (2.3.4 b) je projekce plochy likvidu systému Sn-Cu-Ni. V rohu bohatém na cín, který je z hlediska studovaných slitin nejzajímavější, pozorujeme dva typy fázových přechodů: a) prvního druhu, tj. rozpad ternární eutektické taveniny na 3 fáze,  $\text{Sn} + \text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ; b) druhého druhu, tj. tavenina +  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4 = \text{Sn} + \text{Ni}_3\text{Sn}_2$ . Při reakcích na rozhraní mezi systémem Sn-Cu a Ni substrátem také nebyl pozorován vznik žádné ternární sloučeniny. Bylo zjištěno, že výsledný produkt reakce závisí na obsahu Cu v tavenině. Pokud je obsah mědi menší než 0,4 hmotnostních procent, vzniká fáze  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ . V opačném případě je výsledkem reakce fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Vzhledem k výrazným vzájemným rozpustnostem se pro IMC používá označení  $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$  a  $(\text{Cu},\text{Ni})_3\text{Sn}_4$ .

### **2.3.5 Rozpouštění Cu substrátu v roztavené pájce**

Jak již bylo dříve uvedeno, substrát se během pájení rozpouští do roztavené pájky. Na rozhraní pak mohou vznikat IMC. Je však třeba zamezit nadměrnému rozpouštění substrátu především během pájení vlnou. Předchozí práce ukazují, že rychlost rozpouštění se může výrazně měnit pro různé dvojice pájka-substrát. Dále bylo prokázáno, že rychlost rozpouštění Cu substrátu se zvyšuje s rostoucí teplotou a lze ji popsat Arrheniovým vztahem vztahu [17].

Alam et al. [18] ukázal, že příměs kovu substrátu do pájky může při malých koncentracích snížit rychlost rozpouštění substrátu. Vznikající intermetalická vrstva může působit jako bariéra a v závislosti na její morfologii se tak zpomalí další rozpouštění substrátu. Širší, plochá a kompaktní vrstva působí jako větší difúzní bariéra než tenká porézní vrstva nebo vrstva s dlouhými výčnělky.

## **2.4 Vlastnosti pájených spojů**

### **2.4.1 Mechanické a elektrické vlastnosti pájených spojů**

Nejdůležitější vlastnosti z hlediska funkce spojů jsou jejich mechanická pevnost a elektrická vodivost.

Mechanická pevnost pájených spojů závisí na vlastnostech základního kovu, konstrukci spoje, složení pájky, tavidle a na technologickém postupu pájení. Postup a parametry pájení ovlivňují charakter a vlastnosti intermetalické vrstvy, která vzniká mezi podložkou a pájkou (viz výše). Tato vrstva pak ovlivňuje výsledné vlastnosti spoje. Největší vliv na vlastnosti spoje má velikost mezery mezi pájenými součástmi a plocha jejich překrytí. Obecně platí, že čím menší je mezera, tím kvalitnější je spoj. Celá mezera musí být také pájkou zaplněna. Mechanické vlastnosti pájky se při tavení, slévání a opětné krystalizaci mění natolik, že lze jen velice hrubě usuzovat na pevnost spoje na základě znalostí hodnot mechanické pevnosti pájky před jejím přetavením. Pájky pro pájení vlnou jsou dodávány například ve formě ingotu, drátu, nebo trubiček plněných tavidlem. Jejich vlastnosti lze zjistit obvyklými postupy mechanických materiálových zkoušek. V důsledku vzájemného působení roztavené pájky se substrátem nebo s vývody součástek vzniká při pájení vrstva intermetalických fází, jejíž vlastnosti jsou z pevnostního hlediska nejdůležitější. Tloušťka této vrstvy se pohybuje v rozmezí od 0,1 až do 1000  $\mu\text{m}$ . Obvykle roste s rostoucí teplotou a dobou pájení a může dále narůstat v průběhu stárnutí spoje. Ve srovnání se základním materiálem i pájkou je obvykle tvrdší a křehčí. Je proto žádoucí vytvořit vrstvu jen takové tloušťky, aby byl spoj dostatečně pevný, ale nikoliv křehký. Porovnáním mechanické pevnosti spojů stejně konstruovaných, ale pájených různými pájkami bylo zjištěno, že jejich pevnost je úměrná mechanické pevnosti užitých pájek [1]. Pro pájky slitinové, sestávající ze dvou či více kovů, bylo zjištěno, že největší mechanickou pevnost mají pájky s eutektickým složením. Pevnost pájených spojů klesá při dlouhodobém vystavení zvýšené teplotě, díky již dříve zmíněnému růstu tloušťky intermetalické vrstvy v důsledku fázových transformací v pevném stavu.

Z elektrických vlastností je nejvýznamnější elektrický odpor pájených spojů. Elektrická vodivost pájek používaných v elektrotechnice je o jeden až dva řády nižší než vodivost mědi. Průřez pájeného spoje musí proto být řádově větší než průřez spojovaných vodičů. To v praxi obvykle nečiní potíže. Odpor spoje nepřesahuje hodnotu 0,1 až 1  $\text{m}\Omega$  [1].

#### **2.4.2 Faktory ovlivňující jakost pájeného spoje**

Jakost pájených spojů může být posuzována z různých hledisek. Z funkčního hlediska je ve většině případů rozhodujícím parametrem životnost pájeného spoje. Životností rozumíme dobu, po kterou je zaručena spolehlivá funkce, tj. vodivost spoje. Základní otázkou je, jakým způsobem lze životnost spoje určit, resp. jakou životnost pájených spojů lze pro danou aplikaci zaručit. Životnost většiny výrobků je několik let, proto se zjišťuje pomocí tzv. zrychlených zkoušek. Jedná o simulaci pracovního režimu za zvýšené teploty, v režimu střídání nízkých a vysokých teplot, a případně i za zvýšené relativní vlhkosti. Pro simulaci

dynamického mechanického namáhání lze použít také vibrace. Zjišťuje se vodivost spojů, jejich pevnost a vzhled např. po každých 250h.

Životnost je ovlivněna řadou faktorů, z nichž nejvýznamnější jsou:

- stárnutí spoje v důsledku růstu intermetalické vrstvy fázovými transformacemi v pevném stavu,
- mechanické namáhání,
- tepelné namáhání.

### ***2.4.3 Změny spoje vlivem tepelného a mechanického namáhání v provozních podmínkách***

#### ***Mechanické namáhání***

V provozních podmínkách jsou spoje vystaveny mechanickému namáhání dvojího typu:

- externí, kdy na spoj působí síla zvenčí, např. vibrace, tlak, aj.,
- interní, kdy je spoj namáhán v důsledku změn vnitřních poměrů, např. změnami teploty.

Mechanické namáhání způsobuje únavu materiálů spoje, která se pak projevuje zhoršením mechanických i elektrických vlastností a následným mechanickým porušením spoje (vznik trhlin apod.). K mechanickému namáhání může dojít také při změnách teploty v důsledku rozdílných délkových roztažností materiálů spoje.

#### ***Tepelné namáhání***

Tepelné namáhání nastává důsledkem tepla působícího na pájený spoj. Může být způsobeno vlivem okolí (např. použití pájek v elektronice automobilů, v topných elektrospotřebičích apod.), nebo vzniká v samotném obvodu jako vedlejší produkt v důsledku vyzařovaného ztrátového výkonu. Druhý mechanismus tepelného namáhání je charakteristický pro růst integrace elektronických systémů, kdy je ve stále menším objemu vyzařován stále vyšší výkon. Působení tepla vyvolává jevy, které jsou buď nevrátne (stárnutí materiálu v důsledku změny struktury, difúze apod.), nebo vratné (změny rozměrů, průhyby materiálu apod.).

S tepelným namáháním je spojeno takzvané stárnutí pájených spojů. Stárnutí spojů je zásadním způsobem ovlivněno růstem vrstvy IMC na rozhraní cínu a mědi. Přítomnost této vrstvy na jednu stranu potvrzuje, že došlo k vytvoření pájeného spoje, ale na stranu druhou působí negativně na jeho vlastnosti. Přítomnost a růst vrstvy IMC vyvolává zvýšení elektrického odporu spoje, a s postupem času také jeho mechanické porušení. Jak již bylo uvedeno výše, vrstva na rozhraní mezi pájkou a substrátem je tvořena intermetalickými slitinami  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  a  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , aj. (v závislosti na složení slitiny pájky a pájených povrchů).



Tloušťka vrstvy při provozu spoje s časem roste, a proces růstu je výrazně urychlován působením zvýšených teplot. Běžné tloušťky IMC vrstvy se pohybují řádově v mikrometrech. Vrstvy však mohou narůstat až na několik desítek mikrometrů. Spoj s IMC vrstvou tloušťky několik desítek mikrometrů již ztrácí své mechanické a elektrické vlastnosti a v určitém okamžiku přestává plnit požadovanou funkci.

### ***Elektromigrace***

Elektromigrací označujeme jev, ke kterému dochází při přechodu elektrického proudu vysoké hustoty spojem. Spočívá v pohybu atomů kovu ve směru toku elektronů a je důsledkem přenosu hybnosti mezi vodivostními elektrony a difundujícími atomy kovu. V oblasti polovodičů byly poruchy způsobené elektromigrací důkladně studovány. Se stále se zmenšujícími rozměry součástek a elektronických systémů se zmenšují i spoje mezi elektronickými součástkami a substrátem, především v případě použití metody pájení flip-chip. S rostoucími nároky na výkon součástek lze předpokládat, že elektrická proudová hustota ve spoji překročí  $10 \text{ kA/cm}^2$ . Přesto, že je tato hodnota nižší než prahová hodnota pro elektromigraci u polovodičů (u nich bylo poškození způsobené elektromigrací detekováno až při proudové hustotě větší než  $100 \text{ kA/cm}^2$ ), může u pájených spojů rovněž docházet k elektromigraci [19]. Elektromigrace nastává vlivem nízké teploty tání pájecích slitin a větší difuzivitou atomů jejich složek. Při elektromigraci dochází k difúzi atomů mědi ze substrátu, a tím ke vzniku trhlin vedoucích k degradaci spoje. Tomuto jevu lze předcházet pokovením Cu substrátu niklem, nebo přidáním malého množství Ni do pájky. Na rozhraní se vytvoří intermetalická fáze  $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ , která účinně zabraňuje difúzi Cu substrátu do pájky.

### 3 Experimentální materiály a metody

#### 3.1 Studované materiály a plán experimentů

V rámci diplomové práce byly slitiny na bázi systému Sn-Cu. Ke studiu byly vybrány dvě binární slitiny lišící se koncentrací Cu a ternární slitina s příměsí Ni. Detailní chemické složení studovaných slitin zjištěné metodou atomové absorpční spektrometrie je uvedeno v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Chemické složení studovaných slitin.

Zkratka	Označení	Chemické složení											
		Cu	Ni	Ag	Pb	As	Bi	Cd	Fe	Sb	Zn	Al	In
SC	Sn-0,7Cu	0,70	<0,001	0,0037	0,029	<0,001	0,004	<0,001	0,003	0,013	<0,0005	<0,001	0,012
SC+	Sn-1,4Cu	1,40	<0,001	0,0037	0,029	<0,001	0,004	<0,001	0,003	0,013	<0,0005	<0,001	0,012
SCN	Sn-0,6Cu-Ni	0,57	0,054	0,0017	0,018	0,004	0,020	<0,001	0,010	0,012	0,0005	<0,001	0,01

Cílem práce bylo určit vliv koncentrace Cu a Ni na vlastnosti pájených spojů, na morfologii vznikajících vrstev a na kinetiku fázových transformací na rozhraní roztavené pájky a Cu substrátu v závislosti na podmínkách přípravy vzorků. Pro splnění těchto cílů byly použity následující experimentální metody:

- 1) Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) – pomocí této metody byl zjišťován vliv složení slitin na teplotu tání.
- 2) Studium mikrostruktury výchozích slitin pomocí světelné mikroskopie.
- 3) Studium morfologie a kinetiky růstu IMC vrstvy na rozhraní substrátu a pájky u vzorků připravených ponořováním substrátu do roztavených slitin pomocí světelné mikroskopie. Byl sledován vliv složení, teploty a doby ponoření do roztavené slitiny.
- 4) Studium složení intermetalických vrstev u vzorků připravených ponořováním Cu substrátu do roztavené slitiny pomocí lokálních chemických analýz podél vybraných linií a detailních kvantitativních bodových analýz. Analýzy byly prováděny pomocí EDS detektoru ve FEG SEM.
- 5) Studium mikrotvrdosti jednotlivých složek pájených spojů v závislosti na složení, teplotě a době ponoření do roztavené slitiny.
- 6) Studium rychlosti rozpouštění substrátu při reakci v roztavené slitině pomocí světelné mikroskopie.
- 7) Měření pevnosti simulovaných pájených spojů v závislosti na složení, teplotě a době ponoření do roztavené slitiny. Pevnost spojů byla měřena tahem.

8) Studium charakteru lomových ploch u vzorků ze zkoušky tahem pomocí SEM.

V tabulce 3.2 je uveden seznam studovaných vzorků a parametrů, při kterých byly připraveny. Všechny uvedené vzorky byly studovány pomocí světelné mikroskopie. Vzorky označené modrou barvou byly navíc studovány pomocí FEG SEM a u vzorků označených žlutou barvou byla studována jejich pevnost v tahu a charakter lomových ploch.

Tabulka 3.2: Seznam připravených vzorků.

Slitina	Složení	Teplota [°C]	Čas [s]												
			5	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	6000		
SCN	Sn 0,57% Cu 0,054% Ni	240	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9				
		255	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9				
		270	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9				
		285	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9				
SC+	Sn 1,4% Cu	240	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11		
		255	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11		
		270	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11		
		285	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9				
SC	Sn 0,7% Cu	240	R1		R3		R5		R7	R8	R9	R10			
		255	S1		S3		S5		S7	S8	S9	S10			
		270	T1		T3		T5		T7	T8	T9	T10			
		285	U1		U3		U5		U7	U8	U9				

K zajištění konstantního eutektického složení při přípravě ponořovaných vzorků ve slitině SC byla po přípravě všech vzorků při dané teplotě provedena chemická analýza pomocí atomové absorpční spektrometrie mírně obohacené slitiny. Před přípravou dalších vzorků pak bylo složení slitiny upraveno přidáním čistého cínu, tedy zředěním mědi obohacené slitiny na původní úroveň.

Vzorky studovaných slitin byly dodány ve stavu po lití. Odlitky různých tvarů a velikostí byly deformovány v hydraulickém lisu na pláty tloušťky cca 8 mm a rozřezány na kousky o hmotnosti cca 40g. Takto připravené materiály byly očištěny v ethanolu a osušeny proudem stlačeného vzduchu. Jako substrát pro experimenty pájení byla použita komerčně vyráběná elektrovedná měď čistoty 99,9 podle ČSN 42 3001. Měď byla ve tvaru pásoviny o průřezu 8 × 60mm. Pásovina byla nejprve válcována na tloušťku potřebnou k přípravě vzorků pro různá měření a následně dále zpracovávána podle potřeby jednotlivých experimentů (viz kapitola 3.2.1 a 3.2.2).

### 3.2 Metody studia kinetiky fázových transformací a vlastností IMC vrstev

#### 3.2.1 DSC – stanovení bodu tavení a podchlazení

K zjištění teplot tání a tuhnutí a k stanovení hodnoty podchlazení slitin v podmínkách, které odpovídají skutečnému procesu pájení, byla použita metoda diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Snahou bylo zajistit vysoké rychlosti ohřívání a chlazení, blízké

skutečným rychlostem při pájení, a vzorky slitin zahřívát za přítomnosti tavidla na příslušném substrátu, simulujícím vodivé vrstvy desek plošných spojů.

Při přípravě vzorků pro DSC byly jako substrát použity terčíky o průměru 4 mm připravené vyjiskřením z měděné folie tloušťky 0,2 mm. Terčíky byly odmaštěny v ethanolu a mořeny ve 40% roztoku kyseliny dusičné ve vodě po dobu 10 s, pak byly omyty ve vodě, v ethanolu a osušeny proudem stlačeného vzduchu. Ze studovaných slitin byly válcováním připraveny folie tloušťky 0,10 – 0,15 mm. Z nich byly pomocí trubičky vyráženy kruhové terčíky o průměru 3 mm a hmotnosti 6 – 8 mg, které byly očištěny v ethanolu. Na měděný terčík bylo nanášeno malé množství tavidla MTV125 a na něj byl přitisknut terčík z pájky.

Měření bylo prováděno v ochranné argonové atmosféře na zařízení NETZSCH DSC 404 C Pegasus. Rychlost ohřevu a chlazení byla vzhledem k omezeným možnostem aparatury nastavena na 20°C/min. Tato rychlost je několikanásobně nižší než rychlosti používané při běžném průmyslovém procesu pájení. Rychlost chlazení byla 15°C/min, tj. ještě nižší než rychlost ohřevu, protože aparatura neumožňuje aktivní chlazení. Maximální teplota celého procesu byla nastavena na 280°C, reálně však bylo dosaženo teploty o 8°C vyšší z důvodu nedokonalé tepelné regulace zařízení. Pro každou ze studovaných slitin byla provedena nejméně dvě měření. Teploty tání a tuhnutí jednotlivých slitin byly stanoveny z naměřených křivek určením onsetu, tj. začátku odklonu od pozvolné změny signálu DSC.

### ***3.2.2 Simulace pájení vlnou zkouškami ponořením Cu substrátu do roztavené pájky***

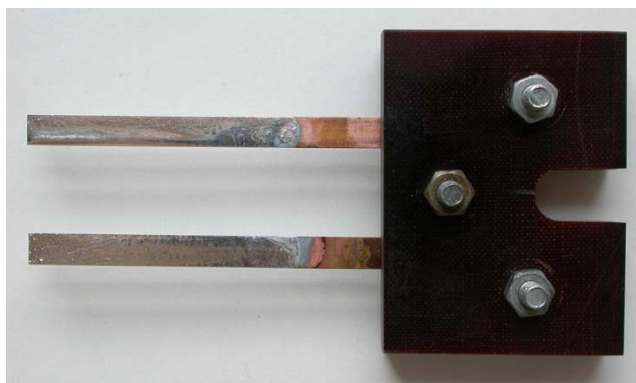
Studium morfologie a kinetiky růstu tloušťky vrstvy IMC na rozhraní Cu substrátu a roztavených pájek bylo provedeno na vzorcích připravených v podmínkách, které simulovaly pájení vlnou.

Pro tyto experimenty bylo z každé ze studovaných slitin použito cca 600 g. Slitiny byly roztaveny v kelímku o rozměrech 50×50×50 mm a udržovány při požadované teplotě v pájecí lázni HAKKO FX-301 s digitálním regulátorem teploty (obr. 3.2.1).



Obr. 3.2.1. Pájecí lázeň Hakko FX-301.

Simulace pájení vlnou byla prováděna namáčením Cu substrátu do roztavené pájky. Substrát v podobě tyček o rozměrech  $80 \times 5 \times 0,5$  mm byl odmaštěn v ethanolu a mořen v 40% roztoku kyseliny dusičné ve vodě po dobu 10s. Po moření byly tyčky omyty v horké vodě, poté v ethanolu a usušeny proudem stlačeného vzduchu. Dvojice tyček byla uchycena ve speciálním držáčku z pertinaxu, který jsem pro tyto účely navrhl a který byl vyroben ve VÚK Panenské Břežany (obr 3.2.2). Pertinax byl zvolen jako materiál držáku proto, že odolává vysokým teplotám a působí jako izolant. Tím bylo zabráněno velkému odvádění tepla z taveniny a jejímu rychlému ochlazování. Před ponořením do roztavené pájky byly tyčky předehřátý na plotýnce o teplotě  $150^{\circ}\text{C}$  a poté smočeny v horkém roztoku tavidla MTV125 ve vodě. Pro každou slitinu byla připravena sada vzorků při čtyřech různých teplotách pájky:  $240$ ,  $255$ ,  $270$  a  $285^{\circ}\text{C}$ ; a při různých dobách ponoření – od 5 s až do 6000 s.



Obr. 3.2.2. Měděné tyčky uchycené v držáčku po vyjmutí z pájecí lázně.

### **3.3 Metody rozborů a měření**

#### **3.3.1 Studium mikrostruktury – světelná a skenovací elektronová mikroskopie**

Ke studiu mikrostruktury pájených spojů, zaměřené na rozbor morfologie a měření tloušťky vrstvy IMC, byly použity vzorky připravené ponořením Cu tyček do roztavené pájky. Pro pozorování mikrostruktury s použitím světelné mikroskopie byly odděleny kousky o rozměrech 50×5×0,5mm, které byly v polovině délky ohnuty do pravého úhlu. Vzorky byly zality do dvousložkové speciální hmoty na bázi pryskyřice, která polymerizuje za pokojové teploty (teplota vznikající při polymerizaci nepřesahuje 60°C). Použitím hmoty polymerizující za pokojové teploty bylo zabráněno nežádoucím fázovým transformacím, ke kterým by mohlo docházet při použití pryskyřice s polymerizací za vysokých teplot (cca 200°C). Vzorky byly nejprve broušeny na vodou chlazených brusných SiC papírech, poté leštěny pomocí diamantových suspenzí s velikostí zrn 9, 6, 3 a 1 μm. Těsně před pozorováním (kvůli zamezení oxidace pájky, která zhoršuje kvalitu vyleštěného povrchu) byly vzorky doleštěny po dobu 1 min pomocí suspenze částic o velikosti 0,05 μm. Mikrostruktura pájek a IMC vrstev byla pozorována na metalografickém mikroskopu NEOPHOT 32. Obraz byl digitálně zpracován a zaznamenáván pomocí softwaru Lucia G. Z každého vzorku bylo pořízeno celkem 10 fotografií (5 z každé strany Cu substrátu)

K vyhodnocení průměrné tloušťky vrstvy IMC byla speciálně k tomu účelu vyvinuta aplikace. Ta umožňuje načítání jednotlivých snímků ze souborů v základních grafických formátech a díky implementaci v programovacím jazyce Java je použitelná pod různými operačními systémy. Podporuje základní morfologické operace z oblasti zpracování obrazu. Zabudované operace jsou: Výběr podle barevného rozsahu (hodnoty pro RGB 0-255), dilatace, eroze, filtr s použitím eroze, inverze výběru a poloautomatické zpracování. Aplikace dále umožňuje uložení výběru a jeho kombinaci s aktuálním výběrem pomocí logických operací a uložení průměrné tloušťky IMC vrstvy do souboru pro další zpracování. Průměrná tloušťka IMC vrstvy byla vyhodnocována tak, že celková plocha intermetalické fáze na fotografii (určená pomocí speciální aplikace) byla vydělena známou šířkou fotografie.

Vzorky pro studium mikrostruktury pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byly připraveny obdobně jako vzorky pro optickou metalografii. Místo obyčejné pryskyřice byla k montáži vzorků však použita vodivá pryskyřice, která obsahovala niklový prášek. Použití vodivého komponentu umožnilo při pozorování v SEM lepší odvádění elektrického náboje z povrchu vzorku. Ke studiu mikrostruktury a chemického složení jednotlivých vrstev simulovaných spojů byl použit skenovací elektronový mikroskop QUANTA 200 FEG s urychlovacím napětím 20kV ve VÚK Panenské Břežany, s.r.o. Mikroskop je

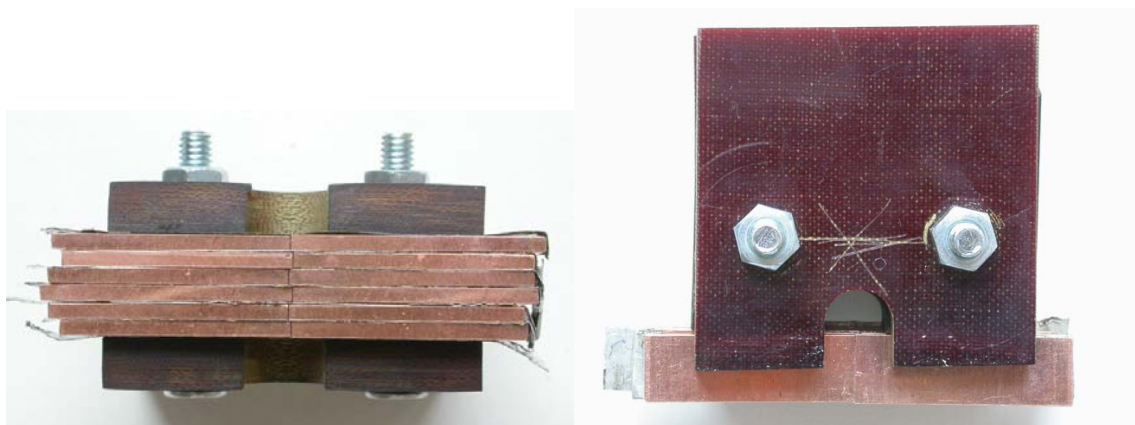
vybaven detektorem zpětně odražených (BSE) a sekundárních (SE) elektronů a energiově disperzním detektorem rentgenového záření (EDX).

### **3.3.2 Měření mikrotvrdosti komponent spojů**

K měření mikrotvrdosti jednotlivých vrstev pájených spojů byly použity vzorky připravené k pozorování optickou mikroskopií. K měření byly použity mikrotvrdoměry Hanemann, který patří k příslušenství mikroskopu NEOPHOT 32, a mikrotvrdoměr LECO M410 A. Měření bylo prováděno Vickersovou (Hanemann) a Knoopovou (LECO) metodou. U Knoopovy metody se používá speciálně vybroušený diamantový jehlan, který zanechává otisk ve tvaru velmi protáhlého kosočtverce. Hloubka a rozměry vtisku jsou v tomto případě malé, a proto je tato metoda velmi vhodná ke studiu tvrdosti tenkých vrstev. Při měření bylo nastaveno zatížení 10 g a doba zatížení byla 10 s. Naměřené hodnoty byly zpracovány pomocí softwaru Lucia Hardness. Hodnoty mikrotvrdosti naměřené Knoopovou metodou se shodují s hodnotami naměřenými běžnější metodou Vickerse, při které se používá jehlan se čtvercovou podstavou.

### **3.3.3 Zkoušky pevnosti v tahu**

K výrobě vzorků na měření pevnosti pájených spojů v tahu byly z měděné pásovin vyválcovány pásy tloušťky 1,6 mm. Z pásů byly nařezány trámečky o rozměrech 20×8×1,6 mm. Spojením čel dvou trámeček pájkou byly simulovány pájené spoje, které vznikají při pájení vlnou v uspořádání skrz desku. Spojovaná čela trámeček byla vyrovnána a leštěna upnutím do rotačního držáku a broušením na papírech až do jemnosti 1200. Takto připravené trámečky byly upnuty do speciálně vyvinutého držáčku z pertinaxu. Do držáčku se vejde současně šest dvojic trámeček, a je tedy možné připravit šest spojů. Mezi spojovanými plochami byla pomocí 1mm širokého pásku z Al plechu zajištěna vzdálenost 0,1mm (obr 3.3.1).



Obr. 3.3.1. Spoje v držáčku připravené k pájení.

Drážkou v držáčku bylo naneseno tavidlo na horní okraj „mezery“. Před ponořením do roztavené pájky byly vzorky v držáčku přehřáté na plotýnce na teplotu 180°C. Po prohřátí bylo znovu aplikováno tavidlo na spodní i horní okraj, a pak byly vzorky do poloviny šířky ponořeny do roztavené pájky. Co nejdříve po vyjmutí z pájecí lázně byly vzorky od sebe odděleny a chlazeny položením na studený masivní Al plech.

Tahové zkoušky byly prováděny na deformovacím stroji Instron 55R 1185. Byla použita napěťová cela s maximálním zatížením 5kN a rychlost příčnicku byla 1mm/s. Pro přesnější zpracování dat byl k měření prodloužení používán extenzometr. Byla vyhodnocována mez pevnosti simulovaných pájených spojů. Pevnost pájených spojů připravených při určité teplotě a době ponoření byla vyhodnocena jako průměrná hodnota pevnosti 6 spojů připravených za těchto podmínek.

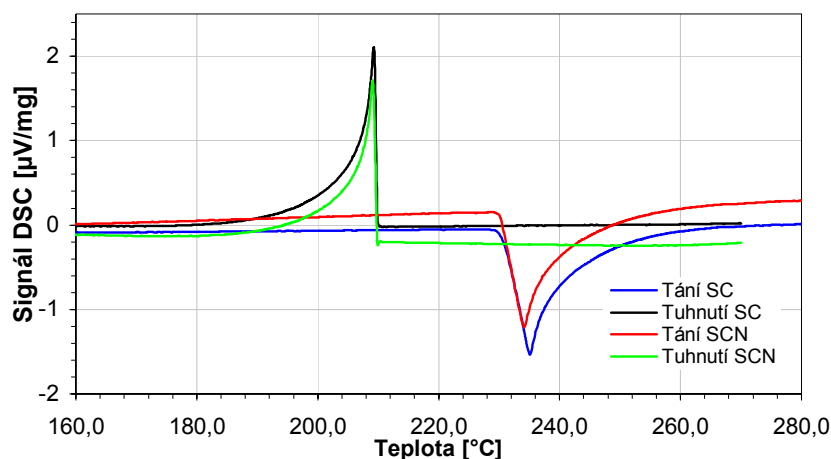
Struktura lomových ploch přetržených pájených spojů byla prováděna v řádkovacím elektronovém mikroskopu Tesla BS 343 při urychlovacím napětí 15kV. Obraz lomových ploch byl sledován v sekundárních elektronech, které poskytují kvalitní kontrast morfologie jednotlivých ploch. Vybrané vzorky lomových ploch byly rovněž analyzovány při větším rozlišení v mikroskopu QUANTA 200 FEG.



## 4 Výsledky měření a jejich diskuse

### 4.1 Teploty tání a velikost podchlazení

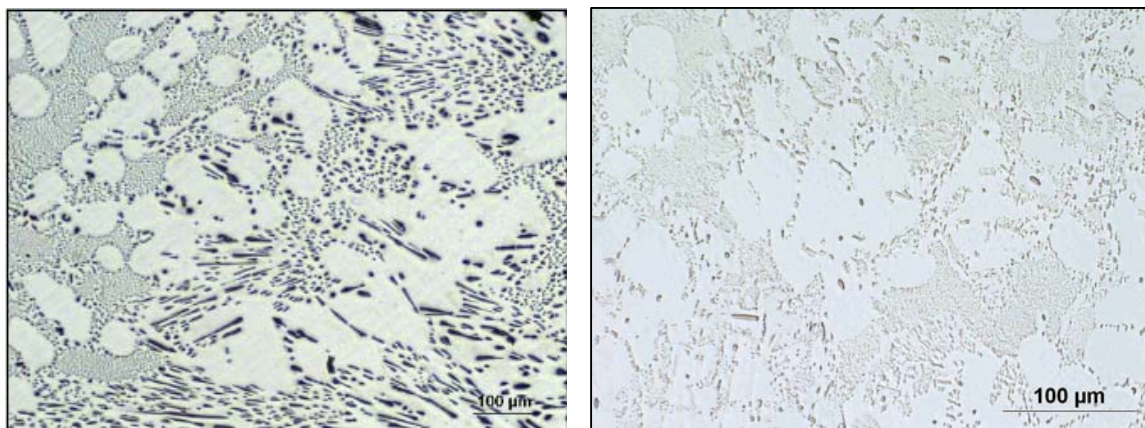
Naměřené křivky DSC slitin Sn-0,7Cu a Sn-0,6Cu-Ni jsou zobrazeny na obr. 4.1.1. Průměrná hodnota teploty tání slitiny SC stanovená odečtením on-setu z DSC křivek při ohřevu rychlostí 20°C/min byla  $T_{iSC} = (230,6 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ , u slitiny s příměsí niklu byla tato hodnota podle předpokladů nižší  $T_{iSCN} = (230,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ . Stanovené hodnoty jsou o několik stupňů vyšší, než hodnoty uváděné v literatuře, měřené bez přítomnosti substrátu a tavidla při nižších rychlostech ohřevu. Teplota tání slitiny Sn-Cu s eutektickým složením je 227°C. Teplota tání čistého cínu je 231,97°C [6]. Při ochlazování dochází u obou slitin k výraznému podchlazení. U slitiny SC byla průměrná hodnota podchlazení  $\Delta T_{SC} = (18 \pm 4) ^\circ\text{C}$ , u slitiny SCN  $\Delta T_{SCN} = (19 \pm 3) ^\circ\text{C}$ .



Obr 4.1.1 DSC křivky tání a tuhnutí slitin SC a SCN.

### 4.2 Mikrostruktura výchozích slitin

Mikrostruktura výchozích slitin SC a SCN je velice podobná (obr 4.1.2 a,b). V litém stavu je struktura slitiny složena z cínové matrice tvořené téměř čistým  $\beta$ -Sn a eutektickými koloniemi Sn a částic fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , resp.  $(\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ . Kromě eutektických kolonií obsahují slitiny i ojedinělé hrubší částice intermetalických fází.



(a) Slitina SC

(b) Slitina SCN

Obr. 4.1.2 Mikrostruktura výchozích slitin.

### ***4.3 Závislost morfologie a tloušťky IMC na teplotě roztavené pájky a doby interakce mezi pájkou a Cu substrátem***

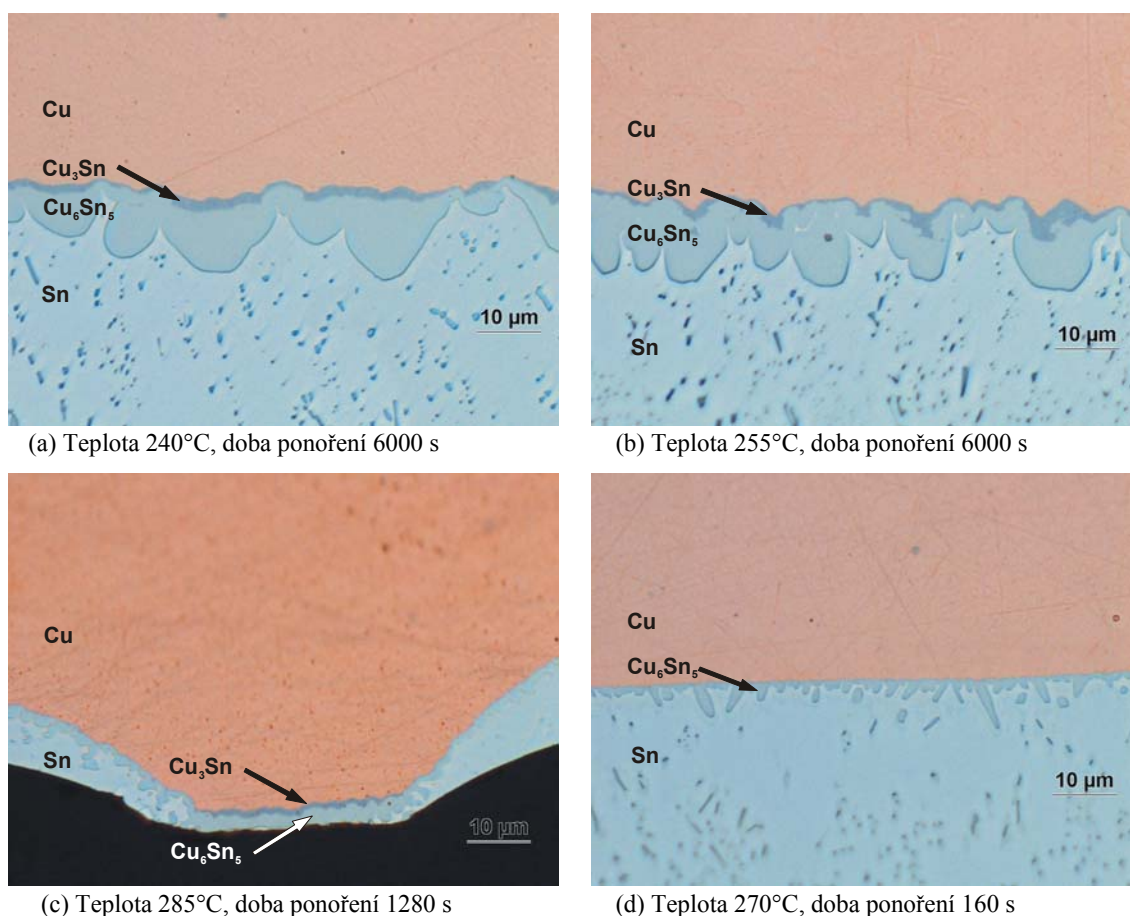
#### ***4.3.1 Slitina Sn-Cu1,4 – SC+***

Porovnání mikrostruktury vzorků připravených za různých podmínek (teplota  $T$  a doba ponoření  $t$ ) ukázala, že morfologie IMC vrstvy závisí na podmínkách pájení. IMC vrstva u vzorků připravených při nejkratších časech a různých teplotách měla podobnou zoubkovanou morfologii s drobnými oblými výběžky fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  o průměru asi 2  $\mu\text{m}$ . U vzorků připravených při nižších teplotách (240 a 255°C) docházelo při delších časech ponoření  $t$  ke spojování sousedních výběžků, tj. krystalků fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , a jejich růstu. Rozměr výčnělku rovnoběžný s povrchem substrátu byl srovnatelný s jeho výškou, tedy tloušťkou IMC. Mezi dvěma sousedními výběžky byl hluboký kanál, zasahující téměř až k povrchu Cu substrátu (obr 4.3.1 a,b).

Při vyšších teplotách a delších časech ponoření docházelo ke zpomalení až zastavení růstu IMC vrstvy a k výraznému rozpouštění substrátu do pájky. Výčnělky se prodlužovaly a zužovaly (obr 4.3.1 d). Při teplotě 285°C se vrstva IMC vytvořila během prvních 5 s po ponoření a dále se už nevyvíjela. Docházelo pouze k masivnímu rozpouštění substrátu.

U vzorků připravených při dlouhých časech ponoření byla mezi substrátem a vrstvou fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  pozorována tenká vrstva fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , která má na snímcích pořízených světelnou mikroskopií tmavší barvu. Přítomnost a složení této fáze potvrdila také analýza ve SEM-FEG (viz níže). U vzorků připravených za nižších teplot byla vrstva fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  rozpoznatelná při časech ponoření delších než 160 s a s prodlužujícím se časem  $t$  se její tloušťka zvětšovala. U vzorků připravených při nejnižší teplotě (240°C) byla tato vrstva rovnoměrná, dosahovala

šířky až 2  $\mu\text{m}$  a vyskytovala se vždy uprostřed krystalu fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (obr 4.3.1 a). U vzorků připravených při teplotě 255°C byla vrstva  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  nerovnoměrná, s výraznějšími výběžky do středu krystalků fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (obr 4.3.1 b). U vzorků připravených za vyšších teplot (270 – 285°C) se vrstva  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  vyskytovala jen zřídka na několika místech pouze při dlouhých časech ponoření. Byla rovnoměrně silná po délce až několika desítek  $\mu\text{m}$ . V místech, kde se vytvořila, zabránila dalšímu rozpouštění substrátu do pájky (obr 4.3.1 c).



Obr. 4.3.1. Intermetalické vrstvy na rozhraní mezi Cu substrátem a slitinou SC+ po pájení za různých podmínek.

Závislosti růstu intermetalické vrstvy, která vznikala při reakci roztavené slitiny SC+ s měděným substrátem, na teplotě roztavené pájky  $T$  a čase ponoření  $t$  jsou vyneseny v grafech na obr. 4.3.2 a 4.3.3. Hodnoty  $\bar{d}$  pro teplotu 285°C a pro teplotu 270°C při časech ponoření  $t$  delších než 160 s nebyly do výpočtů zahrnuty, protože IMC vrstva se za těchto podmínek během doby ponoření nevyvíjela. Vztah (1) uvedený v kapitole 2.3.1 lze zlogaritmováním převést na vztah (2).

$$\ln \bar{d} = \ln k - \left( \frac{Q_z}{RT} \right) + n \ln t. \quad (2)$$

Na obr. 4.3.2 jsou vyneseny závislosti logaritmu tloušťky IMC vrstvy  $\ln \bar{d}$  na logaritmu času  $\ln t$  pro různé teploty roztavené slitiny. Ze směrnic závislostí, které jsou v souladu s platností vztahu (2) aproximovány lineární závislostí, lze určit exponent času  $n$  pro jednotlivé teploty  $T$  (jsou uvedeny na grafu a v tabulce 4.1).

Tabulka 4.1: Zjištěné hodnoty exponentu času pro růst IMC u slitiny SC při daných teplotách z obr. 4.3.2.

Teplota $T$ [°C]	Exponent času $n$
240	0,249
255	0,248
270	0,258
<b>Průměr:</b>	<b>0,25</b>

Vypočítané hodnoty  $n$  jsou velmi blízké a průměrná hodnota  $n = 0,25$ . V grafu na obr. 4.3.3 je proto vynesena závislost tloušťky vrstvy  $\bar{d}$  na  $t^{0,25}$  (tj. na  $t^{prům.n}$ ). Směrnice přímek závislostí  $\bar{d} = f(t^{0,25})$  pro každou danou teplotu pak představují koeficient úměrnosti mezi oběma veličinami

$$C = k \exp\left(\frac{-Q_z}{RT}\right) \quad (3)$$

Hodnoty  $C$  pro jednotlivé teploty jsou uvedeny na grafu a v tabulce 4.2.

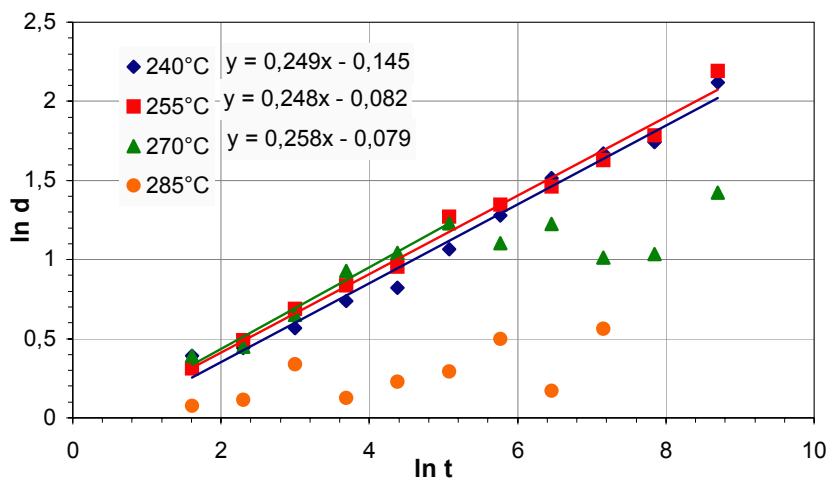
Tabulka 4.2: Zjištěné hodnoty koeficientu  $C$  pro slitinu SC při daných teplotách z obr 4.3.3.

Teplota $T$ [°C]	Koeficient $C$ [ $\mu\text{m/s}^{0,25}$ ]
240	0,877
255	0,920
270	0,954

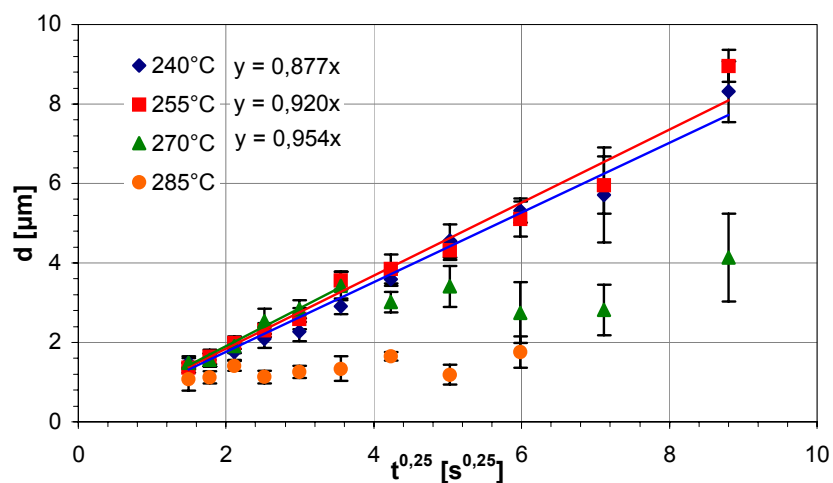
Po zlogaritmování koeficientu  $C$  lze vypočítat hodnotu aktivační energie  $Q_z$  růstu vrstvy IMC a hodnotu  $k$ .

$$\ln C = \ln k - \frac{Q_z}{RT} \quad (4)$$

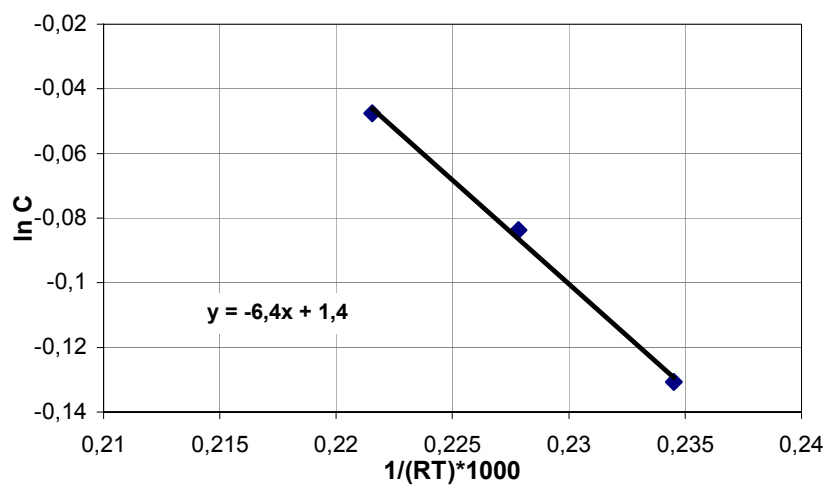
Zjištěné hodnoty  $C$  jsou vyneseny v Arrheniově grafu (závislost  $\ln C$  na  $1/RT$ ) (obr. 4.3.4). Směrnice proložené přímkou určuje hodnotu aktivační energie růstu IMC vrstvy  $Q_z$  průsečík se svislou osou určuje  $\ln k$  (4).



Obr. 4.3.2. Závislost logaritmu průměrné tloušťky vrstvy IMC na logaritmu času ponoření vzorků připravených ve slitině SC.



Obr. 4.3.3. Závislost průměrné tloušťky vrstvy IMC na čase ponoření  $t^{0,25}$  vzorků připravených ve slitině SC.



Obr. 4.3.4. Závislost  $\ln C$  na  $1/RT$  pro hodnoty  $C$  při teplotách 240, 255 a 270°C ve slitině SC.

Takto zjištěná hodnota aktivační energie byla 6,4 kJ/mol. Hodnota koeficientu  $k$  byla 4,1  $\mu\text{m/s}^{0,25}$ . Do výpočtů nebyly zahrnuty tloušťky IMC vzorků připravených při nejvyšší teplotě 285°C a při teplotě 270°C a delších časech ponoření z důvodů, které jsou uvedeny výše.

#### 4.3.2 Slitina Sn-Cu0,7 – SC

U vzorků připravených ponořením Cu substrátu do slitiny SC, kdy bylo ředěním čistým cínem udržováno eutektické složení, k růstu tloušťky intermetalické vrstvy během ponoření nedocházelo. Při všech teplotách se IMC vrstva vytvořila během prvních 5 s po ponoření a dále se nevyvíjela. Při všech teplotách docházelo k výraznému rozpouštění substrátu. Rychlost rozpouštění substrátu se zvyšovala s rostoucí teplotou (viz dále).

U vzorků připravených při teplotě 255°C a vyšších teplotách, a při dlouhých časech ponoření byla ojediněle pozorována vrstva fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . V místech, kde se tato vrstva vytvořila, bylo zabráněno dalšímu rozpouštění substrátu, podobně jako u vzorků připravených při vyšších teplotách a dlouhých časech ponoření ve slitině SC+ (obr. 4.3.1 c).

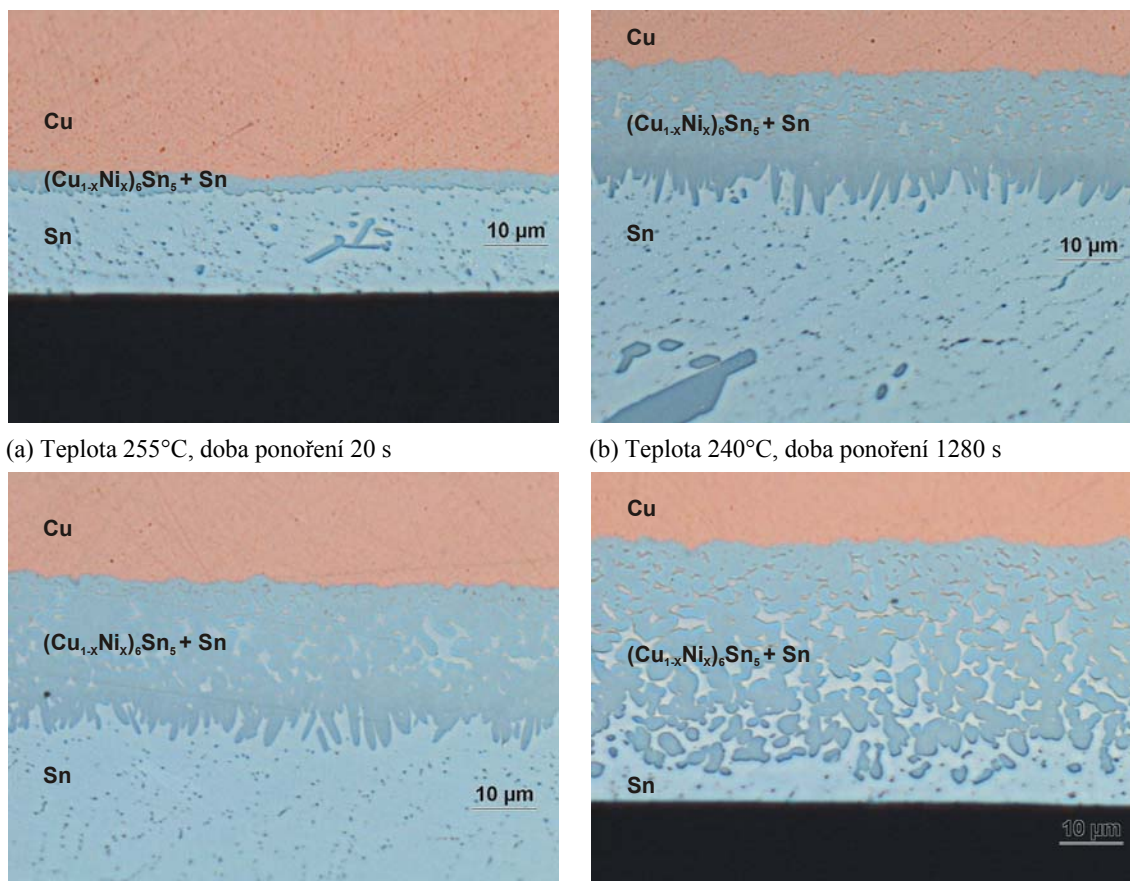
#### 4.3.3 Slitina Sn-Cu-Ni – SCN

Morfologie IMC vrstvy u vzorků připravených ponořením Cu substrátu do roztavené slitiny SCN s příměsí 0,05 % Ni byla výrazně odlišná od vrstvy pozorované u slitiny SC+ (obr. 4.3.1 a 4.3.5). Tloušťka IMC vrstvy se s časem ponoření a s rostoucí teplotou roztavené slitiny zvětšovala podstatně rychleji než u slitiny SC+. Při nejkratších časech se vytvářela rovnoměrná dvoufázová (eutektická) IMC vrstva bez výčnělků, složená z téměř spojených krystalků fáze  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$  a malých oblastí s Sn (obr. 4.3.5 a). Složení této fáze potvrdila také analýza ve SEM-FEG (viz níže). S rostoucím časem tloušťka vrstvy rostla a vrstva byla stále méně kompaktní, krystalky fáze  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$  již byly zřetelně oddělené a mezi nimi bylo možné pozorovat relativně velké oblasti Sn (obr. 4.3.5 b,c,d).

U vzorků připravených při nejnižší teplotě (240°C) a při nejdelších časech ponoření byly pozorovány dvě části IMC vrstvy s odlišnou morfologií (obr. 4.3.5 b). Část na straně substrátu měla nekompaktní dvoufázovou strukturu (viz výše). Část na straně u pájky měla kompaktní strukturu s dlouhými výběžky krystalků  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ . U vzorků připravených při teplotě 255°C a dlouhých časech ponoření bylo rozdělení vrstvy na dvě části méně rozeznatelné (obr. 4.3.5 c) a u vzorků připravených při vyšších teplotách nebylo pozorováno vůbec (obr. 4.3.5 d). Kompaktnost vrstvy klesala s rostoucí teplotou. Podíl Sn v IMC vrstvě vzorků připravených při vyšší teplotě postupně rostl směrem do objemu pájky.

Při nejvyšší teplotě a dlouhých časech docházelo k rozpouštění substrátu, i když ne tak intenzivnímu jako v případě slitiny SC. Došlo však zároveň k poměrně výraznému zpomalení růstu IMC vrstvy.

U vzorků připravených za nejdelších časů ponoření byla mezi substrátem a vrstvou  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$  pozorována velice tenká a nepravidelná vrstva fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .



(a) Teplota 255°C, doba ponoření 20 s

(b) Teplota 240°C, doba ponoření 1280 s

(c) Teplota 255°C, doba ponoření 1280 s

(d) Teplota 270°C, doba ponoření 1280 s

Obr. 4.3.5. Intermetalické vrstvy u vzorků připravených se slitinou SCN za různých podmínek.

Závislost růstu průměrné tloušťky IMC  $\bar{d}$  na teplotě a době ponoření byla dále analyzována podobně, jako v případě slitiny SC+. Hodnoty  $\bar{d}$  pro teplotu 285°C nebyly do výpočtů zahrnuty, protože IMC vrstva se za těchto podmínek vyvíjela jinak, než podle předpokládaných zákonitostí. Závislost růstu intermetalické vrstvy při reakci mědi s roztavenou slitinou SCN na teplotě roztavené pájky  $T$  a čase ponoření  $t$  je zachycena v grafech na obr. 4.3.6 a 4.3.7. Z grafu logaritmické závislosti (obr. 4.3.6) byl stejným způsobem jako u slitiny SC+ určen exponent času, jehož průměrná hodnota je  $n = 0,5$  (tabulka 4.3).

Tabulka 4.3: Zjištěné hodnoty exponentu času pro růst IMC u slitiny SCN při daných teplotách z obr. 4.3.2.

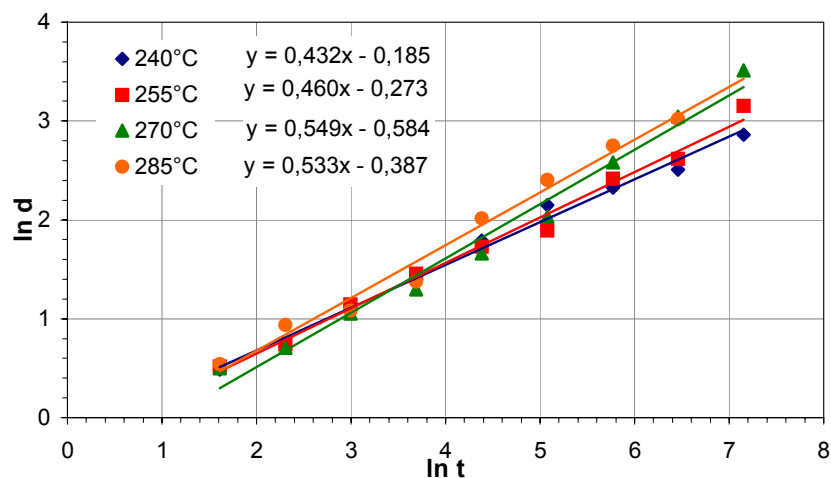
Teplota $T$ [°C]	Exponent času $n$
240	0,432
255	0,460
270	0,549
<b>Průměr:</b>	<b>0,5</b>

Na obr. 4.3.7 je pak vynesena závislost tloušťky IMC na  $t^{0,5}$ . Zjištěné hodnoty koeficientu  $C$  jsou uvedeny v tabulce 4.4 a vyneseny v Arrheniově grafu (obr. 4.3.8).

Tabulka 4.4: Zjištěné hodnoty koeficientu  $C$  pro slitinu SC při daných teplotách z obr. 4.3.3.

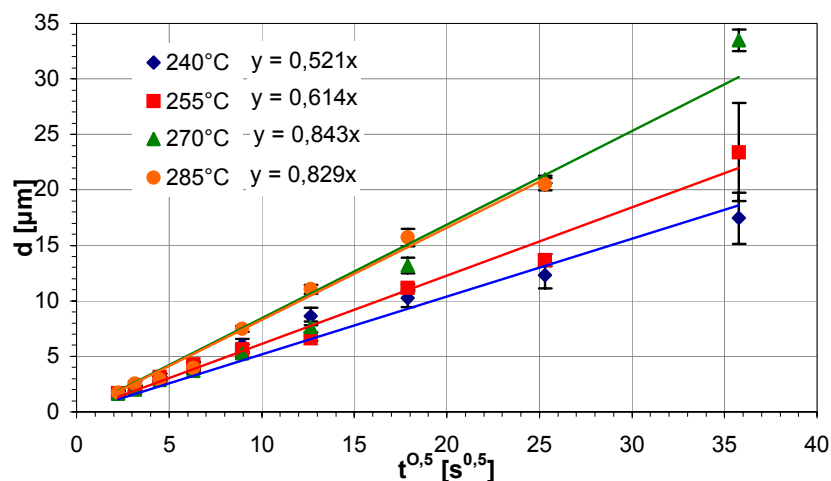
Teplota $T$ [°C]	Koeficient $C$ [ $\mu\text{m/s}^{0,25}$ ]
240	0,521
255	0,614
270	0,843

Zjištěná hodnota aktivační energie byla 37,1 kJ/mol. Hodnota koeficientu  $k$  byla  $3020 \mu\text{m/s}^{0,5}$ . Hodnoty  $\bar{d}$  naměřené u vzorků připravených při nejvyšší teplotě 285°C nebyly do výpočtů zahrnuty.

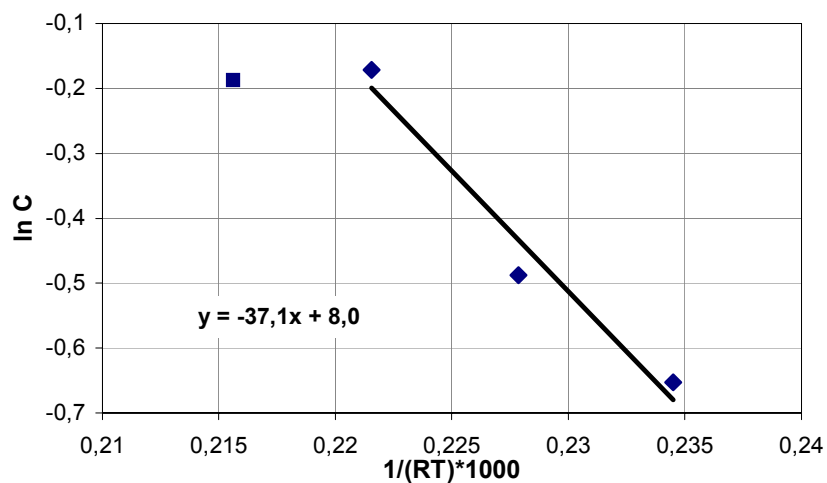


Obr. 4.3.6. Závislost logaritmu průměrné tloušťky vrstvy IMC na logaritmu času ponoření vzorků připravených ve slitině SCN.





Obr. 4.3.7. Závislost průměrné tloušťky vrstvy IMC na čase ponoření  $t^{0,5}$  vzorků připravených ve slitině SCN.



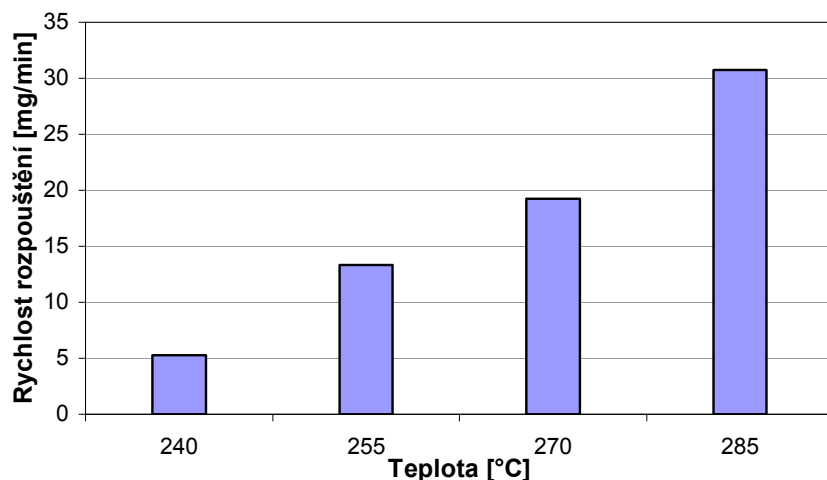
Obr. 4.3.8. Závislost  $\ln C$  na  $1/RT$  pro hodnoty  $C$  při teplotách 240, 255 a 270°C ve slitině SCN.

#### 4.4 Rozpouštění substrátu

U vzorků ponořených v roztavené slitině SC při delších časech  $t$  a za vyšších teplot  $T$  docházelo k výraznému rozpouštění substrátu. Rychlost rozpouštění byla určena dvěma metodami. Experiment však nebyl koncipován tak, aby bylo možné jednoznačně stanovit rychlost rozpouštění. Zjištěné hodnoty jsou tedy zatíženy velkou chybou a je třeba jim přikládat jen informativní význam. Použité metody stanovení rychlosti rozpouštění substrátu lze stručně popsat takto:

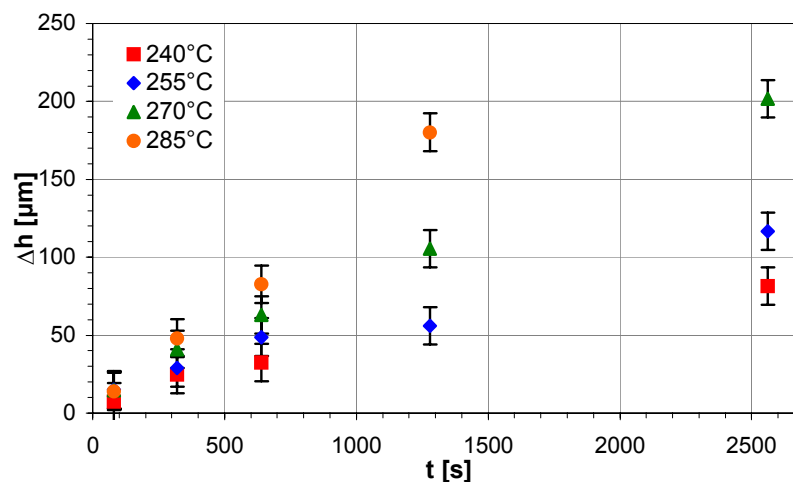
1) Ze známé celkové doby ponoření vzorků a z rozdílu v koncentraci mědi na začátku a po skončení přípravy všech vzorků, který byl zjištěn chemickou analýzou, byla určena rychlost rozpouštění v jednotkách mg/min. Závislost takto určené rychlosti rozpouštění na

teplotě je uvedena na obr 4.4.1. Přepočten na rychlost úbytku tloušťky substrátu v čase nebyl možný z důvodů nerovnoměrného rozpouštění substrátu s původně obdélníkovým průřezem.



Obr. 4.4.1. Rychlost rozpouštění substrátu při reakci se slitinou SC určená z hmotnosti rozpuštěné mědi.

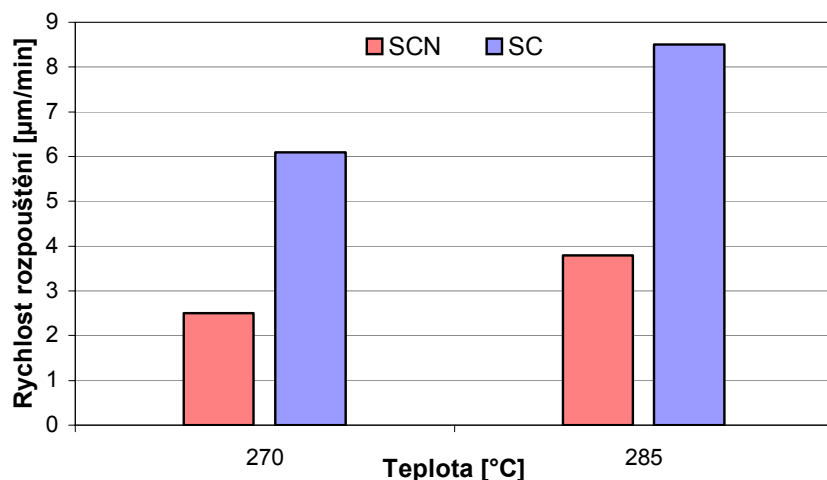
2) Druhá metoda určení rychlosti rozpouštění substrátu byla založena na měření tloušťky substrátu pomocí světelné mikroskopie na vzorcích připravených pro rozbor mikrostruktury. Úbytek tloušťky  $\Delta h$  byl pak vypočítán jako rozdíl mezi známou výchozí tloušťkou ( $h_0 = 491 \mu\text{m}$ ) a průměrnou hodnotou tloušťky  $\bar{h}$  změřenou při dané teplotě  $T$  a době ponoření  $t$ . Výsledky jsou vyneseny do grafu na obr. 4.4.2. Z grafu je patrné, že rychlost rozpouštění výrazně rostla s teplotou, což je v souladu s první metodou.



Obr. 4.4.2. Závislost úbytku tloušťky substrátu na čase ponoření a na teplotě při reakci se slitinou SC .

Z naměřených hodnot úbytku tloušťky substrátu a doby ponoření byla vypočtena průměrná rychlost rozpouštění substrátu při dané teplotě v jednotkách  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Bylo zjištěno,

že při teplotách 270 a 285°C je rychlost rozpouštění substrátu ve slitině SCN více než dvakrát menší než ve slitině SC (obr 4.4.3).



Obr. 4.4.3. Porovnání rychlosti rozpouštění v závislosti na teplotě u vzorků připravených ve slitině SCN a SC.

#### 4.5 Vliv složení na charakter a vývoj IMC

Intermetalická vrstva u vzorků připravených v obohacené slitině SC+ při teplotách 240°C a 255°C měla typickou zoubkovanou („scallop-type“) morfologii. Podobnou morfologii IMC pozorovali rovněž autoři, kteří připravili vzorky přetavením tenké folie čistého Sn, slitiny SnCu<sub>0,7</sub>, SnAg<sub>3,5</sub> nebo SnAg<sub>3,5</sub>Cu<sub>0,7</sub> na měděném substrátu (např. [11], [20], [21] a další). Podobná morfologie byla pozorována také u vzorků připravených tak, že do substrátu v podobě mělké (2,5 mm) mističky z Cu byla nalita roztavená slitina Sn-0,7Cu, která byla zahřívána po určitou dobu na příslušnou teplotu [22]. V případě přetavování malého množství slitiny na Cu substrátu dojde velmi rychle k obohacení slitiny o Cu až k mezi rozpustnosti při dané teplotě přetavení. K obohacování slitiny o Cu dochází jednak difúzí atomů Cu ze substrátu do taveniny a jednak rozpouštěním již vytvořené fáze η. Tvorba fáze pak dále probíhá v obohacené slitině. K poměrně rychlému obohacení slitiny muselo dojít i v experimentu popisovaném v [22].

V [22] byla stejným způsobem, jako v našem případě (s použitím vztahu (1)) zjištěna hodnota aktivační energie 22,2 kJ/mol. Při experimentu popisovaném v [23] byl porovnáván růst intermetalické vrstvy při ponořování měděného substrátu v lázni s čistým roztaveným cínem a v lázni s roztaveným cínem obohaceným o 3,2% Cu. To je přibližně dvojnásobek maximální rovnovážné rozpustnosti při teplotě 275°C. Velkým množstvím slitiny v lázni bylo

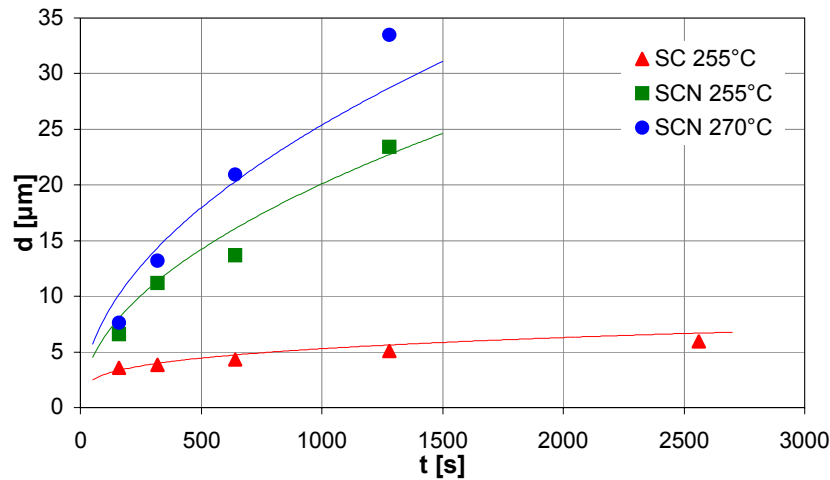
zaručené její téměř konstantní složení během experimentu. V [23] je uvedeno, že při reakci v mědi obohacené lázni vnikala vrstva se zoubkovanou morfologií. Pro slitinu SnCu přesycenou Cu byla určena aktivační energie růstu IMC 29 kJ/mol. V [23] však nebyl vypočítán exponent času, ale byla použita pevná hodnota  $n=0,5$ . Námi provedený výpočet  $Q_z$  s použitím údajů uvedených v literatuře ukázal, že pokud data z experimentu popsaného v [23] byla podobná jako námi zjištěné hodnoty nebo hodnoty uváděné např. v [22], a pro výpočet aktivační energie bylo použito skutečné (tedy pravděpodobně cca 2x nižší) hodnoty  $n$ , pak by hodnota  $Q_z$  byla o několik kJ nižší. Při reakci v lázni s čistým cínem docházelo k masivnímu rozpouštění substrátu a vznikala velmi nekompaktní vrstva s dlouhými, tenkými výběžky a ostrůvky fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  v Sn matici. Aktivační energie růstu vrstvy nebyla v případě čistého Sn určována. Při experimentu popisovaném v [11] byla přetavována tenká folie z čistého Sn při teplotách až 325°C. Byla vyhodnocena aktivační energie růstu IMC 17,5 kJ/mol a časový exponent  $n=0,35$ . Dále byly vyhodnocovány aktivační energie růstu vrstvy samotné fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  a samotné vrstvy fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Aktivační energie růstu vrstvy samotné fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  byla 13,4 kJ/mol a  $n=0,3$ . Aktivační energie růstu vrstvy fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  byla 29,2 kJ/mol a  $n=0,57$ . V [11] jsou také zmiňovány citace, podle kterých byla hodnota aktivačních energií pro růst IMC při reakci SnAg na Cu při nízkých teplotách (220 – 250°C) rovna 7,6 kJ/mol, a pro teploty nad 250°C rovna 24 kJ/mol. Nejsou ale uváděny žádné další podrobnosti o průběhu experimentu a použitém způsobu výpočtů.

Náš experiment byl prováděn se slitinami s koncentrací mědi 0,7 hm.% v případě slitiny SC, a s koncentrací 1,4 hm.% v případě slitiny SC+. Přitom maximální rozpustnost Cu v Sn při teplotě 270°C je kolem 1,5 hm.%. Při přípravě vzorků ve slitině SC docházelo v souladu s experimentem popisovaným v [23] k rozpouštění substrátu, přičemž se nevyvíjela intermetalická vrstva. Při přípravě vzorků ve slitině SC+ při 240°C a 255°C byla koncentrace mědi velmi blízká maximální rozpustnosti Cu v Sn. V tomto případě docházelo k vývoji IMC vrstvy se zoubkovanou morfologií, i když s pomalejším růstem, než v popisovaných experimentech. Při přípravě vzorků při teplotách 270°C a 285°C byla koncentrace mědi ve slitině SC+ nižší, než je maximální při této teplotě. Při teplotě 270°C se IMC vrstva vyvíjela jen do jisté doby ponoření, při 285°C docházelo k masivnímu rozpouštění substrátu a IMC vrstva se nevyvíjela. Námi zjištěná hodnota aktivační energie byla  $Q_z = 6,4$  kJ/mol. Exponent času  $n$  byl v našem případě 0,25. Námi byla tedy zjištěna nižší aktivační energie v porovnání s hodnotami uváděnými v literatuře, což je pravděpodobně způsobeno současně probíhajícím intenzivním obohacováním slitiny o Cu. Docházelo k difúzi Cu atomů do taveniny a

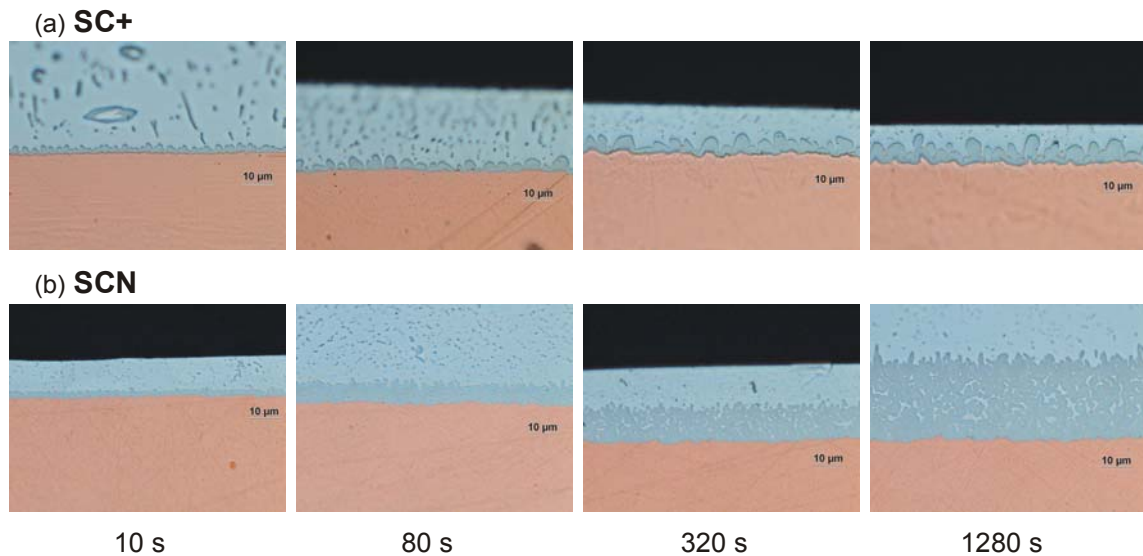
k částečnému rozpouštění již utuhlé fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . To se projevilo efektivním zpomalením růstu IMC vrstvy.

Při časech ponoření delších než 160 s byla u vzorků ponořovaných do slitiny SC+ identifikována fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Při nižších teplotách se fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  vytvořila na rozhraní mezi Cu substrátem a většími krystaly fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  až po vzniku fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . K tvorbě fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  tedy docházelo reakcí v pevném stavu, při níž byla difuzí Cu atomů ze substrátu obohacována fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Při vyšších teplotách fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , v místech, kde se vytvořila, zabránila dalšímu rozpouštění substrátu. Z fázového diagramu systému Sn-Cu je patrné, že fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  má užší koncentrační rozmezí existence než fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Bod tání fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  je navíc mnohem vyšší, než bod tání fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Z těchto důvodů lze usuzovat, že fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  je stabilnější. V místech, kde se z nějakých lokálních důvodů (nehomogenit) vytvořila fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  pak nedocházelo k rozpuštění Cu substrátu, tedy přítomnost fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  účinně bránila difúzi Cu atomů ze substrátu do roztavené pájky.

Morfologie intermetalické vrstvy u vzorků připravených ponořováním Cu substrátu do roztavené slitiny SCN s příměsí 0,05 % Ni byla výrazně odlišná od vzorků ponořovaných do slitiny SC+. Už po krátkých časech ponoření se vytvořila poměrně silná (dvakrát silnější než u SC+), rovnoměrná IMC vrstva bez výrazných výběžků do oblasti Sn. IMC vrstva byla složena z téměř spojených krystalků fáze  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$  a malých oblastí Sn. S rostoucím časem a rostoucí teplotou se vytvářela stále méně kompaktní vrstva, částice fáze  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$  již byly zřetelně odděleny, a oblasti Sn v dvoufázové vrstvě byly větší. Při delších časech ponoření se vytvořila IMC vrstva s mnohem větší průměrnou tloušťkou než u slitiny SC+ (obr. 4.5.1 a 4.5.2). V grafu na obr. 4.5.1 jsou naměřené hodnoty pro dané teploty proloženy křivkou určenou dosazením zjištěných parametrů  $Q_z$  a  $k$  do vztahu (1).



Obr. 4.5.1. Porovnání rychlosti růstu IMC slitiny SC a SCN v závislosti na čase.



Obr. 4.5.2. Porovnání růstu IMC vrstvy u vzorků ponořených po různě dlouhou dobu ve slitinách SC+ a SCN při teplotě 255°C.

Podobný efekt příměsi Ni do slitiny SnCu<sub>0,7</sub>, SnAg<sub>3,5</sub> nebo SnAg<sub>3,5</sub>Cu<sub>0,7</sub> při reakci na Cu substrátu byl pozorován v [20, 24, 25, 26] a dalších pracích. Velmi podobná morfologie IMC vrstev byla pozorována i při experimentech, kdy byla studována IMC vrstva vznikající mezi slitinou s obsahem Cu (SnCu<sub>0,7</sub> a SnAg<sub>3,5</sub>Cu<sub>0,7</sub>) a Ni substrátem (např. [22, 27] a další).

U vzorků námi připravených při 240°C a při dlouhých časech ponoření se vytvořila vrstva rozdělená na dvě části. Spodní část (blíže u Cu) měla nekompaktní strukturu s množstvím velkých oblastí vyplněných Sn. Vrchní část měla kompaktnější charakter, bez

oblastí s Sn a s poměrně dlouhými výběžky do oblasti pájky. Stejný charakter vrstvy byl pozorován v [24], kde při 240°C byla sledována reakce Cu substrátu a slitiny SnAg<sub>3,5</sub> s příměsí 0,1 až 1% Ni. Autoři v této práci předpokládají, že vrchní část vrstvy vzniká až během tuhnutí při chlazení vzorku. U vzorků připravených při 255°C bylo rozdělení IMC vrstvy na dvě části již méně rozeznatelné a při vyšších teplotách k tomuto rozdělení nedošlo vůbec. Vrstva byla směrem od substrátu stále méně kompaktní, obsahovala stále větší podíl Sn matrice. U rozhraní se Sn byla tvořena již jen ostrůvky fáze Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> v Sn matrici.

Námi zjištěná hodnota aktivační energie růstu IMC vrstvy při reakci Cu substrátu se slitinou SCN byla spočtena z naměřených tloušťek IMC vrstev vzorků připravených při teplotě 240°C, 255°C a 275°C. Výsledná aktivační energie růstu vrstvy IMC byla  $Q_z = 37,1$  kJ/mol. Exponent  $n$  byl roven 0,5. Bohužel, z literatury nejsou dostupny výsledky experimentů podobných našemu, a proto není možné porovnání s námi zjištěnou hodnotou.

Při přípravě vzorků při nejvyšší teplotě 285°C docházelo k rozpouštění substrátu, i když zdaleka ne v takové míře, jako při přípravě vzorků ve slitině SC. Nicméně rozpouštění substrátu přesto mohlo ovlivnit hodnotu zjištěné aktivační energie. Příměs 0,05% Ni snížila rychlost rozpouštění substrátu v porovnání se slitinou SC se stejným obsahem Cu více než o polovinu. Tento výsledek je ve shodě s výsledky prací o vlivu malého množství Ni (a Ge) přidaného do pájky SnAg<sub>3,5</sub>Cu<sub>0,7</sub> na její reakci s Cu substrátem [28].

U vzorků připravených ve slitině SCN se ani při nejdelších časech nevytvořila téměř žádná vrstva fáze Cu<sub>3</sub>Sn. Velmi tenká vrstva byla podle barvy identifikována pomocí světelné mikroskopie, ale nebyla potvrzena analýzou v SEM. Příměs 0,05% Ni tedy zabránila tvorbě vrstvy této fáze. Lze předpokládat, že se na rozhraní nevytvořily tak velké krystaly jako v případě slitiny SC+. Měď difundovala podél rozhraní krystalů fáze Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (viz níže). Nebylo dost času na to, aby se nastolila rovnováha mezi Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> a Cu tak jako v případě slitiny SC+.

Časový exponent  $n$  závisí na mechanismu tvorby IMC vrstvy. Proces tvorby vrstvy je primárně ovlivňován difúzí Cu atomů ze substrátu. Difúze Cu ze substrátu probíhá po hranicích zrn (krystalů) fáze Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nebo kanály mezi krystaly fáze Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Rychlost difúze se nemění, když se mění exponent, změna hodnoty exponentu souvisí s topologií problému, tj. na možné difúzní "trasy" atomů Cu ze substrátu do taveniny. Jednou z pravděpodobných tras difúze atomů Cu jsou hranice krystalu fáze  $\eta$ , druhou kanály mezi nimi v roztavené pájce. Krystaly fáze  $\eta$  u slitiny SC jsou velké, mají tedy menší specifický povrch hranic zrn (povrch připadající na jednotku objemu). Krystaly fáze  $\eta$  u slitiny SCN jsou drobnější, IMC má v tomto případě tedy větší specifický povrch hranic, po nichž může probíhat difúze, což ji

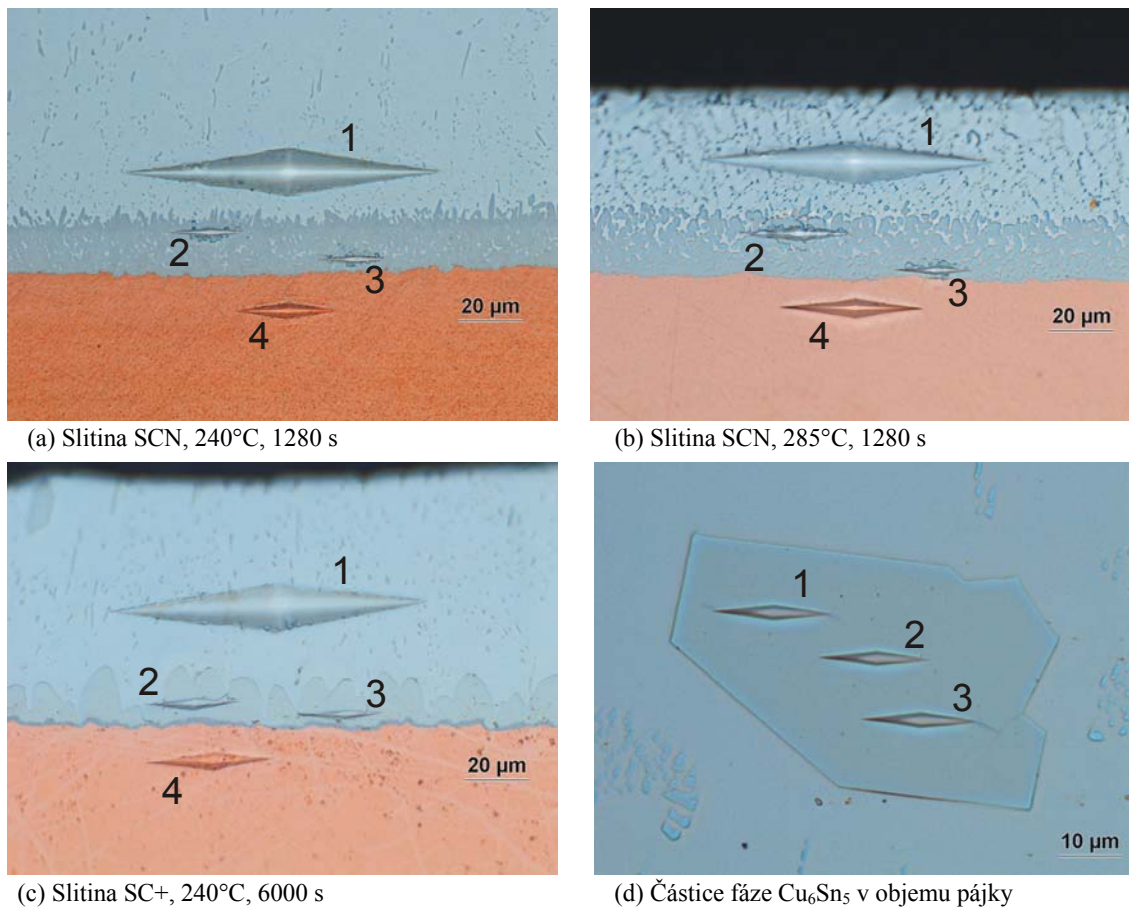
usnadňuje. Toto je jeden z důvodů toho, že tloušťka vrstvy IMC u slitiny SCN je výrazně větší než u slitin SC+ a SC.

Přes značné rozdíly v koncepci prováděných experimentů je třeba zdůraznit, že námi zjištěné hodnoty časových exponentů pro tvorbu IMC u slitin SC+ a SCN se dobře shodují s hodnotami uváděnými v dostupné literatuře.

#### **4.6 Mikrotvrдость jednotlivých složek pájených spojů**

Měření mikrotvrdsti ukázalo, že intermetalická fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , která vzniká reakcí mezi roztavenou pájkou a Cu substrátem, je velmi tvrdá a křeká (obr. 4.6.1). Pokud při měření nedošlo k prasknutí IMC, byla u vzorků připravených ve slitině SC+ naměřena tvrdost IMC až 375 HK (obr. 4.6.1 c). Měření mikrotvrdsti IMC vrstvy u vzorků připravených ve slitině SCN bylo značně ovlivněno kompaktností dvousložkové eutektické vrstvy. Při měření se struktura dvoufázové vrstvy bortila (obr. 4.6.1 a, b). Výsledné hodnoty tedy udávají spíše míru kompaktnosti vrstvy (která je závislá na podílu Sn a fáze  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ ) než tvrdost samotné fáze  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ . Průměrná hodnota mikrotvrdsti u vzorků připravených při teplotě  $240^\circ\text{C}$  byla u rozhraní substrát-IMC 310 HK a u rozhraní IMC-Sn 285 HK. Vrstva byla tedy po celé šířce téměř stejně kompaktní (obsahovala stejný podíl měkké složky, tj. Sn) (obr. 4.6.1 a). U vzorku připraveného při teplotě  $270^\circ\text{C}$  je tento rozdíl podstatně větší – u rozhraní Cu-IMC 265 HK a u rozhraní IMC-Sn 105 HK (obr. 4.6.1 b). Byla měřena také tvrdost větších částic fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  v objemu pájky. Takto byla zjištěna spolehlivější hodnota tvrdosti fáze  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , protože větší částice nepraskaly tak snadno jako tenká vrstva. Průměrná hodnota mikrotvrdsti částic  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  byla 560 HK (maximální naměřená 690 HK) (obr. 4.6.1 d). Průměrná hodnota mikrotvrdsti pájky byla 15 HK a průměrná hodnota mikrotvrdsti substrátu 70 HK. Výsledky měření mikrotvrdsti jsou shrnuty v tabulce 4.5.





Obr. 4.6.1. Příklady vtisků vzniklých při měření mikrotvrlosti Knoopovou metodou.

Tabulka 4.5: Hodnoty mikrotvrlosti jednotlivých částí pájených spojů podle obr 4.6.1.

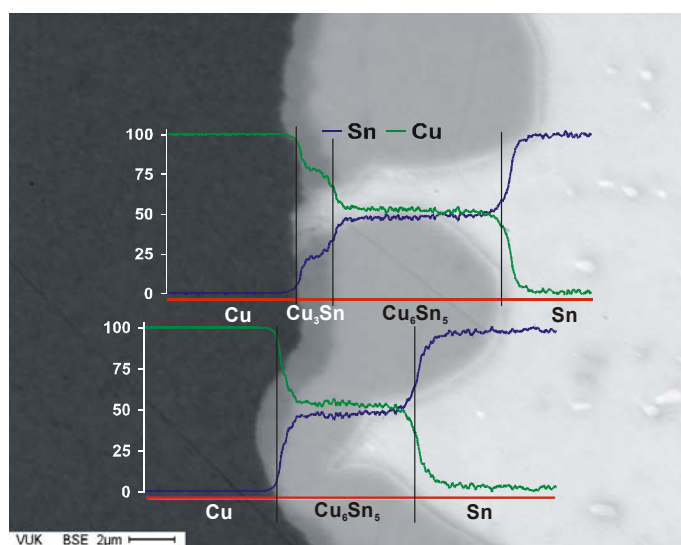
Vzorek	Vtisk	Poloha	Tvrдость HK
Slitina SCN, 240°C, 1280 s	1	Pájka	14
	2	IMC u Sn	285
	3	IMC u substrátu	310
	4	Substrát	150
Slitina SCN, 285°C, 1280 s	1	Pájka	17
	2	IMC u Sn	265
	3	IMC u substrátu	105
	4	Substrát	70
Slitina SC, 240°C, 6000 s	1	Pájka	15
	2	IMC	375
	3	IMC	285
	4	Substrát	86
Částice fáze $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ v objemu pájky	1	Částice $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	473
	2	Částice $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	543
	3	Částice $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$	526

#### 4.7 SEM – charakter IMC, závislost na složení a podmínkách interakce

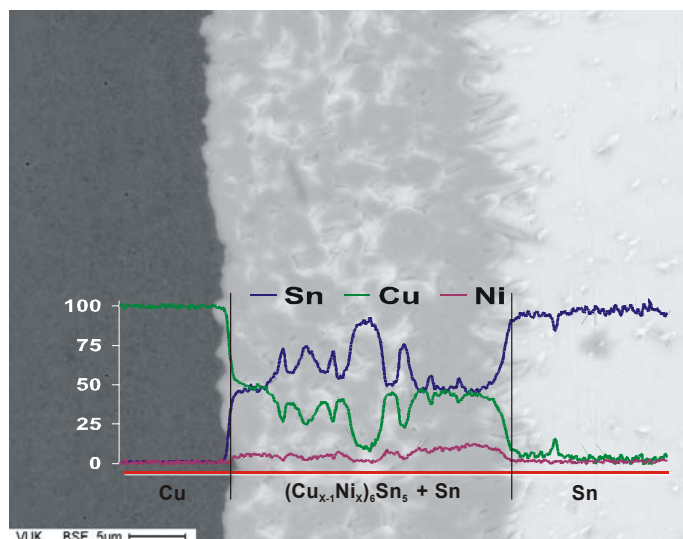
Na vybraných vzorcích obou slitin byla provedena pomocí EDS detektoru ve FEG SEM lokální chemická analýza podél vybraných linií, které protínaly vrstvu IMC kolmo na rozhraní se substrátem (obr. 4.7.1-3). Kromě lokální analýzy byla v několika typických místech vrstvy (viz obr. 4.7.4) provedena rovněž kvantitativní lokální analýza chemického složení.

U vzorku připraveného ponořením Cu substrátu do slitiny SC+ při 240°C po dobu 6000 s byla prokázána přítomnost vrstvy fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (obr. 4.7.1).

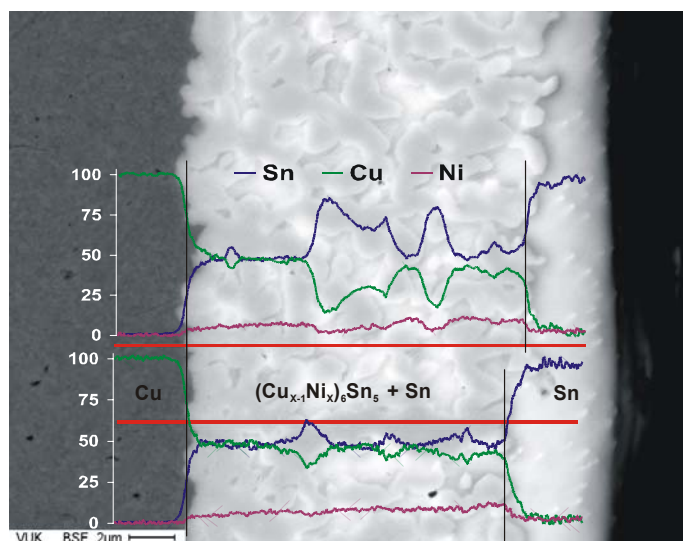
U vzorků připravených ponořením substrátu do roztavené slitiny SCN při 240 a 285°C byla prokázána přítomnost fáze  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ . U vzorku připraveného při teplotě 240°C byly pozorovány dvě oblasti vrstvy, které obsahovaly fázi  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$  s odlišnými koncentracemi Ni. Koncentrace Ni v části vrstvy u Cu substrátu byla nižší, než v části u rozhraní s pájkou (obr. 4.7.2). U vzorku připraveného při teplotě 285°C koncentrace niklu v IMC vrstvě vzrůstala rovnoměrně směrem od substrátu k pájce (obr. 4.7.3). Na rozdíl od vzorku připraveného při 240°C nebyla pozorována ostrá hranice v koncentraci Ni. Linie, podél kterých byla analýza prováděna, jsou vyznačeny červenou barvou. Na obrázcích 4.7.2 a 4.7.3 je dobře patrné, že vrstva IMC je složena ze dvou fází, a to fáze  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$  a Sn.



Obr. 4.7.1. Lineární analýza, slitina SC, 240°C, 6000 s.

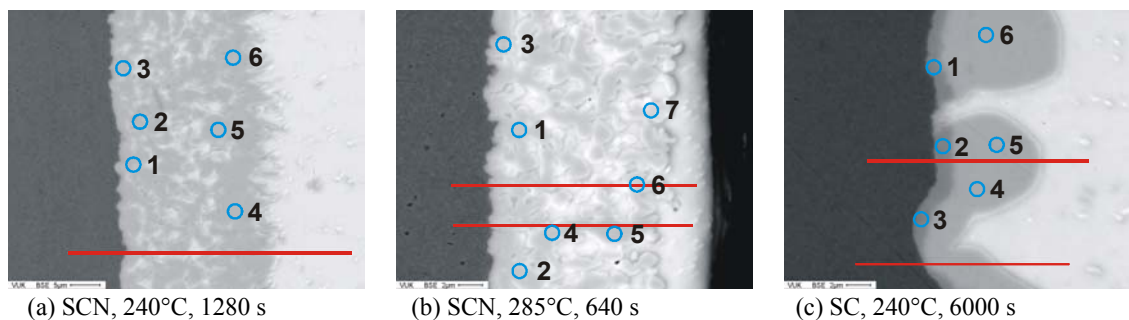


Obr. 4.7.2. Lineární analýza, slitina SCN, 240°C, 1280 s.



Obr. 4.7.3. Lineární analýza, slitina SCN, 285°C, 640 s.

Pro zjištění kvantitativního zastoupení jednotlivých prvků v IMC byla provedena detailní bodová analýza vybraných bodů vrstev. Analyzované body jsou vyznačeny na obrázku 4.7.4 a výsledky bodové analýzy jsou shrnuty v tabulce 4.6.



Obr. 4.7.4. Analyzované body IMC vrstvy u vzorků slitin SC a SCN připravených za různých podmínek.

Tabulka 4.6: Chemické složení míst IMC vrstev vyznačených na obr. 4.7.4.

Vzorek			Místo	Chemické složení (at. %)			Identifikovaná fáze
Slitina	Teplota	Čas		Sn	Cu	Ni	
SCN	240°C	1280 s	1	46,9	48,2	4,9	$(\text{Cu}_{0,91}\text{Ni}_{0,09})_6\text{Sn}_5$
			2	46,8	47,6	5,6	$(\text{Cu}_{0,89}\text{Ni}_{0,11})_6\text{Sn}_5$
			3	47,4	48,3	4,3	$(\text{Cu}_{0,92}\text{Ni}_{0,08})_6\text{Sn}_5$
			4	46,1	44,7	9,2	$(\text{Cu}_{0,83}\text{Ni}_{0,17})_6\text{Sn}_5$
			5	46,3	45,3	8,4	$(\text{Cu}_{0,84}\text{Ni}_{0,16})_6\text{Sn}_5$
			6	46,5	42,9	10,6	$(\text{Cu}_{0,80}\text{Ni}_{0,20})_6\text{Sn}_5$
SCN	285°C	640 s	1	45,8	48,4	5,8	$(\text{Cu}_{0,89}\text{Ni}_{0,11})_6\text{Sn}_5$
			2	46,5	48,0	5,5	$(\text{Cu}_{0,90}\text{Ni}_{0,10})_6\text{Sn}_5$
			3	45,4	50,2	4,4	$(\text{Cu}_{0,92}\text{Ni}_{0,08})_6\text{Sn}_5$
			4	47,6	43,5	8,9	$(\text{Cu}_{0,83}\text{Ni}_{0,17})_6\text{Sn}_5$
			5	47,2	43,8	9,0	$(\text{Cu}_{0,83}\text{Ni}_{0,17})_6\text{Sn}_5$
			6	54,1	34,7	11,6	$(\text{Cu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_6\text{Sn}_5$
			7	67,5	24,2	8,3	$(\text{Cu}_{0,74}\text{Ni}_{0,24})_6\text{Sn}_5$
SC	240°C	6000 s	1	26,6	73,4	-	$\text{Cu}_3\text{Sn}$
			2	27,0	73,0	-	$\text{Cu}_3\text{Sn}$
			3	25,0	75,0	-	$\text{Cu}_3\text{Sn}$
			4	46,3	53,7	-	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$
			5	46,3	53,7	-	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$
			6	45,1	54,9	-	$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

U vzorku připraveného ponořením do slitiny SC+ analýza jasně prokázala přítomnost fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  – body 1, 2 a 3 na obrázku 4.7.4 c.

U vzorku připraveného ponořením do slitiny SCN při teplotě 240°C byly identifikovány dvě části IMC vrstvy s odlišnou koncentrací Ni. Koncentrace Ni na straně u substrátu byla průměrně 5% (body 1, 2 a 3 na obr. XX a). To odpovídá složení  $(\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_6\text{Sn}_5$ . Koncentrace Ni na straně u Sn byla průměrně 9%, tedy asi dvakrát větší (body 4, 5 a 6 na obr. 4.7.4 a). To odpovídá složení  $(\text{Cu}_{0,82}\text{Ni}_{0,18})_6\text{Sn}_5$ . Námi zjištěné hodnoty jsou v dobré shodě s výsledky uváděnými v [26], kde je popsána mikrostruktura IMC vrstvy připravená přetavením slitiny Sn-3,5%Ag s příměsí 0,1%Ni na Cu substrátu.

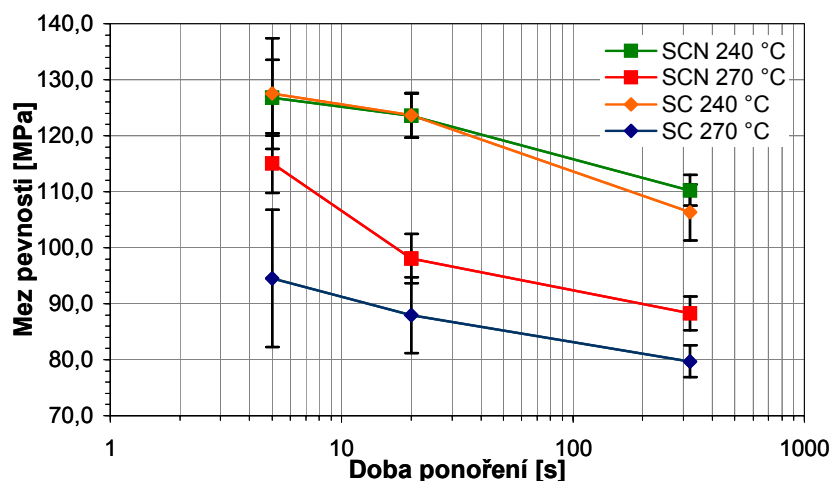
U vzorku připraveného ponořením do slitiny SCN při teplotě 285°C rostla koncentrace Ni ve vrstvě IMC průběžně směrem od substrátu k Sn. Nejnižší koncentrace Ni, 4,4%, byla zjištěna v těsné blízkosti u substrátu (bod 3 obr. 4.7.4 b). To odpovídá složení

$(\text{Cu}_{0,92}\text{Ni}_{0,08})_6\text{Sn}_5$ . Koncentrace Ni ve vrstvě IMC u Sn dosahovala až 11,6%, což odpovídalo složení  $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_6\text{Sn}_5$  (bod 6 na obr. 4.7.4 b).

Naměřený rozdíl koncentrací Ni v částech IMC vrstvy u substrátu a u Sn je v souladu s koncentracemi uváděnými v [24] a [26]. V [24] je uváděno, že IMC vrstva v části u substrátu má složení popsané stechiometrickým vzorcem,  $(\text{Cu}_{0,92}\text{Ni}_{0,08})_6\text{Sn}_5$ , a složení v části u pájky je  $(\text{Cu}_{0,86}\text{Ni}_{0,14})_6\text{Sn}_5$ .

#### 4.8 Mechanické vlastnosti spojů

S cílem stanovit závislost pevnosti pájených spojů na teplotě pájené slitiny, době ponoření a složení slitiny byly s použitím slitin SC a SCN připraveny vzorky simulovaných pájených spojů při teplotách 240 a 270°C, při časech ponoření 5, 20 a 320 s. Výsledky měření mechanických vlastností jsou shrnuty do grafu na obr. 4.8.1. Měření ukázala, že pevnost spojů klesá s rostoucí teplotou roztavené slitiny a s dobou ponoření. Z naměřených dat lze dále usuzovat, že pevnost spojů slitiny SC připravených při teplotě 270°C je nižší, než u slitiny SCN. Výsledky měření jsou zatíženy velkým rozptylem (v důsledku vzniku četných vad ve spoji). Proto zjištěnou závislost na složení slitiny je třeba pokládat za spíše orientační.



Obr. 4.8.1. Pevnost pájených spojů v závislosti na době ponoření při teplotách roztavené pájky 240 a 270°C – slitiny Sn-0,7Cu a Sn-0,6Cu-Ni.

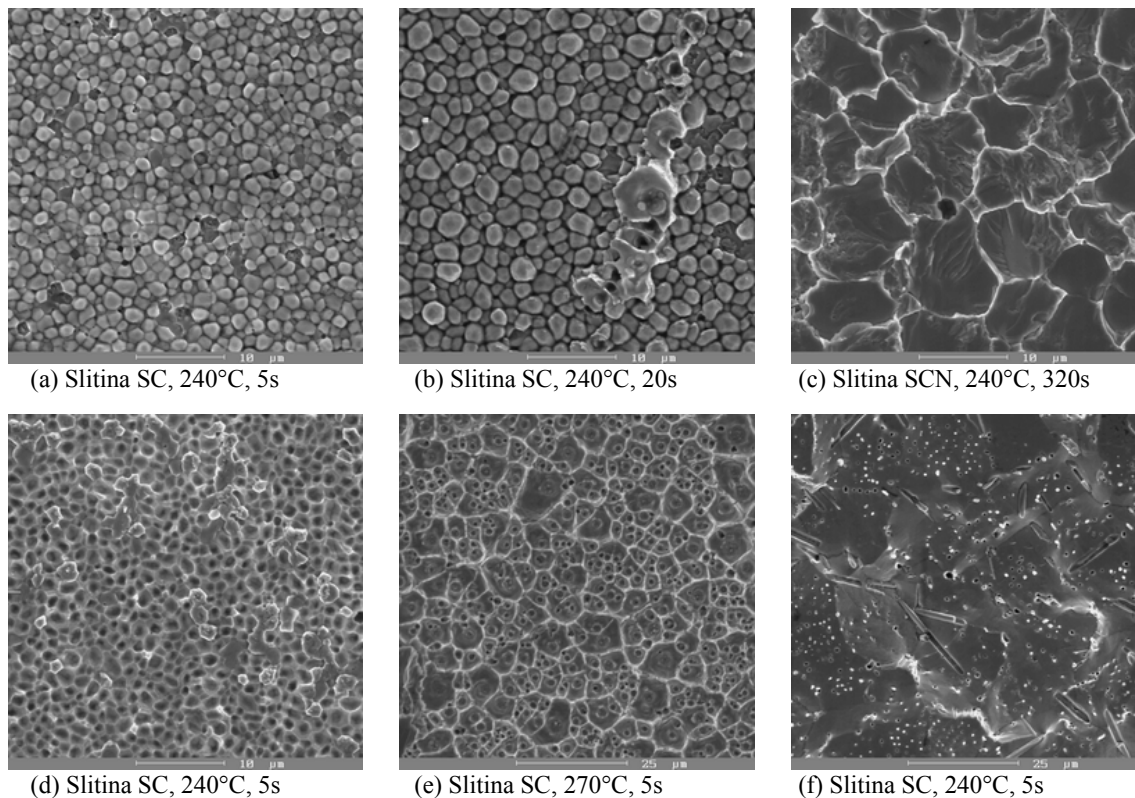
Rozbor lomových ploch zkušebních spojů ze zkoušky tahem pomocí SEM ukázal, že k porušení spojů dochází několika různými mechanismy, kterým odpovídá odlišný charakter lomové plochy. Při kratších časech ponoření (5 a 20 s) docházelo ke dvěma typům lomu:

1) K plastickému důlkovému lomu v objemu pájky blízko rozhraní, kdy iniciační trhlina často vznikla na rozhraní IMC a pájky (obr. 4.7.2 e). Lom dále pokračoval ve vrstvě pájky. Došlo k plastické deformaci a vytvoření klasické důlkové struktury lomové plochy.

2) K porušení došlo odtržením přesně v rozhraní mezi pájkou a IMC vrstvou. Na jedné straně lomové plochy byl v tomto případě pozorován horní povrch intermetalické vrstvy s oblými výčnělky (obr. 4.7.2 a,b), na opačné straně pak nedeformovaný otisk intermetalické vrstvy v cínové matrici (obr. 4.7.2 d).

3) U slitiny SC navíc v některých případech docházelo na části lomové plochy ke křehkému lomu po hranicích zrn cínové matrice (obr. 4.7.2 f). Vzorky, u nichž byl tento typ lomu pozorován, vykazovaly podstatně vyšší pevnost než vzorky porušené v rozhraní mezi substrátem a IMC vrstvou nebo v pájce v jejím okolí.

U vzorků připravených při době ponoření 320 s docházelo nejčastěji k přelomení křehké intermetalické vrstvy (obr. 4.7.2 c), v některých případech na malé části lomové plochy i k plastickému důlkovému lomu.



Obr. 4.8.2. Lomové plochy pájených spojů připravených při různých teplotách a různých časech ponoření.

Závislost pevnosti pájených spojů na parametrech přípravy spojů nebyla v dostupné literatuře studována. V [29] a [30] byla studována závislost pevnosti spojů na teplotě a době

stárnutí v pevném stavu. V souladu s výsledky našich experimentů bylo zjištěno, že pevnost spojů klesá s rostoucí teplotou a dobou stárnutí. To souvisí s růstem IMC vrstvy, jejíž tloušťka do značné míry ovlivňuje mechanické vlastnosti spoje. Při dlouhém čase ponoření se vytvořila silnější vrstva křehké intermetalické fáze, která při namáhání praskla. Vliv na pevnost spojů mohlo mít i vnitřní napětí, které vzniklo při ochlazování, způsobené odlišnými koeficienty teplotní délkové roztažnosti jednotlivých vrstev spojů. V případě dvoufázové IMC vrstvy u slitiny SCN mohlo být vnitřní napětí menší, což mělo za důsledek vyšší pevnost spojů.

Při přípravě pájených spojů roztavená slitina navztlínala do úzké mezery mezi trámečky. Při přípravě pájených spojů ve slitině SC došlo v úzké mezeře rychle k obohacení slitiny o Cu rozpouštěním substrátu. IMC vrstva se pak vyvíjela podobně jako při přípravě namáčených vzorků ve slitině SC+.

## 5 Shrnutí výsledků

V diplomové práci byly studovány tři slitiny na bázi systému Sn-Cu. Byl studován vliv koncentrace Cu (slitiny Sn-0,7hm%Cu a Sn-1,4hm%Cu), vliv Ni (slitina Sn-0,6hm.%Cu-0,05hm.%Ni) na reakce probíhající na rozhraní roztavené slitiny a Cu substrátu a na mechanické vlastnosti simulovaných spojů. Vzorky byly připraveny ponořováním Cu substrátu do pájecí lázně s roztavenou pájkou o teplotě 240 – 285°C a při různých dobách ponoření od 5 do 6000 s. Výsledky provedených experimentů lze shrnout v následujících bodech:

- 1) Analýza metodou diferenciální skenovací kalorimetrie prokázala vliv Ni na snížení teploty tání studované slitiny. Teplota tání slitiny SnCu0,7 byla  $T_{ISC} = (230,6 \pm 0,1)$  °C. U slitiny SnCu0,6Ni 0,05 byla tato hodnota  $T_{tSCN} = (230,0 \pm 0,1)$  °C.
- 2) Morfologie intermetalické vrstvy, která se vytvořila na rozhraní substrátu a roztavené slitiny, studovaná metodou světelné mikroskopie, byla u jednotlivých slitin odlišná.
  - U slitiny SnCu0,7 se během prvních sekund po ponoření vytvořila tenká vrstva fáze  $Cu_6Sn_5$ , která při delších časech ponoření dále nerostla.
  - U slitiny SnCu1,4 se při nižších teplotách vytvořila vrstva fáze  $Cu_6Sn_5$  se zoubkovanou morfologií, která s prodlužujícím se časem ponoření rostla. Při teplotě 285°C se IMC vrstva vytvořila během prvních 5 s a dále nerostla stejně, jako tomu bylo v případě slitiny SnCu0,7. U vzorků připravených při nízkých teplotách se navíc mezi fází  $Cu_6Sn_5$  vytvořila tenká vrstva fáze  $Cu_3Sn$ .
  - U slitiny SnCu0,6Ni0,05 se vytvořila dvoufázová vrstva složená z fáze  $(Cu_{1-x}Ni_x)_6Sn_5$  a Sn s rovnoměrnou tloušťkou. S rostoucí teplotou a prodlužujícím se časem ponoření tloušťka IMC vrstvy výrazně rostla a zvyšoval se podíl Sn v její struktuře. U slitiny SnCu0,6Ni0,05 nebyla pozorována vrstva fáze  $Cu_3Sn$ .
- 3) Rozborem dat získaných měření průměrné tloušťky IMC vrstvy u vzorků připravených za různých podmínek byla zjištěna aktivační energie růstu IMC vrstvy. Aktivační energie pro vzorky připravené ve slitině SnCu1,4 resp. SnCu0,6Ni0,05 byla 6,4 kJ/mol, resp. 37,1 kJ/mol.
- 4) Měření úbytku tloušťky substrátu byla studována rychlost rozpouštění substrátu v závislosti na teplotě a složení slitiny. Bylo zjištěno, že příměs 0,05% Ni ve slitině výrazně snižuje rychlost rozpouštění substrátu.
- 5) Studium vybraných vzorků v SEM-FEG byla pomocí detektoru EDS provedena lokální chemická analýza IMC vrstev.



- U vzorků připravených ve slitině SnCu<sub>1,4</sub> byla potvrzena přítomnost fází Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> a Cu<sub>3</sub>Sn.
  - U vzorků připravených ve slitině SnCu<sub>0,6</sub>Ni<sub>0,05</sub> byla pozorována vzrůstající koncentrace Ni v IMC vrstvě směrem od substrátu. U vzorků připravených za nižších teplot se vytvořily dvě části IMC vrstvy. V části u substrátu byla koncentrace Ni poloviční (5%) v porovnání s částí na straně Sn (9%). U vzorků připravených při vyšších teplotách stoupala koncentrace Ni rovnoměrně po celé tloušťce směrem od substrátu.
- 6) Byla měřena pevnost simulovaných pájených spojů připravených za různých podmínek ve slitinách SnCu<sub>0,7</sub> a SnCu<sub>0,6</sub>Ni<sub>0,05</sub>. Bylo zjištěno, že pevnost pájených spojů klesá s rostoucí teplotou a s dobou ponoření do roztavené slitiny.
- 7) Byl prováděn rozbor lomových ploch simulovaných spojů ze zkoušky tahem pomocí SEM. Rozbor prokázal několik odlišných mechanismů lomu, kterým odpovídaly lomové plochy s odlišným charakterem.
- U vzorků připravených při kratších časech ponoření docházelo k plastickému důlkovému lomu v oblasti pájky, k porušení přesně na rozhraní vrstvy IMC a Sn a u vzorků připravených ve slitině SnCu<sub>0,7</sub> v některých případech navíc ke křehkému lomu po hranicích zrn cínové matrice.
  - U vzorků připravených při delších časech ponoření docházelo nejčastěji ke křehkému lomu přelomením krystalů IMC.

## 6 Plánované pokračování

Výsledky získané v rámci diplomové práce hodláme v budoucnosti dále rozvíjet. Budeme se věnovat detailnějšímu objasnění mechanismů růstu IMC vrstvy na rozhraní Cu nebo Ni substrátu a pájecí slitiny v kapalném i tuhém stavu. Budeme upřesňovat modely výpočtů aktivační energie růstu vrstvy s přihlédnutím k výskytu více fází ( $\eta$  a  $\epsilon$ ) a případného dynamického rozpouštění fáze  $\eta$  na rozhraní s roztavenou pájkou. Budeme studovat vliv doby stárnutí za zvýšených teplot na kinetiku růstu IMC vrstev. Budeme studovat závislost mechanických a elektrických vlastností pájených spojů na charakter a složení IMC vrstvy. V neposlední řadě hodláme studovat vliv příměsí dalších prvků (P, Bi) na vlastnosti spojů.

## 7 Závěr

Cílem diplomové práce bylo zjistit, jakým způsobem ovlivňuje složení slitin na bázi Sn-Cu vlastnosti pájených spojů vzniklých při modelových experimentech simulujících pájení vlnou. Studovali jsme vliv koncentrace Cu a vliv příměsi Ni na morfologii a kinetiku růstu intermetalické vrstvy na rozhraní Cu substrátu a pájky a vliv složení na mechanické vlastnosti pájených spojů. Zjistili jsme, že při nízké koncentraci Cu ve slitině se vytvoří jen tenká IMC vrstva, která se s časem nevyvíjí, a dochází k intenzivnímu rozpouštění substrátu. Příměs Ni výrazně urychluje kinetiku růstu IMC vrstvy, zabraňuje vzniku fáze  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  a zpomaluje rozpouštění substrátu. Při teplotě  $270^\circ\text{C}$  příměs Ni navíc zlepšuje mechanické vlastnosti spojů.

## 8 Literatura

- [1] M. Abel, V. Cimburek, "*Bezolovnaté pájení v legislativě a praxi*", ABE.TEC, s.r.o. (2005).
- [2] Chris Reynolds, LEAD – FREE...A Passive Manufacturer's Perspective, CARTS - APRIL 2003, AVX Corporation
- [3] Directive of EU "*Waste Electrical and Electronic Equipment*" (WEEE), Feb. (2003).
- [4] Directive 2002/95/EC: "*Restriction of the Use of Certain Hasardous Substances in Electrical and Electronic Equipment*" (RoHS), Feb. (2003).
- [5] Technologie povrchové montáže, [www.umel.feec.vutbr.cz/~bajer/](http://www.umel.feec.vutbr.cz/~bajer/).
- [6] ASM internacional – Binary Alloy Phase Diagrams (1990).
- [7] <http://www.ipc.org/>
- [8] NIST - Properties of Lead-Free Solders, (2002).
- [9] I. Szendiuch, "*Základy technologie mikroelektronických obvodů a systémů*", VUTIUM (2006).
- [10] M. Slámová, P. Sláma, J. Kálalová, "*Studijní zpráva – Bezolovnaté pájky pro elektroniku*", (2005).
- [11] R. Gagliano, M. Fine, J. Electr. Mater. 32 (12) (2003) 1441.
- [12] Ch-W. Hwang, J-G. Lee, K. Suganuma, H. Mori, J. Electr. Mater. 32 (2) (2003) 52.
- [13] T. Laurila, V. Vuorinen, J.K. Kivilahti, Mat. Sci. Eng. R 49 (2005) 1–60.
- [14] R. Gagliano, G. Ghosh, M. Fine, J. Electr. Mater. 31 (11) (2002) 1195.
- [15] A. Gangulee, C. Das, M. Bever, Metall. Trans. 4 (1973) 2063.
- [16] S. W. Chen, C. H. Wang, S. K. Liu, J. Mater. Sci. (2007).
- [17] P-Y. Yeh, J-M. Song, K-L. Lin, J. Electr. Mater. 35 (5) (2006) 978.
- [18] D. Alam, J. Jang, J. Lin, C. Zhang, JOM 53 (6) (2001) 28.
- [19] P. Vianco, A. Kilgo, R. Grant, J. Electr. Mater. 24 (10) (1995) 1493.
- [20] H. Nishikawa, J. Y. Piao, T. Takemoto, J. Electr. Mater. 35 (5) (2006) 1127.
- [21] T.H. Chuang, H. M. Wu, M.D. Cheng, J. Electr. Mater. 33 (1) (2004) 22.
- [22] N.Dariavach, P. Callahan, J. Liang, R. Fournelle, J. Electr. Mater. 35 (7) (2006) 1581.
- [23] C. Kao, Mater. Sci. Eng. A 238 (1997) 196.
- [24] J. Y. Tsai, Y. C. Hu, C. R. Kao, J. Electr. Mater. 32 (11) (2003) 1203.
- [25] C. M. Chuang, K. L. Lin, J. Electr. Mater. 32 (12) (2003) 1426.
- [26] F. Gao, T. Takemoto, H. Nishikawa, Mater. Sci. Eng. A 420 (2006) 39.
- [27] K. W. Paik, A. Ostmann, J. Electr. Mater. 34 (1) (2005) 80.
- [28] Y. Wu, J. A. Sees, L. A. Foster, J. Electr. Mater. 22 (7) (1993) 769.
- [29] S-W. Chen, S-W. Lee, M-C. Yip, J. Electr. Mater. 32 (11) (2003) 1284.
- [30] M. He, Z. Chen, G.J. Qi, Metall. Mater. Trans. 36A, (2005) 65.