



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE
SCUOLA DI DOTTORATO IN INGEGNERIA INDUSTRIALE

DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'AFFIDABILITA'

Sede Amministrativa : DIPARTIMENTO DI ENERGETICA – S.STECCO

Settore Scientifico Disciplinare: ING-INF/07

TESI DI DOTTORATO

*Misure per la Caratterizzazione di Materiali Saldanti senza Piombo:
Nuovi Processi di Saldatura per Sonde Biomediche ad Ultrasuoni*

DOTTORANDO

Ing. Valeria L. Scarano

Tutor

Prof. Ing. Marcantonio Catelani

Il Coordinatore

Prof. Ing. Mario Tucci

XXI Ciclo di Dottorato
Anno 2008

INDICE

Introduzione	1
Capitolo I – Restrizione nell’Impiego di Sostanze Pericolose nelle Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche	
1.1 Direttiva europea RoHS (Restriction of Hazardous Substances)	3
1.2 La lega Stagno-Piombo	9
1.3 Pericolo Piombo	11
1.4 Processi, materiali e caratteristiche per saldature senza Piombo	12
1.4.1 Leghe saldanti senza Piombo	12
1.4.2 Adesivi Elettricamente Conduttivi	15
Capitolo II - Leghe Saldanti senza Piombo	
2.1 Evoluzione microstrutturale delle leghe senza-Piombo	17
2.2 Variazioni nel processo di saldatura senza Piombo	30
2.2.1 Finitura superficiale per la protezione del Rame	30
2.2.2 Teoria della bagnabilità	34
2.2.3 Flussanti	38
2.2.4 Modalità di saldatura	40
2.3 Interazione tra substrati e saldatura	54
2.3.1 Interazione tra saldatura fusa e substrato	54
2.3.2 Dissoluzione durante la saldatura	55
2.3.3 Formazione e sviluppo di Cu-Sn intermetallico interfacciale	57
2.3.4 Reazioni tra saldatura solida e substrato	60
2.4 Processi di degradazione e previsione di affidabilità	60
2.4.1 Comportamento della saldatura all’applicazione dello sforzo	62
2.4.2 Deformazione allo sforzo: modelli termo-meccanici	80
2.4.3 Modelli di previsione della vita a fatica	86
Capitolo III – Adesivi Elettricamente Conduttivi	
3.1 L’evoluzione tecnologica dei processi produttivi	97
3.2 La struttura di un adesivo elettricamente conduttivo	102
3.3 Il meccanismo di conduzione	110
3.3.1 La probabilità della presenza di particelle conduttive nella matrice adesiva	110
3.3.2 La teoria della percolazione: i modelli statistico, termodinamico e geometrico	112
3.4 L’affidabilità degli adesivi elettricamente conduttivi	117
3.4.1 Meccanismi di guasto	118

Capitolo IV – Misure per la Caratterizzazione di Leghe senza Piombo e Adesivi Elettricamente Conduttivi

4.1	Campioni di saldatura con leghe senza Piombo	119
	4.1.1 Processo di saldatura: studi di fattibilità	122
	4.1.2 Implementazione di prove termiche preliminari	124
4.2	Campioni di saldatura a base di Adesivo Elettricamente Conduttivo	132
	4.2.1 Processo di saldatura: deposizione della colla, spin coating, curing	132
	4.2.2 Misure di spessore	142
	4.2.3 Misura di impedenza acustica	144
	4.2.4 Misure automatiche di resistenza elettrica	146
	4.2.5 Implementazione di prove termiche ed analisi dei risultati sperimentali	152
	4.2.6 Valutazione della resistività	158
4.3	Implementazione di sistema automatico per la misura di resistenza elettrica durante l'esecuzione di una prova termica	161

Capitolo V – Realizzazione e Caratterizzazione di Trasduttori ad Ultrasuoni con Saldature senza Piombo

5.1	Array di trasduttori ad ultrasuoni per applicazioni biomediche	172
5.2	Implementazione di nuovi processi di saldatura per Trasduttori ad Ultrasuoni	178
	5.2.1 Saldatura con leghe senza Piombo	178
	5.2.2 Saldatura con adesivi elettricamente conduttivi	199
5.3	Implementazione di prove ambientali sui campioni	204
	5.3.1 Pianificazione ed esecuzione di prove termiche	204
	5.3.2 Pianificazione ed esecuzione di prove di vibrazioni sinusoidali e random	207
5.4	Analisi dei risultati dopo le sollecitazioni ambientali: misure di resistenza elettrica e analisi morfologiche	219

Capitolo VI – Misure per la Caratterizzazione di una Sonda Phased Array ad Ultrasuoni con Saldature a base di Adesivo Elettricamente Conduttivo

6.1	Adesivo elettricamente conduttivo: l'alternativa alle leghe saldanti	232
6.2	La sonda linear phased array ad ultrasuoni	236
6.3	Caratterizzazione dei prototipi	241
	6.3.1 Misura dell'ampiezza dell'eco	241
	6.3.2 Misura dell'omogeneità di funzionamento dell'array	244
	6.3.3 Analisi dei risultati sperimentali dopo prove ambientali ed elettriche sui prototipi	245

Conclusioni	269
Bibliografia	271

INTRODUZIONE

L'adozione da parte di tutti gli Stati membri dell'Unione Europea della Direttiva 2002/95/CE, nota come RoHS [1÷5], ed il conseguente recepimento italiano [6;7] ha comportato la necessità di modificare i processi produttivi di componenti o dispositivi elettronici che impiegano materiali il cui uso è stato sottoposto a restrizione; dovranno essere svolte accurate ricerche, sperimentazioni e valutazioni di nuovi materiali, impegno pesante soprattutto per le piccole e medie imprese, per le quali è più difficile destinare risorse per questo tipo di attività.

L'applicazione della RoHS sarà critica dove l'utilizzo di nuove sostanze implicherà la variazione di processi industriali consolidati, come nel caso dell'abbandono della tecnologia relativa alle saldature in Stagno-Piombo. L'affidabilità delle saldature senza Piombo deve essere ancora attentamente studiata ed il controllo della qualità di nuovi processi da implementare appare un fattore critico, infatti ad oggi non si conoscono le prestazioni elettriche nel tempo di leghe senza Piombo o di adesivi conduttivi sottoposti a sollecitazioni termo-meccaniche.

Nonostante per numerose applicazioni la sostituzione delle saldature in Sn-Pb con nuovi materiali senza Piombo sia realizzabile, le problematiche ancora da affrontare sono numerose. Le leghe rispondenti ai requisiti RoHS hanno tendenzialmente temperature di fusione superiori allo Stagno-Piombo, che quindi possono causare problemi sull'elemento sottoposto a saldatura.

L'obiettivo di questa ricerca è effettuare degli studi sperimentali per la misura delle caratteristiche prestazionali e di affidabilità delle saldature realizzate con nuove leghe saldanti, quali Sn95,5Ag3,8Cu0,7 (SAC387), Sn96,5Ag3Cu0,5 (SAC305), Sn99Ag0,3Cu0,7 (SACX0307), Bi57Sn42Ag1, In52-Sn48, o con adesivi elettricamente conduttivi (ECA, *electrically conductive adhesives*) con filler in Argento. La fase iniziale riguarderà la valutazione sperimentale dei nuovi materiali saldanti e lo studio di fattibilità sulla relativa applicazione in ambito industriale; sarà, quindi, affrontata la progettazione e l'implementazione di un nuovo processo di saldatura di una piastrina di ceramica piezoelettrica con un pettine di micro-conessioni per la realizzazione di un trasduttore ad ultrasuoni e la misura dei relativi parametri caratterizzanti.

E' necessario considerare che i trasduttori in esame sono caratterizzati da un processo realizzativo particolarmente critico soprattutto per l'elevata sensibilità alle alte temperature, che se superiori allo specifico punto di Curie della ceramica in uso, possono far perdere loro le caratteristiche elettroacustiche ottimali ed inoltre la frattura di una sola interconnessione elettrica può pregiudicare la funzionalità di un intero apparato, comprendendo, quindi, l'importanza di sperimentare approfonditamente il nuovo processo di realizzazione delle saldature e di garantire giunzioni estremamente resistenti ed affidabili, tali da poter tollerare le inevitabili sollecitazioni meccaniche e termiche, che si verificano usualmente durante la vita operativa di un apparato

elettronico. La seconda fase del lavoro sarà caratterizzata dalla pianificazione ed implementazione di prove termiche e di vibrazioni, in modo da poter verificare attraverso analisi microscopiche e la misura di idonei parametri elettrici, in taluni casi anche in linea, se la saldatura ha conservato o meno le proprie caratteristiche nel tempo. La fase finale di questo lavoro di ricerca si concluderà con le misure per la caratterizzazione elettroacustica di un prototipo di sonda ad ultrasuoni per applicazioni biomediche che sarà realizzato con il materiale saldante valutato, al termine degli studi sperimentali, come il più idoneo al nuovo processo di saldatura.

CAPITOLO I

Restrizione nell'Impiego di Sostanze Pericolose nelle Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche

1.1 Direttiva Europea RoHS (Restriction of Hazardous Substances)

Il Parlamento Europeo nel febbraio del 2003 ha approvato nuove Direttive riguardanti la riduzione di sostanze potenzialmente pericolose dalle apparecchiature elettriche ed elettroniche, allo scopo di limitare i rischi per la salute umana e l'ambiente, garantendo lo smaltimento sicuro attraverso il riutilizzo, il riciclaggio e il recupero energetico dei rifiuti. Queste Direttive sono note con gli acronimi RoHS e WEEE.

La Direttiva Europea 2002/95/CE del 27.01.2003, nota come Direttiva RoHS (Restriction of Hazardous Substances – Restrizioni nell'Impiego di Determinate Sostanze Pericolose nelle Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche) [1], con le relative modifiche 2005/618/CE (18 agosto 2005) [2], 2005/717/CE (13 ottobre 2005) [3], 2005/747/CE (21 ottobre 2005) [4], 2006/310/CE (28 aprile 2006) [5] limita l'uso delle sostanze di seguito elencate nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, considerandole dannose per la salute umana e per l'ambiente. Le sostanze oggetto di tali prescrizioni sono:

- Piombo (Pb)
- Mercurio (Hg)
- Cromo Esavalente (Cr VI)
- Cadmio (Cd)
- Bifenili Polibromurati (PBB)
- Etere di Difenile Polibromurato (PBDE)

Nella direttiva 2005/618/CE dell'agosto del 2005 sono indicati i limiti consentiti per le sostanze regolate:

• Pb, Hg, Cr, PBB e PBDE	0,1%	1000 ppm
• Cd	0,01%	100 ppm

Tali limiti di tolleranza, espressi come percentuali in peso, sono da applicare non sul peso complessivo dell'apparecchiatura, ma sui vari materiali omogenei che la costituiscono, intendendo con ciò ogni unità che non può essere meccanicamente disaggregata in più materiali separati. Ad esempio componenti placcati, smaltati, rivestiti, verniciati o soggetti a cromatura o altri trattamenti superficiali non possono essere considerati materiali omogenei in quanto costituiti da strati distinti di materiali diversi; lo stesso dicasi per i componenti elettronici che, per quanto piccoli possano essere, non possono essere considerati come una unità omogenea, per cui l'analisi va effettuata su tutti i materiali costituenti.

La RoHS non è però una Direttiva di nuovo approccio, quindi non richiede né la marcatura CE, né la Dichiarazione di conformità, né alcun tipo di certificazione da parte terza. Si presume che i produttori rispettino tale Direttiva ed immettano sul mercato prodotti conformi.

Molti produttori che hanno adeguato i propri prodotti alla Direttiva RoHS hanno deciso comunque di apporre, in sostituzione o assieme alla frase "PB-free" e/o "RoHS-compliant", sulle etichette o dovunque risulti pratico sul componente/dispositivo, vari simboli come quelli indicati in Figura 1.1. Non essendo stato stabilito uno standard preciso, vi è una diversificazione legata ad aspetti d'immagine e pubblicità, cui ogni azienda è sensibile. In ogni caso per quanto riguarda i dispositivi elettronici, le aziende possono far riferimento alla Jedec Standard JESD97 ("Marking, Symbols, and Labels for Identification of Lead (Pb) Free Assemblies, Components, and Devices") [8], dove si possono trovare indicazioni su metodi e luoghi di apposizione dei simboli, dimensioni, colori e stili.



Figura 1.1: simboli indicanti prodotti Pb-free e/o RoHS compatibili.

La Direttiva Europea 2002/96/CE del 27.01.2003 nota come Direttiva WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment - Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche) stabilisce misure e strategie per lo smaltimento dei rifiuti derivati da apparecchiature elettriche ed elettroniche; indicazioni che gli Stati membri dell'Europa a venticinque (Bulgaria e Romania ancora non ne facevano parte) hanno dovuto recepire.

In Italia, con il Decreto legislativo n.151 del 25 luglio 2005 [6], sono state recepite sia la Direttiva 2002/96/CE (WEEE nota in italiano come RAEE [9] – Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche) sia la Direttiva 2002/95/CE (RoHS); anche se con il Decreto-Legge n. 173/2006 (decreto “mille proroghe”), convertito dalla Legge n. 228/2006 [7], la data di decorrenza dei principali obblighi previsti in materia di gestione dei rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (previsto dal D.Lgs. 151/2005 all'art. 20), è stata ulteriormente differita a data successiva all'emanazione dei previsti decreti ministeriali di attuazione, fissando comunque come termine ultimo il 31 dicembre 2006.

Facendo riferimento all'Articolo 95 del Trattato dell'Unione Europea, la RoHS è una Direttiva ad Applicazione Globale, per cui deve essere recepita in modo univoco da tutti i paesi dell'Unione Europea. Al contrario la Direttiva WEEE, basata sull'Articolo 175 dello stesso Trattato, consente ai vari Paesi di introdurre, se necessario, delle personalizzazioni.

Entrambe le Direttive si propongono di ridurre l'impatto ambientale: la RoHS interviene sulle fasi di progettazione e produzione, mentre la WEEE regola la gestione di fine prodotto, cioè le fasi di smaltimento dei rifiuti inquinanti provenienti da apparecchiature

elettriche ed elettroniche e cerca di incentivare il riutilizzo, il riciclaggio ed altre forme di recupero di materiali e componenti usati. In ogni caso entrambe le direttive sviluppano un nuovo concetto di protezione della salute e dell'ambiente; infatti prima della loro introduzione, i sistemi di protezione ambientale erano essenzialmente rivolti solo verso gli impatti e i danni causati dagli insediamenti, dagli apparati industriali e dalle attività produttive in generale; invece le due nuove Direttive focalizzano l'attenzione sui danni ecologici che possono essere provocati dai prodotti finiti, sia elettronici sia elettrici, durante il loro ciclo di vita.

Nell'ambito del rispetto ambientale, accanto alle direttive RoHS ed WEEE è stata recentemente approvata la Direttiva Quadro 2005/32/CE del 6/7/2005 denominata EUP (Energy Using Products – Ecodesign dei Prodotti che Consumano Energia), con l'obiettivo di imporre ai produttori la progettazione di prodotti conformi a criteri di rispetto ambientale e di risparmio energetico (Eco Design) [10].

In un mercato globalizzato, come quello odierno, considerando che molti prodotti elettronici vengono costruiti nel sud-est asiatico, la direttiva RoHS ha avuto una ripercussione globale e provvedimenti simili a quelli da essa imposti sono stati presi anche fuori dell'Europa, i maggiori paesi industrializzati, quali Cina, Korea del Sud, Giappone e USA, hanno già adottato, o sono in procinto di farlo, Direttive e Regolamentazioni simili alle Direttive RoHS – WEEE, con gli stessi obiettivi di protezione ambientale ma con varie modalità e caratteristiche [11-12]. Di seguito si riportano alcune di queste Direttive ed i relativi paesi di applicazione:

- Korea – Act for Resource Recycling of Electrical and Electronic Equipment and Vehicles – Atto per Risorse di Riciclaggio di Dispositivi Elettrici ed Elettronici e Veicoli, diventata legge il 2 Aprile 2007.
- Cina – il MII (Ministry Information Industry – Ministero dell'Informazione e dell'Industria) ha formulato il 28 Febbraio 2006 la legge Administrative Measure on the Control of Pollution Caused by Electronic Information Products – Misure Amministrative sul Controllo dell'Inquinamento Causato da Prodotti Elettrici ed Elettronici – comunemente chiamata China RoHS, diventata effettiva il 1 Marzo 2007. Questa legge pone dei limiti all'uso di materiali tossici e pericolosi nei prodotti elettronici. Le sostanze e le classi di prodotto soggette a restrizioni sono le stesse della Direttiva RoHS, ma la revisione è annuale anziché ogni quattro anni. Un'altra differenza della Direttiva è che non sono previste esenzioni e ciò può rappresentare un serio problema per aziende che esportano in Cina prodotti che devono essere RoHS conformi, inoltre esiste l'obbligo di dichiarazione e marcatura dei prodotti conformi
- Giappone – dall'Aprile del 2001 é in vigore la legge per la Promotion of Effective Utilization of Resources – Promozione per l'effettiva utilizzazione delle risorse, ma dal 1 Luglio 2006 è entrata in vigore una variante che regola le sei sostanze prese in considerazione dalla RoHS. Inoltre sono in vigore le seguenti leggi per il riciclo:
 - The Waste Disposal Law – Legge per lo Smaltimento dei Rifiuti in vigore dal 1999.

- The Home Appliances (Consumer Electronics) Recycling Law – Legge per il Riciclaggio di Elettrodomestici (Elettronica di Consumo), in vigore dal 2001.
- USA – non esistono al momento leggi federali o standard unici paragonabili alle Direttive RoHS e WEEE, esiste comunque l'obbligo di dichiarazione per l'uso del piombo, i cui valori di soglia sono stati abbassati il 27 gennaio 2007. Nello stato della California dal 1 Gennaio 2007 è entrata in vigore la Electronic Waste Recycling Act, SB 20/50, Direttiva molto simile alla RoHS.
- Taiwan: in assenza di una legislazione propria, le aziende del settore utilizzano la direttiva Europea RoHS come standard [13].

A livello Europeo che Internazionale, i maggiori organi di formazione mondiale del settore elettrico ed elettronico si stanno adoperando per realizzare norme tecniche specifiche per l'applicazione delle stesse Direttive. In tal senso va sottolineato il ruolo svolto da varie organizzazioni ed enti (IEC, CENELEC, AEA, EIA, IPC, EICTA, JEITA, INEMI, ASTM, ecc.) impegnate nella costituzione di un sistema di norme in tema di protezione ambientale a validità mondiale.

Nel contesto italiano, il CEI (Comitato Elettrotecnico Italiano) ha pubblicato una guida tecnica [11] come primo ausilio alle imprese che producono strumentazioni, a causa delle complesse problematiche che la Direttiva racchiude, sia per quanto riguarda le apparecchiature coinvolte, sia per l'identificazione e la qualificazione delle sostanze alternative a quelle non più permesse.

L'applicazione della RoHS potrà in molti casi essere onerosa, soprattutto dove il passaggio all'utilizzo delle nuove sostanze implica la modifica di processi produttivi ormai ampiamente consolidati, come il passaggio dall'uso delle saldature stagno-piombo ad altri materiali saldanti o la riprogettazione delle apparecchiature stesse quando componenti "RoHS non conformi" non saranno più reperibili sul mercato.

L'adeguamento dei prodotti elettrici ed elettronici ai nuovi requisiti richiederà uno sforzo enorme da parte delle aziende coinvolte nella Direttiva. Devono essere svolte accurate ricerche, sperimentazioni e valutazioni di nuovi materiali, impegno pesante soprattutto per le piccole e medie imprese, cui è più difficile destinare risorse per questo tipo di attività. Le problematiche tecniche da affrontare sono:

- individuazione delle soluzioni più adatte dal punto di vista tecnico e commerciale;
- sostituzione dei materiali ed eventuale riprogettazione;
- pianificazione di nuovi tipi di prove di qualità e conformità alle norme di riferimento;
- prove di affidabilità;
- prove di laboratorio per valutare gli impatti degli adeguamenti in termini di ricaduta sull'affidabilità e sulla qualità dei prodotti;
- adattamento dei processi industriali per il periodo di transizione e coesistenza;
- realizzazione di nuovi controlli interni e sulle forniture;

- istituzione di accurati controlli di processo;
- addestramento del personale;

Ad oggi sono state esentate dal rispetto della Direttiva RoHS diverse famiglie di prodotti e apparecchiature, ad esempio i dispositivi di monitoraggio e controllo, i dispositivi destinati ad uso medico, pile, batterie e le parti di ricambio relative ad apparecchiature immesse sul mercato prima del 1 luglio 2006.

In particolare in riferimento all'eliminazione del Piombo, la 2005/747/CE del 21 Ottobre 2005 [4] modifica la Direttiva RoHS stabilendo alcune esenzioni per le apparecchiature elettroniche con le seguenti caratteristiche:

- Piombo in saldature (a stagno) ad alta temperatura di fusione (ossia leghe a base di piombo, contenenti l'85% o più di piombo in peso):
 - Piombo in saldature (a stagno) per server, sistemi di memoria e di array, apparecchiature di commutazione, segnalazione, trasmissione per reti infrastrutturali e per reti di gestione delle telecomunicazioni;
 - piombo in parti elettroniche di ceramica (per esempio dispositivi piezoelettrici);
- Piombo usato nei sistemi di connessione a pin;
- Piombo utilizzato come rivestimento di C-Ring nei moduli di conduzione termica;
- Piombo e cadmio nei vetri ottici e per filtri;
- Piombo in saldature composte da più di due elementi, per la connessione fra i piedini e l'involucro dei microprocessori, aventi un contenuto in piombo tra l'80 e l'85% in peso;
- Piombo nelle saldature per realizzare una connessione elettrica tra la matrice del semiconduttore e il carrier all'interno dei circuiti integrati flip-chip.

Nonostante le attuali esenzioni, il chiaro scopo del legislatore, sul lungo periodo, è di inibire completamente l'utilizzo dei materiali indicati come nocivi per la salute e dannosi per l'ambiente, da ogni nuovo prodotto, in modo tale da rendere più agevole lo smaltimento di tali tecnologie una volta che esse abbiano terminato il proprio ciclo vitale; in tale ottica l'attività di ricerca sarà focalizzata su strategie di sostituzione del Piombo nelle saldature in apparati elettronici senza penalizzarne il livello di sicurezza, di prestazioni e di affidabilità.

Con riferimento specifico ai componenti elettronici, in Figura 1.2 si riporta una schematizzazione della localizzazione delle sostanze pericolose soggette a restrizione RoHS.

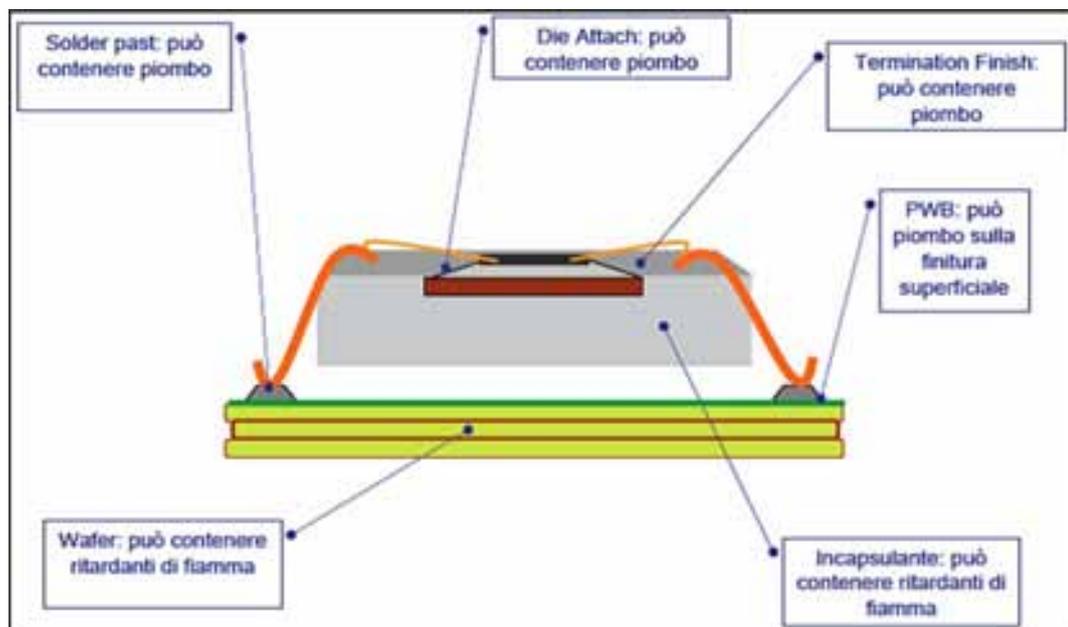


Figura 1.2: possibile localizzazione di sostanze pericolose in un chip integrato [12].

Come si può notare il piombo è presente in molte zone di un generico componente elettronico, tra cui la finitura superficiale di una board, il die attach o il materiale saldante; quindi nonostante le eccezioni, tutte le industrie del settore elettronico e, di conseguenza, anche la ricerca in tale campo, si stanno indirizzando verso nuovi metodi e materiali di saldatura, in quanto la classica lega saldante a base di stagno e piombo, proprio per la nocività di quest'ultimo elemento, ricade nella categoria dei materiali vietati. Inoltre bisogna ricordare che talvolta i fluxanti impiegati nelle saldature stagno-piombo sono liquidi basati sui CFC (cloro-fluoro-carburi), anch'essi sottoposti alla RoHS [14].

In particolare in questo lavoro di ricerca verrà affrontato lo studio per la sostituzione della lega metallica stagno-piombo con:

- leghe metalliche, analoghe come caratteristiche ma che non presentino tra i costituenti il piombo o altri metalli nocivi;
- adesivi elettricamente conduttivi.

1.2 La lega Stagno-Piombo

Le leghe stagno-piombo sono state per lungo tempo le uniche utilizzate per la brasatura e rappresentavano il materiale maggiormente adoperato nella connessione dei componenti elettronici al circuito stampato. Questo è dovuto a vari motivi, tra cui la disponibilità delle materie prime, il costo relativamente basso e le buone caratteristiche di bagnabilità e di resistenza meccanica.

Lo stagno (Sn) viene ricavato dalla cassiterite, o ossido di stagno, SnO_2 . In natura può trovarsi in due forme allotropiche¹:

- forma α : tale forma è assunta alle basse temperature. In questo caso lo stagno si presenta come una polvere grigia con caratteristiche di semiconduttore;
- forma β : in questa forma lo stagno ha le caratteristiche di una polvere bianca-argentea, lucente e malleabile.

La trasformazione di stagno β (β -Sn) in stagno α (α -Sn), che avviene per temperature inferiori ai 132 °C, provoca la disgregazione della struttura metallica, nota comunemente come peste dello stagno (tin pest). Nelle leghe per brasatura tale fenomeno è considerato un potenziale pericolo, in particolare perché la reazione si propaga facilmente; in altri termini, nuclei di stagno α accelerano la trasformazione dello stagno β non ancora trasformato. L'aggiunta di altri elementi in lega, come il piombo, riduce il rischio che tale fenomeno si verifichi.

Lo stagno puro fonde a 232 °C e ha una tensione superficiale di 550N/m alla temperatura di fusione.

Il piombo (Pb) si ricava da minerali comuni, come la galena (PbS), la cersurite e l'anglesite. L'Australia produce il 19% del piombo mondiale, seguita da Stati Uniti, Cina, Perù e Canada. Una parte è inoltre estratta in Messico ed in Germania. La produzione mondiale di piombo è di 6 milioni di tonnellate l'anno e le riserve totali sono stimate intorno a 85 milioni di tonnellate, che garantiscono una riserva per meno di 15 anni.

Il piombo è ampiamente utilizzato in elettronica, in particolare nelle saldature e in altre applicazioni, come le finiture superficiali dei componenti. Ha una temperatura di fusione di 327.5 °C, un'alta densità ed è un metallo molto duttile.

La presenza di piombo come elemento in lega con lo stagno, oltre ad ostacolare la trasformazione di stagno β in α , fornisce altri vantaggi:

- riduce la tensione superficiale dello Sn puro aumentandone così la bagnabilità;
- facilita la diffusione degli altri metalli nello stato fuso permettendo una veloce formazione di legami intermetallici.

In particolar modo la lega Sn-Pb più frequentemente utilizzata per la saldatura in elettronica è stata quella a composizione eutettica, ovvero caratterizzata da una composizione del 63% in peso di Sn e 37% di Pb. Tale lega ha infatti il vantaggio di offrire una temperatura di fusione, pari a 183 °C, inferiore rispetto a quella delle altre possibili combinazioni, permettendo quindi di limitare l'energia termica fornita durante il processo di saldatura. Allo stesso tempo anche il passaggio allo stato solido avviene molto velocemente, condizione indispensabile alla formazione di un cristallo con buona tenacità meccanica.

¹ Allotropia: fenomeno per il quale una sostanza pura può cristallizzare in forme differenti in condizioni di temperatura e pressione diversa.

Una delle fasi più critiche nel processo di produzione dei dispositivi elettronici è proprio la saldatura, in quanto vengono forniti ai vari componenti del dispositivo gradienti termici, sia in fase di fusione sia in fase di raffreddamento, che possono essere fatali per l'integrità fisica del componente stesso; riuscire a limitare la quantità di calore da fornire è quindi un buon metodo per contenere il numero di difetti introdotti all'interno dei prodotti.

Da un punto di vista meccanico la lega metallica è un materiale policristallino, ovvero costituito dall'unione disordinata di più grani cristallini, denominati appunto cristalliti, caratterizzati al proprio interno da un reticolo atomico ben ordinato, ma orientato secondo direzioni che variano da grano a grano. La lega metallica è inoltre caratterizzata da un comportamento visco-plastico, ovvero risponde agli sforzi applicati mediante deformazioni plastiche tempo-indipendenti, ma allo stesso tempo, per temperature superiori agli 85 °C, è anche soggetta a processi di scorrimento viscoso e di rilassamento dipendenti dal tempo.

Infine, considerando che attraverso il giunto brasato deve fluire corrente elettrica, la lega Sn-Pb ha anche il vantaggio di essere caratterizzata da una resistività, valutata intorno ai 15 $\mu\Omega/\text{cm}$, in genere inferiore alle resistività delle altre leghe brasanti usate in elettronica.

1.3 Pericolo Piombo

Le proprietà del piombo erano note già nell'antichità, ad esempio le tubazioni in piombo usate per i bagni portano le effigi degli imperatori romani. Oggi il piombo è usato come maggiore costituente delle batterie ad acido di piombo, ampiamente usate nelle batterie delle automobili, come elemento colorante nei vetri ceramici, nei proiettili e in alcune candele per trattare la cera. Il piombo tetraetilico (PbEt_4) è ancora usato in alcuni tenori di benzina (gasolina). Inoltre il piombo costituisce la tradizionale base metallica per tubi per organi ed è usato come elettrodo nei processi di elettrolisi. Una delle sue maggiori applicazioni è nel vetro di schermi di computer e televisori, per la protezione dalle radiazioni. Altri usi sono in cavi, vetri in cristalli al piombo, munizioni, cuscinetti e nei trasduttori piezoelettrici..

Alte concentrazioni di piombo sono emesse nell'ambiente da attività umane, con gravi conseguenze sia per la salute che per l'ecosistema, a causa dell'alta tossicità di questo metallo. Il piombo si accumula nei diversi organismi e nell'intera catena alimentare e inoltre non può essere distrutto, ma soltanto convertito in altre forme.

Il piombo entra nel corpo umano attraverso assunzione di cibo (65%), acqua (20%) ed aria (15%) causando danni come:

- Rottura della biosintesi di emoglobina;
- Aumento della pressione sanguigna;
- Danni ai reni;
- Aborti;

- Danni al sistema nervoso;
- Danni cerebrali;
- Diminuzione di fertilità negli uomini;
- Diminuzione della capacità di apprendimento nei bambini;
- Disturbi comportamentali nei bambini, come aggressività, comportamento impulsivo ed iperattività.

L'inquinamento ambientale da piombo è stato causato in particolare dall'uso di benzine ad alto contenuto di questo metallo. Il piombo viene bruciato nei motori delle automobili, con conseguente formazione di particelle di sali (cloro, bromo, ossidi) rilasciate nell'ambiente. Le particelle di dimensioni maggiori inquinano terreni ed acque superficiali, mentre le particelle più piccole permangono nell'atmosfera e ricadono sottoforma di pioggia. Il piombo finisce in acqua e terreni anche a causa della corrosione di tubature di piombo negli impianti di distribuzione dell'acqua e della corrosione delle vernici. Il piombo si accumula nei corpi di organismi acquatici e terrestri, con gravi conseguenze anche per concentrazioni molto basse; ad esempio l'avvelenamento da piombo causa danneggiamento delle funzioni metaboliche del fitoplancton, quindi dei pesci e degli organismi terrestri.

L'attività umana ha causato la formazione di un ciclo artificiale del piombo, molto più esteso del ciclo naturale, ciò ha reso l'inquinamento da piombo un problema mondiale.

1.4 Processi, materiali e caratteristiche per saldature senza Piombo

1.4.1 Leghe saldanti senza Piombo

Durante l'ultimo decennio, l'industria ha studiato una vasta gamma di leghe per sostituire la lega stagno-piombo. La selezione delle leghe è stata basata sulle seguenti considerazioni: tossicità, proprietà fisiche (temperatura di fusione, tensione superficiale e bagnabilità, conduttività elettrica e termica, ecc.), proprietà meccaniche, caratteristiche microstrutturali, proprietà elettrochimiche (corrosione, ossidazione e formazione della scoria e compatibilità con flussanti no-clean), producibilità, costo e disponibilità. Tra queste, le proprietà fisiche, come la tensione superficiale, la tensione interfacciale e gli angoli di contatto, sono molto importanti a causa della loro diretta correlazione con la bagnatura del substrato della saldatura.

Tra le leghe saldanti che non contengono il piombo, attualmente l'industria sta convergendo sulla lega eutettica ternaria Sn-Ag-Cu (SAC) (temperatura eutettica 217 °C) per rifusione e sulla lega Sn-Ag-Cu o Sn-0.7Cu (temperatura eutettica 227 °C) per la saldatura ad onda. Tutte le concentrazioni nelle leghe sono a percentuale sul peso, salvo diversamente specificato.

La caratteristica principale delle leghe saldanti senza-piombo è l'aumento della temperatura di fusione e di conseguenza la temperatura di saldatura è più elevata di 30 °C ÷ 40 °C rispetto alle leghe stagno-piombo; ciò può introdurre una serie di problematiche, che saranno approfondite nei successivi capitoli, tra cui:

- Fatica termica dei giunti saldati.
- Formazione di filamenti di stagno (Sn-whisker) sui rivestimenti galvanici allo stagno dei capicorda.
- Delaminazione del circuito stampato (PCB – Printed Circuit Board) multistrato.
- Danneggiamento dei fori passanti placcati, soprattutto di quelli piccoli su lamina spessa.
- Svergolamento PCB: può danneggiare i componenti e causare interruzione dei circuiti e mancato allineamento.
- I package IC sono maggiormente soggetti ad anomalie tipo effetto scoppio (pop-corn).
- La sensibilità all'umidità (IPC/JEDEC-020B [15]) dei componenti con saldature senza-piombo può essere inferiore di 1 o 2 livelli.
- Danni ai componenti sensibili al calore.

Tra le varie leghe saldanti senza-piombo la NEMI (National Electronics Manufacturing Initiative) e la SMTA (Surface Mount Technology Associations) raccomandano Sn-3.9Ag-0.6Cu (denominata SAC396) per la saldatura a rifusione [16], la JEITA (Japan Electronics and Information Technology Industries Association) raccomanda Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305) [17], mentre in Europa le aziende sono orientate su leghe con composizione Sn-(3.4÷3.9)Ag-(0.5÷0.9)Cu [18-19]

Recenti studi effettuati dall'IPC (Association Connecting Electronics Industries – Associazione di Industrie Collegate all'Elettronica – IPC-SPVC-WP-006 [20]), riguardanti i fornitori di leghe saldanti e le aziende di servizi industriali elettronici (EMS – Electronic Manufacturing Service), in uno sforzo per standardizzare la composizione della lega, hanno concluso che il differente contenuto d'argento, che varia dal 3.0% al 4.0%, nella lega Sn-Ag-Cu non comporta rilevanti variazioni nelle prestazioni e nell'affidabilità termo-meccanica fra queste composizioni di leghe differenti.

E' stato dimostrato che la lega Sn-Cu é inferiore alla lega SAC in termini di bagnabilità, l'inclusione delle scorie e affidabilità nelle tipiche fasi del processo produttivo; tuttavia, il suo minor costo rispetto alla SAC rende la lega stagno-rame un'importante alternativa per processi di saldatura ad onda, in particolare per quei prodotti maggiormente sensibili ai costi. Anche se la maggior parte delle industrie preferiscono usare la stessa lega per tutte le interconnessioni di saldatura sull'intero dispositivo, attualmente su una stessa apparecchiatura, prodotte in elevata quantità, vengono usate la lega SAC per rifusione e Sn-Cu per saldatura ad onda. Questo implica che i metodi per il controllo, per la rilavorazione e per la pianificazione di prove di qualifica devono essere compatibili con entrambe le leghe. Inoltre sono state implementate delle varianti alla lega Sn-Cu aggiungendo materiali droganti, quali l'Argento (Ag), il Nichel (Ni), la cui applicabilità ed affidabilità in campo elettronico ancora non è stata dimostrata.

Nella scelta di una lega per saldature, i tre fattori più importanti da considerare sono:

- **COMPOSIZIONE:** la composizione della lega influisce sulla forza del giunto, la qualità visiva del cordone, la bagnatura, la lisciviazione.
- **TEMPERATURA di SOLIDUS:** il solidus è la temperatura a cui la lega assume al 100% la forma solida cristallina ed è la temperatura a cui inizia la fase di saldatura.
- **TEMPERATURA di LIQUIDUS:** Il liquidus è la temperatura a cui la lega assume al 100% la forma fluida non cristallina.

Nell'“intervallo plastico” tra il solidus e il liquidus, una parte della lega è solida, ma la maggior parte è allo stato liquido. Quando il solidus e il liquidus sono uguali, si dice che la lega è eutettica.

Esistono molte altre leghe saldanti senza piombo alternative alla lega SAC, che sono state sviluppate e valutate dall'industria tra cui Sn-Ag, Sn-Ag-Bi, Sn-Bi-In ed altre leghe ternarie e quaternarie. L'uso delle leghe che contengono l'indio (In) può essere limitato a causa della scarsità d'indio e del suo alto costo. La lega eutettica dello Sn-Ag (temperatura di fusione 221 °C) è stata già utilizzata per applicazioni automobilistiche negli anni 90 sui substrati di pellicola spessa di ceramica e sui PWB (Printed Wiring Board).

Per applicazioni a temperatura elevata, la lega eutettica Au-20Sn (temperatura di fusione 278 °C) è stata usata per die attach (Figura 1.2), in particolare per assemblaggio optoelettronico. Stagno-Antimonio (temperatura di fusione 235 °C) è un altro esempio di lega saldante senza piombo a temperatura elevata. Per le applicazioni a bassa temperatura, le alternative includono Sn-Zn, Sn-Zn-Bi, Sn-Bi-In e Sn-Bi-Ag.

Ci sono ancora molte discussioni circa i meriti o meno di queste e di altre leghe; ciò nonostante, una quantità significativa di risorse industriali è stata e continuerà ad essere dedicata a sviluppare la ricerca al fine di caratterizzare le prestazioni di queste leghe.

In questo lavoro di ricerca le leghe scelte per essere caratterizzate e confrontate da un punto di vista affidabilistico, come valida alternativa alla consolidata tecnologia dello Sn_Pb, sono oltre alle note leghe SAC anche due leghe meno diffuse, a base di Indio o Bismuto, apparentemente interessanti perché caratterizzate da una temperatura di fusione addirittura più bassa della lega Sn-Pb [22]:

Tabella 1.1: leghe scelte per la sperimentazione

Lega	Temperatura di Fusione	Costruttore
<i>Sn62Pb38</i>	183 ÷ 190 °C	pre-depositata
<i>Sn48-In52</i>	118 °C	pre-depositata
<i>Bi57Sn42Ag1 (Ingot)</i>	138 °C	<i>AIM Products LLC</i>
<i>Sn95,5Ag3,8Cu0,7 (SAC387)</i>	217 °C Eutettica	<i>Felder, Löttechnik</i>
<i>Sn96,5Ag3Cu0,5 (SAC305)</i>	217 ÷ 218 °C	<i>Alpha Fry</i>
<i>Sn99Ag0,3Cu0,7 (SACX0307)</i>	217 ÷ 228 °C	<i>Alpha Fry</i>

1.4.2 Adesivi Elettricamente Conduttivi

In questo lavoro di ricerca una ulteriore tecnologia è stata considerata per la sostituzione della lega Sn-Pb: gli adesivi elettricamente conduttivi; pur essendo attualmente il loro costo elevato e quindi apparendo limitata ad un uso primario in applicazioni speciali, hanno l'enorme vantaggio di essere caratterizzate da temperature di saldatura molto basse, dai 10°C a 120°C, a seconda della durata desiderata del processo di saldatura.

Con la dicitura Adesivo o Colla Elettricamente Conduttivi, si fa riferimento a polimeri che godono della proprietà di aderire saldamente ad una superficie e contemporaneamente di condurre l'elettricità.

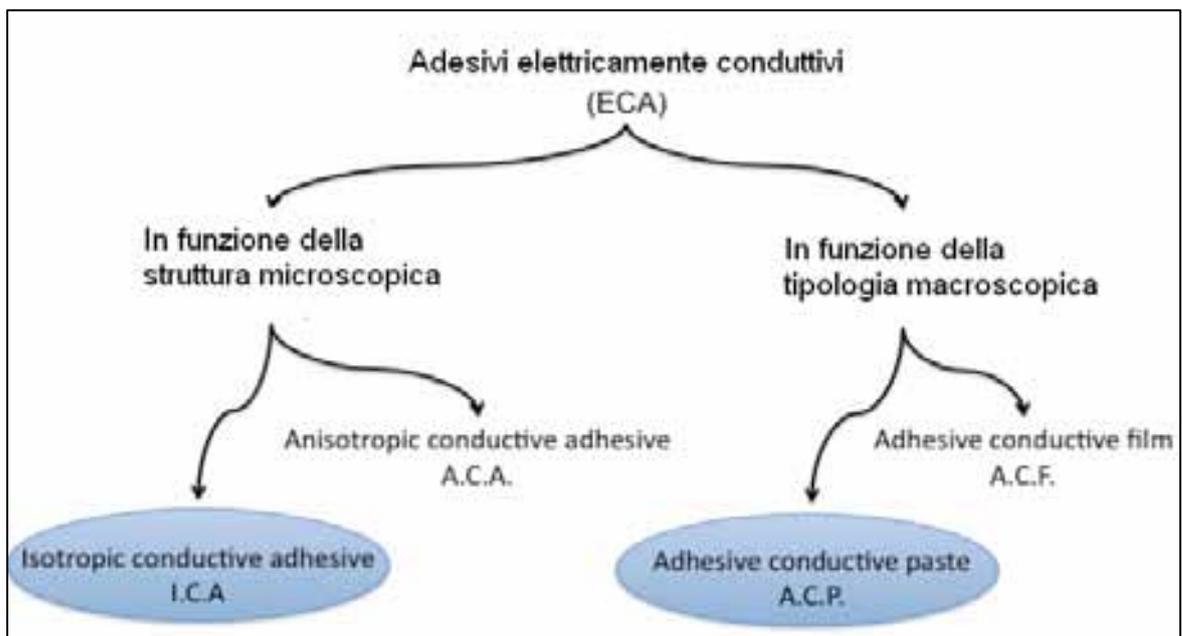


Figura 1.3: classificazione degli adesivi/colle conduttivi

Nella letteratura scientifica, questi materiali vengono chiamati E.C.A. (Electrically Conductive Adhesive: adesivi elettricamente conduttivi), e, molto frequentemente, in maniera più specifica, sono indicati dagli acronimi A.C.A. (Anisotropic Conductive Adhesive: adesivi conduttivi anisotropi) o I.C.A. (Isotropic Conductive Adhesive: adesivi conduttivi isotropi) oppure, a seconda delle caratteristiche fisiche del materiale, anche come A.C.P. (Adhesive Conductive Paste: pasta adesiva conduttiva) e A.C.F. (Adhesive Conductive Film: strati sottili di adesivo conduttivo).

Si parla di un ICA se la struttura microcristallina è uniforme in ogni direzione e si ha quindi una sostanza isotropa nella quale la conduzione di corrente avviene allo stesso modo a prescindere dalla direzione. Se invece la struttura è anisotropa, le caratteristiche fisiche variano con la direzione e si parla di ACA; in particolare molto spesso la conduzione della corrente avviene solo lungo l'asse z, se si suppone che il piano contenente la piazzola del contatto sia il piano xy (figura 1.4).

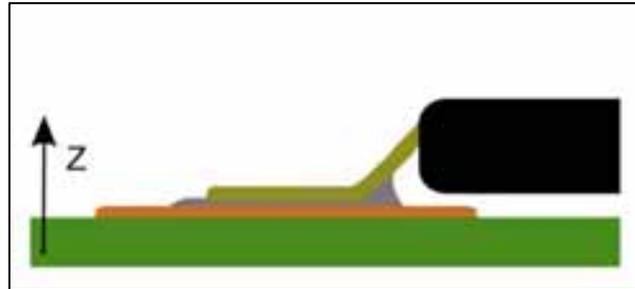


Figura 1.4: sezione di un'ipotetica saldatura

Se l'adesivo è fornito sotto forma di strato sottile (film), avvolto a nastro, già predisposto per l'applicazione, si parla di ACF; mentre si definisce ACP se è una pasta fornita in barattoli, uno o più, a seconda che l'adesivo sia di tipo mono o policomponente e l'applicazione avviene spalmando la colla sulla superficie da trattare.

Un adesivo elettricamente conduttivo si compone di:

- una matrice fatta da un polimero con capacità adesive, cioè che garantisca l'incollaggio e la resistenza meccanica, ma che è elettricamente isolante;
- di un riempitivo (filler), di natura metallica, che è affogato all'interno della struttura cristallina del polimero e serve a garantire la conducibilità elettrica.

Dopo aver preso in considerazione differenti adesivi conduttivi in commercio, per le caratteristiche tecniche e di ottimizzazione del processo di saldatura si è deciso di condurre gli studi comparativi sperimentali su adesivi conduttivi isotropi ed in pasta, come vedremo in maniera più dettagliata nei prossimi capitoli, sono stati scelti adesivi conduttivi con filler in Argento, prodotti da due aziende differenti, che quindi creano l'adesivo con quantità e forma del filler differente.

Tabella 1.2: adesivi elettricamente conduttivi scelti per la sperimentazione

Tipo	Temperatura di Polimerizzazione (Curing)	Costruttore
PC3000	10°C ÷ 150°C	Heraeus
H20E	50°C ÷ 175 °C	Epo-Tek

CAPITOLO II

Leghe Saldanti senza Piombo

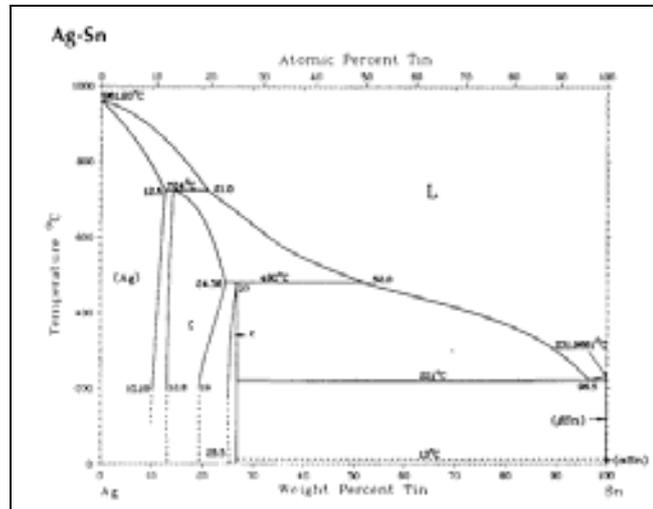
2.1 Evoluzione microstrutturale delle leghe senza Piombo

Una lega per brasatura senza Piombo per sostituire la ben nota tecnologia Sn-Pb deve soddisfare sia requisiti di processo che caratteristiche di affidabilità, quali resistenza al creep, alla fatica e alla corrosione; idealmente, dovrebbe essere adatta a processi di produzione di massa sia nella tecnologia “pin through hole”, sia nelle tecnologie a montaggio superficiale. Le tecnologie che attualmente utilizzano le leghe Sn-Pb difficilmente saranno adattabili alle nuove leghe senza grandi cambiamenti, in quanto la bagnabilità delle nuove leghe non è equivalente a quella delle leghe Sn-Pb e la temperatura di fusione è nella maggioranza dei casi più elevata.

Finora è stato proposto un gran numero di leghe per brasatura senza Piombo: leghe binarie, ternarie e quaternarie, la maggior parte delle quali sono basate sullo Sn come maggior costituente. Come elementi in lega sono utilizzati Zn, Ag, Sb, Cu, In, Bi, Mg e Sb.

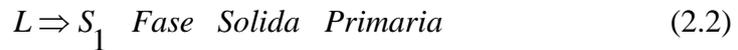
La microstruttura all'interno di un giunto di saldatura e all'interfaccia fra il giunto di saldatura e il substrato determina le proprietà meccaniche del giunto stesso. La microstruttura iniziale ed il relativo sviluppo sono determinati dal processo di saldatura e dal successivo invecchiamento dello stato solido. La reazione fra la saldatura e il substrato alla loro interfaccia è fondamentale per valutare la bagnatura, la resistenza e l'affidabilità del giunto. La formazione di uno strato intermetallico è auspicabile per la bagnatura e il legame metallurgico, tuttavia l'eccessiva reazione interfacciale può degradare l'integrità e l'affidabilità del giunto di saldatura.

Il Sistema generalmente riconosciuto come la prima scelta per una lega per brasatura senza Piombo è sicuramente lo Sn-Ag, che presenta una composizione eutettica Sn-3.5Ag e una temperatura eutettica di 221°C (fig. 2.1).



- S_2 = fase solida 2;
- S_3 = fase solida 3.

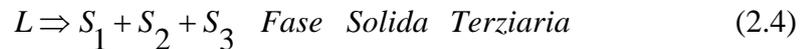
la prima fase del processo di solidificazione è:



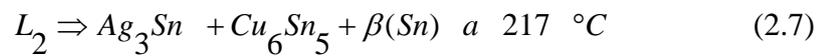
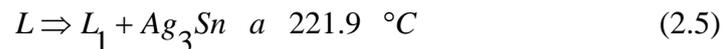
La temperatura a cui la fase solida primaria S_1 comincia a formarsi è la temperatura di liquidus. S_1 può essere una qualsiasi delle tre fasi solide, β -Sn, Ag_3Sn , o Cu_6Sn_5 , a seconda della composizione della relativa lega per la composizione eutettica ternaria. Al diminuire della temperatura ha inizio la solidificazione secondaria:



seguita dalla fase di solidificazione terziaria alla temperatura eutettica ternaria di 217.2 °C:



Studi sperimentali hanno segnalato che per SAC387 (95,5Sn-3,8Ag-0,7Cu) la sequenza di reazione di solidificazione è [23]:



dove L_1 e L_2 sono le due fasi liquide attraversate durante la solidificazione.

Tuttavia se la concentrazione di Argento è minore rispetto a quella della composizione eutettica la prima reazione non si svolgerà; le possibili fasi di reazione nel sistema ternario Sn-Ag-Cu sono riportate in [24].

La superficie di liquidus del diagramma di stato, cioè la temperatura in relazione alla composizione della lega per la fase primaria di solidificazione, è determinata attraverso esperimenti e calcoli termodinamici, così come la superficie di solidificazione secondaria, cioè la temperatura in relazione alla composizione, per la reazione (2.3).

La proiezione del diagramma di fase ternario del sistema Sn-Ag-Cu è mostrata in Figura 2.2 [24]; la Figura 2.3 rappresenta la proiezione di liquidus del sistema ternario Sn-Ag-Cu, al variare delle percentuali in peso di Cu e Ag e della temperatura, ed il dettaglio delle relazioni fase-temperatura all'angolo ricco di Stagno (Sn-rich), su cui si basano la maggior parte delle attuali leghe saldanti senza Piombo. Nelle Figure 2.4 a) e b) sono presentati esempi di sezioni isoterme rispettivamente a 240°C e 270°C. [24].

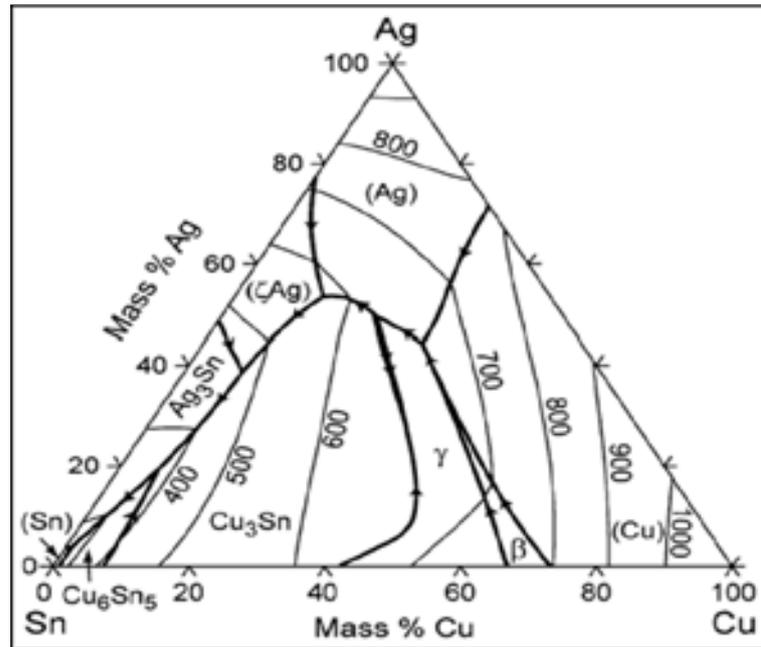


Figura 2.2: proiezione del diagramma di fase di Sn-Ag-Cu

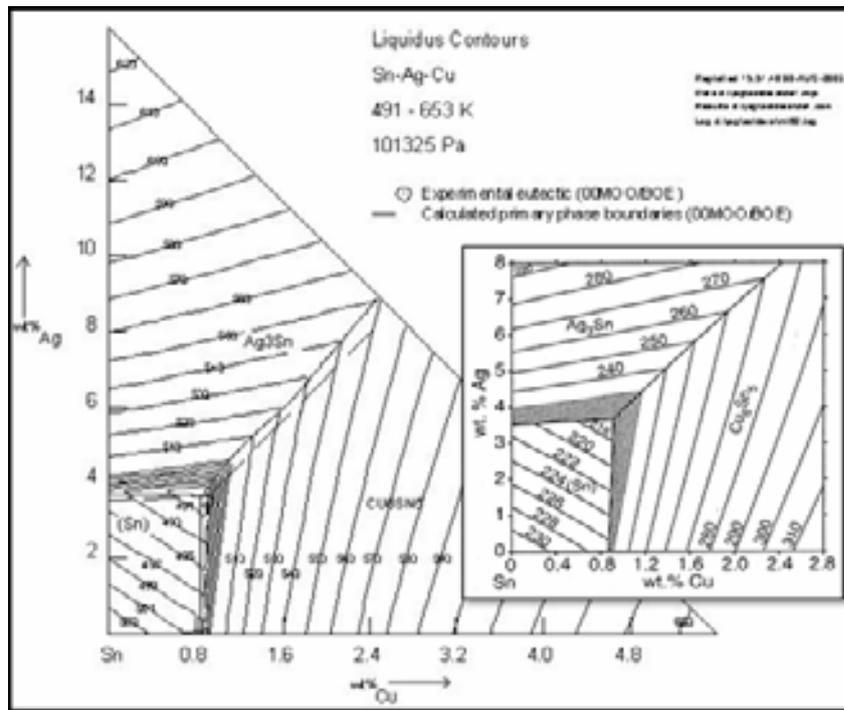


Figura 2.3: proiezioni di liquidus nel diagramma di stato di Sn-Ag-Cu; il riquadro mostra un ingrandimento delle relazioni fase-temperatura in angolo Sn-rich.

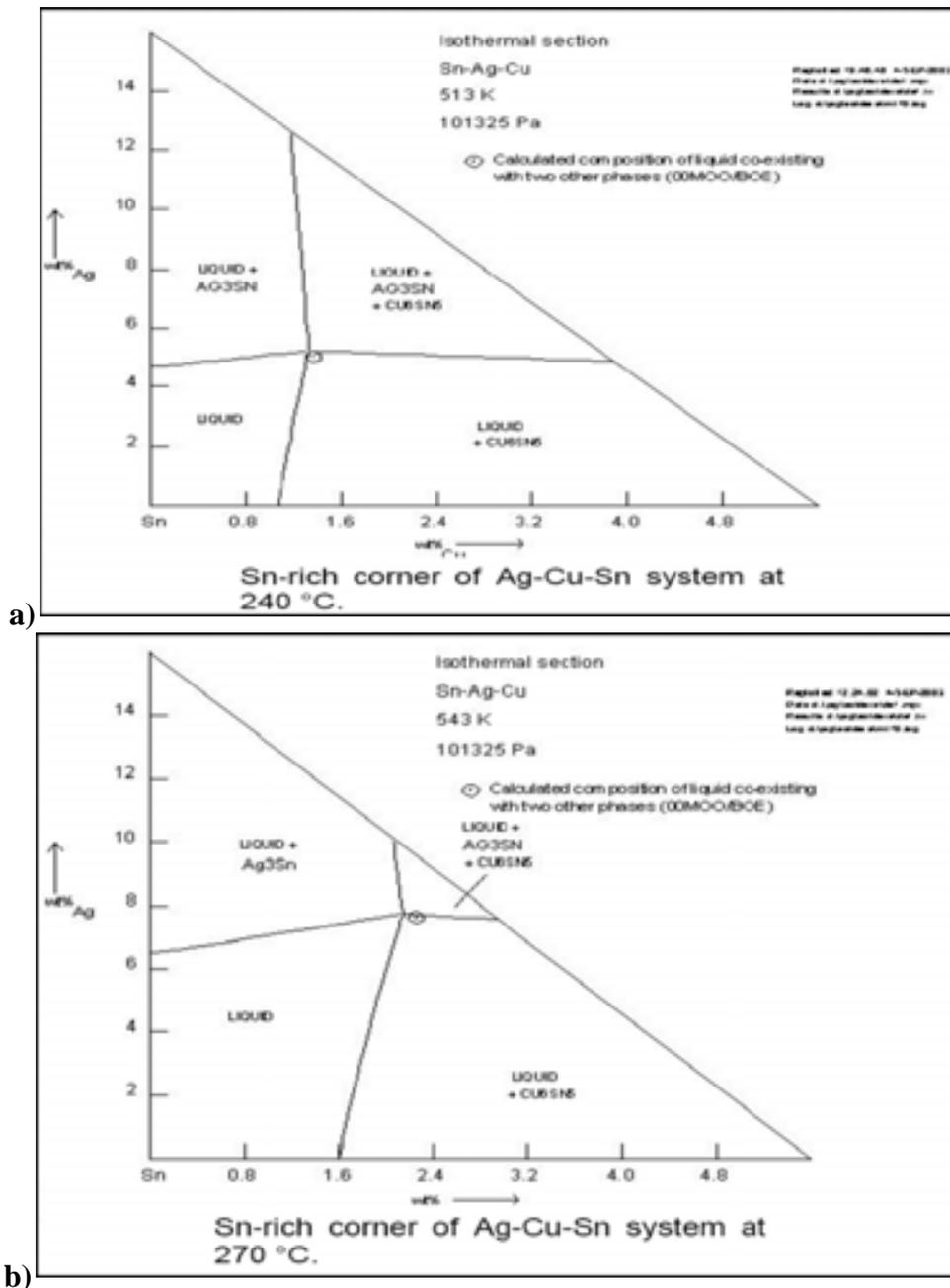


Figura 2.4: esempi di sezioni isotermitiche di liquidus per Sn-Ag-Cu alle temperature di 240 °C (a) e 270 °C (b)

Le strutture di solidificazione e le microstrutture tipiche di Sn-Pb (a) e Sn-Ag-Cu (b) sono mostrate in Figura 2.5, con immagini prese in-situ tramite ESEM (Microscopio Elettronico a Scansione Ambientale)[24].

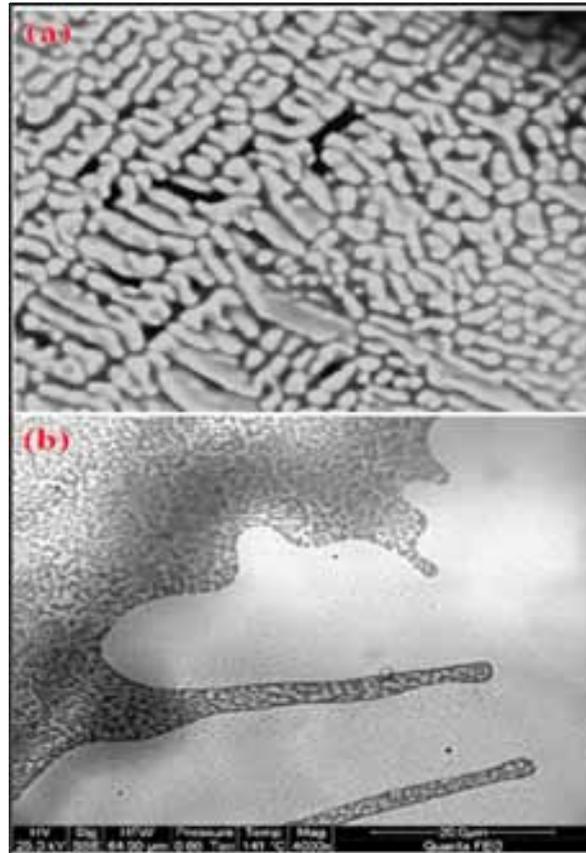


Figura 2.5: tipica struttura “as solidified” di: (a) SAC387 e (b) Sn-Pb eutettica

Le differenze tra le strutture as solidified Sn-Ag-Cu (SAC378) e Sn-Pb eutettico sono:

- La saldatura eutettica di Sn-Pb solidifica come dendriti e strutture bifasiche eutettiche fini;
- Per SAC387 la struttura è di forma a lastra fine (fine plate shape).
- La lega SAC tende ad avere più restringimento di solidificazione e aspetto opaco rispetto alla saldatura eutettica Sn-Pb, che è molto più liscia e più lucida.

Le microstrutture degli attuali giunti saldati Sn-Ag-Cu per un condensatore a circuito integrato e una sfera di saldatura BGA sono mostrate nelle Figure 2.6 e 2.7 rispettivamente. Il comportamento microstrutturale delle leghe senza Piombo varia anche in funzione delle finiture superficiali delle schede elettroniche, ad esempio saldature Sn-Ag-Cu su finitura di scheda in Argento e OSP (Organic Soldering Preservative) mostrano chiaramente fasi intermetalliche secondarie presenti nella lega SAC378 e un bilayer dei residui intermetallici all'interfaccia del substrato saldatura-Cu (Figure 2.8 e 2.9).

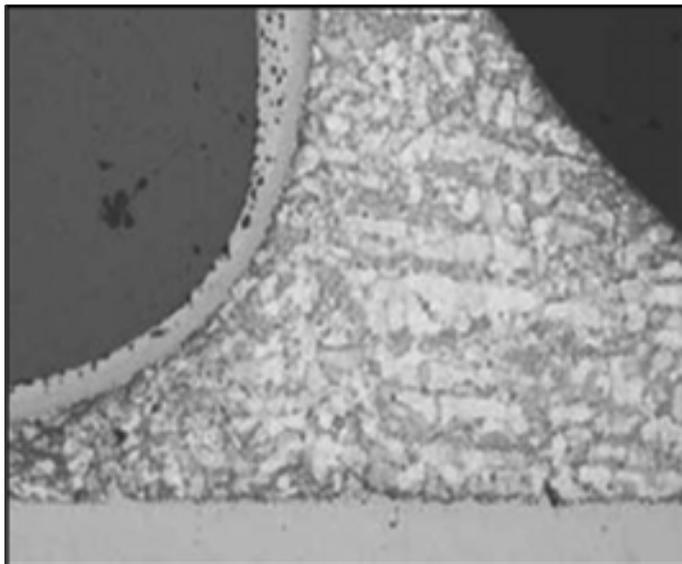


Figura 2.6: microstruttura di un giunto saldante Sn-Ag-Cu per un chip capacitor.

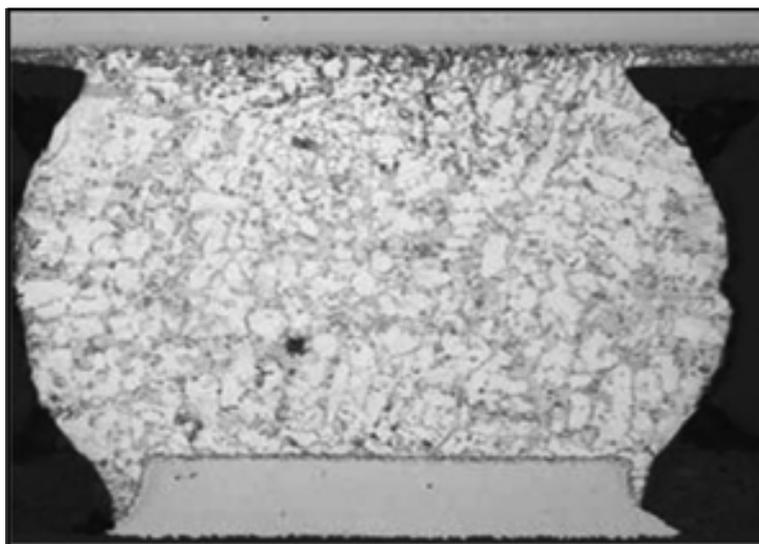


Figura 2.7: microstruttura per saldatura a sfera BGA Sn-Ag-Cu.

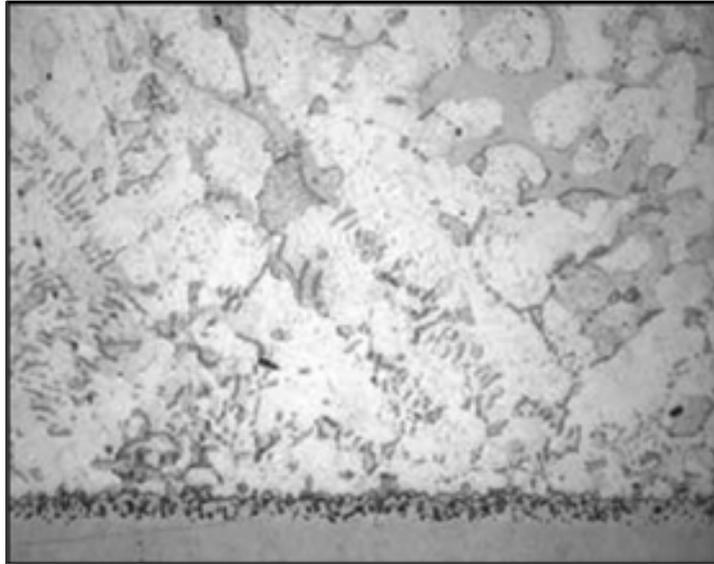


Figura 2.8: microstruttura di saldatura Sn-Ag-Cu su finitura di scheda in Ag.

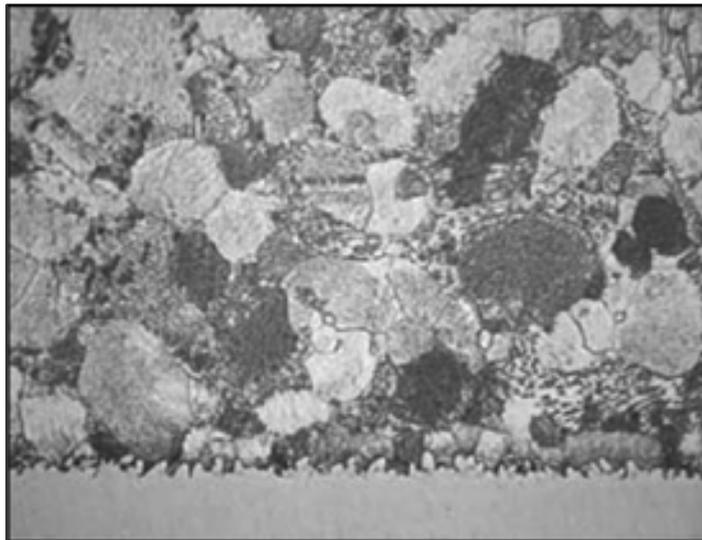


Figura 2.9: microstruttura di saldatura Sn-Ag-Cu su finitura di scheda in OSP.

L'aggiunta di Bi in una lega Sn-Ag riduce notevolmente la temperatura di fusione e promuove la bagnabilità della lega sul Rame. Tuttavia l'aggiunta di grandi quantità di Bi causa seri problemi di affidabilità, la massima quantità di Bi aggiunto è del 3% di peso, eccetto che per la lega eutettica Sn-Bi, utilizzata in applicazioni speciali. La Figura 2.10 mostra la superficie di liquidus del diagramma di stato Sn-Ag-Bi; con l'aumentare del contenuto di Bi, la composizione eutettica dell'Ag decresce fino all'eutettico ternario. Quindi per prevenire la formazione di cristalli del fragile Ag_3Sn

primario, che degrada le proprietà meccaniche di questa lega, è necessario ridurre il contenuto di Ag all'aumentare del contenuto di Bi.

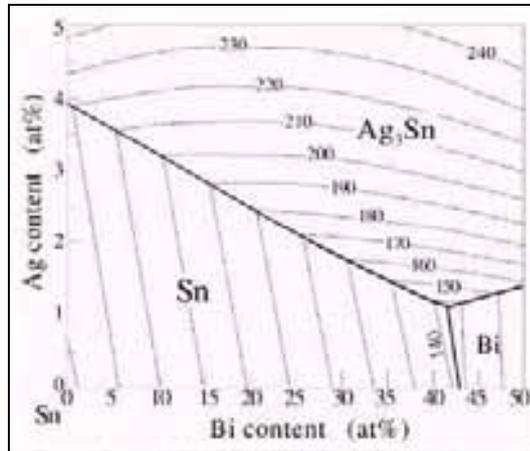


Figura 2.10: superficie di liquidus del diagramma di stato Sn-Ag-Bi

Altra possibile lega eutettica saldante è la lega Bi-Sn (57Bi-43Sn), che ha un punto di fusione di 139°C, significativamente più basso di quello della lega eutettica Sn-Pb (183°C). Questa lega è stata usata, in passato, solo in applicazioni elettroniche che richiedevano basse temperature di brasatura. Dal diagramma di fase di figura 2.11 si può notare la bassa solubilità dello Stagno nel Bismuto, mentre alla temperatura eutettica la solubilità del Bi nello Sn arriva al 21%. Raffreddando la lega, il Bi precipita nella fase di Sn. Per velocità di raffreddamento moderate, la microstruttura eutettica è lamellare con precipitati a bordo grano; si possono osservare per raffreddamenti lenti formazioni di grani grossi lungo i quali si formano cricche, mentre lo Stagno precipita dalla matrice lungo i bordi grano; al contrario la formazione di cricche non si osserva per alte velocità di raffreddamento.

E' stato sperimentato anche l'utilizzo di leghe In-Sn, esse sono state usate per applicazioni a montaggio superficiale di componenti elettronici su circuiti stampati, soprattutto la composizione In-48Sn per il vantaggio delle basse temperature di fusione. La composizione eutettica è In-49.1Sn e la temperatura eutettica è 117°C (Figura 2.12). Le due fasi che si formano sono fasi intermetalliche: una fase β ricca di Indio tetragonale a corpo centrato, che contiene il 44.8% di Stagno, e una fase esagonale ricca di Stagno γ con il 77.6% di Stagno. La fase ricca di Sn è composta da grani equiassici, mentre la fase ricca di In contiene precipitati di Sn.

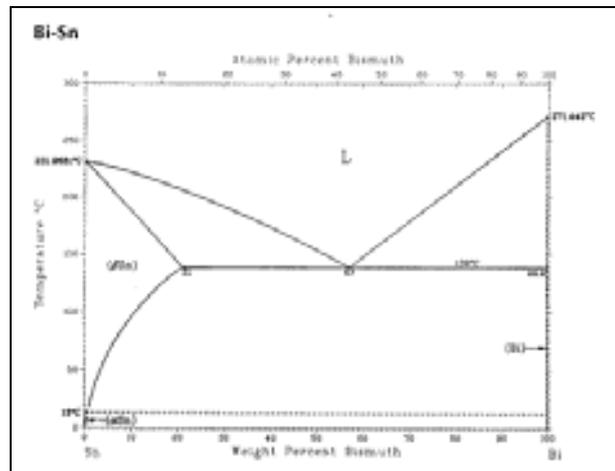


Figura 2.11: diagramma di stato Sn-Bi

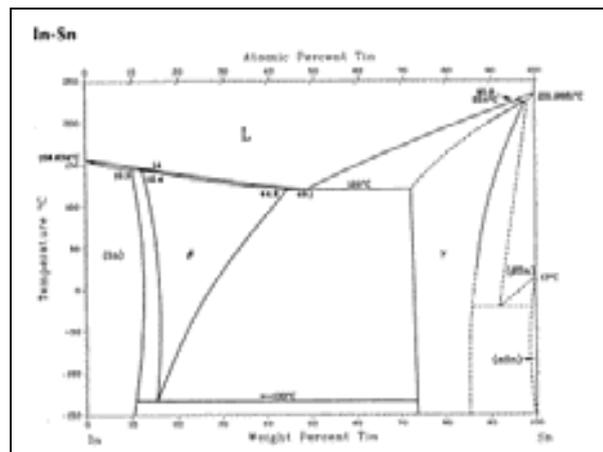


Figura 2.12: diagramma di stato In-Sn

I diagrammi di fase appena descritti indicano soltanto le fasi che si formano durante la solidificazione di equilibrio. La microstruttura in termini di dimensione, forma e distribuzione delle fasi solide, è determinata dalla cinetica, ad esempio dai meccanismi di nucleazione e sviluppo durante la solidificazione.

Il meccanismo di nucleazione (nucleation) è la comparsa nel liquido di centri su cui ulteriori atomi si possono depositare sviluppando dei cristalli solidi, ossia l'inizio di una transizione di fase, nella lega eutettica Sn-Pb è differente da quello nella lega eutettica Sn-Ag-Cu.

Nello Sn-Pb eutettico la solidificazione comincia con la nucleazione omogenea della fase ricca di Piombo o con la nucleazione eterogenea di Piombo su Rame o su Nichel nel caso di un giunto saldante. Successivamente si ha la nucleazione eterogenea della fase ricca di Stagno sulla fase ricca di Piombo precedentemente solidificata. La fase ricca di Stagno bagna la fase ricca di Piombo con angolo di bagnatura di circa 61° ÷

66°. L'effetto catalitico della fase ricca di Piombo per la nucleazione della fase ricca di Stagno riduce il sovraraffreddamento per la solidificazione e fornisce un punto di partenza affinché le due fasi si sviluppino parallelamente.

Invece nel sistema eutettico Sn-Ag-Cu il sovraraffreddamento della fase Ag_3Sn solida, determinato con calorimetria a scansione differenziale, è basso (7,2°C). Ma la formazione di Ag_3Sn non facilita la nucleazione della fase β -Sn. La fase β -Sn non bagna la fase Ag_3Sn precedentemente formata, quindi per la fase β -Sn non si avrà nucleazione eterogenea sull' Ag_3Sn . In letteratura è stato osservato il comportamento del sovraraffreddamento della fase β -Sn, a circa 29°C, in presenza di grandi particelle intermetalliche di Ag_3Sn ed è stato evidenziato che le particelle dei composti intermetallici sono inefficaci come substrati eterogenei di nucleazione per lo Stagno [15].

Sn-Pb eutettico e Sn-Ag-Cu eutettico differiscono anche per i meccanismi di sviluppo (o crescita/growth). Nel processo di solidificazione, le leghe eutettiche sono divise in due tipi: normali e irregolari, dove 63Sn-37Pb è una lega eutettica normale, mentre le leghe eutettiche senza Piombo (Sn-Ag, Sn-Cu e Sn-Ag-Cu) sono irregolari.

Le leghe normali sono associate con microstrutture normali di forma lamellare o a bastoncino. Durante il processo di solidificazione, le fasi che compongono una lega eutettica normale si sviluppano nella fase liquida attraverso un meccanismo coordinato, il quale richiede che i tassi di crescita delle fasi costituenti siano gli stessi e i loro meccanismi di sviluppo siano senza sfaccettatura (non-faceting). Per una lega eutettica binaria normale i due metalli hanno generalmente punti di fusione simili e le due fasi costituenti hanno la stessa frazione di volume.

Nel caso di Sn-Pb eutettico, i punti di fusione dello Stagno e del Piombo sono 232 °C e 327 °C, rispettivamente. Le frazioni di volume delle fasi ricche di Stagno e ricche di Piombo sono circa 70% e 30% rispettivamente, ed entrambe le fasi sono non-faceting. Durante il processo di solidificazione le fasi ricche di Piombo e di Stagno si sviluppano nella fase liquida parallelamente. Gli atomi di Piombo rifiutati dalla fase ricca di Stagno solidificata, o gli atomi di Stagno rifiutati dalla fase ricca di Piombo solidificata, diffondono nella parte anteriore dell'interfaccia solido/liquido, verso la fase ricca di Piombo o verso la fase ricca di Stagno, rispettivamente.

Questo avanzamento parallelo delle due diverse fasi eutettiche e dei soluti fra le due fasi, conduce ad allineamenti lamellari o a bastoncino con una dentatura fine (fine spacing). Le due fasi nel loro allineamento lamellare hanno un preciso orientamento cristallografico l'uno rispetto all'altro. La relazione cristallografica epitassiale¹ fra le fasi lamellari ricche di Piombo e di Stagno è probabilmente il risultato della minimizzazione dell'energia interfacciale e della massimizzazione del tasso di accrescimento. L'avanzamento degli allineamenti lamellari nella fase liquida continua

¹ Per crescita epitassiale si intende la deposizione di sottili strati di materiale cristallino su un substrato massivo, anch'esso cristallino, che ne indirizza la crescita e ne determina le proprietà strutturali.

fino a che non è ostacolato da altre lamelle. Un'area con lo stesso orientamento lamellare è chiamata colonia, cioè un grano contenente due fasi.

Le leghe eutettiche Sn-3.5Ag, Sn-0.7Cu e Sn3.5Ag-0.9Cu sono irregolari. La differenza nel punto di fusione fra Stagno e Argento (o Rame) è elevata, così come la differenza nella frazione di volume delle fasi costituenti, β -Sn e Ag_3Sn (o Cu_6Sn_5). L'aspetto più importante è che Ag_3Sn e i Cu_6Sn_5 solidificano con le interfacce cristallografiche solido-liquido sfaccettate, mentre β -Sn è una fase senza sfaccettatura. Durante la solidificazione, la fase sfaccettata, Ag_3Sn o Cu_6Sn_5 , si sviluppa attraverso l'interfaccia liquido/solido, mentre la fase senza sfaccettatura, β -Sn, avanza nella fase liquida attraverso dendriti senza sfaccettatura a forma d'albero. A causa dei diversi meccanismi di sviluppo, i tassi di accrescimento delle fasi β -Sn e Ag_3Sn (o Cu_6Sn_5) sono abbastanza differenti e di conseguenza gli sviluppi di β -Sn e Ag_3Sn (o Cu_6Sn_5) sono indipendenti.

Le microstrutture risultanti dallo sviluppo delle fasi costituenti le leghe eutettiche Sn-Ag-Cu sono differenti da quelle risultanti dallo sviluppo lamellare/colonia della lega Sn-Pb eutettica. Come riportato in letteratura [15], le microstrutture dei giunti di saldatura Sn-Ag e Sn-Ag-Cu eutettiche, o vicine all'eutettico, sono composte da dendriti di β -Sn in frazioni di volume che variano fra 20% e 80%, a seconda dei tassi di raffreddamento, del tempo e della temperatura sopra la temperatura di liquidus.

Fra i dendriti esistono allineamenti lamellari di β -Sn, di Ag_3Sn e di Cu_6Sn_5 ed è risultato anche che le grandi lastre di Ag_3Sn sono presenti anche nei giunti di saldatura [15].

I dendriti della fase β -Sn sono il risultato della solidificazione primaria. La presenza di β -Sn primario nei giunti eutettici di saldatura Sn-Ag o Sn-Ag-Cu è probabilmente dovuta all'alto sovraraffreddamento al di sotto della temperatura eutettica prima della formazione della fase β -Sn e alla distanza della composizione di saldatura dall'eutettico. L'elevato sovraraffreddamento necessario per la nucleazione della fase β -Sn è dovuto al fatto che la fase β -Sn deve nucleare in modo omogeneo a differenza delle fasi Ag_3Sn o Cu_6Sn_5 nucleate in modo eterogeneo e formatesi ad un sovraraffreddamento più basso. Poiché la temperatura di solidificazione della fase β -Sn è molto più bassa della temperatura eutettica, la composizione originale di Sn-3.5Ag o di Sn-3.5Ag-0.9Cu non rappresenta più la composizione eutettica a questa bassa temperatura di solidificazione; piuttosto la composizione eutettica è ora all'intersezione tra liquidus L/ β esteso e la temperatura di solidificazione. Ciò predice una microstruttura che consiste di una fase β -Sn primaria e di una miscela eutettica di Ag_3Sn (e di Cu_6Sn_5) e della fase β -Sn. All'aumentare del tasso di raffreddamento aumenta il sovraraffreddamento, che conduce a una frazione di volume più grande di dendriti β -Sn con una riduzione della distanza tra loro e a una frazione di volume più piccola della regione lamellare eutettica.

Il secondo motivo per la formazione della fase β -Sn primaria nei giunti di saldatura eutettici Sn-Ag è la dissoluzione del Rame dal rilievo di saldatura, che sposta la composizione della giunzione saldante dal suo punto eutettico. Le percentuali di volume sia della fase Cu_6Sn_5 sia dei dendriti di β -Sn aumentano all'aumentare della temperatura e del tempo di rifusione.

La nucleazione della fase β -Sn è facilitata quando Sn-Ag-Cu eutettico è saldato ad una superficie Au-Ni.

La nucleazione di fase Ag_3Sn richiede un sovraraffreddamento minimo, mentre la fase $\beta\text{-Sn}$ richiede un sovraraffreddamento fino a 30°C . Nel processo di solidificazione, oltre alla enucleazione, Ag_3Sn può svilupparsi in grandi lastre, prima che la matrice di $\beta\text{-Sn}$ sia solidificata.

E' stato dimostrato [15] che la formazione di grandi lastre Ag_3Sn dipende da tre fattori:

- 1 *Contenuto di Argento:* un elevato contenuto di Argento promuove la formazione di Ag_3Sn , infatti il contenuto d'Argento suggerito è meno del 3% in peso.
- 2 *Tasso di raffreddamento:* un tasso di raffreddamento più lento induce un sviluppo di Ag_3Sn in tempi maggiori. Ciò richiede la diffusione a lungo raggio degli atomi di Stagno e Argento nella fase liquida. Il tasso di raffreddamento di giunti di saldatura BGA dovrebbe essere più veloce di $60^\circ\text{C}/\text{min}$ o $120^\circ\text{C}/\text{min}$. Il tasso di raffreddamento tipico in un forno di rifusione a montaggio superficiale è nell'intervallo $(50 \div 120)^\circ\text{C}/\text{min}$. Di conseguenza, le grandi lastre di Ag_3Sn non sono solitamente presenti nei giunti di saldatura, ma il rischio esiste per alcune applicazioni, come grandi componenti o spessi substrati o PCB;
- 3 *Contenuto di Rame:* il contenuto di Rame nei giunti di saldatura favorisce la formazione di grandi lastre di Ag_3Sn .

In una giunzione saldante eutettica Sn-Ag-Cu, la fase Cu_6Sn_5 compare come blocchi di particelle, mentre Ag_3Sn è sempre presente come grosse lastre allungate. Nella solidificazione secondaria, $L \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$, o terziaria, $L \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn} + \text{Ag}_3\text{Sn}$, la fase Cu_6Sn_5 sfaccettata non si sviluppa in buona coordinazione con $\beta\text{-Sn}$ senza sfaccettatura [6]. La quantità di particelle Cu_6Sn_5 in giunti di saldatura eutettici Sn-Ag-Cu e Sn-Ag sul substrato di Rame aumenta con il tempo e la temperatura di rifusione perché aumenta la dissoluzione del Rame. Inoltre, ci sono più particelle Cu_6Sn_5 adiacenti al substrato di Rame che all'interno della giunzione saldante.

Come per altri materiali, lo sviluppo del grano nei giunti di saldatura eutettici Sg-Ag-Cu si presenta per l'invecchiamento o la ricottura dello stato solido. Le dimensioni di $\beta\text{-Sn}$, Ag_3Sn e Cu_6Sn_5 aumentano con il tempo di invecchiamento tra la temperatura ambiente e 190°C . La densità del Cu_6Sn_5 può aumentare con il tempo d'invecchiamento, specialmente nei giunti di saldatura raffreddati a partire da alte temperature di rifusione e dal lungo tempo di rifusione, perché il tasso di raffreddamento veloce sopprime la precipitazione della fase Cu_6Sn_5 durante la solidificazione. Il successivo invecchiamento dello stato solido permette al Rame supersaturo di precipitare. Tuttavia, se le giunzioni di saldatura eutettiche Sn-Ag-Cu sono fissate a una superficie di Nichel, la densità del Cu_6Sn_5 diminuisce con il tempo di invecchiamento. Le particelle di Cu_6Sn_5 all'interno della giunzione di saldatura si muovono verso l'interfaccia Ni/saldatura e riappaiono come fase intermetallica Cu-Ni-Sn. La migrazione della fase Cu_6Sn_5 dall'interno della giunzione di saldatura all'interfaccia saldatura/Ni è causata dal fatto che l'intermetallico Cu-Ni-Sn è termodinamicamente più stabile dell'intermetallico Cu_6Sn_5 .

2.2 Variazioni nel processo di saldatura senza Piombo

Con la variazione microstrutturale delle leghe saldanti è conseguentemente necessario apportare delle modifiche al processo di saldatura nelle schede elettroniche, con particolare attenzione alle finiture applicate alla superficie di Rame, a causa delle differenti caratteristiche di bagnabilità, alla maggiori temperature di lavorazione ed ai diversi flussanti da utilizzare.

2.2.1 Finitura superficiale per la protezione del Rame

Il trattamento di finitura applicato alla superficie di Rame ha lo scopo di preservare la saldabilità e di proteggere i conduttori di Rame dall'attacco corrosivo. Le temperature di lavorazione più elevate, relative a saldature senza Piombo, potrebbero delaminare le schede, causare delle deformazioni o produrre guasti nelle interconnessioni di schede multistrato.

La scelta del tipo di finitura superficiale va fatta tenendo conto di molti e importanti fattori, tra cui:

- Tipologia d'assemblaggio della scheda, cioè componenti SMT (Surface Mount Technology, Tecnologia a Montaggio Superficiale) su un lato del circuito o su entrambi i lati con più componenti PTH (Plated Through Hole, fori rivestiti da sottili strati di metallo), produzioni di alti volumi oppure piccoli lotti semilavorati [22];
- Tempo di stoccaggio (shelf life) e tempo di imballo protettivo per il PCB;
- Tg (Glass Transition Temperature) temperatura di transizione vetrosa del laminato di base, Tz (Time to Delamination) tempo alla delaminazione, Td (Decomposition Temperature).

Gli elementi determinanti sono lo spessore del PCB ed il numero degli strati; nel caso in cui gli strati siano più di 6 o 8 (spessore aumentato), si potrà considerare l'impiego di un laminato con medio o alto Tg (145° - 180°) che garantirebbe un più contenuto Coefficiente Termico di Espansione (CTE) su asse Z, quindi minor rischio di separazione fisica dei piani interni e interruzioni circuitali, ma con ovvie ripercussioni sui costi. Contemporaneamente sarà necessario valutare la Temperatura di Decomposizione della scheda (Td), temperatura alla quale si ha una prestabilita perdita del peso della resina che costituisce la scheda (ad esempio 2% o 5%) [25].

Riguardo alla qualità della scheda e alla sua planarità, è necessario prestare molta attenzione al tipo di laminato da usare, che dovrà sopportare più alte temperature senza subire danneggiamenti interni, delaminazioni e comparsa di vesciche (blistering), ondulazioni ed imbarcamenti. Perciò il tradizionale FR3, accettabile anche nella tecnologia senza Piombo, può essere sostituito da altri materiali, nuovi e più specifici, come FR4 di nuova generazione, caratterizzati da un elevato rapporto Tg/Td.

Vari processi di finitura superficiale per circuiti stampati, anche conformi alla Direttiva RoHS, sono già di uso industriale, tra cui:

- Finitura HASL (Hot Air Solder Leveling) con leghe senza Piombo, come Sn-Ag-Cu, Sn-Ag o Sn-Cu;
- Trattamenti di passivazione organica con OSP (Organic Saldabilità Preservative);
- Finitura NiP\Au (ENIG, Electroless Nickel Immersion Gold - Nichel Chimico e Oro per Immersione), Ni-Pd\Au o Ni\Pd\Au per deposizione chimica e per immersione (I-Au); in alcuni casi, Nichel elettrolitico\Au;
- Deposizione chimica di palladio direttamente su Rame ovvero di Nichel\palladio;
- Rivestimenti di Sn (1-2 mm) e Ag (spessore di frazioni di mm) per immersione.

Poiché la finitura HASL era già diffusamente utilizzata con la lega Stagno-Piombo, per renderla compatibile con la Direttiva RoHS occorrerà sostituire il Piombo e realizzare una lega Sn-Ag-Cu o Sn-Cu o una Sn-Cu-Ni. La ricerca delle alternative alla finitura HASL è in sviluppo da molti anni, soprattutto a causa del dibattito sempre vivo sulla qualità della finitura HASL stessa [15]: lo spessore e quindi la saldabilità è difficile da gestire, infatti nelle zone con uno strato molto sottile di HASL il consumo di Sn, a causa della formazione di composti intermetallici Stagno-Rame, renderà le zone non bagnabili; generalmente la finitura non è piana e questo rende difficile la deposizione di una quantità costante di pasta saldante durante la stampa della pasta stessa e la deposizione di dispositivi a passo fine (< 25 mil). Questo rende il processo sempre meno adeguato per il design dei circuiti stampati multistrato, di spessore sottile e caratteristiche circuitali sempre più fini; la distribuzione non è uniforme su piazzola e ciò causa conseguente difficoltà nell'assemblaggio dei componenti; la finitura impone sollecitazioni termiche notevoli sui PCB, con possibilità di deformazione permanente e conseguente difficoltà o impossibilità di montaggio superficiale l'impiego di flussanti energici con rischio sensibile di contaminazione ionica.

Tuttavia un aspetto positivo della finitura HASL è la possibilità di gestire schede semi-lavorate con migliori risultati di saldatura nei casi di assemblaggi ibridi, ovvero di componenti SMT e PTH, in particolare se saldati con ampi intervalli di tempo tra la fase dedicata alla saldatura SMT e la fase dedicata alla saldatura PTH. Da ricordare che per ogni ciclo di saldatura (Reflow o Wave) le superfici da saldare tendono sempre più ad ossidarsi, rendendo critico l'eventuale successivo step di saldatura.

La finitura HASL senza Piombo è commercialmente disponibile, tuttavia lo sviluppo di filamenti (whisker) da cui potrebbe essere affetta è una preoccupazione notevole per molte applicazioni.

L'attuale cambiamento dei materiali saldanti ha fornito lo slancio verso finiture superficiali alternative già sperimentate nel corso degli ultimi anni; infatti si è diffuso l'impiego, in particolare nell'industria dei computer, della telefonia e in generale delle telecomunicazioni, dei trattamenti di passivazione organica del Rame (OSP), già da tempo in uso nell'industria elettronica e adottati con successo come preservanti di saldabilità a breve termine. Attualmente grazie ai miglioramenti nella composizione di OSP, si è verificato un notevole progresso della capacità protettiva e della stabilità

all'escursione termica, con eccellente tenuta del rivestimento alla rifusione fino a nove rifusioni senza Piombo e vita di stoccaggio fino a sei mesi, rimanendo questi ultimi comunque ancora i punti deboli di tale tipo di finitura.

La finitura NiP\Au (ENIG), negli ultimi quindici anni, ha conquistato una significativa parte del mercato nella manifattura di circuiti stampati; si applica su substrato di Rame, sia su superficie piana come piazzole sia in fori passanti. La finitura in Oro può essere impiegata anche per la doratura protettiva di linee d'interconnessione molto sottili poiché ha un ottimo potere coprente anche su bordi e pareti. Tuttavia un problema ancora insidioso è costituito dall'ossidazione del Nichel, attribuita per lo più all'impoverimento locale in Fosforo (P) e al contatto con la soluzione di doratura per immersione, fenomeno che ha come conseguenza la formazione di giunti deboli. Inoltre, i giunti saldati con finitura ENIG sono poco resistenti agli shock meccanici, per cui i produttori di apparecchi soggetti a frequenti cadute, preferiscono ricorrere al finissaggio con OSP, Stagno o Argento.

Le finiture ENIG o Ni-Au, pur fornendo interfacce contatto/interruttore per la maggior parte delle applicazioni con buona saldabilità e capacità di legame (bondability) con fili di alluminio; necessitano comunque di un attento controllo del processo di placcatura per impedire guasti catastrofici come il "black pad".

Per applicazioni più costose, il Nichel elettrolitico/Au fornisce una finitura superficiale più affidabile, dedicando molta attenzione alla realizzazione dello spessore d'Oro; infatti una eccessiva quantità di Oro dissolto nel giunto di saldatura può causare "fragilità" [15].

Una considerazione indispensabile per la valutazione dell'affidabilità meccanica delle finiture superficiali è che l'interfaccia fra Stagno e Nichel, caratteristica delle finiture Nichel-Oro, ENIG e Nichel elettrolitico/Au, è in generale più friabile delle giunzioni fra Stagno e Rame, della finitura OSP e in Argento per immersione.

Le finiture con Palladio, che hanno l'importante limite dell'elevato costo, Ni\Pd o Ni\Pd\Au (Ni chimico, Pd chimico e Au per immersione) erano e sono tuttora alternative competitive alla finitura ENIG, in grado di garantire maggiore affidabilità, cioè eliminare il problema dell'ossidazione del Nichel, black pad o black line Nichel e permettere la saldatura con filo d'Oro. Il Palladio è depositato con elevata purezza mediante un processo auto-catalitico e la preparazione comporta un semplice trattamento di attivazione della superficie; la temperatura operativa è bassa, il controllo dei bagni agevole ed i tempi di trattamento ridotti; i riducenti impiegati permettono di ottenere depositi con spessore da frazione di micrometro a circa 10 mm secondo le richieste della specifica applicazione. In linea di principio, è un trattamento ideale per tutti i più comuni processi di saldatura.

La finitura Ni\Pd\Au, con spessori massimi di 5 μm , 0,5 μm o 0,05 μm , è anch'esso un processo potenzialmente di grande versatilità che può adattarsi a diverse tecnologie di interconnessione e soluzioni di impianto. Le proprietà possono essere eccellenti: resistenza a corrosione, porosità residua praticamente nulla, bassa e stabile resistenza di contatto, selettività nella deposizione; però la gestione del processo può essere

problematica in assenza di una solida esperienza e non sono ben noti gli effetti della dissoluzione del Palladio nella lega saldante.

I bagni di Argento per immersione (I-Ag) erano, fino ad alcuni anni fa, non di facile reperibilità, ma oggi i più importanti produttori di bagni galvanici offrono anche un processo di finitura con Argento per immersione per circuiti stampati. Il processo d'immersione, detto anche argentatura, è un processo auto-limitato e può fornire soltanto uno strato molto sottile di rivestimento (< 0.5 mm), deve però ricevere un trattamento organico di protezione per prevenire il formarsi di uno strato di corrosione (tarnishing). I tempi di trattamento sono brevi, la temperatura operativa bassa, il processo di semplice gestione e la compatibilità con materiali di mascheratura e saldatura è buona.

Anche se la saldabilità, la capacità di legame del filo di alluminio e la prestazione del cuscinetto di contatto di I-Ag non sono buone quanto quelle per il Nichel-Oro, ha comunque caratteristiche sufficienti per la maggior parte delle applicazioni. Per I-Ag la chimica esatta, lo spessore, la topografia superficiale, come pure la distribuzione dei componenti organici all'interno dello strato d'Argento, devono essere selezionati e specificati con attenzione. La manipolazione e lo stoccaggio allo stesso modo devono essere gestiti con attenzione per I-Ag, in quanto occorre considerare che i film di spostamento sono porosi e possono permettere la migrazione e l'ossidazione in superficie del metallo sottostante, con evidenti conseguenze negative sulla saldabilità nel caso di film di Argento su Rame. Alcuni fornitori garantiscono però una vita di stoccaggio fino a dodici mesi e vi sono indicazioni sperimentali circa la tollerabilità a lieve solforazione. Infine, un aspetto positivo da non trascurare è che l'Argento è compatibile praticamente con tutte le leghe di saldatura.

La stagnatura chimica (I-Sn) è un processo scarsamente diffuso che però potrebbe guadagnare terreno nel prossimo futuro, anche perché i depositi di Sn per immersione sono, secondo i produttori, immuni da whisker. Si tratta di un processo a bassa temperatura, sicuramente molto vantaggioso rispetto al tradizionale trattamento HASL, di facile gestione operativa e produttività. Tuttavia, vi sono non pochi aspetti problematici: la vita dei bagni, l'impiego in quantità non trascurabile di una sostanza sospetta cancerogena quale la tiourea o suoi derivati, la saldabilità e la vita di stoccaggio. A causa di spessori ridotti e dell'inevitabile porosità residua, i depositi di Sn per immersione possono accusare scarsa saldabilità per la formazione di intermetallico con Rame e non si può escludere il rischio di formazione di whisker, anche se si ritiene che il film di Stagno per immersione sia generalmente troppo sottile per essere suscettibile a formazione di whisker e che, una volta subito il reflow, ne sia del tutto esente. Ad ulteriore garanzia, si ricorre ad un sottostrato di Nichel come barriera tra Rame e Stagno per preservare la saldabilità ed evitare il rischio di formazione di whisker [26].

In termini di saldabilità per la saldatura senza Piombo, le finiture superficiali a Stagno per immersione (I-Sn) e ENIG forniscono migliori risultati di bagnatura su schede nuove, seguiti da I-Ag e da OSP. Tuttavia, dopo lo stoccaggio e le esposizioni di calore, la bagnatura della finitura I-Sn degrada più velocemente rispetto alla bagnatura per le

finiture I-Ag e OSP, mentre la bagnatura della finitura ENIG rimane eccellente con vari trattamenti predeterminati ed esposizioni di calore.

Le nuove schede di I-Ag possono sostenere fino a quattro cicli di rifusione senza Piombo prima del processo di saldatura finale a rifusione ed almeno due cicli di rifusione prima del processo di saldatura ad onda. Al contrario, le schede con finiture I-Sn non possono sostenere cicli di rifusione senza Piombo multipli o un ciclo di rifusione prima del processo di saldatura ad onda senza degradazione significativa nella bagnatura, a meno che lo spessore di I-Sn sia aumentato significativamente.

L'effetto di finiture superficiali differenti sui connettori press-fit è un altro fattore da considerare quando si seleziona la finitura superficiale del PWB (Printed Wiring Board) per i prodotti come le schede madri. La deformazione plastica della placcatura di Sn, la durezza della finitura di superficie, con le tolleranze dimensionali dei piedini (pin) e dei fori passanti, il disegno dei piedini di connessione, la loro conformità meccanica e le proprietà meccaniche del PWB, interessano la forza di inserzione richiesta per i connettori press-fit. Tipicamente, la differenza nella forza di inserzione fra le differenti finiture di superficie (Ni/Au, I-Ag, I-Sn) è inferiore al 10%, quindi poco significativa [15].

2.2.2 Teoria della Bagnabilità

La bagnabilità (Wetting) è la capacità di un metallo liquido, nel caso discusso una lega saldante liquida, di fluire e diffondersi attraverso una superficie metallica anziché ritrarsi verso se stessa o aderire alla superficie stessa durante il processo di saldatura. La bagnabilità, quindi, è una caratteristica fondamentale per ottenere un buon legame metallurgico tra due metalli, dove la forza motrice per la formazione di un'interfaccia fra i due materiali è la diminuzione dell'energia di Gibbs, che avviene quando si stabilisce un contatto intimo fra le due superfici dei materiali, poiché il sistema tende verso un'energia totale minima [18]. In termini termodinamici infatti, si ha una buona bagnabilità se c'è una diminuzione netta dell'energia libera totale quando si forma la nuova interfaccia tra la lega brasante e la superficie metallica, cioè se nel formare la nuova interfaccia l'energia superficiale della lega è inferiore all'energia superficiale di attrazione della scheda, o del conduttore; questo comporta l'attrazione verso la superficie stessa di uno strato molecolare sottile di lega saldante.

La fisica della bagnatura è regolata dalla relazione di Young-Dupré:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \phi \quad (2.8)$$

$$\sigma_{SF} = \sigma_{SL} + \sigma_{LF} \cos \phi \quad (2.9)$$

che unisce la bagnabilità (σ_{SV} o σ_{SF}) con la tendenza a formare un residuo intermetallico (σ_{SL}), la tensione superficiale (σ_{LV}) o la tensione interfacciale (σ_{LF}) e l'angolo di contatto

(ϕ detto anche wetting angle). In Figura 2.14 viene mostrata una goccia di saldatura su substrato solido nell'aria atmosferica (gas protettivo) (a) e in presenza di flusso (b). La saldatura è indicata con L, il substrato solido con S, solitamente Rame, il gas protettivo con V e il flussante con F.

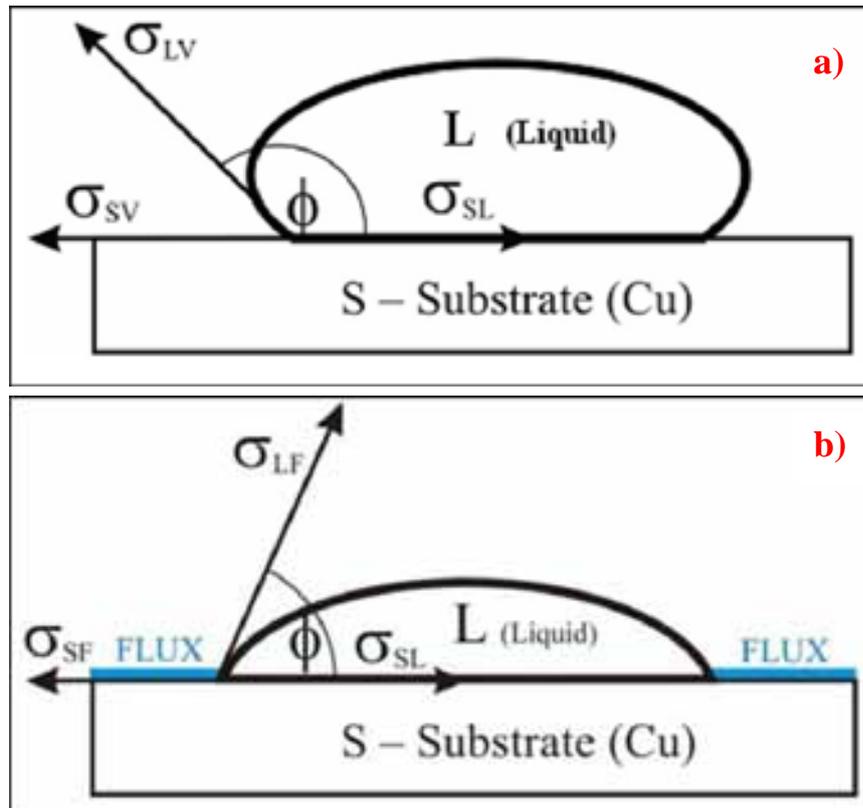


Figura 2.14: goccia di saldatura su substrato solido nell'aria atmosferica (gas protettivo) (a) e in presenza di flusso (b)

La tensione superficiale o energia superficiale σ_{LV} è una grandezza termodinamica definita come lavoro necessario ad aumentare isotermicamente l'area superficiale di un liquido e misurata in atmosfera protettiva determina soltanto un termine della relazione Young-Dupré. L'uso del metodo di goccia sessile può essere utile per la determinazione dell'angolo di contatto, formato alla giunzione di un solido e un liquido in un particolare ambiente e quindi la determinazione della differenza $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$.

Nel primo caso, descritto dall'Equazione 2.8, σ_{SV} è la tensione superficiale del substrato-vapore (Cu-gas) e σ_{SL} è la tensione interfacciale del substrato-liquido (Cu-saldatura), sarà il segno della differenza a determinare se ci sarà una tendenza per la bagnatura (differenza positiva) o per bordare (differenza negativa). Nelle misure di tensione superficiale, per esempio per mezzo del metodo di pressione di bolla massima, una diminuzione della tensione superficiale, che predice l'effetto di modificazione degli elementi sulle proprietà della saldatura, mostra soltanto un miglioramento della

bagnabilità, così come la diminuzione dell'angolo di contatto nel metodo di goccia sessile.

Il secondo caso, descritto dall'Equazione 2.9, è adeguato per misure "meniscographic" di tensione interfacciale σ_{LF} , usando un flussante, e per calcolare l'angolo di contatto dalla forza di bagnatura e dalla tensione interfacciale precedentemente ricavata (o direttamente dal metodo di goccia sessile). In modo simile al primo caso, possiamo determinare soltanto la differenza $\sigma_{SF} - \sigma_{SL}$ e valutare così il miglioramento della bagnabilità con l'utilizzo di flussante.

I valori dell'angolo di contatto, determinati dal bilancio delle tensioni superficiali al giunto ternario in accordo con l'equazione di Young-Dupré possono essere usati come indice della qualità della bagnabilità, in particolare si ha:

- con $00^\circ < \phi < 30^\circ$, una bagnatura molto buona;
- con $30^\circ < \phi < 40^\circ$, una buona bagnatura;
- con $40^\circ < \phi < 55^\circ$, una bagnatura accettabile;
- con $55^\circ < \phi < 70^\circ$, una bagnatura difficile;
- con $70^\circ < \phi < 90^\circ$, una bagnatura molto difficile,
- con $\phi > 90^\circ$ il sistema non bagna la superficie.

La Tabella 2.1 [19] mostra i valori dell'angolo di contatto misurato per alcune leghe, purtroppo i risultati sono ottenuti utilizzando diversi flussi e diverse condizioni e non sono confrontabili. Tuttavia possono fornire alcune indicazioni di massima sulla bagnabilità di una lega, ad esempio la lega Sn-9Zn presenta il comportamento peggiore, mentre l'angolo più basso si ha con la lega Sn-10Bi-0.8Cu.

Tabella 2.1: valori dell'angolo di contatto per diverse leghe.

	Angolo di contatto ($^\circ$)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Note
Bi-42Sn	43+/-8	195	Substrato di Cu, flusso: A611
Sn-9Zn			Bassa bagnabilità
Sn-5Sb	37	260	
Sn-50In	63+/-6	215	Substrato di Cu, flusso: A611
Sn-4Cu-0.5Ag	34<x<51		Flussi: A611, A260HF, B2508
Sn-10Bi-0.8Cu	32	250	Flusso: Kester #197
Sn-1Ag-1Sb	38	250	Flusso: Kester #197

In entrambi gli schemi della relazione di Young-Dupré lo stesso σ_{SL} corrisponde alla reazione sull'interfaccia Cu/saldatura, infatti può accadere che una reazione chimica formi uno o più residui intermetallici. La formazione veloce di fasi intermetalliche su questa interfaccia contribuisce ad un più basso σ_{SL} e la forza motrice all'interfaccia saldatura/substrato riflette la bagnabilità della saldatura liquida al substrato.

In linea generale, i valori di tensione interfacciale sono più bassi di quelli della tensione superficiale perché i flussanti fanno diminuire l'energia di superficie. La stessa cosa è vera per l'angolo di contatto misurato con l'impiego di flussante, in confronto ai risultati ricavati senza flussante tramite le misure di goccia sessile.

La tensione superficiale della lega fusa è fondamentale nell'assemblaggio dei circuiti stampati, infatti determina il flusso capillare nei fori delle schede e il raggio di curvatura naturale dei giunti. Nei processi tecnologici l'equilibrio termico si raggiunge raramente, poiché la brasatura si completa prima di raggiungere le condizioni di equilibrio termodinamico. Inoltre la tensione superficiale è influenzata anche dalla dissoluzione del substrato nella lega brasante fusa, dall'ossidazione del flusso, dall'ambiente in cui si effettua la brasatura e da altri fattori. Alcuni studi [19] hanno dimostrato che la tensione superficiale varia con la temperatura, la composizione del flusso e le interazioni tra lega brasante e substrato. Per questi motivi la tensione superficiale delle leghe brasanti non è conosciuta con precisione. In generale la tensione superficiale tende ad essere minore in aria che in atmosfera inerte, poiché l'ossidazione abbassa l'energia libera della superficie liquida.

A causa dei limiti della relazione di Young-Dupré, sarà necessaria una ricerca di misura generalizzata della bagnabilità e la relativa dipendenza dalla composizione.

Le leghe di saldatura senza Piombo, come già osservato, sono caratterizzate generalmente da temperature di fusione più elevate rispetto alle leghe Stagno-Piombo. Poiché il maggior riscaldamento causa un aumento dell'energia superficiale, si avrà una diminuzione della bagnabilità ad uno stato sottilissimo. Tutto questo indica uno dei problemi riguardanti le leghe senza Piombo: la maggior parte delle leghe senza Piombo mostra una bagnabilità inferiore alla lega Sn-Pb quasi eutettica fatta eccezione per la lega Bi-42Sn. L'aggiunta di Argento promuove leggermente la bagnabilità sul Rame, mentre l'aggiunta di Zinco la peggiora, a causa dell'alta attività di questo elemento e della sua tendenza all'ossidazione. Recentemente sono stati migliorati i flussanti per la lega Cu-Zn, con un conseguente aumento della bagnabilità.

Le conseguenze principali della minor bagnabilità delle nuove leghe di saldatura sono:

- I rivestimenti in Stagno si comportano in modo diverso da quelli in Stagno-Piombo.
- La scelta del flussante appropriato è ancor più importante.
- L'importanza maggiore della pulizia e della non ossidazione dei capicorda dei componenti e delle superfici saldabili.
- L'uso di un profilo termico adeguato, infatti se la temperatura aumenta troppo lentamente a causa della regolazione inadeguata della stessa o di alimentazione elettrica insufficiente, le superfici si ossidano rendendo più difficoltosa la bagnatura della lega saldante. Dall'altra parte è necessario evitare aumenti di temperatura troppo rapidi perché possono danneggiare alcuni componenti e i PCB a causa dell'urto termico.
- La tensione superficiale delle leghe senza Piombo è superiore a quella delle leghe Stagno-Piombo, ciò limita la distribuzione uniforme della lega e aumenta il rischio di sollevamento (tombstoning).

2.2.3 Flussanti

I flussanti sono prodotti chimici che permettono di pulire le superfici metalliche dai gas assorbiti, pellicole ossidanti e altri agenti contaminanti. Il flussante consente di rimuovere l'ossido superficiale, minimizzando le ossidazioni sul giunto saldante, permettendo così alla lega di scorrere e stagnare le superfici che devono essere collegate; inoltre esalta la bagnabilità della saldatura riducendo la tensione superficiale tra la saldatura stessa e il substrato e infine agevola il trasferimento di calore.

Quasi tutti i flussanti di saldatura sono aggressivi; quelli non corrosivi sono a base di resina e diventano attivi solo se portati a temperatura di saldatura. Essi agiscono lentamente e producono piccole quantità di acido cloridrico, quindi è essenziale che siano completamente decomposti.

I flussanti di saldatura più diffusi sono tuttavia quelli corrosivi, chiamati anche flussanti autopulenti, i quali si attivano a temperatura ambiente e quindi richiedono una minore pulizia di tipo meccanico; sono fortemente acidi e, se applicati in eccesso, continuano a reagire col metallo di base, generalmente il Rame, finché non sono ampiamente dispersi e neutralizzati [27].

In generale ci sono varie categorie di flussanti:

- NC: no-clean, i più usati attualmente, composti da colofonia² (colophony), solvente e una piccola quantità di attivatore, hanno bassa attività e sono adatti alle superfici facilmente saldabili. Il residuo di flussante NC è pulito, duro, non corrosivo, non conduttivo, ed è formulato per essere lasciato sul prodotto finito o rimosso; a parità di volume del filo contiene minori quantità di contenuti acidi.
- RMA: Rosin Mildly Activated, moderatamente attivi a base di rosina³, comunemente noti con il nome clean, costituiti inoltre da solvente e da una piccola quantità di attivatore. Essi hanno un'attività piuttosto bassa e sono particolarmente adatti alle superfici facilmente saldabili. Il residuo dei flussanti RMA è pulito, poco evidente, non corrosivo e inerte; comunque rimuovibile con solvente adeguato.
- RA: Rosin Activated (attivati a rosina), hanno attività maggiore dei flussanti RMA e sono adatti alle superfici moderatamente ossidate. Il suo residuo è corrosivo e dopo la rifusione deve essere rimosso con solvente adeguato per prevenire danni all'assemblaggio finito.
- WS: water soluble (idrosolubili), composti da acidi organici, tiosoluto e solvente. Sono disponibili con un livello di attività estremamente variabile, per

² Colofonia: è una resina vegetale che si presenta in forma di massa resinosa trasparente, più o meno ambrata, contenete più del 90% di acidi resinici isomorfi, tra cui l'acido abietico, difficili da cristallizzare.

³ Rosina: originariamente chiamata colofonia o pece greca è una forma solida ottenuta dalla resina di pino e di altre piante, soprattutto conifere, prodotta dal riscaldamento della resina liquida fresca per vaporizzare le componenti terpeni del liquido volatile. E' semi-trasparente e il colore varia dal giallo al nero. A temperatura ambiente la rosina è fragile.

permettere la saldatura anche su superfici più difficili. Il suo residuo è corrosivo e dopo la rifusione deve essere rimosso con acqua a 60°C e pressione a 40psi [28].

Nello Standard IEC 61190-1-1 sono riportate le tipologie di flussanti e la loro denominazione ufficiale secondo [29].

I tentativi iniziali di mescolare semplicemente flussanti no-clean, sviluppati per Stagno-Piombo, con leghe saldanti senza Piombo hanno portato risultati pessimi, data anche la differenza nella densità. Il flussante no-clean ha richiesto una nuova formulazione per le leghe saldanti senza Piombo per assecondare le loro caratteristiche uniche. La reazione chimica fra il flussante e la lega saldante nella pasta saldante interessa le caratteristiche reologiche della pasta stessa, aspetto critico per le prestazioni di stampa.

Allo stesso modo, flussanti liberi no-clean, composti organici volatili (VOC – volatile organic compound), flussanti idrosolubili devono essere formulati specificamente per la saldatura ad onda senza Piombo.

La temperatura di saldatura più alta, necessaria per la gran parte dei processi senza Piombo, porta a velocità di ossidazione più elevate ed ha livelli di bagnatura inferiori, ciò può rendere necessario l'uso di flussanti più forti e con una maggior stabilità alle alte temperature. Ciò ha comportato un aumento del volume di flussante in percentuale nel filo di saldatura, da circa 1.0% (valore tipico per leghe con Piombo), ai valori attuali che superano il 2%, come nel caso delle leghe senza Piombo selezionate [22].

A causa di tali variazioni, un aspetto fondamentale che dovrà essere preso in considerazione è l'impatto dei residui del flussante dopo la rifusione sulle prestazioni affidabilistiche della saldatura. Gli eventuali residui infatti potrebbero inquinare la scheda saldata e quindi nel tempo potrebbero causare fenomeni di elettromigrazione, come la crescita dendritica, ovvero la formazione di filamenti cristallini conduttivi (corto circuiti), oppure fenomeni di corrosione dei metalli presenti sulla scheda (piste in Rame, terminali di componenti, ecc) [23]. L'uso, quindi, di flussanti più forti e aggressivi richiederà un'operazione di pulizia del circuito stampato al termine del processo di saldatura, per eliminare i residui che saranno tanto più aggressivi quanto più forte è il flussante stesso.

Questo aspetto sarà affrontato durante la fase di preparazione dei campioni e sarà risolto attraverso un processo di pulitura ad ultrasuoni (Capitolo 5).

Un altro aspetto da considerare è l'effetto dei flussanti no-clean sull'integrità dei segnali a radiofrequenza (RF – radio frequency), nei prodotti di comunicazione wireless; all'aumentare delle frequenze, ogni parte di un circuito come le tracce di conduttore, la maschera di saldatura e i residui di flussante, si aggiungono al disegno ed alle tolleranze del circuito generale. L'effetto delle radio frequenze sulle saldature senza Piombo e sui residui di flussante è un argomento di grande attualità e soggetto a molti studi [15].

2.2.4 Modalità di Saldatura

La brasatura, nota comunemente come saldatura a Stagno, rappresenta il metodo principale per realizzare giunti di componenti elettronici, come resistori, condensatori o circuiti integrati ai circuiti stampati o ai substrati ceramici utilizzati per i microcircuiti ibridi. Riguardo alla produzione di circuiti elettronici con elevata funzionalità, negli ultimi tempi è stata rivolta grande attenzione all'integrità dei giunti brasati, non solo per ottenere un'elevata affidabilità, ma anche per limitare i costi dei prodotti di scarto, del testing dei circuiti e della riparazione dei giunti difettosi.

L'impiego di nuove leghe saldanti senza Piombo ha comportato necessariamente delle modifiche all'intero processo di saldatura; di seguito verranno analizzate per completezza le varie modalità attualmente in uso, come la saldatura manuale, il processo di rifusione, la saldatura ad onda, la saldatura con fase vapore e la stampa o deposizione della pasta saldante; ma particolare approfondimento verrà dedicato alle prime due modalità di saldatura che sono, poi, le tecniche sperimentate in questa fase di ricerca.

Il processo di saldatura manuale viene spesso controllato e definito specificando la temperatura della punta del saldatore. L'IPC [31] definisce il processo di saldatura manuale con una "regola empirica" riferita al raggiungimento di una temperatura di collegamento ideale per un determinato intervallo di tempo. Ciò attribuisce più importanza al rendimento nel trasferimento del calore rispetto alla temperatura assoluta della punta. Con l'introduzione delle leghe senza Piombo e con punti di fusione più elevati rispetto a quelli delle leghe tradizionali Stagno-Piombo, è necessario definire un maggior numero di parametri di processo.

Per evitare temperature di processo eccessive e conseguenti danni termici agli elementi durante il processo di saldatura manuale, occorre tenere conto dei seguenti aspetti:

- *Forma e condizioni della punta:* le giuste dimensioni di una punta consentono di massimizzare l'area di contatto della punta con il giunto e di migliorare il rendimento in termini di trasferimento del calore;
- *Contenuto di flussante del filo di saldatura e velocità d'attivazione:* è probabile che aumenti il volume di flussante; ciò da un lato favorisce il trasferimento termico, dall'altro può richiedere un intervento di pulizia successivo alla saldatura; indispensabile è il controllo della giusta velocità di attivazione del flussante;
- *La capacità termica del saldatore:* imporre la giusta velocità di aumento della temperatura al giunto è importante sia per l'attivazione del flussante che per la temperatura finale del giunto di saldatura. Non applicare calore eccessivo e troppo velocemente evita l'evaporazione precoce del flussante, cioè prima che esso abbia il tempo di attivarsi e di determinare la corretta bagnatura della lega.
- *Temperatura della punta:* le temperature delle punte esistenti possono essere utilizzate nella maggior parte delle applicazioni, a condizione che siano adottate la giusta forma di punta e adeguate tecniche di manutenzione.

Il processo di saldatura manuale o profilo termico può essere suddiviso in tre fasi:

- *Fase Preliminare*: controllare che la punta del saldatore sia pulita, ben stagnata e della forma giusta per massimizzare l'area di contatto con il giunto da saldare;
- *Fase di flusso della lega/formazione del giunto*: il filo di saldatura e la punta riscaldata sono applicati al reoforo e alla piazzola; per ottenere un buon processo di saldatura manuale, abbiamo bisogno di applicare una quantità sufficiente di energia termica, che equivale a portare la temperatura di collegamento a 40 °C oltre il punto di fusione della lega per 2 ÷ 5 secondi. In questo arco di tempo il flussante si attiva e la lega saldante fluisce lungo la superficie del reoforo, riempiendo il foro passante e coprendo la piazzola;
- *Fase di solidificazione del giunto*: il saldatore è rimosso, il giunto si raffredda e la lega saldante solidifica.

Le differenze che si hanno con il processo di saldatura manuale per leghe con Piombo sono:

- Temperatura della punta del saldatore leggermente più elevate per raggiungere punti di fusione più alti;
- Utilizzo di flussanti più aggressivi, che assieme a temperature di lavoro più elevate portano ad una diminuzione della durata della punta;
- Profilo di saldatura con preriscaldamento più lungo e una bagnatura prolungata.

Le difficoltà maggiori nel processo di saldatura manuale si riscontrano con componenti che hanno grande massa termica; in quanto il raggiungimento della corretta temperatura di collegamento durante la saldatura manuale è d'importanza fondamentale per la formazione di giunti di buona qualità.

L'esame dello spessore e della morfologia dello strato intermetallico all'interno del giunto può fornire una chiara indicazione dell'esatta quantità di energia termica che è stata applicata al giunto. La presenza di uno spazio intermetallico è una buona indicazione del fatto che si sia verificata una reazione metallurgica fra la lega saldante e la terminazione e fra la lega e la piazzola.

Il controllo dello spessore dello strato intermetallico, legato alla velocità di reazione, è di importanza cruciale per la formazione di un giunto resistente dal punto di vista metallico e dipende da temperatura e tempo. Un'eccessiva energia termica produrrà uno strato intermetallico di maggiore volume e quindi una maggiore fragilità, invece la presenza di uno strato intermetallico troppo sottile è indice di insufficiente energia termica e comporta la formazione di un giunto "freddo" durante il processo di saldatura. Anche se la finitura superficiale e la forma dei giunti nella saldatura senza Piombo sono notevolmente diversi da quelli osservabili con le leghe Stagno-Piombo, in quanto più opachi e con angoli di bagnatura maggiori, come si può osservare dalla Figura 2.15, lo spessore dello strato intermetallico rimane un indice della qualità del giunto, assieme alla forma complessiva e alla finitura superficiale del giunto concavo di saldatura [31].

L'affermazione delle leghe senza Piombo renderà il controllo dei processi ancora più importante di quanto non sia stato in passato; sarà richiesta pertanto una definizione più dettagliata della forma della punta, della potenza erogata e del rendimento nel trasferimento termico oltre che della temperatura assoluta della punta [32].

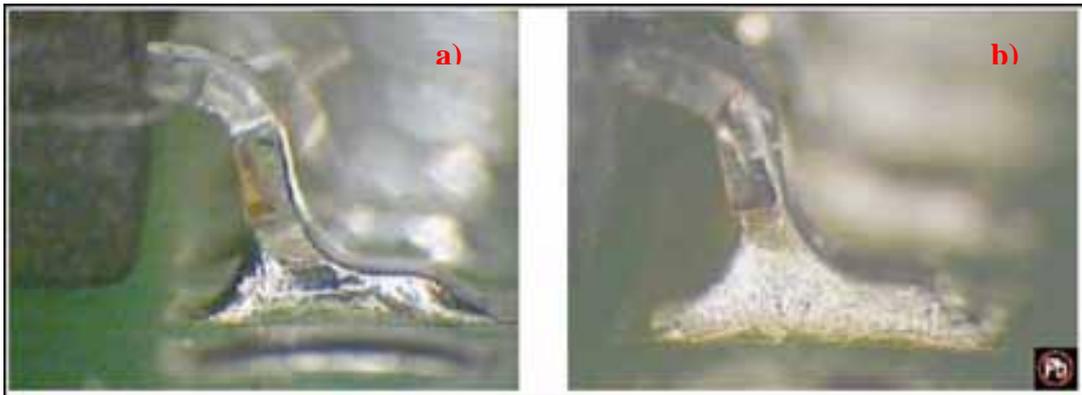


Figura 2.15: giunti saldati: saldatura senza Piombo (b), saldatura Sn-Pb (a).

Per quanto riguarda i moderni dispositivi assemblati con tecnologia a montaggio superficiale (SMD) il processo di saldatura più comunemente utilizzato è il processo automatico di saldatura a rifusione, conosciuto con il termine inglese “Reflow Soldering”. Tale processo prevede l’uso di particolari forni adibiti a realizzare un ben determinato profilo termico, responsabile della corretta realizzazione delle saldature. I forni a rifusione presenti sul mercato possono essere di due tipologie:

- Forni per saldatura a infrarossi (IR);
- Forni per saldatura a convezione.

I forni IR sfruttano il calore ceduto dai raggi quando interagiscono con i vari elementi del circuito stampato. Sono stati largamente usati in passato, ma oggi trovano un minor utilizzo a causa di alcune problematiche relative alla trasmissione dell’energia termica. Infatti i raggi infrarossi non garantiscono un riscaldamento uniforme dell’intera struttura, in quanto sono per natura sensibili ai colori e alle ombre; in particolare accade che i contenitori plastici dei componenti elettronici assorbano i raggi IR, ostacolando quindi il riscaldamento delle aree sottostanti e creando pericolosi squilibri termici. Una situazione peggiore si verifica quando eventuali elementi di colore chiaro riflettono i raggi incidenti, annullando del tutto il trasferimento del calore.

I forni a convezione, oggi maggiormente usati, riescono invece a risolvere tali problemi sfruttando l’energia termica trasportata dall’aria calda forzata ad incidere sulla scheda, quindi sui giunti da saldare, grazie ad un sofisticato apparato di condutture e aperture. Con la saldatura automatica, oltre all’impiego della lega saldante, è applicato anche un particolare agente flussante, al fine di ottenere giunti di saldatura tenaci e di più alta qualità. Paste saldanti di uso industriale prevedono in genere un 88% di lega metallica e 12% di agente flussante.

Nel processo di saldatura a rifusione la pasta saldante è applicata mediante stampaggio (screen printing) su una delle due superfici, di solito quella del circuito stampato; l'intero assemblato è inserito nel forno a convezione in cui si genera la giunzione. Il processo di saldatura può essere sintetizzato schematicamente come in Figura 2.16, dove è importante osservare le fasi fondamentali del controllo di processo, sia per il posizionamento della pasta saldante che per la corretta saldatura del componente.

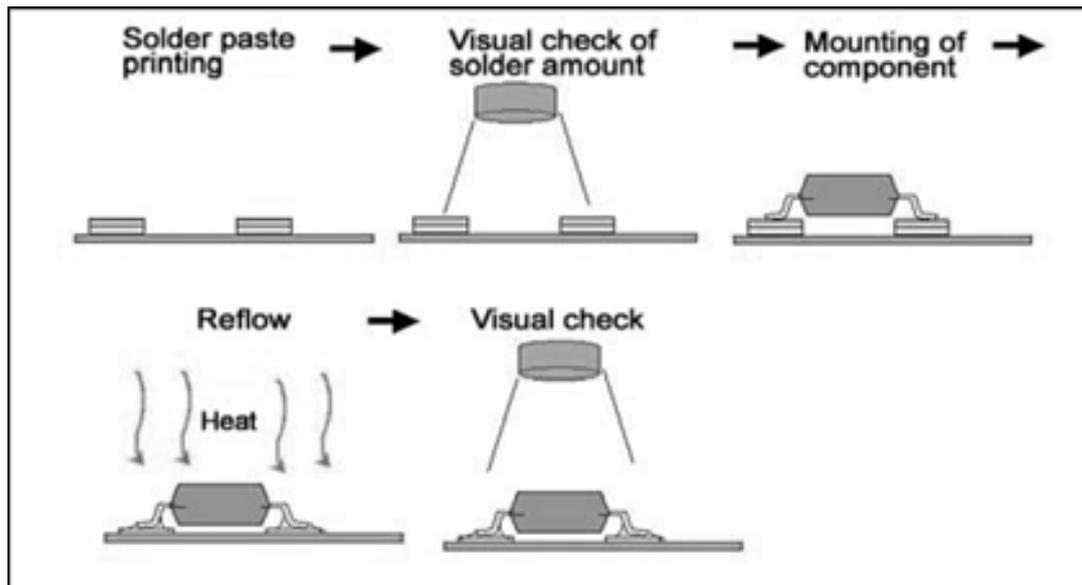


Figura 2.16: fasi del processo di saldatura a rifusione.

Il processo di rifusione, specialmente per componenti SMD, è particolarmente interessato dai cambiamenti introdotti dai processi senza Piombo, a causa della temperatura di punta, parametro fondamentale per il profilo di rifusione. Un'adeguata temperatura di rifusione è necessaria affinché la saldatura si fonda, scorra e si bagni, interagisca con il Rame sul rilievo e sulla terminazione del componente e formi un legame intermetallico sano una volta raffreddata e solidificata. Tipicamente, sono necessari 30 °C di surriscaldamento sopra la temperatura di fusione della lega saldante.

Come precedentemente osservato, molte leghe senza Piombo richiedono temperature di picco più alte rispetto ai 210 ÷ 220 °C della lega Sn-Pb, infatti il nuovo livello di picco si attesta tra (235 ÷ 260)°C. Per la lega SAC con temperatura eutettica a 217°C, la temperatura di punta di rifusione minima risulta essere 235°C, tenendo in considerazione le importanti caratteristiche del processo, tra cui la robustezza ed il rendimento del giunto saldato, la varietà di finiture dei componenti, la stabilità e le tolleranze termiche del forno. Il tempo di stazionamento (dwell time) o tempo sopra il punto di rifusione (TAL – Time Above Liquidus) è in genere di 40 ÷ 90 secondi, quindi minore rispetto a quello usato per le saldature Sn-Pb, infatti a causa della maggior temperatura di rifusione necessaria per le leghe senza Piombo sarà necessario ridurre il tempo di esposizione dei componenti e del circuito stampato a tali temperature.

Il profilo termico dipende ovviamente dalle proprietà e dalla composizione chimica della pasta (o lega) saldante, dalle dimensioni dell'assemblato, dal tipo di forno utilizzato (capacità termica e modularità), dalla densità dei componenti presenti sul PCB e dalla massa termica della scheda da saldare. Affinché i giunti brasati abbiano una buona tenacità, la procedura di rifusione prevede le seguenti quattro fasi (Figura 2.16), indipendentemente dal tipo di lega utilizzata:

1. *Preriscaldamento - Pre-Heat Zone*: fase che consente l'evaporazione dei solventi.
2. *Stazionamento*: fase in cui la temperatura all'interno del forno varia gradualmente fino a raggiungere una temperatura tale da riscaldare omogeneamente l'intera scheda elettronica. Quando la temperatura raggiunge un determinato livello (attorno ai 150°C), l'agente fluxante contenuto nella pasta è attivato e le piazzole sono così preparate al successivo legame metallurgico con la lega. La durata del riscaldamento dipende ovviamente dalla massa e dalla densità di componenti sulla scheda.
3. *Rifusione - Reflow*: fase cruciale dell'intero processo; la temperatura è rapidamente incrementata per consentire la fusione della lega fino a raggiungere valori superiori al punto di fusione di circa 30 ÷ 40 °C. E' in questa fase che si viene a formare il legame metallurgico tra la lega fusa e i substrati metallici, grazie alla formazione di composti intermetallici. Una temperatura eccessivamente elevata o un tempo di esposizione troppo lungo può permettere una crescita eccessiva di tali composti, con l'effetto di ottenere saldature fragili e quindi poco affidabili, oltre anche alla possibilità di provocare la delaminazione del circuito stampato, causando una conseguente alterazione delle caratteristiche elettriche. Il tempo di reflow è in genere compreso tra i 20 ÷ 90 secondi, ma sono comunque preferibili durate inferiori ai 60 secondi.
4. *Raffreddamento*: ultima fase del processo; la velocità con cui la saldatura è raffreddata incide notevolmente sulla tenacità finale e per questa ragione deve essere la più elevata possibile, senza comunque provocare shock termici troppo intensi ai componenti elettronici presenti sulla scheda. Un raffreddamento troppo lento infatti consente, anche dopo il reflow, la crescita di composti intermetallici, con il risultato di infragilire la saldatura. In genere il controllo della temperatura di raffreddamento diviene trascurabile una volta raggiunti i 130°C.

Per assemblaggi con e senza Piombo, in [15] vengono pubblicate le differenze fondamentali dei parametri relativi alle quattro fasi sono riassunte nella Tabella 2.2, riferita al generico profilo di riflusso schematizzato in Figura 2.17. La temperatura di picco può essere valutata prendendo in considerazione le Tabelle 2.3a e 2.3b, che mettono in relazione temperatura e volume del package per assemblaggi con e senza Piombo.

Tabella 2.2: parametri dei profili di reflow per assemblaggi Sn-Pb e Pb-free

Profile Feature	Sn-Pb Eutectic Assembly	Pb-Free Assembly
Average ramp-up rate (T _{sinax} to T _p)	3° C/second max.	3° C/second max.
Preheat		
- Temperature Min (T _{smin})	100 °C	150 °C
- Temperature Max (T _{smax})	150 °C	200 °C
- Time (T _{smin} to T _{smax}) (ts)	60-120 seconds	60-180 seconds
Time maintained above:		
- Temperature (T _L)	183 °C	217 °C
- Time (t _L)	60-150 seconds	60-150 seconds
Peak Temperature (T _p)	See Table 4.1	See Table 4.2
Time within 5°C of actual Peak Temperature (tp) ²	10-30 seconds	20-40 seconds
Ramp-down Rate	6 °C/second max.	6 °C/second max.
Time 25°C to Peak Temperature	6 minutes max.	8 minutes max.

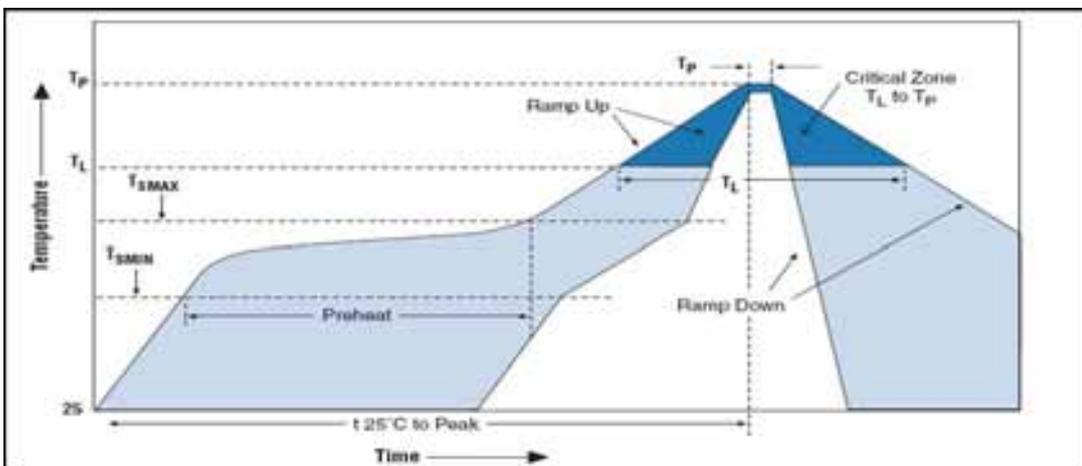


Figura 2.17: andamento grafico di un generico profilo di reflow

Tabella 2.3: temperature di rifusione di picco per varie dimensioni di package per processi Pb-free (a) e Sn-Pb (b)

Package Thickness	Volume mm ³ <350	Volume mm ³ ≥ 350
<2.5 mm	240 +0/-5 °C	225 +0/-5°C
≥ 2.5 mm	225 +0/-5°C	225 +0/-5°C

a)

Package Thickness	Volume mm ³ < 350	Volume mm ³ 350 - 2000	Volume mm ³ > 2000
< 1.6 mm	260 °C *	260 °C *	260 °C *
1.6 mm - 2.5 mm	260 °C *	250 °C *	245 °C *
> 2.5 mm	250 °C *	245 °C *	245 °C *
* Tolerance: The device manufacturer/supplier shall assure process compatibility up to and including the stated classification temperature at the rated MSL level			

b)

Il profilo di rifusione può essere a rampa diritta, o con un plateau di preriscaldamento allo scopo di omogeneizzazione la distribuzione di temperatura attraverso la scheda e/o minimizzare lo svuotamento nei giunti di saldatura. Un profilo termico raccomandato per assemblaggi senza Piombo è il profilo RTS - “Ramp-to-Spike” (tenda), mostrato in Figura 2.18, che offre un’adeguata bagnabilità ad una più bassa esposizione termica (di picco), rispetto al tradizionale profilo RSS - “Ramp-Soak-Spike” (cappello), mostrato in Figura 2.19, utilizzato spesso per saldature con Piombo.

Come per le saldature con Piombo, anche le saldature senza Piombo possono manifestare la formazione di cavità (voids) nei giunti di saldatura; proprio per evitare questo problema è possibile utilizzare una pasta saldante specifica con formula riducente di voids e utilizzare un profilo termico di tipo “LSP profile” (Low-Spike-Profile), mostrato in Figura 2.20, che contribuisce a contenere tale fenomeno. Tutti i profili di rifusione e i parametri sotto rappresentati sono riferiti a leghe SAC [30].

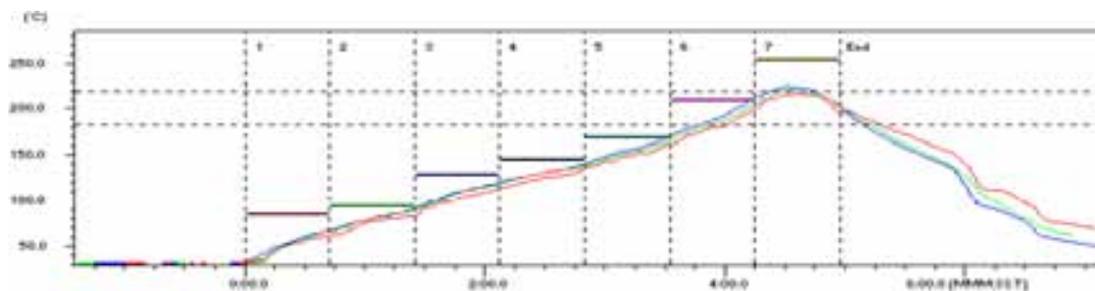


Figura 2.18: profilo RTS - “Ramp-to-Spike” per SAC – (AIM solder)

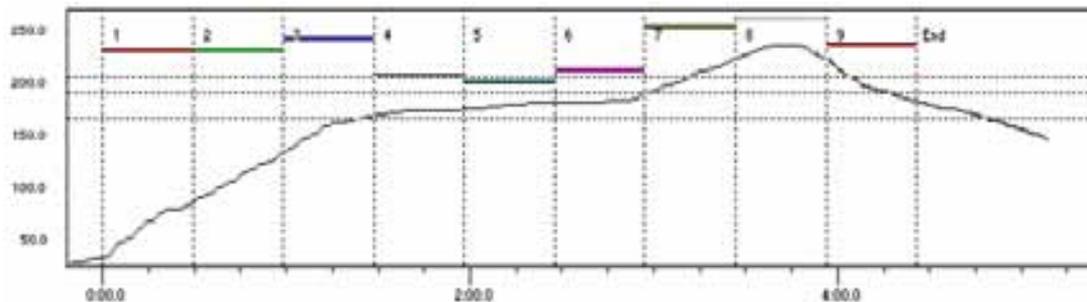


Figura 2.19: profilo RSS - “Ramp-Soak-Spike” per SAC – (AIM solder)

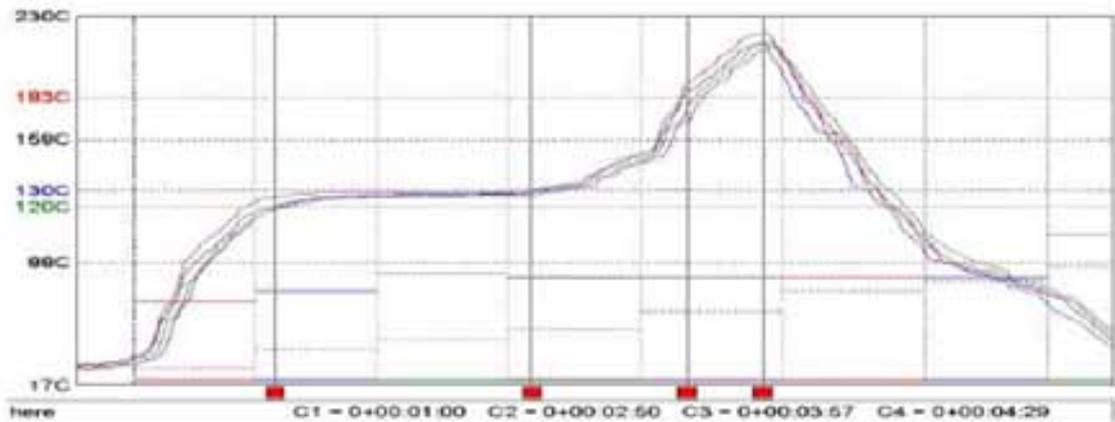


Figura 2.20: profilo LSP - “Low-Spike-Profile” per SAC – (AIM solder).

I forni di saldatura più moderni raggiungono già la temperatura necessaria per la saldatura senza Piombo, comunque è necessario un controllo della temperatura raggiungibile e della trasmissione efficace del calore durante il ciclo di saldatura, ciò implica che i forni la cui sorgente di calore è affidata al solo sistema di irraggiamento IR siano scarsamente adatti a processare in maniera affidabile saldature senza Piombo. I forni IR spesso richiedono il profilo RSS per raggiungere risultati ottimali di riflusso, mentre i forni a convezione, più efficienti, possono eseguire rifusione di paste saldanti ugualmente seguendo un profilo RTS.

La funzione principale della zona di stazionamento del profilo RSS è di portare la temperatura dell'intero dispositivo all'equilibrio prima del raggiungimento della temperatura di rifusione della saldatura. Poiché spesso in un dispositivo rifuso in un forno più efficiente non sono presenti i problemi connessi con il delta di temperatura ΔT , cioè la più elevata differenza di temperatura al suo interno, la zona di stazionamento può essere resa non necessaria, quindi il profilo RSS può essere modificato in un profilo lineare RTS.

Il profilo RSS era quello più comunemente associato con RMA e chimiche no-clean. Il profilo RSS non è generalmente consigliato per uso con chimiche solubili in acqua, perché la lunga zona di stazionamento del profilo RSS può interrompere gli attivatori della pasta prematuramente.

Come si può notare dai grafici e dai parametri mostrati in Figura 2.16, il profilo RSS comincia con una rampa ripida fino ad un valore di temperatura di circa 150°C, nei limiti di un tempo nell'ordine di 60 ÷ 75 secondi. Il tasso di rampa dovrebbe essere controllato ad un massimo di 2°C/s per impedire la saldatura a spruzzo e lo shock termico ai componenti. Successivamente alla zona a rampa, il profilo permane fra 150°C ÷ 170 °C per un periodo tra 30 ÷ 45 secondi. Dopo la zona di stazionamento, per il dispositivo inizia la fase di rifusione, cioè sopra 30°C ÷ 40 °C rispetto alla temperatura di liquidus (217°C per 96%Sn-0,4%0,4-0,7%Cu) per un tempo nell'ordine di 45 ± 15 secondi; questo è un tempo sufficiente ad eliminare i flussanti intrappolati, i voids e ad aumentare la resistenza di strappo della giunzione saldante. L'intero profilo

dovrebbe durare $2,75 \div 3,5$ minuti dalla temperatura di 45°C ad una temperatura di punta di $240^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Il tasso di raffreddamento del profilo dovrebbe essere uguale o minore a 4°C/s per impedire danneggiamenti dei componenti per shock termico. Generalmente, più veloce è il raffreddamento più fine è la struttura del grano con conseguente aumento della forza del giunto saldante.

Il profilo RTS (Figura 2.18) è semplicemente una rampa lineare, dalla temperatura ambiente al picco, dove la rampa serve come zona di preriscaldamento; può essere usato con qualsiasi chimica o lega, incluse leghe senza Piombo e con scarsa bagnabilità, esso è preferibile per uso con paste saldanti solubili in acqua, se esiste un grande ΔT sul dispositivo, ad esempio con i processi che utilizzano fixturization, o se la strumentazione non può realizzare tassi di rampa e temperature di punta adeguati. Il profilo RTS ha il tasso di rampa di rampa inferiore rispetto a quello RSS, quindi saranno limitati i difetti sulla scheda ed ai componenti dovuti a shock termici, le giunzioni saranno più luminose e più lucide e si verificheranno minori problemi di saldabilità.

Il tasso di rampa tipico per un profilo RTS è $0.7 \div 0.8^{\circ}\text{C/s}$, con i primi $90 \div 120$ secondi del profilo resi più lineari possibile. Allo stesso modo del profilo RSS, la durata di RTS dovrebbe essere un massimo di $3,5 \div 4$ minuti dalla temperatura ambiente alla temperatura di punta di $240^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. La temperatura di punta dovrebbe essere controllata a $240^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, con tempo sopra il liquidus di 60 ± 15 secondi e un tasso di raffreddamento valutato all'interno di 4°C/s . I parametri dei vari profili sono riassunti in Tabella 2.4.

Per l'ottimizzazione del processo di saldatura è necessario controllare altri parametri importanti quali la velocità del convogliatore, l'orientamento della scheda e le regolazioni di zona. Per esempio, la velocità del convogliatore più lenta e l'orientamento del lato corto della scheda parallelo alla direzione del trasportatore riducono il delta di temperatura, problema particolarmente sentito per schede complesse e con grande massa termica; in tal senso può aiutare anche l'impostazione di un profilo termico adeguato.

Tabella 2.4: caratteristiche e parametri di tre profili di rifusione.

	RTS	RSS	LSP
Tasso d'incremento iniziale (tipico)	0.8 °C/s ÷ 0.9 °C/s	1.4 °C/s ÷ 1.8 °C/s	0.5 °C/s ÷ 4 °C/s (tipico 1.25 °C/s)
Stazionamento	stazionamento non presente	150 °C ÷ 170 °C per 30 s ÷ 60 s	120 °C ÷ 130 °C (o 190 °C ÷ 200 °C) per 120 s ÷ 180 s
Temperatura di picco	240 °C ± 5 °C	240 °C ± 5 °C	238 °C ÷ 253 °C
Tempo sopra il liquidus	60 s ± 15 s	45 s ± 15 s	30 s ÷ 60 s
Tempo dalla temperatura ambiente (45 °C) a quella di picco	3 ½ ÷ 4 min.	2 ¾ ÷ 3 ½ min.	4 ½ ÷ 5 min.
Indice di raffreddamento (controllato)	≤ 4 °C/s	≤ 4 °C/s	≤ 4 °C/s
Note	2/3 del profilo dovrebbero essere sotto i 150 °C	La zona di stazionamento dovrebbe essere controllata a 150 ÷ 170 °C. Sopra questo punto la pasta perderà la sua attivazione.	Procedere a picco immediatamente fuori la zona di stazionamento
	Il profilo dovrebbe essere a linea retta o concava, non convessa	Procedere a picco immediatamente una volta che il PCB ha raggiunto la stabilità termica	

La rifusione senza Piombo può essere fatta in aria o con Azoto (N₂): una pratica molto comune consiste nell'introdurre all'interno del forno una certa quantità di Azoto al fine di limitare il fenomeno dell'ossidazione atmosferica delle metallizzazioni, come mostrato in Figura 2.21, e di migliorare la bagnatura, che a sua volta può contribuire a ridurre la quantità di voids nei giunti di saldatura e per applicazioni flip-chip. Infatti, a causa dell'elevata temperatura di rifusione, il processo di diffusione dell'Ossigeno subisce una notevole accelerazione apportando un certo degrado alle varie strutture metalliche. Tipicamente è efficiente usare un'atmosfera di N₂ con livello di Ossigeno (O₂) inferiore a 1000 ppm. Talvolta, in particolare per piccoli componenti passivi, l'uso di Azoto potrebbe aumentare difetti, come il sollevamento o la fuoriuscita di un lato di un componente dalla lega saldante (tombstoning).

In termini di stampabilità, aderenza e la formazione di sferette isolate di lega (balling), non c'è una consistente differenza fra Sn-Pb e paste saldanti senza Piombo, perché queste prestazioni dipendono dalla formulazione della pasta saldante, non direttamente dalla lega saldante.

In questo lavoro è stato utilizzato un processo di saldatura a rifusione attraverso una saldatrice Uniflow Pulsed Thermode Control - Unitek Miyachi Corporation, le cui caratteristiche e i profili di rifusione implementati per ogni lega sperimentata sono descritti approfonditamente nel Capitolo 5.

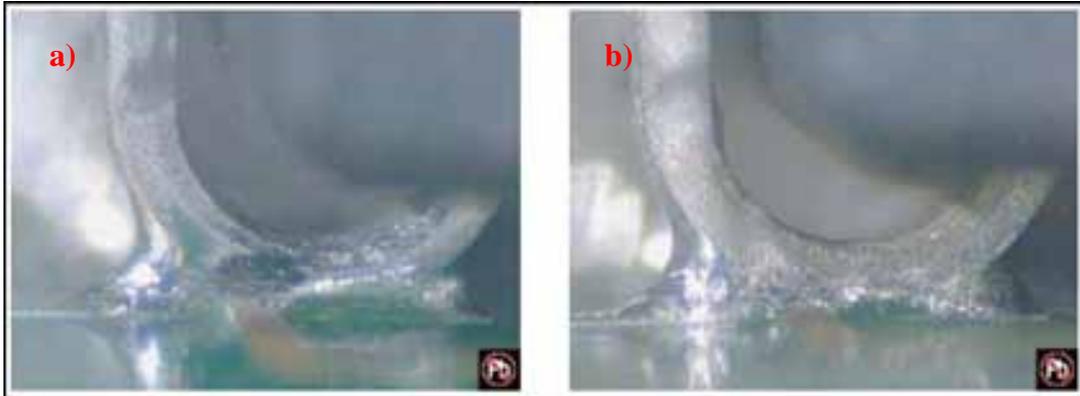


Figura 2.21: immagini di giunti saldati con lega SAC a rifusione, con processo no-clean: a) in aria, b) in Azoto [31].

Un'altra tecnica di saldatura ampiamente usata è la Saldatura ad onda (Wave Soldering), che consiste nel far passare i PCBs sopra un onda di lega saldante fusa. Per saldature di leghe senza Piombo, spesso l'attenzione è rivolta ad applicazioni SMT, ma la saldatura ad onda continua ad essere una tecnologia valida e utilizzata. A seconda della lega senza Piombo selezionata, per la saldatura ad onda è richiesta una temperatura del pozzetto più alta, in generale $255^{\circ}\text{C} \div 275^{\circ}\text{C}$, quindi il processo dovrà subire alcuni cambiamenti. Si dovrà ricorrere all'impiego di flussanti adatti per compensare la scarsa bagnabilità di alcune leghe senza Piombo e per evitare la disattivazione anticipata del flussante stesso. L'applicazione dei flussanti, la quantità, la temperatura e il tempo di preriscaldamento, devono essere ottimizzati per ogni flussante. La tipologia del flussante scelto dovrà tener conto anche del tipo di finitura dei PCB, del tipo di flussatore disponibile e del tipo di lega presente nel pozzetto.

Nei processi senza Piombo le saldatrici ad onda più moderne forniscono il calore necessario, sia per il preriscaldamento sia per l'onda saldante. Comunque il pozzetto e il gruppo pompa se costruiti in acciaio dovranno essere sostituiti con materiale idoneo a resistere all'aggressività dello Stagno, presente in alta percentuale in tutte le leghe senza Piombo, e a mantenere temperature più alte, quindi maggiore potenza e coibentazione termica, e dovrà essere in grado di prevenire la dissoluzione, la corrosione e il deterioramento dell'acciaio.

Un preriscaldamento più lungo può essere necessario per mantenere lo shock termico, cioè la differenza fra le temperature di preriscaldamento e di picco, inferiore a 100°C al fine di proteggere i componenti di ceramica, in particolare condensatori a chip di ceramica.

Nella saldatura a doppia onda, dopo aver depositato uno stato iniziale di flussante, il dispositivo viene spostato in una direzione attraverso la cresta di due onde di lega saldante fusa, alimentate in modo continuo. Questo metodo di saldatura, utilizzato spesso per la saldatura Stagno-Piombo, è usato anche per le saldature senza Piombo e può essere effettuato in atmosfera inerte (N_2) per migliorare il rendimento, per esempio,

riducendo i ponteggi (bridging) e migliorando la bagnatura e il riempimento del foro (hole filling).

In Figura 2.22 sono riportati esempi tipici di profili temperatura/tempo per tutto il processo di saldatura, sottolineando le differenze tra la saldatura con e senza Piombo [27].

Per ridurre la formazione di scorie nel pozzetto della saldatrice, problema che affligge maggiormente tutte le leghe senza Piombo, con alta percentuale di Argento, Rame e Stagno, è raccomandato l'impiego di diffusori di azoto a protezione della lega presente nel pozzetto (effetto coperta) e di quella in movimento (onda saldante).

Come per la saldatura a rifusione, durante la saldatura ad onda, la bagnatura della saldatura senza Piombo non è generalmente buona quanto con la saldatura Stagno-Piombo, portando ad una riduzione del riempimento del foro. Il corretto riempimento e la risalita nei fori metallizzati di lega saldante dipende molto da un'efficace flussatura ed ovviamente da un adeguato profilo termico di preriscaldamento e attivazione del flussante. Tuttavia, le influenze generali sul rendimento e sulla qualità della saldatura ad onda di parametri quali la velocità del convogliatore, il tempo di stazionamento e la lunghezza di contatto, l'orientamento del componente e la direzione di saldatura (parallela o perpendicolare) sono generalmente simili per le saldature Stagno-Piombo e senza Piombo.

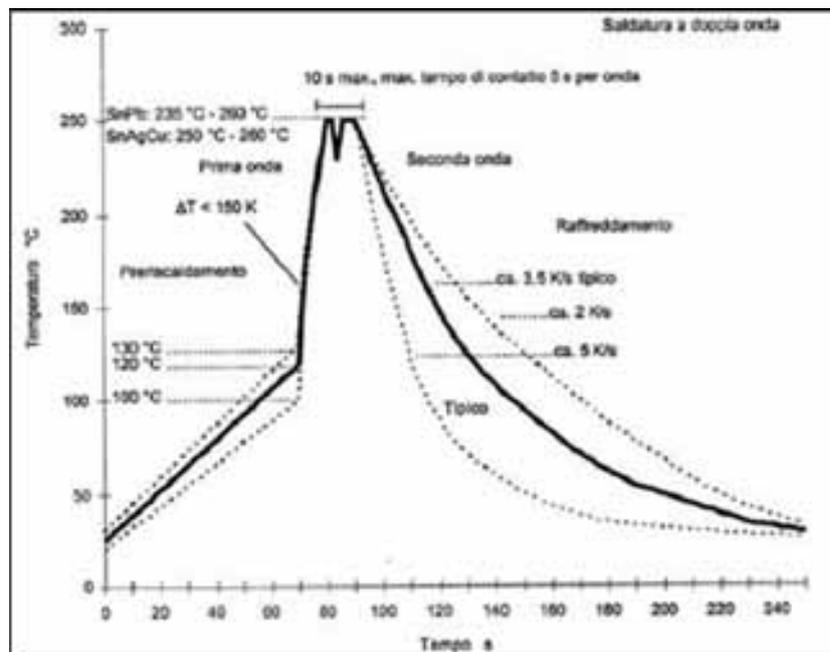


Figura 2.22: profilo di saldatura ad onda secondo la temperature del terminale

Per la saldatura ad onda senza Piombo, la composizione chimica della saldatura fusa nel pozzetto deve essere monitorata molto attentamente, particolarmente per il Rame perché è più rilevante il problema della dissoluzione del Rame nelle leghe senza Piombo e la

necessità di un'ulteriore manutenzione del pozzetto. L'accumulo di Rame nella saldatura fusa può anche causare la stasi della saldatura, disturbando la dinamica dell'onda. Per la saldatura Stagno-Rame, ad esempio, la temperatura di liquidus cambia di 6°C quando la composizione di Rame cambia dello 0.2%, un tale variazione può causare il cambiamento significativo nella dinamica dell'onda e nella qualità della saldatura. In un pozzetto della saldatrice ad onda standard Sn63/Pb37, le impurità come l'accumulo di Rame, formano composti intermetallici (IMC - intermetallic compound) con lo Stagno. Queste particelle devono essere eliminate sistematicamente, riducendo la temperatura di saldatura del pozzetto a 188 °C per un tempo maggiore di 8 ore.

La densità del composto intermetallico Stagno-Rame, Cu_6Sn_5 , è inferiore alla densità di Sn63/Pb37, questo consente alla maggior parte del composto di galleggiare sulla parte superiore del pozzetto, dopo circa due ore di raffreddamento. Dopo tutto questo la parte superiore del pozzetto può essere scremata e nuova lega può essere aggiunta per aumentare il livello.

Mentre la densità della lega SAC e della saldatura Stagno-Rame sono minori della densità del composto intermetallico Cu_6Sn_5 , ciò causa la dispersione del composto nella saldatura fusa, rispetto a quella della saldatura Stagno-Piombo, dove, come già osservato, il composto tende a galleggiare e può quindi essere rimosso più facilmente.

Il risultato finale è un accumulo di Rame nel pozzetto, ma il problema più grave è che il pozzetto possa aver bisogno di essere svuotato (dumped) più spesso, portando ad un completo cambiamento della dinamica dell'onda. Le specifiche di deposito nel pozzetto probabilmente sono intorno a 1.55% di Rame, in quanto da questo punto in poi la lega diventa più lenta e a 1.9-2% di precipitazione nel pozzetto inizia a manifestarsi la stasi, che può condurre al danneggiamento pompe d'onda e deflettori.

Un'altra metodologia di saldatura è quella con fase vapore (vapor phase), chiamata anche saldatura per condensazione, è un processo di saldatura in un vapore saturo, usato come sistema discontinuo, sistema a due vapori, oppure come sistema continuo ad un solo vapore. Entrambi i sistemi possono richiedere anche un preriscaldamento degli insiemi per impedire sbalzi termici elevati. In Figura 2.23 è mostrato il profilo di saldatura con fase vapore per leghe Sn-Ag-Cu [27].

Questo metodo di saldatura è tornato in auge grazie ai criteri innovativi con cui sono realizzati i forni e soprattutto grazie alla disponibilità di nuovi solventi più sicuri che rendono questo tipo di saldatura particolarmente efficace nel caso di piccoli e medi lotti di produzione.

I vantaggi più rilevanti di questo processo di saldatura, sono la distribuzione uniforme del calore sui componenti, il riscaldamento omogeneo e facilità di saldatura dei componenti più critici, ad esempio BGA (Ball-Grid Array) e grandi connettori, il riscaldamento uniforme dei PCB multistrato ad alto spessore in modo da prevenire la delaminazione degli strati, l'aumento della bagnabilità, l'ambiente inerte con la conseguente prevenzione dell'ossidazione, la riduzione dei residui del fluxante ed il contenimento della temperatura vicina a quella di rifusione della lega (es. 217 °C per SAC). Utilizzando un solvente il cui punto di ebollizione è 230 °C, si ha la certezza che

la temperatura massima raggiunta dai componenti sarà 230 °C, con uno stress termico contenuto sui componenti, in particolar modo per quelli MSD.

Attualmente l'inconveniente principale è la scarsa disponibilità collaudata di macchine predisposte per l'installazione in linea con il resto dei macchinari, ciò fa sì che questa tipologia di macchine sia vincolata ad un impiego principalmente fuori linea (stand-alone) o parzialmente in linea con ausilio di particolari sistemi di carico e scarico.

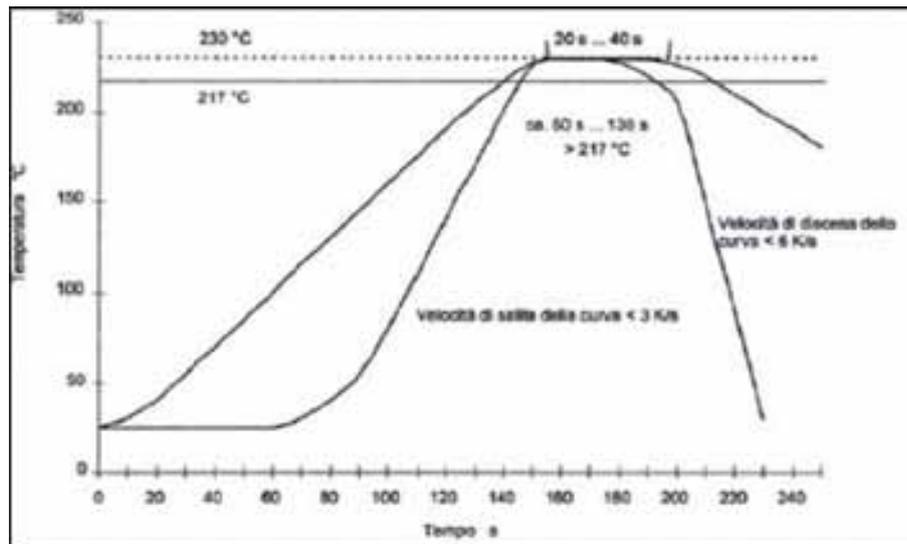


Figura 2.23: profilo di saldatura in fase vapore per leghe SAC – temperatura del terminale.

Per quanto riguarda l'ultima metodologia di saldatura attraverso la stampa o la deposizione della pasta saldante non ci sono cambiamenti significativi, le paste saldanti senza Piombo dovrebbero esibire caratteristiche simili alle paste Sn-Pb, sullo stencil, così pure l'estrusione attraverso lo stencil ed il trasferimento sul PCB non dovrebbero creare problemi. Lo stencil dovrebbe mantenere le stesse caratteristiche in termini di durata, non sono richieste particolari geometrie per la realizzazione delle aperture e non sono previsti particolari problemi per la definizione della stampa, la capacità di stampa ad alte velocità, la ripetibilità, ecc. La buona riuscita di queste operazioni dipende anche dalla qualità della pasta impiegata, dal modo in cui è conservata e manipolata, da una corretta pulizia e manutenzione dello stencil. Assume importanza fondamentale la conoscenza tecnica delle caratteristiche della pasta (scheda tecnica) e le istruzioni fornite dal costruttore.

In funzione anche del tipo di finitura superficiale del PCB, potrebbe essere necessario ridisegnare le aperture dello stencil, allo scopo di ottenere una maggior bagnatura delle piazzole sul PCB, magari modificando anche la loro dimensione e geometria.

Saranno necessari test con leghe senza Piombo utilizzando stancils attuali, per verificarne l'idoneità delle aperture e delle piazzole al fine di ottenere sufficiente

bagnatura della superficie da saldare ed eventualmente modificare lo stencil se la bagnatura non risultasse sufficiente.

Da ciò si comprende l'importanza delle prove su campioni di schede e quindi la qualificazione del processo prima di passare in produzione.

2.3 Interazione tra substrati e saldatura

E' possibile individuare due classi di interazioni fra le saldature ed i substrati: reazione tra substrato e saldatura liquida durante la saldatura e reazione tra substrato e saldatura solida durante il successivo invecchiamento. Durante l'effettiva fase di saldatura si presentano due processi simultaneamente: il metallo del substrato si dissolve nel metallo fuso ed i costituenti attivi nella saldatura si combinano con il metallo del substrato per formare i residui intermetallici (IMCs) all'interfaccia tra saldatura e substrato.

2.3.1 Interazione tra saldatura fusa e substrato

Un substrato può dissolversi quando entra in contatto con una saldatura fusa, allo stesso tempo lo stagno nelle saldature interagisce con lo stesso substrato per formare IMC alla loro interfaccia. La quantità relativa di substrato che può dissolversi nella saldatura fusa è determinata dal suo limite di solubilità alla data temperatura. Il tasso di dissoluzione del substrato nella saldatura fusa dipende dal materiale del substrato e dalla temperatura, dove la dipendenza dalla temperatura segue il modello di dipendenza chimico-fisica di Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.10)$$

Dove:

- k = costante del tasso di crescita del IMC;
- k_0 = costante di proporzionalità;
- Q = energia di attivazione apparente per lo sviluppo dello stato di IMC, ottenuta da grafici $\ln(k)$ in relazione a $1/T$;
- R = costante di Boltzmann;
- T = temperatura assoluta;

L'ispessimento o la cinetica di sviluppo dello strato IMC totale può essere ottenuto presupponendo uno sviluppo parabolico [33], cioè si presuppone che lo spessore dello strato totale sia dato da:

$$w = w_0 + kt^{1/2} \quad (2.11)$$

Dove:

- w = spessore intermetallico di strato;
- w_0 = spessore iniziale dello strato del IMC formato dall'immersione del campione di Rame nel bagno di saldatura;
- k = costante del tasso di crescita del IMC;
- t = durata di funzionamento.

Il valore di k viene successivamente utilizzato per determinare l'energia di attivazione apparente (Q) per la crescita di IMC usata nell'equazione di Arrhenius (Equazione 2.11). Gli spessori degli strati medi misurati sono tracciati in funzione della radice quadrata della durata di funzionamento per ogni temperatura studiata e normalizzati usando la curva lineare dei minimi quadrati per determinare i valori di k e di w_0 per ogni temperatura.

I diagrammi di fase possono essere usati come guida per identificare la fase intermetallica che si forma all'interfaccia substrato/saldatura liquida. Tuttavia, un diagramma di fase di equilibrio indica soltanto quali fasi sono termodinamicamente stabili, per una particolare composizione e temperatura. Ci possono essere infatti fasi metastabili che non sono presenti nel diagramma di fase di equilibrio ma che possono formarsi come conseguenza alla saldatura.

La cinetica delle reazioni tra saldatura e substrato determina la struttura dell'interfaccia saldatura/substrato e dipende dal tasso di nucleazione della particolare fase intermetallica e dal tasso di trasporto, diffusione o convezione, degli elementi costituenti l'interfaccia.

2.3.2 Dissoluzione durante la saldatura

Il limite di solubilità di un metallo del substrato in una saldatura fusa determina lo spessore massimo del substrato, noto il volume del giunto di saldatura.

Il limite di solubilità, C_s , di un metallo del substrato in una saldatura fusa può quindi essere usato per determinare lo spessore minimo, Δh_{sub} , del substrato o dell'UBM (Under Bump Metallization) per una data dimensione delle sfere di saldatura (solder bump).

$$C_s = \frac{\frac{\Delta h_{sub} A}{V}}{\frac{v_{sub}}{v_{sol}}} \Rightarrow \Delta h_{sub} = \frac{v_{sub}}{v_{sol}} C_s \frac{V}{A} \approx \frac{v_{sub}}{v_{sol}} C_s h_{solder} \quad (2.12)$$

Dove:

- A = area di contatto;
- V = volume di saldatura;
- v_{sub} = volume molare del substrato metallico;
- v_{sol} = volume molare della saldatura;
- h_{solder} = spessore della giunzione della saldatura.

Il limite di solubilità può essere ottenuto da dati sperimentali attraverso la relazione di Arrhenius:

$$C_s = C_{s_0} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.13)$$

Il volume di una giunzione di saldatura è limitato o paragonabile con il substrato. Inizialmente un substrato si dissolve in una giunzione di saldatura fusa linearmente con il tempo, come se si dissolvesse in un grande bagno di saldatura; poi il tasso di dissoluzione rallenta quando la concentrazione di metallo del substrato nella giunzione fusa si avvicina al suo limite di solubilità.

Il tasso di dissoluzione nello stato transitorio può essere modellato con la relazione di Nernst-Brunner [15], che dà la seguente dipendenza dal tempo della concentrazione del metallo nel substrato in un sistema di saldatura:

$$C - C_0 = (C_s - C_0) \left[1 - e^{-\frac{kA}{V}t} \right] \quad (2.14)$$

Dove:

- C_0 e C = concentrazione nel metallo del substrato al tempo 0 e al tempo t ;
- C_s = concentrazione della solubilità del metallo del substrato;
- V = volume della saldatura;
- A = zona di contatto fra la saldatura ed il substrato;
- k = costante del tasso di dissoluzione, che segue il modello di Arrhenius (2.10).

L'Equazione 2.14 indica che per un metallo del substrato il processo di saturazione di una saldatura fusa è simile al processo di saturazione della carica elettrica in un condensatore.

Una delle caratteristiche principali delle saldature liquide è che alle temperature di saldatura non si saturano di Rame in pochi secondi.

Il tempo caratteristico è definito come il tempo in cui la dissoluzione del metallo del substrato raggiunge il 63% del limite di saturazione. Il tempo caratteristico è compreso tra 2 e 4 minuti [15].

Il tempo caratteristico, t_0 , per la dissoluzione del substrato può essere calcolato da:

$$t_0 = \frac{V}{A} k = hk \quad (2.15)$$

dove h è il rapporto tra il volume della saldatura e l'area di contatto, che può essere approssimata con lo spessore della giunzione di saldatura. Di conseguenza, il tempo caratteristico dipende dalla temperatura di saldatura (Equazione 2.10) e dallo spessore della giunzione di saldatura.

Confrontando i tempi caratteristici di Sn-Pb eutettico e Sn-Ag eutettico alle stesse temperature, risulta che il Rame si satura molto più velocemente in Sn-Ag eutettico. Il tempo caratteristico a 255 °C per uno spessore della giunzione di saldatura di 0.5 millimetri è 3.3 min per Cu/eutettico Sn-Pb e 1.1 min per Cu/eutettico Sn-Ag.

2.3.3 Formazione e sviluppo di Cu-Sn intermetallico interfacciale

Nel momento in cui una saldatura fusa, sia essa costituita da Sn-Pb eutettico o vicino all'eutettico, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu e Sn-puro; entra in contatto con un substrato di Rame si forma in maniera primaria il composto intermetallico (IMC) Cu_6Sn_5 . Una volta stabilito lo strato continuo, l'ulteriore sviluppo richiede la diffusione della specie reattiva (Sn e/o Cu) attraverso lo strato intermetallico. La densità dei nuclei di Cu_6Sn_5 in relazione alla temperatura mostra un tasso di nucleazione massimo a temperatura intermedia. Lo sviluppo interfacciale della fase Cu_6Sn_5 è controllato dalla diffusione lungo i suoi limiti di grano. La dimensione del grano è determinata principalmente dalla densità di nucleazione.

Le reazioni fra il substrato di Rame e le saldature liquide di Sn-puro, Sn-Pb eutettico, Sn-Ag e Sn-Ag-Cu possono essere spiegate spesso con il diagramma di fase binario di equilibrio di Cu-Sn, perché il Piombo e l'Argento non partecipano alla struttura interfacciale di IMC:

- Sotto 415 °C ci sono due fasi di equilibrio: Cu_6Sn_5 e Cu_3Sn .
- Sopra 415 °C le due fasi di equilibrio sono: Cu_6Sn_5 e Cu_4Sn .

Tuttavia, l'aggiunta di Piombo o di Argento nel sistema Cu-Sn può cambiare le stabilità relative dei composti intermetallici di Cu-Sn. Per esempio, quando il Rame reagisce con 63Sn-37Pb liquido, si forma Cu_6Sn_5 , mentre quando il Rame reagisce con 95Pb-5Sn liquido, si forma Cu_3Sn . Gli schemi di fase ternari sono utili in questi casi.

Il composto intermetallico (IMC) primario formato all'interfaccia è la fase Cu_6Sn_5 , meno probabile è che altri IMC stabili (Cu_3Sn) si formino all'interfaccia fra il substrato di Rame

e la fase Cu_6Sn_5 durante la saldatura. Il motivo dell'incertezza risiede nel fatto che la fase Cu_3Sn è molto sottile; se esiste, la sua identificazione richiede uno studio al microscopio elettronico a trasmissione (TEM – Transmission Electron Microscope), perché un comune microscopio elettronico a scansione (SEM – Scanning Electron Microscope) non riesce ad identificare chiaramente la fase sottile Cu_3Sn in uno stato saldato.

Studi sui composti intermetallici all'interfaccia liquida Stagno/Rame hanno rilevato la formazione di Cu_6Sn_5 quasi immediatamente al momento del contatto della saldatura liquida con il Rame solido [15]. La fase Cu_3Sn si sviluppa con tempi di reazione molti più veloci a temperatura più alte; i tempi d'incubazione generalmente diminuiscono con l'aumento delle temperature di reazione: 219.3 s a 250 °C, 271.3 s a 275 °C, 74.5 s a 300 °C e 84.8 s 325 °C .

Ad oggi gli studi indicano che gli atomi di Argento, elemento molto utilizzato nelle leghe lead-free, non partecipano alla formazione interfacciale di IMC [15].

Nella fase di saldatura, inizialmente la lega di saldatura liquida è insatura di Rame del substrato e lo strato IMC interfacciale tenderà a dissolversi nella saldatura; in questo modo l'interfaccia IMC/saldatura si ritrae verso il substrato. Gli atomi di Stagno nella saldatura liquida diffondono attraverso IMC interfacciale e reagiscono con il Rame per formare IMC supplementare all'interfaccia IMC/Cu, oppure gli atomi di Rame diffondono attraverso lo strato IMC interfacciale e reagiscono con gli atomi di Stagno nella saldatura liquida, aggiungendo IMC all'interfaccia saldatura/IMC. Lo sviluppo netto nello strato IMC interfacciale avviene fino a che la reazione di sviluppo non supera la reazione di dissoluzione: alla fine il Rame si avvicinerà al suo limite di solubilità nella saldatura liquida e la reazione di dissoluzione si arresterà. In seguito, IMC interfacciale si sviluppa ad una velocità più elevata a causa dell'assenza di dissoluzione. Infine nel raffreddamento dalla temperatura massima di rifusione, la saldatura è supersatura di atomi di Rame; ciò può provocare la formazione di IMC interfacciale supplementare sulla solidificazione e questa formazione dipende dal tasso di raffreddamento.

La misura dello spessore dello strato, X , in relazione al tempo, t , ad una determinata temperatura, T , può essere modellato adeguatamente con una relazione di tipo power-law:

$$X(t,T) = k(t)^n \quad \text{dove} \quad k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.16)$$

È utile distinguere tre tipi di meccanismi di sviluppo di IMC, basati sul valore dell'esponente di tempo, n :

- $n = 1 \rightarrow$ sviluppo lineare: implica che il tasso di sviluppo è limitato soltanto dal tasso di reazione all'interfaccia substrato/saldatura, cioè lo sviluppo non è limitato dalla diffusione dei componenti di IMC al sito di reazione.
- $n = 1/2 \rightarrow$ cinetica di sviluppo parabolica: si applica quando lo sviluppo dello strato è controllato dalla diffusione volumetrica degli elementi all'interfaccia di

reazione. Lo sviluppo dello strato IMC diventa sempre più difficile mentre lo strato si sviluppa, perché gli elementi costituenti IMC devono diffondersi attraverso lo strato esistente di IMC per raggiungere il sito di reazione.

- $n = 1/3 \rightarrow$ cinetica di sviluppo sub parabolica: si applica quando lo sviluppo dello strato è controllato dalla diffusione lungo il limite di grano (grain boundary diffusion) degli elementi al sito di reazione.

Sono state osservate tre morfologie dello strato interfacciale Cu_6Sn_5 [15]:

- Strato cellulare con un'interfaccia robusta; strato simile ai grani colonnari, ma la sezione trasversale mostra ramificazioni con notevole spazio intergranulare, per cui lo strato non è denso e l'interfaccia con la saldatura è robusta.
- Strato denso con l'interfaccia smerlata; simile ai grani cellulari, ma lo strato è denso sotto la superficie e l'interfaccia con la saldatura è simile ai pettini.
- Strato denso con l'interfaccia planare; morfologia dello strato Cu_6Sn_5 varia gradualmente da pellicola cellulare con interfaccia robusta a pellicola densa con un'interfaccia smerlata all'aumentare del contenuto di Piombo, della temperatura e del tempo di reazione. La fase Cu_6Sn_5 è sempre densa e quasi planare.

Tassi di raffreddamento veloci provocano uno strato di Cu_6Sn_5 quasi planare, mentre una morfologia nodulare è presente a raffreddamenti più lenti, come confermato anche dai risultati dei processi di saldatura (paragrafo 2.2.4). Anche il tempo di rifusione ha effetto sulla morfologia intermetallica: tempi di rifusione minori conducono ad una morfologia della fase Cu_6Sn_5 quasi planare, mentre tempi maggiori di rifusione producono una fase Cu_6Sn_5 più nodulare o smerlata.

Spesso il composto intermetallico (IMC) inizialmente formato all'interfaccia substrato/saldatura liquida, comincia a staccarsi dall'interfaccia a causa di rifusioni prolungate o multiple. Questo fenomeno è spesso relativo al Nichel, in particolare al substrato electroless Ni(P).

Studi sperimentali hanno dimostrato che l'aggiunta di Oro promuove la formazione di fase eutettica-quaternaria (AuSn_4 , Au_3Sn , $\beta\text{-Sn}$ e Cu_6Sn_5) a 204.5°C [15]. L'aggiunta di Oro alla lega Sn-3.8Ag-0.7Cu causa l'aumento della temperatura di liquidus e degli intervalli di temperatura delle zone di equilibrio di fase per le fasi primarie. Questo effetto è meno pronunciato quando le leghe reagiscono con un substrato di Rame. A causa della formazione dell'interfaccia ternaria intermetallica Au-Cu-Sn, la maggior parte dell'Oro nella matrice di saldatura viene drenato all'interfaccia. La partecipazione di Au nella reazione all'interfaccia causa un cambiamento della morfologia interfacciale, dalla struttura convenzionale smerlata a una struttura composita, che consiste di grani $(\text{Au,Cu})_6\text{Sn}_5$ e isole di $\beta\text{-Sn}$ finemente disperse.

2.3.4 Reazioni tra saldatura solida e substrato

Durante l'invecchiamento dello stato solido, lo spessore interfacciale di IMC aumenta e la sua morfologia si evolve da una forma smerlata ad una forma piana e uniforme. Inoltre, durante la solidificazione, la saldatura solida è supersatura del metallo del substrato che si è dissolto durante la saldatura, oppure è riempita con IMCs precipitati. Gli atomi del metallo del substrato nella soluzione solida supersatura o nei IMCs precipitati possono retro-diffondere verso l'interfaccia substrato/saldatura, con conseguente sviluppo interfacciale di IMC supplementare. L'eccessiva formazione interfacciale di IMC durante l'invecchiamento dello stato solido produce la separazione delle specie chimiche che non partecipano alla formazione di IMC. L'eccessivo invecchiamento dello stato solido produce anche una grande quantità di porosità all'interfaccia substrato/saldatura, a causa o dell'effetto Kirkendall o della riduzione della densità di materiale nella formazione di IMC.

2.4 Processi di Degradazione e Previsione di Affidabilità

Data la variazione dei materiali e la miniaturizzazione dei contatti saldanti nei circuiti stampati, con la conseguente riduzione della resistenza meccanica dei giunti, è aumentato l'interesse per lo studio dei processi di degradazione che ne causano la rottura, in particolare per gli aspetti fondamentali dei modi di deformazione di creep e di fatica in saldature senza Piombo, cercando di evidenziare il differente comportamento delle leghe di saldatura selezionate; tra cui le SAC, perché ad oggi le candidate principali per la sostituzione della lega eutettica Sn-Pb per saldature a rifusione.

Lo studio dei processi di degradazione viene effettuato con lo scopo di descrivere le proprietà della tensione di snervamento (yield stress), poiché è usata per distinguere i regimi di deformazione tempo-dipendenti e tempo-indipendenti.

Le proprietà meccaniche di un materiale determinano il suo comportamento in seguito all'applicazione di sollecitazioni esterne. Materiali differenti possono rispondere in maniera del tutto diversa se sottoposti ai medesimi stimoli e le eventuali presenze d'irregolarità possono alterare il comportamento di un materiale, per esempio riducendo la sua resistenza a tollerare sforzi applicati dall'esterno.

Avendo come scopo quello di caratterizzare il comportamento di leghe costituite da metalli differenti, è necessario analizzare quei fenomeni responsabili del degrado del materiale saldante, che possono portare fino alla rottura dell'elemento e individuare le sollecitazioni che governano tali processi, in modo da poter pianificare prove ambientali ed elettriche in maniera efficiente.

Le caratteristiche microstrutturali che interessano la prestazione meccanica includono:

- formato del grano;
- struttura del sub-grano (contorni angolo-basso, celle, ecc.);
- distribuzione della fase di matrice e fasi della particella;

- struttura atomica della fase di matrice (come elemento singolo o soluzione solida);
- difetti della linea di dislocazione (densità e mobilità);
- difetti di punto, come lacune e atomi interstiziali (densità e mobilità).

I difetti della linea di dislocazione e di punto sono caratteristici delle saldature senza Piombo. La micrografia a trasmissione elettronica riportata in Figura 2.24 mostra i limiti di grano, le dislocazioni e altre caratteristiche della microstruttura della saldatura senza Piombo 91.84Sn-3.33Ag-4.83Bi e della tradizionale 63Sn-37Pb [21].

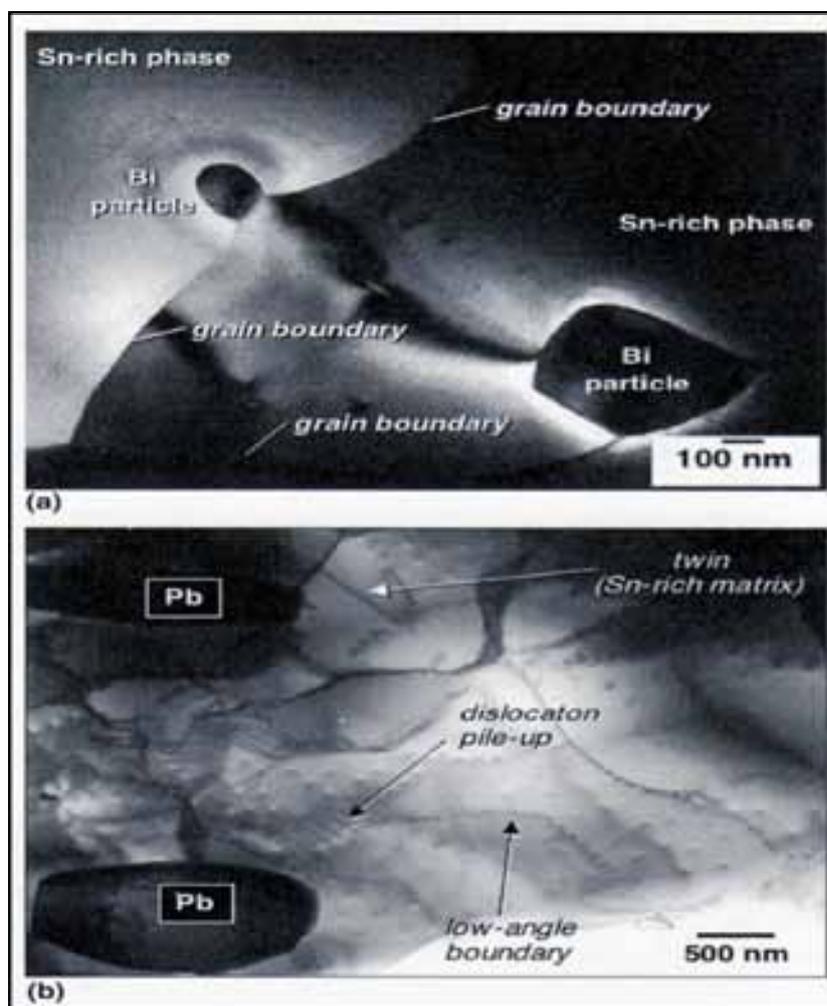


Figura 2.24: micrografia a trasmissione elettronica: (a) saldatura senza Piombo 81.84Sn3.33Ag4.38Bi e (b) saldatura 63Sn37Pb.

2.4.1 Comportamento della saldatura all'applicazione dello sforzo

Il comportamento di una saldatura è tipicamente diviso in tre parti:

- Sforzo plastico indipendente dal tempo, ε_p ;
- Sforzo di scorrimento viscoso (creep) dipendente dal tempo, ε_c ;
- Sforzo elastico, ε_e ;

Il modello reologico, cioè il modello per lo studio e l'analisi delle deformazioni nelle strutture solide soggette a scorrimento in conseguenza di uno sforzo applicato, come una sollecitazione di taglio, è mostrato in Figura 2.25. Il modello consiste in un collegamento in serie di un cursore in parallelo con una molla, di un ammortizzatore e nuovamente di una molla, per rappresentare la porzione plastica, di creep e elastica rispettivamente [34]:

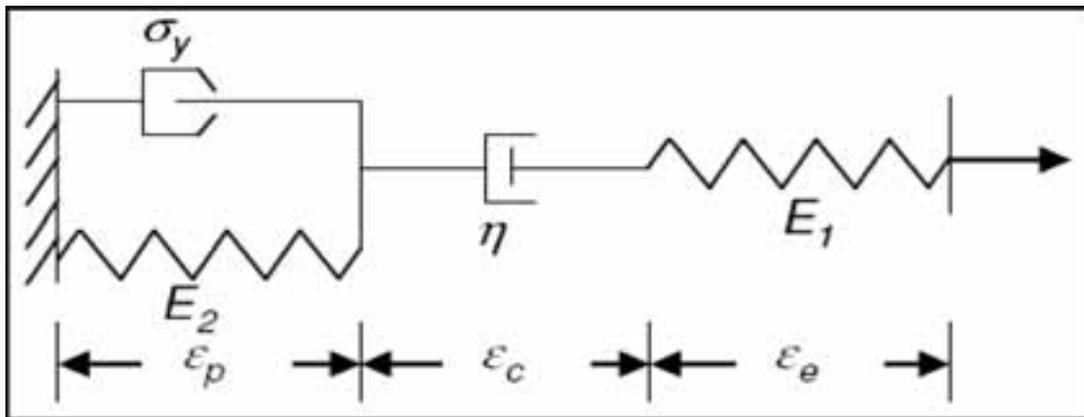


Figura 2.25: modello reologico rappresentante il comportamento della saldatura.

Il modello reologico di Figura 2.25 risponde ad un caricamento di sforzo, che può essere rappresentato con il caratteristico diagramma tensione-deformazione, intendendo con tensione σ (o sforzo) il rapporto tra il carico applicato e la sezione iniziale, e con deformazione ε il rapporto tra l'allungamento di un tratto di riferimento e la sua lunghezza iniziale. Lo sforzo totale è la somma delle tre porzioni:

$$\varepsilon_{TOT} = \varepsilon_p + \varepsilon_c + \varepsilon_e \quad (2.17)$$

Il comportamento di un materiale metallico sottoposto a stimoli meccanici può essere analizzato applicando la prova di trazione, che consiste nel sottoporre un campione a una forza di trazione lungo il suo asse, con una velocità di deformazione controllata, sino alla rottura. Da tale prova si ricava la curva tensione-deformazione, mostrata in Figura 2.26 [35], che può essere usata per descrivere qualitativamente il materiale. Si osservano quattro regioni tipiche:

- *Regione elastica*, in cui la deformazione è reversibile, cioè se il campione viene scaricato riprende la sua lunghezza iniziale;
- *Yielding*, in cui la deformazione diventa permanente;
- *Incrudimento (Strain Hardening)*, in cui aumentando il carico aumentano lo sforzo e la resistenza allo slittamento su microscala;
- *Necking¹ e Failure*, in cui lo sforzo diminuisce fino al raggiungimento del punto di frattura.

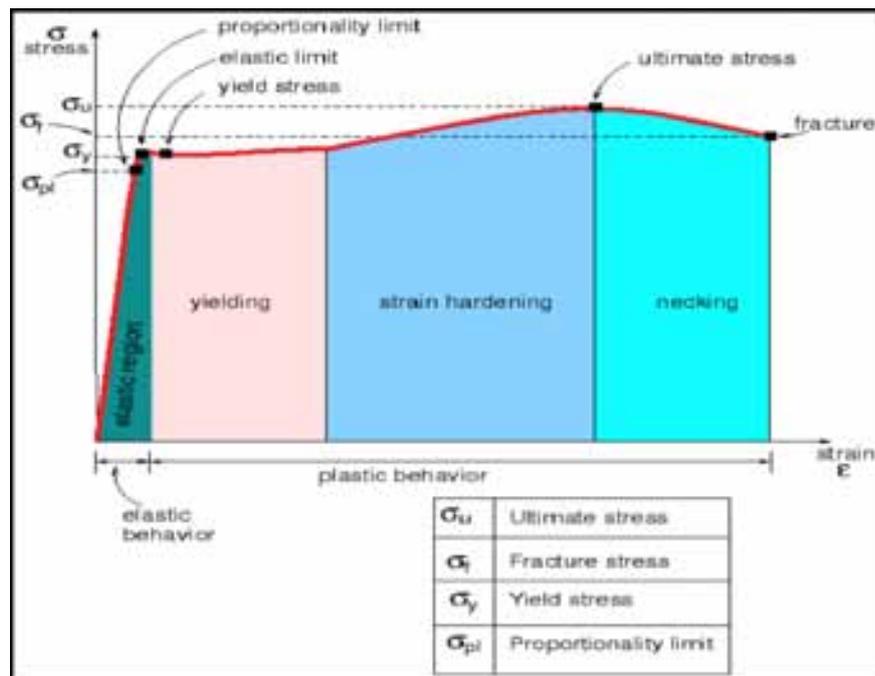


Figura 2.26: curva tensione (sforzo)-deformazione

La curva tensione-deformazione presenta quindi un primo tratto iniziale rettilineo, in cui la tensione è proporzionale alla deformazione, la cui pendenza rappresenta il modulo di elasticità di Young, E, del materiale. Il comportamento elastico dipende dalle forze interatomiche che agiscono all'interno del reticolo cristallino e che tendono a riportare gli atomi spostati nella loro posizione di equilibrio. La molla E_1 in Figura 2.25 rappresenta quindi lo sforzo elastico recuperabile, che segue la Legge di Hooke:

$$\varepsilon_e = \frac{\sigma}{E} \tag{2.18}$$

¹ Riduzione locale della sezione trasversale di un metallo allungato.

Oltre il limite elastico, detto limite di snervamento (yield stress), il materiale si deforma permanentemente in modo plastico, a causa dello scorrimento, a volume costante, dei piani di atomi, l'uno rispetto all'altro. Questo scorrimento non avviene in modo casuale, ma secondo piani di maggior densità atomica e su questi nelle direzioni di maggior densità. La combinazione di una direzione e di un piano di scorrimento prende il nome di sistema di scorrimento. Se per qualche ragione è impedito lo scorrimento lungo un sistema di massima densità, che richiede come già detto il minor sforzo (sistema primario), intervengono altri sistemi secondari. Infatti per quanto riguarda i materiali policristallini, dovendo rispettare la congruenza con i vicini, un grano non può deformarsi secondo un solo sistema di scorrimento. È stato dimostrato che per rispettare questa condizione occorre che siano attivi almeno cinque sistemi di scorrimento [21]. Lo scorrimento che provoca la deformazione plastica non avviene però simultaneamente, cioè in modo tale che tutti gli atomi si spostino contemporaneamente di un passo, ma in modo consecutivo secondo un meccanismo che si sviluppa per mezzo delle dislocazioni presenti nel cristallo. Infatti tali dislocazioni sono difetti che normalmente si generano all'interno di una struttura cristallina reale e che si estendono lungo un'intera linea del reticolo, alterando così la distanza tra gli atomi adiacenti (Figura 2.27). In particolare si vengono a generare distanze interatomiche maggiori rispetto a quella normale di equilibrio, facilitando così la rottura dei rispettivi legami atomici.

L'applicazione di sforzi di taglio facilita ovviamente il fenomeno e la linea di dislocazione viene quindi forzata a spostarsi fino a raggiungere il bordo del cristallo (Figura 2.28), producendo una redistribuzione atomica che termina nella formazione di un gradino sulla superficie del cristallo, cioè una deformazione plastica. In definitiva la deformazione risulta prodotta dallo spostamento della dislocazione di una distanza atomica alla volta.

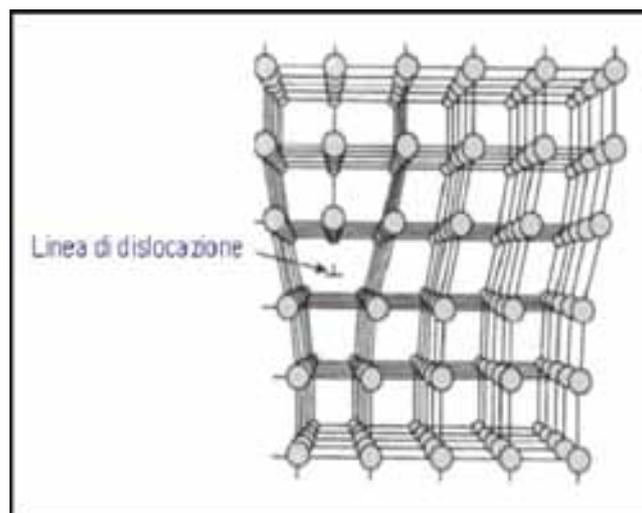


Figura 2.27: rappresentazione di una linea di dislocazione a spigolo all'interno di un reticolo cristallino.

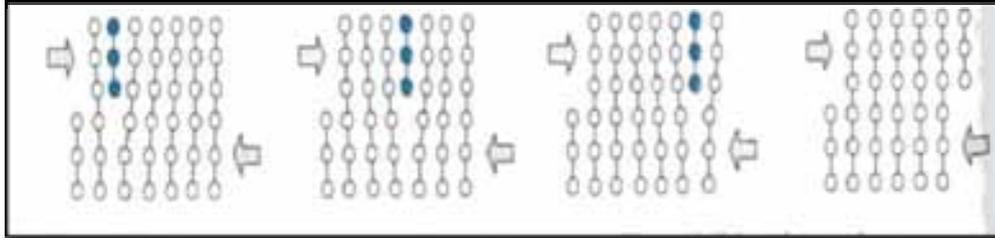


Figura 2.28: scorrimento della linea di dislocazione in seguito ad uno sforzo di taglio.

In genere si osserva che la forza necessaria a produrre la deformazione plastica cresce con la deformazione stessa. Il fenomeno di incrudimento è dovuto principalmente al fatto che le dislocazioni, durante i loro spostamenti, possono ostacolarsi a vicenda e inoltre vengono bloccate dai bordi dei grani che agiscono da vere e proprie barriere. Quando poi la tensione applicata raggiunge valori tali da permettere il superamento di tali barriere (carico massimo), compare in una sezione del campione un restringimento, dove si concentra l'ulteriore deformazione e la cui sezione continua a diminuire, sino alla rottura.

L'area sottesa dalla curva riportata in Figura 2.26 misura quindi il lavoro esercitato dall'esterno sulla struttura metallica e fino al punto di carico massimo tale lavoro è uniformemente distribuito nell'intero volume.

Un aspetto molto importante è che le deformazioni elastiche e plastiche sono indipendenti dal tempo, ossia la velocità con cui lo sforzo viene applicato, oppure la durata della sua azione, non influenza il comportamento con il quale risponde il campione. Considerando che la deformazione del materiale, e quindi il degrado accumulato, è direttamente dipendente dal numero di dislocazioni presenti all'interno della struttura, una solidificazione irregolare o la presenza di ulteriori difetti, come porosità e contaminazioni esterne, può alterare le proprietà della struttura e ridurre così la resistenza meccanica risultante.

Le deformazioni di un materiale aventi carattere irreversibile, ossia non recuperabili quando viene rimosso il carico applicato che ha causato la deformazione, vengono definite plastiche. La deformazione plastica è pertanto definibile come una deformazione indipendente dal tempo che non è recuperabile.

La deformazione plastica è originata dallo spostamento degli atomi o delle molecole che costituiscono il materiale da una posizione di equilibrio stabile ad un'altra equivalente. La deformazione plastica è dovuta all'accumulo di deformazioni da difetti del reticolo. Come osservato nella curva tensione-deformazione (Figura 2.26), quando un materiale è caricato fino ad un livello specificato di sforzo, lo sforzo aumenta linearmente fino a che non raggiunga la tensione di snervamento σ_y alla quale la deformazione plastica comincia ad agire. In Figura 2.29 sono mostrate tre modalità tipiche per descrivere la plasticità: perfettamente plastica, incrudimento lineare elastico ed incrudimento non lineare.

Le proprietà meccaniche indipendenti dal tempo di metalli e leghe sono sensibili al tasso di deformazione. Il parametro di sensibilità del tasso di deformazione, m , è espresso dall'equazione:

$$\sigma = c \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^m \quad (2.19)$$

dove la σ è post-yield stress, c è una costante, $(d\varepsilon/dt)$ è il tasso di deformazione ed m un esponente di sensibilità.

Le saldature, e in particolare le leghe composte da Sn e leghe senza Piombo, sono altamente sensibili al tasso di deformazione. Un elenco della resistenza al carico (ultimate strength), del carico di snervamento (yield strength), e delle proprietà di duttilità delle saldature deve anche essere accompagnato dal tasso di deformazione utilizzato nel metodo di prova. I valori dell'esponente di sensibilità, m , relativi a varie leghe saldanti sono mostrati nella Tabella 2.5 [36].

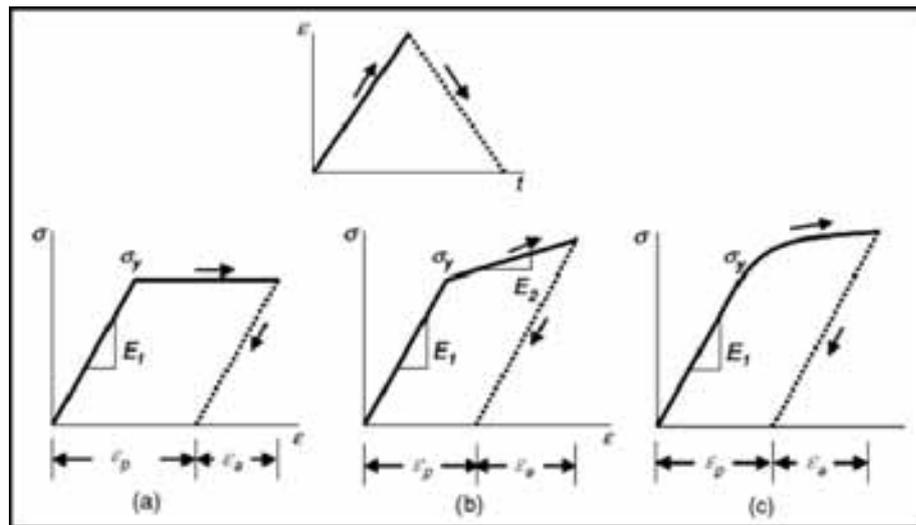


Figura 2.29: perfettamente plastico (a), incrudimento lineare elastico (b), incrudimento non lineare (c).

Tabella 2.5: sensibilità del tasso di deformazione di varie leghe saldati.

Alloy	Strain rate sensitivity (m)
Sn-3.0Ag-0.5Cu	0.08(R.C), 0.08(S.C)
Sn-3.5Ag-0.7Cu	0.11(R.C), 0.06(S.C)
Sn-3.9Ag-0.6Cu	0.08(R.C), 0.08(S.C)
Sn-37Pb	0.05
Sn-3.5Ag	0.12, 0.08
Sn-0.5Cu	0.08
Sn-9Zn	0.012
Sn-3.0Ag-0.5Cu	0.08
Sn-3.8Ag-0.7Cu	0.08

La plasticità della saldatura è descritta in modo migliore utilizzando un modello d'incrudimento non lineare durante il carico, secondo le indicazioni di Figura 2.29 (c). Un modello costitutivo comune per plasticità d'incrudimento non lineare è l'equazione di Ramgood-Osgood:

$$\sigma = H \left(\varepsilon_p \right)^n \quad (2.20)$$

dove:

- σ = forza di taglio (shear stress);
- H = costante del materiale adatta a descrivere il valore di sollecitazione σ_y quando $\varepsilon_p = 1$, ed è nota con il nome di modulo plastico o coefficiente di resistenza monotono;
- ε_p = sforzo plastico tempo-indipendente;
- n = costante del materiale, chiamata esponente di incrudimento per deformazione (strain hardening exponent).

Il comportamento plastico di una saldatura è dipendente dalla temperatura, specialmente la tensione di snervamento σ_y .

Il modello di plasticità può essere di differenti tipi:

- Incrudimento Cinematico Bilineare - Bilinear Kinematic Hardening: rappresenta sia la regione elastica sia la regione plastica come lineare. Questo modello richiede il modulo di Young per la regione elastica, il carico di snervamento (yield strength) per indicare l'inizio della regione plastica ed il modulo tangente per la regione plastica. Il modulo tangente rappresenta la pendenza della curva tensione-deformazione oltre il carico di snervamento, nella regione di deformazione plastica.
- Incrudimento Cinematico Multilineare – Multilinear Kinematic Hardening (MKIN): è una rappresentazione più accurata del comportamento

d'incrudimento. Differentemente dall'incrudimento bilineare, dove la curva d'incrudimento è rappresentata da un singolo segmento lineare, in questo caso la curva d'incrudimento plastica è approssimata da un certo numero di segmenti lineari. Nell'incrudimento cinematico, la funzione di snervamento (yield surface) rimane di dimensione costante ma si sposta intorno allo spazio di sforzo in modo tale che, dopo una deformazione plastica di tensione, il materiale cederà per la compressione prima che sia raggiunto il limite di snervamento (yield stress) compressivo monotono. Questo comportamento è conosciuto come effetto Bauschinger. Le leghe saldanti sono rappresentate generalmente usando modelli d'incrudimento cinematici.

- Incrudimento Isotropo Multilineare – Multi-linear Isotropic Hardening (MISO): la funzione di snervamento si espande e il limite di snervamento aumenta e l'effetto Bauschinger non è preso in considerazione.

E' inoltre interessante il punto in cui avviene il cedimento a causa del caricamento inverso. I due modelli principali che specificano il punto in cui avviene il cedimento inverso sono MISO e MKIN. La differenza fra i due modelli è illustrata nella Figura 2.30.

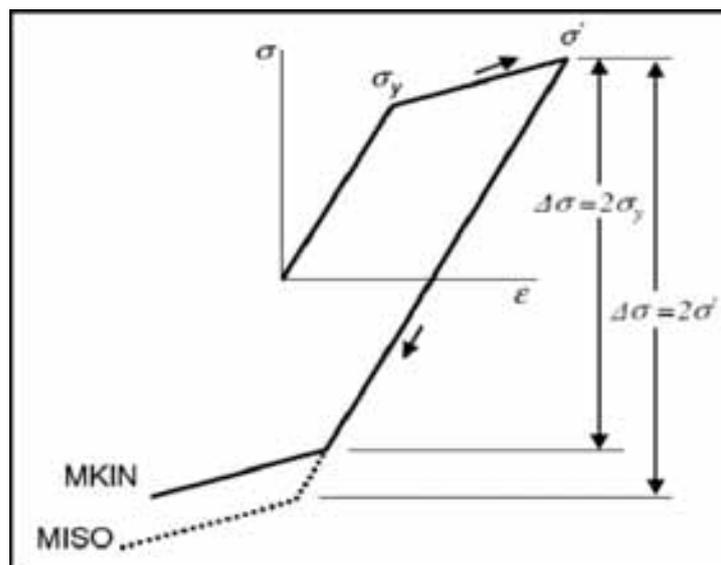


Figura 2.30: cedimento inverso che mostra l'incrudimento cinetico multilineare (MKIN) e l'incrudimento isotropico multilineare (MISO)

Quando un materiale è caricato oltre la tensione di snervamento σ_y fino ad un punto σ' e poi viene applicato un carico inverso, il materiale cederà a $\Delta\sigma = 2\sigma_y$ secondo MKIN e a $\Delta\sigma = 2\sigma'$ secondo MISO. Il modello MKIN rappresenta l'effetto di Bauschinger osservato in materiali reali come le saldature, mentre il modello MISO non caratterizza molto bene i materiali reali. Tuttavia, è talvolta l'unica scelta per modellare la plasticità di alcuni elementi nei software di analisi agli elementi finiti.

Il comportamento elastico e plastico di materiali come le saldature può essere rappresentato attraverso un modello multilineare. Le costanti per il modello d'incrudimento elastico-multilineare per Sn-Ag-Cu possono essere ottenute tramite un caricamento inverso di taglio sulle interconnessioni di saldatura, come riportato in Figura 2.31[21].

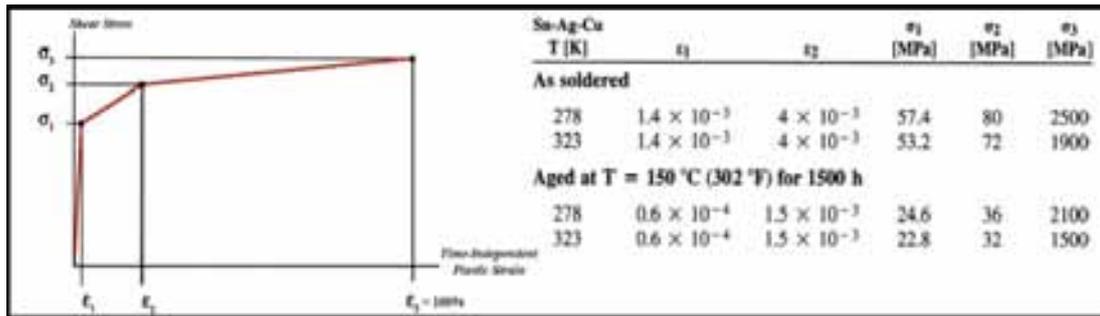


Figura 2.31: comportamento elasto-plastico di Sn-Ag-Cu

Come si può notare il comportamento elasto-plastico è rappresentato attraverso tre linee rette. La prima linea retta da (0, 0) a (ε₁, σ₁) rappresenta il comportamento elastico, la seconda linea retta da (ε₁, σ₁) a (ε₂, σ₂) rappresenta la plasticità iniziale e la terza linea retta da (ε₂, σ₂) a (ε₃, σ₃) rappresenta la plasticità saturata.

La microstruttura del materiale influenza le proprietà meccaniche di una lega a temperatura elevata, quando la deformazione dipende dal tempo e in particolare i processi basati sulla diffusione dominano rispetto al tradizionale meccanismo di scorrimento di dislocazioni (dislocation glide). Poiché i contorni di grano possono aumentare i processi di diffusione servendosi di cosiddette “vie a diffusione veloce” (fast diffusion) o diffusione per cortocircuiti (short-circuit diffusion), la resistenza all’alta temperatura migliora aumentando il formato del grano nel materiale, quindi riducendo il numero di tali contorni. Questa tendenza è opposta a quella di deformazione plastica (indipendente dal tempo) a bassa temperatura, per cui il carico di snervamento è inversamente proporzionale al formato del grano, come descritto dalla relazione di Hall-Petch [37] e [38]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \tag{2.21}$$

dove:

- σ_y = tensione di snervamento (yield stress).
- σ₀ = resistenza intrinseca del metallo;
- K = costante di proporzionalità del materiale;
- d = diametro del grano.

Secondo questa legge, a temperature inferiori a quella di ricristallizzazione un metallo a grana fine è più resistente di uno a grana grossa. La relazione di Hall-Petch descrive quindi uno dei possibili meccanismi di rafforzamento con cui è possibile aumentare la resistenza di un metallo, cioè la riduzione dei limiti di grano:

- Per piccoli formati del grano la probabilità d'interazione dislocazione-dislocazione, per esempio, dislocazione "pile-up" ai contorni di grano, è maggiore, con conseguente maggiore resistenza al movimento di dislocazione.
- All'aumentare del formato del grano, l'opposizione al movimento di dislocazione diminuisce in conseguenza delle maggiori distanze fra i contorni del grano.

La relazione di Hall-Petch descrive inoltre la deformazione della saldatura quando domina il meccanismo dislocation glide, cioè a tassi di sforzo veloci e/o a temperature molto basse ($< -100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Le proprietà meccaniche indipendenti dal tempo delle saldature con leghe a base di Sn e Ag riflettono in gran parte la deformazione della matrice ricca di Stagno. Nel caso di leghe Sn-Ag-Cu, le proprietà dello Stagno elementare caratterizzeranno i comportamenti della lega. Lo Stagno elementare ha due strutture cristalline: la struttura comune β -Sn si presenta a temperature $T > 13^{\circ}\text{C}$ ed è tetragonale a corpo centrato (BCT – Body-Centered Tetragonal), mentre a temperature $T < 13^{\circ}\text{C}$, si ha la fase α -Sn, a struttura a cristallo cubico tipica del diamante. Secondo studi recenti la trasformazione allotropica da β -Sn (Stagno bianco) a α -Sn (Stagno grigio).

Risultati sperimentali [39], indicano che la peste dello Stagno, possibile meccanismo di degradazione delle saldature senza Piombo, può diventare un rischio importante nelle applicazioni che coinvolgono esposizione prolungata a basse temperature.

La struttura tetragonale a corpo centrato BCT (body-centered tetragonal) della fase β -Sn ha un numero limitato di piani di slittamento disponibili, per cui la struttura cristallina ha una maggior resistenza, ma anche una minore duttilità rispetto alle più comuni strutture cubica a faccia centrata (FCC – face-centered cubic) e cubica a corpo centrato (BCC – body-centered cubic). Per ottenere deformazioni irreversibili è necessario applicare sforzi superiori ad un certo livello. La diffusione di atomi allo stato solido può provocare deformazioni plastiche anche per carichi applicati minori del limite di snervamento. Tale fenomeno è denominato scorrimento viscoso a caldo o deformazione tempo-dipendente, o più comunemente con il termine inglese creep.

Il creep é un fenomeno che porta alla lenta deformazione di un materiale sottoposto ad uno stato di sforzo σ (uniassiale o multiassiale, variabile o costante), che si verifica per temperature superiori a $0.3-0.4 T_f$ (temperatura di fusione del materiale espressa in K). La deformazione dipende dal tempo t oltre che dalla temperatura θ e dalla sollecitazione applicata σ . Si può dunque scrivere:

$$\varepsilon = \varepsilon(\sigma, \Theta, t) \quad (2.22)$$

Le prove a scorrimento viscoso si conducono generalmente mantenendo temperatura θ e carico monoassiale o sforzo monoassiale σ costanti. In queste condizioni:

$$\varepsilon = \varepsilon(t)\sigma, \Theta \quad (2.23)$$

Se una saldatura a base di Stagno è sottoposta a un caricamento costante, si può osservare una deformazione costante. Ciò significa che deformazione e caricamento non sono connessi direttamente, ma ad ogni caricamento corrisponde un tasso di deformazione, descritto dalla legge:

$$F = C \frac{\partial l}{\partial t} \quad (2.24)$$

dove F è il caricamento, C è la resistenza di creep, ∂l è la deformazione, ∂t è la variazione di tempo.

Il creep è sempre presente, ma diventa una parte importante della deformazione quando un materiale si avvicina alla sua temperatura di liquidus. Il processo in esame in genere avviene nei solidi ad alte temperature, in quanto aumenta la concentrazione delle lacune e la velocità di diffusione degli atomi. Considerando infatti che la lacuna è un difetto comune della struttura cristallina, che si riscontra quando una posizione reticolare non è occupata da alcun atomo, all'aumentare della temperatura gli atomi saranno caratterizzati da un moto di agitazione termica maggiore e quindi avranno più probabilità di essere sbalzati fuori della posizione d'equilibrio, generando delle lacune. Ovviamente il concetto di temperatura elevata dipende dal particolare materiale considerato, per esempio una temperatura di 150°C è elevata per la lega Sn-Pb mentre è estremamente bassa per il ferro. E' necessario quindi introdurre il concetto di temperatura omologa:

$$T_H = \frac{T_{USE}}{T_{Liquidus}} \quad (2.25)$$

dove T_H è la temperatura omologa, T_{USE} è la temperatura del materiale in condizioni operative (K) e $T_{Liquidus}$ è la temperatura di fusione (K).

Nei metalli e nelle leghe, il creep viene attivato quando si hanno temperature omologhe superiori a 0.4, ma ovviamente la rapidità con cui tale processo si sviluppa aumenta all'aumentare della temperatura. Se un materiale è usato ad una temperatura omologa superiore a 0.6, la deformazione di creep è in genere significativa. Anche se l'uso di un materiale con un $T_H > 0.6$ è solitamente evitato, l'industria elettronica usa saldature basate su Sn a $T_H \approx 0.9$ (Figura 2.32). Quindi, il regime principale di deformazione nei giunti saldanti soft è il creep.

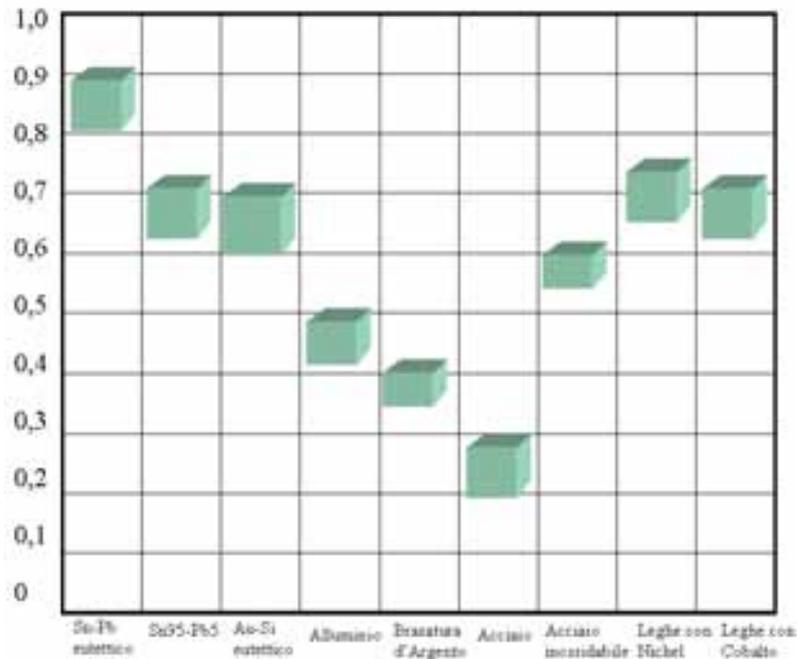


Figura 2.32: temperatura omologa di differenti materiali.

Il creep può anche essere definito come deformazione in relazione al tempo, derivante dall'applicazione di uno sforzo applicato. In Figura 2.33 sono mostrate la tipica curva di deformazione viscosa (curva sforzo-tempo) e l'evoluzione temporale della velocità di deformazione, dove si possono individuare le tre fasi in cui può essere suddiviso il fenomeno di creep. Tali fasi sono legate a particolari modifiche microstrutturali, che partono dalla deformazione di microstrutture stabili e dinamicamente equilibrate e in seguito giungono a situazioni di degrado, che sono la causa del cedimento finale.

Le tre fasi sono identificate come:

- *Creep primario:* o fase transitoria, corrisponde al primo tratto della curva, caratterizzata da un tasso di deformazione gradualmente decrescente con il tempo, in cui il materiale subisce l'incrudimento per deformazione a freddo. La velocità di deformazione $d\varepsilon/dt$ è infatti inizialmente elevata, per poi decrescere in seguito al fenomeno di incrudimento. Il creep primario è un fenomeno relativamente complesso perché i meccanismi, la microstruttura principale e quindi il tasso di deformazione, cambiano con il tempo.
- *Creep secondario:* è il tratto di curva corrispondente all'intervallo in cui lo sforzo è indipendente dal tempo. La deformazione avviene con velocità costante perché l'incrudimento viene annullato dall'attivazione di processi diffusivi. Questo fenomeno è anche conosciuto con il termine creep stazionario (steady-state).
- *Creep terziario:* corrisponde all'ultimo tratto della curva. La deformazione subisce un'accelerazione in seguito alla formazione di pori e cavità, fino a colmare nella rottura per creep o nel guasto. In generale, l'incremento nel tasso di creep è

causato dalla riduzione di zona portante a causa del necking o dall'accumulo di guasto microstrutturale nel materiale. A temperature omologhe di 0.6 - 0.7 il danno microstrutturale comprende la nucleazione e lo sviluppo di crepe e di cavità lungo i limiti del grano. Espressioni quantitative, in gran parte empiriche, sono state sviluppate per correlare il tempo di rottura per creep (creep rupture, t_r) con il tasso di deformazione steady-state. [21].

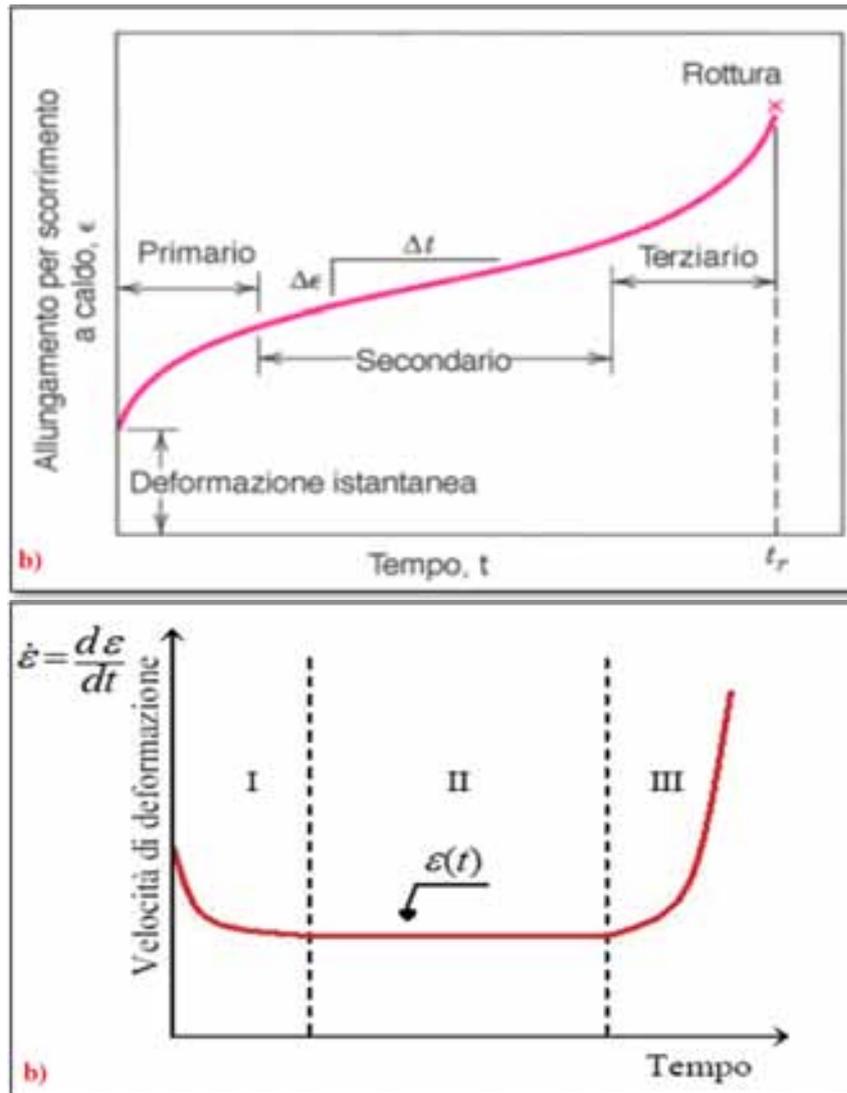


Figura 2.33: a) curva tipica di scorrimento viscoso (sforzo-tempo), b) corrispondente evoluzione temporale della velocità di deformazione per metalli soggetti a creep.

La curva di scorrimento viscoso, mostrata in Figura 2.33, non sempre presenta quell'andamento, specialmente quando si verificano cambiamenti simultanei nella microstruttura del materiale causati da elevata temperatura ambientale.

I meccanismi di deformazione responsabili del creep possono essere ricondotti a:

- *Meccanismo o flusso diffusionale (Diffusion creep)*: gli atomi diffondono lungo i limiti di grano dalle zone con sforzo di compressione alle zone con sforzo di tensione. Questo meccanismo di creep è molto lento ed è attivato con livelli di sforzo bassi e temperature elevate. Il tasso di creep dipende anche dalla lunghezza di diffusione che gli atomi devono percorrere e quindi dalla dimensione del grano. Il meccanismo diffusionale non svolge un ruolo importante nei giunti saldati di dispositivi elettronici a causa della sua lentezza.

Nel flusso diffusionale, se le lacune si muovono all'interno del reticolo, si ha il creep di Nabarro-Herring [40]:

$$\dot{\varepsilon}_{NH} = A \frac{D\Omega}{d^2 kT} \sigma \quad (2.26)$$

dove:

- $\dot{\varepsilon}$ = tasso di deformazione;
- A = fattore geometrico;
- D = diffusività all'interno del reticolo;
- Ω = volume atomico del materiale;
- d = diametro medio dei grani;
- k = costante di Boltzmann;
- T = temperatura assoluta;
- σ = sforzo applicato.

Se le lacune si muovono lungo il bordo dei grani si ha il creep di Coble:

$$\dot{\varepsilon}_C = A \frac{D_{GB} \Omega \delta}{d^3 kT} \sigma \quad (2.27)$$

dove:

- D_{GB} = diffusività lungo i limiti di grano;
- δ = larghezza media dei grani;

In Figura 2.34 è mostrato una schematizzazione dei due possibili meccanismi diffusionali.

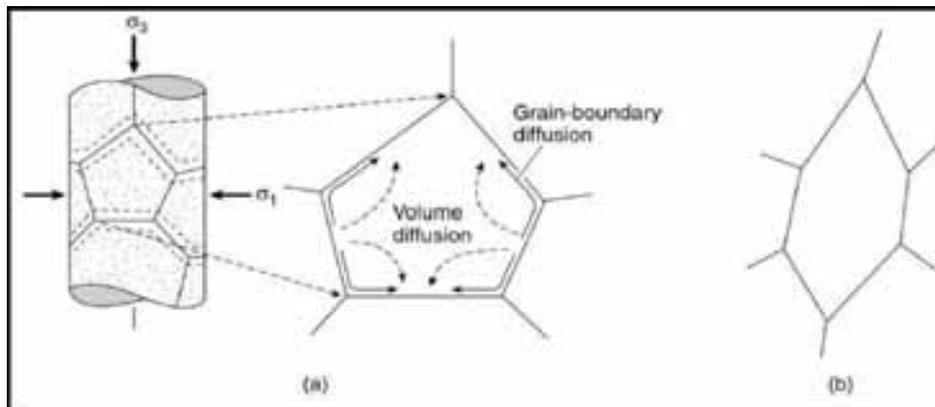


Figura 2.34: flusso diffusionale attraverso i grani (diffusione di volume o Nabarro-Herring creep) e attorno al grano (diffusione lungo i limiti di grano o Coble creep), con sforzo differenziale (a); che produce cambiamenti (b)

- *Scorrimento lungo i limiti del grano (GBS – Grain Boundary Sliding):* i cristalli si spostano l'uno sull'altro. Tuttavia, in un metallo solidificato i cristalli si adattano ad una particolare configurazione, perciò i cristalli si spostano su curve a 3 dimensioni complesse che ruotano intorno ai diversi assi. Durante questo movimento i cristalli si deformano o tramite diffusione simile al meccanismo diffusionale (Coble creep) o per scorrimento di dislocazione dovuto alla concentrazione di sforzo locale. Infatti i bordi dei grani sono caratterizzati da un'elevata concentrazione di lacune. Tuttavia, la probabilità che avvenga lo scorrimento GBS in saldature SAC può essere diminuita significativamente dalla presenza di particelle Ag_3Sn e Cu_6Sn_5 , in particolare quando le particelle sono situate lungo i limiti di grano (Figura 2.35).
- *Salita e scorrimento di dislocazione (DC – Dislocation Climb/Dislocation Glide):* lo sforzo applicato causa dislocazioni attraverso il cristallo, spostando così gli stati di cristallo l'uno sull'altro. Nello scorrimento di dislocazione (dislocation glide), il materiale è soggetto ad una sollecitazione molto inferiore a quella che provoca il collasso della struttura cristallina. Il conseguente moto delle dislocazioni, che può essere impedito da ostacoli quali bordi di grano o altre dislocazioni, porta ad una deformazione permanente. Questo tipo di deformazione avviene ad alti livelli di sforzo ed è molto veloce (Figura 2.35).

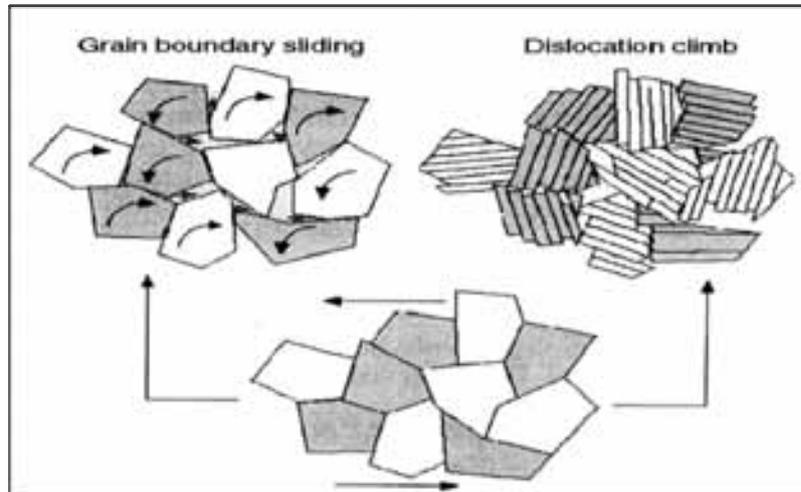


Figura 2.35: meccanismi di deformazione nel creep GBS-DC.

I meccanismi di deformazione che si manifestano a temperature elevate sono: plasticità con scorrimento di dislocazione (dislocation glide) o scorrimento e salita di dislocazione (dislocation glide + dislocation climb) e deformazione per diffusione di lacune, sia a bordo grano (Coble creep) che all'interno del reticolo cristallino (Nabarro-Herring creep).

Come già osservato (Figura 2.33), il creep steady-state è caratterizzato da un tasso di deformazione costante o minimo $d\epsilon/dt_{\min}$; a causa di un equilibrio fra la creazione e l'annientamento dei difetti o di una distribuzione relativamente costante di difetti, aventi una velocità costante che stabilisce il tasso di creep Nabarro-Herring (Equazione 2.26). Tendenzialmente i processi sono attivati termicamente e dipendono dallo sforzo applicato.

La fase di creep secondario individua la velocità di deformazione $d\epsilon/dt$, detta talvolta anche resistenza del materiale al creep, la quale è indipendente dal tempo ma è funzione delle condizioni esterne ed interne (θ, σ).

Per molti meccanismi la dipendenza della velocità di creep secondario ($d\epsilon/dt = \dot{\epsilon}_s$) dalla sollecitazione, a una data temperatura, è espressa dalla "Legge di Norton" [2.9]:

$$\dot{\epsilon}_s = B\sigma^n \quad (2.28)$$

dove B ed n sono delle costanti che dipendono dal materiale e dalla temperatura:

- per metalli puri: $n = 4 \div 5$;
- per leghe in soluzione solida: $n \approx 3$;
- nei materiali compositi, i valori di n possono essere molto più elevati.

I valori di n sono correlati con il meccanismo di deformazione:

- $n = 1$ indica generalmente meccanismi di tipo diffusivo.
- $n = 3 \div 7$ indica meccanismi di tipo dislocazionale.

Nel caso di saldature SAC esposte a condizioni d'invecchiamento accelerate da -55°C a 125°C e tempo di stazionamento 15 min, la deformazione dipendente dal tempo sarà in gran parte creep primario. In condizioni reali, in cui le saldature SAC sono esposte per parecchie ore a temperature che superano i 125°C , come in applicazioni automotive, il materiale andrà nel regime steady-state. Attualmente non ci sono dati che correlano il guasto finale di un'interconnessione saldante SAC a dati di creep terziari.

Come mostrato nella Figura 2.33, durante il processo di deformazione viscosa il materiale si trova per la maggior parte del tempo nella regione di creep stazionario, che caratterizza in maniera significativa il processo di degradazione. Dati sperimentali hanno evidenziato che il creep primario è responsabile dell'1% circa della deformazione totale e quindi può essere trascurato [21]. Anche il fenomeno del creep terziario ha in genere poca significatività, in quanto ha come effetto quello di completare in tempi rapidissimi la rottura del materiale, ormai degradato oltre misura. In conclusione il termine di vita utile di qualsiasi elemento coincide con la fine del suo periodo di creep stazionario.

Le proprietà importanti per il comportamento di creep delle saldature senza Piombo sono sostanzialmente due:

- basse temperature di solidus, tali che anche a temperature di -55°C , la temperatura omologa è ancora superiore a 0.5, di conseguenza i meccanismi di diffusione controllata possono dominare il comportamento di creep.
- possono essere caratterizzate da incrudimento per precipitazione con matrice di fase di 100Sn e due fasi di particelle precipitate, Ag_3Sn e Cu_6Sn_5 . Le particelle che precipitano miglioreranno generalmente la resistenza al creep del metallo e delle leghe, specialmente quando il meccanismo di creep è basato sul dislocation glide e ha una minor ampiezza del dislocation climb. La grandezza dell'effetto dipende dal formato, dalla distribuzione, dalla frazione di volume e dalla coerenza delle fasi della particella. Tuttavia, è prevedibile che le particelle che precipitano abbiano un minor effetto sul creep a diffusione controllata, in particolare quando le particelle sono incoerenti a causa del contributo di atomi termicamente attivi e del trasporto di lacune per deformazione [21].

Analizzando dati sperimentali sul creep steady-state per saldature Sn-Pb e senza Piombo [41÷45], risulta che sopra una larga gamma di temperature (-55°C ÷ 125°C) e nell'ambito di stress abbastanza elevati, molte saldature senza Piombo comuni, tranne Sn-Bi eutettica, mostrano tassi di creep simili o più veloci rispetto a Sn-Pb standard. Le Figure 2.36 e 2.37 sono tracciate da dati isotermici di creep steady-state con sforzo di taglio e tensione, rispettivamente, per Sn-Pb vicino all'eutettico e in saldature senza Piombo di varie composizioni. I dati di sforzo di taglio nelle Figure 2.36 (a), (b) e (c) sono relativi a temperature di prova di 25°C , 75°C e 125°C . I dati di sforzo di tensione nelle Figure 2.37 (a) (b) (c) e (d) sono per temperature di prova di -55°C , 25°C , 75°C e 125°C .

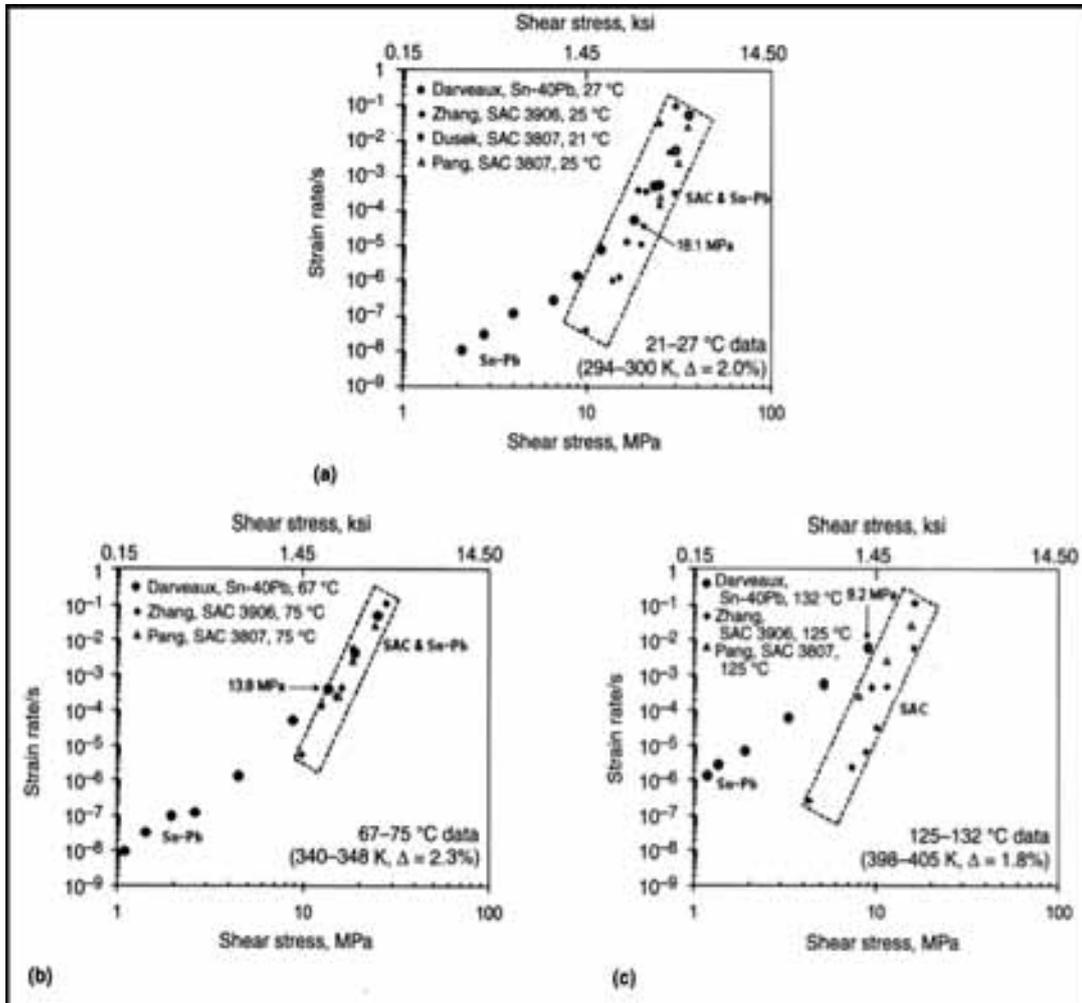


Figura 2.36: indici di creep steady-state isothermici in relazione allo sforzo di taglio per Sn-Pb e senza Piombo. Dati di creep di taglio: (a) 25 °C, (b) 75 °C e (c) 125 °C.

Dai dati nella Figura 2.36, considerando sforzi nell'intervallo 10 ÷ 20 MPa, i tassi di creep di taglio per leghe SAC di composizione SAC3807 (3.8%Ag0.7%Cu), o SAC3906 (3.9%Ag-0.6%Cu), sono simili ai tassi di creep per Sn-40Pb. Per sforzi maggiori di 10 MPa i tassi di creep per le saldature senza Piombo sono simili o più alti di Sn-Pb, nella gamma di temperature (25 ÷ 125)°C (Figure 2.37 b-d). Per la lega Sn-1.0Ag0.75Cu lo sforzo di transizione è più basso, a circa 2 ÷ 3 MPa. I tassi di creep simili o più alti per leghe SAC comuni rispetto a Sn-Pb possono spiegare sperimentalmente il minor tempo di vita dei giunti di saldatura delle leghe SAC rispetto alla saldatura Sn-Pb, in condizioni altamente accelerate e con grandi sforzi di taglio ciclici, come mostrato in Figura 2.38.

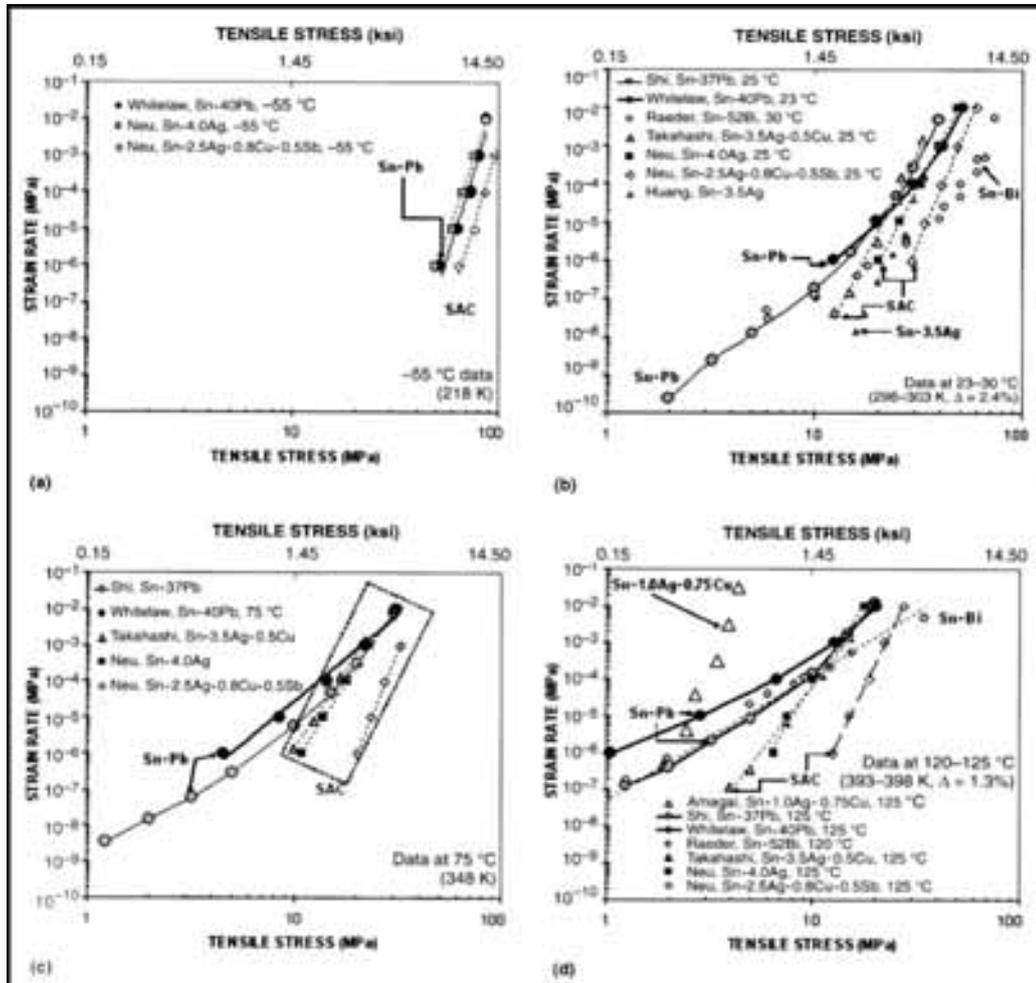


Figura 2.37: indici di creep steady-state isotermitici in relazione allo sforzo di tensione per Sn-Pb e senza Piombo. Dati di creep di tensione: (a) – 55°C, (b) 25°C, (c) 75 °C, e (d) 125 °C.

Nella Figura 2.37 (b) (25 °C) e (d) (125 °C), Sn-Bi eutettica sembra essere costantemente più resistente al creep rispetto a Sn-Pb eutettica, nelle circostanze di elevato sforzo, mentre con sforzo più basso, i tassi di creep per le due leghe eutettiche sono molto simili. La resistenza al creep piuttosto favorevole di Sn-Bi eutettica a tutti i livelli di sforzo è coerente con i risultati dei test di ciclo termico su saldature senza Piombo, effettuati dal progetto del centro nazionale di scienze di fabbricazione (NCMS) [46], dove gli assemblaggi a montaggio superficiale Sn-Bi superano Sn-Pb in entrambe le condizioni: (0 ÷ 100)°C e (-55 ÷ 125)°C.

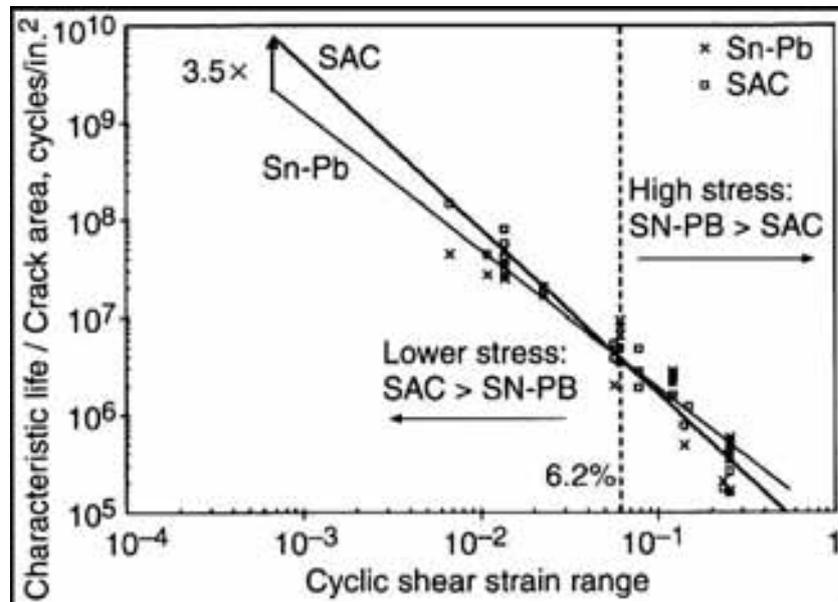


Figura 2.38: correlazione di vita della saldatura regolata per la zona di cricca del giunto di saldatura con l'intervallo di deformazione di taglio ciclico nei cicli di temperatura per Sn-Pb e per lega SAC.

2.4.2 Deformazione allo sforzo: modelli termo-meccanici

Il modello costitutivo del materiale svolge un ruolo importante nello sviluppo dei modelli termo-meccanici per assemblaggi microelettronici. Nel caso di caricamento termo-meccanico, la lega saldante subisce sia deformazione elastica sia inelastica. Come osservato, la deformazione elastica è recuperabile, mentre la deformazione inelastica, costituita da deformazione plastica tempo-indipendente e deformazione di scorrimento viscoso tempo-dipendente, non è recuperabile. Il comportamento costitutivo può essere rappresentato tramite una combinazione di modelli elastici, plastici (incrudimento isotropo o cinematico), visco-elastici, visco-plastici/creep.

La caratterizzazione termo-meccanica delle leghe saldanti coinvolge lo sviluppo di modelli costitutivi, geometrici e di previsione di guasto.

Grazie ai modelli termo-meccanici, sottoponendo le saldature a escursioni termiche con prove accelerate o con normale utilizzo, si potranno identificare la posizione del guasto, il modo di guasto ed il tempo al guasto.

La deformazione permanente dopo che è stato rimosso il carico applicato è chiamata deformazione inelastica ed è divisa in una componente di deformazione plastica istantanea ed in una componente di deformazione di creep dipendente dal tempo.

La deformazione plastica tempo-indipendente di una lega saldante può essere rappresentata, come già visto, dal modello di Ramgood-Osgood (Equazione 2.20).

Nella deformazione inelastica tempo-dipendente (creep), come già osservato, le leghe della saldatura sono spesso sottoposte al regime stazionario di creep nelle circostanze di caricamento termo-meccaniche. Il processo di deformazione viscosa è caratterizzato principalmente dalla regione di creep stazionario, che ai fini di questo studio può essere considerata caratterizzante il processo di degradazione.

La deformazione stazionaria di creep può essere espressa dal seguente rapporto:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = \frac{CGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n D_0 e^{\left(-\frac{Q}{kT}\right)} \quad (2.29)$$

dove:

- $d\varepsilon_s/dt$ = tasso di deformazione stazionario;
- G = modulo di taglio;
- b = vettore di Burgers²;
- k = costante di Boltzmann, pari a 8.623×10^{-5} eV/K;
- T = temperatura assoluta;
- d = formato del grano;
- p = esponente del formato del grano;
- σ = sforzo applicato;
- n = costante dipendente dalle proprietà dello sforzo applicato (stress exponent);
- D_0 = fattore di frequenza;
- Q = energia di attivazione della diffusione allo stato solido.

L'evoluzione nel tempo della deformazione viscosa può allora essere descritta mediante l'equazione di una retta del tipo $\varepsilon_s = K \cdot t$, in cui K è una costante di proporzionalità dipendente dalla temperatura e dallo sforzo applicato. Di conseguenza tale costante, esprimendo la velocità con cui il meccanismo avanza, caratterizza il tempo di guasto. Poiché il fenomeno che governa lo scorrimento viscoso è essenzialmente la diffusione atomica allo stato solido, la dipendenza di K dalla temperatura è della stessa natura della dipendenza del processo diffusivo dalla stessa temperatura. Il creep sarà quindi caratterizzato da una propria energia di attivazione, analoga a quelle del processo diffusivo e inoltre verrà accelerato da un aumento di temperatura, secondo il modello formulato da Arrhenius. Dalla combinazione di determinate costanti, l'equazione può essere riscritta sotto forma di modello di Arrhenius. La velocità di scorrimento viscoso è quindi esprimibile mediante la seguente espressione:

² Il vettore di Burgers è definito dal valore e dalla direzione dello scorrimento risultante dal moto di ogni singola dislocazione.

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = C_1 \sigma^n e^{\left(-\frac{Q}{kT}\right)} \quad (2.30)$$

dove C_1 è una costante. Questo rapporto non tiene conto di valori elevati di sforzo, dove il tasso di deformazione stazionaria di creep è una funzione esponenziale dello sforzo piuttosto che una funzione power-law. La (2.30) è conosciuta come creep power-law breakdown. Il comportamento di creep in regioni ad elevato sforzo è espresso come:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = C_2 e^{\left(C_3 \sigma\right)} \quad (2.31)$$

dove C_2 e C_3 sono costanti. Per ottenere una soluzione in forma chiusa che blocca sia il comportamento power-law, sia quello esponenziale, è utilizzata la seguente formula:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = C_4 \frac{G}{T} \left(\sinh\left(\alpha \frac{\sigma}{G}\right) \right)^n e^{\left(-\frac{Q}{kT}\right)} \quad (2.32)$$

dove α rappresenta il livello di sforzo a cui la dipendenza dalla power-law non vale più e C_4 è una costante. L'equazione può essere riformulata in:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = C_1 \left(\sinh\left(C_2 \sigma\right) \right)^{C_3} e^{\left(-\frac{Q}{kT}\right)} \quad (2.33)$$

Questa forma prende il nome di Garofalo creep. Il comportamento di creep della saldatura può anche essere espresso dall'equazione:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = A_{II} \frac{\sigma^{n_{II}}}{d^p} e^{\left(-\frac{Q_{II}}{kT}\right)} + A_{III} \sigma^{n_{III}} e^{\left(-\frac{Q_{III}}{kT}\right)} \quad (2.34)$$

dove d è il formato del grano, p è l'esponente del formato del grano e A_{II} e A_{III} sono pre-fattori. Questa forma dell'equazione di creep è detta anche equazione double power-law creep. Il primo termine dell'equazione è rappresentativo dello scorrimento lungo i

limiti del grano (GBS) e il secondo termine è rappresentativo dello scorrimento dislocazionale (DC).

La degradazione di un materiale nel creep è causata dall'accumulo di microvuoti (microvoids), che si formano in GBS così come in DC. I grani di un materiale cristallino si adattano solo in una configurazione; se questi grani sono costretti a muoversi l'uno sull'altro come in GBS, i vuoti si formeranno ai limiti di grano. Questi vuoti sono riempiti tramite la diffusione lungo i limiti di grano. Nei cicli di deformazione tuttavia, i microvoids rimarranno in parte all'estremità di un ciclo e ogni ciclo genera nuovi microvuoti. Sottoposti a sollecitazioni, i microvuoti si accumulano e formano i vuoti macroscopici e si sviluppano cricche. Anche i meccanismi di dislocation climb/dislocation glide formano microvoids e ogni dislocazione che arriva ad un limite di grano causa una dispersione. L'accumulo di tali dispersioni conduce a microvoids, che in seguito diventano cricche, a causa dell'accumulo ad ogni ciclo. Questo significa che in un materiale dove si verifica la deformazione di grandezze variabili su tutto il volume, si formerà un punto di guasto. La cricca costituita dall'accumulo di microvoids seguirà il percorso di deformazione maggiore.

I differenti modelli di creep per saldature Sn-Ag-Cu e Sn-Ag sono stati riportati in [21]. In Figura 2.39 è mostrato un confronto tra modelli costitutivi di creep steady state per Sn-Ag-Cu e Sn-Pb, relativi a tre diverse temperature. Si nota che il tasso di creep steady state per Sn-Ag-Cu è inferiore di 2 ÷ 4 ordini di grandezza rispetto alla saldatura Sn-Pb alla stessa temperatura, per bassi sforzi. Eccetto che per alti valori di sforzo lo Sn-Ag-Cu è più resistente al creep rispetto a Sn-Pb, per cui questa saldatura resiste maggiormente a cicli di temperatura. I diagrammi indicano che il modello costitutivo proposto da Schubert (linea gialla) e Zhang (linea viola), predicono un comportamento molto simile a sforzi bassi ma iniziano a divergere a sforzi più alti (intorno a 30 MPa). Il modello proposto da Wiese (linea blu), predice tassi di creep inferiori a basso sforzo (inferiore a 30 MPa), ma tassi maggiori rispetto al modello di Schubert a sforzo elevato. Tuttavia i dati reali mostrano un differente comportamento al variare della temperatura: per basse temperature la correlazione è migliore con il modello di Wiese, mentre a temperature elevate tale modello concorda con i modelli di Zhang e di Schubert. Questa differenza può essere attribuita a differenze significative nella composizione della lega (Sn3.0Ag0.5Cu) rispetto a leghe con percentuali più elevate di Ag [47].

Nel modello di plasticità unificato la deformazione plastica tempo-indipendente e la deformazione di creep tempo-dipendente derivano dallo stesso meccanismo fondamentale del movimento di dislocazione. Il modello di plasticità unificato comunemente usato è il modello fenomenologico tasso-dipendente di Anand, che non specifica nessuna esplicita funzione di snervamento e presenta una singola variabile di stato interna (ISV), s , cioè la resistenza di deformazione, che rappresenta la resistenza isotropa per l'incrudimento per deformazione inelastica.

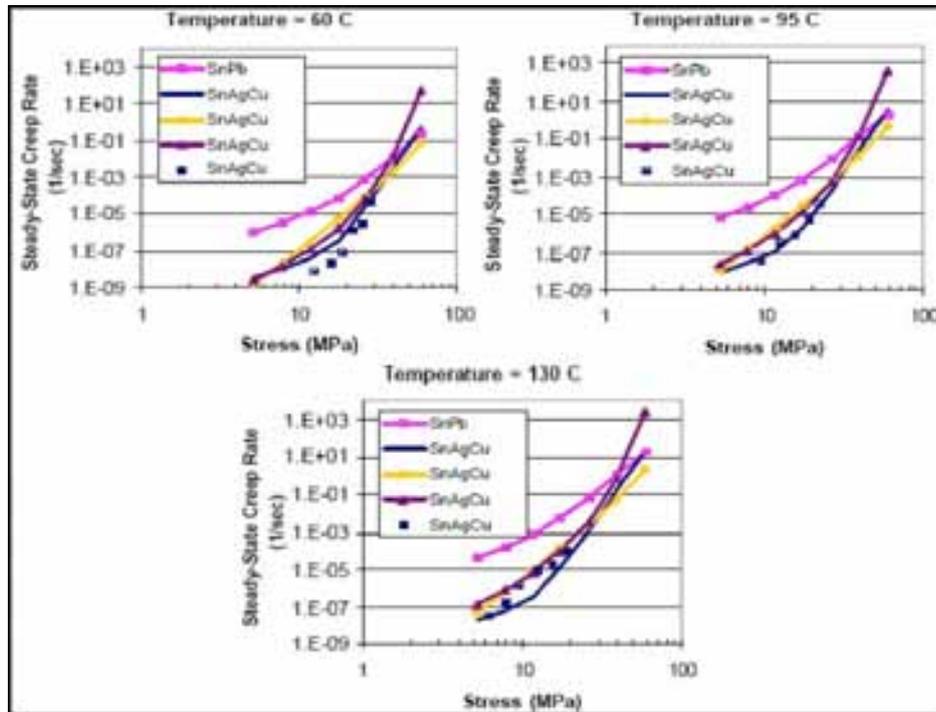


Figura 2.39: confronto tra modelli costitutivi di *creep* per Sn-Ag-Cu e Sn-Pb.

Il modello di Anand può rappresentare il tasso di deformazione, la sensibilità alla temperatura, gli effetti storici del tasso di deformazione, l'incrudimento per deformazione e il processo di ripristino del recupero dinamico. L'equazione mostra la forma funzionale dell'equazione di flusso, che descrive la dipendenza del tasso di deformazione dallo sforzo:

$$\dot{\varepsilon}_p = Ae^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \left[\sinh\left(\frac{\xi \sigma}{s}\right) \right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.35)$$

dove:

- $\dot{\varepsilon}_p$ = tasso di deformazione inelastico;
- A = fattore pre-esponenziale;
- Q = energia di attivazione;
- R = costante dei gas;
- T = temperatura assoluta;
- ζ = moltiplicatore dello sforzo;
- s = resistenza di deformazione, ISV;
- σ = sforzo equivalente;
- m = sensibilità del tasso di deformazione.

La variabile di stato interna, s , entra nell'equazione di flusso soltanto come rapporto con lo sforzo equivalente. La dipendenza di temperatura è considerata con un termine classico di Arrhenius. Lo sforzo e la dipendenza del tasso di deformazione sono della forma di Garafalo. Lo sviluppo della s è dato da:

$$\dot{s} = \left\{ h_0 \left| 1 - \frac{s}{s^*} \right|^a \cdot \text{sign} \left(1 - \frac{s}{s^*} \right) \right\} \cdot \dot{\epsilon}_p^{a-1} \quad (2.36)$$

$$s^* = \hat{s} \left[\frac{\dot{\epsilon}_p}{A} e^{\left(\frac{Q}{RT} \right)} \right]^n \quad (2.37)$$

dove:

- h_0 = costante di incrudimento/ammorbidimento;
- s^* = quantità che rappresenta un valore di saturazione della s connesso con un insieme dato di temperatura e con il tasso di deformazione;
- \hat{s} = coefficiente di saturazione;
- a = sensibilità del tasso di deformazione di incrudimento/ammorbidimento.
- n = sensibilità del tasso di deformazione per il valore di saturazione della resistenza di deformazione.

Come possiamo notare, dall'espressione del modello di Anand sarà necessario determinare nove costanti per i materiali ed il valore iniziale di resistenza di deformazione per poter modellare adeguatamente il comportamento della lega. Le costanti per un simile modello per leghe con e senza Piombo generiche sono state ottenute sperimentalmente [46 ÷ 49] e sono riportate in Tabella 2.6.

Tabella 2.6: parametri relativi al modello di Anand per saldature con e senza Pb.

Description	Symbol	67Sn-37Pb	95.5Sn-1.4Ag-0.5Cu 95.8Sn-3.1Ag-0.8Cu	95.5Sn-3.8Ag-0.7Cu
Pre-exponential factor	$A(1/s)$	466	325	4.61E6
Activation energy	$Q/R(K)$	9400	10561	8100
Stress multiplier	ζ	1.5	10	4.6
Strain rate sensitivity of stress	m	0.303	0.32	0.162
Coef. for deformation resistance saturation value	\bar{S} (MPa)	13.79	42.1	11.37
Strain rate sensitivity of saturation value	n	0.07	0.02	0.038
Hardening coefficient	$h_0(\text{MPa})$	1378.95	800000	30.90
Strain rate sensitivity of hardening coeff.	a	1.3	2.57	1.58
Initial value of s	$s_0(\text{MPa})$	12.41	20	40.46

A prescindere dal modello utilizzato, il processo di *creep* viene notevolmente accelerato aumentando la temperatura e/o lo sforzo applicato. Siccome i difetti interni ad una struttura metallica si comportano usualmente da amplificatori di sforzo, è lecito supporre che in prossimità delle zone difettose il processo di deformazione viscosa si svilupperà più rapidamente rispetto alle altre zone e quindi si avrà un tempo al guasto enormemente inferiore. Per esempio saldature di spessore o ampiezze troppo limitate, oppure contenenti al proprio interno cavità dovute ad un errato processo di solidificazione, a parità di sforzo applicato, subiranno deformazioni viscosse molto più accentuate rispetto al caso di saldature sane e ben realizzate e quindi raggiungeranno la condizione di guasto in tempi assai più brevi.

2.4.3 Modelli di previsione della vita a fatica

In numerose situazioni i componenti di una struttura fisica, ad esempio un dispositivo elettronico, sono soggetti a sollecitazioni casuali di varie ampiezze e frequenze. Sebbene tali sforzi siano ben al di sotto del carico massimo e spesso anche del limite di snervamento, accade che dopo un certo numero di tali sollecitazioni si possa arrivare comunque alla frattura meccanica della struttura. Tale tipo di guasto è noto generalmente con il termine fatica.

E' stato stimato che circa il 90% dei guasti meccanici è causato dalla fatica, quindi è chiaro che anche le strutture meccaniche all'interno di una scheda elettronica, in particolar modo le saldature, siano soggette a tale tipo di degrado, soprattutto nel caso di strutture non realizzate perfettamente. Affinché si generi un guasto per fatica è

necessario la presenza o la nascita di una cricca all'interno della struttura e la propagazione della stessa.

Come già descritto, la nascita di una cricca è in genere dovuta alla presenza di micro-porosità di elementi contaminanti, di cavità e in genere a tutti quei difetti riconducibili alle dislocazioni. Con il propagarsi della cricca, diminuisce la sezione dell'elemento meccanico soggetto alle sollecitazioni e quindi gli sforzi aumentano di intensità fino a che non si arriva al raggiungimento del valore massimo e quindi al guasto catastrofico.

I fattori che maggiormente influenzano il processo di fatica sono:

- *Fluttuazioni delle sollecitazioni applicate:* in genere la forma dello stress applicato non ha molta importanza, quello che influisce notevolmente è la sua natura fluttuante. La propagazione della cricca è suscettibile a sforzi di trazione: siccome la trazione usualmente prevale sulla superficie esterna dell'elemento, è consuetudine che la cricca inizi a propagarsi su tale superficie lungo una sezione trasversa della struttura. Nel caso di saldature si osserva frequentemente la nascita di due cricche, una all'interfaccia tra materiale saldante e reoforo e l'altra all'interfaccia tra lo stesso materiale saldante e la piazzola metallica della scheda. In genere le due cricche si formano in prossimità degli angoli in posizioni diagonalmente opposte tra loro e la propagazione avviene dall'esterno verso l'interno come in Figura 2.40.

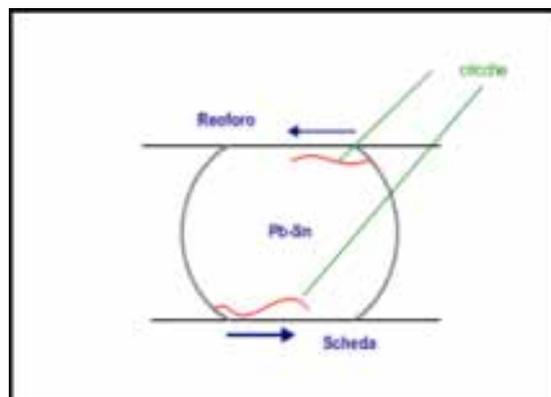


Figura 2.40: propagazione delle cricche all'interno di una sfera saldante.

- *Caratteristiche superficiali del materiale:* la presenza d'incrostazioni, incisioni o altri difetti superficiali accelerano il processo di nascita della cricca e quindi il meccanismo di fatica.
- *Concentratori di stress:* l'intensità dello sforzo applicato dipende dalla sezione considerata. La presenza d'irregolarità in certe sezioni, come difetti di linea, cavità e agenti contaminanti, fa sì che tale sforzo, a parità di stress applicato, sia maggiore rispetto alle altre regioni e quindi che il processo di fatica avvenga molto più rapidamente. Tali irregolarità sono per questo motivo chiamate normalmente intensificatori di stress e sono le responsabili delle fratture premature.

- **Dimensioni:** a parità degli altri fattori esaminati in precedenza, un aumento della dimensione della sezione tende a causare un guasto a fatica in tempi minori. Ciò è dovuto al fatto che più grande è l'area della superficie esterna, maggiore è la tendenza alla nascita della cricca. Per questo motivo saldature con dimensioni eccessive, o troppo ridotte, sono causa di numerosi guasti meccanici e quindi di interruzioni elettriche.

Le proprietà di fatica relative ad un certo materiale vengono descritte da particolari grafici denominati *curve S-N*. Tali curve sono realizzate sperimentalmente e indicano il numero di cicli di sollecitazioni di una data ampiezza necessari a provocare la frattura a fatica di una struttura. In genere vengono espresse in coordinate logaritmiche ed hanno un andamento tipico mostrato in Figura 2.41. Dalla curva è possibile dedurre che per sforzi d'intensità inferiori ad un certo livello, teoricamente si ha una vita a fatica infinita, ovvero non si raggiungerà mai il guasto; tale livello viene indicato con il termine *limite di fatica* e dipende dal materiale in esame.

Analiticamente è possibile esprimere la curva mediante le seguenti equazioni:

$$\log N(S) = a - b \cdot \log S \quad \text{con } S_M \leq S \leq S_L \quad (2.38)$$

o analogamente:

$$N(S) \cdot S^b = A \quad \text{con } S_M \leq S \leq S_L \quad (2.39)$$

Dove:

- a e b = costanti dipendenti dalle proprietà di fatica del materiale;
- $A = 10^a$;
- S_M = carico massimo;
- S_L = limite di fatica.

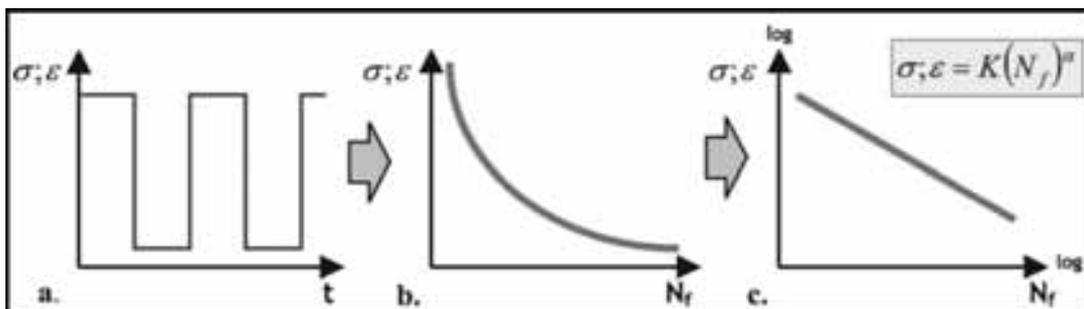


Figura 2.41: analisi di guasto causato dalla fatica: (a) caricamento cicli; (b) rappresentazione di una generica curva S/N; (c) S/N in scala log-log [50].

Durante la vita operativa di un dispositivo elettronico, ciascun elemento dell'assemblato è soggetto all'azione di stimoli termici generati sia dalle condizioni ambientali in cui si

trova ad operare, sia dalle temperature raggiunte in fase di lavoro. Ogni qual volta che il dispositivo viene alimentato si genera un gradiente termico che produce indirettamente sforzi meccanici all'interno dei reticoli cristallini dei vari materiali costituenti l'assemblato, a causa delle differenti espansioni termiche, responsabili di microdeformazioni che col passare del tempo si accumulano e sfociano in fratture a livello macroscopico.

Una delle strutture più sensibili a tale fenomeno è proprio la struttura saldante, che, avendo il compito di connettere metallurgicamente materiali caratterizzati generalmente da coefficienti di espansione termica diversa, è costretta ad assorbire gran parte del carico meccanico applicato.

Il ciclo termico a fatica si presenta sotto applicazioni ripetute di sforzo termico, risultante da cambiamenti di temperatura e dai differenti coefficienti di espansione termica dei materiali. Il motivo principale dei guasti per cicli a fatica termica è la frattura. Di conseguenza studiare la fisica delle cricche può aiutare la predizione dei guasti per fatica dei packages elettronici. I guasti per fatica sono principalmente causati dall'accumulo di energia durante i cicli, che possono essere valutati secondo la risposta d'isteresi.

In generale possono essere adottati differenti metodi per l'analisi di fatica e la conseguente caratterizzazione del numero di cicli a guasto causati dalla fatica nei giunti saldati:

- Un approccio basato sullo sviluppo di cricca steady-state (Steady-State Crack Growth), da/dN_f basato su LEFM (Linear Elastic Fracture Mechanics).
- Un approccio basato sulla tensione (stress-based approach), σ ; metodo usato per caratterizzare il comportamento di fatica quando lo sforzo è nel regime elastico e non supera il limite di snervamento, conosciuto anche con il nome di fatica di ciclo alto (HCF - high-cycle fatigue).
- Un approccio basato sulla deformazione (strain-based approach), ϵ ; metodo basato su deformazione elastica e plastica adottato per caratterizzare il comportamento di fatica dove il materiale avverte la deformazione plastica, conosciuto anche come fatica di ciclo basso (LCF - low-cycle fatigue).
- Un approccio basato su dispersione di energia inelastica, W .

In accordo con il modello del materiale, il ciclo a fatica dipende dal parametro di guasto e può essere considerato come dominio LCF e HCF (Figura 2.42) [50].

Come già osservato il guasto LCF ($N_f < 10^5$) è considerato il metodo di sforzo inelastico, mentre HCF ($N_f > 10^6$) è considerato il metodo di sforzo elastico, dove:

- Fatica di ciclo-alto per tensione $S \ll \sigma_y$ (limite di snervamento);
- Fatica di ciclo-basso per tensione $S \gg \sigma_y$.

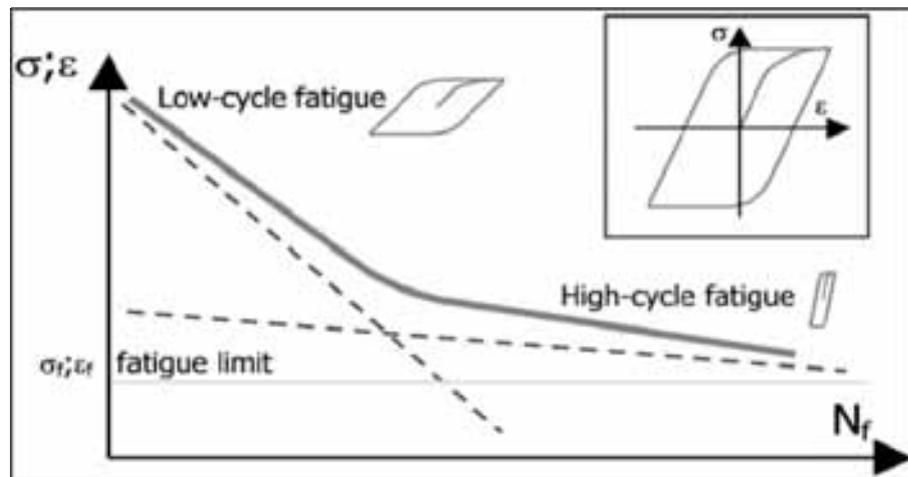


Figura 2.42: ciclo a fatica

Il comportamento termomeccanico di fatica della saldatura è caratterizzato generalmente da fatica di ciclo-basso, perché la saldatura subisce una considerevole quantità di deformazione plastica.

Basando l'analisi su risultati sperimentali fu introdotta la legge dello sviluppo della cricca Steady-State Crack Growth. Secondo questa legge, il tasso di crescita di cricca da/dN , mostra una correlazione lineare nella regione steady-state, che potrebbe essere espressa dalla seguente formula:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^n \quad (2.40)$$

dove:

- C = fattore crack di tasso di crescita;
- ΔK = fattore d'intensità di tensione;
- n = esponente ricavato da dati sperimentali.

Il fattore d'intensità di sforzo ΔK può essere espresso dalla formula:

$$\Delta K = \alpha(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})\sqrt{\pi a} \quad (2.41)$$

dove:

- α = coefficiente proporzionale (per esempio, $2/\pi$);
- σ_{\max} e σ_{\min} = sollecitazione massima e minima;
- a = lunghezza della cricca.

Nel caso di analisi elasto-plastica temperatura-dipendente, per determinare la vita di fatica termica può essere usato lo Strain Based Approach, in cui viene individuato un intervallo di deformazione plastica equivalente accumulata, $\Delta\varepsilon_p$ (Figura 2.43).

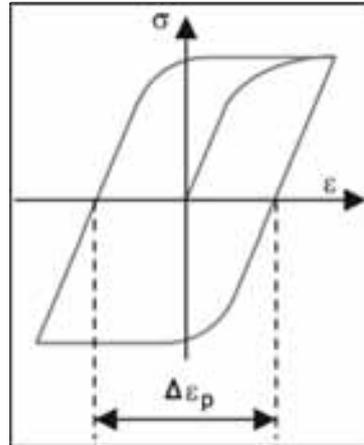


Figura 2.43: deformazione plastica equivalente.

La vita di fatica termica può essere valutata usando la relazione di Coffin-Manson, che è comunemente usata per predire la vita a fatica low-cycle della saldatura:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_e + \Delta\varepsilon_p = \frac{\sigma_f}{E} (2N_f)^b + \varepsilon_f (2N_f)^c \quad (2.42)$$

dove:

- σ_f = limite di fatica e materiale;
- b = costante materiale;
- ε_f = coefficiente di duttilità;
- c = esponente di duttilità.

Escludendo la componente elastica, il modello può essere riscritto come modello Coffin-Manson modificato:

$$N_f = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\varepsilon_p}{2\varepsilon_f} \right)^{\frac{1}{c}} \quad (2.43)$$

Altro approccio utilizzato per la previsione di vita a fatica può essere l'Inelastic Energy Approach, in cui il guasto di fatica comincia con l'accumulo di guasto in una regione localizzata a causa dei carichi di ciclo, che conducono solitamente alla frattura (Figura 2.44).

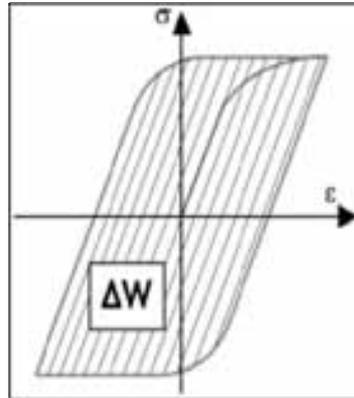


Figura 2.44: dissipazione di energia inelastica

Il processo di rottura è governato da due fenomeni chiave: inizio della cricca e propagazione della cricca. Le cricche iniziano solitamente alla superficie dove esistono le regioni altamente sforzate, per esempio intagli (notches). Una volta che la cricca si è creata, può propagarsi come conseguenza di ulteriore deformazione ciclica. Il numero previsto di cicli a guasto per fatica può essere espresso tramite la somma del numero di cicli a inizio cricca N_{fi} , e del numero di cicli alla completa frattura, N_{fp} :

$$N_f = N_{fi} + N_{fp} \quad (2.44)$$

Nei modelli di materiali dipendenti dal tempo (per esempio modello viscoso ed elastico) sia il numero di cicli a inizio cricca N_{fi} , sia il numero di cicli alla completa frattura, N_{fp} può essere valutato dalle seguenti equazioni:

$$N_{fi} = \frac{B}{\Delta W} \quad (2.45)$$

$$N_{fp} = \frac{1}{C} \int_{a_i}^{a_f} \frac{1}{(\Delta W)^n} da \quad (2.46)$$

dove:

- B, C e n = costanti materiali;
- W = energia di deformazione per ciclo;
- a = lunghezza della cricca del giunto saldante;
- a_i = formato della cricca iniziale;
- a_f = lunghezza della cricca al guasto.

L'energia di deformazione inelastica per ciclo, W , sembra essere un parametro appropriato di guasto, poiché si correla bene con i dati sperimentali.

Il comportamento di fatica delle saldature è un'importante proprietà per predire la vita basata su prove di cicli termici per dispositivi elettronici. Tipicamente i guasti generati da prove di cicli termici precipitano sopra $1000 \div 10000$ cicli e sono collegati con meccanismi di guasto per fatica di basso ciclo.

Oltre all'Approccio d'inizio e propagazione di cricca, per valutare la vita a fatica è possibile utilizzare l'Approccio di Vita Totale (Total Life Approach) in cui alcuni parametri come deformazione o densità di energia di deformazione sono usati come metriche di guasto, cioè indicatori della quantità di guasto o degradazione nella saldatura per ciclo, per predire la vita a fatica totale.

Il metodo di vita totale può essere diviso a sua volta in tre metodi, basati sul parametro di forza motrice usato per caratterizzare il processo di guasto per fatica:

- Intervallo di deformazione plastica, che considera l'effetto plastico indipendente dal tempo;
- Intervallo di deformazione di creep, relativo agli effetti dipendenti dal tempo;
- Energia inelastica, che impiega l'energia d'isteresi di sforzo-deformazione dei campioni di saldatura.

Tra i Modelli di Fatica basati sull'Intervallo di Deformazione Plastica, il modello di fatica di Coffin-Manson è forse il metodo più noto e ampiamente usato. Il numero totale dei cicli a guasto, N_f , è dipendente dall'intervallo di deformazione plastica, $\Delta\varepsilon_p$, dal coefficiente di duttilità di fatica, ε'_f e dall'esponente di duttilità di fatica, c :

$$\frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \varepsilon'_f (2N_f)^c \quad (2.47)$$

Il coefficiente di duttilità di fatica, ε'_f , è approssimativamente uguale alla vera duttilità di frattura, ε_f . L'esponente di duttilità di fatica, c , varia fra -0.5 e -0.7 . Per applicazioni Design For Reliability (DFR), Finite Element Analysis (FEA) può essere usata per determinare la deformazione plastica, che è poi usata per predire la vita di fatica.

Il modello di fatica di ciclo-basso di Solomon [2.19] collega l'intervallo di deformazione plastica di taglio e la vita di fatica:

$$\Delta\gamma_p N_p^\alpha = \Theta \quad (2.48)$$

dove:

- $\Delta\gamma_p$ = intervallo di deformazione plastica di taglio;
- N_p = numero di cicli a guasto;

- θ = inverso del coefficiente di duttilità di fatica;
- α = costante materiale.

I Modelli di Fatica basati sull'Intervallo di Deformazione di Creep rappresentano lo sforzo di creep ciclico nei giunti saldati. I tentativi iniziali di modellare lo scorrimento viscoso sono stati fatti isolando i meccanismi di deformazione elastici e plastici. Il creep, come osservato nel paragrafo 2.4.1, può essere separato in due possibili meccanismi, matrice e creep grain boundary.

Knecht e Fox [50] hanno proposto un modello di fatica di scorrimento viscoso a matrice, che mette in relazione l'intervallo di deformazione di taglio di creep della matrice alla vita a fatica:

$$N_f = \frac{C}{\Delta \gamma_{mc}} \quad (2.49)$$

dove il numero dei cicli a guasto, N_f , è funzione della deformazione di creep della matrice, $\Delta \gamma_{mc}$, e C è una costante legata al materiale.

Per predire la durata dei giunti saldati in applicazioni elettroniche, anche per leghe SAC, può essere usato un modello di partizione dell'energia, il Modello d'Interazione Creep-Fatica; esso suppone che il guasto ciclico di affaticamento sia dovuto ad una combinazione di meccanismi di deformazione di creep, di deformazione plastica e di deformazione elastica [51]. Questo modello predice i cicli al guasto di creep-fatica in base alla densità di energia di rotazione: elastica U_e , plastica W_p e creep W_c , per un tipico ciclo di caricamento. Il guasto totale è determinato dall'uso di costanti di fatica e dell'equazione power-law (2.33):

$$TOTAL \ ENERGY = U_e + W_p + W_c = U_{e0} N_e^b + W_{p0} N_p^c + W_{c0} N_c^d \quad (2.50)$$

dove:

- U_{e0} , W_{p0} , e W_{c0} rappresentano le intercette dei diagrammi della densità di energia elastica, plastica e creep, rispettivamente, in relazione ai cicli a guasto, su un diagramma log-log.
- b , c e d rappresentano le loro rispettive pendenze.
- N_e , N_p , N_c rappresentano i cicli al guasto generati da guasto elastico, plastico e creep rispettivamente.

Per quanto riguarda i metalli considerati, la deformazione elastica è sostanzialmente nulla e quindi può essere trascurata. Applicando la principale sovrapposizione lineare di Miner, sia la deformazione plastica che di creep possono essere considerate nel modello di fatica basato sulla deformazione. Pang ha combinato il modello basato sull'intervallo di deformazione di taglio plastica di Solomon con il modello di intervallo di

deformazione di taglio di creep della matrice di Fox e di Knecht [50]. Il numero totale dei cicli a guasto è dato dalla seguente equazione:

$$N_f = \left(\frac{1}{N_e} + \frac{1}{N_p} \right)^{-1} \quad (2.51)$$

dove:

- N_p = numero dei cicli al guasto dovuti alla fatica di deformazione plastica, che può essere direttamente ottenuta dal modello di fatica di Solomon (2.48).
- N_c = numero dei cicli al guasto dovuti alla fatica di deformazione di creep ed è ottenuto dal modello di fatica di creep di Fox e Knecht (2.49).

Come Modello di Fatica basato sull'Intervallo di Deformazione di Taglio Totale viene utilizzato il modello di Engelmaier dato nell'equazione (2.52), che modifica il modello di Solomon incorporando gli effetti della temperatura e della frequenza di fatica termica (cicli/giorno) della saldatura nel modello di fatica [50, 52]. Il numero totale dei cicli al guasto è messo in relazione con la deformazione di taglio totale $\Delta\gamma_t$, con il coefficiente di duttilità di fatica ε'_f e con l'esponente variabile c , che è funzione della temperatura e della frequenza di fatica termica media:

$$N_f = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta\gamma_t}{2\varepsilon'_f} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (2.52)$$

dove:

$$c = -0.442 - 6 \times 10^{-4} T_s + 1.74 \times 10^{-2} \ln(1 + f) \quad (2.53)$$

$$\Delta\gamma_t = \sqrt{3} \Delta\varepsilon \quad (2.54)$$

$$T_s = \frac{(T_{\max} + T_{\min})}{2} \quad (2.55)$$

dove:

- f = frequenza di fatica termica espressa in cicli/giorno;
- $\Delta\varepsilon$ = intervallo di deformazione di taglio;
- T_s = temperatura del giunto saldante del ciclo medio espressa in °C;
- T_{\max} = temperatura massima del ciclo;
- T_{\min} = temperatura minima del ciclo.

Infine i Modelli di Fatica basati sull'Energia sono usati per predire i guasti a fatica in base all'energia d'isteresi o alla densità media di lavoro plastico.

$$N_f = \left(\frac{\Delta \bar{W}_{total}}{W_0} \right)^{\frac{1}{k}} \quad (2.56)$$

dove:

- N_f = cicli medi a guasto;
- $\Delta \bar{W}_{total}$ = energia di sforzo totale;
- W_0 e k = coefficienti di fatica.

Darveaux [50] ha usato l'energia di deformazione per predire l'inizio e la crescita della cricca, secondo le equazioni:

$$N_0 = K_1 \Delta W^{k_2} \quad (2.57)$$

$$\frac{da}{dN} = K_3 \Delta W^{K_4} \quad (2.58)$$

dove:

- W = energia di deformazione;
- K_1, K_2, K_3 e K_4 = costanti materiali.

La densità di energia di deformazione inelastica ΔW è normalizzata in funzione del volume dell'elemento, quando è usata con l'analisi agli elementi finiti:

$$\Delta W_{ave} = \frac{\sum \Delta W \cdot V}{\sum V} \quad (2.59)$$

dove:

- ΔW_{ave} = densità media di energia di deformazione inelastica;
- V = volume di ogni elemento.

CAPITOLO III

Adesivi Elettricamente Conduttivi

3.1 L'evoluzione tecnologica dei processi produttivi

Gli adesivi elettricamente conduttivi, chiamati comunemente anche colle conduttive, sono polimeri che godono delle proprietà di aderire saldamente ad una superficie e contemporaneamente di condurre elettricità.

In letteratura, questi materiali vengono chiamati E.C.A. (Electrically Conductive Adhesive, adesivi elettricamente conduttivi), e, molto frequentemente, in maniera più specifica, sono indicati con gli acronimi A.C.A. (*Anisotropic Conductive Adhesive*, adesivi conduttivi anisotropi) o I.C.A. (*Isotropic Conductive Adhesive*, adesivi conduttivi isotropi) oppure, a seconda delle caratteristiche fisiche del materiale, anche come A.C.P. (*Adhesive Conductive Paste*, pasta adesiva conduttiva) e A.C.F. (*Adhesive Conductive Film*, strati sottili di adesivo conduttivo).

Gli ICA hanno la struttura microcristallina uniforme in ogni direzione e si ha quindi una sostanza isotropa nella quale la conduzione di corrente avviene allo stesso modo a prescindere dalla direzione. Se invece la struttura è anisotropa, le caratteristiche fisiche variano con la direzione e si parla di ACA; in particolare molto spesso la conduzione della corrente avviene solo lungo l'asse z , se si suppone che il piano contenente la piazzola del contatto sia il piano xy .

Se l'adesivo è fornito sotto forma di strato sottile (film), avvolto a nastro e già predisposto per l'applicazione, si parla di ACF; se l'adesivo è una pasta fornita in barattoli, uno o più, se l'adesivo è di tipo policomponente e l'applicazione avviene spalmandolo sulla superficie da trattare si parla di ACP.

Un adesivo conduttivo sostanzialmente si compone di una matrice fatta da un polimero con capacità adesive, cioè che garantisca l'incollaggio e la resistenza meccanica, ma

elettricamente isolante, e di un riempitivo (filler), che è affogato all'interno della struttura cristallina del polimero e serve a garantire la conducibilità elettrica e perciò è di natura metallica.

Le resine polimeriche, che sono i costituenti basilari delle adesivi conduttivi, non sono certamente una scoperta recente. Le resine epossidiche, oggi ampiamente utilizzate negli adesivi, sono state sperimentate fin dagli anni trenta del secolo scorso grazie ai primi prodotti della Ciba¹. In seguito furono prodotte anche da altre importanti società operanti nel campo chimico come, ad esempio, Shell Chemical Co., Union Carbide e DuPont [53]. Resine a base di poliuretano furono introdotte nel 1940 sempre da importanti aziende, come la già citata DuPont, che negli anni cinquanta sviluppò anche resine a base di poliammidi; fino ad arrivare, negli anni sessanta, all'introduzione delle resine siliconiche con la General Electric.

In generale questi tipi di materiali, ai loro esordi, presentavano un numero elevato di inconvenienti tra cui problemi di fuoriuscita di gas all'atto della solidificazione, con creazione di composti "a groviera" potenzialmente fragili; il rischio della penetrazione di umidità con conseguente perdita di resistenza meccanica e una capacità adesiva non uniforme né affidabile.

Quando gli adesivi conduttivi iniziarono ad essere sperimentati (1940), l'idea principale si basava sul concetto che nel caso di una lega di Stagno-Piombo le temperature necessarie per la saldatura fossero elevate (oltre i 200 °C) e potessero quindi danneggiare i componenti da saldare; la soluzione poteva essere quindi rinunciare ad una saldatura metallica per ricorrere ad una colla che avesse buone proprietà di conducibilità elettrica. I primi tentativi [54], già optavano per una miscela di una massa adesiva con un filler a base di argento. L'argento fu scelto allora, ed è usato tuttora, per le sue ottime caratteristiche di conduttore di elettricità, venendo ridotto in polvere finissima e disperso all'interno di un polimero derivato dalla cellulosa. Uno dei primi brevetti, del 1945 [54], prevedeva la dispersione di filler d'argento (18%) all'interno di alcol benzilico (41%), acetato di cellulosa (23%), nitrocellulosa (11%), acetato di n-amile (6%) e plasticizzante; dopo un'opportuna miscelazione, il risultato era una massa gelatinosa in cui il solvente era in grado di evaporare a temperatura ambiente lasciando una massa essiccata con buone proprietà adesive ed una resistività di 0,03 Ωcm [54]. Nel dettaglio l'acetato di cellulosa e la nitrocellulosa sono derivati della cellulosa, che è un polimero naturale del glucosio, e sono stati tra i primi polimeri di largo impiego in campo industriale. Il nitrato di cellulosa, più noto col nome di fulmicotone per le sue proprietà esplosive, è ottenuto per trattamento della cellulosa con acido nitrico (HNO₃): gli ioni idrossido (OH⁻) della cellulosa vengono sostituiti con gruppi NO³⁻, se poi il tutto viene disciolto ad alta temperatura in canfora (C₁₀H₁₆O) fusa, che funge da plastificante, si forma una sostanza termoplastica nota col nome di celluloidi [55]. Nel caso in cui la cellulosa si faccia reagire con acido acetico (C₂H₄O₂) si ottiene l'acetato

¹ Ciba è una società che opera sul mercato dei prodotti chimici, il suo nome per esteso è Ciba Specialty Chemicals Holding Inc

di cellulosa. Entrambi i composti derivano quindi dalla cellulosa e ne conservano, rafforzandola, la struttura a polimero.

All'epoca questi materiali erano tra i migliori nel caso in cui fosse stata necessaria una sostanza con caratteristiche di plasticità e di lavorabilità, tuttavia l'utilizzo di questo tipo di adesivi non ebbe molto successo, né fu molto diffuso. All'inizio degli anni sessanta l'uso di polimeri adesivi non era permesso in nessuna apparecchiatura destinata ad usi militari, principalmente a causa dei fenomeni che affliggevano i primi composti adesivi, tra cui l'elettromigrazione, fenomeno per cui, in determinate situazioni chimico-fisiche, si ha un trasporto di materiale causato dal graduale spostamento di ioni in un conduttore, dovuto al trasferimento del momento tra gli elettroni di conduzione e gli atomi del materiale conduttore.

Nonostante ciò gli studi di questi materiali sono stati portati avanti dalle società del settore, visti gli indubbi vantaggi connessi con la bassa temperatura di lavorazione e negli anni seguenti, con il miglioramento dei processi produttivi e della ricerca chimica sui polimeri e in particolare con l'affermazione delle resine epossidiche, come materiali adesivi, anche gli adesivi conduttivi sono andati affermandosi maggiormente. A cavallo tra gli anni sessanta e settanta, lo sviluppo di questo settore è testimoniato anche dalla nascita di varie società che operavano, ed operano tutt'oggi, in questo campo come la Epoxy Technology, la Loctite al Epoxylite ed altre.

Le prime specifiche di qualificazione per adesivi conduttivi, nel campo dell'elettronica, furono pubblicate dal Marshall Space Flight Center della NASA, nel 1978 nell'ambito del programma spaziale: si trattava del documento MSFC-SPEC-592 'Specification for the selection and use of organic adhesives in hybrid microcircuits' ('Specifiche per la selezione e l'uso di adesivi di natura organica in microcircuiti ibridi') [58], specifiche che sono poi confluite nel metodo 5011 del MIL-STD-883 pubblicato dal Dipartimento della Difesa statunitense [56].

Nominalmente le resine epossidiche erano state sperimentate a partire dagli anni trenta, ma il primo utilizzo nella realizzazione di adesivi conduttivi è testimoniato per la prima volta da un brevetto della fine degli anni cinquanta, dove accanto a resine fenoliche (ad es. bachelite), resine ureiche e resine melamminiche si parla appunto di epossidi [57]. Come già accennato, il filler consigliato era argento con una concentrazione del 40% – 60% in peso e diametro delle particelle minore di 65 μm . Il tutto era poi trattato a 90 °C per 16 ore e 2 ore a 150 °C al fine di ottenere l'essiccazione e la solidificazione dell'impasto. A seconda del tipo di resina impiegata e della concentrazione del filler si potevano ottenere resistività da 0,055 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ fino a 0,689 $\text{m}\Omega\text{-cm}$. Purtroppo l'utilizzo di una pasta così composta, a causa della grande quantità di argento presente, lo rendeva non economicamente competitivo; furono fatti tentativi di porre al posto del metallo prezioso altri meno costosi: negli anni sessanta già si parla di tentativi di sostituirlo con polvere di rame placcata d'argento, materiale che aveva però originato grossi problemi di corrosione elettrolitica, in particolare su superfici di alluminio.

Nel frattempo l'uso di materiali termoindurenti si era affermato nettamente rispetto a quelli termoplastici; in particolare si ricorreva a resine epossidiche (ad es. bisfenolo-A diglicidil etere, BADGE), resine fenoliche, resine silconiche, poliimmidi e poliesteri.

Generalmente però fino agli anni ottanta la temperatura richiesta per la polimerizzazione delle resine (temperatura di curing) si aggirava attorno ai 170 °C, inficiando in tal modo il principale vantaggio di questo tipo di tecnologia, cioè la possibilità di lavorazione a temperature nettamente inferiori rispetto a quelle richieste dalle saldature con leghe metalliche eutettiche.

Negli anni ottanta vi è stato un aumento dell'uso di adesivi epossidici, derivante dalla necessità di saldare piccoli componenti a semiconduttore sui loro supporti, come ad esempio il die attachment, cioè l'incollaggio del chip di Silicio su una base di supporto all'interno del package, utilizzando tecniche alternative al posto della convenzionale saldatura eutettica Silicio-Oro, che ha una temperatura di fusione di circa 400 °C, o di altre leghe meno onerose in termini di temperature di fusione, ma che d'altra parte necessitavano di lunghi tempi di esposizione della superficie inferiore del chip di Silicio ad un processo di deposizione del metallo. Nell'utilizzo degli adesivi per il die attachment, molto spesso nella resina veniva disperso un filler a base di Oro e Gallio [21].

Sul finire degli anni ottanta con il diffondersi dell'impiego di tecnologia SMT (surface mount technology), gli adesivi sono stati presi in esame come valida alternativa alla normale saldatura, nonostante una conducibilità elettrica instabile e una resistenza meccanica agli urti limitata. Infatti la crescente miniaturizzazione dei componenti ha prodotto delle piedature sempre più fitte, in cui pin vicini presentano l'inconveniente di poter essere messi facilmente in cortocircuito in presenza di eccessi di lega saldante. La risposta a questa problematica è stata data dalla nascita della ACA, ovvero di adesivi conduttivi in grado di garantire una connessione elettrica tra piazzola e piedino, ma anche di garantire l'isolamento tra piazzola e pin adiacenti.

Come accennato in precedenza, gli adesivi elettricamente conduttivi si sono via via affermati in varie applicazioni come gli incollaggi del chip nel package (die attachment), le saldature nella tecnologia ibrida, le connessioni sui display, le connessioni sui circuiti flessibili di poliammide o poliestere e per scopi 'automotive' [32]. Nei tempi più recenti, con l'evidenziarsi dei problemi di tossicità del Piombo e le conseguenti nuove disposizioni legislative (RoHS, Capitolo I), gli adesivi conduttivi hanno assunto nuova importanza; oltre alla minore tossicità, essi presentano anche la fondamentale proprietà di poter essere trattati a bassa temperatura, al contrario delle saldature con lega eutettica Stagno-Piombo, che fonde al di sopra dei 180 °C e addirittura alcune leghe che la tentano di sostituirla, in conformità alla RoHS, necessitano di temperature ancora superiori (Capitolo II). Nel dettaglio alcuni adesivi conduttivi possono essere trattati anche soltanto a temperatura ambiente, con l'inconveniente che in tale caso i tempi di polimerizzazione si allungano notevolmente.

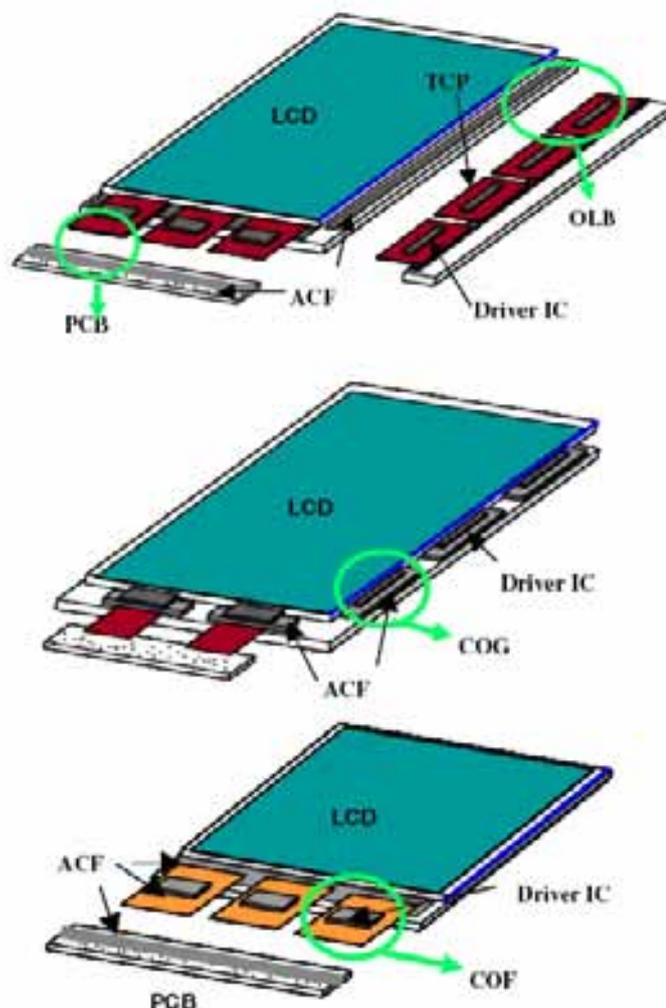


Figura 3.1: uso degli adesivi nella realizzazione di schermi LCD [53].

Attualmente i film di colla conduttiva sono ampiamente utilizzati per le connessioni negli schermi LCD (Figura 3.1), mentre gli adesivi sotto forma di impasto (ACP Adhesive Conductive Paste) stanno iniziando a trovare impiego nei circuiti stampati su supporti flessibili, nella tecnologia a montaggio superficiale (SMT), nei chip scale package (CSP), cioè integrati con una dimensione del package paragonabile a quella del circuito contenuto, nei ball grid array (BGA), in Application Specific Integrated Circuit (ASIC), nei flip chip e in molti prodotti di elettronica di consumo come cellulari, radio, Personal Digital Assistant (PDA), portatili e fotocamere.

Tra i nuovi usi più recenti degli adesivi conduttivi è da segnalare quello nei tag Radio Frequency Identification (RFID), sia per connettere il chip, sia per realizzare i fili dell'antenna.

L'uso più diffuso che si fa degli adesivi è nell'assemblaggio dei flip chip. Nei package flip chip tradizionali le saldature metalliche garantiscono la connessione elettrica tra il

chip e il contenitore del chip stesso. Per migliorare l'affidabilità del componente, normalmente il chip è incollato anche al suo contenitore, con un adesivo non conduttivo, in modo tale da rendere la struttura più solida e distribuire lo stress meccanico non solo sulle saldature, ma su tutta l'area del chip. In questo caso la sostituzione della saldatura metallica con una che impiega colla conduttiva comporta una serie di vantaggi oltre all'assenza di Piombo: la possibilità di creare connessioni elettriche con spaziatura ridotta, bassa temperatura di lavorazione, assenza di residui di fluxante e un minor costo produttivo. L'utilizzo di una colla conduttiva di tipo ACA permette inoltre di evitare l'ulteriore incollaggio del chip al suo contenitore che viene effettuato sempre mediante la stessa colla che quindi garantisce sia il contatto elettrico che la rigidità meccanica [59].

3.2 Struttura di un adesivo elettricamente conduttivo

Nei paragrafi successivi si descriverà nel dettaglio la struttura chimica e morfologica delle adesivi conduttivi non limitandosi al caso dei materiali epossidici, che sono al centro di questo lavoro di tesi, ma andando ad accennare, per completezza di trattazione, anche ad altri polimeri che sono reperibili sul mercato.

I polimeri che costituiscono la parte adesiva della colla, indicata come matrice, sono per lo più resine epossidiche, in quanto sono stabili, dure, adesive e resistenti sia meccanicamente che chimicamente, ma vengono impiegati anche siliconi e polimeri basati su immidi [60]. Però adesivi basati su acrilati, poliimmidi e siliconi hanno peggiori caratteristiche per applicazioni elettriche e, ad esempio, i poliimmidi sono più difficili da lavorare [61], sebbene siano i più indicati per l'applicazione in ambienti che raggiungono temperature di 300 °C.

Lo studio della composizione dei polimeri viene effettuato mediante la Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIS), cioè l'assorbimento di radiazione infrarossa da parte di un materiale esaminato con questa tecnica è legato all'energia di vibrazione dei gruppi reattivi che compongono il polimero, ad esempio un notevole assorbimento a 2100 cm^{-1} indica la presenza di Si-H non ancora essiccato [62].

Gli adesivi a base di poliimmidi (Figura 3.2) sono stati introdotti nel campo elettronico attorno al 1978 per soddisfare l'esigenza di incollaggio del chip nel package (die attachment) per circuiti ibridi e a singolo chip che si trovassero ad operare a temperature superiori ai 200 °C.

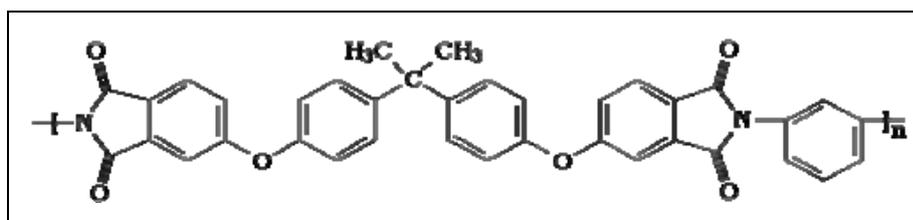


Figura 3.2: struttura chimica di un poliimmide.

I poliimmidi hanno migliori caratteristiche delle resine epossidiche alle alte temperature, in particolare mentre anche la resina epossidica più stabile (anhydride cured epoxy) a 250 °C continua a decomporsi linearmente con la temperatura diminuendo di peso, un poliimide non mostra questo comportamento; infatti in Figura 3.3 è possibile confrontare la perdita di peso di una resina a base di poliimmidi con quella di una epossidica, mostrando la superiore stabilità alle alte temperature della prima [63].

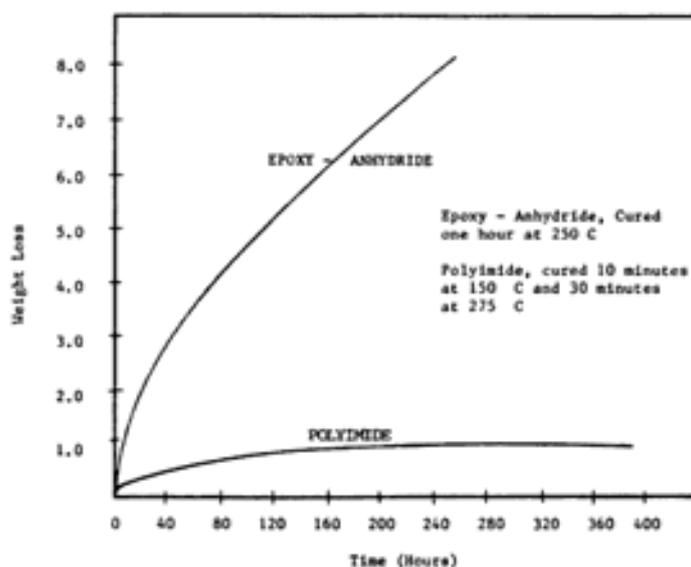


Figura 3.3: confronto della perdita di peso di una resina a base di poliimmidi e di una epossidica

L'uso di resine a base di poliimmidi è molto limitato in quanto i componenti elettronici destinati ad operare a così alta temperatura sono abbastanza rari; in quanto il processo di curing richiede tipicamente un livello di temperatura elevato, attorno ai 275 °C, inoltre vi è il rischio che solventi ed acqua rilasciati durante il processo di polimerizzazione possano rimanere intrappolati nella resina indebolendola; anche se quest'ultimo inconveniente può essere risolto passando da tipi di poliimmidi che richiedono solventi polari come N-metil pyrrolidone o da polimeri a condensazione che rilasciano acqua a polimeri con polimerizzazione additiva.

Il gruppo chimico fondamentale negli adesivi a estere-cianato è il gruppo cianato ($O-C\equiv N$); l'estere di tale composto (Figura 3.4) col calore polimerizza andando a formare anelli di triazina che conferiscono al composto una stabilità termica superiore a quella delle resine epossidiche.

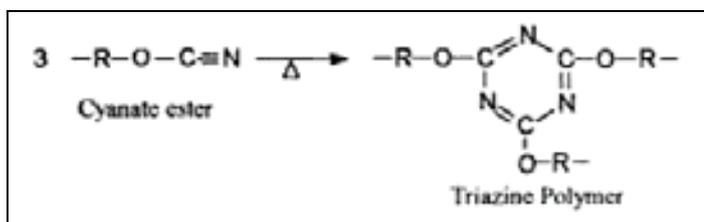


Figura 3.4: anelli di triazina prodotti dalla polimerizzazione dell'estere di cianato.

Per alcune di queste resine la temperatura di transizione vetrosa è fissata addirittura a 240 °C e sono tollerate esposizioni a più di 370 °C. Il curing delle resine a estere-cianato deve essere effettuato per circa 30 minuti a 300 °C, rendendole adatte a fissare un singolo dispositivo (die) più in un package ceramico che in uno ibrido o in un modulo a multi chip. Gli adesivi a estere-cianato con filler di argento, vista la loro struttura chimica hanno il pregio di presentare una bassa concentrazione di ioni contaminanti (<20 ppm Na⁺ o K⁺ e <10 ppm Cl) e un basso livello di rilascio di umidità con il curing (<1000 ppm). Per incontrare le necessità di una automazione del processo e per ridurne le tempistiche, sono state sviluppate resine che polimerizzano in meno di un minuto a 160 °C con un processo detto snap cure: polimerizzazione rapida.

I siliconi sono dei polimeri unici a causa della loro struttura molecolare semiorganica: invece di avere una struttura basata su legami tra atomi di Carbonio, come la maggior parte dei polimeri, i siliconi consistono in una struttura fondata su legami Silicio-Ossigeno. Il gruppo atomico fondamentale della struttura di un silicone è formato da Si-O-Si-O-, che è chiamato silossano (Figura 3.5).

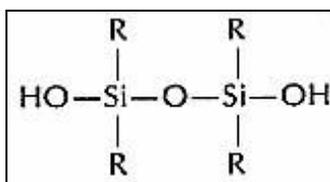


Figura 3.5: struttura generica di un silossano.

Questa struttura molecolare contribuisce a formare un materiale stabile su un ampio range di temperature fino ai 300 °C, flessibile anche a temperature inferiori allo zero fino a -80 °C. Proprio per queste sue caratteristiche il silicone è impiegato nell'assemblaggio di apparecchiature elettroniche (Figura 3.6).

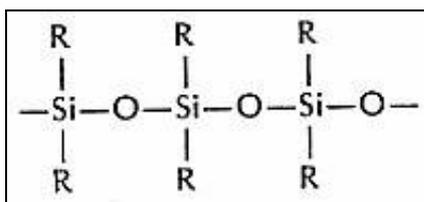


Figura 3.6: struttura di un silicone.

Le resine epossidiche sono i materiali più diffusi tra i polimeri adesivi. Solitamente un adesivo epossidico consiste una miscela brevettata di cui la precisa composizione chimica e la metodologia di produzione non è divulgata (Figura 3.7). L'industria produttrice si limita a fornire dei data-sheet con dati essenziali, tra i quali il più importante è il profilo di curing raccomandato, che tuttavia, come hanno mostrato alcuni studi sperimentali, non è detto sia quello migliore per l'applicazione a cui l'adesivo sarà dedicato [64].

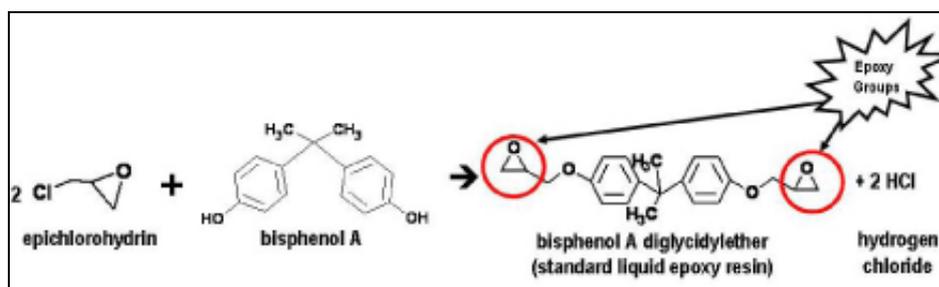


Figura 3.7: processo di schematico di sintesi di resine epossidiche.

Il materiale epossidico può essere fornito come un unico componente o come un composto bi-componente, dove una parte è la resina vera e propria e l'altra un indurente che ha lo scopo di fungere da catalizzatore durante la polimerizzazione. Questi componenti sono lavorabili a temperatura ambiente e solidificano una volta esposte a temperature elevate trattandosi di materiali termoindurenti. Ci sono anche specifiche formulazioni che devono essere conservate (storage) a temperature inferiori allo zero e iniziano a solidificare già a 23 °C.

Le resine epossidiche termoindurenti contengono uno o più gruppi epossido (Figura 3.8), in grado di convertire il materiale dopo il curing con appropriate sostanze, in una resina termoindurita. Ci sono molte formulazioni di resine epossidiche in commercio, nonostante ciò comunemente sono ottenute dalla reazione di bisfenolo-A con epichloridrina, che porta alla formazione di diglicidil-etero di bisfenolo A (DGEBA).

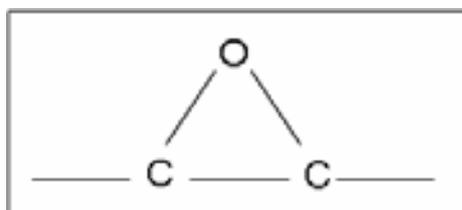


Figura 3.8: gruppo epossido.

La struttura generale di una resina epossidica è mostrata in Figura 3.9: resine epossidiche del tipo specificato sopra, sono liquide a temperatura ambiente e solidificano attorno ai 150°C, in generale più alta è la temperatura impiegata più brevi

saranno i tempi necessari per la polimerizzazione. Nonostante ciò, la durezza aumenta se si aumenta la temperatura di curing della resina non ancora indurita [65].

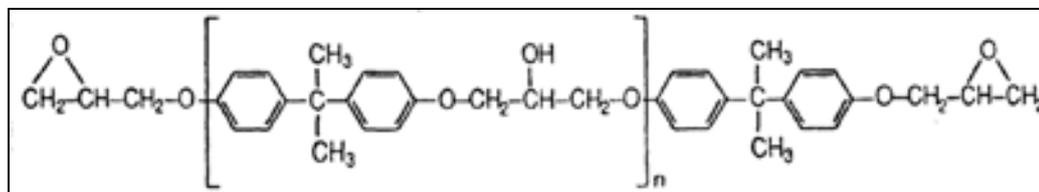


Figura 3.9: bisfenolo-A-diglicidil etere (BADGE).

Fra i tipi di polimeri illustrati, le resine epossidiche hanno le migliori caratteristiche richieste nella realizzazione di componenti elettronici, per ciò sono quelle maggiormente utilizzate. Queste proprietà consistono essenzialmente nella capacità di aderire ad un gran numero di superfici, tutti i metalli tranne il cromo, la maggior parte delle materie plastiche e il vetro, di avere una buona stabilità nel campo delle temperature di esercizio più comuni (da $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$), una certa semplicità nella lavorazione e costi contenuti. Alcune limitazioni d'uso provengono dal rischio di assorbimento di acqua, data la struttura altamente polare, la fuoriuscita di gas (outgassing) e il rischio dell'intrappolamento di impurità come ioni di Cloruro, di Potassio e di Sodio.

Fino a questo momento si è fatto riferimento ad una delle caratteristiche fondamentali del processo produttivo con il termine inglese *curing*, esso indica la fase di indurimento di un polimero con la reticolazione delle catene polimeriche condotto attraverso la fornitura di calore alla reazione. Alcuni autori traducono questo termine con 'fase di cura' o anche 'curare' [66].

Durante il curing di una resina epossidica si formano e si accrescono catene polimeriche che cominciano a ramificarsi e a formare tra di loro legami covalenti incrociati (crosslinking). Con l'avanzamento del procedimento il peso molecolare aumenta rapidamente e le catene tendono ad unirsi e formare una rete di interconnessioni che porta la molecola a raggiungere una dimensione notevole. Il primo passo di questo processo è la trasformazione da liquido viscoso a gel elastico. La formazione del gel si manifesta tra il 55% e l'80% della trasformazione. La vetrificazione è il passo successivo, quando il gel passa allo stato vetroso, ovvero nel momento in cui la temperatura di transizione vetrosa della catena in crescita si approssima alla temperatura di curing. La vetrificazione segna il passaggio da una reazione controllata chimicamente ad una controllata per diffusione e individua la fine di un'essiccazione veloce.

Il processo di curing può essere modellato con semplici equazioni che però richiedono la determinazione dei parametri molto accurata. Il tasso di reazione è ottenuto impiegando l'equazione di Kamal-Sourour [67]:

$$da/dt = k_T(T) \cdot f(\alpha) \quad (3.1)$$

dove:

- α è il grado di curing,
- $k_T(T)$ è la *costante di velocità* della reazione con unità s^{-1} .
- $f(\alpha)$ è funzione della concentrazione del reagente data da: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ per un modello di ordine n .

Molto spesso in letteratura viene assunto che la velocità di reazione $k_T(T)$ segua una dipendenza dalla temperatura secondo l'equazione di Arrhenius.:

$$k_T(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (3.2)$$

dove

- A è una costante,
- T è la temperatura assoluta (in kelvin),
- E_a è l'energia di attivazione (Joule),
- R è la *costante dei gas* ($8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Il grado di curing è così calcolato nel caso di una reazione modellata:

- come di primo ordine:

$$d\alpha/dt = k_T (1 - \alpha), \quad \alpha = 1 - \exp(-kt); \quad (3.3)$$

- come di secondo ordine:

$$d\alpha/dt = k_T (1 - \alpha), \quad \alpha = 1 - (1 + kt)^{-1}; \quad (3.4)$$

Trattamenti chimici più complessi utilizzano una combinazione lineare con un modello auto-catalizzato:

$$d\alpha/dt = k_T k_f(\alpha) = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (3.5)$$

Parlando di adesivi elettricamente conduttivi, quando si far riferimento al *filler* si intende il materiale metallico, che essendo disperso entro il polimero adesivo, rende il composto elettricamente conduttivo.

Uno dei maggiori problemi, inerenti il filler, è la totale casualità con cui le particelle metalliche si dispongono all'interno della matrice adesiva, infatti si possono manifestare bolle d'aria affogate nella colla o aree senza filler. Per eliminare il primo problema, le soluzioni adottate sono quelle di utilizzare additivi chimici che diminuiscano la tensione superficiale del composto permettendo all'aria di uscirne. Invece per eliminare il rischio che nella colla vi siano zone prive di filler, questo'ultimo viene lubrificato con sottili strati di materiale organico per facilitarne la dispersione all'interno della matrice polimerica; tale lubrificante evaporerà poi durante la fase di curing. Inoltre sempre per

evitare che si formino delle zone a maggior concentrazione di metallo e delle zone carenti, si aumenta la concentrazione in peso del filler, infatti le quantità di filler disperso nelle adesivi in commercio sono molto superiori all'optimum teorico, cioè del 70-80% invece di 25-35% in peso. Bisogna sottolineare che nemmeno 10 anni fa la percentuale di filler teoricamente individuata come ottimale era del 35% [64], perché incrementare ulteriormente tale concentrazione non comportava nessuna diminuzione della resistività dell'ICA, ma al contrario rendeva l'adesivo meno resistente dal punto di vista meccanico. Oggi si impiegano abitualmente adesivi ove il filler supera anche l'80%; ciò è possibile essenzialmente grazie alle migliorie, in termini di formulazione chimica, della matrice polimerica che è in grado di sopportare una maggiore concentrazione di particelle metalliche, senza perdere né in solidità interna né in termini di adesione.

Solitamente il filler è Argento in virtù della sua stabile e bassa resistività ($1.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [64]), della buona caratteristica di trasporto della corrente (20 mA a 2 MHz, 200 mA in DC [62]), della sufficiente stabilità chimica, infatti eventuali ossidi di Argento, che potrebbero formarsi, sono quasi conduttori. L'aspetto negativo consiste nella possibilità del verificarsi dell'elettromigrazione [62].

Oltre all'Argento, di gran lunga il più utilizzato, come filler vengono utilizzati, il Nichel, che però appare soggetto a corrosione durante i test di vita accelerata, l'Oro, che ha tuttavia costi proibitivi, l'Indio, il Rame o il Cromo [55]. Spesso si adottano filler di Nichel, o di vetro, o di materie plastiche, placcati con Argento o Oro; in modo tale da avere costi ridotti rispetto ai metalli nobili puri e contemporaneamente non incorrere in problemi di corrosione o ossidazione che affliggono i metalli non-nobili [62].

In particolare il filler con l'anima di plastica, molto spesso polistirene ha la caratteristica di deformarsi maggiormente quando è compresso tra i due contatti da saldare, aumentando così l'area di conduzione nelle adesivi ACA. Inoltre si stanno sperimentando adesivi che adottano come filler leghe saldanti (ad esempio SnBi) che creano microsaldature [60].

Generalmente il filler consiste in particelle sferiche o quasi, di 3-15 μm di diametro [55]); oppure può essere composto da 'fiocchi' (flakes) rappresentati in grigio in Figura 3.10 e bastoncini (rods), ad esempio anche nanotubi di Argento (Figura 3.11) [68].

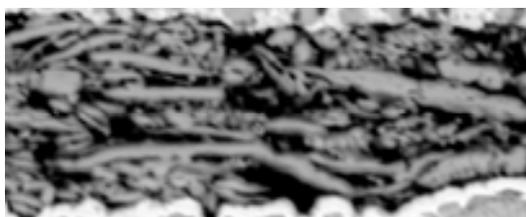


Figura 3.10: immagine ESEM (6000x) della struttura morfologica di un adesivo elettricamente conduttivo con filler d'Argento



Figura 3.11: filler a base di nano tubi di Argento

Spesso per incrementare la conduzione non si utilizzano sfere uniformi di filler ma si ricorre ad un filler ‘bimodale’ dove sono presenti micro-particelle affiancate a nano-particelle.

Questa tecnica permette di migliorare le proprietà meccaniche a parità di performance elettriche; inoltre riduce la quantità di metallo necessaria e quindi se si tratta di Oro o Argento, il risparmio economico è evidente. Purtroppo in generale l’utilizzo di nano-particelle di filler aumenta la resistenza rispetto a particelle più grandi a parità di contenuto metallico, in quanto aumentano i punti di contatto tra particelle, e per ognuno di essi c’è da considerare una resistenza di contatto specifica: chiaramente minore è il numero di punti di contatto minore sarà la resistenza finale. Da ciò deriva che la resistività di un ICA non può mai raggiungere quella specifica delle particelle di filler che compongono l’adesivo, in quanto vanno considerate le resistenze di contatto particella-particella [64].

Per quanto riguarda le ACA invece il problema principale è che non vi siano particelle lungo la giuntura, in quanto con tale tipologia di adesivi la conduzione elettrica è stabilita normalmente da uno o due sferette di filler (Figure 3.12, 3.13, 3.14)

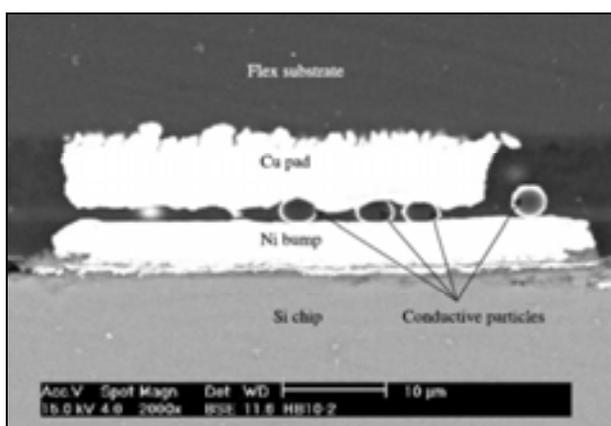


Figura 3.12: esempio di saldatura con adesivo di tipo ACA [69].

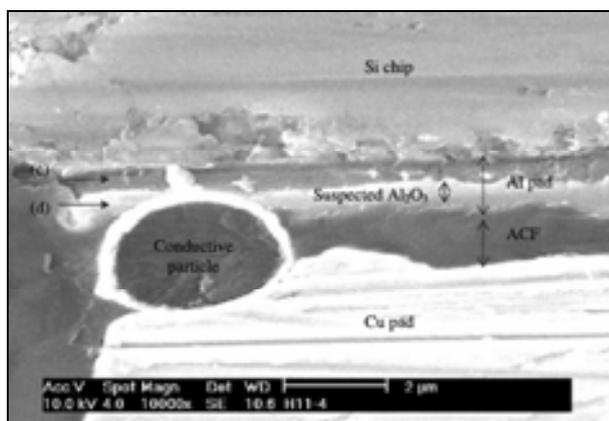


Figura 3.13: dettaglio di una particella di filler di un adesivo ACA [69]

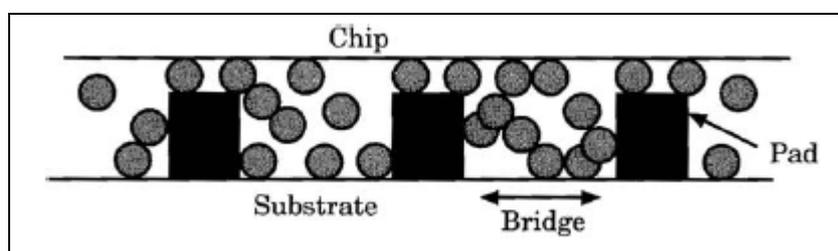


Figura 3.14: meccanismo di conduzione tra chip e pad nel caso di una colla di tipo ACA [54]

Con l'avanzare delle capacità tecnologiche è stato sperimentato anche l'inserimento nel polimero di un filler non più formato da particelle sferiche o quasi sferiche, ma anche da materiali fibrosi. Ad esempio vi sono ECA il cui filler fibroso viene fatto allineare alla direzione di conduzione desiderata mediante l'esposizione ad un opportuno campo magnetico [70].

3.3 Il meccanismo di conduzione

3.3.1 *La probabilità della presenza di particelle conduttive nella matrice adesiva*

La conduttività di un adesivo dipende, ovviamente, come già accennato, dalla concentrazione in volume del filler all'interno del composto; solitamente nelle adesivi che vengono commercializzati viene indicata la percentuale in peso di filler presente. Data la grande varietà di tipi e forme di filler possibili, come ad esempio sferette di materiale vetroso o plastico placcate di metallo; è alquanto difficile determinare analiticamente il valore di conducibilità dal peso del filler e, quindi, il costruttore si premura di riportare i valori di resistività, in ohm-cm, rilevati sperimentalmente.

La presenza di particelle all'interfaccia da saldare può essere modellata secondo la distribuzione di probabilità di Poisson [54]:

$$P(n) = \frac{e^{-\mu} \mu^n}{n!} \quad (3.6)$$

dove:

- P è la probabilità di un circuito aperto nella saldatura,
- n è il numero di particelle per piazzola,
- μ è il numero medio di particelle su una piazzola, dato da:

$$\mu = \frac{3Af}{2\pi r^2} \quad (3.7)$$

dove:

- A è l'area della saldatura,
- f è la frazione di volume del filler
- r il raggio delle particelle che compongono il filler.

Ad esempio con una concentrazione del filler tra il 3% e il 15 % in volume, un'area del chip di 100 mm² e una grandezza della piazzola di 100 μm² la probabilità di una mancata connessione elettrica è di:

$$P(0) = e^{-\mu} = e^{-\frac{3Af}{2\pi r^2}} \quad (3.8)$$

che dà valori da 10⁻¹³ a 10⁻³, cioè una probabilità notevolmente bassa.

In realtà c'è sempre un effetto di affollamento delle particelle che porta a formulare un modello di distribuzione binomiale:

$$P(n) = C_n^N (1-s)^{N-n} s^n \quad (3.9)$$

dove:

- N è il massimo numero di particelle che possono essere contenute nell'area A ,
- s è uguale a f/f_m
- f_m è il volume frazionario corrispondente alla massima concentrazione possibile.

Se $f \ll 1$, il risultato è lo stesso che si ottiene con la distribuzione di Poisson.

La probabilità che si crei una connessione è data da ([54]):

$$p = 1 - \left[1 - \left(\frac{6f}{\pi} \right)^{\frac{d}{4r^2}} \right]^{\frac{hl}{4r^2}} \quad (3.10)$$

dove:

- h è l'altezza del pad,
- l è la sua lunghezza,
- d è lo spazio tra pad,
- r è il raggio della particella.

La frazione di volume di filler è fondamentale nel meccanismo di conduzione, perché se essa è maggiore aumentano le probabilità che si formi un percorso conduttivo tra le varie particelle affogate nella matrice della colla, che di per sé è isolante; cioè più filler è presente più aumentano le possibilità che particelle adiacenti siano in contatto diretto tra loro. L'analisi della rete di connessioni che si viene a formare può essere effettuata ricorrendo alla teoria della percolazione.

3.3.2 La teoria della percolazione: il modello statistico, termodinamico e geometrico

In maniera astratta il modello della percolazione si sviluppa attorno ad una distribuzione casuale di punti nello spazio e la teoria porta ad affermare che alcuni di questi punti sono adiacenti o comunque incollati.

L'origine di questa teoria viene normalmente fatta risalire ad un lavoro del 1957 di Broadbent e Hammersley [71, 72], che la svilupparono per spiegare come le caratteristiche fisiche casuali di un mezzo influenzavano la propagazione di un fluido al suo interno. In seguito la teoria della percolazione è stata applicata a vari ambiti e varie discipline in virtù del fatto che è essenzialmente una teoria di tipo statistico, abbastanza generale da poter trovare largo impiego; è stata utilizzata ad esempio da Stauffer per analizzare la propagazione delle fiamme durante un incendio boschivo e dai geologi per simulare il trasporto di materie contaminanti attraverso strati di materiali porosi.

Hammersley e Broadbent proposero un esempio di applicazione della teoria della percolazione ad una rete di canali idrici ognuno dei quali si ramifica in altri canali ed ha la probabilità q di essere interrotto da un diga (Figura 3.15). La disposizione casuale delle dighe in questo sistema determina come l'acqua fluisca attraverso i vari canali.

Questo particolare processo di percolazione viene chiamato bond percolation (percolazione di vincolo), in quanto esso può essere descritto come il moto di un fluido attraverso dei tubi di connessione che possono essere assimilati ai vincoli che uniscono due punti; a questa tipologia di percolazione si contrappone la site percolation (percolazione di sito).

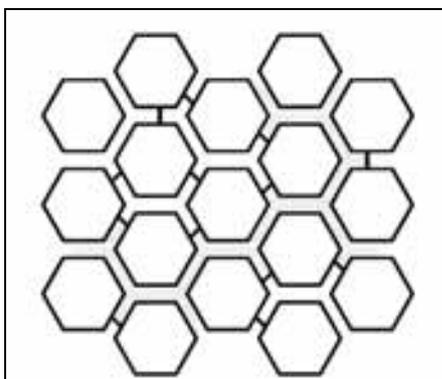


Figura 3.15: esempio di percolazione tra celle contigue [72].

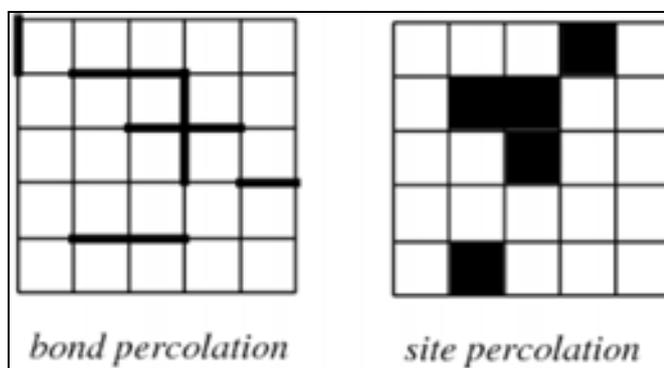


Figura 3.16: percolazione di vincolo a sinistra, e percolazione di sito a destra

Nella pratica, come descritto da Stauffer, per alcune applicazioni è opportuno immaginare una situazione simile ad un insieme di quadrati come in Figura 3.16: alcuni di questi quadrati sono riempiti di colore nero, in modo tale che si formino degli aggregati (cluster) di cui la percolazione di sito descrive le proprietà ed il numero di elementi che li costituiscono. Dato che ogni quadrato può essere colorato con una certa probabilità p , esiste la possibilità che un cluster si estenda dalla riga più in alto, fino a quella più in basso dell'insieme dei quadratini: in tal caso quel cluster pone in atto un percorso di percolazione attraverso il sistema. Esiste uno specifico livello di concentrazione, raggiunta il quale questo cluster ha statisticamente alte probabilità di formarsi: questo livello è chiamato soglia di percolazione, indicata con φ_c .

La teoria della percolazione applicata agli adesivi conduttivi è proprio una percolazione di sito; si può quindi affermare che superata una certa frazione di filler, un valore critico chiamato, appunto, *soglia di percolazione*, la miscela passa dall'essere isolante all'essere conduttiva. C'è anche un altro fattore che influenza la soglia di percolazione, oltre alla già menzionata concentrazione volumica, che è l'energia superficiale dei due componenti della colla: se la differenza di energia superficiale dei due materiali è ridotta si ha una migliore bagnabilità e la soglia di percolazione si abbassa a vantaggio della conducibilità.

Nel dettaglio per calcolare la conducibilità, sono stati sviluppati diversi modelli matematici legati alla percolazione: il modello statistico classico di Kirtpatrick e Zallen, un modello termodinamico della percolazione, un modello geometrico.

Il *modello statistico della percolazione*, presentato da Kirtpatrick e Zallen [71], è il modello più semplice fra quelli proposti e descrive la probabilità di contatto tra particelle nel composito, che assume la seguente formulazione matematica:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^s \quad (3.11)$$

dove

- σ è la conducibilità della miscela (S/m),
- σ_0 è la conducibilità del metallo del filler (S/m),
- φ è la frazione di volume del filler,
- φ_c è la concentrazione volumica di percolazione ricavabile da:

$$\varphi_c = \rho_c^s \nu \quad (3.12)$$

con

- ν fattore di riempimento della cella unitaria per la specifica configurazione nel punto;
- s valore che determina il livello di incremento della conducibilità una volta superata la soglia di percolazione φ_c .

Questa relazione, pur non essendo completamente accurata nel modellare il fenomeno, è comunque la base su cui si sono sviluppate altre formulazioni matematiche che pur assomigliando a questa utilizzano altre soluzioni per risolvere l'esponente s e risultano essere dei migliori predittori della conducibilità, come il modello statistico della percolazione, formulato da McLachlan [71] consistente nell'equazione:

$$\frac{(1-\varphi)(\rho_m^{1/t} - \rho_h^{1/t})}{\rho_m^{1/t} + \left(\frac{1-\varphi_c}{\varphi_c}\right)\rho_h^{1/t}} + \frac{\varphi(\rho_m^{1/t} - \rho_l^{1/t})}{\rho_m^{1/t} + \left(\frac{1-\varphi_c}{\varphi_c}\right)\rho_l^{1/t}} = 0 \quad (3.13)$$

ai parametri succitati si aggiungono:

- ρ_m la resistività della miscela ($\Omega \cdot m$),
- ρ_l la resistività del polimero ($\Omega \cdot m$),
- ρ_h la resistività del filler ($\Omega \cdot m$).

In particolare questo modello è stato proposto proprio per configurare la conducibilità di particelle conduttive immerse in una matrice non conduttiva e i valori di t proposti variano tra 1,5 e 3,1.

Il modello termodinamico della percolazione invece si basa sulla tensione interfacciale tra i due componenti (matrice e filler) e le loro energie superficiali, perché anche le interazioni tra i costituenti della colla conduttiva, quindi non solo le loro rispettive concentrazioni, influiscono sulla conducibilità, principalmente una volta che si è superata la soglia di percolazione.

Dopo lunghe sperimentazioni, Mamunya e suoi collaboratori hanno estrapolato, il seguente modello, valido per concentrazioni di filler superiori alla φ_c :

$$\log \sigma_m = \log \sigma_c + (\log \sigma_F - \log \sigma_c) \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^k \quad (3.14)$$

con:

$$k = \frac{K \varphi_c}{(\varphi - \varphi_c)^{0.75}} \quad (3.16)$$

$$K = A - B \gamma_{pf} \quad (3.17)$$

$$F = 0.65 \varphi_c^{1/3} \quad (3.18)$$

Dove:

- σ_c è la conducibilità alla soglia di percolazione (S/m),
- σ_F è la conducibilità raggiungibile alla frazione massima di riempimento del filler F ,
- γ_{pf} è la tensione interfacciale,
- A e B sono costanti specifiche del modello.

Il valore di k dipende, come espresso in (3.17) da γ_{pf} , che può essere calcolata come:

$$\gamma_{pf} = \gamma_p + \gamma_f - 2(\gamma_p \gamma_f)^{0.5} \quad (3.16)$$

Purtroppo questo modello, pur essendo stato dedotto sperimentalmente, osservando diversi tipi di polimero, si basa su di un filler a base di nero di carbonio o nerofumo, quindi non può essere applicato ad altri materiali; anche il solo passare da particelle di carbonio a fibre dello stesso materiale comporta una correzione del fattore F che diventa:

$$F = \frac{5}{\frac{75}{10 + AR} + AR} \quad (3.17)$$

dove:

- AR è il rapporto di aspetto l/d (aspect ratio).

Comunque in generale la definizione di F pare essere affetta da carenze predittive essendo legata per lo più a risultati sperimentali.

Il modello geometrico della percolazione aveva lo scopo iniziale di predire la conducibilità di materiali sinterizzati, realizzati a partire da una polvere conduttiva e una isolante e quindi risulta il meno appropriato per descrivere il comportamento di adesivi conduttivi. Il modello parte da delle semplificazioni, ipotizzando che, durante la sinterizzazione, il materiale isolante formi particelle cubiche regolari e quello conduttivo si disponga con regolarità sulla superficie delle particelle isolanti. I parametri usati dal modello sono il diametro delle particelle non sinterizzate (d) e la lunghezza dello spigolo di quelle sinterizzate (l). Il modello più conosciuto di questa categoria è quello proposto da McLachlan [71].

I modelli di percolazione orientati alla struttura sono basati sull'aspetto fisico del composto finale. Ad esempio Nielsen [71] lega la conducibilità del composto al rapporto l/d e al numero di coordinazione del filler, cioè al numero di molecole o particelle in generale legate ad un atomo centrale. In una struttura cristallografica con tale espressione si indica il numero di atomi adiacenti ad un singolo atomo all'interno del reticolo cristallino.

Il modello è espresso come segue:

$$\sigma_m = \sigma_l \left(\frac{1 + AB\phi}{1 - B\Psi\phi} \right) \quad (3.18)$$

$$B = \frac{\sigma_h / \sigma_l - 1}{\sigma_h / \sigma_l + A} \quad \Psi \approx 1 + \left(\frac{1 - F}{F^2} \right) \phi \quad (3.19)$$

Dove, oltre alle grandezze già sopraindicate, troviamo:

- A è funzione della orientazione e del rapporto dimensionale,
- B è essenzialmente uguale a 1 per sistemi di polimeri,

Questa equazione è purtroppo poco accurata per descrivere la conducibilità elettrica, nonostante sia stata ideata a questo scopo, come mostrato da alcuni lavori successivi [71].

3.4 L'affidabilità degli adesivi elettricamente conduttivi

Attualmente non sono presenti in letteratura modelli chimico-fisici per la previsione della vita utile di una saldatura realizzata con adesivi elettricamente conduttivi, tuttavia attraverso studi sperimentali si vogliono determinare le problematiche che potrebbero caratterizzare l'utilizzo di questi nuovi materiali saldanti in ambito elettronico.

Il prerequisito necessario per avere una saldatura meccanicamente resistente utilizzando un polimero adesivo è che questo abbia una tensione superficiale minore di quella del materiale su cui deve aderire. Se tale condizione si verifica l'adesivo riesce a bagnare efficacemente la superficie e quindi ad aderirvi con forza. Gli epossidi e i poliimmidi hanno una tensione superficiale inferiore a quella di Stagno, Piombo, Rame Oro e Palladio; quindi una saldatura con colla avrà una buona resistenza meccanica se realizzata su tali metalli o su loro leghe.

Un altro problema connesso alla realizzazione di una saldatura con adesivo è che piccole molecole di contaminante possono penetrare nel reticolo cristallino del polimero [73]. In particolare questo avviene per le molecole di acqua, che una volta penetrate nella colla possono giungere sulla superficie metallica su cui insiste la saldatura e creare strati di ossido, che possono portare ad un incremento della resistenza elettrica. Questo fenomeno affligge in particolar modo le metallizzazioni non nobili, come Stagno-Piombo e Rame. Alcuni studi hanno evidenziato che in caso di una finitura superficiale con Stagno-Piombo, dopo una esposizione per 1000 ore a 85 °C e 85 % di umidità relativa, tendono a formarsi ossidi amorfi di Piombo [30]. La formazione di idrossido di Piombo ($Pb(OH)_2$), che è predominante, provoca un deterioramento sia delle proprietà meccaniche che elettriche della saldatura, perché questo composto è isolante ed ha una struttura fragile. Similmente anche su superfici di rame, dopo un'esposizione ad una prova di caldo umido, si rileva la formazione di ossido di rame (Cu_2O), che essendo un cattivo conduttore, produce un aumento della resistenza. Al contrario ricorrendo a metallizzazioni a base di Oro o di una lega Argento-Palladio non si evidenziano variazioni significative nella resistenza della saldatura [61].

L'effetto del curing sull'affidabilità della saldatura con adesivo influisce solo se non si è raggiunto un minimo livello di polimerizzazione. Infatti se il curing ha già prodotto la polimerizzazione del 70% - 80% del materiale, una prosecuzione del curing non produce significativi vantaggi in termini di affidabilità. Al contrario, se la polimerizzazione non raggiunge il grado indicato, aumenta sia la fragilità meccanica che il rischio che molecole di acqua penetrino nel polimero e ossidino la superficie di saldatura.

Il maggiore problema riguardante l'affidabilità degli adesivi è sempre stato imputato ad una loro scarsa resistenza meccanica nel caso di urti e shock violenti; con il miglioramento delle formulazioni chimiche dei polimeri, questo problema è stato limitato inserendo elastomeri nel composto, cioè polimeri in grado di subire grosse deformazioni elastiche, o in generale migliorando la forza di adesione e le capacità di smorzamento dello sforzo all'interno del materiale polimerico.

3.4.1 Meccanismi di guasto

Vista la peculiarità delle adesivi conduttivi i meccanismi di guasto che si presentano sono molto diversi da quelli che caratterizzano le saldature metalliche dove la formazione di composti intermetallici e l'ingrossamento dei grani sono i fattori principali che possono condurre al guasto (Capitolo II). Nel caso degli adesivi, i meccanismi di guasto possono essere ricondotti essenzialmente a due casi: la formazione di uno strato isolante, tipicamente un ossido, all'interfaccia della saldatura o la frattura dovuta alla perdita del contatto metallico a causa di una diminuzione della forza di aderenza, di un rilassamento della forza di compressione o di deformazioni termiche o meccaniche.

Tutti i metalli non nobili, per loro stessa definizione tendono a reagire con l'ossigeno in maniera più o meno marcata, questo può condurre alla formazione di ossidi isolanti sulle superfici metalliche di contatto con un significativo aumento della resistenza. In presenza di umidità nell'aria e di altre condizioni sfavorevoli, come la presenza all'interfaccia di due metalli con diversi potenziali elettrochimici, può avvenire anche una corrosione elettrochimica. Inoltre la presenza di umidità contribuisce ad incrementare la velocità della reazione di ossidazione; in particolare, non solo penetra nella matrice adesiva, ma quando giunge sull'interfaccia tra la colla e la metallizzazione contribuisce a ridurre la forza di adesione.

La forza di compressione che consente di mantenere l'intimo contatto tra le particelle di filler, che quindi garantisce la connessione elettrica, viene ottenuta grazie al restringimento della matrice adesiva che avviene durante la fase di curing dell'adesivo. Sia la forza di coesione interna alla matrice adesiva che la forza di adesione all'interfaccia devono essere tali da mantenere la necessaria forza di compressione, che però tende ad essere inficiata dall'espansione termica della colla, dall'assorbimento dell'umidità ed infine dallo stress meccanico causato dalle eventuali sollecitazioni.

La perdita di adesione con conseguente delaminazione e perdita di resistenza meccanica può avvenire sia all'interno del materiale adesivo, per diminuzione della forza di coesione dello stesso, sia all'interfaccia dell'incollaggio. La delaminazione può essere completa, comportando il completo scollamento, ma può essere anche parziale, con la formazione di fratture che porteranno al totale distacco con l'avanzare del tempo.

I fattori che possono condurre al guasto per delaminazione sono essenzialmente dovuti a:

- un insufficiente avanzamento del processo di polimerizzazione che può essere causato da un tempo e una temperatura di curing non adeguati;
- una miscelazione delle componenti della colla in un rapporto stechiometrico scorretto;
- un pretrattamento della superficie di incollaggio assente od inadeguato;
- un'elevata discrepanza tra i coefficienti di espansione termica tra le parti incollate e l'adesivo stesso;
- l'assorbimento di umidità o l'intrappolamento di altre impurità.

CAPITOLO IV

Misure per la Caratterizzazione di Leghe senza Piombo e Adesivi Elettricamente Conduttivi

4.1 Campioni di saldatura con leghe senza Piombo

La prospettiva di abbandonare l'utilizzo di leghe saldanti con il Piombo e adottare quelle lead-free è ormai una certezza, tuttavia, è logico aspettarsi che questo passaggio non sarà né facile né repentino; l'attuale periodo è sicuramente un periodo di transizione in cui potrebbero coesistere sugli apparati elettronici in commercio anche differenti tipologie di saldatura.

Ad esempio, potrà verificarsi che un'azienda debba riparare un dispositivo in cui sono presenti saldature in Piombo, dopo aver adottato l'utilizzo di quelle lead-free; inoltre, l'impiego delle nuove leghe, non implica che i componenti e le schede ricoperti di Stagno-Piombo scompaiano immediatamente dal mercato.

A lungo si è supposto che tali contaminazioni fossero accettabili, in quanto si riteneva che sia lo Stagno che il Piombo si sarebbero distribuiti uniformemente nella pasta lead-free; in realtà, numerose prove sperimentali hanno dimostrato che il Piombo non è affatto solubile nelle paste alternative: la sua struttura intermetallica cristallina rimane intatta e precipita all'interno della saldatura; in particolare, si assiste a una migrazione del Piombo che tende ad aggregarsi nelle zone in cui la pasta, in fase di raffreddamento, si rapprende più tardi, cioè nella parte più interna della saldatura, quella ad esempio all'interfaccia fra il reoforo di un componente e il PCB su cui viene fissato (Figura 4.1).

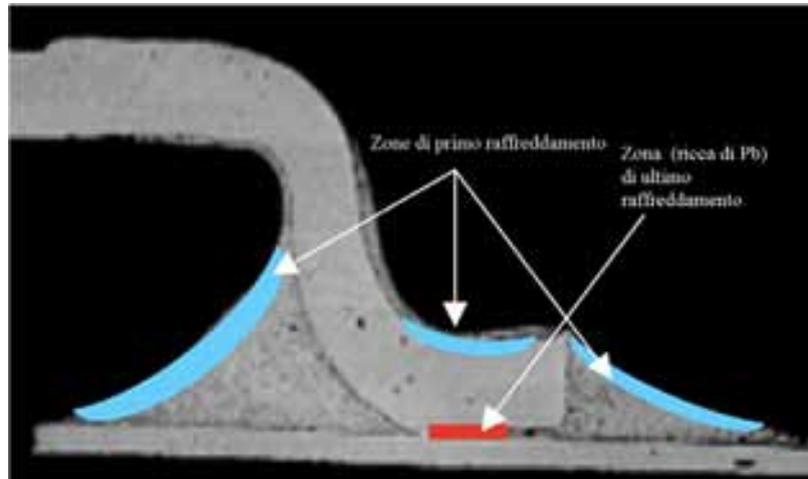


Figura 4.1: accumulo di Piombo in zona calda

Le zona di accumulo risulta essere critica, in quanto vengono a formarsi una sorta di sacche con resistività variabile che possono portare a percorsi di corrente differenti rispetto a quelli attesi; inoltre, queste aree ricche di Piombo hanno una temperatura di fusione più bassa e possono causare problemi di bagnabilità.

Se la saldatura fosse piuttosto estesa, nel momento in cui la pasta contaminata inizia a rapprendersi si formerebbero numerose sacche di un composto chimico costituito prevalentemente da Piombo, come si può osservare in Figura 4.2, ma anche da Stagno e Argento; le dimensioni di tali sacche saranno maggiori, quanto più lungo sarà il tempo di solidificazione. Tale composto avrebbe una temperatura di fusione intorno ai 179°C, molto al di sotto dei 221°C di un Sn/Ag o 217°C-218°C di una SAC.

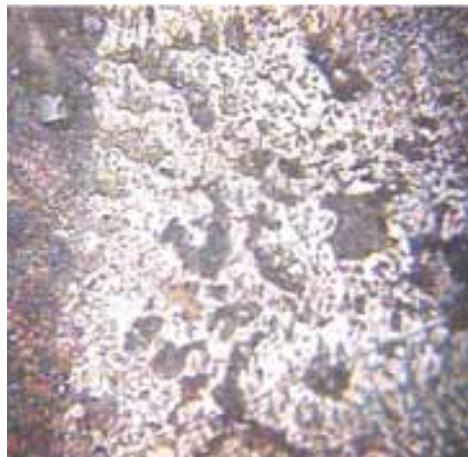


Figura 4.2: sacche di Piombo (zone scure) in saldatura lead-free

Come è osservabile in Figura 4.3 (ingrandimento 3500X), la pasta contaminata da Piombo circonda i grani della pasta lead-free; questo fa sì che vi sia poca adesione fra un grano e l'altro, permettendo quindi lo sgretolamento del materiale stesso.

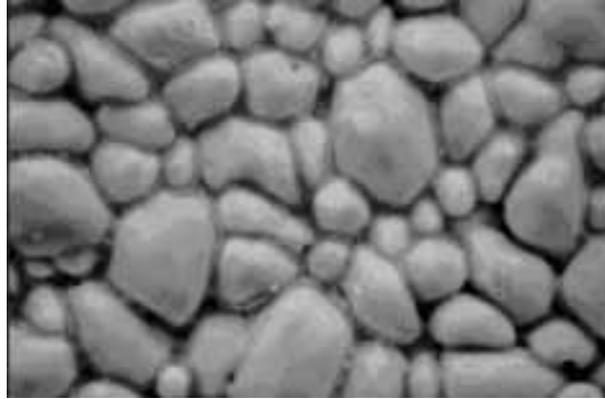


Figura 4.3: scansione (3500x) di saldatura SAC contaminata da Piombo

Per determinare quanto le saldature contaminate da Piombo possano mantenere inalterata nel tempo la propria funzionalità, sono stati condotti dei test termici e meccanici dai quali si evince che in una lega Sn/Ag4/Cu0.5, se contaminata da 0,5% di Piombo il guasto sopraggiunge nella metà di tempo rispetto alla forma pura, se contaminata da 1% di Piombo in un quarto del tempo.

Nasce quindi la necessità di studiare oltre alle prestazioni delle leghe pure senza Piombo, anche cosa accade ai componenti e alle saldature quando si verifica una contaminazione fra le due tipologie di paste saldanti.

Per la realizzazione dei campioni di saldature con leghe senza Piombo si è utilizzata la tecnica di saldatura manuale per una preliminare caratterizzazione elettrica dei nuovi materiali. Successivamente si sperimenteranno le leghe senza Piombo su componenti maggiormente complessi per studiare le interazioni tra i materiali in gioco.

Come spiegato nel Capitolo II, con la tecnica di saldatura manuale ha maggiore importanza il trasferimento di calore piuttosto che la temperatura assoluta della punta del saldatore. Fattori quali la forma e le condizioni della punta, la potenza erogata dal saldatore ed il tempo di permanenza sul giunto influiscono tutti sull'efficacia di trasferimento del calore e pertanto debbono essere considerati nel monitoraggio, nel controllo e nella definizione del processo.

Il processo di saldatura manuale pertanto può essere descritto suddividendolo nelle seguenti fasi:

- La punta del saldatore deve essere pulita, ben stagnata e della forma giusta per massimizzare l'area di contatto con il giunto da saldare. Il filo di saldatura e la punta riscaldata sono applicate al reforo ed alla piazzola.
- Il giunto viene portato a 40°C oltre il punto di fusione per 2 - 5 secondi al fine di ottenere una sufficiente quantità di energia termica.
- La lega di saldatura fluisce, si muove lungo la superficie del reforo, riempie il foro passante e copre la piazzola.
- La punta riscaldata viene tolta e la lega di saldatura si solidifica.

I campioni preliminari verranno realizzati con leghe SAC, in quanto il mercato mondiale delle leghe senza Piombo sembra dirigersi in tale direzione, basandosi sulla lega eutettica Sn95,5-Ag3,8-Ag-Cu0,7, con 2.2% di fluxante, con punto di fusione a 217°C.

Se si dovesse tracciare un profilo termico teorico, considerando quanto riportato in [20], si otterrebbe il profilo riportato in Figura 4.4.

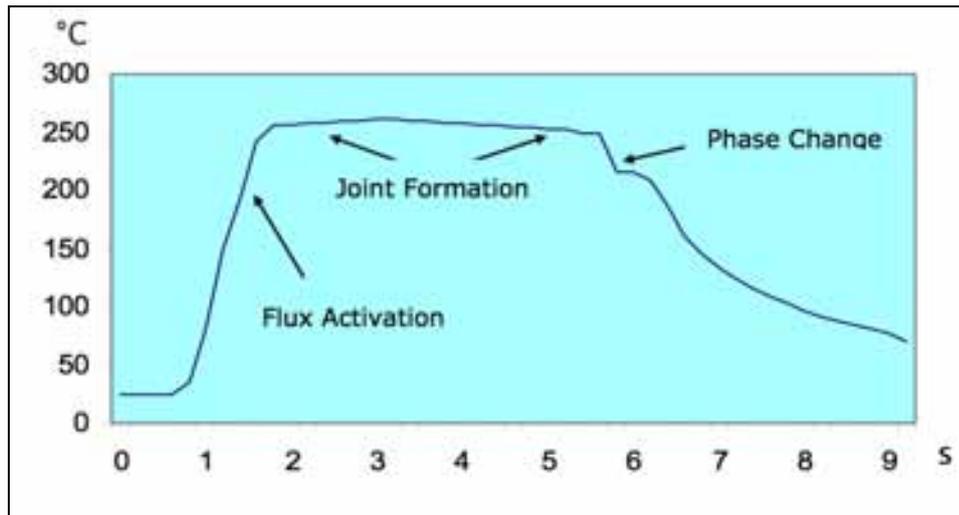


Figura 4.4: andamento della temperatura della lega durante la fase di saldatura

Inizialmente, quando la punta ed il filo vengono messi a contatto con il giunto, si può osservare un rapido aumento della temperatura, durante il quale il fluxante si attiva. Man mano che la temperatura sale oltre il punto di fusione, la lega fluisce ed inizia a formare la saldatura. La temperatura di picco viene mantenuta per circa 4 secondi, il saldatore viene rimosso ed il giunto si raffredda. Occorre notare che nella curva si forma un avvallamento quando lo stato della lega passa dalla fase liquida a quella solida.

4.1.1 Processo di saldatura: studi di fattibilità

Su un supporto in Rame sono state deposte diciotto gocce di lega SAC, diciotto con Stagno-Piombo e dodici SAC contaminate con Sn-Pb. Sono inoltre stati saldati sei resistori da 2.7 kΩ con lega senza Piombo, altrettanti con lega Stagno-Piombo e quattro con la contaminazione delle due leghe.

Su un supporto in Rame stagnato sono state depositate quindici gocce di lega senza Piombo, quindici con Stagno-Piombo e dieci contaminate. Nuovamente sono stati saldati cinque resistori, dello stesso valore dei precedenti, con lega senza Piombo, ulteriori cinque con lega Stagno-Piombo e quattro con lega mista (Figura 4.5).

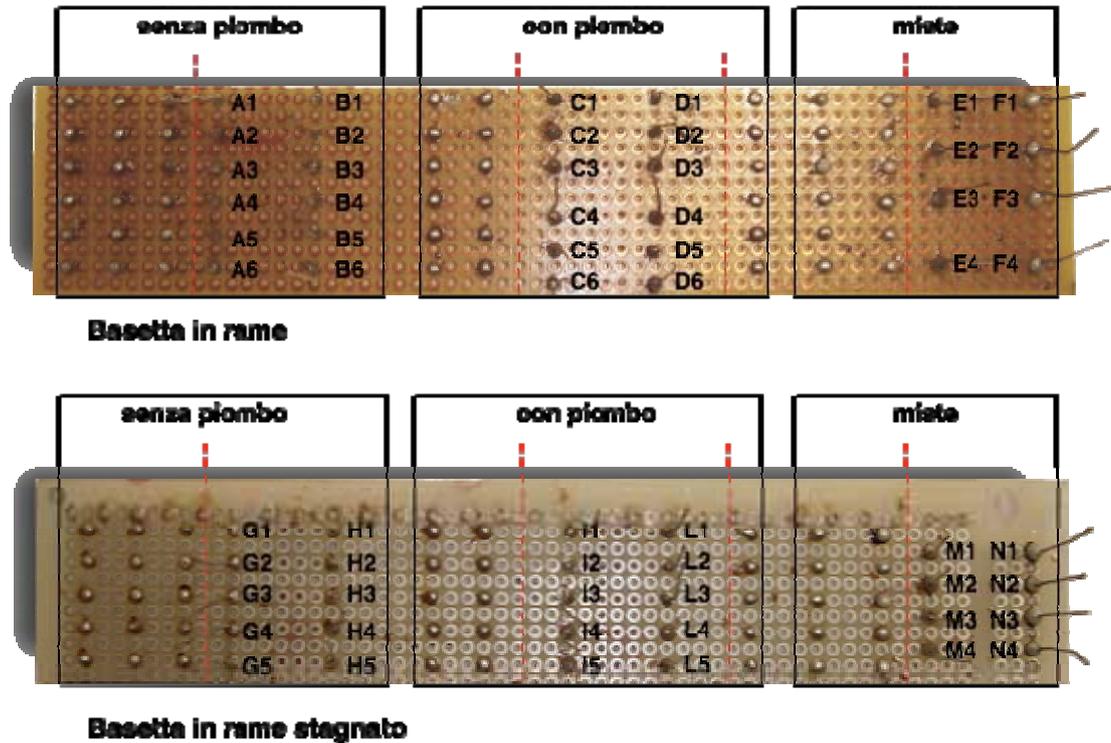


Figura 4.5: campioni realizzati e riferimenti alle singole saldature

Per confrontare i differenti modi di bagnare delle leghe al variare del supporto, sono stati sperimentati due supporti diversi: una basetta in Rame e l'altra in Rame stagnato. Dopo la realizzazione delle saldature, si è evidenziato che le saldature senza Piombo risultano essere più opache e meno lisce di quelle con il Piombo; le due leghe hanno una bagnabilità diversa, ossia la lega senza Piombo tende a conformarsi a "balling", mentre quelle Stagno Piombo bagna la superficie in maniera uniforme; infine le saldature effettuate sul supporto in Rame stagnato risultano essere più agevoli da realizzare in quanto, a parità di temperatura di saldatura, la lega si deposita sulla piazzola più facilmente.

In questa prima fase sperimentale, lo strumento utilizzato per fare le misure è stato il multimetro nella configurazione a quattro morsetti. I rilevamenti sono stati effettuati sui reofori dei componenti posizionando un morsetto dal lato componenti e l'altro sul lato saldature.

4.1.2 Implementazione di prove termiche e risultati preliminari

Lo scopo di questa prima sperimentazione è stato quello di valutare il comportamento a seguito di uno stress termico di saldature effettuate con una lega senza Piombo (95.5Sn3.8Ag0.7Cu) operando un confronto con quelle allo Stagno-Piombo tradizionali. Dato il periodo di transizione in cui coesistono più tipi di leghe, è stato deciso di testare anche saldature lead-free con contaminazioni di Piombo.

Dato lo studio introduttivo del campione in esame, non sono state estrapolate considerazioni statistiche riguardanti i tre tipi di saldatura, ma è stato effettuato un confronto componente per componente, prima e dopo la prova climatica, per la valutazione della variazione dei valori di resistenza misurata sui reofori dei componenti. Per i campioni realizzati sono stati previsti cicli di temperatura passivi, che consistono nel sottoporre il dispositivo sotto test a temperature alte e basse alternativamente, con tempi di stazionamento predeterminati, senza caricamento elettrico dei dispositivi stessi. Il cambiamento della temperatura dovrebbe essere compiuto a tassi minori di 20 °C/min per evitare urto termico. Il tempo di stazionamento è determinato tramite il comportamento di frattura della saldatura. Per produrre guasti di fatica/frattura, i cicli di temperatura suggeriti sono -25°C÷+100°C o 0°C÷+100°C secondo il campo di applicazione del prodotto, con 15÷20 minuti di stazionamento agli estremi di temperatura, rispettivamente.

È importante che queste temperature e i tassi di riscaldamento e raffreddamento siano misurati sul campione e non solo all'interno dell'apparecchiatura che effettua il ciclo termico, infatti può verificarsi grande differenza nella risposta di un campione e di quella dell'apparecchio utilizzato per il riscaldamento/raffreddamento. Queste differenze dipenderanno da variabili come il caricamento termico totale, funzione del numero di campioni esaminati, la massa termica di ogni campione e quella dell'apparecchiatura, la distribuzione dei campioni, così come la portata d'aria.

Per quanto riguarda la severità del ciclo termico che s'intende eseguire, si fa riferimento alla norma JEDEC 22-A 104-B [74]

Facendo riferimento alla categoria dispositivi elettronici commerciali vengono scelti i seguenti parametri di severità della prova:

- $T_{\min} = -25 \text{ °C}$.
- $T_{\max} = 100 \text{ °C}$.
- $t_D = 15 \text{ min}$.
- Numero di cicli = 170 cicli.

Dove t_D (dwell time) è il tempo di permanenza, ovvero il tempo in cui il ciclo rimane a temperatura costante, nelle condizioni di temperatura massima e minima. Il cambiamento della temperatura dovrebbe essere compiuto a tassi minori di 20°C/min per evitare urto termico, quindi si è scelto un gradiente termico nella fase di salita della temperatura di 5°C/min.

E' stata impostata, inoltre, un'umidità relativa del 20% su ogni rampa si salita (20 °C ÷ 100 °C), mentre negli altri tratti si è lasciato il controllo della stessa alla camera

climatica, per analizzare la risposta delle saldature alle singole sollecitazioni ed evitare l'insorgere di guasti differenti da quelli che si vuole attualmente indagare, si è deciso di non "stressare" i componenti con un'alta umidità relativa, che potrebbe portare all'indesiderata condensa ed al conseguente congelamento degli elementi per $T \approx 0^\circ\text{C}$.

La prova termica è stata eseguita in due fasi da 85 cicli l'una, per controllare il comportamento delle saldature e verificare se qualcuna di esse riportasse notevoli variazioni nelle misure di interesse.

Alla fine della prima fase, dopo un'analisi visiva dalla quale non state rilevate variazioni morfologiche delle saldature, sono state effettuate delle misure di resistenza elettrica e confrontati con i dati rilevati prima dell'esecuzione della prova.

In Figura 4.6 è possibile osservare, le misure di resistenza relative a saldature senza Piombo realizzate su supporto di Rame prima e dopo gli 85 cicli termici, per i punti di misura si fa riferimento a quanto riportato in Figura 4.5; dopo il primo passaggio in camera nel 66,6% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nell'8,3% è aumentato, nel 25% non è variato. Mentre le misure di resistenza relative a saldature senza Piombo realizzate su supporto di Rame stagnato (Figura 4.7), dopo il primo passaggio in camera climatica, nel 20% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 60% è aumentato, nel 20% non è variato.

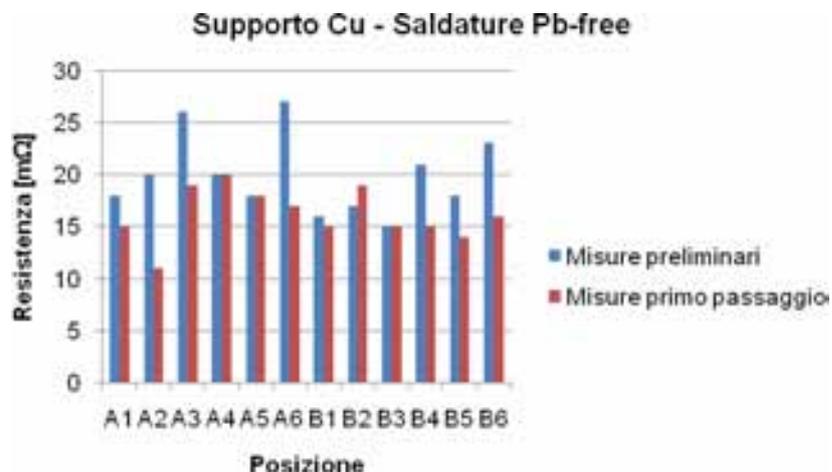


Figura 4.6: valori di resistenza misurati prima e dopo il primo passaggio in camera climatica su saldature senza Piombo realizzate su supporto di Rame

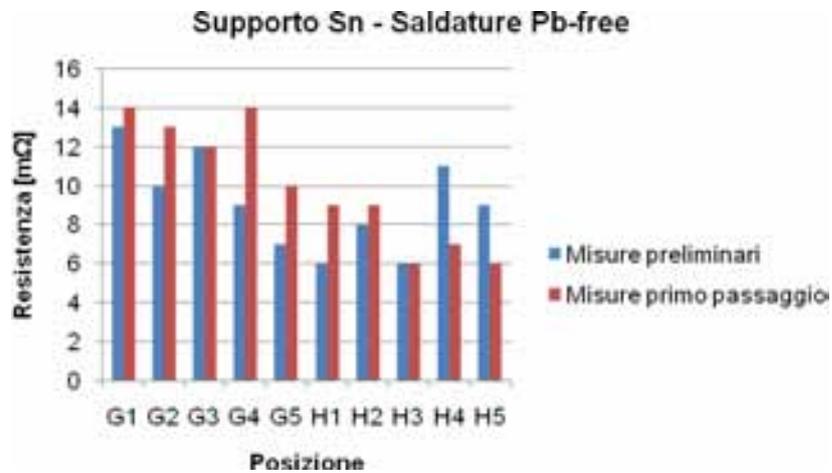


Figura 4.7: valori di resistenza misurati prima e dopo il primo passaggio in camera climatica su saldature senza Piombo realizzate su supporto di Rame stagnato

In Figura 4.8 è possibile osservare, le misure di resistenza relative a saldature Sn-Pb realizzate su supporto di Rame prima e dopo gli 85 cicli termici, per i punti di misura si fa riferimento a quanto riportato in Figura 4.5; dopo il primo passaggio in camera nell'83,3% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nell'8,3% è aumentato, nell'8,3% non è variato. Mentre le misure di resistenza relative a saldature Sn-Pb realizzate su supporto di Rame stagnato (Figura 4.9), Dopo il primo passaggio in camera nel 20% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 40% è aumentato, nel 40% non è variato

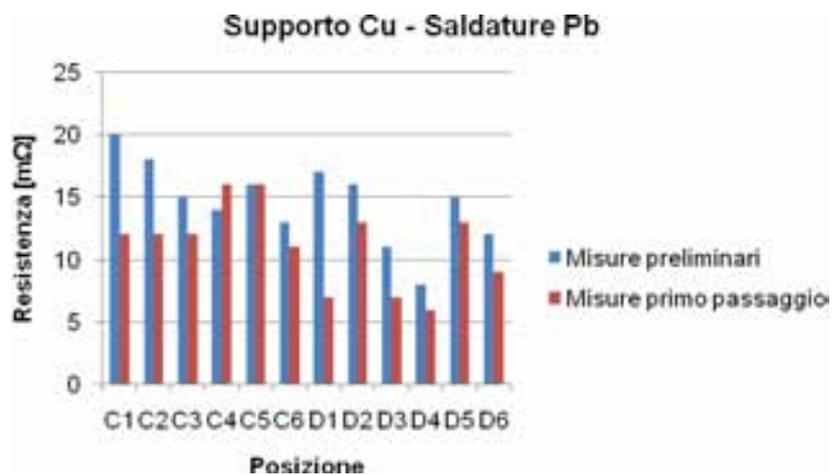


Figura 4.8: valori di resistenza misurati prima e dopo il primo passaggio in camera climatica su saldature allo Stagno-Piombo realizzate su supporto di Rame

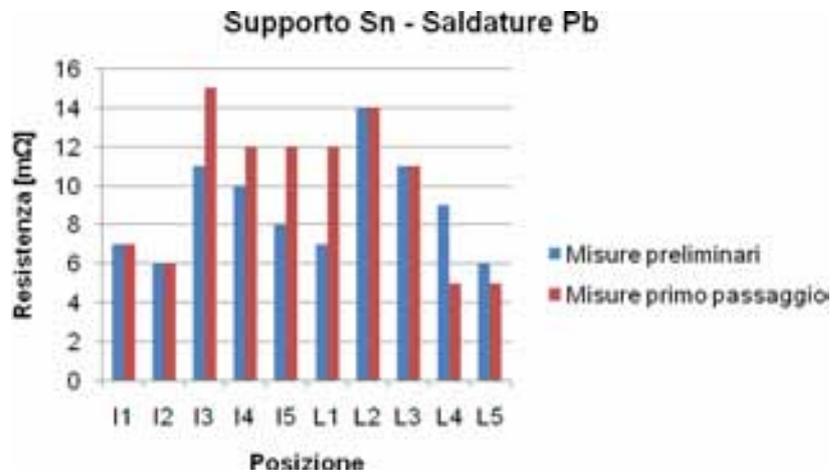


Figura 4.9: valori di resistenza misurati prima e dopo il primo passaggio in camera climatica su saldature allo Stagno-Piombo realizzate su supporto di Rame

Infine in Figura 4.10 sono riportate le misure di resistenza relative a saldature miste realizzate su supporto di Rame prima e dopo gli 85 cicli termici, per i punti di misura si fa riferimento a quanto riportato in Figura 4.5; si può rilevare che nell'87,5% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 12,5% è aumentato. Mentre le misure di resistenza relative a saldature miste realizzate su supporto di Rame stagnato (Figura 4.11), Dopo il primo passaggio in camera nel 62,5% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 25% è aumentato, nel 12,5% non è variato.

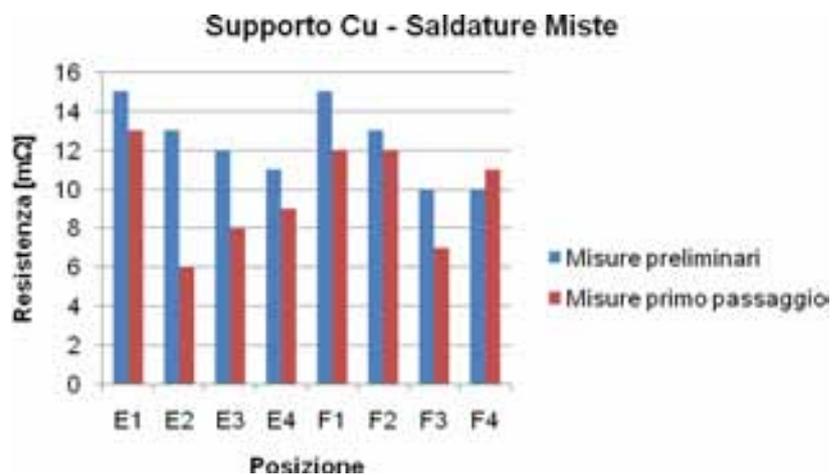


Figura 4.10: valori di resistenza misurati prima e dopo il primo passaggio in camera climatica su saldature contaminate realizzate su supporto di Rame

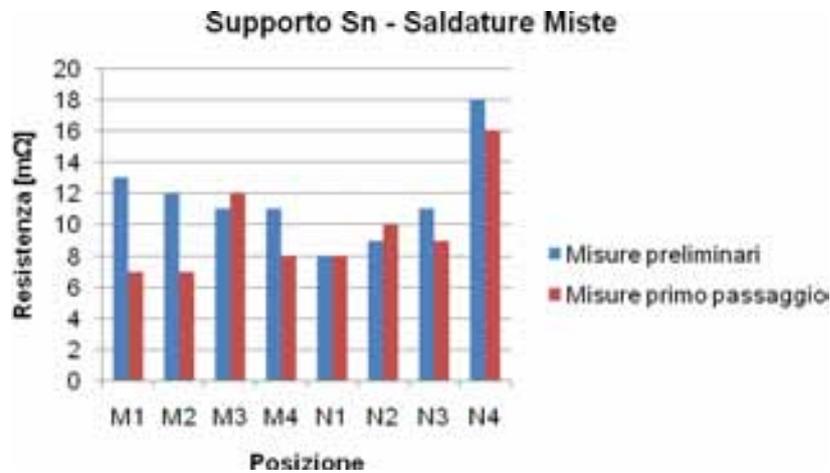


Figura 4.11: valori di resistenza misurati prima e dopo il primo passaggio in camera climatica su saldature contaminate realizzate su supporto di Rame stagnato

Dai risultati ottenuti dopo la prima fase di prova termica non è possibile estrapolare un andamento tipico dei valori resistivi, si è notato, però, che a parità di basetta le due leghe si comportavano allo stesso modo; per questo si ipotizza che la variazione dei valori resistivi successivamente a stress termico sia influenzata dal tipo di piano di saldatura.

Anche dopo i successivi 85 cicli in camera climatica, non sono state rilevate variazioni morfologiche di nessuna tipologia di saldatura; tutti i resistori sono rimasti saldati alla basetta e nessuna goccia di lega si è dissaldata.

I valori di resistenza relativi a saldature SAC realizzate su supporto di Rame dopo 170 cicli rispetto ai valori misurati prima della prova nel 66,6% sono diminuiti, nel 25% è aumentati, nel 8,3% non sono variati. Mentre rispetto ai valori dopo il primo passaggio in camera, nel 58,3% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 25% è aumentato, nel 16,6% non è variato (Figura 4.12).

I valori di resistenza relativi a saldature SAC realizzate su supporto di Rame stagnato dopo 170 cicli rispetto ai valori misurati prima della prova nel 20% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 80% è aumentato. Mentre rispetto ai valori dopo il primo passaggio in camera, nel 30% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 70% è aumentato (Figura 4.13).

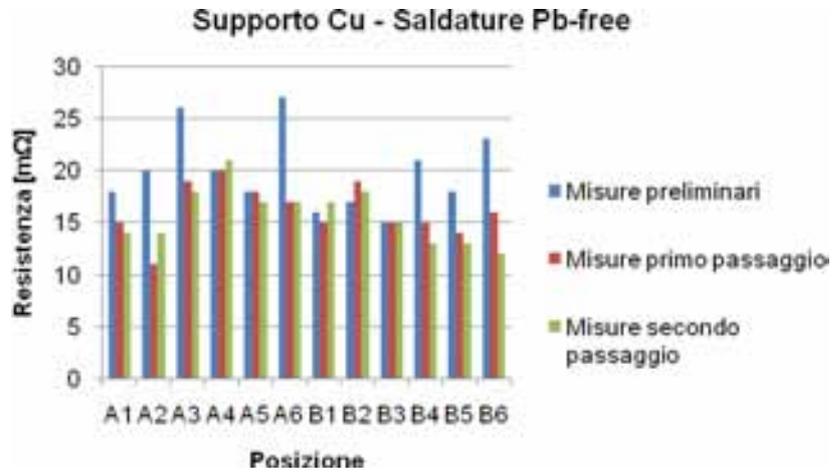


Figura 4.12: confronto tra le misure di resistenza effettuate su saldature senza Piombo realizzate su supporto di Rame

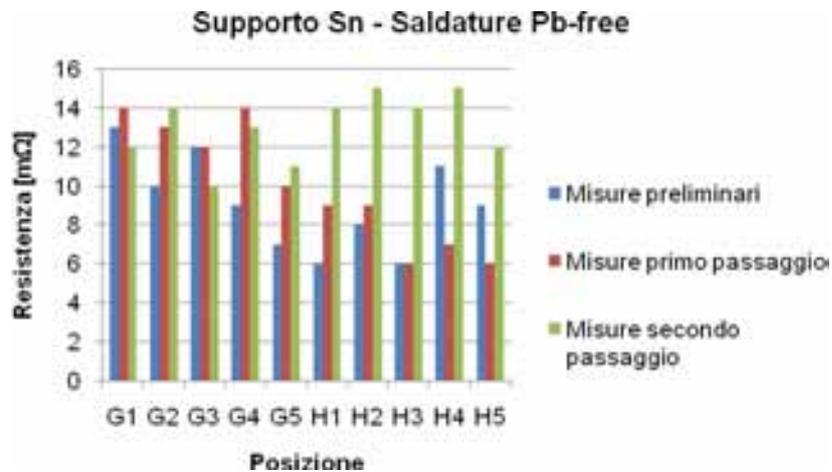


Figura 4.13: confronto tra le misure di resistenza effettuate su saldature senza Piombo realizzate su supporto di Rame stagnato

I valori di resistenza relativi a saldature Sn-Pb realizzate su supporto di Rame, dopo 170 cicli, rispetto ai valori misurati prima della prova nel 58,3% dei casi sono diminuiti, nel 33,3% aumentati, nel 8,3% non sono variati. Mentre rispetto ai valori dopo il primo passaggio in camera, nel 41,6% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 41,6% è aumentato, nel 16,6% non è variato (Figura 4.14).

I valori di resistenza relativi a saldature Sn-Pb realizzate su supporto di Rame stagnato dopo 170 cicli rispetto ai valori misurati prima della prova nel 20% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 80% è aumentato. Mentre rispetto ai valori dopo il primo

passaggio in camera, nel 20% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 70% è aumentato, nel 10% non è variato (Figura 4.15).

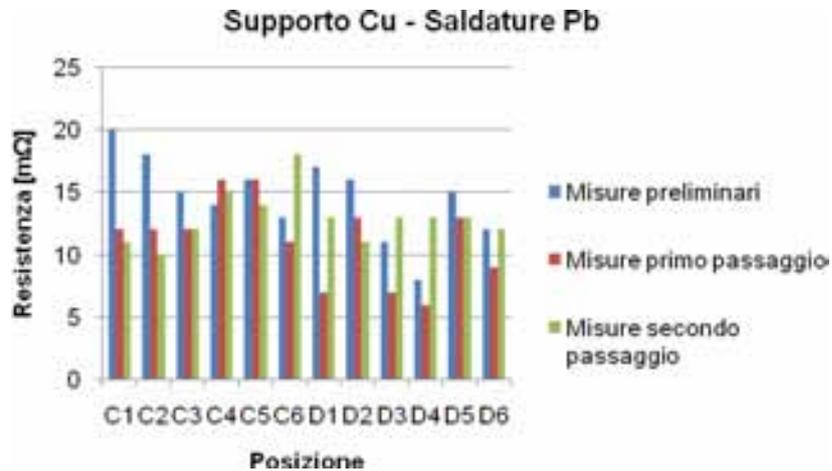


Figura 4.14: confronto tra le misure di resistenza effettuate su saldature allo Sn-Pb su supporto di Rame

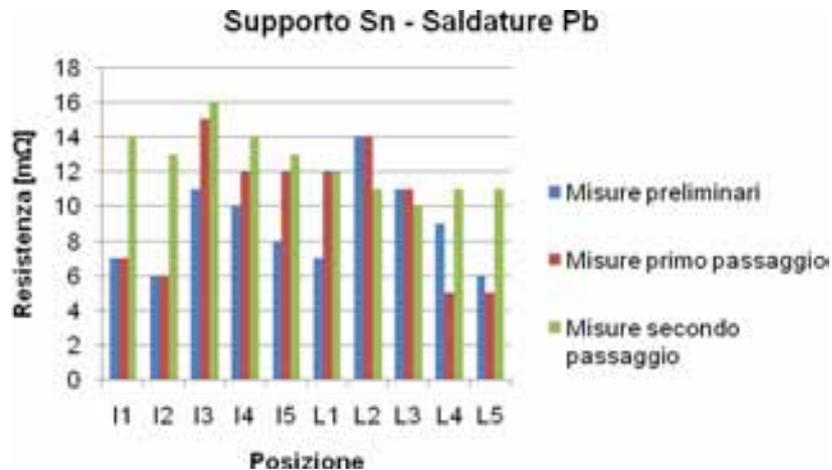


Figura 4.15: confronto tra le misure di resistenza effettuate su saldature allo Sn-Pb su supporto di Rame stagnato

I valori di resistenza relativi a saldature SAC contaminate con Sn-Pb realizzate su supporto di Rame, dopo 170 cicli, rispetto ai valori misurati prima della prova nel 62,5% dei casi sono diminuiti, nel 37,5% aumentati. Mentre rispetto ai valori dopo il primo passaggio in camera, nel 25% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 50% è aumentato, nel 25% non è variato (Figura 4.16).

I valori di resistenza relativi a saldature SAC contaminate con Sn-Pb realizzate su supporto di Rame stagnato dopo 170 cicli rispetto ai valori misurati prima della prova nel 62,5% dei casi il valore sono diminuiti, nel 25% è aumentati, nel 12,5% non sono variati. Mentre rispetto ai valori dopo il primo passaggio in camera, nel 20% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 25% dei casi il valore di resistenza è diminuito, nel 75% è aumentato (Figura 4.17).

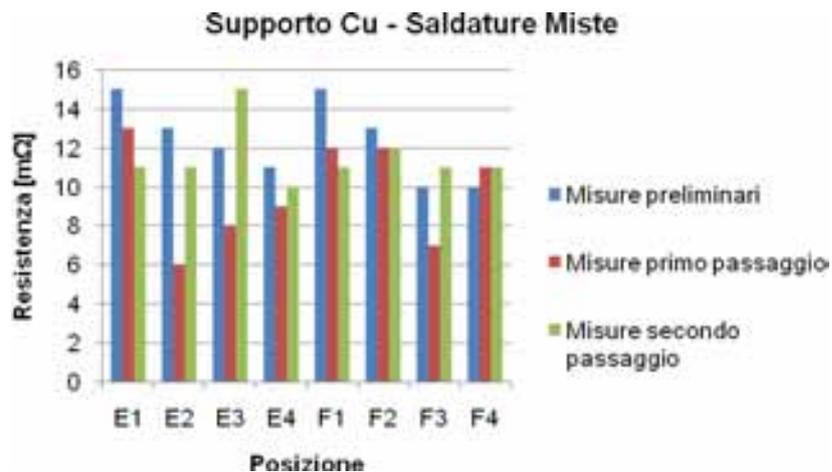


Figura 4.16: confronto tra le misure di resistenza effettuate su saldature contaminate realizzate su supporto di Rame

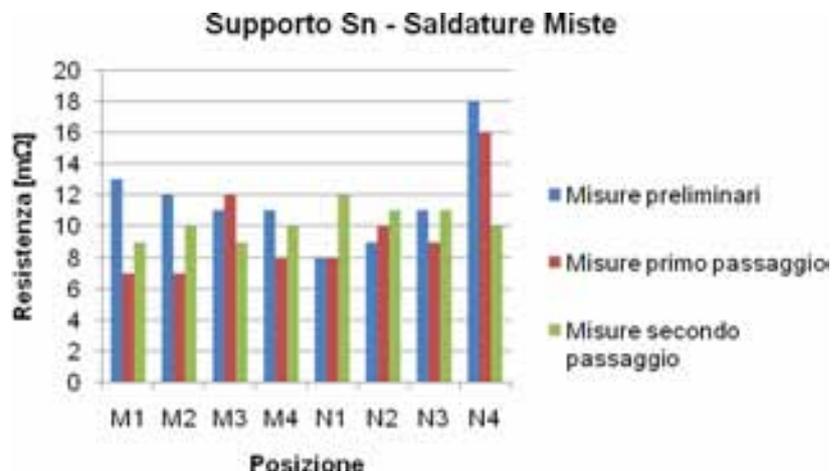


Figura 4.17: confronto tra le misure di resistenza effettuate su saldature contaminate realizzate su supporto di Rame stagnato

Si può notare che, come precedentemente ipotizzato, la tendenza all'aumento o alla diminuzione dei valori misurati di resistenza sembra essere indipendente del tipo di lega

utilizzata, ma appare importante l'influenza dal supporto. Sulla bassetta di Rame mediamente i valori di resistenza sono diminuiti, mentre su quella stagnata aumentati ad eccezione per le saldature contaminate come viene sinteticamente riportato in Tabella 4.1.

Tabella 4.1: valori medi di resistenza misurati

	Misure preliminari [mΩ]	Misure dopo 85 cicli termici [mΩ]	Misure dopo 170 cicli termici [mΩ]
SAC – Supporto Cu	19,92±1,78	16,17±0,55	15,75±0,67
Sn-Pb – Supporto Cu	14,58±1,26	11,17±1,33	12,92±0,11
Contaminate - Supporto Cu	12,38±1,00	9,75±0,60	11,50±0,51
SAC – Supporto Cu-Sn	9,10±0,42	10,00±1,13	13,00±0,70
Sn-Pb – Supporto Cu-Sn	8,90±0,60	9,90±1,78	12,50±0,84
Contaminate - Supporto Cu-Sn	11,63±1,02	9,63±1,07	10,25±1,04

4.2 Campioni di saldatura a base di Adesivo Elettricamente Conduttivo

4.2.1 Processo di saldatura: deposizione della colla, spin coating, curing

In questa seconda parte del capitolo si descriverà la procedura di preparazione dei campioni di saldatura realizzati con adesivi elettricamente conduttivi, tecnologia assai differente dalle consolidate leghe saldanti.

Volendo esaminare le proprietà fisiche ed affidabilistiche di due tipi di adesivo elettricamente conduttivo, ed essendo interessati a valutare come influisca lo spessore della colla depositata, la temperatura di curing e il substrato su cui essa aderisce, sono stati realizzati i campioni variando opportunamente i parametri in esame.

Per l'analisi del materiale stesso e la sua caratterizzazione, in termini di conducibilità elettrica, si è deciso di realizzare delle strisce macroscopiche di adesivo conduttivo su supporto di vetronite, da poi sottoporre a sollecitazioni in temperatura ed elevata umidità relativa, parametro che potrebbe influenzare notevolmente il comportamento della matrice polimerica.

I due adesivi conduttivi presi in considerazione per gli studi di caratterizzazione sperimentale sono la colla Heraeus PC3000 e la Epo-Tek H20E.

La colla Heraeus PC3000, di tipo ICA, è fornita come pasta monocomponente, deve essere conservata a bassa temperatura (-40 °C), in modo tale da mantenerla sostanzialmente inalterata per 6 mesi. Per poterla lavorare va portata a temperatura ambiente con un condizionamento di circa 30 minuti. Il barattolino della colla deve essere aperto non appena estratto dal freezer; è consigliabile lasciare il tappo appoggiato sul barattolo stesso, in modo tale da accelerare lo scongelamento, ma impedire allo stesso tempo che troppa aria possa fluire all'interno e introdurre così un'eccessiva quantità di umidità che potrebbe condensare sulla superficie ghiacciata della colla. Trascorso questo periodo di condizionamento iniziale, la colla deve essere mescolata

per qualche minuto utilizzando un'apposita palettina, pulita da ogni impurità che altrimenti potrebbe contaminare la colla.

La colla Epo-Tek H20E, di tipo ICA, si presenta sotto forma di pasta in due barattoli: una resina (parte A) e un indurente (parte B). Le due parti possono essere conservate senza problemi a temperatura ambiente per un anno senza subire alterazioni, per cui non è necessario attendere un periodo di condizionamento prima di iniziare la lavorazione come visto per la colla Heraeus. La parte A e la parte B della colla vanno prese in rapporto 1:1 in peso e mescolate per circa cinque minuti, dopo che ognuna delle parti sia stata preventivamente mescolata in modo che la parte più densa del materiale, il filler, non rimanga depositato sul fondo.

Prima di descrivere nel dettaglio la procedura di realizzazione dei campioni è necessario spendere alcune parole per introdurre il processo di spin coating, che è stato necessario per distribuire uniformemente la colla.

Il processo di spin coating, cioè la deposizione con rotazione, è impiegato intensivamente in varie applicazioni dell'elettronica industriale ed è una tecnica molto diffusa ed abbastanza affidabile, che permette di deporre dei substrati che siano il più possibilmente planari. Questo metodo produttivo è impiegato per molti scopi diversi tra loro, che sono ad esempio la deposizione del fotoresist sui wafer a semiconduttore, il coating di dischi magnetici, di CD e di DVD, la deposizione di strati antiriflesso e la deposizione dei fosfori degli schermi CRT (Cathode Ray Tube).

Nonostante il largo utilizzo di questa procedura e quindi l'ampia disponibilità di dati inerenti il processo, non esiste un'unica interpretazione teorico-matematica del fenomeno fisico che regola lo spin coating, bensì si hanno vari modelli empirici o semi-empirici, che sono molto spesso strettamente legati alla specifica applicazione per cui sono stati proposti.

Lo spin coating, in sintesi, è quella procedura per la quale, mediante la centrifugazione di un fluido, si realizzano delle deposizioni di materiale in strati sottili; nella pratica una certa quantità di un materiale allo stato fluido o di una sua soluzione, nel caso il materiale non sia sufficientemente liquido, viene posta su una superficie sulla quale, in seguito ad una rotazione della stessa a velocità fissata, questo materiale si dispone uniformemente o approssimativamente tale, in funzione di velocità di rotazione e tempo di centrifugazione.

Da un punto di vista fisico, lo spin coating è determinato in maniera preponderante dall'interazione della forza centrifuga, dovuta alla rotazione del supporto e le forze viscosive, proprie del fluido sottoposto alla procedura; questo analiticamente si esprime come combinazione dell'equazione del moto di un fluido con la legge di Newton sulla viscosità, che si condensano nell'equazione di Navier-Stokes [75]:

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla P + \nabla^2 v + \rho g \quad (4.1)$$

dove:

Dv/Dt è la derivata materiale (o derivata sostanziale) della velocità del fluido v rispetto al tempo t ,

∇P è il vettore del gradiente di pressione,

ρg è il vettore che indica la forza gravitazionale sul corpo,

ρ è la densità del fluido.

Nel caso in cui si consideri la soluzione all'equilibrio, omogenea, con pressione e temperatura costanti, il moto del fluido rotatorio simmetrico, nessuna evaporazione e forze superficiali trascurabili, il tutto può essere semplificato in:

$$-\eta \frac{\partial^2 v_f}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r \quad (4.2)$$

dove:

r è la distanza dall'asse di rotazione del sistema,

ω è la velocità di rotazione espressa in radianti al secondo,

η è la viscosità del fluido espressa in poise (P),

ρ è la densità del fluido,

v è la velocità radiale,

z è la direzione dello spessore del fluido.

Matematicamente la precedente espressione corrisponde, in sintesi, al bilanciamento delle forze viscosse con la forza centrifuga.

Un problema rilevante riguarda la viscosità: infatti se nel caso più semplice, in cui si ha un fluido newtoniano, per il quale η è costante, la viscosità è banalmente proporzionale alla velocità di scorrimento tra gli strati di fluido, purtroppo molto spesso, come nel nostro caso, il fluido è di tipo non newtoniano e quindi la viscosità è variabile ed assume diversi valori a seconda della velocità del fluido, seguendo leggi dipendenti dallo specifico materiale, come ad esempio la legge detta power-law, per la quale:

$$\mu = m |dv/dz|^{n-1} \quad (4.3)$$

dove:

μ indica la viscosità dinamica,

m ed n sono parametri dipendenti dal modello che descrive il fluido,

dv/dz è lo shear rate, velocità di deformazione o gradiente di velocità, anche

indicata come $\dot{\gamma}$.

Per sua stessa struttura, però, il modello di comportamento viscoso appena descritto appare essere in aperta contraddizione con le evidenze sperimentali, tanto da essere stato abbandonato nella modellazione dello spin coating [75]. Infatti sull'asse di

rotazione del disco, con $r = 0$, lo shear rate (velocità di deformazione) è nullo, la viscosità è infinita e il fluido è immobile, con r prossimo a zero, la viscosità è molto alta ed il fluido si muove lentamente. A livello teorico, nella parte centrale del disco in rotazione si dovrebbe assistere ad un picco macroscopico nell'altezza del fluido, cosa che però è smentita dalla realtà sperimentale. Di conseguenza sono stati costruiti diversi modelli per descrivere il comportamento viscoso di fluidi non newtoniani, rendendo l'approccio teorico al problema dello spin coating alquanto complesso e di non facile soluzione analitica.

In questa esposizione, finora, sono stati omessi alcuni fenomeni, come l'eventuale evaporazione del fluido, la tensione superficiale, la forza di Coriolis, che nella maggior parte dei casi hanno effetti trascurabili, ma che comunque in alcuni studi vengono ritenuti rilevanti [75].

Abbandonando la formale trattazione matematica e affrontando la questione da un punto di vista empirico, il processo dello spin coating può essere compreso più semplicemente immaginando il comportamento di un fluido posto su un disco rotante.

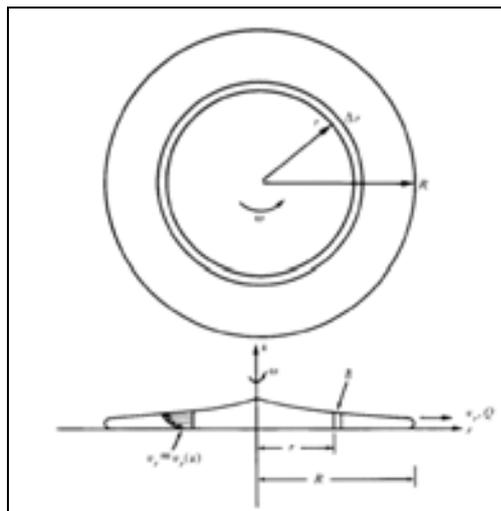


Figura 4.18: reologia dello spin-coating [76].

Se si suppone che tutta la superficie del disco sia bagnata, quindi senza problemi connessi alla tensione superficiale, che possono determinare onde o punti non bagnati, quando il disco è accelerato alla specifica velocità di rotazione, la parte centrale del fluido è spinta per la forza centrifuga verso la periferia del disco stesso. Dopo un certo periodo iniziale il flusso del liquido Q verso il bordo si stabilizza su un valore costante, per cui $dQ/dt = 0$, ed il profilo del fluido assume la forma riportata in Figura 4.18. Ogni corona circolare infinitesima di fluido, centrata sull'asse di rotazione, è secondo la legge 4.2, essenzialmente in equilibrio tra spinta centrifuga e forza viscosa. Prolungare questa fase del processo porta alla diminuzione dell'altezza del fluido, che viene man mano espulso dalla periferia del disco in rotazione.

Nonostante il profilo dello spessore presenti una dipendenza dalla distanza del centro di rotazione del sistema, una volta terminata la centrifuga, la tensione superficiale spinge il fluido ad assumere uno spessore costante. Ciò naturalmente, avviene solo in fluidi non caratterizzati da una eccessiva viscosità, che impedisca il livellamento. Nel caso in cui invece la tensione superficiale non sia in grado di opporsi alla viscosità insita nel materiale, si osserva un profilo di spessore maggiore sui bordi della striscia che nella zona centrale.

Le colle conduttive sono fluidi non Newtoniani, tissotropici, con dei valori di viscosità apparente elevati Tabella 4.2; di conseguenza lo spin coating produce degli strati il cui spessore è difficilmente calcolabile a priori, in quanto non si conosce esattamente il modello di viscosità che caratterizza il materiale; pertanto gli strati realizzati sono affetti da una difformità di altezza.

Tabella 4.2: viscosità delle colle conduttive utilizzate nella sperimentazione, in confronto a sostanze di uso quotidiano.

Tipo di colla	Viscosità [Pa·s]	Shear rate (velocità di deformazione) [s ⁻¹]
Heraeus PC3000	15 – 25	50
Epo-Tek H20E	2,2 – 3,2	60
Altri materiali per raffronto		-
miele	10	-
olio d'oliva	0,1	-
acqua	10 ⁻³	-

Dalle norme per la valutazione della resistività delle ECA [77] ed anche da una approfondita analisi bibliografica si decide di scegliere un substrato di vetronite, anche perché, nelle intenzioni, non si ha necessità di raggiungere temperature alle quali questo materiale inizia a deteriorarsi. Per una metà dei campioni la deposizione della colla avviene direttamente sul substrato isolante della vetronite, per gli altri invece sono state previste delle piazzole di Rame, opportunamente sagomate per permettere una più agevole connessione dei terminali dello strumento di misura (Figure 4.19). Ciò è fatto per analizzare l'eventuale differenza di influenza di un substrato metallico di Rame da uno di materiale plastico, visto che in alcuni studi [32], l'interfaccia Rame-Argento viene indicata come maggiormente critica dal punto di vista affidabilistico, in particolare in presenza di condizioni favorevoli alla formazione di ossidi.

I campioni, destinati all'analisi della variazione di resistività dopo la prova climatica, sono realizzati su supporti in vetronite opportunamente mascherata a formare una striscia di materiale conduttivo di 16 mm di lunghezza, 2,54 mm di larghezza, il cui spessore è variato di campione in campione (Figure 4.19.e).

La larghezza è stata scelta congruamente con quanto prescritto dallo standard 883 sui metodi di prova del Dipartimento della Difesa degli Stati Uniti (MIL-STD-883G [56]), con riferimento, in particolare, al metodo 5011.4 "Evaluation and acceptance procedures for polymeric materials" dove si analizzano anche gli adesivi polimerici elettricamente conduttivi (type II).

Durante la fase sperimentale viste le difficoltà nel realizzare uno strato uniforme di colla mediante lo spin coating, rilevato in particolare che la distanza dal centro di rotazione del supporto di vetronite influisce marcatamente nello spessore ottenuto, sono stati realizzati dei campioni con una mascheratura semicircolare centrata sull'asse di rotazione dello spin coating (Figure 4.19.d). Questa tecnica permette di ottenere un valore della forza centrifuga approssimativamente costante lungo tutta la striscia di colla, con la conseguente realizzazione di uno spessore maggiormente uniforme rispetto a quanto non si ottenga con una mascheratura rettilinea.

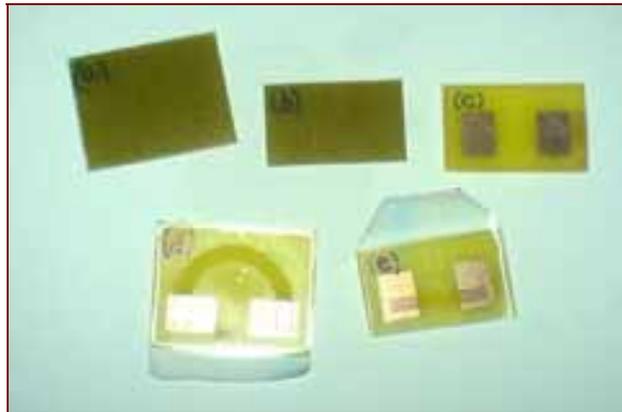


Figura 4.19: campioni: (a) e (b) supporto di sola vetronite, (c) supporto con piazzole di Rame, (d) ed (e) supporti con mascheratura rispettivamente rettilinea e semicircolare.

Per depositare l'adesivo sulla superficie da saldare con una distribuzione uniforme è stata utilizzata una siringa azionata ad aria compressa.

La superficie su cui verrà deposta la colla deve essere trattata opportunamente a seconda delle sue caratteristiche chimico fisiche; ad esempio in presenza di un materiale molto liscio, per migliorare l'adesione, può essere opportuno scartavetrarlo o sabbiarlo. In ogni caso la superficie va pulita e sgrassata con solventi che non lascino depositi, come acetone, metanolo o metiletilchetone. Una resina epossidica aderisce senza problemi sui metalli (ad eccezione del Cromo), sul vetro, sulla ceramica e sulla maggior parte delle plastiche. Nel caso specifico la superficie della vetronite è pulita con Acetone.

Il substrato del campione, così preparato, viene mascherato con un foglio adesivo sagomato in modo da lasciare scoperta la parte sulla quale subito dopo sarà depositata la striscia di colla. Così facendo, però, si ottiene uno strato non uniforme di colla (Figura 4.20), per cui si ricorre allo spin coating per uniformare maggiormente lo strato sulla superficie della vetronite.



Figura 4.20: colla depositata prima della fase di spin coating



Figura 4.21: colla depositata dopo lo spin coating

Come già sottolineato, per le caratteristiche dei materiali e dei macchinari a disposizione, lo strato di colla conduttiva che si ottiene con questo processo ha la particolarità di variare leggermente in spessore a seconda della distanza dal centro di rotazione: le parti più prossime ad esso risultano essere più spesse di quelle periferiche. Per ridurre tale effetto indesiderato, le strisce di colla sono decentrate rispetto ai blocchetti di vetronite.

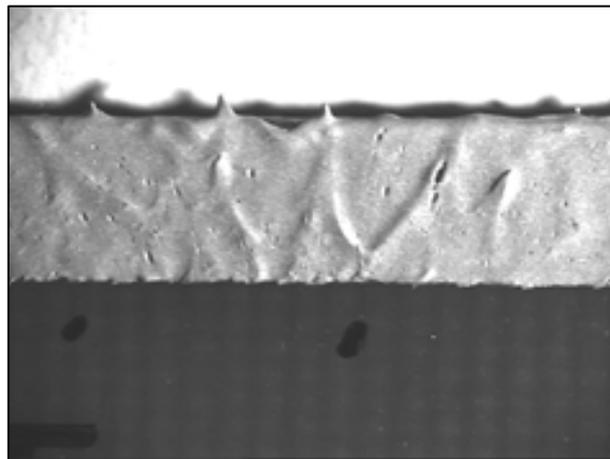
Variando opportunamente la velocità di rotazione del motore che aziona il supporto per lo spin coating si ottengono gli spessori della colla richiesti. Visto che tale supporto è azionato da un motore in corrente continua, per ottenere diversi valori di giri al minuto è sufficiente cambiare la tensione di alimentazione, avendo determinato sperimentalmente che per lo strumento a nostra disposizione valgono le equivalenze indicate in Tabella 4.3.

Tabella 4.3: relazioni tra tensione di alimentazione, giri del motore che aziona lo spin coating, tempo e spessore della colla

Tensione [V]	Giri del mandrino [rpm]	Tempo [s]	Spessore [μm]	
			H20E	PC3000
4,5	3 300	30	$42,3 \pm 20,2$	$129,7 \pm 42,3$
6	4 600	30	$28,8 \pm 11,4$	$67,9 \pm 24,9$
9	7 000	20	$16,0 \pm 12,1$	$42,4 \pm 11,4$

Come si vede dalle elevate incertezze che affliggono i valori di spessore, la procedura sperimentale di misura dello spessore risulta essere caratterizzata da un errore rilevante dovuto a due contributi entrambi di natura metodologica e non connessi alle incertezze strumentali. Infatti il tastatore (Heidenhain VRZ403 MT30) attualmente impiegato per la misura degli spessori è in grado di garantire un'incertezza di misura $\pm 0,5 \mu\text{m}$, mentre la variabilità delle misure effettuate risulta sempre di gran lunga superiore. Il problema fondamentale in queste misure ha origine dal fatto che la deposizione della colla avviene manualmente, i supporti di vetronite non sono perfettamente planari e con spessore esattamente costante.

E' interessante sottolineare che in fase sperimentale sono state provate varie combinazioni di tensione di alimentazione e tempo di applicazione; questo ha permesso di verificare che, ad esempio, per campioni, sottoposti a spin coating con un'alimentazione a 3 V o a 4,5 V per soli 10 secondi, presentano una deposizione della colla con superficie irregolare, corrugata 'a raggi', cioè disposti lungo la direzione radiale (Figura 4.22); tale fenomeno si presenta in quanto la bassa velocità di rotazione ed il tempo ridotto non portano il materiale ad essere espulso perifericamente.

**Figura 4.22:** colla PC3000 sottoposta a spin coating a 4,5 V per 10s

Un ulteriore problema si riscontra sui campioni sottoposti ad elevata velocità di rotazione per tempi prolungati; infatti in tal caso si vengono a creare dei vuoti dovuti a due possibili cause: la prima è il permanere di zone non bagnate dalla colla nella parte

più prossima alla mascheratura, la seconda consiste nell'asporto di troppo materiale per centrifugazione, fino al riportare a vista lo strato di vetronite su cui si era deposta la colla. Il primo fenomeno interessa in maniera più marcata la colla Heraeus PC3000 (Figura 4.23) in quanto essa presenta una maggiore viscosità ed una minore bagnabilità rispetto alla Epo-Tek.

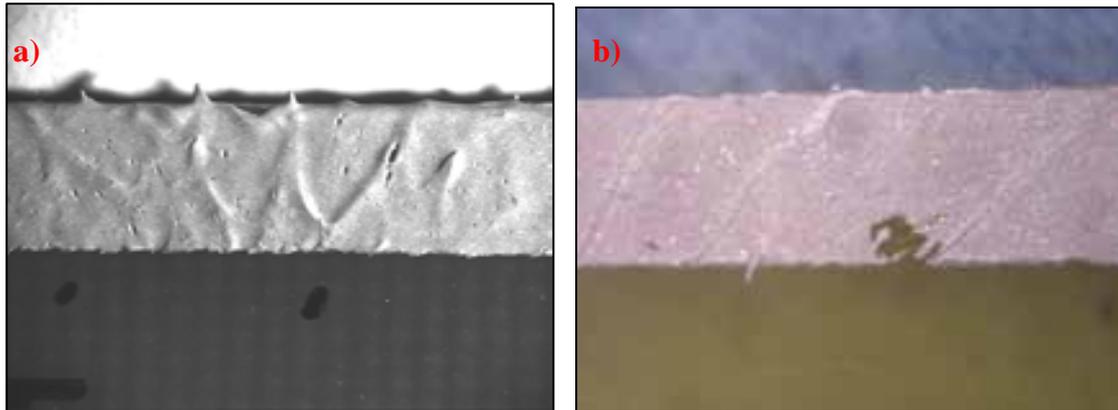


Figura 4.23: colla PC3000 sottoposta a spin coating a: a) 9 V per 30s; b) 7,5 V per 30s

Dopo aver concluso la fase di spin coating è necessario rimuovere la mascheratura prima di procedere al curing delle colle. Per ogni colla il rispettivo produttore stabilisce temperature e durate di esposizione ideali, ad eccezione di Epo-Tek che comunica un tempo, salvo poi consigliare di raddoppiarlo per ottenere migliori caratteristiche dall'incollaggio. Da un punto di vista generale vale la regola empirica che il tempo di curing può essere aumentato a piacimento senza effetti negativi: ad esempio in alcuni documenti NASA (NASA-RP-1124 [78]) si parla di un profilo di curing per l'H20E di un'ora a 150°C, assai differente dal tempo minimo consigliato dal produttore di 5 minuti. Al contrario se il curing è troppo breve, la reazione di polimerizzazione potrebbe non concludersi del tutto, a scapito della forza di adesione e del raggiungimento delle caratteristiche ottimali in termini di conducibilità elettrica. Un'altra regola empirica fornita da Epo-Tek per temperatura e tempo di curing stabilisce che per ogni 10°C di diminuzione della temperatura si deve duplicare il tempo di esposizione e, viceversa, incrementando la temperatura di 10 °C si può dimezzare il tempo necessario.

Avendo fissato tre temperature di curing, per esse si determina il corretto tempo di esposizione controllando, con osservazione del materiale al microscopio, che la colla sia completamente seccata.

A 120°C la Heraeus per la propria colla prescrive 20 minuti di esposizione, mentre Epo-Tek consiglia un minimo di 15 minuti; per questo si opta proprio per il tempo più lungo (20 minuti), in modo tale da ottenere campioni confrontabili.

Alla temperatura di 80°C Epo-Tek stabilisce 3 ore di curing, mentre per la colla PC3000 visto che il datasheet non specifica alcunché, dopo numerose sperimentazioni viene fissata pari ad un tempo di 4 ore.

Al contrario dei due livelli di temperatura sopra specificati, il curing a soli 60°C si dimostra molto più critico; infatti, sebbene la PC3000 sia già solidificata dopo 7 ore, la H20E dopo 6 ore di esposizione si presenta non completamente indurita, quindi è opportuno prolungare l'esposizione ancora per un'ora. Le caratteristiche della fase di curing per gli adesivi in esame sono riportati in Tabella 4.4.

Tabella 4.1: tempi della fase di curing in relazione alla temperatura e al tipo di colla.

Temperatura [°C]	Tipo di colla	Tempo di esposizione
60	Epo-Tek H20E	7 h
	Heraeus PC3000	7 h
80	Epo-Tek H20E	3 h
	Heraeus PC3000	4 h
120	Epo-Tek H20E	20 min
	Heraeus PC3000	20 min

Per capire il comportamento della colla conduttiva è stato utile effettuare un'indagine morfologica; in Figura 4.24a si vede come lo strato della colla conduttiva Heraeus PC3000 sia uniforme e compatto, si alternano aree con densità di grani molto elevata tali da creare degli agglomerati di larghezza 5 µm ad altre in cui la concentrazione è più ridotta, ma comunque uniforme; da un ingrandimento della zona di densità di materiale saldante, si è potuto notare come questa sia formata da micro-catene di grani metallici, la loro forma è piuttosto tondeggiante e le dimensioni sono inferiori ad 1 µm di diametro. Non è semplice indagare quali possano essere le dimensioni effettive, in quanto oltre i 24.000x non si riesce ad avere un'immagine nitida del campione sotto osservazione. Le dimensioni dei grani, la forma degli stessi e la percentuale di metallo affogato sono caratteristiche proprie delle colle che ogni costruttore sceglie per ottenere una colla con differenti proprietà conduttive. I frammenti d'Argento delle colle conduttive Epo-Tek H20E (Figura 4.24b) hanno forma irregolare: sono più allungati rispetto ai grani della colla Heraeus e le dimensioni si stabilizzano su 1÷2 µm. La maggiore grossezza delle parti metalliche giustifica la maggiore difficoltà ad una stesura uniforme e compatta della colla stessa; internamente non si riscontrano regioni in cui vi sia assenza completa di materiale conduttivo. Dall'analisi morfologica delle due colle conduttive si è visto come la distribuzione dei grani metallici sia amorfa e come questa struttura si ripeta con continuità in tutta la matrice senza la presenza di zone 'povere' di conduttore: anche variando la temperatura di polimerizzazione (per es. 120°C) non si è notato nessuna modifica strutturale della matrice conduttiva [79].

Il passo successivo è stato l'analisi microchimica, dalla quale si è riscontrato come la percentuale relativa dell'elemento base (Ag) nella colla Heraeus si presenta in quantità pari circa al 53% mentre nella colla di tipo Epo-Tek in percentuale superiore pari circa al 63%. Dalle analisi microchimica oltre all'argento, sono stati riscontrati anche elementi, come il carbonio (C) e l'ossigeno (O), che sono i composti fondamentali della resina epossidica.

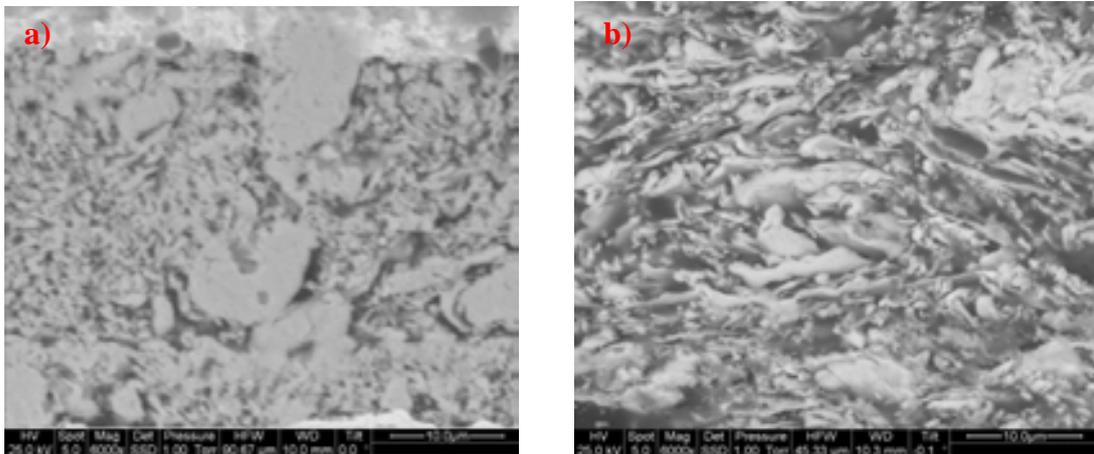


Figura 4.24: analisi morfologica dell'adesivo a) Heraeus PC3000, b) EpoTekH20E

4.2.2 *Misure di spessore*

Riscontrata un'elevata variabilità nella realizzazione dello spessore dell'adesivo conduttivo e nel tentativo di controllare il processo di produzione, è stata effettuata una misura a campione di spessore con un profilometro Stilo Dektak150 Veeco, in modo da capire l'attendibilità delle misure realizzate con lo strumento comunemente impiegato nel nostro processo di realizzazione delle saldature, il tastatore (Heidenhain VRZ403 MT30). Grazie all'ago dello strumento che seguiva il profilo dell'adesivo imprimendo una forza peso pari a 3 mg, è stato rilevato che la misura di spessore nella zona centrale della striscia, evidenziata in rosso nelle Figure 4.25 e 4.26, di adesivo conduttivo è pari a $11,848 \pm 0,012 \mu\text{m}$, mentre nelle due zone laterali evidenziate in verde nelle Figure 4.25 e 4.26, che rappresentano rispettivamente la zona più lontana e più vicina al centro di rotazione della fase di spin coating, lo spessore dell'adesivo risulta praticamente raddoppiato. Inoltre si è potuto notare una notevole differenza della misura effettuata sullo stesso campione con il tastatore durante il processo di produzione che risultava pari a $18 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Tali informazioni saranno indispensabili per il miglioramento del processo di produzione della saldatura con adesivo conduttivo.

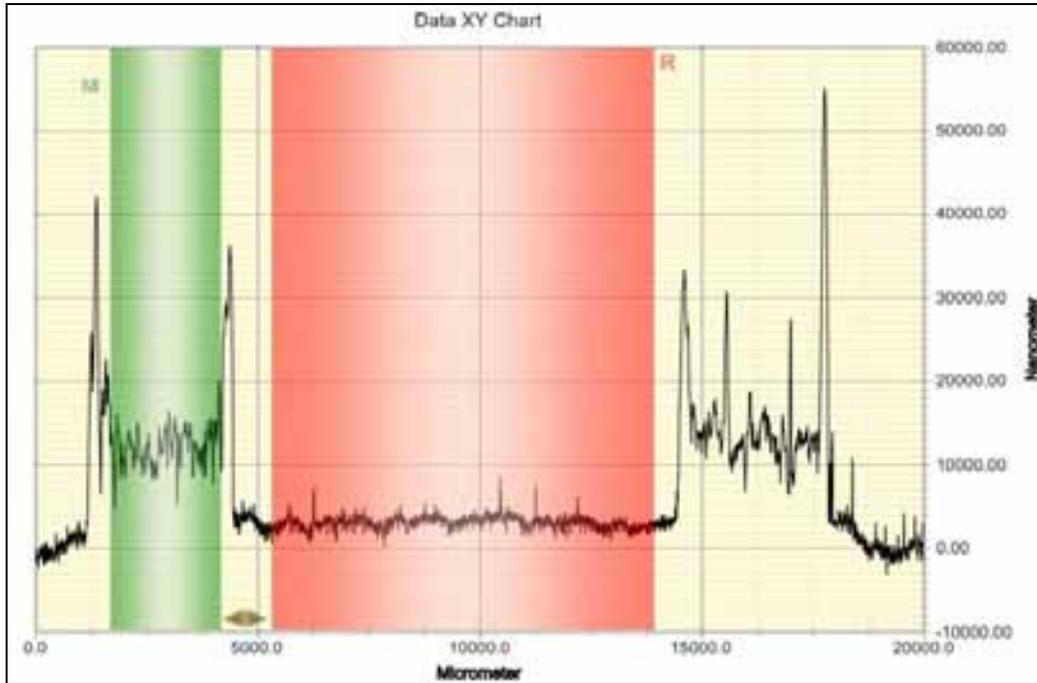


Figura 4.25: misura dello spessore di un campione di adesivo conduttivo

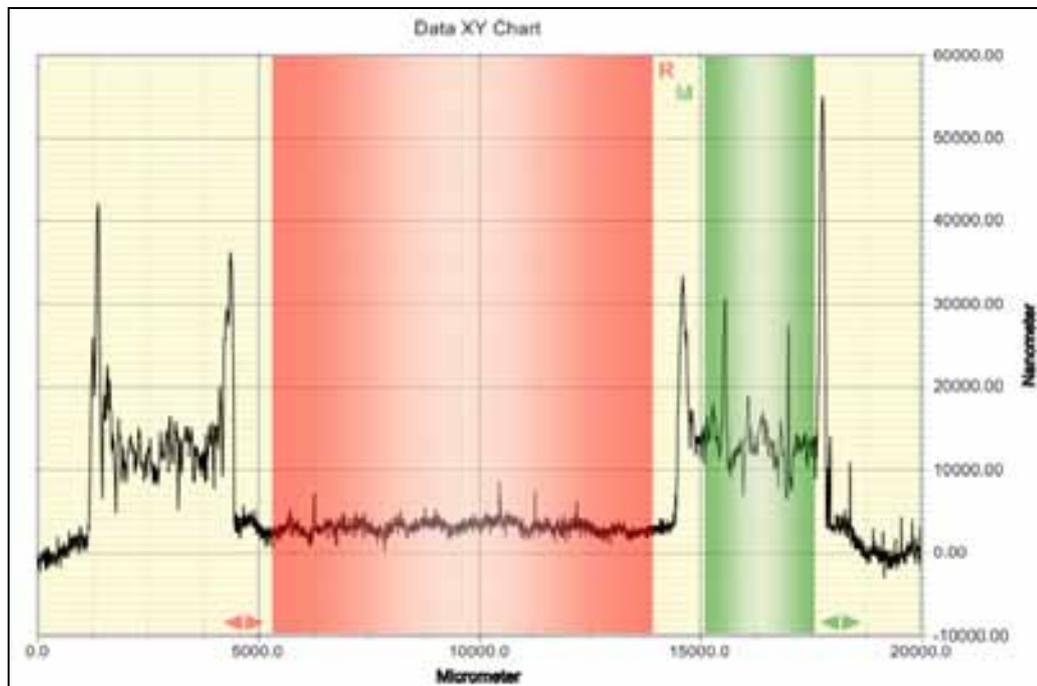


Figura 4.26: misura dello spessore di un campione di adesivo conduttivo

4.2.3 Misura di impedenza acustica

Un parametro interessante per la caratterizzazione dei materiali è l'impedenza acustica, proprietà caratteristica di ogni mezzo, che dà una misura dell'entità delle forze che si oppongono alla trasmissione dell'onda acustica al suo interno [$1 \text{Mrayl} = 10^6 \text{kg/m}^2\text{s}$], caratteristica indispensabile se si dovessero utilizzare tali materiali per realizzare trasduttori ad ultrasuoni; in quanto in diagnostica ultrasonografica in corrispondenza delle superfici di separazione tra mezzi ad impedenza acustica diversa (interfacce acustiche), hanno luogo i fenomeni di riflessione e di diffusione da cui originano gli echi alla base della formazione delle immagini ecografiche. La sua valutazione consiste nel misurare le tensioni V_{pp} corrispondenti alla ricezione dell'eco riflesso, primo picco, di un segnale appositamente generato, rispettivamente da un piattello di acciaio avente impedenza nota e dal campione in esame (DUT), posti alla stessa distanza dallo stesso trasduttore di riferimento (Figura 4.27).

La relazione fondamentale che governa la riflessione di un'onda ultrasonica che incide sulla superficie di separazione tra due mezzi di impedenza acustica diversa Z_1 e Z_2 è stata formulata nel XIX secolo da Poisson e matematicamente si esprime nella forma:

$$R = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (4.4)$$

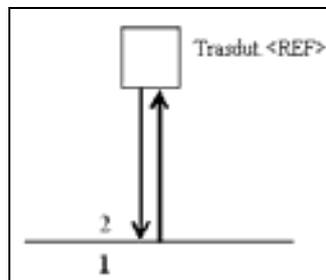


Figura 4.27: misura di impedenza acustica

I picchi di tensioni corrispondenti alle riflessioni dai due bersagli, immersi in acqua, valgono rispettivamente :

$$\begin{cases} V_{steel} = \alpha \frac{Z_{steel} - Z_{water}}{Z_{steel} + Z_{water}} \\ V_{<DUT>} = \alpha \frac{Z_{<DUT>} - Z_{water}}{Z_{<DUT>} + Z_{water}} \end{cases} \quad (4.5)$$

dove α è un coefficiente dipendente dall'apparato di misura. Si ottiene quindi :

$$\alpha = \frac{Z_{steel} + Z_{water}}{Z_{steel} - Z_{water}} V_{steel} \rightarrow (Z_{steel} - Z_{water}) \cdot V_{<DUT>} \cdot (Z_{<DUT>} + Z_{water}) = \quad (4.6)$$

$$= (Z_{steel} + Z_{water}) \cdot V_{steel} \cdot (Z_{<DUT>} - Z_{water})$$

$$\rightarrow Z_{<DUT>} = Z_{water} \frac{(Z_{steel} + Z_{water}) \cdot V_{steel} + (Z_{steel} - Z_{water}) \cdot V_{<DUT>}}{(Z_{steel} + Z_{water}) \cdot V_{steel} - (Z_{steel} - Z_{water}) \cdot V_{<DUT>}} \quad (4.7)$$

sfruttando i valori noti: $Z_{steel} = 45.4$ Mrayls , $Z_{water} = 1.5$ Mrayls , si ha :

$$\rightarrow Z_{<DUT>} = 1.5 \frac{46.9 \cdot V_{steel} + 43.9 \cdot V_{<DUT>}}{46.9 \cdot V_{steel} - 43.9 \cdot V_{<DUT>}} \text{ Mrayls} \quad (4.8)$$

Nella misura dei segnali di tensione è importante rilevare l'ampiezza del primo picco perché quando si misura l'eco da un DUT con impedenza e spessore molto bassi, le riflessioni dalle due facce si possono comporre e rendere i picchi centrali del burst inutilizzabili per la misura; è quindi importante massimizzare sempre l'ampiezza del primo picco. Infine, se il DUT ha impedenza inferiore a quella dell'acqua ($R < 0$) la formula per $Z_{<DUT>}$ (4.5) si modifica con l'inversione di numeratore e denominatore.

Implementando il set up di misure come riportato in Figura 4.28, si è ricavato che l'adesivo conduttivo Heraeus PC3000 ha un'impedenza acustica di 12,4 Mrayls, ottenendo un V_{pp} per l'acciaio di 185 mV e per il DUT di 155mV; mentre l' Epotek H20E di 5,8 Mrayls, con V_{pp} per l'acciaio di 175 mV e per il DUT di 110mV, ottenuta generando un burst di 16V a 5 MHz, il trasduttore utilizzato è stato un sondino ESA composito.

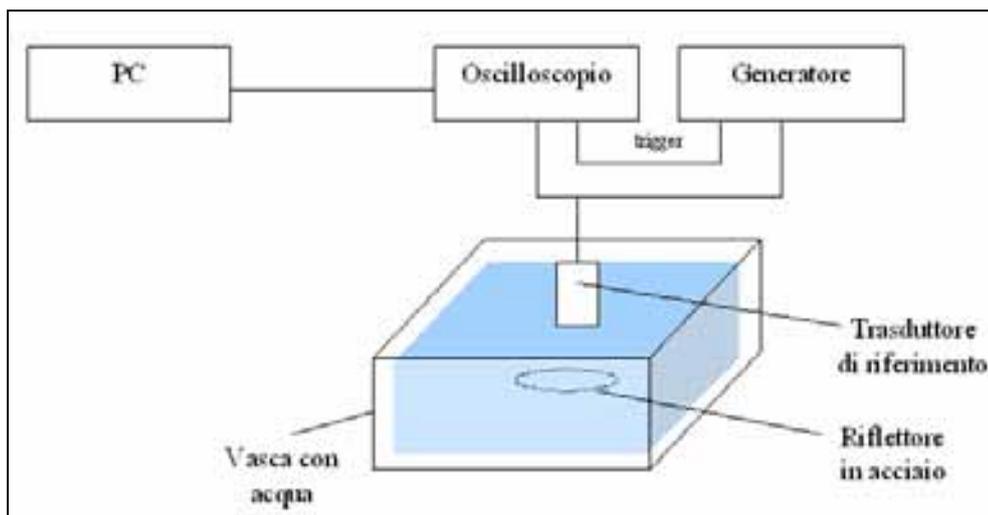


Figura 4.28: set up per le misure di impedenza acustica

4.2.2 Misure automatiche di resistenza elettrica

Per effettuare le misure di resistenza dei campioni realizzati prima e dopo le prove di affidabilità viene configurato un adeguato sistema automatico di misura (Figura 4.29).

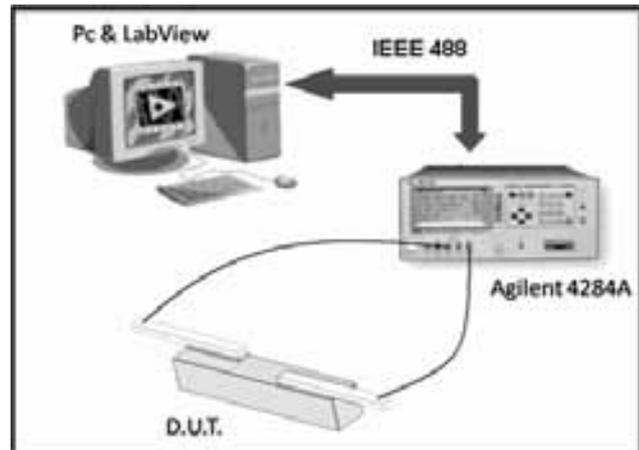


Figura 4.29: set up di misura: PC che tramite VI LabVIEW acquisisce le misure dall'impedenziometro Agilent.

La strumentazione utilizzata consiste nell'impedenziometro di precisione a ponte LCR Agilent 4284° e un PC ad esso connesso con un cavo IEEE 488. Il software LabVIEW installato sul PC permette di poter controllare lo strumento in remoto attraverso un Virtual Instrument (VI, strumento virtuale).

Lo strumento virtuale realizzato, di cui vediamo nelle Figure 4.30 e 4.31 il *front panel* ed il *block diagram*, per effettuare le misure di resistenza consiste in una routine automatica che permette di fare una scansione in frequenza dei valori di resistenza e ammettenza. La banda ed il numero di punti su cui effettuare la scansione vengono impostati sul front panel del VI. Quindi all'avvio, l'impedenziometro riceve le opportune istruzioni, attraverso l'interfaccia GPIB con gli appositi driver, ed esegue le misure stabilite. Prima dell'inizio della procedura di misura è prevista la fase di compensazione, sia in corto circuito che in circuito aperto, dei valore introdotti da cavi e terminali di misura. Terminata la scansione in frequenza i valori misurati vengono visualizzati su un grafico e salvati su file per essere disponibili in seguito.

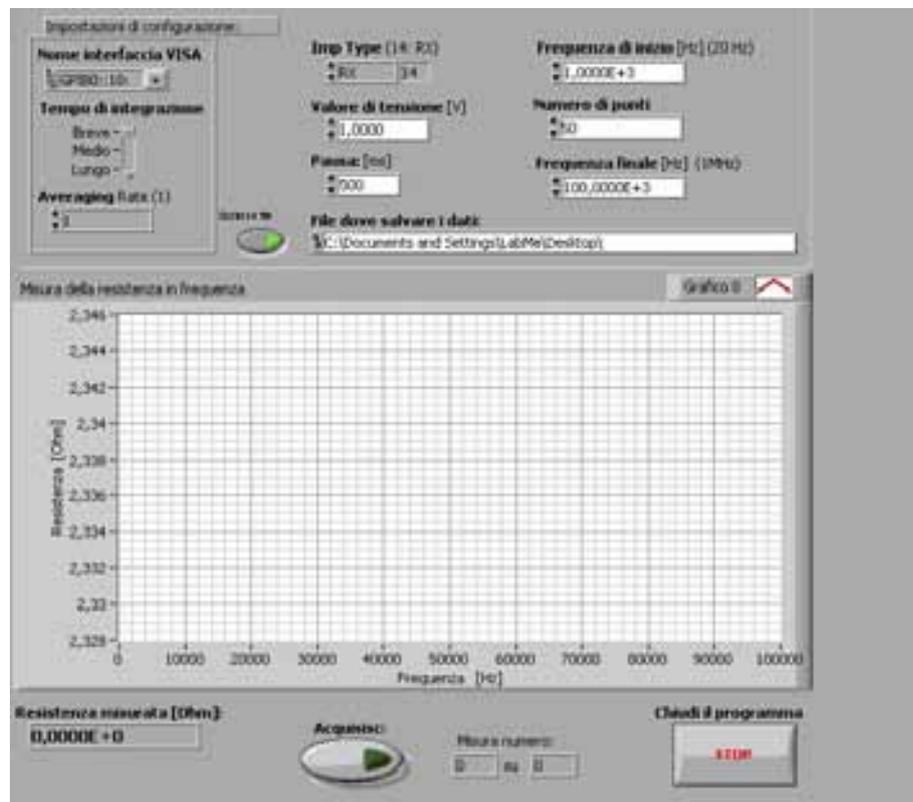


Figura 4.30: front panel del VI realizzato

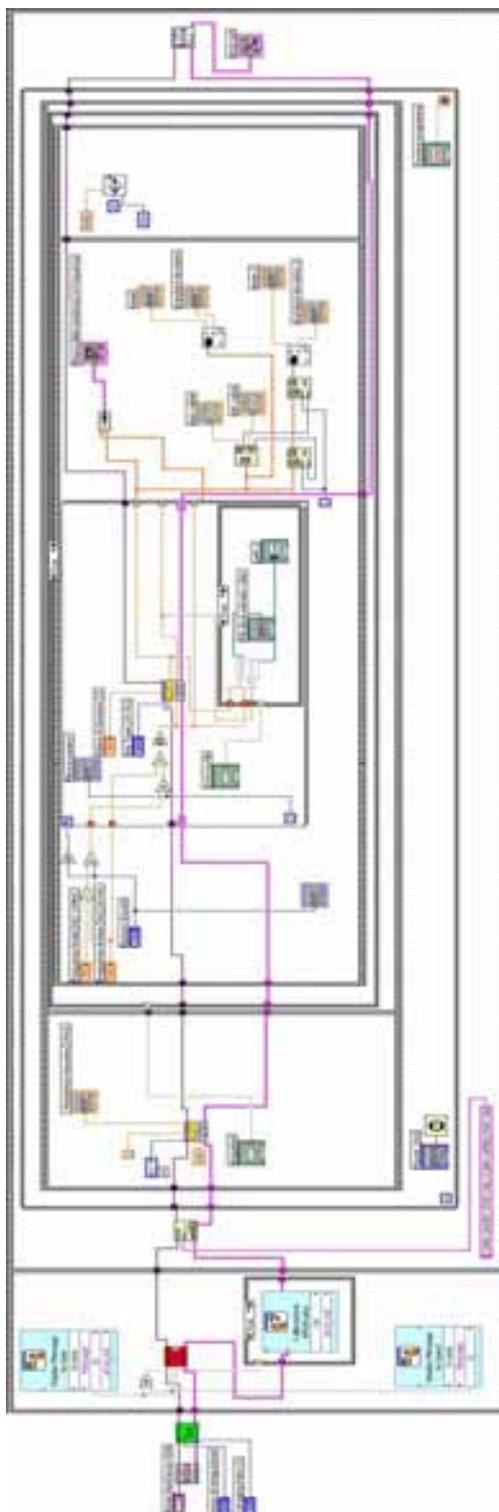


Figura 4.31: block diagram del VI realizzato.

In Tabella 4.4 sono riportate le misure sui campioni realizzati, consistenti in una striscia rettilinea di colla depositata su un supporto di vetronite (Figura 4.32). Si può osservare che l'adesivo PC3000, presenta una maggiore viscosità rispetto all'adesivo H20E; infatti imponendo le medesime condizioni per lo spin coating, gli spessori risultano diversi. Inoltre emerge un problema rilevante relativamente alla colla H20E: quando è sottoposta a curing alle temperature inferiori (80°C e 60°C), presenta una resistenza molto superiore di quanto emerge trattandola a temperatura maggiore (120°C). Si ritiene di poter imputare questo fenomeno ad una non completa polimerizzazione alle temperature inferiori; nonostante l'adesivo dopo il curing sembri indurito, è evidente che, valutandone la resistenza, la coesione interna non sia stata sufficiente a mettere in contatto un congruo numero di particelle di filler per determinare dei soddisfacenti percorsi conduttivi.



Figura 4.32: campione consistente in una striscia rettilinea di adesivo su vetronite

Tabella 4.4: misure su campioni consistenti in un striscia rettilinea di colla su vetronite

N° campione	Tipo di colla	Spin coating		Curing		Spessore [μm]	Resistenza [Ω]
		Durata [s]	Tensione [V]	Durata	Temperatura [°C]		
0514-01	PC3000	30	4,5	20 min	120	138 ±86	0,053 ±0,003
0514-02	PC3000	30	6	20 min	120	55 ±49	0,141 ±0,003
0514-03	PC3000	20	9	20 min	120	39 ±14	0,311 ±0,003
0514-04	H20E	30	4,5	20 min	120	57 ±40	0,85 ±0,003
0514-05	H20E	30	6	20 min	120	33 ±12	1,200 ±0,003
0514-06	H20E	20	9	20 min	120	24 ±10	3,198 ±0,005
0522-01	PC3000	30	4,5	7 h	60	130 ±42	0,056 ±0,003
0522-02	PC3000	30	6	7 h	60	68 ±25	0,104 ±0,003
0522-03	PC3000	20	9	7 h	60	42 ±11	0,232 ±0,003
0522-04	H20E	30	4,5	7 h	60	42 ±20	12,38 ±0,01
0522-05	H20E	30	6	7 h	60	28 ±11	232,73 ±0,32
0522-06	H20E	20	9	7 h	60	57 ±51	117,07 ±0,09
0522-07	PC3000	30	4,5	4 h	80	125 ±33	0,126 ±0,003
0522-08	PC3000	30	6	4 h	80	58 ±12	0,18 ±0,003
0522-09	PC3000	20	9	4 h	80	30 ±4	1,038 ±0,008
0522-10	H20E	30	4,5	3 h	80	49 ±9	31,91 ±0,04
0522-11	H20E	30	6	3 h	80	34 ±27	2903 ±4
0522-12	H20E	20	9	3 h	80	16 ±12	20410 ±12

In seguito ai primi risultati ottenuti, si è proceduto alla realizzazione di nuovi campioni consistenti in una striscia rettilinea di colla depositata su un supporto di vetronite a collegamento di due piazzole di Rame (Figura 4.33) solo nelle condizioni individuate per l'ottimizzazione della saldatura [80]. In Tabella 4.5 si mostra i valori di resistenza

dei nuovi campioni; confrontando tali misure con quelle ottenute precedentemente (Tabella 4.4), esse sono confrontabili a parità di spessore. Ciò ci permette di considerare che i punti di contatto con il filler restano parimenti numerosi sia ponendo i terminali di misura sulla piazzola cui la colla aderisce sia posizionandoli direttamente sulla superficie della striscia. Ciò significa che il filler si dispone uniformemente sia entro la matrice polimerica che sulla sua stessa superficie; quindi alcune particelle di filler non sono immerse nel polimero, ma “galleggiano” su di esso e potrebbero essere esposte al problema dell’ossidazione.

Nel tentativo di uniformare il processo di produzione delle saldature, sono stati realizzati anche dei campioni con striscia di adesivo non più rettilinea, ma semicircolare (Figura 4.34). Il risultato è una diminuzione dell’incertezza sullo spessore, che scende dal 35,1 al 18%, come traspare anche osservando i valori di misura riportati in Tabella 4.6.



Figura 4.33: campione in esame: striscia rettilinea di adesivo conduttivo

Tabella 4.5: misure su campioni consistenti in un striscia rettilinea di adesivo su piazzole di Rame

N° campione	Tipo di Adesivo	Spin coating		Curing		Spessore [μm]	Resistenza [Ω]
		Durata [s]	Tensione [V]	Durata	Temperatura [°C]		
0528-01	PC3000	30	4,5	7 h	60	161 ±36	0,059 ±0,003
0528-02	PC3000	30	6	7 h	60	104 ±20	0,078 ±0,004
0528-03	PC3000	20	9	7 h	60	47 ±2	0,225 ±0,003
0528-04	PC3000	30	4,5	4 h	80	207 ±74	0,062 ±0,003
0528-05	PC3000	30	6	4 h	80	103 ±26	0,188 ±0,003
0528-06	PC3000	20	9	4 h	80	54 ±8	0,653 ±0,003
0528-07	PC3000	30	4,5	20 min	120	136 ±37	0,103 ±0,003
0528-08	PC3000	30	6	20 min	120	98 ±21	0,134 ±0,003
0528-09	PC3000	20	9	20 min	120	56 ±12	0,694 ±0,003
0528-10	H20E	30	4,5	20 min	120	66 ±11	0,084 ±0,003
0528-11	H20E	30	6	20 min	120	51 ±8	0,120 ±0,003
0528-12	H20E	20	9	20 min	120	39,5 ±1	0,285 ±0,003



Figura 4.34: campioni consistenti in una striscia semicircolare di adesivo su vetronite e con presenza o meno di piazzole di Rame

Tabella 4.6: risultati delle misure sui campioni per la prova climatica, consistenti in un striscia semicircolare di colla su vetronite con e senza piazzole di Rame.

N° campione	Tipo di colla	Spin coating		Curing		Spessore [μm]	Resistenza [Ω]
		Durata [s]	Tensione [V]	Durata	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]		
0514-07	H20E	30	6	20 min	120	26 \pm 4	5,470 \pm 0,006
0514-08	H20E	30	6	20 min	120	28 \pm 10	8,276 \pm 0,009
0522-19	PC3000	30	4,5	20 min	120	68 \pm 13	0,257 \pm 0,003
0522-20	PC3000	30	6	20 min	120	48 \pm 4	0,382 \pm 0,003
0522-21	PC3000	20	9	20 min	120	51 \pm 20	0,721 \pm 0,003
0522-22	H20E	30	4,5	20 min	120	35 \pm 5	1,654 \pm 0,003
0522-23	H20E	30	6	20 min	120	27 \pm 4	2,19 \pm 0,004
0522-24	H20E	20	9	20 min	120	23 \pm 7	8,99 \pm 0,01
0528-13	PC3000	30	4,5	20 min	120	122 \pm 22	0,510 \pm 0,003
0528-14	PC3000	30	6	20 min	120	50 \pm 2	0,635 \pm 0,003
0528-15	PC3000	20	9	20 min	120	32 \pm 1	1,233 \pm 0,003
0528-16	H20E	30	4,5	20 min	120	43 \pm 3	1,063 \pm 0,003
0528-17	H20E	30	6	20 min	120	31,5 \pm 0,5	0,946 \pm 0,003
0528-18	H20E	20	9	20 min	120	18 \pm 0,5	1,221 \pm 0,003

Il punto più critico di tutta la procedura sperimentale, come già osservato, consiste nella realizzazione uniforme dello spessore dell'adesivo ed è causato essenzialmente da due fattori: i limiti tecnici derivanti dallo spin coating, che produce degli strati con uno spessore che varia a seconda della distanza dall'asse di rotazione; ed il supporto in vetronite non perfettamente livellato. Le misure effettuate sui campioni portano a concludere che l'incertezza relativa u_h/h allo spessore h è mediamente del 30%, nel caso dei campioni caratterizzati da una striscia rettilinea di adesivo e, invece, si riduce al 18% nel caso in cui essa sia semicircolare.

4.2.5 Implementazione di prove termiche ed analisi dei risultati sperimentali

La pianificazione ed implementazione della prova di esposizione ad un ambiente caldo umido permette di studiare il comportamento degli adesivi elettricamente conduttivi di ultima generazione sottoposta a sollecitazioni quali la temperatura e l'umidità e l'insorgenza di eventuale guasti. Lo scopo della prova è quello di verificare quanto gli adesivi conduttivi siano permeabili: nel caso l'umidità riesca a penetrare entro il polimero adesivo potrebbe ossidarla e giunta all'interfaccia di saldatura con il Rame e generare aumenti di resistenza e/o fratture meccaniche.

La prova di esposizione al caldo umido continuo è regolata, come altre prove ambientali, dalla CEI-EN-60068 in particolare nella parte 2-78 [81], dove si stabiliscono vari livelli di severità, che sono definiti in base alla combinazione di tre parametri: durata totale della prova, umidità relativa e temperatura. I livelli di severità proposti in [81] però appaiono poco gravosi; quindi molto spesso infatti si fa riferimento ad una temperatura di 85°C con 85% di umidità relativa per tempi prolungati, anche 1000h. Contemporaneamente è da rilevare che, nello standard J-STD-020d [15], che riguarda la classificazione dei dispositivi SMD non ermetici per quanto riguarda la sensibilità all'umidità, stabilisce sei classi: per appartenere alla classe 1, quella più restrittiva, lo standard prevede una prova di 168h a 85°C e 85%RH; questo in pratica equivale a riconoscere nell'incremento di temperatura un fattore di accelerazione della prova, per cui tali severità equivalgono a un periodo di tempo illimitato a 30°C e 85%RH. La camera climatica che viene usata per la prova è la camera Weiss SB11 500, essa è in grado di garantire una tolleranza di $\pm 2^\circ\text{C}$ in temperatura e $\pm 3\%$ di RH, come previsto in [81 e 15] e può operare da 10°C fino a 90°C con 10% RH o 95% RH.

La prova viene eseguita secondo il profilo progettato ponendo i campioni opportunamente vincolati ad un supporto all'interno della camera climatica.

I campioni sottoposti alla prova termica, ad una prima ispezione visiva, non appaiono alterati, eccezion fatta per le piazzole di Rame che sono notevolmente ossidate (fig. 4.35 e 4.36). Ad un'osservazione più approfondita si nota che i campioni di colla Epo-Tek, realizzati sulle piazzole di Rame, presentano delle contaminazioni tendenti ad un colore rosso-marrone (Figure 4.36, 4.37 e 4.38). Eseguendo su tali campioni un'analisi all'ESEM (Microscopio elettronico a scansione ambientale) (Figure 4.39a e 4.40a) si è potuto evidenziare la zona in cui è avvenuta la formazione di ossido di Rame con relativo riscontro dall'analisi microchimica, infatti si può osservare in Figura 4.39b la comparsa di un 5% di Rame e l'incremento della percentuale relativa di ossigeno rispetto all'analisi fatta sullo stesso campione prima della prova termica (Figura 4.40b).

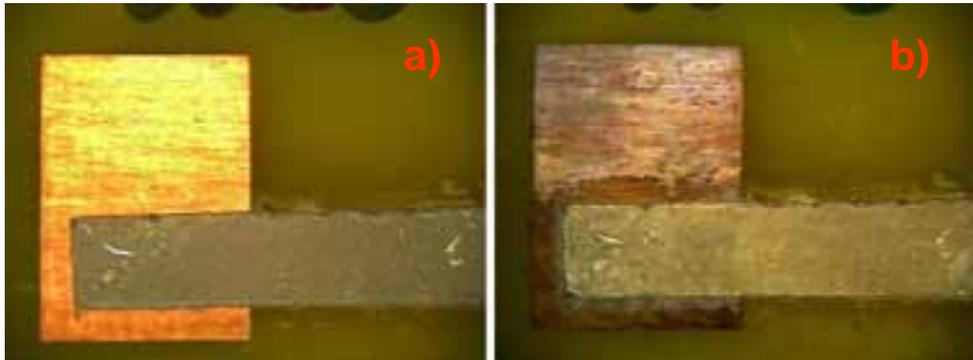


Figura 4.35: campione 0528-09, a) prima della prova e b) dopo la prova

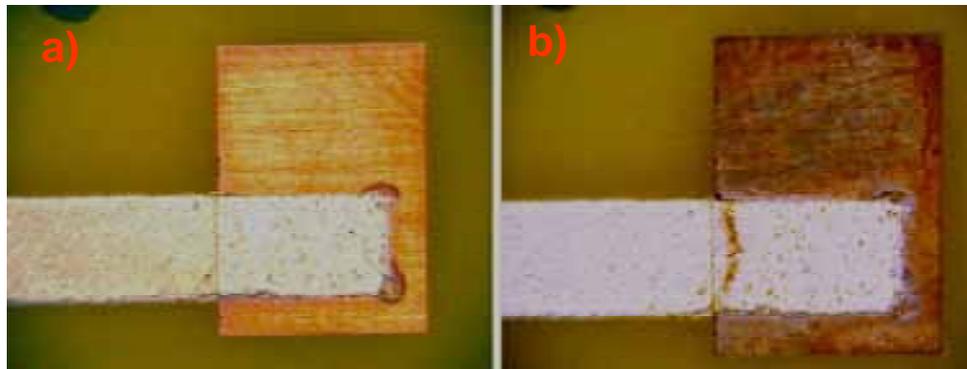


Figura 4.36: campione 0528-12, a) prima della prova e b) dopo la prova

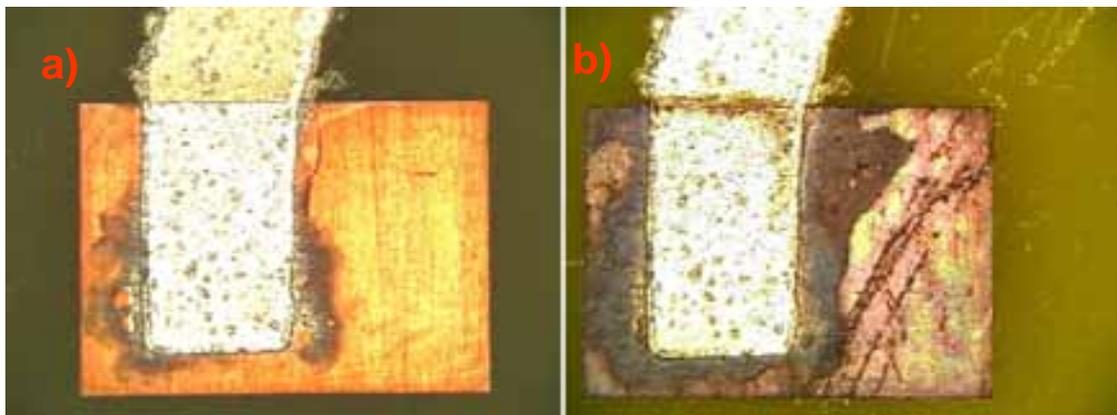


Figura 4.37: campione 0528-18: a) prima della prova e b) dopo la prova

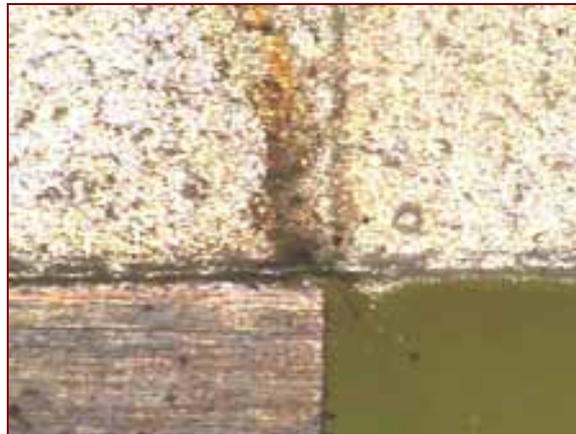


Figura 4.38: campione 0528-09 dopo la prova

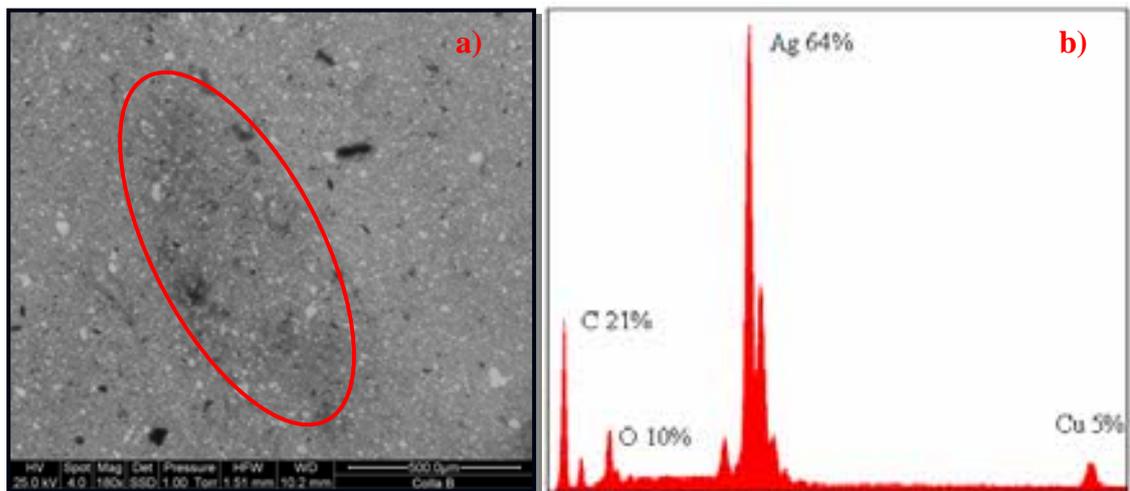


Figura 4.39: formazione di ossido di Rame: a) analisi morfologica (zoom 180x) e b) analisi microchimica della zona prima della contaminazione

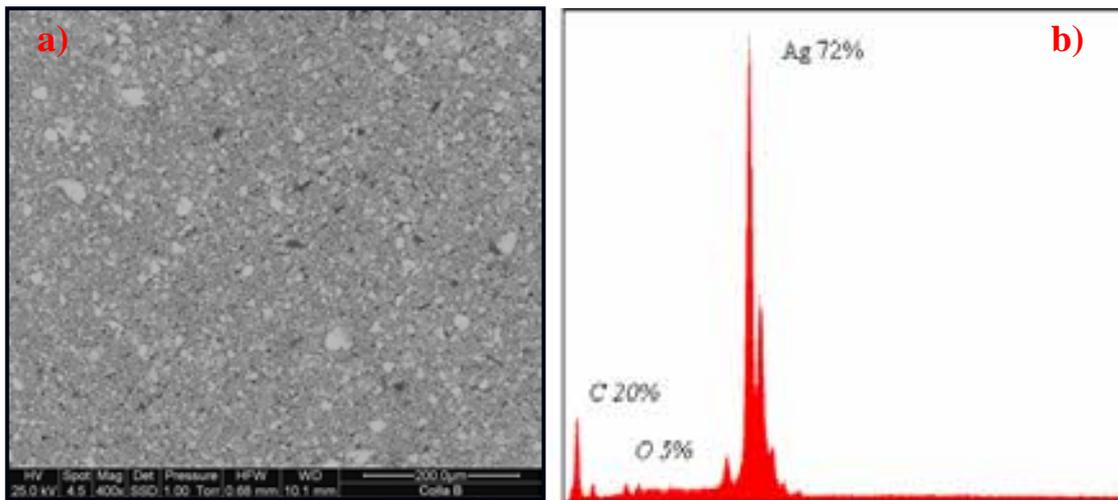


Figura 4.40: saldatura prima della contaminazione: a) analisi morfologica e b) analisi microchimica

La presenza di ossido di Rame è localizzata principalmente sul bordo della piazzola dove è deposta la striscia di colla. Molto probabilmente questa contaminazione si verifica in quanto l'umidità riesce ad infiltrarsi parzialmente nel Rame sottostante l'adesivo sfruttando il dislivello tra piazzola e vetronite. La bagnabilità delle colle non è molto alta, quindi è possibile che in presenza di uno 'scalino', come sul bordo della piazzola, si creino dei vuoti di adesivo (Figura 4.41).

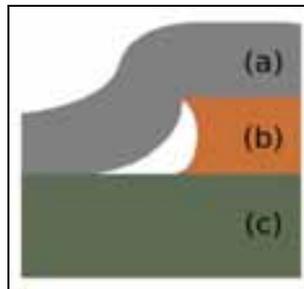


Figura 4.41: schema della sezione di un campione: (a) Adesivo, (b) Rame, (c) Vetronite

Si ritiene ragionevole ipotizzare che le molecole di acqua, sfruttando tali vuoti, giungano in contatto col Rame; l'ossidazione conseguente crea molecole di ossido (di colore rosso-marrone) che, con il proseguire della reazione, si diffondono dentro il polimero adesivo fino a raggiungere la superficie dell'adesivo. Tale fenomeno è riscontrabile esclusivamente sui campioni realizzati in colla Epo-Tek a spessore ridotto; mentre i due campioni di Epo-Tek, che hanno uno spessore maggiore, non mostrano alcuna striatura, molto probabilmente perché la diffusione delle molecole di ossido non è proseguita fino a raggiungere la superficie dello strato di colla per essere visibile.

L'adesivo Heraeus non è affetto da tale fenomeno in maniera così evidente, probabilmente perché è in grado di opporsi più efficacemente alla crescita di strati di ossido nel materiale su cui aderisce. Si può ipotizzare che la colla Heraeus impedisca la diffusione delle molecole di ossido al suo interno, cosicché l'ossido di Rame rimane costretto sulla superficie della piazzola di Rame e fa sì che la reazione di ossidazione avvenga più lentamente. Nonostante ciò un accenno molto limitato del fenomeno appare anche in un campione realizzato con colla Heraeus (Figura 4.42).



Figura 4.42: campione 0528-05 dopo la prova.

In alcuni campioni l'ossidazione della parte esposta della piazzola di Rame è tale da creare uno strato isolante che impedisce di stabilire la conduzione elettrica con i terminali di misura. Per questo motivo si è provveduto a rimuovere chimicamente questo strato di ossido dalla parte della superficie di Rame dove si deve appoggiare il terminale dell'impedenziometro. Dopo questa operazione sono state effettuate le misure riportate in Tabella 4.7. I valori misurati mostrano che durante l'esposizione nella camera climatica alcuni campioni non hanno subito variazioni preoccupanti e per altri il curing è proseguito in virtù della temperatura elevata (85°C). La presenza di elevata umidità (85% RH) non ha influito sulla polimerizzazione. Addirittura i campioni realizzati con la colla Epo-Tek a bassa temperatura (60°C e 80°C), che presentavano precedentemente una resistenza elevata, al termine della prova, hanno assunto una resistenza molto minore. Le misure effettuate al termine della prova non hanno evidenziato l'insorgere di nessun meccanismo di guasto, ma hanno mostrato tendenzialmente una resistenza minore di quanto misurato inizialmente, mediamente con una riduzione del 31%. A titolo esemplificativo si riporta in Tabella 4.7 ed in Figura 4.43 un confronto dei valori di resistenza ottenuti prima e dopo la prova, i campioni dal 1 al 12 sono costituiti da striscia rettilinea di adesivo conduttivo e dal 13 al 18 da striscia semicircolare, le cui caratteristiche sono riportate nelle Tabelle 4.5 e 4.6. L'incertezza relativa a tutte le misure effettuate è del 3%.

I risultati sperimentali mostrano quindi che la colla conduttiva non viene permeata dall'umidità: infatti lo strato di ossido che si forma sulla parte esposta della piazzola di

Rame, non si forma dove il Rame è coperto dallo strato di colla. Se si formasse dell'ossido all'interfaccia tra Rame e colla, si noterebbe un incremento della resistenza, che invece non si è osservato. Per lo stesso ragionamento anche le particelle di filler affogate nel polimero adesivo non sono soggette ad ossidazione.

Le contaminazioni di ossido discusse in precedenza, presenti in particolare nei campioni di Epo-Tek più sottili, non influiscono sulla resistenza delle strisce realizzate con tale colla.

Tabella 4.7: resistenza di alcuni campioni, prima e dopo la prova climatica.

N° campione	Resistenza (prima della prova) [Ω]	Resistenza (dopo la prova) [Ω]	Variazione [Ω]	Variazione %
0528-01	0,059	0,066	+0,007	+12%
0528-02	0,078	0,054	-0,024	-31%
0528-03	0,225	0,188	-0,037	-16%
0528-04	0,062	0,038	-0,024	-39%
0528-05	0,188	0,071	-0,117	-62%
0528-06	0,653	0,150	-0,503	-77%
0528-07	0,103	0,042	-0,061	-59%
0528-08	0,134	0,056	-0,078	-58%
0528-09	0,694	0,091	-0,603	-87%
0528-10	0,084	0,072	-0,012	-14%
0528-11	0,120	0,137	+0,017	+14%
0528-12	0,285	0,250	-0,035	-12%
0528-13	0,510	0,621	+0,111	+21%
0528-14	0,635	0,596	-0,039	-6%
0528-15	1,233	0,780	-0,453	-36%
0528-16	1,063	0,621	-0,442	-42%
0528-17	0,946	0,592	-0,354	-37%
0528-18	1,221	0,892	-0,329	-27%

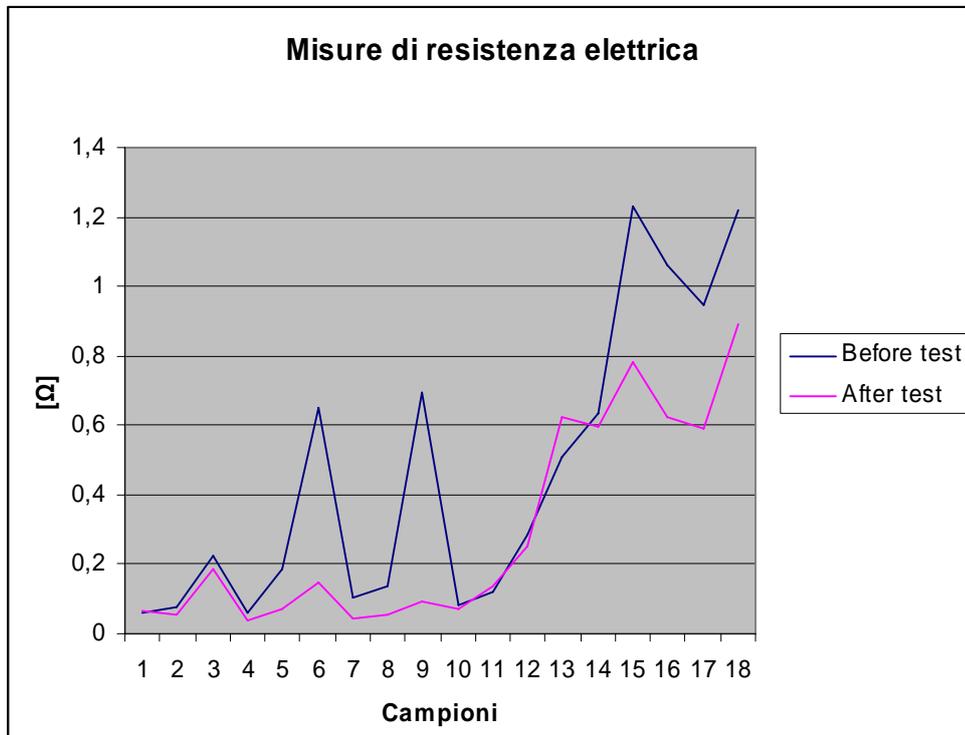


Figura 4.43: misure di resistenza elettrica prima e dopo la prova termica

4.2.6 Valutazione della resistività degli adesivi elettricamente conduttivi

Il punto più critico di tutta la procedura sperimentale, come già osservato, consiste nella realizzazione uniforme dello spessore dell'adesivo ed è causato essenzialmente da due fattori: i limiti tecnici derivanti dallo spin coating, che produce degli strati con uno spessore che varia a seconda della distanza dall'asse di rotazione; ed il supporto in vetronite non perfettamente livellato. Le misure effettuate sui campioni portano a concludere che l'incertezza relativa u_w/h allo spessore h è mediamente del 30%, nel caso dei campioni caratterizzati da una striscia rettilinea di adesivo e, invece, si riduce al 18% nel caso in cui essa sia semicircolare.

L'incertezza u_w sulla larghezza w della striscia è determinata dal taglio della mascheratura, che avviene manualmente, quantificabile nel 10%, ovvero in 0,25 mm, essendo la larghezza ideale di 2,54 mm.

L'incertezza u_l sulla lunghezza l della striscia è dovuta al posizionamento dei contatti dello strumento di misura sulla striscia conduttiva ed è opportuno quantificarla in circa ± 1 mm su 7 mm nominali, ovvero pari al 15%.

L'incertezza relativa u_R/R sulla misura di resistenza realizzata tramite il ponte RLC è del 3%.

Le misure di spessore e resistenza, permettono di trarre delle conclusioni sulla resistività tipica degli adesivi conduttivi e di come questa sia eventualmente influenzata dalla temperatura di curing.

Il valore di resistività degli adesivi è dedotto dalla conoscenza della geometria fisica di una sua striscia e della resistenza, invertendo la classica formula:

$$R = \rho \cdot l / S \quad (4.9)$$

e ottenendo quindi la relazione che determina la resistività ρ , note la resistenza R , la lunghezza del tratto conduttivo l e l'area della sua sezione S :

$$\rho = R \cdot S / l \quad (4.10)$$

dove, indicando con h l'altezza del conduttore e w la sua larghezza, si ha:

$$S = h \cdot w \quad (4.11)$$

Si ha quindi un modello matematico che definisce ρ in modo indiretto, attraverso dei parametri di cui si effettuano misure dirette.

Nel caso specifico tutte le grandezze che influiscono sulla resistività sono dedotte sperimentalmente tramite misure le cui incertezze confluiscono, secondo le leggi dell'incertezza composta, nella incertezza del valore finale della resistività.

$$\frac{u_\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{u_R}{R}\right)^2 + \left(\frac{u_w}{w}\right)^2 + \left(\frac{u_l}{l}\right)^2 + \left(\frac{u_h}{h}\right)^2} \quad (4.12)$$

sostituendovi i valori numerici indicati in precedenza si trova:

$$= \sqrt{(0.03)^2 + (0.1)^2 + (0.15)^2 + (0.3)^2} = 0.351 \quad (4.13)$$

Tuttavia l'incertezza con cui si valuterebbe la resistività è ancora troppo elevata, infatti è preponderante il contributo dovuto all'incertezza legata alla misura dello spessore. Per questo motivo, come già accennato in precedenza, si è provveduto a realizzare dei campioni in cui la striscia di colla, essendo disposta in modo semicircolare è quindi approssimativamente equidistante dal centro di rotazione dello spin coating. Questa variazione nel processo di realizzazione del campione ha permesso di abbassare l'incertezza sullo spessore al 18% circa, e conseguentemente l'incertezza composta dal 35,1% al 25,7%.

Le misure di resistenza, fatte sui vari campioni caratterizzati da spessori diversi, permettono di determinare le resistività specifiche delle colle in esame. Nell'effettuare

questa valutazione si sono considerati i valori di resistenza misurata sui campioni sia prima che dopo la prova climatica. Il fatto che durante l'esposizione al caldo umido la polimerizzazione sia proseguita in quasi tutti i campioni, e che, di conseguenza, sia progressivamente diminuita la loro resistenza, ha come diretta conseguenza che i valori di resistività trovati prima della prova siano notevolmente maggiori di quelli successivi. Considerato quanto appena esposto si riportano esclusivamente i valori di resistività successivi alla prova (Tabella 4.8). Il risultato dedotto da quest'analisi mostra che i campioni realizzati con la colla Heraeus PC3000 hanno una resistività media di 0,31 mΩ·cm, mentre quelli con colla Epo-Tek H20E di 0,20 mΩ·cm; l'incertezza associata a questi valori è del 18%. Il secondo risultato ottenuto per la Epo-Tek H20E, è addirittura migliore di quanto dichiarato nel datasheet $\leq 0,4$ mΩ·cm; al contrario la Heraeus PC3000 mostra un valore superiore di quanto atteso $< 0,2$ mΩ·cm. Appare evidente, però, che esaminando tra i campioni di PC3000 solo quelli con curing a 120°C, la resistività scende ad un valore di 0,2 mΩ·cm. Questo mostra che probabilmente il curing della colla Heraeus a temperature inferiori ai 120°C non consente il raggiungimento delle migliori prestazioni in termini di conducibilità.

Tabella 4.8: resistività per i campioni di adesivo su piazzole di Rame;

Item	Lunghezza [cm]	Larghezza [mm]	Spessore [μ m]	Resistenza [Ω]	Resistività [mΩ · cm]
0528-01	0,7	2,54	161	0,066	0,39
0528-02	0,7	2,54	104	0,054	0,20
0528-03	0,7	2,54	48	0,188	0,33
0528-04	0,7	2,54	207	0,038	0,29
0528-05	0,7	2,54	103	0,071	0,27
0528-06	0,7	2,54	54	0,150	0,29
0528-07	0,7	2,54	136	0,042	0,21
0528-08	0,7	2,54	98	0,056	0,20
0528-09	0,7	2,54	56	0,091	0,19
0528-10	0,7	2,54	66	0,072	0,17
0528-11	0,7	2,54	51	0,137	0,25
0528-12	0,7	2,54	37	0,250	0,33
0528-13	2,78	2,54	122	0,421	0,47
0528-14	2,78	2,54	63	0,596	0,34
0528-15	2,78	2,54	44	0,780	0,31
0528-16	2,78	2,54	53	0,621	0,30
0528-17	2,78	2,54	41	0,592	0,22
0528-18	2,78	2,54	53	0,892	0,43

4.3 Implementazione di sistema automatico per la misura di resistenza elettrica durante l'esecuzione di una prova termica

E' stato implementato un sistema automatico di misura, che permette la rilevazione della resistenza elettrica di due campioni posti all'interno di un forno durante una prova termica, il cui set up viene riportato in Figura 4.44. La strumentazione utilizzata consiste in due impedenzimetri di precisione a ponte LCR Agilent 4284A ognuno destinato alla misura della resistenza di un campione attraverso apposite sonde poste anch'esse in forno, collegati tramite cavi IEEE 488/interfaccia GPIB ad un PC; in cui un *Virtual Instrument* (VI, Labview) dedicato acquisisce automaticamente le misure durante le 24 ore della durata della prova termica. Nelle Figure 4.45 e 4.46 è stato riportato rispettivamente il Front Panel e il Block Diagram del VI realizzato, esso consiste in una routine automatica che permette di misurare i valori di resistenza e ammettenza nell'intervallo di frequenza da 1kHz a 100kHz. La banda, il numero di punti su cui effettuare la misura ed il ritardo temporale tra più scansioni possono essere impostati sul front panel del VI. Prima dell'inizio della procedura di misura è prevista la fase di compensazione, sia in corto circuito che in circuito aperto, delle componenti introdotte dai cavi ed dai terminali di misura. Terminata la scansione in frequenza i valori misurati vengono visualizzati su un grafico e salvati su un file per essere disponibili in seguito.

Come si può osservare in Figura 4.44, al sistema di misura è stato associato, per la rilevazione del profilo di prova termica, lo scanner Agilent 34970A collegato tramite SR-232 ad un PC sul quale tramite il software Agilent BenchLink Data Logger avviene l'acquisizione automatica dei valori di temperatura in tre punti differenti della camera climatica utilizzando come sensori due termocoppie di tipo T posizionate sui due campioni sollecitati, in particolare il CH1 sul campione di riferimento in Rame ed il CH2 sul campione di adesivo conduttivo, ed una Pt100 per il controllo della temperatura in camera (Figura 4.47). La prova è stata caratterizzata dalle seguenti severità: temperatura massima 100°C, con gradiente termico di 1°C/min in salita, -0.5°C/min nella fase di discesa e durata 24 ore, come rilevato dalle termocoppie e dalla sonda di temperatura. A regime, la Pt 100 ha rilevato una temperatura media della camera pari a $99,75^{\circ}\text{C} \pm 0,77^{\circ}\text{C}$, mentre le due termocoppie CH1 e CH2 hanno rilevato $97,34^{\circ}\text{C} \pm 0,66^{\circ}\text{C}$ e $97,24^{\circ}\text{C} \pm 0,65^{\circ}\text{C}$, rispettivamente sul campione in Rame e con adesivo conduttivo.

In figura 4.48 a) e b) sono mostrati i due campioni in prova, due basette di vetronite: una di riferimento costituita da una semicirconferenza di Rame che unisce due piazzole anch'esse in Rame, la seconda da un semicirconferenza di adesivo conduttivo che collega due piazzole di Rame. A titolo esemplificativo si riportano i valori relativi ad un campione di adesivo conduttivo, Heraeus PC3000, polimerizzato ad un temperatura di $120^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e con uno spessore pari a $10,33 \mu\text{m} \pm 4,23 \mu\text{m}$

Nelle Tabelle 4.9 e 4.10 vengono riportate le medie dei valori di resistenza ottenuti effettuando 55 scansioni in frequenza all'ora per un totale di 24 ore di prova; ogni scansione è caratterizzata da 50 acquisizioni, rispettivamente per il campione di

riferimento in Rame e per quello in esame realizzato con adesivo conduttivo. Nelle Tabelle 4.11 e 4.12 sono riportate, rispettivamente per il campione di riferimento in Rame e per quello in esame realizzato con adesivo conduttivo, i valori medi della resistenza elettrica per determinate frequenze durante la prova termica; a titolo esemplificativo sono stati mostrati i valori relativi ad intervalli di 60 minuti. Nelle figure 4.49 e 4.50 vengono presentati gli andamenti delle misure dei due campioni sottoposti a prova, rispettivamente la media dei valori di resistenza elettrica nel range di frequenza di interesse e la media dei valori di resistenza elettrica solo per determinati valori di frequenza (1kHz, 10kHz, 20kHz, 50kHz, 60kHz, 70kHz e 80kHz) in funzione della durata della prova. Come si può osservare i valori di resistenza per il campione di riferimento in Rame si discostano notevolmente dai valori medi per valori di frequenza pari ad 1kHz, si ipotizza a causa di un errore software, mentre non subiscono variazioni nell'intervallo tra gli 80kHz e i 100kHz. Invece i valori relativi al campione realizzato con adesivo conduttivo sono attendibili fino ad 80 kHz e durante la prova termica non si sono riscontrate variazioni anomale delle misure che potessero far ipotizzare malfunzionamenti.

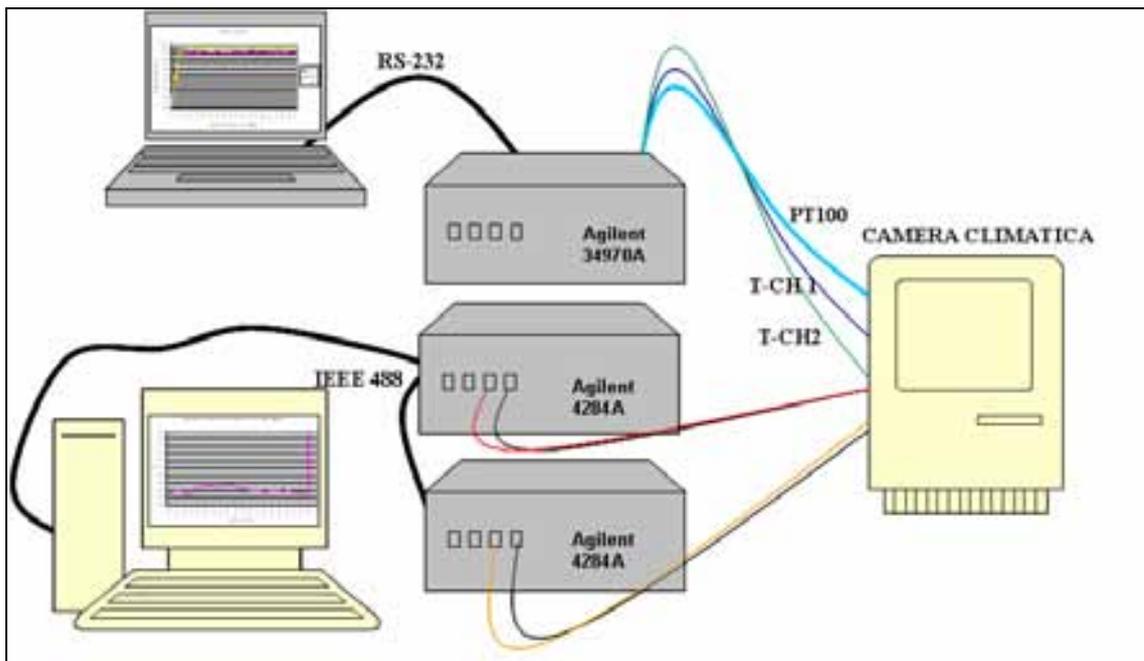


Figura 4.44: set up di misura



Figura 4.45: front panel del VI

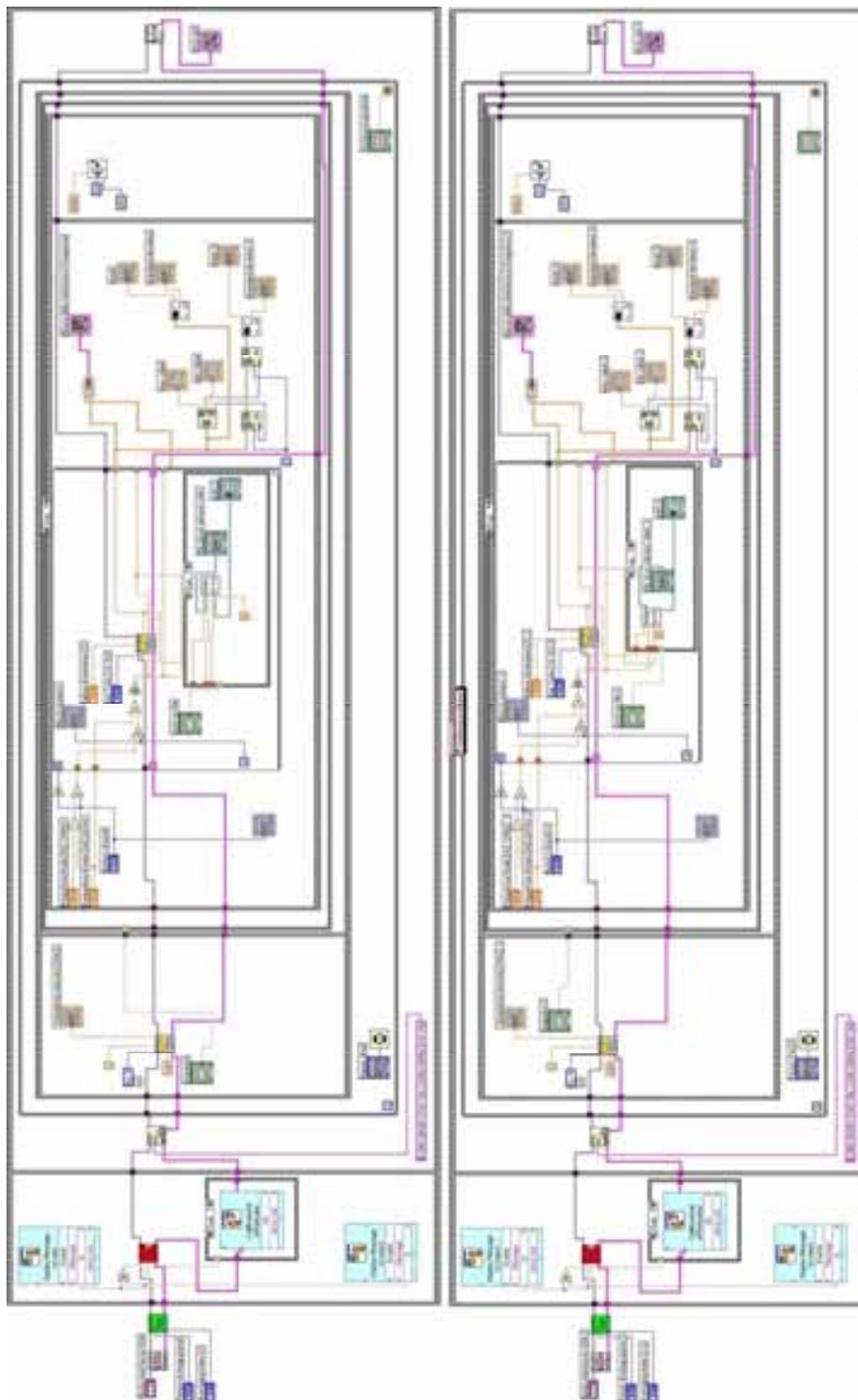


Figura 4.46: block diagram del VI

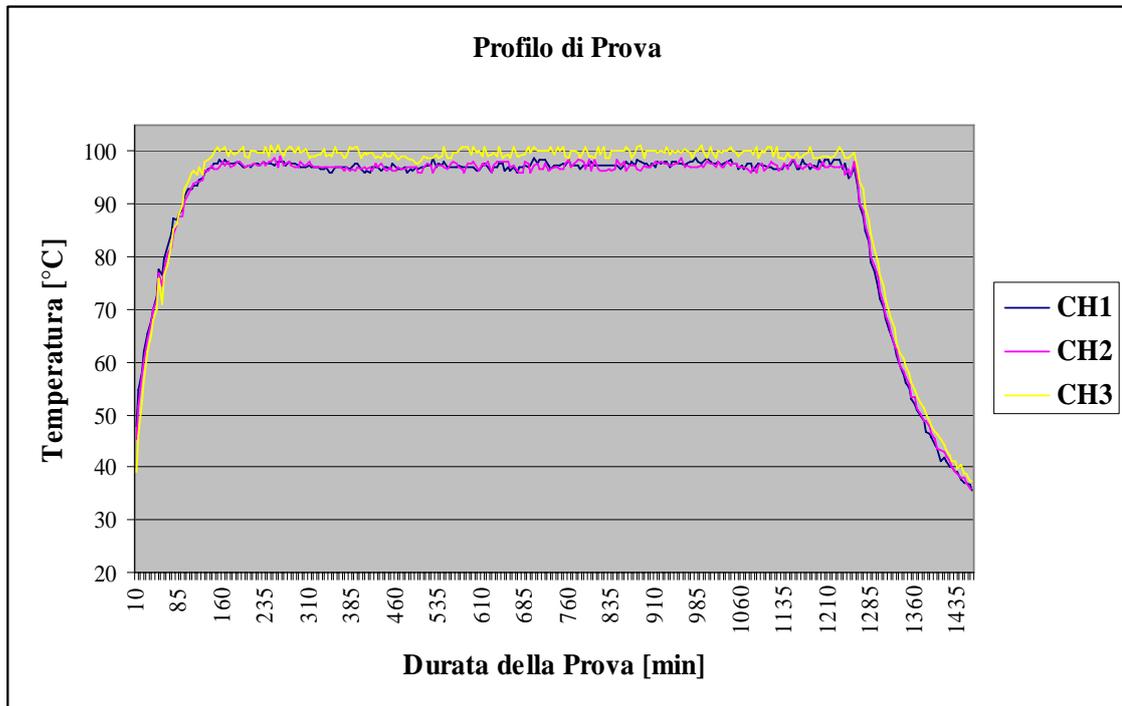


Figura 4.47: profilo in temperatura rilevato durante la prova

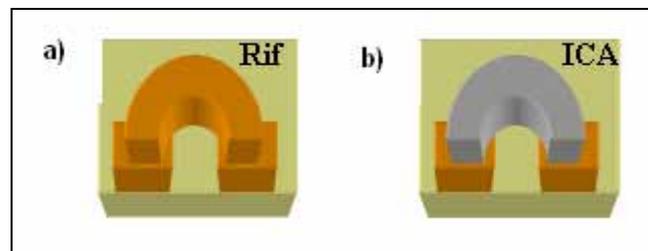


Figura 4.48: campioni in prova: a) pista di Rame di riferimento e b) striscia semicircolare di adesivo elettricamente conduttivo

Tabella 4.9: valori medi di resistenza misurati tra 1kHz e 80,2kHz del campione di riferimento in Rame

Frequenza (Hz)	$\mu[\Omega]$, Resistenza elettrica media	$\pm\sigma$ [Ω], dev std
1000	0,336	0,024
2980	0,093	0,014
4960	0,091	0,014
6940	0,090	0,016
8920	0,092	0,014
10900	0,092	0,014
12880	0,093	0,014
14860	0,093	0,014
16840	0,095	0,014
18820	0,094	0,015
20800	0,095	0,012
22780	0,091	0,014
24760	0,088	0,017
26740	0,089	0,017
28720	0,090	0,018
30700	0,090	0,018
32680	0,089	0,019
34660	0,089	0,020
36640	0,088	0,020
38620	0,089	0,018
40600	0,089	0,016
42580	0,087	0,016
44560	0,084	0,016
46540	0,083	0,017
48520	0,082	0,018
50500	0,080	0,017
52480	0,083	0,018
54460	0,085	0,016
56440	0,085	0,019
58420	0,090	0,016
60400	0,090	0,015
62380	0,091	0,012
64360	0,092	0,012
66340	0,094	0,010
68320	0,094	0,010
70300	0,094	0,013
72280	0,092	0,013
74260	0,093	0,012
76240	0,090	0,018
78220	0,091	0,022
80200	0,093	0,018

Tabella 4.10: valori medi di resistenza misurati tra 1kHz e 80,2kHz del campione realizzato con adesivo conduttivo

Frequenza (Hz)	$\mu[\Omega]$, Resistenza elettrica media	$\pm\sigma [\Omega]$, dev std
1000	1,959	0,038
2980	1,974	0,039
4960	1,977	0,038
6940	1,978	0,038
8920	1,985	0,038
10900	1,950	0,038
12880	1,963	0,038
14860	1,983	0,038
16840	1,999	0,038
18820	1,998	0,038
20800	2,010	0,038
22780	2,012	0,038
24760	2,005	0,038
26740	2,000	0,038
28720	1,995	0,038
30700	2,017	0,038
32680	2,017	0,038
34660	2,014	0,038
36640	2,007	0,037
38620	2,000	0,037
40600	1,995	0,037
42580	1,988	0,037
44560	1,981	0,037
46540	1,980	0,037
48520	1,976	0,037
50500	1,976	0,037
52480	1,975	0,037
54460	1,974	0,037
56440	1,976	0,037
58420	1,981	0,037
60400	1,981	0,036
62380	1,984	0,036
64360	1,984	0,036
66340	1,978	0,036
68320	1,973	0,036
70300	1,969	0,036
72280	1,969	0,036
74260	1,964	0,036
76240	1,964	0,036
78220	1,960	0,036
80200	1,961	0,036

Tabella 4.11: misure della resistenza elettrica media per determinati valori di frequenza durante la prova termica del campione di riferimento in Rame

Densità della prova [Ω] Frequenza [kHz]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	resistenza elettrica [Ω] ± 10%																							
1	0,37	0,34	0,31	0,37	0,34	0,34	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34	0,32	0,34	0,32	0,32	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
10,9	0,12	0,12	0,10	0,12	0,09	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
20,8	0,12	0,12	0,11	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
50,5	0,11	0,11	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,05	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
60,4	0,12	0,11	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,07	0,07	0,07	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
70,3	0,12	0,12	0,11	0,11	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,07	0,07	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
80,2	0,00	0,12	0,11	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09

Tabella 4.12: misure della resistenza elettrica media per determinati valori di frequenza durante la prova termica del campione realizzato con adesivo conduttivo

Durezza della prova [H]	resistenza elettrica [Ω] ± 1,5%																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	1,84	1,85	1,88	1,92	1,94	1,96	1,97	1,98	2,01	2,01	1,99	1,98	1,98	1,98	1,96	1,96	1,96	1,94	1,96	1,96	1,96	1,95	1,95	1,96
10,5	1,83	1,85	1,88	1,91	1,93	1,95	1,96	1,97	2	2	1,98	1,97	1,97	1,97	1,97	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,94	1,94	1,94	1,95
20,8	1,89	1,91	1,94	1,97	1,99	2,01	2,02	2,03	2,06	2,06	2,04	2,03	2,03	2,03	2,03	2,02	2,02	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
30,5	1,86	1,88	1,91	1,94	1,96	1,98	1,99	2	2,02	2,02	2,01	1,99	2	1,99	1,98	1,98	1,98	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
40,4	1,87	1,88	1,92	1,95	1,97	1,98	2	2	2,03	2,03	2,02	2	2	1,99	1,99	1,99	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
70,3	1,86	1,87	1,9	1,93	1,95	1,97	1,98	1,99	2,02	2,02	2	1,99	1,99	1,99	1,99	1,97	1,97	1,97	1,97	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
80,2	1,85	1,86	1,9	1,93	1,95	1,96	1,98	1,99	2,01	2,01	1,99	1,98	1,98	1,98	1,98	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,95	1,95	1,95	1,95

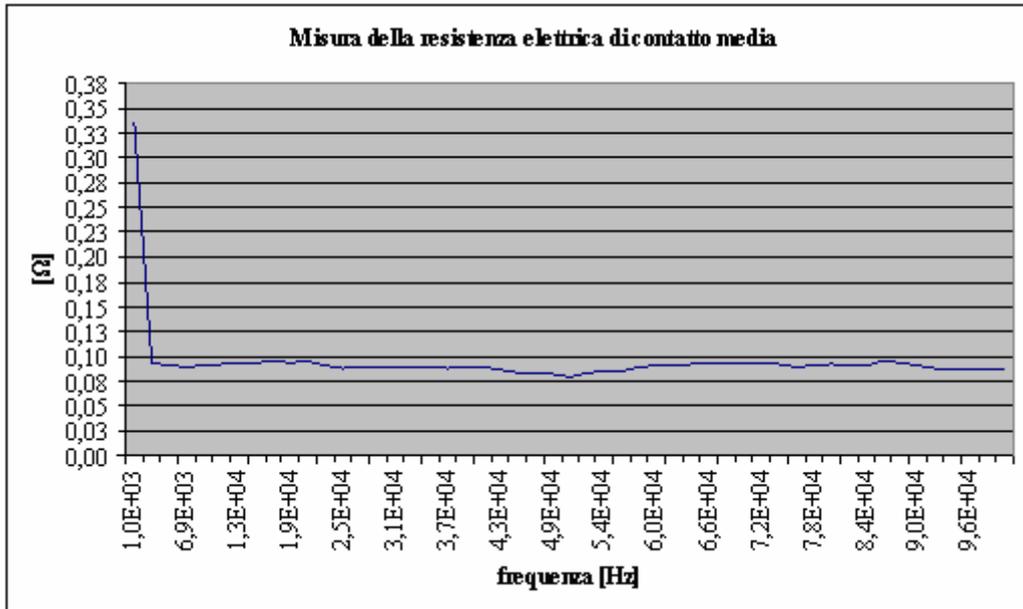


Figura 4.49: pista di Rame: resistenza elettrica media nel range di frequenza 1kHz-100kHz

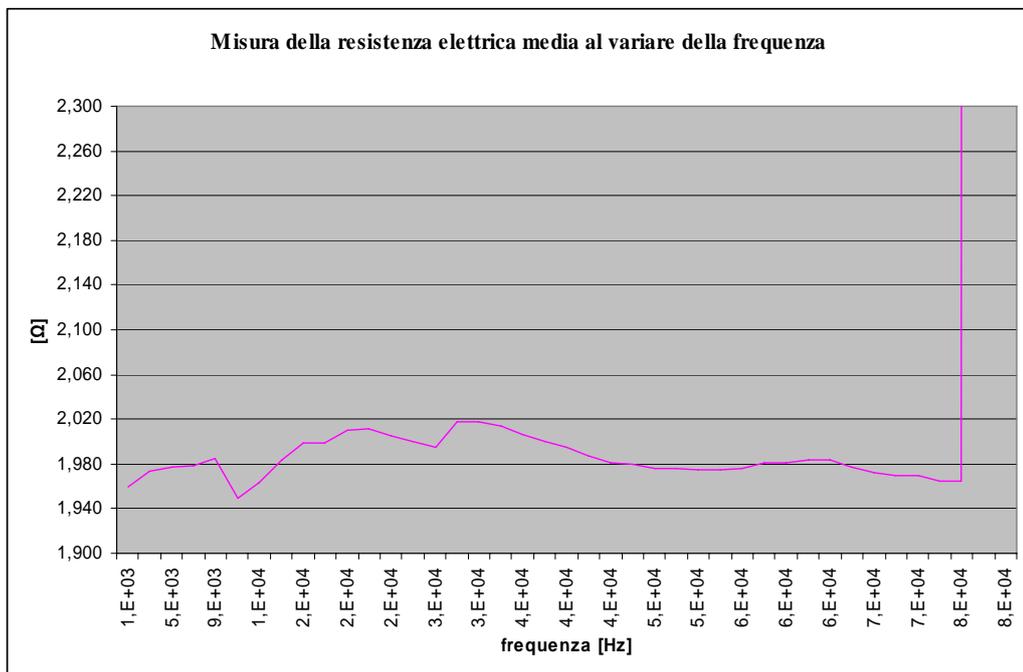


Figura 4.50: adesivo conduttivo: resistenza elettrica media nel range di frequenza 1kHz-80kHz

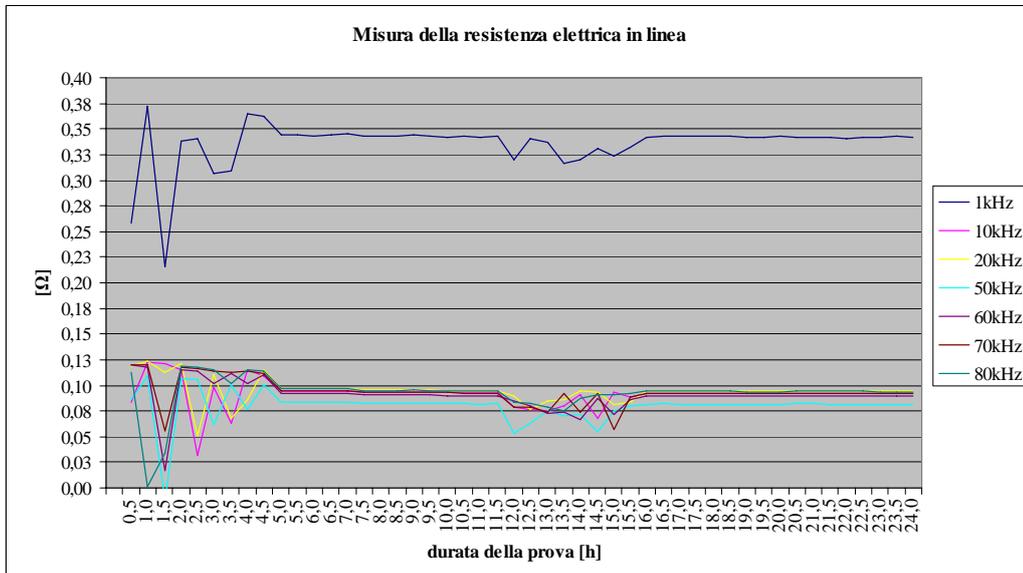


Figura 4.51: andamenti medi della resistenza elettrica al variare della frequenza durante la prova termica del campione di riferimento in Rame

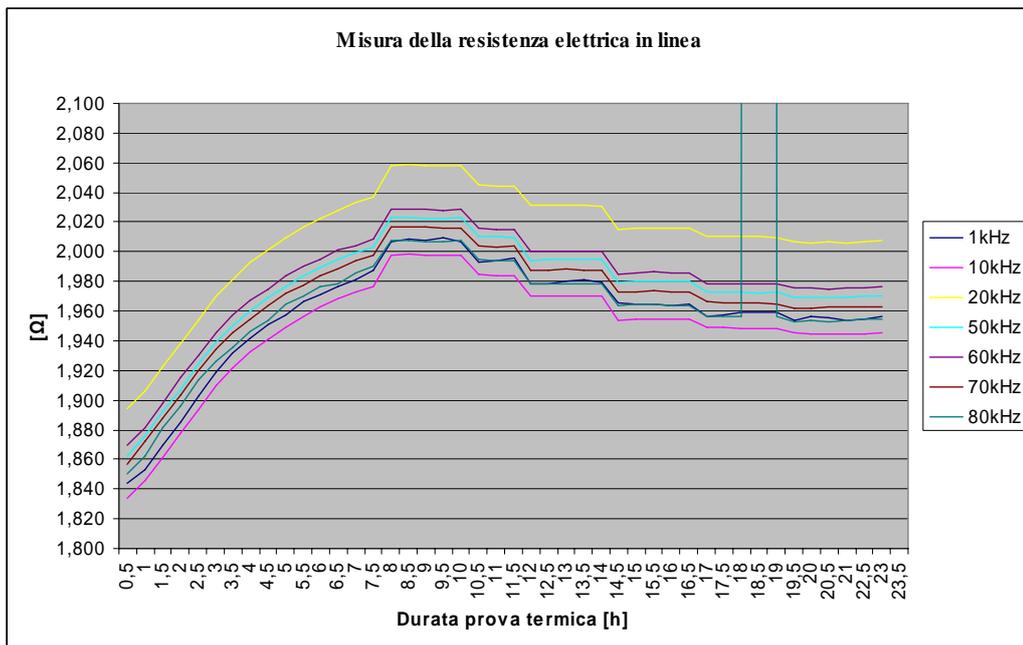


Figura 4.52: andamenti medi della resistenza elettrica al variare della frequenza durante la prova termica del campione realizzato con adesivo conduttivo