



Dr hab. inż. Tomasz Kozieł, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Kraków, 23.01.2024 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Macieja Sobolewskiego pt. „Charakterystyka spoin lutowniczych w montażu komponentów elektronicznych dużej mocy uzyskanych z wykorzystaniem nowych stopów bezołowiowych”

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Anny Wierzbickiej-Miernik, prof. instytutu (promotor),
dr inż. Marty Janusz-Skuza (promotor pomocniczy)
oraz mgr. inż. Zenona Adamka (opiekun pomocniczy)

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk nr DP.520.6.2023 z dnia 5 grudnia 2023 r. – Pani dr hab. Joanny Wojewody-Budki, prof. instytutu

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Macieja Sobolewskiego dotyczy analizy mikrostruktury i własności użytkowych spoin lutowniczych wytworzonych z wykorzystaniem stopów bezołowiowych. Ponieważ badania realizowane były w ramach projektu Doktorat Wdrożeniowy, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, duży nacisk położony jest na aspekt wdrożeniowy, w tym przede wszystkim minimalizacji ryzyka biznesowego związanego z obniżeniem niezawodności urządzeń wyprodukowanych z zastosowaniem nowych stopów lutowniczych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa liczy 106 stron, w tym 16 stron przeglądu piśmiennictwa, cel i tezę pracy wraz z opisem materiału do badań (łącznie 3 strony), 71 stron wyników i dyskusji badań własnych, spis literatury zawierający 205 pozycji, streszczenie w języku polskim i angielskim, spis użytych w pracy symboli i oznaczeń oraz przedstawienie wdrożenia badanych stopów w zakładzie Fideltronik S.A. Rozprawa zawiera łącznie 78 rysunków i 26 tabel.

Cały przegląd literatury zawarty jest w rozdziale 1 „Wstęp”, w krótkim Autor przedstawił rys historyczny procesu lutowania, w tym stosowane stopy lutownicze oraz rozwój maszyn i technologii lutowania wykorzystywanych w przemyśle elektronicznym. Doktorant podkreślił, że pomimo rozwoju elektroniki, przez wiele lat podstawowym stopem lutowniczym był stop Sn37Pb. Dopiero pod koniec XX. wieku rozpoczęła się dyskusja na temat konieczności wyeliminowania ołowiu w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym, ze względu na szkodliwy wpływ tego pierwiastka na organizmy żywe. W pracy przedstawione zostały przepisy ograniczające stosowanie materiałów zawierających Pb i inne

pierwiastki niebezpieczne, a także nieliczne wyłączenia dopuszczające użycie „klasycznych” stopów lutowniczych. W dalszej części tego rozdziału Autor opisał rozwój materiałów z podziałem na stopy I, II i III generacji, a w przypadku dwóch pierwszych generacji, które nie spełniły odpowiednich wymagań, przedstawił ich składy chemiczne, mikrostruktury i własności użytkowe. III generacja stopów bezołowiowych, od której oczekuje się wysokiej niezawodności, stanowi grupę materiałów badanych przez Doktoranta. Doktorant przedstawił branżowe standardy, jakie powinien spełniać materiał stosowany na lutowia, metody weryfikacji niezawodności testowane w ramach badań własnych oraz podał dostępne w literaturze wyniki takich badań.

Rozdział 2 „Cele, teza pracy” zawiera krótkie podsumowanie przeglądu literatury, z którego wynika konieczność dalszych badań stopów lutowniczych III generacji w celu wytypowania optymalnego materiału zapewniającego wymaganą jakość lutowania komponentów dużej mocy w procesie lutowania na fali. Autor postawił tezę pracy *„Systematyczna, kompleksowa charakterystyka bezołowiowych stopów lutowniczych III generacji oraz analiza zjawisk towarzyszących tworzeniu, eksploatacji połączeń otrzymanych z ich zastosowaniem, pozwoli na jednoznaczny rekomendację wybranych materiałów lutowniczych do wdrożenia w praktyce przemysłowej”*.

W rozdziale 3 „Wybór stopów lutowniczych, materiałów do badań” przedstawiono wytypowane do badań komercyjnie dostępne stopy bezołowiowe III generacji, które nie były dotychczas stosowane w praktyce przemysłowej: REL61, REL22, SB6NX58, HRL-1 oraz LMPA-Q. Za bardzo cenne należy uznać przedstawienie w pracy również wyników badań stopu bezołowiowego I generacji SAC305 oraz klasycznego stopu cynowo-ołowiowego Sn36Pb2Ag, które przyjęto w pracy jako stopy odniesienia (referencyjne). Porównując w dalszym etapie rozprawy wyniki badań jako kryterium Doktorant przyjął temperaturę topnienia, dlatego stopy REL61, REL22 i SB6NX58 porównywane są do SAC305, zaś niższe topliwe HRL-1 oraz LMPA-Q do Sn36Pb2Ag.

W rozdziale 4, stanowiącym główną część badawczą rozprawy doktorskiej, kolejno przedstawione są wyniki badań właściwości fizykochemicznych i analizy mikrostruktur wytypowanych stopów, określenie przewodności cieplnej spoin lutowniczych oraz charakterystyki mikrostruktury połączeń lutowanych komponentów dużej mocy wytworzonych w warunkach przemysłowych.

Rozdział 5 zawiera podsumowanie wyników badań, 5 głównych wniosków oraz wytypowane do wdrożenia stopy do lutowania w postaci pasty lutowniczej oraz lutowania na fali, zaś w rozdziale 6 przedstawiono cztery wdrożenia stopów bezołowiowych w praktyce produkcyjnej.

2. Ocena doboru tematyki, zakresu i metodyki badań

Lutowanie miękkie, a więc o temperaturze procesu nieprzekraczającej 450°C, jest najczęściej stosowanym procesem łączenia elementów elektronicznych i układów scalonych do płytek obwodów drukowanych. Od początku rozwoju elektroniki jako stopy lutownicze stosowano bliskoeutektyczne stopy cynowo-ołowiowe. Ze względu na poznanie szkodliwego wpływu ołowiu na organizmy żywe, w tym szczególnie szkodliwych dla zdrowia człowieka oparów tego pierwiastka, już pod koniec lat 90. ubiegłego wieku zaczęto zastanawiać się nad alternatywnymi stopami lutowniczymi. W krajach Unii Europejskiej zakaz wprowadzania do obrotu nowego sprzętu elektrycznego i elektronicznego zawierającego ołów i inne pierwiastki wymienione w dyrektywie RoHS z 27 stycznia 2003 roku obowiązuje od 1 lipca 2006 r.

Konieczność wyeliminowania stopów Sn-Pb z praktyki przemysłowej skutkowałą rozpoczęciem poszukiwania nowych stopów bezołowiowych spełniających określone parametry technologiczne,

koszt ekonomiczny oraz oczekiwaną niezawodność pracy urządzeń. Pomimo ponad 20 lat badań nad takimi materiałami, należy stwierdzić, że dwie generacje takich stopów nie są w stanie w pełni zastąpić materiałów uprzednio stosowanych na lutowia. Podstawową wadą stopów I i II generacji jest konieczność stosowania wyższych temperatur lutowania, ze względu na wyraźnie wyższą temperaturę topnienia stopów bezołowiowych w porównaniu do Sn37Pb.

Podjęta przez Doktoranta tematyka stopów bezołowiowych III generacji, które do tej pory nie zostały szeroko przebadane, doskonale wpisuje się w aktualny nurt badań w dyscyplinie inżynieria materiałowa, a przedstawienie relacji pomiędzy składem chemicznym stopu, jego mikrostrukturą i własnościami fizykochemicznymi oraz mikrostrukturą wytworzonych spoin stanowi klasyczną zależność dla tej dyscypliny naukowej. O aktualności problemu naukowego podjętego w opiniowanej rozprawie świadczą również cytowane doniesienia literaturowe, z których większość została opublikowana w ostatnich dziesięciu latach. W wykazie literatury są dwie prace wieloautorskie, w których Doktorant jest pierwszym autorem.

3. Ocena merytoryczna pracy

Przegląd literatury dobrze wprowadza czytelnika w problem konieczności poszukiwania nowych stopów bezołowiowych oraz tematykę lutowania. Zdaniem Recenzenta na tym etapie pracy przydatne byłoby rozróżnienie lutowania miękkiego i twardego lub przynajmniej zdefiniowanie, że praca dotyczy lutowania miękkiego. Wyraźnym mankamentem tej części rozprawy jest brak przedstawienia wykresów równowagi fazowej przynajmniej dla stopów podwójnych Cu-Sn, Ag-Sn, Sn-Bi i Cu-Bi. Doktorant kilkakrotnie opisuje przewidywane fazy w oparciu o wykresy fazowe odsyłając czytelnika do danego źródła literaturowego, ale lepszym rozwiązaniem byłoby ich zamieszczenie i analiza już na etapie przeglądu literatury.

Teza badawcza oraz cel doktoratu przedstawione w rozdziale 2 wskazują, że kluczowym aspektem wziętym pod uwagę przy planowaniu badań było wytypowanie, a następnie wdrożenie stopów w praktyce przemysłowej. Wybór komercyjnych stopów REL61, REL22, SB6NX58, HRL-1 oraz LMPA-Q do badań nie jest jednak w pracy dokładnie uzasadniony.

Docelowe badania własne Doktorant przeprowadził na 5 wyżej wymienionych stopach III generacji oraz SAC305 i Sn36Pb2Ag określanych jako stopy odniesienia. W pierwszym etapie badań wyznaczono temperatury i entalpie topnienia/kryształizacji zachodzące przy nagrzewaniu/chłodzeniu, skład chemiczny przy wykorzystaniu różnych metod, zwilżalność oraz przewodność cieplną spoin. Na tym etapie badań zastosowano skaningową kalorymetrię różnicową (DSC), spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem iskrowym (Spark OES), fluorescencję rentgenowską z dyspersją energii (EDXRF), skaningową mikroskopię elektronową (SEM) wraz ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz stanowiska zaprojektowane do badania zwilżalności oraz przewodnictwa cieplnego.

Główne badania, przedstawione w rozdziale 4.5, stanowią charakterystykę mikrostrukturalną wytworzonych w warunkach przemysłowych połączeń lutowanych komponentu dużej mocy (tranzystor MOSFET o oznaczeniu Q400). Ogółem wytworzono 96 płytek, po 2 panele (6 szt. płytek) dla każdej pasty na podłożu z warstwą zabezpieczającą OSP oraz ENIG, które podzielono na grupy: referencyjna (po procesie lutowania), starzona w stałej temperaturze (150 lub 100°C) oraz poddana cyklicznym zmianom temperatury (od -20 do +80°C). Należy podkreślić, że realizacja badań wymagała od Doktoranta bardzo dużego nakładu pracy. Wyniki badań przedstawiono w oparciu o obserwacje mikrostruktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z analizą EDS, a dla

wybranych wariantów - również transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zdaniem recenzenta taki zestaw użytych technik w odniesieniu do założonego celu pracy jest w pełni komplementarny.

Zaplanowane eksperymenty oraz interpretacja wyników badań są poprawne i jako całość stanowią bardzo dobre opracowanie. Program prowadzonych badań został podporządkowany głównemu celowi pracy, czyli wytypowaniu i wdrożeniu w praktyce przemysłowej stopów III generacji. Niezwykle cenne jest to, że uzyskane w pracy wyniki są na bieżąco konfrontowane z doniesieniami literaturowymi, co świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu Doktoranta w tym obszarze, a także o aktualności prowadzonych badań. Za bardzo wartościowe uznaję przeprowadzenie badań starzenia symulujących wydłużony czas życia urządzenia oraz zaproponowaną metodę badania niezawodności urządzenia poprzez cykliczne zmiany temperatury. W oparciu o wyniki badań własnych, Doktorant wytypował do wdrożenia stopy HRL-1, REL61 oraz REL22, stosowane w zależności od rodzaju komponentu i zastosowanej technologii lutowania.

Poniżej zestawilem uwagi ogólne i dyskusyjne, o których wyjaśnienie proszę Doktoranta, oraz mniej istotne uwagi natury edycyjnej.

Uwagi ogólne i dyskusyjne

1. W rozdziale 3 „Wybór stopów lutowniczych, materiałów do badań” nie przedstawiono kryteriów wyboru konkretnych stopów lutowniczych. W rozdziale 4 zawarte jest zdanie „Na podstawie zdobytych informacji wytypowano do badań pięć komercyjnie dostępnych, nowych stopów lutowniczych (REL61, REL22, SB6NX58, LMPA-Q, HRL-1) oraz dwa (SAC305 oraz Sn36Pb2Ag) traktowane jako materiały odniesienia”. Proszę o wyjaśnienie jakie kryteria przyjęto przy wyborze pięciu stopów III generacji do badań w ramach doktoratu?
2. W rozprawie przedstawiono dwie grupy badanych materiałów, które można podzielić na stopy o zawartości Sn powyżej 90% (REL61, REL22, SB6NX58 wraz z materiałem odniesienia, którym jest SAC305) oraz niżej topliwe stopy eutektyczne z układu Sn-Bi (LMPA-Q, HRL-1), dla których materiałem odniesienia jest inny stop eutektyczny Sn36Pb2Ag. O ile opis mikrostruktur pierwszej grupy stopów nie budzi większych zastrzeżeń (Autor wskazuje na eutektykę potrójną w stopie SAC305), to w przypadku stopów Sn-Bi i Sn-Pb wyraźnie brakuje wskazania, które fazy tworzą eutektykę. Doktorant skupia się na opisie zjawisk zachodzących w strefie reakcji stopu z podłożem, co jest zrozumiałe z punktu widzenia technologicznego, ale opisy mikrostrukturalne w strefie nieprzereagowanej wskazują jakoby dochodziło tylko do wydzielania faz z przesyconego roztworu stałego, a nie do przemiany eutektycznej. Proszę Doktoranta w wskazanie które składniki mikrostrukturalne stanowią efekt przemiany eutektycznej w stopach LMPA-Q, HRL-1 oraz Sn36Pb2Ag.
3. W pracy zastosowano różne zapisy faz międzymetalicznych, przykładowo na rysunku 18 (str. 19) znajdują się zapisy (Cu_6Sn_5) i Cu_6Sn_5 . Zwyczajowo w nawiasie zapisuje się roztwory stałe, np. w układzie Sn-Pb zapis (Sn) oznaczał będzie roztwór stały ołowiu w cynie. Proszę o wyjaśnienie czym różnią się fazy (Cu_6Sn_5) i Cu_6Sn_5 ?
4. W pracy użyto sformułowań „pas halo” i „obszar halo” w odniesieniu do warstwy faz międzymetalicznych powstałych w reakcji Sn i Cu. Proszę o wyjaśnienie jakie było kryterium zaliczenia danej fazy do obszaru halo? Jaki jest wpływ składu chemicznego na szerokość tego pasa oraz czy ma on powiązanie z kątem zwilżania?

5. Badania zwilżalności stopów prowadzono w warunkach wysokiej próżni poprzez wykraplanie stopów na miedziane podłoże, podczas gdy główny trzon doktoratu stanowią badania mikrostruktury rzeczywistych połączeń lutowanych komponentów dużej mocy wytworzonych w warunkach przemysłowych przy zastosowaniu jednego z dwóch rodzajów pokrycia zabezpieczającego warstwę miedzi przed utlenianiem (OSP, ENIG). Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób warstwa zabezpieczająca wpływa na zwilżalność i możliwość uniknięcia pęknięć po lutowaniu?
6. Przeprowadzone badania wykazały pęknięcia poprzeczne spoiny wykonanej stopem SAC305, które zdaniem Doktoranta powstają w trakcie chłodzenia spoiny po jej utworzeniu i mają związek ze zmianą objętości wynikającą z przemiany alotropowej fazy Cu_6Sn_5 z formy heksagonalnej η do jednoskośnej η' . Biorąc jednak pod uwagę, że duża ilość pęknięć obserwowana była w stopie poddanym starzeniu w temperaturze 150°C , a więc niższej niż temperatura przemiany alotropowej (186°C), to jak można wyjaśnić dużą ilość pęknięć po starzeniu?

Uwagi edycyjne

1. Czytając całą pracę odnosi się wrażenie braku spójnika „i”, który niepotrzebnie zastąpiono przecinkiem. W niektórych zdaniach taka korekta jest akceptowalna, ale w wielu przypadkach jest niepotrzebna i błędna, np. „*Ministerstwo Edukacji, Nauki*”, „*Zaobserwowano, że zarówno Sb, jak, jego związku międzymetaliczne, tj. $\text{Cu}_6(\text{Sn}, \text{Sb})_5$, $\text{Ag}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$ są równomiernie rozłożone w osnowie ...*”, „*Podobne obserwacje, wnioski przeprowadził Kim, inni [3].*”, „*Interpretacja uzyskanych wyników skupiać się będzie na identyfikacji wad pojawiających się w spoinach poddanych działaniu cykli temperaturowych prowadzących do degradacji zmęczeniowej, jak, procesowi starzenia, którego efektem jest wzrost faz międzymetalicznych*”.
2. Składy chemiczne badanych 7 stopów zawarte są kilku miejscach w oparciu o niepełne dane producentów (Tabele 4, 7, 12) oraz wyniki badań własnych (Tabele 14 i 15, Rys. 10-13). Zdaniem Recenzenta Doktorant mógł pokusić się o zestawienie składów chemicznych badanych stopów w jednej zbiorczej Tabeli, co ułatwiłoby interpretację wyników badań.
3. W rozdziale 1 przedstawiającym przegląd literatury żaden z rysunków nie zawiera źródła literaturowego. Jeśli rysunki te są opracowaniami własnymi Autora, to należało to przedstawić w podpisie każdego rysunku.
4. W tabeli 13 zestawiono temperatury topnienia stopów przy nagrzewaniu oraz krystalizacji przy chłodzeniu. Dla stopów REL61, REL22, SB6NX58 temperatury topnienia podane w tabeli różnią się o 1°C od wyników zamieszczonych na Rys. 7, a dla stopu LMPA-Q – temperatura krystalizacji różni się o 1°C od zaprezentowanych na Rys. 8.
5. W pracy znaleziono nieliczne literówki i błędy edycyjne: „*produkt dostępny komercyjnie*” (str. 24), „*obróbki cieplnej na jakość...*” (str. 65), „*igłowe wydzielenia*” (str. 84) oraz skróty myślowe: „*Pomiary intensywności świecenia dla poszczególnych linii widmowych...*” (str. 30), „*zaobserwowano konsumpcję fazy...*” (str. 40).

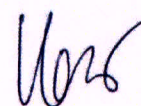
Przedstawione uwagi nie umniejszają wartości naukowej recenzowanej rozprawy doktorskiej i nie zmieniają mojego pozytywnego odbioru całej pracy.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Macieja Sobolewskiego pt. „Charakterystyka spoin lutowniczych w montażu komponentów elektronicznych dużej mocy uzyskanych z wykorzystaniem nowych stopów bezołowiowych” jest bardzo dobrze ulokowana w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Praca charakteryzuje się znaczącą wartością aplikacyjną. Za szczególnie wartościowe uważam przeprowadzenie badań starzenia symulujących wydłużony czas życia urządzenia oraz zaproponowaną metodę badania niezawodności poprzez cykliczne zmiany temperatury.

Mimo zawartych w recenzji uwag, jednoznacznie stwierdzam, że praca ta stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a także potwierdza szeroką wiedzę Doktoranta w zakresie stopów lutowniczych. Przedstawiony plan badawczy, uzyskane wyniki i ich interpretacja potwierdzają umiejętność Doktoranta w zakresie stawiania problemów badawczych i prowadzenia badań naukowych przy wykorzystaniu odpowiednich technik.

Przetawiona do oceny praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami, wobec czego wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pana mgr. inż. Macieja Sobolewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



.....
Dr hab. inż. Tomasz Kozieł, prof. AGH