

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Vznik a růst intermetalických sloučenin u bezolovnatých
pájených spojů**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petr HRABÁK**
Osobní číslo: **E11B0122P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Vznik a růst intermetalických sloučenin u bezolovnatých pájených spojů**
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 bezolovnatého pájení a intermetalických sloučenin.
2. Navrhněte experiment pro sledování a měření růstu intermetalických sloučenin v pájeném spoji.
3. Proveďte měření a vyhodnocení získaných dat z navrženého experimentu.

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 electronics
2. P. Mach, V. Skočil, J. Urbánek Montáž v elektronice
3. M. Abel, V. Cimburek Bezolovnaté pájení v legislativě i praxi

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Václav Wirth
Regionální inovační centrum elektrotechniky

Datum zadání bakalářské práce: 14. října 2013
Termín odevzdání bakalářské práce: 9. června 2014


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




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 14. října 2013

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou intermetalických sloučenin v bezolovnatých pájených spojích. Teoretická část je zaměřena na princip tvorby pájeného spoje a vlivů, které ovlivňují pájecí proces. Dále obsahuje přehled nejužívanějších bezolovnatých pájecích slitin, a popisuje princip formování a růst intermetalických sloučenin na rozhraní pájky a spojovaných materiálů. V praktické části je popsán navržený experiment, který sleduje vliv přetavovacího pájecího profilu na tloušťku intermetalické vrstvy na rozhraní pájky SnBi a mědi.

Klíčová slova

Intermetalická sloučenina, pájený spoj, bezolovnaté pájení, struktura pájeného spoje, bismut.

Abstract

This bachelor thesis deals with the issue of intermetallic compounds in lead-free solder joints. The theoretical part is focused on the principle of creating solder joints and influences which affect the soldering process, most widely used lead-free solders and describes the principle of the formation and growth of intermetallic compounds at the interface of solder and joined materials. The practical part describes the designed experiment, which explores the influence of the different reflow profile on the thickness of the intermetallic layer at the interface of solder SnBi and copper.

Key words

Intermetallic compounds, solder joint, lead-free soldering, structure of solder joint, bismuth

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, je legální.

.....
podpis

V Plzni dne 3.6.2014

Petr Hrabák

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Václavu Wirthovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

Obsah

ÚVOD	9
1 TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1 TEORIE PÁJENÉHO SPOJE	10
1.1.1 Tvorba pájeného spoje	10
1.1.2 Smáčení povrchu a pájitelnost	11
1.2 TAVIDLA	14
1.2.1 Tavidla rozpustná v rozpouštědle	14
1.2.2 Tavidla rozpustná ve vodě	15
1.2.3 Bezoplachová tavidla	15
1.3 PÁJECÍ SLITINY	16
1.3.1 Slitiny Sn-Pb	16
1.3.2 Slitiny Sn-Ag	17
1.3.3 Slitiny Sn-Cu	18
1.3.4 Slitiny Sn-Ag-Cu	18
1.3.5 Slitiny Sn-Bi	19
1.4 INTERMETALICKÉ SLOUČENINY	20
1.4.1 Význam intermetalických sloučenin	21
1.4.2 Tvorba IMC	22
1.4.3 Stárnutí	23
1.4.4 Elektromigrace	24
1.5 FÁZOVÉ DIAGRAMY BEZOLOVNATÝCH SPOJŮ	25
1.5.1 Rozhraní Sn-Cu	25
1.5.2 Rozhraní Sn-Ag	26
1.5.3 Rozhraní Sn-Ag-Cu	27
1.5.4 Rozhraní Sn-Au	27
1.5.5 Rozhraní Sn-Ni	28
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
2.1 TESTOVACÍ VZORKY	29
2.2 PÁJECÍ SLITINA	30
2.3 PÁJENÍ PŘETAVENÍM	31
2.4 MIKROSKOPIE	33
2.5 NAMĚŘENÉ HODNOTY A VÝSLEDKY	34
ZÁVĚR	38
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	39

Seznam symbolů a zkratk

DPS	Deska plošných spojů
FR4	Flame Retardant Class 4 – kompozitní materiál ze skelné tkaniny a epoxidové pryskyřice
IMC	Intermetallic compound – intermetalická sloučenina
RoHS	Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment – směrnice o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních
OSP	Organic Solderability Preservative - ochranná organická vrstva
RSS	Ramp Soak Spike profile - lineární teplotní pájecí profil
RST	Ramp To Spike profile - sedlový teplotní pájecí profil
SAC	Sn-Ag-Cu pájecí slitina
SMD	Surface Mount Device - součástka pro povrchovou montáž plošných spojů
SMT	Surface Mount Technology – technologie povrchové montáže
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment - Směrnice o odpadníelektrických a elektronických zařízeních

Úvod

Z důvodů omezení používání olova, kvůli jeho toxicitě, je v Evropské unii nařízeno používat pouze bezolovnaté pájecí slitiny. V současné době se hledá vhodná bezolovnatá pájecí slitina, která by se svými elektrickými, mechanickými, tepelnými a chemickými vlastnostmi, nejvíce blížila eutektické SnPb pájecí slitině. Rozdílné složení bezolovnatých pájecích slitin ovlivňuje různé vlastnosti pájených spojů. Vylepšení některých vlastností pájecí slitiny znamená zhoršení vlastností jiných. V teoretické části je popsána problematika bezolovnatých pájecích slitin a tavidel.

Struktura pájeného spoje je složitý systém. Během stárnutí pájeného spoje dochází ke změnám ve struktuře, a tím se mění i jeho elektrické a mechanické vlastnosti a životnost. Spolehlivost a životnost pájeného spoje ovlivňují intermetalické sloučeniny, o kterých pojednává tato bakalářská práce. Popisuje princip vzniku těchto sloučenin v pájeném spoji a jejich následný růst vlivem stárnutí a elektromigrace. Během stárnutí dochází ke strukturálním změnám pájeného spoje, a tím se mění i jeho vlastnosti. Růst IMC vrstev v pájených spojkách ovlivňuje mechanické a elektrické vlastnosti spoje.

Vznik intermetalických sloučenin ovlivňuje mnoho faktorů. Z materiálových vlivů je to drsnost povrchu, povrchová úprava desek plošných spojů nebo prvkové složení pájecích past. Z procesních vlivů je to tepelné namáhání při různých teplotách, nastavení teplotního pájecího profilu nebo množství pájecí pasty ve spoji. Praktická část popisuje experiment zaměřený na vznik IMC vrstev v závislosti na různém teplotním pájecím profilu pro pájení přetavením. Tloušťka vrstev byla zkoumána pro čtyři teplotní pájecí profily na rozhraní pájky SnBi58 a měděném substrátu, který je široce používán v průmyslu. Tloušťka vrstev byla měřena pomocí mikroskopie.

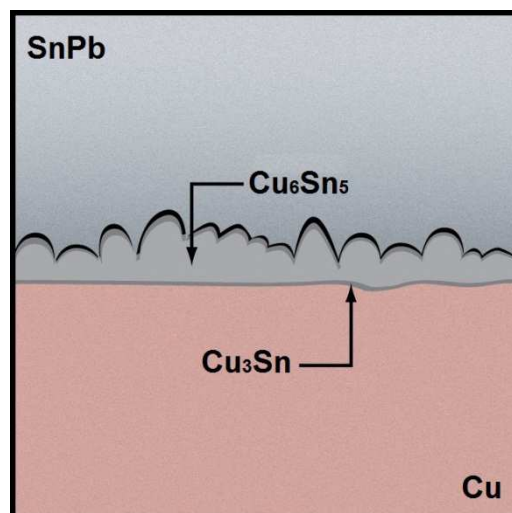
1 Teoretická část

1.1 Teorie pájeného spoje

Pájení je způsob metalurgického spojování materiálů roztaveným kovem tzv.: pájkou, za účelem vytvoření vodivého, mechanicky pevného a spolehlivého spoje. Tavicí teplota pájky je vždy nižší, než teplota tavení spojovaných částí. Dle teploty tavení dělíme pájkyna měkké s teplotou tavení do 450 °C a tvrdé s teplotou tavení nad 450 °C. Podle použité technologie dělíme pájení na ruční a strojní. Ruční pájení vyžaduje zručnost a je využíváno především k opravám a pro pájení součástek, které nelze pájet strojově. V elektronice se nejčastěji používá pájení vlnou, pájení přetavením a pájení selektivní.[1]

1.1.1 Tvorba pájeného spoje

Proces pájení popisují fyzikálně-chemické procesy na rozhraní tuhé a tekuté fáze. Atomy na povrchu základního materiálu, s vyšší povrchovou energií než je energie atomů roztavené pájky, se dostávají do kontaktu s atomy roztavené pájky a dochází ke smáčení spojovaných materiálů. V další fázi dochází k difúzi a rozpouštění atomů některých prvků spojovaných kovů. Poslední fází je tuhnutí pájeného spoje, při kterém se vytvářejí krystalizační zrna a vrstvy jejíž velikost závisí na rychlosti ochlazení spoje. Tyto vrstvy nazýváme intermetalické. Mají odlišné mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti. [1,2]

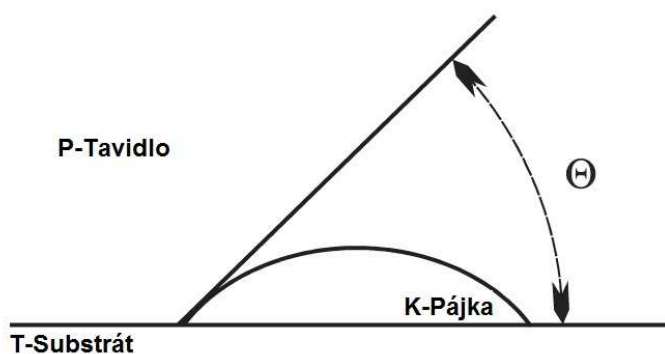


Obr. 1.1: Intermetalický spoj mezi Cu substrátem a pájkou Sn-Pb [3]

Na rozhraní dříve nejčastěji používané eutektické pájky Sn-Pb a substrátu tvořeném mědí (viz *Obr. 1.1*) se po smáčení formuje intermetalická vrstva Cu_6Sn_5 o tloušťce desetin mikrometru. Příčinou jejího vzniku je difúze atomů cínu pájky do mědi a naopak. Vznik této vrstvy je důležitý, protože svědčí o vytvoření pevné vazby mezi pájkou a substrátem. Při vyšších teplotách se na rozhraní substrátu a Cu_6Sn_5 vytvoří další intermetalická vrstva Cu_3Sn . Z důvodů snížení smáčivosti je vznik této vrstvy jevem nežádoucím.[1,2]

1.1.2 Smáčení povrchu a pájitelnost

Smáčivost je schopnost plochy vytvořit na svém povrchu souvislou vrstvu pájecího materiálu při styku s roztavenou pájkou. Při smáčení dochází ke změně tekutého a pevného kovu v jedno mezifázové rozhraní, což je graficky znázorněno na *Obr. 1.2*. Kontaktem roztavené pájky a základního materiálu přechází atomy pájky do oblasti působení krystalické mřížky základního materiálu. Pro hodnocení smáčivosti povrchu roztavenou pájkou jsou hlavními parametry stupeň smáčivosti, velikost smáčecího úhlu a rychlost smáčení. Stupeň smáčivosti udává, jak daleko se pájka po povrchu rozteče. Rychlost smáčení vyjadřuje rychlost roztečení pájky, je závislá na typu pájení, typu použitého tavidla a na probíhajících chemických reakcích.[2,4,5]



Obr. 1.2: Smáčení povrchu roztavenou pájkou [1]

Roztavená pájka má tendenci neustále zmenšovat svůj celkový povrch. Na každou molekulu ležící v povrchové vrstvě kapaliny působí sousední molekuly výslednou přitažlivou silou, která je orientována do vnitřku kapaliny, a zároveň je kolmá na volný povrch. Stupně smáčení jsou následovné: [2]

- **Nesmáčení**

Rozhraní mezi pájkou a smáčeným povrchem zůstane viditelné. To znamená, že nedošlo k vytvoření metalurgické vazby. Tento problém může být způsoben použitím nedostatečně aktivního tavidla, které neodstranilo oxidační vrstvu základního materiálu, nebo nadměrným znečištěním základního materiálu.

- **Smáčení**

Základní materiál má vyšší povrchovou energii než roztavená pájka. A proto v tomto případě dojde na povrchu k vytvoření souvislé metalurgické vazby. S postupujícím smáčením dochází na rozhraní k růstu intermetalické vrstvy, která vytváří základ pro spolehlivý spoj.

- **Odsmačení**

Tento jev nastává v případě, kdy po smáčení povrchu pájkou dochází ke klesání teploty tak dlouho, až pájka ustoupí z dříve smáčených oblastí a zanechá po sobě kopečky pájky, které jsou nepravidelných tvarů a odděleny oblastmi pokrytými tenkou vrstvou pájky. K odsmačení může také dojít při pájení kontaktů drahých kovů, které se rychle rozpustí v pájce. Nízká pájitelnost součástek se projevuje hlavně při volbě špatného teplotního pájecího profilu při pájení přetavením.

Podmínky rovnováhy na rozhraní tří fází jsou popsány Youngovou rovnicí (1.1) [1],

$$\sigma_{PT} = \sigma_{KT} + \sigma_{PK} \cdot \cos \theta \quad (1.1)$$

kde σ_{PT} – povrchové napětí na rozhraní plynné a pevné fáze (Nm^{-1}),
 σ_{KT} – povrchové napětí na rozhraní kapalně a pevné fáze (Nm^{-1}),
 σ_{PK} – povrchové napětí na rozhraní plynné a kapalně fáze (Nm^{-1}),
 $\cos \theta$ – úhel smáčení.

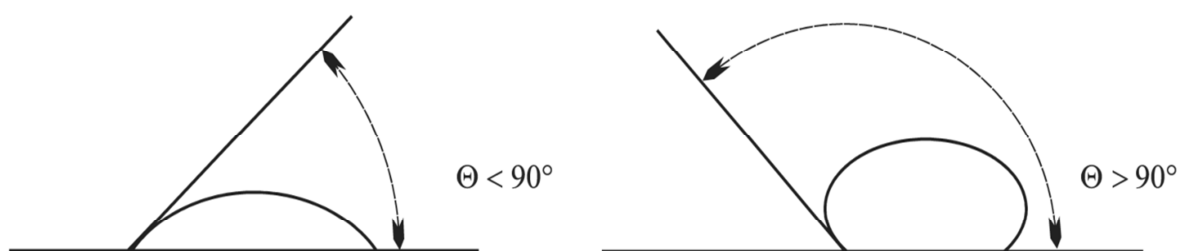
Se snižujícím povrchovým napětím na rozhraní kapalně/pevné fáze, plynně/kapalně fáze a s rostoucím povrchovým napětím plynně/pevné fáze, roste smáčivost povrchu roztavenou pájkou a usnadňuje se pájení. Smáčení a roztékavost se zlepšují i malou metalurgickou reakcí mezi roztavenou pájkou a substrátem. Se zvýšením pájecí teploty se zároveň zvýší smáčení a oxidační rychlost. Naopak snížením pájecí teploty snížíme smáčivost povrchu roztavenou pájkou a pájitelnost. Navíc jsou potřebné delší pájecí doby, které zvyšují náchylnost k oxidaci spoje. Pájitelnost je soubor vlastností, které udávají vhodnost materiálu pro průmyslové

pájení. Mezi vlastnosti pájitelnosti patří: smáčivost, teplotní nároky na ohřev a odolnost proti rozpouštění. [6]

Smáčivost ovlivňuje nejen typ použitého materiálu, ale celá další řada faktorů, například: složení pájecí slitiny, drsnosti pájených povrchů a stupeň oxidace pájených ploch. Hodnocení pájitelnosti povrchu na úhlu smáčení je uveden v Tab.1.I a graficky znázorněn na Obr 1.3. [5]

Tab. 1.I: Závislost úhlu smáčení na pájitelnosti [4]

Velikost smáčecího úhlu	Hodnocení pájitelnosti
$0^\circ < \theta \leq 20^\circ$	Výborné až dokonalé smáčení
$20^\circ < \theta \leq 40^\circ$	Dobré až velmi dobré smáčení
$40^\circ < \theta \leq 55^\circ$	Postačující smáčení
$55^\circ < \theta \leq 90^\circ$	Špatné smáčení
$90^\circ < \theta$	Nesmáčivost



Obr. 1.3: Zobrazení smáčecího úhlu [7]

Základní problémy snižující pájitelnost materiálu jsou oxidace, znečištění a porézní povrch pájky. [8]

- **Oxidace**

Problémy pájitelnosti povrchu jsou zapříčiněny oxidací povrchu pájeného materiálu. Oxid na povrchu vytvoří povlak, který je nutno odstranit tavidlem. Pokud je vrstva oxidu příliš silná, tavidlo ji neodstraní.

- **Znečištění**

Během elektrického pokovení, manipulace a balení základního materiálu se mohou na povrchu usadit nežádoucí kovové nebo organické zbytky, které mohou ve velkém množství snižovat schopnost pájení.

- **Pórovitost**

Pórovitost kontaktků zvyšuje nárůst oxidace na spodní vrstvě povrchu, které způsobí nesmáčení. Tento jev se nejčastěji vyskytuje při elektrickém pokovování.

1.2 Tavidla

Tavidla jsou látky, které mají za úkol odstranit oxidy a nečistoty pájených povrchů před procesem pájení. Reakce tavidla s oxidy zapříčiní zvýšení povrchového napětí pájeného povrchu a tím zvýší jeho smáčivost. Požadované vlastnosti tavidel jsou aktivita a stabilita. Ideální tavidlo by mělo být za pájecích teplot nejaktivnější a za provozních teplot by měla být aktivita minimální. Tavidla dělíme na tavidla rozpustná rozpouštědlem, tavidla rozpustná vodou a bezoplachová tavidla. [2]

1.2.1 Tavidla rozpustná v rozpouštědle

Tato tavidla jsou tvořena borovicovou pryskyřicí, tzv.: kalafunou. Kalafuna je velmi slabé činidlo, proto se do ní přidávají přísady pro zvýšení aktivity tavidla. Podle úrovně aktivity dělíme pryskyřičná tavidla na: [2]

- **Typ R**

Tavidlo s nejnižší aktivitou se skládá z kalafuny rozpuštěné v lihovém ředidle. Toto tavidlo je vhodné pro vysoce pájitelné povrchy a je vhodné pro čištění zlatých povrchů. Nevýhodou tohoto typu je špatná čistící schopnost jeho hlavní složky. Zbytky tavidla jsou při pokojové teplotě pasivní, takže není nutné jejich odstranění.

- **Typ RMA**

Přidáním vhodných organických směsí do typu R dojde k zvýšení aktivity tavidla. Nejčastěji se používají aminohydrochloridy, polybazické karbonové kyseliny nebo organické halogenidy. Používá se při pájení mědi, zlata a SnPb pájky. Zbytek po tavidlu je také považován za pasivní a jeho odstranění tedy není nutné.

- **Typ RA**

Příměsi užívané v tavidlech RA jsou agresivnější než příměsi v typu RMA. Toto tavidlo, je vhodné pro povrchy, které nelze pájet tavidly typu R a RMA. Zrychlují smáčení snadno pájitelných kovů, a tím snižují výskyt poruch v pájecím procesu. Tavidla typu RA musí být

po pájení kompletně odstraněna, jinak mohou podpořit dlouhodobou korozi a snížit tím spolehlivost spoje.

- **Typ RSA**

Tavidlo s velmi vysokou aktivitou je nejužívanější. Zbytky po pájení musí být kompletně odstraněny, jinak se stejně jako u typu RA zvyšuje pravděpodobnost dlouhodobé koroze.

- **Syntetická aktivovaná tavidla SA**

Nevýhodou pryskyřicových tavidel je rozdílné složení kalafuny v závislosti na geografickém místě, způsobu těžby a klimatických podmínek. Navíc, během procesu pájení má kalafuna sklon k polymerizaci a vytváří se těžko odstranitelné zbytky. Základem synteticky aktivovaných tavidel je mono a di-isooktyl fosforátová směs. K těmto směsím se přidávají příměsi ke zvýšení aktivity tavidla a usnadnění odstranění zbytků. Nejčastěji se používají při pájení vlnou a jako tavidlo v pájecích pastách.

1.2.2 Tavidla rozpustná ve vodě

Tavidla rozpustná ve vodě jsou organické kyseliny s vyšší aktivitou než jakou mají pryskyřičná tavidla. Zbytky po pájení je nutno odstranit po pájení. Tato metoda je ekonomičtější, protože je jako čisticí médium použita voda. [2]

1.2.3 Bezoplachová tavidla

Tavidla bez nutnosti čistit tavidlové zbytky zrychlují a zjednodušují celkový proces pájení, ale mohou snížit spolehlivost výrobku. Bezoplachová tavidla nesmí zanechávat korozivní zbytky, musí zajišťovat vysokou pájitelnost, umožňovat přístup testerů na pájený spoj, nesmí zanechávat lepidlo, nesmí zhoršovat stav pájecího zařízení a musí být zdravotně nezávadné. Reaktivní prvky tavidla je nutné izolovat. Toho je docíleno snížením obsahu pevných látek, které by mohly tyto reaktivní prvky produkovat, na 1-5% celkové koncentrace. Jako aktivátor je použita kyselina karbonová nebo dikarbonová. [2]

1.3 Pájecí slitiny

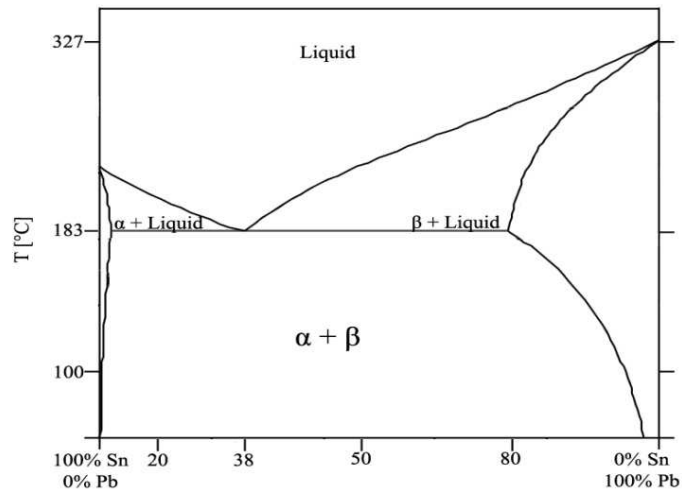
Z důvodů zařazení olova mezi toxické prvky se projevuje snaha o omezení používání olova a jeho slitin. Vyřazené elektronické přístroje nejčastěji končí na skládkách komunálních odpadů a jejich recyklace je tedy znemožněna. V kombinaci s kyselým deštěm se olovo rozpouští ve vodě a dochází ke kontaminaci podzemních vod. Olovo nepříznivě ovlivňuje lidský organismus, způsobuje vážná onemocnění jako jsou různá poškození mozku, nemoci jater a štítné žlázy. [2]

V lednu 2003 vydala Evropská unie dvě směrnice o škodlivých materiálech. Směrnicí WEEE – Waste Electrical and Electronic Equipment pojednávající o recyklaci a ekologické likvidaci elektrických a elektronických zařízeních. Druhou směrnicí je směrnice omezující používání nebezpečných materiálů v elektrotechnice RoHS, která byla v roce 2011 novelizována. Směrnice RoHS zakazuje používat zdraví škodlivé chemické sloučeniny obsahující benzen, kyanidy, rtuť, nikl, chrom, olovo a další. Obě směrnice jsou platné v České republice. [9]

Z výše popsaných důvodů se výrobci snaží vyvinout pájecí slitinu, která by svými mechanickými, elektrickými a chemickými vlastnostmi odpovídala eutektické Sn-Pb pájce. Bezolovnaté slitiny nejčastěji obsahují cín, měď, stříbro, indium a bismut. [2]

1.3.1 Slitiny Sn-Pb

Pájky na bázi slitiny cínu a olova byly donedávna nejvíce využívány v elektrotechnickém průmyslu. Obsah cínu se pohyboval v rozmezí 60 % - 65 % hmotnosti a zbytek slitiny tvořilo olovo. Nejvíce používaným poměrem cínu a olova byl 62 % ku 38 % [1], který je charakteristický svou nízkou teplotou tání. Tuto pájku nazýváme eutektickou. Fázový diagram Sn-Pb pájky je vyobrazen na *Obr. 1.4*. Ze všech poměrů má nejnižší teplotu tání právě eutektická slitina, ta je rovna 183 °C. Další výhodou tohoto poměru ve slitině je, že se při tuhnutí nevytváří tzv.: plastická fáze. To v praxi znamená, že okamžitě přechází přímo z kapalné fáze do fáze pevné. Plastické fáze jsou nežádoucí, protože ovlivňují mechanické a elektrické vlastnosti spoje. Zejména snižují pevnost spoje a jeho elektrickou vodivost. [2]



Obr. 1.4: Fázový diagram Sn-Pb [1]

1.3.2 Slitiny Sn-Ag

Slitina cínu a stříbra se nejčastěji používá v poměru 96,5 % : 3,5 % hmotnosti. Kapalné fáze je dosaženo při teplotě 221 °C. Dosahuje téměř totožného smáčení jako eutektická Sn-Pb pájka. Výhodou této slitiny je její vysoká teplota tání, díky níž je pájka použitelná ve vysokotepeelných aplikacích. Využívá se v automobilovém a leteckém průmyslu, sdělovací technice a domácí elektronice. [2,10]

Mikrostruktura slitiny Sn-Ag je ovlivněna rychlostí tuhnutí. Problematika chlazení je zkoumána v práci [11] autora Hwa-Teng Lee (2009). Byla použita metoda, při které se roztavená slitina Sn-Ag_{3,5} (250°C) vrhla do čtvercové trubky z nerezové oceli a pomocí termočlánků se změřila teplota v různých vzdálenostech trubky. Jako povrchová úprava uvnitř trubky byla použita měď. Po ztuhnutí pájky se provedl řez trubkou a byla zkoumána mikrostruktura pájecí slitiny. V místě největšího chlazení (264 °C/s) se v pájce vytvořila IMC sloučenina Ag₃Sn ve tvaru zrn s velikostí 80-900 nm. Při rychlosti chlazení 116°C/s měla sloučenina stejný tvar, ale její velikost vzrostla na 0,4-1,2 μm. Při rychlosti chlazení 44 °C/s má tvar jehel o délce 10-30 μm. Při nižší rychlosti se vytvořily elipsoidy o velikosti 20-40 μm. Dle snižující rychlosti chlazení se tedy formují nejprve zrna, poté jehly, a při nejnižší rychlosti chlazení se ve spoji tvoří elipsoidy Ag₃Sn. [11]

1.3.3 Slitiny Sn-Cu

Slitina cínu a mědi se nejčastěji používá v poměru 99,3 % : 0,7 %. K roztavení dochází při teplotě 227 °C, což je teplota vyšší než u slitin SAC a Sn-Ag. Z uvedených bezolovnatých slitin má nejhorší mechanické vlastnosti. Oproti eutektické Sn-Pb pájce má nižší mez kluzu a pevnost v tahu. Je levnější než slitiny SAC a SnAg. Vzhledem k nízké ceně našla uplatnění pro pájení vlnou. [2,4,6]

Z důvodů zvyšujících se nároků na spolehlivost pájeného spoje elektrických zařízení používaných v automobilovém průmyslu se spoje testují nejen zrychleným stárnutím a tepelnými cykly, ale i vibrační zkouškou za zvýšené teploty. Tuto metodu zkoušek použil Yong-Ho Ko (2011). Porovnal bezolovnaté pájky s vysokým bodem tání: Sn-0,7Cu a Sn-3,5Ag se slitinou Sn-5,0Sb. Testováno bylo pouzdro čipu BGA jehož kontaktní plošky byly tvořeny mědí s ENIG úpravou a DPS byla tvořena Cu s OSP. Vibrační test byl proveden rezonanční frekvencí při přetížení 3 G a teplotě okolí 150 °C po dobu 120 hodin. Během testování se na straně BGA čipu vytvořily IMC sloučeniny $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ a $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ u slitin Sn-3,5Ag o tloušťce 3,4 μm a Sn-5,0Sb s tloušťkou 3,8 μm . U slitiny Sn-0,7Cu se vytvořila pouze vrstva $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ s tloušťkou 1 μm . Na straně desky se u všech slitin vytvořila IMC sloučenina Cu_6Sn_5 s tloušťkou 6,0, 4,0 a 9,0 μm . Menší tloušťka vrtev na straně BGA čipu byla způsobena přítomností Ni, který ve spoji vytvořil bariéru, a tím se snížila rychlost difúze Cu do pájecí slitiny. U Sn-0,7Cu se vytvořila vrstva nejtenčí díky nízké rychlosti difúze. Kratší životnost z bezolovnatých pájek měl spoj s Sn-3,5Ag a to 108 hodin, spoj s Sn-0,7Cu se zničil po 120 hodinách. Naopak spoj s pájkou Sn-5,0Sb vydržel 238 hodin. [12]

1.3.4 Slitiny Sn-Ag-Cu

Slitiny cínu, stříbra a mědi (SAC) tvoří trojitou slitinu s teplotou přechodu mezi kapalnou a pevnou složkou 217 °C. Složení těchto pájek se pohybuje v rozmezí 3-4 % Ag, 0,5-2 % Cu a zbytek je tvořen Sn. Díky přidané mědi do slitiny Sn-Ag se dosáhlo pomalejšího rozpouštění Cu z DPS, nižší teplotě tavení a lepší smáčivosti. Stala se tak nejpoužívanější náhradou olovnatých pájek. Hlavní nevýhodou oproti eutektické Sn-Pb pájce je teplota tavení, která je vyšší o více než 30 °C. Dochází k oxidaci cínu a vytvořený spoj má vyšší povrchové napětí. Porovnání vlastností slitiny SAC a eutektické Sn-Pb pájky jsou uvedené v Tab. 1.II. [2,6,13]

Tab. 1.II Porovnání eutektických slitin SAC a Sn-P [2]

Vlastnost	Slitina	
	Sn/Ag3.8/Cu0.7	Sn62/Pb
Solidus	217	181
Likvidus	217	183
Hustota gcm ⁻³	7,5	8,4
Úhel smáčení na Cu	43	12
Úhel smáčení na Ag	24	13
Úhel smáčení na Cu ₅ Sn ₅	18	17
Povrchové napětí při 260°C	548	481

Pájecí slitinu Sn-Ag3.8-Cu0.7 na Cu substrátu zkoumal B. Salam (2006) a následně ji porovnával s pájkou Sn63-Pb. Jako vzorky byly použity DPS s měděným substrátem. Na deskách byl vyleptán motiv tří koleček s různým průměrem (2,0 mm, 2,5 mm a 3,6 mm). Pájecí pasta byla nanášena šablonovým tiskem. Vzorky byly pájeny přetavením a dále byly vystaveny zrychlenému stárnutí - při 125 °C a 150 °C po dobu 300, 600 a 900 hodin. Ihned po pájení se vytvořila vrstva Cu₆Sn₅ s tloušťkou 1,57 μm na vzorcích s menším průměrem Cu a 1,5 μm na vzorcích s větším průměrem Cu. Po zrychleném stárnutí se mezi substrátem a vrstvou Cu₆Sn₅ vytvořila vrstva Cu₃Sn. Tloušťky vrstev po vystavení teplotě 150 °C po dobu 900 hodin byly Cu₆Sn₅ 4,3 μm, Cu₃Sn 3 μm pro vzorky, které měly větší průměr Cu, a Cu₆Sn₅ 4 μm, Cu₃Sn 3,1 μm pro vzorky s menším průměrem Cu. Z naměřených hodnot vyplynulo, že vrstva Cu₃Sn při použití nižšího objemu pájky rostla rychleji na vzorcích s menším průměrem Cu a sloučenina Cu₆Sn₅ tvořila silnější vrstvy s vyšším objemem pájky. [14]

1.3.5 Slitiny Sn-Bi

Přidáním bismutu do cínu je dosaženo snížení bodu tání slitiny. Další výhodou bismutu je jeho nízká cena. Eutektická slitina Sn-Bi (Sn-58% hm. Bi) má teplotu tání 138 °C, což je o 45 °C méně než teplota tání eutektické SnPb. Nízká teplota tání činí slitinu užitečnou zejména pro pájení citlivé na teplotu elektronických montáží. Další využití má v nízkoteplotných aplikacích a spotřební elektronice. [2,15]

Intermetalické sloučeniny na rozhraní slitiny Sn-Bi a substrátu Cu byly zkoumány Zhi-Quan Liu (2008). Po pájení přetavením se ve spoji vytvořily tři vrstvy. Vrstva bohatá na bismut z diskontinuálních částic Bi ve velikosti setin nanometru až po jednotky

mikrometru. Poloha a tvar těchto částic se během následného zrychleného stárnutí (3 dny při teplotě 120 °C) neměnily. IMC sloučenina Cu_6Sn_5 vzrostla z 340 nm na 610 nm. Rychlejší růst byl zaznamenán u Cu_3Sn , která se zvětšila z 150 nm na 900 nm na úkor Cu substrátu. [16]

Bezolovnaté slitiny porovnával s eutektickou pájkou SnPb N. M. Poon (2000). Pomocí pájek 63Sn–37Pb, 96,5Sn–3,5Ag a 50Sn–50Bi byly na DPS plátovanou mědí připájeny rezistory s typem pouzder 1206. Vzorky byly přetaveny v infračervené přetavovací peci s RSS pájecím profilem o parametrech předehřevu 100–120 °C/100 s. Slitina 63Sn–37Pb měla parametry přetavení 210–220 °C/100 s, pájka 96,5Sn–3,5Ag 250–260 °C/100 s a bismutová pájka 50Sn–50Bi 170–180 °C/100 s. Vzorky byly podrobeny tepelným cyklům (-25 až 125 °C po dobu 500h) a měření pevnosti v tahu. Po přetavení byla tloušťka IMC vrstvy Cu_6Sn_5 u 63Sn–37Pb 1,5 μm , u slitiny 96,5Sn–3,5Ag 2,8 μm a u slitiny 50Sn–50Bi 0,8 μm . Po tepelných cyklech tloušťka vrstvy rostla a objevila se i druhá intermetalická vrstva Cu_3Sn . Největší růst byl zaznamenán u bismutové pájky, a to na hodnotu 10 μm , u pájky 96,5Sn–3,5Ag vzrostl na 4,2 μm a u eutektické SnPb na 1,8 μm . Se vzrůstající tloušťkou IMC vrstev klesala síla nutná na odtržení rezistoru. Síla pro odtržení součástek u pájky 50Sn–50Bi klesla ze 64 N na 2 N, u slitiny 63Sn–37Pb z 69 N na 30 N. Naopak u pájky 96,5Sn–3,5Ag byl pokles síly nejmenší z 90 N na 47 N. [17]

1.4 Intermetalické sloučeniny

Intermetalika jsou sloučeniny minimálně dvou různých kovů, které se strukturálně liší od jednotlivých složek a mají odlišné fyzikální a chemické vlastnosti. Vyznačují se vysokou teplotou tání, křehkostí, horší smáčivostí, a horší tepelnou a elektrickou vodivostí. Některé z těchto vlastností jsou uvedené v Tab. 1.III. K jejich formování dochází na rozhraní dvou spojovaných materiálů. Přehled tlouštěk IMC vrstev, které vznikají u nejpoužívanějších pájecích slitin je uveden v Tab. 1.IV. [19,20]

Tab. 1.III: Vlastnosti IMC v porovnání s mědí [5]

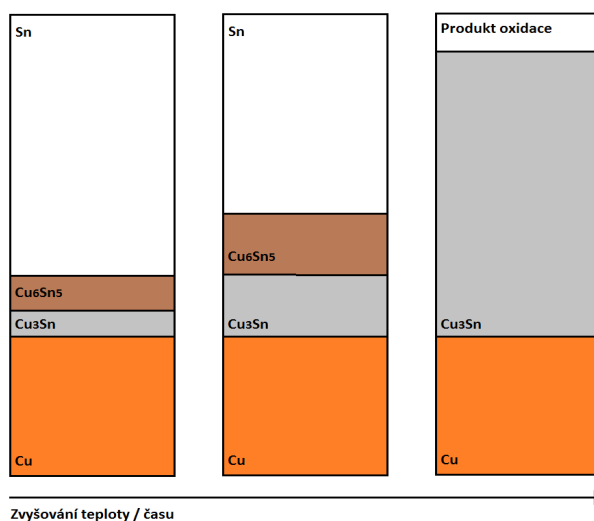
Vlastnost	Cu_6Sn_5	Cu_3Sn	Ni_3Sn_4	Cu
Tvrdost(Vickers) [kg mm ²]	378(±55)	343(±47)	365(±7)	50
Mechanický charakter [-]	Křehká	Křehká	Křehká	Tvárná
Tepelná roztažnost [ppm K]	16,3	19,0	13,7	16,0
Tepelná vodivost [W mK ⁻¹]	34,1	70,4	19,6	385,0
Měrná rezistivita[$\mu\Omega$ cm]	17,5	8,9	28,5	1,7

Tab. 1.IV: Přehled IMC v pájecích slitinách a jejich tloušťky po pájení a zrychleném stárnutí Sn-Ag, Sn-Cu, SAC 1000h/125°C a Sn-Bi 1h/600°C [16,18]

slitina pájky	IMC v pájce	IMC na Cu	tloušťka [μm]		IMC na Ni	tloušťka [μm]	
			po pájení	stárnuo		po pájení	stárnuo
Sn-Ag	Ag_3Sn	Cu_6Sn_5	0,5	2,7	Ni_3Sn_4	< 0,5	2,1
	-	Cu_3Sn	-	2,7			
Sn-Cu	Cu_3Sn	Cu_6Sn_5	0,8	2,2	$(\text{CuNi})_6\text{Sn}_5$	0,6	1,2
	Cu_6Sn_5	Cu_3Sn	-	3,5	Ni_3Sn_4	-	1,9
Sn-Ag-Cu	Ag_3Sn	Cu_6Sn_5	0,8	2,2	$(\text{CuNi})_6\text{Sn}_5$	< 0,5	2
	Cu_3Sn	Cu_3Sn	-	2,2			
Sn-Bi	-	Cu_6Sn_5	0,3	0,6	Ni_3Sn_4	0,1	0,5
		Cu_3Sn	0,15	0,9			

1.4.1 Význam intermetalických sloučenin

Mikrostruktura uvnitř pájeného spoje a na rozhraní mezi spojem a substrátem určuje mechanické vlastnosti pájeného spoje. Výchozí mikrostrukturu spoje a její vývoj ovlivňuje proces pájení, stárnutí a tepelné cykly. Reakce na rozhraní pájky a substrátu je důležitá, protože ovlivňuje smáčivost, pevnost a spolehlivost pájeného spoje. Životnost a spolehlivost pájených spojů je závislá na tvorbě intermetalických sloučenin, které jsou nezbytné pro dobré propojení vývodů součástek s vodivým motivem substrátu. Přítomnost těchto sloučenin vytváří adhezní vrstvu, která je žádoucí kvůli smáčivosti a metalurgickému propojení. Naopak nadměrná tloušťka této vrstvy, nebo její nepřítomnost ovlivňuje spolehlivost spojů. S rostoucí tloušťkou vrstvy roste křehkost pájeného spoje, snižuje se jeho celistvost a spolehlivost. Velikost vrstvy je přímo úměrná funkci času a teplotě. Vývoj růstu IMC vrstev na času a teplotě je vyobrazen na Obr. 1.5. [21,22]



Obr. 1.5: Schéma velikosti IMC v závislosti na čase a teplotě na rozhraní Cu substrátu a Sn-Cu pájky [23]

1.4.2 Tvorba IMC

K vytvoření IMC dochází difúzí pájky do tuhého kovu a rozpouštěním tuhého kovu v tekuté pájce. Difúze pevných kovů je dána typem krystalové mřížky, jejími nepravidelnostmi a poruchami, které vznikají při výrobě a následném opracování pevných kovů. Se zvyšujícím počtem těchto poruch a nepravidelností se zvyšuje součinitel difúze. Díky těmto poruchám krystalické mřížky mohou atomy difundujícího prvku pronikat do krystalové mřížky a zaplnit tak volná místa v mřížce. Možnost průniku atomu difundujícího prvku do struktury jiného, závisí na jeho velikosti. Kov s nižším poloměrem atomu difunduje do mřížky s větším poloměrem atomu snadněji. Velký součinitel difúze je znakem velké rychlosti difúze. Součinitel difúze se značí D a závisí na velikosti a pohyblivosti částic difundujících kovů, jejich velikosti a teplotě tavení. Difúzní vrstva se formuje ihned po kontaktu roztaveného kovu s kovem pevným. Tento jev je popsán Fickovými zákony. „Látkové množství rozpuštěné látky, která projde za časovou jednotku jednotkovou plochou kolmou ke gradientu koncentrace, neboli hustota difúzního toku, je v daném místě a okamžiku přímo úměrná gradientu koncentrace látkového množství rozpuštěné látky.“ [24] Z druhého Fickova zákona (1.2) plyne, že tloušťka difúzní vrstvy Z je po době pájení t : [4,24,25]

$$Z = \sqrt{D \cdot t} \quad (1.2)$$

kde Z – tloušťka IMC (m),

D – součinitel difúze ($m^2 s^{-1}$),

t – čas (s).

Rychlost difúze a tloušťka vytvořené vrstvy závisí na nastavení pájecího procesu a použitých materiálech. Ze základních difúzních rovnic byla stanovena Arrheniova rovnice: [24]

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{kT}} \quad (1.3)$$

kde D_0 – difúzní koeficient ($m^2 s^{-1}$),

Q – aktivační energie růstu IMC (eV),

k – Boltzmannova konstanta $8,617 \cdot 10^{-5} (eVK^{-1})$,

T – teplota (K).

Vlivem difúze dochází ke změně chemického složení pevné látky. Během smáčení a roztékání v nich vznikají eutektické a peritektické fáze. Eutektika jsou tuhé sloučeniny dvou látek, které se formují současně. Peritektika jsou nově vzniklé krystalické fáze, které se formují při rozdílných teplotách tání. Po dosažení teploty tavení přechází atomy pevných eutektických fází do roztavené pájky. Pokud se na rozhraní vyskytují i peritektické sloučeniny, dochází ke snížení rozpustnosti tuhého kovu do roztavené pájky. Přechod atomů z pevného kovu do roztaveného může být statický, tj. difúzní, nebo dynamický při procesu tečení. K největšímu tečení pájky dochází na začátku roztavení a smáčení povrchu. Kinetika rozpouštění pevné fáze v tekuté fázi je dána vztahem: [4]

$$\frac{dQ}{dt} = K(C_0 - C)S \quad (1.4)$$

kde $\frac{dQ}{dt}$ – množství látky rozpuštěné za jednotku času ($mol s^{-1}$),

K – konstanta rychlosti rozpouštění ($m s^{-1}$),

C_0 – koncentrace nasyceného tuhého roztoku ($mol m^{-3}$),

C – skutečná koncentrace tuhého roztoku v daném okamžiku ($mol m^{-3}$),

S – plocha rozpouštějícího se tuhého povrchu (m^2).

Konstanta K závisí na teplotě, vlastnostech materiálu pájky a tuhosti povrchu. Pokud dochází k vysokému rozpouštění tuhého kovu v roztavené pájce, je toto rozpouštění nežádoucí. Rozpustnost se dá snížit vhodným výběrem pájecí slitiny, jejím množstvím, snížením teploty pájení a zkrácením doby pájení. [4]

1.4.3 Stárnutí

IMC sloučeniny obsažené v difúzní vrstvě pájeného spoje postupně narůstají. A to má za následek zhoršování spolehlivosti a vlastností spoje. Tloušťky IMC bezprostředně po pájení bývají v řádech mikrometrů, ale mohou narůst až do desítek mikrometrů. Následkem toho dochází ke zvýšení elektrického odporu nebo k mechanickému poškození pájeného spoje, které může vést až k jeho nefunkčnosti. Rychlost růstu je ovlivněna ve velké

míře teplotou, vlastnostmi pájecí slitiny, objemem pájky a tvarem povrchu. Ke stárnutí dochází při pokojových teplotách nebo ohřevem spoje v průběhu provozu. S nárůstem difúzní vrstvy se snižuje množství cínu v pájeném spoji. Na rozhraní intermetalické vrstvy se stárnutí a namáhání projevuje vznikem trhlin, které taktéž snižují životnost spoje. Zvětšující se počet trhlin způsobuje zvýšení přechodového odporu, který vyvolá vyšší tepelné namáhání spoje. Díky tomu se tloušťka vrstvy a trhliny neustále zvětšují. Teplotní závislost rychlosti růstu IMC vrstvy, lze popsat následující rovnicí: [2,5]

$$w(t) = w_0 + A \cdot t^n \cdot e^{\frac{-Q}{kT}} \quad (1.5)$$

kde $w(t)$ – celková tloušťka IMC za dobu t (m),

w_0 – počáteční tloušťka (m),

A – konstanta,

n – časový exponent rychlosti růstu,

Q – aktivační energie růstu IMC (eV),

k – Boltzmannova konstanta $8,617 \cdot 10^{-5} (eV K^{-1})$,

T – teplota (K).

Pokud je růst IMC řízený difúzí, pak je časový exponent rychlosti růstu $n=0,5$, pro případy kdy je použita SAC pájecí slitina a substrát je tvořen Cu. [5]

1.4.4 Elektromigrace

Miniaturizace elektronických zařízení a vysoká integrace má za následek zvyšování hustoty proudu v pájených spojkách. To vede ke zvětšení účinku elektromigrace, která negativně ovlivňuje spolehlivost pájených spojů. Elektromigrace je jev, při kterém dochází k přesunutí materiálu vlivem proudového namáhání. Elektromigrace může způsobit významné mikrostrukturální změny a ovlivnit růst intermetalických sloučenin v pájeném spoji. Mezi strukturální změny patří tvorba dutin, vrcholků a oddělení fází. Nejčastěji dochází k poruše spoje vytvořením dutin v intermetalické sloučenině, ze kterých posléze vznikají trhliny. Růst IMC vrstev je při proudovém zatížení vyšší než při samotném tepelném namáhání. Elektromigrační tok vyvolaný průchodem elektrického proudu v heterogenním materiálu lze určit ze vztahu: [26,27]

$$j_{em} = \frac{C \cdot D \cdot Z^* \cdot e \rho j}{k \cdot T} \quad (1.6)$$

kde j_{em} – elektromigrační tok,

C – koncentrace pohybujících se atomů (m^3),

D – součinitel difúze ($m^2 s^{-1}$),

Z^* – efektivní zatížení (m^3),

e – elektronový náboj (eV),

j – proudová hustota ($A m^2$),

k – Boltzmannova konstanta $8,617 \cdot 10^{-5} (eV K^{-1})$,

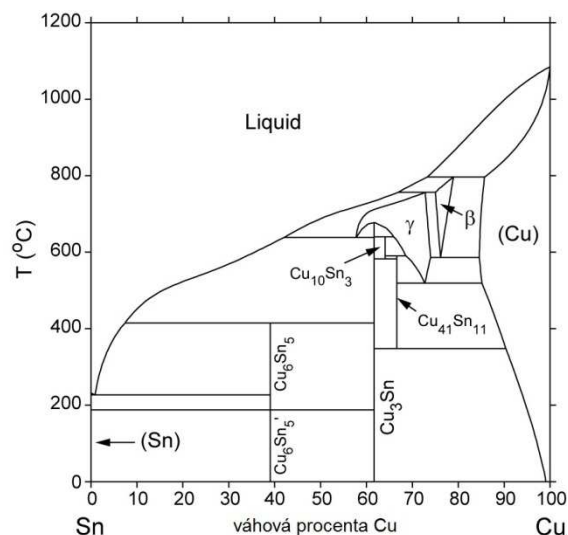
T – teplota (K).

1.5 Fázové diagramy bezolovnatých spojů

Pro bezolovnaté pájení se používají sloučeniny bohaté na cín, které mají vyšší teplotu tání než eutektická pájka SnPb. Při tvorbě pájeného spoje se v mikrostruktuře bezolovnatých spojů formují intermetalické sloučeniny. Dle druhů použitých kovů na substrátu a typu pájecí slitiny se liší i chemické složení IMC vrstev. Nejčastěji užívaným materiálem je měď, která tvoří s cínem IMC Cu_6Sn_5 a Cu_3Sn . Obdobně reaguje cín se stříbrem, zlatem, niklem a železem. [4]

1.5.1 Rozhraní Sn-Cu

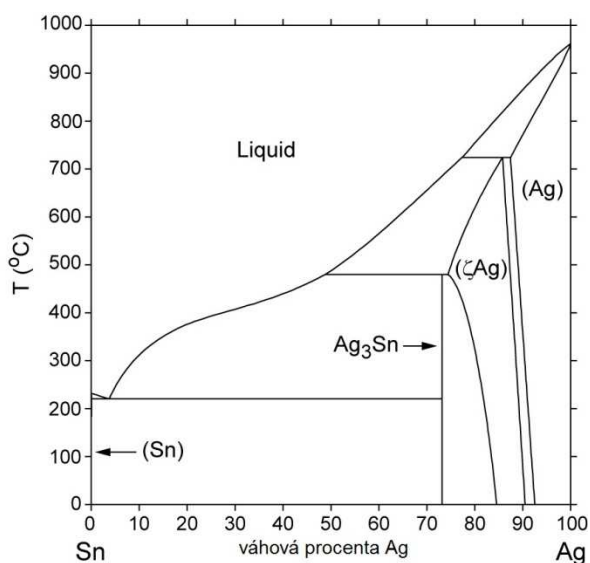
Z fázového diagramu na *Obr. 1.7* můžeme vidět, že ihned po smáčení mědi roztavenou pájkou dojde k vytvoření IMC Cu_6Sn_5 . Tato sloučenina se formuje při teplotách nižších než je teplota pájení. To je zapříčiněno difúzí atomů mědi do pájky a atomů cínu do mědi. Cu_6Sn_5 taje při teplotě přibližně $415 \text{ }^\circ\text{C}$. Ve spoji má světle šedou barvu a tloušťku v řádech desetin mikrometrů. Její vznik je znakem dobrého smáčení a vytvoření pevné vazby mezi pájkou a substrátem. Růst této sloučeniny ochuzuje pájený spoj o cín. Za zvýšených teplot se na rozhraní mědi a Cu_6Sn_5 formuje druhá IMC Cu_3Sn , která obsahuje vyšší podíl mědi. Jedná se o nesmáčivou sloučeninu vytvořenou bráněním difúze cínu do mědi a podpořenou difúzí mědi do pájky. Teplota tání je vyšší než 670°C a má tmavě šedou barvu. Obnovení pájitelnosti substrátu pokrytého vrstvou Cu_3Sn je možné jen po jejím odtranění. [4,26]



Obr. 1.6: Fázový diagram Sn-Cu [28]

1.5.2 Rozhraní Sn-Ag

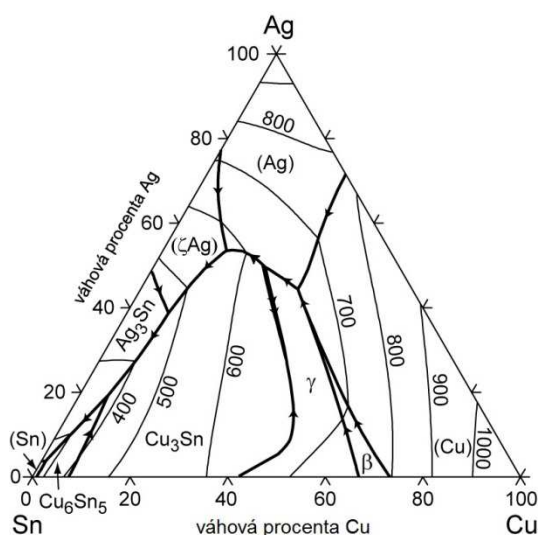
Ve fázovém diagramu rozhraní Sn-Ag (viz Obr. 1.6) se vyskytuje IMC Ag_3Sn . Ve spoji může mít tvar zrn, jehel nebo elipsoidů, které jsou přítomny v oblasti cínu. Tvorba této IMC zhoršuje vlastnosti spoje. K největší degradaci spoje dochází za přítomnosti velkého množství elipsoidů Ag_3Sn , které se tvoří ve spoji s vysokým obsahem stříbra, nebo při pomalém ochlazení pájeného spoje. Důležitý je poměr těchto tvarů vůči velikosti vytvořeného spoje, objemu pájky a složení DPS. [4,29]



Obr. 1.7: Fázový diagram Sn-Ag [28]

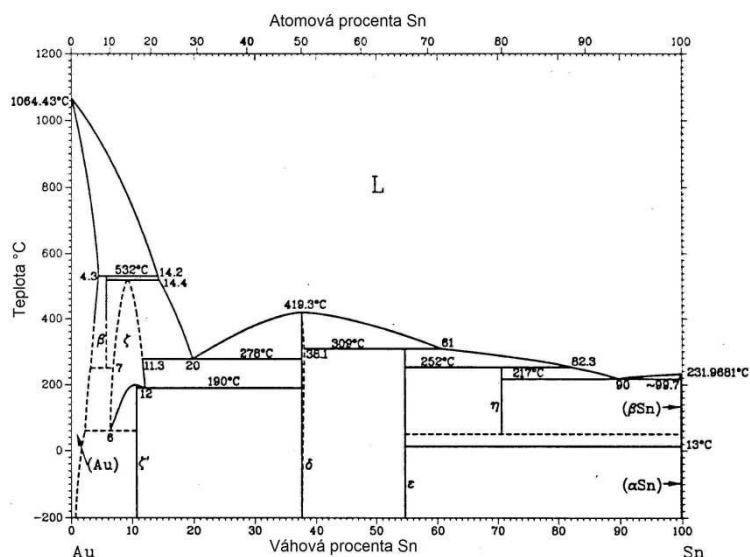
1.5.3 Rozhraní Sn-Ag-Cu

Fázový diagram rozhraní Sn-Ag-Cu je zobrazen na *Obr. 1.8*. Mikrostruktura na substrátu s měděným povrchem je jemná a stabilní. Vzniklé IMC jsou totožné, jako sloučeniny vytvořené pájkou Sn-Pb. Díky rychlému tuhnutí SAC jsou částice IMC velmi malé a rovnoměrně rozptýlené. [2]



Obr. 1.6: Fázový diagram Sn-Ag-Cu [28]

1.5.4 Rozhraní Sn-Au



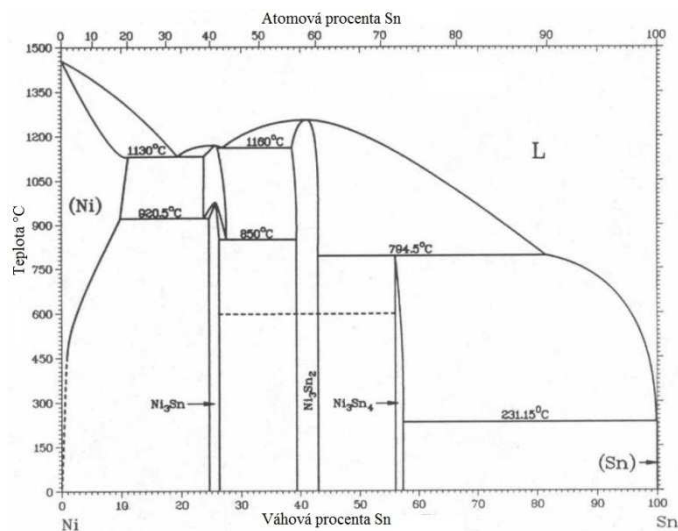
Obr. 1.7: Fázový diagram Sn-Au [28]

Fázový diagram na *Obr. 1.9* zobrazuje vznik několika IMC vrstev na rozhraní zlata s cínem. Jedná se o fáze δ (AuSn), ϵ (AuSn_2), η (AuSn_4) a ζ (Au_5Sn). Spolehlivost spoje

hlavně ovlivňuje fáze η , protože je extrémně křehká. Z tohoto důvodu se nedoporučuje pájet zlaté povrchy velké tloušťky, naopak moc tenká vrstva nemůže poskytnout dlouhotrvající ochranu pájitelnosti z důvodů její pórovitosti. [2,4]

1.5.5 Rozhraní Sn-Ni

Fázový diagram popisující rozhraní cínu s niklem Obr. 1.10 zobrazuje fáze β (Ni_3Sn), γ (Ni_3Sn_2) a δ (Ni_3Sn_4). Intermetalická sloučenina β vzniká na rozhraní niklu a Ni_3Sn_4 . Nikl se nejčastěji používá jako bariérová vrstva pájek založených na cínu, mědi a jiných slitinách. IMC na rozhraní Sn-Ni se vytváří při teplotách nízkých, ale se stejnou rychlostí jako IMC na rozhraní Cu-Sn. S rostoucí teplotou rychlost růstu klesá. Během stárnutí rostou vrstvy do velikosti jednotek mikrometrů. [4]



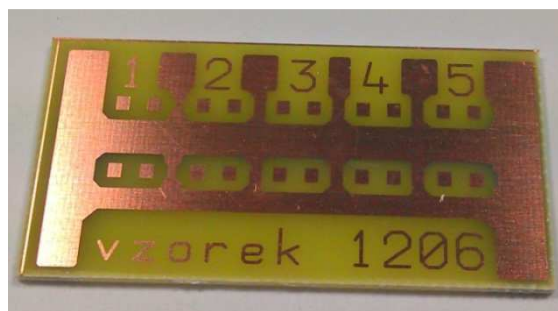
Obr. 1.8: Fázový diagram Sn-Ni [28]

2 Experimentální část

Na základě rešeršní činnosti popsané v předchozích kapitolách byl navržen a realizován experiment. Cílem tohoto experimentu bylo pozorování materiálových a procesních faktorů ovlivňujících tvorbu intermetalických sloučenin v bezolovnatém pájeném spoji. Intermetalické vrstvy se formují již během procesu pájení. U pájení přetavením je možné velikost těchto vrstev omezit správnou volbou pájecího profilu. Experiment je inspirován studií Kalifornské polytechnické univerzity - "Effects of reflow profile and thermal conditioning on intermetallic compound thickness for SnAgCu soldered joints". [21] Tato studie je zaměřena na vliv pájecího profilu na tloušťku IMC vrstev. Použita byla bezolovnatá pájka SAC305, pomocí které byly připájeny rezistory s různým typem pouzder (0402, 0603, 0805 a 1206) na měděný substrát s ochrannou organickou vrstvou. Pájka byla přetavena pro tři různé teploty přetavení (230 °C, 240 °C, 250 °C) a dva různé časy přetavení (30 a 90 sekund). Dále byly vzorky vystaveny zrychlenému stárnutí a tepelným cyklům. Tloušťky IMC vrstev byly porovnávány pro různé teplotní pájecí profily, před a po zrychleném stárnutí a tepelných cyklech. Realizovaný experiment popisuje pouze závislost teplotních pájecích profilů na tloušťce IMC sloučenin na rozhraní pájky a mědi. Pro experiment byla vybrána pájka SnBi a rezistory s typem pouzder 1206. V následujících kapitolách bude provedený experiment detailně popsán.

2.1 Testovací vzorky

Nejčastěji používaným materiálem pro pájecí plošky je měď. Z důvodů jejích dobrých vlastností byla vybrána pro tvorbu testovacích vzorků. Ty byly vytvořeny z desek plošných spojů. Substrát byl tvořen materiálem FR4 o tloušťce 1,5 mm, který byl plátovaný mědí tloušťky 17,5 μm . Byly vytvořeny celkem čtyři desky plošných spojů o rozměrech 50 mm x 25 mm. Na testovacích vzorcích byl vytvořen motiv pro připájení deseti povrchově montovaných součástek s typem pouzdra 1206. Vzorek je vyobrazen na *Obr. 2.1*.



Obr. 2.1: Vzorek DPS

2.2 Pájecí slitina

V experimentech zabývajících se vlivem pájecího profilu na tloušťku IMC vrstev jsou nejčastěji zkoumány slitiny SAC. Tato pájecí slitina se zdá být detailně prozkoumána. To je jeden z hlavních důvodů proč byla pro experiment vybrána jiná pájecí slitina, konkrétně SnBi. Jelikož se jedná o slitinu s nízkým bodem tání, tak se na rozhraní s mědí formují nejtenčí IMC vrstvy z pájecích past popsaných v Tab 2.I. Proto je zajímavé pozorovat, jak ovlivňuje nastavení pájecího profilu tloušťku IMC vrstvy.

Pro experiment byla vybrána pájecí nízkotavitelná pájecí slitina Sn42Bi58 od firmy SHENMAO Technology Inc., vlastnosti pájecí pasty jsou uvedeny v Tab. 2.I. Pájecí pasta byla nanášena dávkováním pomocí ručního dispenzeru MaaB DSP-01. Množství nanášené pájky ovlivňuje kvalitu pájeného spoje. Optimální množství pájky bylo stanoveno postupným zkoušením. Pájka byla nanášena při tlaku 0,46 MPa. Množství nanášené pasty na jednu pájecí plošku bylo 2,17 mg. Deska byla osazena 1206 SMD rezistory 1 M Ω s pocínovanými kontakty. Detail osazené desky před přetavením je zobrazen na Obr. 2.2.



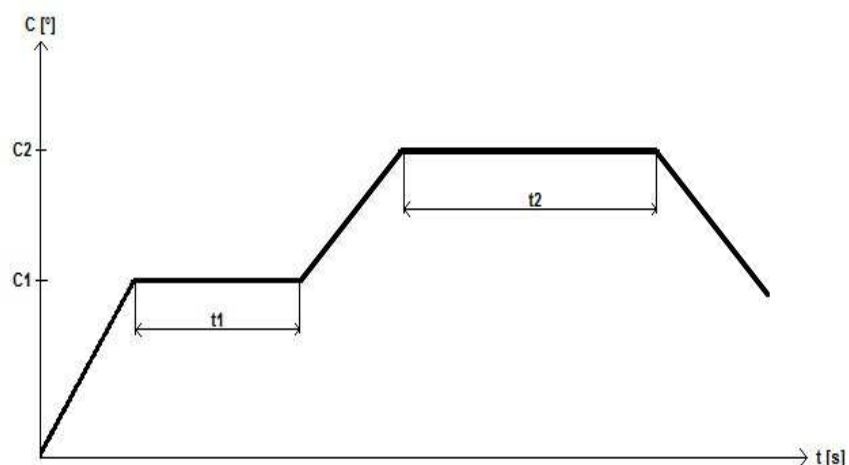
Obr. 2.2: Detail testovacího vzorku osazeného rezistorem před pájením

Tab. 2.II: Vlastnosti pájky Sn42Bi58 [30]

Sn42Bi58	Teplota tání [°C]	Velikost zrn [μ m]	Typ tavidla	Množství tavidla [%]	Viskozita [Pa.s]
	138	20-45	ROL1	10 \pm 1	180 \pm 50

2.3 Pájení přetavením

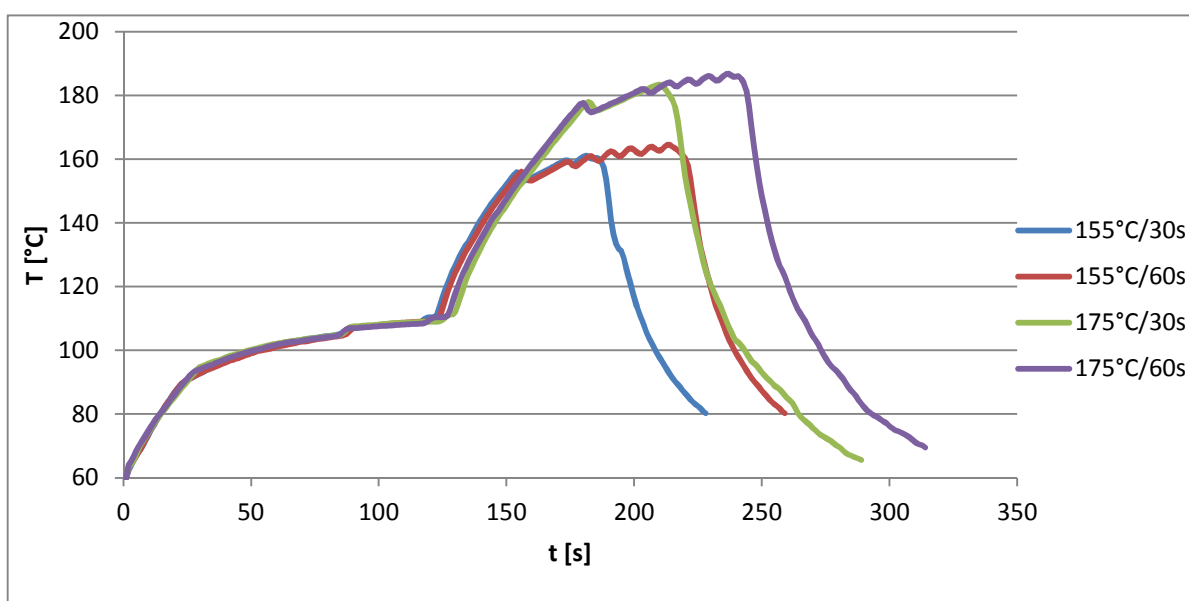
Pro připojení součástek bylo vybráno strojní pájení přetavením. Velikosti intermetalických sloučenin u pájení přetavením jsou závislé na pájecí teplotě a době nad teplotou tavení pájecí slitiny. Pájecí teplota uvedená výrobcem je u pájky Sn42Bi58 v rozmezí 155–175 °C. Doporučený čas tečení pájky 60–80 sekund a doporučená doba předehřevu je 60–120 s při teplotě 100–125 °C pro teplotní pájecí profil typu RTS. Vzorčky byly postupně přetaveny v SMT peci HR-21. Tato pec využívá pro ohřev halogenové zářiče o výkonu 1500 W a jednu topnou spirálu o výkonu 800 W. Pec využívá teplotní pájecí profil s lineárním nárůstem teploty do vrcholové teploty, tzv.: RTS. Ten umožňuje nastavit pouze teplotu a dobu předhřevu, teplotu pájení a dobu pájení. Volitelné parametry pájecího profilu jsou zobrazeny na Obr. 2.3.



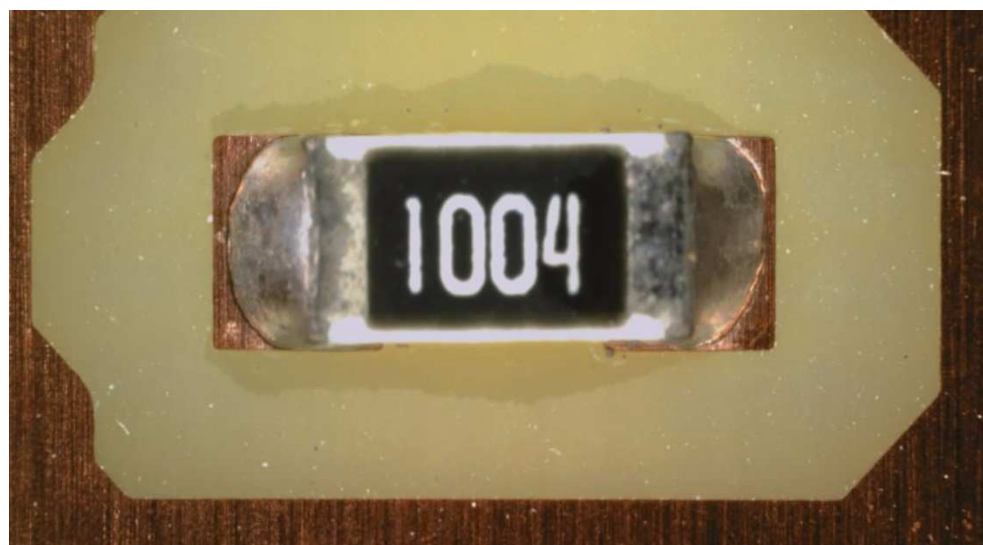
Obr. 2.3: Teplotní pájecí profil RTS přetavovací pece.

Vytvoření spolehlivého pájeného spoje je podmíněno správným nastavením procesní charakteristiky v teplotně časové ose. Tvar pájecího profilu závisí na použitých materiálech, velikosti součástek, typu pouzder a tepelné kapacitě DPS. Existují dva druhy teplotních pájecích profilů: lineární teplotní pájecí profil (RTS) a sedlový profil (RSS). Profil RTS se vyznačuje lepší pájitelností a lepším smáčením. Lepšího smáčení je dosaženo lineárním růstem teploty, při kterém dojde k aktivaci tavidla, odpaření těkavých složek tavidla a minimalizaci teplotního šoku. Teplotní pájecí profil RTS má nižší energetickou náročnost, zvyšuje účinnost přetavení a snižuje počet pájecích defektů. Naopak profil RSS je časově a energeticky náročnější. Používá se u starších zařízeních, které se vyznačují špatným přenosem tepla v peci. [2,31]

Z důvodů nízké teploty tání pájecí slitiny se v pájeném spoji formují intermetalické vrstvy o velikosti desetin mikrometru viz. Tab. 2.III. Parametry teplotních pájecích profilů byly nastaveny tak, aby odpovídaly doporučeným parametrům výrobce. Předehřev byl u všech testovacích vzorků nastaven na 110 °C po dobu 100 s. První testovací vzorek byl pájen při 155 °C po dobu 30 s, druhý testovací vzorek byl pájen při stejné teplotě, ale po dobu 60 s. Stejně časy byly použity i pro další dva vzorky, kde byla nastavena teplota 175 °C. Během přetavování byla teplota desky plošného spoje měřena pomocí termočlánku typu K, který byl umístěn uprostřed přetavované DPS. Tyto data jsou zpracována v grafu na Obr. 2.4. Detail přetavené desky je zobrazen na Obr. 2.5.



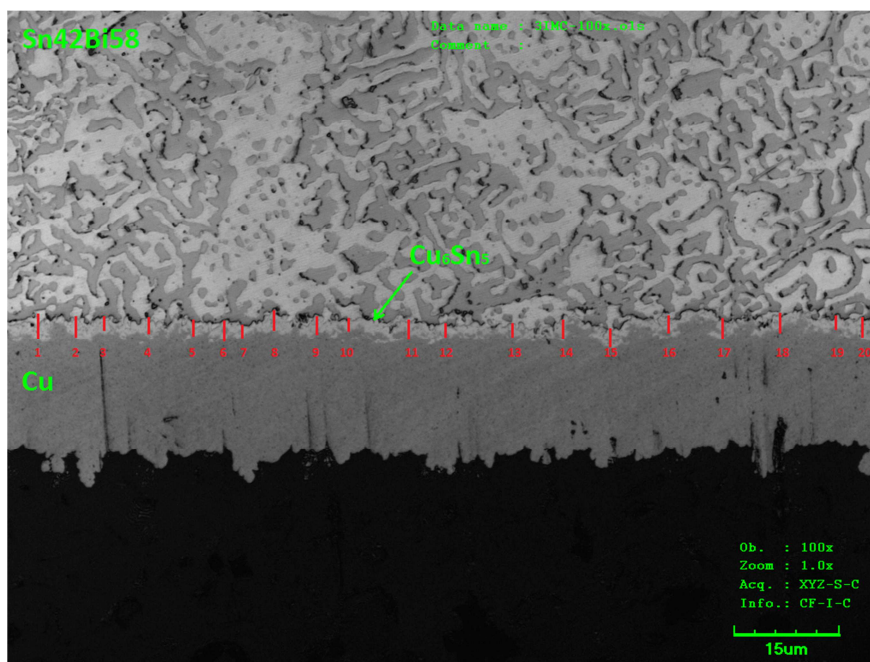
Obr. 2.4: Graf použitých teplotních pájecích profilů



Obr. 2.5: Detail testovacího vzorku po přetavení

2.4 Mikroskopie

Struktura pájeného spoje byla analyzována pomocí mikroskopie. Testovací vzorky bylo nutné předem připravit. Nejprve byly vzorky za studena zality pryskyřicí. Následně se materiálografickou bruskou vytvořily materiálografické výbrusy. Na tyto výbrusy byly použity brusné papíry s hrubostí 80 až 2500. Hrubost papíru představuje číslo zrnitosti použitého brusného papíru. Pro zvýraznění intermetalické vrstvy ve struktuře pájeného spoje byly výbrusy chemicky zaleptány.



Obr. 2.6: Struktura pájeného spoje a princip měření tloušťky IMC

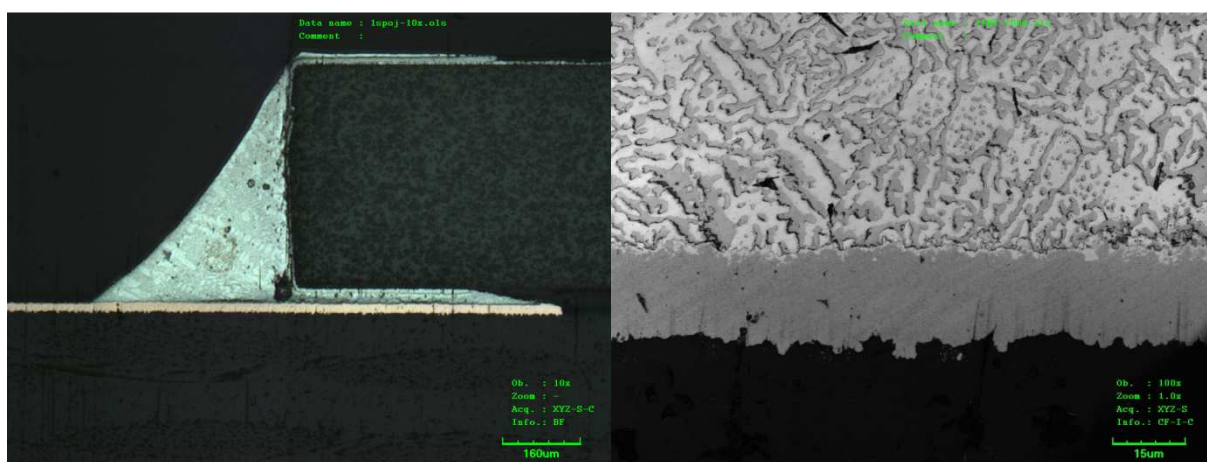
Tloušťka intermetalických vrstev byla měřena laserovým konfokálním mikroskopem Olympus OLS 3000. Konfokální mikroskop je druh světelného mikroskopu, který je charakterizován vysokým rozlišením a kontrastem. Jako zdroj světla je použit laserový paprsek, který snímá jednotlivé body zkoumaného vzorku. Odražené světlo od vzorku prochází zpět přes systém zrcadel a filtrů do mikroskopu, kde dopadá na fotonásobič. Výsledné informace o vzorku jsou předány do skenovacího zařízení v podobě X a Y souřadnice. Počítač z těchto informací softwarově sestaví obraz vzorku. Olympus OLS 3000 nabízí až 100 násobné zvětšení, při minimálním rozlišení 0,12 μm . Jelikož intermetalická vrstva není souvislá, bylo pro každý vzorek naměřeno 20 hodnot tloušťky intermetalické vrstvy. Naměřené hodnoty byly následně aritmeticky zprůměrovány. Struktura pájeného spoje a princip měření tloušťky intermetalických vrstev jsou znázorněny na Obr.2.6.

2.5 Naměřené hodnoty a výsledky

Intermetalické vrstvy na rozhraní pájky a měděné plošky byly měřeny po přetavení. Na základě rešeršní činnosti předpokládáme, že vzniklé intermetalické sloučeniny na rozhraní měděného substrátu a bismutové bezolovnaté pájky Sn42Bi58 jsou Cu_6Sn_5 a Cu_3Sn . Z odborného článku [17] předpokládáme, že ihned po přetavení vznikne na rozhraní pouze sloučenina Cu_6Sn_5 . Z tohoto důvodu se u vzorků neprováděla prvková analýza struktury pájeného spoje. Růst vrstvy Cu_3Sn je podmíněn stárnutím spoje. Intermetalická sloučenina Cu_6Sn_5 se formuje ihned po kontaktu mědi s roztavenou pájkou.

- **Teplotní pájecí profil 155 °C/30 s**

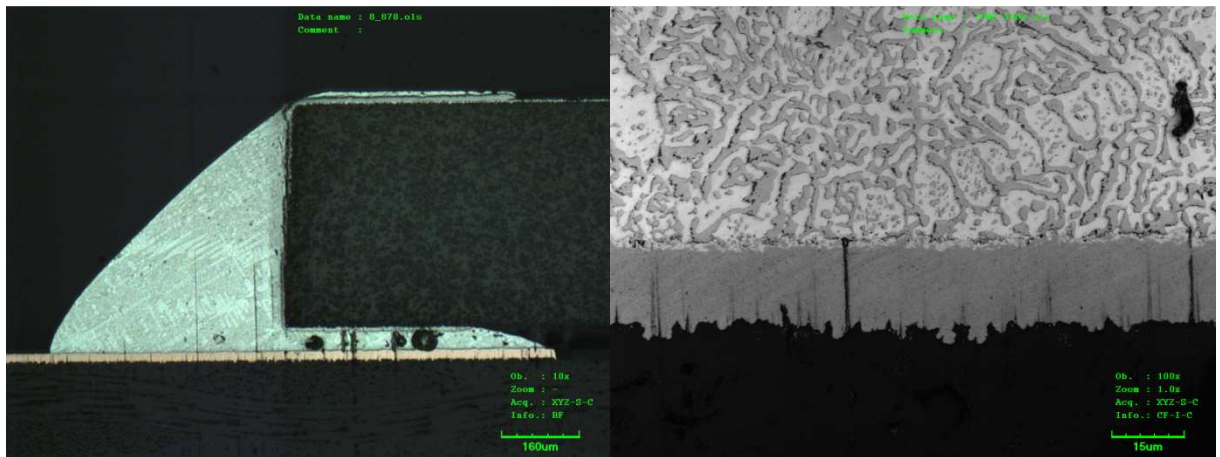
Profil přetavení prvního testovacího vzorku byl nastaven na minimální teplotu přetavení doporučenou výrobcem, tj. 155 °C, a minimální doporučený čas tečení pájky 30 s. O vytvoření pájeného spoje svědčí vznik IMC vrstvy o průměrné tloušce 1,24 μm , která je patrná na Obr. 2.7 pro 100x zvětšení. Největší tloušťka byla naměřena 2,02 μm , a nejmenší 0,63 μm . V detailu spoje jsou také patrné dutiny.



Obr. 2.7: Detail pájeného spoje po 10x zvětšení a 100x zvětšení pro teplotní pájecí profil 155°C 30s

- **Teplotní pájecí profil 155 °C/60 s**

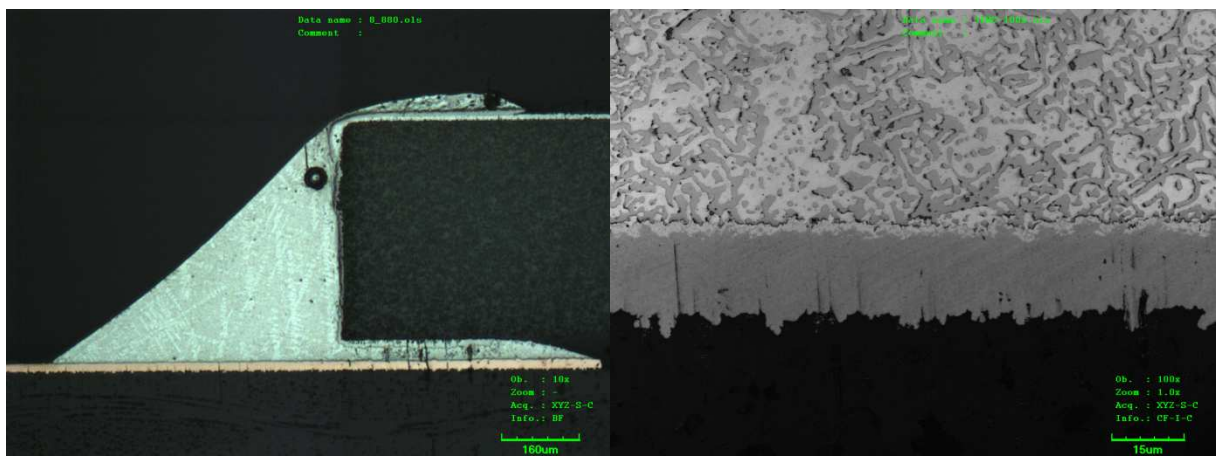
Pro druhý testovací vzorek byla nastavena stejná teplota jako u prvního vzorku 155 °C. Naopak doba přetavení byla nastavena na 60 s, což odpovídá maximální době, kterou doporučil výrobce pájecí pasty. Vzniklá IMC vrstva, která je patrná na Obr. 2.8 pro zvětšení 100x měla průměrnou tloušťku 1,31 μm . V nejtlustším bodě bylo naměřeno 1,90 μm a v nejtenším 0,88 μm . V detailu pájeného spoje jsou opět přítomny dutiny.



Obr. 2.8: Detail pájeného spoje po 10x zvětšení a 100x zvětšení proteplotní pájecí profil 155°C/60s

- **Teplotní pájecí profil 175 °C/30 s**

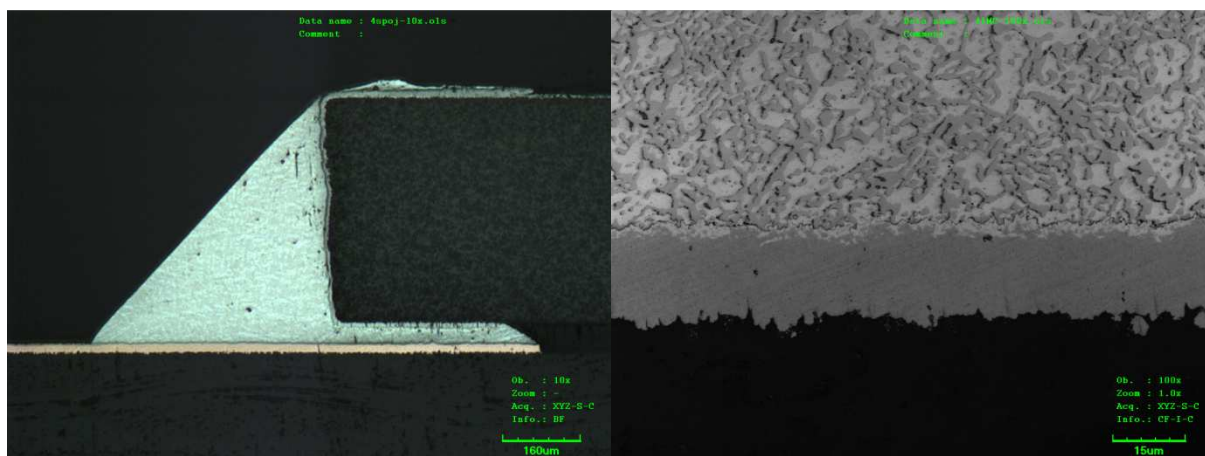
Teplotní pájecí profil pro třetí testovací vzorek byl nastaven pro maximální přetavovací teplotu doporučenou výrobcem 175 °C a doba přetavení pájky 30 s. Na rozhraní pájky a substrátu vznikla IMC vrstva o průměrné tloušťce 1,94 μm . Největší naměřená tloušťka byla 3,03 μm oproti tomu nejnižší tloušťka 1,26 μm viz Obr. 2.9. Zvětšení opět odhalilo dutiny v pájeném spoji.



Obr. 2.9: Detail pájeného spoje po 10x zvětšení a 100x zvětšení pro teplotní pájecí profil 175°C/30s

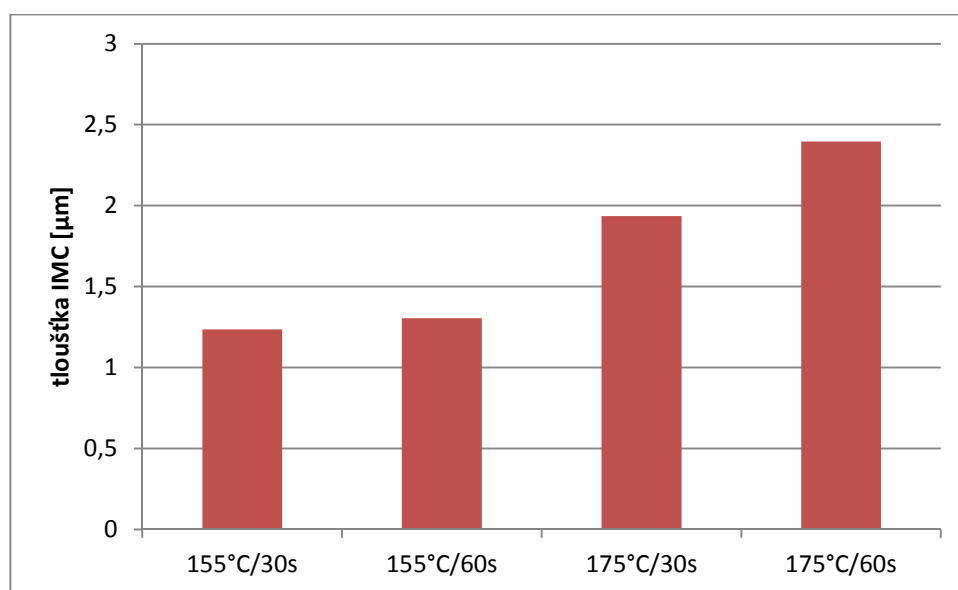
- **Teplotní pájecí profil 175 °C/60 s**

Pro čtvrtý testovací vzorek byl nastaven teplotní pájecí profil s maximálními doporučenými parametry. Teplota přetavení 175 °C a doba 60 s. Pro tento teplotní pájecí profil se vytvořila IMC vrstva s průměrnou tloušťkou 2,40 μm , která je vidět na Obr. 2.10 pro 100x zvětšení. Největší naměřená tloušťka byla 3,53 μm a nejnižší 1,52 μm .



Obr.2.10 Detail pájeného spoje po 10x zvětšení a 100x zvětšení pro teplotní pájecí profil 175°C / 30s

Na základě rešeršní činnosti, bylo předpokládáno, že tloušťka IMC vrstev bude růst se zvyšující se teplotou a dobou pájení. Toto očekávání výsledky potvrdily. Porovnání tlouštěk IMC sloučenin je zobrazen v grafu na Obr. 2.11. Z grafu je patrné, že nejtenčí intermetalická vrstva se vytvořila u pájecího profilu 155 °C/30 s. Téměř dvojnásobně tlustá vrstva se vytvořila u pájecího profilu, který představuje maximální teplotu a dobu pájení doporučenou výrobcem, tj. 175 °C/60 s. Rozdíl tloušťky IMC vrstvy mezi prvním a druhým pájecím profilem byl v řádech setin mikrometru. U pájecího profilu 175 °C/30 s byl rozdíl větší a to řádově v desetinách mikrometru. Z těchto dat plyne, že při nižší přetavovací teplotě není doba přetavení převládajícím parametrem tloušťky IMC vrstvy. Naopak u maximální teploty doporučené výrobcem je rozdíl tloušťky IMC vrstvy pro maximální a minimální dobu přetavení 0,5 μm .



Obr. 2.1: Graf průměrné tloušťky IMC pro jednotlivé teplotní pájecí profily

V porovnání s experimentem [16] uvedeném v podkapitole 1.3.5 jsou tloušťky IMC vrstev v realizovaném experimentu vyšší. Zhi-Quan Liu v experimentu vystavil pájecí slitinu teplotě 150 °C po dobu tří sekund. Tento způsob pájení se v praxi nepoužívá. Experiment řešený v této bakalářské práci je zaměřený spíše na doporučení pájecího profilu pro použití pájky SnBi58 v praxi. Tloušťka vzniklé vrstvy z experimentu Zhi-Quan Lia by se tedy dala porovnat pouze se šířkou vrstvy pro teplotní pájecí profil 155 °C/30 s. Rozdíl v tloušťce činí 0,75 μm. Takto velký rozdíl je dán tím, že teplota přetavení byla v tomto experimentu vyšší o 5 °C a doba přetavení byla 10krát delší.

Závěr

Úkolem této bakalářské práce bylo seznámit se s problematikou bezolovnatého pájení se zaměřením na strukturu pájeného spoje. Struktura pájeného spoje ovlivňuje jeho vlastnosti, kvalitu a spolehlivost. Během formování pájeného spoje dochází ke strukturálním změnám. Mezi hlavní změny patří tvorba intermetalických sloučenin, na které se tato práce zaměřuje. Tyto sloučeniny negativně ovlivňují mechanické vlastnosti pájeného spoje.

Z důvodů neustálého vývoje nových bezolovnatých pájecích slitin je důležité zkoumat faktory, které ovlivňují proces pájení, kvalitu a spolehlivost pájeného spoje. Na základě teoretické části zaměřené na proces pájení, popis používaných bezolovnatých slitin, tvorbu a růst intermetalických sloučenin byl realizován výše popsáný experiment.

Cílem experimentu bylo zkoumat strukturu pájeného spoje. Zejména pak tloušťku intermetalických sloučenin v závislosti na teplotě a době přetavení pájecí slitiny. Pro experiment byla použita pájka SnBi58, která patří mezi nízkotavitelné bezolovnaté slitiny. Problematika tloušťky intermetalických vrstev v závislosti na různých teplotních pájecích profilech není u této pájecí slitiny zcela prozkoumána a to byl hlavní důvod výběru této pasty. Jako vodivý motiv na substrátu byla zvolena měď. Nejtenčí IMC vrstva (1,24 μm) se zformovala u pájecího profilu typu RTS při teplotě předehřevu 110 °C a době předehřevu 100 s a přetavení za teploty 155 °C po dobu 30 s. Tloušťka vrstev se s rostoucí teplotou a dobou přetavení zvyšovala. Určit jaký teplotní pájecí profil je z hlediska spolehlivosti spoje nejlepší, není z naměřených tlouštěk IMC vrstev možné. Vzorky by bylo nutné podrobit dalším měřením, například měření mechanické pevnosti.

Vznik intermetalických vrstev ve spoji je důležitý, neboť svědčí o spojení pájených materiálů. Jaká minimální tloušťka je pro vytvoření mechanicky pevného a zároveň spolehlivého spoje není zcela známa a liší se druhem použité bezolovnaté pájecí slitiny a substrátu. Z tohoto důvodu je velmi důležité nové pájecí slitiny důkladně otestovat.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] MACH, P. *Montáž v elektrotechnice*. Vyd. 1. Praha: ČVUT, 2001, 440 s. ISBN 80-010-2392-3.
- [2] ABEL, Martin. *Bezolovnaté pájení v legislativě i praxi*. 1. vyd. Pardubice: ABE.TEC, 2005, 179 s. ISBN 80-903-5970-1.
- [3] BAYES, M. Materials Matters: Solder Joint Reliability. [online]. [cit. 2014-03-31]. Dostupné z: <http://www.pcbdesign007.com/pages/zone.cgi?a=21806>
- [4] NOVÁK, Tomáš. *Intermetalické sloučeniny v bezolovnatém pájeném spoji*. V Plzni, 2012. Disertační práce (Ph.D.). Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [5] MACH, L. *Vliv množství pájky a izotermálního stárnutí na vodivost pájeného spoje*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [6] LABAJ, R. *Vliv smáčecích charakteristik na spolehlivost pájeného spoje*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [7] SABREEN, S. Solving the Problems of Plastics Adhesion [online]. [cit. 2014-2-12]. Dostupné z: <http://www.adhesionbonding.com/2012/05/03/solving-the-problems-of-plastics-adhesion>
- [8] Některé problémy pájitelnosti. [online]. [cit. 2014-01-18]. Dostupné z: <http://www.smtcentrum.cz/pajeny-spoj-pajitelnost/nektere-problemy-pajitelnosti/>
- [9] SZENDIUCH, I. Moderní elektronika, bezolovnaté pájení a EU [online prezentace]. 2004 [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/01a_uvod_trendy.pdf
- [10] *Sixteenth IEEE/CPMT International Electronics Manufacturing Technology Symposium, September 12-14, 1994, La Jolla, Ca, USA*. Piscataway, NJ: Additional copies, IEEE Service Center, c1994, 2 v. ISBN 07-803-2037-9.
- [11] *2009 11th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2009): Singapore, 9-11 December 2009*. Piscataway, N.J.: IEEE, c2009, 2 v. (1005 p.). ISBN 14-244-5100-0.
- [12] *2011 IEEE 13th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2009 Singapore, 7-9 December 2011*. Piscataway, N.J.: IEEE, c2011, 838 p. ISBN 978-145-7719-837.
- [13] STRÁNSKÝ, M. *Bezolovnaté pájecí slitiny*. Plzeň, 2010. Bakalářská práce (Bc.). Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.

- [14] *1st Electronics Systemintegration Technology Conference: Dresden, Saxony, Germany : 2006 proceedings*. Piscataway, N.J.: IEEE, 2006, 2 v. (xxix, 1419 p.). ISBN 14-244-0552-1.
- [15] *Sixteenth IEEE/CPMT International Electronics Manufacturing Technology Symposium, September 12-14, 1994, La Jolla, Ca, USA*. Piscataway, NJ: Additional copies, IEEE Service Center, c1994, 2 v. ISBN 07-803-2037-9.
- [16] BI., CEPS. *2008 International Conference on Electronic Packaging Technology*. Piscataway: IEEE, 2008. ISBN 978-142-4427-390.
- [17] CHAN, Y.C., J.K.L. LAI, C.M.L. WU a N.M. POON. Residual shear strength of Sn-Ag and Sn-Bi lead-free SMT joints after thermal shock. *IEEE Transactions on Advanced Packaging* [online]. 2000, vol. 23, issue 4, s. 708-714 [cit. 2014-05-26]. DOI: 10.1109/6040.883762. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=883762>
- [18] PODZEMSKÝ, J. Struktura spojů pájených pájkami bez olova a její vliv na vnější vzhled spoje. [online]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/soutez/podzemsky.pdf>
- [19] NOVÁK, V. Intermetalika a jevy tvarové paměti. In: [online]. [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/003.pdf>
- [20] ULICHOVÁ, Alena. *Intermetalika a uspořádané fáze v konstrukčních materiálech*. Brno, 2006. Bakalářská práce. Masarykova univerzita.
- [21] PAN, Jianbiao, Tzu-Chien CHOU, Jasbir BATH, Dennis WILLIE a Brian J. TOLENO. Effects of reflow profile and thermal conditioning on intermetallic compound thickness for SnAgCu soldered joints. *Soldering* [online]. 2009, vol. 21, issue 4, s. 32-37 [cit. 2014-04-15]. DOI: 10.1108/09540910910989411. Dostupné z: <http://www.emeraldinsight.com/10.1108/09540910910989411>
- [22] SHANGGUAN, Dongkai. *Lead-free solder interconnect reliability* [online]. Materials Park, OH: ASM International, 2005, x, 292 p. [cit. 2014-04-15]. ISBN 08-717-0816-7. Dostupné z: eBook Collection (EBSCOhost)
- [23] Copper-Tin Intermetallic Compounds. In: *Copper Development Association Inc.* [online]. © 2013 [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.copper.org/applications/industrial/DesignGuide/performance/coppertin03.html>
- [24] SPONSORED JOINTLY BY THE COMPONENTS, CPMT. *2001 proceedings: Orlando, Florida, [May 29 - June 1, 2001]*. Piscataway, NJ: IEEE Order Dep, 2001. ISBN 07-803-7038-4.
- [25] HLAVÁČOVÁ, P. Termodynamické procesy [online prezentace]. 2003 [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: http://if.vsb.cz/Kontakt/Hlavacova/af_vyuka/termodynamika_procesy.doc

- [26] PAŠKO, Martin. *Analýza změn v pájených spojích vzniklých vlivem stárnutí*. Brno, 2011. 54 l. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [27] CHEN, Chih-ming, Yu-min HUNG a Ching-hsuan LIN. Electromigration of Sn–8wt.% Zn–3wt.% Bi and Sn–9wt.% Zn–1wt.% Cu solders. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, vol. 475, 1-2, s. 238-244 [cit. 2014-04-15]. DOI:10.1016/j.jallcom.2008.07.106. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838808012504>
- [28] *The National Institute of Standards and Technology* [online]. 2012, 2014 [cit. 2014-04-19]. Dostupné z: <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/>
- [29] *2009 11th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2009) : Singapore, 9-11 December 2009*. Piscataway, N.J.: IEEE, c2009, 2 v. (1005 p.). ISBN 14-244-5100-0.
- [30] Solder Paste. SHENMAO Technology Inc. [online]. 2014 [cit. 2014-05-26]. Dostupné z: http://www.shenmao.com/style/frame/templates4/product.asp?lang=2&customer_id=2173&name_id=91783&rid=51667&content_set=color_2
- [31] Pájení v elektrotechnice. *Multimediální výukový systém* [online]. 2007 [cit. 2014-05-15]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~vasko/multimedialni-ucebnice/pajeni-v-elektrotechnice>