



**MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR**

3515 MISKOLC Egyetemváros



Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola
vezetője: Prof. Dr. Roósz András

Doktori (Ph.D) értekezés

Röntgen-fluoreszcens analízis alkalmazása elektronikai alkatrészek forrasztás-technológiájában

Készítette:

Koncz-Horváth Dániel
okl. kohómérnök

Tudományos vezető:

Gácsi Zoltán
egyetemi tanár

Miskolc
2013

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	2
2. Ólommentes forrasztás.....	4
2.1 Elektronikai forrasztástechnológia.....	4
2.2 Sn-Ag alapú forrasztanyagok.....	9
2.3 A forraszkötések ólomtartalmának vizsgálati lehetőségei	13
3. Röntgen-fluoreszcens analízis.....	16
3.1 Röntgensugaras anyagvizsgálat	17
3.2 Az elemzés sajátosságai.....	22
3.3 A módszer analitikai alkalmazása	29
4. Célkitűzések	35
5. Ólomtartalom meghatározása Sn-Ag alapú tömbi forrasztanyagokban	37
5.1 Teljesítményjellemzők vizsgálata	37
5.2 Kalibráció az ólomtartalom változtatásával.....	43
5.3 A szövetszerkezetből eredő mérési bizonytalanság vizsgálata	49
5.4 Multielemes referenciaminták tervezése csúcsarány módszer segítségével	55
5.5 Forrasztókádak ólomtartalmának monitorozása	60
5.6 Az eredmények összefoglalása	61
6. Bevonatok és pasztás forrasztások vizsgálata	63
6.1 Merítéses bevonatok vizsgálata.....	63
6.2 Vegyülete réteg növesztése izoterm hőkezeléssel.....	68
6.3 Újraömllesztéses forrasztás különböző csúcshőmérséklettel	71
6.4 Az eredmények összefoglalása	75
7. Összefoglalás	77
8. Új tudományos eredmények	78
Irodalomjegyzék.....	80
Köszönetnyilvánítás	88
Mellékletek.....	90
Summary	94

1. Bevezetés

A XXI. század elejére különösen fontossá vált a forrasztanyagok tanulmányozása és tulajdonságainak fejlesztése. Az ólomtartalmú forrasztanyagot helyettesíthető ötvözetek kutatása már néhány évtizeddel korábban elkezdődött, majd az ezredfordulóra érkezett el arra a szintre, hogy megvalósulhasson egy mindenre kiterjedő technológiaváltás. Ezt a döntést nem csupán a felhalmozott tudás indokolta, hanem környezetgazdaságtani szempontok is. Az elektronika világában a fejlesztések időtávjai és a termékek életciklus görbéi egyre inkább lerövidülnek, ezáltal is fokozottabb környezetterhelést eredményezve. Ennek csökkentése érdekében két fontos irányelv is született, így a veszélyes anyagok mennyiségének korlátozására (Restriction of Hazardous Substances) és az elektronikai hulladékok kezelésére (Waste Electrical and Electronical Equipment) vonatkozóan is. Ezek alapján kötelezték a gyártókat, hogy az addig sikeresen alkalmazott, rendkívül gazdaságos ólomtartalmú forrasztanyagokat a technológia módosításával cseréljék le. Európában elsőként Hollandiában és Svájcban vezettek be korlátozást 1999-ben, míg Japánban 2001-től szinte az összes jelentős gyártó (Hitachi, Toshiba, Sony, Fujitsu, Panasonic) ólommentesen gyárt (Cannis, 2001).

Az ólomtartalmú, eutektikus összetételű Sn-Pb ötvözet lecserélése jelentős mértékű technológiaváltást igényelt. Az elektronikai iparágban a kezdetektől ón-ólom ötvözzel forrasztottak, amely forrasztanyagot például már i.e. 312-ben a Római Birodalomban is ismertek és használtak (pl. városokat ellátó vízvezetékek szakszerű forrasztása (Matthews, 1970)). Kedvező mechanikai és forraszthatósági tulajdonsággal rendelkezik, valamint megbízhatósága is megfelel az elvárásoknak. Ezzel szemben az ólom kiváltására tett erőfeszítések hatására megjelenő ólommentes ötvözetek újfajta problémákat eredményeztek. Akár a felületszereléses, akár a furatszereléses technológiát vesszük alapul, a nyomtatott áramköri lapok bevonatainak kialakításától kezdve a megfelelőségi piktogramok elhelyezésén át a nagyobb hőállóságú alkatrészek előállításáig számos kérdésre kellett megoldást találni, beleértve a forraszthatósági és egyéb tulajdonságok biztosítását is.

Az ólommentes forrasztanyagok csoportjába tartozó ötvözetek tulajdonságaiban és felhasználásában is mutatkoznak különbségek. A főbb ötvözetek ón-ezüst alapúak, mellettük ötvözőként megtaláljuk a Cu, Bi, Sb, In vagy Ni elemeket is, illetve a kontaktusok kialakításánál az Au is gyakran előfordul. Gyakran az alkotók ugyanazok, de különböző mennyiségben alkalmazzák őket. Ezért is van az, hogy technológiától függően eltérő hőmérsékleten forrasztanak, és az esetenként előforduló problémák is a felhasznált ötvözet tulajdonságaira vezethetők vissza.

Az elektronikai forrasztásról a hatvani Robert Bosch Elektronika Kft-nél szereztem gyakorlati ismereteket. Itt megismertem a korszerű forrasztástechnológiai folyamatokat, valamint a minőség ellenőrzéséhez szükséges vizsgálati módszereket. Értekezésem alapját a rendelkezésemre bocsátott energiadiszipatív röntgen-fluoreszcens berendezés

tanulmányozása adta, amely során tapasztalatokat gyűjtöttem, ezeket rendszereztem, és a kísérletek tervezéséhez is felhasználtam. Kezdetben még hagyományos ólmos (Sn-37Pb) forrasztanyagot vizsgáltam, majd rövid időn belül az ólommentes termelés bővülésével egyidejűleg felkészítettük a berendezést az ólommentes forrasztanyagok ellenőrzésére. Az értekezésem egyben arra is rámutat, hogy az ólmot teljesen nem lehet száműzni, hiszen az ón mellett, ha kis mennyiségben is, megtalálható.

A kutatás fő irányát a röntgen-fluoreszcens analízis elektronikai környezetben történő alkalmazhatóságának vizsgálata jelentette. A megválaszolásra váró kérdések egy része a vizsgálat körülményeinek, azaz a mérés paramétereinek megválasztására irányult. A másik lényeges részt az elektronikában alkalmazott anyagok, így a különböző ötvözetek és rétegrendek vizsgálhatóságának tisztázása jelentette. Az analízis egyik korlátját ugyanis a vizsgálandó minta alpmátrixának összetétele jelenti, így minden új anyagkombináció újabb kérdéseket vet fel, ezáltal új kutatási feladatot is eredményezve.

Az értekezés elsődleges célja a módszerben rejlő lehetőségek megállapítása valamint az irodalmi állításokra alapozott tudományos kérdések megválaszolása volt. Ennek értelmezhetőségét (háttérét) segítem elő az elektronikai forrasztás főbb jellegzetességeit és a röntgen-fluoreszcens analízist bemutató második és harmadik fejezettel. Erre alapozva, valamint a gyakorlatban szerzett tapasztalataimra is támaszkodva fogalmaztam meg célkitűzéseimet (4. fejezet).

A disszertációm jelentős részében Sn-Ag alapú forrasztanyagok analízisével foglalkozom. Az elméleti összefoglalóban ismertetem a forrasztás menetét és a forrasztanyagok főbb kristályosodási körülményeit. A vizsgálatok bemutatását a forrasztástechnológiából adódó különbségek miatt két fejezetre osztottam, így külön került tárgyalásra a tömbi forrasztanyagok analízise és külön a pasztából létrehozott forraszkötések vizsgálata. Utóbbi esetben jelentős szerepe van a hordozófelület kialakításának is, így a kísérletek tervezésénél ezt is figyelembe vettem. Vizsgáltam a forrasztanyag ötvözőinek szerepét, ugyanakkor a forrasztástechnológia paramétereinek (pl. hőmérsékletének) hatását is a felállított határok között. Az elméleti oldalról körvonalazott kérdések mellett arra is kerestem a választ, hogy a már említett ólommentes gyártás ellenőrzése (főleg az ólomtartalom monitorozása) hogyan valósulhat meg hatékonyan egy asztali berendezéssel. A hagyományos, asztali röntgenspektrométerek mellett ma már a hordozható, kézi készülékek is megoldást jelenthetnek (Reilly (2007), Willis (2007), Hernandez és társai (2007)).

A kapott eredmények bemutatásánál azt is megvizsgáltam, hogy azok milyen gyakorlati problémák megválaszolását segítik elő. Így azok közvetlenül is hasznosulhatnak a termelésben (7. fejezet), amennyiben illeszkednek az adott üzemben alkalmazott gyártási és minőségbiztosítási elvekhez.

2. Ólommentes forrasztás

A forrasztás több ezer éves múltra tekint vissza, egészen a bronzkor kezdetére. A fennmaradt tárgyak és írásos anyagok alapján először az arany, ezüst és a rézedények elkészítésénél forrasztottak. Az ólmot i.e. 3000 körül a mezopotámiaiak, az ónt pedig i.e. 2000 körül az egyiptomiak kezdték el használni (Tylecote, 1976). A Bibliában¹, Ézsaiás próféta könyvében (i.e. 600 körül, 40. rész 19. vers) is találunk utalást forrasztásra: „*a mesterember bálványszobrot önt, az ötvös bevonja arannyal, és ezüstláncot forraszt hozzá*”. Ahogy a bevezetőben is említettem, az ón-ólom ötvözetet csak később kezdték el alkalmazni, mindazonáltal a Római Birodalomban már komoly ismerettel rendelkeztek a felhasználását illetően.

Az elektronikai alkalmazására a XX. század elejéig kellett várni. Ipari céllal kezdetben merítéses technikával forrasztottak, majd később megjelentek a korszerűbb beültetési és szelektív módszerek is. Az elektronikai áramkörök fejlődésével lépést kellett tartania a technológiának is, így például az alkatrészek méretcsökkenéséből adódó szereléstechológiai fejlesztések megvalósítására is szükség volt.

Az ólommentes forrasztóanyagok fejlesztésénél a kutatások fő célja az volt, hogy az ólom hiányát minél hatékonyabban pótolni tudják. A hagyományos ón-ólom forrasztóanyagban ugyanis az ólom kedvező szerepét három tulajdonság kapcsán is ki kell emelni. Az egyik, hogy az ólom megfelelő alakíthatóságot biztosít, másrészt a lehető legkedvezőbb határfelületi energiát (ezáltal a legkisebb nedvesítési szöget (11°) eredményez réz hordozófelületen (Kim, Liou & Tu, 1995)), továbbá az eutektikus ötvözetnek köszönhetően alacsony olvadáspontot (183°C) is. A fejezetben a forrasztóanyagok tulajdonságainak jellemzésére az elvégzett kísérletek hátterének érthetősége miatt térek ki. Főként az egyes ötvözetek kristályosodására és a forrasztási műveletek folyamatára támaszkodtam, így ezeket egy rövid technológiai ismertető mentén mutatom be.

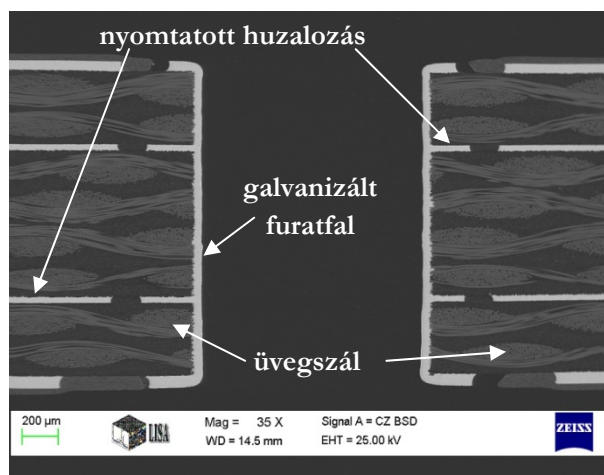
2.1 Elektronikai forrasztástechnológia

A bevonatok szerepe

Az elektronikai áramkör megtervezésénél alapvetően az alkalmazni kívánt nyomtatott áramköri lap típusából indulnak ki. Ma már jellemzően kétoldalas illetve többrétegű struktúrát használnak. Előállításuk történhet szubtraktív vagy additív technológiával, de mindkettőben közös, hogy a szigetelő hordozó egy üvegszál erősítésű műgyanta lemez (1. ábra), melyen nyomtatott huzalozás (vezető sávok) és galvanizált réz felületek (furatbelső és 'pad'-ek) található (Judd & Brindley, 1999).

¹ Az egyik legrégebbi rendelkezésünkre álló írásos anyag.

A forraszthatóságot azonban jelentősen rontaná, ha a réz érintkezőket hagynánk oxidálódni. Ekkor ugyanis fizikai-kémiai kölcsönhatásként a fém és a környezete (levegő közeg) között korróziós reakció játszódna le, jelen esetben Cu_2O keletkezésével. A réteg kívülről (O^{2-} -diffúzió) és belülről (Cu^{2+}) is növekszik (Horváth, 2008). Így néhány nap elteltével szobahőmérsékleten is kialakulhat a kedvezőtlen oxidos réteg. Ezt úgy kerülhetjük el, ha a réz felületén létrehozunk egy védő bevonatot, ami a forraszanyag tapadását és szétterülését is elősegíti.



1. ábra Üvegszál erősítésű áramkörti lemez nyomtatott huzalozással és galvanizált furatfallal (a felvételt Kovács Árpád készítette)

A bevonatokat rendszerint tűzi mártásos vagy kémiai eljárással készítik. Az ólommentes gyártás elterjedésével a külső áramforrás nélküli (merítéses v. immerziós) fémes és a szerves bevonatok is egyre nagyobb szerepet kaptak. Az Egyesült Államokban 2002-ben az elektronikai felületi kezelések közel 50%-a tűzi (Hot Air Solder Leveling, HASL) ón, míg 26%-a szerves (Organic Solderability Preservatives, OSP), 22%-a arannyal bevont áramforrás nélküli Ni réteg (Electroless Nickel / Immersion Gold, ENIG), a fennmaradó rész pedig immerziós Sn és Ag volt (Puttlitz & Stalter, 2004). A bevonatok főbb tulajdonságait az 1. táblázat tartalmazza (forrás: saját szerkesztés Puttlitz & Stalter (2004) – 449. oldala alapján).

A tűzi bevonat mellett szól, hogy többszörösen forrasztható, sokáig tárolható és viszonylag olcsó, hátránya viszont, hogy a nagy hőmérséklet miatt fokozottabban igénybe veszi a bevonó-medencét. A többi esetben 80°C alatti hőmérsékleten készítik a bevonatot. A galvanizálást vizes közegű elektrolit oldat segítségével valósítják meg, ahol az elektrolit oldat tartalmazza a bevonatot képező fém ionjait, a bevonandó felület pedig a katód szerepét tölti be. Immerziós bevonat készítésénél $50\text{--}70^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten, merítéses technikával, egyszerű technológiával ($\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cu} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{Cu}^+$ ill. $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$) készül a bevonat. Az OSP eljárásnál pedig vízbázisú szerves elegyet visznek fel vékony rétegben a mikro-maratott felületre. Az ENIG felületbevonó technika áramforrás nélküli nikkelezést valamint aranyozást jelent, mely rétegek együttesen akadályozzák a réz beoldódását (Krammer, 2010). Az arany védőréteg csupán néhány század mikron vastagságú.

Külső áramforrás nélküli, kémiai Ni(P) réteg önmagában is létrehozható, ezt leginkább alkatrészek bevonataként alkalmazzák. Ennek vastagsága általában $10\text{--}15\mu\text{m}$, mely amorf réteg. Azonban ólommentes Sn-Ag-Cu forraszanyagot alkalmazva 250°C körüli hőmérsékleten oszlopos szerkezetű, törékeny Ni_3P réteggé alakulhat. Ezt a folyamatot

gyorsítja a $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ fázis megjelenése is, emellett a NiSnP rétegben üregek is keletkeznek, melyek a réteg folytonosságát erősen rontják (Zeng & Tu, 2002). Intermetallikus fázis megjelenésével tiszta Sn bevonat esetén is számolni kell, itt jellemzően Cu_6Sn_5 vegyület keletkezik, mely akkor okozhat problémát, ha a bevonathoz képest vastag ez a köztes réteg. A forrasztóanyag szilárdságát a megfelelő eloszlású és rostszerű Ag_3Sn vegyületfázis növeli (Shen és társai, 2006), ugyanakkor az összefüggő és vastag Cu_6Sn_5 vegyüetréteg a forraszkötést rideggé teszi (Salam és társai, 2003).

1. táblázat A bevonatok főbb típusai és tulajdonságai

Bevonatok típusai	Jellemzői
HASL	egyenetlen bevonat nagy hőmérsékletű felület bevonás hosszú ideig tárolható többször forrasztható 1-25 μm
Immerziós Sn és Ag	ezüst migráció probléma lehet Sn bevonatnál túkristály képződés veszélye Sn fürdő fokozottabb odafigyelést igényel 0.1-1 μm
OSP	gyenge forraszthatóság többszöri forrasztást nem bírja kedvező hőmérsékleten hozható létre nagyon olcsó 0.2-0.5 μm
ENIG	a folyamat nehezen szabályozható Au elridegítheti a forrasztást nem megfelelő kialakításnál hosszú ideig tárolható jól nedvesíthető drága 4-6 μm + 0.05-0.1 μm
Galvanikus Sn	adalekóktól függő fényesség a forrasztóanyag területe matt bevonatnál lassú túkristály képződés veszélye 0.5-5 μm

Megjegyzés: a túkristály képződés veszélyét a 2.2 fejezetben, „A forraszkötések megbízhatósága” pontban ismertetem

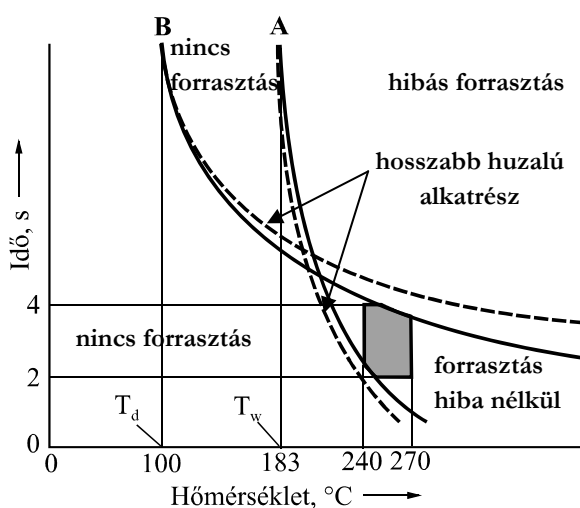
A furat- és felületszereléses forrasztási technológia bemutatása

Mivel a forrasztás 400°C alatti hőmérsékleten történik, ezért ezt lágyforrasztásnak is szokták nevezni. Az elektronikai alkatrészeket alapvetően kétféle módon lehet a nyomtatott áramköri laphoz forrasztani. Az egyik a furatszereléses (Through Hole Technology, azaz THT), míg a másik a felületszereléses (Surface Mount Technology, azaz SMT) technológia. A főbb különbségek a forrasztóanyag előkészítésében (megjelenésében) és a kontaktusfelületek kialakításában van. A forrasztóanyag a tömegtermelésben főleg paszta és tömbi állapotban fordul elő, míg a huzalos kialakítás elsősorban a kézi forrasztáshoz készül.

A forrasztás során az összekötendő elemeknél kisebb olvadáspontú forraszt megolvasztjuk, nedvesítjük vele a felületeket, majd a kötés létrehozásához lehűtjük. A folyamatot az alábbi lényeges tényezők befolyásolják:

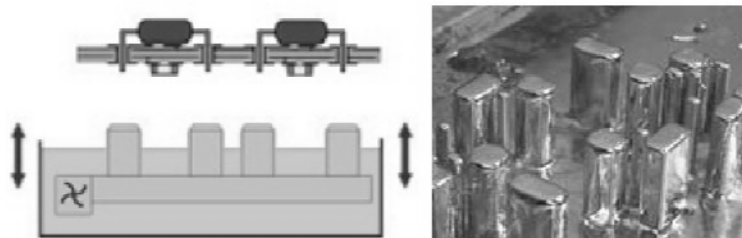
- folyósító szer (fenyőgyanta v. vízben oldódó szerves anyagok) alkalmazása, mely két fontos szerepet tölt be: egyrészt elősegíti a felületek nedvesítését (a felületi feszültség javításával), másrészt az oxidáció ellen védi a forrasztanyagot és a kontaktfelületeket. Az előmelegítési szakaszban az oldószerek jelentős része elpárolog.
- atmoszféra: elsősorban az oxidáció mértékét befolyásolja, ugyanakkor a forrasztás hőmérsékletét is kedvezően befolyásolhatja. Lehet vákuum vagy védőgáz, utóbbi esetben kémiai inerte (Ar, He, N₂) vagy kémiai aktív (H₂, CO, Cl₂, F₂, NH₃) közegként funkcionálhat (Humpston & Jacobson, 2004).

- forrasztási hőmérséklet és idő: a forrasztás csúcshőmérsékletét és az ott töltött időt a technológia határozza meg. Abban az esetben, amikor a kötés létrehozására nagyon rövid idő áll rendelkezésre (pl. hullám forrasztásnál – 2. ábra), az ún. technológiai ablak nagyon kicsi. Ez azt jelenti, hogy az elégséges és a túlzott forrasztási idő között nincs jelentős átmenet, de ugyanez a hőmérséklet közőkre is igaz. Túl rövid idő esetén nem alakul ki megfelelő kötés, hosszabb idő esetén pedig károsodhat az alkatrész. Hasonlóképpen szükséges egy minimális hőmérséklet a forrasztanyag megfelelő terüléséhez, míg a maximális hőmérséklet – főleg – az alkatrészek tűrőképességének függvényében alakul (Klenke, 2002).



2. ábra A hullám forrasztástechnológiai ablaka (Klenke, 2002)

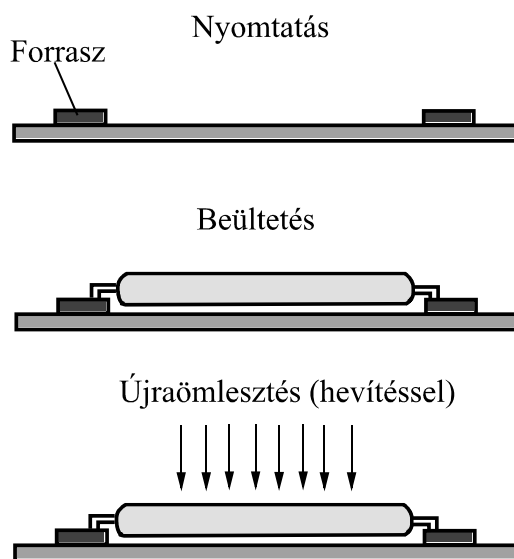
A furatszereléses technológia leggyakoribb gépesített változata a hullámforrasztás. A lemezt (a furatokba helyezett alkatrészekkel felfelé) szállítószalag segítségével mozgatják előbb a folyósító szer felviteléhez, majd az előmelegítési szakaszt követően a forrasztás helyéhez. A hullámot szivattyú segítségével gerjesztik (de akár ultrahangos gerjesztéssel is létrehozható), melynél a hőt és a forrasztanyagot is a hullám biztosítja. Amennyiben két hullámmal forrasztanak, az elsőnek a szerepe a forrasztanyag felvitele, míg a második – két irányban áramló, lassú – hullám eltávolítja a forrasztmaradványokat. Amennyiben hullámot csak az alkatrészek (alsó oldali) kivezetési pontjainál keltenek, úgy szelektív hullámforrasztásról beszélünk (3. ábra).



3. ábra Szelektív hullámforrasztás elvi ábrája és működés közbeni fűvókák (Regős, 2013)

hullámot hoznak létre (mint a 3. ábra), hanem egy arra *alkalmas anyagból készült szerszámmal*² a szükséges mennyiségű olvadékot a forrasztandó felületekhez juttatják. A kád hőmérsékletét úgy állítják be, hogy a szerszám a merített forrasztanyaggal a lemez megközelítése közben ne hűljön le jelentősen, az ugyanis forrasztási hibákat (pl. az intermetallikus réteg hiányát vagy rossz furatkitöltést) eredményezne.

A felületszereléses technológia (4. ábra) a fentebb ismertetett megoldásokhoz képest jelentősen eltér. A legnagyobb különbséget az jelenti, hogy a forrasztanyagot szobahőmérsékleten, paszta³ állapotban juttatják a lemez forrasztandó felületeire, majd nagy termelékenységgű beültető gépekkel felhelyezik az alkatrészeket. A paszta felvitelét stencilnyomtatással végzik, azaz egy olyan vékony (~150µm vastagságú) fóliát alkalmaznak, amelyen a kontaktusfelületek helyéhez és méretéhez igazított ablakokat (apertúrákat) alakítanak ki. A nyomtatás folyamatának sikeressége döntő jelentőségű a kihozatalt tekintve. Az apertúrák mérete és előállításuk módja, a paszta fizikai jellemzői, a nyomtatás sebessége és az alkalmazott erő nagysága egyaránt befolyásolják a végeredményt (Amalu és társai, 2011). A beültetés során az alkatrészeket vákuum pipettákkal mozgatják a beültetés helyére. A beültető gépek korszerűségét a sebességükkel (alkatrész/óra) és pontosságukkal (folyamatképeségi mutatók) jellemzik. Ez az a lépés, amely különösen hatékonyá teszi ezt a technológiát. A beültetés után kerül sor a forrasztanyag



4. ábra Az újraömllesztéses forrasztás folyamata (Nozue & Obinata, 2004)

² A szerszám (bélyeg) anyaga ugyanis beoldódva elszennyezi a fürdőt, ezáltal rövidítve az élettartamot és rontva a forraszkötés megbízhatóságát.

³ A paszta olyan szuszpenzió, amely jellemzően 20-50µm átmérőjű forraszgömböket tartalmaz (melyeket atomizálással, minimális oxigén szint mellett hoznak létre olvadékból), 10% körüli folyósító szer tartalom mellett (Lee, 2002).

megömlesztésére, azaz a kötés létrehozására. Ezt sokzónás kemencében, fokozatos melegítéssel, szabályozott mozgatási sebességgel (mm/perc) és védőgáz atmoszférában végzik. A forrasztás során az alkatrészek méretéből és anyagából adódó eltérő hőterhelést hőprofilok (hőmérséklet-idő diagram) felvételével mérik, majd ennek alapján állítják be az egyes zónák hőmérsékletét. Az egyes alkatrészek hőállóságát az ólommentes forrasztás hőmérsékletének emelkedésével javítani kellett, mivel a legtöbb alkatrész korábban csak 230°C hőmérsékletet viselt el problémamentesen (Nozue & Obinata, 2004).

Az újraömlesztéses forrasztással a nyomtatott áramköri lap mindkét oldalára forrasztható alkatrész. Amennyiben furatszereléses alkatrész is kerül a lemezre, úgy annak hullám- vagy szelektív forrasztására csak az SMT után kerül sor. Lehetőség van a furatszerelt alkatrészek pasztás forrasztására is (Pin-in-Paste technológia, ahol a furatba is juttatnak pasztát beültetés előtt), azonban ennél korlátot szab az alkatrész mérete.

2.2 Sn-Ag alapú forrasztóötvözetek

A legtöbb ólommentes forrasztóanyag ón alapú ötvözet. Összetételüket tekintve akkor a legelőnyösebbek, ha eutektikus vagy ahhoz nagyon közeli ötvözetet alkotnak, hiszen így biztosítható az alacsony olvadáspont (többnyire azonban egy szűk hőmérséklet köz). A nemesfémek egy csoportjával (Au, Ag és Cu) jellemzően ilyen összetételben alkalmazható. Általában két- vagy háromalkotós rendszereket használnak, ugyanakkor a lényeges megbízhatósági tulajdonságokat néhány további ötvöző hozzáadásával javítani lehet. A főbb kétalkotós ötvözetek olvadáspontját és eutektikus összetételét a 2. táblázat tartalmazza (forrás: saját szerkesztés Zeng & Tu (2002) – 57. oldal alapján).

2. táblázat Kétalkotós eutektikus forrasztóötvözetek

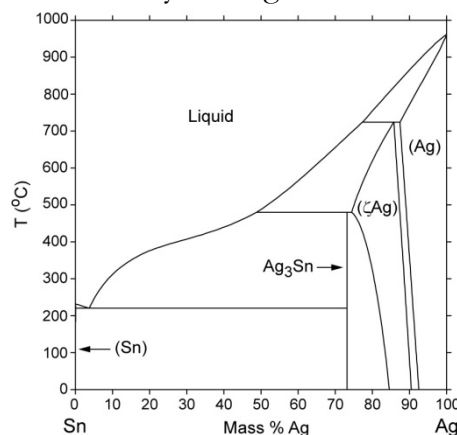
Kétalkotós rendszerek	Eutektikus hőmérséklet (°C)	Eutektikus összetétel* (wt.%)
Sn-Cu	227	0,7
Sn-Ag	221	3,5
Sn-Au	217	10
Sn-Zn	199	0,9
Sn-Bi	139	57
Sn-In	120	51

*a második fázis mennyisége

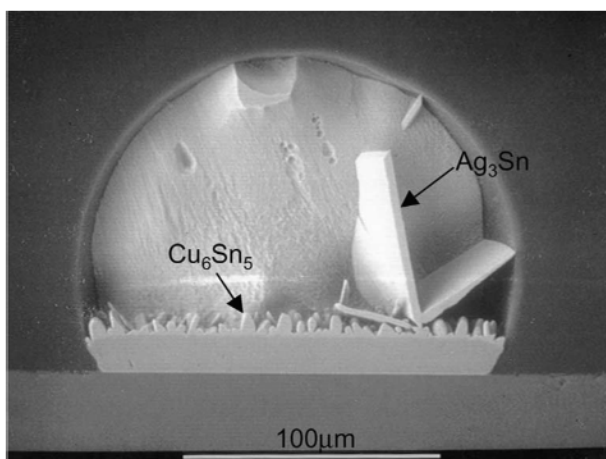
A hagyományos ólmos forrasztóanyaghoz az ón-ezüst ötvözet tulajdonságai állnak a legközelebb. Habár az olvadáspont közel 40°C-kal nagyobb, mégis a forraszthatóságot tekintve a nedvesíthetőségi és területi paraméterei igen kedvezőek, emellett a kúszásállósági tulajdonságuk is előnyös (Wu és társai, 2004).

A kristályosodás menete és a vegyületfázisok kialakulása

A forrasztás során az olvadék kristályosodásának körülményei meghatározzák a forraszkötés tulajdonságát és megbízhatóságát. Amint azt az 5. ábra is mutatja, az Sn-Ag egyensúlyi fázisdiagramban vegyületfázis is megjelenik, eutektikusoz közeli összetételnél Ag_3Sn fázisként. Létrejöttéhez minimális túlhűlés is elegendő. Ugyanakkor a kontaktusfelületek bevonatainak is szerepe van a kristályosodás folyamatában. Az Sn/Cu határfelület esetében például számolni kell azzal, hogy az ólomtartalmú forrasztással szemben a nagyobb hőmérséklet miatt a bevonat is megolvad, vagyis a Cu könnyen beoldódik. A beoldódás mértéke meghatározható, ha ismerjük a kötés forrasztóanyagának térfogatát, a beoldódás előre meghatározott mértékét, illetve a bevonat vastagságát (Shangguan, 2005). Ennek azért van jelentősége, mivel a Cu és az Sn intermetallikus vegyületet alkot, jellemzően a Cu_6Sn_5 formában. A kristályosodás a hőelvonás iránya miatt a kontaktfelületektől indul, tehát a többnyire egybefüggő Cu_6Sn_5 (esetleg Cu_3Sn) vegyületfázisok megszilárdulásával kezdődik (kisméretű Cu_6Sn_5 kristályok azonban később a mátrixban is előfordulhatnak (Pang, 2004)). Vastagságát leginkább az újraömléscsökkentéses forrasztásnál a hőprofil optimalizálásával lehet csökkenteni (Salam és társai, 2003). Az Sn dendritek⁴ kristályosodásakor a felületükön mikro-méretű csúcsok jelennek meg, melyek Ag_3Sn fázisok, és növekedésük iránya a kristályosodás frontjának normálisával azonos (Gong és társai, 2009). Az Ag_3Sn vegyületek alakját (gömböses szemcse, tű, levél, lemez) befolyásolja a hűtés erőssége. Lassú hűtés esetén lemez alakúak, nagy kiterjedésűek, akár az egész kötést átfogóak is lehetnek. Ez kedvezőtlen, hiszen rugalmassági tulajdonságából veszt a forraszkötés a fázis ridegsége miatt. Forrasztás során viszonylag gyors lehűlés (akár 10^2 K/s lehűlési sebesség) tapasztalható, tehát itt inkább tű alakú, az egész eutektikumot behálózó, kisméretű vegyületfázisokat láthatunk (Kim és társai, 2001). Fontos megjegyezni, hogy a



5. ábra Sn-Ag kétalkotós fázisdiagram (forrás:www.metallurgy.nist.gov)



6. ábra Vegyületfázisok megjelenése a forraszkötésben (Zeng & Tu, 2002)

jelennek meg, melyek Ag_3Sn fázisok, és növekedésük iránya a kristályosodás frontjának normálisával azonos (Gong és társai, 2009). Az Ag_3Sn vegyületek alakját (gömböses szemcse, tű, levél, lemez) befolyásolja a hűtés erőssége. Lassú hűtés esetén lemez alakúak, nagy kiterjedésűek, akár az egész kötést átfogóak is lehetnek. Ez kedvezőtlen, hiszen rugalmassági tulajdonságából veszt a forraszkötés a fázis ridegsége miatt. Forrasztás során viszonylag gyors lehűlés (akár 10^2 K/s lehűlési sebesség) tapasztalható, tehát itt inkább tű alakú, az egész eutektikumot behálózó, kisméretű vegyületfázisokat láthatunk (Kim és társai, 2001). Fontos megjegyezni, hogy a

⁴ A primer Sn dendritek térfogathányada jellemzően ~ 20 és 80% között változik (Shangguan, 2005)

nagyméretű, lemez alakú Ag_3Sn a Cu_6Sn_5 vegyültrétegtől kezd növekedni (Lee & Chen, 2011). Ez figyelhető meg a 6. ábrán.

Ni bevonat esetén is történik beoldódás, ekkor $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ vegyültréteg jelenik meg. A kedvezőtlenebb Ni_3Sn_4 vegyület abban az esetben alakulhat ki, ha az ötvözet nem tartalmaz rezet, ugyanis annak jelenléte gátolja a képződését. Amennyiben Au réteg is van, úgy az gyors beoldódás közepette AuSn_4 vegyületet is eredményezhet, amely szintén rideg, de a Ni ebben az esetben stabilabb $(\text{Au},\text{Ni})\text{Sn}_4$ vegyületté alakíthatja (Zeng & Tu, 2002).

Az ón-ezüst alapú ötvözetek szövetszerkezetét a hűtés erélyessége mellett az ötvözők mennyiségének kismértékű változtatása is befolyásolja. Így a szövetszerkezet finomodása Sn-Ag ötvözetek esetén nem csak a hűtési sebesség növelésének eredménye, hanem az Ag tartalom csökkentése is hatással van rá (Kim és társai, 2001). A mechanikai tulajdonságok (pl. szakítószilárdság, nyúlás, mikro keménység) szövetszerkezettől és összetételtől való függése szintén kutatott terület. Shen és társai (2006) például kimutatták, hogy a rendkívül gyors hűtés (10^4 K/s) eredményeként a finom dendritok és a gömbszerű Ag_3Sn fázisok eredményezik a legnagyobb keménységet Sn-3.5Ag ötvözet esetén.

Ötvözők hatása az Sn-Ag alapú ötvözetek tulajdonságaira

A réz szerepe elsősorban az olvadáspont csökkentése (Sn-3.0Ag-0.5Cu esetén 217°C) és a nedvesíthetőségi tulajdonságok javítása. A Cu tartalom mennyiségét azonban ~ 0.5 és 1% közötti tartományban határozták meg, mivel az ettől nagyobb mennyiségben bevitt réz kedvezőtlen mechanikai tulajdonságot eredményez. Ennek oka, hogy a kétféle Cu_xSn_y vegyületből a Cu_3Sn vegyület létrejöttét segíti a nagyobb réz tartalom ($\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 9 \text{ Cu} \rightarrow 5 \text{ Cu}_3\text{Sn}$), ami pedig a Kirkendall-féle gömbszerű üregek⁵ képződését segíti elő, mely drasztikusan csökkenti a kötés szilárdságát (Gao & Qu, 2012).

A bizmut esetében 1%-nál van egy határ, ami alatt még oldatban tartható, e felett azonban már kiválik. Li és Shi (2006) cikkükben a Bi hatását vizsgálták (Sn-3.5Ag-0.7Cu ötvözet esetén), változtatva annak mennyiségét 0 és 5% között. Azt tapasztalták, hogy a Bi tartalmat 1%-ig növelve az intermetallikus vegyület mennyisége folyamatosan csökkent, e felett azonban ismét egyre több lett. A vegyületfázis morfológiája szintén megváltozott, amely így az intermetallikus növekedést lassította. Az olvadáspont a Bi hozzáadásával szintén csökkenthető, kúszásállósága valamelyest növelhető.

Az antimon növeli a szilárdságot és az olvadáspontot. Összetételtől függően egy része oldatban van jelen az Sn-mátrixban, míg a fennmaradó része kiválásként jelenik meg. Lee és társai (2005) úgy találták, hogy az Sb meghatározó szerepet tölt be a

⁵ Kialakulását a kétféle vegyültrétegben történő Sn és Cu kölcsönös diffúziójának jelentős eltérése okozza, méretüket tekintve néhány 100-1000 nm körüliek (Gao & Qu, 2012).

forraszkötés kifáradási élettartamának növelésében. Emellett a kiválások úgy jönnek létre, hogy az Ag_3Sn vegyületben az antimon beépül az ón helyére, így létrehozva az $\text{Ag}_3(\text{Sb},\text{Sn})$ fázist.

A nikkel vegyületképző, minimálisan oldódik az Sn-alapú ötvözetekben. Növeli az olvadáspontot és a szilárdságot, emellett viszont csökkenti a kúszásállóságot. Vegyületképzőként vastagabb Cu_6Sn_5 réteget eredményez, ami lassítja a kedvezőtlenebb Cu_3Sn kialakulását (Wang és társai, 2010). Vegyületként általában $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ formában jelenik meg.

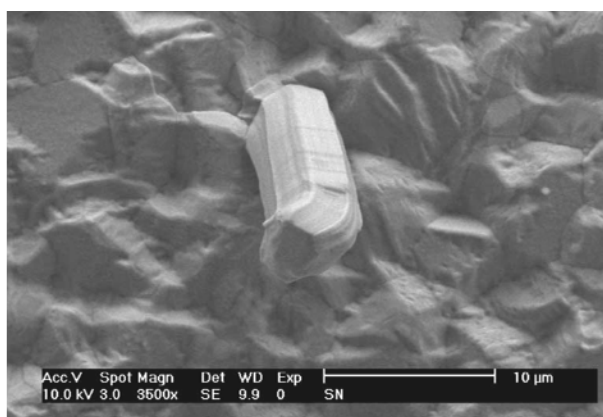
Az indium jelentősen csökkenti az olvadáspontot, de meglehetősen drága, ezért kevésbé terjedt el.

Az Sn-Ag-Cu-Bi-Sb-Ni hatalkotós ötvözetet megfelelő összetételben alkalmazva a legtöbb ólommentes forrasanyagénál jóval megbízhatóbb és kedvezőbb mechanikai tulajdonságú forraszkötés hozható létre. Ez azt jelenti, hogy a termikus ciklusoknak és a rázó vizsgálatoknak jobban ellenáll, valamint megfelelően viseli a nagy sebességű nyírást (Brown, 2008).

A forraszkötések megbízhatósága

A forrasztás megbízhatósága függ az alkatrészek, a nyomtatott áramkörü lap és a kötés megbízhatóságától. A forraszkötés karakterisztikáját meghatározza például az alkalmazott ötvözet és annak szövetszerkezete, a kontaktfelület kialakítása, a forrasztóanyag mennyisége (ezáltal területe és alakja is), valamint a zárványok megjelenése.

Ahogy már a bevonatok ismertetésénél, az 1. táblázatban is szerepelt, a tűkristály (más néven 'whisker') képződés veszélyével számolni kell, ugyanakkor előfordulásának kockázatát csökkenteni lehet. A problémát az jelenti, hogy az Sn felületből spontán oszlopos vagy hengeres, egykristályból álló ón-szál indul növekedésnek, amely az áramkörü elemek között rövidzárlatot tud okozni. Jellegzetes ón-tűkristály felvétele látható a 7. ábrán. A tiszta ón felület kedvez leginkább a növekedésének, de akár ón-alapú ötvözetekből is növekedhet különféle körülmények között. Kutatása több mint 60 éve tart, mivel képződési mechanizmusa nem teljesen tisztázott, habár elméletek sokasága létezik, melyek külön-külön, bizonyos esetekben megállják a helyüket. Így például nyomás hatására is előidézhető a növekedésük, erre például



7. ábra Tűkristály megjelenése tiszta ón bevonaton (Zeng & Tu, 2002)

Shibutani és társai (2008) egy eljárást dolgoztak ki, melyben szemcseshatár diffúziós modell segítségével a képződő tűkristály (whisker) hosszát is meg tudták becsülni. Az ón-tűkristály képződés kockázatának csökkentését segíti a matt ón bevonat alkalmazása (nagy szemcsék és 0,05% alatti C tartalom), a tiszta Sn bevonat kerülése, a porozitás mentes Ni bevonat, vagy éppen egy 10 perces hőkezelés 170°C-on (Shangguan, 2005).

A megbízhatóságot a szilárd fázisú átalakulások is rontják. A forraszkötések a mindennapi használatban környezeti hatásoknak vannak kitéve, vagyis szövetszerkezetük és mechanikai tulajdonságaik ennek következtében módosulnak. Így például ismétlődő vagy állandó hőterhelés hatására durvul a szemcseszerkezet, növekszik az intermetallikus réteg vastagsága, ugyanakkor változhat a vegyületfázisok alakja is (Shangguan, 2005). A hőingadozás okozta belső feszültég mikro-méretű repedéseket is generálhat, melyek idővel nagyobb repedésekké válhatnak, majd ezt követően a forraszkötés törése is bekövetkezhet. Ezért is fontosak a kifáradási és kúszási tulajdonságok mérését segítő hősokk és klímakamrás tesztek. Az öregítést követően a szövetszerkezet tanulmányozása mellett nyíró-vizsgálatokból is nyerhetnek lényeges információkat.

Az intermetallikus réteg szilárd állapotban történő növesztésével leírható annak hőmérséklet- és időfüggése. Természetesen a növekedés itt lassabb, mint az olvadék állapotú forraszanyag esetén. Choi és társai (1999) különböző hőmérsékleteken öregítették az intermetallikus Cu_6Sn_5 réteget tartalmazó mintákat és arra az eredményre jutottak, hogy a réteg vastagságának (x) négyzete linearitást mutat az idővel, vagyis $x = \sqrt{k \cdot t}$. Ez a k érték 150°C hőmérsékleten $5 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{sec}$ volt.

A vegyülete rétegek vastagságának mérése mechanikai előkészítést követően keresztmetszeti felvételeken is lehetséges, ugyanakkor ez meglehetősen időigényes. Létezik olyan elektrokémiai eljárás (szintén roncsolásos), amely segítségével gyorsabban juthatunk eredményhez. Ez az ún. szekvenciális elektrokémiai redukciós analízis (Sequential Electrochemical Reduction Analysis, SERA), amely képes arra, hogy különbséget tegyen a forraszanyag és az intermetallikus réteg között. Ez azért lehet fontos, mivel így forrasztás előtt ellenőrizni lehet, hogy milyen vastagságú a forrasztható rétegünk, elkerülve az ebből származó megbízhatósági problémákat (Scimeca és társai, 2008).

2.3 *A forraszkötések ólomtartalmának vizsgálati lehetőségei*

A bevezetőben említett két irányelv közül a WEEE (Waste Electrical and Electronical Equipment) az elektronikai hulladékok ártalmatlanítására és újrahasznosítására fogalmaz meg elvárásokat (minimális mennyiségi szinteket előírva), míg az RoHS (Restriction of Hazardous Substances) a termékekben előforduló veszélyes anyagok mennyiségét szabályozza (Horváth, 2008).

A 2002/95/EC direktíva alapján az EU tagállamai 2006. július 1-jétől nem hozhatnak forgalomba olyan termékeket, melyekben az ólom, a higany, a kadmium, a hat vegyértékű króm, a polibrómozott bifenil (PBB) vagy a polibrómozott difenil-éter (PBDE) tartalom a megengedett határértékeket meghaladja. Mennyiségük felső korlátait (tömegszázalékban) és a kimutatásuk főbb módszereit a 3. táblázat tartalmazza, Cusack és Perrett (2006) publikációja alapján.

Határértékek és vizsgálati módszerek

A korlátozás (v. környezetvédelmi szabályozás⁶) hatályba lépése előtt az ólom elsősorban az elektronikai forrasztásoknál fordult elő, azonban a mai ólommentes forrasztanyagokhoz felhasznált ón mellett is megtalálható szennyezőként, esetenként akár több száz ppm mennyiségben. Fontos, hogy a tömegszázalékban megadott arányok nem a minta teljes tömegére vonatkoznak, hanem az ellenőrzés során egyetlen pontban sem léphetők túl. Egy forraszkötés vizsgálatánál ez azt jelenti, hogy sem az alkatrész anyaga és bevonata, sem a nyomtatott áramkörön lévő kontaktfelület, sem pedig a forrasztanyag nem tartalmazhat határértéket meghaladó mennyiségű ólmot.

3. táblázat Vizsgálati módszerek az RoHS irányelv határértékeinek ellenőrzésére

Anyag	RoHS határérték, %	Szűrés és ellenőrzés
Pb	0,1	XRF ill. ICP-AES, AAS
Cd	0,01	XRF ill. ICP-AES, AAS
Hg	0,1	XRF ill. ICP-AES, AAS
Cr6+	0,1	XRF (teljes Cr) ill. ICP-AES, GC-MS, UV
PBB és PBDE	0,1	XRF (teljes Br) ill. ICP-AES, GC-MS, HPLC-UV

A vizsgálat módját tekintve első lépésben az ún. szűrést alkalmazzák, azaz egy lehetőleg roncsolásmentes vizsgálati módszert. Erre a feladatra a röntgen gerjesztésű és az ebből adódó fluoreszcens sugarak detektálásán alapuló analitikai módszert (angolul X-Ray Fluorescence, XRF) fogadták el az egész világra kiterjedően. Az XRF módszer, melyet a következő pontban részletesen is bemutatok, a sajátosságai miatt azonban nem elegendő az RoHS értékek betartásának igazolására. Erre a minta anyagához és a kimutatandó elemhez igazodó nagy pontosságú analitikai technikákat használnak. Az előkészítés itt már több időt és hozzáértést igényel, ezért az ellenőrzést csak a további vizsgálatot igénylő esetekben alkalmazzák.

Az ellenőrzés főbb módszerei az atomabszorpciós spektrometria (Atomic Absorption Spectrometry, AAS), a tömeg-spektrometriás gázkromatográfia (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS), a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) illetve az induktív csatolású plazma

⁶ A korlátozást elsősorban a veszélyes anyagoknak a környezetre, ezáltal pedig az emberi szervezetre gyakorolt káros hatása miatt vezették be.

atomemissziós spektroszkópia⁷ (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES). Utóbbi eljárás eléggé univerzális, mivel több, mint 70 elem meghatározása lehetséges a módszerrel, emellett egyszerre akár 20-50 elem is vizsgálható az automatizáltságtól függően. Akár izotópok is mérhetők vele, amennyiben optikai helyett tömeg-spektrométerhez kapcsoljuk (Manning & Grow, 1997).

Ólommentes forrasanyagok szennyezése ólommal

Az ólommentes forrasanyagokban az 1000ppm határig megengedett Pb tartalom szerepe gyakorlatilag elhanyagolható. Ennél egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségből kiindulva többen is vizsgálták az ólom hatását a szövetszerkezetre és a mechanikai tulajdonságokra. Zhu és társai (2000) Sn-3.5Ag ötvözetbe adtak 5 és 20% közötti mennyiségben Sn-37Pb forrasanyagot (a névleges Pb tartalom így ~1,8 és 7,2 tömegszázalék között volt), és azt találták, hogy az ólom a szemcsehatárok mentén jelent meg, továbbá a mennyiségének növelésével egyre durvult. Az intermetallikus réteg vastagságára és a szobahőmérsékleten végzett szakítóvizsgálatok eredményére nem volt számottevő hatással, ugyanakkor a nagy hőmérsékleten (125°C) végzett szakítóvizsgálatoknál az ólomtartalom növelésével a szakítószilárdság csökkenését tapasztalták. Wang és társai (2009) Sn-3.0Ag-0.5Cu ötvözetbe adtak Sn-37Pb forrasanyagot, 5 és 75% közötti mennyiségben. Az ólomtartalom négyalkotós eutektikus reakciót eredményezett, a Pb-gazdag fázisok pedig a Cu₆Sn₅ és Ag₃Sn kiválások mentén jelentkeztek (dendritközi régiókba lokalizálódva). A szakítószilárdság mérésénél azonban egyre nagyobb értékeket kaptak a Pb mennyiségének növelésével. Megfigyelték a Pb-gazdag és az intermetallikus fázisok alakjának változását is, így a kisebb ólomtartalomnál tapasztalt szakaszos, gömbszerű részecskéket felváltotta egy folytonosnak látszó háló.

Az ilyen irányú kutatás elsősorban azokat az eseteket modellezi, amikor ólommentes forrasanyaggal ólomtartalmú kontaktfelületek forrasztása történik, vagy éppen a kétféle forrasanyag jelenléte miatt keveredés fordulhat elő. Azok a gyártók (pl. autóipar), akiknél az átállás hosszabb időt vett igénybe, sok esetben a még ólomtartalmú bevonattal ellátott alkatrészeket is felhasználták, ennek alapján viszont csak részben állítottak elő ólommentes termékeket (de a Pb-szennyezettség így is töredékére csökkent).

⁷ A módszer lényege, hogy a porlasztott mintát nagy hőmérsékletű (6000-8000K) nemesgáz (pl. argon) plazmába juttatjuk, majd a kibocsátott fényt detektáljuk.

3. Röntgen-fluoreszcens analízis

Az elemanalitikában használatos, atom- vagy molekulagerjesztéses vizsgálati módszerek a sugárzás és az anyag kölcsönhatását tekintve főleg az abszorpció⁸ vagy az emisszió⁹ alapulnak. A mérések fizikai hátterének megértéséhez e két fogalmon túl azonban tisztában kell lenni az alapvető, részecske szinten lejátszódó (hullám- és kvantummechanikai¹⁰) folyamatokkal, illetve az összefüggéseket leíró törvényekkel és feltételezésekkel is.

A röntgensugarak felfedezését megelőzően mérőföldkövet jelentett a mágnesesség és elektromosság alapjainak letétele (mely William Gilbert¹¹ nevéhez fűződik), a vákuum első kísérleti megfigyelése (Torricelli, 1643-ban) vagy éppen az elektromos feszültség és áramerősség kapcsolatát leíró Ohm-törvény definiálása (1827-ben). 1895 novemberében Wilhelm Conrad Röntgen, a Würzburgi Egyetem fizikus professzoraként a rendelkezésére álló korábbi tudományos eredmények birtokában tervezhette meg kísérletét, melynek eredményeként röntgensugarakat hozott létre. Felfedezésével utat nyitott a tudósok előtt a radioaktivitás, a nukleáris fizika, a kvantumelmélet és a kozmikus sugarak tanulmányozása terén is, mindamellett, hogy eredményét közvetlenül is hasznosították például a biológiában, gyógyászatban vagy az anyagok szerkezetének vizsgálatában (felfedezve a fény és a röntgensugár természetének hasonlóságait is).

A kutatások eredményeként a röntgen tudományának különböző ágai fejlődtek ki, melyek közül a kémiai elemanalízisre nagy hangsúly esett. Clark (1955) a könyvében 14 önálló csoportot taglal, a mikroszkópos technikáktól a sugárkezelésekig, melyek közül a spektrometriát (kémiai elemek azonosítása) és a fluoreszcens analízist (mint roncsolásmentes elemanalízist) külön területként említi. Míg előbbinél a sugarak karakterisztikus emissziója és abszorpciója valamint a szórt reflexió lehet a mérés alapja, addig utóbbinál a primer sugarakkal keltett másodlagos (fluoreszcens) sugárzás hasznosul. A fluoreszcens sugarak analitikai célra történő alkalmazása egyébként egy kémiai Nobel-díjas magyar tudós, Hevesy György nevéhez fűződik, melyet 1932-ben fedezett fel freiburgi tartózkodása idején. Az eljárás előnyei sokáig kiaknázatlanok maradtak, majd az utóbbi 30-40 évben dinamikus fejlődésnek indult ez a módszer is. Ezt segítették elő az anyagtudományi kutatások újabb és újabb eredményei valamint a számításhoz szükséges matematikai modellek megalkotása is. A számítástechnikai

⁸ Abszorpció: az anyag a rajta áthaladó sugárzás (részecskék vagy hullámok) egy részét vagy akár egészét elnyelheti, így az csökkentett intenzitással haladhat csak tovább

⁹ Emisszió: az anyag az őt alkotó atomok gerjesztésének hatására energiát bocsát ki

¹⁰ Az 1920-as és 1930-as években párhuzamosan alkották meg e tudományágakat De Broglie és Schrödinger, illetve Heisenberg és társai, mivel a klasszikus elmélet nem bizonyult elegendőnek (Osán és társai, 2006) az elméletek alátámasztására.

¹¹ William Gilbert (1540-1603) angol fizikus, aki 1600-ban publikálta „De Magnete” című könyvét, melyben a mágneses jelenségeket tárgyalta, beleértve a Föld mágnesességét, pólusait is (Clark, 1955).

háttér bővülésével a rendelkezésre álló hardveres potenciál már lehetőséget adott arra, hogy az ipar hatékonyan alkalmazza e tudományág eredményeit.

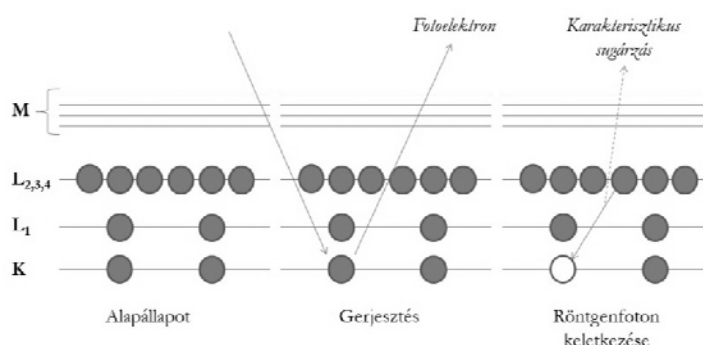
A kémiai elemek röntgensugaras elemzésénél a módszerek közötti alapvető különbségeket a 3.1 fejezet, ugyanakkor a fluoreszcencián alapuló mérés sajátosságait részletesebben a 3.2 és 3.3 fejezetek tartalmazzák.

3.1 Röntgensugaras anyagvizsgálat

Az elektromágneses sugárzások igen széles hullámhossz-tartományt (spektrumot) képeznek a rádióhullámoktól (10^4 méter) a gamma hullámokig (10^{-12} méter) terjedően. Frekvenciájukat tekintve 10^6Hz -tól 10^{21}Hz -ig terjed a skála, beleértve a mikro- ($\sim 10^{10}\text{Hz}$), az infra- ($\sim 10^{13}\text{Hz}$), a látható- ($\sim 10^{15}\text{Hz}$), az ultraibolya- ($\sim 10^{16}\text{Hz}$) és a röntgensugarakat ($\sim 10^{18}\text{Hz}$) is. A röntgensugarak hullámhossza méterben kifejezve $\sim 10^{-8} \dots 10^{-11}$ közötti (Butcher, 2010).

A röntgenes analitikai vizsgálatok alapja, hogy a sugarak hullámhossza és energiája szorosan összefügg, mely így lehetővé teszi a minőségi elemzést. A röntgensugarak energiái 100eV -tól ($1\text{eV}=1.602 \times 10^{-19}\text{J}$) kezdődnek, míg a gerjesztéshez az $1\text{-}50\text{keV}$ tartományba eső sugárzásokat alkalmazzák (Gauglitz & Vo-Dinh, 2003).

Röntgensugárzás többféle mechanizmussal is létrejöhet, így akár az atomok elektronhéjaiban végbemenő folyamatokkal vagy éppen töltött részecskék mozgási energiájának jelentős megváltoztatásával. Utóbbi elven működnek a röntgensövek (Tóth & Crutzen, 1999). Röntgensugárzást idézhetünk elő akkor is, ha az atom belső héjainak egyikéről elektront távolítunk el. Ehhez megfelelő gerjesztéssel rendelkező energiaforrásra (pl. nagysebességű elektronra) van szükségünk, melynek segítségével a kisebb energiájú héjak valamelyikén elektronhiányt hozhatunk létre. Ennek hatására egy nagyobb energiájú szintről elektronátmenettel pótlódik az eltávolított elektron, a felesleges energia pedig röntgenfoton formájában távozik. Az energiaszintek közötti átmenetek az adott atomra jellemző sugárzás létrejöttét eredményezik, ezért ezt karakterisztikus röntgensugárzásnak is



8. ábra A karakterisztikus sugárzás (röntgenfoton) keletkezése (Osán és társai, 2006)

nevezik (8. ábra). Amennyiben a gerjesztést röntgensugárral (elsődleges) végezzük, úgy a keltett röntgensugárzást másodlagos vagy fluoreszcens röntgensugárnak is nevezhetjük.

A röntgenfoton energiáját az elektronátmenet energiakülönbsége határozza meg. A sugárzást az atommag töltésének jellemzői¹² közül a protonok száma (vagyis a rendszám) határozza meg leginkább. Erre a felfedezésre H.G.J. Moseley 1913-ban az elemek röntgenszínképének vizsgálata során jött rá, amikor összefüggést mutatott ki a röntgensugárzás frekvenciája és a kibocsátó elem rendszáma között. Ez az ún. Moseley-törvény kimondja, hogy különböző atomok ugyanolyan átmenetéből keletkező röntgensugárzás frekvenciájának a gyöke arányos az elem rendszámával. Képlettel kifejezve:

$$E_K = \frac{3}{4} R h c (Z - \sigma)^2 \quad (1)$$

ahol E_K : a Z rendszámú elem K vonalának energiája
 R : a Rydberg-állandó
 h : a Planck-állandó
 c : a fénysebesség
 σ : árnyékolási tényező

Anyag és röntgensugár kölcsönhatásakor az anyagon belül sugárgyengítési tényezővel is számolnunk kell, mely a sugárzástól és az anyagtól is függ. Ez a tényező az elnyelődést és a szórás jelenségét is magában hordozza. Az anyagon áthaladó sugárzás intenzitása (I) az anyag vastagságával (d) csökken, ugyanakkor értéke a gyengítő tényezők figyelembevételével együtt számítható ki, ezt fejezi ki a Lambert-Beer törvény:

$$I = I_0 \times e^{-\mu \rho d} \quad (2)$$

ahol I_0 : a sugárnyaláb kezdeti intenzitása
 d : az anyag (v. réteg) vastagsága
 μ : fajlagos gyengítési együttható (v. tömegabszorpció együttható)
 ρ : az anyag sűrűsége

A (2) egyenletben szereplő tömegabszorpció együttható felírható a fotoelektromos effektus (τ), a rugalmas (koherens szórás¹³, σ_R) és a rugalmatlan (inkoherens szórás¹⁴, σ_C) szórásból származó együtthatók összegeként.

Karakterisztikus röntgensugárzás

Röntgen foton valamelyik belső (elsősorban K - és L -¹⁵) elektronhéjra való átmenetnél keletkezik. A belső elektronhéj ionizációját egyébként iongerjesztéssel (Particle Induced

¹² Ernest Rutherford és Niels Bohr nevéhez fűződik az elméleti atommodell, melyben a magban lévő protonok száma határozza meg az adott elem rendszámát, míg a nukleonok (proton+neutron) száma az atom tömegszámát adja meg. Ugyanakkor az elektronállapotokat (n, l, m, s, j kvantumszámokkal) a kvantumelmélet alapján jellemezhetjük.

¹³ Amennyiben a foton energiája a szórás előtt és után is változatlan, a jelenséget rugalmas, vagy Rayleigh-szórásnak nevezzük.

¹⁴ Ha a foton az eltérülés (a röntgenkvantum szabad vagy kötött elektronnal való ütközése) közben veszít az energiájából, a folyamatot rugalmatlan vagy Compton-szórásnak (effektusnak) nevezzük. Előfordulhat többszörös Compton-szórás is, amikor a foton több lépésben veszít az energiájából.

X-Ray Emission, azaz PIXE módszerrel), vagy például az elektronmikroszkópokban az elektronok energiáját felhasználva (elektronsugaras mikroanalízis, angol elnevezéssel Electron Probe Micro Analysis) is elérhetjük. Ahhoz, hogy a röntgen fotont (ill. energiáját) és ezáltal a spektrumon¹⁶ megjelenő vonalakat jellemezni tudjuk, az átmenetek jelölését is ismernünk kell.

Az átmenetek jelölésére kétféle rendszert is használnak. Kezdetben a Nobel-díjas svéd fizikusról elnevezett, Manne Siegbahn-féle jelölés terjedt el, később azonban az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) az egységes kémiai nomenklatura kialakítása miatt egy újabb jelölés használatát fogadta el (4. táblázat – Jenkins és társai (1991) alapján saját szerkesztés).

4. táblázat Röntgen spektrometriában használt elnevezések a kvantumátmenetekre

Energiaszintek átmenetei* (az elektron konfigurációkkal)		Spektrumvonalak elnevezése		Relatív intenzitás (a fővonalhoz képest)
		Siegbahn-féle	IUPAC	
K ($1s^{-1}$)	$L_3 (2p_{3/2}^{-1})$	$K\alpha_1$	K-L ₃	100
	$L_2 (2p_{1/2}^{-1})$	$K\alpha_2$	K-L ₂	~50
	$M_3 (3p_{3/2}^{-1})$	$K\beta_1$	K-M ₃	~17
	$M_2 (3p_{1/2}^{-1})$	$K\beta_2$	K-M ₂	~8
$L_3 (2p_{3/2}^{-1})$	$M_5 (3d_{5/2}^{-1})$	$L\alpha_1$	L ₃ -M ₅	100
	$M_4 (3d_{3/2}^{-1})$	$L\alpha_2$	L ₃ -M ₄	~10
$L_2 (2p_{1/2}^{-1})$	$M_4 (3d_{3/2}^{-1})$	$L\beta_1$	L ₂ -M ₄	100
$M_5 (3d_{5/2}^{-1})$	$N_7 (5p_{3/2}^{-1})$	$M\alpha_1$	M ₅ -N ₇	n.a.

*a felsorolás nem teljeskörű

Egy adott héj vakanciájának betöltésekor sugárzásmentes átmenet (Auger-effektus) is létrejöhet, ezért a karakterisztikus röntgen foton keletkezésének valószínűségét a fluoreszcencia hozammal¹⁷ (ω) szokás kifejezni. Ez a fluoreszcencia arány tulajdonképpen a kibocsátott fotonok számának és az ez idő alatt keletkezett vakanciáknak a hányadosa. Eszerint K-héj esetén a végállapothoz tartozó összes átmenetre fennáll, hogy:

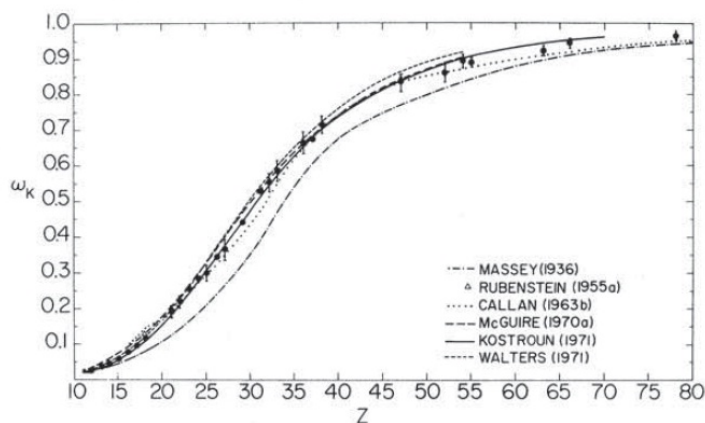
$$\omega_K = \frac{\sum_i n_{Ki}}{N_K} \quad (3)$$

¹⁵ Főkvantumszám érték ($n=1,2,3,\dots$, mely az atommag és az elektron távolságának mértékét mutatja) helyett a K,L,M,N... betűjelöléseket alkalmazzák.

¹⁶ A spektrum itt azt a diagramot jelenti, amelyen az egyes energiákhoz (x tengely) tartozóan jelenik meg az adott elem vonala az intenzitásának (y tengely) függvényében.

¹⁷ A fluoreszcencia hozam koncepcióját 1918-ban Charles Glover Barkla vezette be, aki ennek segítségével definiált energia hányadosokat, vagyis a fluoreszcencia sugárzás és az anyag által abszorbeált sugárzások arányát. A vizsgálat arányokat 8 elemre (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se és Ag) állapította meg.

ahol $n_{K1,2,\dots}$ a fotonok száma, N_K pedig a vakanciák száma (Osán és társai, 2006). A fluoreszcencia hozam a rendszám növekedésével növekszik (9. ábra), ugyanakkor nagysága a gerjesztett héjtól is függ. Így például egy elem K (ω_K) és L (ω_L) héjára vonatkozóan utóbbinak mindig kisebb az aránya. Bambynek és társai (1972) az elméleti és kísérleti értékeket a jóval



9. ábra A K-héj elméleti fluoreszcencia hozama (Bambynek és társai, 1972)

bonyolultabb számítást igénylő külsőbb héjakra is meghatározták. Az Auger átmenetek valószínűségét valamennyi alhéjra (szimbólumokkal ellátva) definiálták, majd az elméleti fluoreszcencia hozamokat ennek segítségével kiszámították. Mivel az Auger-effektus és a fluoreszcencia hozam egymás kiegészítői, így elmondható, hogy az Auger-hozam a könnyű elemeknél a legnagyobb és a rendszám növekedésével egyre kisebbé válik. A gerjesztett állapot megszűnésekor az ionizált állapotban visszamaradt héjakon (pl. K_α foton kisugárzása esetén az L héj) az Auger-elektron kibocsátás a meghatározó.

A karakterisztikus sugárzás (adott vonalcsoport, pl. K esetén) energiája csak az atom rendszámától függ, a kémiai állapot a legkisebb rendszámok esetén befolyásolhatja kis mértékben az energiát. A spektrumon azonban a karakterisztikus vonalakon kívül egyéb vonalak is megjelenhetnek, amelyeket zavaró csúcsoknak nevezünk. Ezek adódhatnak a gerjesztő sugárzásnak a minta atomjain történő koherens és inkoherens szórásából (kis rendszámú mintáknál az inkoherens a jelentősebb, megnövelve a háttérrel, ugyanakkor arányuk az átlagrendszámától függő (Bacsó, 1983)), a detektálás hibájából (szökési¹⁸ és összegcsúcs¹⁹ megjelenése, illetve a detektort alkotó anyagokból származó vonalak), továbbá a mintatér kialakításától.

Hullámhossz- és energiadisziperzív rendszerek

A fluoreszcencia analízis során a vizsgált elem rendszáma a karakterisztikus foton energiájának vagy hullámhosszána vizsgálatával meghatározható. A szakirodalomban ezért energiadisziperzív (Energy Dispersive, azaz ED) és hullámhossz-disziperzív (Wavelength Dispersive, azaz WD) mérés technika szerepel (megjegyzés: a röntgen diffraktométer és a röntgen-fluoreszcens spektrométer között az alapvető különbség, hogy előbbinél a hullámhossz az ismert és a rácssík távolságot számítjuk ki a mért elhajlásból, míg a másik módszernél ez éppen fordítva történik.).

¹⁸ A detektor kristályából kilépő röntgen foton (v. akár több is) az átadott energiát csökkenti, a csúcs a kisebb kötési energiához tartozóan jelenik meg.

¹⁹ Az intenzitás (beütésszám) növelésével az egyes energiák összeadódnak, ha nem megfelelő a detektálás.

A hullámhossz-diszperzív rendszereknél a fluoreszcens sugárzás felbontása kristályrácsokkal, ezen belül pedig szekvenciális²⁰ (monokromátor), vagy szimultán²¹ (polikromátor) rendszerekkel történhet. A módszer előnye, hogy a spektrumban a csúcsok jobban szétválaszthatók, így a módszer specifikussága jobb (a felbontása²² 5-20eV vagy ennél kisebb is lehet). Ugyanakkor a detektálási hatásfoka rosszabb, így a gerjesztő forrásnak intenzívebbnek kell lennie az energiadiszperzív rendszeréhez képest.

A sugárzás energiadiszperzív detektálásakor az elválasztás a detektorban történik, ahol a fotonok energiájával arányos töltésimpulzusok keletkeznek. Ezek az impulzusok (beütések) a kibocsátó elem mennyiségével, amplitúdójuk pedig a sugárzás energiájával arányosak (a vonalakat így azonosíthatjuk). A hullámhossz-diszperzív rendszerhez képest itt a detektor felbontóképességének is szerepe van. A módszer előnye a kisebb helyigény és gerjesztő forrás, ugyanakkor a csúcsok alatti háttér többnyire nagyobb (ez függ az alkalmazott filtertől és kollektortól is).

A rendszerek előnyeinek együttes kihasználásából a korábbi évtizedekben már jelentek meg publikációk (Amelsvoort és társai, 1982 illetve Galbreath & Brekke, 1994), azonban alkalmazásuk nem terjedt el szélesebb körben. Egy adott feladat kapcsán azonban érdemes megvizsgálni, hogy melyik módszer számunkra a hatékonyabb. Scapin és társai (2011) például arra keresték a választ, hogy uránium-szilicid (U_3Si_2) por vizsgálatához melyik röntgen-fluoreszcens technika a megfelelőbb. Kísérletükben a minta-előkészítés módját változtatták, az eredmények elemzéséhez pedig különböző statisztikai eszközöket (Pearson-korreláció, klaszter-analízis) használtak.

Az alapvető röntgen-fluoreszcens módszerek mellett léteznek az előbbiekből kiinduló, bizonyos tulajdonságaikban fejlettebb rendszerek. Ilyen például a totálreflexiós röntgen-fluoreszcencia spektrometria (TXRF), mely tulajdonképpen sajátos geometriai elrendezésű EDXRF. A teljes reflexió jelenségét még 1923-ban A.H. Compton fedezte fel, melynek lényege, hogy egy síkfelületű minta esetén a visszaverő-képesség jelentősen megnövekszik a 0.1° értékű, kritikus szög alatti megvilágításnál. Ennek analitikai alkalmazhatóságára csak 1971-ben mutatott rá Yoneda és Horiuchi. Publikációjukban kis mennyiségű, síkfelületű reflektáló hordozóra felvitt anyag vákuumban történő vizsgálatát végezték el (kísérletükben a beeső röntgensugarak szöge egyébként 0.01° volt), majd az eredmények alapján tettek javaslatot a jelenség analitikai alkalmazására. A módszer a fejlesztő munkák eredményeként több előnyös tulajdonsággal, így például kiváló kimutatási határral rendelkezik, nagy az érzékenysége, és mátrixhatással (ez a 3.2 fejezetben kerül bemutatásra) sem kell számolni.

²⁰ A szekvenciális rendszerrel az adott rácsállandójú analizátor kristályon csak egy bizonyos hullámhosszú sugárzás választható ki, ugyanakkor goniométerrel teljes spektrum is rögzíthető.

²¹ Szimultán rendszerben egyszerre több hullámhossz (és azok intenzitásának) mérése is történhet a megfelelő helyeken elhelyezett detektorok segítségével.

²² A felbontás a spektrum csúcsok szélességét írja le. Ez az érték minél kisebb (eV-ban), annál jobban különíti el a rendszer egymástól a csúcsokat, vagyis kisebb lesz az átlapolás.

A röntgenoptikai rendszerek fejlődése lehetővé tette a korábbinál jóval kisebb (mikrométeres nagyságrendű) röntgennyaláb alkalmazását is. Így a módszer mikroszkopikus röntgen-fluoreszcens, azaz μ -XRF néven vált mikroanalitikai eszközzé. Ennek is létezik továbbfejlesztett változata, mégpedig az ún. konfokális elrendezésű mikro-XRF, melyet először Ding és munkatársai (2000) valósítottak meg kétszeres optikával (az egyik a röntgennyalábot fókuszálta, míg a másik a fluoreszcens sugarak térbeli gyűjtését végezte egy filter segítségével), s így radioaktív minták háromdimenziós elemanalízisét tudták elvégezni.

3.2 *Az elemzés sajátosságai*

Az analízis során a minőségi és mennyiségi kiértékelést számos tényező megnehezíti, melyek egy része matematikai formulák segítségével számszerűsíthető, másik részük pedig a mérés paramétereinek megválasztásával kedvezően befolyásolható. A számításba vehető zavaró hatások közül az elemközi sugárzás²³ (vagy spektrális interferencia) és a mátrixhatás a legfontosabbak, míg a gerjesztési mód és a minta kialakításának megválasztása a mérés feltételeit javíthatja. Utóbbihoz szükséges megjegyezni, hogy a módszer alapvetően nem igényel – jelentős – minta-előkészítést, azonban a minta fizikai paramétereitől függően mégis szükség lehet rá.

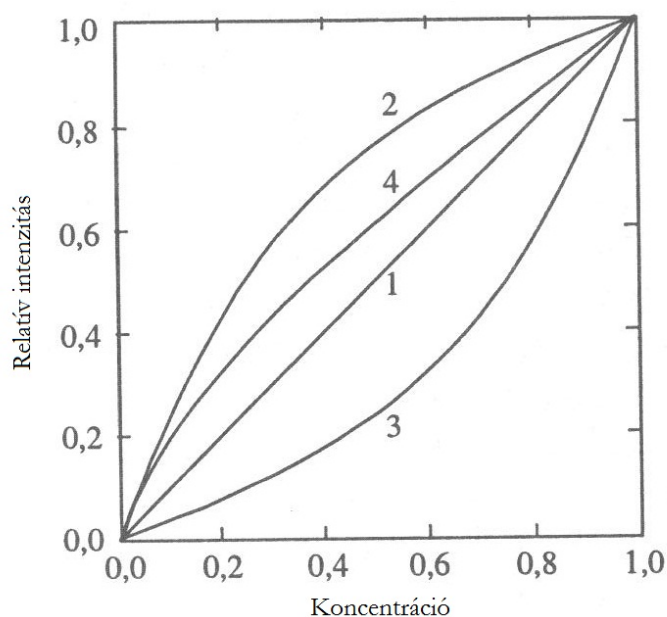
Interferencia és mátrixhatás

A kétféle zavaró hatás között az alapvető különbséget az jelenti, hogy az elemközi interferencia spektrális jellegű, vonalátfedésekben mutatkozik meg. Az elemközi kölcsönhatások matematikai korrekciója meglehetősen bonyolult, ugyanakkor figyelembe kell venni, hogy az interferencia nem mindig felismerhető, néha elhanyagolható. Gyakran a detektorra egyszerre érkező, különböző gerjesztett vonalak miatt nem megkülönböztethető. Ha megvizsgáljuk az elemekhez tartozó fővonalak számát, láthatjuk, hogy a rendszám növekedésével az elemek egyre több vonallal jellemezhetők, vagyis a spektrális zavaró hatás előfordulása is megnövekszik a nagyobb átlagrendszámú minták esetén. Feret és társai (2003) a bórtól (B, $Z=5$) a bizmutig (Bi, $Z=83$) a napi gyakorlatban leggyakrabban előforduló 38 elem esetében vizsgálták a spektrális interferencia nagyságát. Munkájukban arra is kitértek, hogy az alkalmazott gerjesztő források és filterek egyes elemek esetében hogyan befolyásolják az interferencia hullámhosszát.

²³ Azt az állapotot nevezzük elemközi sugárzásnak, amikor a vizsgálandó elemmel együtt más elemeket is gerjesztünk, s így közeli elemek ($\Delta Z < 3$) esetén a K csúcsok, egyébként pedig a K és L csúcsok, esetleg a vizsgált elem csúcsának és egy másik elem szökési csúcsának átlapolása történik (Bounakhla & Tahri, 2007)

Az anyag és a röntgensugár kölcsönhatásakor az abszorpció együtthatót több elem esetén koncentrációjuk, valamint a gerjesztő fotonok energiája is meghatározza. A keltett karakterisztikus sugárzás a minta összetételétől függően szintén megváltozik, melyet az anyagon belül fellépő szekunder sugárzási (fluoreszcens) hatás is befolyásol. Ha a vizsgált elemnél nagyobb rendszámú elem is van a mintában, akkor annak karakterisztikus sugárzása az alacsonyabb rendszámú elemeket gerjeszti, mely másodlagos gerjesztésként (vagy másodrendű effektusként) értelmezhető. Összefoglaló néven az abszorpció és belső szekunder emissziós hatást nevezzük mátrixhatásnak, mely megfelelő algoritmussal korrigálható. Általános érvényű korrekciót azonban nehéz felállítani, hiszen a kicsi és a nagy átlagrendszámú minták és a közeli rendszámú elemeket tartalmazó minták is külön metódust igényelnek.

A kvantitatív analízist az is nehezíti, hogy a mátrixhatások miatt a karakterisztikus vonalak intenzitása és a mért koncentráció között a kapcsolat többnyire nem lineáris. Éppen ezért az egyes mátrixokban a karakterisztikus sugárzás és a koncentráció



10. ábra A karakterisztikus sugárzás koncentrációfüggése különböző mátrixokban (Osán és társai, 2006)

közötti összefüggést leíró görbe különböző lehet. A 10. ábrán látható négyféle görbe az alábbi eseteket mutatja: (1) az az eset, ahol a mátrix átlagos abszorpció együtthatója megegyezik a meghatározandó elemével; (2) az, ahol a mátrix együtthatója kisebb (ún. „negatív abszorbens”); (3) az, ahol a mátrix együtthatója nagyobb (ún. „pozitív abszorbens”); (4) ahol pedig a mátrix olyan elemeket tartalmaz nagy koncentrációban, melyek a meghatározandó elem karakterisztikus vonalát gerjeszteni képesek (Osán és társai, 2006). A koncentráció-intenzitás összefüggést leíró kalibrációs görbe felhasználható az ismeretlen koncentráció meghatározásánál. Ha nem áll rendelkezésünkre referencia minta, akkor a kalibrációhoz a standard addíciós²⁴ módszert szokták leginkább használni.

A mátrixhatás korrekciójára a külső kalibráción kívül további, kísérleti úton használható módszerek a szórt sugárzás méréséből (összetételtől függő intenzitások alapján) az abszorpció koefficiens közelítő kiszámítása (nyomelem meghatározásnál

²⁴ A standard addíció olyan kalibrációt jelent, amikor a meghatározandó elemből ismert mennyiségeket adunk a mintához és így kalibrációs görbéhez jutunk.

először Reynolds alkalmazta 1963-ban), vagy a vizsgált elem melletti (vagy ahhoz nagyon közeli rendszámú) elem belső standardként történő alkalmazása (Van Grieken & Markowicz, 1993). Utóbbi csak akkor működhet, ha a hozzáadott elemet a minta nem tartalmazta, továbbá a két elem között a belső gerjesztés elhanyagolható, és a fluoreszcencia hozamuk is nagyon hasonló.

Ha a minta előkészítését úgy oldjuk meg, hogy a mintával azonos összetételű, de rendkívül vékony²⁵ filmréteget állítunk elő, akkor szintén csökkenthetjük a zavaró hatásokat. Előnye abban rejlik, hogy az elsődleges és a másodlagos sugárzás sem abszorbeálódik számottevően a mintában megtett igen rövid út alatt, és így a zavaró hatások kiküszöbölhetők. A hátránya a minta-előkészítés nehézsége mellett, hogy az intenzitás jelentősen csökken, de ez készüléktől függően ellensúlyozható. A vékony rétegek vizsgálatának szerepét Liebafsky (1954) már több mint 50 évvel ezelőtt bemutatta, azonban matematikai leírása (a különböző korrekciók figyelembevételével) és a minta-előkészítés csak az azóta eltelt évtizedekben vált kiforrottá. Fémek esetében az egyik használható minta-előkészítési eljárás a katódporlasztás, mellyel, az eredetivel azonos összetételű filmréteg képezhető. Amennyiben vékonyréteges referencia mintát szeretnénk előállítani, úgy alkalmas lehet a párologtatással történő mintakészítés is, melynek legkifinomultabb módszere a molekulanyaláb-epitaxia²⁶.

A réteg vastagságának növelésével a másodlagos sugárzás intenzitása elér egy maximális értéket, azaz telítésbe jut. A minta vastagodásával egy bizonyos mélységet meghaladóan már egyre kevesebb gerjesztő foton jut, így a karakterisztikus sugárzás csak az efeletti részből detektálható. Az a vastagság, ahol az intenzitás maximumot ér el, ún. telítési rétegvastagság, mely függ az átlagrendszámtól és az energiától (Hegedűs, 1999).

A vizsgálatok szempontjából külön csoportot képeznek azok az esetek, amikor a minta vastagsága a vékonyréteg módszerhez szükségeset meghaladja, azonban a telítési rétegvastagságot még nem éri el. Ezt – az angol „intermediate” szóból – átmeneti (v. közepes) rétegvastagságnak nevezzük. Az intenzitások számításához a területegységre eső tömeg (mass per unit area) meghatározást szokták használni, mely homogén, közepes vastagságú minták esetén:

$$m_i = \frac{I_i}{S_i} t \quad (4)$$

egyenlettel fejezhető ki, ahol I_i az i -edik elem mért karakterisztikus sugárzásának intenzitása, S_i az i elemre vonatkozó érzékenységi mutató²⁷, míg a t paraméter egy abszorpciós faktor (ezt a faktort monokromatikus emissziós-transzmissziós rendszer

²⁵ Általánosan megfogalmazva olyan rétegvastagságot jelent, ahol a sugárzás áthatoló képessége a minta vastagságát jelentősen meghaladja.

²⁶ A Molecular Beam Epitaxy (MBE) egy olyan mintanövesztési módszer, amely segítségével ultra nagy vákuumban párologtatjuk az atomokat illetve molekulákat a hordozóra (a molekula nyaláb a párologtatás módjára utal). Magyarországon ilyen berendezés a KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézetében található, mely a vezérlő szoftvernek köszönhetően (MERKEL, 2011) automatizált.

²⁷ Érzékenységen a röntgen fluoreszcencia mérőrendszernek az egységnyi koncentráció-növekményre adott válaszát értjük, melynél az abszorpciót is figyelembe kell venni (Osán és társai, 2006).

esetén három lépésben, a minta és a mintatartó együttes és egyenként történő méréséből határozzák meg).

A preparatív módszerek mellett a zavaró hatásokat matematikai módszerek segítségével is figyelembe vehetjük. Az XRF analízishez a matematikai korrekció alapját Sherman (1955) dolgozta ki. Az általa publikált egyenlettel az ismert összetételű mintákat gerjesztve határozta meg az egyes elemek által kibocsátott sugárzások nettó²⁸ intenzitásértékeit. Monokromatikus gerjesztés esetére az egyszerűbb, alábbi egyenletet írta fel:

$$I_i = \frac{S\Omega}{4\pi\sin\psi_1} \frac{C_i g_i \kappa(E_i, I_i) \mu_i(E)}{\frac{\mu(E)}{\sin\psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin\psi_2}} \quad (5)$$

- ahol
- I_i : az i elem karakterisztikus vonalának intenzitása
 - E : a beeső sugárzás energiája
 - E_i : a mért karakterisztikus sugárzás
 - S : a minta gerjesztett felületének területe
 - C_i : az i elem koncentrációja a mintában
 - g_i : arányossági tényező az i elem karakterisztikus vonalához
 - ψ_1 : a beeső sugarak és a minta felülete által bezárt szög
 - ψ_2 : a minta felülete és a detektor által bezárt szög
 - Ω : a detektor által bezárt térszög
 - $\kappa(E_i, I_i)$: az i elem E_i energiájára adott válasza a műszernek
 - $\mu_i(E)$: E energiánál az i elem tömegabszorpció együtthatója
 - $\mu(E)$: E energiánál a minta teljes abszorpció együtthatója
 - $\mu(E_i)$: az i elem karakterisztikus vonalánál a minta teljes abszorpció együtthatója

Az eljárás továbbfejlesztésével született az alapvető paraméterek módszere (Fundamental Parameter method), amelynél a minta elemeinek koncentrációit a mért és számított értékek közelítésével, vagyis egy iterálási folyamat segítségével kapjuk. A módszer nevében szereplő alapvető paraméterek előre meghatározott értékeket is tartalmaznak, így például tömegabszorpció együtthatókat, fluoreszcencia hozamot vagy abszorpció él ugrási viszonyokat. A kvantitatív elemzést az is segíti, hogy ismerjük az intenzitások nagyságát tiszta elem mintákban (I_i), melyeket a mérendő elem esetén összehasonlítunk a mintában mért intenzitásával (6. egyenlet, ahol R_i a relatív intenzitásarány, $I_{(i)}$ pedig a mintában mért intenzitás (Osán és társai, 2006)).

$$R_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} \quad (6)$$

²⁸ Nettó intenzitás alatt a spektrumban megjelenő csúcsnak a háttérzajjal csökkentett részét értjük.

A módszer a szükséges finomításokkal Shiraiwa és Fujino (1966) valamint Criss és Birks (1968) munkájának eredményeként vált elterjedtté. Utóbbiak voltak az elsők, akik a módszert teljes egészében bemutatták, publikációjukban a nikkel és vasalapú ötvözetek összetételére meghatározták a számítás bizonytalanságát is.

Ha az intenzitásarányok számítása helyett az egyes elemek egymásra hatását szeretnénk modellezni, akkor erre a koefficiens módszer használható. Ebben az esetben egyenletrendszert írhatunk fel, és így a mátrixhatás koefficienseket szimmetrikus mátrix formájában összesíthetjük. Előnye, hogy elvben tetszőleges számú elemre felírható, azonban empirikus módon meghatározva (melyet empirikus alfa korrekciónak is szoktak nevezni) a mintához hasonló összetételű, nagyszámú multieleemes minta is szükséges. A módszer alapjait Lachance és Traill (1966) ismertette kétkomponensű rendszerre, monokromatikus gerjesztést használva. Egyenletük alapján az i elem koncentrációja kifejezhető a következő összefüggéssel:

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j \right) \quad (7)$$

ahol α_{ij} a mátrixhatás koefficiensek. Későbbi hivatkozások a figyelembe vett elemek számát (n) is feltüntetik.

A kvantitatív analízis eredményét ma már szimulációs módszerek segítségével is pontosítani lehet. Akár a röntgensugár-anyag kölcsönhatást is modellezhetjük Monte Carlo-módszerrel (nincs geometriai vagy éppen a röntgenspektrum tartományára vonatkozó korlátozás), de a kalibráció optimális paramétereinek megválasztását is segíthetjük például genetikus algoritmust megvalósító neurális háló alkalmazásával (Bos és társai, 1993).

A gerjesztés módjának szerepe

A zavaró hatás (pl. vonalátlapolás) nagysága a gerjesztés módjának megfelelően is változhat. A leghatásosabb gerjesztés kiválasztását segíti a gerjesztési tényező meghatározása, mely a röntgen fotonok keletkezésének hatáskeresztmetszetét²⁹ jellemzi. Ez azért fontos, mert így kiválasztható az a forrás (röntgenső, radioaktív izotóp, töltött részecske), mely az adott elem esetén a legkisebb kimutatási határt biztosítja. Jellemzően a kisebb rendszámú elemeknél ($Z \leq 20$) a protonokkal történő gerjesztéshez, a nagyobb rendszámú elemeknél ($Z \geq 30$) pedig a röntgensugárzással végzett gerjesztéshez tartozik nagyobb hatáskeresztmetszet (Osán és társai, 2006). A röntgensöves gerjesztésnél ugyanakkor rezonanciahatás is tapasztalható, ami az abszorpció él feletti energiánál maximális foto-elektromos hatáskeresztmetszetet jelent, míg az energia növelésével ez az érték meredeken csökken. A spektrumban

²⁹ A hatáskeresztmetszet (angolul production cross-sections) alatt azt a területet definiálják, amely az ütközésre merőleges síkon (területen) a kölcsönhatások célfelületét képezi. Mértékegysége a barn, 1 barn = 10^{-28}m^2 .

megjelenő folytonos háttér fotonnal történő gerjesztés esetén a legkisebb (míg ez elektrongerjesztésnél a legnagyobb), ugyanis jóval kevesebb fékezési sugárzást váltunk ki ezzel a vizsgált anyagból (Osán és társai, 2006).

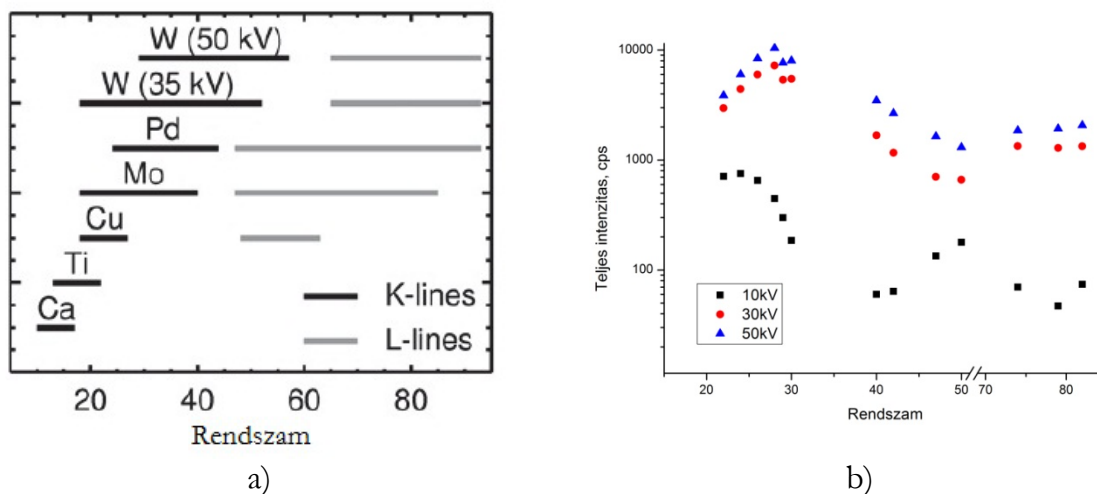
Az analízishez lehetőleg olyan gerjesztési feszültséget célszerű alkalmazni, amely a mintában lévő elemek mindegyikét gerjeszti, azonban nagyobb rendszámú elemek esetén előfordulhat, hogy egyes vonalak (pl. a K-vonal) még így sem jelennek meg a spektrumon (a maximális üzemfeszültség általában 50-65kV röntgensöves gerjesztés esetén).

5. táblázat Néhány elem minimális gerjesztési feszültsége a színeképvonalak megjelenése szerint

Elem		Gerjesztési feszültség, kV			
Z	Vegyjel	K	L	M	N
12	Mg	1,30	0,05		
22	Ti	4,96	0,46		
23	V	5,46	0,51		
24	Cr	5,98	0,57		
25	Mn	6,54	0,64		
26	Fe	7,10	0,71		
27	Co	7,71	0,78		
28	Ni	8,29	0,86		
29	Cu	8,86	0,93		
30	Zn	9,65	1,20	0,01	
42	Mo	20,00	2,87	0,51	0,06
47	Ag	25,50	3,79	0,72	0,10
50	Sn	29,10	4,49	0,88	0,13
51	Sb	20,40	4,69	0,94	0,15
56	Ba	27,40	5,99	1,29	0,25
74	W	69,30	12,10	2,81	0,59
79	Au	80,50	14,40	3,43	0,79
82	Pb	87,60	15,80	3,85	0,89
83	Bi	90,10	16,40	4,01	0,96

A 30-as rendszámú cinktől kezdődően megjelennek az M-sorozat (később pedig az N) színeképvonalai is a spektrumon (5. táblázat – Erdey & Mázor (1974) alapján saját szerkesztés), így amennyiben a K-sorozatot nem tudjuk gerjeszteni, úgy ezek alapján lehetséges az elemek meghatározása. A 11. ábra a) diagramja a különböző anódú röntgensöves gerjesztés eredményeként megjelenő vonalakat mutatja a rendszám növekedésének megfelelően (Gauglitz & Vo-Dinh, 2003). A b) pontban látható diagram saját mérési eredményeket tartalmaz, ebben az esetben a gerjesztő feszültség nagyságát változtattam. A röntgenső anódja volfrám, a röntgenspektrométer típusa pedig Fischerscope XDAL félvezető PIN detektorral. A pontokat a spektrumon

megjelenő teljes intenzitásértékek rögzítésével kaptam a rendelkezésre álló tiszta elemes anyagminták³⁰ mérésekor (Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Sn, W, Au, Pb).



11. ábra K- és L- vonalak gerjesztése röntgensöves forrásokot használva – a) különböző anódokat alkalmazva – b) W-anóddal, a gerjesztő feszültséget változtatva

A 11. ábra a) diagramján jól látható, hogy az általam is alkalmazott W-anód esetén 35kV-nál megközelítőleg az 50-es, míg 50 kV gerjesztés mellett a 65-ös rendszámig tudjuk az elemek K vonalait gerjeszteni. A K vonalak gerjesztése azért elsődleges fontosságú, mivel az ezekből kapott intenzitásarányok a gerjesztés módjától függetlenek és az intenzitásarányok mérési bizonytalansága itt a legkisebb (Apaydin és társai (2008) szerint 6% alatti). Az elméleti és kísérleti úton meghatározott intenzitásarányokat egyébként Scofield az 1974-es közleményében már ismertette a K és L vonalakra. A 11. ábra b) pontjában a W, Au és Pb elemeknél már csak az L- (és ennél kisebb energiájú) vonalakat tudtam gerjeszteni a maximális feszültséget alkalmazva, így a mért teljes intenzitás is kisebbnek adódott. Az is megfigyelhető, hogy a 30 vagy 50kV-os gerjesztésre kapott intenzitásértékek jól követik egymást. A 10kV-os gerjesztés esetén a diagram pontjait az 5. táblázattal összevetve látható, hogy a Ti-Zn elemeknél elsődlegesen a K-, a Zr-Sn elemeknél az L-, míg a W-Pb elemeknél az M-vonalakat gerjesztettük.

A gerjesztési feszültség mellett a beütésszámot az áram nagysága is befolyásolja. Mivel ezt a gyártó a detektor jellemzőihez igazítja, így érdemes a szoftver által felajánlott értékeket használni. Kísérleti úton természetesen változtatható a röntgenső beállítása azon elemeknél, amelyek kívül esnek az ajánlott vizsgálati tartományon (Shackley, 2010).

A szilárd minták fizikai paramétereinek szerepe

XRF vizsgálatokat ma már nem csak laboratóriumokban végeznek, így az ún. in-situ (azaz „helyszínen végzett”) elemzéseknél tekintetbe kell venni azt, hogy a minta

³⁰ Olyan elemek, melyeket kalibráló mintaként használnak az alapvető paraméterek módszerhez.

általában nem ideális. Számolni kell ugyanis a mintát alkotó szemcsék méretének szerepével és így a heterogenitással, a felület egyenetlenségével valamint kristálytani hatásokkal (Markowicz, 2011).

A minta összetétele mellett a szemcsék mérete is befolyásolja a mérés eredményét a vastagság, geometria és gerjesztés függvényében (Van Dyck és társai, 1985). Eltérő méretű szemcséket tartalmazó gerjesztett térfogatból ugyanis különböző intenzitásértékeket kapunk, mivel az abszorpciós koefficiensek aránya is megváltozik. Ez a jelenség szemcsés szerkezetű anyagokra jellemző, továbbá az alaplátra abszorpciójától is függ (a vizsgált elemnél gyengébb abszorpciójú mátrix esetén például a fluoreszcens intenzitás csökken a szemcsemérettel (Bounakhla & Tahri, 2007)). A heterogén minta szintén előnytelen, ugyanakkor homogenizálással bizonyos esetekben javítható. Mérésnél ez a jelenség azáltal is csökkenthető, hogy a mintán minél nagyobb területről gyűjtünk jeleket.

A szilárd minták (például ötvözetek) esetében a felület egyenetlenségét is figyelembe kell venni. Ez egyrészt abból is ered, hogy a kalibrációhoz teljesen sík felületű referencia mintát szoktak használni, míg a vizsgálat során ettől egyenetlenebb felületű minták is előfordulhatnak. A detektált intenzitás a felületi egyenetlenségek miatt szisztematikusan kisebb lesz (Liangquan és társai, 1998). A felület érdekességét a mikro-méretű hibák, vagyis a mikro-kiemelkedések és mikro-bemélyedések határozzák meg. Elsősorban a kiemelkedések jelentenek problémát, hiszen eltérő szögben kilépő fluoreszcens sugarakat eredményeznek. Ha korrekcióval nem számolunk, akkor a primer és szekunder sugarak gyűjtésekor az eredményünk a hibát tartalmazni fogja. A felületi hibák kiküszöbölésére többféle módszer létezik. Pénzérték vizsgálatához például Milazzo & Cicardi (1997) geometriai faktor bevezetésével számszerűsítette a be- és kilépési szögek alapján a homogén zónákra osztott minták felületi egyenetlenségeinek hatását. Megoldás lehet az is, ha a Compton és Rayleigh szórt sugárzásokat mérjük (mely egy bizonyos érdekesség tartományban lehetséges), sőt az intenzitásarány és a geometriai faktor számítását akár az alapvető paraméterek módszerével is kombinálhatjuk (Milazzo, 2004). Az is kitűnik a kutatásokból, hogy a fluoreszcens sugárzás energiájával és a minta kémiai összetételével (pl. a minta abszorpciós együtthatójával) is számolni kell a felületi hatás összegzésénél.

Az ismert tényezők mellett a geológiai minták sajátosságait (Potts és társai, 1997) is figyelembe kell venni, illetve némely esetben a minta nedvességtartalmának ismerete is fontos lehet.

3.3 A módszer analitikai alkalmazása

A röntgen-fluoreszcens analízis felhasználása széleskörű, így a legkülönbözőbb alkalmazások és mérési módszerek is megtalálhatók. Mivel lehetőség van szilárd és folyadék minták vizsgálatára is, a módszerben rejlő lehetőségek kutatása

interdiszciplináris jellegű. Talajminták szennyezettségét, régi pénzérmekeket és leleteket, vagy akár a 2000. évben történt tiszai cian- és nehézfém-szennyeződés későbbi hatását is vizsgálhatjuk üledék- és halmintákban (Sándor, 2005), de XVII. századi térkép festékösszetevőinek elemzésére is találunk példát (Castro és társai, 2008). A kutatások ennek megfelelően továbbra is abban az irányban folynak, hogy javítsák a módszer analitikai tulajdonságait (pl. érzékenység, kimutatási határ) és így a lehető legtöbb felhasználási területre kiterjeszthető legyen. Az elektronikai gyártásban elsősorban a nyomtatott áramkörti lemezek ellenőrzésére vezették be a módszert. Az RoHS direktíva előírásai kapcsán azonban jelentősége ugrásszerűen megnövekedett, hiszen gyorsan és elegendő pontossággal monitorozható vele a termelési folyamat.

Ma már többféle konfiguráció áll rendelkezésre, így kiválaszthatjuk a feladathoz leginkább alkalmazható röntgen-fluoreszcens készüléket. Egy labor és egy üzem számára is hasznos analitikai eszköz lehet, ugyanakkor a gyártási területen más szempontok (természetesen a minőségbiztosítási elvekkel összhangban) lehetnek elsődlegesek. A készülék jellemzői mellett az is lényeges, hogy a módszerben rejlő lehetőségeket az alkalmazott szoftver is befolyásolhatja. A rendelkezésre álló mérési környezetet a fejezet végén szintén bemutatom.

Teljesítményjellemzők

Amennyiben analitikai eljárásra van szükségünk egy kérdés megválaszolásához, úgy tisztában kell lennünk annak alkalmazhatósági, azaz teljesítményjellemzőivel. Ennek megfelelően több ilyen mutatót is megvizsgálhatunk, melyek közül általában az érzékenység, stabilitás, ismételhetőség, reprodukálhatóság, kimutatási határ vagy éppen a méréstartomány a legfontosabbak. Ha az analitikai eljárást minőségbiztosítási elveknek megfelelően szeretnénk használni, az említett jellemzőket nemzetközi szabvány (elsősorban ISO) szerint kell kezelnünk, vagyis az előírásnak megfelelően határozhatjuk meg és ezek segítségével implementálhatjuk a módszert. Álvarez és társai (2007) részletesen bemutatják a módszer validálását³¹ az energiadiszperzív XRF analízisre, az akkor érvényben lévő ISO 17025:2005 szabványnak megfelelően. Elsősorban laborok számára kívántak gyakorlati útmutatást adni a kimutatási képesség és a mérési bizonytalanság megállapításának ismertetésével, beleértve a lehetséges akadályokat is. A cikkben kiemelik a megfelelő kalibráció szükségességét (berendezés, energia, érzékenység kalibráció) az alkalmazott referencia minták típusának megválasztásával (pl. tiszta elem fóliák használata). Számításba veszik a kísérleti körülmények okozta hatásokat (gerjesztő forrás, detektor hatékonyság, geometria), ugyanakkor hangsúlyozzák az elméleti modell kiválasztásának fontosságát. A mérés bizonytalanságának meghatározására ismertetik a főbb lépéseket, valamint halszálla (ok-okozat) diagramon összegzik is a meghatározásához szükséges tényezőket. Végül a

³¹ A validálás egy jóváhagyási folyamatot jelent, amely során a támasztott követelményeknek megfelelően igazolni kell a módszer alkalmazhatóságát.

rendszeres, belső minőség-ellenőrzés (Internal Quality Control, röviden IQC) részleteit is bemutatják, mely egy statisztikai ellenőrzési rendszer meglétét kívánja, referenciaanyagok és vakminták ellenőrzésével, illetve stabilitás tesztek végrehajtásával.

A mérési bizonytalanság meghatározására Scapin és társai (2011) publikációjában is láthatunk példát, ahogyan azt a hullámhossz- és energiadiszperzív technikák összehasonlításakor kiszámították. A mérés precizitását az ismételhetőséggel jellemzik, és ennek értékét használják fel a relatív szórás (RSD%) kiszámításakor is. Az ismétlések számát (n), a szórást (s) és a Student-féle t értéket így az alábbi módon használhatjuk fel egy megbízhatósági intervallum (R) megállapítására:

$$R = \pm t_{n-1(\frac{\alpha}{2})} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

Markowicz (2011) arra hívja fel a figyelmet, hogy a megbízható eredmények érdekében különös figyelmet kell fordítani a mintavételre, a minta-előkészítésre és a mérés paramétereinek megválasztására, hiszen ezek jelentős hibát eredményezhetnek. Tomoya (2004) a precizitást és pontosságot a röntgen-fluoreszcens analízis esetében elsősorban a helyesen alkalmazott korrekciók szükségességével hozza összefüggésbe, de számításba veszi a felület előkészítésének és a minta inhomogenitásának szerepét is. A cikk alapján a mennyiségi meghatározásoknál a röntgensugarak intenzitásának statisztikai fluktuációjával (amely összhangban van a beütések Gauss eloszlásával) számolni kell. Erre Biligiri (2007) a mérés idejét tekinti legfőbb tényezőnek, utalva arra, hogy egy szabadalommal védett statisztikai kiértékelő rendszer alapján automatikusan megállítható a mérés, amint a megfelelő precizitást elérjük.

Hernandez és társai (2007) különböző XRF készülékekkel vizsgálták ugyanazon mintákat azzal a céllal, hogy a külső labor eredményeit is felhasználva a készülékek analitikai képességét ellenőrizték. Az eredmények értékeléséhez és a tesztekhez 6-szigmás³² eszközöket és statisztikai mutatókat is felhasználtak. Így például a C_p mutatót (melynél a szórásarányt fejezzük ki, normális eloszlást feltételezve), melynek helyzetviszonyát a valódi és a mért értékek, valamint a szórások figyelembevételével kiszámított alsó (Lower Specification Limit, LSL) és felső (Upper Specification Limit, USL) specifikációs határok alapján határozhatjuk meg.

Specifikációs határ egyébként az IEC 62321 (111/24/CD) szabványban is szerepel, ez alapján kell a Pb tartalmat (RoHS szerint) is felügyelni. A P (passed, azaz átment) és az F (failed, azaz megbukott) egy átmeneti tartományt is kijelöl, így ha az eredmény ebbe a sávba esik, akkor szükség van egy megbízhatóbb analitikai eljárásra (3. táblázat). Fémes anyagokra (pl. forrasanyag) ez a határ így definiált:

$$P \leq (700 - 3\sigma) < X < (1300 + 3\sigma) \leq F \quad (9)$$

³² A Six Sigma elsősorban egy vállalati belső szabályozó/minőségjavító rendszer, mely a gyakorlati probléma statisztikai problémává történő átalakításával segíthet megtalálni az optimális megoldást (Nagy, 1998).

Egy gyártóüzem számára tehát nélkülözhetetlen, hogy megfelelő precizitással tudják a kívánt elemet meghatározni, hiszen a Pb esetében is látható, hogy igen szűk az elfogadási határ.

A konfiguráció szerepe

A kereskedelmi forgalomban kapható röntgen-fluoreszcens készülékek ma már számtalan konfigurációban rendelkezésre állnak. Az egyszerűbbtől a legdrágábbig azonban mindegyikben közös, hogy tartalmaznak röntgensugárzást gerjesztő forrást, detektort, jelfeldolgozó rendszert és vezérlő egységet. A detektálást – melyet általában a hullámhossz-diszperzív rendszereknél proporcionális számlálóval, míg energiadiszperzív berendezésekben valamilyen félvezető detektorral valósítanak meg – a detektor hatékonyságával, illetve felbontóképességével szokták jellemezni. A Si(Li) detektort elterjedten használják félvezető detektorként, azonban a legújabb SDD (Silicon Drift Detector) detektorokkal jobb beütésarány illetve felbontás érhető el (Shackley, 2010). A legújabb analizátorok (főleg TXRF és WDXRF) akár több detektorral, emellett pedig változtatható mérési geometriával is rendelkeznek.

A berendezés kialakításának (kézi vagy asztali) szerepe a fejlesztéseknek köszönhetően leginkább már csak arra korlátozódik, hogy szükség van-e hordozható készülékre. A ma beszerezhető kézi XRF készülékek ugyanis az adott célnak megfelelő gerjesztő forrással, nagy felbontású detektorral és változtatható méretű kollimátorral rendelkeznek. A szoftverük többnyire az alapvető paraméterek módszerén alapul. A legfőbb hátrányuk az asztali berendezésekkel összehasonlítva a rosszabb ismételhetőség, hiszen ha nincs fix (vagy vezérelhető) tárgyasztal, akkor nehezen jelölhető ki pontosan ugyanaz a terület. Fontos azonban megemlíteni, hogy kis rendszámú elemek (pl. $Z < 15$) vizsgálatához vákuum használata ajánlott, amit inkább az asztali készüléknél lehet biztosítani. Hernandez és társai (2007) statisztikai összehasonlítást végeztek, míg Reilly (2007) és Willis (2007) szempontokat fogalmaztak meg a választás megkönnyítéséhez.

Kisméretű elektronikai alkatrészek vizsgálatára – ha nem rendelkezünk megfelelő kollimátor mérettel, akkor – ún. kötegelt mérést javasolnak, ami azt jelenti, hogy egy mintatartóba több egyforma alkatrészt helyezünk, majd ezt egy mintának véve mérünk.

Rétegvastagság mérés

Rétegvastagságot roncsolásos vagy roncsolásmentes eljárással is mérhetünk. A roncsolásmentes rétegvastagság mérések elsősorban az elektromágneses és a sugárzásos módszereken alapulnak. Míg előbbinél főleg a mágneses indukciót vagy az örvényáram jelenségét hasznosítják, addig utóbbinál a visszaszórt elektronokat vagy a másodlagos röntgensugárzást detektálják. A karakterisztikus sugárzás detektálásán alapul Vazquez és társainak (1990) a módszere, akik intenzitásarányok (hordozó anyag és bevonat) segítségével számítják a rétegvastagságot. Ismert rétegvastagság esetén pedig a módszer

a bevonat sűrűségének és a sugarak be- és kilépési szögeinek meghatározására is alkalmas. Kísérletükben nikkel bevonatú titán lemezeket vizsgáltak 3 és 22 μ m rétegvastagság tartományban, a számításokhoz pedig az alábbi összefüggést használták fel:

$$I_{xj}^{Ti} = K_{xj} F_{xj} \varepsilon_{xj} I_0(\lambda_i) \mu\left(\frac{\lambda_i}{Ti}\right) \frac{x \exp - \left[\mu\left(\frac{\lambda_i}{Ni}\right) \operatorname{cosec} \phi_1 + \mu\left(\frac{\lambda_{xj}}{Ni}\right) \operatorname{cosec} \phi_2 \right] \rho x}{\mu\left(\frac{\lambda_i}{Ni}\right) \operatorname{cosec} \phi_1 + \mu\left(\frac{\lambda_{xj}}{Ni}\right) \operatorname{cosec} \phi_2} \quad (10)$$

ahol x_j : az alapfém vonala;
 K_{xj} : konstans tényező (geometriától, detektortól és atomi jellemzőktől függő)
 F_{xj} : elektron transzport valószínűsége, sorba fejtve
 $I_0^*(\lambda_i)$: primer sugár intenzitása λ_i hullámhosszra
 $\mu(\lambda_i; Ti)$: a Ti tömegabszorpciós együtthatója λ_i hullámhosszra
 $\mu(\lambda_i; Ni)$: a Ni tömegabszorpciós együtthatója λ_i hullámhosszra
 $\mu(\lambda_{xj}; Ni)$: a Ni tömegabszorpciós együtthatója λ_{xj} hullámhosszra
 ε_{xj} : detektor hatásfok λ_{xj} hullámhosszra
 ρ : a bevonat sűrűsége
 ϕ_1 : a minta felülete és a sugárforrás között a röntgensugárral bezárt szög
 ϕ_2 : a mért sugárzás kilépő szöge
 x : a bevonat vastagsága

A röntgen-fluoreszcens analízishez Barrea és társai (1998) is kidolgoztak egy eljárást vékony rétegek vastagságának meghatározására, ebben a modellben azonban a mérési geometriának jelentős szerepe van, hiszen a reflexió és a transzmisszió jelenségével, illetve különböző feltételek betartásával valósítható csak meg sikeres mérés. Energiadisziperzív rendszer esetére Ekinci és társai (2002) az inkoherens szórt sugárzás detektálását használták fel, ezáltal pedig a gravimetriás módszerrel egyező pontosságot tudtak elérni a rétegvastagság meghatározásánál.

A karakterisztikus sugárzás jelenségén alapuló rétegvastagság meghatározást gyakran az alapvető paraméterek módszerére alapozzák, vagyis iterálással segítik a számítást. Ahhoz, hogy a folyamat (vagy modell) alkalmazható legyen, néhány feltételnek itt is teljesülnie kell, így például a minta teljes rétegvastagsága kisebb legyen a detektor és a minta távolságánál, de a primer sugarak párhuzamossága is fontos követelmény (Rößiger & Nensel, 2004).

A módszernek számos előnye van, ugyanakkor az alapvető paraméterek módszerével történő méréshez ismernünk kell a rétegrendeket az alkotó elemeikkel együtt. A rétegek definiálása során is találkozhatunk azzal a problémával, hogy két egymást követő rétegben ugyanaz az elem nem határozható meg egyértelműen. Ez az elektronikai forrasztások esetén azt is jelenti, hogy a gyakran előforduló intermetallikus réteg vastagsága nem mérhető. Scimeca és társai (2008) szerint a Cu_xSn_y intermetallikus

rétegből csupán az ónt tudnánk meghatározni az XRF módszerrel, ez pedig 40%-kal vékonyabb IMC réteg mérését eredményezné.

A rétegvastagság mérés tartományának természetesen a minta mátrixa okozta korlátja is van, így a gyakorlatban ezzel is számolnunk kell.

A röntgenspektrométer és a WinFTM program bemutatása

A mérésekhez használt asztali röntgenspektrométer (Fischerscope X-Ray XDAL típusú, 50kV-os gyorsító feszültségű, volfrám anódú, félvezető PIN detektorral (többcsatornás analizátor, <200eV felbontóképességgel) ellátott berendezés) mellé a gyártó (Helmuth Fischer GmbH) egy vezérlő szoftvert is biztosít. Ennek segítségével az alábbi (főbb) beállításokat végezhetjük el:

- a) mérési paraméterek beállítása: mérőmodul (választás vagy készítés), mérési idő, mérési távolság, kollimátor méret, elsődleges filter, nagyfeszültség
- b) kalibrálás: tárolt spektrumokkal (spektrumkönyvtár használata) vagy empirikusan
- c) tárgyasztal programozás: előpozicionálás után a megadott pontokon és a választott sorrendben automatikus mérés végrehajtása
- d) statisztikai mutatók megjelenítése: átlag, szórás, szórás varianciája, minimum, maximum, terjedelem
- e) adatok exportálása: összetételi spektrum a megjelölt elemekkel, dokumentum a szükséges adatokkal (a beállított jegyzőkönyv formátum szerint)

A WinFTM (Fischer Thickness Measurement for Windows) v.6.20 programmal lehetőség van akár 24 különböző elem egyidejű mérésére, továbbá a program az RoHS mérésekre is felkészített, így azok eredményéről egyszerűsített értékelést is ad a 9. egyenlet alapján. A mérések megbízhatóságát egyébként egy *mq* (measurement quality) érték jelöli, melyet a program az elméleti és a mért spektrumok alapján határoz meg. Mérőmodulok készítésekor előre definiálhatók a rétegek (az elemek kiválasztásával, sűrűségük megadásával), valamint a beállítások mérésekhez köthetők. A spektrumok kiértékelésekor csatornánként (színképvonalanként) láthatók a beütésszámok, elemenként viszont nem lehetséges az intenzitásokat (beütésszám) számszerűen megjeleníteni. Fontos megjegyezni azt is, hogy a minta felületére való fókuszálással a korrekt mérési távolság automatikusan állítható. Ezt DCM (distance controlled measurement, azaz távolság vezérelt mérés) módszernek is nevezik a szakirodalomban (Röbiger & Nensel, 2006). A program egyébként kevésbé elterjedt az AXIL (iterálás a legkisebb négyzetek módszerével) szoftverhez képest, ami a spektrumok számítógépes kiértékelésében mérőföldkövet jelentett (Vekemans és társai, 1994).

4. Célkitűzések

A feldolgozott szakirodalom alapján megállapítható, hogy a röntgen-fluoreszcens analízis egy dinamikusan fejlődő anyagvizsgálati módszer, mely használható rétegvastagság meghatározására is. Alkalmazhatóságának korlátjait elsősorban a konfiguráció határozza meg, a kiértékelések pontosságát pedig matematikai korrekciós modellek biztosítják. A felhasználási célok különbözőek lehetnek, ennek megfelelően egyes tulajdonságai nagyobb hangsúlyt kaphatnak. Így például az alapvető paraméterek módszere ötvözetek azonosításakor igen hasznos lehet, azonban kis koncentrációban ($<0,1\%$) jelenlévő szennyező elemek kimutatásakor már nem biztos, hogy elegendőnek bizonyul. A mérések során a rendelkezésre álló berendezést és szoftvert csupán alkalmaztam, így a módszer fejlesztése nem célja az értekezésnek.

A forrasztástechnológia áttekintéséből az is látható, hogy az alkatrészek és áramköri lapok bevonatának (pl. előőnozás) fontos szerepe van a forrasztás eredményében az alkalmazott forrasztanyag tulajdonságaival együtt. A röntgen-fluoreszcens módszer alkalmazható a kontaktfelületek vizsgálatára, valamint a forrasztanyagok és alkatrészek ólomtartalmának monitorozására is. Habár elfogadottan használható az analízis az IEC 62321 szabványnak megfelelő elemzésre, mégis rendelkezni kell egy belső minőségirányítási rendszerrel, mely tulajdonképpen megköveteli a módszer körültekintő validálását. Ennek vizsgálata már elősegíti a kutatómunkát, azaz gyakorlati ismereteket lehet így szerezni és azokat rendszerezve kritériumokat is lehet felállítani. A forrasztási technológia és az ott felhasznált anyagok tulajdonságaiból következik, hogy a vizsgálatok elvégzésére leginkább a forrasztás előtt van lehetőség, hiszen a kötés létrehozása után már nem biztos, hogy rendelkezünk megfelelő mintavételi (mérési) hellyel.

Az értekezésben olyan speciális esetek kerülnek bemutatásra, melyek a módszer használhatóságát mutatják. Így például tiszta elemes (TE) és multielemes (ME) eljárásokat hasonlítottam össze ón-ezüst alapú ötvözetek ólomtartalmának meghatározásakor, vagy éppen ón bevonatok esetén a vegyületréteg vastagságának a mérés eredményére gyakorolt hatását vizsgáltam. A mérések optimális kivitelezése mindenekelőtt tapasztalatot igényelt, így kísérleteimet mérések sokaságára alapozva állítottam össze.

Az értekezés célkitűzéseit a forrasztási technológia különbözőségeiből adódóan két téma köré csoportosítottam. Azokban az esetekben, ahol a forrasztanyagot olvadék állapotban juttatják a forrasztandó felületre (hullám- és bélyegforrasztás), ott a forrasztókád összetételét reprezentáló minták elemzésével kapcsolatban foglalmaztam meg kérdéseimet. A másik esetben a bevonatok vizsgálatára fókuszáltam, mely elsősorban az áramköri lapok és az alkatrészek előőnozott rétegeit jelentette.

A forrasztanyag ötvözetek (v. tömbi minták) vizsgálatához – melyek az alkalmazott módszer szerint végtelen vastag mintáknak is tekinthetők – az 1-es pontban, míg a

bevonatok (beleértve az alkatrészek és áramköri lapok bevonatait is) – mint átmeneti vastagságú rétegek – vizsgálatához a 2-es pontban fogalmaztam meg a célkitűzéseket.

1.) Az ólomtartalomra vonatkozó kimutatási képességet befolyásoló tényezők vizsgálata ón-ezüst alapú forrasztanyagok esetén. Ehhez a következő kérdéseket tettem fel:

- a) Milyen paraméterekkel jellemezhető a röntgenspektrométer alkalmazhatósága, amennyiben olvadék állapotban kivett (és megszilárdított) mintákat vizsgálunk?
- b) Hogyan befolyásolja a mérés eredményét az alkalmazott számítási módszer?
- c) Hogyan befolyásolja a mérés eredményét a minta homogenitásának változtatása, azaz a mintavétel során a lehűlési sebesség módosítása?
- d) Hogyan lehet megtervezni a multieleemes kalibrációhoz a referenciaanyagok összetételét?

2.) A vegyületfázis szerepének (megjelenésének és mennyiségének) vizsgálata az intenzitásarányon alapuló rétegvastagság mérések esetén. Ehhez a következő kérdéseket tettem fel:

- a) Hogyan befolyásolják a bevonat jellemzői a mért rétegvastagságot?
- b) Hogyan befolyásolja a vegyültreteg megjelenése a mérés eredményét?
- c) Kimutatható-e a vegyültreteg jelenléte, valamint a vastagsága becsülhető-e?
- d) Újraömllesztéses forrasztás esetén a mérés eredményét milyen mértékben befolyásolja a Cu beoldódása?

A feltett kérdések megválaszolásához (és a tézisek bizonyításához) szükség volt kísérletekre, ugyanis a rendelkezésre álló minták nem fedték le a vizsgálni kívánt eseteket. Ezeket a kísérleteket a technológiai lehetőségeket figyelembe véve terveztem meg, vagyis olyan mintákat készítettem, melyek a valóságban előfordulhatnak, valamint a vizsgálat követelményeinek megfelelnek.

A forrasztanyagok vizsgálatához kalibráló mintasorozatot (referencia mintákat) készítettem különböző mennyiségű ólommal szennyezve, emellett a hűtés sebességének változtatásával módosítottam a kialakuló szövetszerkezetet. A bevonatok vizsgálatánál hőkezeléssel hoztam létre intermetallikus réteget különböző vastagságú galvanikus ónbevonat esetén, valamint pasztázott kontaktfelületű (de nem beültetett) áramköri lemezeket eltérő csúcshőmérsékleten megömlesztve jól összehasonlítható forraszkötéseket is kaptam.

5. Ólomtartalom meghatározása Sn-Ag alapú tömbi forrasztanyagokban

A fő-, mellék- és nyomalkotók meghatározására egyaránt szükség van az ólommentes forrasztanyag esetében, hiszen a főalkotók – ez esetben az ón és az ezüst – mellett az ötvözet tulajdonságait a jelenlévő mellékalkotók (pl. réz) mennyisége is befolyásolja. Emellett az ólommentességet is folyamatosan ellenőrizni kell, amely így már 3 koncentráció nagyságrendet átfogó munkatartomány egyidejű vizsgálhatóságát igényli.

A fejezetet úgy osztottam fel, hogy a mérések sorrendje tükrözze a kutatás előrehaladását. Először a kiszámított analitikai mutatókról esik szó, majd ezek alapján a forrasztanyag minták méréséből kapott adatok bemutatása következik. Ezt követően a kalibráció kiváltásának illetve módosításának lehetősége, továbbá a minta szövetszerkezetének (és inhomogenitásának) szerepe kerül tárgyalásra. Végül a koncentráció meghatározására is megvizsgáltam egy módszert, melyhez parancssoros MATLAB környezetben optimalizálást is megvalósítottam. Az elvégzett munka során olyan eredmények is születtek, melyek nem tartoztak szorosan a célkitűzéshez, azonban bemutatásukat mindenképp szükségesnek tartottam.

5.1 Teljesítményjellemzők vizsgálata

Ebben a pontban ismert összetételű (tanúsítással rendelkező hiteles) anyagminták segítségével mutatom be az alkalmazott konfiguráció főbb analitikai jellemzőit. A referenciaanyagok bizonylatoltak, ezért használatuk során valamennyi esetben az azonosítóikra hivatkozom. A referenciák összetételét (és az 'u' mérési bizonytalanságot 95%-os megbízhatósági szinten) a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat Hitelesített anyagminták Sn-Ag-Cu forrasztötvözetek ólomtartalmának méréséhez

Azonosító	Elem	c, wt%	u (%)	Azonosító	Elem	c, wt%	u (%)
ADGGY	Sn	99,999	0,001	ADHBQ	Ag	2,90	0,15
					Pb	0,009	0,002
ADGTV	Ag	2,92	0,15	ADHBT	Cu	0,48	0,05
ADHAO	Cu	0,95	0,05		Ag	2,97	0,15
ADHAV	Cu	0,96	0,05	ADHQE	Cu	0,47	0,05
	Pb	0,009	0,002		Ag	2,97	0,15
ADHBC	Cu	0,97	0,05		Pb	0,007	0,002
	Pb	0,096	0,005	ADGNC	Cu	0,47	0,05
ADHBJ	Cu	0,49	0,05		Ag	2,86	0,15
	Ag	3,96	0,15		Pb	0,088	0,005

Az analitikai mutatók közül a kimutatási határ (és az érzékenység), a szelektivitás, a pontosság és a precizitás, valamint az ismételhetőség került megvizsgálásra. Emellett a

tiszta elemes és a multielemes kalibrációt is összehasonlítottam a kiszámított mutatók alapján.

Első lépésként szükség volt a mérőmodulok (a programban DefMA³³ feltételek) definiálására, azaz a mérendő anyag összetevőit és a kalibráció módját is rögzíteni kellett. Amennyiben tiszta elemes kalibrációt választunk, úgy csak tiszta elemekkel történő kalibrálásra van szükség. A másik esetben a többalkotós minták elméleti összetételét is meg kellett adni, így a program a kalibráció végeztével korrekciót számolt a további mérésekhez. Mivel a referenciaanyagok egyszerre (azaz egyetlen mérőmodulban) is alkalmazhatók, így mind a 10 anyagmintát felhasználtam a kalibrációhoz. A tiszta elemes kalibrációhoz csak az Sn, Cu, Ag és Pb mintákat kellett megmérni (ezek szintén hitelesítettek). A kalibrálás során referenciaanyagoként elegendő volt 180 másodperc, mivel ez már az ajánlott időintervallumba esik (Shackley, 2010).

Ahhoz, hogy az alkalmazott kalibrációt értékelni tudjam, az ismert összetételű ADHQE és ADGNC mintákat használtam fel, melyeken párhuzamos méréseket végeztem. A kimutatási határt – és ebből következően a meghatározási határt – az ADHBT referenciaanyag segítségével állapítottam meg.

Giaque és társai (1993) nyomelemek meghatározásánál a mérési idő növelésével tudták javítani a precizitást, így 1000 másodperces mérésnél a legtöbb nyomelemre 7% körüli relatív szórást tapasztaltak. Az azóta eltelt közel 20 év során a műszaki tartalom jelentősen fejlődött, így általában rövidebb idő alatt is elérhető ilyen mértékű precizitás. A mérési idő növelésével tulajdonképpen nem változik a spektrum jellege, de az intenzitásértéke növelhető (Gullayanon, 2011).

A mérésre felkészített berendezéssel már megvizsgálhattam, hogy a mérési idő a mérés pontosságát és precizitását milyen mértékben befolyásolja. Így 30 és 180 másodperc (s) között négy különböző időtartamú (30 s; 60 s; 120 s; 180 s) méréssorozat eredményeit hasonlítottam össze az ADGNC minta felhasználásával.

A mérési adatok kiértékelése

A WinFTM v.6.20 szoftverrel létrehoztam egy 'SnAgCuPb Fischer' nevű modult, mellyel az empirikus (vagy multielemes) kalibrálást, valamint egy 'SAC305 FP method' nevű modult, mellyel a tiszta elemes kalibráció eredményét vizsgáltam. A mérésekhez 50 kV gyorsító feszültséget, automatikusan számított áramerősséget, Ni szűrőt valamint drift³⁴ kompenzációt alkalmaztam. A mérési távolságot minimálisra állítottam (~0,00 mm a program szerint).

A mérések eredményét valamennyi esetben text formátumú fájlba exportáltam.

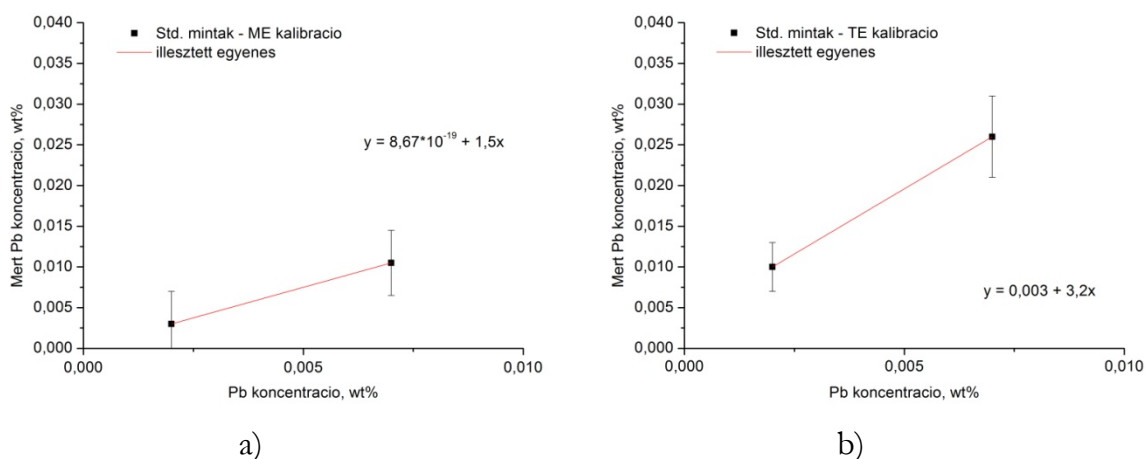
³³ Definition of Measurement and Application, azaz a mérések és alkalmazások feltételeinek definiálása.

³⁴ A drift kompenzációval a spektrumon megjelenő csúcsok nem megfelelő pozícióját lehet korrigálni.

Kimutatási és meghatározási határ – A hitelesített referenciaanyagokkal történt kalibráció elvégzése után a vakmintának kiválasztott, háromalkotós ADHBT (Ag és Cu ötvözővel) mintával a kimutatási határt (D_L) határoztam meg. Ennek ólomtartalma a gyártótól kapott információ alapján 20ppm. Záray & Tatár (2012) definíciója szerint a kimutatási határ a vakminta közepes válaszejelének ($\bar{x}$) és a vakminta válaszejel háromszoros tapasztalati szórásának (3σ) összegével megegyező, amennyiben vakérték korrekciót nem alkalmazunk a kalibrációs görbe megszerkesztése előtt. Képlettel:

$$D_L = \bar{x} + 3\sigma \quad (11)$$

A számítás eredményét a 7. táblázat tartalmazza. Az érzékenységet (vagyis a kalibrációs görbe meredekségét) a számításhoz nem szükséges ismernünk, ugyanakkor ez a mért ólomkoncentrációkra illesztett egyenesből (12. ábra) könnyen meghatározható.



12. ábra Érzékenység meghatározásához a kalibrációs görbe felvétele – a) multielemes kalibrációval – b) tiszta elemes kalibrációval

7. táblázat A kimutatási határ meghatározásának eredménye

Paraméter	Multielemes kalibráció	Tiszta elemes kalibráció
$\bar{x}$	0,0025 wt ⁰ %	0,0105 wt ⁰ %
σ	0,0039 wt ⁰ %	0,0029 wt ⁰ %
Vakérték, 'a'	0	0,003 wt ⁰ %
Kimutatási határ, D_L	0,014 wt ⁰ %	0,019 wt ⁰ %

A 7. táblázat alapján megállapítható, hogy a tiszta elemes kalibrációnál a zavaró hatásból eredő vakértékkel (tengelymetszet, 'a') mindenképp számolni kell, míg a multielemes kalibráció esetében ez az érték gyakorlatilag 0 (azaz origón áthaladó a mérőgörbe). Az is megállapítható (a 12. ábrát is figyelembe véve), hogy a multielemes kalibrációval kapott értékek a valósághoz közelebb állnak. A kimutatási határból számított meghatározási határ, amit jellemzően a kimutatási határ 5- vagy 10-szeresének szoktak venni (Galbács és társai, 2003) pedig eléggé közel esik a 9. egyenletből kapott alsó specifikációs határhoz (700- 3σ , ppm). Ez megerősíti azt a tényt, hogy ez és az ilyen kaliberű XRF berendezések az RoHS direktívának megfelelően elsősorban monitorozásra (előszűrésre) hivatottak.

Pontosság, precizitás, ismételhetőség – A mérésre felkészített spektrométerrel kapott értékek főbb jellemzőit (számtani középérték ($\bar{x}$), tapasztalati szórás (s), relatív szórás (RSD%)) összesítő táblázat (8. táblázat) segítségével mutatom be, majd ezekből statisztikai eszközökkel mutatókat számítok. A kalibráció során kísérletet tettem a 60 másodperces kalibrálási idő alkalmazására is (ez ME60-nal van jelölve), így a kiértékelés ezzel együtt már három (TE; ME60; ME180) eljárást tartalmaz. A középértékek elemzése mellett varianciaanalízist (szokásos elnevezése az ANOVA³⁵ mozaikszó) is végeztem, valamint az elméleti részben említett folyamatképeségi mutatókat (C_p) is elemeztem. Emellett azt is vizsgáltam, hogy az ólom és a többi elem (Ag és Cu) mérési adatai között van-e sztochasztikus kapcsolat. Utóbbit Pearson-féle korrelációs együtthatókkal jellemeztem, mely koefficiensek a -1 és 1 közötti intervallumban értelmezhetők, a kapcsolat irányával együtt (Montgomery és társai, 2012).

8. táblázat A kalibrálást követő mérések eredményei

Beállítás	ADHQE minta			ADGNC minta		
	TE	ME60	ME180	TE	ME60	ME180
	Pb (0,007 wt%)			Pb (0,088 wt%)		
x	0,026	0,010	0,011	0,105	0,086	0,092
s	0,005	0,013	0,004	0,006	0,015	0,008
RSD (%)	19,3	130,0	40,5	6,1	17,9	8,3
	Cu (0,47 wt%)			Cu (0,47 wt%)		
x	0,58	0,46	0,46	0,63	0,50	0,51
s	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01
RSD (%)	3,0	5,3	3,0	3,2	5,4	2,8
	Ag (2,97 wt%)			Ag (2,86 wt%)		
x	2,96	2,91	2,94	2,92	2,87	2,90
s	0,03	0,07	0,02	0,02	0,06	0,03
RSD (%)	1,1	2,3	0,8	0,8	2,2	0,9

A 8. táblázat alapján látható, hogy a legnagyobb relatív szórást a 60 másodperces kalibrálás eredményezi. A szórásokat azonban megvizsgálom abból a szempontból is, hogy a minták különbözősége valamint a kalibrálás módja között van-e kölcsönhatás. A mérőeszközöknél használatos Gauge Reproducibility & Repeatability³⁶ (azaz a műszer reprodukálhatósági és ismételhetőségi vizsgálata) analízist erre a célra megfelelőnek tartom, mivel ez egy kéttényezős (két-utas) ANOVA vizsgálat is egyben. A próba feltételeit (pl. a mérőrendszer szórása – amit a vakmintával határoztam meg – kisebb legyen a minták szórásánál) előzetesen megvizsgáltam. Mivel a varianciaanalízis egyfajta

³⁵ ANalysis Of VAriance (varianciaanalízis) alapvetően egy döntéshozó eszköz, amit Sir Ronald Fisher brit statisztikus fejlesztett ki, a kísérletek eredményeinek értelmezésére (Fisher, 1926). Alkalmas a különböző csoportok középértékbeli eltéréseinek, valamint az ingadozás forrásainak elemzésére (a centrális határeloszlás tétel segítségével).

³⁶ A GR&R alapvetően kvantitatív becslést ad a mérés szóródásának nagyságáról és típusairól, valamint alkalmas a mérőrendszer korlátainak számszerűsítésére (Vardeman & VanValkenburg, 1999).

hipotézisvizsgálat, így meg kell adni a szükséges szignifikancia szintet is. Ezt 95%-nak választottam, így amennyiben a számított P (probability, azaz valószínűség) érték kisebb 0,05-nél, akkor a tényező szignifikáns.

9. táblázat Kéttényezős ANOVA elemzés eredménye³⁷

Source (ingadozás forrása)	DF	SS	MS	F	P
Minták	1	0,0933	9,33E-02	2554,98	0,0004
Beállítások	2	0,00323	1,62E-03	44,25	0,0221
Beállítások*Minták	2	7,3E-05	3,65E-05	0,39	0,6763
Repeatability (ismételhetőség)	54	0,00501	9,27E-05		
Total (teljes)	59	0,10161			

forrás: Minitab 12.1 program

A 9. táblázatból csak a P értéket használtam fel, amely alapján a minták jól megkülönböztethetők. A beállítások (a különböző kalibrálások) jelentős szerepet játszottak a mérésben, ugyanis a mérések átlagai különböznek. Ugyanakkor a beállítások és a minták között nem volt interakció, amit a nagy (>0,25) P érték mutat.

A pontosság és precizitás ma már azonos súllyal szerepel a minőségfelfogásban (a Taguchi-féle veszteségfüggvény alapján (Taguchi, 1986)), így fontos jellemezni, hogy a középérték mennyire centrált, illetve mennyire van a szórás a specifikációs határoktól. Ezzel tulajdonképpen azt elemeztem, hogy a vakmintával meghatározott szórás és a minták tényleges ólomtartalma alapján a mért értékek hogyan helyezkednek el. Ezeket folyamatképességi mutatókkal, a C_{pk} ³⁸ és a Z minőségi indexekkel vizsgálhatjuk. Előbbinél egy alsó és egy felső értéket számítunk, melyek közül a kisebbik érték jellemzi a folyamat képességét. Képlettel a határok (alsó és felső) így definiálhatók (Hernandez és társai, 2007):

$$C_{pkL} = \frac{[x - (X - 3S)]}{3s} \text{ és } C_{pkU} = \frac{[(X + 3S) - x]}{3s} \quad (12)$$

ahol X a valódi érték, x a mért érték, S a vakmintával meghatározott szórás, s pedig a mérések tapasztalati szórása. A kiszámított mutatókat a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat Az ólomtartalom mérés ingadozásának jellemzése folyamatképességi mutatóval

C_p mutató	ADHQE			ADGNC		
	TE	ME60	ME180	TE	ME60	ME180
C_{pkU}	-0,24	0,22	0,67	-0,40	0,30	0,35
C_{pkL}	2,26	0,38	1,22	1,34	0,22	0,70

³⁷ A táblázat jelölései: DF a szabadsági fokokat, SS a szórás négyzetösszegeket, MS a négyzet-közepet, F az F-tesztet, P pedig a szignifikanciát jelöli.

³⁸ A C_p az angol folyamatképesség (process capability) szóból ered, míg a k index a korrigált (k-szoros szórás tartomány) mutatóra utal.

Minél közelebb van egymáshoz e két érték, a mérés annál pontosabb. Az index nagysága a precizitást mutatja, mely 1 feletti értéknél már jónak mondható, ugyanakkor a negatív előjel a tűrésmezőn kívüli elhelyezkedést mutatja (Solecki, 2010). A 10. táblázat alapján megfigyelhető, hogy a megadott tűréshatáron belül csak a multielemes kalibrációval mérhetünk. A két multielemes kalibráció közül a 180 másodperces adott jobb eredményt (mivel a 60 másodpercesnek jelentős a szórása), ezek közül is az ADHQE minta esetében pontosabb a mérésünk. Itt már 1 feletti C_p értéket is láthatunk.

Az átlagok eltolódását a szórástandardizálás³⁹ módszerével is vizsgálhatnánk. Ebben az esetben a kalibrációk esetében 1 alatti, míg a TE módszernél az ADHQE mintára $Z=3,8$, míg az ADGNC mintára $Z=2,6$ értéket kapunk. Ez kifejezi azt, ami az előzőekben nem mutatkozott egyértelműnek, vagyis a TE módszer nagyobb koncentrációnál már pontosabb eredményt ad, ugyanakkor nem korrigált, jelentős zavaró hatást is mutat.

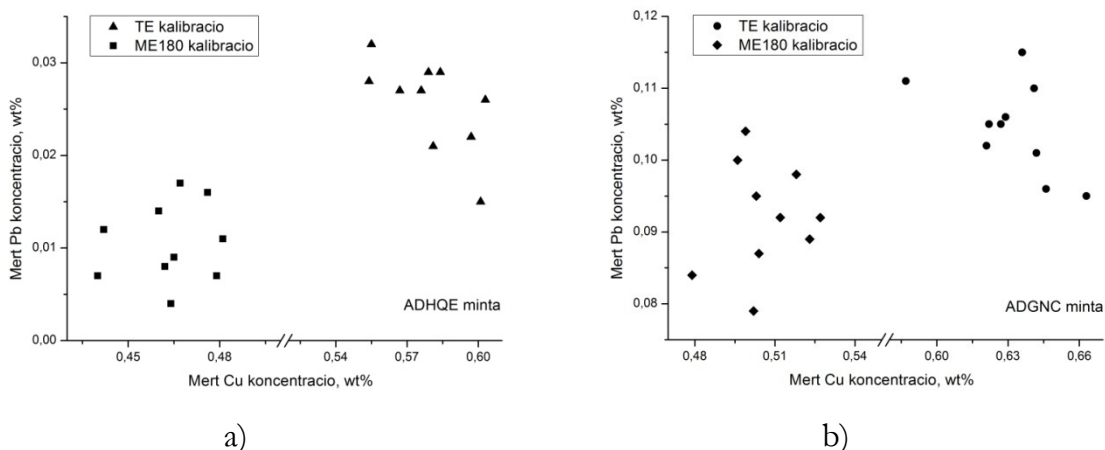
Szelektivitás – Ezt általában nem szokták kvantitatívan jellemezni, a mátrixhatások matematikai korrekciójának értékelése miatt azonban célszerűnek tartottam megvizsgálni. Ehhez mintánként 1-1 pontban, 10 egymás utáni mérés adataira végeztem korrelációs számítást, melynek eredményeit elempáronként számszerűsítettem (11. táblázat). Amennyiben az együttható 0, vagy nullához közeli, úgy az adott ötvöző (v. szennyező) elem szelektíven meghatározható.

11. táblázat Sztochasztikus kapcsolat vizsgálata az ólom és az ötvöző elemek között

Kapcsolat	ADHQE minta			ADGNC minta		
	TE	ME60	ME180	TE	ME60	ME180
r(Cu; Pb)	-0,66	0,03	0,15	-0,55	0,23	0,13
r(Ag; Pb)	0,09	-0,17	-0,10	0,00	-0,25	-0,09
r(Ag; Cu)	-0,29	0,40	0,40	0,03	0,27	0,35

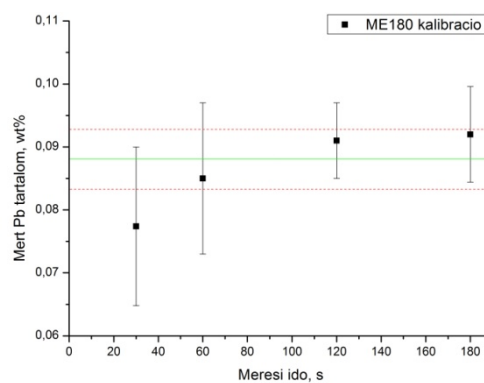
A 11. táblázat alapján az ólomtartalom mérését az Ag tartalom egyik esetben sem befolyásolta jelentősen, habár a 60 másodperces kalibrációnál gyenge kapcsolat volt megfigyelhető. A réz és az ólom elemek között viszont már közepesnél erősebb (-0,66 és -0,55) korrelációra is volt példa (TE eljárás), vagyis itt már jelentősen befolyásolhatta az ólomtartalom meghatározását a mintában lévő Cu tartalom. Az előjel alapján a Cu tartalom növekedése a kimutatott ólom mennyiségét csökkentheti. Ez olyan esetekben okozhat problémát, ahol a Cu beoldódása fokozott és koncentrációja a tűréshatár (ami az ólommentes forrasztásnál 1,0wt% körüli) közelében mozog. A kapcsolat szorosságát a mért Cu és Pb értékek grafikus ábrázolásával is megvizsgáltam. A 13. ábrán az ADHQE és ADGNC minta esetében is megfigyelhető a trend a tiszta elemes (TE) kalibráció pontjaira.

³⁹ A statisztikában ezt Z transzformációnak is nevezik, mely azt fejezi ki, hogy a mért érték hány szórásnyi távolságra van a valódi értéktől (a valódi érték és a mért érték különbségét osztjuk a szórással).



13. ábra Az ismérvek közötti kapcsolat szorosságának ábrázolása – a) ADHQE mintánál – b) ADGNC mintánál

A mérési idő szerepe – Az eredmények alapján a 180 másodperces kalibráció javította a szelektivitást, továbbá kellően pontos és precíz mérést biztosított a vizsgált koncentráció tartományban. Arra vonatkozóan, hogy mekkora lesz a mérésünk hibája, ha a kalibrált berendezéssel a kalibráció idejénél rövidebb ideig mérünk, nem találtam utalást. Természetesnek tűnhet ugyanis, hogy a spektrum felvétele (gyűjtési idő) a kalibrációéval megegyező időtartamú legyen. Az ADGNC mintával azonban a



14. ábra A mérési idő szerepe az ADGNC minta vizsgálatánál (Pb $0,088 \pm 0,005 \text{ wt\%}$)

30, 60 és a 120 másodperces mérési idővel kapott adatokat is megvizsgáltam (14. ábra). A diagramon jól látható, hogy a 30 másodperces mérés középértéke kiesik a referenciaanyag konfidencia sávjából, ugyanakkor a többi esetben azon belül mértem. A mérés bizonytalansága a mérési idő növelésével javult, vagyis a legrövidebb mérési időnél volt a legnagyobb. Fontos kiemelni, hogy a 120 másodperces méréseknél tapasztalt legkisebb szórás a detektor illetve az elektronika mérsékeltebb jelingadozása (kisebb véletlenszerű hiba) is okozhatta. A 60 másodperces mérésnél tapasztalt 15%-os és a 180 másodpercnél jellemző 8%-os relatív szórás jelentősnek tűnik, a gyakorlatban azonban ez 70 illetve 130 ppm mennyiséget jelent.

5.2 Kalibráció az ólomtartalom változtatásával

Az előző fejezet alapján látható, hogy a kalibráció minőségének közvetlen hatása van az eredmény megbízhatóságára. Az 5.1 pontban hitelesített referenciaanyag segítségével vizsgáltam a kalibrálások eredményét illetve a referenciaanyag elhagyhatóságát. Ebben a

fejezetben a bizonylatolt minták kiválthatóságát vizsgálom. Feltételeztem ugyanis, hogy az alkalmazott forrasztanyagot különböző mennyiségben ólommal szennyezve belső referenciaként használható mintákat kaphatunk. Ennek igazolására azért van szükség, mivel a forrasztanyagok fejlesztésével párhuzamosan az XRF vizsgálatok egyre több multieleemes referencia mintát igényelhetnek.

Az ED-XRF analízishez a hitelesített ötvözeteket kereskedelmi (3-4 kilences) tisztaságú alapanyagokból készítik⁴⁰ – többnyire öntéssel. Az öntés homogén elemeloszlást biztosít, ugyanakkor az öntvényt a megfelelő homogenitás eléréséhez akár négyszer is újraolvasztják (Sn-3.5Agwt% forrasztanyag előállításánál Shen és társai (2006) is ezt alkalmazták). Arra is találhatunk példát, hogy a hőmérséklet emelésével biztosították az ötvözet kellő homogenitását, így például Kar és társai (2007) 700°C-on hozták létre Sn-3.5Ag-0.5Cu ötvözetüket (kvarc csőben, védőgázban, 3 órás hőn tartással). Ugyanakkor Wang és társai (2009) az olvasztást csak 400°C-on végezték, de a hőn tartás ideje itt is 3 óra volt. Újraolvasztásra ebben a publikációban nem találunk utalást. Kim és társai (2002) esetében ilyen összetételű ötvözetnél a többszöri újraolvasztáshoz a 300°C és 1 óra elegendőnek bizonyult. Mindemellett a referencia minták porkohászati eljárással (melynek szakaszai a porok összekeverése, sajtolása és hőkezelése) is előállíthatók lennének, de a szinterelés⁴¹ miatt porozitással (és így sűrűségbeli eltérésekkel) számolni kellene.

Referenciaanyagok készítése – A kísérlethez kereskedelmi forgalomban kapható Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305) és Sn-3.5Ag-3.2Bi-1.6Sb-0.5Cu-0.15Ni (InnoLot) forrasztanyagot használtam fel. Az ólomtartalmat a kimutatási határ és 0,1wt% között változtattam, melyet reszelék formában (a Pb tisztasága 99,99wt% volt) analitikai mérleg segítségével adagoltam. Mintánként 100gr ötvözetet készítettem, így 200 ppm Pb tartalom 20 mg-nak felelt meg. Fontos megjegyezni, hogy a SAC305 ötvözetben 400 ppm volt a kiinduló Pb mennyiség (SAC1 minta), így a kalibrálásnál az ennél kisebb koncentrációt az ADHQE mintával pótoltam. Az olvasztást a Fémtani Tanszék Hőkezelő Laboratóriumában végeztem, 700°C-on, 2 órás hőn tartással. A mintákat kemencében hűtöttem, majd homogenizálásként egy újraolvasztást végeztem (350°C, 1 óra). A hűtés réz kokillával történt, mellyel jelentős hűtési sebességet ($\sim 10^3$ K/s) tudtam megvalósítani (Tomolya és társai (2010) alapján). A lassú hűtést igyekeztem elkerülni, ugyanis az a nagyméretű kiválások létrejötteként (pl. Ag₃Sn lemezek) kedvez, ebből adódóan pedig rontja az XRF vizsgálat megbízhatóságát (az inhomogenitás miatt). Ezt a problémát részletesebben az 5.3 fejezetben ismertetem.

Amennyiben az InnoLot forrasztanyagra is multieleemes referenciasorozatot szeretnénk készíteni (készíttetni), úgy érdemes mérlegelni, hogy mely ötvözőt kívánjuk változtatni a pontosabb kalibráció érdekében. Ugyanis a forrasztanyag 5 ötvözőjét (Ni, Cu, Ag, Sb,

⁴⁰ Az angliai MBH Analytical Ltd. weblapján erről részletesebben is olvashatunk. www.mbh.co.uk

⁴¹ A szinterelés olyan hőkezelés, amely során az addig rugalmasan összetapadt porszemcsék között kémiai kötést hoznak létre. A folyamat szilárd állapotban történik, számottevő térfogatsökkenéssel (zsugorodással).

Bi) és az ólomtartalmat – mint szennyezőt – két koncentrációban változtatva összesen 2⁶ (azaz 64) mintára lenne szükségünk.⁴² Természetesen ez csökkenthető a kimenetek megfelelő felezésével, vagy akár negyedelésével.

A minták pontos összetétele ICP eljárással, három párhuzamos méréssel lett meghatározva.⁴³ Az olvasztással készített referenciaanyagok elemeinek koncentrációit (95%-os megbízhatósági szinten) a 12. táblázat tartalmazza (az R a fennmaradóra utal).

12. táblázat Az olvasztással készített belső referenciaanyagok kémiai összetétele

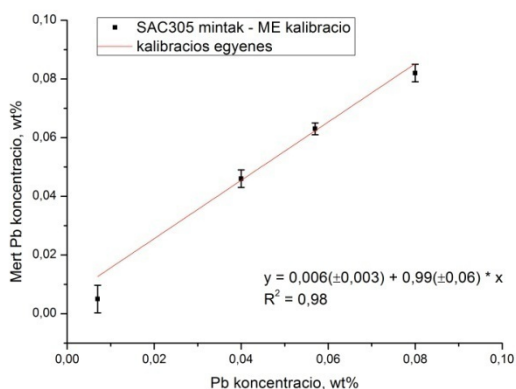
Minta	Összetétel, wt%													
	Cu	u	Ag	u	Pb	u	Bi	u	Ni	u	Sb	u	Sn	u
SAC1	0,45	0,02	3,13	0,21	0,040	0,004	---	---	---	---	---	---	R	---
SAC2	0,52	0,03	3,22	0,40	0,057	0,005	---	---	---	---	---	---	R	---
SAC3	0,49	0,03	3,19	0,05	0,080	0,002	---	---	---	---	---	---	R	---
IL1	0,73	0,25	3,63	0,74	0,019	0,002	3,71	0,44	0,18	0,12	1,68	0,13	R	---
IL2	0,50	0,10	2,96	0,21	0,043	0,004	3,11	0,06	0,10	0,05	1,71	0,06	R	---
IL3	0,56	0,14	3,39	0,09	0,055	0,007	3,70	0,43	0,08	0,07	1,57	0,07	R	---
IL4	0,74	0,20	3,68	0,31	0,100	0,006	3,15	0,23	0,18	0,07	1,60	0,14	R	---

A minták előkészítése beágyazással, majd ezt követően csiszolással (600-as és 1000-es papíron) történt. A kalibráláshoz így azonos felületi minőségű, kb. 20 mm² területű, jelentős felületi hatásoktól mentesített mintákat kaptam. A hitelesített referenciaanyagok (5.1 fejezet) azonos méretűek voltak, a használható felületük kb. 15 mm². Ezen referencia minták kristályosítási körülményeiről és a felületük előkészítéséről nem volt információ.

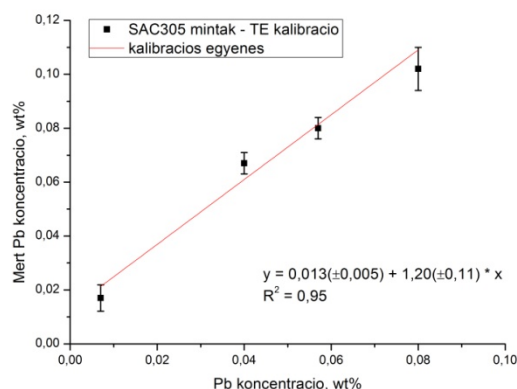
Regressziós értékek számítása – Az ólomtartalom változtatásával kapott 4-4 minta esetében a kalibráció megfelelőségét a pontokra illesztett lineáris (R-négyzet és meredekség) jellemeztem. A 15. és a 16. ábrákon a három- és a hatalkotós ötvözetekre kapott diagramok (a multi- és tiszta elemes kalibrációk eredményei) láthatók. Megfigyelhető, hogy a SAC305 forrasanyag esetében jobb R-négyzet értékeket kaptam, mint az InnoLot ötvözetnél. Továbbá a multielemes kalibrációnál mindkét esetben jobb az R-négyzet értékek, mint a tiszta elemes módszernél. Az egyenesek meredeksége igen változatos, itt szintén a multielemes SAC305 ötvözeté a legmegfelelőbb (b=0,99), míg a TE módszernél 1-nél jelentősen kisebb (0,78) és nagyobb (1,20) koefficiens is előfordul. A diagramokon az is látható, hogy az adatok szórása az InnoLot mintáknál jellemzően nagyobb. Ha a tengelymetszeteket is megvizsgáljuk, akkor megállapíthatjuk, hogy a TE módszer – különösen a hatalkotós mintánál – jelentős kiértékelési hibát tartalmaz.

⁴² A kísérlettervezésben elterjedten használják a kétszintes, többtényezős modellt, ahol a szintek +1 vagy -1 értékűek, míg a tényezők (Y) a független változók. A kísérlet kimeneteinek számát egyszerű hatványra emeléssel kapjuk, ahol a szintek száma az alap, a tényezők száma pedig a kitevő (Sall, 2005).

⁴³ Az elemzést Dr. Bánhidi Olivér végezte a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében egy Varian Inc. 720 OES típusjelű axiális plazmafigyelésű ICP spektrométerrel.

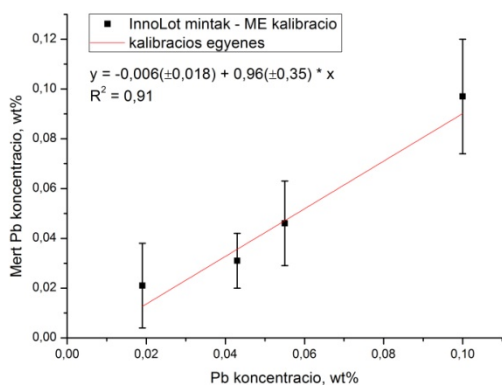


a)

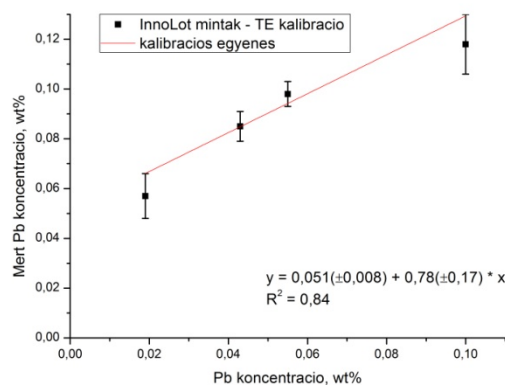


b)

15. ábra Kalibráció az ólomtartalom változtatásával – a) SAC305 minták multielemes módszerrel
b) SAC305 minták tiszta elemes módszerrel



a)



b)

16. ábra Kalibráció az ólomtartalom változtatásával – a) InnoLot minták multielemes módszerrel
b) InnoLot minták tiszta elemes módszerrel

Teljesítményjellemzők – A saját referencia minták használhatóságát a háromalkotós ötvözet esetében az ADGNC azonosítójú minta mérésével tudtam ellenőrizni, 10 párhuzamos méréssel. Az adatokból folyamatképeségi mutatókat és Z értéket is számoltam, valamint a szelektivitást is megvizsgáltam. A 13. táblázat alapján látható, hogy az ólomtartalom meghatározása jelentősen javult, ugyanakkor a szelektivitás csökkent. A táblázatban a '10 mintás' kalibráció a hitelesített minták használatára utal.

13. táblázat SAC305 multielemes kalibráció ellenőrzése az ADGNC referencia mintával

Kalibráció	Folyamatképeség			Pontosság		Szelektivitás r (Cu; Pb)
	C _{pkU}	C _{pkL}	C _{pk}	Átlag	Z-érték	
10 mintás	0,35	0,70	0,35	0,092	0,53	0,13
4 mintás	0,64	0,74	0,64	0,089	0,10	-0,38

* az ADGNC minta Pb tartalma 0,088wt% ($\mu=0,005wt\%$)

A közepes erősségű sztochasztikus kapcsolat (-0,38) alapján arra is következtetni lehet, hogy a számítási modell a legnagyobb rendszámú elem (Pb) feltételezett (a számított és a mért intenzitások összevetéséből származó) koncentrációjából vezeti le a többi elem mennyiségét, mivel az ólomtartalom meghatározása javult, szemben a szelektivitással.

Ón-ezüst whisker – A forrasztókádak réz koncentrációját – amennyiben jelentős a Cu beoldódása – úgy is lehet szabályozni, ha a felhasznált forrasztanyagot Sn-Ag ötvözzel pótolják. Belső referenciaanyagnak ezért Sn-3,0Ag (elnevezése SAC300) forrasztanyagra is készítettem mintákat 400;600;800;1000 és 1200 ppm ólomtartalommal. A kemencében történő hűtés ($\sim 5 \times 10^{-2} \text{K/s}$) hatására annál a mintánál, amelynél 1200 ppm volt a tervezett ólomtartalom, makroszkopikus méretű, csomó (angolul 'nodule') alakú kitüremkedés jelent meg (17/b. ábra). Ilyen alakú ón tűkristályt láthatunk például Nakadaira és társai (2007) cikkében, akik ónbevonatok megbízhatóságát vizsgálták nagy páratartalmú közegben, hő-ciklusokkal terhelve.



17. ábra Csomó alakú whiskerek – a) $\sim 17 \mu\text{m}$ hosszú ón whisker (Nakadaira és társai, 2007)
b) $\sim 2 \text{ cm}$ hosszú ón-ezüst whisker (saját kísérlet)

A 2.2 fejezetben röviden ismertetett ón-tűkristály (whisker) képződést itt mindenképp szükséges kiegészítenem. Számos kísérlet eredményeként ismert, hogy nincs szükség a növekedésükhöz elektromos térre, sem adott légnyomásra (akár vákuumban is kialakulnak). Elsősorban nyomófeszültség, anyagszerkezetbeli változás és oxidréteg kell a kialakulásukhoz. A jelenség okait kezdetben diszlokációs modellekkel, majd újrakristályosodási mechanizmussal kezdték magyarázni (Smetana, 2007). A jelenséget ezért gyakran a szemcseszerkezettel hozzák összefüggésbe, vagyis minél kisebb (akár $1 \mu\text{m}$ alatti), szabálytalanabb alakú és kellően szögletes szemcsék vannak jelen, annál valószínűbb a tűkristályok kialakulása. Kimutatták azt is, hogy az ólom jelenléte már 1wt% mennyiségben is egyenletes szemcseszerkezetet biztosít, ami gátolja a whisker képződést (Kakeshita és társai, 1982). Baated és társai (2011) galvanizált Sn, Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Bi és Sn-Pb rétegeket vizsgáltak. Azt tapasztalták, hogy az Sn-Ag bevonatoknál egyáltalán nem alakul ki tűkristály. Ugyanakkor Sn-3.0Ag-0.5Cu ötvözetnél hősokk

ciklusok hatására szintén megjelennek a forrasztanyag felületén a whiskerek (Skwarek és társai, 2009).

Az ólom beolvasztásával létrehozott ötvözetnél tapasztalt whisker az előzőekben leírtakkal összevetve azért számít újszerű eredménynek, mert az Sn-Ag ötvözetet (amely önmagában nem hajlamos whisker képződésre) ólommal szennyezve (az ólom pedig akadályozza a tűkristály képződést) előfordul olyan összetétel, amelynél whiskerek jelenhetnek meg. Ez ugyan nem ön egykristály, de megjelenését tekintve mindenképp whiskernek tekinthető. Ez volt az egyetlen olyan összetétel a mintakészítés során (megvizsgálva a SAC305 ötvözetet is 1200 ppm Pb tartalommal), amelynél ilyen jelenséget tapasztaltam. Az olvasztást megismételve hasonló morfológiájú, 1 centimétert meghaladó hosszúságú whiskert kaptam (18. ábra).

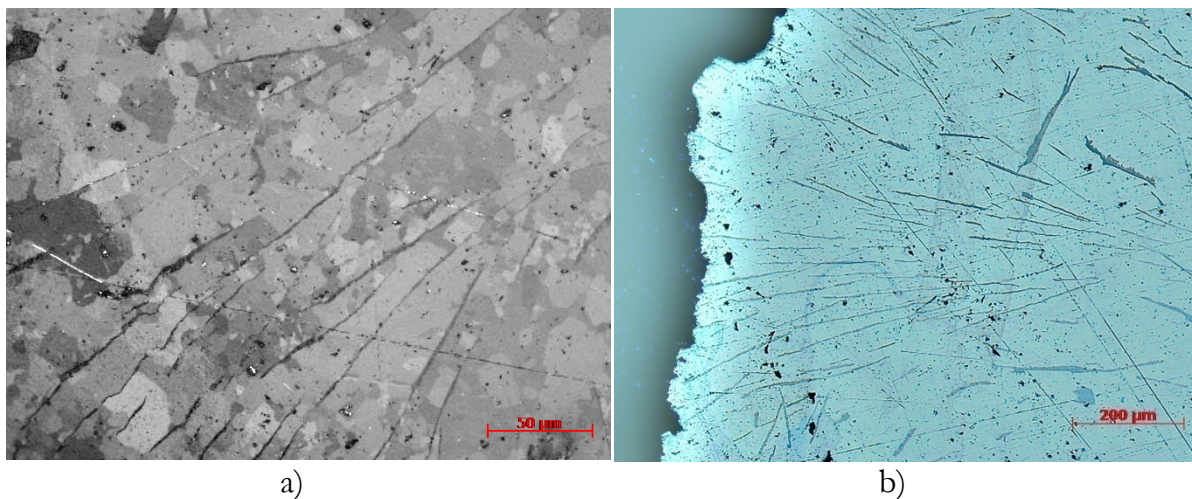


18. ábra Sn-Ag alapú whisker – a) makro fotóval dokumentálva – b) az elektronmikroszkóp kamrájában, megjelölve a későbbi csiszolatkészítési helyeket

A 18/b. ábrán látható módon először a whisker felületét vizsgáltuk, majd a tövére (1) illetve a whisker végződésére merőleges metszetben készítettem felvételeket Zeiss Axiovert 40 típusú mikroszkóppal. A whisker összetételét a Zeiss EVO MA-10 pásztázó elektronmikroszkóp Genesis Apex2 mikro szondájával elemeztük.⁴⁴ Az Ag tartalom az 1-es metszetben átlagosan 2,3wt%, míg a 2-es metszetben ~2,4wt% volt, ami így megközelítőleg 0,5wt%-kal kevesebb az ötvözet koncentrációjához képest.

A mikroszkópos felvételek alapján megfigyeltem, hogy a szemcseszerkezet tartalmaz 10 μm alatti, illetve 50 mikront meghaladó szemcséket is, emellett 100-200 μm hosszúságú Ag_3Sn kiválásokat. Jól látható, hogy egyes szemcséket a kiválások határolnak, vagyis a szemcsék további növekedése (durvulása) a vegyületfázisok által behatárolt. Az Ag_3Sn fázisok a 19/b. ábra alapján a whisker végződésére merőlegesek, vagyis itt a lemezek a növekedés irányával megegyezők. Ez arra utalhat, hogy a növekedés a whisker végződésénél történik, újrakristályosodással.

⁴⁴ Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat Kovács Árpád végezte a Miskolci Egyetem Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében.



19. ábra Whisker szövetszerkezetének vizsgálata – a) az 1-es metszetben – b) a 2-es metszetben (a whisker végénél)

A bemutatott vizsgálati eredmények alapján az ólommal szennyezett ón-ezüst ötvözetek további tanulmányozását mindenképp szükségesnek tartom (pl. az Ag és Pb koncentrációk változtatását is megvizsgálva). A hosszanti keresztmetszet vizsgálatának segítségével a szövetszerkezet is részletesen leírható.

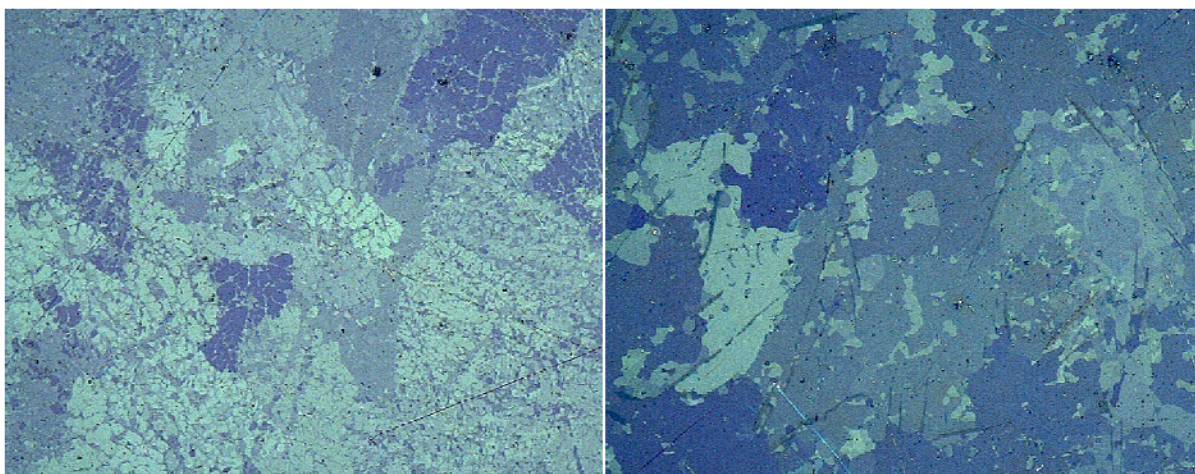
5.3 *A szövetszerkezetből eredő mérési bizonytalanság vizsgálata*

Ismert, hogy a röntgen-fluoreszcens módszerrel csak felületi elemzést (néhány tíz mikron mélységig, mátrixtól függően) tudunk végezni. Ezért az inhomogenitásból eredő bizonytalanságot nagy mintavételi területtel szokták kompenzálni, melynek nagyságát a szakemberek 3-10 cm² közöttinek ajánlják (Tomoya, 2004). Egy olyan ötvözet esetében, amelynél vegyületfázisok is megjelennek, célszerű tisztában lenni az ötvöző elemek mennyiségének hatásával valamint a kristályosodás menetével – így a hűtési sebesség szerepével – is. Éppen ezért kiválasztottam 1-1 ólomkoncentrációt (800 és 430 ppm) a három- és a hatalkotós ötvözetek mintáiból, majd újraolvasztást követően összehasonlítottam a lassan (kemencében) és a gyorsan (levegőn, kisméretű réz kokillában) hűtött darabok szövetszerkezetének jellemzőit.

Szövetszerkezet jellemzés – Ahogyan a 2.2 fejezetben már említettem, az Sn-Ag-Cu ötvözeteket a vegyületfázisok alakjával, méretével, valamint a β -ón (primer ón) mennyiségével szokták leggyakrabban jellemezni. A szekunder dendritág távolság mérése vagy a szemcseméret eloszlás ábrázolása szintén elfogadott. A forrasztanyag szemcseszerkezetének vizsgálatáról több publikáció is rendelkezésre áll, így Lehman és társai (2004) például megállapították, hogy Sn-Ag-Cu ötvözetnél a kialakuló szemcseméretet az ezüst és a réz hozzáadása is növeli, pontos számadatokat azonban nem közöltek. Yokoyama és társai (2011) a kereskedelmi forgalomban kapható Sn-3.0Ag-0.5Cu ötvözet szemcséit 2-3 μ m mérettel jellemezték, míg Zhu és társai (2009)

Sn-3.8Ag-0.7Cu ötvözetnél az öntött szövetszerkezetből az ún. ECAP⁴⁵ intenzív képlékenyalakítással kaptak nagyon finomnak jellemzett 8-10 μ m méretű szemcséket. Ezek az információk nem általánosíthatók, de a mérési eredmények értékelésénél segítségül lehetnek.

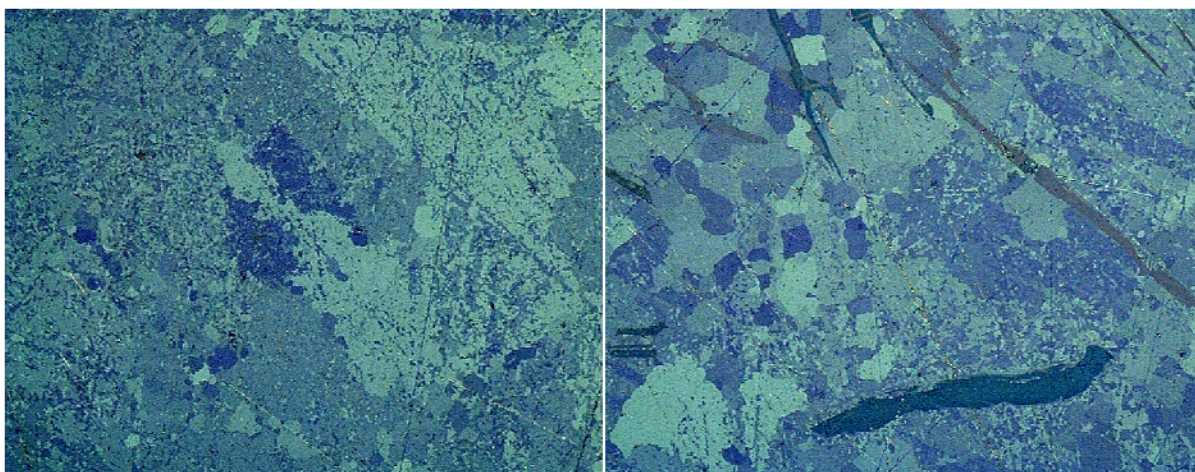
Az ón-ezüst alapú ötvözetek szövetszerkezetének vizsgálatához a hűtés erélyességét egy tartományra, jellemzően a 250 és 180°C között történő lehűlésre szokták megadni (mivel – összetételtől függően – ezek az ötvözetek 210-230°C körül kezdenek kristályosodni). Így a hűtést a kemencében hűtött mintánál $\sim 5 \times 10^{-2}$ K/s, míg a levegőn, réz kokillában történt hűtést $\sim 5 \times 10^2$ K/s sebesség jellemezte leginkább ebben a tartományban. A minták előkészítésének menetét az 1. melléklet tartalmazza.



a) N=100x

b) N=100x

20. ábra SAC305 szövetképek – a) levegőn, kokillában hűtött – b) kemencében hűtött



a) N=100x

b) N=100x

21. ábra InnoLot szövetképek – a) levegőn, kokillában hűtött – b) kemencében hűtött

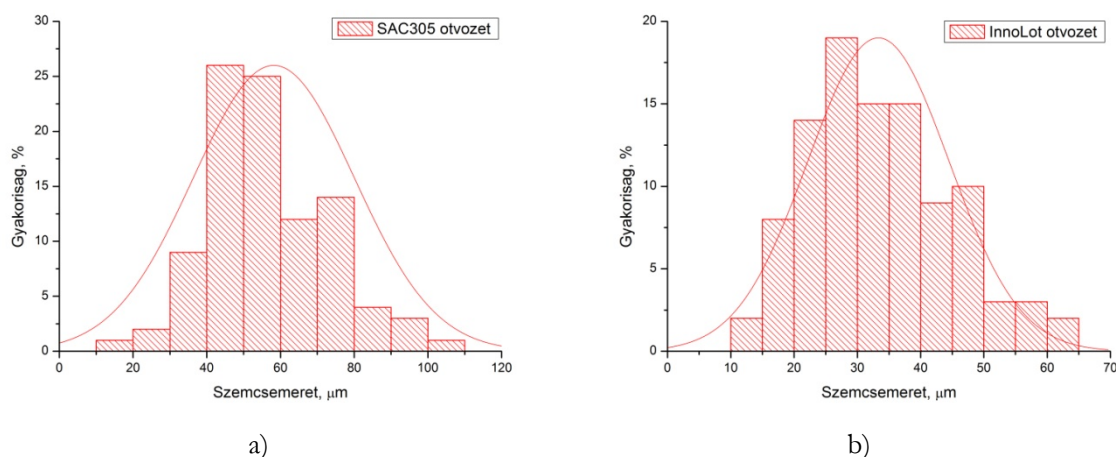
A 20. és a 21. ábrán lévő szövetképeket nem lehet egyetlen jellemzővel összehasonlítani, hiszen gyors hűtésnél finom dendrites⁴⁶ szerkezet alakul ki, míg a

⁴⁵ Equal Channel Angularly Pressed egy képlékenyalakítási eljárás (magyar megfelelője a könyksajtölési technológia), amellyel a szemcseszerkezetet lehet jelentősen finomítani (Segal, 1999).

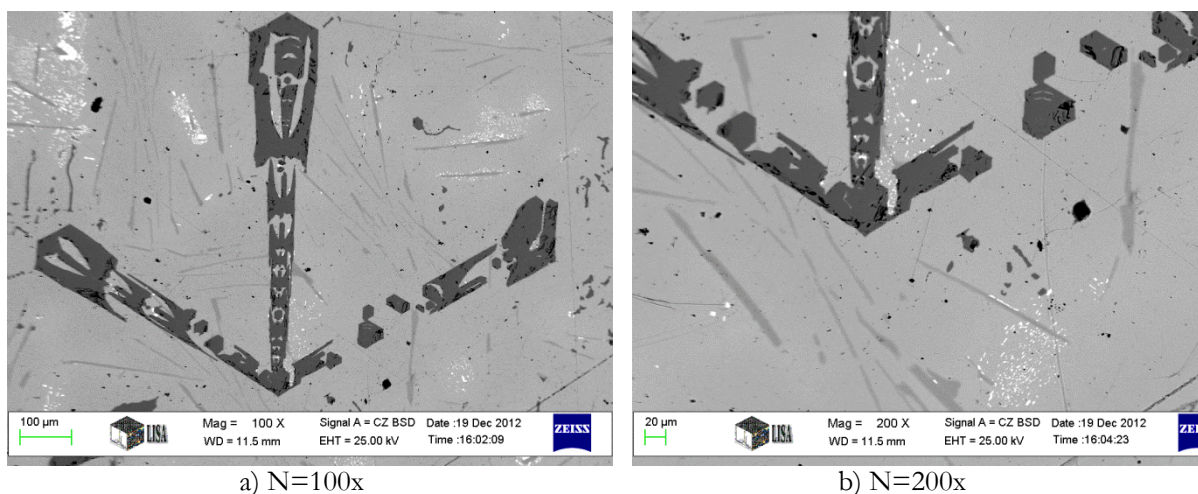
⁴⁶ Kristályosodás során a kialakuló szövetszerkezet a hőelvonás környezetében kezdetben finomszemcsés. A kristályosodási front előrehaladásával a kedvező irányú szemcsék a hőelvonás irányában növekedhetnek, emellett fához hasonló elágazó struktúrát alkothatnak. Az ilyen alakzatokat nevezik dendriteknek.

lassan hűlt mintáknál nagyméretű vegyületfázisok is láthatók. A 800 ppm ólom tartalmú SAC305 ötvözet gyorsan hűtött mintájánál (20/a. ábra) a szekunder dendritág távolság egyébként $9,4 \pm 0,6$ mikron volt (Sn-3.5wt%Ag ötvözetnél Shen és társai (2006) ilyen nagyságrendű hűtésnél 5,2 mikront mértek), $P=0,95$ konfidenciaszintnél.

A lassan hűtött mintáknál Leica (QWin Pro 2.3) képelemző szoftverrel a lemez alakú vegyületfázisok átlagos hosszát és területarányát is megmértem, 10-10 látótér alapján. A SAC305 mintánál a tűk hossza 134 ± 18 μm , területarányuk pedig $6,8 \pm 1,4\%$ volt. Az InnoLot mintánál hosszúságra 144 ± 22 mikront, területarányra pedig $9,7 \pm 2,5\%$ -ot kaptam (szintén $P=0,95$ konfidenciaszintnél). Ezeknél a mintáknál a szemcseméret is jól vizsgálható volt, így eloszlásukat is ábrázoltam (22. ábra). Vegyületfázisokat a gyorsan hűtött InnoLot mintánál is megfigyeltem, azonban kis darabszámuk és 10 mikron alatti méretük miatt nem tartottam ezeket megfelelően jellemezhetőnek. Fontos megjegyezni, hogy az InnoLot minta lassan hűtött mintáinál egyéb vegyületfázisok is megjelentek a már említett Ag_3Sn fázisok mellett. Ezek alakja igen változatos lehet, méretük pedig jelentősen befolyásolhatja a mérés megbízhatóságát. Példaként a 23. ábrán bemutatok egy-egy ilyen szövetképet.



22. ábra A kemencében hűtött minták szemcseméret eloszlásai – a) SAC305 – b) InnoLot



23. ábra InnoLot forraszanyag szövetképe – a) $(\text{Cu}, \text{Ni})_x\text{Sn}_y$ vegyületfázis (sötét, összefüggő) – b) csoportosult Bi-Sn eutektikum (világos, pontszerű)

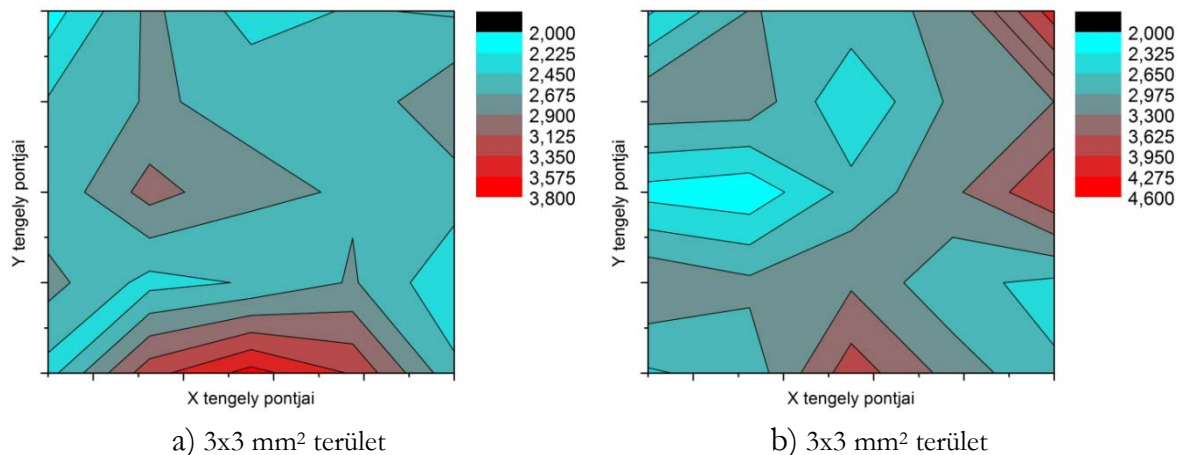
Ólomtartalom mérés – Ahogyan a 2.3 fejezetben már említettem, az ólom a háromalkotós ón-ezüst-réz ötvözetben a vegyületfázisok illetve a szemcsehatárok mentén jelenik meg. Mivel az ötvözetek különbözőképpen hűtött mintáinak szövetszerkezetei között – az előző bekezdés alapján – jelentős különbségek tapasztalhatók, így a mintákon véletlenszerűen kiválasztott pontokban mérve a szövetszerkezetből adódó eltérések számszerűsíthetők (szórás, terjedelem). A mérésekhez két olyan mintát választottam, melyeknél az ICP mérés bizonytalansága a legkisebb volt (az InnoLot esetében ez a kiinduló minta lett volna, ezért a második legkisebbet választottam). A WinFTM programmal ponthálót is tudtam illeszteni a mintákra, így elemtérképet is készítettem. Mivel a mérési időt a felvett pontok jelentős száma (5x5-ös pontháló, amely 3x3 mm²-es területre illeszkedett) miatt 60 másodpercre rövidítettem, ezért elsősorban az ólom és az ötvözőelemek közötti kapcsolat szorosságát vizsgáltam. Emellett a hosszabb mérési idővel, de véletlenszerűen kiválasztott pontokban mért ólomtartalmat a 14. táblázatban foglaltam össze, kiegészítve az ADGNC mintával (melynek szövetszerkezete azonban nem ismert).

14. táblázat Ólomtartalom mérés eredménye a három- és hatalkotós ötvözeteknél

	SAC305		ADGNC	InnoLot	
	gyorsan hűtött	lassan h.		gyorsan h.	lassan h.
ICP elemzés, wt%	0,08	0,08	0,088	0,043	0,043
Mért középérték, wt%	0,081	0,09	0,091	0,033	0,044
Relatív szórás, %	5	23	4	24	43

A 14. táblázat adataiból látható, hogy a gyorsabb hűtés egyértelműen csökkentette a mérés szórását (megj.: Ø0,6mm-es kollimátort használva), ezáltal a mérési bizonytalanságot. A hatalkotós forrasztanyagnál az is szembetűnő, hogy a gyors hűtés ellenére a relatív szórás csak a felére csökkent, míg a háromalkotósnál ugyanez az érték közel az ötödére mérséklődött. Ennek több oka is lehet. Az InnoLot esetében a 7 vizsgált elemből 6 szomszédos elem is van (Ni és Cu, Sn és Sb, Pb és Bi), amelyek csúcs alatti területei nehezebben szétválaszthatók. Emellett a belső effektusok is összetettebbek, valamint az adott elem kimutatási határához közeledve a mérési bizonytalanság is növekszik. A 23. ábrán bemutatott nagyméretű vegyületfázisok az ólomtartalom meghatározását jelentősen befolyásolják, mivel így az ólom a mérés szempontjából kedvezőtlen eloszlású. Ezért – megfelelő teljesítményjellemzők esetén is – akkora mérési bizonytalanságot kaphatunk, amely miatt más analitikai módszer alkalmazására is szükség lehet. A 9. egyenletben szereplő elfogadási határ ($700-3\sigma$) szerint, ha a szigma értéke 0,005wt% lenne (alapesetben ekkora a berendezés szórása, SAC305 ötvözet vakmintájánál), akkor a forrasztanyag maximum 0,055wt% ólmot tartalmazhatna. A gyakorlatban azonban ennél jóval nagyobb szigma értékek tapasztalhatók.

Elemtérképek – A felvett elemtérképek – melyek egy-egy elem koncentráció eloszlását mutatják – számottevő információt ilyen mértékű skálázásban (ahol a pontok közötti távolság ~600 mikron) nem minden esetben tartalmaznak. Ugyanakkor a kisebb sebességgel hűtött mintáknál kirajzolódhatnak átmenettel jellemezhető, jelentős koncentráció különbségek (24. ábra). Habár ezeken is megfigyelhető a kiválások okozta inhomogenitás, jobb elkülönülésükhöz (pontosabb kontúrvonalaikhoz) sűrűbb ponthálóra és a lehető legkisebb kollimátorra lenne szükség. Az elemtérképek ábrázolása helyett így a továbbiakban csak a vizsgált elemek terjedelmét (R) ismertetem.



24. ábra Az Ag elem eloszlása (wt%) – a) lassan hűtött SAC305 – b) lassan hűtött InnoLot

A 15. táblázatban összefoglaltam a pontháló segítségével mért összetételeket (x: átlag, R: terjedelem). A táblázatban a multielemes és tiszta elemes kalibrációval kapott eredmények is szerepelnek.

15. táblázat Pontháló segítségével mért koncentrációk a három- és batalkotós ötvözetek esetében

Hűtés	Kalibráció	Jellemző	SAC305 elemei, wt%			InnoLot elemei, wt%					
			Cu	Ag	Pb	Ni	Cu	Ag	Sb	Pb	Bi
~5x10 ⁻² K/s	multielemes	x	0,54	2,66	0,071	0,24	0,72	3,00	1,54	-0,002	3,23
		R	0,81	1,55	0,079	1,60	3,69	2,36	0,98	0,173	2,96
	tiszta elemes	x	0,56	2,65	0,089	0,42	1,36	2,73	1,32	0,056	2,79
		R	0,56	1,03	0,083	2,51	5,57	2,06	0,52	0,151	2,36
~5x10 ² K/s	multielemes	x	0,42	2,74	0,066	0,10	0,65	3,45	1,49	0,006	3,31
		R	0,20	0,30	0,047	0,35	0,36	0,22	0,29	0,065	0,22
	tiszta elemes	x	0,55	2,82	0,095	0,16	0,62	3,48	1,26	0,075	2,98
		R	0,18	0,20	0,076	0,44	0,23	0,25	0,29	0,086	0,23

A táblázat adatait elemezve megállapítható, hogy a lassabban hűtött ötvözeteknél jelentősebb koncentráció különbségek mérhetők. Az InnoLot forrasanyagánál például a Ni (0,1wt%) valamint a Cu (0,5wt%) újraolvasztás előtt mért koncentrációja a kemencében történő hűtés hatására előbbi elemre 1,6wt%, utóbbira pedig 3,7wt% terjedelemben változott (a multielemes kalibrációval történő mérésnél). Ekkora

koncentrációbeli különbségnél már érdemes megvizsgálni az elemek közötti korrelációkat is, amelyek valószínűsíthetik egyes elemek együttes dúsulását.

Korrelációs számítás – A számítás elvégzése nélkül is feltételezhető, hogy homogén minták esetében – amennyiben a számítás nem tartalmaz jelentős hibát – az ötvöző (ill. szennyező) elemek között nincs sztochasztikus kapcsolat⁴⁷. Inhomogén minták esetében azonban egyes elemek azonos helyeken (fázisokban, vagy azok mentén) dúsulhatnak, így közöttük akár erős kapcsolat is kimutatható. Ezért a 16. és 17. táblázatokban összegeztem az egyes elempárookra az így meghatározott koefficienseket. A hatalkotós mintánál a szomszédos elemekre is elvégeztem a számítást.

16. táblázat Korrelációs tényezők a háromalkotós ötvözet mellék- és nyomalkotóira kiszámítva

Korreláció	SAC305 - Multielemes kalibráció			SAC305 - Tiszta elemes kalibráció		
	5x10 ⁻² K/s*	5x10 ² K/s*	ADGNC	5x10 ⁻² K/s*	5x10 ² K/s*	ADGNC
r (Cu; Pb)	0,25	-0,15	0,03	0,33	0,32	0,26
r (Ag; Pb)	-0,05	-0,18	0,04	-0,13	-0,12	-0,03
r (Ag; Cu)	-0,26	0,05	0,00	-0,26	0,05	0,00

*hűtési sebesség

A 16. táblázatban megfigyelhető, hogy az ADGNC minta esetében – multielemes kalibrációnál – az egyes elemek közötti korreláció gyakorlatilag 0. A lassan hűtött mintánál a multielemes és a tiszta elemes kalibráció is azonos előjelű és nagyságú, gyenge kapcsolatot mutat az ezüst és réz elemek között. Mivel itt jelentős méretű Ag₃Sn kiválások vannak, így a lemezek között az átlagoshoz képest kisebb ezüst és nagyobb réz koncentráció mérhető. Kisebb kollimátorral ennél erősebb kapcsolatot is számíthatnánk.

17. táblázat A főbb korrelációs tényezők a hatalkotós ötvözet mellék- és nyomalkotóira vonatkozóan

Korreláció	InnoLot – Multielemes kalibráció		InnoLot - Tiszta elemes kalibráció	
	5x10 ⁻² K/s*	5x10 ² K/s*	5x10 ⁻² K/s*	5x10 ² K/s*
r (Ni; Cu)	0,82	0,00	0,87	0,32
r (Ni; Pb)	-0,17	-0,21	-0,58	-0,02
r (Cu; Pb)	-0,17	0,09	-0,65	-0,15
r (Ag; Pb)	-0,47	0,12	0,48	0,08
r (Sb; Pb)	-0,55	-0,23	-0,20	-0,21
r (Bi, Pb)	0,60	-0,08	0,59	-0,12
r _{max.} (25 pontra)	r (Ni, Cu)=0,82	r (Cu, Bi)=0,27	r (Ni, Cu)=0,87	r (Ag, Sb)=-0,58

*hűtési sebesség

⁴⁷ A térbeli együttmozgás számszerű mérésére alkalmas eszköz a korrelációs számítás. A vizsgált jellemző eloszlásának vizsgálatával megállapítható, hogy az szabályszerű vagy véletlenszerű elhelyezkedésű-e (Dusek, 2004). A 0-hoz közeli értékek véletlenszerű eloszlást jelentenek, míg az 1-es és -1-es értéknél szoros térbeli összefüggés állapítható meg. Gyakran használnak területi autokorreláció számítást is, azonban ehhez ismerni kell a szomszédossági mátrixot is (a megfelelő súlyozással).

A 17. táblázat alapján erős korreláció igazolja, hogy a lassan hűtött InnoLot ötvözetben a Ni és a Cu együttesen dúsul (pozitív kapcsolat). Az ólom és a bizmut között a lassan hűtött mintánál szintén kimutatható közepesnél erősebb, pozitív kapcsolat annak ellenére, hogy a két elem számított koncentrációja a csúcsok sikeres elkülönítésétől is függ (ebben az esetben ugyanis az azonos pontban végzett méréseknél – TE kalibrációnál – az $r(\text{Pb, Bi}) = -0,65$). A gyorsan hűtött mintánál pedig – tiszta elemes kalibrációval meghatározva a koncentrációkat – az Ag és az Sb között láthatunk közepesnél erősebb negatív kapcsolatot. A tiszta elemes és a multielemes kalibráció mérési adataiból számított koefficiensek elempáronkénti összehasonlítása csak azokban az esetekben lehetséges, ahol – azonos mintára vonatkoztatva – előjelváltás nem történik. Ha azonban a tiszta elemes módszer esetében megfigyelhető lenne egy trend (pl. az elemek gerjesztéséhez⁴⁸ igazodóan), úgy a kalibráció pontatlanságát (hibáját) is valószínűsíthetnénk.

5.4 Multielemes referenciaminták tervezése csúcsarány módszer segítségével

A mérési bizonytalanság lehetséges csökkentése miatt fontosnak tartottam megvizsgálni azt is, hogy a multielemes kalibrációs módszernél hogyan biztosítható a megfelelő kalibrációs görbe (egyenes). Az ón-ezüst-réz ötvözet koncentrációjának számítására (ill. a kalibrációs görbék illesztésére) az áttekintett szakirodalom alapján a Sándor (2005) által egyszerűsített, intenzitásarány-páron (csúcsok alatti területeken) alapuló spektrum-kiértékelést választottam. A módszer előnye, hogy az eredetileg Milazzo & Cicardi (1997) által publikált összefüggés olyan egyenletrendszerre alakítható, ahol az intenzitások hányadosait képezve az abszorpciós és geometriai tényezőkkel egyszerűsíteni lehet, és az így kapott kalibrációs görbék pedig lineáris egyeneseknek tekinthetők. Egy háromalkotós ötvözetre ez az összefüggés (a geometriai tényező nélkül) a következőképpen írható fel (Sándor (2005) alapján):

$$\frac{c_{Me2}^m/c_{Me1}^m}{c_{Me2}^s/c_{Me1}^s} = \frac{I_{Me2}^m/I_{Me1}^m}{I_{Me2}^s/I_{Me1}^s} \cdot \frac{\mu_{Me2}^m(E_{Me2})/\mu_{Me1}^m(E_{Me1})}{\mu_{Me2}^s(E_{Me2})/\mu_{Me1}^s(E_{Me1})} \quad (13)$$

$$\frac{c_{Me3}^m/c_{Me1}^m}{c_{Me3}^s/c_{Me1}^s} = \frac{I_{Me3}^m/I_{Me1}^m}{I_{Me3}^s/I_{Me1}^s} \cdot \frac{\mu_{Me3}^m(E_{Me3})/\mu_{Me1}^m(E_{Me1})}{\mu_{Me3}^s(E_{Me3})/\mu_{Me1}^s(E_{Me1})} \quad (14)$$

$$c_{Me1} + c_{Me2} + c_{Me3} = M \quad (15)$$

ahol c_{Me} az ötvözet alkotójának koncentrációját, I_{Me} az alkotó elem intenzitását, μ_{Me} pedig az abszorpciós tényezőt jelöli. Az s index a referenciaanyagra, m pedig a mintára utal. Az M értéke az ötvözet alkotóinak összegét mutatja.

⁴⁸ Az 50kV-os feszültségnél az Sn a legnagyobb rendszámú elem, melynek K héját gerjesztetni tudjuk, ezt követi az Ag, az Sb, a Cu és a Ni. Az ólom és a bizmut esetében már csak az L héjakat gerjeszthetjük.

A számításokhoz felhasználtam a Sándor (2005) által vizsgált arany-ezüst-réz ötvözetek (érmék) esetében közölt adatokat is. Az ón-ezüst-réz rendszerre a számítást azonban csak úgy tudtam elvégezni, hogy a hitelesített referenciaanyagok összetételének megfelelően szoftverrel segített szimulációt hajtottam végre (mivel a WinFTM program nem ad lehetőséget az egyes elemekhez tartozó intenzitások pontos meghatározására). Az így kapott spektrumokból származtattam a számításhoz szükséges intenzitásértékeket.

Arany-ezüst-réz ötvözet publikált adatainak vizsgálata Az ötvözethez tartozó arany etalon-sorozat összetételét és az XRF mérés intenzitásértékeit a 18. táblázat tartalmazza (Sándor (2005) alapján saját szerkesztés).

18. táblázat Arany-ezüst-réz ötvözethez tartozó etalon-sorozat

$c_{Au}, wt\%$	I_{Au}	$c_{Ag}, wt\%$	I_{Ag}	$c_{Cu}, wt\%$	I_{Cu}	M	ΣI
33,3	11695	42,1	145389	22,1	7679	97,5	164763
60,7	33053	13,6	70610	25,6	12885	99,9	116548
75,7	35777	19,8	85681	4,3	3520	99,8	124978
90,9	55151	0	0	8,9	6239	99,8	61390
91,5	48877	8,5	46350	0	0	100,0	95227
99,0	60567	0	0	0,85	750	99,9	61317

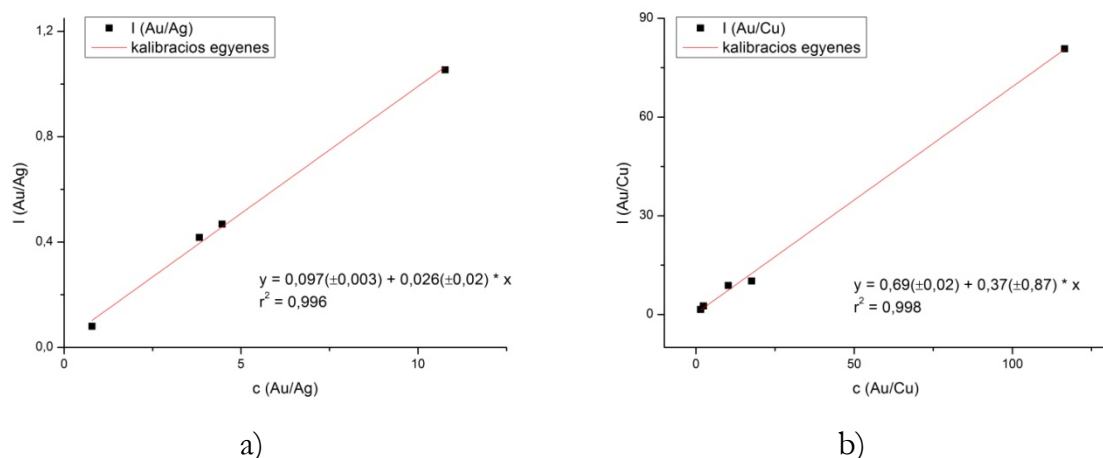
A táblázat alapján meghatározható az adott kalibrációs egyenes egyenlete, vagyis az $I_x/I_y=f(c_x/c_y)$ összefüggés felhasználásával a meredekség (a) és a metszet (b) is számítható. Az ismeretlen (de a referenciaanyagokhoz hasonló) koncentrációjú minták összetétele az alábbi egyenletrendszerrel már könnyen kiszámítható:

$$c_{Au} \left(\frac{a_1 \cdot I_{Ag}}{I_{Au} - b_1 \cdot I_{Ag}} + \frac{a_2 \cdot I_{Cu}}{I_{Au} - b_2 \cdot I_{Cu}} + 1 \right) = M \quad (16)$$

$$c_{Ag} = \frac{c_{Au} \cdot a_1 \cdot I_{Ag}}{I_{Au} - b_1 \cdot I_{Ag}} \quad (17)$$

$$c_{Cu} = \frac{c_{Au} \cdot a_2 \cdot I_{Cu}}{I_{Au} - b_2 \cdot I_{Cu}} \quad (18)$$

A kalibrációs egyenesek paraméterei diagramszerkesztéssel és lineáris illesztéssel egyszerűen meghatározhatók. A későbbi kiértékelés pontosságát az illesztés hibája döntően befolyásolja, így fontos szempont, hogy az intenzitás- és koncentrációarányok alapján felvett pontok elhelyezkedése hogyan jellemezhető. A bemutatott etalon-sorozatnál az Au és Cu elemek között (25./b ábra) az 5 pontból 1 pont a többitől távol esik, amely az egyenes meredekségét számottevően befolyásolhatja.



25. ábra Csúcsarány módszerrel meghatározott kalibrációs egyenesek – a) Au és Ag elemekre – b) Au és Cu elemekre

Az etalon-sorozat összetételét a kapott együtthatókkal (a;b) újraszámolva (19. táblázat) megfigyelhető, hogy az első két minta esetében jelentős a számítás hibája.

19. táblázat Etalon-sorozat összetételének kiszámítása a 16-18. egyenletek alapján

Au, wt%			Ag, wt%			Cu, wt%		
eredeti	számított	Δ	eredeti	számított	Δ	eredeti	számított	Δ
33,3	29,5	-3,8	42,1	52,73	10,63	22,1	17,65	-4,45
60,7	65,2	4,5	13,6	14,25	0,65	25,6	20,45	-5,15
75,7	75,9	0,2	19,8	18,71	-1,09	4,3	5,33	1,03
90,9	92,4	1,5	0	0,00	0,00	8,9	7,51	-1,39
91,5	91,3	-0,2	8,5	8,57	0,07	0	0,00	0,00
99,0	99,1	0,1	0	0,00	0,00	0,85	0,85	0,00

Mivel az egyenletrendszer paramétereit algoritmus segítségével is kiszámíthatók, így megvizsgáltam az optimalizálás lehetőségét. Arra törekedtem, hogy az etalon-sorozat mintáira a lehető legkisebb összesített eltérést kapjam. Az optimalizáláshoz véletlent használó optimalizációs eljárást választottam, abból is a bináris műveletekre alapozott genetikai algoritmust⁴⁹. Az algoritmus programozását MATLAB környezetben, parancssorosan valósítottam meg (2. melléklet). A korai konvergencia (lokális optimum) elkerülése miatt az egyedek számát előzetes futtatásokkal állapítottam meg, a generációk számát pedig szintén tapasztalati úton határoztam meg. Az egyedek hosszát úgy választottam ki, hogy egy-egy paraméter 10 bitből álljon ($2^{10}=1024$), így összesen 40 bit alkotott egy-egy lehetséges megoldást. A fitness függvénnyel a minták

⁴⁹ A genetikai algoritmus (GA) első alkalmazása John Holland (1975) nevéhez fűződik, aki olyan mesterséges rendszert hozott létre, amely a természetben található öröklődés folyamatát modellezi. A populációt (vagy megoldások halmazát) kromoszómák alkotják (bináris sztringek), míg a gének (bitek) a kiválasztás és keresztezés során öröklődnek. A folyamatot egy célfüggvény segíti, amely alapján az egyedek súlyozhatók a kiválasztásuk valószínűségének elősegítésével (Álmos és társai, 2002). A genetikai algoritmus kémiai alkalmazásokban történő használhatóságáról egyébként Leardi (2007) közöl áttekintő cikket.

összetételétől való eltérést vizsgáltam, a súlyozást pedig fitness arányosan végeztem. Az algoritmust 10-szer hajtottam végre, ezek közül választottam ki a legjobb eredményt. Az így kapott meredekség (a) és metszet (b) értékekkel az optimalizált kalibrációs egyenesek egyenletei a következők voltak:

$$\frac{I_{Au}}{I_{Ag}} = 0,108 \cdot \frac{c_{Au}}{c_{Ag}} \quad (19)$$

$$\frac{I_{Au}}{I_{Cu}} = 0,849 \cdot \frac{c_{Au}}{c_{Cu}} + 0,39 \quad (20)$$

A referenciaanyagok összetétele és a számított koncentrációk közötti különbségeket a 20. táblázat tartalmazza.

20. táblázat Etalon-sorozat összetételének számítása optimalizált paraméterekkel

#	Au, Δwt%		Ag, Δwt%		Cu, Δwt%		Σ, Δwt%	
	illesztett	GA opt.	illesztett	GA opt.	illesztett	GA opt.	illesztett	GA opt.
1	-3,77	0,99	10,63	-1,28	-4,45	-2,11	18,86	4,38
2	4,50	-0,93	0,65	-0,62	-5,15	1,55	10,30	3,09
3	0,16	1,45	-1,09	0,60	1,03	-2,15	2,27	4,20
4	1,49	0,12	0,00	0,00	-1,39	-0,22	2,89	0,34
5	-0,17	0,88	0,07	-0,78	0,00	0,00	0,24	1,66
6	0,05	0,14	0,00	0,00	0,00	-0,19	0,05	0,34
Σ	10,15	4,52	12,43	3,28	12,03	6,22	34,61	14,02

A táblázatból látható, hogy az optimalizáló eljárás sikeres volt. Ennek ellenére előfordulhatnak olyan kalibráló-sorozatok, ahol a jól megválasztott összetételek eredményeként (egy adott koncentráció tartományra) az optimalizáló illesztés nem szolgáltat jobb paramétereket.

Ón-ezüst-réz ötvözet ólomtartalmának számítása A spektrumok szimulációját DTSA-II⁵⁰ nevű programmal végeztem, az általam használt spektrométer főbb paramétereivel megegyezően (gerjesztő feszültség, detektor típus és belépési szög). A spektrumok Monte-Carlo szimulációját homogénnek feltételezett ötvözetten és elméleti adatok alapján számított sűrűséggel futtattam. Az ezekből nyert intenzitásarányokat felhasználtam a kalibrációs egyenesek illesztéséhez, majd az elemek koncentrációit ezek segítségével újraszámoltam.

⁵⁰ A DTSA-II nevű szoftver a DTSA (Desktop Spectrum Analyzer) program továbbfejlesztett változata, amely röntgensugaras mennyiségi analízisekhez használható. Az első programot még a 90-es évek elején hozta létre Chuck Fiori, Carol Swyt-Thomas és Bob Myklebust, az újabb változatot pedig 2008-ban Nicholas W. M. Ritchie. Valamennyien az amerikai NIST (National Institute of Standards and Technology) munkatársai. A program az alábbi hivatkozáson érhető el: <http://www.csl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/index.html>

A célom az volt, hogy az 5.1 és 5.2 fejezetekben bemutatott kalibrációkat a teljesítményjellemzőkön kívül a csúcsarány módszerrel is megvizsgáljam, továbbá a koncentrációarányok figyelembevételével⁵¹ is terveztem egy referenciaanyag sorozatot (21. táblázat). Ezt követően mindhárom kalibráló sorozatra végeztem szimulációt, majd az illesztett egyenesek R^2 értékeit, valamint az átlagos (1 mintára számított) eltéréseket is összehasonlítottam (22. táblázat). A számított paramétereket a 3. melléklet tartalmazza.

21. táblázat A koncentrációarányok figyelembevételével tervezett kalibrációs sorozat

Minta	Sn	Összetétel, wt%		
		Ag	Cu	Pb
1	96,40	3,38	0,20	0,02
2	96,40	3,16	0,40	0,04
3	96,40	2,94	0,60	0,06
4	96,40	2,72	0,80	0,08
5	96,40	2,50	1,00	0,10

22. táblázat Kalibráló sorozatok összehasonlítása a koncentrációarányok szerepének vizsgálatával

Kalibráció	R^2 értékek			1 mintára számított különbség	
	Sn;Ag	Sn;Cu	Sn;Pb	Pb, Δ wt%	Σ , Δ wt%
10 mintás (FISCHER)	0,9995	0,9998	0,9630	0,0018	0,104
4 mintás (olvasztott)	0,9951	0,9993	0,9979	0,0042	0,107
5 mintás (tervezett)	0,9998	1	1	0,0002	0,103

A 21. táblázatban látható, hogy az Sn koncentrációja állandó, így az ötvözők mennyisége könnyebben tervezhető a kívánt tartományban. A Cu és a Pb koncentrációit ezért arányosítottam a választott minimum és maximum értékeik között, az Ag mennyisége pedig az így fennmaradó tömeghányad lett. A szimulációk eredményéből számított koncentráció- és intenzitásarány pontokra illesztett egyenesek R^2 értékei a 22. táblázat szerint függnek a választott összetételektől. Az 5.2 fejezetben például a C_p (folyamatképességi) mutató értéke javult az ólomtartalom változtatásával, ami összefüggésbe hozható az itt látható jobb 'Sn;Pb' illesztési paraméterrel (0,9979). Ugyanakkor az 'Sn;Ag' és az 'Sn;Cu' esetében az R^2 itt a legkisebb, ezért a c_{Sn} összetételből számított további koncentrációk hibája – így az ólomé is – ezt mindenképp tartalmazza. A tervezett kalibrációnál tapasztalható a legjobb illeszkedés. Azt a kérdést, hogy az így kapott paraméterekkel a többenél pontosabban számítható-e az elemek koncentrációja, úgy lehet megválaszolni, ha az egyes kalibrációk paramétereivel valamennyi mintára vonatkozóan (összesen 19 minta) elvégezzük a számítást (23. táblázat).

⁵¹ A koncentrációarányok figyelembevételével úgy választottam meg a referenciaanyagok összetételeit, hogy a lineáris illesztése a lehető legkisebb hibát tartalmazza, lefedve a vizsgált koncentráció tartományt.

23. táblázat Az illesztéssel kapott paraméterek ellenőrzése az összes mintára vonatkozóan

Minták	10 mintás kalibráció		4 mintás kalibráció		5 mintás kalibráció	
	Pb, Δ wt%	$\Sigma \Delta$ wt%	Pb, Δ wt%	$\Sigma \Delta$ wt%	Pb, Δ wt%	$\Sigma \Delta$ wt%
FISCHER (10 db)	0,0018	0,104	0,0084	0,110	0,0028	0,104
Olvasztott (4 db)	0,0046	0,114	0,0042	0,107	0,0017	0,105
Tervezett (5 db)	0,0054	0,141	0,0082	0,126	0,0002	0,103
Σ 19 minta	0,0030	0,117	0,0056	0,114	0,0012	0,104

Az elvégzett összehasonlításból (23. táblázat) látható, hogy a legkisebb számítási hibák – valamennyi esetben – az illesztéshez használt mintáknál voltak. Azonban a 19 mintára vonatkoztatva már kijelenthető, hogy a koncentrációarányok figyelembevételével megtervezett mintákkal történő kalibrálás után összességében jobb paraméterekkel lehet elvégezni a koncentrációsámítást.

A tervezett 5 mintás kalibráció kísérleti összehasonlítására a kutatómunkám már nem terjedt ki (itt már tiszta elemekből történő olvasztásra/ötvöztetésre lenne szükség, illetve olyan szoftverre, amellyel az intenzitások megbízhatóan kinyerhetők). Ennek ellenére arra a megállapításra jutottam, hogy a csúcsarány módszer használható eszköz a multieleemes referenciasorozatok összetételének megtervezésében. A spektrumok előzetes szimulációjával pedig ellenőrizhető a kalibrációs görbék illeszkedése.

5.5 Forrasztókádak ólomtartalmának monitorozása

Az előző fejezetek alapján az olvadék állapotból megszilárdított – elektronikai – forrasztóötvözetek röntgen-fluoreszcens módszerrel történő, rendszeres ólomtartalom vizsgálatának – saját tapasztalatból is merített – szempontjait az alábbiakban ismertetem.

Mintavétel és minta-előkészítés – A forrasztókád hőmérséklete a mintavételek időpontjában lehetőleg azonos legyen, továbbá a fürdő homogén összetételét az olvadék áramoltatásával (keveréssel) biztosítani kell. A mintavételhez nem nedvesíthető anyagból (pl. Al) készített téglét célszerű használni, amely kialakításánál fontos szempont a vizsgálható terület nagysága. A hűtés erélyességét célszerű úgy megválasztani, hogy annak eredményeként minél homogénebb legyen a vizsgált minta. Az öntésből eredő felületi hibák torzíthatják a mérés eredményét, így ezeket célszerű elkerülni. Több minta együttes vizsgálatakor (programozott mérési útvonalnál) mintatartóval kell biztosítani, hogy a mérési távolság (a detektor és a minta között) minden esetben azonos (és minimális) legyen.

Kalibráció és mérés – A kalibrációt multieleemes, azonos mátrixú referencia mintákkal célszerű elvégezni. A tiszta elemes kalibráció többalkotós forrasztóanyag ötvözeteknél jelentős pontatlanságot eredményezhet. A kalibráció és a mérés során is a mérési paramétereknek azonosnak kell lenniük. Amennyiben szükséges valamely paraméter

megváltoztatása, úgy normalizálást kell végrehajtani. A méréshez a lehető legnagyobb méretű kollimátor használata ajánlott, mivel így a beütésszámunk is nagyobb lesz. A röntgen spektrométer stabilitás vizsgálatát (melynek eredményét szakszerviz is értékelheti) a kijelölt időközönként el kell végezni, amely a röntgencső állapotáról is információt adhat.

Kiértékelés – Az adatok értékelése során figyelembe kell venni, hogy a forrasztókád koncentrációja a használatból eredően nem állandó. A mintavételt célszerű azonos időközönként (vagy forrasztási ciklusonként) elvégezni, így az összetétel a mozgó-átlag számítás (Domán és társai, 2009) segítségével jobban megfigyelhető. Az ólomtartalom mellett a többi elem koncentrációját is érdemes megvizsgálni, hiszen a mérés feltételeinek változása megmutatkozhat az egyes elemek mért mennyiségében (pl. a Cu mennyiségének növekedése a mért ólom tartalom csökkenését eredményezheti, de a mérési távolság növelése – normalizálás nélkül – a mért Sn tartalom csökkenését is eredményezheti).

A fejezet részletesebb bemutatásától – erre alapozott tézis hiányában – eltekintek.

5.6 Az eredmények összefoglalása

Az értekezés 5. fejezetében az ón-ezüst alapú, többalkotós forrasztanyagok ólomtartalmának röntgen-fluoreszcens módszerrel történő meghatározását vizsgáltam. Az elvégzett kísérletek és számítások alapján megállapításaimat az alábbiakban fogalmaztam meg:

- a) A röntgen-fluoreszcens analízishez használt berendezés teljesítmény-jellemzőinek vizsgálata során a szakirodalomban talált folyamatképeségi mutatót is megvizsgáltam az ólomtartalom kimutatásának megbízhatósága kapcsán, melynek meghatározása a kalibráció helyességének ellenőrzését mindenképp segíti (az átlag eltolódásának és a szórásnak az együttes figyelembevételével).
- b) Többalkotós ötvözetek esetén az azonos pontban végzett, egymás utáni mérések eredményeiből korreláció-számítással ellenőrizhető a kiértékelő módszer megbízhatósága. Az ötvöző elemek között tapasztalt közepes, vagy annál erősebb korrelációk esetén a kiértékelő eljárás hibája a szelektivitást rontja, amit figyelembe kell venni (pl. a forrasztókád réztartalmának növekedése (beoldódása) befolyásolhatja a számított ólomtartalmat).
- c) A hitelesített referenciaanyagok közül kiválasztott ADGNC mintán elvégzett nagyszámú ($20 <$) méréssel megállapítottam, hogy az elemek eloszlása a foltméretet tekintve (0,6 mm átmérőjű kollimátor) egyenletes, területi (térbeli) függőség nem tapasztalható (mivel a számított korreláció valamennyi esetben 0). Az ólomtartalom változtatásával készített referenciaanyagok közül a hasonló

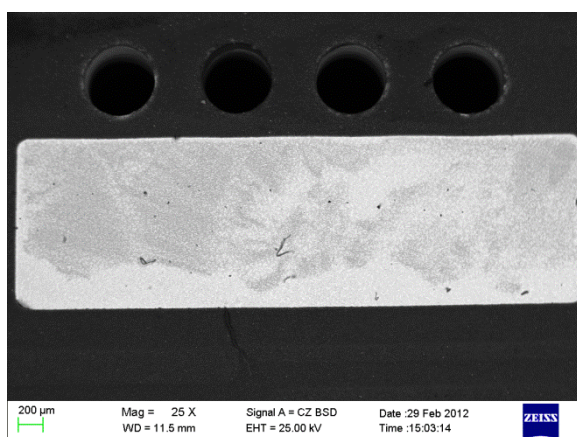
- összetételű minta – finom dendrites szövetszerkezet esetén – szintén homogénnek tekinthető, belső referenciaanyagként felhasználható.
- d) A 6-alkotós (InnoLot) forrasztanyagban az ólom eloszlása a gyors hűtés ($\sim 5 \times 10^2$ K/s) ellenére is inhomogén az alkalmazott kollimátor méret alapján.
 - e) A multieleemes kalibráció a tiszta elemes módszerrel szemben valamennyi vizsgált minta esetében megbízhatóbb mérést eredményezett.
 - f) Többalkotós ötvözetek összetételének számításakor a karakterisztikus sugárzás intenzitásarányain alapuló csúcsarány módszer esetében – a kalibrációs egyenes illesztéséből eredő hiba fellépésekor – az egyenletrendszer tényezői optimalizálhatók (iterálással vagy kereső algoritmussal).
 - g) Szimulációk végrehajtásával megállapítottam, hogy a kalibrációhoz használt minták összetétele a koncentrációarányok figyelembevételével jól tervezhető, így a szükséges koncentrációtartományra pontosabban illeszthető a kalibrációs görbe.
 - h) A szakirodalom alapján a whisker képződés szempontjából megbízhatónak tartott ón-ezüst ötvözet – olvasztási kísérleteim alapján – hajlamos a csomó alakú whisker (v. térfogatrész) szilárd fázisú kristályosodására, amennyiben az ötvözet a szövetszerkezetét kedvezőtlenül módosító mennyiségben tartalmaz ólmot. A kísérletemben 0,1wt%-ot meghaladó ólomtartalomnál tapasztaltam a whisker képződés jelenségét. Az előidézett, nagy térfogatrészre kiterjedő szilárd fázisú átalakulás és a csomó alakú whisker közötti hasonlóság alapján a növekedés mechanizmusa optikai mikroszkóp segítségével is vizsgálható.

6. Bevonatok és pasztás forrasztások vizsgálata

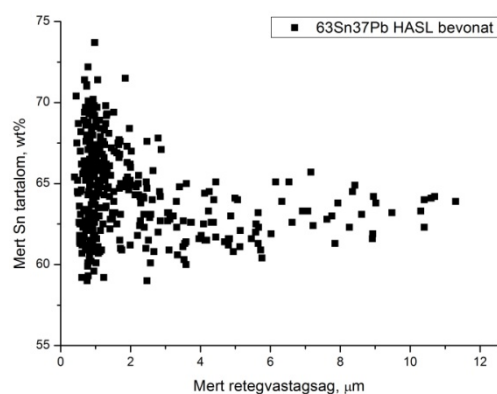
Ebben a fejezetben a forraszkötések kialakításához alkalmazott bevonat típusokat és a bevonatra felvitt, paszta állapotú ólommentes forrasztóanyag újraömlesztését vizsgálom összetétel elemzéssel és rétegvastagság méréssel. A forrasztást elősegítő bevonatokkal szemben – a forrasztási technológiához illeszkedően – különböző specifikációkat határoznak meg (pl. minimum rétegvastagság a forrasztandó felület adott százalékában). A forrasztható réteg vastagsága ugyanis befolyásolja a kötés kialakulását, így az intermetallikus réteg növekedésével (pl. kétoldali forrasztás) tisztában kell lenni. A 2. fejezetben ismertetett bevonat típusok közül tűzi (merítéses HASL), immerziós és galvanikus rétegeket is vizsgáltam. Kiindulásként ólomtartalmú tűzi bevonatokat vizsgáltam (6.1 fejezet), ezt követően pedig különböző hőkezeléseket alkalmaztam az ólommentes bevonatok tulajdonságainak (és az intermetallikus réteg vastagságának) megváltoztatásához (6.2 fejezet). Erre azért volt szükség, hogy a forrasztás előtti, illetve az egy- vagy kétoldali forrasztást követően mért adatok összehasonlíthatók legyenek. Az újraömlesztéses forrasztást pasztával ellátott, beültetés nélküli áramköri lemezekkel vizsgáltam, a forrasztáshoz alkalmazott csúcshőmérséklet változtatásával (6.3 fejezet). Fontosnak tartom megemlíteni, hogy a rétegvastagság méréshez nem állt rendelkezésre hitelesített referenciasorozat, így tiszta elemes (TE) módszerrel dolgoztam.

6.1 Merítéses bevonatok vizsgálata

Először merítéses (tűzi HASL) eljárással készített, hagyományos 63Sn37Pb (eutektikus) összetételű bevonatokon végeztem méréseket. Az Sn és Pb elemek koncentrációja egyébként Kar és társai (2007) publikációja szerint a $\sim 2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ kiterjedésű IR (interfacial reaction) „rétegben” a hordozótól (Cu) kifelé haladva – a Cu mennyiségének csökkenése mellett – jelentősen változik (4. melléklet).



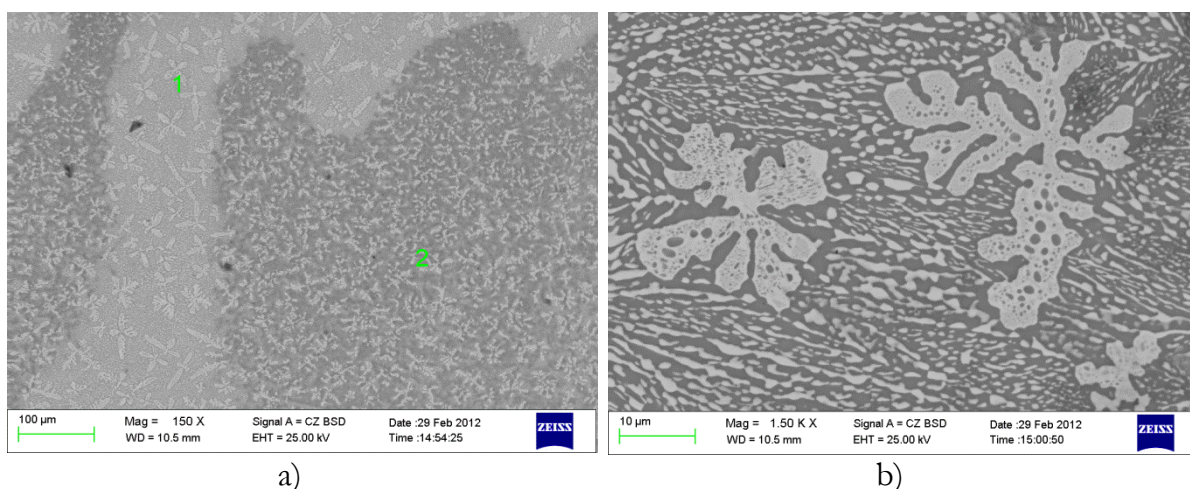
a)



b)

26. ábra HASL bevonat vizsgálata – a) elektronmikroszkópos felvétel egy kontaktfelületről – b) a rétegvastagság és az összetétel kapcsolata (375 mérési pont alapján)

A rétegvastagság és összetétel egyidejű mérésével a bevonat egyenetlensége (0,5-12 μm egy lemezen) mellett látható, hogy az elemek koncentrációiban tapasztalt szóródás és a felvitt réteg vastagsága között összefüggés van (26. ábra). A pontháló segítségével mért adatokat ábrázolva (26./b ábra) megállapítható, hogy 2 μm vastagság alatt a mért Sn tartalom szóródása jelentős ($s=2,9\text{wt}\%$; $R=14,7\text{wt}\%$). Ez az összes mérési pont 70%-a, melyek átlaga 65,24wt%. A 2 μm -nál vastagabb bevonatnál ($s=1,6\text{wt}\%$; $R=8,8\text{wt}\%$) az átlagos Sn tartalom 63,05wt%, azaz 2wt% különbség tapasztalható. Az elektronmikroszkópos felvételen (26./a ábra) a rendszám érzékeny megjelenítés eredményeként is látható különbség a kontaktfelületen (világos és sötét területek). Ennek oka, hogy a vékonyabb bevonatnál ($<2\text{ }\mu\text{m}$) a hordozófelület (Cu) intenzitása jelentősebb. A szövetszerkezetet tekintve az is látható, hogy az ólmos fázisok méretében is van különbség (27. ábra).



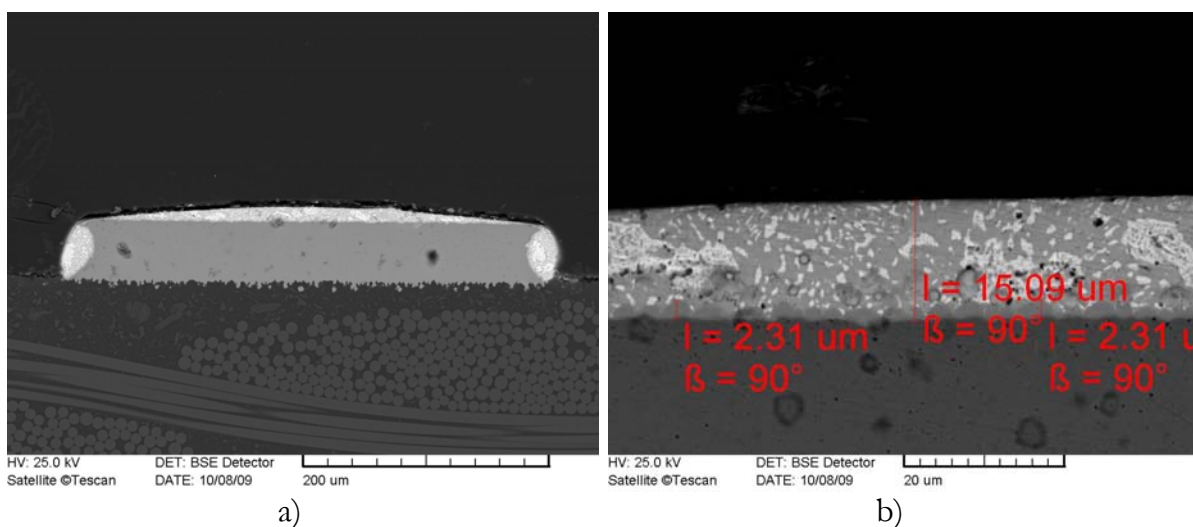
27. ábra HASL bevonat vizsgálata – a) 150x nagyítás – b) 1500x nagyítás a 2-es területről

Mivel a vékonyabb bevonat esetében gyorsabb a kristályosodás, így itt kisebb méretű fázisok láthatók. A mikro-szondás (Zeiss Evo M10 - Genesis Apex2) elemzés során a világos területeknél a Pb/Sn arány 0,54, míg a sötét területeknél 0,43 volt. Ebből arra lehet következtetni, hogy az ólom a bevonat vastagabb részein dúsul. Ezt úgy is megvizsgáltam, hogy a tűzi ónozás irányát⁵² figyelembe véve korrelációt számoltam a kontaktfelületek szélein (a lehúzás irányára merőlegesen) mért adatokból (Pb tartalom és bevonat vastagság). A korrelációs értékek 0,47 és 0,65 között változtak, ami arra utal, hogy az ólom a lemez kiemelésének irányával megegyezően dúsul. A vékonyabb rétegeknél ($<2\text{ }\mu\text{m}$) az összetételben tapasztalt jelentős szóródást pedig okozhatja a hordozófelületből detektált nagyobb Cu intenzitás, melynek egy része vegyületfázisként van jelen (mj.: a technológia velejárója, hogy az olvadék hőmérsékletétől, a mérési időtől és a hűtéstől függően különböző vastagságú Cu_xSn_y réteg növekszik a lemezen (Scimeca és társai, 2008)). Mivel a tömbi anyagok TE kalibrációjánál tapasztalt módon negatív korreláltság volt a Pb és Cu elemek között, így kiszámítottam a kontaktfelületeken mért Pb tartalom és rétegvastagság minimum értékei közötti

⁵² Vertikális tűzi ónozásnál a fürdőből történő kiemeléskor a forró levegős kések a felesleges forrasztanyagot eltávolítják. Ennél az elrendezésnél azonban a bevonat egyenetlen, a mérés iránya általában beazonosítható.

korrelációt, amelyre $r=-0,62$ értéket kaptam. Horizontális elrendezésű HASL technológiánál egyébként egyenletesebb a pad-ek bevonata, a furatoké azonban romlik.

A tűzi bevonatok a kémiai bevonatokkal összehasonlítva többször forraszthatók (1. táblázat). A forrasztható réteg vastagsága azonban csökkenhet hőterhelés hatására, ezért megvizsgáltam, hogy a forrasztásnál alkalmazott újraömllesztés (sokzónás kemencében) milyen változást okoz a mért összetételben és rétegvastagságban. A kísérlethez az áramköri lemezek bevonatait (28. ábra) pasztázás nélkül, nitrogén atmoszférában és azonos paraméterekkel (5. melléklet) hőkezelttem. Az újraömllesztések (reflow ciklusok) számát 5-nek választottam, mivel ez a bevonattípus átlagosan ennyi újraömllesztést visel el. Az adatokat – 10 mérés átlaga alapján – a 24. táblázatban foglaltam össze, kiszámítva a bázis- és láncviszonyszámokat is.



28. ábra HASL bevonat vizsgálata – a) bevonat a kör alapterületű⁵³ hordozófelületen – b) rétegvastagság mérés keresztcsiszolaton, elektronmikroszkóppal

24. táblázat A mért összetétel és rétegvastagság változása többszöri újraömllesztést követően

reflow	Sn, wt%	V _l	V _b	d, µm	V _l	V _b	IMC, µm**	V _l	V _b
0x*	64,54	-	100%	13,01	-	100%	0,75	-	100%
1x	61,14	94,7%	94,7%	14,88	114,3%	114,3%	1,19	158,7%	158,7%
2x	61,03	99,8%	94,6%	14,82	99,6%	113,8%	1,82	152,9%	242,7%
3x	60,46	99,1%	93,7%	14,76	99,6%	113,4%	2,17	119,2%	289,3%
4x	59,55	98,5%	92,3%	12,38	83,9%	95,1%	2,31	106,5%	308,0%
5x	58,10	97,6%	90,0%	11,14	90,0%	85,6%	2,43	105,2%	324,0%

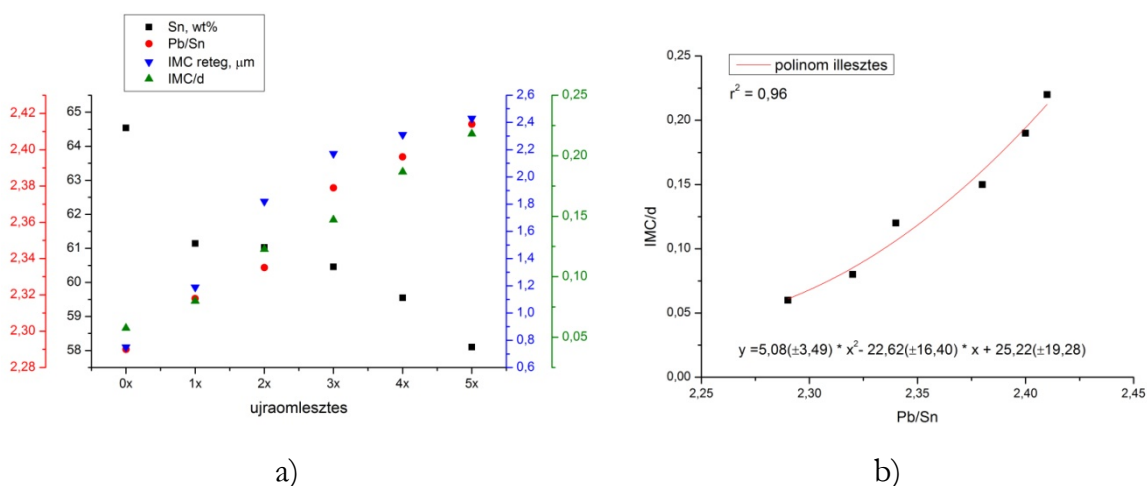
*kiinduló adatok **elektronmikroszkóppal mért vegyületszint (IMC) vastagság

A 24. táblázat adataiból látható, hogy a mért Sn tartalom folyamatosan csökken (az összes változás 10%), míg a keresztcsiszolaton azonosított vegyületszint növekszik ($r=-0,91$). A bevonat összetételében egyébként az 1. újraömllesztés eredményezte a legnagyobb változást. A mért rétegvastagság (d) az első ciklust követően jelentős

⁵³ BGA (Ball Grid Array) alkatrész forrasztásánál az áramköri lemez kontaktfelülete kör alakú, ugyanis a forraszkötést a beültetett alkatrész alján található forraszgolyók újraömllesztésével hozzák létre.

növekedést mutat (~15%), a 2. és 3. ciklus után kissé, ezután pedig jelentősen csökken. Az is megfigyelhető, hogy az intermetallikus réteg növekedési üteme folyamatosan lassul. A bevonat összetételén kívül a hordozófelülettel együtt mért összetételt is megvizsgáltam, azaz így nem vettem figyelembe az elemek eloszlását. Itt a kiinduló és az 5. újraömlasztést követő adatokat összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a mért Cu tartalom 3,9wt%-kal csökkent, míg a Pb/Sn arány 2,29-ről 2,41-re változott, a teljes intenzitás pedig 2%-kal növekedett (4211 ± 3 -ról 4298 ± 4 cps-re). Az intermetallikus réteg növekedése miatt a bevonat Pb tartalma dúsul (mivel innen Sn távozik a réteg növekedéséhez), így az ólom másodlagos gerjesztése is nagyobb lesz. A teljes intenzitás növekedését emellett az is okozhatja, hogy a tiszta elemeket megmérve az ón (1585 ± 2 cps) és az ólom (2877 ± 2 cps) közül az utóbbi esetében nagyobb a teljes beütésszám.

Ahhoz, hogy ennél a bevonatnál (és ilyen rétegvastagság mellett) a vegyülréteg vastagságát becsülni tudjuk, ismerni kell a hordozóréteggel együtt mért összetételt. Az ebből számított Pb/Sn arányból, a programmal számított rétegvastagságból (d), valamint az ismert (pl. metszeteken mért) intermetallikus rétegvastagságból (IMC) – az aránypárokra illesztett trendvonal egyenletével – már közelíteni lehet a vegyülréteg vastagságát (29. ábra), és ezzel együtt a forrasztathóság is jellemezhető.



29. ábra Vegyülréteg vastagságának közelítése – a) a mért jellemzők és a számított arányok – b) polinom illesztése a számított pontokra

A kísérletet 1 μm vastagságú, immerziós kémiai ón (tehát ólommentes) bevonatú lemezekkel is elvégeztem, azonban a vegyülréteg jelenléte nem volt bizonyítható a keresztmetszeti felvételekkel. Ennek ellenére a mérések – hasonlóan a tűzi bevonathoz – a rétegvastagság csökkenését (8%-kal) mutatták az 5. ciklus végére.

Kiegészítésként azt is megvizsgáltam, hogy a bevonat összetételének változását (amely az intermetallikus réteg növekedésével hozható összefüggésbe) az újraömlasztás során melyik technológiai paraméter befolyásolja leginkább. Az alkalmazott paraméterek szerepét egy 2007-es kutatás⁵⁴ mintáinak felhasználásával értékeltem. A kísérletben a

⁵⁴ A Miskolci Egyetem Fémtechnológiai Tanszékén 2007-ben (Gácsi és társai) készült egy Forrasztási hibakatalógus, melyhez a felhasznált anyagokat és a forrasztáshoz szükséges környezetet az ipari partner biztosította.

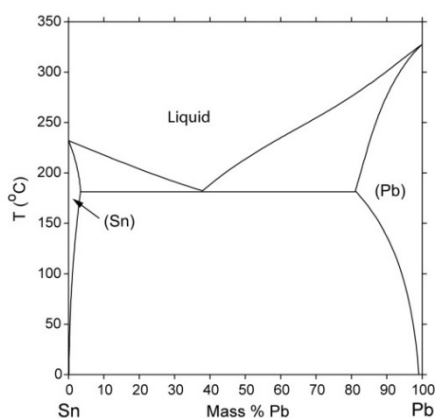
transzportsebességet (azaz a kemencében töltött időt) és a csúcshőmérsékletet (legnagyobb hőmérsékletű zóna értékét) változtatták, a hőelemekkel rögzített profilokból pedig kiolvasható volt a maximális hőmérséklet ($T_{\max}$) és az olvadáspont⁵⁵ felett eltöltött idő (T_{op} felett). Ezek segítségével a forrasztást (újraömlasztést) követően összehasonlítottam egy közepes hőelvonású alkatrészre vonatkozóan (az IC alatt nem volt hűtőfelület) a bevonat összetételében mért különbségeket (25. táblázat). Az alkatrész bevonata előírás szerint 80wt%Sn-20wt%Pb.

25. táblázat A technológiai paraméterek és a közepes hőelvonású alkatrész bevonatának összetétele

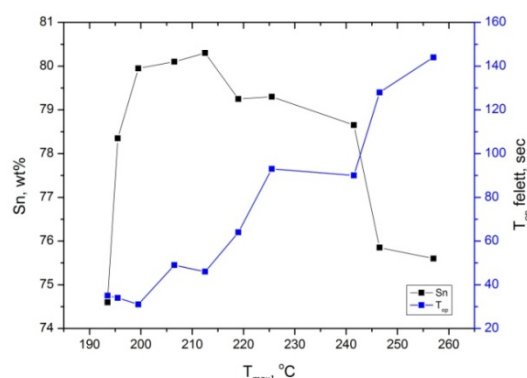
Panel	Transzport, mm/perc	$T_{\text{csúcs}}$, °C	T_{op} felett, sec	$T_{\max}$, °C	Sn, wt%*
1	1000	215	34	196	78,35
2	1000	230	49	207	80,10
3	1300	230	31	200	79,95
4	1300	245	35	194	74,60
5	1000	245	64	219	79,25
6	1300	245	46	213	80,30
7	700	245	93	226	79,30
8	850	270	90	242	78,65
9	600	270	128	247	75,85
10	850	290	144	257	75,60

*panelenként 20-20 mérés átlaga, 2% relatív hiba mellett

Mivel a maximális hőmérséklet és az olvadáspont felett eltöltött idő adatai között a korreláció értéke 0,97 és a transzport sebesség az utóbbival erősebben korrelál (-0,8), így a koncentrációban mért különbségeket erre a változóra nézve vettem figyelembe. A kiszámított kapcsolat közepes erőssége (-0,45) viszont nem támasztja alá kellően azt a tényt, hogy a Cu beoldódásának fokozása és az intermetallikus réteg növekedése összefüggnek.



a)



b)

30. ábra 80Sn20Pb bevonat vizsgálata – a) Sn-Pb egyensúlyi fázisdiagram⁵⁶ – b) a maximális hőmérséklet szerepe

⁵⁵ A profil felvételekor az olvadáspontot a 63Sn37Pb ötvözetre adták meg, azaz a szoftver 183°C-kal számolt.

⁵⁶ A fázisdiagram a <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/pbsn-w.jpg> oldalról származik.

A $T_{\max}$ értékeket a mért Sn koncentrációval együtt ábrázolva (30./b ábra) megfigyelhető, hogy a koncentrációban mért maximum 213°C -nál van. Ha figyelembe vesszük, hogy az Sn-Pb ötvözet fázisdiagramján (30./a ábra) 80% Sn tartalomnál a T_L értéke $\sim 210^{\circ}\text{C}$, akkor ez alapján már könnyebb a görbe jellegére (a maximum pont utáni csökkenésre) magyarázatot adni. Gácsi és társai (2007) szerint ameddig a forrasztás hőmérséklete nem elegendően nagy, addig jellemzően a nagyméretű (durva), (megj.: a szakirodalomban scallop, azaz kagylószerű) vegyületfázisok jelennek meg. Az olvadáspontot elérve jellemzően vékony ($<1\ \mu\text{m}$), összefüggő vegyültréteg alakul ki, a hőmérséklet további növelésével pedig ez egyre vastagabbá válik (Gácsi és társai, 2007). A görbe alapján szintén arra lehet következtetni, hogy a vegyületfázis képződése szempontjából a bevonat (forrasztanyag) olvadáspontja az ideális. Újraömlasztásos forrasztásnál Lee N.-C. (2002) a vegyültréteg jelentős növekedésének elkerüléséhez szintén az olvadásponthoz minél közelebbi hőmérsékletet és rövid időtartamot javasol.

6.2 Vegyültréteg növesztése izoterm hőkezeléssel

Ólommentes forrasztásnál a tűzi (merítéses HASL) bevonat helyett inkább kémiai eljárással készített bevonatokat alkalmaznak, főként a jobb forraszthatóság miatt (Scimeca és társai, 2008). Ez meglehetősen vékony, ezért a vegyültréteg növekedése nehezebben vizsgálható. Az ólom jelenléte a tűzi bevonat vizsgálatánál kedvező volt, hiszen a koncentrációk összehasonlításánál viszonyítási alapot jelentett, itt azonban csak a hordozó (Cu) és a bevonat (Sn) mért koncentrációinak arányát tudom felhasználni, figyelembe véve a bevonat vastagságát is.

A mérések tervezésekor fontos szempont volt, hogy a felhasznált minták tulajdonságai (hordozó anyag, bevonat típus) azonosak legyenek, a különbséget csak a bevonat vastagsága jelentse. Valamennyi esetben galvanikus bevonatú alkatrészeket választottam, előzetes rétegvastagság mérések alapján. A vastagság kiválasztásánál arra is törekedtem, hogy egymástól jól elkülönüljenek, ezért 1-2,5-5-10 μm bevonatúakat használtam fel. A hőkezeléseket 170°C -on végeztem, melyek 1-10-100 órán keresztül tartottak. A röntgen-fluoreszcens analízissel hőkezelés előtt és azt követően is mértem rétegvastagságot, valamint vizsgáltam az összetételt és a detektált teljes intenzitást is. A vegyültréteg vastagságának ellenőrzése meleg beágyazással⁵⁷ készített keresztcsiszolatokon, pásztázó elektronmikroszkóp segítségével történt.

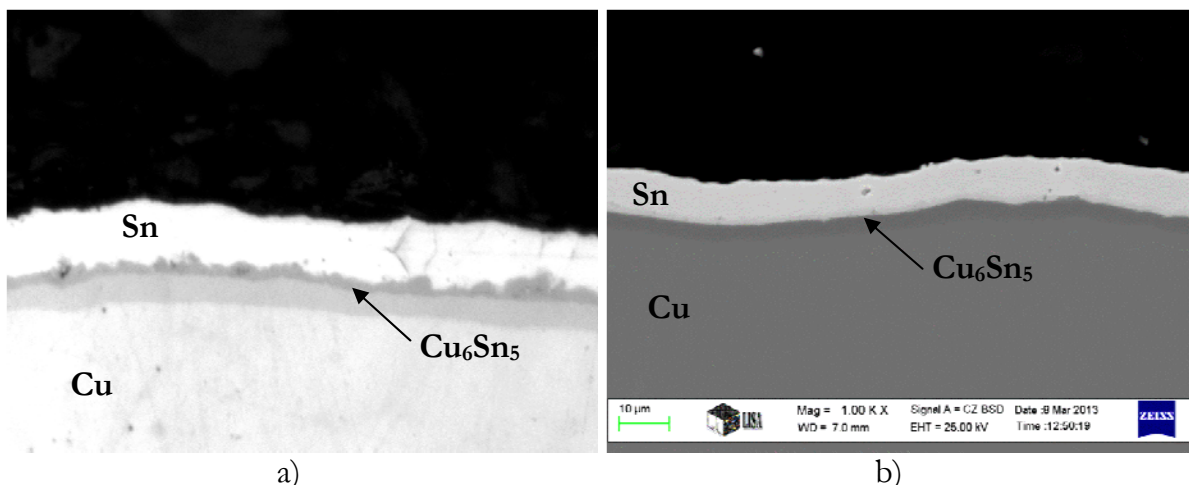
A hőkezelés hőmérsékletének kiválasztásánál figyelembe vettem a szakirodalomban publikált értékeket, melyek jellemzően $125\text{--}175^{\circ}\text{C}$ közöttiek. Általánosan igaz, hogy a hőmérséklet növelése (ebben a tartományban) kedvez a vegyültréteg növekedésének, habár ólommentes forraszkötéseknél a Cu beoldódásának elősegítése nem feltétlenül

⁵⁷ A műgyantába ágyazás melegen ($T_{\max}=175^{\circ}\text{C}$, $t=20$ perc, melyből 10 perc a felfűtés, 10 perc a lehűtés), nyomás alatt történt a stabilabb mintarögzítés érdekében, hogy így elkerüljük az előkészítés szempontjából puha és igen vékony Sn réteg sérülését.

jár együtt az intermetallikus réteg fokozottabb növekedésével (Korhonen és társai, 2000).

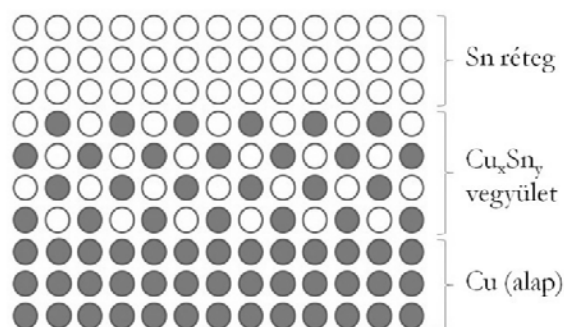
Az öregítés maximumának választott 100 óra (h) egyébként még nem befolyásolja jelentősen a Cu_6Sn_5 és a Cu_3Sn vegyületek arányát, azaz előbbi előfordulása a számottevő, szemben egy 1000 órás öregítéssel (Tegehall, 2006). A Cu_3Sn közvetlenül a hordozó (Cu szubsztrát) felett helyezkedik el, azaz egy közbenső réteg, amely 5-7 μm vastag vegyültrétegnél ($\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$) már jól megfigyelhető. Liu C.-Y. és társai (2006) azt is megfigyelték, hogy 100 órás hőkezelésnél (150°C-on) a Cu_6Sn_5 vegyülefázisok morfológiája kagylószerű, a 300 órát közelítve azonban már síkszerű.

Sharif és társai (2004) cikkéből kiderül, hogy minél nagyobb mennyiségben van jelen az ón-mátrixú forrasztóanyag, annál több Cu oldódik be a hordozófelületből, ugyanakkor a képződő intermetallikus réteg nem feltétlenül lesz vastagabb. Ezért arra is kerestem a választ, hogy milyen mértékben növekszik a vegyültréteg a bevonat vastagságának növelésével, azonos öregítési feltételek mellett.



31. ábra Vegyültréteg vizsgálata 10 μm vastag bevonat esetén – a) sztereo mikroszkóppal (N=1000x) – b) pásztázó elektronmikroszkóppal (N=1000x)

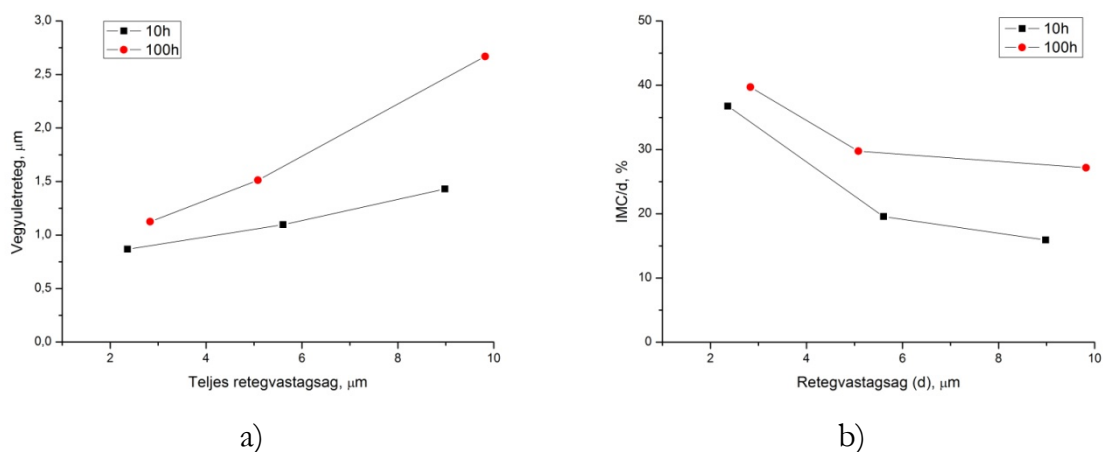
A méréseket 10, 30 és 50kV gerjesztési feszültséggel is elvégeztem (ezáltal módosítva a gerjesztett térfogat nagyságát), feltételezve azt, hogy a tisztán Sn réteg alatt az elemek eloszlásában történő változás (32. ábra) hatása jobban megfigyelhető a számítási modell⁵⁸ hibájának következtében. Így megmértem a kiinduló minták rétegvastagságát és az elemek



32. ábra Az elemek eloszlásának szemléltető ábrája vegyültréteg esetén (saját szerkesztés)

⁵⁸ A számítási modell ugyanis nem tartalmaz intermetallikus réteget, ezért az Sn réteg számított vastagsága a vegyültréteg megjelenésével már mindenképp hibával terhelt. Ez a hiba az elemközi kölcsönhatások és a számításnál figyelembe vett sűrűség értékek eredménye.

menyiségét, majd ezt elvégeztem a 10 és a 100 óráig hőkezelt mintákon is (26. táblázat). Keresztmetszeti felvételeken (például a 31. ábrán látható módon) a vegyülréteg vastagságát is vizsgáltam (33. ábra), melyet a teljes bevonat vastagságának ismeretében ábrázoltam. Az 1 mikronos rétegnél a vegyülréteg nem különült el jól láthatóan a bevonattól, így a kiértékelésnél ezt nem tudtam figyelembe venni.



33. ábra Vegyülréteg vastagsága– a) 10 illetve 100 órát követően – b) a teljes rétegvastagsághoz viszonyítva

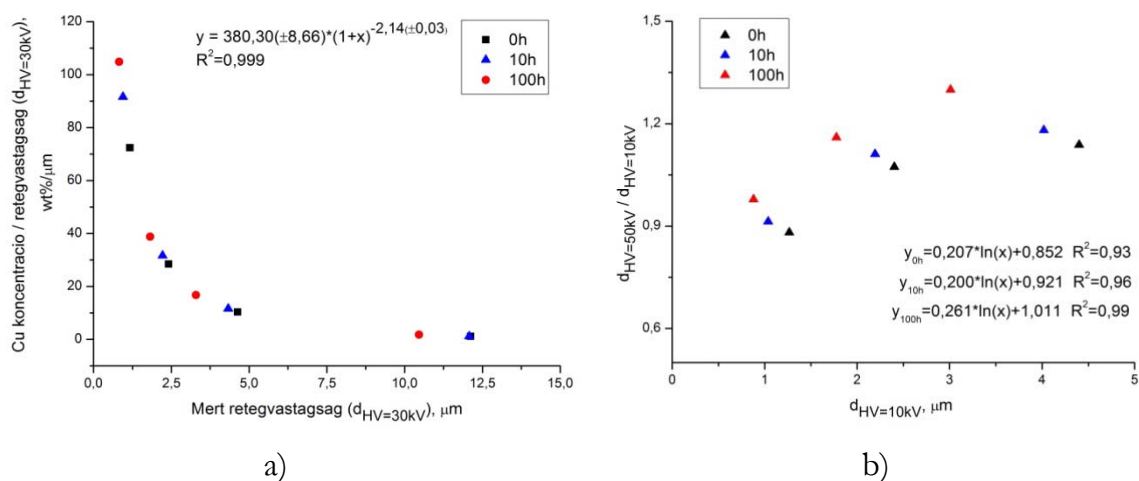
26. táblázat A kísérleti minták XRF-fel mért adatainak átlagai

HV	Hőkezelés	~1 μm bevonat			~2,5 μm bevonat			~5 μm bevonat			~10 μm bevonat		
		I, cps	Cu, wt%	d, μm	I, cps	Cu, wt%	d, μm	I, cps	Cu, wt%	d, μm	I, cps	Cu, wt%	d, μm
10kV	0h	51,6	60,51	1,27	54,6	43,67	2,40	53,6	26,46	4,45	48,7	3,91	>7,048
	10h	50,2	65,21	1,04	53,3	46,09	2,19	53,4	28,37	4,09	49,4	3,83	>6,992
	100h	48,2	68,36	0,88	50,5	51,48	1,78	49,6	37,74	3,01	49,6	5,45	>6,462
30kV	0h	2384	84,56	1,17	1828	68,84	2,41	1233	48,01	4,63	564	14,17	12,12
	10h	2449	86,77	0,95	1867	70,38	2,22	1292	50,22	4,33	571	14,37	12,08
	100h	2413	86,90	0,83	1883	70,61	1,82	1371	55,42	3,30	642	19,06	10,46
50kV	0h	3936	94,89	1,12	3088	83,94	2,58	2171	68,52	5,01	1087	29,75	11,52
	10h	4048	95,25	0,95	3132	84,29	2,44	2209	69,68	4,75	1076	28,64	11,64
	100h	3998	95,45	0,86	3200	85,00	2,06	2383	73,05	3,91	1208	37,42	10,09

3 párhuzamos méréssel, 5-5 választott pontban történtek a mérések

A 26. táblázat adataiból arányokat számítottam, így megvizsgáltam többek közt a mért Cu koncentráció (wt%) és a rétegvastagság (μm) hányadosait (34./a ábra), továbbá a gerjesztési feszültség változtatásának hatását is (34./b ábra). Az adatokat összehasonlítva megállapítható, hogy a vegyülréteg növekedésével egyre kisebb a mért rétegvastagság, illetve egyre nagyobb a hordozó felület (vagy alapréteg) alkotójának detektált intenzitása. A 10kV-os mérésnél (a spektrumon a réz K-vonalai még megjelennek, az ön esetében pedig már csak az L-vonalak) megfigyelhető, hogy a közel 10 μm vastagságú bevonatnál a program már csak közelítő értéket tud számítani, míg az 50kV-os mérésnél a 10 órás minta vastagsága nagyobb, mint a kiindulóé. Így az

arányok összehasonlításakor ezeket szintén nem vettem figyelembe. A 34./a ábra éppen ezért a 30kV-tal mért adatokat tartalmazza. Látható, hogy az illesztéssel (kétparaméteres hatvány függvény) kapott egyenlet tökéletesen lefedi a pontokat, vagyis a program által számított rétegvastagság szorosan összefügg a számított Cu koncentrációval. Ez azt is jelenti, hogy az így felvett pontokból egy ismeretlen minta esetén nem lehet eldönteni, hogy van-e jelentős vastagságú (a teljes bevonathoz viszonyítva számottevő) vegyülréteg. Ugyanakkor az 50 és a 10kV-tal mért rétegvastagságok arányai a 10kV-os rétegvastagság adatok függvényében már jól elkülönülnek, az illesztett (logaritmus függvény) görbék egyenleteivel pedig számíthatók a különbségek. A kétféle (a gerjesztő feszültség változtatásával kapott) rétegvastagság mérés eredményéből tehát már eldönthető, hogy van-e jelentős vegyülréteg. A korábbi adatok ismeretében pedig a teljes rétegvastagság is becsülhető.



34. ábra Arányok vizsgálata– a) sztereo mikroszkóppal (N=1000x) – b) pásztázó elektronmikroszkóppal (N=1000x)

Az elvégzett mérésekből látható, hogy a vegyülréteg jelenlétének szerepe ismeretlen minta esetén is meghatározható, kísérleti eredményekkel összehasonlítva pedig vastagsága is becsülhető. Ahhoz, hogy a növekedés sebességét is leírhasam, a hőkezelések számát bővítenem kellett volna, azonban a vizsgálatokkal elsősorban a vegyülréteg vastagságának jellemzésére fókuszáltam.

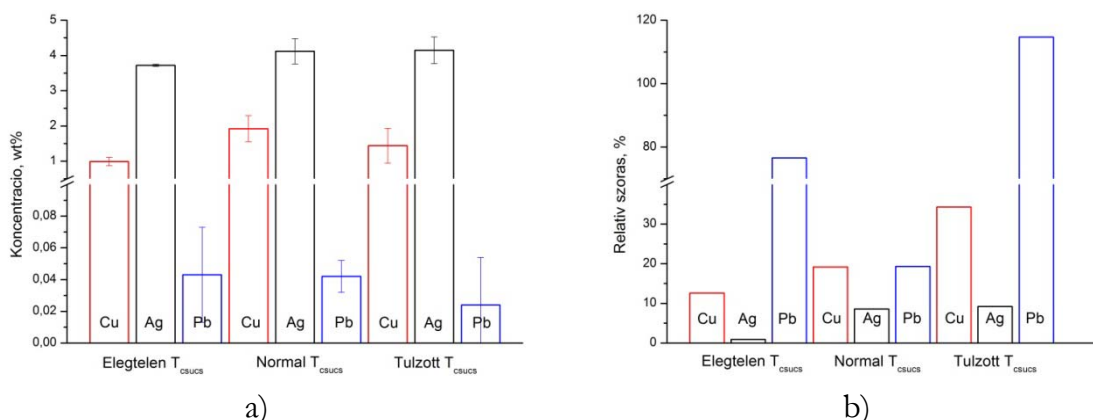
6.3 Újraömllesztés forrasztás különböző csúcshőmérséklettel

Az ólommentes forrasztanyagok újraömlesztése az ólomtartalmú forrasztanyagokhoz képest nagyobb hőmérsékleten történik, így az áramköri lemeztől (panel) és a forrasztandó alkatrész kivezetéseiről is fokozottabb lehet az alapfém (Cu) beoldódása. A hőprofil választás éppen ezért döntő jelentőségű a forrasztás megbízhatóságát tekintve, így megvizsgáltam, hogy az alkalmazott csúcshőmérséklet mennyiben befolyásolja a forrasztanyagban mért Cu koncentrációt. Ehhez elegendő volt az alkatrészek beültetése nélkül újraömlesztetni a – galvanizálással előőnozott, fényes –

kontaktfelületekre felvitt, $\sim 150 \mu\text{m}$ vastagságú, paszta állapotú forrasztanyagot. Ez ugyanis már elegendően vastag réteg ahhoz, hogy a mérés szempontjából a bevonat végtelen vastagságúnak legyen tekinthető. A csúcshőmérsékletek (6-os és 7-es zóna) kiválasztásakor a megfelelő forrasztást biztosító hőmérséklet mellett elégtelen és túlzott értékeket is beállítottam (27. táblázat). Az előfűtő zónák (1-5) hőmérsékletén nem változtattam, mivel ezeknek főként az aktiválószer megfelelő működése továbbá az alkatrészek különböző hőelvonása miatt van jelentősége. Az alkalmazott paszta összetétele előírás szerint 95.5wt%Sn-4wt%Ag-0.5wt%Cu, az átfutási (transzport) sebesség pedig 800 mm/perc volt.

27. táblázat Az újraömlésztéshez beállított zónahőmérsékletek

$T_{\text{csúcs}}$	Zóna hőmérséklet, °C						
	1	2	3	4	5	6	7
Elégtelen	130	150	177	197	225	230	230
Normál	130	150	177	197	225	250	260
Túlzott	130	150	177	197	225	275	280

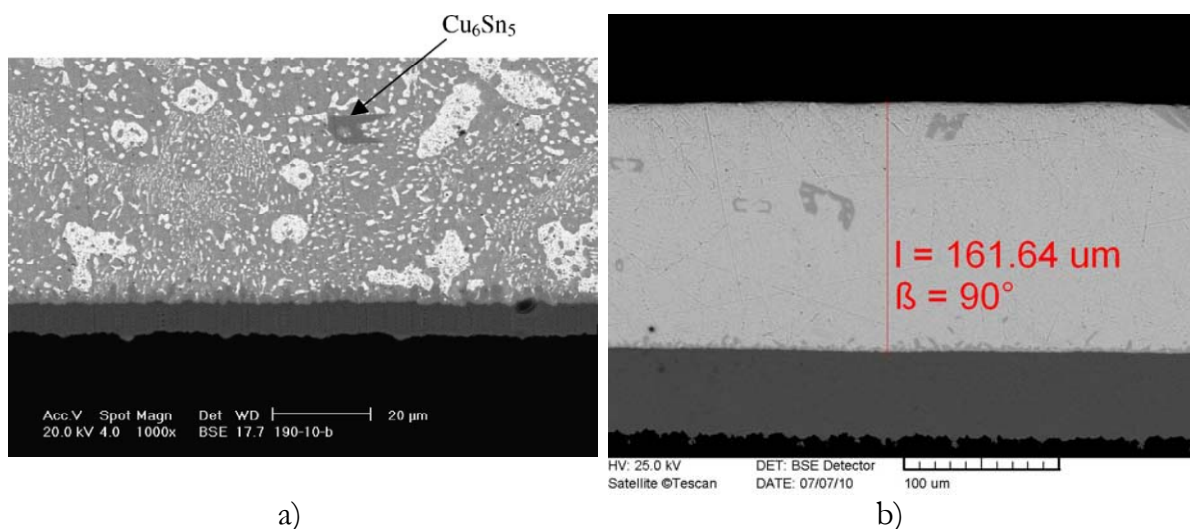


35. ábra Cu, Ag és Pb elemek mért koncentrációi – a) átlagok – b) relatív szórás értékek

A paneleken megfelelő nagyságú⁵⁹ kontaktfelületet választva 10-10 pontban végeztem méréseket. A 35./a ábrán megfigyelhető, hogy a Cu koncentráció a normál hőmérsékletű újraömlésztésnél a legnagyobb ($1,92 \pm 0,51 \text{ wt\%}$), közel kétszerese az elégtelen ($0,99 \pm 0,17 \text{ wt\%}$), míg $\sim 1,5$ -szerese a túlzott ($1,44 \pm 0,68 \text{ wt\%}$) hőmérsékletű újraömlésztések után mért értékeknek. A 35./b ábrán az látható, hogy az összes vizsgált elemet tekintve csak a normál hőmérséklet esetében marad 20% alatt a relatív szórás. A Cu koncentrációjának szórása a hőmérséklet növelésével egyre nagyobb, így a beoldódás mértékének jellemzésénél az átlag mellett ezt is figyelembe kell venni. Sharif és társai (2004) Sn-Pb forrasztanyag esetében azt tapasztalták, hogy – a Cu mennyiségének küszöbértékét meghaladva ($\sim 39 \text{ wt\%}$ Cu) – Cu_6Sn_5 vegyület a forrasztanyagban is képződik, mivel a vegyületfázis képződésének sebessége nem elég

⁵⁹ A minta felületének görbületi sugara legalább 4-szerese legyen az alkalmazott kollimátor méretének, a megfelelő mérés biztosításához (Rößiger & Nensel, 2004). Ez a feltétel a választott kontaktfelület (4x5 mm-es) esetében mindenképp teljesült.

nagy ahhoz, hogy az összes Cu atomot feleméssze a hordozó és a forrasztanyag határán. A Cu oldhatósága a kristályosodás során csökken, így képez vegyületet a forrasztanyagban maradt Cu az ónnal (36./a ábra). A méretük azért különösen fontos, mivel csökkentik a forraszkötés hasznos keresztmetszetét, továbbá a megbízhatóságot (Alex & Chan, 1996). Ennek megfelelően a kísérleti panelek egy-egy mintáját megvizsgáltam keresztcsiszolaton, és azt tapasztaltam, hogy a túlzott hőmérséklet alkalmazása esetén a forrasztanyagokban nagyméretű (30-50 μm) vegyületfázisok jelentek meg (36./b ábra). Normál hőmérséklet esetén ezek a fázisok jellemzően 1-5 μm nagyságúak voltak, a 10 mikront egyik esetben sem érték el.



36. ábra Vegyületfázisok megjelenése a forrasztanyagban – a) eutektikus Sn-Pb (10 perces újraömlesztés 190°C-on) esetén (Sharif és társai, 2004) – b) Sn-4Ag-0.5Cu (és túlzott $T_{\text{csűcs}}$) esetén (saját kísérlet)

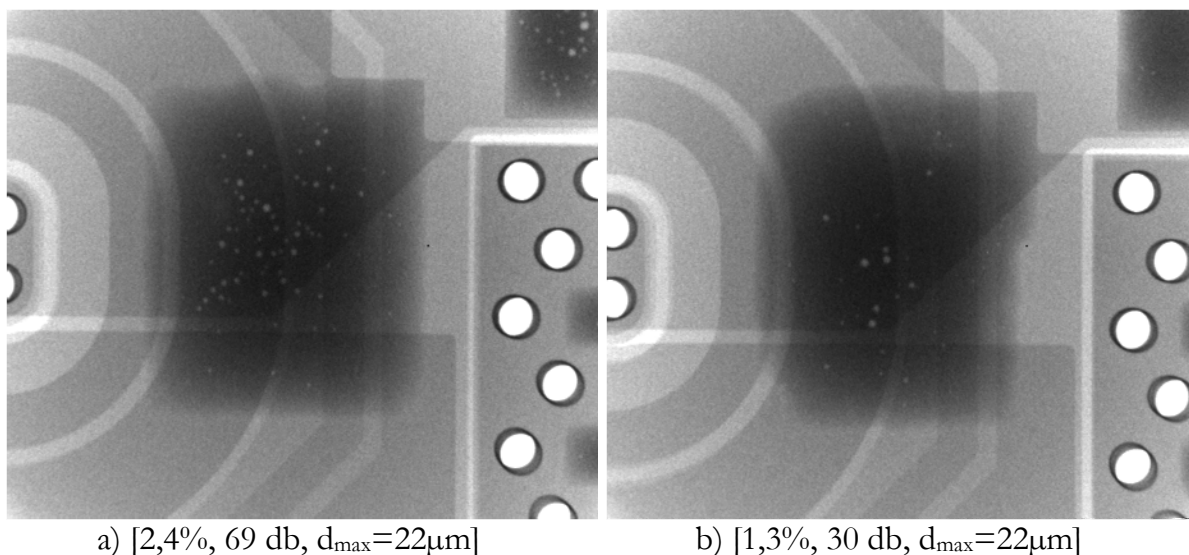
A vegyülete rétegek vastagsága $3,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$, $5,1 \pm 1,0 \mu\text{m}$ és $6,7 \pm 1,6 \mu\text{m}$ volt (10-10 mérés alapján) az elégtelentől a túlzott hőmérséklet felé haladva. A hőmérséklet növelésével tehát egyre vastagabb intermetallikus réteg képződött, ugyanakkor a réteget alkotó vegyületfázisok méretében is egyre nagyobb különbségek adódtak. A Cu koncentrációjának átlagából látszólag nem lehet egyértelműen következtetni a beoldódás mértékére, ezáltal pedig a vegyülete réteg vastagságára. Ha azonban figyelembe vesszük, hogy a Cu koncentrációjának relatív szórása hogyan változik a hőmérséklet növelésével (13, 19 és 34%), akkor abból már következtetni lehet a kedvezőtlen eloszlásra. A nagyméretű vegyületfázisok elhelyezkedése a 36./b ábrán látható módon véletlenszerű, azaz a gerjesztett térfogatot tekintve számottevő lehet, hogy a vegyület azon belül vagy kívül helyezkedik el.

Pasztás forrasztásnál az üregképződés (gázzárvány, angolul void) jelensége is fokozott figyelmet igényel, így megvizsgáltam ezek előfordulását is. A hőmérséklet módosításával ugyanis változhat a paszta alkotóinak gázképződési folyamata⁶⁰, ebből adódóan pedig elhelyezkedésük és méretük. Minél nagyobb egy-egy ilyen zárvány, a

⁶⁰ Ez a folyamat a hőmérséklet mellett az aktiváló szer mennyiségétől is függ, a kísérletben azonban ezt állandónak tekintem.

forraszkötés megbízhatóságát a későbbiekben annál inkább rontja (Yunus és társai, 2003). Harrison és társai (2001) Sn-3,8wt%Ag-0,7wt%Cu összetételű pasztás forrasztanyagban vizsgálták az üregképződés jellemzőit. Összehasonlították a Ni/Au és a Cu pasztázott kontaktfelületeket (2,7x2 mm²) nitrogén és levegő atmoszférában egyaránt, és így arra a következtetésre jutottak, hogy a Cu felületre felvitt pasztában nagyobb üregek jönnek létre (feltehetően azért, mert a nedvesítési szög itt nagyobb). A nitrogén atmoszféra ennél a felületnél 40%-kal több üreget eredményezett, és területarányuk (a pasztázott területhez viszonyítva) is 1%-kal nagyobb volt (7,6% a levegős, 8,7% a nitrogén atmoszférában). Az üregek jellemző mérete egyébként 13,5-22,5 µm közötti volt. Ez azért fontos, mivel a kísérletben szintén nitrogén atmoszférát használtam.

Phoenix PCBA 2D X-ray készülékkel is megvizsgáltam a lemezeken az újraömllesztett pasztákat (forrasztanyagokat). A zárványok átmérőit a berendezés szoftverével (Vintage) mértem, míg a darabszámot és a területarányt képelemzéssel⁶¹ határoztam meg. Az elégtelen és a túlzott hőmérsékletre egy-egy jellemző felvétel a 37. ábrán látható (zárójelben a területarány, a darabszám illetve a legnagyobb átmérő).



a) [2,4%, 69 db, $d_{\max}=22\mu\text{m}$]

b) [1,3%, 30 db, $d_{\max}=22\mu\text{m}$]

37. ábra Üregek megjelenése a forrasztanyagban – a) elégtelen $T_{\text{csúcs}}$ esetén – b) túlzott $T_{\text{csúcs}}$ esetén

Az üregek vizsgálata során a maximális átmérőben jelentős különbséget nem találtam ($22\pm3\ \mu\text{m}$, $25\pm3\ \mu\text{m}$ és $24\pm3\ \mu\text{m}$ volt a hőmérséklet növelésével). Ugyanakkor a területarány ($3,0\pm0,3\%$, $1,9\pm0,2\%$, $1,1\pm0,2\%$) és a darabszám ($92\pm14\ \text{db}$, $43\pm3\ \text{db}$, $28\pm3\ \text{db}$) már számottevően különbözött, azaz a hőmérséklet növelésével egyre kevesebb üreg maradt a forrasztanyagban. Az összetétel mérések eredménye arra enged következtetni, hogy mindaddig, amíg a szövetszerkezetben jelentős inhomogenitás nincs, addig az üregek jelenléte okozza a jelentős mérési bizonytalanságot. A legkisebb mennyiségben jelenlévő ólom meghatározását ugyanis az elégtelen hőmérséklet esetén is rendkívül nagy relatív szórás jellemzi, míg ugyanez az érték normál forrasztásnál

⁶¹ Leica (QWin Pro 2.3) programmal, a szürkeképek bináris képpé történő alakításával. Detektálásnál az üregeket szűrkeségi szint alapján különítettem el a háttértől.

(megközelítőleg feleannyi üreg, mint az első esetben) lecsökken. A kalibrációnál használt referenciaanyag sűrűsége mindenképp nagyobb, mint az üregeket tartalmazó forrasztanyagé, ennek következtében a számítást terheli, az eredmények megbízhatóságát pedig rontja. A hőmérséklet növelésével az üregek mérést torzító hatását az egyre nagyobb méretű vegyületfázisok megjelenése veszi át, szintén a mérési adatok nagy szóródását eredményezve. Ez azt is jelenti, hogy a normál (ideális) forrasztás kedvező az ólomtartalom meghatározásnál. Az ólom és a réz mennyiségében tapasztalt relatív szórások együttes értékelése alkalmas lehet az újraömléssel ellátott teszt (alkatrész nélküli) kontaktfelületek – és ezáltal a panelen lévő forraszkötések – minőségének (üregesedés és a vegyületfázisok eloszlása) értékelésére.

A 28. táblázat az eredményekre alapozott – általam javasolt – osztályozást tartalmazza.

28. táblázat Forrasztott kötések lehetséges osztályozása a Cu és az Pb mérése alapján

Elem	Relatív szórás, %		
Cu	<20	<20	>20
Pb	>20	<20	>20
Minősítés:	Jelentős üregképződés	Normál forrasztás	Nagyméretű vegyületek

*galvanikus (és fényes) ón bevonatra ~150µm vastagságban felvitt, majd újraömllesztett Sn-3,8Ag-0,5Cu forrasztanyagra, 200-500ppm közötti ólomtartalom esetén

6.4 Az eredmények összefoglalása

Az újraömllesztéses forrasztás jellegéből adódóan külön vizsgáltam a hőkezelés (hőmérséklet) szerepét a bevonatok rétegvastagságának és a forrasztanyag összetételének mérésénél. A vegyületfázisok (rétegek) növekedése valamennyi esetben összefüggött valamely mért jellemzőben tapasztalt változással. Ennek azért van jelentősége, mivel így a minta roncsolása nélkül is kialakítható olyan gyakorlati eljárás, amellyel a forrasztható réteg vastagságát vagy éppen a forrasztanyag zárványosságát lehet jellemezni. A 6. fejezetben ismertetett vizsgálatok főbb eredményeit az alábbi pontokban összesítem:

- Tűzi ónozással létrehozott Sn63Pb37 összetételű bevonat esetén 2 µm vastagság alatt az elemek koncentrációjában jelentős szórás (Sn elemre RSD=4%) tapasztalható, emellett az átlagos ólomtartalom itt 2wt%-kal nagyobb, mint a bevonat vastagabb részein.
- Sn63Pb37 összetételű bevonat többszöri újraömllesztése során a vegyültréteg vastagságának növekedésével összefüggésben csökken a bevonat mért Sn koncentrációja. Azt is megállapítottam, hogy a mért Pb/Sn hányadosból és a mért rétegvastagságból becsülhető a vegyültréteg nagysága, amennyiben ez előzetesen (más vizsgálati módszerrel) megállapításra került.

- c) Újraömllesztési forrasztásnál az ón-ólom bevonatú alkatrészek bevonatának koncentrációjában mérhető változás a vegyültréteg növekedésének következménye, amely összefüggésbe hozható az újraömllesztési paraméterekkel (pl. olvadáspont felett eltöltött idő).
- d) Olyan alkatrészek esetén, melyek Cu kivezetésein Sn réteg van, a gerjesztési feszültség változtatásával mért rétegvastagság értékek arányaiból következtetni lehet a vegyültréteg nagyságára. A kísérleteimben ezt a megállapítást 10 és 50kV feszültséget alkalmazva, 1 és 10 μm közötti bevonatok vizsgálata alapján tettem.
- e) Újraömllesztési forrasztásnál a szennyezők (pl. ólom) meghatározásakor az elégtelen forrasztási hőmérséklet eredményeként a forraszkötésben maradt üregek a mérés bizonytalanságát növelik. A hőmérséklet emelése ezek mennyiségét csökkentheti, ugyanakkor a Cu fokozottabb beoldódása miatt az egyre inhomogénebb anyagszerkezet szintén növeli a mérési bizonytalanságot. Méréseim alapján a legkedvezőbb mérést a mérsékelt üregképződés és a minél homogénebb szerkezet együttese biztosítja, mely feltételek a normál csúcshőmérsékletű forrasztásnál optimálisak. Gyakorlatban alkalmazható határokat is megállapítottam annak eldöntésére, hogy a forrasztás normál körülmények között történt-e. Ehhez a réz és az ólom koncentrációinak relatív szórását kell figyelembe venni.

7. Összefoglalás

A kutatómunka összefoglalásaként a célkitűzésekben megfogalmazott kérdések mentén haladva mutatom be röviden az elvégzett kísérleteket és az eredményekből származó következtetéseket. Kísérleteimet a vonatkozó szakirodalom áttekintése alapján terveztem meg, illetve azokra hivatkozva értékeltem ki. A forrasztás-technológiához igazodóan méréseim bemutatását a fluoreszcens módszer alkalmazhatósága szerint csoportosítottam.

Először ólommentes, Sn-Ag alapú tömbi forrasztanyagok esetében vizsgáltam a kimutatási képességet az ólomtartalomra fókuszálva. Megállapítottam, hogy a teljesítményjellemzők közül a mérés pontosságát és precizitását a gépképesség vizsgálatból átvett folyamatképeségi mutató írja le leginkább. A méréseket tiszta elemes és multielemes módszerrel is elvégeztem, a kettő összehasonlítása alapján az utóbbi módszer volt megbízhatóbb. A mérések során azt is tapasztaltam, hogy az azonos pontban végzett mérésekkel a kiértékelő módszer jellemezhető, amennyiben az elemek között korrelációt számítunk. Ez azért különösen fontos, mivel a forrasztfürdő összetétele változhat, így például a réztartalma befolyásolhatja a mért ólom koncentrációt (szelektivitás). Korrelációs számítással a minta homogenitása (amely döntően a mintavételnél alkalmazott hűtéstől függ) is számszerűsíthető, melyre a regresszió értéke hitelesített referenciaanyag esetében pontosan 0 volt. Azt is megvizsgáltam, hogy a multielemes kalibráció mintáinak tervezésekor az intenzitás-arányon alapuló koncentrációs számítási módszer hogyan segíti az összetétel meghatározását. Az előzetes spektrum szimulációkkal megállapítható a referenciaanyagok azon kombinációja, amely a legjobb kalibrációs görbét (adott koncentráció tartományban egyenest) eredményezi. A csúcsarány módszer alkalmazásakor azt is megfigyeltem, hogy az egyenletrendszer megoldásához használt meredekség és metszet paraméterek a referenciasorozat egészére vonatkozóan optimalizálhatók. A véletlent használó kereső algoritmusok (pl. genetikusan) erre a célra kiválóan alkalmazhatók.

A második kísérleti részben bevonatok vizsgálatával foglalkoztam. Megállapítottam, hogy Sn/Cu bevonatok esetében a kialakult vegyületek kimutatható mértékben befolyásolja a mérés eredményét, melyet felhasználva mennyisége becsülhető. Ehhez tisztán Sn bevonat esetén a bevonat vastagságának mérési paraméterein kell változtatnunk, ólomtartalmú bevonatnál pedig az elemek koncentrációarányait kell figyelembe venni. Pasztás forrasztás esetén az üregképződés mértékének csökkenését és a vegyületfázisok méretének növekedését egyaránt a hőmérséklet növelése eredményezi, míg normál forrasztásnál a legkisebb a szennyezőként jelen lévő ólom koncentrációjának relatív szórása. Sn-4wt%Ag-0,5wt%Cu ötvözet esetén a réz koncentrációjának szórását is figyelembe véve a forrasztás minősége (elégtelen vagy túlzott $T_{csúcs}$) is jellemezhető.

Az elvégzett kutatások eredményei a forrasztanyagok és bevonatok vizsgálatánál közvetlenül hasznosíthatók, a további ötvözetek vizsgálatához iránymutatást adnak.

Az értekezés témakörében eddig az alábbi, lektorált publikációk jelentek meg:

KONCZ-HORVÁTH D., GÁCSI Z. (2012): 6-alkotós ólommentes forrasztanyag tulajdonságainak vizsgálata, konferencia kiadvány, XXVI. Nemzetközi MicroCAD Konferencia, ISBN 978-963-661-773-8, D26, pp. 1-5

KONCZ-HORVÁTH D., GÁCSI Z. (2013): Analysis of Lead in SnAg Based Solders Using X-Ray Fluorescence, Materials Science Forum, Vol. 752 (2013) pp. 37-41
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.752.37

KONCZ-HORVÁTH D., GÁCSI Z. (2013): Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Technique to Support Reflow Soldering Technology, Materials Science and Engineering (University of Miskolc), Vol. 39/1 (2013) *(közlésre elfogadva)*

8. Új tudományos eredmények

Az értekezésben ismertetett kísérletek megállapításai alapján megfogalmazott új tudományos eredmények (tézisek):

1. Az Sn-Ag alapú, többalkotós, homogén forrasztötvözetek röntgen-fluoreszcens analízise során a mérésre előkészített minta ugyanazon pontjában végrehajtott, egymást követő mérések adataiból páronkénti korrelációs számítással ellenőrizhető az alkalmazott számítási módszer szelektivitása az ólomtartalom meghatározására. A minta homogenitása és így az ólomtartalom eloszlása – megfelelő szelektivitás mellett – korrelációs együtthatókkal szintén jellemezhető, amennyiben a felvett mérési pontok reprezentatívak. Számítással igazoltam, hogy homogén minta esetén az ólom és az ötvöző elemek mért koncentrációja között nincs korreláltság, azaz a koefficiens értéke 0.
2. Megállapítottam, hogy az intenzitásarány-páron (csúcsarány módszeren) alapuló koncentrációs számításnál – lineáris kapcsolat esetén – az egyenletrendszer megoldásából kapott tényezők az illesztésből eredő jelentős számítási hibák esetén optimalizálhatók. Igazoltam, hogy a választott optimalizációs módszerrel (véletlent használó genetikusan algoritmus) a koncentrációs számítás összesített hibája – a referenciaanyagok egészét tekintve – csökkenthető.
3. Szimulációk segítségével megállapítottam, hogy az intenzitásarány-páron alapuló módszer segíti a multielemes referencia minták összetételének tervezését, így a megfelelő koncentrációarányok kiválasztásával javítható a kalibrálás (és számítás) pontossága az adott koncentráció tartományban.

4. Olvasztási kísérletekre alapozva megállapítottam, hogy az Sn-3,0wt%Ag ötvözetet 0,12wt%-os koncentrációban ólommal ötvözve (szennyezve) csomó alakú, újrakristályosodott ón-ezüst whisker (tisztá Sn tűkristályra emlékeztető) képződhet.
5. Mérések segítségével igazoltam, hogy hőközlés (forrasztás) hatására a Cu hordozófelület és az Sn bevonat között kialakuló vegyültréteg vastagsága a gerjesztési feszültség változtatásával (a kísérletemben 10kV és 50kV) mért – és tiszta elemes módszerrel számított – rétegvastagság adatok arányaiból becsülhető. Amennyiben a bevonat ólmot is tartalmaz, úgy a vegyültréteg vastagsága a gerjesztési feszültség változtatása nélkül, az elemek koncentrációarányainak felhasználásával közelíthető. A vegyültrétegek tényleges vastagságát kísérleti úton, arra alkalmas módszerrel (pl. keresztcsiszolaton) előzetesen számszerűsíteni/ellenőrizni kell.
6. Újraömlasztási ólommentes forrasztásnál az Sn-4wt%Ag-0.7wt%Cu (paszta állapotú, Cu hordozóra felvitt) ötvözet alkalmazása esetén az elégtelen forrasztási hőmérséklet eredményeként a forraszkötésben maradt üregek, valamint a túlzott forrasztási hőmérséklet következtében kialakuló nagyméretű ($>30\text{ }\mu\text{m}$) Cu_6Sn_5 vegyületfázisok jelenléte a mérési bizonytalanságot jelentősen növelik. Méréseim alapján a legkisebb szórást a minél kisebb mértékű üregképződés és a minél finomabb eloszlású vegyületfázisok együttese biztosítja, mely feltételek a normál csúcshőmérsékletű forrasztásnál optimálisak.
7. Megállapítottam, hogy Sn-4wt%Ag-0.7wt%Cu (paszta állapotú, Cu hordozóra felvitt) forrasztanyag esetén a réz és az ólom koncentrációjának relatív szórása alapján eldönthető, hogy a forrasztás normál körülmények között történt-e. Kísérleti eredmények alapján az alábbi határokat állítottam fel ($\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ vastagságban bevont kontaktfelület és 200-500ppm közötti Pb koncentráció esetére):

Elem	Relatív szórás, %		
Cu	<20	<20	>20
Pb	>20	<20	>20
Minősítés:	Jelentős üregképződés	Normál forrasztás	Nagyméretű vegyületek

Irodalomjegyzék

- ALEX C.K.S., CHAN Y.C. (1996): Reliability Studies of Surface Mount Solder Joints – Effect of Cu-Sn Intermetallic Compounds, IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part B. Vol. 19, No. 3, pp. 661-668
- ÁLMO S., GYÓRI S., HORVÁTH G., VÁRKONYINÉ K.A. (2002): Genetikus Algoritmusok, Typotex Kiadó, Budapest
- AMALU E.H., LAU W.K., EKERE N.N., BHATTI R.S., MALLIK S., OTIABA K.C., TAKYI G. (2011): A study of SnAgCu solder paste transfer efficiency and effects of optimal reflow profile on solder deposits, Microelectronic Engineering 88 (2011) page 1610-1617
- AMELSVOORT J.M.M., SMITS H.T.J., STADHOUDERS A.M. (1982): Simultaneous use of energy-dispersive and wavelength-dispersive spectrometers in X-ray microanalysis—development of an adjustable aperture in front of the energy-dispersive spectrometer, Micron, Vol. 13, No. 2, pp. 229-234
- APAYDIN G., AYLIKCI V., CENGIZ E., KAYA N., KOBYA Y., TIRASOGLU E. (2008): Determination of K shell X-ray intensity ratios for some heavy elements, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 77, Issue 8, pp. 923-927
- BAATED A., HAMASAKI K., KIM S.S., KIM K-S., SUGANUMA K. (2009): Whisker Growth Behavior of Sn and Sn Alloy Lead-Free Finishes, Journal of Electronic Materials, Vol. 40, No. 11, pp. 2278-2289
- BAC SÓ J. (1983): Energiadisziperzív röntgenspektrométer fejlesztése és interdiszciplináris alkalmazásai, MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen
- BAMBYNEK W., CRASEMANN B., FINK R.W., FREUND H.-U., MARK H., SWIFT C.D., PRICE R.E., VENUGOPALA RAO P. (1972): X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities, Reviews of Modern Physics, Vol. 44, No. 4, pp. 717-808
- BARREA R.A., BENGIÓ S., DEROSA P.A., MAINARDI R.T. (1998): Absolute mass thickness determination of thin samples by X-ray fluorescence analysis, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 143, pp. 561-568
- BOS A., BOS M., VAN DER LINDEN W.E. (1993): Artificial neural networks as a multivariate calibration tool: modeling the Fe-Cr-Ni system in x-ray fluorescence spectroscopy, Analytical Chimica Acta, 277 (1993) pp. 289-295
- BOUNAKHLA M., TAHRI M. (2007): X-Ray Fluorescence Analytical Techniques, CNESTEN, (<http://www.cnstn.rnrt.tn/afra-ict/NAT/xrf/ind.htm>)
- BROWN S. (2008): Fatigue Resistant Lead-Free Alloy For Under Hood Applications, OnBoard Technology, June 2008 - page 31-36
- BUTCHER G. (2010): Tour of The Electromagnetic Spectrum, National Aeronautics and Space Administration, USA
(http://missionscience.nasa.gov/ems/TourOfEMS_Booklet_Web.pdf)
- CANNIS J. (2001): Green IC packaging, Advanced Packaging, vol. 10 no. 8. pp. 33-38

- CASTRO K., PESSENHA S., PROIETTI N., PRINCI E., CAPITANI D., CARVALHO M.L., MADARIAGA J.M. (2008): Noninvasive and nondestructive NMR, Raman and XRF analysis of a Blaeu coloured map from the seventeenth century, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391:433-441
- CHOI S., BIELER T.R., LUCAS J.P., SUBRAMANIAN K.N. (1999): Characterization of the growth of intermetallic interfacial layers of Sn-Ag and Sn-Pb eutectic solders and their composite solders on Cu substrate during isothermal long-term aging, *Journal of Electronic Materials*, vol. 28, no. 11 (1999) page 1209-1215
- CLARK L.G. (1955): *Applied X-Rays*, McGraw-Hill, London
- CRISS J.W., BIRKS L.S. (1968): Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry, *Analytical Chemistry*, Vol. 40, No. 7, pp. 1080-1086
- CUSACK P., PERRETT T. (2006): The EU RoHS directive and its implications for the plastics industry, *Plastics, Additives & Compounding*, vol. 8, no. 3 (2006) page 46-49
- DING X., GAO N., HAVRILLA G.J. (2000): Monolithic polycapillary x-ray optics engineered to meet a wide range of applications, *Advances in Laboratory-based X-Ray Sources and Optics*, 174 (2000), *Proc. SPIE* 4144
- DOMÁN CS., SZILÁGYI R., VARGA B. (2009): Statisztikai elemzések alapjai II., Közgazdasági-módszertani képzés fejlesztéséért Alapítvány, Miskolc ISBN: 978-963-06-7100-2
- DUSEK T. (2004): Térparaméteres elemzési eszközök, 10. fejezet Dusek T. (2004): A területi elemzések alapjai c. könyvében, ELTE Regionális Földrajzi Tanszék, Budapest
- EKINCI N., KURUCU Y., ÖZ E., SAHIN Y. (2002): Determination of the coating thicknesses due to the scattered radiation in energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Radiation Measurements*, Vol 35, pp. 223-227
- ERDEY L., MÁZOR L. (1974): *Analitikai kézikönyv*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest
- FERET F.R., HAMOUCHE H., BOISSONNEAULT Y. (2003): Spectral Interference in X-Ray Fluorescence Analysis of Common Materials, *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 46, pp. 381-387
- FISHER R.A. (1926): The Arrangement of Field Experiments, *Journal of the Ministry of Great Britain*, Vol. 33, pp. 505-513
- GÁCSI Z., KOVÁCS Á., PÓLISKA CS., TOMOLYA K., SÓLYOM J. (2007): Hibakatalógus készítése előnytelen forrasztási körülmények között készült forraszkötésekről, Kutatási jelentés, Miskolci Egyetem, Anyagtudományi Intézet
- GALBÁCS G., GALBÁCS Z., SIPOS P. (2003): *Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok*, JATEPress, Szegedi Egyetem
- GALBREATH K.C., BREKKE D.W. (1994): Feasibility of combined wavelength/energy-dispersive computer-controlled scanning electron microscopy for determining trace metal distribution, *Fuel Process Technology*, Vol. 39, No. 1, pp. 63-72

- GAO F., QU J. (2012): Calculating the diffusivity of Cu and Sn in Cu₃Sn intermetallic by molecular dynamics simulations, *Materials Letters* vol. 73 (2012) page 92-94
- GAUGLITZ G., VO-DINH T. (2003): *The Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH, 1000pp, ISBN 3-527-297820
- GIAQUE R.D., ASARO F., STROSS F.H. (1993): High precision non-destructive X-ray fluorescence method applicable to establishing the provenance of obsidian artifacts, *X-ray Spectrometry*, Vol. 22, pp. 44-53
- GONG J., LIU C., CONWAY P.P., SILBERSCHMIDT V.V. (2009): Formation of Sn dendrites and SnAg eutectics in a SnAgCu solder, *Scripta Materialia* 61 (2009) page 682-685
- GULLAYANON R. (2011): A calibration methodology for energy dispersive X-ray fluorescence measurements based upon synthetically generated reference spectra, Ph.D dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA
- HARRISON M.R., VINCENT J.H., STEEN H.A.H. (2001): Lead-free reflow soldering for electronics assembly, *Soldering & Surface Mount Technology*, 13/3 (2001) pp. 21-38
- HEGEDŰS A. (1999): Környezetünkbe beépülő ólomtartalom vizsgálata röntgenfluoreszcenciás módszerrel, Diplomamunka, ELTE Atomfizikai Tanszék, Budapest
- HERNANDEZ H.R.M., ALVA R.V.E., FENG Z.J., OFENBOECK J., KURWA M. (2007): X-Ray fluorescence equipment and materials characterization for RoHS compliances: an evaluation of five systems showed broad performance differences, *Flextronics International Inc.*, Mexikó
(<http://www.circuitsassembly.com/cms/content/view/5291>)
- HOLLAND (1975): *Adaptation in Natural and Artificial System*, The University of Michigan Press, Ann Arbor, Michigan
- HORVÁTH B. (2008): Az RoHS direktívái és a tiltott anyagok vizsgálata XRF berendezéssel, Diplomamunka, BME-ETT
- HUMPSTON G., JACOBSON D.M (2004).: *Principles of Soldering*, Ohio, 2004 ASM International
- IEC 62321 & 111/24/CD (2005): *Procedures for the Determination of Levels of Regulated Substances in Electrotechnical Products*, International Electrotechnical Commission
- JENKINS R., MANNE R., ROBIN R., SENEMAUD C. (1991): Nomenclature System for X-Ray Spectroscopy, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 63, No. 5, pp. 735-746, 1991
- JUDD M., BRINDLEY K. (1999): *Soldering in Electronic Assembly*, Oxford, Newnes, 1999
- KAKESHITA T., SHIMIZU K., KAWANAKA R., HASEGAWA T. (1982): Grain size effect of electro-plated tin coatings on whisker growth, *Journal of Materials Science*, Vol. 17, Issue 9, pp. 2560-2566

- KAR A., GHOSH M., RAY A.K., GHOSH R.N. (2007): Effect of copper addition on the microstructure and mechnaical properties of lead free solder alloy, *Materials Science and Engineering*, A 459, pp. 69-74
- KIM H.K., LIOU H.K., TU K.N. (1995): Morphology of instability of the wetting tips of eutectic SnBi, eutectic SnPb, and pure Sn on Cu. *Journal of Materials Research*, 10, pp 497-504 doi:10.1557/JMR.1995.0497
- KIM K.S., HUH S.H., SUGANUMA K. (2002): Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloys, *Materials Science and Engineering A333* (2002) page 106-114
- KLENKE B. (2002): Lead-Free Selective Soldering: The Wave of the Future, *SMTA Proceedings of International Surface Mount Technology Conference*, Rosemont, September 22–26, 2002, (SMT4–2)
- KORHONEN T.M., HONG S.J., SU P., KORHONEN M.A. (2000): Solder/Substrate Interactions Between Lead-Free Solders and CuNi Alloys, *Proceedings of the SMTA International Conference*, Chicago
- KRAMMER O. (2010): Felületszerelt passzív alkatrészek forrasztásának modellezése és a kötések mechanikai vizsgálata, PhD értekezés, BME-ETT
- LACHANCE G.R., TRAILL R.J. (1966): A Practical Solution to the Matrix Problem in X-Ray Analysis, *Canadian Journal Spectroscopy*, Vol. 11, pp. 43-48
- LEARDI R. (2007): Genetic algorithms in chemistry, *Journal of Chromatography A* 1158 (2007) pp. 226-233
- LEE H-T., CHEN Y-F. (2011): Evolution of Ag₃Sn intermetallic compounds during solidification of eutectic Sn-3.5Ag solder, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) page 2510-2517
- LEE H-T., LIN H-S., LEE C-S., CHEN P-W. (2005): Reliability of Sn-Ag-Sb lead-free solder joints, *Materials Science and Engineering* vol. 407 (2005) issues 1-2 page 36-44
- LEE N-C. (2002): *Reflow Soldering Processes and Troubleshooting: SMT, BGA, CSP and Flip Chip Technologies*, Oxford, Newnes, 2002
- LEHMAN L.P., ATHAVALA S.N., FULLEM T.Z., GIAMIS A.C., KINYANJUI R.K., LOWENSTEIN M., MATHER K., PATEL R., RAE D., WANG J., XING Y., ZAVALIJ L., BORGESSEN P., COTTS E.J. (2004): Growth of Sn and Intermetallic Compounds in Sn-Ag-Cu Solder, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33, No. 12, pp. 1429-1439
- LI G., SHI X. (2006): Effects of bismuth on growth of intermetallic compounds in Sn-Ag-Cu Pb-free solder joints, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China* 16 (2006) page 739-743
- LIANGQUAN G., YE Z., YESHUN C., WANGCHANG L. (1998): The surface geometrical structure effect in in situ X-ray fluorescence analysis of rocks, *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 49, No. 12, pp. 1713-1720
- LIEBHAFSKY H.A. (1954): X-Ray Absorption and Emission, *Analytical Chemistry*, Vol. 26, pp. 26-31
- LIU C.-Y., LAI C.-H., WANG M.-C., HON M.-H. (2006): Thermal behavior and microstructure of the intermetallic compounds formed at the Sn-3Ag-0.5Cu/Cu

- interface after soldering and isothermal aging, *Journal of Crystal Growth* 290 (2006) pp. 103-110
- MANNING T.J., GROW W.R. (1997): Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, *The Chemical Educator*, vol. 2, no. 1 (1999) page 1-19
- MARKOWICZ A. (2011): An overview of quantification methods in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis, *Pramana Journal of Physics*, Vol. 76, No. 2, pp. 321-329
- MATTHEWS K.D. (1970): Roman Aqueducts: Technical aspects of their construction, *Expedition*, Fall 1970, page 2-16
- MERKEL D.G. (2011): Mágneses vékonyrétegek vizsgálata és módosítása, PhD értekezés, MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézet, Budapest
- MILAZZO M. (2004): Radiation applications in art and archaeometry X-ray fluorescence applications to archaeometry. Possibility of obtaining non-destructive quantitative analyses, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 213, pp. 683-692
- MILAZZO M., CICARDI C. (1997): Simple Methods for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Ancient Metal Objects of Archeological Interest, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 26, Issue 4, pp. 211-216
- MONTGOMERY D.C., PECK E.A., VINING G.G. (2012): Introduction to linear regression analysis, 5. kiadás, John Wiley & Sons, New Jersey
- NAGY A. (1998): Optimize – Design for Six Sigma, GE kiadvány, Budapest
- NAKADAIRA Y., JEONG S., SHIM J., SEO J., MIN S., CHO T., KANG S., OH S. (2007): Growth of tin whiskers for lead-free plated leadframe packages in high humid environments and during thermal cycling, *Microelectronics Reliability*, Vol. 47, pp. 1928-1949
- NOZUE M., OBINATA T. (2004): Establishment of a Lead-Free Reflow Soldering Technology That Supports Components with Low Heat Resistance, *Oki Technical Review*, 2004/199 vol. 71, no. 3 page 32-35
- OSÁN J., KURUNCZI S., TÖRÖK SZ., VARGA I. (2006): Röntgenfluoreszcens spektrometria, 9. fejezet Záray Gy. (2006): Az elemanalitika korszerű módszerei c. könyvében, Akadémiai Kiadó, Budapest
- PANG J.H.L., XU L., SHI X.Q., ZHOU W., NGOH S.L. (2004): Intermetallic Growth Studies on Sn-Ag-Cu Lead-Free Solder Joints, *Journal of Electronic Materials*, vol. 33, no. 10. (2004) page 1219-1226
- POTTS P.J., WILLIAMS-THORPE O., WEBB P.C. (1997): The Bulk Analysis of Silicate Rocks by Portable X-Ray Fluorescence: Effect of Sample Mineralogy in Relation to the Size of the Excited Volume, *Geostandards Newsletter*, Vol. 21, Issue 1, pp. 29-41
- PUTTLITZ, K.J., STALTER K.A. (2004): Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies, New York, Marcel Dekker Inc., 2004
- REGŐS P. (2013): Forrasztási tréning - 3. modul, oktatási segédlet, Microsolder Kft., Budapest

- REILLY F. (2007): XRF for Film Thickness Measurement: Pros. vs. Cons of Common Configurations, *Metal Finishing*, Vol. 105, Issue 10, page 496-500
- REYNOLDS R.C. (1963): Matrix Corrections in Trace Element Analysis by X-Ray Fluorescence: Estimation of The Mass Absorption Coefficient by Compton Scattering, *The American Mineralogist*, Vol. 48, pp. 1133-1143
- RÖBINGER V., NENSEL B. (2004): Analyse von Schichtdicken mit Röntgenfluoreszenz, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Leuze Verlag, Bad Saulgau, pp. 195-225
- RÖBINGER V., NENSEL B. (2006): Methodological Developments and Applications, könyvfejezet, megjelent: Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. (2006): *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer-Verlag, Heidelberg
- SALAM B., VIRSEDA C., DA H., EKERE N.N., DURAIRAJ R. (2004): Reflow profile study of the Sn-Ag-Cu solder, *Soldering & Surface Mount Technology*, 16/1 (2004) 27-34
- SALL J. (2005): *Design of Experiments*, SAS Institute Inc, North Carolina, USA, ISBN 1-59047-816-9
- SÁNDOR ZS. (2005): A röntgenfluoreszcenciás elemanalitikai módszerek alkalmazása régészeti és környezeti minták összetételének meghatározására, Ph.D. értekezés, BME Kémiai Technológia Tanszék
- SCAPIN M.A., SALVADOR V.L.R., COTRIM M.E.B., PIRES M.A.F., SATO I.M. (2011): Uncertainty measurement of WDXRF and EDXRF techniques for the Si and U total determination in U₃Si₂ nuclear fuel, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287:807-811, DOI 10.1007/s10967-010-0897-6
- SCIMECA T., SIKORCIN G., LENTZ T. (2008): Lead free HASL, *Global SMT & Packaging*, vol. 8, no 3. (2008) page 14-21
- SCOFIELD J.H. (1974): Relativistic Hartree Slater values for K and L X-ray emission rates, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 14, Issue 2, pp. 121-137
- SEGAL W.M. (1999): Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation, *Materials Science and Engineering*, A271, pp. 322-333
- SHACKLEY M.S. (2010): *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarcheology*, Springer, New York, USA
- SHANGGUAN D. (2005): *Lead-Free Solder Interconnect Reliability*, ASM International, 2005
- SHARIF A., CHAN Y.C., ISLAM R.A. (2004): Effect of volume in interfacial reaction between eutectic Sn-Pb solder and Cu metallization in microelectronic packaging, *Materials Science and Engineering B106* (2004) pp. 120-125
- SHEN J., LIU Y., HAN Y., GAO H., WEI C., YANG Y. (2006): Effects of cooling rates on microstructure and microhardness of lead-free Sn-3.5%Ag solders, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16(2006) 59-64
- SHERMAN J. (1955): The Theoretical Derivation of Fluorescent X-Ray Intensities From Mixtures, *Spectrochimica Acta*, Vol. 7, Issue 1, pp. 283-306

- SHIBUTANI T., YU Q., SHIRATORI M., PECHT M.G. (2008): Pressure-induced tin whisker formation, *Microelectronics Reliability* 48 (2008) page 1033-1039
- SHIRAIWA T., FUJINO N. (1966): Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 5, Issue 10, pp. 886-899
- SKWAREK A., WITEK K., RATAJCZAK J. (2009): Risk of whiskers formation on the surface of commercially available tin-rich alloys under thermal shocks, *Microelectronics Reliability*, Vol. 49, No. 6, pp. 569-572
- SMETANA J. (2007): Theory of Tin Whisker Growth: „The End Game”, *Electronics Packaging Manufacturing*, Vol. 30, Issue 1, pp. 11-22
- SOLECKI L. (2010): Minőségképesség, Egyetemi jegyzet, Széchenyi István Egyetem, Győr
- TAGUCHI G. (1986): Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes, *The Organization*, Tokyo, ISBN 9283310845
- TEGEHALL P.-E. (2006): Review of the Impact of Intermetallic Layers on the Brittleness of Tin-Lead and Lead-Free Solder Joints, IVF Project Report 06/07, Sweden
- TOMOLYA K., JANOVSZKY D., SVEDA M., HEGMAN N., ROOSZ A. (2010): Analysis of Cu-Zr-Al amorphisable alloys produced by centrifugal casting, *Materials Science Forum* 649, pp. 93-99
- TÓTH L., CRUTZEN S. (1999): Roncsolásmentes vizsgálatok, azok megbízhatósága és következményei, *Miskolci Egyetem kiadványa - TEMPUS S_JEP_11271 projekt*
- TYLECOTE R.F. (1976): *A History of Metallurgy*, The Metals Society
- VAN DYCK P., MARKOWICZ A., GRIEKEN V.R. (1985): Influence of sample thickness, excitation energy and geometry on particle size effects in XRF, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 14, Issue 4, pp. 183-187
- VAN GRIEKEN R.E., MARKOWICZ A. (1993): *Handbook of X-Ray Spectrometry, Methods and Techniques*, Marcel Dekker, New York
- VARDEMAN S.B., VANVALKENBURG E.S. (1999): Two-way random-effects analyses and gauge R&R studies, *Journal of Technometrics*, Vol. 41, Issue 3, pp. 202-211
- VAZQUEZ C., DE LEYT D.V., RIVEROS J.A. (1990): Absolute x-ray fluorescence method for the determination of metal thicknesses by intensity ratio measurements, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 19, Issue 3, pp. 93-96
- VEKEMANS B., JANSSENS K., VINCZE L., ADAMS F., VAN ESPEN P. (1994): Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL): New Developments, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 23, pp. 278-285
- WANG F., O'KEEFE M., BRINKMEYER B. (2009): Microstructural evolution and tensile properties of Sn-Ag-Cu mixed with Sn-Pb solder alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 477 (2009) page 267-273

- WANG Y.W., CHANG C.C., CHEN W.M., KAO C.R. (2010): Effects of Ni additions on the growth of Cu₃Sn in high-lead solders, *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, no. 12 (2010) page 2636-2642
- WILLIS B. (2007): Testing for RoHS compliance in production, *Global SMT&Packaging*, Vol. 7, No. 9, page 4-8
- WU C.M.L., YU D.Q., LAW C.M.T, WANG L. (2004): Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions, *Materials Science and Engineering*, R 44 (2004) page 1-44
- YOKOYAMA K., TSUJI D., SAKAI J. (2011): Fracture of sustained tensile-loaded Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy in NaCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 3331-3336
- YONEDA Y., HORIUCHI T. (1971): Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 42, Issue 7, pp. 1069-1070
- YUNUS M., SRIHARI K., PITARRESI J.M., PRIMAVERA A. (2003): Effect of voids on the reliability of BGA/CSP solder joints, *Microelectronics Reliability* 43 (2003) pp. 2077-2086
- ZÁRAY GY., TATÁR E. (2012): *Környezetminősítés*, Typotex kiadó, Budapest, ISBN 978-963-279-544-7
- ZENG K., TU K.N. (2002): Six cases of reliability study of pb-free solder joints in electronic packaging technology, *Materials Science and Engineering* R38 (2002) pp.55-105
- ZHU Q., SHENG M., LUO L. (2000): The effect of Pb contamination on the microstructure and mechanical properties of SnAg/Cu and SnSb/Cu solder joints in SMT, *Soldering & Surface Mount Technology*, vol. 12, no. 2 (2000) page 19-23
- ZHU Q.S., WANG Z.G., WU S.D., SHANG J.K. (2009): Enhanced rate-dependent tensile deformation in equal channel angularly pressed Sn-Ag-Cu alloy, *Materials Science and Engineering*, A502, pp. 153-158

Köszönetnyilvánítás

Az alapokról: az új ismeretek iránti érdeklődésemet valamint a tanulási kedvem elősegítését elsősorban szüleimnek és tanárainknak köszönhetem, akik neveltek, motiváltak illetve érdekesnek találtak a jobb osztályzatokra.

A témáról: 2007 őszén témavezetőm ajánlásával bekapcsolódhattam a hatvani Robert Bosch Elektronika Kft-nél végzett anyagvizsgálatokba. Gyakornokként olyan segítőkész emberektől tanulhattam a forrasztásról, mint Szabó András, Szabó Tibor, Szabó Gábor, Vári László, Szurok Andrásné (Erika), Erdélyi András, Andócsi István, Tóth Géza, Török Gábor és Csurka Péter. Mentoromnak, Bibókné Garancsi Júliának szintén sokat köszönhetek, hiszen hozzá is bármikor fordulhattam segítségért. Ezúton is köszönöm támogatásukat és azt, hogy jó légkörben és eredményesen teltek az ott töltött napok.

A szakmai felkészítésről: hallgatóként a General Electric Zrt. Aschner Lipót programjának keretében 2 éven át a fényforrás gyártás területén szereztem tapasztalatokat. Mészáros István főmérnöktől rendkívül sokat tanulhattam, szakmai igényessége és iránymutatása nagyban segítette felkészültségemet. A csapatába tartozó kollégáitól (Dr. Nagy Attila, Gál Tamás, Nagy György, Kiss Péterné, Jusztin Péter) mérnöki szemléletet és hasznos módszerek ismeretét sajátíthattam el. Dr. Török Tamásnak is szeretném megköszönni, hogy 4 féléven keresztül időt és energiát fektetett szakmai felkészítembe, főleg a felületkezelés és a volfrámgyártás területén. Szintén köszönettel tartozom a doktoranduszi tevékenységem során kapott bírálatokért, valamint Szabó Andrásnak a hatvani szakmai beszámolóim véleményezéséért.

A kutatásról: a mérések elvégzéséhez az energiadiszipperzív röntgen-fluoreszcens és a 2 dimenziós felvételek készítésére alkalmas röntgen berendezéseket a hatvani Robert Bosch Elektronika Kft biztosította számomra, amelyért köszönettel tartozom mind a vezetésnek, mind pedig a segítőkész csapatnak. Az egyetemen vizsgált minták előkészítésében Bán Róbert, Márkus Zoltán és Márkus Zoltánné (Anikó) nyújtott nélkülözhetetlen segítséget, amelyet ezúton is szeretnék megköszönni, hiszen jól előkészített darabok nélkül csak az elméleti részig jutottam volna. Köszönettel tartozom Kovács Árpádnak is, akihez bármikor mehettem elektronmikroszkópi felvételekért és egyedülálló szakmai tapasztalatért. Dr. Bánhidi Olivérnek is szeretném megköszönni a mintáim ICP elemzését, melyek a kísérleti részhez szintén szükségesek voltak. Dr. Körei Attilának is köszönöm a programozásban nyújtott hasznos konzultációkat, valamint Dr. Madarász Tamásnak a motiváló beszélgetéseket. Kutatómunkám koordinálásáért szintén témavezetőmet illeti a köszönet.

Az adminisztratív és anyagi háttérrel: köszönöm a tevékenységemet kísérő számtalan adminisztratív teendő elvégzését Veres Juditnak és Roneczné Ambrus-Tóth Juditnak. Ezúton szeretném megköszönni támogatásukat a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008

projekt⁶² vezetőinek is, hogy a szükséges anyagi háttérrel a tehetséggondozó program keretében biztosították számomra.

Az első betűtől az utolsóig: az értekezés megírása – minden igyekezetem ellenére – hosszabb időt vett igénybe, mint amire számítottam. Ennek ellenére témavezetőm támogatását végig tapasztalhattam, amiért mindenképp köszönettel tartozom. Köszönöm családomnak a kitartást, türelmet és biztatást. Közvetlen és intézeti munkatársaim figyelmességét és segítségét is köszönöm, melyet a kísérletek végrehajtása során tapasztalhattam. Itt szeretném megköszönni Dr. Harcsik Bélának, hogy javaslataival segítette az értekezés elkészítésének folyamatát, továbbá Dr. Bajzát Tündének (IOK), hogy az angol nyelvű összefoglalómat lektorálta.

⁶² A tanulmány/kutató munka a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Mellékletek

1. számú melléklet

A műgyantába ágyazott forrasztanyagok csiszolatkészítésének menete:

1. Kézi szappanos csiszolás P280; P320; P400; P600; P800; P1200; P2000; P2400 papírokon.
2. Automata polírozás 20N terhelőerővel:
 - a. 3 μ m posztón, Lubricant Blue (Struers) folyadékkal, 7 percig, 250-es fordulattal
 - b. 1 μ m posztón, Lubricant Blue (Struers) folyadékkal, 3 és fél percig, 250-es fordulattal
3. Kézi polírozás 2 percig SiO₂ szemcséket tartalmazó OP szuszpenzióval.
4. Maratás 1-2 másodpercig 2%-os Nitalban (salétromsav alkoholos oldatában).

2. számú melléklet

Az intenzitás-koncentráció arányokra felírt egyenletrendszer együtthatóinak optimalizálását megvalósító program (parancssorosan, amely Matlab környezetben futtatható):

```
function egyenletrendszer                                %Sandor Zs szamitasahoz optimalis tenyezok keresese

fitnesz=zeros(500,1);
MAT=zeros(125250,40);
MAT2=zeros(125250,40);
vegeredmeny=zeros(4,1);
AUosszes=zeros(1,6);
AGosszes=zeros(1,6);
CUosszes=zeros(1,6);
S1=zeros(1,10);
S2=zeros(1,10);
I1=zeros(1,10);
I2=zeros(1,10);
X=v(500,40);                                           %40 hosszusagu kodok (egyedek) létrehozasa
Y=zeros(500,40);
CCu=[0.221 0.256 0.043 0.089 0 0.0085];              %koncentraciok
CAg=[0.421 0.136 0.198 0 0.085 0];
CAu=[0.333 0.607 0.757 0.909 0.915 0.99];
ICu=[7679 12885 3520 6239 0 750];                     %intenzitasok
IAg=[145389 70610 85681 0 46350 0];
IAu=[11695 33053 35777 55151 48877 60567];

for e=1:100                                             %meredekseg es metszet szamitas
    for i=1:500
        S1=X(i,1:10);                                  %generalt meredeksegek azonositasa
        S2=X(i,11:20);
```

```

s1=invketto(S1)/1000;
s2=invketto(S2)/1000;
I1=X(i,21:30); %generalt metszetek azonositasa
I2=X(i,31:40);
i1=invketto(I1)/1000;
i2=invketto(I2)/1000;
osszes=0;
for s=1:6 %az egyenletrendszer megoldasa
    AUosszes(1,s)=abs(0.999-CAu(s)*(((s1*IAg(s))/(IAu(s)-(i1*IAg(s))))+((s2*ICu(s))/(IAu(s)-(i2*ICu(s))))+1));
    AGosszes(1,s)=abs(CAg(s)-(CAu(s)*s1*IAg(s))/(IAu(s)-i1*IAg(s)));
    CUosszes(1,s)=abs(CCu(s)-(CAu(s)*s2*ICu(s))/(IAu(s)-i2*ICu(s)));
end
osszes=sum(AUosszes)+sum(AGosszes)+sum(CUosszes);
fitnesz(i,:)=osszes;
end
[fitnesz,is]=sort(fitnesz); %szelekciohoz a sorrend felallitasa
X=X(is,:);
kesz=invketto(X);
c=1;
for d=1:500 %szelekciohoz sorrend alapjan torteno fitnesz-aranyos sulyozas
    k=501-d;
    for u=1:k
        MAT(c)=kesz(d);
        c=c+1;
    end
end
MAT2=ketto(MAT);
for j=1:2:499 %uniform keresztezes
    h=randi([1,125250]);
    a=randi([1,125250]);
    for r=1:2:39
        Y(j,r)=MAT2(h,r);
        Y(j,r+1)=MAT2(a,r+1);
        Y(j+1,r)=MAT2(h,r);
        Y(j+1,r+1)=MAT2(a,r+1);
    end
end
for b=1:2:499 %visszahelyezes
    X(b,:)=Y(b,:);
    X(b+1,:)=Y(b+1,:);
end
for g=1:10 %mutacio megvalositasa
    s=randi([1,500],1,1);
    w=randi([1,40],1,1);
    X(s,w)=randi([0,1],1,1);
    X(s,:);
end
end %ciklus vege
vegeredmeny(1)=s1; vegeredmeny(2)=s2; vegeredmeny(3)=i1; vegeredmeny(4)=i2; vegeredmeny
osszes
end %funkcio vege
---
function A=v(n,m) %matrix feltoltese veletlenszeruen
A=rand(n,m);

```

```

a=find(A<0.4);
A=zeros(n,m);
A(a)=1;                                %funkcio vege
---
function B=ketto(x)                     %konvertalas kettes szamrendszerbe
n=length(x);
B=zeros(n,40);
for k=1:n
for i=1:40
    B(k,i)=rem(x(k),2);
    x(k)=floor(x(k)/2);
end
end                                     %funkcio vege
---
function k=invketto(M)                  %konvertalas tizes szamrendszerbe
[m,n]=size(M);
for i=1:n
    v(i)=2^(i-1);
end
k=M*v';                                %funkcio vege

```

3. számú melléklet

A szimulációk alapján kapott intenzitásarányokból (egyenes illesztéssel) származtatott metszet és meredekség paraméterek:

Minták	Az egyenletrendszer tényezői (meredekség; metszet)					
	s1	i1	s2	i2	s3	i3
FISCHER 10 minta	1,108	-1,905	0,952	8,568	1,450	-223,53
Olvasztott 4 minta	1,152	-3,226	1,014	-3,974	1,752	-988,01
Tervezett 5 minta	1,092	-1,399	0,988	1,258	1,143	25,22

4. számú melléklet

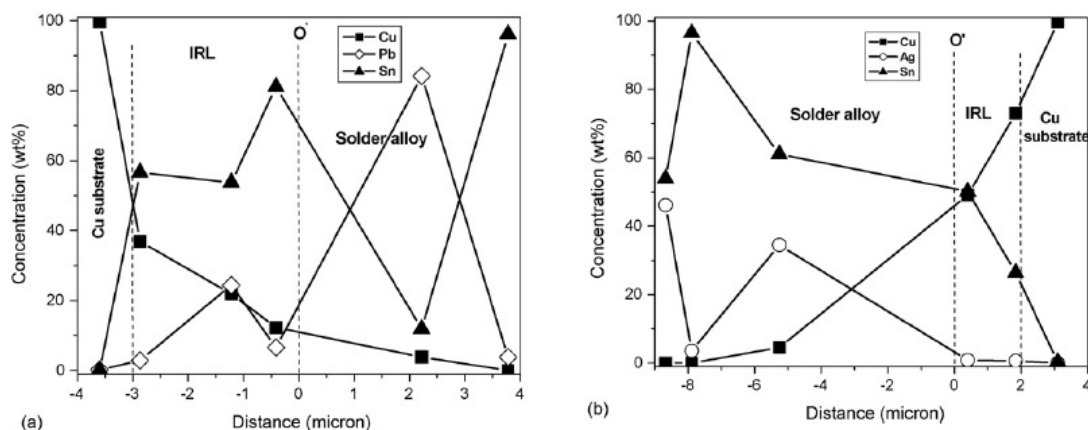


Fig. 2. Graphical presentation of concentration variation of chemical species across the interface, obtained from EDS (a) Sn-Pb alloy and (b) Sn-Ag-Cu alloy (O' point of Fig. 2 represents the O' of Fig. 1).

5. számú melléklet

A többszöri újraömlésztés során alkalmazott paraméterek:

Transzport sebesség: 800mm/perc

Atmoszféra: N₂ védőgáz

A zónák beállított hőmérséklete (alsó és felső oldallal):

Oldal	Zónák hőmérséklete, °C						
	1	2	3	4	5	6	7
Felső	135	140	155	160	185	250	245
Alsó	135	140	155	160	185	270	260

Summary

In my dissertation I have shown the executed experiments and the conclusions based on the achieved results. I followed the chronological order, which had been defined in the objectives. The design and evaluation of my experiments were based on the relevant literature and my measurements were sorted by the applicability of X-ray fluorescent method in soldering technology.

At first the traceability of lead in Sn-Ag based bulk solders was examined. I found out that precision and accuracy of energy dispersive x-ray fluorescent equipment could be best described by the index of process capability which factor was taken from gage repeatability and reproducibility studies. The measurements were carried out using both pure elements method and multi elements method; after comparing the two techniques the latter one proved to be more reliable. While making the measurements I came to the conclusion that the evaluation technique can be characterized by the correlation coefficients measured at the same point.

It is especially necessary because the composition of soldering bath is variable, e.g. the copper content may influence the calculated concentration of lead (selectivity). It has been proven that homogeneity (which depends on the cooling rate) of bulk samples can be described by the calculation of correlation coefficients (between the alloying elements). Regression values for the standard sample were exactly 0. It has also been investigated how intensity ratio based concentration calculation method helps the process of designing calibration samples. The best combination of standard samples can be selected by previous spectrum simulations, which results in the best calibration curves. During the application of intensity ratio method I could observe that the intercept and slope values of the system of equations can be optimized for the standards of reference series. Randomly driven algorithms can be used successfully for optimization. In the second part of my dissertation I dealt with the examinations of coated electronic surfaces. I concluded that in the case of Sn/Cu systems intermetallic phases influence the calculation results to a detectable extent, with the help of which its amount can be estimated. To achieve this in the case of pure Sn coat the measurement parameters need to be changed. In the case of Sn coat with lead content concentration rates must be taken into consideration. In the case of reflow soldering technology temperature increase results in the decrease of the amount of voids and in the increase of intermetallic phase size. It has been noted that the relative standard deviation of the measured lead contamination is the smallest at normal soldering temperature. In the case of Sn-4wt%Ag-0,5wt%Cu alloy the quality (inadequate or extreme T_{Peak}) of solder bonds can be characterized by relative standard deviations of lead and copper elements concentration.

The results of the experiments can be used directly in further examinations of bulk alloys and analysis of Sn layers, and can be applied to examine other solder alloys.