

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vodivé lepení v elektrotechnice

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **David MORÁVEK**
Osobní číslo: **E09B0382P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Vodivé lepení v elektrotechnice**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s problematikou vodivého lepení v elektrotechnice
2. Vypracujte přehled používaných a dostupných vodivých lepidel na trhu s ohledem na jejich vlastnosti a možné využití
3. Porovnejte technologii vodivého lepení s bezolovnatým pájením

Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**
Rozsah pracovní zprávy: **20 - 30 stran**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:


1. **R.J. Klein Wassink SOLDERING IN ELECTRONIC**
2. **P. Mach, V. Skočil, J. Urbánek MONTÁŽ V ELEKTRONICE**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karel Rendl**
Regionální inovační centrum elektrotechniky

Datum zadání bakalářské práce: **15. října 2012**
Termín odevzdání bakalářské práce: **7. června 2013**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2012

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce analyzuje současný stav výzkumu v oblasti elektricky vodivých lepidel, jakožto alternativy vhodné pro nahrazení olovnatých pájek, která splňuje aktuální legislativní požadavky Evropské unie.

Klíčová slova

elektricky vodivá lepidla, ECA, bezolovnaté pájky, RoHS

Abstract

This bachelor's thesis analyses current state of research of electrically conductive adhesives as a possible tin-lead solders replacement, which is designed to match the requirements of the European Union legislation.

Key words

electrically conductive adhesives, ECA, lead-free solders, RoHS

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 5.6.2013

David Morávek

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Karlu Rendlovi za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

Obsah

OBSAH	8
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	10
1 ENVIRONMENTÁLNÍ DOPAD OLOVA	11
1.1 LEGISLATIVA EVROPSKÉ UNIE	12
1.1.1 <i>Restriction of Hazardous Substances Directive</i>	12
1.1.2 <i>Waste Electrical and Electronic Equipment</i>	14
2 ELEKTRICKY VODIVÁ LEPIDLA	15
2.1 STRUKTURA.....	16
2.1.1 <i>Perkolační teorie</i>	17
2.2 IZOTROPNÍ VODIVÁ LEPIDLA	17
2.3 ANIZOTROPNÍ VODIVÁ LEPIDLA	19
2.3.1 <i>Struktura</i>	20
2.4 NEVODIVÁ LEPIDLA	20
2.5 NANESENÍ LEPIDLA A JEHO VYTVRZENÍ	21
2.6 DEGRADAČNÍ MECHANISMY	22
2.6.1 <i>Homogenita spojů vytvořených elektricky vodivými lepidly</i>	23
2.6.2 <i>Změna odporu dvousložkového lepidla během stárnutí</i>	23
3 BEZOLOVNATÉ PÁJKY	24
3.1 POŽADAVKY PRO NAHRAZENÍ.....	24
3.2 VHODNÉ NÁHRADY OLOVA.....	25
3.3 PERSPEKTIVNÍ PÁJECÍ SLITINY	27
3.3.1 <i>Sn/Ag/Cu</i>	27
4 POROVNÁNÍ METOD BEZOLOVNATÉ MONTÁŽE	29
5 KOMERČNĚ DOSTUPNÁ VODIVÁ LEPIDLA	31
5.1 AMEPOX MICROELECTRONICS LTD.	31
5.2 HENKEL	32
5.2.1 <i>Anizotropní vodivá lepidla</i>	32
5.2.2 <i>Izotropní vodivá lepidla</i>	33
5.2.3 <i>Nevodivá lepidla</i>	34
5.3 PERMACOL.....	35
ZÁVĚR	36
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	38

Seznam symbolů a zkratk

LCD	displej z tekutých krystalů (<i>Liquid-Crystal Display</i>)
CSP	chip scale package
BGA.....	ball grid array
RoHS.....	směrnice Evropské Unie (<i>Restriction of Hazardous Substances</i>)
WEEE	směrnice Evropské Unie (<i>Waste Electrical and Electronic Equipment</i>)
ECA	elektricky vodivé lepidlo (<i>Electrically Conductive Adhesive</i>)
ICA.....	izotropní vodivé lepidlo (<i>Isotropic Conductive Adhesive</i>)
ACA.....	anizotropní vodivé lepidlo (<i>Anisotropic Conductive Adhesive</i>)
ACF	anizotropní vodivý film (<i>Anisotropic Conductive Film</i>)
NCA.....	nevodivé lepidlo (<i>Non-Conductive Adhesive</i>)
COG.....	chip on glass
COF.....	chip on flex
Pb	olovo
Sn	cín
Ag.....	stříbro
Cu.....	měď

Úvod

Předkládaná práce se zaměřuje na škodlivost olova v elektrických a elektronických zařízeních a na možnosti jeho nahrazení v procesu průmyslového pájení. Olovnaté pájecí slitiny mají v elektrotechnickém průmyslu opravdu široké využití. Slouží jako propojovací materiál, poskytující vodivé spojení dvou různých elementů obvodu. Kvůli rostoucím obavám z nešetrnosti olova k životnímu prostředí, se začali v poslední době hledat vhodné alternativy. Za nejslibnější jsou zatím považovány elektricky vodivá lepidla a bezolovnaté pájky. [1]

Elektricky vodivá lepidla se skládají z polymerové pryskyřice (epoxidové, silikonové nebo polyamidové), která poskytuje fyzikální a mechanické vlastnosti (adheze, mechanická pevnost, rázová houževnatost), a z kovového plniva (stříbro, zlato, nikl nebo měď), které slouží jako vodivá složka. Elektricky vodivá lepidla nabízí mnoho výhod oproti konvenčním pájecím technologiím, jako je šetrnost k životnímu prostředí, mírné podmínky při zpracování (umožňuje použití tepelně citlivých a levných komponent a substrátů), méně kroků při zpracování (snižuje náklady), malé namáhání substrátů a možnost propojovat i kontakty s velmi jemnou roztečí (umožňuje miniaturizaci elektronických zařízení). Z těchto důvodů, se vodivá lepidla začala používat například v displejích z tekutých krystalů (LCD) a v čipových kartách jako propojovací materiál. Dále se používají jako náhrada pájek v technologiích montáže *flip-chip*, *chip scale package* (CSP) nebo *ball grid array* (BGA). [1]

Nicméně, žádné komerčně dostupné elektricky vodivé lepidlo zatím nemůže nahradit olovnaté pájení ve všech jeho aplikacích, kvůli závažným problémům jako je nižší elektrická vodivost, pokles vodivosti ve spolehlivostních zkouškách (při zvýšených teplotách a vlhkosti), omezená schopnost vést proud a malá houževnatost. [1]

Práce je rozdělena na pět částí: první část se zabývá environmentálním dopadem olova a legislativními předpisy Evropské Unie, které omezují užití olova v elektrických a elektronických zařízeních; druhá popisuje vodivá lepidla jakožto vhodnou alternativu k olovnatým pájkám; třetí část se zabývá bezolovnatými pájkami; ve čtvrté části lze nalézt srovnání elektricky vodivých lepidel a bezolovnatých pájek; poslední část mapuje současný trh s elektricky vodivými lepidly.

1 Environmentální dopad olova

Olovo (Pb) má v průmyslu opravdu široké využití již po mnoho let. Z přibližně 5 milionů tun olova, které jsou každoročně spotřebovány po celém světě, se 81% využije v akumulátorových bateriích, 5% ve střelivu a přibližně 5% představují oxidy olova. Procentuální spotřebu olova v různých výrobcích detailně popisuje Tab. 1. [2]

Tab. 1: Procentuální spotřeba olova v různých výrobcích [2]

Výrobek	Spotřeba (%)
Akumulátorové baterie	80,81
Jiné oxidy (nátěrové hmoty, výrobky ze skla a keramiky, pigmenty a chemikálie)	4,78
Střelivo	4,69
Olověný plech	1,79
Opláštění kabelů	1,40
Odlévací kovy	1,13
Mosazné a bronzové odlitky, ingoty	0,72
Trubky, lapače, jiné protlačované výrobky	0,72
Pájky (mimo elektrotechniku)	0,70
Pájky (v elektrotechnice)	0,49
Ostatní	2,77

Přestože pájky představují pouze malé procento hmotnosti elektronických výrobků (televizorů, ledniček, počítačů, telefonů atd.), může být olovo vyluhováno do vodního zdroje, protože tato zařízení po likvidaci často končí na skládkách odpadů. Navzdory faktu, že bylo olovo lidskou společností používáno již od starověku, je dnes otrava olovem dobře identifikována jako hrozba pro zdraví. [2]

Olovo se vzhledem ke své povaze postupně rozpouští v kyselé vodě, s níž vytváří jedovatou rozpustnou sloučeninu. Kyselý déšť, který je považován za důsledek znečištění atmosféry, působí na olovo tímto způsobem, tzn. vytvořením sloučeniny rozpustné ve vodě. Existuje reálná možnost, že se ukládání elektronických zařízení na skládkách ve volné přírodě může stát zdrojem znečištění pitné vody olovem. [2]

Pro ilustraci, v roce 2003 bylo pouze v rámci Evropské unie vyprodukováno více než 6 milionů tun elektronického odpadu. Nastala doba, kdy bylo potřeba vyřešit bezpečnou likvidaci a recyklaci tohoto odpadu. Pro tyto činnosti byly připraveny konkrétní postupy a opatření. Zákaz používání olova v elektrotechnice je pouze jedním z nich. [2]

1.1 Legislativa Evropské Unie

V únoru roku 2003 vydala Evropská unie dvě ze svých směrnic týkajících se ochrany životního prostředí, které jsou závazné pro všechny členské státy unie, včetně České republiky. Tyto směrnice se vztahují na elektrické a elektronické výrobky, a to nejen na omezení používání určitých nebezpečných látek v nich obsažených (*2002/95/EC Restriction of Hazardous Substances – RoHS*), ale i na bezplatný zpětný odběr použitých elektronických zařízení, jejich zpracování, využití a odstranění (*2002/96/EC Waste Electrical and Electronic Equipment - WEEE*). Přestože tyto směrnice platí pouze pro Evropskou unii, musí se jimi řídit i výrobci elektronických zařízení, jejichž výrobky jsou do států unie importovány. Zařízení, která jsou spojena s ochranou bezpečnosti členských států, zdravotnická zařízení, zbraně, munice, válečný materiál a další směrnici definovaná zařízení, jsou z těchto směrnic vyjmuty. RoHS i WEEE byly schváleny 27. ledna 2003 a v národních legislativách (formou zákonů, nařízení a administrativních opatření) měly být zavedeny do 13. srpna 2004. Jediným státem, který tento termín nedodržel, bylo Řecko. [2], [3], [4]

V roce 2011 byla vydána novela směrnice RoHS, označená 2011/65/EU, která přinesla několik zcela zásadních změn, včetně zákazu použití olova v medicínských aplikacích. [5]

1.1.1 Restriction of Hazardous Substances Directive

Směrnice Evropského parlamentu a Rady RoHS 2002/95/EC (*Restriction of Hazardous Substances Directive*), která byla přijata 27. ledna 2003, se zabývá omezením použití určitých nebezpečných materiálů v elektrických a elektronických zařízeních. [3]

Všechny členské státy Evropské Unie, včetně České Republiky, mají za povinnost zajistit, že nová elektrická a elektronická zařízení, která vstupují na trh po 1. červnu 2006, nebudou obsahovat směrnici definované nebezpečné materiály. Směrnice RoHS omezuje použití těchto šesti látek [3]:

1. kadmium (Cd),
2. rtuť (Hg),
3. olovo (Pb),
4. šestimocný chrom (Cr^{+6}),
5. polybromované bifenyly (PBB),
6. polybromované difenylethery (PBDE).

Z hlediska této bakalářské práce, nás zajímá především omezení použití olova, které bylo do té doby nejvhodnějším a nejpoužívanějším materiálem v pájecích slitinách, pro které tato práce hledá vhodné alternativy.

Použití těchto šesti ve směrnici definovaných látek není nadále povoleno v následujících skupinách zařízení [6]:

1. velké spotřebiče pro domácnost,
2. malé spotřebiče pro domácnost,
3. zařízení informačních technologií a telekomunikační zařízení,
4. spotřební zařízení,
5. osvětlovací zařízení,
6. elektrické a elektronické nástroje (s výjimkou velkých stacionárních průmyslových nástrojů),
7. hračky, vybavení pro volný čas a sporty,
8. výdejní automaty.

V červnu roku 2011 byla směrnice 2002/95/EC nahrazena novou směrnicí RoHS, která má označení 2011/65/EU. V této inovované směrnici je obsaženo několik zcela zásadních změn. Nejvíce důležitou a zároveň nejvíce rizikovou změnou je přidání nových kategorií, pro které je tato směrnice platná [5], [6]:

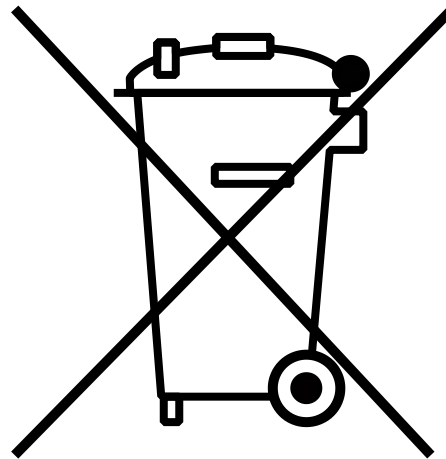
9. zdravotnické prostředky,
10. monitorovací a kontrolní přístroje včetně průmyslových monitorovacích a kontrolních přístrojů.
11. jiná elektrická a elektronická zařízení, která nespádají do žádné z výše uvedených kategorií.

Přestože původní směrnice uvažovala segment spotřební elektroniky jako celek téměř nedělitelný, nová verze této směrnice navíc začíná zdůrazňovat segment techniky investiční, a to zcela nepochopitelně s oblastí medicínských aplikací na prvním místě. Tento postup je překvapivý a naprosto nerespektující současný stav vědeckého poznání problematiky a zanedbávající doposud získané praktické zkušenosti. Vlivem této změny se musejí výrobci v současném právním prostředí ve vyspělých zemích potýkat s téměř neřešitelným problémem právních záruk za korektní a život neohrožující funkci produktu. [6]

1.1.2 Waste Electrical and Electronic Equipment

Druhou směrnici omezující použití nebezpečných materiálů v elektrických a elektronických zařízeních je směrnice WEEE 2002/96/EC (*Waste Electrical and Electronic Equipment – Likvidace elektrických a elektronických zařízení*). Tato má za cíl zredukovat narůstající množství odpadu z elektrických a elektronických zařízení jejich recyklací a opětovným zpracováním. Důsledkem by mělo být zmírnění negativního dopadu na životní prostředí. [4]

Dále směrnice ukládá, že elektrická a elektronická zařízení, která se nesmí ukládat jako komunální odpad, se musejí shromažďovat ve speciálních sběrnách a musejí být označena speciálním symbolem (viz. Obr. 1.1). [2]



Obr. 1.1: Symbol pro nekomunální odpad [4]

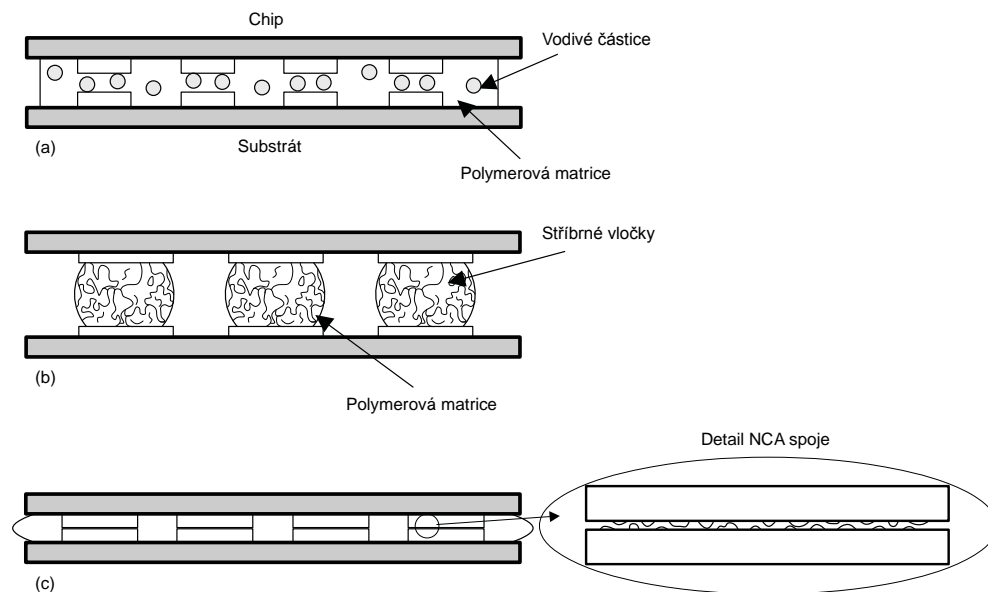
2 Elektricky vodivá lepidla

Elektricky vodivá lepidla (*Electrically Conductive Adhesives* – ECA) lze s ohledem na objemový podíl vodivé složky (plniva) rozdělit na izotropní (*Isotropic Conductive Adhesives* - ICA) a anizotropní (*Anisotropic Conductive Adhesives* - ACA) vodivá lepidla. Rozdíl mezi těmito dvěma typy vodivých lepidel je založen na tzv. perkolační teorii. Perkolační práh je závislý na tvaru a velikosti vodivých částic (Obr. 2.2), ale typicky se pohybuje v rozmezí 15-25% objemového podílu plniva v lepidle. U izotropních lepidel objemový podíl plniva přesahuje perkolační práh, a tím zajišťuje vodivost lepidla ve všech směrech. U anizotropních lepidel je na druhou stranu objemový podíl plniva výrazně pod tímto prahem. Nízký podíl vodivé složky u ACA je nedostatečný pro přímé propojení vodivých částic této složky, a tím zamezuje vodivosti lepidla v horizontálním směru (osy *X* a *Y*). Po aplikaci tlaku v kombinaci s tepelným zpracováním poskytují anizotropní vodivá lepidla jednosměrnou elektrickou vodivost ve směru vertikálním (osa *Z*). Oba typy lepidel jsou schematicky znázorněny na Obr. 2.1. [1]

Dalším rozdílem mezi izotropními a anizotropními vodivými lepidly je velikost vodivých částic. U izotropních lepidel se velikost vodivých částic pohybuje v rozmezí 1-10 μm a u anizotropních v rozmezí 3-5 μm . Anizotropní lepidla se navíc mohou vyskytovat i ve formě filmu, jako tzv. anizotropní vodivý film (*Anisotropic Conductive Film* - ACF). [1]

Oba typy lepidel se v elektrotechnice používají jako propojovací materiál v různých technologiích povrchové montáže, jako jsou *chip on glass* (COG), *chip on flex* (COF) a *flip-chip*. [1]

Jako alternativa k ICA a ACA, byla nedávno představena technologie vodivého spojování pomocí nevodivých lepidel (*Non-Conductive Adhesives* - NCA), která nemají žádný podíl vodivé složky. Namísto ní využívají relativně velkého spojovacího tlaku v kombinaci s teplem, umožňující přímé propojení čipu integrovaného obvodu a substrátu. Během aplikace tlaku a tepla (méně než 5-20s), vznikne přímý fyzický vodivý kontakt mezi oběma povrchy (integrovaného obvodu a substrátu) a vytvoří se permanentní spojení vytvrzením pryskyřice nevodivého lepidla (Obr. 2.1c). [1]



Obr. 2.1: Schématické znázornění (a) ACA, (b) ICA a (c) NCA technologie spojování [1]

2.1 Struktura

Obecně lze říci, že se elektricky vodivá lepidla skládají z těchto dvou složek: pojiva (vazební složka) a plniva (vodivá složka). Funkcí vazební složky je vytvoření izolační matrice, ve které jsou umístěny vodivé částice plniva. Tato složka zajišťuje mechanické vlastnosti (pevnost, houževnatost, adheze) a klimatickou odolnost spoje. Vodivá složka naopak zajišťuje vlastnosti elektrické, především vodivost, ale ovlivňuje i další parametry spoje. Pojiva elektricky vodivých lepidel lze rozdělit na jednosložková a dvousložková. V drtivé většině případů se vazební složka realizuje epoxidovou pryskyřicí, ale lze využít i pryskyřice silikonové či polyamidové. Vazební složka se vytvrzuje při relativně vysokých teplotách (obvykle 100-140 °C) po dobu v rozmezí od 30 minut do 2 hodin. Existují i lepidla, která se vytvrzují při normální teplotě, ale doba jejich vytvrzování je zpravidla výrazně vyšší. [7]

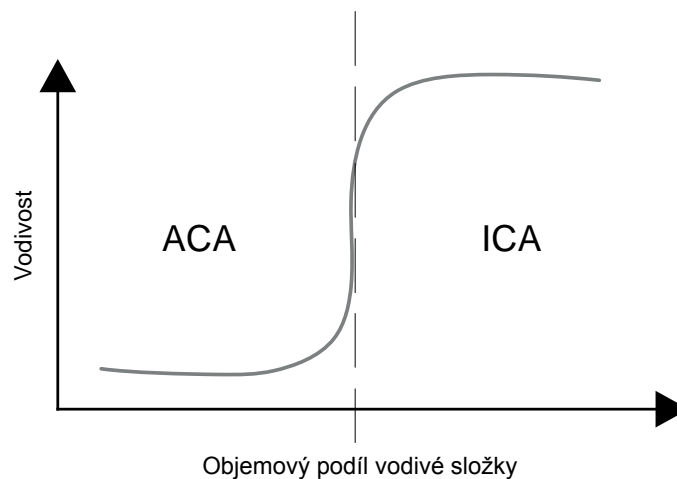
Vodivé částice plniva mohou být různých forem a tvarů. Nejčastěji jsou tyto částice ve formě kuliček (v jednom lepidle bývají kuličky stejné velikosti) o malém průměru (většinou jednotek μm), nebo ve formě vloček (v jednom lepidle bývají vločky, jejichž velikost se obvykle výrazně liší). [7]

Nevytvrzená elektricky vodivá lepidla mají velmi vysoký elektrický odpor (větší než 5 $\text{M}\Omega$), který se během vytvrzování prudce snižuje až na 1 $\text{m}\Omega$. [8]

2.1.1 Perkolační teorie

Jak již bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, rozdíl mezi izotropními a anizotropními vodivými lepidly je založen na tzv. *perkolační teorii*. [1]

Po dosažení dostatečného množství vodivého plniva v izolační polymerové matrici lepidla, se kompozit transformuje z izolantu na vodič, což je způsobeno nepřerušovaným spojením vodivých částic plniva. Za předpokladu náhodného rozptýlu vodivé složky, se při zvyšující koncentraci nevyskytují žádné znatelné změny, až do dosažení kritické koncentrace (objemového podílu) plniva. Tento bod, ve kterém začíná dramaticky klesat elektrický odpor, nazýváme *perkolační práh*. Pokles elektrického odporu je způsoben vytvořením sítě řetězců vodivých částic, které kompozit přemostí. [9]



Obr. 2.2: Perkolační křivka (nárůst konduktivity na prahu perkolace) [1]

2.2 Izotropní vodivá lepidla

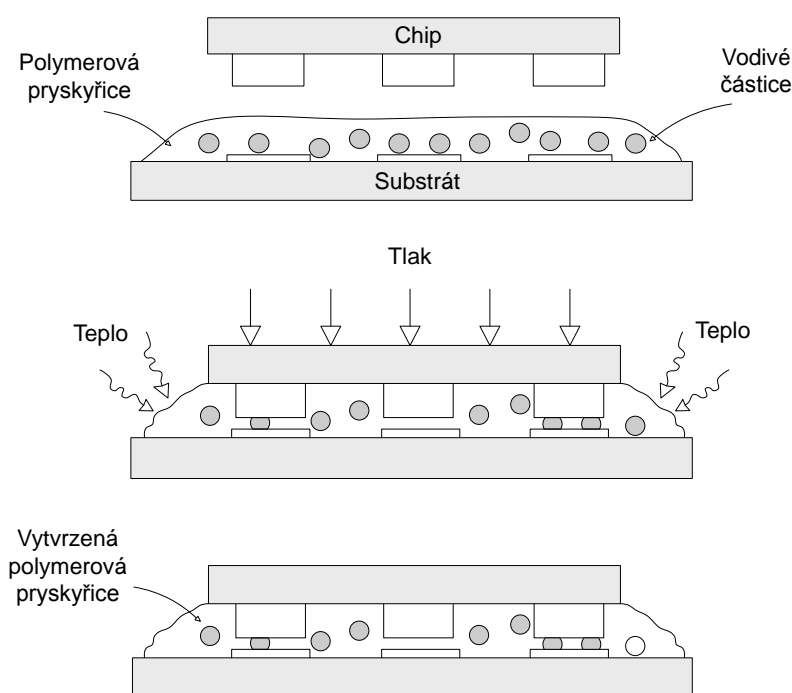
Izotropní vodivá lepidla (ICA), jsou kompozitem polymerové pryskyřice a vodivého pojiva, a mají stejnou vodivost ve všech směrech, stejně jako kovové pájky. Adhezivní matrice je použita k vytvoření elektrického a mechanického spoje. Pro polymerové matrice se u ICA používají jak reaktoplastické tak i termoplastické materiály. Atraktivní výhodou termoplastických ICA je, že jsou opakovaně zpracovatelné (dají se jednoduše opravit). Hlavní nevýhodou termoplastických ICA je degradace adheze při vyšších teplotách. Další nevýhodou termoplastických polyamidových ICA je, že většinou obsahují rozpouštědla. Během zahřívání, vznikají dutiny vlivem vypařování těchto rozpouštědel. Většina komerčně používaných izotropních vodivých lepidel je založena na reaktoplastických pryskyřicích, které jsou zatím nejpoužívanější vazební složkou kvůli jejich vynikajícím vyváženým

vlastnostem, jako je excelentní síla adheze, nízká cena a dobrá odolnost chemická a proti korozi, ačkoliv se většinou přidává termoplastická složka, umožňující změkčování a přepracování při moderovaném teple. Vodivá složka je nejčastěji tvořena stříbrem, kvůli jeho vysoké vodivosti a jednoduchému zpracování, a to ve formě vloček. Ačkoliv perkolační teorie předpokládá, že lepidla obsahující minimálně 20% vodivých částic v izolační matrici jsou elektricky vodivá, pasty s obsahem plniva 25-30% vodivá nejsou, pokud nejsou vytvrzena. [1], [7], [10]

2.3 Anizotropní vodivá lepidla

Anizotropní vodivá lepidla (ACA) a anizotropní vodivé filmy (ACF) poskytují pouze jednosměrnou vodivost a to ve směru vertikálním (osa Z). Tato směrová vodivost je dosažena relativně malým objemovým podílem vodivé složky (v rozmezí 5-20% celkového objemu lepidla). Takto nízký podíl pojiva je nedostatečný k vlastnímu propojení vodivých částic a zabraňuje vodivosti lepidla ve směru horizontálním (osy X a Y). [1]

Anizotropní vodivé lepidlo ve formě pasty nebo filmu, je nanášeno mezi propojované vodivé povrchy. Simultánně je aplikováno teplo a tlak, až do doby než vodivé částice plníva oba povrchy vodivě propojí. Obr. 2.3 znázorňuje konfiguraci komponent a substrátu spojené pomocí anizotropního vodivého filmu. Jakmile je zajištěna elektrická kontinuita, proběhne vytvrzení polymerové vazební složky tepelně iniciovanou chemickou reakcí (pro reaktoplasty), nebo zchlazením (pro termoplasty). Vytvrzená nevodivá polymerová matrice drží obě komponenty pohromadě a udržuje tak tlakový kontakt mezi povrchem komponent a vodivými částicemi. Protože se jedná o lepidla anizotropní, mohou být tato nanášena na celou oblast lepené plochy (nedojde ke zkratu mezi kontakty, protože je lepidlo nevodivé v horizontálním směru), čímž se výrazně usnadní aplikace materiálu. Navíc lze použitím ACA jednoduše dosáhnout propojení velmi jemných kontaktů (<0.04 mm). Schopnost ACA propojit tyto kontakty je limitována pouze velikostí vodivých částic v plnivu. [1]

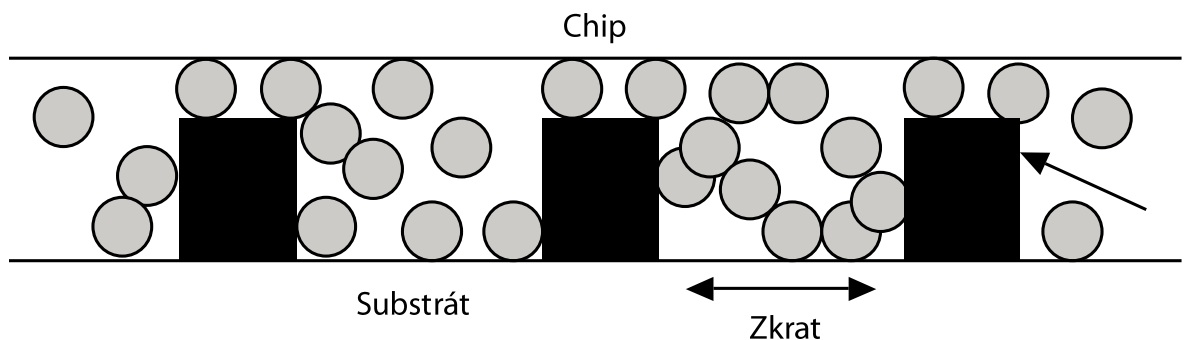


Obr. 2.3: Schématické znázornění vytvoření vertikální vodivosti za použití ACF [1]

2.3.1 Struktura

Nejzásadnějším strukturálním problémem anizotropních vodivých lepidel je distribuce vodivých částic plniva. Existuje určitá pravděpodobnost, že se ve spoji nezachytí žádné vodivé částice a vodivost bude nulová. Za předpokladu, že částice jsou v oblasti lepení rozloženy podle Poissonova rozdělení, můžeme tuto pravděpodobnost výpočtem odhadnout. Pro typický objemový podíl částic, pohybující se v rozmezí 3-15%, oblast čipu 100 mm² a velikost kontaktní plochy 100 μm², je pravděpodobnost otevřeného ACA spoje v rozmezí od 10⁻¹³ do 10⁻³. Nicméně, ve skutečnosti musíme počítat s tzv. *crowding effectem*. V tomto případě bychom mohli distribuci vodivých částic popsat pomocí binomického rozdělení. V limitní situaci kdy je objemový podíl velmi malý, dostáváme pro oba případy téměř identické výsledky. [11]

Při příliš velkém množství vodivých částic mezi kontakty, nebo nedostatečné rozteči těchto kontaktů, může dojít ke zkratu (tento případ je znázorněn na Obr. 2.4). Experimentálně bylo zjištěno, že pravděpodobnost zkratu pro objemový podíl v rozmezí 7-15% je velmi malá, pohybující se okolo 10⁻¹⁵. [11]



Obr. 2.4: Zkrat kontaktů v ACA spoji [11]

2.4 Nevodivá lepidla

Nevodivá lepidla (NCA) jsou v této bakalářské práci zmíněna jen stručně, pro úplnost. Nevodivá lepidla neobsahují žádnou vodivou složku, namísto ní využívají pro spojení kontaktu s deskou plošného spoje relativně velkého tlaku v kombinaci s vysokou teplotou. Při aplikaci tlaku a tepla (doba kratší než 20 s), dojde k přímému fyzickému kontaktu mezi dvěma vodivými povrchy a je vytvořeno permanentní spojení vytvrzením nevodivého lepidla. Tento způsob vodivého spojení je značně závislý na hrubosti povrchu pro přímé spojení

kontaktů. Detail spoje realizovaného pomocí nevodivého lepidla je znázorněn na Obr. 2.1c. [1], [8]

2.5 Nanese ní lepidla a jeho vytvrzení

Existuje více procesů nanášení vodivých lepidel, které se liší hlavně velikostí plochy, na kterou má být lepidlo nanese no. Způsob nanášení také ovlivňuje typ použitého lepidla a jeho vlastnosti. Lepidla mohou být nanáše ny těmito základními způsoby: *sítotiskem*, *šablonovým tiskem*, *dávkovačem* nebo *hrotem* [12]. V následujících několika odstavcích jednotlivé metody přiblížím.

Nanášení lepidel *sítotiskem* je velmi podobné nanášení pájecích past. Lepidlo je nanese no na připojovací plošky substrátu protlačením skrze otvory síťky za pomoci stěrky. Sítotisk, proces vhodný především pro nanášení na plošky, které se nachází na substrátech větších rozměrů, je způsob rychlý a poměrně přesný. Celý tento proces se provádí v jednom kroku. [12]

Šablonový tisk je podobný sítotisku, s tím rozdílem, že lepidlo není protlačováno stěrkou skrz otvory ve vhodně zamaskované síťce, ale skrz otvory v šabloně. Tato je většinou tvořena kovovou planžetou, ve které jsou na místech, na které chceme lepidlo nanést, vyleptány otvory. Proces je zcela identický s nanášením pájecí pasty. [12]

Nanášení *dávkovačem* je dalším často používaným způsobem, a to hlavně díky jeho flexibilitě a dostatečné rychlosti. Tento proces lze kompletně automatizovat, čímž se podstatně zvyšuje efektivnost celého výrobního procesu. Lepidlo je na potřebná místa aplikováno ze zásobníku dutou jehlou pomocí dávkovače. [12]

Posledním zmíněným způsobem je nanášení lepidel pomocí *hrotů*. V této technice se přenos lepidla na potřebná místa uskutečňuje pomocí kovových jehliček (hrotů). Tyto mají stejné rozmístění jako připojovací plošky na substrátu, na který kapičky lepidla aplikujeme, a mohou být připevněny na fixační mřížce. Lepidlo se na hroty přenes e jejich ponořením do mělké nádoby, ve které je lepidlo. Poté co se celá mřížka přemístí nad místo nanášení lepidla a přitiskne se do přímého kontaktu s připojovacími ploškami, se kapky lepidla, které jsou na hrotech, na tyto plošky přenesou. Nanášení pomocí hrotu lze provést i za použití pouze jedné

jehličky, jejíž poloha je však řízena softwarově. Tento způsob je velmi flexibilní, díky snadnému programovému nastavení polohy jehličky, ale je velmi pomalé. [12]

Většinu jednosložkových lepidel musíme poté, co je lepidlo nanášeno na potřebná místa a jsou na něj umístěny vývody součástek, vytvrdit. Teprve po vytvrzení je zajištěno permanentní elektricky vodivé a mechanické spojení. Dva základní způsoby vytvrzování lepidel jsou *vytvrzování při zvýšené teplotě* a *vytvrzování ultrafialovým zářením*. [12]

Tepelné vytvrzování lepidel se většinou provádí v průběžných nebo vsázkových pecích s odporovým nebo infračerveným ohřevem. Aby byla lepidla dobře vytvrzena, potřebují teplotu v rozmezí 80-180°C po dobu 30-180 minut, v závislosti na konkrétním typu. Musíme ovšem brát v úvahu, že průběh teploty v peci může výrazně ovlivnit pevnost spoje. Výše teploty vytvrzení je navíc závislá na čistotě povrchu, na který jsou nanášena, a proto se před jejich nanášením musí povrch důkladně očistit. Jakost spoje může být také zhoršena vlhkostí na povrchu substrátu před nanášením lepidla. [12]

Tab. 2: Základní vlastnosti některých typů tepelně vytvrzovaných lepidel [12]

Vazební složka (pryskyřice)	Plnivo	Typ částic	Objemový odpor	Doba vytvrzování	Teplota vytvrzování
			(Ωcm)	(min)	(°C)
Epoxy	Ag	lupínky	$6 \cdot 10^{-5}$	60	130
Epoxy	Pocínovaná Cu	lupínky	$4,5 \cdot 10^{-3}$	30	125
Epoxy	Ni	lupínky	1,0	120	65
Polyimid	Ag	jiný	$5 \cdot 10^4$	60	140
Silikon	Ag	lupínky	$1 \cdot 10^{-2}$	168 hod.	25
		kuličky			

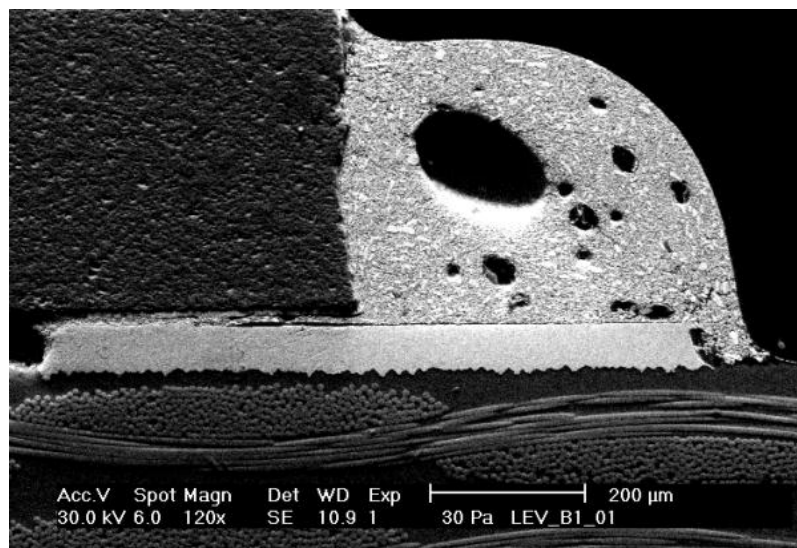
2.6 Degradční mechanismy

Nevratné procesy změn ve vlastnostech konstrukčních materiálů, použitých v produktu během jeho provozu, se nazývají *degradční mechanismy*. Následkem těchto procesů je zkrácení životnosti produktu. V rámci této podkapitoly jsou podrobně popsány dva degradační mechanismy, které jsou úzce spojené s přechodem na bezolovnaté technologie montáže, a to konkrétně montáže za pomoci elektricky vodivých lepidel. [6]

2.6.1 Homogenita spojů vytvořených elektricky vodivými lepidly

V průběhu procesu přípravy a vytvrzování elektricky vodivých lepidel dochází ke vzniku dutin (nehomogenit) uvnitř spoje (jak je znázorněno na Obr. 2.5). Vlivem existence těchto dutin se ve vytvrzeném spoji výrazně snižuje vnitřní homogenita, a tím i spolehlivost takového spoje (z hlediska mechanických i elektrických parametrů). Bylo zjištěno, že tyto nehomogenity způsobují především následující jevy [6]:

- snižují skutečný vodivý průřez lepeného spoje, tím zvyšují jeho odpor, proudovou hustotu a teplotu ve spoji během průchodu elektrického proudu;
- zabraňují použití elektricky vodivých lepidel v aplikacích s vysokými proudy a napětím – např. z důvodu částečných výbojů;
- výrazně ovlivňují mechanickou pevnost spoje. Obecně lze říci, že ji snižují, nedojde-li k nežádoucímu zatečení lepidla pod součástku, mohou ji za určitých okolností i zvětšit;
- ovlivňují dlouhodobou stabilitu spoje, zejména při zhoršených klimatických podmínkách (vysoká relativní vlhkost, snížený tlak, znečištěná atmosféra).



Obr. 2.5: Fotografie výbrusu ECA spoje z elektronového mikroskopu (převzato z [6])

2.6.2 Změna odporu dvousložkového lepidla během stárnutí

V průběhu provedených klimatických zkoušek suchým teplem bylo zjištěno, že elektrický odpor jednosložkového elektricky vodivého lepidla pozvolna roste, kdežto odpor dvousložkového dosahuje před začátkem zkoušky relativně vyšších hodnot, ale během několika hodin razantně poklesne (řádově o desítky procent). Tento charakteristický pokles

elektrického odporu na začátku procesu stárnutí u dvousložkového elektricky vodivého lepidla a při vyšších teplotách stárnutí také u lepidla jednosložkového. Dále se prokázalo, že tento pokles závisí i na profilu vytvrzení elektricky vodivého lepidla. [6]

Tento fenomén byl podrobněji zkoumán ve faktorovém experimentu, ve kterém byly porovnány čtyři výrobcem doporučené profily vytvrzení, vliv expirace elektricky vodivého lepidla a tři různé teploty stárnutí dvousložkového lepidla. Z výsledků experimentu je patrné, že zásadní vliv mají tyto faktory: [6]

- **Teplota vytvrzení.** Nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím průběh stárnutí je teplota vytvrzení elektricky vodivého lepidla. Čím vyšší je tato teplota, tím prudší je pokles elektrického odporu.
- **Teplota stárnutí.** V okamžiku, kdy pokles elektrického odporu přechází v růst je ovlivněn teplotou stárnutí a vlivem expirace elektricky vodivého lepidla. Čím je teplota stárnutí vyšší tím rychleji tento bod zvratu nastane.
- **Expirované/neexpirované ECA.** Stejně jako v případě parametru teploty stárnutí platí, že okamžik, ve kterém pokles elektrického odporu přechází v růst, nastane dříve u neexpirovaného elektricky vodivého lepidla.

3 Bezolovnaté pájky

Další vhodnou alternativou pro nahrazení olovnatého pájení jsou vedle vodivých lepidel bezolovnaté pájky.

3.1 Požadavky pro nahrazení

Z důvodu již zmíněných legislativních problémů, bylo důležité vyvinout životaschopné alternativní bezolovnaté pájky pro elektronickou montáž. Hlavním požadavkem na bezolovnaté pájky je, aby dosahovaly stejných vlastností jako pájky olovnaté, a to nejen z hlediska mechanického a elektrického, ale i z hlediska ekonomického. Tyto požadavky na alternativní pájecí slitiny by se dali shrnout do následujících bodů [12], [13]:

- **Nízký bod tání** – tento bod by měl být dostatečně nízký, aby se předešlo tepelnému poškození pájené sestavy, a zároveň by měl být dostatečně vysoký, aby pájený spoj vydržel provozní teploty. Pájecí slitina by si měla při těchto teplotách zachovat adekvátní mechanické vlastnosti.

- **Smáčivost** – kvalitní spoj mezi pájkou a základním materiálem je vytvořen pouze tehdy, pokud pájka dostatečně smáčí základní materiál. Toho se dosahuje vysokým obsahem cínu v pájecí slitině, díky kterému může být vytvořen silný spoj.
- **Dostupnost** – měly by být dostupné adekvátní zásoby nebo rezervy kovů vhodných pro bezolovnaté pájky. Většina těchto kovů je dostupná bez větších problémů, ale například india existují značně omezené zásoby.
- **Cena** – výrobci elektronických zařízení neradi přechází k alternativním pájkám s vyšší cenou, pokud tyto nevykazují lepší vlastnosti, nebo je k tomu nenuť legislativní předpisy.

Přestože existuje mnoho komerčních na cínu založených bezolovnatých pájek, žádná z nich zatím nedokáže splnit všechny uvedené požadavky, pokud požadujeme bod tání blízký tomu, který mají pájky olovnaté. Bezolovnaté pájky totiž musejí také dosahovat požadovaných materiálových vlastností, spolehlivosti a vyrobitelnosti. [13]

3.2 Vhodné náhrady olova

Od chvíle co započal výzkum a vývoj bezolovnatých pájecích slitin, byl navržen a shrnut velký počet těchto pájek. Bezolovnaté pájky, které byly doposud vyvinuty, obsahují majoritní podíl cínu, který je doplněn dalším prvkem. Protože vlastnosti binárních bezolovnatých pájek nebyly schopny plně dostát požadavkům pro použití v elektrických a elektronických zařízeních, musely být do těchto pájek přidány další prvky, které zvyšují jejich výkonnost. Tudiž byly vyvinuty ternární a kvaternární bezolovnaté pájky, které obsahují malé množství třetího nebo čtvrtého prvku. [13]

Olovo má nízkou oxidační schopnost, která je pro většinu bezolovnatých pájek nutností. Tato schopnost je navíc značně urychlována se zvyšující se teplotou, proto je při využívání bezolovnatých pájek vhodné zvážit použití ochranné atmosféry (dusík). V Tab. 3 jsou uvedeny některé významné kovy, které jsou vhodné pro nahrazení olova v bezolovnatých slitinách, včetně jejich ekonomických parametrů. [12]

Tab. 3: Porovnání prvků vhodných k nahrazení olova [12]

Porovnání prvků, které mohou nahradit olovo v pájkách			
Prvek	Cena (USD/kg)	Relativní cena k Pb	Zásoby (tis. tun)
Měď (Cu)	1,43	2,5	2224,6
Antimon (Sb)	1,78	2,2	45,4
Bismut (Bi)	7,53	7,1	4,086 (limitované)
Cín (Sn)	7,75	6,8	81,72
Stříbro (Ag)	185,48	212	1,589 (limitované)
Indium (In)	275,33	194	0,0908 (vzácné)

Cín (Sn) – tento prvek plní ve většině pájecích slitin (jak olovnatých tak i bezolovnatých) funkci základního materiálu. K cínu se přidávají další prvky tak, aby výsledné složení slitiny mělo vhodnou teplotu tavení a následné mechanické a elektrické vlastnosti. Hlavní výhodou tohoto prvku je vynikající schopnost dobře smáčet pájený povrch, a to i při relativně nízké teplotě tavení. Cín je prvek měkký a dobře tvárný i za studena. Obě, elektrická i tepelná vodivost, jsou velmi dobré, ale na druhou stranu mechanická pevnost (v tahu i ve střihu) je nízká (zvyšuje se příměsemi). Nevýhodou slitin cínu je schopnost cínu reagovat s mědí, protože vzniklé intermetalické slitiny negativně ovlivňují životnost pájeného spoje. [12]

Měď (Cu) – je jedním z nejvíce využívaných materiálů v elektrotechnice (hlavě pro výrobu vodičů). Elektrická vodivost mědi je považována za standart, proto se vodivost ostatních prvků někdy vyjadřuje procentuální hodnotou vztaženou k vodivosti mědi (např. cín má 12% vodivosti mědi). Měď vyniká dobrou smáčivostí povrchu a mechanickou pevností, ale vlivem jeho tendence rozpouštět se ve slitinách pájek s vysokým obsahem cínu, dochází k ovlivňování výsledné jakosti spoje (zeslabení spoje, snížení výsledné pevnosti a zvýšení elektrického odporu). Tento problém lze částečně odstranit použitím mědi jako složky pájecí slitiny. [12]

Antimon (Sb) – některé vlastnosti tohoto prvku jsou výhodné pro pájecí slitiny, avšak bylo zjištěno, že antimon částečně vykazuje toxické působení na lidský organizmus. Z tohoto důvodu se jeho rozšíření v bezolovnatých, ekologicky nezávadných pájkách zatím neočekává. [12]

Bizmut (Bi) – pokud je tento prvek zastoupen ve slitině, značně mění její teplotu tavení (podobně jako indium), jeho smáčivost je však spíše průměrná. Jeho cena je přibližně stejná jako cena cínu, ale protože se získává jako vedlejší produkt při čištění olova, snižují se předpoklady pro nárůst jeho produkce. Z tohoto důvodu nelze s jeho větším využitím v budoucnosti příliš počítat, přestože mají jeho slitiny s cínem nebo indiem jako pájky velmi dobré vlastnosti. [12]

Stříbro (Ag) – patří mezi drahé kovy a v elektronice se využívá jako složka olovnatých pájecích slitin (Sn/Pb/Ag). Dále se využívá například pro povrchovou úpravu pájených povrchů. Díky svým dobrým elektrickým vlastnostem se užívá i jako složka mnoha nových bezolovnatých pájek. Limitujícím faktorem stříbra je jeho vysoká cena. Navzdory jeho ceně lze očekávat, že se uplatní v některých nových typech bezolovnatých pájek. [12]

Indium (In) – je prvkem, který se velmi často využívá pro snížení bodu tání slitiny. Tento prvek má teplotu tavení 156°C, která se ve slitině s cínem a dalšími prvky může ještě snížit. Přesto jeho mechanické vlastnosti zatím nejsou příliš vhodné pro pájení. Další nevýhodou je vysoká cena tohoto prvku (podobná jako cena stříbra). Navíc pájecí slitiny, ve kterých je indium obsaženo, vyžadují jeho velký objemový podíl (>50%). [12]

3.3 Perspektivní pájecí slitiny

Byla provedena a zdokumentována spousta práce, která byla spojená se stanovením vhodných náhrad olovnatých pájek. Zanedlouho se zjistilo, že existuje velký počet vhodných slitin, každá s různými výhodami a nevýhodami, ale většina těchto kandidátů byla pozvolna vyloučena. Slitiny uvedené v této kapitole jsou považovány za představitele životaschopných kandidátů pro náhradu eutektických¹ slitin Sn/Pb. Mnoho slitin je založeno na přidavku malého množství třetího nebo čtvrtého prvku do binárních systémů slitiny, za účelem snížení bodu tavení a zvýšení smáčivosti a spolehlivosti slitiny. [2]

3.3.1 Sn/Ag/Cu

Nejrozšířenější slitinou pro bezolovnaté pájky je v současné době bez pochyby ternární sloučenina Sn/Ag/Cu, která existuje v mnoha variantách, lišících se v procentuálním obsahu jednotlivých prvků. [12]

¹ teplota tavení slitiny je nižší, než jsou teploty tavení jednotlivých kovů ve slitině obsažených

Bezolovnaté pájecí slitiny Sn/Ag/Cu, které jsou souhrnně označovány jako slitiny SAC, což jsou počáteční písmena jejich chemických symbolů (Sn, Ag a Cu), se ukázaly z pohledu srovnání vlastností se slitinou Sn/Pb jako nejvyváženější. Je to v podstatě eutektická slitina, vyznačují se kromě dobrých mechanických vlastností, také dobrou spolehlivostí a pro použití v elektronice i přijatelným bodem tavení (přibližně 218°C). Přestože existuje mnoho možných variant složení slitiny Sn/Ag/Cu, je zajímavé, že na jednotlivých kontinentech jsou pro pájení přetavením doporučeny a rozšířeny různá procentuální složení této slitiny. V Americe je to Sn/Ag3.9/Cu0.6, v Evropě Sn/Ag3.8/Cu0.7 a v Japonsku pak Sn/Ag3/Cu0.5. Americká, Evropská i Japonská asociace výrobců věří, že právě jejich řešení je nejvhodnějším kandidátem pro nahrazení olovnatých pájek. Všechny tyto slitiny prošly značným výzkumem a vývojem, při kterém byly například studovány fyzické a mechanické vlastnosti slitin, nebo byly provedeny testy dlouhodobé spolehlivosti. [2], [12], [13]

Základní rozdíly mezi Sn/Pb a Sn/Ag/Cu pájecími slitinami by se dali shrnout do následujících bodů [12]:

- Slitina Sn/Ag/Cu vyžaduje vyšší teplotu přetavení než Sn/Pb. Bod tavení u slitiny Sn/Ag3.8/Cu0.7 je 219°C a u slitiny Sn/Ag3/Cu0.5 217°C. U obou těchto slitin je bod tavení vyšší, než je bod tavení eutektické slitiny Sn/Pb, který je 183°C.
- Smáčivost slitin Sn/Ag/Cu není tak dobrá jako je u Sn/Pb pájek, a to především z důvodu vyššího povrchového napětí. Zlepšení výsledků lze dosáhnout použitím dusíkové atmosféry.
- Pájené spoje Sn/Ag/Cu jsou více náchylné na vytváření prázdných míst, takzvaných „bublin“, než jsou Sn/Pb pájky.
- Dále je patrný vzhledový rozdíl mezi těmito dvěma slitinami. Sn/Pb spoje jsou jasnější a lesklejší, kdežto Sn/Ag/Cu spoje jsou matné a mají drsnější povrch. Proto tyto rozdíly musíme zohlednit při optické kontrole bezolovnatých pájených spojů.

4 Porovnání metod bezolovnaté montáže

Bylo zjištěno, že elektrické, stejně jako mechanické vlastnosti lepených spojů jsou horší než vlastnosti spojů pájených. Lepené spoje mají navíc také menší odolnost vůči klimatickému namáhání než spoje pájené. V následujících tabulkách lze nalézt podrobné srovnání jednotlivých vlastností spojů vytvořených elektricky vodivými lepidly, olovnatými eutektickými pájkami a bezolovnatými pájkami. [14]

Tab. 4: Odpor spojů vytvořených různými spojovacími materiály [14]

Spojovací materiál	Odpor spoje
Dvousložková lepidla	4 až 15 mΩ
Jednosložková lepidla	8 až 30 mΩ
Bezolovnaté pájky	1 až 3 mΩ
Olovnaté eutektické pájky	1 až 2 mΩ

Tab. 5: Nelinearita spojů vytvořených různými spojovacími materiály [14]

Spojovací materiál	Nelinearita spoje
Dvousložková lepidla	0,06 až 10 μV
Jednosložková lepidla	0,8 až 100 μV
Bezolovnaté pájky	0,1 μV
Olovnaté eutektické pájky	0,1 μV

Tab. 6: Změna odporu spojů po klimatickém namáhání (1000 hodin) [14]

Spojovací materiál	Tepelné stárnutí (125 °C)	Tepelné a vlhkostní stárnutí (80 °C/80 % RH)	Vlhkostní stárnutí (100 % RH)
Dvousložková lepidla	Malá (5-20 %)	Střední (20-40%)	Velká (50-100 %)
Jednosložková lepidla	Malá (5-20 %)	Velká (50-100 %)	Velká (50-100 %)
Bezolovnaté pájky	Menší než 5%	Menší než 5%	Menší než 5%
Olovnaté eutektické pájky	Menší než 5%	Menší než 5%	Menší než 5%

Tab. 7: Změna nelinearity spojů po klimatickém namáhání (1000 hodin) [14]

Spojovací materiál	Tepelné stárnutí (125 °C)	Tepelné a vlhkostní stárnutí (80 °C/80 % RH)	Vlhkostní stárnutí (100 % RH)
Dvousložková lepidla	Střední (20-50 %)	Velká (50-250 %)	Velmi velká (>250 %)
Jednosložková lepidla	Velká (50-250 %)	Velmi velká (>250 %)	Velká (50-250 %)
Bezolovnaté pájky	Malá (5-20 %)	Velmi malá (<5 %)	Velmi malá (<5 %)

Olovnaté eutektické pájky	Velmi malá (<5 %)	Velmi malá (<5 %)	Velmi malá (<5 %)
---------------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Lze s jistotou prohlásit, že kvalita pájených spojů vytvořených olovnatými a bezolovnatými pájkami je srovnatelná. Přestože se elektrický odpor lepených spojů přibližuje odporu spojů pájených, mají tyto spoje vyšší šum a nelinearitu voltampérové charakteristiky, jsou daleko více náchylné na klimatické namáhání a navíc jsou výrazně dražší než spoje pájené. Tudíž je kvalita lepených spojů o poznání nižší. Jejich perspektiva je spojována především se skutečností, že z ekologického hlediska splňují požadavky předpisů na ekologickou výrobu. Na druhou stranu, jsou elektricky vodivá lepidla nenahraditelná v aplikacích, ve kterých je nezbytné vyrobit vodivé spojení bez teplotního šoku. Především anizotropní vodivá lepidla mají slibnou budoucnost v elektronické montáži. [12], [14]

Shrme-li nejdůležitější vlastnosti pájených a lepených spojů, můžeme provést následující závěry [7]:

- lepené spoje vyžadují aplikaci na kvalitně připravené povrchy, protože aplikace na povrchy pokryté pájkou není možná. Výhodou pájených spojů je, že kvalita spojovaných povrchů může být nižší, protože je povrch při pájení většinou očištěn tavidlem
- lepené spoje mají srovnatelný odpor jako spoje pájené, ale mají větší šum a nelinearitu
- lepené spoje jsou méně časově stabilní a spolehlivé ve srovnání se spoji pájenými

5 Komerčně dostupná vodivá lepidla

Tato kapitola analyzuje současný trh s vodivými lepidly, která jsou dostupná v České republice. V této práci se zabývám lepidly těchto třech výrobců: Amepox Microelectronics Ltd., Henkel a Permacol. Jednotlivá lepidla jsou přehledně tříděna v tabulkách podle konkrétního výrobce.

5.1 Amepox Microelectronics Ltd.

Společnost Amepox Microelectronics Ltd. byla založena roku 1991 v Polské Lodži za účelem výroby speciálních materiálů (vodivých lepidel) pro aplikaci v elektronice a mikroelektronice. Společnost nabízí hned několik řad spojovacích materiálů, pro použití v elektronice. Z hlediska této práce nás zajímají především tyto řady [15]:

1. *Electon* – flexibilní pasty, které jsou po polymerizaci elektricky vodivé a flexibilní; mohou být použity ve výrobě membránových přepínačů a elastických tištěných obvodů
2. *Elpox* – skupina materiálů elektricky vodivých lepidel (elektricky vodivá stříbro-epoxidová lepidla), která jsou navržena pro použití v průmyslových sektorech jako je optoelektronika, elektronika a mikroelektronika
3. *Eco-Solder* – elektricky vodivé polymerové pasty, které nahrazují dříve velmi populární Sn/Pb pájecí pasty a jsou kompletně bezpečné jak pro pracovníky výrobce, tak pro životní prostředí.

Většina v češtině dostupných výzkumných prací, se kterými se autor během psaní této bakalářské práce setkal, používala jako testovací vzorky lepidla právě od tohoto výrobce (např. [6], [14]).

Tab. 8: Elektricky vodivá lepidla společnosti Amepox Microelectronics Ltd. [14]

Název produktu	Typ lepidla	Poměr složek A:B (váhově)	Plnění stříbra	Rezistivita po vytvrzení [Ωcm]	Teplota skelného přechodu T_g	Maximální provozní teplota
ELPOX 656 S	Dvousložkové na bázi epoxidové pryskyřice	10:0.5	(70 ± 1)%	0.0001 – 0.002 (vytvrzení v peci) 0.00007 – 0.0001 (vytvrzení v tunelu)	105°C	-
ELPOX AX 12EV	Dvousložkové na bázi epoxidové pryskyřice	3:2	(60 ± 1)%	0.0004 – 0.0006	88°C	-

ELPOX AX 12 LTV	Dvousložkové na bázi epoxidové pryskyřice	1:1	(55 ± 1)%	0.00015 – 0.00025	95°C	-
ELPOX AX 15S	Dvousložkové na bázi epoxidové pryskyřice	1:1	(60 ± 1)%	0.001 – 0.0012 (24hod při 20°C) 0.0008-0.0009 (120min při 60°C) 0.00017 – 0.00018 (15min při 150°C)	78°C	-
ELPOX ER 55MN	Jednosložkové na bázi epoxidové pryskyřice	-	(70 ± 1)%	(4.0 – 7.5) x 10 ⁻⁵	-	280°C po dobu několika hodin
ELPOX ER 63MN	Jednosložkové na bázi epoxidové pryskyřice	-	(63 ± 1)%	(5.0 – 6.5) x 10 ⁻⁵	-	250°C po dobu několika sekund
ELPOX SC 24D	Jednosložkové na bázi epoxidové pryskyřice	-	(75 ± 1)%	0.0002 – 0.0005	95°C	-
ELPOX SC 65MN	Jednosložkové na bázi epoxidové pryskyřice	-	(63 ± 1)%	(4.0 – 5.5) x 10 ⁻⁴	-	250°C po dobu několika sekund
ELPOX SC 70MN	Jednosložkové na bázi epoxidové pryskyřice	-	(70 ± 1)%	(1.0 – 2.5) x 10 ⁻⁴	-	300°C po dobu několika minut
ELPOX SC 515	Jednosložkové na bázi epoxidové pryskyřice	-	(66 ± 2)%	0.0006 – 0.003	90°C	-

5.2 Henkel

Společnost Henkel, která sídlí v Düsseldorfu v Německu, byla založena roku 1876. V současné době má po celém světě přibližně 47 tisíc zaměstnanců a patří mezi německé společnosti s nejrozsáhlejší mezinárodní působností. Z hlediska této práce nás zajímá pouze její divize *Adhesive Technologies* (Lepidla a technologie). [16]

Henkel nabízí opravdu široké spektrum lepidel pro montáž v elektrotechnice, rozdělené do tří kategorií: anizotropní vodivá lepidla; izotropní vodivá lepidla; nevodivá lepidla.

5.2.1 Anizotropní vodivá lepidla

Společnost Henkel nabízí pouze jedno anizotropní vodivé lepidlo, kterým je *HYSOL CE3126*. Toto lepidlo je vhodné zejména pro ty aplikace, ve kterých je důležitá propustnost. Tento produkt se typicky používá pro propojování velmi jemných kontaktů v technologii *flip-chip*, kde je požadována vodivost pouze v jednom směru. [16]

Tab. 9: Anizotropní vodivá lepidla společnosti Henkel [16]

Název produktu	Způsob vytvrzení	Doporučený profil vytvrzení	Viskozita	Rezistivita	Maximální doba skladování	Doba zpracovatelnosti
HYSOL CE3126	Teplem	8 sekund při 170°C	16 300	Anizotropní	6 měsíců při -40°C	2 dny

5.2.2 Izotropní vodivá lepidla

Společnost Henkel nabízí sedmnáct typů izotropních vodivých lepidel, které mají různé elektrické i fyzikální vlastnosti.

Tab. 10: Izotropní vodivá lepidla společnosti Henkel [16]

Název produktu	Způsob vytvrzení	Doporučený profil vytvrzení	Viskozita	Rezistivita	Maximální doba skladování	Doba zpracovatelnosti
ALBESTIL ABLEBOND 2000	Teplem	30min zahřívání na 175°C + 15min při 175°C	9000	0,0005	12 měsíců při -40°C	24 hodin při 25°C
ABLESTIK ABLEBOND 84-ILMI	Teplem	1hod při 150°C nebo 2hod při 125°C	30000	0,0005	12 měsíců při -40°C	2 týdny při 25°C
ABLESTIK ABLEBOND 84-ILMISR4	Teplem	1hod při 175°C	8000	0,0001	12 měsíců při -40°C	-
ABLESTIK ICP-3535M1	Teplem	1hod při 150°C nebo 10min při 175°C	80000	0,004	6 měsíců při -40°C	-
ABLESTIK ICP-4001	Teplem	35min při 140°C	40000	0,0004	5 měsíců při -40°C	24 hodin při 25°C
ACHESON ELECTRODAG 5915	Teplem	15min při 130°C nebo 10min při 177°C	120000	0,0005	12 měsíců při -20°C	-
HYSOL ECCOBOND 56C Catalyst 9-Fast	Teplem	2 hod při 50°C	-	0,0004	12 měsíců při 18 – 25°C	< 1 hodina při 25°C
HYSOL ECCOBOND 56C Catalyst 11-Fast	Teplem	2 hod při 100°C + 1 hod při 120°C	-	0,0002	6 měsíců při 25°C	< 1 hodiny při 25°C
HYSOL ECCOBOND CA3150	Teplem	10sek při 130°C	13000	< 0,01	6 měsíců při -20°C	2 dny při 24°C
HYSOL ECCOBOND CE3103WLV	Teplem	10min při 120°C nebo 3min při 150°C	15000 až 25000	0,0008	12 měsíců při -40°C	3 dny při 25°C
HYSOL ECOBOND CE3520-3	Teplem	60min při 120°C nebo 30min při 150°C	73000	0,02	6 měsíců při -18 až -25°C	3 dny při 18 až 25°C
HYSOL ECCOBOND CE3804 A/B	Teplem	90min při 150°C	7000	$6,4 \cdot 10^{14}$	6 měsíců při 0-30°C	-
HYSOL ECCOBOND CE3920	Teplem	5min při 150°C	26100	0,00033	6 měsíců při -40°C	-
HYSOL ECCOBOND CE8500	Teplem	90min při 120°C nebo 40min při 150°C nebo 15min při 175°C	120000 až 140000	0,0002	4 měsíce při -25 až -18°C	-
HYSOL QMI5161E	Teplem	60sek při 90°C nebo 90min při 60°C	15900	0,0015	12 měsíců při -40°C	6 hodin při 25°C

HYSOL QMI529HT	Teplem	60sek při 185°C nebo 30min při 185°C	18500	0,00004	12 měsíců při -40°C	24 hodin při 25°C
HYSOL QMI529HT-LV	Teplem	30min zahřívání na 175°C + 1hod při 175°C	16000	0,00005	12 měsíců při -40°C	24 hodin při 25°C
LOCTITE 3880	Teplem	10min při 125°C 6min při 150°C 3min při 175°C	50000 až 130000	0,008	6 měsíců při 0°C	-

5.2.3 Nevodivá lepidla

Společnost Henkel nabízí devět různých typů nevodivých lepidel pro použití v elektrotechnické montáži.

Tab. 11: Nevodivá lepidla společnosti Henkel [16]

Název produktu	Způsob vytvrzení	Doporučený profil vytvrzení	Viskozita (mPa·s)	Skladování	Doba zpracovatelnosti
ABLESTIK ABLEBOND 2025DSi	Teplem	30min zahřívání na 175°C + 15min při 175°C	11 500	12 měsíců při -40°C	24hod při 25°C
ABLESTIK ABLEBOND 84-3	Teplem	1hod při 150°C	50 000	12 měsíců při -40°C	2 týdny při 25°C
ABLESTIK ABLEBOND 8700K	Teplem	1hod při 175°C	45 000	12 měsíců při -40°C	30 dní při 25°C
HYSOL ECCOBOND 104 A/B	Teplem	1hod při 200°C	25000	6 měsíců při 25°C	-
HYSOL ECCOBOND G500	Teplem	5min při 175°C	Pasta	5.5 měsíce při 25°C	-
HYSOL ECCOBOND G757HF-D	Teplem	45min při 140°C nebo 20min při 160°C nebo 10min při 180°C	Pasta	6 měsíců při 0°C	1 měsíc při 25°C
HYSOL XA80215-1	Teplem	< 30sec při 110°C	23000	6 měsíců při -25°C	24hod při 25°C
HYSOL QMI536NB	Teplem	30min při 150°C	10000	12 měsíců při -40°C	12hod při 25°C
HYSOL TRA-BOND 2151	Teplem	45min při 140°C nebo 20min při 160°C nebo 10min při 180°C	Pasta	6 měsíců při 0°C	1 týden

5.3 Permacol

Holandská společnost Permacol nabízí jednosložková a dvousložková elektricky vodivá lepidla, která lze použít například pro nahrazení pájecích past v montáži SMD součástek. Opět nabízí široké spektrum lepidel, nejen pro použití v elektrotechnice. Plnění stříbrných částic u elektricky vodivých lepidel tohoto výrobce se pohybuje v rozmezí 70 až 80%. [17]

Tab. 12: Elektricky vodivá lepidla společnosti Permacol [17]

Název produktu	Základ lepidla	Doporučený profil vytvrzení	Rezistivita [Ωcm]	Viskozita (při 23°C)	Poměr složek A:B (váhově)	Doba zpracovatelnosti
1815/2	Uretanakryl	3 hodiny při 125°C	10×10^{-4}	4000 mPa·s	-	-
8845/03	Akryl	20 minut při 125°C	3×10^{-4}	7000 mPa·s	-	-
Permacol® 1828 A/B	Epoxid	10 minut při 125°C	5×10^{-4}	200 mPa·s	10:5	1 hodina při 20°C
Permacol® 2369/02	Epoxid	10 minut při 125°C	3×10^{-4}	30000 mPa·s	-	-
Permacol® 2369/10	Epoxid	10 minut při 125°C	3×10^{-4}	90000 mPa·s	-	-
Permacol® 2505	Epoxid	6 minut při 125°C	-	100000 mPa·s	-	-
Permacol® 2510 A/B	Epoxid	6 minut při 125°C	-	0.1 mPa·s	1:1	45 minut při 20°C
Permacol® 2520 A/B	Epoxid	6 minut při 125°C	-	2.5 mPa·s	10:3	30 minut při 20°C
Permacol® 2805 A/B	Epoxid	48 hodin při 20°C	3×10^{-4}	60000 mPa·s	10:4	2 hodiny při 20°C
Permacol® 2810 A/B	Epoxid	48 hodin při 20°C	5×10^{-4}	20000 mPa·s	1:1	2 hodiny při 20°C
Permacol® 2855 A/B ESD	Epoxid	48 hodin při 20°C	1000×10^{-4}	80000 mPa·s	1:1	2 hodiny při 20°C
Permacol® 2860 A/B	Epoxid	48 hodin při 20°C	5×10^{-4}	20000 mPa·s	10:5	1 hodina při 20°C

Závěr

Vodivé lepení ani bezolovnaté pájení zatím bohužel nedokáží proces olovnatého pájení plně nahradit, a to zejména z hlediska spolehlivosti vytvořeného spoje. V současné době jsou bezolovnaté pájky alternativou vhodnější, avšak elektricky vodivá lepidla mají nesporné výhody v některých specifických aplikacích.

Přínosem této bakalářské práce je ucelené shrnutí, které přehledně popisuje problematiku nahrazení olovnatého pájení bezolovnatými technologiemi montáže. Přestože je snaha o eliminaci olova velmi aktuálním tématem, je zde velký nedostatek česky psané literatury, která se tímto problémem zabývá. Práce by měla napomoci čtenářům ke snadnému pochopení tématu a rychlé orientaci v této problematice. Na začátku práce je podrobně popsána legislativa Evropské Unie, která se zabývá omezením použití některých nebezpečných látek v elektrotechnice, a z této legislativy plynoucí nutnost pro nahrazení olova v elektrotechnické montáži. V dalších kapitolách jsou popsány technologie montáže pomocí elektricky vodivých lepidel a bezolovnatých pájek a jejich přehledné srovnání. Poslední kapitola nabízí čtenáři přehled některých na trhu dostupných vodivých lepidel.

Je nutno konstatovat, že směrnice RoHS má velmi pozitivní vliv na zlepšení ochrany životního prostředí. Již jen snaha o eliminaci kadmia nebo rtuti má významný pozitivní dopad na životní prostředí. Eliminace olova je bohužel problémem složitějším. V některých případech bylo olovo nahrazeno ochuzeným uranem, což s určitostí nelze považovat za zlepšení protekce životního prostředí. [6]

S přechodem na bezolovnaté technologie spojování vyplulo na povrch více problémů, nežli pozitivních přínosů. V podnikové praxi se podstatně znesnadnilo vytvoření spolehlivého pájeného spoje a téměř znemožnila jednoduchá vizuální kontrola jeho kvality (nemožnost jednoduché vizuální kontroly je nejčastější stížností z praxe). Mezi další problémy patří nadměrná koroze pájecích zařízení pro pájení vlnou, způsobená vyšší agresivitou bezolovnatých pájek, které podstatně rychleji opotřebují jak pájecí vany, tak i vrtule čerpadel a další doplňky, čímž se zvyšují celkové náklady na pájení. [6]

Největším problémem směrnice RoHS je pravděpodobně její rozšíření v části bezolovnatého pájení do oblasti medicínských aplikací. Protože jsou již publikovány fatální důsledky

takovýchto aplikací (např. selhání bezolovnatě pájených implantovaných zařízení), lze toto rozšíření považovat za ohrožení lidského zdraví. V takovémto případě mohou být právní důsledky pro výrobce dodávajícího požadavky RoHS velmi nepříjemné, zvláště po tom, co byl zaveden institut „psychické újmy“ do právního systému. [6]

Elektricky vodivých lepidel je na trhu dostupné značné množství, avšak nejednotnost údajů udávaných jednotlivými výrobci značně znemožňuje jejich bližší porovnání bez vlastního měření. Tato práce nabízí přehled lepidel tří vybraných výrobců (Amepox Microelectronics Ltd., Henkel a Permacol), jejichž produkty jsou dostupné na evropském trhu. Lepidla jsou přehledně rozdělena do tabulek, podle výrobce a typu vodivosti. Ke každému lepidlu jsou v tabulce uvedeny některé klíčové vlastnosti z katalogového listu, který je dostupný na stránkách konkrétního výrobce.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] LI, Yi a C.P. WONG. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2006, roč. 51, 1-3, s. 1-35 [cit. 2013-04-25]. ISSN 0927796x. DOI: 10.1016/j.mser.2006.01.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X06000131>
- [2] ABEL, Martin. *Bezolovnaté pájení v legislativě i praxi*. 1. vyd. Pardubice: ABE.TEC, 2005, 179 s. ISBN 80-903-5970-1.
- [3] DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union* [online]. 2003, vol 46. [cit. 2013-05-03]. ISSN 0378-6978. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:en:PDF>
- [4] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of the European Union* [online]. 2003, vol. 46 [cit. 2013-05-07]. ISSN 0378-6978. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0024:0038:EN:PDF>
- [5] Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union* [online]. 2011, vol. 54, L 174 [cit. 2013-05-18]. ISSN 1725-2555. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:0088:0110:EN:PDF>
- [6] ŽÁK, Pavel. *Spolehlivostní rizika bezolovnatých druhů montáže*. Praha, 2012. Disertační práce. ČVUT.
- [7] MACH, P., V. SKOČIL a J. URBÁNEK. *Montáž v elektrotechnice*. Praha: ČVUT, 2001, 440 s. ISBN 80-010-2392-3.
- [8] KIM, H. K. a F. G. SHI. Electrical reliability of electrically conductive adhesive joints: dependence on curing condition and current density. *Microelectronics Journal* [online]. 2001, vol. 32, no. 4, s. 315-321 [cit. 2013-04-25]. ISSN 00262692. DOI: 10.1016/S0026-2692(01)00007-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026269201000076>

- [9] SANCAKTAR, Erol a Lan BAI. Electrically Conductive Epoxy Adhesives. *Polymers* [online]. 2011, vol. 3, issue 4, s. 427-466 [cit. 2013-05-01]. DOI: 10.3390/polym3010427. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4360/3/1/427/>
- [10] LU, Daoqiang a C.P WONG. Effects of shrinkage on conductivity of isotropic conductive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* [online]. 2000, roč. 20, č. 3, s. 189-193 [cit. 2013-04-25]. ISSN 01437496. DOI: 10.1016/S0143-7496(99)00039-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749699000391>
- [11] MORRIS, James E. a Jonan LIU. Electrically Conductive Adhesives: A Research Status Review. LEE, Yung-Cheng a Ephraim WONG. *Micro- and opto-electronic materials and structures: physics, mechanics, design, reliability, packaging*. New York: Springer, 2007, s. 527-570. ISBN 9780387279749.
- [12] Elektrické spoje a propojování. SZENDIUCH, Ivan. *Základy technologie mikroelektronických obvodů a systémů*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2006, s. 225-. ISBN 80-214-3292-6.
- [13] WU, C.M.L., D.Q. YU, C.M.T. LAW a L. WANG. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2004, vol. 44, issue 1, s. 1-44 [cit. 2013-05-27]. DOI: 10.1016/j.mser.2004.01.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X04000105>
- [14] MACH, Pavel a Aleš DURAJ. Adhesive Joining or Lead-free Soldering?. *Informacije MIDEM*. 2005, vol. 35, issue 4, s. 228-235. Dostupné z: [http://www.midem-drustvo.si/Journal%20papers/MIDEM_35\(2005\)4p228.pdf](http://www.midem-drustvo.si/Journal%20papers/MIDEM_35(2005)4p228.pdf)
- [15] *Amepox* [online]. [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://www.amepox-mc.com>
- [16] *Henkel* [online]. 2013 [cit. 2013-05-19]. Dostupné z: <http://www.henkel.cz/>
- [17] *Permacol* [online]. [cit. 2013-05-28]. Dostupné z: <http://www.permacol.nl/>