

**UNIVERSITATEA POLITEHNICA TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CONSTRUCȚII
DEPARTAMENTUL HIDROTEHNIC**

Mat. Melcioiu Georgiana

**REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT**

**STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND
LIMITAREA APARIȚIEI ȘI
DEZVOLTĂRII EXCRESCENȚELOR
DE TIP WHISKERS LA ALIAJELE DE
LIPIRE PE BAZĂ DE STANIU**

**Conducător științific:
Prof.univ.dr.ing Viorel-Aurel ȘERBAN**

CUPRINS

Introducere.....	3
1. Lipirea componentelor electronice.....	3
1.1. Fenomene fundamentale ale procesului de lipire.....	3
1.2. Metodele utilizate pentru lipirea componentelor electronice.....	3
1.3. Aliaje utilizate la lipirea componentelor electronice.....	4
1.4. Defectele ce apar la îmbinările lipite.....	4
1.5. Excescențele whiskers.....	5
2 Factorii favorizanți ai apariției și creșterii excescențelor whiskers.....	5
2.1. Forma și mărimea grăunților.....	5
2.2. Difuzia și compușii intermetalici.....	5
2.3. Oxidul de staniu	6
2.4. Dislocațiile.....	6
2.5 Tensiunile interne.....	6
3. Obiectivele tezei.....	6
4. Cercetări privind elaborarea de noi aliaje pentru lipirea componentelor electronice.....	7
4.1. Obținerea aliajului primar.....	7
4.2. Obținerea aliajelor prin metoda Melt Spinning.....	7
4.3. Caracterizarea structurală a benzilor obținute.....	7
5 Cercetări privind îmbinarea componentelor electronice cu aliajele de lipire elaborate.....	8
5.1. Materiale utilizate (aliaje de lipire și materiale de bază).....	8
5.2. Procedeele și tehnologiile de lipire utilizate.....	8
5.3. Caracterizarea structurală a îmbinărilor lipite realizate	8
5.4. Determinarea tensiunilor interne la îmbinările lipite.....	8
6. Simularea germinării și creșterii excescențelor whiskers.....	9
6.1. Standarde de simulare și condiții de creștere a excescențelor whiskers.....	9
6.2. Condiții experimentale pentru germinarea și creșterea excescențelor whiskers	9
6.3. Analiza îmbinărilor supuse simulării germinării și creșterii excescențelor whiskers la îmbinările lipite.....	9
7. Concluzii finale, contribuții originale și direcții viitoare de cercetare.....	10
Bibliografie	11

Introducere

Tema abordată în această lucrare este de real interes în industria electronică datorită, în primul rând, efectelor devastatoare pe care prezența excrescențelor whiskers le poate produce în timpul funcționării echipamentelor electronice. Aceste excrescențe ce se formează, în anumite condiții, la lipirea componentelor electronice produc scurtcircuitarea PCB-urilor sau a componentelor electronice conducând la o serie de avarii întâlnite în majoritatea domeniilor industriale unde se folosesc circuite imprimate.

Lucrarea este structurată pe 7 capitole dintre care în primele două se abordează aspectele teoretice ale tematicii („Lipirea componentelor electronice” , „Factorii favorizanți ai apariției și creșterii excrescențelor whiskers”) urmate de expunerea obiectivelor tezei; partea de consistență a tezei fiind detaliată în următoarele capitole dedicate cercetărilor experimentale („Cercetări privind elaborarea de noi aliaje pentru lipirea componentelor electronice”, „Cercetări privind îmbinarea componentelor electronice cu aliajele de lipire elaborate”, „Simularea germinării și creșterii excrescențelor whiskers”) și prezentării concluziilor finale. Experimentările și investigațiile structurale, mecanice, de coroziune, de simulare a creșterii excrescențelor whiskers efectuate, au necesitat o aparatură și echipamente performante precum și interpretări laborioase. Acestea s-au derulat în laboratoarele de specialitate și cu sprijinul colectivelor de cercetare de la Universitatea Politehnica Timișoara și a Universității din Loughborough din Marea Britanie conducând astfel la obținerea unor rezultate ce pot fi astfel considerate ca fiind suportul unei posibile soluții viabile de prevenire a formării acestor excrescențe whiskers .

2. LIPIREA COMPONENTELOR ELECTRONICE

1.2. Fenomene fundamentale ale procesului de lipire

Lipirea împreună cu sudarea sunt cele mai vechi tehnici de îmbinare între două piese de metal. Astăzi se disting trei metode "metalurgice" de îmbinare: sudarea, lipirea tare (sau brazarea) și lipirea moale. Calitatea îmbinării depinde de componentele care sunt lipite de suprafața de lipire, de aliajul utilizat pentru lipire, de condițiile de lipire dar și de procesul de lipire. În timpul procesului de lipire la interfața de lipire apar modificări structurale [1]. Pentru o înțelegere mai corectă a schimbărilor metalurgice ce însoțesc succesiunea de evenimente care au loc la îmbinările lipite este necesar ca procesul de lipire să fie fiabil. Factorii importanți care contribuie la realizarea unei bune lipituri sunt: suprafața de lipire (natura oxizilor sau alte acoperiri, rugozitatea suprafeței, etc), temperatura la care se realizează procesul de lipire, precum și reacțiile metalurgice care au loc între materialul de bază și aliajul de lipire dar și reacțiile cu fluxurile dacă acestea sunt utilizate. Un alt aspect de care trebuie să ținem cont la fenomenul de lipire este modul de curgere al aliajului de lipire respectiv suprafața îmbinării lipite. Fenomenele fundamentale care apar la procesul de lipire sunt: tensiunea și energia de suprafață, umectarea și unghiul de contact, de-umectarea, întinderea, capilaritatea, difuzia, fluxurile, formarea oxizilor și îndepărtarea acestora. Lipirea componentelor electronice este un proces complex a cărei reușită depinde de mai mulți factori, iar aceștia sunt: procesul de lipire, operatorii , răcirea îmbinării lipite, încălzirea, echipamentele de lipire utilizate [2], [3].

1.3 Metodele utilizate pentru lipirea componentelor electronice

Procesele de asamblare a componentelor electronice pot fi împărțite în trei categorii, corespunzătoare tipurilor de placi /PCB-uri (Printed Circuit) utilizate:

- 1) tehnologia de montare a componentelor electronice prin găuri -ce trec prin PCB-uri (Through-hole technology, THT),
- 2) tehnologia de montare pe suprafața PCB-urilor (Surface-mount technology, SMT)

Lipirea componentelor THD se face prin tehnica numită „în val”(wave). Lipirea componentelor SMD se face prin reflow utilizând cuptoare cu convecție, cu radiație sau cu vapori.

1.3 Aliaje utilizate la lipirea componentelor electronice

În industria electronică aliajele de lipire utilizate sunt din categoria celor ușor fuzibile. Cele mai utilizate aliaje ușor fuzibile sunt cele pe bază de staniu și plumb. Aliajele utilizate din familia Sn-Pb sunt în marea lor majoritate aliaje eutectice. Aceste aliaje sunt complet miscibile. Dacă procesele de producție sunt bine controlate ale acestor aliaje, în ceea ce privește reciclarea și impactul acestora asupra mediului înconjurător și a sănătății omului nu se poate spune același lucru [4]. Consecințele au fost dramatice legislația mondială impunând practic eliminarea acestor aliaje din circuitul economic.

Aliajele alternative pentru lipirea componentelor electronice trebuie să aibă proprietăți similare cu acelea ale aliajelor din familia Pb-Sn. Cercetările efectuate au condus la concluzia că una din cele mai fezabile soluții o constituie utilizarea aliajelor pe bază de staniu [5]. Principalele aliaje pe bază de staniu fără plumb utilizate în industria electronică sunt din familiile de aliaje: Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-In, Sn-Cu-Ag, Sn-Ag-Bi, Sn-Zn-Bi, Sn-Cu-Ag-Bi.

O problemă majoră a procesului de lipire în general o constituie riscul apariției defectelor. În cazul lipirii componentele electronice defectele sunt datorate procesului de lipire precum și aliajului de lipire.

1.4 Defectele ce apar la îmbinările lipite

Principalele defecte care se datorează procesului de lipire sunt: „lipitură lipsă” sau insuficientă, lipitură arsă, lipitură rece, bile de lipituri sau stropi de aliaj, de-umectarea, ne-umectarea, tombstoning sau „piatra de mormânt”, punți de aliaj, lipituri cu fisuri, lipitură cu exces de aliaj.

Defectele care apar datorită aliajului de lipire sunt : ciuma staniului, filamentul anodic conductiv dendritele și excrescențele whiskers. Defectul de ciuma staniului a fost observat atunci când staniul a fost utilizat la temperaturi mai mici de 13°C. Practic are loc transformarea staniului metalic în staniu cenușiu. Cele mai cunoscute avarii produse de acest defect sunt “butonii lui Napoleon”. În iarna anului 1812 soldații lui Napoleon s-au retras în Moscova. Se spune că datorită frigului butoanele de staniu de la hainele soldaților s-au transformat în staniu cenușiu (adică pulbere de staniu).

La mijlocul anilor 1970 Laboratoarele Bell au raportat primul scurtcircuit electric din cauza filamentului anodic conductor (CAF), din interiorul PCB-ului. Acesta este și în zilele noastre o problemă majoră în industria telecomunicațiilor. Principala caracteristică a acestui defect este pierderea bruscă și imprevizibilă de curent între conductorii electrici de tip bias. CAF tinde să apară la componentele de tip cip dar și la conectori [6]. Mecanismul care stă la baza creșterii CAF este transferul electrochimic al ionilor de cupru de la anod la catod în mediu salin, influențați de curentul electric și pH. CAF crește în interiorul PCB-ului comparativ cu dendritele care cresc la suprafața PCB-urilor. La început aceste defecte au fost confundate cu dendritele [7]. Acest defect fisurează fibra de sticlă a PCB-ului și crește până când acesta întâlnește un circuit sau un pin făcând astfel un scurtcircuit. Sunt defecte considerate ca și consecința unui proces electrochimic asociat migrației electrochimice la suprafața unui PCB.

Dendritele sunt diferite de CAF prin faptul că:

- dendritele cresc la suprafața PCB-ului iar CAF în interiorul straturilor PCB-ului;
- CAF este asociat ca fiind un filament în interiorul PCB-ului iar dendritele nu;
- o dendrită poate fi văzută cu ochiul liber iar un CAF nu poate fi văzut cu ochiul liber [7].

Când ionii metalici migrează la catod ei se pot atașa producând la catod formațiuni crescute sub formă de ace sau țepi. La vârful acestor formațiuni densitatea de curent este maximă și acest lucru conduce la creșterea vitezei de depunere și deci la accelerarea creșterii formării dendritelor. Ionii de metal produși la anod trebuie să poată migra spre catod fără a forma alți compuși insolubili neutrii adică specii neionizate, care nu se dizolvă în apă. Dendritele formează, de obicei, o punte de legătură între doi electrozi producând o creștere a curentului și astfel scurtcircuitând plăcile electronice [6]. Dintre toate aceste defecte cele mai periculoase sunt excrescențele whiskers.

1.6. Excreșcențele whiskers

Una din problemele care apar la lipirea cu staniu sunt apariția excreșcențelor whiskers [8]. Aceste excreșcențe sunt structuri cristaline de staniu care prezintă o bună conductivitate electrică. Lungimea excreșcențelor whiskers depinde de viteza de creștere. De obicei, excreșcențele whiskers au o lungime de 500 μ m și un diametru cuprins 0.3-10 μ m. Cea mai lungă excreșcență whiskers care a fost raportată vreodată a avut 10mm. Densitatea excreșcențelor whiskers poate varia în funcție de componentele unde sunt determinate. Cea mai mare densitate care a fost raportată în acest sens a fost de 10⁴/cm² [8]. Viteza de creștere a excreșcențelor whiskers este aproximată la 9mm/an. Această viteză de creștere nu este tot timpul liniară (iar uneori procesul de creștere poate să înceteze) fiind influențată de o serie de factori precum substratul, aliajul de lipire, mărirea grăunților.

Excreșcențele whiskers pot fi de tip: filament, columnare, noduli, mușuroi [10]. Excreșcențele whiskers au produs avarii serioase la electronice provocând scurtcircuitarea acestora. Acestea au produs avarii în toate domeniile unde au fost observate. Avariile produse de acestea au afectat toate domeniile unde sunt utilizate circuite imprimate. Cele mai importante avarii produse de acestea s-au întâlnit în industria militară, industria aerospațială, industria medicală, industria electrocasnică, industria energetică și industria IT. Cele mai recente avarii produse de acestea au fost în 2010-2012 la autovehiculele Toyota Camry la un conector de la pedala de accelerație.

În acest caz efectul prezenței excreșcențelor whiskers a fost de a bloca revenirea pedalei de accelerație în poziția inițială [9]. Excreșcențele whiskers sunt obiectul cercetării lucrării de față

2 FACTORII FAVORIZANȚI AI APARIȚIEI ȘI CREȘTERII EXCREȘCENȚELOR WHISKERS

Apariția excreșcențelor whiskers este favorizată de anumiți parametri ai procesul de galvanizare respectiv de depunere, de caracteristicile aliajului de lipit, ori de substratul care se află pe suprafața PCB-ului și nu în ultimul rând mediul în care funcționează circuitele electronice (aer, apă, zăpadă, acid etc). Aliajul de lipire are o influență deosebită la lipirea componentelor dar care influențează creșterea excreșcențelor whiskers prin: forma și mărirea grăunților, orientarea grăunților, grosimea stratului depus, formarea oxidului de Sn, tensiunile interne din material după lipire, difuzia, prezența unei structuri columnare a grăunților [11], [12].

2.1 Forma și mărirea grăunților

Una dintre teoriile care explică modul în care cresc excreșcențele whiskers este cea care ține de forma și mărirea grăunților. S-a confirmat că o mărime mare a grăunților aliajului de lipire poate influența și chiar duce la creșterea excreșcențelor whiskers. De asemenea s-a mai confirmat că existența unei structuri columnare poate duce la creșterea excreșcențelor whiskers [13]. S-a demonstrat că structura grăunților are o influență mare privind tensiunile interne din material. Aceste tensiuni pot duce la creșterea excreșcențelor whiskers. Structura columnară poate duce la formarea compușilor intermetalici Cu₆Sn₅. Aceștia determină creșterea tensiunilor interne de compresiune la limita între grăunți provocând astfel o extrudarea aliajului. Această extrudare reprezintă excreșcență whiskers [10].

2.2 Difuzia și compușii intermetalici

Compușii intermetalici sunt rezultatul difuziei unui aliaj într-un alt aliaj formând defecte în cristale. Aceste defecte pot fi impurități, tensiuni interne la limita între grăunți, vacanțe, goluri etc. Difuzia diferă în funcție de aliajul care difuzează. Stratul de compuși intermetalici este generat de difuzie. Formarea compușilor intermetalici Cu₆Sn₅ cauzează solicitări mecanice ridicate la interfața stratului de acoperire a cuprului cu staniu. Acesta reprezintă unul dintre principalele motive responsabile de creșterea excreșcențelor whiskers. Dacă se formează compușii intermetalici, atunci la limita între grăunți se formează tensiuni interne de compresiune în stratul de staniu pentru că atomi de cupru

sunt speciile dominante ale difuziei [14]. Astfel vor lua naștere excrescențele whiskers. Se știe că Sn se dilată rapid la temperatura mediului ambiant astfel că are loc dilatarea la limita între grăunți.

O mărime mare a grăunților la difuzia staniului va duce la formarea de tensiuni. Aceste tensiuni trebuie să relaxeze atomii structurii columnare prin extrudarea aliajului spre suprafață dând naștere excrescențelor whiskers.

2.3 Oxidul de staniu

Teoriile recente indică faptul că apariția oxizilor poate provoca, de asemenea apariția excrescențelor whiskers. Oxidul de staniu este neuniform sau sunt zone în care acesta este mai slab deci permite unei excrescențe whiskers să penetreze stratul de oxid. La structura columnară oxigenul pătrunde preferențial în stratul de staniu la limita dintre grăunți. Excrescențele whiskers vor crește acolo unde sunt fisuri sau puncte slabe în stratul de oxid. Tensiunile interne din material sunt eliberate prin aceste fisuri [15].

2.4 Dislocațiile

S-a arătat că excrescențele whiskers apar în acele zone unde se acumulează tensiuni interne. Se știe că deformările induse de dislocații prin aglomerarea lor duc la creșterea tensiunilor prin acumularea de energie în jurul limitelor de grăunți favorizând astfel apariția whiskers-urilor. Când atomii de Sn migrează în spațiul treptelor spiralei produse de dislocațiile elicoidale (desemnat ca fiind "V" adică tăietura Volterra) aceștia favorizează creșterea excrescențelor whiskers spre suprafață. Dislocațiile determină de asemenea și unghiul de creștere al excrescențelor whiskers. Excrescențele whiskers mai apar și datorită defectelor de tipul vacanțelor prezente în cristal.

2.5 Tensiunile interne

Tensiunile interne reziduale, într-o primă fază, sunt cauzate de procesul de depunere și de stratul depus. Tensiunile interne cauzate de procesul de depunere au ca efect formarea compușilor intermetalici care duc la formarea excrescențelor whiskers. Se poate concluziona ca excrescențele whiskers sunt considerate ca fiind un fenomen de eliberare a tensiunilor interne prin germinarea și creșterea acestora. Alți factorii care determină tensiunile interne mai sunt și forțele mecanice aplicate în serviciu și eventualele deteriorări ale suprafeței. În urma celor expuse în acest capitol se poate conchide că diminuarea apariției și creșterii excrescențelor whiskers se poate realiza în condițiile utilizării unui aliaj de lipire cu o granulație fină și o microstructură monofazică.

3. OBIECTIVELE TEZEI

Pentru diminuarea apariției excrescențelor whiskers se apreciază ca aliajul de lipire trebuie să aibă o structură monofazică și ne-columnară cu o granulație fină. În acest context, scopul lucrării îl reprezintă :diminuarea avariilor produse de formarea excrescențelor whiskers la aliajele de lipire din plăcile electronice.

Pentru realizarea scopului se propun următoarele obiective și activități aferente :

- 1 Aprofundarea mecanismului de formare și dezvoltare a excrescențelor whiskers.
- 2 Realizarea de noi aliaje de lipire pe bază de staniu prin metoda Melt Spinning

Activități:

- a) Elaborarea de aliaje din familiile: Sn-Cu-Co, Sn-Cu-Ni, Sn-Cu-Ga, Sn-Cu-Ag.
- b) caracterizarea structurală prin SEM, XRD, și DSC a aliajelor elaborate

- 3 Elaborarea unei noi tehnologii de lipire performante a componentelor electronice

Activități:

- a) Îmbinarea cu aliajele noi de lipit utilizând două metode de lipire.
- b) Caracterizarea structurală și determinarea tensiunilor interne pe îmbinările obținute.
- c) Simularea condițiilor de creștere a excrescențelor la îmbinările lipite realizate.

4. CERCETĂRI PRIVIND ELABORAREA DE NOI ALIAJE PENTRU LIPIREA COMPONENTELOR ELECTRONICE

Pentru a diminua și preveni apariția excrescențelor whiskers trebuie să ținem cont de factorii care influențează apariția excrescențelor whiskers. Unul din principalii factori este aliajul de lipire și anume structura columnară, mărimea grăunților, orientarea grăunților. De aceea se tinde să se obțină un aliaj cu structură metastabilă cu o granulație fină. Pentru obținerea de noi aliaje s-a folosit metoda melt-spinning. Pentru realizarea aliajului prin metoda melt-spinning trebuie să se obțină prima dată aliajul primar. Obținerea aliajului sub formă de bandă prin metoda melt-spinning se realizează prin retopirea aliajului primar.

4.1. Obținerea aliajului primar

Compozițiile chimice ale aliajelor de lipire trebuie să asigure pe de o parte bune caracteristici de întindere și umectare, iar pe de altă parte proprietăți electrice (conductivitate electrică). Prin urmare având în vedere și studiile realizate s-au ales următoarele compoziții chimice $\text{Sn}_{94}\text{Cu}_4\text{Ni}_2$, $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Ga}_3$, $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Co}_3$, $\text{Sn}_{97}\text{Ag}_{2,5}\text{Cu}_{0,5}$. Pentru elaborarea aliajelor primare s-a utilizat instalația din cadrul Departamentului de Știința Materialelor și Fabricației din Timișoara.

4.2 Obținerea aliajelor prin metoda Melt Spinning

Aceasta metodă permite realizarea unor aliaje cu structură metastabilă (amorfă, cvasiamorfă și nanocristalină) sub formă de benzi, folii sau fire [16], [17]. Materialul este topit prin inducție într-un creuzet de cuarț și este ejectat cu presiune, printr-un orificiu prezent la baza creuzetului, pe o rolă de Cu aflată în mișcare de rotație. Pentru obținerea benzilor prin această metodă trebuie parcurși următorii pași:

- elaborarea unui aliaj primar cu compoziție chimică favorabilă amorfizării utilizând materiale de puritate ridicată,
- retopirea materialului primar în creuzet, ce are la bază un orificiu de ejectare
- ejectarea topiturii prin aplicare unei presiuni controlate, pe suprafața exterioară a rolei aflată în rotație

Pentru obținerea benzilor a fost utilizată instalația din cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației de la Universitatea Politehnică din Timișoara.

4.3 Caracterizarea structurală a benzilor obținute

Benzile obținute au fost caracterizate structural prin microscopie electronică cu baleaj, difracții de raze X și analiză calorimetrică diferențială. Utilizând microscopia electronică cu baleaj la benzile din familia Sn-Cu-Ga s-a observat o structură granulară cu grăunți de dimensiuni nanometrice ce tind spre o formă echiaxială. Comparativ cu alte aliaje obținute la benzile din familia Sn-Cu-Ga utilizând de difracțiile de raze X structura acestor benzi tinde spre o structură nanocristalină. În urma analizelor diferențiale calorimetrice s-a evidențiat faptul că aliajele obținute sub formă de benzi se încadrează în categoria aliajelor pentru lipirea componentelor electronice. Aceste aliaje au temperaturi mici de topire și intervale de solidificare reduse.

5. CERCETĂRI PRIVIND ÎMBINAREA COMPONENTELOR ELECTRONICE CU ALIAJELE DE LIPIRE ELABORATE

5.2 Materiale utilizate (aliaje de lipire și materiale de bază)

Pentru realizarea îmbinărilor lipite cu noi aliaje de lipire pe bază de Sn s-au folosit ca și materiale de bază Cu, respectiv Cu acoperit prin galvanizare cu un strat de Sn. Pentru realizarea galvanizării s-a utilizat standul din cadrul laboratorului de la Hollywel Park la Materials Degradation Centre de la Universitatea din Loughborough, UK. Aliajele utilizate pentru lipire au fost aliaje sub formă de benzi obținute prin metoda melt spinning. Pe lângă aceste aliaje s-a mai utilizat și un aliaj de referință din industrie din familia Sn-Cu-Ag. Aliajele cu care au fost lipite probele au următoarea compoziție chimică: $\text{Sn}_{94}\text{Cu}_4 \text{ Ni}_2$, $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2 \text{ Ga}_3$, $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Co}_3$, $\text{Sn}_{97}\text{Ag}_{2,5}\text{Cu}_{0,5}$ sub formă de benzi dar și aliajul comercial cu compoziția chimică $\text{Sn}_{99}\text{Ag}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}$.

5.2 Procedeele și tehnologiile de lipire utilizate

Pentru lipirea manuală s-a utilizat un ciocan de lipit. Pentru a obține o lipire de calitate a fost necesară utilizarea fluxului. În procesul de lipire este necesară utilizarea fluxului deoarece acesta are rolul de a curăța suprafețele componentelor și de a le proteja pe durata operației de lipire. De asemenea acesta mai are și rol de îndepărtare a oxizilor și prevenirea formării oxizilor. Fluxul trebuie să intre în acțiune la o temperatură inferioară celei de topire a aliajului de lipire. Fluxul utilizat a fost pe bază de colofoniu. Lipirea prin reflow s-a realizat în cadrul Universității din Loughborough la Wolfson School of Mechanical and Manufacturing Engineering, UK. Cuptorul utilizat pentru lipirea prin reflow este un cuptor de la firma TRACK prezentat. Pentru realizarea îmbinărilor lipite prin această metodă s-au utilizat mai multe profile termice după cum urmează: profilul termic la temperatura de 270°C, profilul termic la temperatura de 290°C cu timpul de menținere de 30s, profilul termic la temperatura de 290°C cu timpul de menținere de 1 min.

5.4 Caracterizarea structurală a îmbinărilor lipite realizate

Caracterizarea îmbinărilor lipite cu noile aliaje cât și cu aliajul comercial atât prin lipirea manuală cât și prin reflow s-a realizat prin analize microscopice optice, electronice cât și prin difracții de raze X.

În urma analizelor structurale a îmbinării lipite realizate prin microscopie optică, electronică și difracții de raze X se pot trage următoarele concluzii:

-în cazul lipirii realizate pe Cu acoperit cu Sn incidența defectelor de tip bule este redusă semnificativ iar proporția de compuși intermetalici ce apar în îmbinarea lipită este mai redusă

Analizele structurale a îmbinărilor lipite au arătat prezența compușilor intermetalici ai cuprului cu staniu (Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn) și a unor compuși ai staniului cu alte elemente componente (Ag_3Sn , Ni_3Sn_4).

S-a constatat că în cazul lipirii pe Cu acoperit cu Sn se evită formarea compusului Cu_6Sn_5 care în conformitate cu literatura de specialitate contribuie la germinarea și creșterea excrescențelor whiskers.

De asemenea analiza structurală a mai reliefat că în cazul lipirii cu aliajul $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Ga}_3$ pe Cu acoperit cu Sn nu s-au mai format compuși intermetalici ai cuprului cu staniu. Singurul compus intermetalic format a fost CuGa care însă nu are nici o influență asupra procesului de formare și creștere a excrescențelor whiskers.

Mai mult decât atât, structura îmbinării lipite cu aliajul $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Ga}_3$ este o structură fină în care predomină soluția solidă pe bază de Sn, remarcându-se și prezența unui amestec mecanic eutectic.

5.4 Determinarea tensiunilor interne la îmbinările lipite

Determinarea tensiunilor interne din material se poate face prin mai multe metode. În cazul de față metoda utilizată a fost cea prin difracții de raze X. Pentru calculul tensiunilor interne a fost nevoie de trei difracții: una pentru aliajul netensionat, alta la unghi $\psi = 45^\circ$ și ultima difracție pentru îmbinările

lipite efectuate. Calculând tensiunile interne apărute în îmbinările lipite s-a constatat că lipirile cu aliajele $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Ga}_3$, $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Co}_3$ prezintă valorile cele mai scăzute ale tensiunilor de compresiune.

Ținând cont de aceste aspecte se poate concluziona că lipirea cu $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Ga}_3$ prezintă cel mai mic risc de apariție și creștere a excrescențelor whiskers întrucât structura îmbinării lipite este fină, nu apar compuși intermetalici ai cuprului cu staniu iar valoarea tensiunilor interne este foarte mică.

6. SIMULAREA GERMINĂRII ȘI CREȘTERII EXCRESCENȚELOR WHISKERS

6.1 Standarde de simulare și condiții de creștere a excrescențelor whiskers

Simularea apariției excrescențelor whiskers se realizează pe baza unor standarde ce au impus anumite condiții de creștere a acestor excrescențe [18], [19]. În vederea simulării germinării și creșterii excrescențelor whiskers la îmbinările lipite cu aliajele elaborate s-a utilizat standartul IEC60068-82-2 cu mediul de temperatură 55°C și umiditate 85%RH timp de 2000 ore (83 de zile) avându-se în vedere condițiile de laborator avute la dispoziție.

6.2 Condiții experimentale pentru germinarea și creșterea excrescențelor whiskers

Pentru fiecare aliaj s-a folosit câte o probă din fiecare tip de lipire și din fiecare material de bază pentru a le ține într-un incubator pentru accelerarea excrescențelor whiskers. Probele care au fost puse în incubator au fost monitorizate în fiecare lună prin vizualizarea la microscopul optic.

Incubatorul utilizat este prezentat în și face parte din cadrul Hollywel Park of Materials Degradation Centre de la Universitatea din Loughborough, UK fiind de la firma MERMET.

6.3 Analiza îmbinărilor supuse simulării germinării și creșterii excrescențelor whiskers la îmbinările lipite

La aliajul $\text{Sn}_{99}\text{Ag}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}$ comercial lipit prin reflow pe cupru s-a constatat că după ce proba a fost ținută șase luni în cuptor au crescut whiskers cu formă de tip noduli. Acest tip excrescențe whiskers pot crește din cele relatate anterior datorită dislocațiilor și compușilor intermetalici de tipul Cu_6Sn_5 . Tensiunile interne la proba lipită pe cupru prin reflow a fost de $\sigma = -21.911\text{MPa}$. Această probă a avut tensiunile cele mai mari. Tot la această probă în urma analizelor de mapping și difracții de raze X s-a constatat prezența compușilor intermetalici de tipul Cu_6Sn_5 .

Tot la acest aliaj s-a constatat că avem excrescențe whiskers și la lipirea cu ciocanul de lipit pe cupru. De asemenea s-a observat că excrescențele whiskers la această probă sunt de tip filament. Acest tip de excrescențe whiskers sunt caracteristice unei structuri cristaline. La lipirea acestui aliaj pe cupru cu ciocanul de lipit tensiunile interne determinate au fost de $\sigma = -16.510\text{MPa}$. Conform analizelor de mapping și difracții de raze X și la această probă s-a constatat prezența compușilor intermetalici Cu_6Sn_5 .

La aliajul $\text{Sn}_{94}\text{Cu}_4\text{Ni}_2$ s-au observat excrescențe whiskers la lipirea prin reflow pe cupru și la lipirea cu ciocanul de lipit pe cupru. Excrescențele whiskers la lipirea prin reflow pe cupru unde sunt mult mai mici. Tensiunile interne determinate la lipirea prin reflow pe cupru au fost de $\sigma = -10.954\text{MPa}$. În urma caracterizării structurale la proba lipită cu acest aliaj prin reflow pe cupru s-au evidențiat compuși intermetalici de tipul Cu_6Sn_5 , aceștia generând astfel creșterea excrescențelor whiskers.

Excrescențele whiskers la lipirea cu ciocanul de lipit au fost de tip noduli dar și filament. Factorii care influențează creșterea excrescențelor whiskers de acest tip sunt compușii intermetalici (Cu_6Sn_5) și dislocațiile. Tensiunile interne determinate la lipirea acestui aliaj pe cupru cu ciocanul de lipit sunt de $\sigma = -10.928\text{MPa}$. La această probă s-a constatat că prezența compușilor intermetalici de tipul Cu_6Sn_5 care sunt în proporție mai mare la lipirea cu ciocanul de lipit, ducând la creșterea excrescențelor whiskers

La aliajul $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Co}_3$ după ce probele au fost ținute în incubator pentru accelerarea excrescențelor whiskers s-au observat excrescențe whiskers la proba lipită pe cupru cu ciocanul de lipit. La această probă s-a constatat prezența într-o proporție mare a compușilor intermetalici de tipul

Cu_6Sn_5 după analizele efectuate pentru caracterizarea structurală. Tensiunile interne de compresiune determinate au fost $\sigma = -13.987 \text{ MPa}$.

La îmbinările lipite cu $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_2\text{Ga}_3$ nu s-au găsit excrescențe whiskers la nici o probă. Acest lucru este confirmat și de analizele de caracterizare structurală unde s-a evidențiat absența compușilor intermetalici de tipul Cu_6Sn_5 dar și tensiunile de compresiune cele mai mici.

7. CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Rezultatele studiilor teoretice respectiv a celor experimentale realizate în cadrul prezentei lucrări permit evidențierea următoarelor contribuții originale:

- s-au sintetizat și ierarhizat factorii care influențează apariția excrescențelor whiskers;
- s-au elaborat și caracterizat din punct de vedere structural noi aliaje de lipire pe bază de staniu;
- s-au realizat îmbinări lipite cu noile aliaje prin două tehnologii (ciocan de lipit, reflow);
- s-a propus o nouă tehnologie de lipire prin utilizarea unui strat intermediar de staniu depus pe cupru prin galvanizare;
- s-au caracterizat îmbinările lipite din punct de vedere structural și al stării de tensiune;
- s-a simulat creșterea excrescențelor whiskers la îmbinările lipite;
- s-a evidențiat că aliajele cu structură foarte fină ce tind spre o structură nanocristalină precum și depunerea unui strat intermediar de staniu contribuie la inhibarea creșterii excrescențelor whiskers.

Rezultatele studiilor teoretice respectiv a celor experimentale realizate în cadrul prezentei lucrări permit stabilirea **următoarelor contribuții originale:**

1. S-au sintetizat și ierarhizat factorii care influențează apariția excrescențelor whiskers.
2. S-au elaborat și caracterizat din punct de vedere structural noi aliaje de lipire pe bază de staniu.
3. S-au realizat îmbinări lipite cu noile aliaje prin două tehnologii (ciocan de lipit, reflow).
4. S-a propus o nouă tehnologie de lipire prin utilizarea unui strat intermediar de staniu depus pe cupru prin galvanizare.
5. S-au caracterizat îmbinările lipite din punct de vedere structural și al stării de tensiune.
6. S-a simulat creșterea excrescențelor whiskers la îmbinările lipite.
7. S-a evidențiat că aliajele cu structură foarte fină ce tind spre o structură nanocristalină precum și depunerea unui strat intermediar de staniu contribuie la inhibarea creșterii excrescențelor whiskers.

Direcții viitoare de cercetare:

- Simularea germinării și creșterii excrescențelor whiskers la îmbinările lipite cu staniu pur atât sub formă de benzi cât și comercial
- Caracterizarea din punct de vedere electric a îmbinărilor lipite cu aliajele sub formă de benzi.
- Realizarea de îmbinări cu noi aliaje sub formă de benzi utilizând atmosferă protectoare.
- Optimizarea profilului termic pentru reflow la fiecare aliaj sub formă de benzi.
- Simularea creșterii excrescențelor whiskers în condițiile mediului ambiant.

Bibliografie

- [1] Strauss Rudolf „*SMT soldering handbook*” - Manchester, Great Britain : ISBN 0 7506 35894, Typeset by Vision Typesetting, Printed and bound in by Biddles Ltd of Guildford and King's Lyn, 1994.
- [2] Lee Ning-Cheng “*Reflow soldering processes and troubleshooting: SMT, BGA, CSP and flip chip technologies*”, Copyright 2002 by Newnes, an imprint of Butterworth-Heinemann, Planta Tree, 10987654321, 2002.
- [3] Jacobson Giles Humpston David M. „*Principles of soldering*”.- Ohio: 4/1/2004, ISBN 0-87170-792-6, ASM International®, Materials Park, Ohio 44073-0002, 2004.
- [4] John H. Lau C. P. Wong, Ning-Cheng Lee, S. W. Ricky Lee „*Electronics manufacturing with lead free*”, New York, 2003 by The McGraw-Hill Companies, Inc. DOI: 10.1036/0071386246, 2003.
- [5] Ma Hongtao „*Characterization of lead-free solders*” - Auburn: A Dissertation Submitted to the Graduate Faculty of Auburn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy , Auburn, Alabama May 10, 2007.
- [6] Lawson Wayne „*The effects of design and environmental factors on the reliability of electronic products*”, Salford, Degree of Doctor of Philosophy, December 2007, Materials Research Institute (MRI), University of Salford, Salford, UK,, 2007.
- [7] Alan Brewin, Zou Ling și Hunt Christopher „*Susceptibility of glass- reinforced epoxy laminates to conductive anodic filamentation*”, Materials Centre National Physical Laboratory Teddington, Middlesex UK. TW11 0LW, Crown 2004, ISSN 1473 2734, January 2004- pg. 1-57.
- [8] Tong Fang „*Tin whisker risk assessment studies*” Dissertation submitted to the Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 2005, Maryland.
- [9] Bhanu Sood, Osterman Michael și Pecht Michael „*Tin whisker analysis of Toyota's electronic throttle controls*”, Circuit World, Emerald Group Publishing Limited, 2011, ISSN 0305-6120, Vol. 37/3, pg. 4-9.
- [10] Horváth Barbara „*Examination of tin whisker growth in electronic assemblies*”, Budapest, Ph.D. thesis, 2012.
- [11] Bunyan D [și alții] „*Tin whisker growth from electroplated finishes - a review*”, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2013, 91(5), pp.249-259, DOI: 10.1179/0020296713Z.000000000119.
- [12] Fitzpatrick M.E. „*Determination of residual stresses by X-ray diffraction*” Issue 2 University, Teddington, Middlesex, United Kingdom : September 2005 ISSN 1744-3911, 2005.
- [13] KURTZ OLAF [și alții] „*Big grain and flat morphology-A new tin electrolyte for minimal whiskering and excellent solderability*”, Metal Finishing, 2010, pg. 22-28.
- [14] Sun Qian „*Understanding and minimization of tin whiskers*”, In Partial Fulfillments of Requirements, 2003.
- [15] Karim Joseph Courey „*An investigation of the electrical short circuit characteristics of tin whiskers*”, Miami, Coral Gables, Florida University of Miami, Karim.J.Courey@nasa.gov, 2008.
- [16] Chicot D [și alții] „*Mechanical properties of an Al91–Mn6–Nd3 nanostructured alloy*” Materials Science and Engineering, 2011, pg. 7041-7051.
- [17] Șerban V A, [și alții] „*Technological solutions to reduce energy consumption by obtaining of advanced brazing alloys selected*” Topics in Energy, Environment, Sustainable Development and Landscaping, Timisoara, 2010, Vol. 1. pg. 176-181, ISSN: 1792-5924, ISSN: 1792-5940.
- [18] Panashchenko Lyudmyla „*Evaluation of environmental tests for tin whisker assessment*”, Maryland, Masters of Science, 2009
- [19] Panashchenko Lyudmyla și Osterman Michael „*Examination of nickel underlayer as a tin whisker mitigator*”, Center for Advanced Life Cycle Engineering, Maryland University, San Diego, IEEE ECTC Conference, 2009.