

Luiz Tadeu Freire Mendes

Estudo experimental da migração eletroquímica em  
soldagem eletrônica Sn/Ag/Cu “*Lead Free*”

Luiz Tadeu Freire Mendes      Estudo experimental da migração eletroquímica  
em soldagem eletrônica Sn/Ag/Cu “*Lead Free*”

Volume 1

2009

LUIZ TADEU FREIRE MENDES

Estudo experimental da migração eletroquímica em  
soldagem eletrônica Sn/Ag/Cu “*Lead Free*”

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia

São Paulo

2009

LUIZ TADEU FREIRE MENDES

Estudo experimental da migração eletroquímica em  
soldagem eletrônica Sn/Ag/Cu “*Lead Free*”

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia

Área de concentração:  
Engenharia Elétrica - Microeletrônica

Orientadora: Prof Dra.

Ana Nilde Rodrigues da Silva

São Paulo

2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 1 de julho de 2009.

Assinatura do autor \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador \_\_\_\_\_

#### FICHA CATALOGRÁFICA

**Mendes, Luiz Tadeu Freire**

**Estudo experimental da migração eletroquímica em soldagem eletrônica Sn/Ag/Cu "Lead Free" / L.T.F. Mendes.**

**-- ed.rev. - -São Paulo, 2009.**

**54 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de  
Sistemas Eletrônicos.**

**1.Soldagem elétrica 2.Eletrônica 3.Eletroquímica  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.  
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.**

## Agradecimentos

A Professora Dra. Ana Neilde Rodrigues da Silva, pela oportunidade, orientação e pelo constante estímulo transmitido durante todo o trabalho.

Ao Laboratório de SMT da EPUSP – Escola Politécnica da USP pelo fornecimento dos materiais, infra estrutura e pelos equipamentos oferecidos.

Aos integrantes do Laboratório de SMT da EPUSP – Escola Técnica da USP, Prof Dr. Mauricio Massazumi Oka, Valtemar Fernandes Cardoso e Helbert Gonçalves, pela ajuda durante a realização experimental desse trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, pelas medidas SEM e EDX realizadas.

Ao Prof. Dr. Esteban Fachini – Departamento de Química da Universidade Puerto Rico, Campus de Rio Piedras, pelo auxílio nas medidas de SEM e EDX realizadas..

A Zaira Mendes da Rocha do laboratório de LTCC do LSI – Escola Politécnica da USP, pelo empréstimo do multímetro HP3440-01A, utilizado nos experimentos.

A Micropress, pela doação do Stencil e subsidio na produção das placas de circuito impresso.

A minha esposa Rosemary Almeida Mendes e a minha filha Juliana Vieira Veiga pelo apoio, incentivo e compreensão durante a execução do trabalho.

Aos meus pais Luiz Carlos Mendes, Mabel Freire Mendes e minha irmã Camila Freire Mendes por todo o apoio durante estes anos.

Aos meus avôs, avó, parentes e amigos que me incentivaram a idealizar esse trabalho.

A SMA Technologies Ltda, especialmente aos Srs. Adriano V. Lisiuchenko, Stefan Johansson, Hélio Queiroz, Everton G. Ramos, Bernardo V. Sobrinho e todos demais companheiros de trabalho pela cooperação e incentivo na execução do trabalho.

A Dupiza Com. Imp Exp. Ltda, especialmente aos Srs. Luiz Ferreira de Oliveira e Helton Matos pela ajuda, cooperação e incentivo na execução do trabalho.

## Resumo

Sabemos que em placas de circuito impresso montadas com tecnologia SMD “Surface Mount Device” podem ocorrer problemas com a migração eletroquímica. O fenômeno aparece principalmente porque os novos encapsulamentos possuem terminais com espaçamentos muito próximos. A migração eletroquímica pode tornar-se um potencial problema no processo de soldagem eletrônica quando é utilizado a tecnologia “Lead Free” na montagem das placas. O processo de migração eletroquímica ocorre quando temos metal, isolante e metal, em ambiente de alta umidade e sobre polarização elétrica, o metal deixa a posição inicial em forma de íon e se redeposita sobre o isolante. Em uma placa de circuito impresso, dois terminais adjacentes podem tornar-se eletrodos, dessa forma as dendritas crescem do cátodo para o ânodo. Podem aparecer diferentes morfologias com diferentes elementos envolvidos no processo de migração, dependendo da composição da pasta de solda ou acabamento da placa de circuito impresso. Uma estrutura do tipo pente “comb” feita sobre laminado FR4 foi utilizada nos experimentos. A distância entre as trilhas foram de 102 e 254 microns para simular uma distancia real dos terminais dos dispositivos. Os fatores considerados durante os experimentos foram: A distancia entre os terminais na estrutura (102 ou 254 microns), tensão aplicada (2 ou 3 V). Foi observado que a pasta de solda e o acabamento final não influenciam no processo de migração eletroquímica. O Estanho foi o principal metal que migrou. Todos os resultados obtidos nesse estudo concordam com a literatura.

Palavras-chaves: migração eletroquímica, montagem eletrônica SMD, soldagem eletrônica, soldagem sem chumbo “Lead Free” e pasta de solda

## **Abstract**

It is well known that in printed circuits boards assembled by SMT technology may occur Electrochemical migration (ECM). This phenomenon appears mainly because the new packaging has the terminals very close. Also the Electrochemical migration may become a potential reliability problem in electronic soldering when lead free technology is used in soldering electronic devices. Electrochemical migration is an electrochemical process where metal on an insulating material, in a humid environment and under an applied electric field, leaves its initial location in ionic form and redeposit. In a PCB two adjacent terminal may behave as electrodes so the dendrites grow from cathode to anode. It can show different morphologies with the different migration elements involved depending on the solder paste composition or PCB surface finishing. A structure with a comb shape printed on FR4 substrate was used in the experiments. The distance between the fingers in the structure was 102 or 254 microns, in order to simulate a real distance between dispositive terminals. The factors considered during the experiments were surface finishing (ENIG or HASL), solder paste composition, distance between terminals (102 or 254 microns) and applied voltage (2 or 3 V). It was observed that the solder paste and the surface finishing don't influence the ECM process. Tin was the main metal that migrates. All the results obtained in these study agrees with the literature

**KEY WORDS:** electrochemical migration, assembly montage SMD, SMT, electronic soldering, lead free soldering and solder paste

## Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama esquemático da migração eletroquímica .....	3
Figura 2: Símbolo que é colocado nos produtos compreendidos pela diretiva WEEE. ....	10
Figura 3: Fluxograma do processo de produção de PCI, convencional, simples face.....	18
Figura 4: Exemplo de placa de circuito impresso.....	19
Figura 5: Montagem convencional .....	24
Figura 6: Montagem SMD [19] .....	24
Figura 7: Encapsulamentos em tecnologia Convencional “Through Hole e SMD [21].....	25
Figura 8: Desenho esquemático linha padrão de SMD.....	26
Figura 9: Equipamentos reais de produção SMD, a)“Printer”, b)“Placer”, c)“Reflow” .....	26
Figura 10: Curva de refusão da pasta de solda F640 SAC da Heraeus [22] .....	28
Figura 11: Curva de refusão da pasta de solda LFM48 – Nihon Almit [23] .....	28
Figura 12: Estrutura de teste da placa de circuito impresso [4] .....	29
Figura 13: Placa de circuito impresso projetada e utilizada.....	30
Figura 14: Impressão antes da refusão, acabamento ENIG .....	31
Figura 15: Imagem da estrutura após a refusão: a) Acabamento ENIG, b) Acabamento HASL – Lead Free .....	32
Figura 16: Perfil térmico de refusão Pasta A .....	33
Figura 17: Perfil térmico de refusão Pasta B.....	34
Figura 18: Diagrama elétrico da montagem do sistema.....	35
Figura 19: Estruturas ENIG e HASL – Lead Free energizados com tensão de 4V.....	36
Figura 20: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta B sobre acabamento HASL e ENIG, tensão 4V.....	37
Figura 21: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta A sobre acabamento HASL .....	39



Figura 22: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta A sobre acabamento ENIG.....	39
Figura 23: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta B sobre acabamento HASL.....	41
Figura 24: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta B sobre acabamento ENIG.....	41
Figura 25: Gráfico comparando o tempo para curto das estruturas testadas.....	43
Figura 26: Amostras durante o processo de migração eletroquímica.....	44
Figura 27: Comparação entre as imagens SEM obtidas das amostras com acabamento a) HASL e b) Ni/Au e com pasta B.....	45
Figura 28: Pasta de solda B, acabamento HASL espaçamento 102 $\mu$ m.....	45
Figura 29: Pasta de solda B, acabamento ENIG espaçamento a) 102 $\mu$ m b) 254 $\mu$ m.....	45
Figura 30: Análise através do EDS, a) Pasta A, ENIG, 254 $\mu$ m b) Pasta B, ENIG, 254 $\mu$ m ....	46
Figura 31: Análise através do microscópio SEM, a) Pasta A, HASL, 102 $\mu$ m b) Pasta B, HASL, 102 $\mu$ m.....	47
Figura 32: Possíveis situações de molhabilidade da solda: a) Ótima molhabilidade, b) Solda molhou o PAD mais deixou a lateral exposta, c) Baixa molhabilidade deixando a superfície do laminado e a lateral sem solda. [4].....	48

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Potencial padrão de eletrodo para alguns metais [2] .....	6
Tabela 2: Comparação da solubilidade do precipitado pouco solúvel e da relativa solubilidade dos íons metálicos [2].....	7
Tabela 3: Lista dos equipamentos compreendidos pela WEEE. ....	11
Tabela 4: Ligas de Solda “Lead Free” e ponto de fusão [17].....	21
Tabela 5: Distribuição das amostras testadas .....	30
Tabela 6: Temperaturas das zonas para o ajuste de forno de refusão, pasta tipo A .....	32
Tabela 7: Temperaturas das zonas para o ajuste de forno de refusão, pasta tipo B .....	33
Tabela 8: Índice das amostras.....	38
Tabela 9: Tempo para curto da pasta A acabamentos HASL e ENIG.....	40
Tabela 10: Tempo para curto da pasta B acabamento HASL e ENIG .....	42

## Lista de Abreviaturas e Siglas

PCI – Placa de Circuito Impresso

OSP – “*Organic Solderability Preservative*” - Acabamento Orgânico para placas de circuito impresso

ENIG – “*Electroless Nickel Immersion Gold*”- Acabamento em Níquel / Ouro para placas de circuito impresso

HASL ou HAL – “*Hot Air Solder Leveling*” - Acabamento final de placa de circuito impresso com aplicação de Sn/Pb ou Sn/Ag/Cu pelo processo de imersão e nivelamento com ar quente

WEEE – “*Waste Electrical and Electronic Equipment*”- Norma que trata do lixo gerado pelos equipamentos eletro-eletrônicos

RoHS – *Restriction on the use of Hazardous Substances*” - Norma Européia que restringe o uso de substâncias pesadas “

IPC – “*Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits*” - Instituto de interconexões e encapsulamento de circuitos eletrônicos

PTH – “*Plated through-hole*” - Processo de metalização galvânico do furo da PCI

STH – “*Silver through hole*” - Processo de metalização do furo da PCI através de uma tinta de prata

MLBs – “*Multilayer boards*” - Placa de circuito impresso multicamadas

CI – Circuito Integrado

CFC – Clorofluorcarbono

BGA – “*Ball Grid Array*” Encapsulamento para componentes eletrônicos

QFP – “*Quad Flat Package*” - Encapsulamento para componentes eletrônicos

QFN – “*Quad Flat No Leads*” - Encapsulamento para componentes eletrônicos

FPBGA – “*Fine Pitch Ball Grid Array*” - Encapsulamento para componentes eletrônicos

SMD – “*Surface mount device*” – Dispositivo de montagem de superfície

SMA – “*Surface mount assembly*” – Montagem de superfície

SMT – “Surface mount technology” – Tecnologia de montagem de superfície

PSD - “Particle size distribution” - Distribuição do tamanho de partícula

SIR – “Surface Insulation Resistance” - Resistência superficial de isolamento

SEM – “Scanning electron microscope” – Microscópio eletrônico de varredura

EDS ou EDX – “Energy dispersive X-ray spectroscopy” – Espectroscopia de energia dispersiva de Raio X

## SUMÁRIO

1. Objetivos.....	1
2. Migração eletroquímica.....	3
2.1 Migração eletroquímica na solda “lead free” .....	4
2.2 Modelo de migração eletroquímica .....	4
3. Diretrizes internacionais.....	9
3.1 Diretriz europeia –WEEE .....	9
3.2 Diretriz europeia – RoHS.....	11
3.3 “Lead Free” pelo mundo .....	12
4. Processos de fabricação de produtos eletrônicos.....	14
4.1 PCA – “Printed circuit assembly” – Montagem de circuito impresso....	14
4.1.1 Tipos de PCAs .....	15
4.1.2 Placas de circuito impresso.....	16
4.1.2.1 Acabamento das PCI – Placas de circuito impresso .....	19
4.1.2.1.1 ENIG – “Electroless Nickel Immersion Gold” .....	19
4.1.2.1.2 OSP – “Organic Solderability Preservative” .....	20
4.1.2.1.3 HASL – “Hot Air Solder Level” .....	20
4.1.3 Pastas de solda .....	20
4.1.3.1 Fluxos .....	22
4.1.3.2 Tipos de pastas.....	23
4.1.3.2.1 Pastas “No Clean” .....	23
4.1.3.2.2 Pastas solúveis em água.....	23
4.1.4 SMD–“Surface mount device”–Disp. de montagem de superfície..	24

5.	Metodologia.....	27
5.1	Pastas de solda.....	27
6.	Parte experimental.....	29
6.1	Estrutura de teste .....	29
6.2	Placa de circuito impresso.....	29
6.3	Impressão .....	31
6.4	Refusão.....	31
6.5	Limpeza.....	34
6.6	Caracterização elétrica .....	35
7.	Resultados experimentais .....	36
7.1	Caracterização elétrica .....	36
7.1.1	Pasta A Acabamentos HASL e ENIG .....	39
7.1.2	Pasta B acabamento HASL e ENIG .....	41
7.2	Tempo para curto.....	43
7.3	Análise óptica .....	44
7.4	Análise SEM.....	44
7.5	Análise EDS .....	46
8.	Conclusão .....	50
9.	Sugestões de trabalhos futuros.....	51
10.	Referências bibliográficas: .....	52

## 1. Objetivos

Desde primeiro de julho de 2006 em toda comunidade européia, começaram a vigorar as normas internacionais WEEE e ROHS. As normas restringem o uso de substâncias nocivas a saúde humana. Desta forma, todos os equipamentos eletro-eletrônicos destinados à Europa devem se adequar as novas restrições. Estas normas visam banir o chumbo (Pb), dentre outros materiais da montagem eletrônica.

A China e o estado da Califórnia nos Estados Unidos possuem leis semelhantes à européia que restringem o uso de substâncias nocivas.

Outros países como Japão e Coréia estão estudando a implantação de normas parecidas, mas até hoje não existem leis que obriguem em diminuir ou eliminar a quantidade de chumbo nos produtos eletrônicos. [1]

O chumbo (Pb) juntamente com o estanho (Sn) formam a liga de solda eutética mais utilizada em todo o mundo, a liga estanho chumbo Sn/Pb, nas proporções 63/37 %. A liga Sn/Pb possui ótimas características de brilho, molhabilidade, auto alinhamento, gerando ótima confiabilidade nos últimos anos.

No entanto, o chumbo é prejudicial à saúde e ao meio ambiente e não pode mais ser utilizado na montagem eletrônica para produtos destinados a comunidade européia e outros países que estão aderindo as normas. Novas ligas de solda necessitaram ser desenvolvidas. Conseqüentemente, novos processos de soldagem e novos equipamentos precisaram ser desenvolvidos. Além disso, novos problemas de confiabilidade nas placas de circuito impresso montadas com essa tecnologia surgiram. Dentre eles os fenômenos de migração eletroquímica, que podem aparecer quando as PCI's "Placas de Circuito Impresso" funcionam em ambientes com umidade relativa elevada. Os mecanismos de migração eletroquímica para sistemas montados com solda Sn/Pb já são bem conhecidos, mas os mecanismos para a solda sem chumbo ainda continuam sendo estudados.

Esse trabalho tem por objetivo:

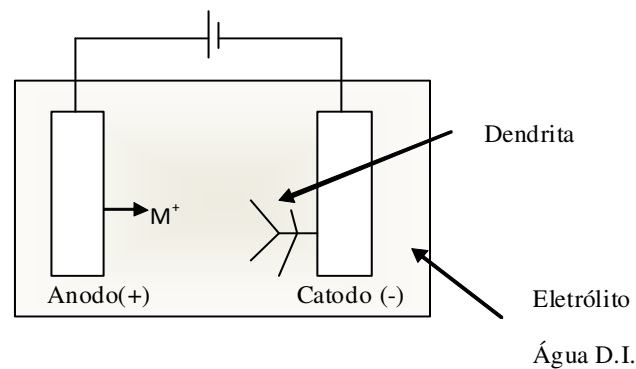
- Estudar os efeitos da migração eletroquímica em placas de circuito impresso montadas no processo de montagem SMD, utilizando a tecnologia sem chumbo “*Lead Free*”.
- Verificar a influência da composição da pasta de solda usada, do acabamento superficial da placa de circuito impresso (HASL “ Hot Air Soldering Leveling” ou ENIG “Electroless Nickel Immersion Gold), e da distância entre os terminais do componente montado no mecanismo de migração eletroquímica.



## 2. Migração eletroquímica

Atualmente existe uma tendência de diminuição do espaçamento entre trilhas e terminais (pads) nas placas de circuito impresso (PCI's), diminuindo a resistência de isolamento e favorecendo o processo da migração eletroquímica.

A Migração Eletroquímica é definida como sendo a migração do metal da liga de solda, ou da PCI sobre o isolante. Esse processo acontece quando é aplicado um campo elétrico na placa de circuito impresso, geralmente em ambiente com alta umidade. Quando o campo elétrico é aplicado, estabelece-se uma diferença de potencial entre dois terminais ou “pads” vizinhos, que passam a se comportar como dois eletrodos, cátodo e ânodo. Durante o processo o metal do ânodo se transforma em um íon positivo ( $M^+$ ) que migra na direção do cátodo, através da região de isolamento, e vai se depositar no cátodo. A isolamento entre os dois eletrodos diminui gradativamente resultando em um curto circuito entre as trilhas na placa de circuito impresso (PCI). A taxa de migração eletroquímica é influenciada por quatro fatores: mobilidade do metal, gradiente de voltagem, qualidade do material e solubilidade dos íons. [2]. Segue na Figura 1



**Figura 1: Diagrama esquemático da migração eletroquímica**

Existem três métodos para estudar o efeito da migração eletroquímica, são eles: a gota de água, testes acelerados em câmara climática e o teste cíclico voltamétrico [2].

O método cíclico voltamétrico é muito utilizado em sistemas de análise eletroquímica. Esse método possui condições muito bem definidas, a técnica extrai informações com curvas cíclicas das quais a dissolução e deposição dos metais, seus potenciais típicos e valores podem ser identificados. A amostra é mergulhada em uma solução conhecida (eletrólito) e utiliza eletrodos de referência, normalmente platina e calomelano. [3]

Os testes acelerados em câmara climática permitem extrair informações sobre o SIR “Surface Insulation Resistance”, que mede a resistência de isolamento das amostras, são executados em ambientes de alta temperatura e umidade. A amostra é colocada sobre polarização dentro da câmara é medida a resistência de isolamento durante o processo, o tempo do teste pode chegar a 300 horas ou mais. [4]

O último método conhecido, é o método da gota de água que foi utilizado nesse trabalho. Coloca-se uma gota de água sobre a estrutura e realiza a caracterização elétrica, dessa forma pode-se observar a ocorrência do fenômeno da migração eletroquímica.

### **2.1 Migração eletroquímica na solda “lead free”**

A pasta de solda lead free mais comum e utilizada na montagem eletrônica atualmente é a SAC– Sn/Ag/Cu (Estanho/Prata/Cobre).Dentre os metais que compõem a pasta sabe-se que a prata é um dos metais mais susceptíveis à migração, pois é um metal altamente solúvel, e requer baixa energia de ativação para iniciar o processo de migração. [2]

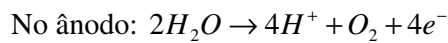
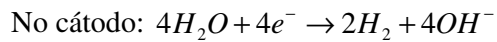
As pastas de solda atuais são do tipo “no-clean”, ou seja, não é necessário o processo de limpeza após a refusão, para remover o excesso de fluxo. Estas pastas foram desenvolvidas para eliminar a utilização de produtos químicos e outros agentes orgânicos, que danificam a camada de ozônio, como por exemplo, o Freon “CFC”. Nas pastas de solda lead free, os fornecedores mudaram os componentes do fluxo para produtos mais agressivos que podem favorecer a corrosão e a migração eletroquímica [5].

Os acabamentos superficiais das PCI’s também foram modificados, de forma a permitir o processo de solda “lead free”. No entanto, esses acabamentos resultam em diminuição da molhabilidade, requerendo fluxos com maior poder de ativação.[5]

### **2.2 Modelo de migração eletroquímica**

Vários modelos químicos para o processo de migração eletroquímica são propostos na literatura [2,3, 4 e 6]. Segundo o trabalho de D. Q. Yu et al [2] A decomposição da água acontece teoricamente em 1,23 V. Quando a voltagem é aplicada, a molécula de água se ioniza gerando íons  $H^+$  e  $OH^-$  que rapidamente são atraídos pelos eletrodos, gerando um fluxo de corrente. Pesquisas demonstram que os valores de pH próximo aos eletrodos variam, a partir de um potencial elétrico de 2 Vdc, sendo que no ânodo pode chegar a pH=3 e no cátodo pode alcançar um mínimo de pH=10.

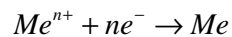
As seguintes fórmulas da decomposição da água no ânodo e no cátodo podem ser propostas: [2]



No modelo clássico de migração eletroquímica, os íons são formados pela dissolução iônica do ânodo: [4]



Enquanto que no cátodo a deposição eletroquímica acontece:



Os metais podem se combinar com  $H_2O$  e  $OH^-$  para formar hidróxidos ou óxidos.

G. Harsanyi propõem em seu trabalho que os metais: Ag, Cu, Sn, Pb e Zn se comportam de maneira similar no processo de migração eletroquímica.

Existem basicamente três etapas importantes no processo de migração eletroquímica:

- Dissolução do metal no ânodo
- Transporte dos íons do ânodo para o cátodo
- Deposição dos íons metálicos no cátodo.

Uma taxa de dissolução alta é necessária para facilitar a migração e está relacionada com a corrosão do metal. A Tabela 1 lista os potenciais padrões de eletrodo para os metais envolvidos neste trabalho. [2]

**Tabela 1: Potencial padrão de eletrodo para alguns metais [2]**

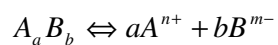
<b>Metal</b>	<b>Potencial padrão de eletrodo (V)</b>
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,7795
$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763

Quanto maior o potencial padrão de eletrodo do metal, mais difícil é a sua dissolução.

O transporte dos íons está relacionado com o produto da solubilidade do  $\text{Me}(\text{OH})_x$ . Se a solubilidade é muito pequena, o tempo para o transporte dos íons será longo [2]

A constante do produto de solubilidade ( $K_{sp}$ ) reflete a habilidade dos íons para se dissolver em água pura. Se tivermos o valor de  $K_{sp}$ , podemos calcular a solubilidade dos íons em água através da equação:

Tomamos como exemplo a reação:



$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{sp}}{a^a b^b}}, \text{ onde:}$$

S - Solubilidade dos íons

a – Número de mols do íon A

b – Número de mols do íon B

K<sub>sp</sub> – Constante de solubilidade

A Tabela 2 lista a solubilidade dos Me(OH)<sub>x</sub> e dos íons.

**Tabela 2: Comparação da solubilidade do precipitado pouco solúvel e da relativa solubilidade dos íons metálicos [2]**

Composto	Constante do produto da Solubilidade (K <sub>sp</sub> ) a 25°C na água	Íon	Solubilidade (S)
Ag(OH)	$2,0 \times 10^{-8}$	Ag <sup>+</sup>	$1,4 \times 10^{-4}$
Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \times 10^{-15}$	Pb <sup>2+</sup>	$6,7 \times 10^{-6}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \times 10^{-17}$	Zn <sup>2+</sup>	$1,4 \times 10^{-6}$
Cu(OH)	$1,0 \times 10^{-14}$	Cu <sup>+</sup>	$1,0 \times 10^{-7}$
<u>Sn</u> (OH) <sub>2</sub>	$1,0 \times 10^{-28}$	Sn <sup>2+</sup>	$3,0 \times 10^{-9}$

Podemos ver que os valores da solubilidade dos íons seguem a seguinte ordem: Ag<sup>+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Sn<sup>2+</sup>.

A taxa de migração melhor se correlaciona com o produto de solubilidade dos hidróxidos do metal do que com o potencial padrão para o íon do mesmo metal.

Segundo G. Harsanyi et al. [3] a velocidade de deposição da dendrita no cátodo é determinada pela solubilidade do hidróxido metálico.

No caso das ligas Sn/Pb a razão porque as ligas que contém Pb apresente um menor tempo para o curto em comparação com outras ligas lead free é devido ao alto produto de solubilidade do hidróxido de Pb. Não se pode comparar a susceptibilidade de uma liga simplesmente através do produto de solubilidade dos metais que a compõe. A forma do metal na liga também importa. Por exemplo, em ligas de solda Lead Free estudadas nesse trabalho o elemento Ag forma compostos com Sn e fica imune a migração eletroquímica. [2]

### 3. Diretrizes internacionais

O Chumbo (Pb) é utilizado em diversas aplicações principalmente em equipamentos eletro-eletrônicos classificados de acordo com a “EEE” (Electrical and Electronic Equipment). Aproximadamente 1,5 a 2,5% do Pb utilizado no mundo são aplicados na montagem e fabricação de eletro-eletrônico, como por exemplo em solda, acabamento das PCI's, tubos de televisão. Outras aplicações do chumbo são em baterias (63%), canos e materiais de construção (9%), aditivos de gasolina (2%), pigmentos dentre outros [7].

O chumbo é parte da liga de solda eutética Estanho (Sn) 63% e Chumbo 37% (Pb), chamada de Sn/Pb. A liga possui baixo ponto de fusão, 183°C, boa resistência mecânica, ótima molhabilidade, resistência à corrosão e baixo custo dentre outras características.

Pesquisas demonstram que o chumbo é prejudicial a saúde [7], afetando principalmente o sistema nervoso. Longo tempo de exposição de adultos ao chumbo no trabalho resulta em diminuição no desempenho, em alguns testes do sistema nervoso. A exposição ao chumbo pode causar também danos aos ossos, dedos e tornozelos. Além disso, pode causar pequeno aumento da pressão sanguínea especialmente em pessoas de meia idade e idade avançada. A exposição ao chumbo pode causar anemia, e quando em alto nível pode causar sérios problemas ao cérebro e rins, levando à morte. Em mulheres grávidas a exposição prolongada pode causar aborto. Em homens expostos pode causar danos aos órgãos reprodutores. [8]

Na Europa foram criadas legislações para controlar e banir o uso do chumbo em diversos materiais. A WEEE trata a disposição de materiais e a RoHS trata das substâncias prejudiciais a saúde humana.

#### 3.1 Diretriz européia –WEEE

A Diretriz Européia WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) foi aprovada em 27 de janeiro de 2003 e começou a vigorar a partir de 13 de agosto de 2005 [9]. Essa diretiva trata da redução do lixo gerado pelo consumo natural de equipamentos eletro-eletrônicos. Seu objetivo é prevenir, recuperar e destinar adequadamente os equipamentos eletro-eletrônicos após a sua vida útil.

A diretiva propõe que o fabricante do equipamento seja responsável pelo seu descarte. Um dos motivos para a criação desta diretiva é que a quantidade de equipamentos eletro-eletrônicos descartados vem aumentando rapidamente. Desta forma a diretiva incentiva o

fabricante a facilitar o conserto, “upgrade”, reutilização e reciclagem dos seus equipamentos.

São necessários tratamentos específicos para o lixo gerado pelo descarte desses equipamentos a fim de evitar a dispersão de poluentes. Os consumidores domésticos devem conseguir devolver o equipamento para o fabricante sem custo.

Os equipamentos militares estão excluídos dessa diretiva.

Os equipamentos que utilizam uma voltagem máxima de 1.000V em corrente alternada e 1.500V em corrente contínua estão incluídos na diretiva.

Os consumidores domésticos necessitam ser informados que os equipamentos eletro-eletrônicos não devem ser tratados como lixo comum, devendo ser descartados separadamente, devem conhecer o sistema de retorno e coleta disponível. Além disso, precisam se conscientizar que o seu papel é fundamental para a reciclagem e reuso dos equipamentos listados na WEEE, conhecendo os problemas causados pelo lixo gerado por esses produtos, na natureza e na saúde humana, devido às substâncias tóxicas presentes nos equipamentos.

Os fabricantes devem adotar métodos para avaliar se o consumidor está colaborando com a WEEE.

Os produtos que atendem a WEEE contêm um símbolo indicando que o produto não deve ser jogado em lixo comum, como mostrado na Figura 2.



Símbolo da WEEE

**Figura 2: Símbolo que é colocado nos produtos compreendidos pela diretiva WEEE.**

Penalidades serão aplicadas a empresas que não adotarem e cumprirem a diretiva, e as penalidades serão proporcionais a gravidade. O governo precisa garantir que a diretiva foi



implementada adequadamente e acompanhar o seu cumprimento.

A diretiva publicou uma lista de todos os equipamentos que devem seguir a WEEE. Veja na Tabela 3 a lista resumida dos equipamentos compreendidos pela WEEE.

**Tabela 3: Lista dos equipamentos compreendidos pela WEEE.**

Dispositivos de iluminação	Ferramentas eletro-eletrônica
Brinquedos e equipamentos esportivos	Equipamentos Médicos
Instrumentos de monitoramento e controle	Descarregadores automáticos
Equipamentos domésticos	Utensílios domésticos
Equipamentos de TI e telecomunicações	Equipamentos de consumo

### 3.2 Diretriz europeia – RoHS

A diretiva europeia – RoHS “*Restriction on the use of Hazardous Substances*” foi aprovada em 27 de Janeiro de 2003 e começou a vigorar a partir de 01 de julho de 2006 [10]. A diretiva proíbe o uso de substâncias perigosas em equipamentos eletro-eletrônicos. Essa ação foi necessária para proteger a saúde humana e contribuir com a WEEE.

A comissão europeia verificou que era necessário reduzir o conteúdo de substâncias perigosas nos lixos eletrônicos, criando regras para controlar esse uso. Atualmente, evita-se a presença dessas substâncias durante a fabricação e também no tratamento do lixo conforme a WEEE.

Desde 1 de julho de 2006 os equipamentos eletro-eletrônicos colocados no mercado europeu não podem conter, chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, bromobifenilas (PBB – polybrominated biphenyls) ou éteres de bromobifenilas (PBDE – polybrominated diphenyl ethers). Algumas exceções são permitidas pela diretiva, são elas:

1. Mercúrio em lâmpadas fluorescentes não excedendo 5mg por lâmpada.
2. Mercúrio em lâmpadas fluorescentes comuns para aplicações em geral não excedendo

10 mg de halofosfatos, 5 mg de trifosfatos e 8 mg de trifosfatos de vida longa.

3. Mercúrio em lâmpadas fluorescentes comuns para aplicações especiais.

4. Mercúrio em outras lâmpadas não especificadas.

5. Chumbo em vidro dos tubos de raios catódicos, componentes eletrônicos e tubos fluorescentes.

6. Chumbo na liga de aço que contenha acima de 0,35% de chumbo em peso, alumínio contendo acima de 0,4 % de chumbo e liga de cobre contendo acima de 4% de chumbo por peso.

7. — Chumbo contido em soldas de alta fusão (ex: Estanho/chumbo contendo mais de 85% de chumbo).

— Chumbo em soldas para computadores servidores (exceção aceita até 2010).

— Chumbo para solda de equipamentos para infra-estrutura de rede, equipamentos de sinal, transmissores de dados e gerenciadores de telecomunicações.

— Chumbo em equipamentos eletrônicos cerâmicos (ex. dispositivos piezoelétricos).

8. Cádmio para galvanização exceto em aplicações banidas da diretiva 91/338/EEC alterada pela diretiva 76/769/EEC relacionando restrições no mercado e o uso de substâncias perigosas.

9. Cromo hexavalente como anti-corrosivo de aço carbono nos sistemas de refrigeração.

Algumas aplicações como o chumbo em solda para servidores e equipamentos de rede, devem ser avaliados pela comissão que controla a aplicação da RoHs.

### **3.3 “Lead Free” pelo mundo**

Outros países estão adotando diretivas similares à européia. Nos Estados Unidos não existe uma restrição federal para o uso de chumbo ou de outras substâncias nos produtos eletrônicos, cada estado tem adotado as medidas restritivas de acordo com suas necessidades. A Califórnia é o único estado americano que restringe a importação, manufatura ou venda de

equipamentos contendo chumbo. Recentemente a cidade de Nova Iorque passou a pedir que os equipamentos eletrônicos se enquadrassem na RoHs. No Japão e na Coréia não existem leis que obriguem em diminuir ou eliminar a quantidade de chumbo nos produtos eletrônicos. No Japão já existem normas para reciclar o lixo gerado por produtos eletrônicos. A China lançou recentemente medidas administrativas para controle de poluição causados por produtos eletrônicos, que tem por objetivo que as empresas controlem o uso das substâncias pesadas, basicamente as mesmas compreendidas pela norma RoHS.[11]

## 4. Processos de fabricação de produtos eletrônicos

### 4.1 PCA – “Printed circuit assembly” – Montagem de circuito impresso

Define-se PCA “*Printed Circuit Assembly*” como sendo as placas de circuito impresso com os componentes montados, resultando em um circuito elétrico que pode desempenhar diversas funções [12].

Na manufatura de produtos eletrônicos, alguns fatores contribuíram para a sua evolução, como por exemplo, o desenvolvimento de processos de fabricação automatizados e com custo competitivo. A invenção dos circuitos integrados, que trata da integração de várias funções em um único componente, e o uso da solda eutética Sn/Pb, que promove excelente contato entre os componentes eletrônicos e as placas de circuito impresso, também contribuíram para a evolução da manufatura de produtos eletrônicos.

Alguns desenvolvimentos das PCAs ocorreram durante a segunda guerra mundial. Nesta época, o desenho do circuito era gravado sobre o laminado base por serigrafia “silk screen” e depois a região sem tinta era corroída gerando as trilhas do circuito. Uma das primeiras aplicações destas placas de circuito impresso foi em rádios. Outro tipo de circuito usado naquela época era feito imprimindo-se um metal condutivo sobre um substrato isolante. Depois da guerra, esses produtos começaram a ser feitos em grandes quantidades.

Hoje, o projeto da PCA deve resultar em um produto com ótimo desempenho, longo ciclo de vida, e que seja facilmente produzida. Dependendo da sua utilização essas placas devem resistir a variações ambientais como temperaturas extremas, umidade, choques mecânicos e vibrações. Em alguns casos deve resistir também a variações atmosféricas, produtos químicos e radiação eletromagnética.

Outros pontos do projeto incluem também, custo de manufatura, tempo para vender o produto no mercado, facilidade para teste, ajustes, substituição ou reparo, tamanho, peso e confiabilidade.

Pesquisas desenvolvidas pelo instituto de interconexão e encapsulamento de circuitos eletrônicos “IPC” identificaram três classes de produtos eletrônicos onde as PCAs são utilizadas.

- Classe 1 – Produtos genéricos, incluindo itens consumíveis, computadores e periféricos e alguns sistemas militares
- Classe 2 – Produtos dedicados, incluindo equipamentos de telecomunicações, controles industriais, instrumentos e sistemas militares que necessitam de longa vida útil e confiabilidade.
- Classe 3 – Produtos de alta confiabilidade, incluindo equipamentos e sistemas onde o contínuo desempenho é exigido.

As PCA's são compostas pelos seguintes componentes básicos.

- Componentes passivos e ativos que são destinados às funções eletrônicas do circuito.
- Placa de circuito impresso que suporta os componentes e realiza a interconexão entre eles.
- Um ou mais conectores que são a interface elétrica entre a PCA e o restante do sistema.
- Partes mecânicas para montagens e conjunto de hardware para proporcionar caminhos térmicos adequados para o bom funcionamento do produto.

#### **4.1.1 Tipos de PCA's**

As PCA's recebem uma variedade de classificações:

- Dependendo do tipo de circuito utilizado (digital, analógico, analógico-digital, radio frequência e micro ondas).
- De acordo com os componentes utilizados e como eles são montados (híbridos, SMD, tecnologia mista, componentes montados em um lado da placa ou dos dois lados).
- De acordo com a construção da PCI (simples face, dupla face, multilayer, flexível, rígido-flexível também com a tecnologia “stripline”).
- De acordo com a complexidade do circuito e a dificuldade de fabricação.

#### 4.1.2 Placas de circuito impresso

A placa de circuito impresso é responsável pelo suporte mecânico dos componentes e pela conectividade elétrica do circuito. É formada por materiais de base como fenolite (papel impregnado com resina fenólica), ou tecido de fibra de vidro impregnado com resina epóxi e trilhas de cobre que garantem a condutividade [13].

As placas podem ser classificadas em diferentes tipos, por exemplo, convencional ou simples face e as profissionais que podem ser dupla face ou “multilayer”. A característica comum entre todas é que elas devem conduzir corrente elétrica para a interconexão dos componentes montados nelas.

Existem 2 processos básicos de produzir as trilhas condutoras nas placas de circuito impresso.

- Subtrativo: No processo subtrativo, a região da folha de cobre que não será usada é corroída, formando as trilhas que ligarão os componentes.
- Aditivo: No processo aditivo, a formação do condutor é feita adicionando cobre sobre a base, esse processo pode ser feito por deposição química ou pasta condutiva.

A base do circuito impresso pode ser constituída de dois tipos de materiais:

- Orgânicos: Materiais orgânicos são os mais comuns na fabricação de placas de circuito impresso. Os mais comuns são:
  - a. FR1, FR2: Folhas de papel prensado impregnado com resina fenólica retardante de chama, os laminados FR1, FR2 possuem baixo custo e boas propriedades elétricas, utilizados em aplicações onde a estabilidade dimensional não é problemática como rádio, calculadoras, brinquedos e etc.
  - b. CEM-1 é composto por folhas de papel impregnado com resina epóxi. Essa estrutura permite que o material tenha propriedades físicas e elétricas melhores que o FR1, FR2, sendo utilizado em detectores de fumaça, calculadoras e na indústria eletrônica.

- c. FR4: esse laminado é construído com 8 mantas de tecido de fibra de vidro impregnado com resina epóxi. É o material mais utilizado na indústria de circuito impresso, devido a boas propriedades elétricas, físicas e mecânicas para a maioria das aplicações.
- d. GI – esse material é composto de tecido de fibra impregnado com resina de poliamida. Destaca-se pela temperatura vítrea de transição de 260 a 300°C enquanto os materiais como FR4 variam de 125 a 135°C.

O uso desses substratos depende das características físicas requeridas que a placa de circuito impresso será submetida, como por exemplo, temperatura, frequência de operação ou força mecânica.

- Não orgânicos: são os substratos de materiais cerâmicos e metais como alumínio, aços moles e cobre-invar-cobre. O uso desses substratos é feito normalmente pela necessidade de dissipação de calor.

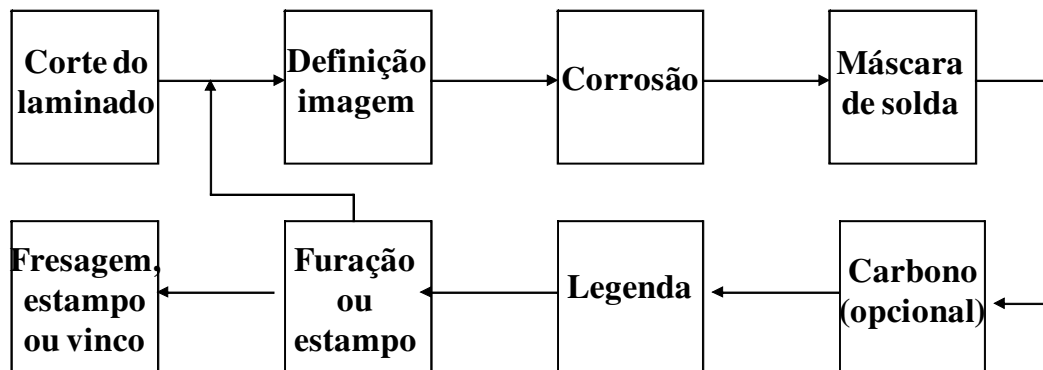
As placas de circuito podem ser rígidas ou flexíveis. Os circuitos flexíveis são feitos de poliéster ou poliamida. Placas rígido-flexíveis são placas que contem circuito flexível conectando placas de circuito rígidas.

Existem 3 alternativas para a produção de placas rígidas pelo processo de transferência de imagem, as placas simples face, dupla face e multilayer.

As placas simples face contém o circuito elétrico em apenas um lado da placa e normalmente são fabricadas pelo processo “print and etch” trata-se da transferência da imagem e corrosão. A transferência de imagem é feita normalmente por serigrafia com a tinta chamada “etch resist” que resiste ao processo da corrosão. Após a transferência de imagem a região que não está protegida é corroída ficando apenas a região para a formação do circuito elétrico. As etapas posteriores são a aplicação de máscara de solda, carbono (opcional), legenda, furação ou estampo podendo ser também fresada, finalmente é aplicado o acabamento final para a proteção do cobre, a furação ou estampo também podem ser feitos após o corte do laminado, o fluxograma do processo convencional é apresentado na Figura 3.

Esse método é normalmente utilizado para placas de baixo custo, alto volume e produtos relativamente simples. Muitas placas utilizam como material base o papel prensado com resina fenólica, por exemplo, o FR1.

A Figura 3 mostra o fluxograma do processo de fabricação de placas convencionais.



**Figura 3: Fluxograma do processo de produção de PCI, convencional, simples face.**

Placas dupla face possuem circuito elétrico nos dois lados, podendo ser classificadas em duas categorias com ou sem furo metalizado. As placas de furos metalizados podem ser classificadas em PTH – “plated through-hole” ou STH “silver through hole”.

A metalização dos furos pelo processo galvânico “plating” é utilizado desde 1950. O substrato da PCI é isolante, assim os furos necessitam ser metalizados para promover a ligação elétrica dos dois lados. O processo de metalização dos furos consiste em primeiro catalisar superfície interna dos furos com paládio e em seguida depositar uma fina camada de cobre por redução química a partir de uma solução que contém cobre. Em seguida é feito o processo de deposição eletrolítica do cobre para reforçar a espessura da camada no interior do furo.[14]

A tecnologia STH é utilizada normalmente com materiais fenólicos ou composite. Após o processo de corrosão dos dois lados a placa é furada e os furos são preenchidos com tinta condutiva, normalmente prata ou pasta de cobre. As placas STH possuem resistência elétrica maior do que as placas PTH.

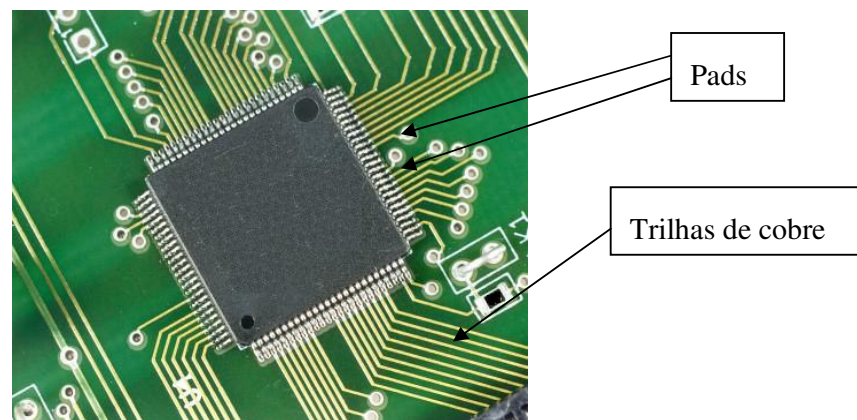
As placas MLBs “Multilayer boards” possuem uma ou mais camadas internas, suas principais aplicações são produtos como câmeras digitais, celulares, computadores, notebooks e diversos outros produtos.

Os produtos hoje em dia possuem uma tendência a agregar um maior número de funções em uma menor área de circuito impresso.

As placas “multilayer” vêm se popularizando, com isso a densidade de trilhas a quantidade de furos e de camadas vêm aumentando gradativamente no circuito impresso.



Hoje temos placas multicamadas fabricadas com os chamados furos cegos “blind vias” que são furos utilizados apenas para conectar as camadas internas da placa. Cada vez mais são necessários equipamentos de ultima tecnologia para a produção dessas placas. A Figura 4 mostra uma placa de circuito impresso montada com um componente SMD.



**Figura 4: Exemplo de placa de circuito impresso**

#### **4.1.2.1 Acabamento das PCI – Placas de circuito impresso**

Após a fabricação da PCI, o cobre necessita ser protegido com um acabamento final para evitar a sua oxidação. A melhor alternativa era a liga de estanho chumbo (Sn63/Pb37) aplicada através do processo de HASL “Hot Air Solder Leveling” (solda nivelada por ar quente). Com a implantação das diretivas RoHS e WEEE o acabamento final necessitou ser modificado, as diretivas não permitem a utilização do chumbo (Pb).

Existem várias alternativas para o acabamento final, que podem influenciar no processo de montagem dos componentes SMD e dos componentes convencionais. São descritos abaixo os acabamentos mais utilizados na indústria.

##### **4.1.2.1.1 ENIG – “Electroless Nickel Immersion Gold”**

O acabamento ENIG é produzido através de imersão em um banho sem a necessidade de aplicação de corrente, o processo deposita uma camada de níquel sobre o cobre através de um agente redutor. Após esse processo a placa é imersa em um banho aquecido de ouro que deposita uma fina camada de ouro sobre o níquel, cobrindo toda a superfície.

A superfície desse acabamento possui uma excelente planicidade da superfície e ótima molhabilidade, durante a soldagem o ouro dissolve uma pequena quantidade, deixando uma camada de níquel livre e sem oxidação para a formação da liga metálica com a pasta de solda e terminal.[15]

O ENIG aumenta o tempo que a placa pode ficar estocada em relação a outros acabamentos alternativos ao Sn/Pb. Esse acabamento não é sensível à contaminação iônica, sendo compatível com diversos fluxos de solda. No entanto, ENIG apresenta baixa resistência durante o processamento e manuseio da placa de circuito impresso [11].

#### **4.1.2.1.2 OSP – “Organic Solderability Preservative”**

O acabamento OSP trata-se de uma cobertura orgânica que preserva a superfície do cobre contra oxidação até a soldagem. A cobertura orgânica reage com a superfície do cobre formando uma camada monomolecular protegendo a superfície do cobre até que sofra um processo térmico que remova o produto. [15]

O OSP é uma das melhores alternativas para substituir a liga Sn63/Pb37, devido ao seu custo. A aplicação é simples, livre de contaminação iônica e deixa a superfície regular, também possui boa soldabilidade, no entanto, é conhecido por seu curto tempo de estocagem da placa de circuito impresso [11].

#### **4.1.2.1.3 HASL – “Hot Air Solder Level”**

O processo HASL é aplicado após a fluxagem da placa e imersão dentro do banho de estanho, após a imersão a placa passa por uma faca de ar que nivela a superfície do metal sobre a placa, a aplicação do metal protege a superfície do cobre contra oxidação.

O acabamento em HASL com liga “*lead free*” é uma boa alternativa, apresenta boa molhabilidade. Para a liga lead free a temperatura desse processo é maior do que no processo com a liga Sn63/Pb37, resultando algumas vezes em empenamento da placa de circuito impresso e pode também absorver produtos químicos indesejados [11].

### **4.1.3 Pastas de solda**

A pasta de solda utiliza tecnologias atuais em sua fabricação, constantemente passa por testes para aplicações em novas tecnologias de encapsulamento como BGA “Ball grid array”, QFP “Quad flat package”, QFN “Quad flat no leads”, FPBGA “Fine Pitch BGA” e etc, além de requerer boa molhabilidade para o acompanhamento da tecnologia Lead Free. [16]

A pasta de solda é composta de pequenas partículas de metal e fluxo. Esses dois materiais são misturados de acordo com procedimentos estabelecidos. As propriedades da pasta de solda são determinadas pelas matérias primas utilizadas. O controle das matérias primas é fundamental para manter as características finais da pasta. Os parâmetros de controle para a pasta são o tamanho de grão, formato e a química de superfície. A qualidade do fluxo depende da pureza química, consistência e viscosidade.

A pasta de solda “tin lead” Sn/Pb é uma liga tipicamente composta por 63%Sn/37%Pb ou 62%Sn/36%Pb/2%Ag e existem diversas outras ligas utilizadas comercialmente. Com a entrada das diretivas WEEE e ROHS novas pastas precisaram ser desenvolvidas para a eliminação do chumbo (Pb). A maioria das pesquisas aponta a liga Sn/Ag/Cu como a principal liga alternativa para o Lead Free. A temperatura de fusão destas pastas é tipicamente maior do que a liga Sn/Pb. Todos os parâmetros foram estudados para garantir as boas características elétricas, mecânicas e químicas da antiga liga Sn/Pb. Hoje temos disponíveis várias ligas de solda Lead Free que são mostrados na Tabela 4 juntamente com seus respectivos pontos de fusão.

**Tabela 4: Ligas de Solda “Lead Free” e ponto de fusão [17]**

Liga de Solda	Ponto de fusão (°C)
Sn 96,5/Ag 3,0/Cu 0,5	217 - 220
Sn 96,5/Ag 3,5	221
Sn 99,3/Cu 0,7	227
Sn 96,2/Ag 2,5/Cu 0,8/Sb 0,5	213 - 218
Sn 91,8/Ag 3,4/Bi 4,8	202 – 215
Sn 95/Sb 5	232 - 240
Sn 91/Zn 9	199
Bi 58 / Sn 42	138

Dentre essas pastas a liga com melhor repetibilidade de processo e rendimento “yield” é a pasta Sn/Ag/Cu que está sendo utilizada por grandes empresas atualmente. [17]

Os grãos da pasta de solda são normalmente esféricos, as impurezas afetam a qualidade da solda. Outro parâmetro importante é a distribuição de tamanho do grão chamado de PSD “Particle size distribution”. O tamanho de grão e o seu formato afetam o desempenho da pasta de solda mudando suas características de impressão e a tendência de formação de “solder ball”, que são pedaços de solda que se soltam sobre a placa após a refusão. As pastas de solda são classificadas de acordo com o tamanho de grão. Por exemplo, pastas com tamanho de grão entre 40 a 75  $\mu\text{m}$  são do tipo 2. Essas pastas são usadas principalmente para soldagem de placas que não possuem componentes “fine pitch”, que são componentes críticos onde o espaçamento entre os “pads” é pequeno. As pastas com tamanho de grão entre 25 a 45  $\mu\text{m}$  são do tipo 3, normalmente são usadas para aplicações com componentes “fine pitch”. Atualmente, a grande maioria das pastas fornecidas são do tipo 3, por exemplo a pasta da Heraeus F640 (Lead Free) e a pasta F10 (Sn/Pb) são do tipo 3 e podem ser fornecidas no tipo 4 que possui tamanho de grão entre 20 a 38  $\mu\text{m}$ .

Os grãos da pasta de solda não devem ter a superfície áspera ou em forma irregular, pois afeta o desempenho da pasta de solda. A pasta com grãos de superfície irregular tende a oxidar mais rapidamente do que a pasta com os grãos esféricos, que em muitos casos aumenta o efeito “solder ball”. A presença de óxido na pasta pode levar a perda na estabilidade da viscosidade e conseqüentemente a problemas na impressão. Assim, a pasta de solda ideal deve conter grãos esféricos, poucos grãos de óxido metálico e uma distribuição de tamanho de grão consistente. [16]

#### **4.1.3.1 Fluxos**

O fluxo da pasta de solda é tipicamente composto de resina, solvente, modificador de reologia e ativador. A resina utilizada pode ser do tipo breu ou colofônia e do tipo terpênicas. A resina também atua como isolante, que é ideal para formulação das pastas “no-clean”. Antes de escolher o tipo de resina é necessário verificar, o conteúdo de ácido, ponto de fusão, viscosidade, cor e em alguns casos a facilidade de limpeza. A resina impacta na aderência da pasta antes da refusão, o que ajuda que os componentes não se desloquem durante o processo de montagem.

O solvente atua como o meio de transporte para a pasta de solda. É muito importante escolher o solvente correto, ele afeta a vida útil, tempo no stencil, que é a tela utilizada na impressão da pasta de solda, o perfil de temperatura também é afetado. Solventes com baixa pressão de vapor podem aumentar a vida útil e o tempo no “stencil”. As pastas são formuladas

utilizando solvente que promova excelente vida útil e tempo no stencil, mas não exijam pré-aquecimento muito grande.

Os modificadores de reologia são aditivos que influenciam a definição de impressão e a rolagem da pasta de solda. Eles também afetam as características de reologia o que pode provocar curtos ou buracos na solda e também previnem a separação da pasta durante um longo tempo de estocagem. Os modificadores de reologia são tipicamente tixotrópicos e também afetam a viscosidade da pasta.

O princípio de atuação dos ativadores é remover óxidos metálicos e a contaminação da superfície metálica da placa e dos terminais dos componentes durante a refusão. Eles também previnem que o metal em estado líquido, que é altamente reativo, reaja com a atmosfera do forno antes de solidificar. Os ativadores são tipicamente ácidos e livre de haletos. Apesar de que em alguns casos estes ainda sejam usados.

#### **4.1.3.2 Tipos de pastas**

De acordo com as leis federais americanas e com a adoção do protocolo de Montreal, foi proibido o uso de componentes que afetam a camada de ozônio (CFC - Cloro Flúor Carbono), com isso os solventes utilizados na limpeza das PCIs necessitaram de nova formulação. Muitos solventes alternativos são usados pelos fabricantes. As pastas “no clean” e “water clean” ( a base de água) vem tornando-se produtos predominantes na manufatura atual.[18].

##### **4.1.3.2.1 Pastas “No Clean”**

As pastas de solda “No Clean” se tornaram um eficiente método para reduzir custos, evitando-se a necessidade de limpar a placa antes da operação de solda, evitando assim o lixo gerado por essa limpeza. As pastas “no clean” utilizam avançados métodos de ativação que permitem ótima molhabilidade em diversos acabamentos superficiais das PCI's, enquanto mantém todas as características essenciais das pastas de solda.

O resíduo dessas pastas é normalmente incolor e mínimo, o que elimina os problemas cosméticos que aparecem nas demais pastas.

##### **4.1.3.2.2 Pastas solúveis em água**

As pastas a base de água são utilizadas em aplicações onde o resíduo precisa ser removido. As pastas promovem excelente molhabilidade, mas tem alguns problemas como a

vida útil e o tempo que fica sobre o stencil. Os fabricantes têm desenvolvido boas pastas de solda a base de água. Um dos problemas que aparecem com o uso destas pastas é remover o fluxo de solda de regiões de difícil acesso na placa, tais como pequenas distâncias entre componentes e sob BGA's.

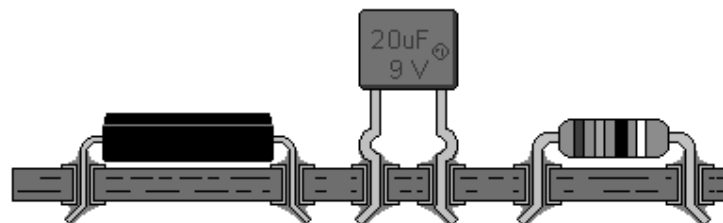
#### 4.1.4 SMD–“Surface mount device”–Dispositivos de montagem de superfície

O processo SMD (Surface Mount Device) trata dos componentes montados sobre a superfície da placa sem furos para a sustentação mecânica [19].

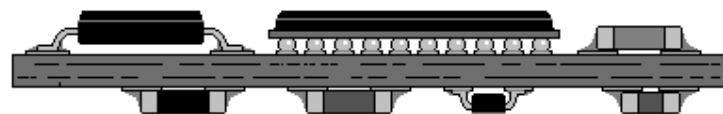
Existem diversas siglas para representar, são elas: SMA “*Surface mount assembly*”, SMD “*surface mount device*” e SMT “*surface mount technology*”.

A montagem SMD é feita através da impressão de pasta de solda na placa com uma tela de aço conhecida como “*stencil*”, em seguida vem à colocação dos componentes e depois a refusão da pasta de solda para conectar eletricamente os componentes e a placa. O fluxo faz parte dos componentes da pasta de solda, ele é responsável pela desoxidação dos “*pads*” e dos terminais dos componentes, facilitando a soldagem.

Também é possível realizar a montagem dos componentes SMD através do processo de solda por onda, esse processo é utilizado quando a placa possui componentes SMD e componentes convencionais.



**Figura 5: Montagem convencional**



**Figura 6: Montagem SMD [19]**

O processo SMD aumenta a automação na montagem de circuitos eletrônicos, melhora a resposta em frequência, diminui a interferência eletromagnética, reduz a área do circuito em 50% quando comparado com o processo de montagem convencional, reduz o número de camadas da PCI em 40% e reduz o custo do produto em 50%, aumenta a velocidade de colocação dos componentes e aumenta o rendimento “Yield” [20].

Os componentes SMD constantemente aumentam o nível de integração e diminuem seus tamanhos, a cerca de uma década os resistores comuns do mercado eram do tipo 0805 que possuem dimensões de 2,00mm x 1,25mm, hoje existem componentes 01005 que possuem 0,25 mm x 0,125 mm.

Os encapsulamentos dos CI’s evoluíram para componentes como BGA “Ball grid array”, QFN “Quad flat no leads”, QFP “Quad flat package” e etc.

Na Figura 7 é possível comparar os encapsulamentos dos componentes eletrônicos com a tecnologia “Through hole packages” que são os componentes que necessitam de um furo na PCI para sua fixação e os componentes “Surface mount packages” que são os componentes que não necessitam de furos para sua fixação na PCI.

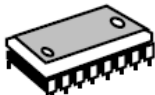
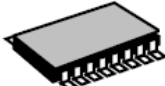

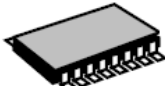


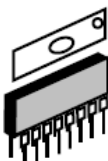

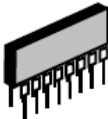




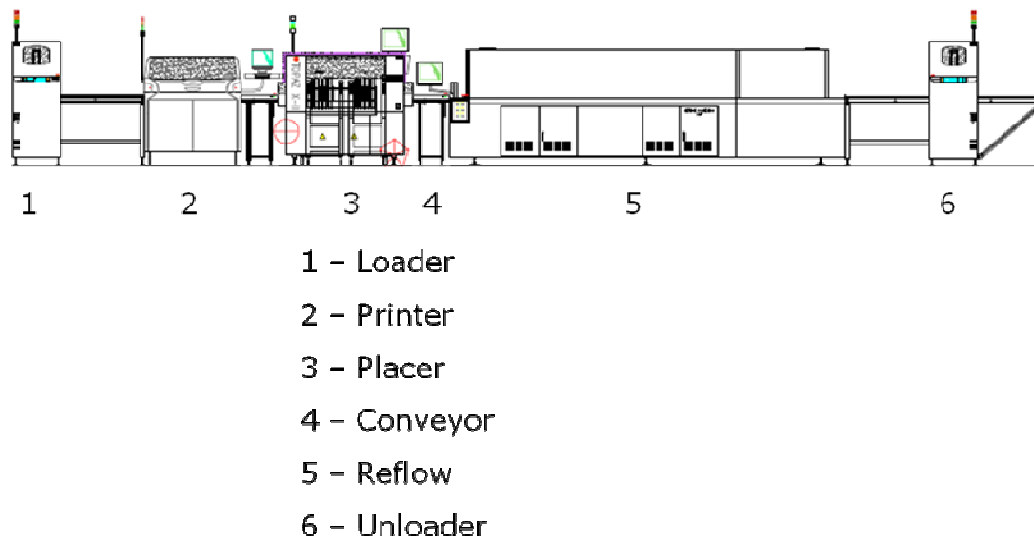
Componentes convencionais	Componentes SMD
 Encapsulamento DIP “Dual In-Line Package”	 Encapsulamento SO ou SOP “Small Out-Package”
 Encapsulamento SH-DIP “Shrink”	 Encapsulamento QFP “Quad Flat”
 Encapsulamento SK-DIP SL-DIP “Skinny DIP, Slim DIP”	 Encapsulamento LCC “Leadless Chip Carrier”
 Encapsulamento SIP “Single In-Package”	 Encapsulamento PLCC, SOJ “Plastic Leader Chip Carrier with Butt Leads”
 Encapsulamento ZIP “Zig-zag In-line Package”	 Encapsulamento BGA “Ball Grid Array”
 Encapsulamento PGA “Pin Grid Arrav ou Column”	 Encapsulamento TAB “Tape Automate Bonding”
	 Encapsulamento CSP “Chip Scale Package”

Figura 7: Encapsulamentos em tecnologia Convencional “Though Hole e SMD [21]

Normalmente a linha de montagem SMD é composta dos seguintes equipamentos básicos, carregadores de placa (loader), impressora de pasta de solda (stencil printer), colocação dos componentes (pick and place), esteira (conveyor), forno de refusão (reflow) e descarregador de placas (unloader), na Figura 8 é possível observar um exemplo de uma linha básica de montagem de placas em SMD, na Figura 9 observa-se equipamentos reais de produção SMD.



**Figura 8: Desenho esquemático linha padrão de SMD**



a)

b)

c)

**Figura 9: Equipamentos reais de produção SMD, a)“Printer”, b)“Placer”, c)“Reflow”**



## 5. Metodologia

A migração eletroquímica será estudada usando uma PCI de testes, onde a distância entre os terminais (“pads”) será variada de acordo com os valores de distância mais usual dos componentes comerciais.

O acabamento final da PCI também será variado, utilizaremos os acabamentos ENIG e HASL – Lead Free, que utiliza a liga de solda fabricada pela CESBRA de composição Sn 99,3 / 0,7 Cu, os acabamentos foram descritos no parágrafo 4.1.2.1.

Utilizamos a pasta de solda Lead Free SAC (Sn/Ag/Cu) descrita no parágrafo 5.1.

Aplicamos uma tensão variando de 2 a 10 Volts, simulando o funcionamento elétrico “normal” de uma PCB montada.

A qualidade da solda nas placas de teste foi avaliada por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura.

### 5.1 Pastas de solda

Utilizamos duas pastas de solda comerciais descritas abaixo.

- Heraeus F640 – Sn 96,5 / Ag3 / Cu 0,5 Ponto de fusão 217°C

A pasta de solda da Heraeus é fabricada na Alemanha e nos Estados Unidos, sendo uma das pastas amplamente conhecida no mercado de SMD, que denominamos nesse trabalho como pasta tipo A. [22]

Sua curva característica de refusão é mostrado na Figura 10.

- Nihon Almit - Src Solder Paste – LFM-HEE LFM 48W – TM-HP-Flux F12 Sn 96,5 / Ag 3 / Cu 0,5 ponto de fusão 220°C.

Pasta de solda fabricada pela empresa japonesa Nihon Almit, que denominamos como pasta tipo B.[23]

Sua curva característica de refusão é mostrada na Figura 11.

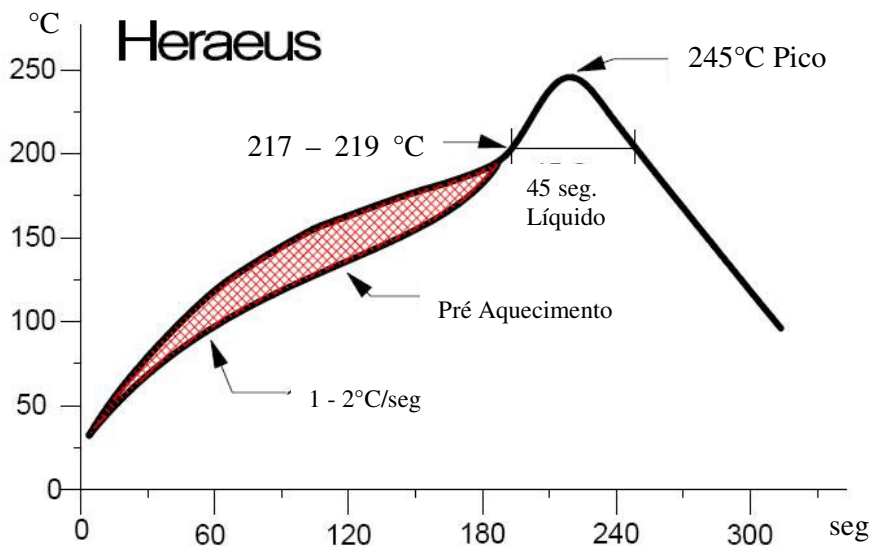


Figura 10: Curva de refusão da pasta de solda F640 SAC da Heraeus [22]

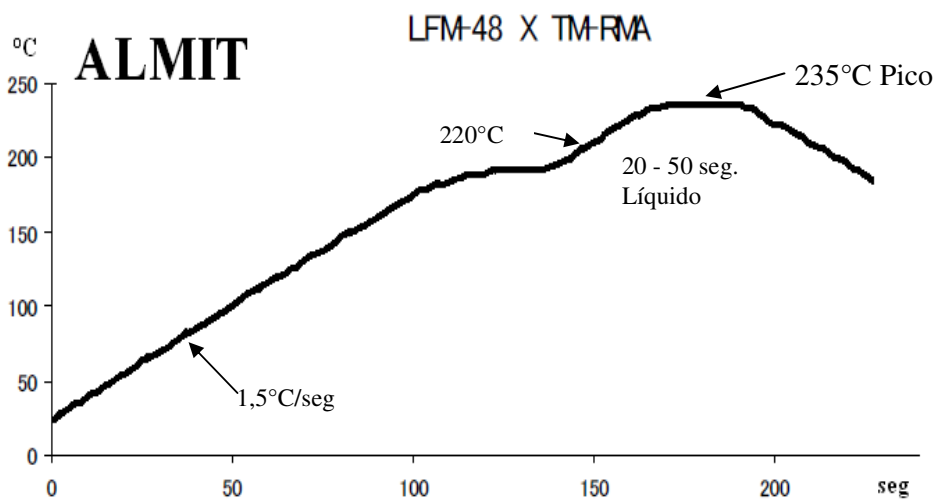


Figura 11: Curva de refusão da pasta de solda LFM48 – Nihon Almit [23]

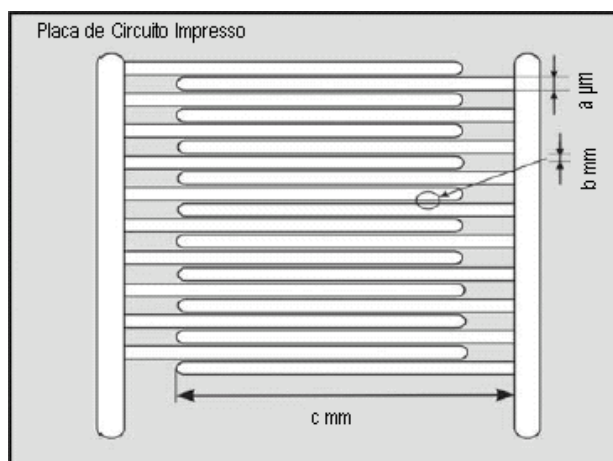
## 6. Parte experimental

Todos os testes realizados neste trabalho foram conduzidos de forma a reproduzir as condições de processo de placas de circuito impresso profissionais e também condições de funcionamento destas placas. As placas passaram pelo processo de impressão e refusão.

### 6.1 Estrutura de teste

Foi desenvolvida uma estrutura de testes tipo “comb” com espaçamentos entre as linhas de 254 e 102 microns, que são distâncias usuais em PCI’s.

A estrutura de teste usada é mostrada na Figura 12:



**Figura 12: Estrutura de teste da placa de circuito impresso [4]**

### 6.2 Placa de circuito impresso

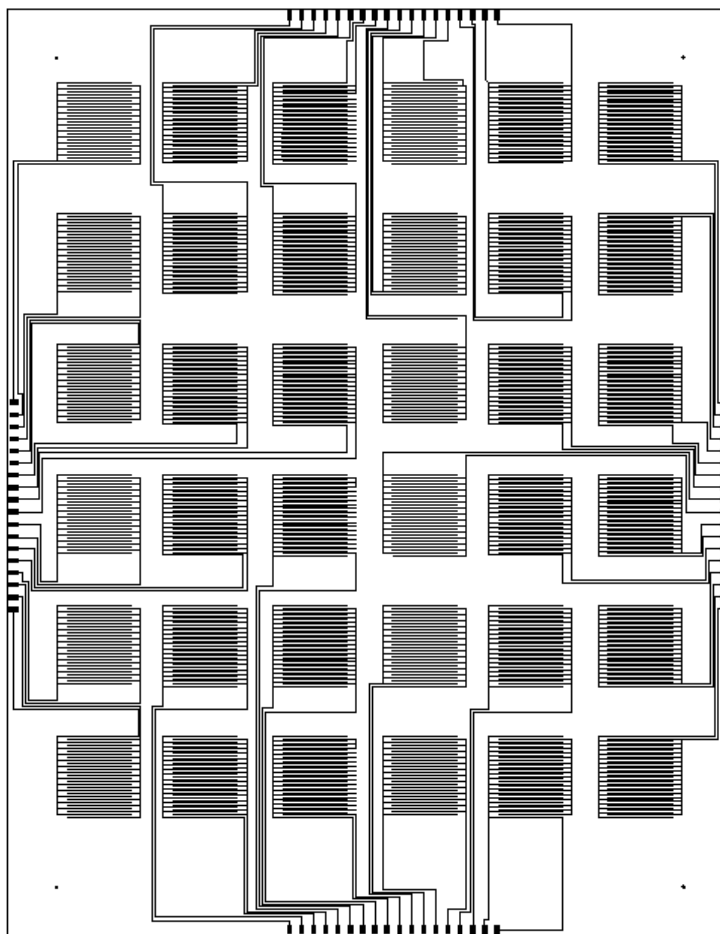
A placa de circuito impresso foi fabricada usando laminado tipo FR-4 (epóxi-fibra de vidro), com espessura de 1,6 mm e camada de cobre de 0,5 oz (18 µm) em apenas um dos lados (face simples ou convencional). O processo de fabricação envolveu as etapas de definição das trilhas por método fotográfico tradicional e corrosão com solução de persulfato de amônia ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). [24]

A placa de circuito impresso foi projetada a fim de obtermos diversas variações da estrutura da Figura 12. Utilizamos trilhas com 0,35 mm de largura, que corresponde a distância “a”, o comprimento da pista distância “c” é 15 mm e dois valores de espaçamento entre as pistas que é distancia “b” conforme mostrado na Tabela 5. Estes valores foram escolhidos de acordo com os espaçamentos mais comuns usados em placas de circuito impresso profissionais.

As estruturas mostradas na Figura 12 foram produzidas variando-se a distância “b”, utilizamos as estruturas com espaçamento de 102  $\mu\text{m}$ , e 254  $\mu\text{m}$ . Os testes foram realizados de acordo com a Tabela 5:

**Tabela 5: Distribuição das amostras testadas**

Pasta de solda	Acabamento da placa	Distância dos pads - "b" ( $\mu\text{m}$ )
A	HASL - Lead Free	102
		254
	Ni/Au	102
		254
B	HASL - Lead Free	102
		254
	Ni/Au	102
		254

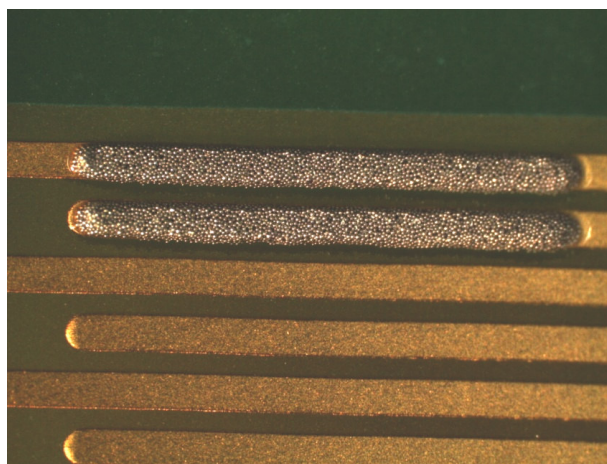


**Figura 13: Placa de circuito impresso projetada e utilizada**

As placas mostradas na Figura 13, foram produzidas com dois diferentes tipos de acabamentos: níquel-ouro: ENIG (Electroless nickel gold) e HASL (Hot air solder leveling) sem chumbo (lead free), que são os mais comuns entre as placas profissionais.

### 6.3 Impressão

O processo de aplicação da pasta de solda sobre as estruturas foi realizado utilizando uma impressora profissional Panasonic KXF-1D3C. O processo foi realizado usando rodo de metal. Os parâmetros de impressão foram: ângulo do rodo  $60^\circ$ , pressão  $25 \times 10^{-2} \text{ N/mm}^2$ , velocidade de impressão 15 mm/s. Utiliza-se estêncil eletroformado de Ni “níquel” com espessura de 130 microns (5 mils). A Figura 14 mostra a pasta aplicada sobre a estrutura de teste antes do processo de refusão.

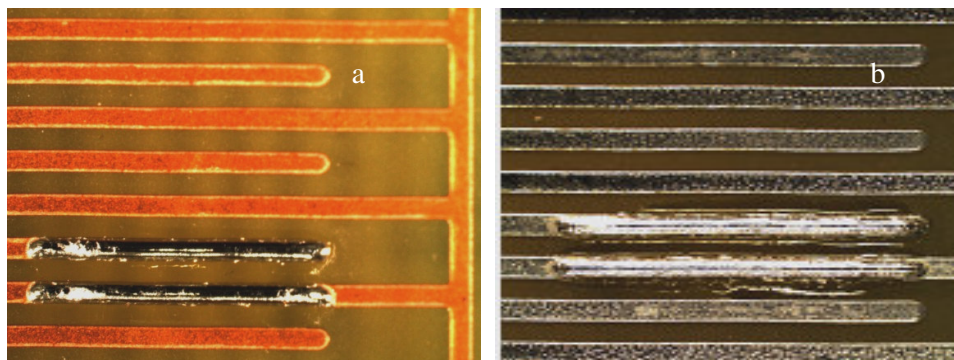


**Figura 14: Impressão antes da refusão, acabamento ENIG**

### 6.4 Refusão

O processo de refusão da pasta de solda foi realizado utilizando-se um equipamento profissional marca Vitronics, com 13 zonas sendo 10 de aquecimento e 3 de resfriamento. Utilizamos dois perfis de temperatura de refusão, de acordo com a pasta de solda aplicada.

A Figura 15 mostra a estrutura após o processo de refusão.



**Figura 15: Imagem da estrutura após a refusão: a) Acabamento ENIG, b) Acabamento HASL – Lead Free**

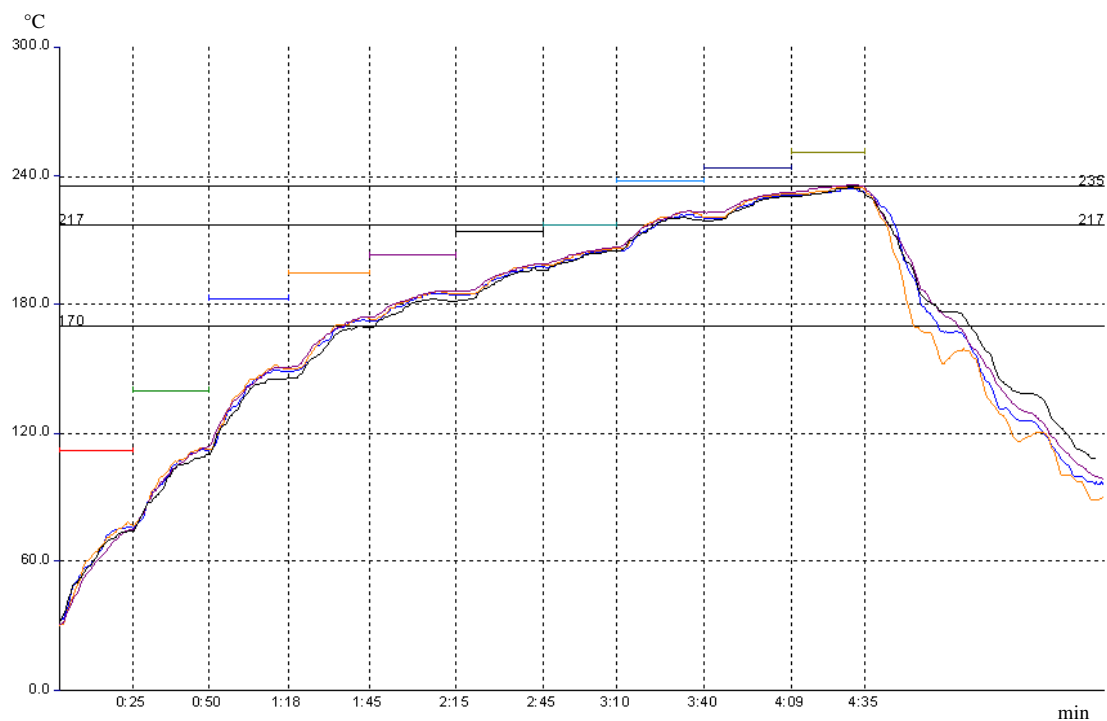
Utilizamos o equipamento “Solderstar Neptune Datalogger” para a medição e ajuste do perfil térmico de refusão da pasta de solda.

Para a pasta de solda tipo A, utilizamos o ajuste do forno de refusão de acordo com a Tabela 6:

**Tabela 6: Temperaturas das zonas para o ajuste de forno de refusão, pasta tipo A**

Zona	Temperatura (°C)	Zona	Temperatura (°C)
1	90	6	209
2	118	7	217
3	143	8	216
4	171	9	235
5	193	10	250

O perfil térmico de temperatura é mostrado na Figura 16.



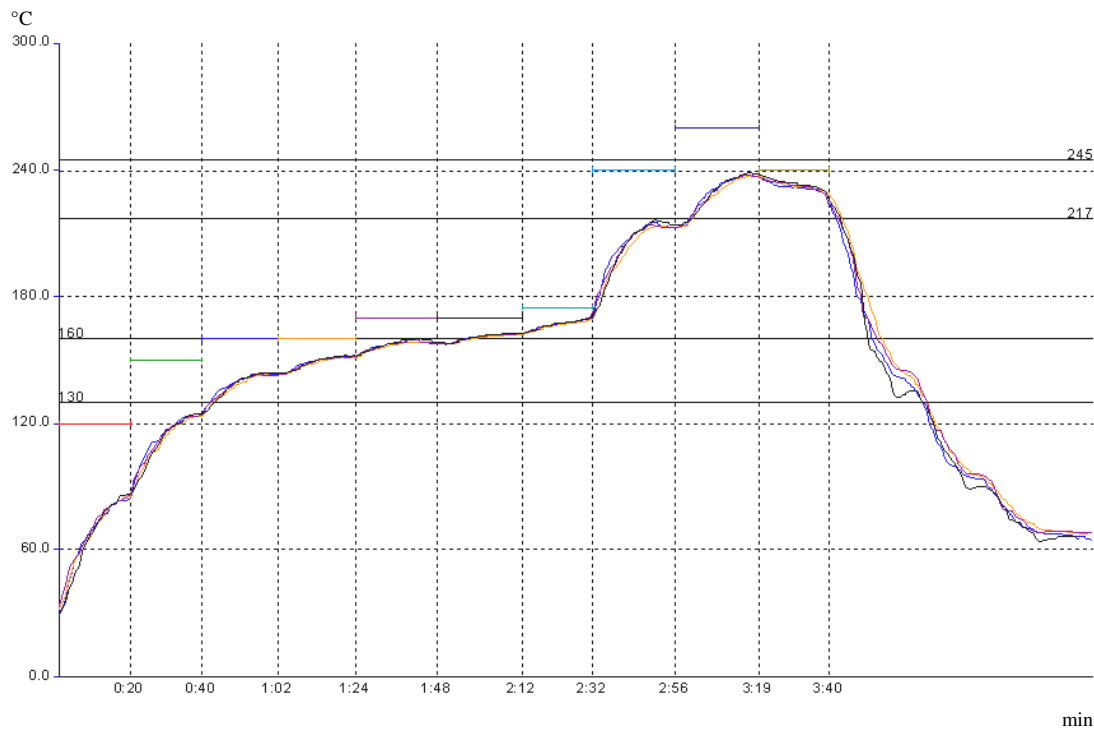
**Figura 16: Perfil térmico de refusão Pasta A**

Para a pasta de solda tipo B, utilizamos o ajuste do forno de refusão de acordo com a Tabela 7:

**Tabela 7: Temperaturas das zonas para o ajuste de forno de refusão, pasta tipo B**

Zona	Temperatura (°C)	Zona	Temperatura (°C)
1	120	6	170
2	150	7	175
3	160	8	240
4	160	9	260
5	170	10	240

O perfil térmico de temperatura é mostrado na Figura 17.



**Figura 17: Perfil térmico de refusão Pasta B**

## 6.5 Limpeza

A pasta de solda conforme explicado anteriormente no parágrafo 4.1.3 possui fluxos em sua composição que auxiliam o processo de soldagem. Precisamos remover o fluxo para estudarmos o efeito da migração eletroquímica.

As placas após a produção foram limpas pelo processo de ultrassom durante 30 minutos, sendo 10 minutos em acetona, 10 minutos em álcool isopropílico e 10 minutos em água deionizada.

As amostras antes e após a limpeza foram analisadas através de microscopia ótica, utilizando o microscópio modelo Leica S8AP0, para avaliar a qualidade de impressão, perfil das linhas impressas e eficiência da limpeza.

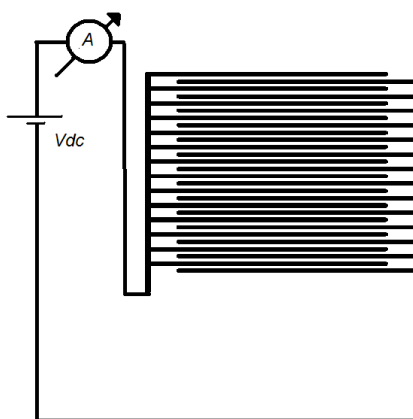
Após os testes de migração eletroquímica as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) para observar a formação dos curtos (dendritas). As medidas foram realizadas no microscópio Stereoscan da Leica equipado com EDS de fabricação da Oxford. As análises EDS foram coletadas com o software INCA também da Oxford. As medidas SEM e EDS foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP.



## 6.6 Caracterização elétrica

O efeito da migração eletroquímica foi estudado utilizando o método da gota de água. Após a limpeza para a remoção do fluxo foi aplicada uma gota d'água deionizada com volume controlado através de uma micropipeta. Nos testes executados utilizamos 10  $\mu\text{l}$  de água deionizada com resistividade de 18,2  $\text{M}\Omega\text{cm}$ , a temperatura ambiente durante o experimento era 23°C.

Aplicamos um potencial elétrico  $V_{dc}$  e medimos os valores de corrente em função do tempo. As medidas de corrente foram feitas utilizando um multímetro HP-34401A interligado a um microcomputador.



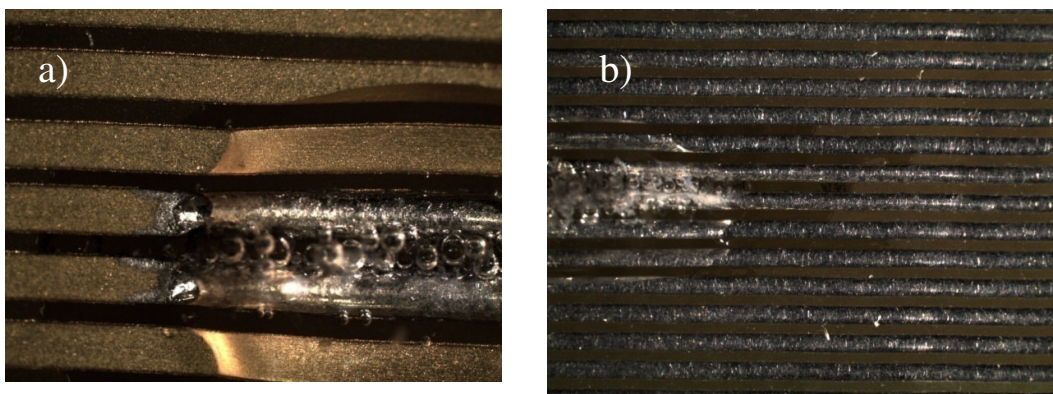
**Figura 18: Diagrama elétrico da montagem do sistema.**

A partir das medidas de corrente, calculamos a resistência da estrutura e levantamos gráficos de Resistência versus Tempo. Através desses gráficos conseguimos observar quando ocorre a formação de curto, resultante da formação de dendritas geradas durante o processo da migração eletroquímica.

## 7. Resultados experimentais

### 7.1 Caracterização elétrica

Inicialmente o potencial elétrico Vdc aplicado nos terminais foi variado entre 2 a 10 V. Observou-se experimentalmente tanto a migração eletroquímica como a decomposição da água. [2] Com o valores de potencial elétrico Vdc acima de 4V, o fenômeno da decomposição da água se intensifica, observa-se a presença de bolhas decorrentes da formação de moléculas de H<sub>2</sub>, que dificulta a observação do efeito da migração eletroquímica, como mostrado na Figura 19 a) e b).



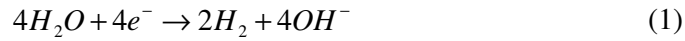
**Figura 19: Estruturas ENIG e HASL – Lead Free energizados com tensão de 4V**

O gráfico da Figura 20, obtido destas amostras, mostra que a resistência de isolamento entre os terminais não diminui gradativamente, aumentando depois de alguns minutos de teste.

De acordo com a teoria de decomposição da água o potencial de equilíbrio da água é 1,23V [2]. Quando a tensão elétrica Vdc é aplicada, a água é ionizada e os íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> ficam próximos aos eletrodos e a corrente flui rapidamente

De acordo com pesquisas de H. Katayanagi et al. [25], o valor do pH próximo aos eletrodos durante a eletrólise da água muda quando é aplicado uma tensão mínima de 2Vdc. No ânodo o meio torna-se ácido com o pH máximo de 3, no cátodo torna-se alcalino com o pH mínimo de 10. A reação esperada é a seguinte.

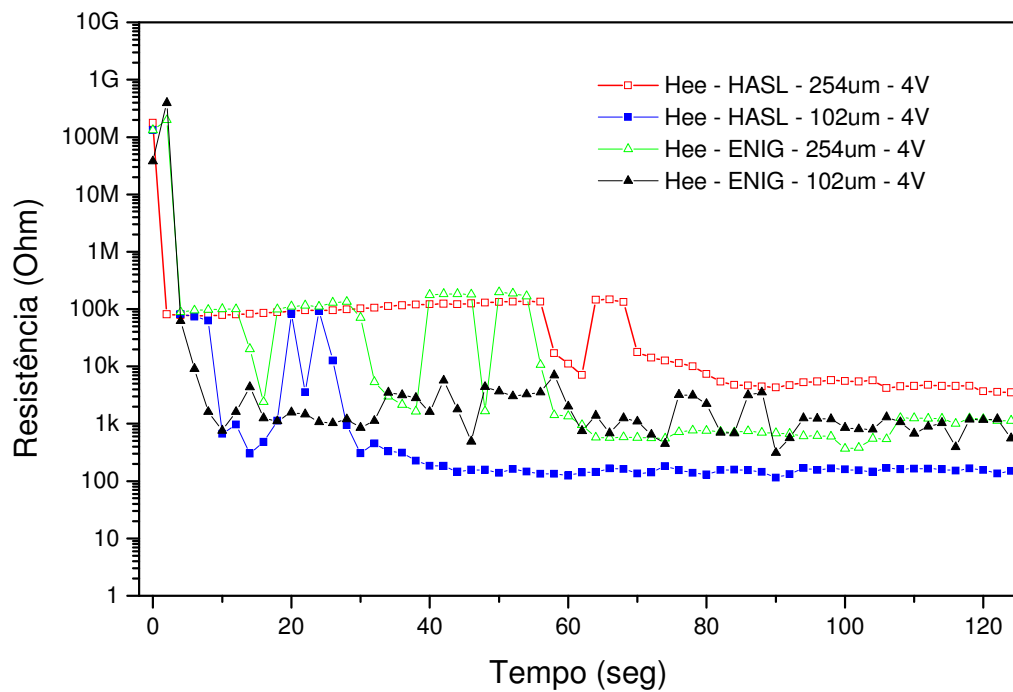
Lado do cátodo



Lado do ânodo



Assim, no lado do cátodo chegam os íons  $H^+$  vindos do ânodo porquê a força do campo elétrico pode gerar elétrons. Essa é a razão da observação de formação de bolhas durante o processo.



**Figura 20: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta B sobre acabamento HASL e ENIG, tensão 4V.**

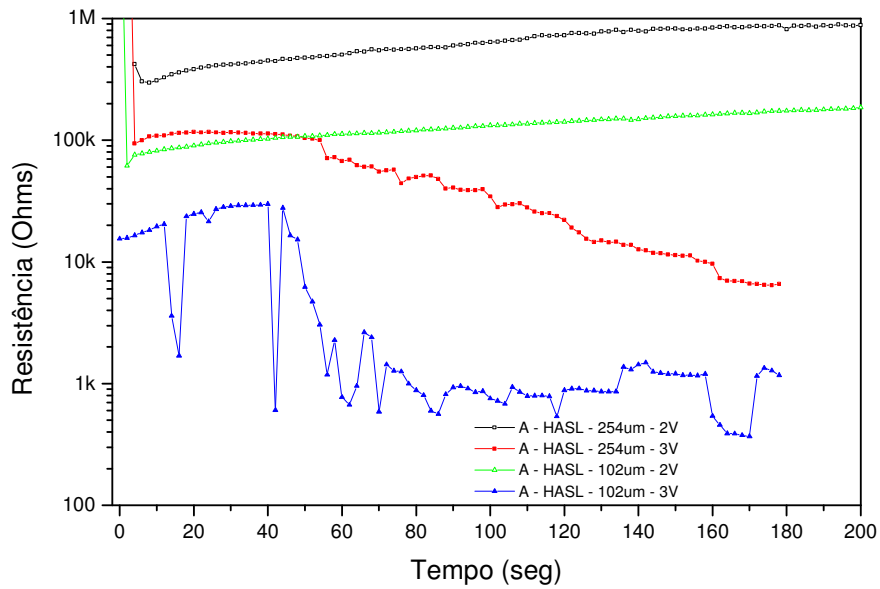
Com o objetivo de minimizar a formação de bolhas e o fenômeno de variação da resistência de isolamento, utilizamos apenas as tensões elétricas Vdc 2 e 3 V para estudarmos o efeito de migração eletroquímica. [2]

As experiências foram executadas nas condições descritas na Tabela 8.

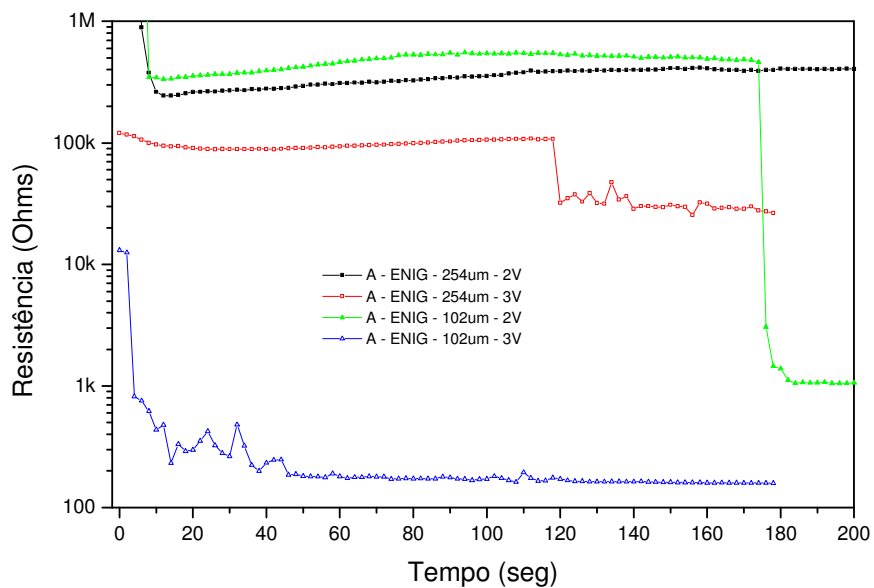
**Tabela 8: Índice das amostras**

<b>Pasta</b>	<b>Acabamento</b>	<b>Espaçamento</b>	<b>Tensão</b>
A	ENIG	254	2
A	ENIG	254	3
A	ENIG	102	2
A	ENIG	102	3
A	HAL Lead Free	254	2
A	HAL Lead Free	254	3
A	HAL Lead Free	102	2
A	HAL Lead Free	102	3
B	ENIG	254	2
B	ENIG	254	3
B	ENIG	102	2
B	ENIG	102	3
B	HAL Lead Free	254	2
B	HAL Lead Free	254	3
B	HAL Lead Free	102	2
B	HAL Lead Free	102	3

### 7.1.1 Pasta A acabamentos HASL e ENIG



**Figura 21: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta A sobre acabamento HASL**



**Figura 22: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta A sobre acabamento ENIG**

Na Figura 21 são apresentados os gráficos obtidos das amostras preparadas com a pasta de solda A sobre acabamento HASL. Observa-se que quando é aplicado tensão Vdc de 2V, não acontece o curto, ou seja não houve a migração eletroquímica. Quando são aplicados Vdc 3V o fenômeno da migração eletroquímica é observado através da queda do valor de isolamento. Observa-se no gráfico referente a amostra com espaçamento de 102  $\mu\text{m}$  e potencial elétrico 3 Vdc pequenas oscilações nos valores de resistência sugerindo que as dendritas podem estar se rompendo.

Nos gráficos apresentados na Figura 22, observamos um comportamento semelhante ao anterior, com exceção da amostra com 102  $\mu\text{m}$ , 2Vdc que rompeu depois de 176 seg, contrariando os resultados obtidos na amostra semelhante mostrada na Figura 21. A menor distância entre os terminais pode ter favorecido esse resultado.

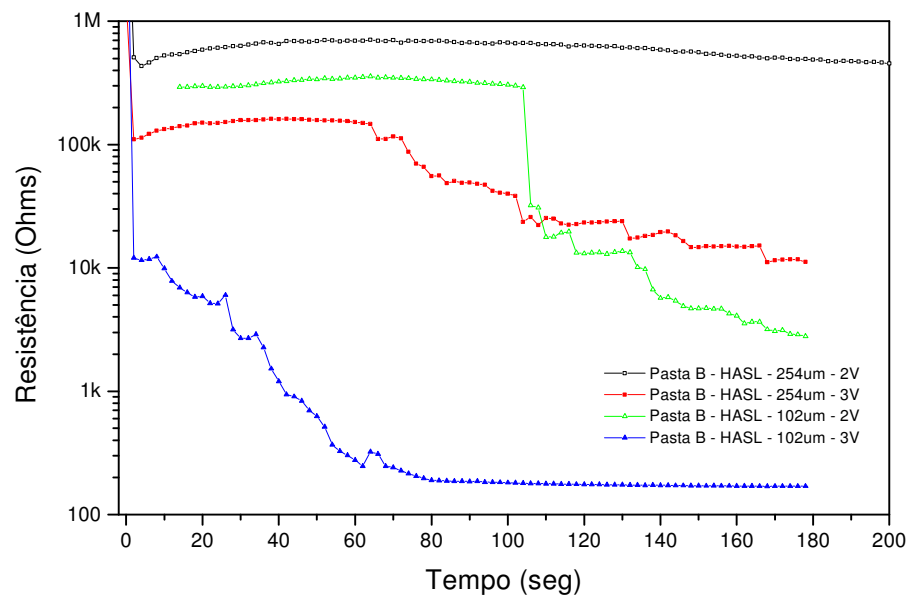
**Tabela 9: Tempo para curto da pasta A acabamentos HASL e ENIG**

Acabamento	Espaçamento	Tensão Vdc (V)	Tempo para curto (seg)
HASL	254	2	Não ocorre
HASL	254	3	52
HASL	102	2	Não ocorre
HASL	102	3	16
ENIG	254	2	Não ocorre
ENIG	254	3	120
ENIG	102	2	176
ENIG	102	3	6

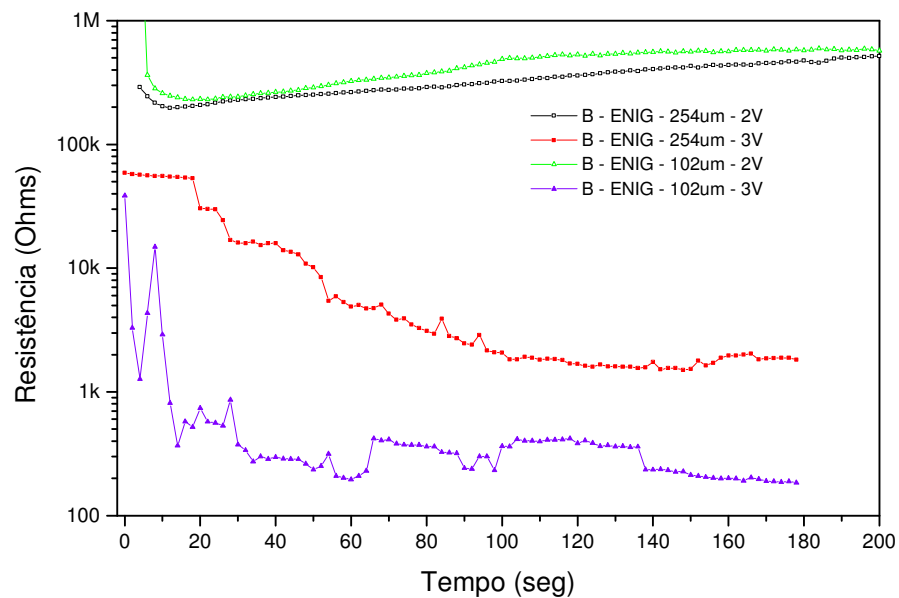
Consideramos o tempo para curto, como sendo o momento em que ocorre a queda do valor resistência. Quando o potencial elétrico é aplicado, os íons migram do ânodo para o cátodo iniciando o processo de formação da dendrita [4,25]. Quando a dendrita encontra o eletrodo oposto, observa-se uma queda no valor da resistência de isolamento da estrutura.

A Tabela 9 resume os tempos para curto obtidos dos gráficos das Figuras 21 e 22. Os resultados sugerem que o acabamento superficial ENIG favorece o fenômeno de migração eletroquímica.

### 7.1.2 Pasta B acabamento HASL e ENIG



**Figura 23: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta B sobre acabamento HASL.**



**Figura 24: Gráfico de resistência versus tempo para amostras impressas com pasta B sobre acabamento ENIG**

Nos gráficos mostrados nas Figuras 23 e 24 observamos um comportamento inverso ao obtido nas amostras feitas com a pasta A. As amostras com acabamento ENIG feitas com 2Vdc não apresentam migração eletroquímica, enquanto que apenas uma amostra HASL não migrou e as demais ocorreram a formação das dendritas, levando ao curto da estrutura.

Portanto, não se pode afirmar a influencia do substrato na migração eletroquímica. Aparentemente, esse resultado se deve a combinação do desempenho da pasta de solda com o acabamento do substrato.

A principal diferença entre as duas pastas de solda estudadas é o fluxo. Por serem pastas comerciais, não é possível conhecer a composição do fluxo. Entretanto, as variações observadas nos resultados podem em parte ser atribuídas à diferente composição do fluxo de solda.

A Tabela 10 resume os valores de tempo para curto obtidos dos gráficos das Figuras 23 e 24. Observamos que a não ocorrência de migração aparece mais nas amostras com acabamento ENIG. Podemos observar que para tensão elétrica de 2 Vdc acabamento ENIG não ocorre a formação de dendritas, tanto na estrutura de 254  $\mu\text{m}$  ou 102  $\mu\text{m}$ . As dendritas apenas se formam na tensão de 3V.

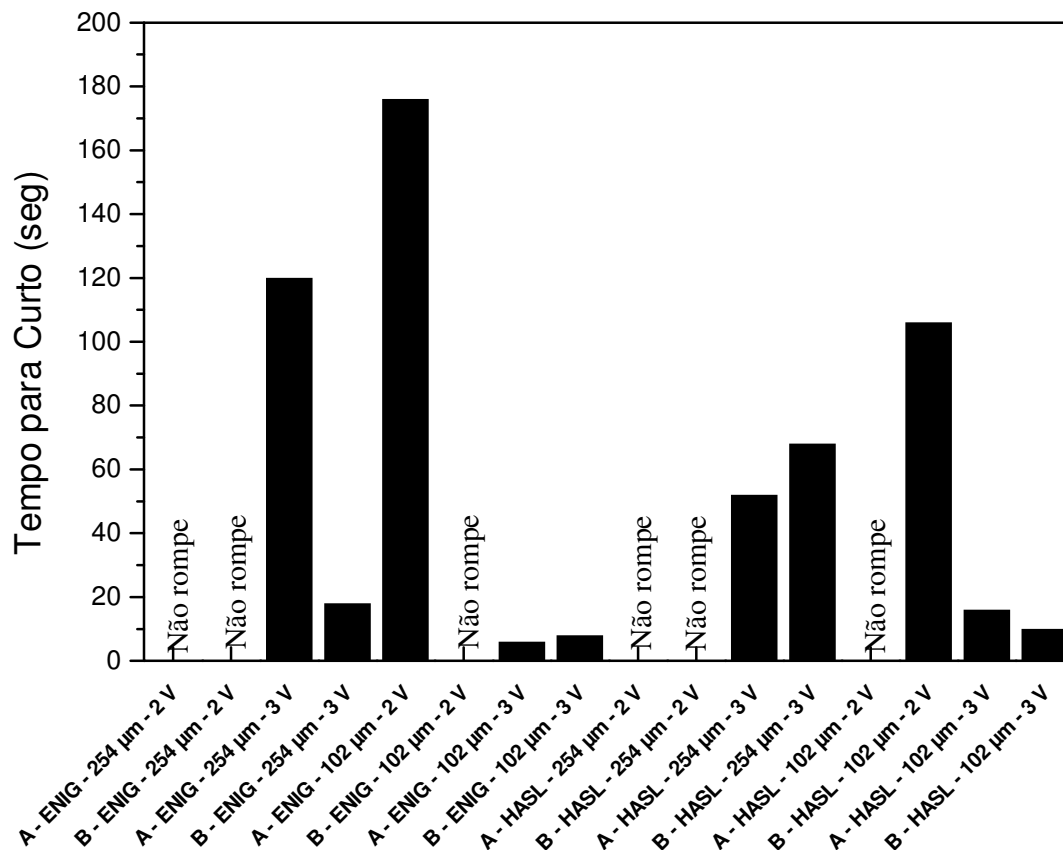
**Tabela 10: Tempo para curto da pasta B acabamento HASL e ENIG**

Acabamento	Espaçamento	Tensão Vdc (V)	Tempo para curto (seg)
HASL	254	2	Não ocorre
HASL	254	3	68
HASL	102	2	106
HASL	102	3	10
ENIG	254	2	Não ocorre
ENIG	254	3	18
ENIG	102	2	Não ocorre
ENIG	102	3	8



## 7.2 Tempo para curto

A Figura 25 resume e compara os valores de tempo para curto mostrados nas tabelas.



**Figura 25: Gráfico comparando o tempo para curto das estruturas testadas**

Do ponto de vista do potencial elétrico  $V_{dc}$  e distância os resultados obtidos são os esperados e estão de acordo com a literatura. Os tempos para curto das amostras feitas com potencial elétrico  $V_{dc}$  3V são menores em comparação com aquelas feitas com 2 V. Na estrutura com distância menor, 102 µm, o tempo para o curto é menor.

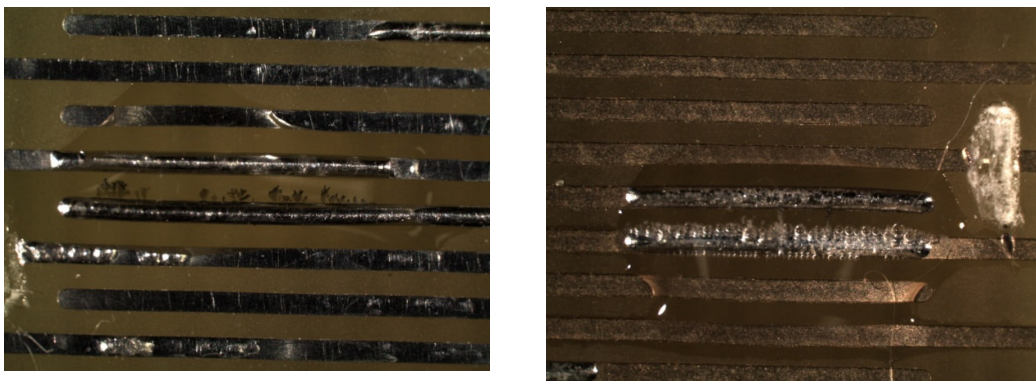
Dentre as amostras com acabamento ENIG, 3 (três) estruturas não romperam, o mesmo ocorreu com o acabamento HASL, sugerindo que nenhum acabamento favorece a formação de dendritas.

Com relação às pastas estudadas não se observa uma tendência para migração eletroquímica. Amostras preparadas com as duas pastas de solda tiveram estruturas que submetidas a mesma condição uma rompeu e a outra não. Assim, é difícil afirmar que o fenômeno acontece preferencialmente para a pasta A ou B.

Portanto não podemos afirmar do ponto de vista de acabamento da PCI (ENIG ou HASL) e de tipo de pasta se existe uma tendência significativa para a migração eletroquímica. Estudos mais detalhados serão necessários para testes em diferentes condições que podem apresentar novos resultados em determinada situação.

### 7.3 Análise óptica

Durante a realização do experimento as amostras foram observadas através de microscopia ótica, utilizando o microscópio modelo Leica S8AP0 com ampliação máxima de 8X.



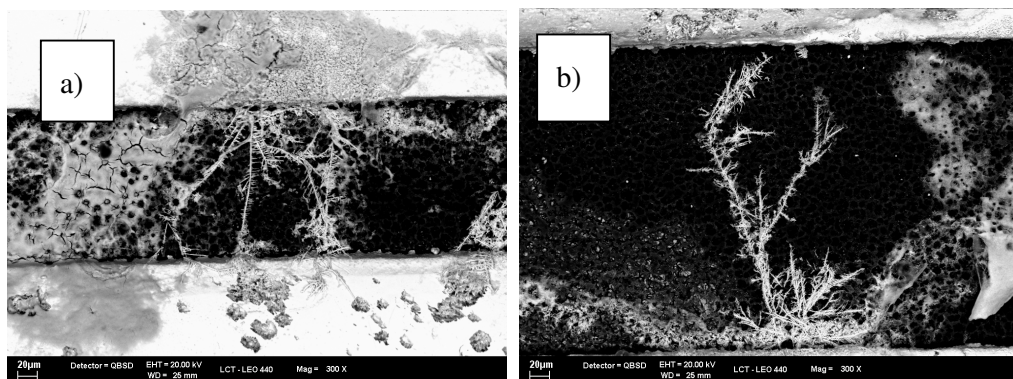
**Figura 26: Amostras durante o processo de migração eletroquímica**

A Figura 26 mostra as estruturas durante o processo da migração eletroquímica, é possível observar o crescimento das dendritas.

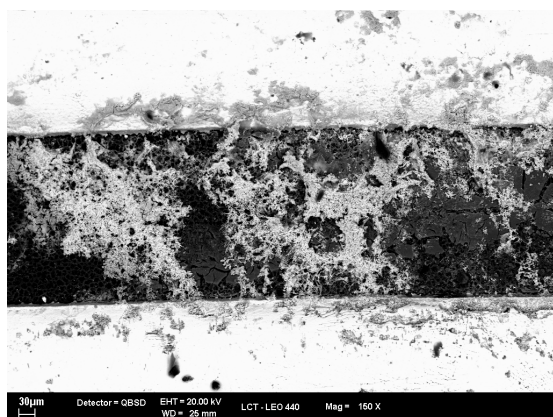
### 7.4 Análise SEM

As amostras foram inspecionadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As análises foram realizadas com ampliações de 150 X e 300 X.

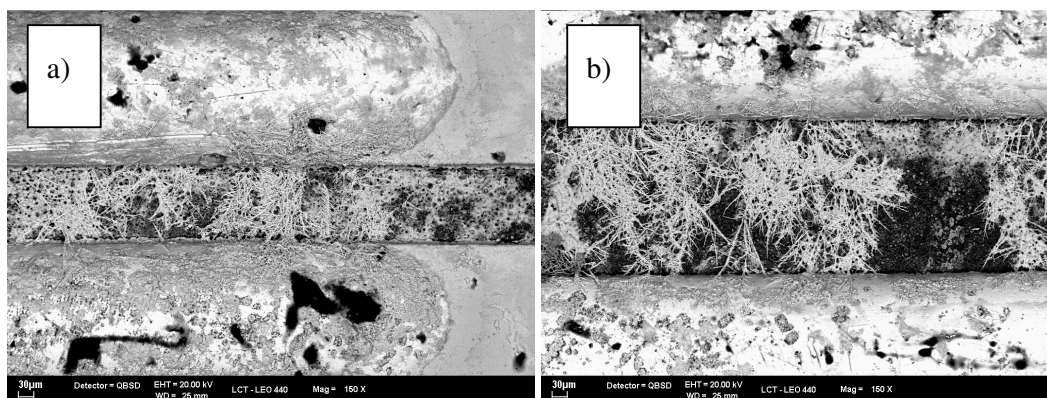
Não observamos diferenças significativas entre as dendritas formada em amostras com acabamento HASL e as amostras com acabamento ENIG (Ni/Au). Nas amostras onde foram utilizadas diferentes pastas de solda A e B não observamos diferenças características como mostrado nas Figuras 27, 28 e 29.



**Figura 27: Comparação entre as imagens SEM obtidas das amostras com acabamento a) HASL e b) Ni/Au e com pasta B.**



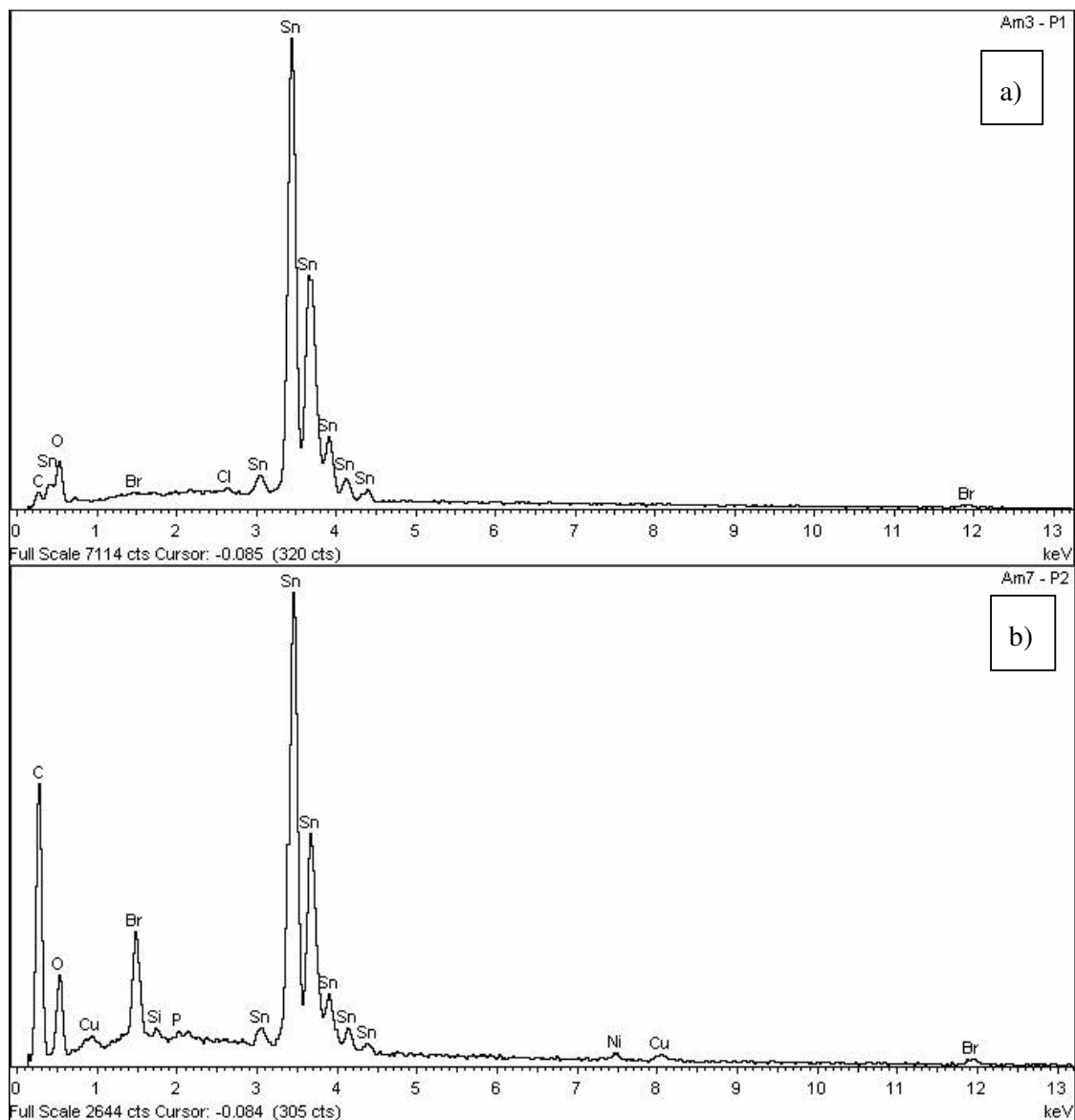
**Figura 28: Pasta de solda B, acabamento HASL espaçamento 102µm**



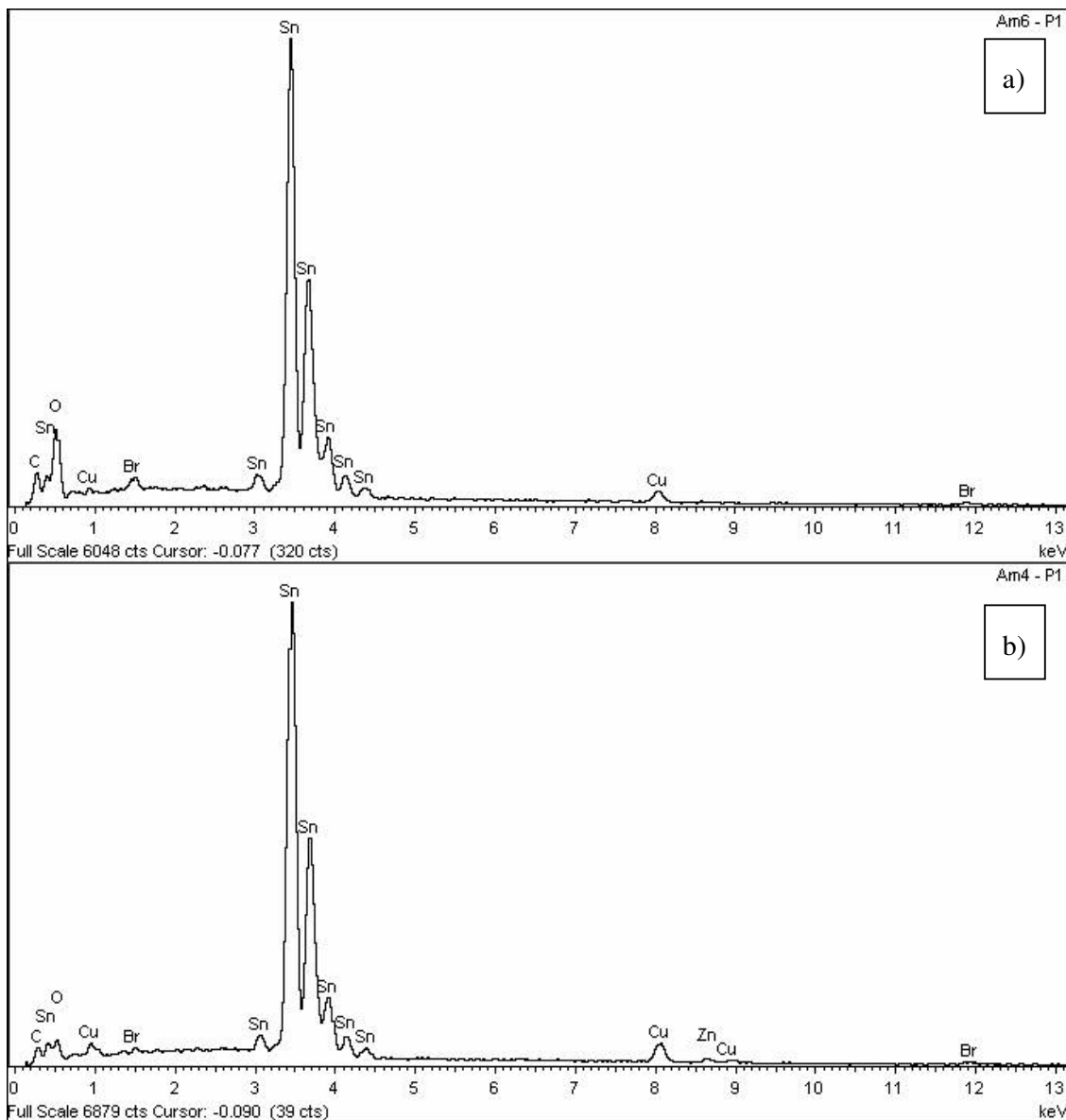
**Figura 29: Pasta de solda B, acabamento ENIG espaçamento a) 102µm b) 254µm**

## 7.5 Análise EDS

Para identificarmos quais os componentes das dendritas, realizamos a análise através da técnica de EDS, que consegue identificar os prováveis metais que compõe o material analisado.



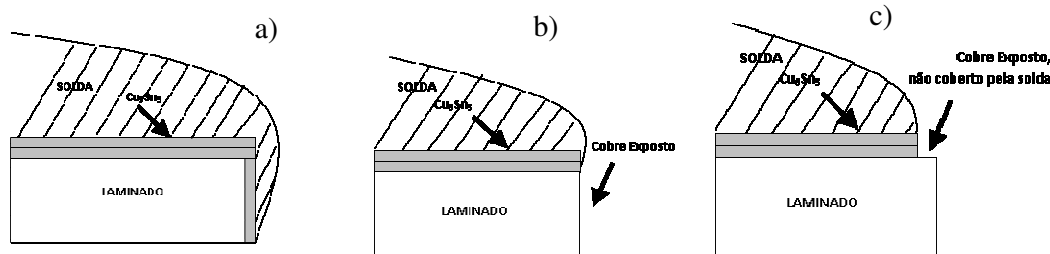
**Figura 30: Análise através do EDS, a) Pasta A, ENIG, 254µm b) Pasta B, ENIG, 254µm**



**Figura 31: Análise através do microscópio SEM, a) Pasta A, HASL, 102µm b) Pasta B, HASL, 102µm**

A análise EDS mostra que o principal metal que participa do processo de migração é o estanho.

Durante o processo de aplicação da pasta de solda e de refusão a camada de solda deve recobrir a pista completamente, inclusive suas laterais, como mostrado na Figura 32, em alguns casos a solda não escoia completamente, devido a baixa molhabilidade, deixando parte da lateral e superior do “pad” exposta, favorecendo a migração dos metais que compõem o “pad” e o tratamento final da PCI.



**Figura 32: Possíveis situações de molhabilidade da solda: a) Ótima molhabilidade, b) Solda molhou o PAD mais deixou a lateral exposta, c) Baixa molhabilidade deixando a superfície do laminado e a lateral sem solda. [4]**

Nas amostras com acabamento final ENIG, observa-se picos de Ni e Cu. Indicando que alguns componentes do acabamento e da PCI participaram da migração eletroquímica.

A presença desses íons provavelmente ocorreu por dois motivos:

- Durante o processo de limpeza das amostras por ultrassom, a pasta de solda pode ter sido removida da lateral do “pad” deixando-a exposta, favorecendo a migração dos íons de Cu e Ni. Como discutido anteriormente no item 2.1 a dissolução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  são maiores que a do Estanho, portanto sua migração é favorecida.
- Durante o processo de impressão e refusão a camada de solda não recobriu completamente a lateral do “pad” deixando-a exposta.

As amostras com acabamento final HASL Lead Free, apresentaram grande concentração de Sn no processo de migração e alguns pontos de Cu.

A presença do cobre também pode ser explicada pela exposição das laterais do “pad” durante a limpeza ou refusão.

G. Harsanyi [6] propõe que o mecanismo de migração eletroquímica é semelhante para os elementos metálicos Ag, Cu e Sn que são semelhantes ao modelo clássico.

Sabemos que os principais elementos que migram nas pastas de solda utilizadas neste trabalho são Sn, Ag e Cu. A Ag não migra porque forma compostos intermetálicos na liga de solda com o estanho formando  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  [2].

No caso do cobre conforme a Figura 32, se ele fica descoberto ele pode migrar devido a sua solubilidade ser maior que a do estanho, mas quando o cobre fica totalmente recoberto pela solda, a migração será liderada pelos metais da solda. Entretanto a concentração de cobre na solda é baixo e ele forma intermetálico com o estanho formando  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , portanto tem

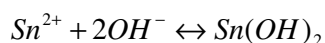
pouca possibilidade para migrar. [2]

Considerando o Sn como a principal espécie que migra, podemos resumir o processo como segue:

O Sn se dissolve no potencial padrão de  $-0,136V$ . No lado do ânodo, forma-se o íons  $Sn^{2+}$ .

O estanho se dissolve segundo a equação:  $Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$ . Quanto maior a voltagem aplicada maior será a quantidade de íons  $Sn^{2+}$  na solução.

Para poder ser transportado para o cátodo os íons  $Sn^{2+}$  primeiro se combinam com os íons  $OH^-$  formando  $Sn(OH)_2$  de acordo com a equação de equilíbrio:



Devido a baixa solubilidade da molécula de  $Sn(OH)_2$ , os íons  $Sn^{2+}$  são liberados pouco tempo após a polarização e se movem na direção do cátodo. Quando chegam no cátodo o processo de eletrodeposição se inicia:  $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$

O estanho se deposita no cátodo em forma de dendritas que crescem na direção do ânodo e resulta na diminuição da resistência de isolamento quando encontram o ânodo, como observado experimentalmente nas medidas elétricas mostradas nos gráficos das Figuras 21, 22, 23 e 24.

Em todos os espectros EDS se observa picos para carbono, oxigênio e bromo, estes elementos estão presentes no substrato (resina epóxi) e também no fluxo.

Portanto, os estudos realizados demonstraram que para as estruturas propostas, o processo de migração eletroquímica ocorre independente do tipo de acabamento superficial e da pasta de solda utilizada. Pastas de solda de diferentes fabricantes podem ter um desempenho diferente, muito provavelmente devido ao fluxo. Pode ocorrer a migração eletroquímica de metais do substrato e ou do acabamento superficial se estes estiverem expostos.

## 8. Conclusão

Os principais metais possíveis de migrar nas pastas de solda utilizadas neste trabalho são Sn, Ag e Cu. Observamos que a Ag não migra porque forma compostos intermetálicos na liga de solda. O cobre no entanto, se ficar exposto, pode migrar porque a sua solubilidade é maior que a do estanho. Quando o Cu fica totalmente recoberto pela solda, a migração é liderada pelos metais existentes na solda. A concentração de cobre na solda é baixa e ele forma intermetálico com o Sn, portanto tem pouca possibilidade para migrar. As análises EDS das dendritas comprovam que estas são compostas principalmente por estanho.

O gráfico da Figura 25 mostra que conforme esperado os tempos para curto das amostras feitas com potencial elétrico Vdc 3V são menores em comparação com aquelas feitas com 2 V. Na estrutura com distância menor também como esperado o tempo para o curto é menor.

De acordo com os resultados obtidos, não se pode afirmar que o acabamento ENIG é melhor que o HASL para evitar a migração eletroquímica. Verificamos o mesmo número de amostras que não romperam com acabamento HASL e ENIG.

Comparando as duas pastas estudadas, ambas apresentam resultados semelhantes para migração eletroquímica, é difícil afirmar que o fenômeno acontece preferencialmente para a pasta A ou B, amostras preparadas com as duas pastas de solda submetidas a mesma condição de polarização e distância uma rompeu e a outra não, ocorrendo o mesmo fenômeno em outra condição onde tivemos a pasta B rompendo e a pasta A não.

Portanto não podemos afirmar do ponto de vista de acabamento da PCI (ENIG ou HASL) e de tipo de pasta se existe uma tendência significativa para a migração eletroquímica. Estudos mais detalhados serão necessários para testes em diferentes condições que podem apresentar novos resultados em determinada situação.



## 9. Sugestões de trabalhos futuros

O objetivo do trabalho foi compararmos duas pastas de solda de diferentes fabricantes, dois acabamentos finais de PCI diferentes, dois valores de tensão elétrica Vdc e dois diferentes espaçamentos entre “pads”.

Conforme descrito no parágrafo 7 onde discutimos os resultados experimentais não podemos concluir quais dos dois acabamentos finais e pastas de solda possuem melhor comportamento.

Fazem-se necessárias novas análises que submetam as amostras em condições diferentes, de acordo com a literatura D. q.Yua et al [2,3] existem 3 maneiras de caracterizar a migração eletroquímica a análise do SIR, o teste cíclico voltamétrico e o método da gota d’água que foi o utilizado neste trabalho, estes métodos foram descritos na seção 6.6.

Novas pesquisas em diferentes condições podem ser executadas para obter novos resultados, dentre estas sugerimos: usar diferentes técnicas de estudo de migração eletroquímica, acabamentos de PCI disponíveis no mercado, pastas de solda de diferentes composições, espaçamento entre trilhas e tensão aplicada.

Além da medida de resistência como executado nesse trabalho outras análises elétricas podem ser feitas como, por exemplo medidas de impedância.

O estudo da migração eletroquímica pode ser feitas em amostras com circuitos digitais que operam de 0 a 5Vdc, ou circuitos analógicos, utilizando a caracterização cíclica de voltametria, esses resultados podem trazer informações importantes para projetos de novos circuitos eletrônicos.

## 10. Referências bibliográficas:

- [1] - IPC - Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, Compliance of RoHS - [http://leadfree.ipc.org/RoHS\\_2-0.asp](http://leadfree.ipc.org/RoHS_2-0.asp), acessado em 15-02-2009.
- [2] - D. Q. Yua W. Jillek E. Schmitt, Electrochemical migration of Sn-Pb and lead free solder alloys under distilled water, J matter Sci: Mater Electron (2006) 17: páginas 219-227
- [3] - Harsanyi, G., Inzelt, G., Comparing migratory resistive short formation abilities of conductor systems appkied in advanced interconnection systems, Microelectronics Reliability, 41, (2001) páginas 229-237
- [4] - D. Q. Yua W. Jillek E. Schmitt, Electrochemical migration of lead free solder joints, J Matter SCI Matter Electron (2006) 17:páginas 229-241
- [5] - Nurmi, Sami T., Sundelin Janne J.,Ristoleinen Eero O., Lepistö, The effect of PCB surface finish on lead-free solder joints, Soldering & Surface Mount technology Volume 17 número 1 – 2005 páginas 13-23.
- [6] – Harsanyi, Gabor, Electrochemical process resulting in migrated short failures in microcircuits, IEEE Transactions on components, packaging and manufacturing technology – Part A, Volume 18, número 3, setembro-1995.
- [7] – Ciocci R, Pecht M. 2004. Questions concerning the migration to lead-free solder. Circuit World 30(2): 34–40.
- [8] – Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2004. Interaction profile for arsenic, cadmium, chromium and lead. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/IP-metals1/ip04.pdf>, acessado em 13-02-2009
- [9] – Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), Official Journal of the European Union, Volume 37, páginas. 24-38, 13 Fevereiro de 2003.

- [10] - Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27aaaaa January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS), Official Journal of the European Union, Volume 37, páginas. 19-23, 13 de Fevereiro de 2003.
- [11] - IPC - Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, Available Finishes - [http://leadfree.ipc.org/RoHS\\_3-2-3-1.asp](http://leadfree.ipc.org/RoHS_3-2-3-1.asp), acessado em 13-02-2009.
- [12] - Marks, Leonard, Caterina A. James, Printed Circuit Assembly Design,(2000), McGraw-Hill, capítulo 1- Inroduction - páginas 1-17
- [13] - Lau H. John, Lee S.W. Ricky, Microvias: for low cost, high density interconnect (2001), Mc-Graw-Hill, capítulo 2 - Conventional Printed Circuit Board Technologies, páginas 39 - 124
- [14] - Clyde F. Coombs, Jr, "Printed Circuit Handbook", 5°ed, Editora Mc Graw Hill,(2001) capítulo 29 - Electroplating
- [15] - Clyde F. Coombs, Jr, "Printed Circuit Handbook", 5°ed, Editora Mc Graw Hill, (2001) capítulo 32, Printed Circuit Board Surface Finishes.
- [16] - Bauer,Brian, Lathrop,Rick, "An Introduction to Solder Material" Revista SMT Publicado na edição de março de 1998
- [17] - Dr. Lee, Cheng Ning, Lead Free Soldering - Where the world is going, Indium Corporation of America, acessado em 13-02-09 [http://www.indium.com/pbfree/documents/techpapers/Where\\_The\\_World\\_is\\_Going.pdf](http://www.indium.com/pbfree/documents/techpapers/Where_The_World_is_Going.pdf)
- [18] - Takemoto,T., Latanision, R.M., Eagar,T.W., Matunawa,A., - Electrochemical migration tests of solder alloys in pure water, Corrosion Science, Volume 39, n°8, páginas 1415-1430, 1997.
- [19] - Tummala, Rao R., Fundamentals of microsystem packaging, McGraw-Hill, (2001) capítulo 17, - Fundamentals of board assembly, páginas 668-693

- [20]- Rubio, Mario Ricardo Gongora, Apostila da disciplina de técnicas de encapsulamento do curso superior de Materiais Processos e Componentes eletrônicos, disponíveis no site [http://www.lsi.usp.br/~gongora/arquivos\\_tec.htm](http://www.lsi.usp.br/~gongora/arquivos_tec.htm), acessado em 13-02-2009.
- [21] - Tummala, Rao R., Fundamentals of microsystem packaging, McGraw-Hill, (2001) , capítulo 2 – The role of packaging in microelectronics, páginas 44-79
- [22] – W.C. Heraeus GmbH, fabricante da pasta de solda lead free modelo F640 <http://heraeus-contactmaterials.com> , acessado em 13-02-2009
- [23] – Nihon Almit, fabricante da pasta de solda lead free LFM-HEE LFM 48W – TM-HP-Flux F12 Sn 96,5 / Ag 3 / Cu 0,5, <http://www.almit.com> , acessado em 13-02-2009
- [24] – Clyde F. Coombs, Jr, “Printed Circuit Handbook”, 5ªed, Editora Mc Graw Hill, (2001), capítulos 24-31
- [25] - Katayanagi, H., Tanaka, H., Aoki, Y., Yamamoto, S., The affects of adsorbed water on printed circuits boards, and the process of ionic migration, Espec Technology Report , 9 (2001)páginas 15-20, <http://www.espec-ets.com/Page%20techrep/tech%20report/techrep9.pdf> acessado em 21-02-2009.