

### 1. Imię i Nazwisko

Agata Skwarek

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

II. 2011 – II. 2012	Dyplom studiów podyplomowych, Polska Fundacja Ośrodków Wspomagania Rozwoju Gospodarczego „OIC Poland” oraz Wyższa Szkoła Ekonomii i Innowacji w Lublinie, roczne studia podyplomowe „Menedżer badań naukowych i prac rozwojowych”
XII. 2010	Stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie elektronika, Instytut Technologii Elektronowej, Warszawa, praca doktorska pt. „Analiza występowania wiskerów i zarazy cynowej wpływających na jakość lutów bezołowiowych o wysokiej zawartości cyny”
VI. 2003	Tytuł zawodowy magistra, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Kraków

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od III. 2011	Praca w Instytucie Technologii Elektronowej na stanowisku adiunkta
od XI. 2004 – II. 2011	Praca w Instytucie Technologii Elektronowej na stanowisku asystenta
IV. 2004 – X. 2004	Praca w Instytucie Technologii Elektronowej na stanowisku inżyniera
I. 2004 – III. 2004	Staż w Instytucie Technologii Elektronowej

**4. Wskazanie osiągnięcia\* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r., poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311):**

A) tytuł osiągnięcia naukowego

Jako „osiągnięcie naukowe uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora stanowiące znaczący wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej” wskazuję cykl 16 publikacji powiązanych tematycznie pod tytułem:

***„Ocena wpływu warunków technologicznych oraz środowiskowych na jakość i niezawodność połączeń lutowanych o wysokiej zawartości Sn”***

B) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy)

4B-1 **Skwarek A.**, Illés B., Horvath B., Géczy A., Zachariasz P., Bušek D., Identification and characterization of  $\beta$ - $\alpha$ -Sn Transition by Electrical Resistance Measurements in SnCu1 Bulk Alloy Inoculated with InSb, article in press, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, DOI: 10.1007/s10854-017-7539-5 (IF<sub>2016</sub> = 2,019)

4B-2 Illés B., **Skwarek A.**, Géczy A., Kramer O., Bušek D., 2017, Numerical modelling of the heat and mass transport processes in a Vacuum Vapour Phase Soldering System, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 114, 613-620 (IF<sub>2016</sub> = 3,458)

4B-3 Illés B., **Skwarek A.**, Batorfi R., Ratajczak J., Czerwiński A., Krammer O., Medgyes B., Horvath B., Hurtony T., 2017, Whisker Growth from Vacuum Evaporated Submicron Sn Thin Films by Interface Flow Mechanism, *Surface and Coatings Technology*, vol. 311, 216-222 (IF<sub>2016</sub> = 2,589)

4B-4 **Skwarek A.**, Illés B., Synkiewicz B., Wroński S., Tarasiuk J., Witek K., 2017, Characterization of the solder joints made with VPS on DBC Substrate, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, 1769-1776 (IF<sub>2016</sub> = 2,019)

4B-5 **Skwarek A.**, Zachariasz P., Żukrowski J., Synkiewicz B., Witek K., 2016, Early stage detection of  $\beta$ → $\alpha$  transition in Sn by Mössbauer spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 182, 10-14 (IF<sub>2016</sub> = 2,084)

4B-6 Illés B., Géczy A., **Skwarek A.**, Bušek D., 2016, Effects of Substrate Thermal Properties on the Heat Transfer Coefficient of vapour phase soldering, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 101, 69-75 (IF<sub>2016</sub> = 3.458)

4B-7 **Skwarek A.**, Zachariasz P., Kulawik J., Witek K., 2015, Inoculator Dependant Induced Growth of  $\alpha$ -Sn, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 166, 6-19 (IF<sub>2015</sub> = 2,101)

4B-8 **Skwarek A.**, Synkiewicz B., Kulawik J., Guzdek P., Witek K., Tarasiuk J., 2015, High temperature thermogenerators made on DBC substrates using vapour phase soldering, *Soldering & Surface Mount Technology*, vol. 27/3, 125 – 128 (IF<sub>2015</sub> = 0,913)

4B-9 Synkiewicz B., **Skwarek A.**, Witek K., 2015, Vapour phase soldering used for quality improvement of Semiconductor Thermogenerators (TEGs) assembly, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 38, 346–351 (IF<sub>2015</sub> = 2.264)

4B-10 **Skwarek A.**, Kulawik J., Czerwiński A., Płuska M., Witek K., 2014, A method for the tin pest presence testing in SnCu solder alloys, *Soldering & Surface Mount Technology*, vol. 26/2, 110-116 (IF<sub>2014</sub> = 0,810)

4B-11 Synkiewicz B., **Skwarek A.**, Witek K., 2014, Voids Investigation in Solder Joints Performed with Vapour Phase Soldering, *Soldering & Surface Mount Technology*, vol. 26/1, 8-11 (IF<sub>2014</sub> = 0,810)

4B-12 **Skwarek A.**, Witek K., Płuska M., Czerwiński A., 2013, Dependence of Tin Whisker Growth on Copper and Oxygen Content on the Surface of Tin-Rich Lead Free Alloys, *Acta Physica Polonica A*, vol. 123, 430-431 (IF<sub>2013</sub> = 0,604)

4B-13 Czerwiński A., **Skwarek A.**, Płuska M., Ratajczak J., Witek K., 2013, Whisker Growth in Tin Alloys on Glass-Epoxy Laminate Studied by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 58/2, 413-417 (IF<sub>2013</sub> = 0,763)

4B-14 **Skwarek A.**, Płuska M., Czerwiński A., Witek K., 2012, Influence of Laminate Type on Tin Whisker Growth in Tin-Rich Lead-Free Solder Alloys, *Materials Science and Engineering B*, vol. 177, 1286-1291 (IF<sub>2012</sub> = 1,846)

4B-15 **Skwarek A.**, Środa M., Płuska M., Czerwiński A., Ratajczak J., Witek K., 2011, Occurrence of Tin Pest on the Surface of Tin-Rich Lead-Free Alloys, *Soldering & Surface Mount Technology*, vol. 23/3, 184 – 190 (IF<sub>2011</sub> = 0,314)

4B-16 **Skwarek A.**, Płuska M., Ratajczak J., Czerwiński A., Witek K., Szwaigierczak D., 2011, Analysis of Tin Whisker Growth on Lead-Free Alloys with Ni Presence under Thermal Shock Stress, *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, 352-357 (IF<sub>2011</sub> = 1,518)

Oświadczenia wszystkich współautorów publikacji, potwierdzające ich indywidualny wkład w powstanie tych prac, zostały umieszczone w załączniku 5.

C) Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Współczesny sprzęt elektroniczny znajduje zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie naszego codziennego życia (przemysł, transport, telekomunikacja czy opieka zdrowotna). Jednym z podstawowych procesów przy łączeniu elementów składających się na układ elektroniczny w funkcjonalną całość jest lutowanie. Jest to proces, który zapewnia odpowiednie mocowanie mechaniczne i połączenie elektryczne podzespołów elektronicznych do płytek obwodów drukowanych, będących podłożem nośnym układów elektronicznych. Dlatego tak ważne jest zapewnienie jego prawidłowego przebiegu i wytwarzanie połączeń gwarantujących niezawodność. Od niezawodności połączeń lutowanych (stopu wiążącego elementy łączone w wyniku lutowania) zależy praca całego układu elektronicznego. W związku z tym ważne jest określenie wszystkich zagrożeń związanych z zastosowaniem wybranej technologii lutowania. Ilość i powtarzalność połączeń lutowanych determinują przede wszystkim trwałość i niezawodność urządzeń elektronicznych. Zatem konieczny jest stały rozwój materiałów lutowniczych i technologii lutowania.

Celem badań prowadzonych przez Autorkę było określenie parametrów połączeń lutowanych elementów biernych montowanych na różnych podłożach (epoksydowo-szkłanych, ceramicznych, typu DBC - *direct bonded copper*), narażonych na działanie skrajnych warunków pracy oraz określenie wpływu parametrów technologicznych na jakość

tych połączeń. Ogromne znaczenie dla jakości uzyskanego połączenia miało zastosowanie, obok tradycyjnych metod, popularnej obecnie metody lutowania kondensacyjnego. Było to związane ze zmianami w mikrostrukturze połączeń lutowanych wykonanych tą technologią. Testy prowadzono z użyciem bezołowiowych stopów lutowniczych (*Pb-free*) o wysokiej zawartości cyny (powyżej 95% wag.) typu SAC (zawierających w składzie Sn, Ag, Cu i inne).

Hipotezą badawczą przeprowadzonych badań było stwierdzenie, że defekty połączeń lutowanych mają istotny wpływ na pracę całych układów elektronicznych, a częstotliwość ich występowania silnie zależy od parametrów technologicznych wykonania próbek oraz warunków środowiskowych ich późniejszej pracy. Część badań prowadziłam w ramach kierowanego przeze mnie **projektu NCN** pt. „Analiza występowania wiskerów i zarazy cynowej wpływających na jakość lutów bezołowiowych o wysokiej zawartości cyny”(nr. **N N515 503940**) oraz projektu badawczego służącemu rozwojowi młodych naukowców w ITE w roku 2016 „Badanie niezawodności połączeń subminiaturowych elementów elektronicznych w aspekcie ograniczania ich wad strukturalnych” (nr 6579/E-240/M/2016/3) (punkt II. J „Wykazu dorobku naukowego”).

Prace dotyczące niezawodności bezołowiowych stopów lutowniczych, składające się na cykl publikacji prezentowany jako osiągnięcie naukowe, stanowią znaczące poszerzenie tematyki realizowanej w ramach pracy doktorskiej w następujących obszarach:

- wpływu lutowania w parach nasyconych na niezawodność połączeń lutowanych przez badanie mikrostruktury, ilości pustek lutowniczych i wytrzymałości mechanicznej, w zależności od składu stopu;
- wpływu rodzaju podłoża, na którym montowany jest lutowany układ, na wybrane parametry połączeń lutowanych;
- metody indukowania i testowania zarazy cynowej;
- metody wczesnego wykrywania zarazy cynowej przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej;
- wpływu wybranych czynników, w tym wpływu pierwiastków oraz grubości warstwy Sn otrzymanej metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej, na wzrost wiskerów.

### C.1. Wpływ warunków technologicznych na jakość połączeń lutowanych wykonanych w technologii lutowania w parach nasyconych

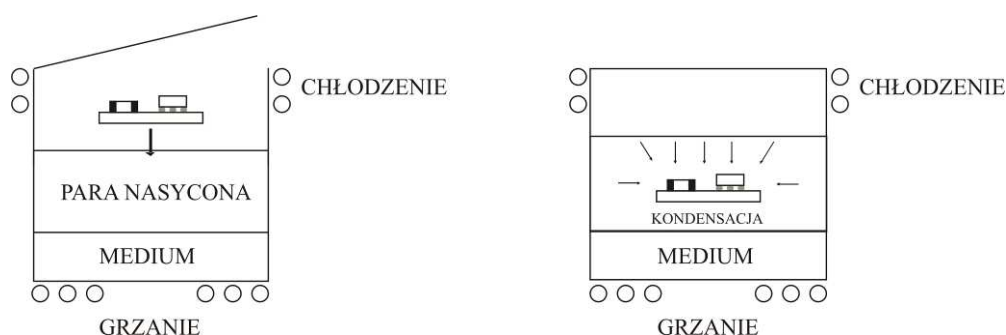
Oprócz samej metody wykonania połączeń lutowanych, ich jakość i niezawodność zależy również od zastosowanych stopów, podłoży oraz warunków pracy wykonanych połączeń. Wybrane aspekty tego zagadnienia, dotyczące jakości i niezawodności połączeń lutowanych, zostały opisane w pracach **4B-2, 4B-4, 4B-6, 4B-8, 4B-9** oraz **4B-11**.

Procesy zmiany stanu skupienia, takie jak kondensacja i parowanie, z uwagi na ich wysoką skuteczność są szeroko stosowane w różnych technologiach i urządzeniach grzewczych i chłodniczych, np. pompach cieplnych [1], chłodziarkach [2] czy urządzeniach mikroelektronicznych z wbudowanymi rurkami cieplnymi [3]. Proces kondensacji został też wykorzystany w opracowaniu technologii lutowania w parach nasyconych (*VPS – vapour phase soldering*). Jest to alternatywna metoda lutowania rozpliwowego w stosunku do lutowania konwekcyjnego [4, 5].

Lutowanie elementów w fazie gazowej wykonuje się w specjalizowanych piecach o zróżnicowanych wielkościach i rozwiązaniach konstrukcyjnych, stosując jako medium np. perfluoropolieter (PFPE) o fabrycznej nazwie Galden, charakteryzujący się m.in. możliwością uzyskania temperatur wrzenia w zakresie 165 ÷ 265°C [6, 7]. Strefa lutowania znajduje się bezpośrednio nad zbiornikiem z medium, które podgrzewane za pomocą umieszczonych pod nim płyt grzejnych, tworzy bezpośrednio nad jego powierzchnią warstwę pary nasyconej. Z

uwagi na fakt, że para jest cięższa od powietrza nie może ona opuścić zbiornika. W momencie wprowadzenia lutowanego obwodu do strefy pary warstwa pary nasyconej ulega zaburzeniu. Para skrapla się na całej powierzchni wprowadzonej płytki, natychmiast tworząc wokół niej szczelną warstwę o grubości ok. 0,2 mm. W przeciwieństwie do starszych systemów, w metodzie VPS układ sterowania przeciwdziała nagłemu oddaniu układowi nadmiernej energii. Napięcie powierzchniowe warstwy medium oraz oddziaływanie sił kapilarnych powodują całkowite usunięcie z niego cząsteczek powietrza, co skutkuje tym, że proces lutowania odbywa się w atmosferze całkowicie beztlenowej. Po opuszczeniu przez układ strefy pary nasyconej medium odparowuje z jego powierzchni.

Obszar pary nasyconej rozciąga się bezpośrednio wokół powłoki medium, którą pokryte są lutowane elementy elektroniczne i pola lutownicze. Przez wprowadzenie przez element grzejny określonej ilości energii, odpowiadającej wymaganemu gradientowi temperatury, zostaje wytworzona odpowiednia ilość pary nasyconej, ekwiwalentna do tej energii. Z kolei ta określona ilość pary, przez kondensację na warstwie medium, oddaje do niej tę energię, podnosząc w efekcie proporcjonalnie temperaturę układu. Proces ten zapewnia ciągle i jednorodne podgrzewanie układu i trwa do momentu zrównania temperatury pary nasyconej i układu. W tym momencie proces kondensacji ulega samoczynnemu zatrzymaniu. Opisany proces pozwala na precyzyjną kontrolę temperatury przez dokładną regulację energii zasilającej. W przeciwieństwie do metody wtryskowej proces lutowania zachodzi w parze nasyconej, której temperatura nie może przekroczyć temperatury wrzenia medium, co z kolei eliminuje możliwość wystąpienia przegrzania układu.



Rys. 1. Schemat procesu lutowania w parach nasyconych (VPS – vapour phase soldering)

W niektórych systemach, w ostatniej fazie lutowania jest zastosowane niewielkie podciśnienie, w celu odessania lotnych związków organicznych, będących składowymi pasty lutowniczej i ograniczeniu wystąpienia pustek w otrzymanym połączeniu lutowanym (*vacuum* VPS). Już sam wybór tej technologii powoduje potencjalne zmiany w połączeniach lutowanych przy zachowaniu tego samego stopu np. SAC305.

W pracy 4B-2 („Numerical modelling of the heat and mass transport processes in a Vacuum Vapour Phase Soldering System”) opisano model bazujący na metodzie Reynoldsa uśredniania równań Naviera–Stokesa oraz przeprowadzono symulacje zmian transportu ciepła i masy w komorze lutowniczej podczas włączania funkcji podciśnienia. Udowodniono, że występują duże różnice prędkości przepływu, powodujące gradient stężenia pary nasyconej, głównie w kierunku poziomym między miejscem podłączenia przewodu odsysającego a narożami komory [8 (4B-2)].

Przepływ gazów w komorze został określony za pomocą równania:

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} = g_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (v + \nu_T) \left( 2S_{ij} - \frac{2}{3} \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_j} \delta_{ij} \right) \quad (1)$$

gdzie  $S_{ij}$  - tensor odkształceń,  $u$  - prędkość [m/s],  $\nu$  - lepkość pary nasyconej Galdenu [Pa·s],  $p$  - ciśnienie [Pa],  $\rho$  - stężenie pary nasyconej Galdenu [kg/m<sup>3</sup>],  $g$  - przyspieszenie [m/s<sup>2</sup>], a  $\delta_{ij}$  – symbol Kroneckera.

Zmiany ciśnienia zostały opisane równaniem:

$$p = \frac{amu_H}{amu_{Galden}} \cdot \rho \cdot R \cdot T \quad (2)$$

gdzie  $amu_H$  jest średnią masą cząsteczkową wodoru,  $amu_{Galden}$  - średnią masą cząsteczkową Galdenu,  $R$  - stałą gazową [8,314 J/K·mol]), a  $T$  – temperaturą.

Natomiast zmiany temperatury opisuje równanie:

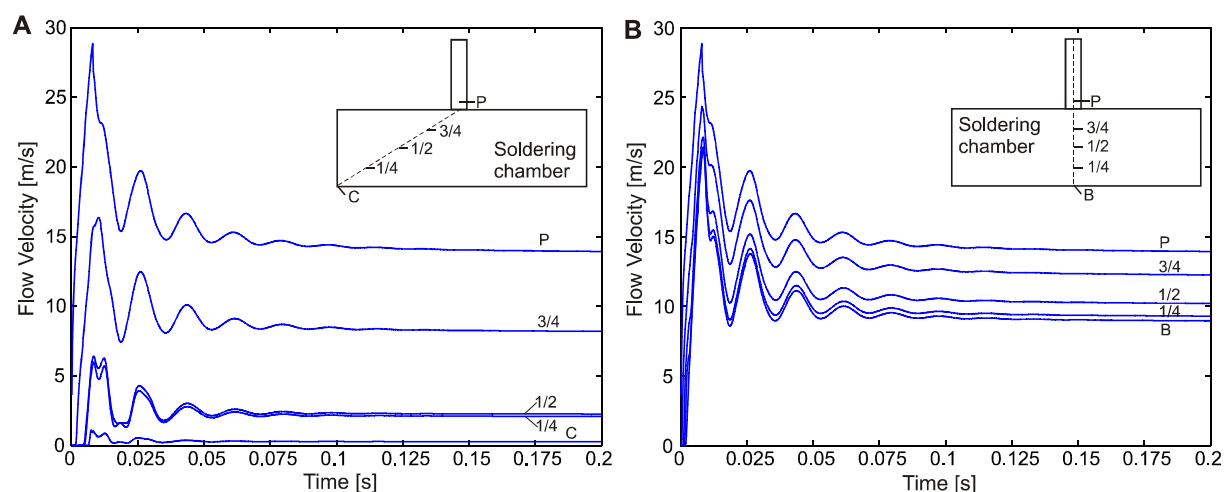
$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + u_j \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} = \frac{\lambda}{\rho C_s} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \quad (3)$$

gdzie  $\lambda$  jest przewodnością cieplną [W/m·K], a  $C_s$  - pojemnością cieplną [J/kg·K].

Stwierdzono, że proces odsysania par ma znaczący wpływ na transport ciepła w komorze lutowniczej, który może doprowadzić do zbyt wczesnego krzepnięcia lutu i zmniejszenia skuteczności usuwania pustek (*ang. voids*) – nieciągłości połączeń lutowanych związanych z zahamowaniem odparowania lotnych związków organicznych podczas procesu lutowania [8 (4B-2)].

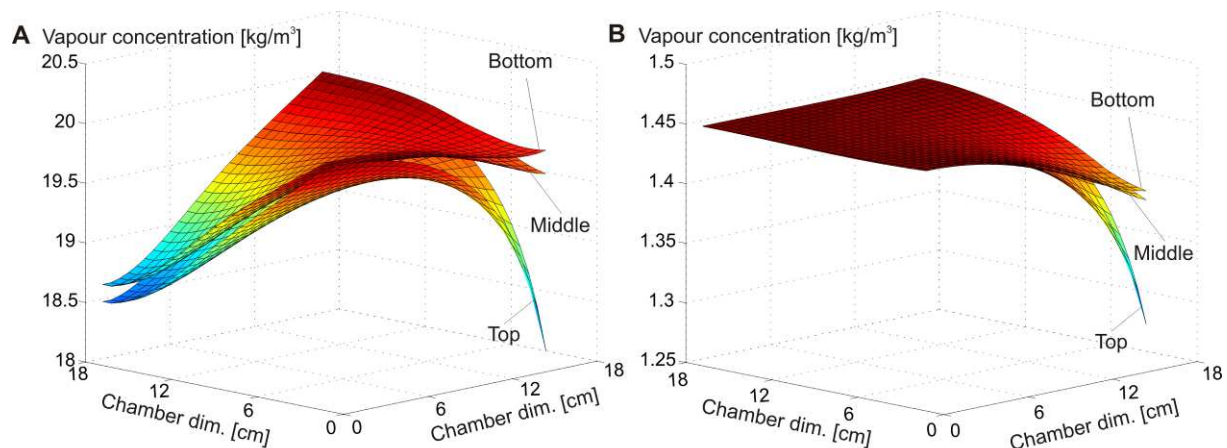
W celu zmniejszenia strat ciepła w komorze lutowniczej zasymulowano różne ustawienia pieca prowadzące do efektywniejszego odessania lotnych związków organicznych. Wykazano, że przy odpowiednim ustawieniu procesu lutowania w parach nasyconych skuteczność usuwania pustek może być zwiększona.

Różnice prędkości przepływu można podzielić na 2 zakresy. W pierwszym zakresie, między 0 a 0,075 s, ruch pary jest największy - 28 m/s, co jest spowodowane fluktuacjami ciśnienia w tym czasie. Po upływie 0,075 s ciśnienie w komorze stabilizuje się, co wpływa na ustabilizowanie prędkości przepływu na poziomie 14 m/s (rys.2).



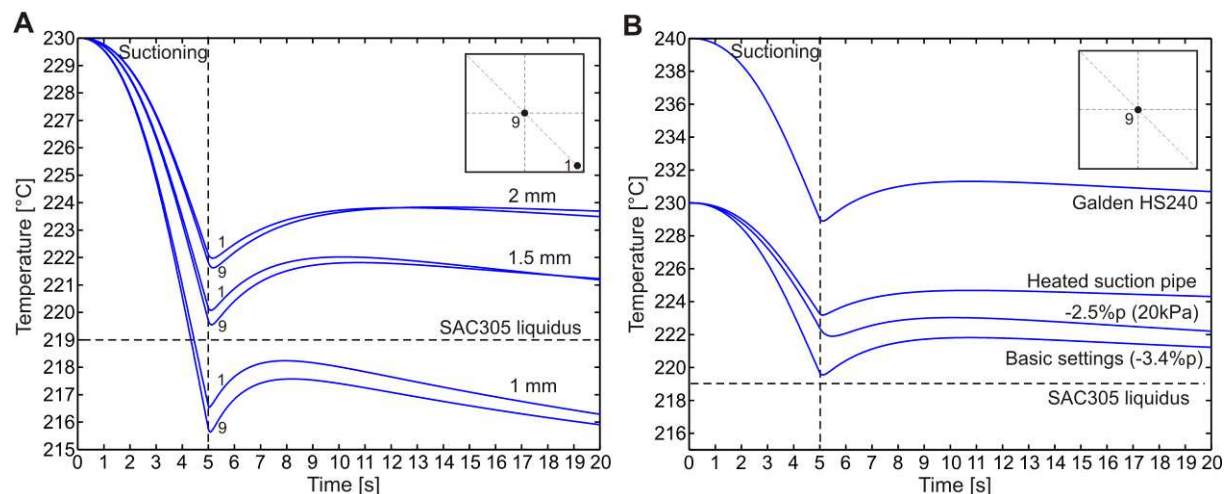
Rys. 2. A - prędkość przepływu pary nasyconej w komorze lutowniczej po przekątnej w czasie 0-0,2 s, B - prędkość przepływu w komorze lutowniczej pionowo w czasie 0-0,2 s [8 (4B-2)].

Istnieją również różnice w koncentracji pary, związane z lokalizacją w komorze. W narożach ruch pary praktycznie nie następuje. Gradient stężenia pary jest określony w czasie. W czasie pierwszej 0,1 s największa różnica w stężeniu pary w komorze, wynosząca 12%, pojawia się w górnej warstwie komory. Po około 0,1 s następuje stabilizacja warunków. Podczas dalszego procesu odsysania, spadek stężenia pary utrzymuje się na poziomie 10% (rys. 3).



Rys. 3. Stężenie pary nasyconej na różnych wysokościach w komorze lutowniczej podczas procesu lutowania VPS z funkcją podciśnienia w czasie A - 0,015 s oraz B – 0,5 s po rozpoczęciu procesu odsysania (bottom, middle, top – oznaczają wysokości w komorze lutowniczej) [8 (4B-2)].

Podczas procesu odsysania następuje również spadek temperatury, początkowo na przewodzie odsysającym, a następnie w komorze lutowniczej. Powoduje on zmniejszenie temperatury lutu o 8-14°C, w zależności od lokalizacji próbki w komorze oraz grubości podłoża próbki (rys. 4).



Rys. 4. Zmiany temperatury w komorze lutowniczej podczas włączania odsysania: A - minimalna i maksymalna temperatura stopu lutowniczego w zależności od grubości podłoża, B – minimalna temperatura stopu lutowniczego w zależności od różnych ustawień pieca [8 (4B-2)].

Współistnienie gradientu stężenia pary oraz spadku temperatury powoduje, że lut krzepnie wcześniej niż to wynika z jej temperatury krzepnięcia. W związku z tym odsysanie lotnych związków organicznych, w celu zapobiegania tworzenia pustek, jest dużo mniej

skuteczne. Powstaje więcej pustek oraz znacząco zmienia się mikrostruktura, co wpływa na jakość i niezawodność połączeń lutowanych [8].

W ramach prowadzonych prac, zbadano różne ustawienia pieca lutowniczego, w celu optymalizacji procesu lutowania zapewniającego jak najmniejsze straty ciepła podczas procesu odsysania lotnych związków organicznych. Stopień obniżenia stężenia pary nasyconej ma znaczący wpływ na straty ciepła w komorze, ponieważ determinuje prędkość przepływu pary, a przez to konwekcję ciepła. Jeśli względny spadek ciśnienia wynosi -2,5% skutkuje to końcowym ciśnieniem w komorze na poziomie 20kPa (rys. 4b), a temperatura stopu lutowniczego pozostaje na poziomie 221,5°C, niemniej jest to jednak bardzo blisko punktu likwidusu. Jeżeli względny spadek ciśnienia wynosi -3,4% to chociaż temperatura stopu lutowniczego wynosi jeszcze mniej, bo 220°C, to końcowe ciśnienie w komorze spada do 5 kPa co w rezultacie skutkuje efektywniejszym odsysaniem lotnych związków organicznych.

Straty ciepła w komorze powodowane spadkiem temperatury na przewodzie odsysającym mogą być ograniczone podniesieniem temperatury samego przewodu z 60 do 120°C, co powoduje, że temperatura stopu nie spada poniżej 223°C (rys. 4B). Również zmiana medium do wytwarzania pary nasyconej (Galdenu) na ten o wyższej temperaturze wrzenia (240°C) powoduje utrzymanie temperatury stopu powyżej 229°C podczas całego procesu odsysania lotnych związków organicznych.

Transport ciepła oraz masy mają znaczny wpływ na jakość otrzymanych połączeń przez wpływ na wytwarzaną warstwę kondensatu, co zostało opisane w pracy **4B-6** („*Effects of Substrate Thermal Properties on the Heat Transfer Coefficient of vapour phase soldering*”). Różnice rozkładu temperatury, ciśnienia, przepływu gazów czy pary nasyconej w komorach lutowniczych mają znaczący wpływ na finalne właściwości otrzymanych lutów.

Wytworzona podczas lutowania w parach nasyconych warstwa kondensatu charakteryzuje się zmienną grubością, co może mieć znaczący wpływ na efekty cieplne. Mogą tworzyć się znaczne różnice grubości warstwy kondensatu na górnej powierzchni próbki, między środkiem a krawędziami próbki [9]. Różnice grubości kondensatu powodują różnice w wartościach współczynnika wnikania ciepła  $k$  (ang. *HTC – heat temperature coefficient*), określającego ile ciepła w ciągu jednostki czasu wnika od czynnika do jednostki powierzchni ściany (lub odwrotnie) przy różnicy temperatury między czynnikiem a ścianą, ponieważ cieńsza warstwa kondensatu zapewnia bardziej skuteczną kondensację [9]. Wyznaczenie współczynnika wymiany ciepła w stanie przejściowym, dla różnych podłoży podczas procesu lutowania jest niezwykle istotne, ponieważ dyfuzyjność cieplna materiałów, pozwalająca określić jak szybko dany materiał reaguje na zmiany temperatury, wpływa na wymianę ciepła w układach.

Podstawą opracowanego modelu jest założenie, że kondensacja powoduje transport masy z pary nasyconej do powierzchni podłoża, gdzie następuje skroplenie i utworzenie warstwy kondensatu na powierzchni próbki. Założenia dotyczące tworzenia się warstwy kondensatu na powierzchni próbki mogą zostać przyjęte z modelu Bejana [10], w którym uznaje się poziome podłoże próbki jako skierowaną ku górze powierzchnię z wolnymi płaszczyznami, gdzie warstwa kondensatu jest w stanie się rozdzielić. Wielkość skroplonej masy może być obliczona według zmian energii, które są spowodowane procesem kondensacji. Podczas kondensacji ciepło utajone i wewnętrzna energia masy skraplającej są przekazywane do warstwy kondensatu. Wzrost energii umożliwia przenikanie ciepła. Masa skroplonej pary nasyconej może być obliczona ze wzoru:

$$\frac{\partial m_c}{\partial t} = \left( \frac{\lambda \cdot A}{h + C_S \cdot T_b} \right) \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4)$$



gdzie  $\lambda$  – przewodność cieplną [W/m·K],  $A$  – powierzchnia [m<sup>2</sup>],  $T$  – temperatura [°C],  $C_S$  - ciepło właściwe Galdenu [J/kg·K],  $T_b$  - temperatura wrzenia Galdenu,

a zmiany temperatury wynikające z kondensacji:

$$\frac{\partial T_c}{\partial t} = \left( \frac{h + C_S \cdot T_b}{C_S \cdot m_c} \right) \cdot \frac{\partial m_c}{\partial t} \quad (5)$$

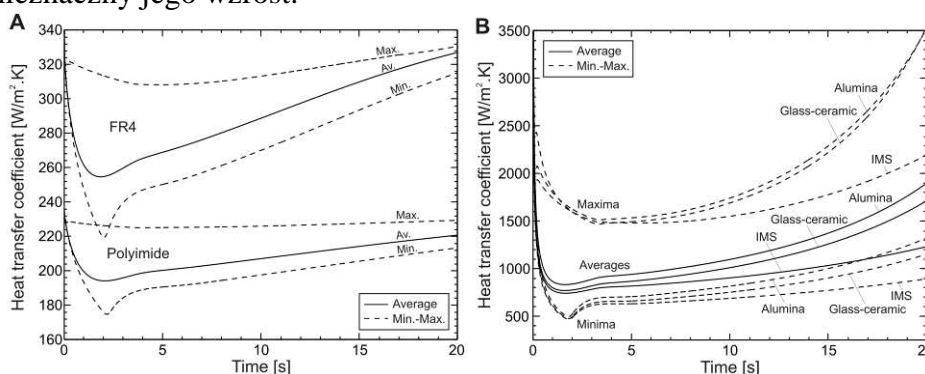
gdzie  $h$  – ciepło utajone Galdenu [J/kg],  $m_c$  – masa skropliny [kg].

Współczynnik wnikania ciepła  $k$  (HTC) może być wyznaczony równaniem Newtona oraz zmianą energii wewnętrznej podłoża próbki:

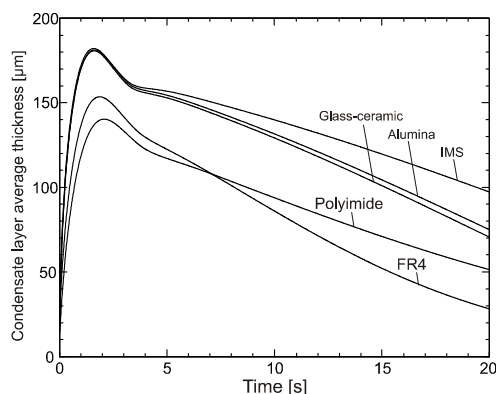
$$HTC(\bar{r}, t) = \frac{C_{S(sub)} \cdot \rho_{sub} \cdot V_{sub} \cdot (T_{sub}(\bar{r}, t + \Delta t) - T_{sub}(\bar{r}, t))}{A \cdot (T_{cond}(\bar{r}, t) - T_{sub}(\bar{r}, t)) \cdot \Delta t} \quad (6)$$

gdzie  $T_{cond}$  jest temperaturą warstwy kondensatu [°C],  $T_{sub}$  - temperaturą podłoża [°C],  $\Delta t$  - zmianą czasu [s].

Obliczone wartości współczynnika wnikania ciepła dla różnych położy, wskazują, że podłoża typu PCB (*ang. printed circuit board*) mają znaczący wpływ na wymianę ciepła podczas procesu lutowania [11]. Pomimo dużych różnic w wartościach współczynnika wnikania ciepła, przebieg krzywych zmian wartości  $k$  (HTC) w czasie pozostaje taki sam (rys. 5). W ciągu pierwszych dwóch sekund wartość współczynnika wyraźnie maleje, a następnie następuje nieznaczny jego wzrost.



Rys. 5. A - wartości współczynnika przenikania ciepła dla podłoża FR4 oraz poliamidu, B - wartości współczynnika przenikania ciepła dla podłoża Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, szkło-ceramiki oraz metalowego (IMS) [11 (4B-6)].



Rys. 6. Maksymalna i minimalna grubość warstwy kondensatu na podłożu FR4 [11 (4B-6)].

Wartość współczynnika  $k$  (HTC) wykazuje zależność od wartości dyfuzyjności cieplnej materiałów podłożowych. Jednak nie jest to zależność liniowa (tab. 1). Ponadto odchylenia od wartości średniej są bardzo duże. Dla zrozumienia zmian wartości współczynnika  $k$  konieczne jest przeprowadzenie analizy formowania się warstwy kondensatu na powierzchni próbki. Jak pokazano na rys.6 średnia grubość warstwy kondensatu początkowo rośnie, a następnie zmniejsza się. Skuteczność przenikania ciepła jest odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy kondensatu; cieńsza warstwa kondensatu zapewnia bardziej efektywny transfer ciepła. Jednakże nie jest możliwe określenie zmiany wartości współczynnika  $k$  bezpośrednio przez zmianę grubości warstwy kondensatu, gdyż bezwzględne różnice między wartościami współczynników  $k$  dla wybranych materiałów podłożowych są znacznie większe od bezwzględnych różnic między grubościami warstwy kondensatu [11 (4B-6)].

Porównując kształt krzywych można stwierdzić, że następuje silna zależność współczynnika przenikania ciepła  $k$  oraz grubości warstwy kondensatu. Co ciekawe, biorąc pod uwagę wybrane parametry termiczne, średnia grubość kondensatu koreluje tylko z objętościową pojemnością cieplną (tab. 1, rys. 6). Mianowicie, większa wartość objętościowej pojemności cieplnej powoduje wzrost grubości warstwy kondensatu. Wynika to z większej wartości energii potrzebnej do kondensacji. Dlatego też pojemnościowa objętość cieplna podłoża ma większy wpływ na kondensat niż przewodność cieplna.

*Tab. 1. Właściwości wybranych materiałów podłożowych – gdzie density - gęstość, specific heat capacity - właściwa pojemność cieplna, specific thermal conductivity -przewodność cieplna, volumetric heat capacity - objętościowe ciepło właściwe, thermal diffusivity - dyfuzyjność termiczna [11 (4B-6)].*

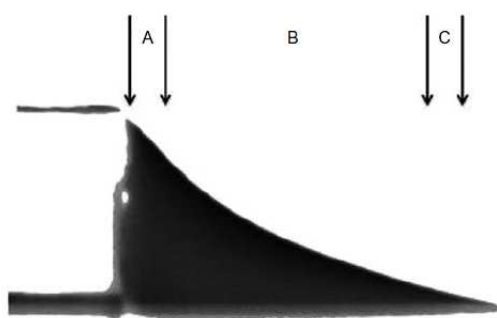
Parameters /Materials	Density [kg/m <sup>3</sup> ]	Specific heat capacity [J/kg·K]	Specific thermal conductivity [W/m·K]	Volumetric heat capacity [KJ/m <sup>3</sup> ·K]	Thermal diffusivity [m <sup>2</sup> /s]
FR4	2100	570	0.25(x,y); 0.17(z) <sup>a)</sup>	1197	2e-7 1.4e-7
Polyimide	1420	1090	0.12	1548	0.8e-7
Alumina 94%	3690	880	18	3247	55e-7
IMS <sup>b)</sup>	2580	1530	3	3947	7.6e-7
Glass-ceramic <sup>c)</sup>	3100	989	4	3066	13e-7
Galden liq.	1820	973	0.07	-	-
Galden vap.	18	973	0.07	-	-

Obliczone dynamiczne wartości współczynnika przenikania ciepła  $k$  można zastosować bezpośrednio do ustawień profilu temperaturowego oraz optymalizacji etapów lutowania w parach nasyconych w skali przemysłowej. Rozkład temperatury na podłożu może mieć duże znaczenie podczas projektowania, a następnie wytwarzania układów elektronicznych, prowadząc do optymalizacji całości procesu lutowania [11(4B-6)].

W omówionych pracach zostały zasymulowane procesy transportu ciepła i masy podczas lutowania w parach nasyconych. Opracowano trójwymiarowe modele przepływu, które opierają się na równaniach Naviera-Stokesa i równaniu cieplnym. Stwierdzono, że właściwości termiczne materiałów podłoża mają istotny wpływ (i) na współczynnik przenikania ciepła w fazie parowania i (ii) na powstawanie warstwy kondensatu. Ponadto wykazano, (iii) że przy odpowiednim ustawieniu procesu lutowania w parach nasyconych można zwiększyć skuteczność redukcji pustek w połączeniach lutowanych.

W pracy **4B-11** („*Voids Investigation in Solder Joints Performed with Vapour Phase Soldering*”) opisano i udowodniono wpływ lutowania kondensacyjnego na liczbę pustek w połączeniach lutowanych z użyciem stopów SAC305 oraz PbSn, wykonanych w technologii lutowania kondensacyjnego z opcją podciśnienia w porównaniu do próbek wykonanych bez zastosowanie tej metody [12 (4B-11)].

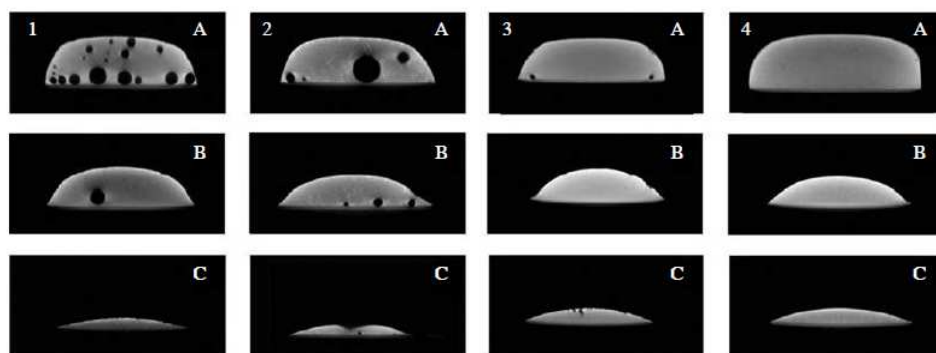
Na podstawie obserwacji liczby i powierzchni pustek w lutach wyznaczono trzy strefy (rys. 7). Strefa A obejmuje menisk połączenia w odległości do 120  $\mu\text{m}$  od granicy elementu. Jest to strefa o największym udziale pustek w połączeniach lutowanych. Strefa B stanowi obszar między 120 a 750  $\mu\text{m}$ , gdzie pustki występują sporadycznie oraz strefa C będąca strefą końcową, gdzie pustki praktycznie nie występują. Jednym z ważniejszych czynników dotyczących wpływu pustek na jakość połączeń lutowanych jest ich rozmieszczenie. Pustki zlokalizowane w bliskim sąsiedztwie elementu (w strefie A) mogą prowadzić do wzmożonego pęknięcia i obniżenia przewodnictwa elektrycznego połączenia lutowanego [12 (4B-11)].



Rys. 7. Strefy połączeń lutowanych wyznaczone z uwagi na występowanie pustek lutowniczych [12 (4B-11)].

Zaobserwowano również znaczący wpływ stosowania podciśnienia na ilość i powierzchnię pustek, zarówno dla stosowania stopów PbSn, jak i stopów bezołowiowych typu SAC (SAC305 - Sn96,5Ag3Cu0,5) (rys. 8).

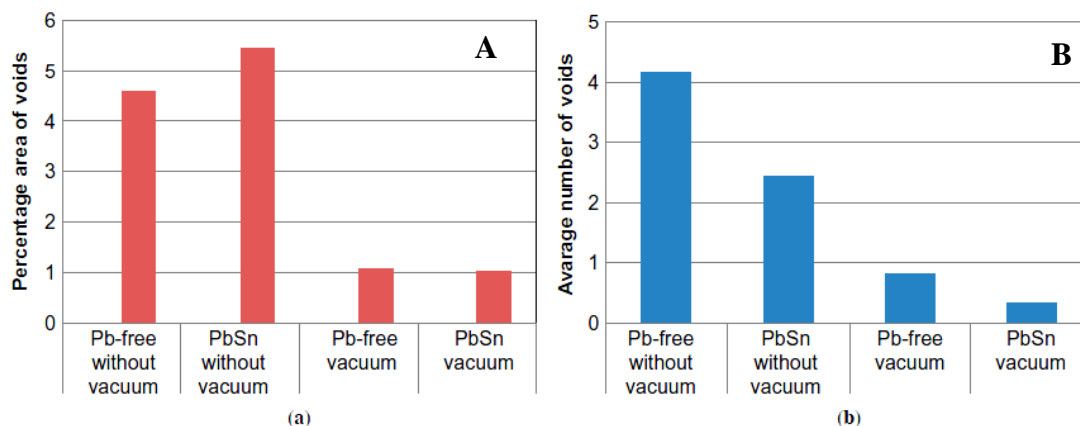
Z użytkowego punktu widzenia mniejsza liczba większych pustek jest groźniejsza niż większa liczba mniejszych pustek. Dla zastosowanych stopów widać, że średnia procentowa powierzchnia pustek jest większa dla stopów typu SAC, ale są one wyraźnie mniejsze w porównaniu ze stopem PbSn (rys. 9).



Rys. 8. A, B, C – strefy połączeń lutowanych wykonanych w technologii VPS. 1 - SAC305 lutowanie bez podciśnienia; 2 - PbSn lutowanie bez podciśnienia; 3 - SAC305 lutowanie z podciśnieniem; 4 - PbSn lutowanie z podciśnieniem [12 (4B-11)].

Zatem skład stopu silnie wpływa na parametry lutu. Stopy bezołowiowe są bardziej podatne na tworzenie pustek. Wynika to z ich napięcia powierzchniowego, które jest o około

20% większe niż stopów ołowiowych (odpowiednio 548 mN/m i 448 mN/m). Mniejsze napięcie powierzchniowe może być kluczowe dla eliminacji pustek lutowniczych z uwagi na mniejsze wartości międzycząsteczkowych oddziaływań powierzchniowych molekuł i łatwiejsze odparowanie lotnych związków organicznych. Udowodniono, że w stopach bezołowiowych liczba pustek jest o około 30% większa niż dla lutów PbSn wytworzonych z użyciem technologii lutowania w parach nasyconych z opcją podciśnienia [12 (4B-11)].



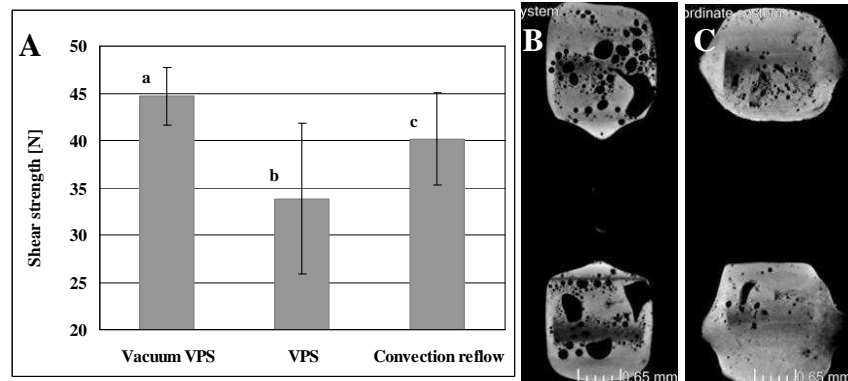
Rys. 9. A – procentowa powierzchnia pustek w połączeniach lutowanych, B – średnia ilość pustek w połączeniach lutowanych (gdzie Pb-free oznacza stop bezołowiowy) [12 (4B-11)].

Zastosowanie opcji podciśnienia w ostatniej fazie lutowania zmniejsza liczbę pustek pięciokrotnie w stopach PbSn oraz czterokrotnie w stopach SAC. Zmienia się również średnica pustek. Dominują pustki o średnicy poniżej 10  $\mu\text{m}$ , zarówno w stopach PbSn jak i stopach typu SAC. Jakość i parametry otrzymanych połączeń lutowanych są również uwarunkowane typem podłoża [12 (4B-11)].

Wpływ podłoża ceramicznego DBC na jakość lutów otrzymanych z użyciem lutowania VPS został opisany w pracy 4B-4 („Characterization of the solder joints made with VPS on DBC Substrate”). Klasyczne podłoża ceramiczne posiadają zazwyczaj nadrukowane kontakty przewodzące PtAg lub PdAg, których zwilżalność jest zdecydowanie gorsza niż dla warstw Cu, powszechnie nanoszonych na podłoża szklano-epoksydowe (FR4). Brak dobrej zwilżalności silnie wpływa na jakość lutów [13], powodując powstawanie tzw. zimnych lutów. Dodatkowo różnica współczynnika rozszerzalności cieplnej ceramiki i metalu jest większa niż w przypadku podłoża szklano-epoksydowego i metalu. Może to doprowadzić do powstawania naprężeń o niejednorodnym rozkładzie [14, 15]. Podłoża DBC (*Direct Bonded Copper*) łączą w sobie zalety dobrej zwilżalności Cu oraz dobrego przewodnictwa termicznego ceramiki (głównie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Składają się one z płytki ceramicznej (zwykle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) połączonej z folią Cu, jedno lub dwustronnie, w procesie utleniania w wysokiej temperaturze. Miedź i podłoże są podgrzewane do kontrolowanej temperatury w atmosferze obojętnej zawierającej około 30 ppm tlenu. W tych warunkach powstaje cienka warstwa eutektycznego związku miedzi z tlenem, który wiąże się zarówno z miedzią, jak i z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tworząc trwałe połączenie tych materiałów. Podłoża te znajdują zastosowanie do wytwarzania urządzeń elektroniki dużej mocy oraz do zastosowań wysokotemperaturowych, gdzie również jakość połączeń lutowanych (w tym ich mikrostruktura, warstwa związków międzymetalicznych czy liczba pustek) ma szczególny wpływ na pracę całego elementu. Wadliwy lut może doprowadzić do spadku przewodnictwa elektrycznego i cieplnego, co wpływa na pracę całego elementu.

Wytrzymałość mechaniczna lutów zależy od technologii lutowania, co pokazano na rys. 10A. Dla procesu VPS bez podciśnienia wytrzymałość mechaniczna połączeń lutowanych na podłożach DBC jest znacznie mniejsza niż w pozostałych dwóch sytuacjach

(lutowanie kondensacyjne z podciśnieniem oraz konwekcyjne lutowanie rozplywowe). Wyniki te dowodzą, że zastosowanie technologii lutowania kondensacyjnego wymaga obecności podciśnienia. Bez tej opcji jakość połączenia jest wyraźnie gorsza. Wytrzymałość mechaniczna lutów dla VPS bez podciśnienia jest około 1,5 razy mniejsza niż w próbkach wytwarzanych w pozostałych dwóch technologiach - VPS z podciśnieniem oraz konwekcyjnym lutowaniu rozplywowym [16 (4B-4)].

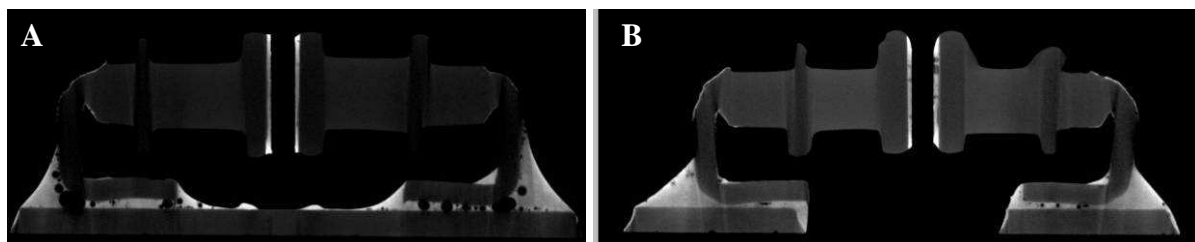


Rys. 10. A - Wartości wytrzymałości na ścinanie (wartości podpisane różnymi literami różnią się statystycznie istotnie według testu Duncana ( $p < 0,05$ )), B - przekrój podłużny połączenia lutowanego - konwekcyjne lutowanie rozplywowe, C - przekrój podłużny połączenia lutowanego – lutowanie próżniowe VPS [16 (4B-4)].

Obserwuje się dużą liczbę pustek lutowniczych dla lutów wykonanych metodą konwekcyjnego lutowania rozplywowego oraz VPS. Liczba pustek jest znacznie ograniczona dla VPS z funkcją podciśnienia, co widoczne jest na zdjęciach optycznych wykonanych po próbach wytrzymałościowych (rys. 11), jak i w obrazach przygotowanych metodą tomografii komputerowej 2D i 3D (rys. 12) [16 (4B-4)].

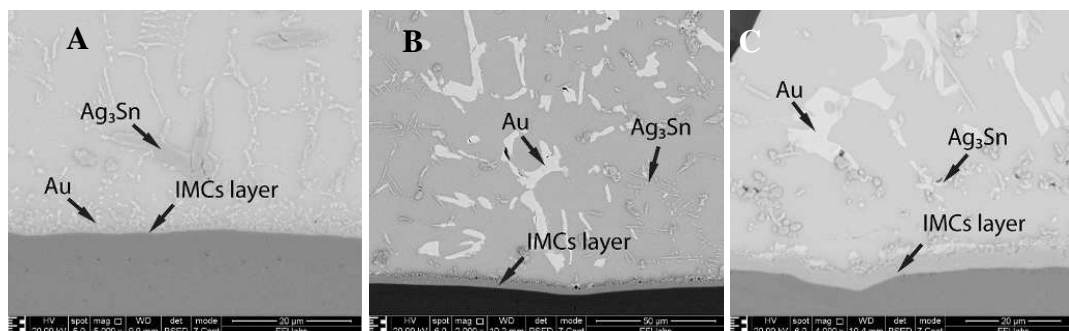


Rys. 11. Połączenia lutowane SAC305 po testach wytrzymałościowych: A – konwekcyjne lutowanie rozplywowe, B - lutowanie w parach nasyconych, C – lutowanie w parach nasyconych z opcją podciśnienia [16 (4B-4)].



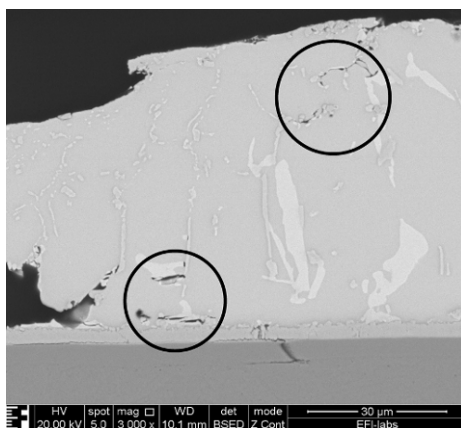
Rys. 12. Przekrój połączeń lutowanych: A - konwekcyjne lutowanie rozplywowe, B - lutowanie w parach nasyconych z opcją podciśnienia [16 (4B-4)].

Niemniej wytrzymałość mechaniczna jest tylko jednym z parametrów charakteryzujących lut. Na jej wartość może wpływać zarówno liczba pustek, jak też obecność warstwy związków międzymetalicznych ZMM (*ang. intermetallics compounds IMC*). W przypadku konwekcyjnego lutowania rozpliwowego można zaobserwować stosunkowo ciekłą warstwę ZMM (ok. 1  $\mu\text{m}$ ) i wiele wytrąceń Au (pochodzących z dyfuzji atomów Au z podwarstwy NiAu) oraz międzymetalicznych  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  (rys. 13). W próbkach przygotowanych w technologii VPS z opcją podciśnienia warstwa ZMM jest grubsza (~ 2-3  $\mu\text{m}$ ) i bardziej spójna. Jednak luty te zawierają więcej wytrąceń Au i międzymetalicznych  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  niż te wykonane w technologii konwekcyjnego lutowania rozpliwowego [16 (4B-4)].



Rys. 13. Przekroje połączeń lutowanych wykonanych w różnych technologiach lutowania: A – konwekcyjne lutowanie rozpliwowe, B - VPS z opcją podciśnienia, C – VPS [16 (4B-4)].

W obu przypadkach zastosowania technologii VPS (z podciśnieniem i bez) ilość wytrąceń Au i międzymetalicznych  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  w połączeniach lutowanych jest wyższa niż dla konwekcyjnego lutowania rozpliwowego. Może to prowadzić do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej połączenia z uwagi na kruchość związków międzymetalicznych i ich tendencję do pęknięcia (rys. 14) [16, 17].



Rys. 14. Przekrój połączenia lutowanego z widocznymi pęknięciami [16 (4B-4)].

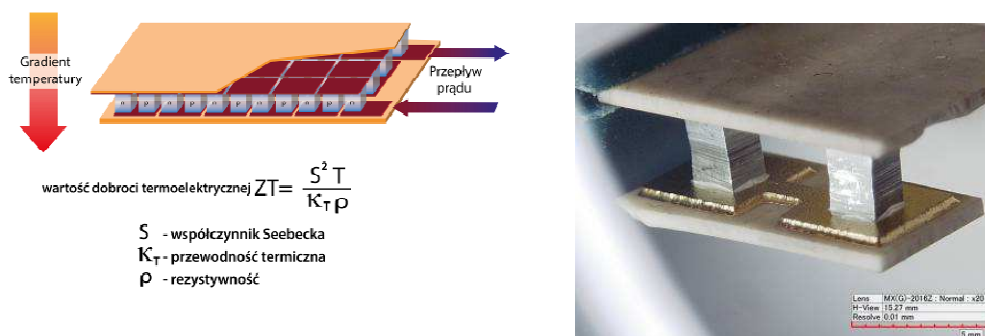
Poziom wytrąceń Au i związków międzymetalicznych  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  w połączeń lutowanych, jak również grubość oraz koherencja warstwy ZMM są silnie zdeterminowane przez technologię lutowania. Parametry te mogą powodować zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej połączeń lutowanych. Niemniej jednak zastosowanie podciśnienia w ostatniej fazie lutowania może zmienić tę tendencję.

Szczególne zastosowanie lutowania kondensacyjnego dotyczy montażu generatorów termoelektrycznych, które wykorzystując zjawisko Seebecka przekształcają energię cieplną w energię elektryczną. Montaż tych specyficznych struktur opisano w pracach **4B-9** („Vapour

phase soldering used for quality improvement of Semiconductor Thermogenerators (TEGs assembly”) oraz **4B-8** („High temperature thermogenerators made on DBC substrate using vapour phase soldering”).

Efekt oparty na powstawaniu siły termoelektrycznej (TEF – *thermoelectric force*) generowanej w obwodzie składającym się z dwóch metali lub półprzewodników o różnych współczynnikach Seebecka jest wykorzystywany do wytwarzania generatorów termoelektrycznych montowanych na podłożach ceramicznych znajdujących się w dwóch różnych temperaturach. Generowane napięcia wynoszą zazwyczaj od kilku do kilkuset  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Funkcjonalnie generator termoelektryczny jest stosunkowo prostą konstrukcją, której schemat przedstawiono na rys. 15A. Jednym z podstawowych parametrów generatorów termoelektrycznych, mających bezpośredni wpływ na ich sprawność, jest wartość dobroci termoelektrycznej  $ZT$  [18], której najwyższe wartości mieszczą się w przedziale 2-3. Dzięki nowym materiałom wydajność generatora termoelektrycznego może wzrosnąć z jednego procentu do poziomu 15 do 20%.

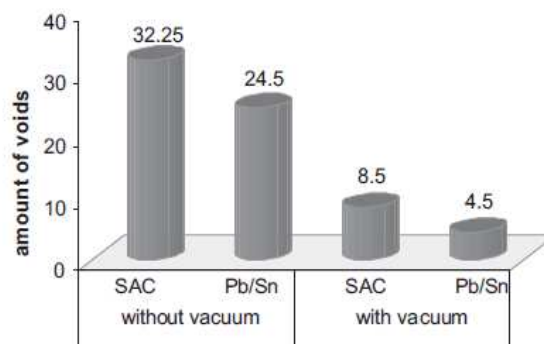
Konstrukcja składa się z par termoelementów typu  $p-n$  połączonych szeregowo, umieszczonych między metalizowanymi płytami izolacyjnymi (rys. 15B). Przepływ ciepła odbywa się od gorącej strony struktury w stronę zimnej, a następnie do chłodnicy. Zastosowany gradient temperatury powoduje, że na skutek różnicy energii i koncentracji nośników ładunku zaczyna się ich ukierunkowany ruch.



Rys. 15. Schemat i widok ogólny termogeneratorów elektrycznych [25 (4B-8)].

Efekt Seebecka powstaje w wyniku nakładania się na siebie dwóch zjawisk. Pierwsze z nich polega na dyfuzji elektronów w materiale typu  $n$  i dziur w materiale typu  $p$  wywołanej różnymi koncentracjami wysokoenergetycznych nośników prądu na obu końcach materiałów. Następuje dyfuzja nośników od strony gorącej do strony zimnej i odwrotnie. Nośniki z obu stron są rozpraszane na zanieczyszczeniach, niedoskonałościach struktury lub drganiach sieci. Nośniki o wyższych wartościach energii dyfundują szybciej. Ze względu na powstawanie pola elektrycznego przeciwdziałającego temu ruchowi w obwodzie pojawia się składowa napięcia termoelektrycznego związana z dyfuzją nośników. Drugą przyczyną powstawania siły termoelektrycznej jest dryft fononów spowodowany gradientem temperatury wzdłuż przewodnika. Fonony podczas przemieszczania się przez materiał ulegają zderzeniom z nośnikami ładunku i podczas tych zderzeń przekazują im część swojej energii kinetycznej. W wyniku pobudzenia elektronów (lub dziur) następuje ich przepływ [19]. Generator termoelektryczny jest połączeniem szeregowym nawet kilkuset elementów o stosunkowo dużej wydajności prądowej, wynoszącej do kilkunastu amperów. Przerwanie obwodu w wyniku pęknięcia warstwy metalizacji lub uszkodzenia połączenia lutowanego w jednym punkcie powoduje nieodwracalne uszkodzenie całego generatora. Jako podłożowe materiały izolacyjne stosuje się płytki ceramiczne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{AlN}$ , które są powszechnie stosowane ze względu na bardzo wysoką odporność termiczną, bardzo dobrą płaskorównoległość i małą chropowatość [20].

Połączenie termoelementów odbywa się za pomocą złącz metalowych wykonanych np. z Cu lub stali nierdzewnej, galwanizowanych Cu, Au, Ag itp. Złącza te zwykle są lutowane z wykorzystaniem lutowania miękkiego. Jakość i niezawodność generatorów termoelektrycznych w dużej mierze zależy od eliminacji wad połączeń lutowniczych, z uwagi na fakt występowania wielu elementów połączonych szeregowo złączami o dużej pojemności i stosunkowo dużych rozmiarach.

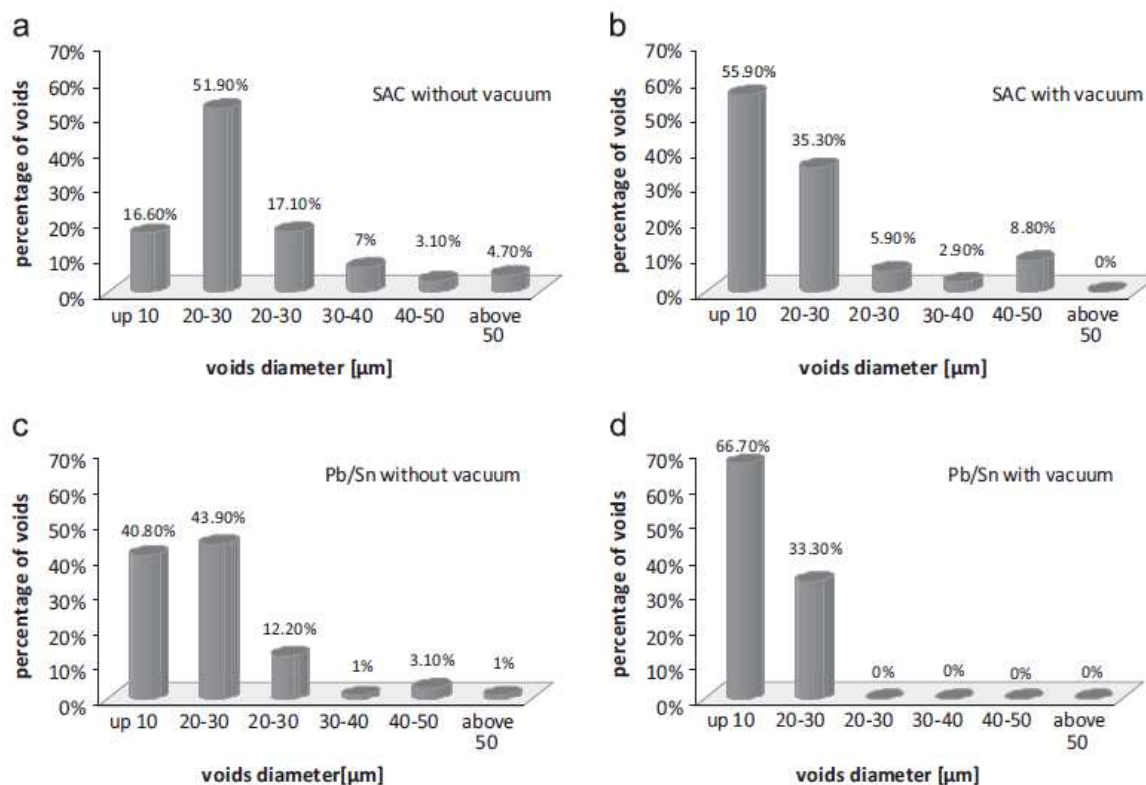


Rys. 16. Średnia liczba pustek lutowniczych w połączeniach lutowanych (SAC i PbSn) w strukturach generatorów termoelektrycznych [21 (4B-9)].

Zaobserwowano statystycznie istotne zmniejszenie liczby pustek lutowniczych w połączeniach lutowanych struktur termoelektrycznych generatorów wykonanych za pomocą lutowania w parach nasyconych z użyciem próżni, zarówno dla stopu typu SAC jak i PbSn (rys. 16). Zastosowanie opcji podciśnienia podczas procesu lutowania zmienia również rozkład wielkości średnicy pustek, niezależnie od składu stopu. W obu przypadkach ponad 50 procent stanowią małe pustki o średnicy poniżej 10  $\mu\text{m}$  – po zastosowaniu podciśnienia (rys. 17) [21 (4B-9)].

Lutowanie w parach nasyconych ma pewne zalety. Należy do nich brak możliwości przegrzania lutowanej próbki (temperatura wrzenia cieczy nie może być wyższa) oraz prowadzenie procesu w atmosferze beztlenowej, co ma duży wpływ na jakość otrzymanych połączeń lutowanych. Utleniona powierzchnia próbek wpływa znacząco na ich lutowność i zwilżalność. Problem nasila się z uwagi na stosowanie stopów bezołowiowych, które są zdecydowanie bardziej podatne na utlenianie. Wpływ dodatków do stopów lutowniczych opisywany jest w literaturze. Popularne dodatki, takie jak Ag czy Cu, mają przyspieszający lub opóźniający wpływ. Cu jest odpowiedzialna za szybsze utlenianie stopów Sn-Cu, natomiast Ag czy Ni opóźniają ten proces. Krzywe utleniania cechuje liniowa lub paraboliczna zależność od czasu. Paraboliczna zależność szybkości utleniania od czasu sugeruje, że wzrost powierzchniowej warstwy tlenków może być poprzedzony procesami dyfuzji. Ponieważ wiele komercyjnie dostępnych stopów lutowniczych posiada w swoim składzie zarówno pierwiastki przyspieszające jak i opóźniające utlenianie, ostateczna szybkość utleniania, np. w stopach typu SAC (Sn96,5Ag3,0Cu0,5), zależy od tego, który z pierwiastków ma wpływ dominujący. W pracach udowodniono, że krzywa utleniania Sn96,5Ag3,0Cu0,5 jest podobna do krzywej utleniania stopu Sn1,5Cu. Dane te wskazują na dominujący wpływ miedzi na szybkość utleniania bezołowiowych stopów lutowniczych. Niemniej wraz ze spadkiem zawartości Cu w stopie rośnie wpływ Ag na szybkość utleniania i proces ten zostaje spowolniony [22, 23].





Rys. 17. Procentowy udział pustek ze wskazaniem zakresu ich wielkości dla różnych typów próbek lutowanych w parach nasyconych: a) stop SAC lutowany bez podciśnienia, b) stop SAC lutowany z opcją podciśnienia, c) stop Pb/Sn lutowany bez opcji podciśnienia, d) stop Pb/Sn lutowany z opcją podciśnienia [21 (4B-9)].

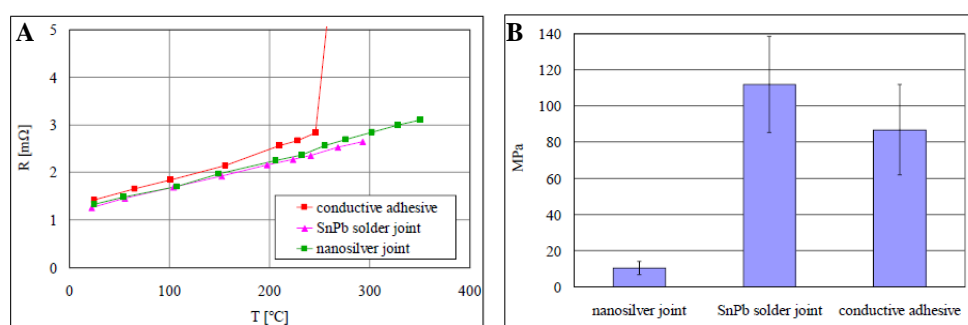
Utlenianie następujące na granicach ziaren powoduje zubożenie warstwy z metalicznej cyny powodując dyfuzję atomów Sn z wnętrza ziaren do granic ziaren zasilając je w atomy Sn przekształcane w tlenki Sn. Wzmoczona obecność tlenków cyny na powierzchni luty, czy na granicach ziaren prowadzi do pęknięcia materiału oraz powiększenia średnicy pustek lutowniczych obecnych w połączeniach lutowanych. Zastosowanie lutowania w parach nasyconych zmienia rodzaj pęknięć z wewnątrzziarnowych na międzyziarnowe.

Zakres temperatury pracy i charakterystyki generatorów termoelektrycznych są zależne od ich wielkości i rodzajów materiałów, z których są zbudowane. Parametry elektryczne otrzymanych struktur są również zależne od liczby par półprzewodników (np. telurku ołowiu domieszkowanego manganem, germanem lub siarką), których w zależności od modułu może być od kilkudziesięciu do kilkuset sztuk.

Poprawa stosunkowo niskich parametrów elektrycznych pojedynczego złącza jest możliwa przez kombinację dziesiątek termopar. Jednym z najważniejszych wyzwań przy konstrukcji generatorów termoelektrycznych jest minimalizacja rezystancji szeregowej. Zmniejszenie rezystancji do pojedynczych mΩ może prowadzić do zmniejszenia ciepła Joule'a rozproszonego na termoparach. Specyficzne wymagania dotyczące materiałów do budowy generatorów termoelektrycznych powodują, że ich montaż jest niezwykle trudny. Zastosowanie generatorów termoelektrycznych wymaga doboru specyficznych materiałów konstrukcyjnych. Materiały te musi cechować wysoka odporność cieplna, w związku z tym ceramika, metale lub pasty cermetowe, są preferowane w stosunku do tworzyw sztucznych. Do połączenia różnych części generatora, z powodów konstrukcyjnych i ze względu na konieczność osiągnięcia małej rezystancji połączeń, poszukiwane są alternatywne metody montażu. Wybór odpowiedniego składu stopu w odniesieniu do jego temperatury topnienia

jest istotny. Podejmowane są próby łączenia elementów z użyciem klejów przewodzących lub nanosrebrowych past przewodzących. Niemniej jak wynika z przeprowadzonych prób starzeniowych, kleje przewodzące nie wytrzymują wzrostu temperatury powyżej 200°C (gwałtowny wzrost rezystancji wskazujący na przerwanie połączenia - rys. 18A), natomiast połączenia z nanosrebrowych past przewodzących cechuje bardzo mała wytrzymałość mechaniczna (rys.18 B).

Problem jakości połączeń lutowanych jest kluczowy w przypadku lutowania elementów ceramicznych, które nie mogą być zwilżane jak w klasyczny sposób. Poziom zwilżalności wpływa na stabilność połączeń lutowanych. Ponadto różnica współczynników rozszerzalności liniowej  $\alpha$  (CTE) ceramiki i warstw metalu jest znacznie większa niż w wypadku warstwy metalu i podłoża szklano-epoksydowego. Nieodpowiedni dobór materiałów o różnych współczynnikach rozszerzalności liniowej prowadzi do wzrostu naprężeń wewnętrznych, na przykład pod wpływem gradientu temperatury pracy struktury. Skutkuje to pękaniem lub całkowitym zerwaniem ciągłości elementu półprzewodnikowego.



Rys. 18. Rezystancja próbek oraz wytrzymałość mechaniczna w funkcji temperatury połączeń w strukturach generatorów termoelektrycznych.

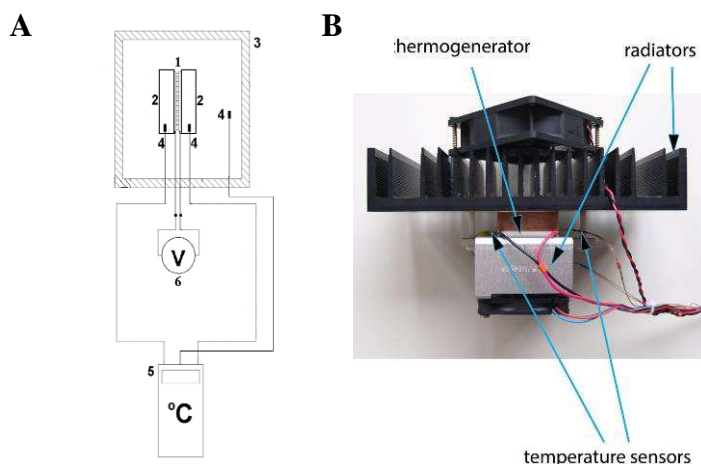
Lutowanie generatorów termoelektrycznych, które mają stosunkowo dużą powierzchnię lutowanych elementów, nastęrcza więcej problemów związanych z ich montażem. Już sama niewłaściwa ilość pasty lutowniczej może prowadzić do powstania nadmiaru pasty na zewnątrz pól kontaktowych lub do tworzenia pustek wewnątrz połączeń lutowanych. Innym problemem, opisanym w literaturze, jest emisja ciepła utajonego, które jest uwalnianie podczas krzepnięcia lutu powodującego lokalne przegrzania [24]. Lutowanie w fazie gazowej z opcją podciśnienia może być skuteczną metodą montażu termogeneratorów z uwagi na możliwość odessania lotnych związków organicznych, których odparowanie jest niezwykle utrudnione przy tak dużej powierzchni łączonych elementów, lutowanych dodatkowo dwustronnie w tym samym czasie.

Efektywność skutecznego wykonania połączenia lutowanego, w przypadku montażu generatorów termoelektrycznych, może być zmierzona za pomocą pomiarów współczynnika Seebecka. Różnica temperatur na końcach dwóch różnych półprzewodników (typu  $n$  i typu  $p$ ), np. tellurku ołowiu domieszkowanego siarką, manganem czy germanem, powoduje różnicę wartości siły termoelektrycznej. Gdyby oba końce miały taką samą temperaturę, siłą termoelektryczna byłaby taka sama. Jeśli jednak końce mają różne temperatury, gradient ten powoduje wytworzenie różnej siły termoelektrycznej w obwodzie. Wytworzona siła termoelektryczna ( $U$ ) zależy od zastosowanych typów materiałów (wypadkowego współczynnika Seebecka) i jest w przybliżeniu proporcjonalna do różnicy temperatur ( $\Delta T = T_h - T_c$ ) dwóch końców półprzewodnika:

$$U = \alpha_S \cdot \Delta T \tag{7}$$

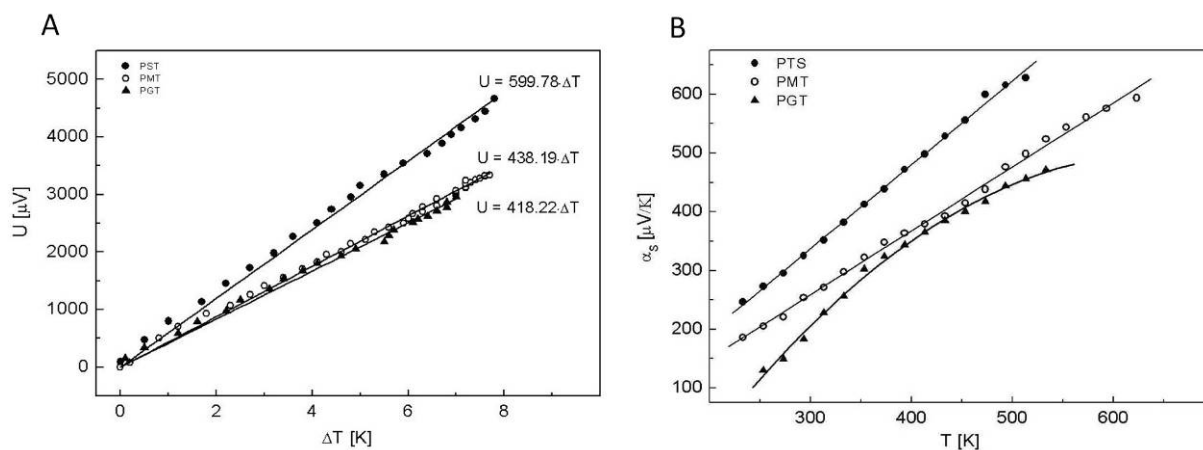
gdzie  $\alpha_s$  jest współczynnikiem Seebecka, który można określić jako wartość siły termoelektrycznej generowanej w obwodzie przy różnicy temperatur między zimną ( $T_h$ ) a gorącą ( $T_c$ ) stroną generatora wynoszącą 1 K.

Przykładowy schemat pomiarów współczynnika Seebecka generatorów termoelektrycznych jest przedstawiony na rys. 19, a zależności wytworzonego napięcia oraz współczynnika Seebecka od temperatury dla generatorów termoelektrycznych poddanych starzeniu na rys. 20 [25 (4B-8)].



Rys. 19. A - schemat systemu pomiarowego (gdzie: 1 – generator termoelektryczny, 2 - grzejniki, 3 - komora pomiarowa, 4 - czujniki temperatury, 5 - rejestrator temperatury, 6 - woltomierz); B – widok układu pomiarowego [25 (4B-8)].

Współczynnik Seebecka w pewnym zakresie temperatury w przybliżeniu liniowo wzrasta z temperaturą (rys. 20B). Jego wartość jest o około 40% większa dla materiałów na bazie tellurku ołowiu domieszkowanego siarką oraz około 30% większa dla materiałów domieszkowanych manganem w stosunku do materiałów domieszkowanych germanem. Jest to związane ze wzrostem koncentracji wolnych nośników w tych materiałach, co ma istotny wpływ na właściwości półprzewodnikowe materiałów, a w szczególności na efekt Seebecka [25 (4B-8)].



Rys. 20. A - Zależność napięcia generowanego w module termicznym od zmian temperatury, B - zależność współczynnika Seebecka od temperatury otoczenia (gdzie PST- tellurek ołowiu domieszkowany siarką, PMT – tellurek ołowiu domieszkowany manganem, PGT – tellurek ołowiu domieszkowany germanem) [25 (4B-8)].

---

Podsumowując, zastosowanie technologii lutowania w parach nasyconych z opcją podciśnienia (i) znacząco zmienia mikrostrukturę (ilość i objętość ZMM) otrzymanych połączeń lutowanych oraz (ii) wpływa na liczbę i wielkości pustek lutowniczych co może mieć szczególne znaczenie w (iii) montażu generatorów termoelektrycznych, z uwagi na możliwość odessania lotnych związków organicznych, których odparowanie jest niezwykle utrudnione przy tak dużej powierzchni elementów, lutowanych dodatkowo dwustronnie w tym samym czasie.

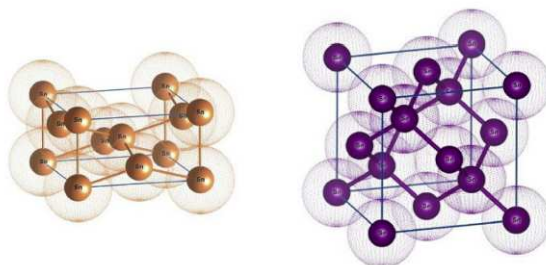
---

### C.2. Wpływ warunków środowiskowych na jakość połączeń lutowanych – powstawanie $\alpha$ -Sn

Jakość i niezawodność połączeń lutowanych silnie zależy od warunków pracy układów elektronicznych. Duże zmiany temperatury są najczęstszą przyczyną uszkodzeń połączeń lutowanych. Mogą one powodować zmiany mikrostruktury (rozrost ZMM albo pękanie lutu) lub występowanie innych niekorzystnych zjawisk, takich jak wiskery (podniesiona temperatura) czy zaraza cynowa (ujemna temperatura).

Wyniki badań opisujące wystąpienie transformacji  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn (zarazy cynowej) przedstawiono w pracach **4B-1, 4B-5, 4B-7, 4B-10, 4B-15** oraz w **przyznanym patencie** dotyczącym „Sposobu oceny podatności stopów cyny na zarazę cynową”.

W temperaturze powyżej 13,2°C istnieje stabilna odmiana cyny białej ( $\beta$ -Sn) o strukturze tetraedru (*I41/amd* - No. 141) i stałych sieci komórki elementarnej  $a = 5,8316 \text{ \AA}$  oraz  $c = 3,1815 \text{ \AA}$ . Przechłodzenie roztworu stałego  $\beta$ -Sn znacznie poniżej 13,2°C powoduje samoczynną, bezdyfuzyjną przemianę strukturalną w cynę szarą ( $\alpha$ -Sn) charakteryzującą się symetrią regularną (*Fd-3m* - No. 227) o strukturze diamentu ( $a = 6,4892 \text{ \AA}$ ) (rys. 21) [26]. Przemiana powoduje skokową zmianę objętości molowej [27]. Proces transformacji można podzielić na dwa okresy: inkubacji, gdzie następuje zarodkowanie oraz wzrostu nowej fazy [28]. Z uwagi na bardzo długi czas potrzebny do spontanicznego zarodkowania, przemiana ta nie jest dobrze opisana w literaturze, a nieliczne doniesienia z badań nad zarazą cynową często są sprzeczne. Do głównych czynników wpływających na szybkość przemiany zaliczyć można temperaturę, skład stopu, naprężenia mechaniczne oraz obecność warstwy tlenków [29]. Niemniej zaobserwować można kumulujący wpływ wybranych grup czynników. Istnieje również przypuszczenie, że kluczową rolę mogą odgrywać śladowe zanieczyszczenia w stopach.



Rys. 21. Schematy struktur krystalograficznych alotropowych odmian  $\alpha$ -Sn i  $\beta$ -Sn.

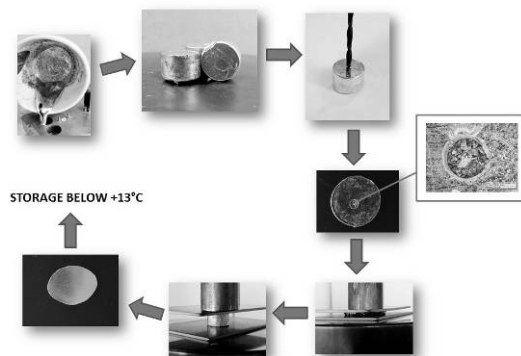
Pojawienie się hybrydyzacji typu  $sp^3$  (4 niesparowane elektrony) wywołuje transformację metalicznej cyny do struktury o symetrii tetragonalnej, związanej z redukcją liczby koordynacyjnej z 6 do 4. W związku z tym kowalencyjny charakter wiązań atomowych cyny szarej ( $\alpha$ -Sn) efektywnie zmienia strukturę elektronową, w taki sposób, że pasmo walencyjne i pasmo przewodzenia przestają się przekrywać, w efekcie czego powstaje struktura półprzewodnikowa o przerwie energetycznej wynoszącej 0,08 eV.

Transformacja może mieć niekorzystny wpływ na jakość wyrobów z cyny, w tym cynowych stopów lutowniczych, przez pogorszenie właściwości mechanicznych (z uwagi na kruchość  $\alpha$ -Sn) lub ich całkowitą dezintegrację oraz zmianę ich właściwości elektrycznych (z metalicznych na półprzewodnikowe), co może mieć kluczowe znaczenie dla urządzeń elektronicznych poddawanych długotrwałej ekspozycji na działanie obniżonej temperatury [30 (4B-15)]. Obserwacje licznych pęknięć  $\alpha$ -Sn zostały opisane w pracy **4B-15** „*Occurrence of Tin Pest on the Surface of Tin-Rich Lead-Free Alloys*”.

W celu indukcji transformacji stosowane są różne metody, głównie prowadzące do heterogenicznego zarodkowania badanej próbki z użyciem substancji zarodkujących o strukturze regularnej np. InSb, CdTe czy  $\alpha$ -Sn. Dodatkowo użycie tych substancji ma odniesienie do rzeczywistej pracy układów elektronicznych, ponieważ obie te substancje mają zastosowanie w elektronice - InSb jest stosowany jak podłoże do produkcji przyrządów optoelektronicznych na podczerwień oraz do tranzystorów typu MOSFET, natomiast CdTe jest alternatywnym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych [31, 32].

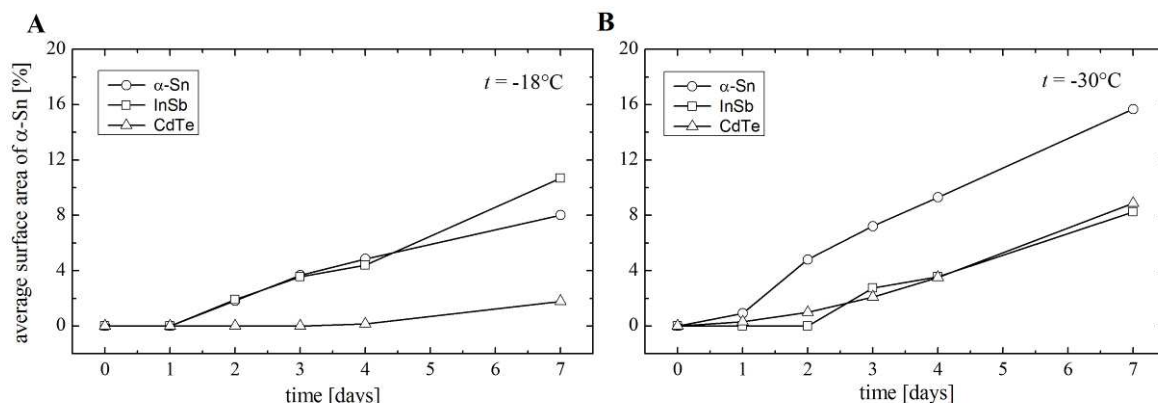
Celem zarodkowania  $\beta$ -Sn jest wymuszenie powstania mechanicznych naprężeń w sieci krystalograficznej, stanowiących siłę napędową do przemieszczania się atomów cyny w nowe położenia. Atomy te tworzą centra wzrostu dla nowej fazy (prawie identycznej z fazą  $\alpha$ -Sn), która z czasem otacza ziarna substancji zarodkującej i dalej rozrasta się izotropowo. Hall postulował, że na poziomie molekularnym styczność obszarów międzyfazowych  $\beta$ -Sn i substancji zarodkującej silnie zależy od orientacji przestrzennej przylegających komórek elementarnych [33]. Dla  $\beta$ -Sn i różnych substancji zarodkujących odpowiednio najbardziej preferowanymi orientacjami są kierunki krystalograficzne [001] oraz [110] [33]. Powyższe kierunki gwarantują największe niedopasowanie stałych sieci obydwu stykających się faz, przez co uzyskanie dopasowania strukturalnego w obszarze interfejsu wymaga znaczącej ekspansji komórki elementarnej fazy  $\beta$ -Sn, prowadzące do powstania i rozrostu nowej fazy  $\alpha$ -Sn.

Opracowanie szybkiej i skutecznej metody indukcji zarazy cynowej jest kluczowe przy prowadzeniu badań nad tym procesem. Opracowano i opatentowano oryginalną metodę, która została szczegółowo opisana w pracy **4B-10** „*A method for the tin pest presence testing in SnCu solder alloys*”. Próbki objętościowe stopów o dowolnym składzie odlewa się w formie cylindrycznych wlewków, a następnie sztucznie zarodkuje substancją o regularnej strukturze krystalicznej:  $\alpha$ -Sn, InSb lub CdTe. Proces zarodkowania prowadzony jest przez nawiercenie w górnej powierzchni próbki wgłębień o głębokości 1 mm. W tak wykonanych wgłębieniach umieszcza się substancję zarodkującą. Następnie próbki poddawane są naprężeniom mechanicznym przez proces zgniatania. Kierunek zgniotu ustanowiony jest prostopadłe do zaszczerpionej powierzchni. Siła zgniotu wynosi 85 kN. Następnie próbki przechowuje się w ujemnej temperaturze (najczęściej  $-30^{\circ}\text{C}$  lub  $-18^{\circ}\text{C}$ ) (rys. 22) [34 (4B-10), 35].



Rys. 22. Schemat metody indukcji zarazy cynowej (transformacji cyny  $\beta \rightarrow \alpha$ ) [34 (4B-10)].

W pracy 4B-7 „Inoculator dependent induced growth of  $\alpha$ -Sn” udowodniona została zależność szybkości transformacji od rodzaju użytej substancji zarodkującej oraz od temperatury [36 (4B-7)]. Wykres szybkości transformacji przedstawiony na rys. 23 jako średni procentowy obszar  $\alpha$ -Sn powstającej w czasie narażenia na ujemną temperaturę w stosunku do średniej całkowitej powierzchni próbki, uwidacznia różnice w szybkości transformacji w zależności od rodzaju zastosowanej substancji zarodkującej. Najkrótszy okres inkubacji zaobserwowano dla próbek zarodkowanych  $\alpha$ -Sn i przechowywanych w temperaturze  $-30^{\circ}\text{C}$ . Również dla tego rodzaju próbek zaobserwowano największą szybkość transformacji (tab. 2) [36 (4B-7)].



Rys. 23. Wzrost  $\alpha$ -Sn w czasie narażenia w temperaturze A:  $-18^{\circ}\text{C}$ , B:  $-30^{\circ}\text{C}$  po inokulacji z zastosowaniem  $\alpha$ -Sn, InSb i CdTe [36 (4B-7)].

Czas inkubacji wzrostu nowej fazy  $\alpha$ -Sn jest funkcją temperatury. Niższa temperatura ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) zwiększa siłę napędową transformacji, bo wzrasta energia swobodna Gibbsa ( $\Delta G$ ). Ale w tym samym czasie zmniejsza ona energię wiązań sieci krystalicznej. Zmniejsza to prawdopodobieństwo przejścia atomów przez granicę fazy  $\alpha/\beta$  Sn. Ostateczny czas inkubacji zależy od tego, który z tych dwóch czynników przeważa [37].

Tab. 2. Średnia szybkość transformacji [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ] po 7 dniach narażenia na ujemną temperaturę dla różnych substancji zarodkujących [36 (4B-7)].

Inoculator type	$-18^{\circ}\text{C}$	$-30^{\circ}$
$\alpha$ -Sn	1,97	2,75
InSb	2,27	2,00
CdTe	0,93	2,07

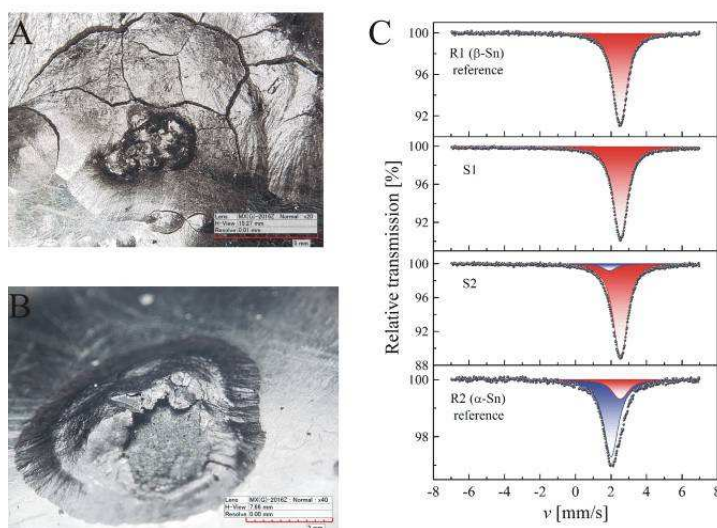
Parametr sieci krystalicznej  $a$  skutecznych substancji zarodkujących powinien być bliski parametrowi sieci krystalicznej  $a$  dla struktury krystalograficznej  $\alpha$ -Sn. Wynosi on (w  $\text{\AA}$ ) 6,489; 6,478 i 6,41 odpowiednio dla  $\alpha$ -Sn, InSb i CdTe [38]. Zatem z tego punktu widzenia substancje zarodkujące są podobne, ale zarodkowanie z użyciem CdTe w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$  (rys. 23) nie jest tak skuteczne, co pokazuje, że nie tylko wartość parametru  $a$  ma decydujący wpływ. Zależność szybkości transformacji od temperatury ma kluczowe znaczenie z termodynamicznego punktu widzenia. Dlatego oczekiwany jest najszybszy wzrost nowej fazy  $\alpha$ -Sn w temperaturze  $-30^{\circ}\text{C}$ . Jednak kluczowym czynnikiem jest okres inkubacji. Zarodki  $\alpha$ -Sn szybko zarodkują powstawanie nowej fazy  $\alpha$ -Sn w temperaturze  $-30^{\circ}\text{C}$ , natomiast znacznie dłuższy okres inkubacji widać dla CdTe w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Istnieje wiele metod detekcji  $\alpha$ -Sn w stopie. Jedną z nich jest spektroskopia mössbauerowska pozwalająca w łatwy sposób rozróżnić obie odmiany alotropowe cyny (rys. 24). Sygnał pochodzący od  $\alpha$ -Sn jest rejestrowany w pozycji 2,02 mm/s, podczas gdy  $\beta$ -Sn charakteryzuje się linią spektralną w położeniu 2,54 mm/s. W celu oszacowania rzeczywistych zawartości  $\beta$ -Sn i  $\alpha$ -Sn w próbkach dwufazowych uwzględnia się czynnik Lamba-Mössbauera ( $f$ ). Opisuje on względny udział frakcji bezdrzutowej fotonów do całkowitej rezonansowej absorpcji kwantów gamma przez jądra cyny w danej temperaturze. Dla alotropowych odmian cyny wartość czynnika  $f$  jest znacząco różna, co pozwala na dokładne oszacowanie udziału faz w badanym materiale. Co więcej, wartość  $f = 0,16$  dla  $\alpha$ -Sn w stosunku do  $f = 0,04$  dla  $\beta$ -Sn w temperaturze pokojowej pozwala na wykrycie nawet niewielkiej ilości  $\alpha$ -Sn w metalicznej matrycy  $\beta$ -Sn. Biorąc pod uwagę, że względne natężenie linii spektralnych w widmie transmisyjnym w przybliżeniu cienkiego absorbentu jest proporcjonalne do wagowego udziału fazy, oraz czynnika Lamba-Mössbauera-  $I_i \sim x_i \cdot f_i$ , można wyprowadzić wzór na zawartość obydwu odmian cyny ( $\beta$ -Sn i  $\alpha$ -Sn) w stopie [39 (4B-5)]:

$$x_{\alpha} \approx \frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha} + 4I_{\beta}}; x_{\beta} \approx \frac{4I_{\beta}}{I_{\alpha} + 4I_{\beta}} \quad (8)$$

Wyznaczone udziały  $\alpha$ -Sn i  $\beta$ -Sn, w próbkach eksperymentalnych, opisanych w pracy **4B-5** „*Early stage detection of  $\beta \rightarrow \alpha$  transition in Sn by Mössbauer spectroscopy*”, wynosiły 1,8% i 98,2%. Natomiast w próbce referencyjnej (szary proszek  $\alpha$ -Sn) wynosiły 48,2% i 51,8%. Wykrywanie zawartości  $\alpha$ -Sn w materiale na poziomie 1,8% lub nawet niższym, pokazuje, że metoda spektroskopii mössbauerowskiej świetnie nadaje się do wczesnej detekcji transformacji  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn [39 (4B-5)].

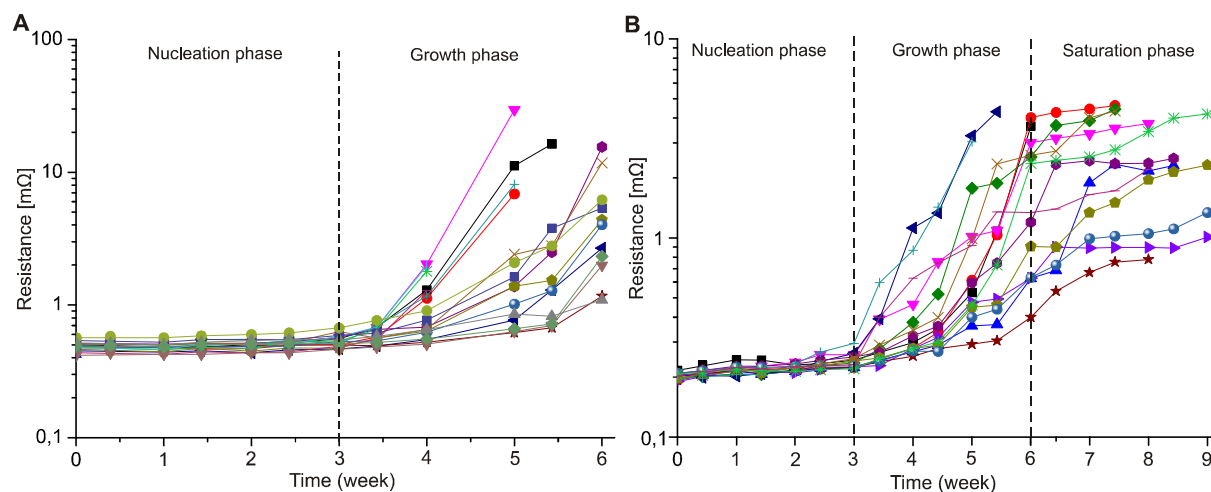
Podsumowując można stwierdzić że spektroskopia mössbauerowska jest bardzo czułą metodą umożliwiającą detekcję  $\alpha$ -Sn (zarazy cynowej) nawet na poziomie 1,8 % wag.



Rys. 24. A, B - Powierzchnia Sn99Cu1 przedstawiająca transformację  $\beta \rightarrow \alpha$ , C – widma mössbauerowskie  $\alpha$ -Sn i  $\beta$ -Sn [39 (4B-5)].

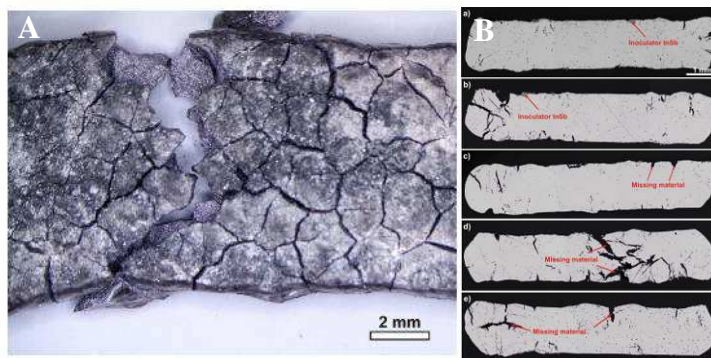
W ramach prowadzonych badań, opisanych w pracy **4B-1** „*Characterization of  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn transition by electrical resistance measurements*” wykonano również pomiary rezystancji

elektrycznej w czasie narażenia próbek Sn99Cu1 (S2) na działanie temperatury  $-18^{\circ}\text{C}$ . Pomiaru dokonano metodą czteropunktową ( $I = 1 \text{ mA}$ ,  $U = 0,5 \text{ V}$ ). Pierwszy pomiar wykonano po 7 dniach narażenia w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$ , kolejne w odstępach 3-dniowych. Ponieważ transformacja  $\beta\text{-Sn}$  do  $\alpha\text{-Sn}$  składa się z dwóch etapów - nukleacji nowej fazy oraz wzrostu  $\alpha\text{-Sn}$ , na podstawie pomiarów elektrycznych wyznaczono długość fazy nukleacji (rys. 25). W tym przypadku wynosiła ona 21 dni. Po tym czasie nastąpił gwałtowny wzrost rezystancji wskazujący na szybki wzrost nowej fazy  $\alpha\text{-Sn}$ . Po ok. 6 tygodniach pomiary elektryczne były niemożliwe z uwagi na rozpad próbki (rys. 26A). Duże różnice w przebiegu krzywych poszczególnych próbek związane były z niedoskonałością procesu wytwarzania zarodkowanych próbek, ale też wynikały z autokatalitycznego charakteru przemiany [40 (4B-1)].



Rys. 25. Zmiany rezystancji próbek Sn99Cu1 w czasie narażenia w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$ , A - próbki o grubości 1,5 mm, B- próbki o grubości 3 mm [40 (4B-1)].

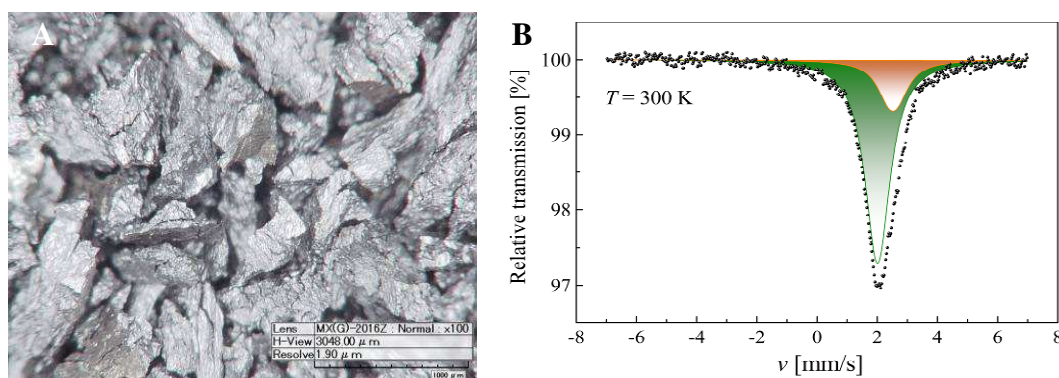
Równocześnie wykonano zglądy metalograficzne próbek, dla których zaobserwowano 50%, 200% i 300% wzrost rezystancji w stosunku do rezystancji początkowej (rys. 26B). Interesujący wydaje się być fakt, że nie zaobserwowano istotnych zmian w przekrojach próbek, dla których rezystancja wzrosła o 50 i 200%. Chociaż wyraźnie widoczne były pęknięcia zaczynające się od powierzchni próbek oraz powierzchniowe pęcherze, to jednak ich ilość pozostawała taka sama. Wyraźną różnicę w przekrojach zauważono natomiast dla próbek charakteryzujących się 300% wzrostem rezystancji. Pęknięcia materiału widoczne były w całej objętości próbek, chociaż większość materiału nie wykazywała obecności  $\alpha\text{-Sn}$  [40 (4B-1)].



Rys. 26. Rozpad próbki SnCu1 po 6 tygodniach narażenia na działanie temperatury  $-18^{\circ}\text{C}$ . A – widok ogólny, B – przekrój [40 (4B-1)].



Pomiary rezystancji elektrycznej próbek mogą być skuteczne w identyfikacji transformacji w próbkach. Pozwalają one na wyznaczenie fazy nukleacji oraz fazy wzrostu. Faza nukleacji jest zazwyczaj długa, stanowiąca ponad 50% czasu transformacji. Po jej zakończeniu następuje faza szybkiego wzrostu rezystancji, odpowiadająca fazie wzrostu cyny  $\alpha$ . Co ciekawe, po fazie wzrostu następuje jeszcze faza nasycenia tzn. wartości rezystancji elektrycznej próbek zmieniają się nieznacznie. Można to zaobserwować na przebiegach krzywych dla próbek o większej objętości, gdzie transformacja zachodzi wolniej. Również analiza widm mössbauerowskich uwidacznia obniżenie szybkości transformacji po uzyskaniu fazy nasycenia (rys. 27). Próbki przypominające czystą  $\alpha$ -Sn (rys. 27A), nawet po wieloletnim przechowywaniu w ujemnej temperaturze wykazują ciągle 52% wag. zawartości nieprzetworzonej  $\beta$ -Sn (rys. 27B) [40 (4B-1)].



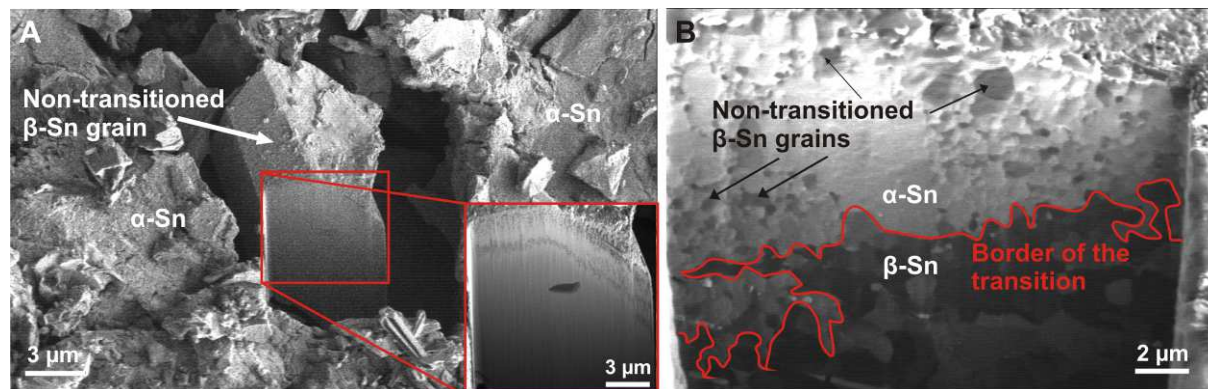
Rys. 27. Proszek  $\alpha$ -Sn i jego widmo mössbauerowskie po 6 latach przechowywania w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$  [40 (4B-1)].

Analiza SEM z FIB (z użyciem zogniskowanej wiązki jonów) (rys. 28) potwierdza wyniki otrzymane za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej, że w próbkach, ziarna  $\beta$ -Sn zostają otoczone przez ziarna nowopowstałej  $\alpha$ -Sn. Na podstawie wielkości i różnicy kontrastu form  $\alpha$  i  $\beta$  możliwe jest odróżnienie tych dwóch odmian alotropowych [41].  $\beta$ -Sn pozostaje w stanie metastabilnym. Proces transformacji zaczyna się od powierzchni próbki i w miarę upływu czasu narażenia obejmuje coraz głębsze obszary, powodując rozkład próbki na mniejsze fragmenty. Jednak nowopowstała  $\alpha$ -Sn może otaczać wyjściową  $\beta$ -Sn hamując jej dalszą przemianę (rys. 28). Powodem zatrzymania transformacji jest prawdopodobnie wzrost miejscowych naprężeń wewnętrznych oraz ciśnienia powodowanych przez zwiększenie objętości komórki elementarnej  $\alpha$ -Sn (o około 27% w stosunku do  $\beta$ -Sn). Względna stabilność współistnienia obu faz ( $\alpha$ -Sn i  $\beta$ -Sn) jest definiowana energią swobodną Gibbsa ( $G$ ) opisaną równaniem:

$$G = H - T \cdot S \quad (9)$$

gdzie  $H$  – entalpia [J],  $T$  – temperatura [K] i  $S$  – entropia [J/K]. Układ jest w równowadze termodynamicznej gdy energia swobodna Gibbsa osiąga minimum, co oznacza najniższą energię wewnętrzną i najwyższą entropię układu. Energia swobodna Gibbsa silnie zależy od ciśnienia. Jeżeli ciśnienie zmienia się, nawet lokalnie (z powodu rozrostu komórki elementarnej cyny), równowaga termodynamiczna ulega przesunięciu i możliwe jest ciągłe współistnienie obu faz  $\alpha$ -Sn i  $\beta$ -Sn.

Dodatkowo badania dowodzą, że ekspansja  $\alpha$ -Sn jest szybsza w kierunku poziomym niż pionowym, co może mieć związek z rodzajem substancji zarodkującej użytej do badań (InSb) lub specyficzną orientacją ziaren cyny  $\beta$  [40 (4B-1)].



Rys. 28. Zdjęcia SEM z FIB próbki SnCu1: A – powierzchnia, B- przekrój [39 (4B-1)].

Podsumowując, okres transformacji  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn jest zazwyczaj krótszy niż wymagany czas życia niektórych urządzeń elektronicznych (np. stacji telekomunikacyjnych pracujących na biegunach). Transformacja  $\beta \rightarrow \alpha$ -Sn jest procesem stochastycznym i wymaga długiego, nawet kilkuletniego okresu inkubacji, ale może ona doprowadzić do całkowitego rozpadu połączenia lutowanego. Dlatego też prognozowanie podatności stopów cynowych na zarzę cynową może mieć kluczowe znaczenie dla pracy urządzeń elektronicznych wykorzystywanych w przemyśle samochodowym, lotniczym lub kosmicznym. W ramach prowadzonych badań (i) opracowano i opatentowano skuteczną metodą indukcji zarzę cynowej, (ii) wyznaczono zależności szybkości transformacji od temperatury, materiału substancji zarodkujących oraz obróbki mechanicznej próbek, (iii) wykorzystano metodę spektroskopii mössbauerowskiej do identyfikacji  $\alpha$ -Sn w próbkach i udowodniono jej wysoką czułość, (iv) przeprowadzono pomiary rezystancji próbek, gdzie wykazano obecność fazy saturacji transformacji związanej z przesunięciem równowagi termodynamicznej transformacji i obecnością metastabilnej  $\beta$ -Sn, co zostało potwierdzone również analizą SEM z FIB (v).

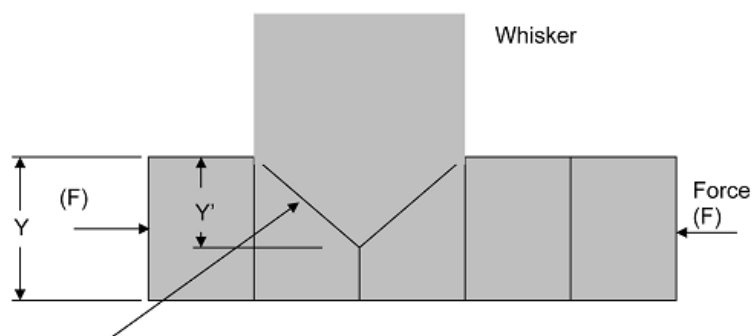
### C.3. Wpływ warunków środowiskowych na jakość połączeń lutowanych – powstawanie wiskerów Sn

Ostatnim problemem analizowanym przeze mnie w pracach dotyczących jakości i niezawodności połączeń lutowanych, jest zagadnienie powstawania wiskerów, czyli struktur krystalicznych wyrastających samoczynnie i spontanicznie na powierzchni niektórych metali, w tym na komercyjnie dostępnych stopach lutowniczych. Za podstawową przyczynę ich powstawania uznawane są głównie naprężenia ściskające, występujące w warstwach metalu, powstałe na skutek tworzenia się związków międzymetalicznych (ZMM, ang. IMCs), ale również temperatury, naprężeń szczątkowych czy narażenia mechanicznego [42]. Na powstawanie ZMM ma również wpływ skład stopu.

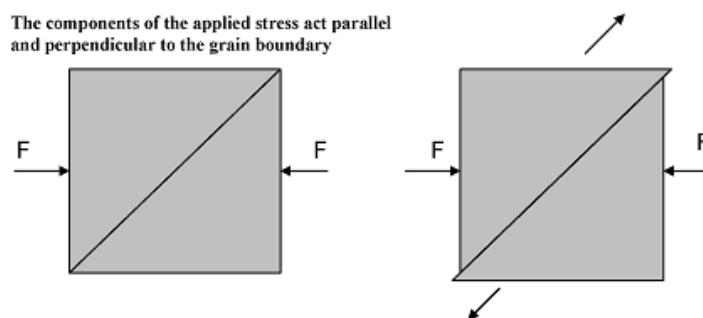
Wiskery charakteryzują się zróżnicowanymi kształtami od igłowych przez bryłkowe po pagórkowate. Oprócz prostych wiskerów występują również załamane lub zakrzywione, a ich powierzchnia boczna bywa gładka lub rowkowana. Morfologia wiskerów zależy od mechanizmu ich wzrostu. Wiskery igłowe są wypychane z punktu styku trzech ziaren, natomiast wiskery bryłkowe są wypychane z całej objętości ziarna lub wielu ziaren [43]. Prążkowana struktura wiskerów jest zazwyczaj wynikiem ich wzrostu w warunkach tlenowych, a jej brak spowodowany jest wzrostem w warunkach próżniowych [44]. Wzrost wiskerów na powierzchni stopów lutowniczych może prowadzić do zwarć w układach elektronicznych i uszkodzenia całych urządzeń elektronicznych. W literaturze opisywane są

liczne przypadki tego typu uszkodzeń np. odbiorników GPS, samolotów wojskowych, pocisków raketowych czy sprzętu komputerowego. Za szczególnie spektakularne uszkodzenia, spowodowane wystąpieniem wiskerów, należy uznać awarie satelitów telekomunikacyjnych. Udowodniono, że trzy okołoziemskie satelity - Galaxy IV, Galaxy VII oraz DBS 1 zostały zniszczone w skutek zwarć spowodowanych przez wiskery.

Model wzrostu wiskera zakłada, że w wyniku rekrytalizacji zachodzącej w warstwie Sn w niektórych miejscach tworzą się skośne granice ziaren, które cechuje mniejszy poziom naprężenia ściskającego w porównaniu do typowych pionowych granic ziaren [45]. Wytworzony gradient naprężeń ściskających powoduje przemieszczanie się atomów Sn do miejsc o mniejszym poziomie naprężenia, czyli do skośnych granic ziaren. Działające nadal naprężenia ściskające prowadzą do wytworzenia siły, która powoduje przesunięcie skośnych granic ziaren, co z kolei skutkuje wzrostem ziaren wiskera w kierunku pionowym i wypychaniem zgromadzonego materiału na zewnątrz w postaci wiskera (rys. 29). Dyfuzja atomów Sn z granic ziaren do sieci krystalicznej ziarna wiskera prowadzi do powstawania wakansów na granicach ziaren, do których może następować dalsza dyfuzja atomów Sn i dalszy wzrost wiskera (rys. 30).



Rys. 29. Schemat ziarna wiskera oraz innych ziaren w warstwie stopu wraz z zaznaczonymi oddziałującymi siłami ( $F$ ). Zaznaczono też grubość warstwy lutu ( $Y$ ) oraz odległość ( $Y'$ ) od najniższego miejsca ziarna wiskera do powierzchni stopu [45].

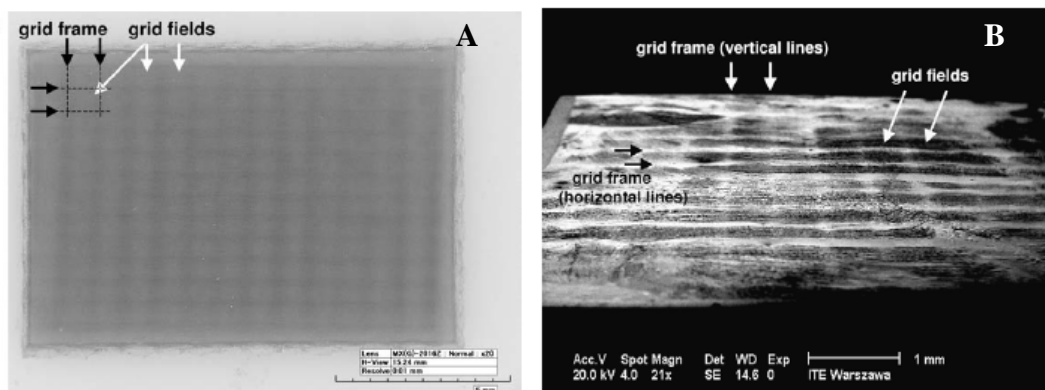


Rys. 30. Wpływ sił oddziałujących na granicę ziarna wiskera na zjawisko pełzania ziarna ku powierzchni [45].

W pracach **4B-13** „Whisker Growth in Tin Alloys on Glass-Epoxy Laminate Studied by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy” oraz **4B-14** „Influence of Laminate Type on Tin Whisker Growth in Tin-Rich Lead-Free Solder Alloys” rozróżnione zostały miejsca wzrostu wiskerów (po 1500 szokach termicznych w zakresie od  $-45^{\circ}\text{C}$  do  $+85^{\circ}\text{C}$  (20 minut/szok)), na których powstanie wpływa specyficzna budowa laminatu epoksydowo-szklanego. W pracach opisano również obecność ZMM, jako kluczowych dla wzrostu wiskerów.

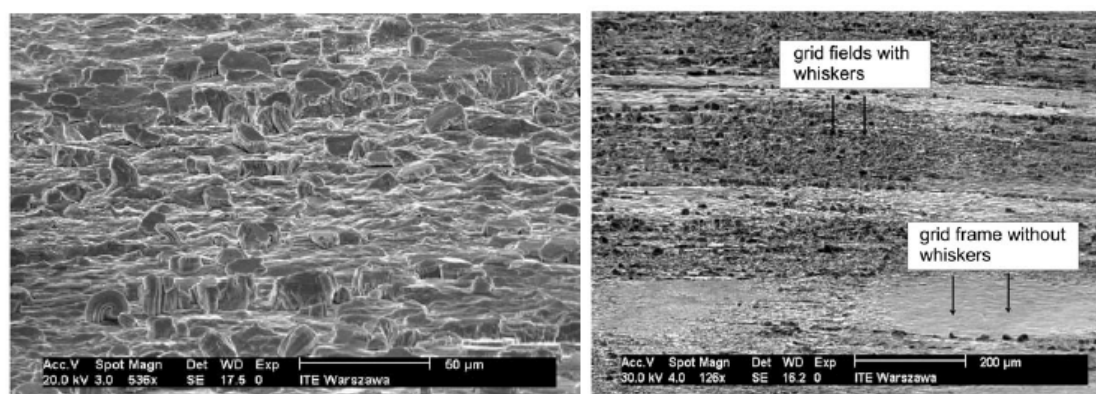
Laminat epoksydowo-szklany powstaje w wyniku nasycenia żywicą epoksydową tkaniny szklanej i sprasowania jej w układzie warstwowym. W widoku ogólnym

zaobserwować można widoczną kratkę (rys. 31A). Pola są rozdzielone od siebie przez fragmenty ramki, a cała ramka łączy się ze sobą tworząc widoczną kratkę. To specyficzne ukształtowanie powierzchni laminatu szklano-epoksydowego zostaje zachowane po naniesieniu warstw metalu (Cu i Sn). Na powierzchni warstwy cyny następuje wiernokątne odwzorowanie powierzchni laminatu (rys 31B) [42 (4B-13), 46 (4B-14)].



Rys. 31. A – Widok ogólny laminatu szklano-epoksydowego. B – obraz SEM powierzchni Sn naniesionej na laminat epoksydowo-szklany (widoczna kratka, grid fields – pola kratki, grid frames – ramki kratki) [46 (4B-14)].

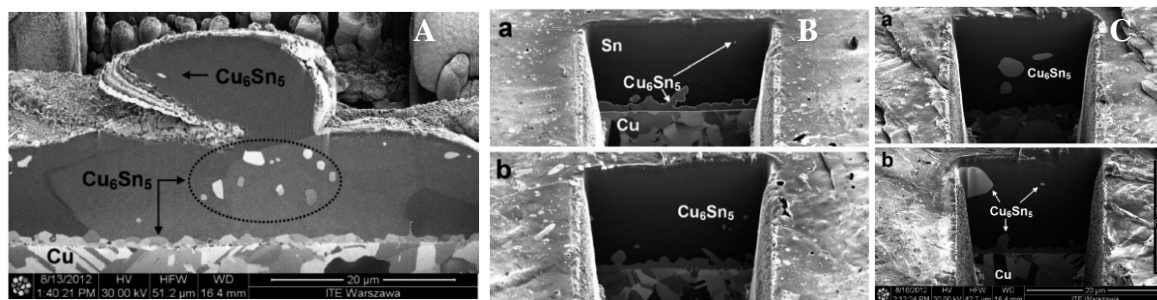
W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano wzrost wiskerów prawie wyłącznie w obszarach pola kratki (rys. 32). Zjawisko to można wytłumaczyć lokalnymi różnicami współczynnika rozszerzalności liniowej części laminatu zawierającej włókna szklane i żywicę. Podczas szoku temperaturowego laminat rozciąga się zarówno wzdłuż, jak i w poprzek swojego przekroju. Ponieważ laminat jest połączeniem dwóch rodzajów materiałów - żywicy i włókna szklanego, które posiadają zdecydowanie różniące się wartości współczynników rozszerzalności liniowej (żywica - ok. 100 ppm/°C, włókno szklane - ok. 6 ppm/°C) to prawdopodobnie na skutek stresu temperaturowego górna warstwa laminatu rozszerza się niejednolicie w swoim przekroju poprzecznym (obszary żywicy bardziej niż obszary włókna szklanego). Może to skutkować pojawianiem się większych lokalnych naprężeń wewnętrznych w obszarach włókna szklanego w porównaniu z obszarami zajmowanymi przez żywicę i wzrostem wiskerów właśnie w tym miejscu [46 (4B-14)].



Rys. 32. Powierzchnia próbki Sn99Cu1 na laminacie epoksydowo-szklanym. A – wiskery w obszarze pola siatki, B - widoczne obszary pola siatki i ramki siatki (bez wiskerów) [46 (4B-14)].

Wzrost wiskerów w obszarach pola kratki można powiązać ze specyficzną budową laminatu epoksydowo-szklanego, ale również z obecnością wytrąceń ZMM.

Zdjęcia przekrojów SEM z FIB pokazują związki międzymetaliczne u podstawy wiskera (rys. 33A). Obszary ramki siatki wykazują jedynie niewielkie ilości wytrąceń ZMM wewnątrz warstwy połączenia lutowanego (rys. 33B). Natomiast w obszarze pola kratki wytrącenia ZMM są znacznie większe i znajdują się bliżej powierzchni warstwy Sn (rys. 33C). Na próbkach zaobserwować można również powierzchniowe wytrącenia związków międzymetalicznych o dużym zagęszczeniu [42 (4B-13)].

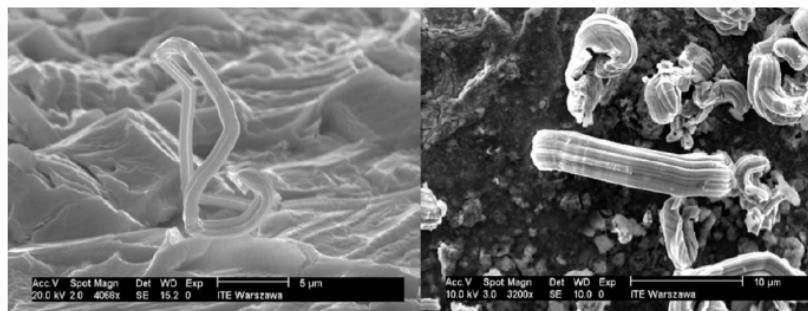


Rys. 33. A - Przekrój podstawy wiskera uwidaczniający obecność ZMM (IMCs), B - przekrój w obszarze pola kratki, C – przekrój w obszarze ramki kratki [42 (4B-13)].

Również lokalne zwiększenia stężenia miedzi i tlenu u podstawy wiskera zostały udowodnione i opisane w pracy 4B-12 „Dependence of Tin Whisker Growth on Copper and Oxygen Content on the Surface of Tin-Rich Lead Free Alloys”. Dla próbek narażonych na działanie podwyższonej wilgotności (87% RH) i temperatury (+60°C) przez 3000 h, znaleziono wiskery zarówno dla czystej cyny, jak i stopu Sn99,3Cu0,7Ni, lutowanych bezpośrednio na warstwę Cu lub na dodatkową podwarstwę Ni/Au (rys. 34, rys. 35) [47 (4B-12)]. Niemniej wiskery występowały niemal wyłącznie na brzegu połączenia lutowanego, gdzie warstwa jest najcieńsza. Ilość Cu u podstawy wiskera, określona za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), wynosi od około 7 do 9% wag., a dla miejsc wolnych od wiskerów zawartość ta wynosi mniej niż 1% wag. W samej strukturze wiskera obecność miedzi nie jest wykrywana.



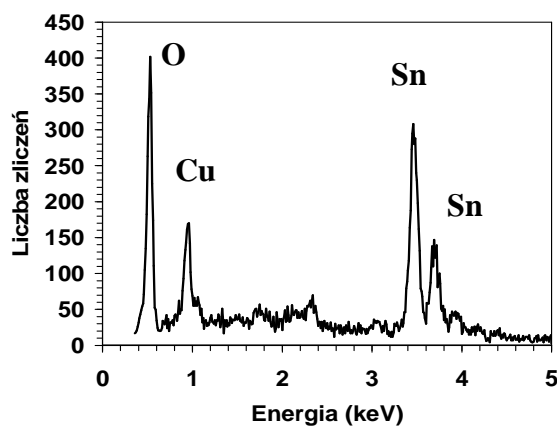
Rys. 34. Powierzchnia próbek: A - Sn100, B - Sn99,3Cu0,7Ni lutowanych bezpośrednio na pole kontaktowe Cu narażonych na działanie podwyższonej wilgotności (87% RH) i temperatury (+60°C) przez 3000 h [47 (4B-12)].



Rys. 35. Powierzchnia próbek: A - Sn100, B - Sn99,3Cu0,7Ni lutowanych na podwarstwę Ni/Au narażonych na działanie podwyższonej wilgotności (87% RH) i temperatury (+60°C) przez 3000 h [47 (4B-12)].

Zawartość tlenu u podstawy wiskera wynosi 14-20% wag. (rys. 36), co wskazuje na obecność SnO<sub>2</sub>, natomiast struktura wiskera zawiera 2-3% wag tlenu. Średnia zawartość tlenu w obszarach wolnych od wiskerów waha się między 4 a 9% wag.

Tak znacznie podwyższone zawartości tlenu i miedzi u podstawy wiskera wskazują na istotną rolę tych pierwiastków we wzroście wiskerów. Podwyższona zawartość miedzi wskazuje na obecność związków międzymetalicznych u podstawy wiskera, a podwyższona zawartość tlenu w tym samym miejscu potwierdza jego rolę we wzroście tych struktur. Utlenianie cyny jest ułatwione dla cienkich warstw, a ponieważ utlenienie sprzyja powstawaniu wiskerów, oznacza to, że cienka warstwa lutu sprzyja powstawaniu wiskerów z powodu zarówno większych naprężeń powstających w cieniej warstwie [43], jak i samej tendencji do utleniania warstwy Sn.



Rys. 36. Sygnał EDS w obszarze u podstawy wiskera dla próbki Sn99,3Cu0,7Ni na Ni/Au po 3000 godzinach w warunkach: 87%RH+60°C [47 (4B-12)].

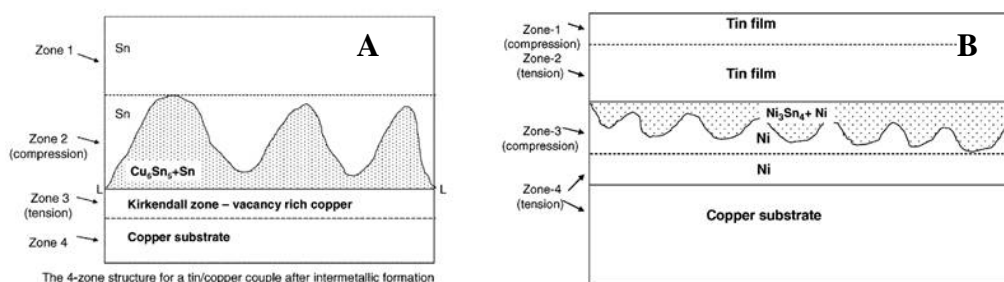
Obecność tlenków cyny na powierzchni tego metalu jest konieczna do wzrostu wiskerów powstających w wyniku relaksacji naprężeń ściskających spowodowanych przez fazę międzymetaliczną. Bez warstwy tlenków (lub z przerwana warstwą tlenku) powierzchnia stopu staje się efektywnym źródłem wakansów, które przesuwiają się w stronę punktu styku Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/Sn, gdzie występuje największe naprężenie ściskające. W tym samym czasie atomy Sn przesuwiają się przez granicę ziaren do powierzchni. W związku z tym następuje relaksacja naprężeń ściskających i wiskery nie powstają.

Natomiast przy obecności tlenków cyny na powierzchni stopu przestaje ona być dobrym źródłem wakansów. Wobec tego migracja wakansów jest niedostateczna, aby utrzymać gradient konieczny do relaksacji naprężenia ściskającego. Relaksacja następuje

wtedy w inny sposób, właśnie przez pęknięcia tlenku na powierzchni Sn w miejscach, gdzie jest on osłabiony i w tym właśnie miejscu następuje wypchnięcie wiskera [48].

Umieszczenie wiskerów jest zależne od miejsc na powierzchni Sn, gdzie warstwa powierzchniowych tlenków cyny jest osłabiona. Wiadomo również, że atomy Sn dyfundują z regionów o dużym naprężeniu ściskającym (np. takich, w których następuje rozrost faz międzymetalicznych  $Cu_6Sn_5$ ) do miejsc, gdzie takie naprężenia nie występują. Proces ten zachodzi na drodze dyfuzji po granicach ziaren, gdzie atomy cyny są ściskane i wypychane w postaci wiskera w miejscach osłabionej warstwy powierzchniowych tlenków cyny [49, 50].

Jak wspomniano wcześniej, obecność niektórych pierwiastków ma decydujący wpływ na szybkość wzrostu wiskerów. W pracy **4B-16** „Analysis of Tin Whisker Growth on Lead-Free Alloys with Ni Presence under Thermal Shock Stress” zbadano i opisano wpływ Ni na wzrost tych struktur. Dla wzrostu wiskerów kluczowa jest obecność Cu. Pochodzenie miedzi jest dwojakie tj. jest ona składnikiem stopów lutowanych obniżającym temperaturę topnienia stopu oraz jest ona typowo stosowana jako pole kontaktowe w układach montowanych na płytkach obwodów drukowanych [51 (4B-16)]. W wyniku różnic we współczynnikach dyfuzji, podczas eksploatacji układu następuje dyfuzja Cu z podłoża i tworzenie warstw międzymetalicznych  $Cu_3Sn$  lub  $Cu_6Sn_5$  w warstwie Sn (lub jej stopu). Są one konieczne do zapewnienia dyfuzyjnego charakteru połączeń lutowanych, warunkującego ich prawidłowe funkcjonowanie, ale też nadmierny ich rozrost prowadzi do intensyfikacji naprężeń wewnętrznych w warstwie Sn, powstania struktury czterowarstwowej (rys. 37A) oraz wzmożonego wzrostu wiskerów.



Rys. 37. Struktury czterowarstwowe powstałe w wyniku procesów dyfuzji układów warstwowych A – Cu/Sn, B – Sn/Ni/Cu [50].

W celu ograniczenia nadmiernego rozrostu warstw międzymetalicznych stosuje się podwarstwę Ni/Au. W tym przypadku następuje sytuacja odwrotna tzn. atomy Sn dyfundują do warstwy Ni. Związki międzymetaliczne tworzą się w warstwie Ni, gdzie pojawia się naprężenie ściskające, co z kolei prowadzi do powstania naprężeń rozciągających w warstwie Sn i ograniczenia wzrostu wiskerów (rys. 37B).

O ile wpływ podwarstwy Ni jest udowodniony, to wpływ samego dodatku Ni do stopu jako czynnika ograniczającego wzrost wiskerów pozostaje niewyjaśniony.

Tab. 3. Pomiary długości i średnicy wiskerów dla różnych stopów naniesionych na podwarstwę Ni/Au [51 (4B-16)].

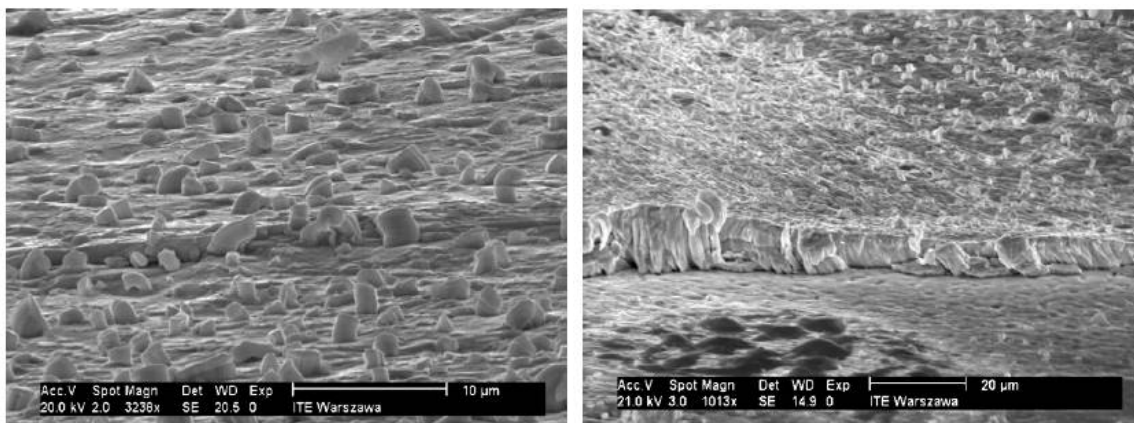
Material composition	Maximal whisker length [ $\mu\text{m}$ ]	Average whisker length [ $\mu\text{m}$ ]	Average whisker diameter [ $\mu\text{m}$ ]
Sn100	3	1,9	3,3
Sn99Cu1	3,4	1,8	1,7
Sn97Cu3	24	12	9,8
Sn99Ag0,3Cu0,7NiGe*	15	NA	5
Sn99,3Cu0,7AgNiGe	2,1	1,7	10
Sn99,3Cu0,7Ni	2,6	1,7	10,5

Wyniki badań dotyczących wpływu Ni na wzrost wiskerów udowodniły, że ograniczający wpływ na długość wiskerów ma przede wszystkim obecność podwarstwy Ni/Au (tab. 3 i tab. 4). Niemniej zagęszczenie wiskerów pozostaje stosunkowo duże niezależnie od równoczesnego stosowania stopów z dodatkiem Ni (rys. 38) [51 (4B-16)].

Tab. 4. Wyniki pomiarów długości i średnicy wiskerów dla różnych stopów naniesionych bezpośrednio na pole kontaktowe Cu [51 (4B-16)].

Material composition	Maximal whisker length [ $\mu\text{m}$ ]	Average whisker length [ $\mu\text{m}$ ]	Average whisker diameter [ $\mu\text{m}$ ]
Sn99Ag0,3Cu0,7NiGe*	19,0	15,3	12,9
Sn99,3Cu0,7AgNiGe	17,0	NA	NA
Sn99,3Cu0,7Ni	19,0	12,3	11,4

\* only a few whiskers found, NA- not available



Rys. 38. Powierzchnia lutowin Sn99Cu1 oraz Sn99,3Cu0,7AgNiGe wykonanych na podwarstwie Ni/Au po narażeniu na 1500 szoków w zakresie temperatury między  $-45^{\circ}\text{C}$  a  $+85^{\circ}\text{C}$  (10min/10min) [51 (4B-16)].

Dla połączeń lutowanych o wysokiej zawartości Sn naniesionych na podwarstwę Ni/Au najdłuższy wisker, który zaobserwowano na powierzchni pokrytej stopem Sn97Cu3 miał około 24  $\mu\text{m}$  długości, chociaż długość większości zaobserwowanych wiskerów wynosiła około 2  $\mu\text{m}$ . Wszystkie zaobserwowane wiskery charakteryzowały się kształtem bryłkowym. Nie stwierdzono obecności wiskerów igłowych. A zatem, wiskery były wyciskane z objętości kilku ziaren, nie zaś z ich granic. Największe zagęszczenie wiskerów zaobserwowano na powierzchniach próbek lutowanych stopami Sn99,3Cu0,7Ni; Sn99,3Cu0,7AgNiGe oraz Sn99Cu1. W przypadku próbek, w których stopy lutownicze nakładano wprost na pole kontaktowe Cu, długość wiskerów bryłkowych zawierała się w zakresie od 12 do 15  $\mu\text{m}$ , przy czym najdłuższy z nich osiągnął 19  $\mu\text{m}$ . Średnice wiskerów zawierały się przeciętnie w zakresie 11 -12  $\mu\text{m}$ . Ogólnie biorąc, wiskery rosły pionowo i znaleziono tylko niewielką ilość form pełzających.

Uzyskane wyniki wskazują, że nie znaleziono dowodu na istotny wpływ dodatku Ni do stopu lutowniczego na długość wiskerów. Z drugiej jednak strony obecność podwarstwy Ni/Au w sposób ewidentny ograniczyła długość wiskerów, chociaż ich gęstość była stosunkowo duża.

W próbkach, w których użyto stopu o dużej zawartości cyny z dodatkami Ag i Cu naniesionych na podwarstwę Ni/Au, atomy Sn dyfundują do warstwy Ni w dużo większym stopniu niż atomy Ni do warstwy Sn (w przeciwieństwie do stopów naniesionych wprost na Cu, gdzie to głównie atomy Cu dyfundują do warstwy Sn a nie atomy Sn do warstwy Cu) [51 (4B-16)]. Efekt ten skutkuje powstaniem naprężeń rozciągających w dolnej części warstwy



cyny [50]. Równocześnie, stres temperaturowy (zarówno stres temperaturowy izotermiczny, jak i szoki termiczne) powoduje intensyfikację wzrostu faz międzymetalicznych Cu-Ni-Sn [52]. Fazy międzymetaliczne Cu-Ni-Sn tworzą się wewnątrz warstwy Ni, a nie, jak to ma miejsce w układzie Cu/Sn, wewnątrz warstwy Sn. Jak się wydaje, dodatek Ag nie bierze udziału w zachodzeniu reakcji Cu-Ni-Sn [52]. W przeciwieństwie do tego, dodatek Ni znacząco zmienia fazy międzymetaliczne.

W przypadku stopu SnAgCu naniesionego na podwarstwę Ni, dominującą fazą międzymetaliczną jest  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ , podczas gdy dla stopu SnAgCuNi naniesionego na podwarstwę Ni prawie wszystkie fazy są fazami typu  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ , a tylko niewielka ich ilość fazami  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  [53]. Każda z tych faz charakteryzuje się inną średnicą ziaren. Średnice te dla  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  oraz  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  wynoszą odpowiednio 0,512  $\mu\text{m}$  i 0,475  $\mu\text{m}$ . To oznacza, że dominująca przy obecności podwarstwy Ni i dodatku Ni do stopu faza  $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$  zajmuje mniejszą objętość i powoduje mniejsze naprężenia ściskające.

Mniejszy rozmiar przeciętnych ziaren może skutkować zmniejszeniem poziomu naprężeń ściskających i w efekcie mniejszą podatnością na formowanie wiskerów. Efekt ten wyjaśnia powód zaobserwowania w czasie eksperymentu krótszych wiskerów na powierzchni stopów nałożonych na podwarstwę Ni/Au w stosunku do analogicznych stopów nałożonych bezpośrednio na Cu.

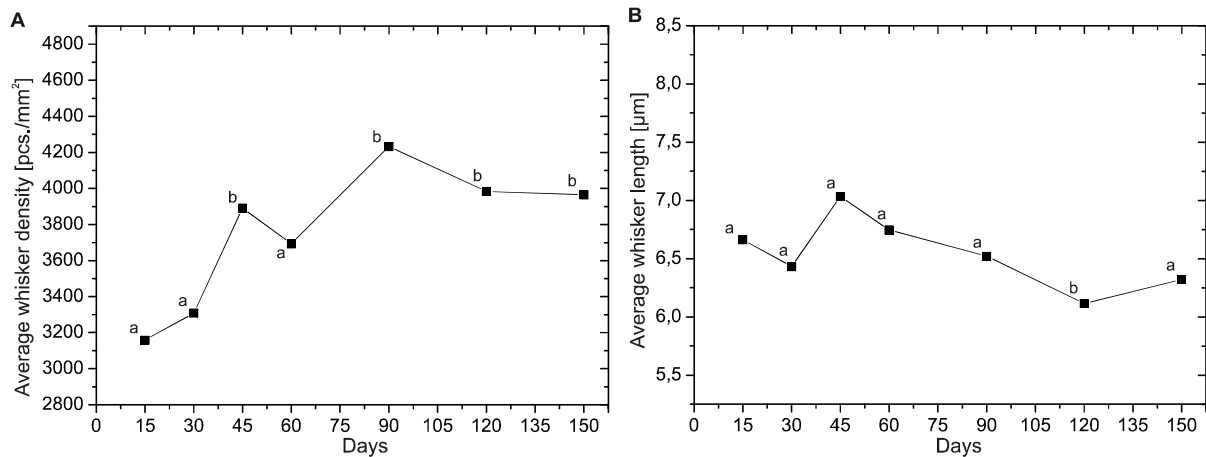
Duża koncentracja luk Kirkendalla była obserwowana w zewnętrznym obszarze występowania fazy  $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$  [54]. Obecność tych luk w warstwie Sn daje możliwość relaksacji naprężeń i ograniczenia wzrostu wiskerów [55].

Fazy międzymetaliczne Ni/Sn rosną wolniej niż fazy Cu/Sn, co tłumaczy zjawisko mniejszego zakresu wzrostu wiskerów na powierzchniach stopów jednocześnie mających w swym składzie dodatek Ni oraz umiejscowionych na podwarstwie Ni/Au [56]. Jednakże, jak wynika z przedstawionych wyników, rozwój wiskerów na powierzchni stopów o wysokiej zawartości cyny z podwarstwą Ni/Au został ograniczony, ale nie zatrzymany całkowicie. Można wobec tego wywnioskować, iż istotnymi czynnikami wpływającymi na powstawanie wiskerów pod wpływem szoków termicznych są zarówno wpływ podwarstwy Ni na formowanie faz międzymetalicznych, jak też różnica współczynników rozszerzalności temperaturowej między warstwami próbek [50].

Już wcześniej przeprowadzone i opisane badania wskazywały wpływ grubości warstwy Sn na powstawanie wiskerów. Zagadnienie to zostało rozwinięte i opisane w pracy **4B-3** „*Whisker Growth from Vacuum Evaporated Submicron Sn Thin Films by Interface Flow Mechanism*”.

Istnieje udowodniony wpływ wielkości ziaren warstwy cyny na wzrost wiskerów. Mniejsze ziarna oznaczają więcej granic ziaren w warstwie, umożliwiających dyfuzję oraz wzrost związków międzymetalicznych i tlenków, powodując wzrost naprężenia wewnętrznego [57]. Jednak mniejsze ziarna mogą wykazywać większą odporność na naprężenia z uwagi na większą możliwość relaksacji [58]. Również tekstura krystaliczna (uprzywilejowana orientacja ziaren) ma silny wpływ na powstawanie wiskerów [59]. Niemniej dane dotyczące tego zagadnienia są niejednoznaczne. W literaturze opisywane są warstwy z teksturą  $\langle 220 \rangle$  jako odporne na wzrost wiskerów, a warstwy, których ziarna cechuje różna tekstura krystaliczna ( $\langle 112 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$ ,  $\langle 103 \rangle$ ), jako podatne na ten proces [60].

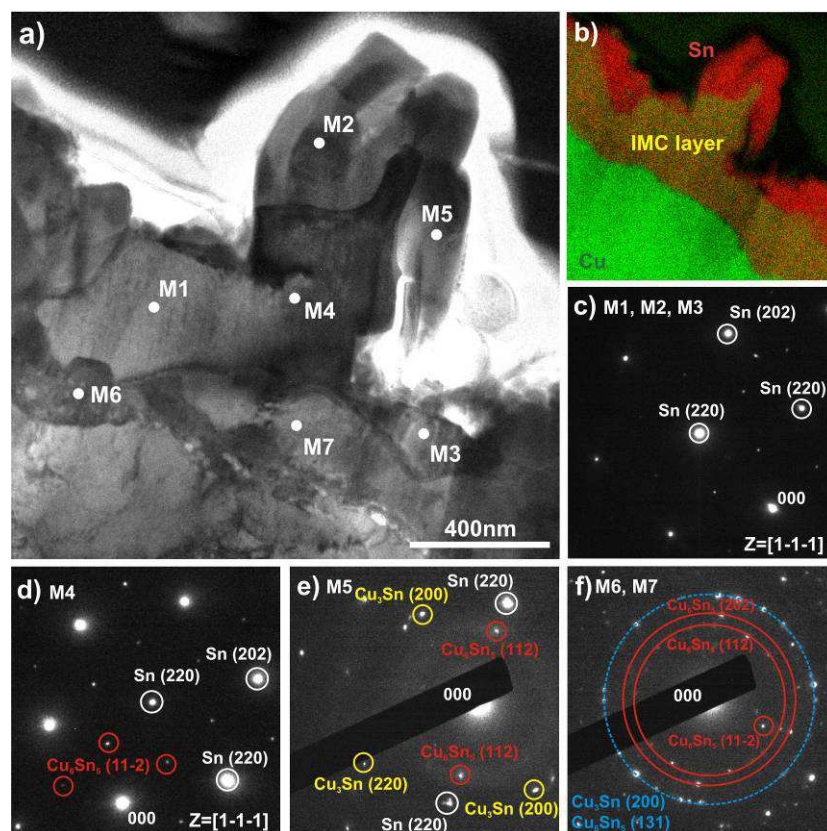
W próbkach o grubości Sn na poziomie 500 nm przygotowanych do analizy wpływu tekstury krystalicznej na wzrost wiskerów (za pomocą fizycznego osadzania z fazy gazowej - PVD) zaobserwowano bardzo intensywny wzrost wiskerów [61 (4B-3)]. Zagęszczenie wiskerów było ogromne - 3158/mm<sup>2</sup> po 15 dniach i 4232/mm<sup>2</sup> po 90 dniach, gdzie nastąpiła faza saturacji (rys. 39A).



Rys. 39. A - zagęszczenie, B - długość wiskerów na powierzchni próbek PVD w funkcji czasu w temperaturze pokojowej (wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie według testu Tukey'a ( $p < 0,05$ ) [61 (4B-3)]).

Średnia długość wiskera pozostawała na tym samym poziomie około 6 µm (rys. 39B). Niemniej obserwowano również wiskery o długości przekraczającej nawet 300 µm.

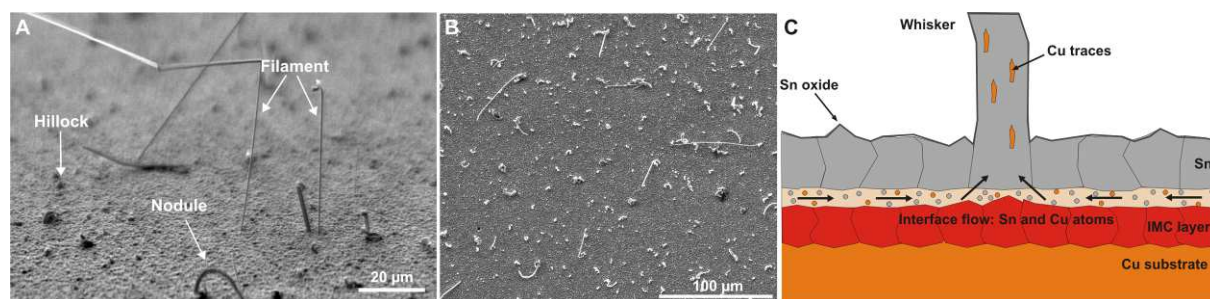
Szczegółowa analiza TEM przekroju wiskerów bryłkowych wykazała, że w otrzymanych warstwach dominującą teksturą krystaliczną jest tekstura  $\langle 111 \rangle$  (rys. 40C, D). Analiza EDS wykazała znaczący wzrost związków międzymetalicznych bezpośrednio u podstawy wiskera (rys. 40B). Te najbliższe sąsiadujące z wzrastającym wiskerem cechowała polikrystaliczna struktura o orientacji  $\langle 110 \rangle$  (rys. 40 F).



Rys. 40. Analiza TEM struktury wiskera bryłkowego: a – przekrój, b - mapowanie rozkładu pierwiastków, c - dyfraktogram TEM, punkty pomiarowe M1, M2, M3, d - dyfraktogram TEM, punkt pomiarowy M4, e - dyfraktogram TEM, punkt pomiarowy M5, f - dyfraktogram TEM, punkty pomiarowe M6, M7 [61 (4B-3)] .

Te izolowane związki międzymetaliczne u podstawy wiskera wpływają znacząco na poziom lokalnego naprężenia powodując wzrost wiskera w tym miejscu. Związki międzymetaliczne mają mniejszą gęstość niż Cu (różnica wynosi 8-10%). Powoduje to wzrost objętości w warstwowej strukturze próbki, co prowadzi do naprężeń ściskających na warstwie Sn. W przypadku cienkiej warstwy Sn, efekt zwiększenia objętości jest szybszy i bardziej rozległy niż w przypadku znacznie grubszych warstw Sn. Średnia grubość warstwy związków międzymetalicznych wynosi od 100 do 150 nm, co oznacza 30-50% w stosunku do całkowitej grubości warstwy Sn.

Dodatkowo, obserwowane w tym przypadku związki międzymetaliczne, cechuje bardziej chropowata powierzchnia, w związku z tym indukują one wyższy poziom naprężenia ściskającego niż obszary o gładziej brzegach. Chropowatość powierzchni warstwy związków międzymetalicznych prawdopodobnie ma decydujący wpływ na skłonność do wzrostu wiskerów z cienkich submikronowych warstwach Sn. W przypadku warstw Sn o większej grubości efekt ten jest również obecny, ale mniej istotny ze względu na większą zdolność relaksacji naprężeń.



Rys. 41 – A, B - powierzchnia Sn dla próbek wykonanych za pomocą fizycznego osadzenia z fazy gazowej (PVD) z widocznymi typami wiskerów, B - schemat mechanizmu płynięcia cieczy na granicy faz [61 (4B-3)].

Wyznaczono szybkość wzrostu wiskera wynoszącą 0,5 μm/h. Klasyczny model wzrostu wiskerów, zakładający dyfuzję atomów Sn do skośnych granic ziaren (o obniżonym poziomie naprężeń ściskających) i wypychanie zgromadzonego materiału, nie może wyjaśnić tak szybkiego wzrostu. Prawdopodobnie następuje tutaj mechanizm płynięcia cieczy na granicy fazy. Całe grupy atomów Sn przemieszczają się wzdłuż lepkiej warstwy Sn preferencyjnie w kierunku regionów o niższym poziomie naprężenia (rys. 41C). Dodatkowo, stwierdzona obecność Cu w strukturze wiskera wydaje się potwierdzać tą teorię [61 (4B-3)] ponieważ tak duża ilość miedzi w strukturze wiskera nie może być wynikiem prostej dyfuzji.

---

Podsumowując, badanie i określenie wpływu wybranych parametrów technologicznych i środowiskowych na powstawanie i rozrost wiskerów jest tematem złożonym i ciągle aktualnym. W ramach przeprowadzonych prac wykazano istnienie szeregu czynników wpływających na wzrost wiskerów, w tym (i) obecności różnych pierwiastków (Cu, Ni, O) i (ii) budowy laminatu epoksydowo-szklanego, wpływającej na powierzchnię nanoszonych na niego warstw metali oraz stwierdzono (iii) istotną rolę związków międzymetalicznych ( $Cu_6Sn_5$ ) w przyspieszaniu wzrostu. Zaproponowany został również (iv) mechanizm płynięcia na granicy faz cieczy zawierającej Cu i Sn, jako wyjaśnienie bardzo szybkiego wzrostu wiskerów w nanometrycznych warstwach Sn.

---

W ramach prowadzonych przeze mnie prac udowodniłam duży wpływ parametrów technologicznych i warunków pracy na jakość i niezawodność połączeń lutowanych. Uzyskane wyniki pozwolą na opracowanie metod eliminacji możliwych wad połączeń

lutowanych pracujących w różnych warunkach środowiskowych, a przez to poprawę jakości i niezawodności wielu urządzeń elektronicznych. Możliwa będzie eliminacja pustek lutowniczych, ograniczenie wzrostu wiskerów oraz zarazy cynowej przez dobór takich czynników technologicznych, które wpływają ograniczająco na te zjawiska.

#### Literatura

- [1] C. Naldi, E. Zanchini, Dynamic simulation during summer of a reversible multifunction heat pump with condensation-heat recovery, *App. Therm. Eng.* 116 (2017) 126–133.
- [2] J. Kaew-On, N. Naphattharanun, R. Binmud, S. Wongwises, Condensation heat transfer characteristics of R134a flowing inside mini circular and flattened tubes, *Int. J. Heat Mass Trans.* 102 (2016) 86–97.
- [3] F.L. Chang, Y.M. Hung, Dielectric liquid pumping flow in optimally operated micro heat pipes, *Int. J. Heat Mass Trans.* 108/A (2017) 257–270.
- [4] B. Illés, I. Bakó, Numerical study of the gas flow velocity space in convection reflow oven, *Int. J. Heat Mass Transf.* 70 (2014) 195–191.
- [5] B. Kovács, A. Géczy, G. Horváth, I. Hajdu, L. Gál, Advances in Producing Functional Circuits on Biodegradable PCBs, *Period. Polytech. Elec. Comp. Sci.* 60/4 (2016) 223–231.
- [6] H. Leicht, A. Thum „Today’s Vapor Phase Soldering An Optimized Reflow Technology for Lead Free Soldering”, [www.ibl-loettechnik.de](http://www.ibl-loettechnik.de)
- [7] C. Zabel, U. Filor „Secure Lead-Free Processes” Vapor Phase Soldering Technology [www.asscon.de/e/pages/news/pdf/lead-free%20proc.pdf](http://www.asscon.de/e/pages/news/pdf/lead-free%20proc.pdf)
- [8] **4B-2** B. Illés, A. Skwarek, A. Géczy, O. Kramer, D. Bušek, Numerical modelling of the heat and mass transport processes in a Vacuum Vapour Phase Soldering System, *Int. J. Heat Mass Trans.* 114 (2017) 613–620
- [9] B. Illés, A. Géczy, Numerical simulation of condensate layer formation during vapour phase soldering, *Appl. Therm. Eng.* 70 (2014) 421–429.
- [10] A. Bejan, Film condensation on an upward facing plate with free edges, *Int. J. Heat Mass Trans.* 34/2 (1991) 82–587.
- [11] **4B-6** B. Illés, A. Géczy, A. Skwarek, D. Bušek, Effects of Substrate Thermal Properties on the Heat Transfer Coefficient of vapour phase soldering, *Int. J. Heat Mass Trans.* 101 (2016) 69–75.
- [12] **4B-11** B. Synkiewicz, A. Skwarek, K. Witek, Voids Investigation in Solder Joints Performed with Vapour Phase Soldering, *Solder Surf. Mt. Tech.* 26/1 (2014) 8–11.
- [13] N. Rodrigues, A.C. Ferreira, S.F. Teixeira, D. Soares, J.C. Teixeira, F. Cerqueira, F. Macedo, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2016). doi:10.1007/s10854-016-4924-4
- [14] A. Nourani, S. Akbari, J.K. Pelt, Comparison of solder joint fracture behavior in Arcan and DCB specimens, *Eng. Fract. Mech.* 143 (2015) 47.
- [15] A. Nourani, J.K. Pelt, Effect of processing parameters on fracture toughness of lead-free solder joint, *Eng. Fract. Mech.* 142 (2015) 64.
- [16] **4B-4** A. Skwarek, B. Illés, B. Synkiewicz, S. Wroński, J. Tarasiuk, K. Witek, Characterization of the solder joints made with VPS on DBC Substrate, *J. Mater. Sci-Mater. El.* 28 (2017) 1769–1776.
- [17] T. Garami, O. Krammer, G. Harsányi, P. Martinek., Method for validating CT length measurement of cracks inside solder joint, *Solder Surf. Mt. Tech.* 28/1 (2016) 13–17.
- [18] A. Hmood, A. Kadhim, H. A. Hassan, Fabrication and characterization of Pb1–xYbxTe-based alloy thin-film thermoelectric generators grown by thermal evaporation technique, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 16 (2013) 612.
- [19] A. Królicka, A. Hruban, A. Mirowska, Nowoczesne materiały termoelektryczne przegląd literaturowy, *Materiały Elektroniczne (Electronic Materials)* 40/4 (2012).
- [20] F.A. Leavit, L.B. Elsner, J.C. Bass, Use, Application and Testing of Hi-Z Thermoelectric Module, available at <http://www.everredtronics.com/files/useandapplications.pdf>.
- [21] **4B-9** B. Synkiewicz, A. Skwarek, K. Witek, Vapour phase soldering used for quality improvement of Semiconductor Thermogenerators (TEGs) assembly, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 38 (2015) 346–351.
- [22] Y.Y. Lee, H.W. Tseng, Y.H. Hsiao, C.Y. Liu, Surface oxidation of molten Sn(Ag, Ni, In, Cu) alloys, *JOM* 61/6 (2009) 52–58.
- [23] M.A. Dudek, R.S. Sidhu, N. Chawla, M. Renavikar, Microstructure and mechanical behavior of novel rare earth-containing Pb-Free solders, *J. Electron. Mater.* 35/12 (2006) 2088–2097.
- [24] A. Rudajevová, K. Dušek, Study of Undercooling and Recalescence During Solidification of Sn62.5Pb36.5Ag1 and Sn96.5Ag3Cu0.5 Solders in Real Electronic Joints, *J. Electron. Mater.* 43/7 (2014) 2479 – 2486.
- [25] **4B-8** A. Skwarek, B. Synkiewicz, J. Kulawik, P. Guzdek, K. Witek, J. Tarasiuk, High temperature thermogenerators made on DBC substrates using vapour phase soldering, *Solder Surf. Mt. Tech.* 27/3 (2015) 125 – 128.
- [26] Grey tin (alpha-Sn), crystal structure, lattice parameter (pure Sn, Sn-IV alloys), thermal expansion, in: O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (Eds), *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties*, vol. 41A1b of Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, 1–6. Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [27] M. Faryna, Efekty strukturalne przemian fazowych, [http://www.imim.pl/files/Wykladyprof\\_MF/Efekty\\_strukturalne\\_Wyklad\\_2.pdf](http://www.imim.pl/files/Wykladyprof_MF/Efekty_strukturalne_Wyklad_2.pdf)
- [28] S. Gialanella, F. Deflorian, F. Girardi, I. Lonardelli and S. Rossi, Kinetics and microstructural aspects of the allotropic transition in tin, *J. Alloy Compd.* 474 (2009) 134–139.
- [29] W.J. Plumbridge, Tin pest issues in lead-free electronic solders, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 18 (2007) 307–318.
- [30] **4B-15** A. Skwarek, M. Środa, M. Płuska, A. Czerwiński, J. Ratajczak, K. Witek, Occurrence of Tin Pest on the Surface of Tin-Rich Lead-Free Alloys, *Solder Surf. Mt. Tech.* 23/3 (2011) 184 – 190.

- [31] T. Ito, A. Kadoda, K. Nakayama, Y. Yasui, M. Mori, K. Maezawa, T. Mizutani, Effective mobility enhancement in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InSb/Si quantum well metal oxide semiconductor field effect transistors for thin InSb channel layers. *Jpn. J. App. Phys.* 52/4S (2013) 04CF01.
- [32] A.Y. Shenouda, M.M. Rashad, L. Chow, Synthesis, characterization and performance of Cd<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te compound for solar cell applications. *J. Alloys Compd.* 563 (2013) 39–43.
- [33] E.O. Hall, *The Mechanism of Phase Transformations in Metals*, Institute of Metals, London, 1956.
- [34] **4B-10** A. Skwarek, J. Kulawik, A. Czerwiński, M. Pluska, K. Witek, A method for the tin pest presence testing in SnCu solder alloys, *Solder. Surf. Mt. Tech.* 26/2 (2014) 110-116
- [35] A. Skwarek, J. Kulawik, K. Witek, Sposób oceny podatności stopów cyny na zarzę cynową, Polska, numer zgłoszenia do UPRP: P404330, numer patentu: 221478
- [36] **4B-7** A. Skwarek, P. Zachariasz, J. Kulawik, K. Witek, Inoculator Dependant Induced Growth of  $\alpha$ -Sn, *Mater. Chem. Phys.* 166 (2015) 6-19.
- [37] D. Di Maio, C. Hunt, Monitoring the Growth of the  $\alpha$  Phase in Tin Alloys by Electrical Resistance Measurements, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 1874-1880.
- [38] A.D. Styrkas, Preparation of Shaped Gray Tin Crystals, *Inorg. Mater.* 39 (2003) 806-810.
- [39] **4B-5** A. Skwarek, P. Zachariasz, J. Zukrowski., B. Synkiewicz, K. Witek, Early stage detection of  $\beta \rightarrow \alpha$  transition in Sn by Mössbauer spectroscopy, *Mater. Chem. Phys.* 182 (2016) 10-14.
- [40] **4B-1** A. Skwarek, B. Illés, B. Horvath, A. Géczy, P. Zachariasz, D. Bušek, Characterization of  $\beta$ - $\alpha$ -Sn Transition by Electrical Resistance Measurements in SnCu Bulk Alloy Inoculated with InSb, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* DOI: 10.1007/s10854-017-7539-5
- [41] W.J. Plumbridge, Tin pest issues in lead-free electronic solders. *J. Mater. Sci.* 18 (2007) 307–318.
- [42] **4B-13** A. Czerwiński, A. Skwarek, M. Pluska, J. Ratajczak, K. Witek, Whisker Growth in Tin Alloys on Glass-Epoxy Laminate Studied by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, *Arch. Metall. Mater.* 58/2 (2013) 413-417.
- [43] H.J. Kao, W.C. Wu, S.T. Tsai, C.Y. Liu, Effect of Cu Additives on Sn Whisker Formation of Sn(Cu) Finishes, *J. Electron. Mater.* 35 (2006) 1885-1891.
- [44] K. Suganuma, A. Baated, K.S. Kim, K. Hamasaki, N. Nemoto, T. Nakagawa, T. Yamada, Sn whisker growth during thermal cycling, *Acta Mater.* 59 (2011) 7255–7267.
- [45] J. Smetana, Theory of Tin Whisker Growth: The End Game, *IEEE T Electron Pack. Manuf.* 30 (2007) 11-12.
- [46] **4B-14** A. Skwarek, M. Pluska, A. Czerwiński, K. Witek, Influence of Laminate Type on Tin Whisker Growth in Tin-Rich Lead-Free Solder Alloys, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* 177 (2012) 1286-1291.
- [47] **4B-12** A. Skwarek., K. Witek, M. Pluska, A. Czerwiński. Dependence of Tin Whisker Growth on Copper and Oxygen Content on the Surface of Tin-Rich Lead Free Alloys, *Acta Phys. Pol. A* 123 (2013) 430-431.
- [48] K. N. Tu, Irreversible Processes of Spontaneous Whisker Growth in Bimetallic Cu-Sn Thin-film Reactions, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 2030-2034.
- [49] M.A. Dudek, N. Chawla, Mechanisms for Sn Whisker Growth in Rare Earth-containing Pb-free Solders, *Acta Mater.* 57 (2009) 4588–4599.
- [50] G.T. Galyon, L. Palmer, An Integrated Theory of Whisker Formation: The Physical Metallurgy of Whisker Formation and the Role of Internal Stresses, *IEEE T Electron Pack Manuf.* 28/1 (2005) 17-30.
- [51] **4B-16** A. Skwarek, M. Pluska, J. Ratajczak, A. Czerwiński, K. Witek, D. Szwegierczak, Analysis of Tin Whisker Growth on Lead-Free Alloys with Ni Presence under Thermal Shock Stress, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* 176 (2011) 352-357.
- [52] S.L. Ngoh, W. Zhou, J.H. Pang, Effect of Stress State on Growth of Interfacial Intermetallic Compounds Between Sn-Ag-Cu solder and Cu Substrates Coated with Electroless Ni Immersion Au, *J Mater Sci-Mater El.* 37/12 (2008) 1843-1850.
- [53] Z. Zhao, L. Wang, X. Xie, Q. Wang, J. Lee, The Influence of Low level Doping Ni on the Microstructure and reliability of SAC Solder Joint, International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, Shanghai, China, 2008 <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=04607050>
- [54] J.Y. Tsai, Y.C. Hu., C.M. Tsai, C.R. Kao, A Study on the Reaction between Cu and Sn<sub>3.5</sub>Ag Solder Doped with Small Amounts of Ni, *J. Electron. Mater.* 32 (2003) 1203-1208.
- [55] M. Sony, M. Osterman, M. Pecht, Evaluation of Pure Tin Plated Copper Alloy Substrates for Tin Whiskers, *Circuit World* 35/1 (2009) 3-9.
- [56] Y. Fukuda, Experimental Investigation of Whisker Formation on Tin Platings, Doctoral Dissertation, University of Maryland, 2005, College Park.
- [57] A.L. Radanyi, A. Sycheva, Z. Gacsi, Whisker formation on galvanic tin surface layer, *Arch. Metall. Mater.* 60 (2) (2015) 1341–1345.
- [58] L. Sauter, A. Seekamp, Y. Shibata, Y. Kanameda, H. Yamashita, Whisker mitigation measures for Sn-plated Cu for different stress tests, *Microelectron. Reliab.* 50 (2010) 1631–1635.
- [59] B. Illés, B. Horváth, Whiskering behaviour of immersion tin surface coating, *Microelectron. Reliab.* 53 (2013) 755–760.
- [60] W. Zhang, J. Guebey, M. Toben, A novel electrolyte for the high speed electrodeposition of bright pure tin at elevated temperatures, *Met. Finish.* 109 (2011) 13–19.
- [61] **4B-3** B. Illés, A. Skwarek R. Batorfi, J. Ratajczak, A. Czerwiński, O. Krammer, B. Medgyes, B. Horvath, T. Hurtony, Whisker Growth from Vacuum Evaporated Submicron Sn Thin Films by Interface Flow Mechanism, *Surf. Coat. Tech.* 311 (2017) 216-222.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moja aktywność po doktoracie, oprócz przedstawionej w punkcie 4c, dotyczy opracowania materiałów dla technologii niskotemperaturowej ceramiki współwypalanej (LTCC – *Low Temperature Co-fired Ceramics*), w tym opartych na nowych materiałach perowskitowych (publikacje - punkt II A „Wykazu dorobku habilitacyjnego”). Badania z zakresu technologii LTCC dotyczą przede wszystkim syntezy materiałów o zadanych właściwościach elektrycznych, pozwalających na realizację odpowiednich kondensatorów, termistorów lub warystorów, doboru odpowiednich związków organicznych umożliwiających wytworzenie zawiesziny ceramicznej (gęstwy) do wytwarzania właściwych folii ceramicznych, doboru warunków spiekania folii oraz pomiarów elektrycznych czy też badań mikroskopowych.

Część tych prac jest prowadzona w ramach kierowanego przeze mnie **projektu NCN** pt. „Badanie efektu warystorowego wielowarstwowych elementów LTCC opartych na nowych materiałach perowskitowych”(nr **2015/17/D/ST7/04141**) – (punkt II.J „Wykazu dorobku habilitacyjnego”). Celem naukowym projektu jest zbadanie i wyjaśnienie mechanizmu efektu warystorowego w zaprojektowanych innowacyjnych materiałach oraz kompleksowa charakteryzacja właściwości elementów wielowarstwowych opartych na obszernej grupie nowych, jednoskładnikowych i kompozytowych, materiałów na bazie perowskitów typu  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  oraz domieszkowanego tlenku cynku. Materiały te otrzymywane są technologią LTCC, która dzięki współwypalaniu wielu funkcjonalnych warstw ceramicznych i metalicznych w jednym module zapewnia znaczny postęp w zakresie miniaturyzacji, stopnia integracji i niezawodności. Realizatorzy projektu uważają, że wielowarstwowe elementy LTCC oparte na grupie nowo opracowanych, jednoskładnikowych i kompozytowych materiałów na bazie perowskitów typu  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , będą wykazywać doskonałe właściwości warystorowe. Właściwości te mogą być potwierdzone eksperymentalnie, a mechanizm efektu warystorowego w tych materiałach może być wyjaśniony na drodze interpretacji wyników kompleksowych badań właściwości elektrycznych, mikro- i nanostruktury oraz składu chemicznego.

Użyteczność prowadzonych badań została potwierdzona przyznaniem **4 patentów** z tego zakresu (2 przed i 2 po doktoracie):

- 2012, Masa do wytwarzania folii ceramicznej do wielowarstwowych warystorów, Polska, numer zgłoszenia do UPRP: P.402007, numer patentu: 224528
- 2012, Kompozycja do wytwarzania ceramicznych folii kondensatorowych, numer zgłoszenia do UPRP: P.401337, numer patentu: 223768
- 2008, Bezołowiowa ceramika kondensatorowa, numer zgłoszenia do UPRP: P.385195, numer patentu: 214657
- 2007, Bezołowiowa pasta grubowarstwowa na dielektryk kondensatorów z zaporową warstwą wewnętrzną, numer zgłoszenia: P.383410, numer patentu: 214708

Jestem współautorem **30 artykułów znajdujących się w bazie Web of Science** (w tym 25 w bazie Journal Citation Reports); gdzie w 70% jestem pierwszym lub drugim autorem oraz ponad 60 artykułów w recenzowanych materiałach konferencyjnych.

Mój **udział w projektach obejmuje 11 pozycji**, w tym 8 projektów krajowych i 3 międzynarodowe (punkt II.J oraz III.A. „Wykazu dorobku habilitacyjnego”). We wspomnianych projektach czterokrotnie byłem ich kierownikiem.

W 2015 roku, na zlecenie firmy B/E Aerospace (USA) brałam udział w wykonaniu **ekspertyzy** dotyczącej jakości generatorów tlenu w samolotach podczas narażenia na czynniki środowiskowe.

W czasie mojej pracy zawodowej odbyłam trzy krótkie **wizyty studyjne**: Uniwersytet Aalto w Helsinkach (Finlandia) – 2013, Politechnika w Budapeszcie (Węgry) – 2016 oraz Politechnika Czeska w Pradze (Republika Czeska) – 2017.

Wyniki moich prac zostały zaprezentowane na **ponad 30 konferencjach naukowych** międzynarodowych, zarówno z zakresu elektroniki, jak i inżynierii materiałowej. W przypadku znaczącej większości ze wspomnianych prezentacji (punkt III.B „Wykazu dorobku habilitacyjnego”) byłam pierwszym i prezentującym autorem. Osiem razy formą przedstawienia pracy był referat (punkt II.L. „Wykazu dorobku habilitacyjnego”). Moje prace **7 razy zostały nagrodzone** na konferencjach międzynarodowych (punkt II.I D. „Wykazu dorobku habilitacyjnego”).

Pracowałam również przy **organizacji 8 międzynarodowych konferencji**: IMAPS Poland 2006 Kraków, IMAPS Poland 2013 Kraków – jako członek komitetu organizacyjnego, IMAPS Poland 2015 Gdańsk, IMAPS Poland 2016 Wałbrzych, IMAPS Poland 2017 Warszawa – jako członek komitetu naukowego, ICCSS 2013 Barcelona oraz ICCSS2014 Nottingham – jako członek Technical Committee oraz EMPC2017 Warszawa jako członek Technical Committee oraz Finance Chair (szczegółowe rozwinięcia nazw konferencji znajduje się w załączniku, punkt III.C. „Wykazu dorobku habilitacyjnego”).

Jestem mocno zaangażowana w działalność wydawniczą artykułów naukowych będąc **członkiem zespołu redakcyjnego oraz edytorem zaproszonym** numerów specjalnych indeksowanego w bazie JCR czasopisma *Soldering & Surface Mount Technology (Emerald)* oraz organizując wydania specjalne numerów czasopism *Circuit World* oraz *Microelectronics International* (również indeksowanych w bazie JCR) – corocznie od 2013 roku.

Jestem również członkiem zespołu redakcyjnego czasopisma *Periodica Polytechnica Electrical Engineering and Computer Science (Budapest University of Technology and Economics)* oraz zostałam zaproszona do udziału w pracach zespołu czasopisma *Innovations in Corrosion and Materials Science (Bentham Science)*. W roku 2016 oraz 2017 otrzymałam nagrody Outstanding Reviewer wydawnictwa Emerald (dla wyróżniającego się recenzenta).

Byłam **recenzentem licznych artykułów dla 5 czasopism z listy JCR - Surface and Coatings Technology, Soldering & Surface Mount Technology, Corrosion Science, Solar Energy** oraz *Circuit Word*.

Od 2007 jestem aktywnym członkiem Sekcji Polskiej **Międzynarodowego Stowarzyszenie Technik Mikroelektronicznych** (International Microelectronics and Packaging Society (IMAPS Poland Chapter)), a od roku 2013 jego **skarbnikiem**.

W roku 2012 brałam udział w **ocenie merytorycznej wniosków stypendialnych** dla doktorantów w programie „Grant Plus” w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Priorytetu VIII, Działania 8.2 Transfer Wiedzy.

Od początku mojej pracy zawodowej zajmuję wysokie miejsce w corocznym rankingu pracowników naukowo-badawczych ITE (pierwsza dwudziestka). Dwukrotnie zajęłam drugie miejsce w odrębnym rankingu dla młodych naukowców ITE (2012 oraz 2016), co skutkowało przyznaniem mi finansowania projektów badawczych służących rozwojowi młodych naukowców w ITE (6579/E-240/M/2012 oraz 6579/E-240/M/2016/3).

W 2014 otrzymałam trzyletnie **stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Wybitnych Młodych Naukowców** (2014-2017). W roku 2017 zostałam wybrana do **Rady Naukowej Instytutu Technologii Elektronowej**.

Agata Skwarek

*ASkwarek*

.....  
podpis