

*Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori  
Iskola*

*Tűkristályképződés elektronikai csatlakozó felületeken*

*PhD Értekezés tézisei*

Szerző:

Radányi László Ádám

okl. Kohómérnök

Tudományos vezető:

Gácsi Zoltán

Egyetemi tanár

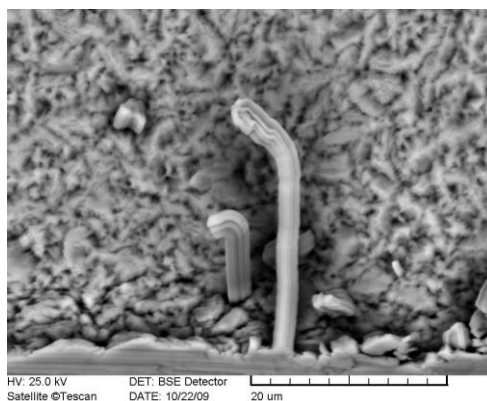
*Miskolci Egyetem*

*Műszaki Anyagtudományi Kar*

*Miskolc, 2019.*

## I. Bevezetés, a kutatási téma ismertetése

Az elmúlt évtizedekben fokozatosan kiszorultak a hagyományos ón-ólom alapanyagú forrasztó és bevonatoló alapanyagok az elektronikai iparból, és helyüket átvették az ólommentes technológiák. Az átállás, -ahogy minden új technológia bevezetése folyamán- természetesen nem volt problémamentes. Az egyik, újból megjelenő gond az ón tűkristály képződése volt (1. ábra).



1. *ábra* Csatlakozó felületen, terhelési szimuláció során megjelenő ón-tűkristály

Maga a jelenség már jól ismert volt az elmúlt évtizedekben is a tudományos világban. A tűkristályképződés jelenségét 1946-ban fedezték fel, Cd bevonatú kondenzátor fegyverzeteken [Cobb, 1946]. Ezután nem sokkal 1951-ben a Bell laboratóriumában megfigyelték, hogy a spontán tűkristály képződés nem csupán galvanikus Cd bevonatokon jöhet létre, hanem galvanikus cink és ón bevonatokon is [Compton és Társai, 1951].

Arnold 1956-ban a fém felületet neutron bombázásnak vetette alá.[Arnold, 1956] 30 napon keresztül bombázták a felületet  $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$  neutron fluxussal. A mintákat 12 hónap múlva megvizsgálták és azt tapasztalták, hogy a besugárzott mintákon nagyszámú tűkristály képződött, míg a nem besugárzott mintákon csak kevés tűkristály keletkezett. Egy másik, 1956-os tanulmányában, Arnold publikált egy tanulmányt melyben felhívja a figyelmet az Sn bevonatolóanyag ólommal való ötvözésére, mint lehetséges tűkristály megelőzésre [Arnold, 1956/2]. Megjegyezte viszont, hogy nagy nyomás alatt képződnek tűkristályok függetlenül az ólom koncentrációtól. Ennek ellenére, publikációja eredményeként az Egyesült Államok elektronikai iparában az ólom ötvözés vált az uralkodó tűkristály megelőzési módszerre.

1963-ban Glazunova és Kudryavtsev megállapították, hogy tűkristályok nem nőnek nagyon vékony Sn bevonatokon (kb.  $0,5 \mu\text{m}$ ) [Glazunova, 1963]. Réz alaphordozó fém esetén  $2\text{-}5 \mu\text{m}$  rétegvastagságnál, acél hordozófém esetén  $5\text{-}10 \mu\text{m}$  rétegvastagságnál volt a maximális a tűkristály növekedés sebessége. Sárgaréz hordozófém esetén ez az érték még  $20$  mikrométer rétegvastagságnál is magas maradt. Glazunova és Kudryavtsev számolt be először arról, hogy bevonatolás utáni hőkezelés hatására minden esetben ( $100\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $1\text{-}24 \text{ h}$ ) csökken a tűkristályosodási hajlandóság.

1974-ben jelent meg S.C. Britton publikációja, melyben összegzi az addigi körülbelül  $20$  éves kutatási tapasztalatokat [Britton, 1974]. Megemlíti, hogy –tűkristály megelőzés céljából– a sárgaréz alapanyagú hordozó fém, valamint az ón bevonat közé célszerű nikkel vagy réz réteget felvinni. Tiltja a fényes ón réteg használatát, minimum  $8$  mikrométeres rétegvastagságot javasol galvanikus ón bevonatok esetén. Ezen felül egy órás hőkezelést javasol  $180^\circ$  és  $200^\circ\text{C}$  között. Az alapanyag pórusait meg kell óvni a korróziótól, ugyanis ez később további feszültségeket gerjeszthet a rétegben. Amennyiben van lehetőség a

kevésbé forrasztható és alakítható ón-nikkel ötvözet (65% ón) használatára bevonatként, akkor ez is egy jó megoldás a megelőzésre. Ahol rövidzárlat veszélyével kell számolni célszerű szerves réteget is felvinni (pl. gyanta). Ebben a publikációban jelenik meg a túkristályok eltávolítása vákuum segítségével, mellyel esetleg meg lehet javítani egy károsodott készüléket.

1973-ban K.N. Tu felfedezte a  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetallikus réteg szerepét a túkristály képződésben [Tu, 1973]. 1982-ben T. Kakeshita és munkatársai megállapították, hogy összefüggés van a szemcseméret nagysága és a túkristályképződés között [Kakeshita és Társai, 1982]. 1994-ben megalkották a 'repedt oxidréteg' elméletet [Tu, 1994]. (Ahol meggyengül, esetleg átreped az oxid réteg ott ón túkristályok növekedhetnek a belső feszültséget levezetendő. 1998-ban Megállapították, hogy azokból a szemcsékből nőnek a túkristályok, melyeknek az orientációja jelentősen eltér a réteg fő orientációjától [Lee, 1998].

2010-ben Illés Balázs és munkatársai erősen oxidáló környezetben vizsgálták meg és hasonlították össze az ezüst és a nikkelt közbenső fémréteg hatását a túkristályok képződésére és növekedésére [Illés és Társai, 2010]. Az ezüst közbenső fémréteg esetén sokkal hosszabb túkristályok képződtek bizonyos terhelési idők után, mint a nikkelt közbenső fémréteggel bevont mintákon. 2013-as publikációjukban Horváth Barbara 4 és 5 % Cu tartalomnál vizsgálták a felületi ötvözés lehetőségét. [Horváth és Társai, 2013]. A kész mintákat 85 Celsius fokon 85% relatív páratartalom mellett tartották 2400 órán keresztül, és megvizsgálták a kialakult túkristályokat. Kísérleteikből megállapítható, hogy 2400 órányi klímakamrában történő tárolás után az 1% Cu-t tartalmazó ötvözeten keletkeztek a legrövidebb túkristályok, a 2% Cu-t tartalmazó ötvözeten pedig körülbelül olyan mértékben, mint az ötvözeten ónon. A 3-4-5 % Cu ötvözeten kivétel nélkül több túkristály képződött, mint az ötvözeten esetben, feltételezhetően a magasabb rácsfeszültség és a magasabb bevonatolási technológiai hőmérséklet miatt.

Összefoglalva a tudományos eredményeket, megállapítható, hogy valamilyen jellegű feszültséget juttatnak az ón-rétegbe, melynek hatására már vizsgálható túkristályok jelennek meg. Megfigyeléseim szerint sok esetben nem reprodukálhatóak a szakirodalmi eredmények, ezért célom volt kutatásaim során a kísérletek reprodukálhatóságának javítása. A leggyakrabban alkalmazott feszültségek a termikus, a mechanikus, illetve az elektromos feszültség. Kísérleteim során a nagy feszültségkoncentráció miatt elsősorban a mechanikus feszültséget alkalmaztam, ugyanis ennek hatására nagy sebességű és intenzív túkristály képződést és növekedést lehet megfigyelni.

## II. Tudományos célkitűzés

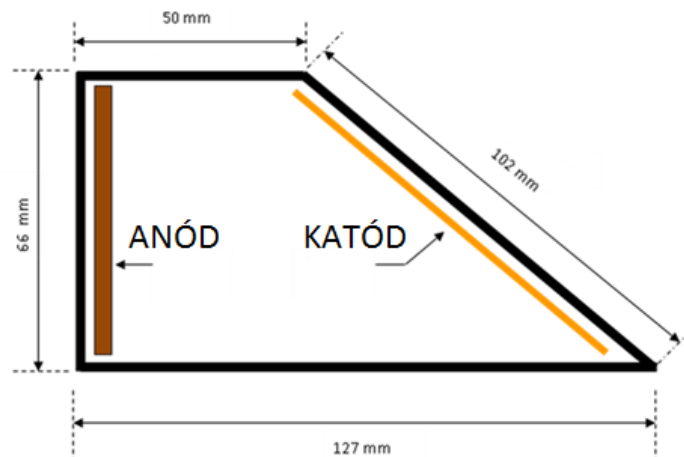
A szakirodalmi összefoglalóból világosan látható, hogy több területen van még tisztázandó tudományos kérdés. Dolgozatom célkitűzése, hogy az alább megfogalmazott kérdésekre a lehető legpontosabb válaszok születhessenek meg.

1. Céлом pontosabban is meghatározni, hogy a mechanikai feszültség hatására bekövetkező képlékeny alakváltozás hogyan befolyásolja a túkristályok képződését? Van-e változás, ha az alakváltozást (mechanikai feszültség alkalmazását) elektromos feszültség is kíséri?
2. Befolyásolja-e és ha igen, milyen módon az ón réteg előzetes hőkezelése a túkristály képződés és növekedés intenzitását? Céлом erre a kérdésre választ találni.
3. Rengeteg a kísérleti eredményeket befolyásoló tényező. Ezért fontos, hogy a kutatási témához kapcsolódó kísérletek reprodukálhatóságát növelni lehessen. Erre keresek választ és lehetőségeket, valamint arra, hogy az elektromos/elektronikus csatlakozó felületeken milyen berendezéssel valósítható meg a csatlakozás és a túkristály képződés szimulációja a leginkább reprodukálható módon?
4. Van-e, és ha igen, milyen hatása a nirogén valamint a hélium ionokkal történő besugárzásnak a túkristályképződésre? Ha igen, milyen módon lehet a hatásmechanizmust meghatározni?
5. Lehetséges-e és ha igen, hogyan, olyan vizsgálati módszer kidolgozása, amelynek segítségével már néhány óra alatt reprodukálható túkristály képződés valósítható meg átlagos csatlakozó felületeken is?

Kísérleti koncepciómat a fenti kérdések alapján alkottam meg. Fontos volt, hogy egyszerre legyen tudományos igényességű, és a mindennapi ipari gyakorlatban is alkalmazható.

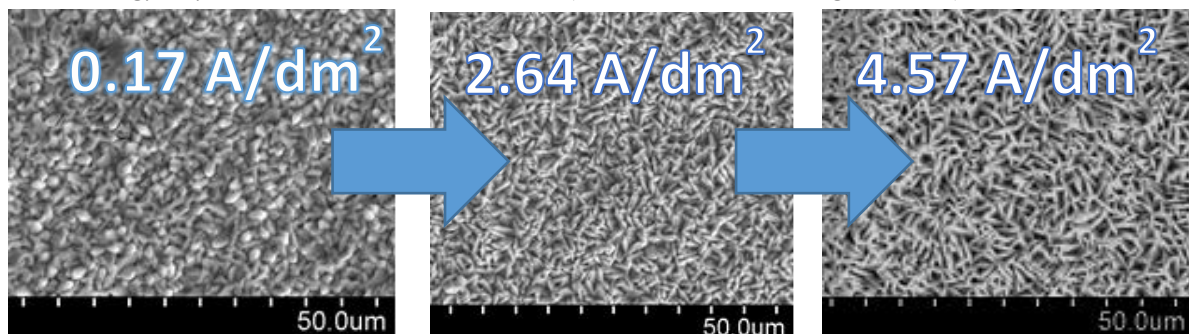
### III. Elvégzett kísérletek összefoglalása

A galvanikus bevonatolás folyamata során a réz alapanyagú hordozófémek felületére Hull cellás eljárással (2. ábra), különböző nagyságú áramsűrűségek mellett válik le a galvanikus ón bevonat. A bevonatolást 25 °C fürdő hőmérsékleten (a felhasznált fürdő előírásainak megfelelően), 3 perces és 10 perces bevonatolási idővel és 1 A átfolyó elektromos áram felhasználásával, McDermid gyártású, Restin BMAT PC galvanikus fürdőben végeztem el.



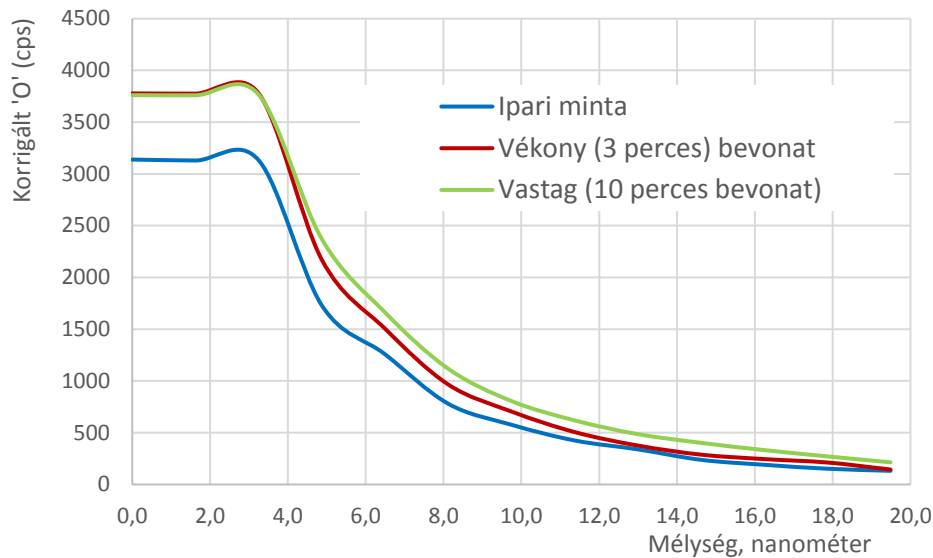
**2. ábra** Hull cella elvi működése [INT. HULL]. Az eltérő anód – katód távolságok miatt különböző áramsűrűséggel fog levalni az ón bevonat.

A Hull cella alkalmazásának nagy előnye, hogy egy bevonatolási folyamaton belül vizsgálható több eltérő tulajdonság, mint a bevonat vastagsága és a szemcseszerkezet tulajdonságai. A szemcseszerkezet változása egy folyamaton belül a 3. ábrán látható (különböző áramsűrűségek mellett).



**3. ábra** Hull cella alkalmazása során létrejövő szemcseszerkezetek eltérő áramsűrűségek alkalmazása mellett.

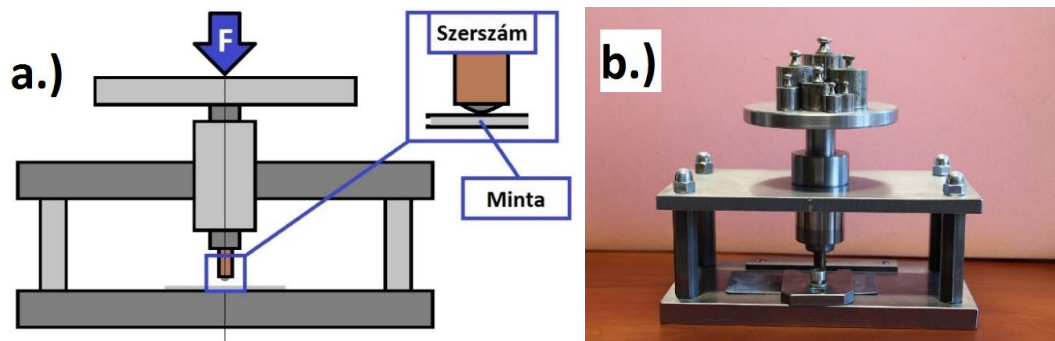
A debreceni MTA Atommagkutató Intézetben, mintáimat másodlagos semleges részecske tömegspektrométeres (SNMS – Secondary Neutral Mass Spectrometry) elemzésnek vetették alá, egy INA-X típusú SNMS berendezésben. Az oxidréteg vastagsága ezzel a módszerrel nanométeres nagyságrendű felbontással vizsgálható. A vizsgálat alapelve, a határfelületek vizsgálata során leginkább alkalmazott porlasztásos módszer. A 3. ábrán jól látszik, hogy az ón oxidréteg vastagsága a minták felületén 3 és 4 nanométer között van.



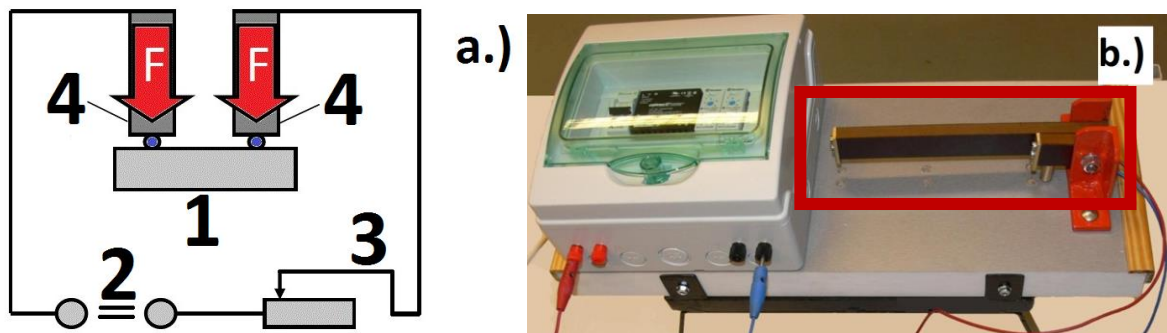
4. **ábra** Az SNMS vizsgálat eredménye

Az ón bevonattal ellátott minták mechanikai terhelése speciális berendezéssel történt meg. A szakirodalomban végrehajtott kísérletek nagy részére jellemző, hogy időtartamuk akár több hónapig is eltarthat. Ezért fajlagosan csak kevés vizsgálatot tesz lehetővé, ami nagy hátrány egy olyan folyamat vizsgálata során, mely a számtalan vizsgálati tényező és hibalehetőség miatt jelentős mértékű szórás lép fel az eredmények között. Ennek a problémának a megoldására olyan mérési módszert dolgoztam ki, amely gyorsan, akár néhány órán belül képes megbízhatóan tükrisztályokat képezni. Módszerem képlékeny alakváltozással jár (lenyomatokat hozok létre), ezért hatékonyan alkalmazható elektronikus csatlakozófelületek működés közbeni szimulációjára, amely szintén képlékeny alakváltozással jár, hiszen a felületi oxidréteg miatt alakváltozás nélkül az elektromos vezetés nem jöhetne létre.

A lenyomatok létrehozásához, ún. Direkt súlyterheléses berendezést használtam, melynek működési elve leginkább a Brinell keménységmérőhöz hasonlítható (5.ábra). A terveim alapján a berendezés a Miskolci Egyetem Gyártástudományi Intézetében készült el, Prof. Dr. Kundrák János vezetésével. Sikerült olyan tűréssel kialakítaniuk a műszer belső falát és a tengelyét, hogy a tervezett berendezéssel szemben felállított követelmények (könnyen és pontosan járó felépítmény) megvalósultak. A berendezés elődje Dr. Rónaföldi Arnold tervei alapján készült el (6. ábra).

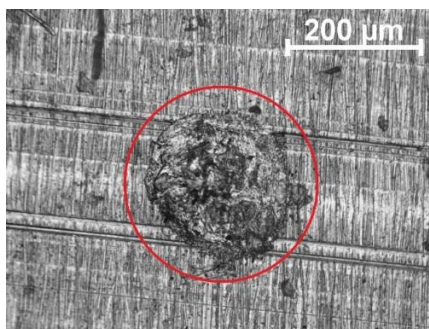


5.ábra Direkt súlyterheléses vizsgálóberendezés elvi felépítése (a) és fényképe (b)



**6. ábra** Mechanikai és elektromos feszültség hatását vizsgáló berendezés elvi felépítése (a) [1: Mintadarab; 2: Egyenáramú, 24 V-os áramforrás; 3: Változtatható ellenállás az áramerősség szabályozására; 4: 3,5 mm-es átmérőjű csapágygolyókat tartalmazó lenyomat létrehozására szolgáló szerszám] és a berendezés fényképe (b) => Az 'F' terhelő erő, az erőkarokra függesztett súlyterheléssel befolyásolható ('b' ábra piros keret).

A lenyomatot létrehozó szerszám (egy 3,5 mm átmérőjű acél csapágygolyó), a műszer felépítményrésze mindkét berendezés esetén könnyen és pontosan mozgatható, a mintadarabra ható feszültség nagyságát a rá helyezett tömeg nagyságával lehet szabályozni. Kísérleteimet az első, mechanikai terhelést vizsgáló esetekben kb. 80 N (8074 g felépítmény tömeg) terhelőerővel végeztem el. A terhelési idők 24 óráig tartottak. Egy elkészült lenyomat fénymikroszkópos felvétele látható a 7. ábrán.



**7. ábra** Elkészült lenyomat fénymikroszkópos felvétele

Hőkezelés során, egyik oldalról tehát vastagabb lesz az oxid réteg, amely visszafogja a tűkristályok képződését, másik oldalról pedig egy ilyen hőmérsékleten tartása az ón bevonatnak annak újrakristályosodását okozza. Ennek az ellentmondásnak a feloldására hajtottam végre egy hőkezelési kísérletsorozatot. A kísérlet paramétereit az 1. Táblázat tartalmazza. A hőkezeléseket Memmert 100-800 típusú elektromos kemencével hajtottam végre.

1. Táblázat Hőkezelés hőmérsékletei és hőkezelési idők

Hőkezelés hőmérséklete	1,22 μm Sn réteg	8,25 μm Sn réteg	Ipari m., 2 μm Sn réteg
Nem hőkezelt	0 óra hőkezelés	0 óra hőkezelés	0 óra hőkezelés
125 °C	1 óra hőkezelés	1 óra hőkezelés	1 óra hőkezelés
150 °C	1 óra hőkezelés	1 óra hőkezelés	1 óra hőkezelés
125+150 °C	1+1 óra hőkezelés	1+1 óra hőkezelés	1+1 óra hőkezelés

A fenti táblázatból látszik, hogy a hőkezeléseket 125 illetve 150 Celsius fokon hajtottam végre. A hőkezelések 1 órán keresztül tartottak. Voltak minták, melyeket 1 órán keresztül 125, és 1 órán keresztül 150 Celsius fokon hőkezelttem.

Ionbesugárzásos kísérleteimet a debreceni MTA Atommagkutató Intézetében végeztem el, amihez 5 MV-os Van de Graaff gyorsító állt rendelkezésre. A berendezés felvétele az 58. ábrán látható. Az elvégzett kísérleteket 3 percig galvanizált ón bevonatokon hajtottuk végre. A kísérlet egyéb körülményeit az alábbi táblázatban foglaltam össze. Nyolc darab különböző mintát alakítottunk ki, melyek méretei 10\*20 mm. A besugárzás 5 mm szélességben érte a minta közepét kör alakban, tehát területe 0,196 cm<sup>2</sup>. Átszámolva a bevonatunkat 5,1\*10<sup>14</sup> és 1,02\*10<sup>16</sup> ion/cm<sup>2</sup> közötti besugárzások érték. A kísérlet összefoglaló adatai az 2. Táblázatban láthatóak.

2. Táblázat: Az elvégzett kísérletsorozat összefoglalása

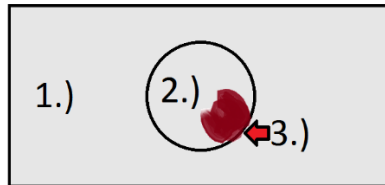
Mintaszám	Galvanizálás Áramerőssége (A/dm <sup>2</sup> )	Ón rétegvastagság (μm)	Ion besugárzás	Mozgási energia (MeV)	Össztöltés (μC)
1	<u>0,2</u>	<u>0,8</u>	<u>Hélium</u>	<u>1,6</u>	<u>27-30</u>
2	<u>0,2</u>	<u>0,8</u>	<u>Hélium</u>	<u>1,6</u>	<u>20</u>
3	<u>0,2</u>	<u>0,8</u>	<u>Hélium</u>	<u>1,2</u>	<u>20</u>
4	<u>0,2</u>	<u>0,8</u>	<u>Hélium</u>	<u>1,2</u>	<u>100</u>
5	2,6	1	Nitrogén	1,3	20
6	2,6	1	Nitrogén	1,3	100
7	2,6	1	Nitrogén	1,3	200
8	2,6	1	Nitrogén	1,3	400
9	<u>Ipari minta</u>	<u>2</u>	<u>Nitrogén</u>	<u>1,3</u>	<u>200</u>
10	<u>Ipari minta</u>	<u>2</u>	<u>Nitrogén</u>	<u>1,3</u>	<u>400</u>

Az eljárás során a technikailag a gyorsított ionok (hélium és nitrogén) a vákuumtérben a megadott mozgási energiára (MeV) gyorsítva először egy vékony fólián haladnak keresztül (kiegyenlítő vagy degradáló fólia), majd ezután csapódnak be a céltárgyba. A véletlen folytán a fólia egy kis helyen lyukas volt. Ez a



"hiba" a besugárzási képek láttán derült ki. Ezen a lyukon a nyaláb magával tudott ragadni a vákuumtérben jelenlévő (olajdiffúziós szivattyús eredetű) C atomokat is, amelyek ezután kiültek az Sn minta felületére és besötétítették azt az begyűjtött ösztöltéssel arányosan. Emiatt a meghibásodás miatt minden mintán három terület volt vizsgálható (9.ábra): 1. a minta széle, amit nem ért nyaláb; 2. a minta közepe, amit a nyaláb ért; 3. a "kis szenes barna folt", amit a szénnel szennyezett nyalábrész ért

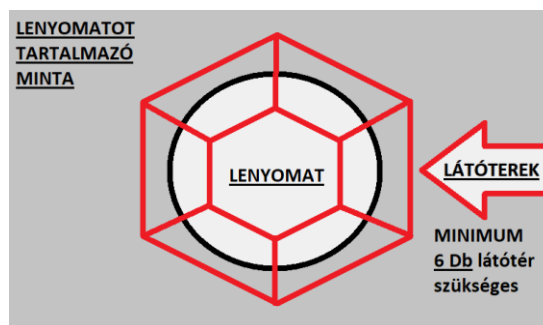
A 'C' jelenlétét a 3. területeken EDAX mérésekkel egyértelműen kimutattuk, "befedte" a felületet.



**9.ábra** A besugárzott mintadarab felépítése (vizsgálati helyek). 1.) Besugárzatlan rész, 2.) Besugárzott rész, 3.) Besugárzott és C-al szennyezett rész.

A besugárzás az ipari mintán is nitrogén ionokkal történt a mérési tapasztalatokat felhasználva. Kétféle besugárzott töltésmennyiséget alkalmaztunk, 200 illetve 400  $\mu\text{C}$ -ot.

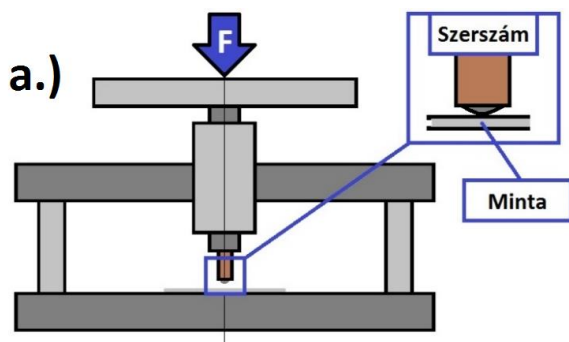
Sajnos nem volt egységes kiértékelési lehetőség a szakirodalomban, ezért a tapasztalatok alapján állítottam össze a dolgozatban alkalmazott kiértékelést, mellyel a lenyomatokat megvizsgáltam. A lenyomatokat minden esetben SEM vizsgálatnak vetettük alá, ezután végeztem el rajtuk a kiértékelést. A pontos méréshez, tapasztalataim alapján minden lenyomaton, legalább hat SEM felvételre volt szükség (10.ábra). Azért, hogy a kiértékelési idő ne legyen aránytalanul hosszú, minden felvételen a négy leghosszabb tűkristály hosszúságát mértem meg. A kapott, minimum 24 mérési eredményt csökkenő sorrendbe rendeztem, és a leghosszabb 10 tűkristály hosszúságának vettem az átlagát. Ezt 'Átlagos tűkristály hosszúságnak' nevezem a későbbiekben a kör alakú lenyomatok esetében.



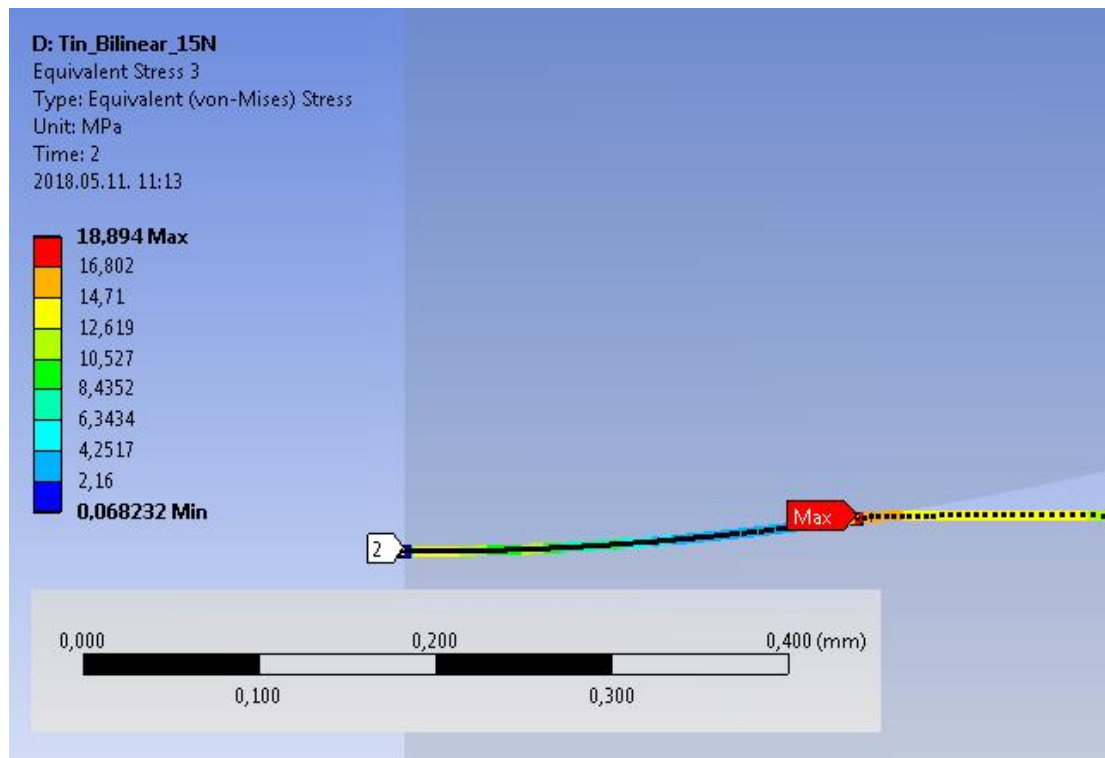
**10. ábra** Lenyomatok kiértékeléséhez szükséges SEM látóterek

## IV. Új tudományos eredmények

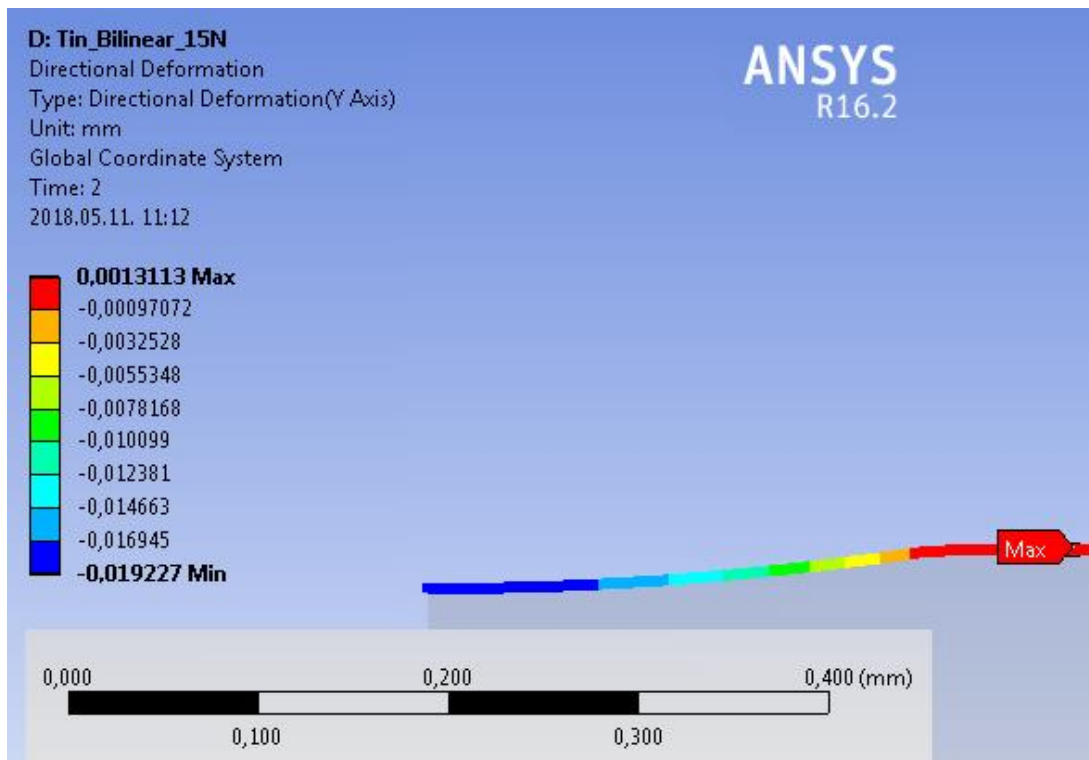
1. Bizonyítottam, hogy a SAC típusú forrasztóvözetben az ön tűkristályképződést az alapanyag (makro, vagy mikro szintű) mechanikai feszültségének helyi, vagy időbeli maximális értéke határozza meg.
  - a. Az általam megtervezett eszköz (**1T/1. ábra**) és számítógépes szimuláció segítségével igazoltam, hogy ahol a mechanikai igénybevétel hatására az alakváltozás és a mechanikai feszültség maximális értékeket mutat (**1T/2-3. ábra**), ott következik be a tűkristály képződés (**1T/4. ábra**) a legnagyobb valószínűséggel.



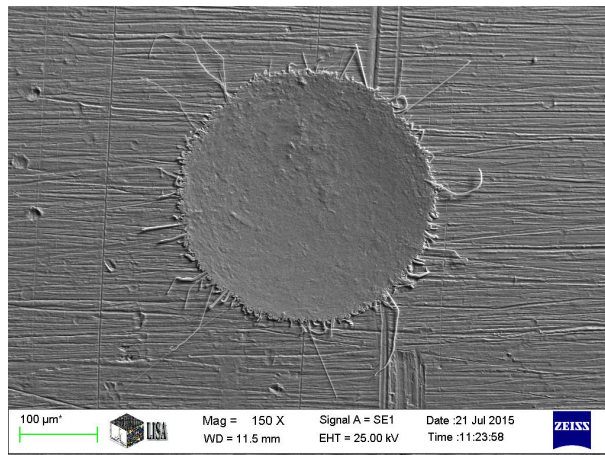
**1T/1 ábra** A kifejlesztett eszköz sematikus vázlata (a) és fényképe (b)



**1T/2. ábra** Ekvivalens feszültség az ön rétegben a leterhelés pillanatában (15 N, 2s, Von-Mises) Ansys 16.2 szoftver alapján, saját szerkesztés.

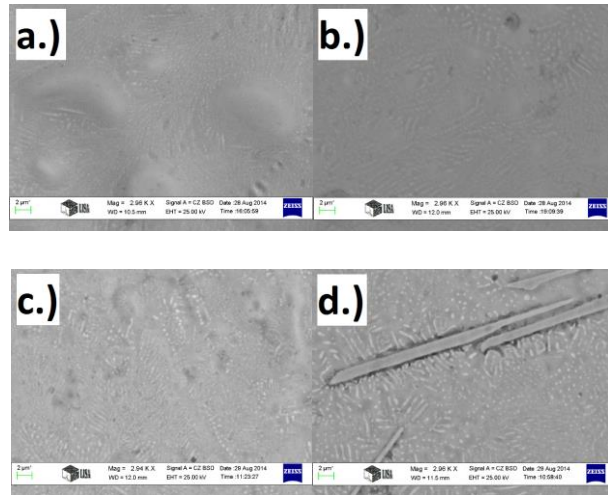


*1T/3. ábra Független irányú deformáció az ón rétegben csapágyacél golyó behatolásának hatására (15 N terhelés, mm) Ansys 16.2 szoftver alapján, saját szerkesztés.*

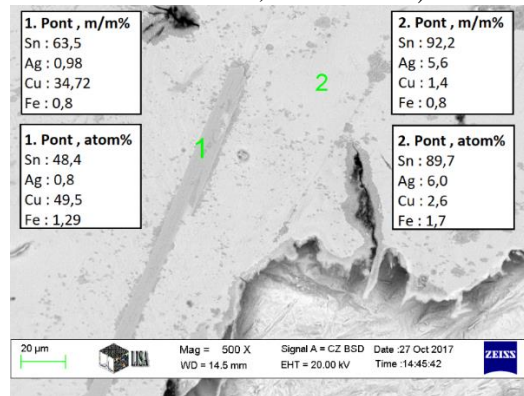


*1T/4. ábra. Tűkristály képződés az alakváltozott és nem alakváltozott felület határán*

- b. Kísérletek alapján igazoltam, hogy a SAC típusú forrasztóvetetben az Ag ötvözőtartalmat (0-ról 3%-ig) emelve (SAC 105,205,305) csökken az ón tűkristály képződés, majd legalább 4% Ag tartalomnál (SAC 405) újból megjelenik az ón tűkristály (**1T/5. ábra**). Ennek oka az eutektikus pont feletti ötvözőtartalom miatt megjelenő intermetallikus vegyületfázis, mely mechanikai feszültséget okoz az Sn alapanyagban. (**1T/6. ábra**).

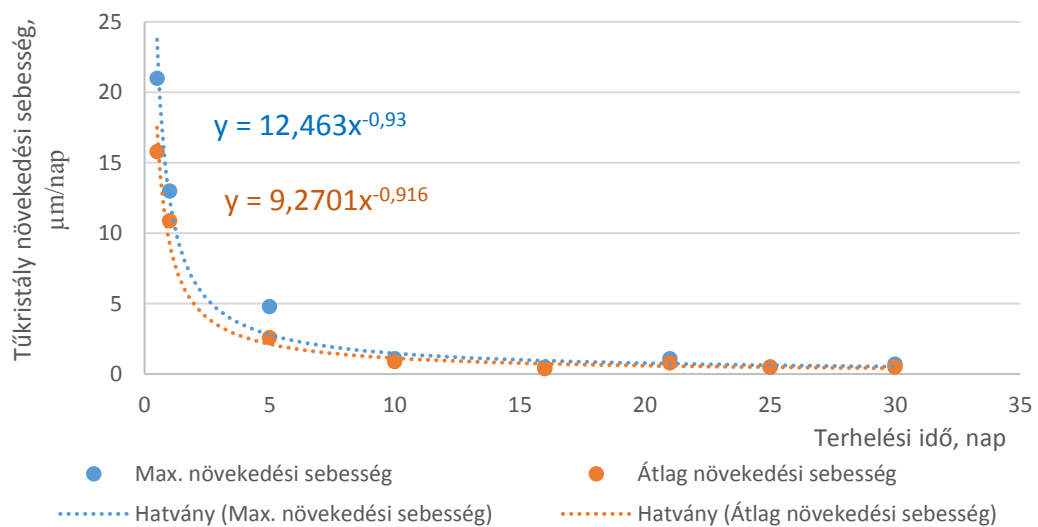


**1T/5. ábra** SEM felvétel a SAC bevonatok szerkezetéről (a.: SAC 105, b.: SAC 205, c.: SAC 305, d.: SAC 405)



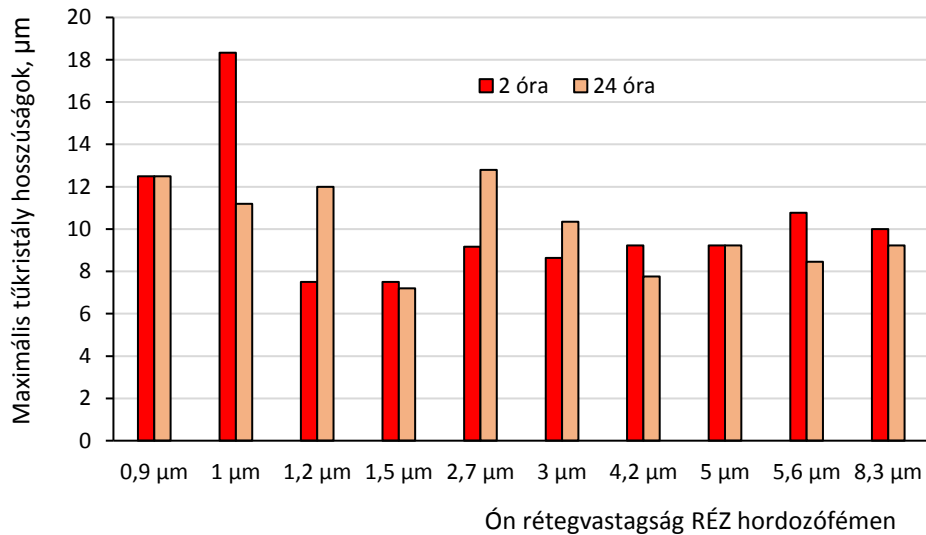
**1T/6. ábra** SEM felvétel a SAC 405 bevonatok szerkezetéről

- c. Kísérletekkel bizonyítottam, hogy állandó külső terhelés mellett a túkristály növekedés sebessége az idővel fordítottan arányosan változik, a sebesség csökkenést a mechanikai feszültség relaxációja okozza (**1T/7 ábra.**).

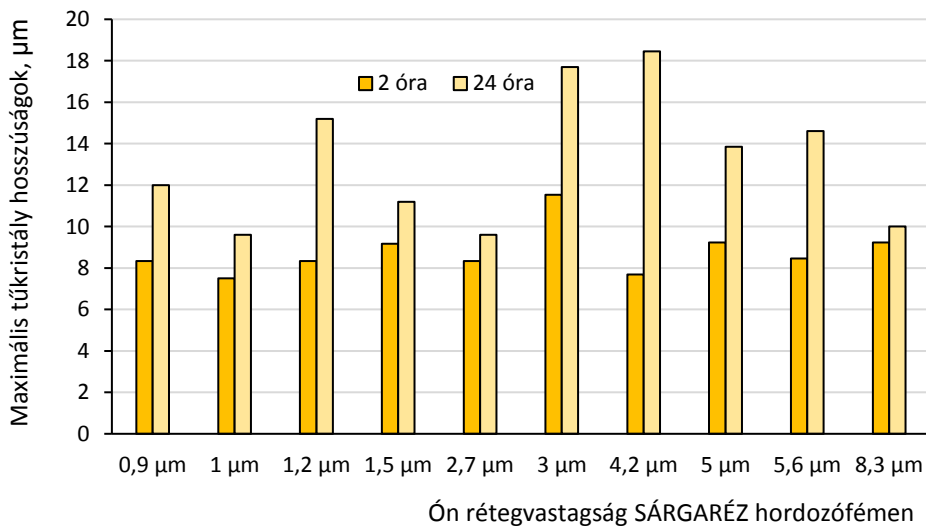


**1T/7. ábra** Túkristály növekedési sebességek az eltelt idő (nap) függvényében

2. Kísérletileg igazoltam, hogy réz és sárgaréz alanyag esetén a galvanizálással felvitt ón réteg vastagsága (0,9-8,3  $\mu\text{m}$ ) nem befolyásolja a tűkristályképződést. Ugyanakkor a hordozófém alanyaga hatással van a tűkristály képződés- és növekedés sebességére. Ennek oka a sárgaréz és réz közötti keménység-, illetve a deformált térfogat közötti különbség (2T/1-2 ábra).



**2T/1 ábra** Maximális tűkristály hosszúságok réz hordozófémén különböző rétegvastagságok mellett

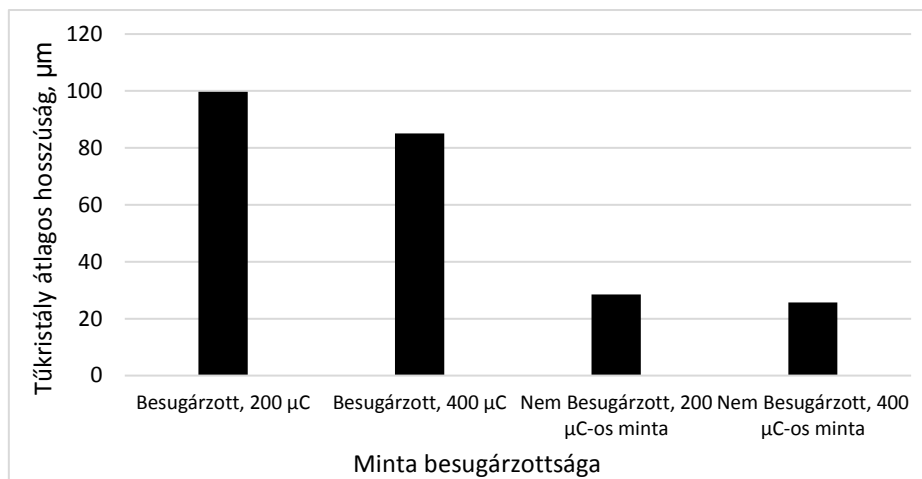


**2T/2 ábra** Maximális tűkristály hosszúságok sárgaréz hordozófémén különböző rétegvastagságok mellett

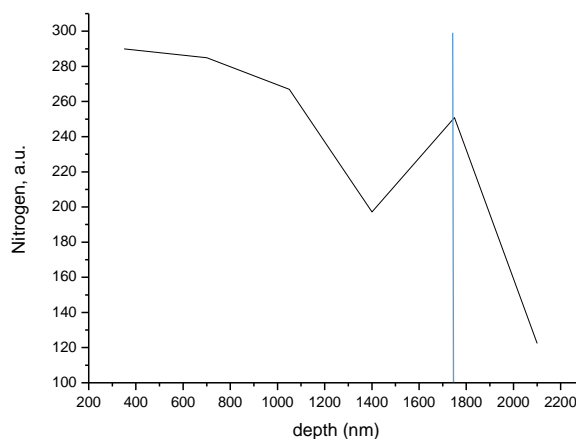
3. Kísérletekkel igazoltam, hogy a gyorsított 'N' ionokkal történő besugárzás hatására a tűkristály képződés sebessége növekszik. Ennek oka, hogy besugárzás hatására  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  intermetallikus fázis jön létre, melynek hatására a Cu szemcsehatar diffúziós sebessége megnő, így a  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  fellelhető lesz az Sn rétegben (**3T/4 ábra**), amely által megnő a rétegben a mechanikai feszültség (**3T/1-2 ábra**). A feszültséget a rétegben maradó besugárzott 'N' is növeli (**3T/3 ábra**). A rétegben emelkedő feszültség alakul ki, amely tűkristályképződéssel tud csak levezetődni.
- a. Megállapítottam, hogy a gyorsított 'N' ionok által okozott hőmérséklet emelkedés, s a diffúziós sebesség növekedése miatt  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  intermetallikus fázis képződött. XPS vizsgálattal megállapítottam, hogy a 'N' nem vett részt a kötések kialakításában: gyorsítva ion formában, míg a mintában már molekuláris (N-N) állapotban volt fellelhető.
- b. Kísérleti úton megállapítottam, hogy a 'N' ion besugárzás porlasztási sebesség csökkenést okoz az ón felületi rétegében: az argon-ion plazmával történő porlasztás során a porlasztás sebesség 42%-ára csökkent (Sn (besugárzott) = 0,75 nm/s ; Sn (nem besug.) = 1,75 nm/s. Ennek oka a 'N' ionok okozta rácstorzulás, a mechanikai feszültség növekedése.



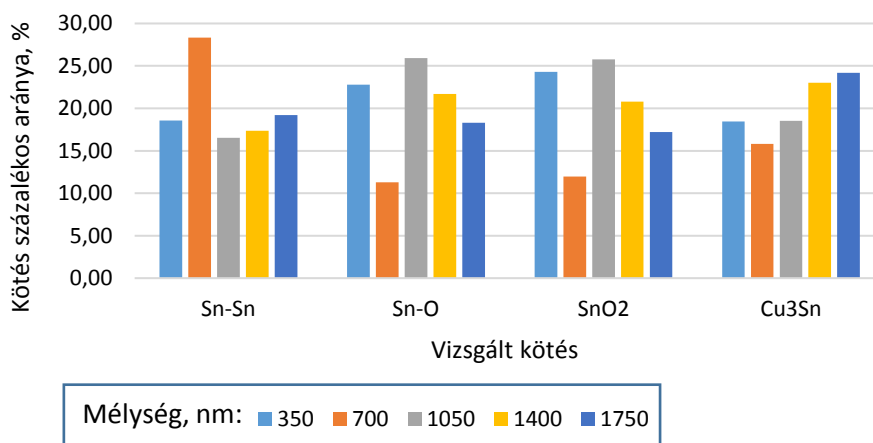
(3T/1. ábra) Tűkristály képződés változása besugárzás hatására



(3T/2. ábra) Tűkristály növekedés változása besugárzás hatására (10 leghosszabb tűkristály átlagos hosszúsága egy lenyomaton).



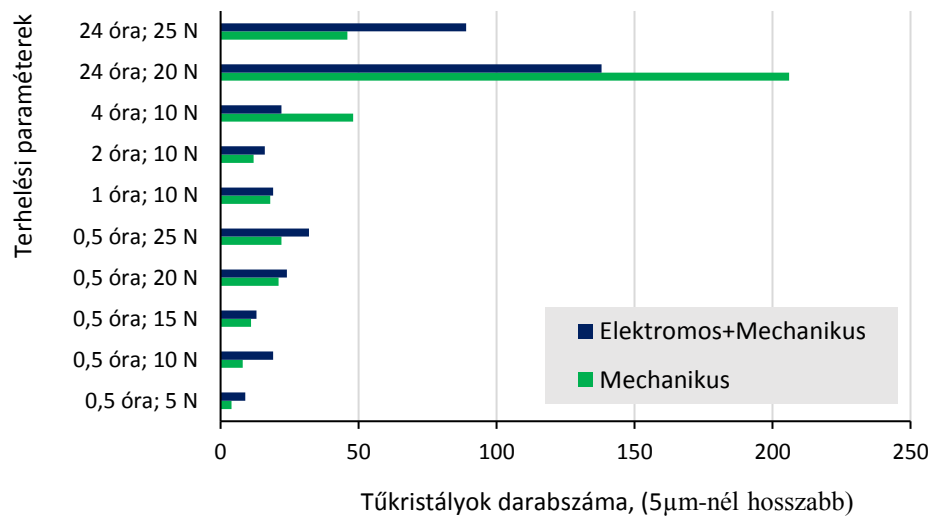
(3T/3. ábra) Besugárzás hatására a N ionok 1750 nm mélységben álltak meg, még az Sn rétegben. Az a.u. azt jelenti, hogy Arbitrary Unit, Relatív skála.



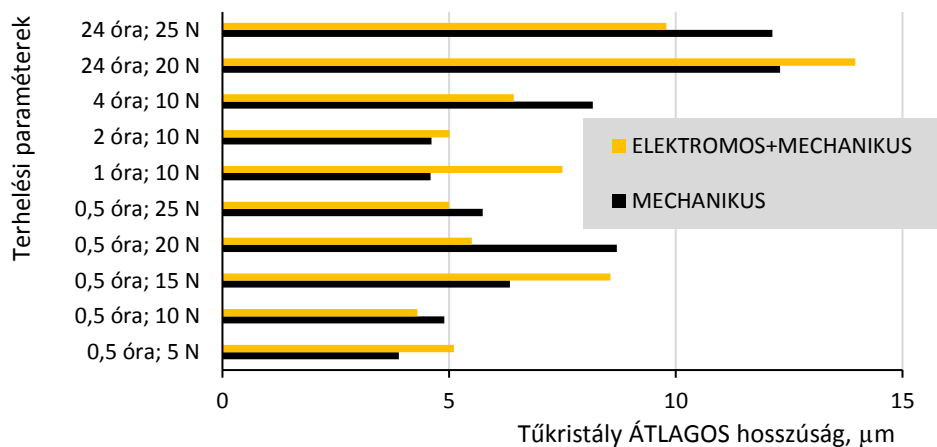
3T/4. ábra Kötések százalékos eloszlása, Sn-ra, kötésekre viszonyítva (SZUM KÖTÉS=100%)

4. Kísérletekkel igazoltam és bizonyítottam, hogy a tűkristályok nagysága, mérete, gyakorisága és az ónnal bevont felület hajlama a tűkristály képzésére drasztikusan csökkenthető,
- 150 °C-on történő hőkezeléssel, amely a felszakadozott oxidréteget újra építi,
  - Sn réteg megfelelő szemcseszerkezetének kialakításával: oszlopos helyett gömbszerű, Sn szemcsék kialakításával,
  - 1-3% Ag ötvöző hozzáadásával az Sn réteg alapanyagához,
  - Kisebb szilárdságú hordozófém felhasználásával (Sárgaréz helyett réz),

Kísérletekkel bizonyítottam és igazoltam, hogy sem az elektromos feszültségnek sem az átfolyó elektromos áramnak **nincsen kimutatható hatása** a tűkristály képződésre és növekedésre (**4T/1 és 4T/2 ábra**).



**4T/1. ábra** 5 μm-nél hosszabb tűkristályok darabszám értékei a lenyomatokon elektromos feszültséggel terhelt, illetve nem terhelt esetekben.



**4T/2. ábra** Tűkristály átlagos hosszúságértékei a lenyomatokon elektromos feszültséggel terhelt, illetve nem terhelt esetekben.



## V. Az értekezés tudományos eredményeinek jelentősége és hasznosításuk lehetőségei

- Tézispont.:** A tudományos irodalom rendkívül széles rétegeiben egy adott elektronikai csatlakozófelület vizsgálata sok esetben több hónapot is igénybe vehet. Ezt sikerült felgyorsítani egy speciális berendezéssel, mely leginkább egy Brinell keménységmérőhöz hasonlítható, a lenyomatot egy 3,5 mm átmérőjű csapágyacél golyó hozza létre. Így ez a rendkívül összetett és sok tényező által befolyásolt folyamat jobban és hatékonyabban lesz vizsgálható a közeljövőben.

A folyamatot FEM szimulációval lemodelleztem és az volt tapasztalható, hogy a legnagyobb feszültség – a varakozásoknak megfelelően - az alakváltozott és nem alakváltozott felület határán keletkezik.

Az ötvözőanyag az eutektikus pont felett megnöveli az adott rétegben a feszültséget, mely egy bizonyos pont felett tú alakú kiválásokat képez. Ezt a megállapítást célszerű figyelembe venni a bevonatoló anyag kiválasztásánál.

Az első bekezdésben leírtakat megerősíti az a kutatási eredményem is, hogy a terhelési idő növekedésével a tűkristály képződés és növekedés sebessége exponenciálisan csökken, így egy adott bevonat kockázatának meghatározásánál elegendő rövidebb idejű terheléseket is alkalmazni.
- Tézispont.:** Kísérletekkel igazoltam, hogy a magasabb keménységértékű sárgaréz hordozófémen intenzívebb a tűkristály képződés és növekedés, mint a réz hordozófémen. Másik megállapításként elmondható volt, hogy nincs komoly hatása az ón rétegvastagságának a tűkristályok képződésére és növekedésére.
- Tézispont.:** Ionbesugárzás hatására intenzív tűkristályképződés és növekedés volt megfigyelhető. Megállapítható volt, hogy elsősorban a nagyobb méretű, N ionokkal történt besugárzás esetén volt intenzívebb a tűkristályképződés, a kisebb méretű, He atomokkal történő besugárzás esetén kevesebb volt a folyamat intenzitása. A N ionok benne maradnak az ón rétegben, és megnövelik a réteg keménységét, szilárdságát és a rétegen belüli feszültséget.
- Tézispont.:** Szükség volt egy olyan átfogó rendszer kidolgozására, amely alapján közel nullára lehet redukálni a tűkristály képződés és növekedés veszélyességét. Ezért minden olyan lehetőséget, mely kísérleteim során bizonyítottan csökkentette a tűkristályok képződését és növekedését felsoroltam, mint lehetőséget, melyeket célszerű és lehetséges használni akár az ipari gyakorlatban is.

## VI. A jelölt értekezésének témájában született publikációinak jegyzéke

- Adam Radanyi, Anna Sycheva, Zoltan Gacsi : Whisker Formation on Galvanic Tin Surface Layer, Archives of Metallurgy and Materials, DOI: 10.1515/amm-2015-0127 (2013/2014 I.F.: 0,763)
- Radányi Ádám, Sycheva Anna, Gácsi Zoltán: Ón tűkristályképződés az elektronikai iparban. Kutatási lehetőségek korrelatív mikroszkópia segítségével. Bányászati és Kohászati Lapok, 147. évfolyam (2014), 1. szám, pp. 43-48.
- Anna Sycheva, Adam Radanyi, Zoltan Gacsi : Studying Pressure Induced Whiskers Formation from Sn-rich Surfaces; Materials Science Forum, Vols. 790-791 pp. 271-276. (2014).
- Gábor Lassú, Ádám Radányi, Zoltán Gácsi, Tamás Török: Characterization and GD-OES Investigation of Thin Tin Electroplated Copper Substrates Used in the Electronics Industry // Materials Science and Engineering, Volume 39, Number 1 (2014) pp.: 41-50. HU ISSN 2063-6792.
- Radányi Ádám: Tűkristály képződés vizsgálata galvanizált ón bevonatokon, Miskolci Egyetem MAK, Doktoranduszok Fóruma. Publikáció szekciókiadványban, 2013.11.07.
- Radányi Ádám, Sycheva Anna, Gácsi Zoltán: Ón tűkristály képződés vizsgálata ólommentes forrasztási technológiáknál, Bányászati és Kohászati Lapok, 145. évfolyam (2012), 3. szám, pp. 29-33.
- Radányi Ádám: Ón tűkristály képződés vizsgálata csatlakozófelületen, Doktoranduszok Fóruma, MAK, Publikáció szekciókiadványban, 2012.11.08.
- Radányi Ádám, Sycheva Anna, Gácsi Zoltán: Ón-tűkristály képződés és növekedés vizsgálata ipari csatlakozó berendezésen, Anyagok Világa (Materials World) Online folyóirat, X. évfolyam 3. szám, (2012) pp. 29-41.

## VII. Tézisfüzethez felhasznált szakirodalom

- [Arnold, 1956] S.M. Arnold, "The Growth and Properties of Metal Whiskers", Proc. 43rd Annual Convention of the American Electroplater's Soc., 43: pp. 26-31, 1956.
- [Arnold, 1956/2] S.M. Arnold, "Repressing the Growth of Tin Whiskers", Plating Magazine, pp. 96-99, Jan.1956.
- [Britton, 1974]. S.C. Britton, "Spontaneous Growth of Whiskers on Tin Coatings: 20 Years of Observation", The Transactions of the Institute of Metal Finishing, 52: pp. 95-102, April 1974.
- [Cobb, 1946]. H.L. Cobb, "Cadmium Whiskers", Monthly Rev. Am. Electroplaters Soc., 33 (28):pp.28-30,Jan.1946.
- [Compton és Társai, 1951] K.G. Compton, A. Mendizza, and S.M. Arnold, "Filamentary Growths on Metal Surfaces — "Whiskers," Corrosion 7: pp. 327-334, 1951.
- [Glazunova, 1963]. V.K. Glazunova and N.T. Kudryavtsev, "An Investigation of the Conditions of Spontaneous Growth of Filiform Crystals on Electrolytic Coatings", translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, 36(3), pp. 543-550, March 1963.
- [Horváth és Társai, 2013] B. Horváth, T. Shinohara, B. Illés: Corrosion properties of tin–copper alloy coatings in aspect of tin whisker growth, Journal of Alloys and Compounds 577 (2013) 439–444.
- [Illés és Társai, 2010] B. Illés , B. Horváth, G. Harsányi: Effect of strongly oxidizing environment on whisker growth form tin coating; Surface & Coatings Technology 205 (2010) 2262–2266.
- [INT. HULL] <http://www.schloetter.co.uk/hullcellsplatingt.htm>
- [Kakeshita és Társai, 1982]. T. Kakeshita, K. Shimizu, R. Kawanaka, T. Hasegawa, "Grain Size effect on Electroplated Tin Coatings on Whisker Growth, J. Matls. Sci., 17: pp. 2560-2566,1982.
- [Lee, 1998] B.-Z. Lee and D. N. Lee : Spontaneous growth mechanism of tin whiskers Acta mater. Vol. 46, No. 10, pp. 3701±3714, 1998.
- [Tu, 1973] K.N. Tu, "Interdiffusion and Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin films", Acta Metallurgica, 21: pp. 347-354, April 1973.
- [Tu, 1994] K.N. Tu, "Irreversible Processes of Spontaneous Whisker Growth in Bimetallic CuSn Thin Reactions", Phys. Rev. B, 49(3): pp. 2030-2034, January 1994.