

Tűkristályképződés elektronikai csatlakozó felületeken

PhD Értekezés

Szerző:

Radányi László Ádám

okl. Kohómérnök

Tudományos vezető:

Prof. Dr. Gácsi Zoltán

Egyetemi tanár

Miskolci Egyetem,

2019.

Témavezetői ajánlás

Radányi Ádám doktori értekezéséhez

Radányi László Ádám doktori tevékenysége során ólommentes forrasanyagokkal foglalkozott. A téma jelentőségét az adja, hogy a járműiparban az elektronikai alkatrészek felhasználása jelentősen növekedett az elmúlt évtizedekben. Emiatt ugrásszerűen gyarapodott az elektronikai hulladékok kibocsátása, amelynek csökkentésére környezet védelmi célokból nemzetközi szabályozás született, s a legszigorúbb előírások az Európai Unióban születtek: megtiltották – többek között – az ólom alkalmazását. Az elmúlt időszakban az ólommentes forrasanyagok fejlesztése világszerte intenzíven művelt kutatási területté vált. Ugyanis az ólommentes forrasanyagok alkalmazása során számos újabb probléma keletkezett: az ilyen forrasanyagok agresszívebbek, valamint bizonyos körülmények között, intermetallikus fázisok válnak ki a forrasanyagból lehetetlenné téve a forrasztást, illetve az elektronikai termékek használata során ön-tűkristály képződés indul meg, amely zárlatot okoz az egyre csökkenő méretű alkatrészekben és csatlakozókban.

Radányi László Ádám csaknem tíz éve foglalkozik az ólommentes forrasztás technológiájával. A kutató munka kezdetén 2010-ben TDK dolgozatával: „Ön-tűkristály képződés vizsgálata ólommentes forrasztási technológiáknál” III. díjat nyert. Kohómérnöki MSc szakon készített diplomamunkájában ugyancsak az ólommentes forrasztás anyagtechnológiai problémáit tanulmányozta. A végzés után junior kutatóként, majd a doktori képzésében külön hangsúlyt fektetett az elektronikai csatlakozó felületeken keletkező ön tűkristályokra. Kutatómunkájába bekapcsolta az ön réteg előzetes hőkezelésének, az alkalmazott elektromos áramnak, a nitrogén és hélium ionokkal történő besugárzásnak a vizsgálatát, s mindezen hatások vizsgálatára új vizsgáló eszközt fejlesztett ki.

Az általa művelt kutatási terület sokrétű ismeretet kíván, úgymint kellő jártasságot a téma szerteágazó irodalmában, fémteni ismereteket, a végeselemes modellezés alapjait, az elektronmikroszkópos vizsgálatok kiértékelését, illetve mindezen tapasztalatok szintetizálását. Radányi László Ádám kutatómunkája során bizonyította, hogy rendelkezik ezekkel az ismeretekkel.

Kutatómunkája eredményeit magyar és angol nyelvű kiadványokban publikálta és teljesítette az értekezés megvédéséhez szükséges publikációs előírásokat.

Fontos hangsúlyozni, hogy a doktori témájához kapcsolódóan projekt munkatársként is dolgozott „A nagytisztaságú alapanyagok és az ólommentes forrasanyagok járműipari alkalmazásának anyagtudományi problémái” tudományos műhelyben, ahol egy részterület felelőse volt. Ebben az időszakban lett társfeltalálója egy szabadalomnak is, amely az ólommentes bélyegforrasztó szerszámok élettartamának növelésére szolgál (Szám: P1300056). A szabadalom tulajdonosai a Robert Bosch GmbH és a Miskolci Egyetem.

Radányi László Ádám disszertációjában nagyon összetett, s a mai napig nem kellően tisztázott szakmai problémát, kellő elméleti felkészültséggel és tudományos alaposzággal vizsgált, ennek során a gyakorlatban is hasznosítható új tudományos eredményekre jutott.

Miskolc, 2019. április 12.

Dr. Gácsi Zoltán
témavezető

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés	4
II. Ón tűkristály képződés elméleti háttere és vizsgálati lehetőségei	5
II/1. Anyagszerkezeti összefüggések	7
Szubsztrát változtatásának hatása a tűkristály képződésre	7
Intermetallikus rétegek szerepe	10
Közbenső fémréteg létrehozása	11
Rétegvastagság szerepe a tűkristályok képződésében és növekedésében	14
Szemcseszerkezet szerepe a tűkristály képződésben és növekedésben	16
Bevonati ötvözőfémek hatásai az ón tűkristályok képződésére	20
Ón oxidréteg szerepe a tűkristály képződésben	24
Külső POSS alaktartó bevonatok használata	25
Keménységű sapka rétegek hatása a tűkristályok blokkolásában	26
II/2. Vizsgálati lehetőségek	27
II/3. Megfigyelési és kiértékelési módszerek	31
II/4. Tudományos célkitűzés	33
III. Elvégzett kísérletek bemutatása	34
Lenyomatolás folyamatának vizsgálata Ansys 16.2 szoftver felhasználásával	38
Sn oxidréteg vastagságának vizsgálata SNMS berendezéssel	40
Lenyomatok kiértékelése	42
IV. Eredmények	43
IV/1. Tűzi úton felvitt különböző bevonatok megbízhatósági vizsgálata tűkristályképződés szempontjából	43
Összefoglalás - Tűzi úton horganyzott réteg alkalmazhatósága	47
IV/2. Tűkristály képződés iparban alkalmazott csatlakozó berendezésen	47
Összefoglalás - Tűkristály képződés iparban alkalmazott csatlakozó berendezésen	49
IV/3. Tűkristály képződés mechanikai és elektromos terhelés hatására	49
Összefoglalás - Tűkristály képződés mechanikai és elektromos terhelés hatására	61
IV/4. Hull cellás kísérletsorozat eredményei	62
Összefoglalás - Hull cellás kísérletsorozat eredményei	69
IV/5. Hőkezelés hatása az ón tűkristály képződésére és növekedésére	69
Összefoglalás - Hőkezelés hatása az ón tűkristály képződésére és növekedésére	71
IV/6. Ionbesugárzás hatása a tűkristály képződésre	72
Összefoglalás - Ionbesugárzás hatása a tűkristály képződésre	84
A besugárzott réteg anyagszerkezetének vizsgálata XPS-el	84
V. Összefoglalás	90
VI. Új tudományos eredmények	91
VII. Köszönetnyilvánítás	98
VIII. Summary	99
IX. Saját publikációk, felhasznált irodalom	100
IX./1 Az értekezéshez kapcsolódó saját publikációk	100
IX./2 Felhasznált irodalom	101

I. Bevezetés

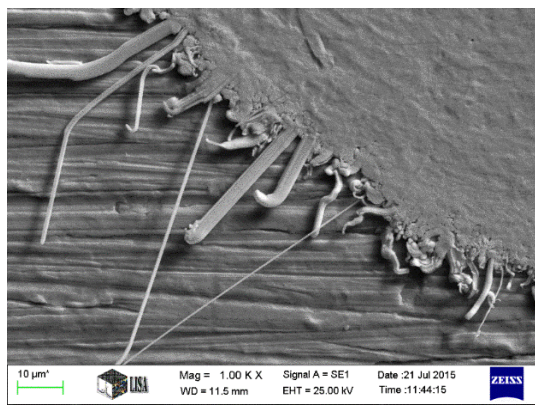
Az elektronikai iparban fokozatosan háttérbe szorultak a forrasztásra és bevonat létrehozására használt ólom tartalmú ötvözetek az elmúlt évtizedben. Erre a változtatásra elsősorban környezetvédelmi szempontok miatt volt szükség, hiszen az egyre nagyobb mennyiségben keletkező elektronikai hulladék környezetre gyakorolt hatását szükséges minimálisra csökkenteni.

Elsősorban az elektronikai termékek élettartamának meghosszabbítását kell megvalósítani, lehetőleg már a tervezőasztalon. Ezen kívül az iparban egyre modernebb és hatékonyabb minőségirányítási rendszerek terjedtek el, melyek által minimálisra csökkent a selejtes termékek aránya. Az élettartam növelés nem alkalmazható az elektronikai ipar minden területén, ugyanis figyelembe kell venni a fokozódó mértékű technológiai avulást. A második hatékony módszer az elhasználódott elektronikai termékek környezetkárosításának mérséklésére egyértelműen az újrahasznosítás. Legegyszerűbben úgy lehet megelőzni az elektronikai hulladék károkozását (a talajvízbe jutó szennyeződések), hogy azok már lerakásra se kerüljenek. A gazdasági szereplők számára is előnyös lehetőségről van szó, ugyanis ezáltal minimális energia és anyagi ráfordítással lehet értékes nyersanyagokhoz hozzájutni. Az Európai Unióban a WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) irányelv szabályozza ezt a tevékenységet [WEEE,2006]. A direktíva célja volt, hogy 2016-ig az elektromos és elektronikus hulladékok 85%-a újrahasznosításra kerüljön. Az elektronikai iparban használnak környezetre káros alapanyagokat is. A világszinten emelkedő tendenciájú termelési kibocsátás miatt szükségszerű ennek mérséklése. Ezért megemlítendő a harmadik módszer, melynek lényege, hogy az elektronikai iparban tevékenykedő cégek számára előírják, mekkora mennyiségben szabad környezetre káros alapanyagokat felhasználni. Az Európai Unióban a gyártóknak az RoHS (Restriction of Hazardous Substances) irányelv alapján kötelező a tevékenységüket folytatni, amely 2006. július 1-én lépett hatályba [RoHS, 2006]. A direktíva gyakorlatilag megtiltja hat különböző –az iparban korábban használt– alapanyag, (Pb, Hg, Cd, Cr⁶⁺ és két egészségátó anyag a PBB és a PBDE) felhasználását. Kutatásaim szempontjából a Pb-nak mint alapanyag korlátozásának van komolyabb jelentősége. Az RoHS direktíva betartásával megakadályozható, hogy súlyosan szennyező anyag kerüljön a talajvízbe, ezáltal az emberi szervezetbe (annak ellenére, hogy a modern hulladéklerakók már vízszigeteléssel is ellátottak).

Az RoHS direktíva hatására megindult az ólommentes forrasztóanyagok fejlesztése és tesztelése. Ha bevonatanyagként magas ón tartalmú ötvözetet választunk, számolni kell a túkristály képződés és növekedés kockázatával, mely az egyre csökkenő méretű elektronikai alkatrészekben zavart/zárlatot okozhat. Körülbelül 7 évtizede kutatják ezt a jelenséget [Galyon, 2003], azonban a tudományos világot 1-2 évtizede foglalkoztatja intenzíven ez a folyamat, melynek okai egyértelműen a nemzetközi szinten is egyre szigorodó környezetvédelmi előírások, közöttük természetesen az RoHS direktíva. A kutatási téma aktualitását az is jól jelzi, hogy ezekben az években is jelennek meg új irodalmak, például Mahim és Munkatársai publikációja 2018-ban [Mahim és Munkatársai, 2018].

II. Ón tűkristály képződés elméleti háttere és vizsgálati lehetőségei

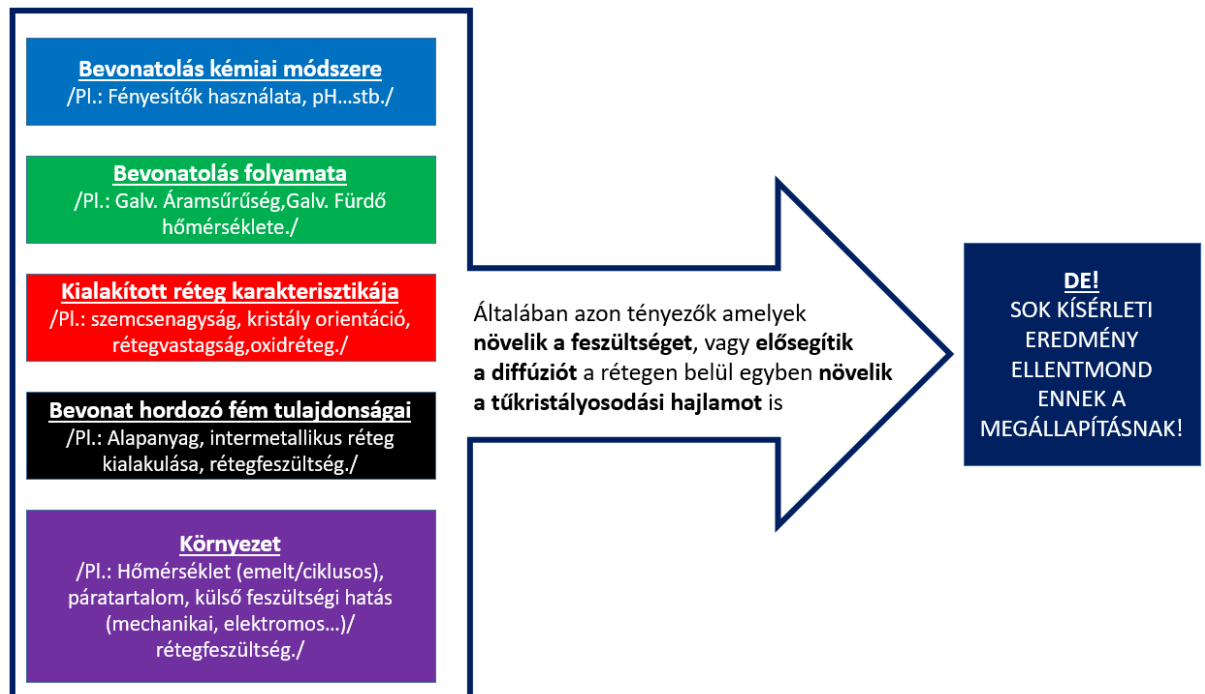
A bevezetésben már említett ólommentes forrasztási technológiára történő átállás komoly kihívás elé állította a kutatókat és az ipari szakembereket egyaránt. A kutatási területem az ón-tűkristályok képződése. Számtalan tudományos definíció létezik magára az ón tűkristályra, melyek közül azt fogom ismertetni, amelyek tapasztalataimmal leginkább összhangban vannak.



1. *ábra* Felületen keletkező tűkristályok, 'N' ionbesugárzás és mechanikai feszültség hatására

Miskolci Egyetem – Felvételt készítette: Kovács Árpád

A tűkristályok (angolul whisker) definíciószerűen hajszálszerű kristályos struktúrák, kinövések, melyeket leggyakrabban ón illetve cink felületeken figyeltek meg. Feltűnően gyakori a jelenség magas ón tartalmú bevonatokon. Átmérőjük körülbelül 1 mikrométer, hosszúságuk a 10 mm-es nagyságot is elérheti, általános az 1 mm-es hosszúság. A tűkristályok növekedése az alap felülettől történik (1.ábra). A leginkább veszélyeztető tényező az, hogy ezek a vékony és hosszú ón alapanyagú tűkristályok elektromosan vezetők. Az egyre kisebb méretű elektronikai alkatrészekben ez zavart okozhat, rosszabb esetben tönkretelheti az egész berendezést. A tűkristály képződésből adódó károk több millió dolláros nagyságrendűek. A következő káresetek a Calce (Center for Advanced Life Cycle Engineering, Maryland-i Egyetem) honlapján szerepelnek, szemléltetésképpen felsorolom, hogy láthatóvá váljon, az ipari élet minden részterülete érintett ebben a folyamatban. Ugyan nem jelent közvetlenül életveszélyt, de komoly mértékű és kivédhetetlen károkat okozhat az, ha egy műhold megsemmisül. Nagyon komoly megelőzési munkálatokra van szükség az űreszközöknél. A korábbi évtizedekben már több műhold is megsemmisült tűkristály képződés következtében. Az esetekből le kell vonni a következtetéseket, illetve újra kell tervezni a gyártási folyamatokat, hiszen űreszközök esetén utólagos javítási munkákra nagyon korlátozott lehetőségek vannak. Űrjáraton belül az említett hivatkozás [INT.1] még egy rakétamotor indító meghibásodásáról ír. Említést tesz még egy nukleáris alkatrész meghibásodásáról is. Léteznek ugyan módszerek a tűkristályok utólagos eltávolítására (pl. Fotovoltaikus úton [Jiang és Társai, 2012]), de inkább a megelőzési stratégiákra kell törekedni. Az alábbi, 2. ábra szintén a NASA-NEPP honlapjáról való, melyen összefoglalják azokat a tényezőket, amik hatással vannak a tűkristályok képződésére.

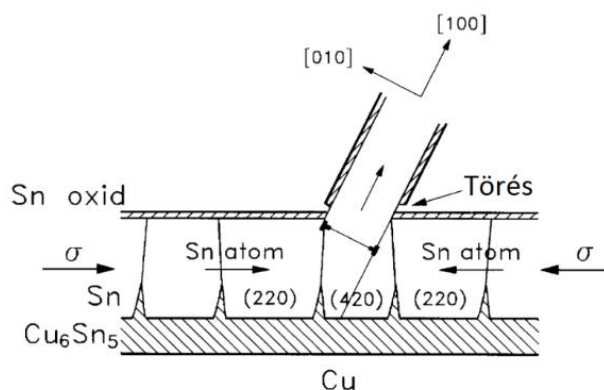


2.ábra Túlkristály képződést befolyásoló tényezők [INT.2]

Gyártás során a hordozófém, a bevonatfém és a bevonatolási technológia megválasztására van lehetőségünk, a környezeti hatásokat (hőmérséklet, páratartalom, alkalmazott feszültség) pedig különböző módszerekkel van lehetőségünk megmérni és szimulálni. Az ábrát szemléltetésképpen mutattam be, melyből látszik, hogy mennyire sok anyag- és külső környezeti tényező határozza meg a túlkristályok képződését, és kialakulásának kockázatát.

A túlkristály képződésről alkotott elméleti megfigyeléseket Verő József és Káldor Mihály is elemzi a Fémten című munkájában. Megállapításaik indirekt bizonyítják a diszlokációk létét az igen lassú növekedési folyamat során keletkezett tű alakú kristályok, –melyet sörtekristálynak is neveznek– kialakulási és növekedési folyamatában. Munkájukban úgy fogalmazznak, hogy a whiskerek a kristály tengelyeként is szereplő csavardiszlokációk teraszos növekedésével fejlődnek. Ugyanezen munkájuk következő fejezetében már megállapítják azt is, hogy a „whiskerek fejlődésében a felületi entalpia szerepe háttérbe szorul” (a felület az energiaminimumra törekedvén atomosan simává fejlődne), és összegezve megemlítik, hogy „a kristály, a tengelyként szereplő csavardiszlokációnak teraszos növekedésével fejlődik, a felület nem simul ki” [Verő, Káldor, 1977, 231. oldal]. Munkájukban kifejtik, hogy elméletileg a túlkristályok rugalmassági határa igen nagy értékű, sokkal nagyobb, mint a polikristallin reális fémek szilárdsága. Az ön túlkristályok rugalmassági határát 1000 MPa-nál a vas túlkristályokét pedig 10000 MPa-nál is nagyobbak találták (OROVAN, POLÁNYI, TAYLOR) [Verő, Káldor, 1977, 332. oldal]. A Fémten című könyvből idézett szakaszok azt erősítik, hogy a túlkristály képződés és növekedés folyamata szorosan összefügg a fémekben jelenlévő csavar diszlokációk mennyiségével. Ez megnehezíti a vizsgálatokat, a véletlenszerű eloszlás és kialakulás miatt, azonban lehetőséget is ad arra, hogy a diszlokációk csökkentésével kisebb legyen a túlkristályok kialakulásának kockázata. Másik oldalról pedig a túlkristályok magas mechanikai feszültségtűrése újabb nehézségeket okoz, hiszen nehezen, vagy egyáltalán nem törnek le az alap felületekről. Ezt megerősíti azon tapasztalatom is, hogy a kialakult túlkristályok Pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) is vizsgálhatóak, annak vákuum alatt lévő vizsgálókamrájában. Ezért értelmetlen olyan lehetőségeket megvizsgálni, hogy a kialakult túlkristályokat vákuum segítségével „porszívózással” távolítsuk el [Galyon, 2003]. Egy későbbi átfogó munkában B.Z. Lee és D. N. Lee a következő elméleti magyarázatot találta a túlkristály képződésre,

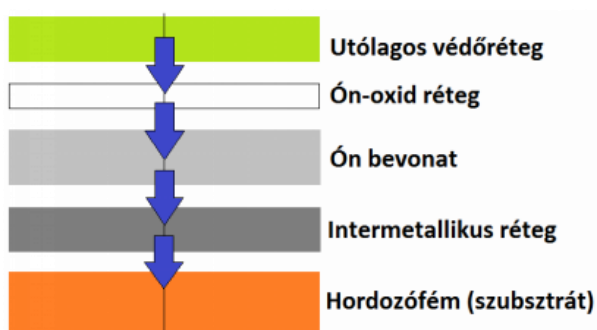
valamint növekedésre (3.ábra) [Lee, 1998]. Elsődlegesen az ón réteget érő spontán nyomófeszültség hatására megindul a réz atomok diffúziója az ón rétegbe, az ón szemcsehatárok mentén, ami miatt különleges alakúvá válik a Cu_6Sn_5 réteg. Megfigyelték ezen felül, hogy a tűkristályok azokból a szemcseorientációkból fejlődnek ki, amelyek eltérnek az ón réteg fő kristálytani orientációjától. Ez a folyamat egészen odáig zajlik, hogy az ón oxid réteg el tud szakadni a szemcsék határai mentén. A szakadás azt eredményezi, hogy a rétegben keletkező feszültség képes levezetődni tűkristály képződés formájában. Magyarozatukban kifejtik, hogy a Bardeen Herring diszlokációs forrás adja a tűkristályok növekedését egészen addig, amíg a rétegben kiegyenlítődik a feszültség.



3.ábra Tűkristály képződés elméleti mechanizmusa [Lee, 1998]

II/1. Anyagszerkezeti összefüggések

A tűkristály képződés és növekedés mechanizmusát mindenképpen célszerű megelőzni. Ennek megvalósításához azonban ismerni kell az anyagszerkezeti tényezők hatásait a folyamatra. A lehetséges beavatkozási helyeket összefoglalóan az 4.ábra tartalmazza.



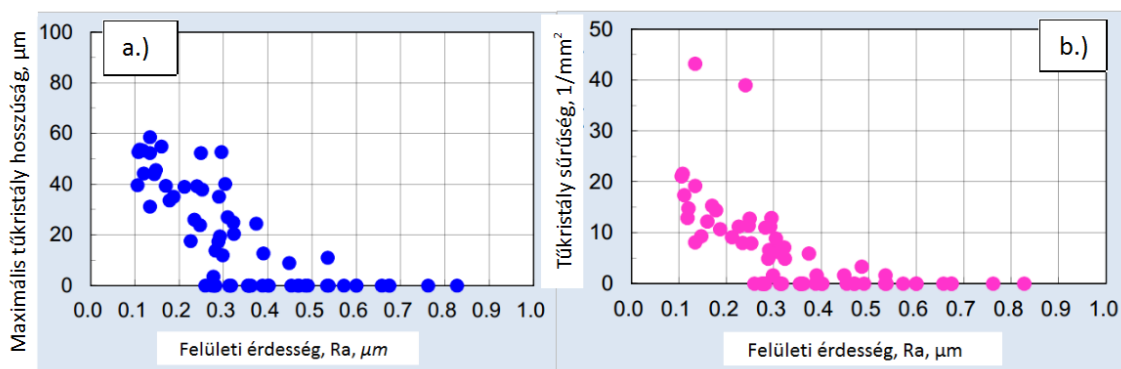
4.ábra Az ón bevonat felépítése és a lehetséges beavatkozási helyek a tűkristály képződés meggátolása céljából

Szubsztrát változtatásának hatása a tűkristály képződésre

Több kísérlet vizsgálja a hordozó alapfém hatását a tűkristály képződésre és növekedésre. Először azt a részt tekintem át, amelyben adott alapanyag felületét módosítják. Az Uyemura japán cég munkatársai Masanobu Tsujimoto vezetésével megvizsgálták, hogy a felületi érdesség (R_a) megváltoztatása, hogyan befolyásolja a tűkristályok viselkedését [Masanobu és Társai, 2015]. Felületi érdességet kémiai maratás

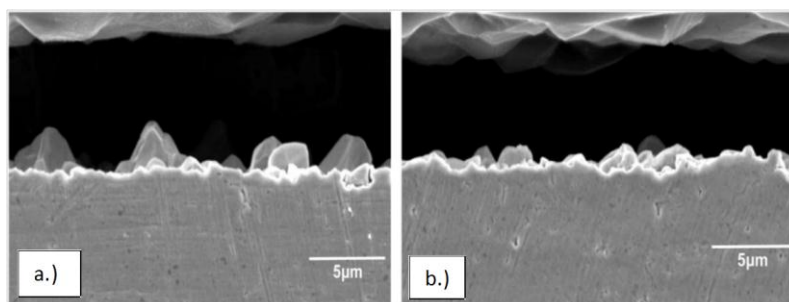
folyamatának változtatásával módosították. Az előkészített réz alapanyagú minták bevonatolása 10 A/dm^2 áramsűrűséggel történt, a rétegvastagságok 3 és $10 \mu\text{m}$ között változtak. Az elkészült mintákat $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, 60% relatív páratartalom mellett tartották 1000 órán keresztül és megvizsgálták, hogy milyen mértékben képződtek tűkristályok.

Tűkristálynak tekintették azon szemcséket, melyek hosszúsága nagyobb volt, mint $10 \mu\text{m}$, és a hosszúság/átmérő hányadosa nagyobb, mint kettő. Eredményeik az alábbi, 5. ábrán láthatóak. Jól látszik, hogy minél nagyobb volt a felületi érdesség értéke, annál kevésbé képződtek tűkristályok. Még fontosabb megállapításuk, hogy $0,5$ érdesség érték felett már nem volt mérhető hosszúságú tűkristály.



5. ábra Felületi érdesség hatása a tűkristályok növekedésére (a) és képződésére (b)
[Masanobu és Társai, 2015]

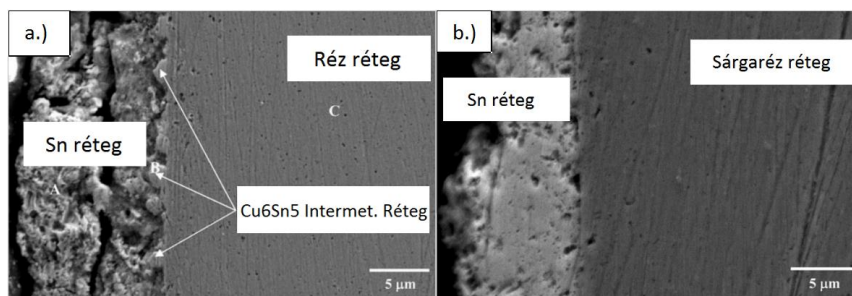
A felületi érdesség hatásának magyarázatához keresztmetszeti felvételeket is készítettek, melyekben a Cu_6Sn_5 intermetallikus réteg módosulását vizsgálták meg (6. ábra). Jól látható, hogy a durvább, $0,47 \mu\text{m}$ -es felületi érdesség esetén finomabb lett az intermetallikus réteg, mint a $0,13 \mu\text{m}$ -es érték esetén. Az intermetallikus réteg ilyen jellegű módosulása ($0,13 \mu\text{m}$ -es eset) tűkristályképződéshez vezethet.



6. ábra Intermetallikus réteg SEM felvételei $0,13 \mu\text{m}$ (a) illetve $0,47 \mu\text{m}$ (b) felületi érdességértékek esetén [Masanobu és Társai, 2015]

Egy másik publikációban Sarah Miller és munkatársai azt vizsgálták meg, hogy milyen hatással van a hordozó réteg alapanyagának megváltoztatása a tűkristályok képződésére. Ezt a lehetőséget természetesen csak akkor lehet alkalmazni, amikor változtatható a hordozó fém a gyártási folyamatban. Mintáik $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}$ -esek voltak, alapanyaguk réz, illetve sárgarézt ($70 \text{ m/m}\%$ Cu illetve $30 \text{ m/m}\%$ Zn) volt. A felületi előkészítés mindkét alapanyagánál ugyanaz volt. A létrehozott ón rétegek vastagságai 1 és $10 \mu\text{m}$ között változtak, a galvanizálási idő függvényében. Az alkalmazott áramsűrűség 5 A/dm^2 volt. A mintákat szobahőmérsékleten tárolták, és azt tapasztalták, hogy a 100% Cu szubsztrátra felvitt ón rétegeken már 11

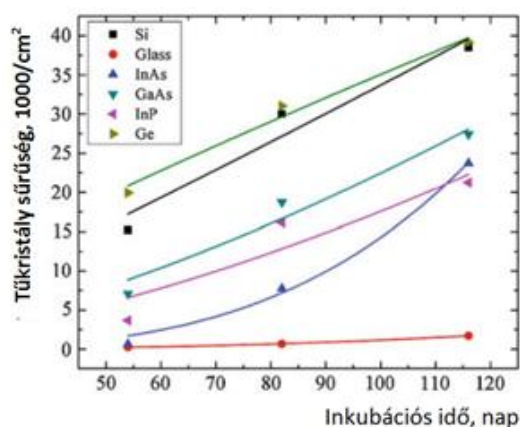
nap után hosszú tűkristályok jelentek meg. A sárgaréz hordozófémre felvitt ón rétegen 460 nap tárolás után sem találtak tűkristályokat. Magyarázatuk szerint a Zn jelenléte a sárgaréz hordozófémbe elnyomta a Cu-Sn intermetallikus vegyületek képződését, így csökkentve a tűkristály képződési és növekedési kockázatát. Keresztmetszeti felvételek a jelenségről a 7. ábrán láthatóak [Miller és Munkatársai, 2010].



7. ábra Réz rétegre felvitt ón bevonat intermetallikus réteggel (a) valamint sárgaréz rétegre felvitt ón bevonat intermetallikus réteg nélkül (b) [Miller és Munkatársai, 2010]

Vizsgálataik csak a mintadarabok szobahőmérsékleten történő tárolására vonatkoznak, nem alkalmaznak további külső behatást (pl. hőmérséklet, feszültség, mechanikai feszültség) így ez a megelőzési módszer további vizsgálatokat igényel.

Erika R. Crandall egy olyan kísérletsorozatot hajtott végre, melyben hordozófémként ezüstöt használt [Crandall, 2013]. Az Sn/Ag rendszerben mérési tapasztalataik szerint igen nagymértékű a tűkristályok képződése, rendkívül nagy tűkristály sűrűség mérhető (kb. 250 ezer db/cm²). Ezért végrehajtott egy olyan kísérletsorozatot, melyben a hordozó fém 10x10x0,25 mm méretű ezüst fólia volt. Az alkalmazott ón rétegvastagság 0,12 illetve 0,2 µm volt. Réz hordozófém esetén a mért tűkristály sűrűségek hasonló kondícióknál sosem haladták meg a 30000 db/cm²-t és ritkán emelkedtek 10000 db/cm² felé, még 470 nap tárolás után sem. Ehhez képest az Ag hordozó fém esetén már a 0,12 µm-es ón rétegvastagságú mintán, 90 nap tárolás után 116132 db/cm² tűkristály sűrűséget észlelt, 425 nap tárolás után pedig 1 303 505 db/cm²-t. 0,2 µm ón rétegvastagság esetén a sűrűség értékek körülbelül a felükre estek vissza. Ezen kívül létrehozott ón rétegeket különböző félvezető hordozófémeken, melyek hőtágulási együtthatói jelentősen eltérnek az ónétól. A mért tűkristály sűrűségek az inkubációs idő függvényében a 8. ábrán láthatóak. A sűrűségértékek még 100 nap után is emelkedő tendenciát mutatnak. A legnagyobb értékeket a Si és a Ge hordozófémeken mérték, a legkisebbeket pedig az üveg hordozófelületen. Átlagos tűkristály hosszúság értékeknél, 54 napos tárolás után hasonló tendencia figyelhető meg, a Si hordozófémén 6,6 µm, a Ge-on 7,5 µm ez az érték.

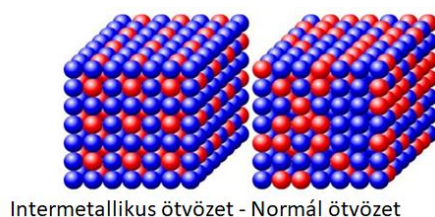


8. ábra Tűkristály sűrűségek félvezető hordozókon az inkubáció idő függvényében [Crandall, 2013]

Az üveg hordozón a darabszámokhoz hasonlóan a hosszúságértékek is a legalacsonyabbak, 54 nap után mindössze 2,5 μm az értéke, melyet 116 napos tárolási időnél nem követ növekedés. 116 nap tárolás után az InAs hordozón lesz a legnagyobb az átlagos tűkristály hosszúság érték, 8,3 μm . A Si és a Ge hordozón, mérhető változás 54 és 116 nap tárolás között már nincsen.

Intermetallikus rétegek szerepe

A rézrétegre felvitt ón bevonati réteg igen gyakori az elektronikai iparban, éppen ezért fontos vizsgálni, hiszen ez az összeállítás nagyon hajlamos tűkristályok képzésére. Ennek egyik kiváltó oka a kialakuló Cu_6Sn_5 intermetallikus réteg, mely folyamat nagy mechanikai feszültséget okoz a réz és az ón réteg határfelületén, így ez a képződés nagymértékben hozzájárul a tűkristályok kialakulásához és növekedéséhez [Horváth, 2012, PHD]. Az intermetallikus réteg kialakulása kívánatos folyamat a bevonatolás után, hiszen ez biztosítja a rétegek közötti kötést. Az intermetallikus réteg, mely diffúzióval jön létre, idővel tovább növekszik, és csökkenti az ón bevonat vastagságát, még szobahőmérsékleten is. Magasabb hőmérsékleten a diffúziós folyamat felgyorsul. A hagyományos ötvözetekkel ellentétben, szabályos sorokba rendeződnek a fématomok (9.ábra) [INT 8].



9.ábra Az intermetallikus réteg és a normál ötvözet struktúrájának összehasonlítása [INT 8]

Általában az alkotó fémek sokkal képlékenyebbek, mint a kialakuló réteg és magas olvadásponttal rendelkező intermetallikus rétegek. Struktúráisan ezek a rétegek erős belső renddel és vegyes (fémes, kovalens, ionos) kötésekkel rendelkeznek [Sauthoff, 1995]. Az intermetallikus réteg abba az irányba növekszik, amerre a diffúzió gyorsabb [Horváth, 2012, PHD]. A térfogat per atom aránya a közbelső rétegben majdnem mindig kevesebb, mint a tiszta fémekben, ez pedig azt jelenti, hogy ezek a fázisok gyakran feszültség alatt vannak az eltérő térfogatok miatt [Révay, 1977]. Megfelelő idő elteltével, ha a diffúzió elég gyors, akkor akár az egyik komponens teljesen el tudja 'fogyasztani' a másik komponenst [Teverovsky, 2004]. Az intermetallikus réteg növekedése és a vegyület fázisok aránya a diffúzió sebességétől függ, mely elsősorban az elérhető atomok, és az alkalmazott hőmérséklet függvénye.

Általában az intermetallikus réteg vastagsága jól megbecsülhető a következő egyenlettel [D.G. Kim és Munkatársai, 2003] **(1.Egyenlet)**

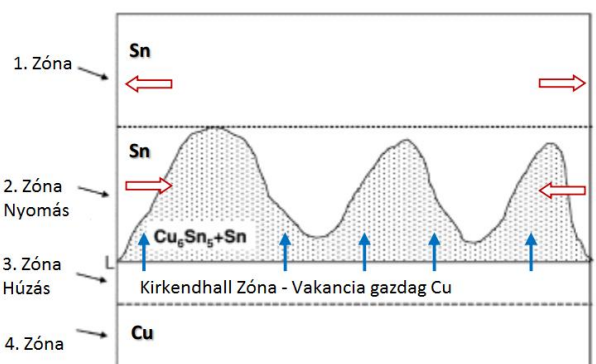
$$x = Kt^{1/2} \quad (1)$$

Ahol x az intermetallikus réteg vastagsága [mm], t az idő [s] és a K egy konstans paraméter, amely az alábbi egyenlettel számolható ki:

$$K = Ce^{-E/kT} \quad (2)$$

Ahol C egy sebesség konstans, E az aktivációs energia [kJ/mol], k a Boltzmann állandó [kJ/K] és T a hőmérséklet, [K]. A parabolikus csökkenése a növekedési rátának az idő függvényében tükrözi a megnövekedett diffúziós utat, vagyis a már kialakult intermetallikus réteg akadályozza a további folyamatot.

Ha galvanizálással ón réteget viszünk fel réz hordozó felületre, és Cu/Sn interdiffúzió fordul elő, akkor az előbb említettek alapján a réz intermetallikus réteget/rétegeket fog kialakítani a bevonati ón réteggel, melyeknek Cu_6Sn_5 illetve Cu_3Sn összetétele lehet. Az intermetallikus réteg ezen kívül kisebb sűrűségű, mint a réz réteg, ami miatt térfogatnövekedés lép fel a fémközi rétegekben a kialakulása során. Ez természetesen függőleges irányú nyomófeszültséget generál a réz és az ón réteg határfelületén, az ón bevonat felé. Ha ez a nyomófeszültség koncentráliódik, akkor az elegendő nagyságú hajtóerőt jelent a tűkristályok képződéséhez [K. S. Kim és Munkatársai, 2008]. Alacsonyabb hőmérsékleten (szobahőmérséklet) csak Cu_6Sn_5 képződik, magasabb hőmérsékleten viszont már Cu_3Sn réteg is, a Cu_6Sn_5 rovására [Tu, 1973][K.N.Tu, 1982], de $100\text{ }^\circ\text{C}$ alatt a Cu_6Sn_5 réteg a domináns. $100\text{ }^\circ\text{C}$ (vagy $60\text{ }^\circ\text{C}$ [Galyon, Palmer 2005] szerint) felett Cu_3Sn réteg képződik a Cu_6Sn_5 réteg egy részéből, a Cu_6Sn_5 és a Cu réteg között. A Cu_3Sn réteg alacsonyabb moláris térfogatú, ezáltal nem gerjeszt feszültséget az Sn rétegben.



10.ábra Feszültség fejlődés Cu/Sn rétegek között [Galyon, Palmer 2005]

G.T. Galyon és munkatársai [Galyon, Palmer 2005] létrehoztak egy 4 zónás modellt, amely jellemzi a diffúziós folyamatok miatt kialakuló mechanikai feszültségeket (10.ábra). Az 1. Zóna egy ón réteg közvetlenül az intermetallikus réteg felett, melyben lehetséges, de ritka a feszültség generálódás. A 2. Zóna egy fémközi régió, melyet Cu_6Sn_5 vegyület és ón alkot. Ez a zóna mindig aktív és növekszik az intermetallikus réteg képződés következtében, amely növekedésének hatására folyamatosan nyomó feszültség alatt van. A 3. Zóna a Kirkendall vakanciákban gazdag zóna, a réz hordozófém felületén, amely mindig aktív, és zsugorodik a vakanciák formálódása miatt. A 4. Számú zóna a réz hordozó réteg, amely mindig inaktív [Galyon, Palmer 2005].

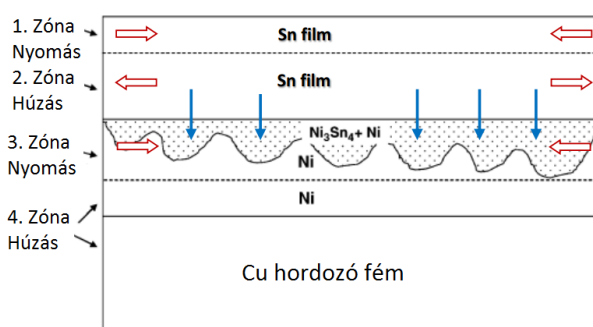
Közbenső fémréteg létrehozása

Egy újabban alkalmazott lehetőség a tűkristály képződés és növekedés megakadályozására, hogy a hordozó alapfém és a bevonat közé egy harmadik (általában galvanikus úton létrehozott) fémréteget visznek fel.

Ez a módszer már a korábbi évtizedekben sem volt ismeretlen, hiszen az 1974-es S.C. Britton publikációban már szerepel, korábbi kutatási tapasztalatként [Britton, 1974]. Munkájában megemlíti, hogy a sárgaréz alapanyagú hordozó fém, valamint az ón bevonat közé célszerű nikkelt, vagy réz réteget felvinni, azonban, ha a hordozó fém acél alapanyagú, akkor jobb, ha nincs ilyen közbenső réteg. Megállapítása szerint tehát a Ni közbenső réteg egy hasznos kiegészítő védelem.

Dr. Werner A. Hügel és Munkatársai (Robert Bosch GmbH, Stuttgart és Max Planck Institute for Metals Research, Stuttgart) 'Whisker growth under several conditions and corresponding test-methods' címmel konferencia előadást tartottak [Hügel és Munkatársai, 2006]. Munkájukban a minimum $0,5\text{ }\mu\text{m}$ rétegvastagságú galvanikus közbenső Ni réteget előnyösnek találták, megelőzés szempontjából mind a Cu

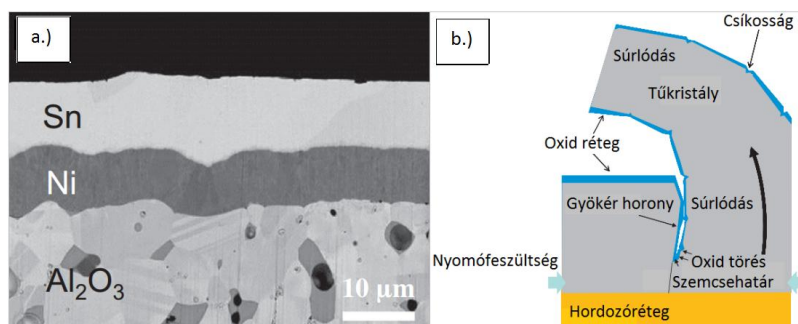
alaphordozó fémen, mind pedig az FeNi ötvözetű alaphordozó fém felületén. A minimum $2\ \mu\text{m}$ rétegvastagságú galvanikus Cu réteget csak az FeNi ötvözetű alaphordozó fémekre javasolják. 2007-es előadásában Matthias Sobiech és Munkatársai (Szintén Robert Bosch GmbH, Stuttgart és Max Planck Institute for Metals Research, Stuttgart) pedig úgy említik a Ni közbenső réteg alkalmazását, mint potenciális túkristály megelőzési lehetőséget. Magyarázatuk szerint ennek oka az intermetallikus réteg (Cu_6Sn_5) képződésének elmaradása a szemcsehatárok mentén [Sobiech és Munkatársai, 2007]. A réz rétegen létrehozott ón bevonat könnyen intermetallikus réteget hoz létre, amely növeli a belső feszültséget a rétegben. Ezért használnak az elektronikai iparban olyan közbenső fémréteget, ami lassabban hoz létre intermetallikus rétegeket a rézzel és az ónnal. A leggyakrabban használt átmeneti fémréteg a $0,2\text{--}2\ \mu\text{m}$ vastagságú nikkelt vagy ezüst. [Galyon, Palmer 2005]. G.T. Galyon szerint az ón a nikkelt sokkal erősebben diffundál, mint a nikkelt az ónba, így a Ni_3Sn_4 intermetallikus réteg az ón réteg helyett nagyjából a nikkelt rétegben keletkezik. Ezért az ón szemcsék helyett a feszültség a közbenső, Ni_3Sn_4 réteget érinti. G. T. Galyon és Társai erre az összeállításra is létrehozottak egy négy zónás modellt az Sn/Ni/Cu rendszer viselkedésének leírására [Galyon, Palmer 2005] (11.ábra).



11.ábra Galyon négy zónás modellje az Sn/Ni/Cu rendszer viselkedésének leírására [Galyon, Palmer 2005]

A 13. ábrán az 1. Zóna az ón réteg felső része. Ugyan szükségszerűen nincs benne saját, belső feszültséget generáló mechanizmus, de lehetséges. Ha az ón réteg nem elég vastag, akkor az 1. Zóna nem jön létre és csak húzó feszültség alakul ki az ónban. A 2. Zóna a Kirkendall vakancia zóna, melyben a vakanciák kialakulása és összeolvadása mindig aktív és kontraktív a vakanciák formálódásai miatt. A 3. Zónát egy intermetallikus Ni_3Sn_4 valamint a nem reakcióba lépett nikkelt alkotja. Ebben a rétegben mindig nyomó feszültség van az intermetallikus réteg képződése miatt, mely térfogat növekedéssel jár. A 4. Zónát a nem reakcióba lépett nikkelt alsó réteg, valamint a réz hordozó fémréteg alkotja. Ez egy inaktív zóna, mely lényegében követi a felsőbb rétegek esetleges tágulását, vagy összehúzását.

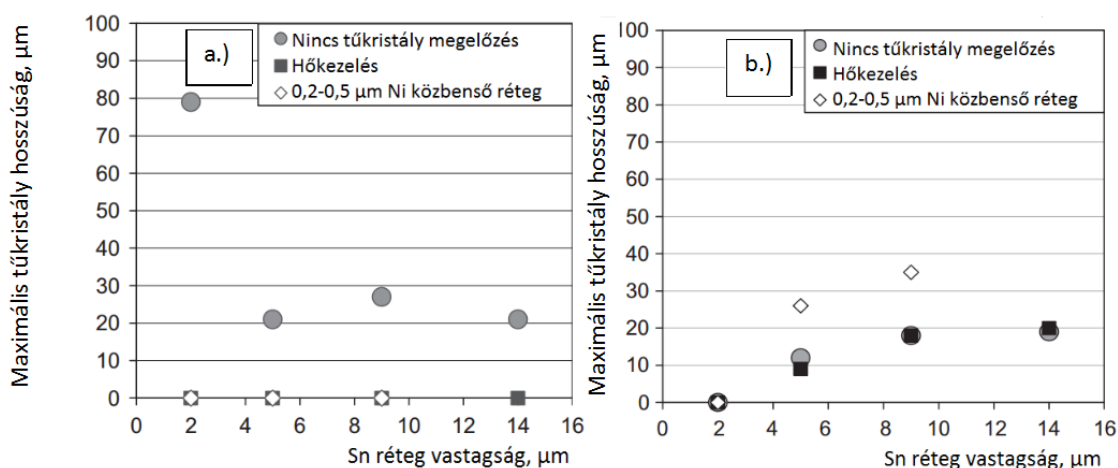
Suganuma és munkatársai 2011-es publikációjukban olyan tesztelési körülményeknek vetették alá mintadarabjaikat, amelyek a Föld körül keringő műholdakban fordulhatnak elő [Suganuma és Társai, 2011]. A hőciklusokat 10^{-4} Pa nyomású vákuumban hozták létre. A hőmérsékletek -40 és $+125\ ^\circ\text{C}$ között változtak, egy teljes ciklus 60 percig tartott, a szélsőértékeken 20 perces hőtartással. A hőmérsékletváltozások 10 percig tartottak. Megállapították, hogy a levegőn tesztelt mintákhoz képest a vákuum mintáin vékonyabb és hosszabb túkristályok keletkeztek, a sűrűséget pedig nem befolyásolta az atmoszféra. Az Al_2O_3 és az Sn hőtágulási együtthatói közötti különbség nagy arányú túkristály képződéshez vezetett a hőciklusok hatására, még úgy is, hogy a Ni közbenső réteg hőtágulási együtthatója a hordozó és a bevonati fém között van. A mintadarabok keresztmetszeteit és a folyamat magyarázatát a 12.ábra tartalmazza.



12.ábra A mintadarab keresztmetszete (a) és a tűkristály képződés leírásai (b) [Suganuma és Társai, 2011]

Megállapításaik szerint a szemcsehatár mentén mély barázda jön létre, melyben kialakul a tűkristály gyökere. Vékony, kristályos SnO képződik az Sn szemcsék felületein a bevonaton, és a tűkristályok oldalain a levegővel érintkezés következtében. Ez az SnO réteg nem egyenletes, és egy amorf-szerű vékony réteggel borított. A levegőn történő tűkristály képződésben fontos szerepet játszik a tűkristály gyökér hornyok kialakulása az oxidáció következtében. Felvetik a termikus fárasztásos kísérletekből történő élettartam meghatározás lehetőségét is. Természetesen teszteléshez sokkal magasabb számú hőciklust javasolnak az űrtechnikai alkalmazásokhoz.

Sauter és Munkatársai is megvizsgálták a Ni közbenső réteg hatékonyságát izotermális tárolás, valamint hőciklusos vizsgálatok esetén egyaránt [Sauter és Munkatársai, 2010]. Réz bázisú (CuSnP_{0,5}) hordozó réteggű mintáknak méretei 10x25x0,6 mm-esek voltak. Általános fürdőt használtak, (ST200 Rohm und Haas), mellyel különböző rétegvastagságú ón bevonatokat (1-14 μm) hoztak létre. Kétféle megoldást alkalmaztak tűkristály megelőzésére, hőkezelést (150 °C, 1 óra), valamint 0,2-0,5 μm vastagságú közbenő Ni réteget. A mérési eredményeikről készült diagram a 13.ábrán látható.

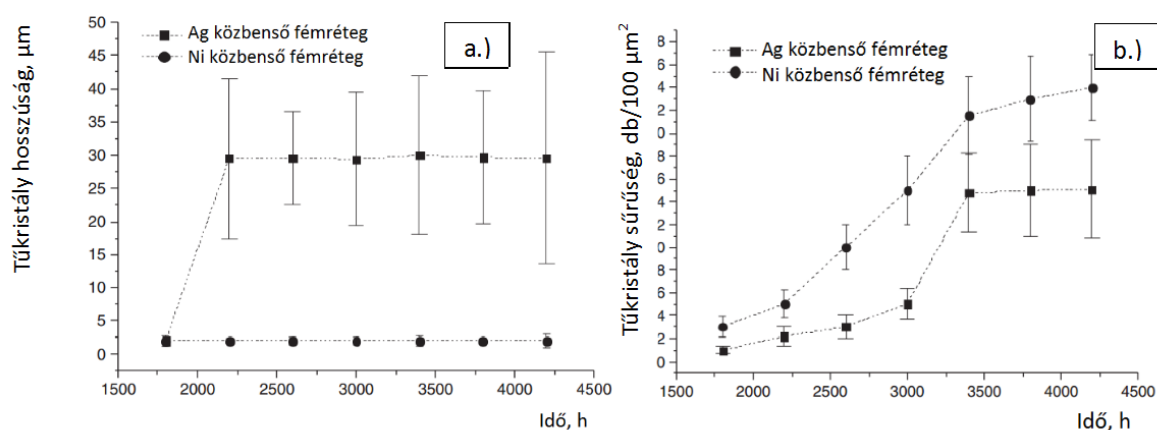


13.ábra Maximális tűkristály hosszúságok 4000 órás szobahőmérsékletű tárolás (a), valamint 1000, -55 és +85 °C között hőmérsékleti ciklus (b) után [Sauter és Munkatársai, 2010].

Megállapították, hogy állandó hőmérsékleten történő tárolás esetén mind a hőkezelés, mind pedig a Ni közbenső réteg kielégítő védelmet nyújt a tűkristály képződések ellen, ugyanis nem tapasztaltak hosszú tűkristályt (13./a ábra). Azonban hőmérséklet ciklusokat alkalmazva ez a folyamat megfordult, és a kezeletlen mintán voltak találhatóak a legrövidebb tűkristályok, míg a megelőzés céljából alkalmazott módszerek esetén kivétel nélkül ugyanolyan, sokszor hosszabb tűkristályok képződtek (13./b ábra). Másik érdekesség, hogy a

14 μm -es ón rétegvastagság sem jelent teljes biztonságot túkristályosodás szempontjából, amennyiben hőciklusos tesztelésnek vetik alá a mintadarabot (13./b ábra).

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. Az oxidáció térfogat növekedéssel jár, amely mechanikai feszültséget hoz létre a rétegekben. Kétféle mintát hoztak létre, mindkettő esetén bronz volt a hordozófém ($\text{Cu}_{94}\text{Sn}_6$). A bevonatok az első esetben 0,4 μm Cu kohéziót elősegítő réteg, 1-2 μm Ag közbenső réteg, valamint 5-7 μm Sn felületi bevonati réteg volt. A második esetben, 1-2 μm Ni közbenső réteg, valamint 5-7 μm Sn felületi bevonat volt a bronz hordozófémen. A mintákat 4200 órán keresztül tárolták 105 °C-on 100%-os relatív páratartalom mellett. Ilyen körülmények mellett 800 óra után minden mintán sötét oxidfoltok jelentek meg. Megállapításuk szerint az ezüst közbenső réteggel bevont mintákon a túkristályok kötegeket képezve növekednek (sok túkristály együtt), így ezen kötegek átmérője nagyobb 10 μm -nél, hosszúságuk pedig a 30-40 μm -t is elérheti (14. ábra) [Illés és Társai, 2010].



14.ábra Túkristály hosszúságok (a) és sűrűségek (b) erősen oxidáló (105 °C, 100% páratartalom) környezetben [Illés és Társai, 2010]

A 14. ábrán az is jól látszik, hogy az ezüst közbenső fémréteg esetén sokkal hosszabb túkristályok képződtek bizonyos terhelési idők után, mint a nikkelt közbenső fémréteggel bevont mintákon. A sűrűség ugyan kisebb az Ag közbenső fémréteg esetén, azonban egy alkatrész veszélyességét elsősorban a képződött túkristályok hosszúságai befolyásolják.

Rétegvastagság szerepe a túkristályok képződésében és növekedésében

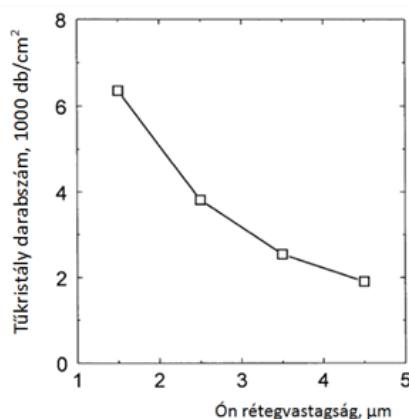
A rétegvastagság kérdésének vizsgálata abból a dilemmából alakult ki, hogy egy esetleges rétegvastagság emeléssel jobban el tud oszlni a felületet ért feszültség, de egyben több a potenciális túkristályok képződésére alkalmas ón mennyisége is a hordozófémen. Kell, hogy legyen tehát egy optimális rétegvastagság.

Már 1963-ban Glazunova és Kudryavtsev publikált egy olyan kutatási munkát, melyben különböző hordozó felületekre (réz, nikkelt, cink, sárgarézt, alumínium, ezüst, acél, ón magában) különböző rétegvastagságú (<1 μm -tól 50 μm -ig) ón rétegeket vittek fel. A kérdést tovább bonyolítja, hogy a hordozó réteg alapanyaga és tulajdonsága(-i), (pl. keménysége és felületi minősége) is befolyásolja a biztonságosan alkalmazható ón rétegvastagság nagyságát. Glazunova és Kudryavtsev megállapították, hogy túkristályok

nem nőnek nagyon vékony Sn bevonatokon (kb. 0,5 μm) [Glazunova, 1963]. Réz alaphordozó fém esetén 2-5 μm rétegvastagságnál, acél hordozófém esetén 5-10 μm rétegvastagságnál volt maximális a tűkristály növekedés sebessége, amely sárgaréz hordozófém esetén még 20 μm rétegvastagságnál is magas maradt.

1974-ben jelent meg S.C. Britton publikációjában összegzi az addigi körülbelül 20 éves kutatási tapasztalatokat [Britton, 1974]. Ő már 8 μm -es rétegvastagságot és minimum 1%-os ólom ötvöztetést javasol galvanikus ón bevonatok esetén. Ez a lehetőség az RoHS előírások miatt azonban igen korlátozott. Ezen felül megemlítette, hogy ahol rövidzárlat veszélyével kell számolni, célszerű egy kiegészítő szerves réteget is felvinni (pl. gyanta). 1998-ban B.Z. Lee és D.N. Lee publikációjában részletesen is kitért arra, hogy a rétegvastagság megváltoztatása miképp befolyásolja a kialakuló tűkristályok számát [Lee, 1998] (15. ábra).

Publikációjuk nincs ellentmondásban az Őket megelőző tapasztalatokkal, azonban sajnos csak kis részt vizsgáltak meg a rétegvastagság tartományból, másik oldalról pedig részletes információkat nem közöltek a tűkristályok hosszúságértékeiről. Ez azért is nagy probléma, mivel egy tűkristályos felület veszélyességét elsősorban a kialakuló tűkristályok hosszúsága határozza meg, nem pedig a darabszáma. Az azonban jól látszik a munkájukban, hogy minél vastagabb volt a vizsgált ón réteg vastagság, annál kevesebb tűkristály képződött.



15. **ábra** 20 μm -nél hosszabb tűkristályok sűrűsége a bevonatokon, 30 nappal a bevonatolás után. Galvanikus áramsűrűség 2 A/dm² volt. [Lee, 1998]

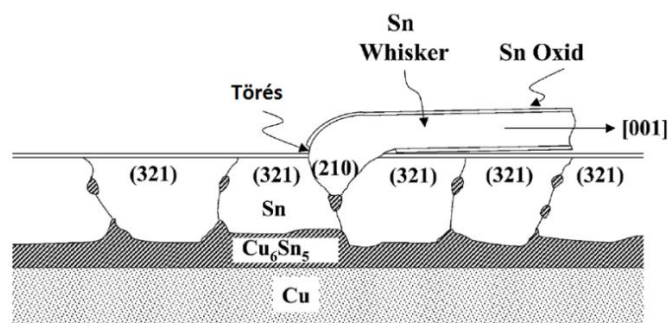
A történelmi visszatekintésben jól látható volt, hogy mind a felületi ón rétegvastagság növelésének, mind pedig a csökkentésének hatását érdemes vizsgálni a tűkristályok képződésére. Kísérleti tervemben ezeket a megállapításokat természetesen figyelembe vettem. A korábbi publikációk kiegészítéseként Erika R. Crandhall Factors Governing Tin Whisker Growth című munkájában vizsgálja mind a vékony, mind pedig a vastag rétegek hatásait az ón tűkristály képződésére. Megállapítja, hogy a nyomófeszültség jelentős szerepet játszik a tűkristályok képződésében, valamint, hogy a 7 μm -nél vastagabb ón rétegben nagyobb térfogatban tud eloszlani ez a feszültség, kisebb fajlagos terhelést eredményezve [Crandall, 2013]. Oberndorff és társai szintén tanulmányozták a galvanikus ón rétegvastagság hatását a tűkristályok képződésére és növekedésére. Az ón rétegvastagságaik 1,5 és 15 μm között voltak. Megállapításuk szerint 5 és 10 μm között nem nőttek 50 μm -nél hosszabb tűkristályok, azonban továbbra is tapasztaltak képződést [Oberndorff és Munkatársai, 2002]. Későbbi mérésükben 11,6 μm volt Nekik az a rétegvastagság határ, amely felett már nem tapasztaltak tűkristály képződést 325 nap szobahőmérsékleten történő tárolás után sem [Oberndorff és Munkatársai, 2004]. Ezt a kísérletet Erika R. Crandhall elvégezte vékonyabb rétegvastagságokra is, úgy, hogy nem galvanikus bevonatokat alkalmazott, hanem vákuumporlasztásos technológiával vitte fel az ón rétegeket [Crandall, 2013]. A hordozó fém 10x10x2,5 mm méretű sárgaréz alapanyagú volt (63 m/m% Cu és 37 m/m% Zn). Újabb lehetőséget is belevitt a mérésébe, ugyanis a minták egyik felét elektropolírozta,

míg a másik felét úgy vonták be, ahogy az a kereskedelmi forgalomban is kapható. Az ón rétegvastagságok 0,0375; 0,075; 0,1125; 0,15 valamint 0,3; 0,6; 1,2 és 2 μm -esek voltak. A publikáció szerzője két négyes csoportra bontja a mintákat rétegvastagságok szerint, és különböző idejű tárolás után SEM vizsgálatnak veti alá, hogy meghatározzák az átlagos tűkristály darabszámokat, valamint hosszúságokat. 140 nap tárolási idő után a 0,0375; 0,075; 0,1125; 0,15 μm rétegvastagságok közül a legvastagabb 0,15 μm rétegvastagságún keletkezett a legkevesebb számú, és a legkisebb hosszúságú tűkristály. Ez a trend megmaradt 211 valamint 470 nap tárolás után is. Sokkal drasztikusabb eltérés volt tapasztalható, ha a nem elektropolírozott / elektropolírozott közötti különbségeket vizsgálták. Itt mind a hosszúságban, mind pedig a darabszámban található eltérés egy rétegvastagságon belül, akár 10-15-szörös is lehet. Akkor nőtt meg ilyen mértékben, amikor elektropolírozásnak vetették alá a darabot. A 0,3, 0,6, 1,2 és 2 μm rétegvastagságú mintákban nincs elektropolírozásból fakadó egyértelmű összefüggés. 123, 268 illetve 434 napig tárolták az elektropolírozott mintákat. Mindhárom esetben a 0,6 μm -es rétegvastagságú mintákon képződtek átlagosan a leghosszabb tűkristályok. 434 nap tárolás után a 0,3 μm -es rétegvastagságú mintán voltak a legrövidebbek az átlagos tűkristály hosszúságok, de legnagyobb számban itt képződtek. A mérésekből megállapítható volt, hogy 0,15 μm rétegvastagságnál képződtek a legrövidebb tűkristályok polírozott és nem polírozott esetben egyaránt. Ezzel lényegében megerősítette Glazunova és Kudryavtsev 1963-as eredményeit [Glazunova, 1963].

Szemcseszerkezet szerepe a tűkristály képződésben és növekedésben

Kakeshita és munkatársai kimutatták HVEM (High Voltage Electron Microscope) felvételekkel, hogy a diszlokáció gyűrűk finomszemcsés Sn bevonaton sokkal elterjedtebbek voltak, mint nagyobb szemcséjű Sn bevonatokon. [Kakeshita és Társai, 1982] Ez alapján a finomszemcsés bevonatok veszélyesebbek a tűkristályképződés szempontjából.

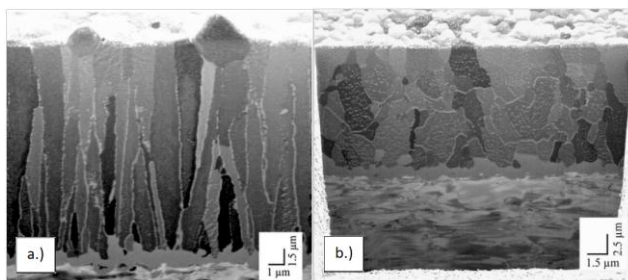
B.-Z. Lee és D.N. Lee azt mutatták ki, hogy különböző nagyságú galvanikus áramsűrűségek értelemszerűen eltérő szemcseszerkezeteket és szemcsenagyságokat eredményeztek. Ennek hatására a képződő tűkristályok sűrűsége is változik a galvanikus áramsűrűség – ebből adódóan pedig a szemcseszerkezet és a szemcsenagyság – függvényében. Másik megállapításuk az volt, hogy az ón tűkristályok azokból a szemcsékből nőnek, amelyeknek a szemcse orientációi eltérőek az ón réteget jellemzően meghatározó szemcse orientációktól. Az eltérő orientációjú szemcse ugyanis elszakíthatja a felületi oxid réteget a szemcsehatár mentén. Az elszakadt oxid rétegeken át tud törni, ón tűkristályokat képezve [Lee, 1998].



16.ábra Szemcseorientációk hatása a tűkristályok képződésére [Choi és Társai, 2003]

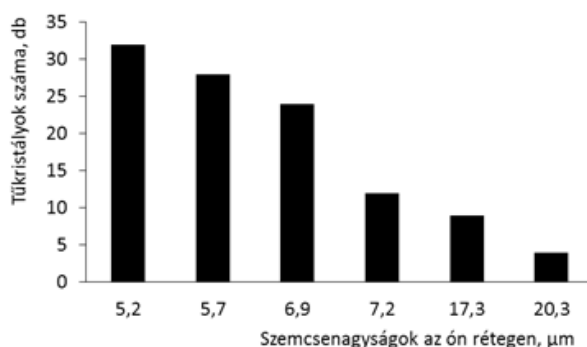
Ezt az elméletet erősítik meg Choi és munkatársai 2003-as cikkükben [Choi és Társai, 2003]. Ábrájukon (16. ábra) jól megfigyelhető, hogy a tűkristály gyökerét képező szemcse orientációja eltérő az ón réteget képező szemcsék orientációjától. Sőt a kialakuló tűkristály egy újabb irányba mutat. Azonban nem

csupán az eltérő szemcseorientációk befolyásolhatják a tűkristályok képződését és növekedését, hanem a kialakuló szemcseszerkezet alakja is. Boettinger és munkatársai 2005-ben publikáltak egy cikket [Boettinger és Társai, 2005], melyben FIB-vel (Focused Ion Beam) előkészített felvételeket tettek közzé ötvözetlen és ólommal ötvözött galvanikus ón bevonatokról (17. ábra).



17.ábra 16 μm rétegvastagságú ón(a), valamint 16 μm rétegvastagságú ón-ólom (b) bevonatok szerkezete [Boettinger és Társai, 2005].

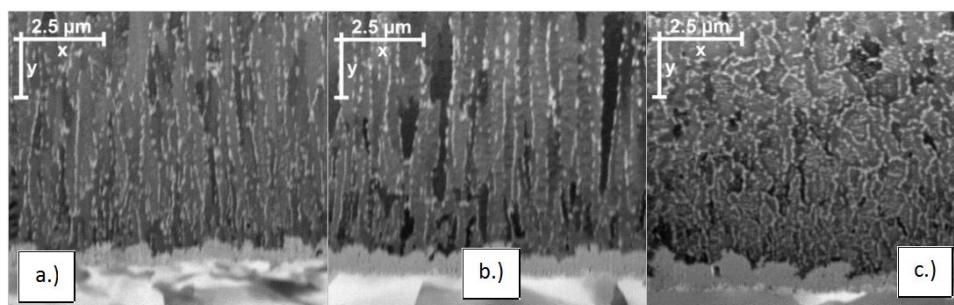
Amikor Cu-val ötvözték az ón felületet, azt tapasztalták, hogy nem változtatta meg az oszlopos szemcseszerkezetet. Megállapították, hogy tűkristályok és dombocskák jelentek meg az Sn-Cu réteg felületén, kúp alakú halmokat figyeltek meg a tiszta ón felületen, és nincs felületi hiba az Sn-Pb felületi rétegen. Munkájukban nem javasolják, hogy az ón fürdőbe réz szennyező kerüljön, mivel az felgyorsítja a tűkristályok képződését. Shin és munkatársai 2009-es publikációjukban 10 μm -nél vastagabb ón rétegeket alkalmaztak [Shin és Társai, 2009]. Mintadarabjaikat klímakamrában tesztelésnek vetették alá, (-65 - +95 °C, 20 perc/ciklus, teljes terhelés 2000 ciklus) A szemcsenagyságok és a tűkristályok száma között összefüggést állapítottak meg, melynek az eredménye látható a 18.ábrán. Összefüggésükben jól látszik, hogy a nagyobb szemcsenagyság kevesebb ón tűkristályt eredményez. Sajnos nem végeztek méréseket a tűkristályok hosszúságával kapcsolatban, így ezen publikáció alapján ezt a megelőzési módszert nem lehet javasolni [Shin és Társai, 2009].



18.ábra A képződött tűkristályok száma és az ón rétegen kialakult szemcsenagyságok közötti összefüggés [Shin és Társai, 2009]

Cheng Fu Yu és munkatársai 2010-es publikációjukban szintén megvizsgálták az ón felületi réteget [Yu és Társai, 2010/1]. Különböző galvanizálási körülményekkel sikerült változatos szemcséalakokat létrehozniuk, majd ezután mintáikat klímakamrás kísérletnek vetették alá. A terhelés 55 °C-on, 85%-os relatív páratartalom mellett történt, 1000 és 4000 órán keresztül. Megállapították, hogy a szemcsék alakja fontos tényező a feszültség levezetése szempontjából. Amennyiben a felület szemcseszerkezete oszlopos, (kolumnáris) akkor a fellépő feszültséget függőleges irányba fogja vezetni, amely tű alakú tűkristályok képződéséhez vezet. Ha a szemcseszerkezet 'fél oszlopos', akkor a feszültség levezetésére különböző

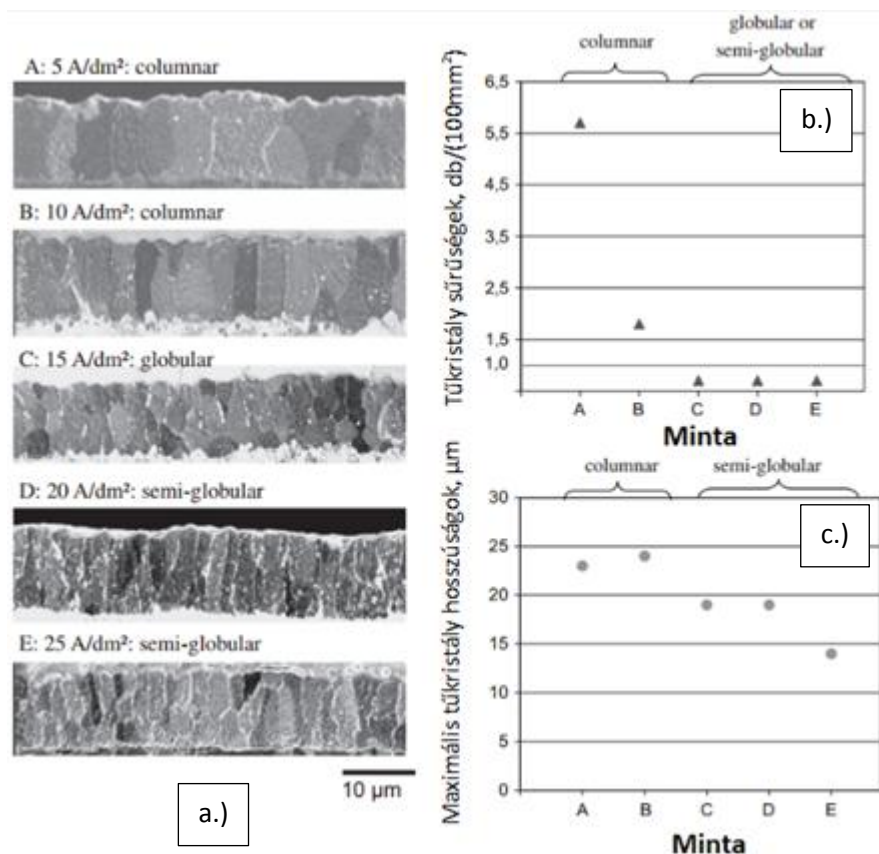
irányokban van lehetőség, amely többnyire 'halom' alakú tűkristályok képződéséhez vezet. Emellett az oszlopos ón szemcsék egyenes szemcsehatáraiba könnyebben behatol az intermetallikus réteg, a diffúzió során. A kialakuló ék alakú intermetallikus rétegek nyomófeszültséget hoznak létre a felületi ón rétegben, amely tűkristályok kialakulásához és növekedéséhez vezethet. Vízszintes alakú szemcseszerkezetnél ék alakú intermetallikus réteg behatolás nem jöhet létre, így nem fogja ilyen jellegű feszültség hajtani a tűkristály képződést. Cheng Fu Yu és Munkatársai másik publikációjukban megállapították, hogy a fél oszlopos, vagy véletlenszerű szemcseszerkezetek feszültség levezetése minden irányban ugyanolyan valószínű, nem csupán a felületekre merőlegesen [Yu, 2010/2]. Itt már kijelentik, hogy a fél oszlopos szerkezetnél a tűkristály növekedés mindig 'halom' alakkal jár együtt. Megállapítják, hogy általánosságban az ón atomok diffúziós sebessége a szemcsehatárokon keresztül rendkívül gyors. A teljes oszlopos struktúra esetén van a legkevesebb szemcsehatár és a legrövidebb diffúziós útvonal. Ennek alapján a felületi réteg itt tudja a legkönnyebben levezetni a benne ébredő feszültséget tűkristály képződéssel. A véletlen alakú szemcseszerkezetekben van a legtöbb szemcsehatár, valamint a leghosszabb diffúziós útvonal, ezért a felületi réteg feszültsége egyenletesen oszlik el az ón rétegben, ami miatt kis valószínűséggel képződik tű alakú, azaz egyenes tűkristály. Horváth Barbara és munkatársai vizsgálták a galvanikus rétegek szemcseszerkezetét hőkezelés (150 °C, 1 óra) valamint teljes újrakristályosítás (5 % nyújtás, majd hőkezelés 150 °C, 1 óra) után [Horváth és Társai, 2012]. Ezt követően keresztmetszeti felvételeket készítettek, melyek az alábbi, 19. ábrán láthatóak.



19. ábra Ón szemcseszerkezetek keresztmetszeti felvételei, a.) kezeletlen, b.) hőkezelt, c.) nyújtott (5 %) és hőkezelt (újrakristályosított) esetben [Horváth és Társai, 2012].

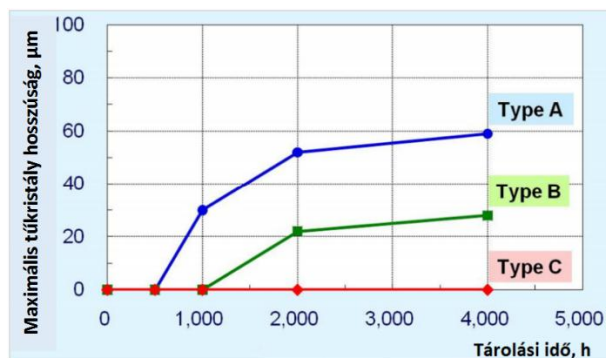
A felvételeken jól látszik, hogy egyedül az újrakristályosított esetekben alakult ki globuláris szemcseszerkezet. Ennek alapján célszerű összehasonlítani az újrakristályosított és a kezeletlen felületi bevonatréteg közötti szemcséket. A mintadarabjaikat három csoportra osztották, majd különböző típusú vizsgálatoknak vetették alá őket. (50 illetve 105 °C-on tartották 1600 órán keresztül valamint -55 és +85 °C között 1000 hőciklusnak tették ki a mintákat). Megállapították, hogy minden esetben csökkent a tűkristályok sűrűsége és hosszúsága az újrakristályosítás hatására.

Sauter és munkatársai 2010-es publikációjukban megvizsgálták, hogy a szemcseszerkezetek alakjai hogyan befolyásolták a tűkristályok képződését, illetve növekedését [Sauter és Munkatársai, 2010]. Az ón rétegvastagságok 8-10 illetve 12-14 µm-esek voltak. A bevonatokat különböző (5-25 A/dm²) áramsűrűségekkel hozták létre, amely különböző bevonati szemcseszerkezeteket eredményezett. A mintadarabokat klímakamrákban terheltek, -55 és +85 °C között 1500 cikluson keresztül. A kialakult szemcseszerkezetek, valamint mérési eredményeik a 20. ábrán láthatóak. Összességében megállapítható, hogy az alkalmazott galvanizáló áramsűrűségek növekedésével csökken a termikus feszültség hatására kialakuló tűkristályok sűrűsége és hosszúsága.



20.ábra Szemcseszervezetek alakjai különböző áramsűrűségek hatására (a), túlkristály sűrűségek különböző áramsűrűségek hatására (b), és max. túlkristály hosszúságok különböző áramsűrűségek hatására (c) [Sauter és Munkatársai, 2010].

A C. Uyemura&Co-nál három különböző fürdővel készítettek galvanikus ón bevonatokat. Az elsőnél "Type A" hagyományos oszlopos (kolumnáris) szemcseszervezetet hoztak létre, amit a másodiknál a fürdőbe belevitt adalékanyagokkal finomítottak ("Type B"). A harmadik esetben ("Type C") tovább finomították adalékanyagokkal a szemcseszervezetet, amit így már közel ekvixiálisra sikerült kialakítani, így már hasonlított az ón-ólom bevonat anyagához. Mindhárom bevonat 10 μm rétegvastagságú volt. A mintadarabokat 4000 órán keresztül tárolták 30 °C-on és 60%-os relatív páratartalom. Mérési eredmények a 21. ábrán láthatóak.



21.ábra Mérési eredmények a galvanizáló fürdő típusa függvényében (Type A: oszlopos; Type B és C finomító adalékanyaggal kiegészített) [Masanobu és Társai, 2015].

Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a leghosszabb tűkristályok az oszlopos, kolumnáris szemcseszerkezetek esetén képződtek 'Type A', míg a finomszemcsés, globuláris bevonatokon 22000 óra tárolást követően sem keletkeztek ón tűkristályok [Masanobu és Társai, 2015]. Az előzőekben vizsgált publikációhoz képest az a közös pont, hogy a bevonatolás paramétereinek módosításával tudtak elérni olyan bevonatokat, melyek minimálisra tudják csökkenteni a tűkristály képződések valószínűségét.

Bevonati ötvözőfémek hatásai az ón tűkristályok képződésére

Elsőként 1956-ban született meg egy olyan publikáció, amely az ón bevonat ólommal történő ötvözését javasolja a tűkristály képződés megelőzésére [Arnold 1956/2]. Az ólom ötvözés hatására kolumnáris (oszlopos) szemcseszerkezet helyett globuláris (gömbszerű) képződik, amely lecsökkenti a tűkristály képződés valószínűségét [Sauter és Munkatársai, 2010]. Arnold tapasztalatait Pitt és Henning publikációja is megerősítette, akik 50% Pb és 50% Sn bevonat esetén csökkentést tapasztaltak a tűkristály képződés intenzitásában [Pitt, 1964]. Britton 1974-ben jelentette meg összefoglaló cikkét az addigi kutatási tapasztalatokról. Megállapította, hogy minimum 8 μm -es rétegvastagság esetén már 1% Pb ötvöző tartalom is elegendő a tűkristály képződés megakadályozására, azonban inkább magasabb ötvöző tartalmat javasolt. A másik megállapítása, hogy 65% Sn 35% Ni bevonat is hatásos a megelőzésre, amennyiben felvitelére van lehetőség [Britton, 1974]. 1976-ban B.D. Dunn az Európai Űrügynökségtől ajánlja, hogy ahol fennáll a feszültség hatására bekövetkező tűkristály képződés veszélye, el kell hagyni az ón, kadmium és cink bevonatrétegeket az űrparban. Alternatívaként a 60% Sn 40% Pb bevonatot javasolja [Dunn, 1975], [Dunn, 1976]. Az ón tűkristály képződés kockázata csökkenthető úgynevezett gátló ötvözők hozzáadásával, mint az Pb, Bi, Ag, azonban ennek is meg vannak a korlátai. [Smetana, 2006, 7.Slide] Az ólommentes forrasztó ötvözetekhez nyomokban ritkaföldfém(ke)t ötvözve nagyon erősen megnövekszik a tűkristály növekedési hajlandósága [Dudek 2009/2; Chuang,2006; Chuang,2006/2; Chuang és Munkatársai, 2007; Chuang és Munkatársai, 2008].

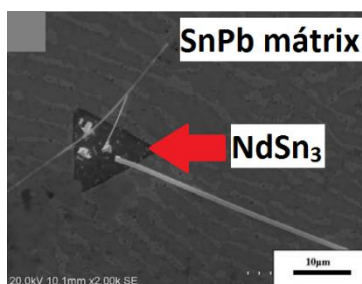
A bevonat anyagát valamilyen anyaggal ötvözve ellentétes hatásokat lehet elérni. A tűkristály növekedés sebességét le is csökkenthetjük a 0 közelébe, valamint nagyságrendekkel meg is növelhetjük. Dinamikus növekedésre akkor kerülhet sor, ha a bevonat anyagot ritkaföldfémrel ötvözzük. Számos kutató kimutatta, hogy a ritkaföldfém elemek javítják az ólommentes forrasztóanyagok (nedvesíthetőségét) nedvesítő képességét, szakító szilárdságát és kúszási ellenállását [Wu és Társai 2002/1,2,3]. Azonban az ötvözetben kialakuló vegyületek erőteljesen oxidálódnak, mely során megnő a vegyület térfogata feszültséget hozva létre a felületi rétegben, amely dinamikus tűkristály képződéshez és növekedéshez vezet. Először a ritkaföldfém ötvözetekkel kapcsolatos szakirodalmi tapasztalatokat tekintem át.

Chuang 2006-ban megjelent publikációjában $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,5}\text{Ce}_1$ forrasztóötvözetet vizsgált meg tűkristály képződés szempontjából [Chuang,2006]. Bemutatta, hogy a tűkristályok növekedési sebességei a forrasztókötésekben meglehetősen lassúak 0,01-0,1 $\text{\AA}/\text{s}$ értékekkel lehet találkozni [Ellis és Társai, 1958]. 10 nap szobahőmérsékleten történő tárolás után 1,2 $\text{\AA}/\text{s}$ értéket mért. Ha a mintáit 150 °C-on tárolta, a sebesség elérte az 5,5 $\text{\AA}/\text{s}$ -ot, valószínűleg az erősebb és gyorsabb oxidáció miatt. Chuang 2007-ben Munkatársaival is publikált egy cikket, melyben az Sn-6,6 Lu felületi ötvözetréteget vizsgálta meg [Chuang és Munkatársai, 2007]. Megállapították, hogy néhány napos levegőn és szobahőmérsékleten történő tárolás után tűkristályok jelentek meg az Lu_4Sn_5 vegyület felületén. A maximális növekedési sebesség 1 $\text{\AA}/\text{s}$ volt szobahőmérsékleten. Amikor levegőn, emelt hőmérsékleten (150 °C) tárolták a bevonatot, akkor 30 μm -es tűkristály képződött 10 perc alatt, amely igen magas, 500 $\text{\AA}/\text{s}$ növekedésnek felel meg. 2007-ben Chuang publikált még egy cikket, melyben Sn-3Ag-0.5Cu-0.5Ce forrasztóötvözet tulajdonságait vizsgálta meg különböző hőmérsékletek hatására [Chuang, 2007]. Már tényként megállapítja, hogy a forrasztóötvözetek ritkaföldfémrel való ötvözésének ugyan rengeteg előnye van, azonban levegőn történő tárolás hatására abnormálisan nagy a kialakuló tűkristályok növekedési sebessége. A kicsapódó CeSn_3 vegyületek felületén sokkal aktívabb az

oxidáció, mint magában a forraszanyag mátrixban. Feltételezése szerint, ha az oxigén bediffundál a CeSn_3 vegyületbe, akkor az amiatt fellépő nyomófeszültség hatására az ón atomok áttörnek az ón oxid réteg gyenge pontjait a CeSn_3 vegyület felületén. Alacsonyabb hőmérsékleteken a vegyület oxidációja jóval lassabb, ezért lassabban növekszik a nyomófeszültség. Ebben az esetben az ón atomok az oxid réteg sok pontján törnek ki hosszú és vékony tűkristályokat eredményezve. Magasabb tárolási hőmérséklet gyorsabb oxigén diffúziót eredményez, amely a CeSn_3 rétegen kívülre tolja el a nyomófeszültséget. Ez rövid időn belül domb alakú tűkristály képződést eredményez a CeSn_3 réteg szélén.

Dudek és Chawla 2009-ben publikált egy cikket, melyben $\text{SnAg}_{3,9}\text{Cu}_{0,7}\text{La}_2$; $\text{SnAg}_{3,9}\text{Cu}_{0,7}\text{Ce}_2$ és $\text{SnAg}_{3,9}\text{Cu}_{0,7}\text{Y}_2$ ritkaföldfémekkel ötvözött forraszötvözeteket vizsgáltak meg [Dudek,2009]. Ők is megállapítják, hogy az oxidáció nyomófeszültséghez vezet, amelynek hatására tűkristályok alakulhatnak ki. Emellett kimutatták, hogy az RESn_3 (RE:Ritkaföldfém) fázis mérete komoly hatással van a tűkristályosodásra. A nagyobb méretű vegyületek felületén tűkristályok képződnek, míg a kisebb vegyület részecskék határain domb alakú kristályok.

Liu és Xian NdSn_3 , NdIn_3 és LaPb_3 vegyületeken vizsgálták meg a tűkristályosodás folyamatait [Liu, 2009/2]. Mindhárom vegyületnél mérték a tömegnövekedést 22 napon keresztül folyamatosan, és ahogy az várható volt, a tömeggyarapodás különböző mértékben, de mindhárom vegyület esetén be is következett. Az LaPb_3 felületén 22 nap szobahőmérsékleten történő tárolás után sűrűn csomós kinövések jelentek meg, de csak néhány fejlődött hosszú tűkristállá. A NdIn_3 felületén csak néhány csomó fejlődött ki, tűkristály pedig nem volt észlelhető. A fejezet elején említésre került, hogy az ólommal ötvözött ón ötvözet megfelelő védelmet nyújthat a tűkristályosodással szemben. 2009-ben szintén Liu és Xian publikált egy munkát, melyben 63% Sn és 37% Pb ötvözetbe ötvöztek Nd-ot [Liu, 2009]. A Nd különböző mennyiségekben volt jelen az ötvözetekben, 5,0%, 0,5%, 0,25% illetve 0,1%-ban. A kiegészítő ötvöző hatására NdSn_3 vegyületek alakultak ki, mely folyamatot nem akadályozta meg a Pb tartalom. Minden ötvözetben találtak tűkristályokat, még 0,1% Nd tartalomnál is (22. ábra). Ezek alapján megállapítható, hogy nem minden esetben alkalmazható a Pb ötvözés a tűkristályképződés és növekedés megakadályozására.



22.ábra Tűkristály képződés Sn-Pb-0,1 Nd ötvözetben 33 nap tárolás után (25 °C) [Liu, 2009]

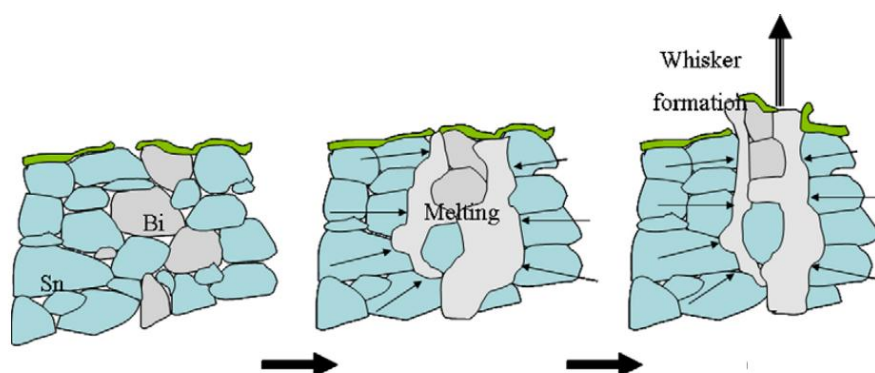
Li és Munkatársai megállapították, hogy a NdSn_3 vegyület szobahőmérsékleten tárolva szelektív oxidációt szenved, melynek termékei nanokristályos $\text{Nd}(\text{OH})_3$ és tiszta ón [Li és Munkatársai, 2011]. Ez körülbelül 43%-os térfogat növekedéssel jár, amely jelentős feszültséget okoz a felületben. Másik munkájukban SnNd_5 ötvözetet vizsgáltak meg különböző hőmérsékleti (-15, szobahőmérséklet és +60 °C) és páratartalmi (szobai, illetve relatív magas) viszonyok között [Li és Munkatársai, 2013]. Megállapították, hogy a tűkristályok a NdSn_3 vegyület felületi rétegén $\text{Nd}(\text{OH})_3$ keresztül nőnek, míg domb alakú tűkristályok pedig közvetlenül az NdSn_3 körüli mátrix anyagból. -15 °C-nál csak nagyon kismértékben oxidált az NdSn_3 vegyület, kevés belső feszültséget létrehozva, ezért csupán nagyon kisméretű tűkristályok és kevés domb alakú tűkristály képződött. 60 °C-nál az NdSn_3 vegyületből több 'ón kisajtolás' keletkezett, és több dombocska alakú tűkristály képződött az ón mátrixból. Szobahőmérsékleten és 60 °C-on sok szál alakú

tűkristály is nőtt a mintákból átlagos páratartalmi viszonyok között. A páratartalom is jelentős szerepet játszik az oxidációban a tűkristály növekedése közben, hiszen magas páratartalom mellett a szelektív oxidáció jelenségét tapasztalták, amely során másabb alakú (krizantém, rúd és sajtolt) tűkristályok keletkeztek.

Felmerül a kérdés, hogy van-e valamilyen mód csökkenteni a tűkristályképződés kockázatát, a ritkaföldfém ötvözők előnyös hatásainak megtartása mellett. Chuang és Chi 2009-es publikációjukban az $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}$ ötvözetet vizsgálták meg [Chuang,2009]. Kimutatták, hogy 0,5 m/m% Ge ötvöző bevitelével az $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}$ ötvözetbe hatékonyan csökkenti a tűkristályok növekedését. Ez a gátló hatás annak volt köszönhető, hogy a Ge ötvözés eredményeként csökkent a CeSn_3 vegyület oxidációja, amely csökkentette a felületet ért nyomófeszültséget.

A Ge ötvöző hatása egyéb publikációkban is megjelenik. Skwarek és munkatársai 2009-es publikációjukban három különböző ötvözetet hasonlítottak össze [Skwarek és Munkatársai, 2009/2]. Tiszta ónt (Sn100), $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0,5}$ -t és $\text{Sn}_{99}\text{Ag}_{0,3}\text{CuNiGe}$ -ot. A felületi rétegvastagságok 5 és 10 μm közöttiek voltak. A mintákat 1500 hőciklusnak vetették alá, -45 és $+85$ °C fok között. Minden hőciklus 20 percig tartott. 100% Sn bevonat esetén az átlagos tűkristály hosszúság 11,7 μm volt, míg a maximális 40 μm . A magas ezüsttartalmú $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0,5}$ ötvözetben már rövidebb volt a maximális tűkristály hossz (30 μm), míg az átlagos tűkristály hosszúság valamivel hosszabb (12,8 μm). A Ni-el és Ge-al ötvözött bevonaton azonban csupán tűkristály-szerű képződményeket találtak, tűkristályokat nem. Megállapításukban a Ni-t emelik ki, mint tűkristályt megelőző ötvözőt, azonban a Ge is hatékony megelőző ötvöző, ahogy az előző bekezdésben már kifejtettem.

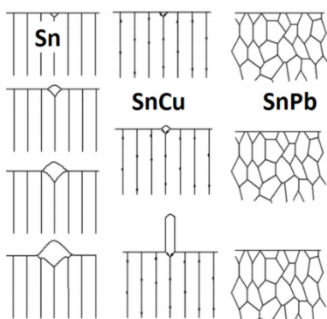
A biztonságosnak gondolt ón ötvözőanyagok közül nem csupán a Pb esetén sikerült tűkristályokat képezniük a kutatóknak. Hu és Munkatársai 2009-es publikációjukban $\text{SnBi}_{(x)}$ ötvözeteken ($10 < x < 20$) is tudtak tűkristályokat és kitöréseket növesztetni [Hu és Munkatársai, 2009]. A galvanikus SnBi bevonatok rétegvastagságai átlagosan 2 μm -esek voltak. A bevonatolt mintákat különböző hőmérsékleteken, -145 és 260 °C között- hőkezeléseknek vetették alá. A hőkezelések időtartama minden esetben 10 perc volt. Hőkezelés közben az Sn szemcsék hőtágulása nyomófeszültséget fejt ki a részben vagy egészben megolvadt, alacsony olvadáspontú Bi-Sn ötvözetre. Ez a nyomás elegendő ahhoz, hogy kisajtolja a réteg magából a tűkristályt. A folyamat bemutatása a 23. ábrán látható.



23.ábra Tűkristály vagy kitörés képződése Sn-Bi ötvözetben. Az Sn magasabb hőmérsékleten nyomófeszültséget fejt ki az alacsony olvadáspontú Bi-Sn ötvözetre, így kitörés képződik [Hu és Munkatársai, 2009].

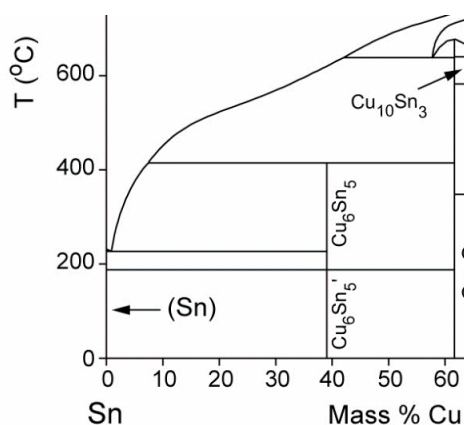
Boettinger és munkatársai 2005-ös publikációjukban vizsgálták a Cu és a Pb ötvözés hatását ón rétegben a tűkristály képződésre [Boettinger és Társai, 2005]. A mérési tapasztalataikból megállapították,

hogy a Cu ötvöző nem változtatja meg olyan mértékben a bevonat szemcseszerkezetét, mintha Pb-vel ötvözték volna (24. ábra). Sn és SnCu ötvözet esetén oszlopos szemcseszerkezet alakult ki, míg SnPb ötvözet esetén gömbszerű, közel ekviauxiális lett a szemcseszerkezet. Hogy tű alakú, vagy dombocska alakú tűkristály képződik, az attól függ, hogy a szemcsehatárok el tudnak-e mozdulni (Sn- Domb alakú tűkristály) vagy pedig rögzítettek (SnCu- tű alakú tűkristály). Az ekviauxiálisabb szemcseszerkezeteknél (Pl. SnPb) több irányban is lehetséges kúszófeszültség a szemcsehatárok mentén. Munkájukban eredményeikre hivatkozva javasolják, hogy az elektrolit fürdőben a szennyező anyagokat (Pl. Cu) el kell kerülni, mert veszélyezteti az alkatrészek biztonságát, feszültséget hoz létre a létrejövő ón rácspan.



24.ábra Szemcseszerkezet mobil szemcsehatárral (Sn- Domb alakú kristály képződés), Rögzített szemcsehatárokkal (SnCu- Tű alakú tűkristály) valamint ekviauxiális szemcseszerkezet (SnPb- nincs tűkristály) [Boetinger és Társai, 2005].

Az előző publikáció alapján azt a tanulságot lehet levonni, hogy az SnCu ötvözet nem jelent megoldást a tűkristály képződés problémájára. Ahhoz, hogy a kérdést részletesebben vizsgálni lehessen, rá kell tekinteni az Sn-Cu ötvözetrendszer fázisdiagramjának azon részére, ahol magas az Sn tartalom (25.ábra).

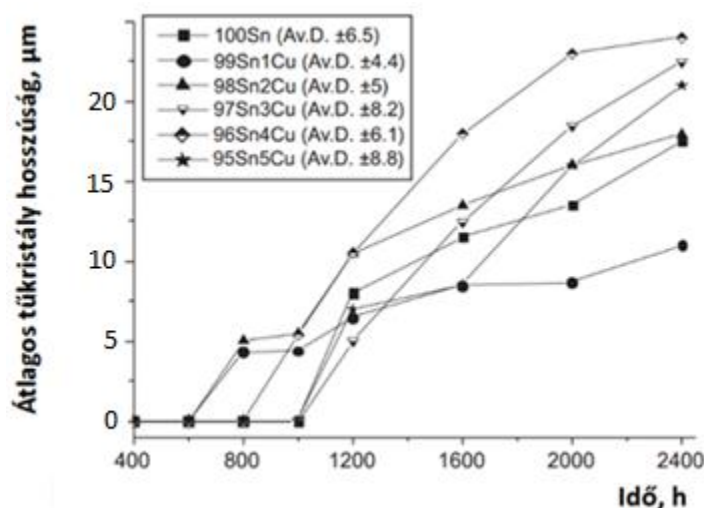


25.ábra Sn-Cu fázisdiagram részlet. [INT.3]

A diagramon jól látszik, hogy az ötvözetnek 99,3% Sn tartalomnál és 227 °C-on eutektikus pontja van [INT.4]. Ahogy nő a réztartalom, a likvidusz hőmérséklet is dinamikusan nő, ezért forrasztás technológiai szempontból előnyösebb, alacsonyabb Cu tartalmú ötvözeteket alkalmazni. Skwarek és Munkatársai 2009-ben megjelent publikációjukban vizsgálták meg a Cu tartalom hatását a tűkristály képződésre [Skwarek és Társai,2009]. A bevonatokat epoxi üvegen lévő réz hordozófémre vitték fel. A bevonat alapanyagai 100% Sn, Sn₉₉Cu₁, Sn₉₈Cu₂ és Sn₉₇Cu₃ voltak. A darabokat klímakamrába helyezték, amelyben hőciklusokat hajtottak végre -45 és +85 °C között, minden ciklus 20 percig tartott. A leghosszabb tűkristály 100% Sn réteg esetén 40 μm volt. 1% Cu tartalomnál ez az érték lecsökkent 15 μm-re, 2% Cu

tartalomnál pedig mindösszesen 5 μm -re. 3% Cu tartalomnál ez az érték ismét nőtt, tehát célszerű az 1 és 2% Cu ötvöző tartományon belül maradni a technológiai hőmérsékletek miatt is.

2013-as publikációjukban Horváth Barbara és Munkatársai ezt az ötvözetsort tovább folytatva, 4 és 5 % Cu tartalomnál is vizsgálták a felületi ötvözés lehetőségét. [Horváth és Társai, 2013]. Kísérletükben réz kábeleket mártottak különböző összetételű, olvasztott SnCu ötvözetbe (100%Sn, Sn₉₉Cu₁, Sn₉₈Cu₂, Sn₉₇Cu₃, Sn₉₆Cu₄ és Sn₉₅Cu₅). A kialakuló rétegvastagságok 4 és 6 μm között voltak. A mintákat 85 °C-on 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 ötvözetben keletkeztek a legkisebb túkristályok, a 2% Cu-t tartalmazó ötvözetben pedig körülbelül olyan mértékben, mint az ötvözetlen ónon. A 3-4-5 %-os Cu ötvözetben kivétel nélkül több túkristály képződött, mint az ötvözetlen esetben, feltételezhetően a magasabb rácsfeszültség és a magasabb bevonatolási technológiai hőmérséklet miatt (26.ábra).



26.ábra Átlagos túkristály hosszúságok a minták klímakamrában tárolt idejének függvényében [Horváth és Társai, 2013]

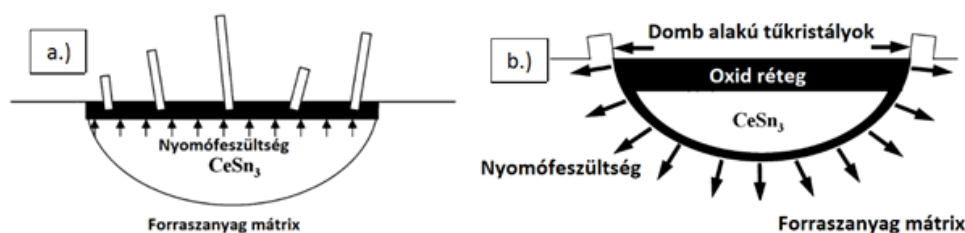
Ón oxidréteg szerepe a túkristály képződésben

A ritka földfémmel ötvözött ónt felületi bevonatként alkalmazva, olyan vegyületrétegek jönnek létre, melyeken túkristályok képződhetnek. Ennek az az oka, hogy a ritkaföldfémek erőteljesen oxidálnak, ezért megnő a vegyület térfogata, amely ezáltal mechanikai feszültséget kelt a bevonati rétegben. A felületi oxidáció ugyan jár térfogatváltozással, de komoly mértékű feszültség csak akkor keletkezik, ha a szemcsék között is létrejön oxidréteg. Másik oldalról pedig a túkristálynak képződése és növekedése során át kell törnie a rideg és nagy szilárdságú felületi ón oxid réteget [Choi és Társai, 2003]. Számos kutatás zajlott le ezzel a témával kapcsolatban 1994-től kezdődően, ugyanis ekkor publikálta K.N. Tu az úgynevezett 'repedt oxidréteg' elméletét. Ebben kijelenti, hogy összefüggés van az ón oxidréteg, és a túkristály képződés, valamint növekedés között. Véleménye szerint a belső feszültségek a rétegben úgy vezetődnek le, hogy túkristályokat képeznek a gyengébb oxid rétegeken át, vagy az oxid réteg törésein keresztül. Elméletét azonban bizonyítani nem tudta [Tu, 1994].

Az előző elméletet egészítette ki B.Z. Lee és D.N. Lee 1998-ban. Véleményük szerint ugyanis az olyan eltérő szemcseszerkezetű szemcsékből keletkeznek túkristályok, amelyen nehezebben tud kialakulni

stabil oxidréteg. Másik oldalról azt állították, hogy az intermetallikus Cu_6Sn_5 réteg, ha eléri az oxid réteget, akkor azon könnyen törést okoz, kialakítva ezzel potenciális tűkristály képző helyeket [Lee, 1998]. Choi és munkatársai 2003-as publikációjukban rámutattak, hogy a tűkristály növekedéshez szükséges az oxidréteg, sőt az oxidrétegnek a felülethez illeszkedőnek, védelmezőnek kell lennie. A tűkristály képződés csak ilyen fémeken ismert (pl. Sn, Al) olyan fémeken nem, ahol az oxidréteg nem illeszkedik szorosan, ezáltal nem védi a felületet (pl. Fe, Cu). Másik oldalról nem mindegy a tűkristály növekedés sebessége sem, hiszen, ha elég lassú, akkor az oxidréteg a levegő oxigénjéből újraképződik [Choi és Társai, 2003].

Fukuda és Munkatársai 2007-ben megállapították, hogy 1 órán keresztül $150\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelve az ónnal bevonat darabokat, lecsökken a maximális tűkristály hosszúság, és mivel a szemcseméreteken csak minimális mértékben változtat, elsősorban az oxidréteg változhat meg. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ szemcseméret esetén, $1/3$ -ra sikerült lecsökkenteni a maximális tűkristály hosszúságot [Fukuda és Munkatársai, 2007]. Sobiech és Munkatársai réz hordozófémre galvanikus úton $4\text{ }\mu\text{m}$ vastagságban vittek fel ónt. Ezután megmérték az ón oxidréteg vastagságát XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) berendezéssel, hőkezelt ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) és hőkezeletlen esetben [Sobiech és Munkatársai, 2007]. A mérés különlegessége az volt, hogy az oxidréteg vastagsága gyakorlatilag nem változik meg hőkezelés hatására, hanem megmarad a 4 nanométer körüli szinten. Chuang 2007-ben publikált egy olyan cikket, melyben az Sn-3Ag-0,5Cu forrasztóötvtözetet 0,5 Ce ritkaföldfémekkel ötvözte. A mintákat emelt és magas hőmérsékleten is tárolta ($50\text{ }^\circ\text{C}$ és $150\text{ }^\circ\text{C}$). A magasabb hőmérsékleten erőteljesebb volt a CeSn_3 vegyület felületi oxidációja, így vastagabb oxidréteg és vastagabb, domb alakú tűkristályok növekedtek ki a vegyület szélén. Az alacsonyabb hőmérsékletű mintáin az oxidréteget a kialakuló tűkristályok még több helyen is át tudták törni, vékonyabb és hosszabb tűkristályok képződését eredményezve (27.ábra). Összességében megállapította, hogy minél magasabb hőmérsékleten hőkezelt a darabjait (25 - 50 - 100 - $150\text{ }^\circ\text{C}$), annál magasabb lett a domb alakú tűkristályok aránya és kisebbé vált az átlagos hosszúságuk.



27.ábra Alacsony hőmérsékleten (a) (sok vékony, hosszú tűkristály) $150\text{ }^\circ\text{C}$ -on kezelt (b) , (kevés domb alakú tűkristály) CeSn_3 vegyületek és oxidrétegeik a forraszanyag mátrixban [Chuang, 2007].

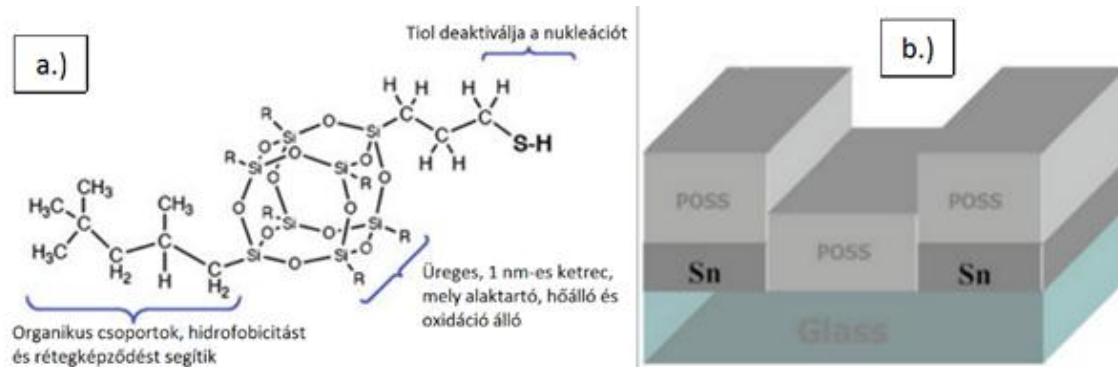
A hosszú távú emelt hőmérsékleten történő hőkezelés egy általánosan használt módszer a tűkristály képződés és növekedés mérséklésére, mivel növeli a szemcseméreteket és csökkenti a belső feszültségeket, valamint egységesebb intermetallikus rétegeket hoz létre. Akár rövidebb hőkezeléssel is érhető el eredmény, csökkenthető a tűkristály képződés kockázata [Fukuda és Munkatársai, 2007],[Kim és Munkatársai, 2008, Postbake],[Fukuda, Osterman, 2005],[Sobiech és Munkatársai,2007]. Viszont az oxidréteg kialakítását a hőkezelés elősegíti.

Külső POSS alaktartó bevonatok használata

Az egyik ígéretes lehetőség a tűkristályképződés és növekedés lassítására az ún. POSS alaktartó bevonat használata (28.ábra). Maga az alaktartó kifejezés arra utal, hogy ez egy szigetelő védőbevonat, amely felveszi a bevont tárgy alakját és kontúrját. A NASA-nál évek óta sikeresen kísérleteznek ilyen alaktartó bevonatok (Uralane 5750) felhasználásával [Kadesch,Leidecker],[Kadesch,Brusse,2001]. Sárgaréz

hordozófémeket vontak be 5 μm vastagságú galvanikus ón bevonattal. Az alaktartó bevonatok vastagsága 25 és 75 μm között volt. Megfigyelésük szerint még két év múlva sem volt túrkristály a bevont felületeken.

Woodrow és Ledbury megmérte, hogy milyen erős a gátló hatása az utólagos bevonatnak a rétegvastagság függvényében [Woodrow, Ledbury, 2005]. Kísérletükben sárgaréz (70% Cu, 30% Zn) alaphordozó fémre vittek fel 4 μm rétegvastagságú ón bevonatot és a 'Parylene C' bevonatot találták a leghatékonyabbnak. A vizsgálataik arra utalnak, hogy sok alaktartó bevonat nem kiszámíthatóan megbízható a hosszú élettartamú rendszerekben, a túrkristály képződés kockázatának csökkentésére, kivétel, ha extrém vastag külső réteget használunk.



28.ábra A POSS vegyületének felépítése (a), és alkalmazása ón rétegen (b)
[Crandall,2013; 4.1, 4.3. ábra].

Erika C. Crandhall a POSS® nevű úgynevezett 'Short-Stop' túrkristály ellenes bevonatok védőhatását vizsgálta meg [Crandall,2013]. A POSS® (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) tiszta és szintelen poliamid, amely spray formájában alkalmazható. Egy nanoszerkezetű vegyi anyag, amely áthidalja a szakadékot a kerámia és a szerves anyagok között, javítja a termékek teljesítményét a mechanikai tulajdonságok romlása nélkül. A vegyület felépítését és felvitelét ón rétegre a 28.ábra mutatja be. A túrkristályok megelőzése két módon valósulhat meg, egyik oldalról az erős poliamid rétegbe nehezen hatol be a túrkristály, másik oldalról pedig, a termikusan stabil merkaptán ketrecekben levezetődik a feszültség a lehetséges túrkristály nukleációktól nem messze. A kén a molekuláris szerkezetben erős kötést biztosít a POSS és az Sn-oxid réteg között. A kísérletekben 0,3 μm porlasztott Sn bevonatot használnak, melyre 12 μm vastag POSS bevonatot vittek fel. A POSS-al is bevont mintákon még 28 hónap múlva sem volt tapasztalható túrkristály képződés (ellentétben a nem bevont mintákkal), ezért megfelelően alkalmazva jó megoldást jelenthet ez a módszer, a túrkristályok megelőzésére.

Keményfém sapka rétegek hatása a túrkristályok blokkolásában

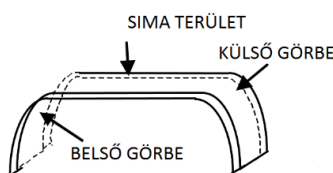
Ez a módszer is tulajdonképpen egy külső fedőréteget hoz létre a túrkristályosodásra hajlamos réteg felületén. Ennek a megelőzési lehetőségnek az az alapelve, hogy ha keményfém réteget hozunk létre a felületen, akkor az blokkolni fogja a túrkristályok áthatolását [K.S. Kim és Munkatársai, 2008/1; Landman és Munkatársai, 2010; Reinbold és Munkatársai, 2009]. Kim és munkatársai kísérleteikben megállapították [K.S. Kim és Munkatársai, 2008/1], hogy egy 200 nanométeres galvanizált Ni réteg a felületen 5 évig megakadályozza az Sn túrkristályok növekedését. Publikációjuk szerint 50 nanométeres Au fedőréteg is megakadályozza a túrkristályosodást 5 évig. Ezzel ellentétben az ón túrkristály behatol egy 600 nanométer vastagságú Cu fedő rétegbe mindössze három nap alatt [Reinbold és Munkatársai, 2009]. Ez az ellentét arra enged következtetni, hogy a fémek kulcs tulajdonságai (keménység, nyúlás, szilárdság) vagy az újabb intermetallikus vegyületek képződése kritikus szerepet játszik a túrkristály növekedés feltartóztatásában. Erika R. Crandall

továbbfejlesztette ezt a megoldási lehetőséget [Crandall,2013]. 1500 Å rétegvastagságú tiszta Sn réteget vitt fel Si lemezre mágneses porlasztásos technológiával. Erre a rétegre négy különböző fém porlasztottak fel (Pt, Au, Cr és Ni) háromféle rétegvastagságban. Eredményei alapján megállapítható, hogy legalább 700 Angström Ni bevonat megakadályozza 510 napig a túkristály képződést. Landman, Davy, és Fritz is ajánlja mint megelőzési lehetőséget [Landman és Munkatársai, 2010], a többletköltség ellenére is alkalmazása megfontolandó.

II/2. Vizsgálati lehetőségek

Mechanikus feszültség alkalmazása

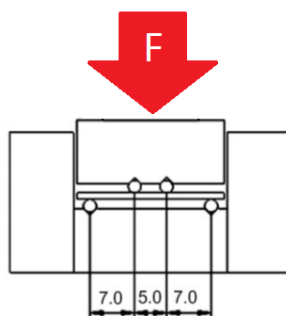
A mechanikai feszültség alkalmazása a túkristályképződés és növekedés folyamatának felgyorsításában több előnnyel is jár. Elsődleges a gyorsaság, a pontosság és a kísérlet alacsony költsége. 1998-ban Lee és Lee kísérletezett hajlító mechanikai feszültség alkalmazásával, Ők a maradó feszültséget mérték ezen a hajlítás elvén működő eszközükkel [Lee, 1998]. A hajlító feszültség elvét közvetlenül túkristály képzésre és növesztésre Fukuda és Munkatársai alkalmazták 2007-es publikációjukban [Fukuda és Munkatársai, 2007]. Egyszerű és praktikus megoldási javaslatot vetettek fel, azonban nagy hátránya a módszernek a kísérletek nehéz, sokszor pontatlan megvalósíthatósága. Nagy előnye viszont, hogy egy mintadarabon belül vizsgálható a feszültségmentes, a húzófeszültségnek alávetett, valamint a nyomófeszültségnek alávetett ón bevonat. Mintadarabjaiknak kialakítási elve a 29. ábrán látható.



29. ábra Fukuda és Munkatársai által alkalmazott kísérleti módszer túkristályok képzésére és növesztésére [Fukuda és Munkatársai, 2007].

Hogy ezeket a reprodukálhatóság szempontjából káros folyamatokat ki lehessen küszöbölni, a Chen és Chen olyan vizsgálati módszert dolgozott ki, mellyel a hajlítási folyamatot sikerült pontosabbá tenniük. 2008-as publikációjukban megállapították, hogy hajlítás esetén kevésbé sűrű a túkristály képződés, ráadásul az a kevesebb is a rövidebb hosszúságtartományokba esik bele [Chen, 2008]. Hajlított esetben a kialakult túkristályok átlagos hosszúságértékei feleakkorák, mint a nem hajlított esetben, növekedési sebesség értékeik pedig 1/6-od részükre esnek vissza. 2009-es publikáció sorozatukban, ugyanezzel a mérési elvvel dolgoztak és megállapították, hogy a túkristályok orientációi a magasabb hajlító feszültségű régiótól az alacsonyabb feszültségű régiók felé mutattak [Chen 2009].

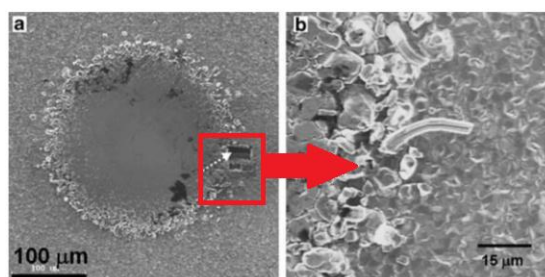
Lin és Lin 2008-as publikációjában szintén foglalkozott a hajlítófeszültség hatásainak vizsgálatával, a túkristály képződésre és növekedésre. Elkészítettek egy berendezést, melynek működési elve az alábbi, 30. ábrán látható [Lin, 2008]. Négy ponton hajlították meg a mintadarabjaikat, a hajlító feszültséget a rá helyezett súly nagyságával tudták szabályozni.



30.ábra Lin és Lin vizsgálati módszere tükristályok képzésére és növesztésére hajlító mechanikai feszültség alkalmazásával [Lin, 2008].

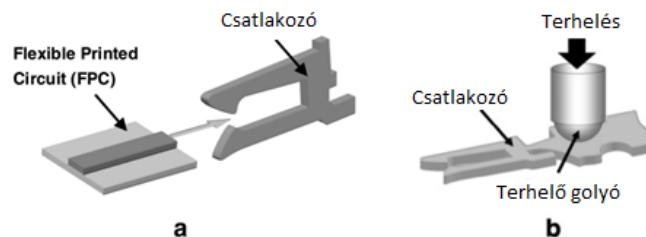
Mérési módszerük hátránya, hogy csak 16 MPa-ig növelték a terhelést, így látványos tükristályképződési és növekedési sebességre nem lehetett számítani. Ráadásul a 7,75 MPa-al terhelt kísérleti mintadarabjukat csak 80 nap után kezdték el megvizsgálni, így az azt megelőző növekedési folyamatokról és dinamikákról nincsenek adataik. A 80 napos terhelés után az öt vizsgált tükristályból mindössze egy mutatott további növekedést, a maradék négy hosszúsága állandó maradt. Másik megállapításuk szerint növelve a feszültséget, csökkent a tükristályok hosszúsága, míg sűrűségük növekedett [Lin, 2008].

A másik lehetőség mechanikai feszültség alkalmazására a tükristályok képződése esetén, a nem bontható elektronikai kötések szimulációja, amely általában egy gömb alakú lenyomószerszámmal modellezhető. 2007-es publikációjukban Lin és Munkatársai erre a célra egy 0,9 mm átmérőjű ZrO_2 alapanyagú golyót alkalmaztak 300 gramm erővel, ami 2,94 N. Hátránya a módszerüknek, hogy a ZrO_2 alapanyagának a rugalmassági modulusa csak nehezen meghatározható, ezért az alkalmazott feszültség kiszámítása bizonytalan. A 31. ábrán jól megfigyelhető, hogy a ZrO_2 golyó lenyomat hatására a tükristályok elsősorban az alakváltozott és nem alakváltozott felületek határain keletkeznek. Előnye a módszernek a gyorsaság, a reprodukálhatóság, és a pontosság [Lin és Társai, 2007].



31.ábra A ZrO_2 golyóval létrehozott lenyomat (a), és az azon keletkezett tükristályok (b) [Lin és Társai, 2007].

2008-ban Shibutani és Munkatársai eredményesen modellezték az elektronikai csatlakozást reprodukálható kísérleti módszerükkel, melynek sematikus rajza a 32. ábrán látható. Eredményeik szerint 100% Sn bevonat esetén 'Ball' tesztnél 40 μm -es tükristály hosszúságokat mértek, míg 'Mating' tesztnél gyakorlatilag nulla volt ez az érték. Sn- Ag_2 esetén ez az érték megfordult a 'Mating' teszt 50 μm -es maximális tükristály hosszúságot produkált, míg a 'Ball' teszt mindössze 10 μm -eset. Sn- Bi_2 esetén a 'Mating' tesztnél 30 μm -es maximális tükristály hosszúság volt mérhető, míg a 'Ball' tesztnél gyakorlatilag nulla volt ez az érték [Shibutani és Társai, 2008].



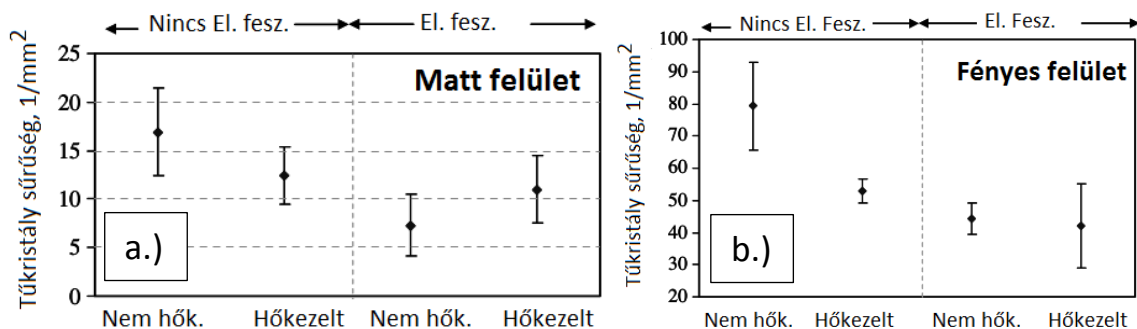
32.ábra Shibutani és Munkatársai által kifejlesztett eljárás a túkristályok képzésére és növesztésére (2008). 'Mating' teszt (a), 'Ball' teszt (b) [Shibutani és Társai, 2008].

Összességében megállapítható, hogy egy elektronikai csatlakozás minden esetben az érintkezők képlékeny alakváltozásával jár együtt, még kvázi bontható elektronikai kötések esetén is. Ez az alakváltozás a csatlakozó fém rétegben sokkal nagyobb feszültségeket eredményez, igaz kisebb területeken, mint a hajlító vizsgálat során fellépő feszültség. Célul fogalmaztam meg azt, hogy egy elektronikai bevonatról minél hamarabb megállapítható legyen, hogy veszélyes-e a túkristály képződés és növekedés szempontjából. Ezért a későbbiek során Shibutani elvét fogom alkalmazni kísérleteimhez, ugyanis az reprodukálhatóan és gyorsan ad megbízható képet az elektronikai, magas ón tartalmú bevonat megbízhatóságáról. Ezen felül nem szabad elfelejteni azt sem, hogy egy csatlakozó felületre, rendeltetéséből kifolyólag az átfolyó elektromos áram is hatással van. Ennek vizsgálati lehetőségeivel a következő rész foglalkozik.

Elektromos feszültség alkalmazása

Az autóiipari elektronikus csatlakozó felületek természetesen nem csupán környezeti és mechanikus hatásnak vannak kitéve használatuk során, hanem az átfolyó elektromos áramot is el kell viselniük. Galvanikus bevonatolási technológia esetén a különböző áramsűrűségek hatására, különböző mértékben lesz a bevonat ón túkristály képződésre hajlamos. Lee és Lee 1998-ban úgy tapasztalta, hogy a 0,5; 1; 2; és a 4 A/dm²-es galvanizálási áramsűrűségekkel bevont ón felületek közül az 1 A/dm²-es esetben képződött a legkevesebb 20 µm-nél hosszabb túkristály [Lee, 1998]. Jiang és Munkatársai, utólagos túkristály eltávolítást hajtottak végre, nagy intenzitású fénysugarak segítségével, ami az ón réteg külső felületén fejt ki a hatását. Azonban figyelembe kell vennünk azt a tényt, hogy ez a besugárzás nem szünteti meg a túkristály képződését és növekedését okozó anyagszerkezeti tulajdonságokat, de módosítja az elektronikus eszközök karakterisztikáját [Jiang és Társai, 2012].

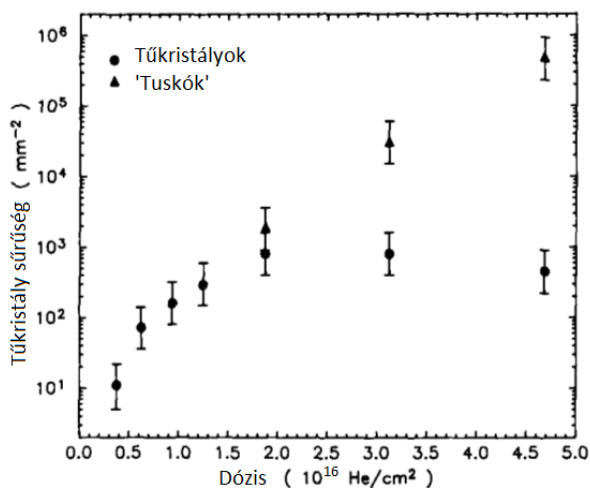
2006-ban Hügel és Munkatársai elektromos mező hatásának vetették alá mintadarabjaikat. Elgondolásuk az volt, hogy az egyre kisebb méretű elektronikai alkatrészek csatlakozó felületein az elektromos mező a 10 kV/m nagyságrendet is elérheti. 194 db kb. 10 µm-es vastagságú ón réteggel bevont csatlakozó lábát vizsgáltak meg. Az elektromos terek 0; 12,5; 50 illetve 200 kV/m erősségűek voltak. Egyik PIN-en sem találtak túkristályt, ezért megállapításuk szerint az elektromos térerősség nem meghatározható a túkristályosodás hajtóerejeként [Hügel és Munkatársai, 2006]. 2007-ben Fukuda és Munkatársai egy elektromos kapcsolási rendszert nyolc hónapon keresztül 50 °C-on és 50% Relatív páratartalomon tartottak. A bevont mintadarabokon 1 A erősségű áram folyt át [Fukuda és Munkatársai, 2007].



33. ábra Fukuda és Munkatársai kísérleteinek eredménye. Hőkezelés és elektromos feszültség hatásának vizsgálata a túkristályok sűrűségére matt (a) és fényes (b) bevonatok esetén [Fukuda és Munkatársai, 2007].

A 33. ábrán jól látszik, hogy míg hőkezelés hatására négy esetből háromszor, addig átfolyó elektromos áram hatására mind a négy esetben lecsökkent a túkristályok darabszáma. Ez utóbbi azért különleges, mert plusz feszültséget juttattak az ón rétegbe, ennek ellenére kevesebb túkristály képződött [Fukuda és Munkatársai, 2007]. 2010-es publikációjukban Kim és Munkatársai azt tapasztalták, hogy a túkristály növekedést nagyobb mértékben befolyásolja a termikus, mint az elektromos feszültség. De másik megállapításuk szerint, ha egyazon hőmérsékleten növeljük az átfolyó elektromos áram nagyságát, az Sn elektronjai felgyorsulnak, amely hosszabb túkristályok növekedését eredményezi. [Kim és Társai, 2010].

Egy másik vizsgálati lehetőség az elektromosság hatásának vizsgálatára, ha töltésekkel rendelkező részecskékkel sugározzuk be a bevonatot. Arnold 1956-ban már megfigyelte, hogy ha az ón bevonatú mintadarabot 30 napon keresztül $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ sűrűségű neutron besugárzás éri, akkor 12 hónap múlva megvizsgálva a minták felületét rengeteg képződött túkristály figyelhető meg, szemben a besugárzatlan mintákkal, amelyeken csak kevés túkristály alakult ki [Arnold, 1956]. Egy komplex besugárzásos kísérlet sorozat elvégzése 1987-ben történt meg Poker vezetésével. Mintadarabjaikat 0,1 és 5 μm közötti ón bevonatréteggel látták el. A hordozórétegek a legkülönbözőbb alapanyagokból készültek el, úgymint üveg, kristályos kvarc, zafír, Si, NaCl, rozsdamentes acél, és réz. A 20 keV-os He besugárzások a folyékony nitrogén hőmérsékletének tartományában történtek $6 \cdot 10^{14} - 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ besugárzott töltésmennyiségek között. Kísérleteik eredménye a 34. ábrán láthatóak.

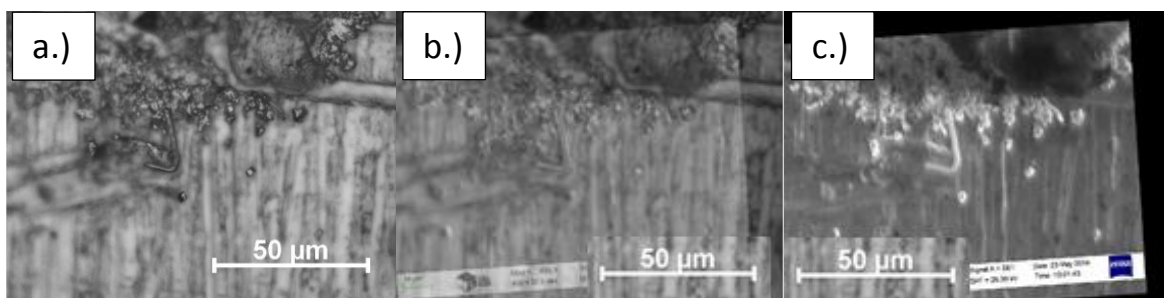


34. ábra Poker és Munkatársainak eredményei a besugárzás intenzitásának változtatásával [Poker, 1987].

Megkülönböztetnek tűkristályokat, és 'stubs'-okat, melyeket 1 μm -es nagyságrendű, a felületi rétegből kiálló kitüremkedéseknek definiálnak. A tűkristályok sűrűsége körülbelül $2 \cdot 10^{16}$ He/cm² besugárzás értékig emelkedik, utána csökkenő tendenciát mutat, míg a 'Stubs'-ok száma a besugárzás mennyiségével egyenes arányban növekszik. A hőmérséklet hatásának vizsgálatára $9 \cdot 10^{15}$ He/cm² besugárzást alkalmaztak különböző hőmérsékleteken és azt tapasztalták, hogy 60 °K-tól 200 °K hőmérsékletig a besugárzás által okozott szennyeződés mértéke és a tűkristály sűrűsége exponenciálisan csökkenő tendenciát mutat, és 220 °K felett már nincs tűkristály képződés. A rétegvastagságokat tekintve 5 μm esetén csak minimális tűkristály képződést figyeltek meg, míg 6 μm -es rétegvastagságnál már nem tapasztaltak tűkristály képződést ($5 \cdot 10^6$ He/cm²-es besugárzás). H, He, Ne, Ar, Ge besugárzással is terhelték a darabjaikat, de számottevő eredményt csak a H és a He besugárzással értek el. TEM-es vizsgálattal azt is megállapították, hogy a besugárzás mennyiségének növelésével egyre inkább amorf lesz a kiinduló állapotban még kristályos felületi réteg [Poker, 1987].

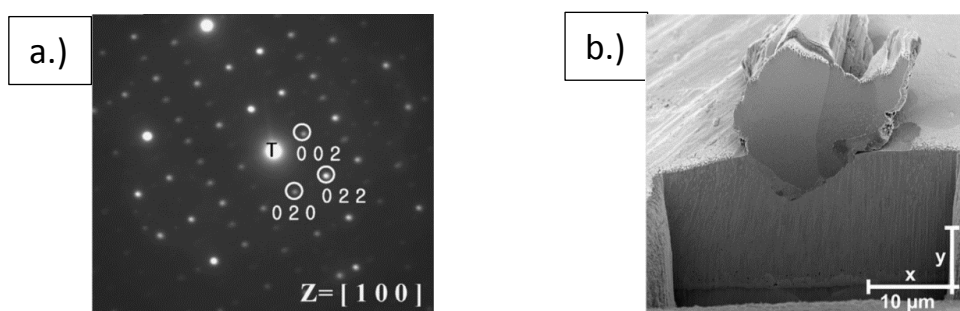
II/3. Megfigyelési és kiértékelési módszerek

A tűkristályok hosszúság értékei akár a milliméteres nagyságrendet is elérhetik, azonban fontos, hogy az ennél kisebb méretűre megnőtt whiskerek is pontosan megvizsgálhatóak legyenek. Ennek az egyik legegyszerűbb módja, ha optikai vagy sztereó mikroszkópot alkalmazunk megfigyeléseinkhez. Az emberi szem felbontóképességének határa egy ívperc (1'). A látószög a tárgynak szemünkhöz való közelítésével növelhető, ennek azonban határt szab az a tény, hogy a tiszta látás távolságán (250 mm) belül szemünk már nem lát élesen [INT.5]. Ennek a kettősségnek a megoldása az, ha a feszültséggel terhelt felületet optikai vagy sztereó mikroszkóppal megvizsgáljuk, mely a tűkristály képét felnagyítja. Hátránya ennek a megfigyelési lehetőségnek, hogy a tűkristályok a legtöbb esetben szöveget zárnak be azzal a felülettel, amelyből kinnőnek, ezért az optikai képalkotás során, a fókuszálás problémákat okoz. Az optikai mikroszkópos képalkotás hiányosságait kiküszöbölendő szokták alkalmazni a 'Scanning Electron Microscope' (SEM - pásztázó elektron mikroszkóp) vizsgálatokat. Ez a módszer fókuszált és nagy energiával rendelkező elektronsugarakat bocsát a szilárd test felületére, hogy az ott létrejövő reakciókból tudjon következtetni az anyag összetételére, a felület morfológiájára és a kristályok struktúráira. Az adatokat a berendezés összegyűjti a mintadarab egy kijelölt területéről, és egy kétdimenziós képet is alkot. Általában 20-tól egészen 30000-szeres nagyítású képeket képes alkotni [INT.6]. Nagy előnye a viszonylagos gyorsaság, ezért ez a legelterjedtebben használt módszer a tűkristályok kutatási irodalmában. Az említett két módszer összekapcsolható korrelatív mikroszkópia segítségével. Ha nagy felületet kell végigpásztázni, akkor ez gyorsabb optikai mikroszkópiával. A tűkristályok helye elmenthető, majd részletes vizsgálatra van lehetőségünk pásztázó elektronmikroszkóppal. A 35. ábrán egy ilyen folyamat figyelhető meg, az ábrán optikai, átmeneti, és pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételek láthatóak.



35.ábra Korrelatív mikroszkópia alkalmazási lehetősége a tűkristály kutatásban. Az optikai mikroszkóppal fel lehet deríteni a tűkristálosodott területeket (a), a pásztázó elektromikroszkóppal pedig pontos, kiértékelhető felvételt lehet készíteni(c). A b.) ábra egy átmeneti felvételt jelöl.

Egy másik gyakran alkalmazott módszer a Transzmissziós Elektronmikroszkóppal történő képalkotás (TEM). Ugyanazon az elven működik, mint az optikai mikroszkóp, de fénysugarak helyett elektronsugarakat használ. Olyan méretű objektumokat is képes vizsgálni, amelyek fénymikroszkóppal már nem vizsgálhatóak. Ennek az az oka, hogy a TEM az elektronokat egyfajta 'fényforrásként' használja fel, így a fényhez viszonyítva a sokkal kisebb hullámhossz miatt, sokkal nagyobb felbontású kép kapható [INT.7]. A műszer képes néhány Angström nagyságrendű objektumokat is megvizsgálni, ezért rengeteg tükristállyal kapcsolatos kutatás használta fel ezt a módszert. Ezen a területen elsősorban a felületi részecskék orientációjának hatását vizsgálják a tükristály képződésre és növekedésre. A felsorolt módszereken kívül gyakran alkalmazzák a röntgen sugárzást, mint Röntgen diffrakciót (XRD), a fázisok azonosítására, melynek a réz és az ón között képződő intermetallikus réteg összetételének azonosításában van szerepe. A Focused Ion Beam (FIB) technológiával pedig a tükristályt tartalmazó felületi réteg keresztmetszetéről lehet felvételeket készíteni. Egy TEM valamint egy FIB felvétel látható az alábbi, 36. ábrán. A mérési lehetőségeket az irodalom alapján, pedig a 2. Táblázat tartalmazza.



36. ábra Egy TEM (a) [Kim és Munkatársai, 2008] és egy FIB (b) felvétel a tükristályokat tartalmazó felületről [Horváth és Társai, 2012]

2. Táblázat Szerzők által alkalmazott módszerek és mértékegységek a tükristályképződés témaköréből

Szerzők, évszám (Irod.jegyz.)	Mért mennyiség	Mértékegység
Fischer és Társai, 1954	Növekedési sebesség	Ångström/s
Zakraysek, 1977	Növekedési sebesség	µm/h
Poker, 1987	Tűk. Sűrűség	1/mm ²
Lee, 1998	Tűk. Sűrűség	1/cm ²
Osenbach és Társai, 2005	Max. hossz	µm
Fang és Társai, 2006	Hosszúság intervallumokban mért hossz. százalék	%
Fang és Társai, 2006	Hosszúság szórása	µm
Chuang, 2007	Hossz., Dombocska tükristályok aránya	µm, %
Nakadaira és Munkatársai, 2008	Max. tűkr. Hossz., Növekedési Sebesség	µm ; µm/nap
Chen, 2008	Átlag.Hossz, Átlag sűrűség, Átl. Növ. Seb.	µm, 1/mm ² ; Ångström/s
Jiang, 2008	Max. Hossz, Tükristály sűrűség	µm, 1000/cm ²
Tohmyoh és Társai, 2010	Hosszúság+Átmérő; Sűrűség; Térfogat	µm, 1/µm ² ; µm ³
Illés és Társai, 2010	Tűk. Sűrűség	1/100 µm ²
Horváth és Társai, 2011	Tűk. Sűrűség	1/0,01 mm ²
Horváth és Társai, 2013]	Tűk. Sűrűség	1/2500 µm ²
Sarobol és Társai, 2013	Növekedési sebesség	nm/s
Masanobu és Társai, 2015	Felületi érdesség	µm

A 2. Táblázatból kiderül, hogy nem létezik egységes mérési struktúra, és elsősorban a szerzők azokat a mérőszámokat részesítik előnyben, amely a legjobban kiemeli kutatási eredményeiket. Ennek a módszernek nagy hátránya, hogy nehéz az összehasonlítás a szerzők eredményei között (sok esetben nem is lehetséges). A hosszúság kifejezéséhez a μm az ideális mértékegység, ugyanis 1-1000 μm hosszúság tartományban van a tűkristályok hosszúságértékeinek döntő többsége.

Nyitott kérdések a tudományos irodalomban

A tűkristály képződés kutatása körülbelül 70 éves múltra tekint vissza [Galyon, 2003]. (Első publikált eredmény, Cobb 1946-ban [Cobb,1946]). Ez alatt az idő alatt számos kutatási eredmény született, a legkülönbözőbb részterületeken. A nagyszámú tűkristály képződést befolyásoló tényező miatt a legnagyobb kihívást a kísérletek reprodukálhatósága jelenti. Ez elsősorban a kísérleti minta bevonatának létrehozásánál fontos.

A következő kérdés amit érinteni kell az a kísérletek időtartama. Az idézett publikációkban megfigyelhető volt, hogy egy-egy kísérlet akár fél évig is eltartott. Ez igen jelentős idő, tekintve, hogy a teljes kutatás csupán néhány évtizede van jelen a tudományos életben. Ezenfelül rengeteg kísérletet klímakamrában kell végrehajtani, aminek a megvásárlása és üzemeltetése igen jelentős kutatási pluszki költséget generál. Olyan vizsgálati módszerre van szükség, amely a kialakított anyagszerkezeten jelentkező tűkristályképződés veszélyéről, rövid idő alatt megbízható információt ad.

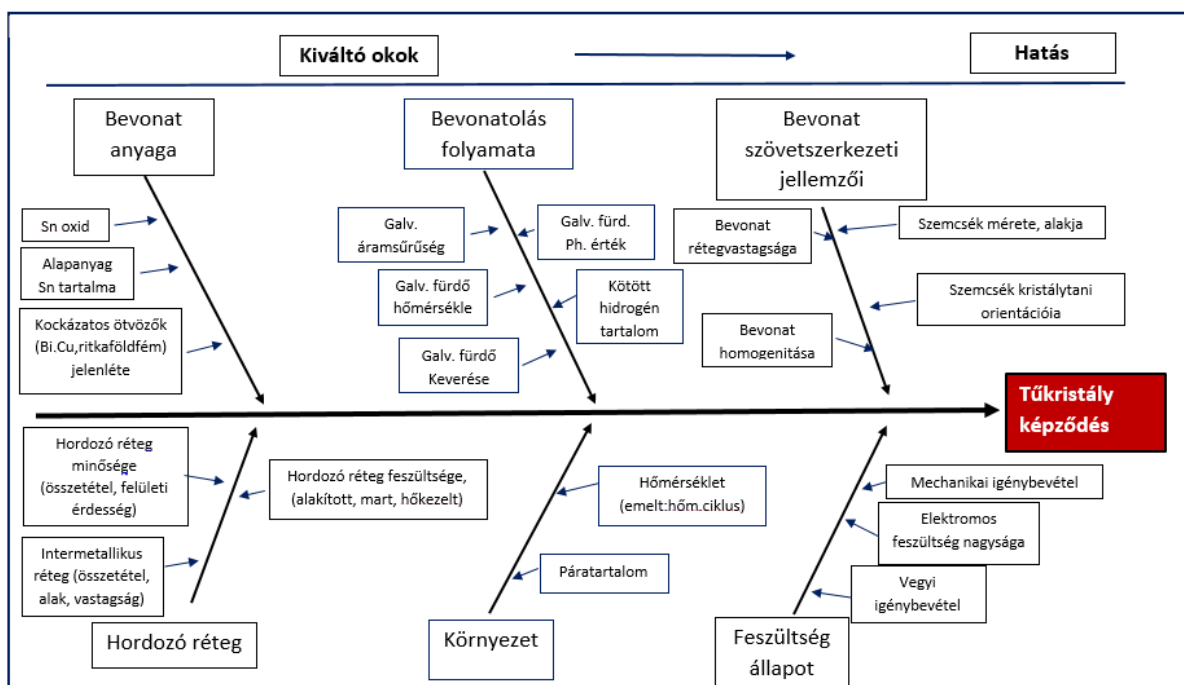
II/4. Tudományos célkitűzés

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. A mechanikai feszültség hatására bekövetkező képlékeny alakváltozás hogyan befolyásolja a tűkristályok képződését? Van-e változás, ha az alakváltozást (mechanikai feszültség alkalmazását) elektromos feszültség is kíséri?
2. Hogyan befolyásolja az ón réteg előzetes hőkezelése a tűkristály képződés és növekedés intenzitását?
3. Milyen módszerrel lehet növelni a kutatási témához kapcsolódó kísérletek reprodukálhatóságát?
4. Van-e hatása a nirogén és hélium ionokkal történő besugárzásnak a tűkristályképződésre?
5. Az elektromos/elektronikus csatlakozó felületeken milyen berendezéssel valósítható meg a csatlakozás és a tűkristály képződés szimulációja a leginkább reprodukálható módon?
6. Hogyan lehetséges olyan vizsgálati módszer kidolgozása, amelynek segítségével néhány óra alatt reprodukálható tűkristály képződés valósítható meg?

III. Elvégzett kísérletek bemutatása

Az alábbiakban fogom ismertetni az elvégzett kísérleteim részleteit. Az előző fejezetekben már világossá vált, hogy laboratóriumi körülmények között történő bevonatolási eljárásra van szükség. Ennek ismertetése után a terhelési folyamatokat fogom leírni, majd a képződött tűkristályok elemzési módszereit fogom ismertetni. Sajnos az elmúlt évtizedek kutatási irodalmaiban nem egységesek a kiértékelési módszerek, a legkülönbözőbb mérőszámokkal lehet találkozni, ezért feltételezhetően a következő időszak ezen tényezők egységesítéséről fog szólni. A szakirodalomból összefoglaló gyűjtőmunkát végeztem, melyből Ishikawa diagramot szerkesztettem (37. ábra). Kísérleti koncepciómat ez alapján állítottam össze



37. ábra Ishikawa diagram a tűkristály képződés kiváltó okairól

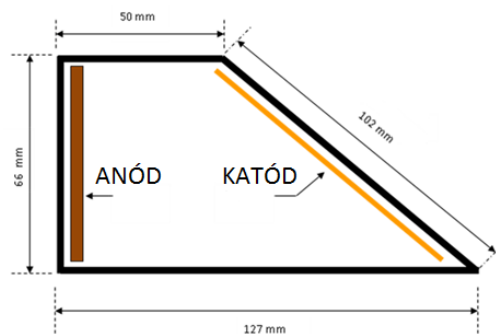
Hordozó (szubsztrát) rézfólia, és annak előkészítése

Kutatásaim során réz és sárgaréz alapanyagú hordozó fóliát egyaránt használtam kísérleteimhez. Egyik alapfém sárgaréz volt, melynek vastagsága 500 μm . Előkészítve és lefóliázva jutott el hozzám, így felületi előkészítést nem kellett alkalmaznom. A második vizsgált minta, iparból származó motorvezérlő berendezés csatlakozó felülete volt, melynél hordozó réteg réz volt. Harmadik esetben olyan réz hordozó fóliát használtam fel, melynek vastagsága 26 μm . Ezt alapanyagként az elektronikai ipar használja. Ennél előkészítéseként desztillált vizes öblítést alkalmaztam, majd 5 percen keresztül acetonnal zsírtalanítottam a felületét. Az így portalanított és zsírtalanított felületet maratással készítettem elő. A művelet 1 percen keresztül tartott, 2 V/V%-os HNO_3 oldatban. Ezt követően ún. Hull cellával galvanikus ón réteget vittem fel a réz felületre.

Galvanikus bevonat felvitele a réz felületre és speciális 'HULL' galvanizáló cella bemutatása

A galvanikus bevonatolás folyamata során a réz alapanyagú hordozófémek felületére Hull cellás eljárással (38. 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 végeztem el.



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

Galvanizáló fürdő bemutatása

Dolgozatom elkészítése során elsődleges célom volt, hogy minél inkább gyakorlatias, az ipari termelésben is jól használható módszereket mutassak be a tűkristály képződés megelőzésére. Ezért a folyamathoz a kereskedelemben is kapható ón galvanizáló fürdőt (McDermid gyártású, Restin BMAT PC) használtam fel. Ez a típusú galvanizáló fürdő erősen savas, a szabad metán-szulfonsav tartalma 120 és 200 g/dm³ között változik. A fürdő jelentős mennyiségű saját adalékokat (úgynevezett elsődleges és másodlagos adalékanyagokat) tartalmaz, annak érdekében, hogy a leváló bevonat finomszemcsés és sima legyen. (A finomszemcsés, nem oszlopos szerkezetű szemcseszerkezet képes megakadályozni a tűkristályképződést [Sauter és Munkatársai, 2010]). A jó minőségű, adalékanyagokkal is ellátott fürdőnek köszönhetően gyakorlatilag kizárható a galvanizálási folyamat során jelentkező tűkristály képződés. Egy másik funkciója ennek a fürdőnek az, hogy megvédje az oldott Sn²⁺ ionok oxidációját Sn⁴⁺ ionná, amit környezeti levegő hatása okozna az elektrolitikus folyamat során.

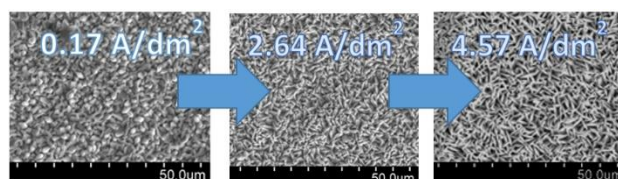
A galvanizált bevonat tulajdonságai

Az elkészült mintadarab a 38. ábrán látható. A mintadarab végétől 10, 30, 50, 70 illetve 90 mm távolságra (a teljes minta szélessége 100 mm) végeztem el a vizsgálatokat. A véglaptól való áramsűrűségek a következő képlettel számolhatóak ki **(3. egyenlet)**,

$$-j = I \cdot (5,1 - 5,24 \cdot \lg X), \quad (3)$$

[INT. HULL], ahol j az áramsűrűség, I az alkalmazott áram, X pedig a véglaptól való távolság mm-ben.

A szemcseszerkezet jelentős mértékben eltér, amely eltérést a 39. ábra szemlélteti.



39. ábra Ón szemcseszerkezet az áramsűrűség változásának függvényében

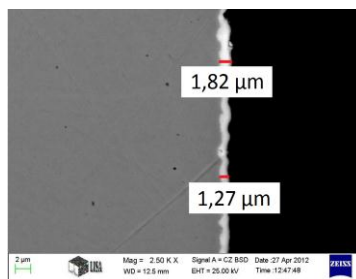
Az ón bevonat rétegvastagság értékeit XRF (röntgen fluoreszcencia) alapú berendezéssel végeztem el. A röntgenfluoreszcens (röviden XRF) analízis egy roncsolásmentes eljárás különböző anyagok fém és nemfém alkotóinak vizsgálatára, melynek számos előnye van (gyorsaság, több elem egyidejű vizsgálata, pontosság és precizitás, valamint minimális minta előkészítés). Az XRF felhasználása széleskörű, a hordozható készülékek kialakítása pedig új előnyökkel járt. Elektronikai alkatrészek és termékek (RoHS irányelv a veszélyes anyagok korlátozásáról) megfelelőségének vizsgálatára a legjobb megoldás a gyors monitorozás lehetőségének köszönhetően, emellett alkalmas lehet ötvözetek azonosítására, vagy akár talajszennyezettség mérésére is [Koncz-Horváth és Gácsi, 2014]. Az ón bevonat vastagságának meghatározására Fischerscope XDAL típusú asztali berendezést használtam fel.

Minden mérési területen 10 mérést végeztünk el, az eredmények csak kis szórást mutattak, ezért a mérési eredményeket átlagolni lehetett. A mérés eredményei a *3. Táblázatban* találhatóak. Az XRF berendezés segítségével mért értékek pontossága GD-OES berendezéssel is ellenőrizve lett („Glow Discharge Optical Emission Spectrometry” vagyis a ködfénykisüléssel optikai emissziós spektrometria).

3. Táblázat Kialakuló ón rétegvastagságok a minta mentén 3 illetve 10 perces bevonatolási idő esetén.

Bevonatolási idő	Táv. a véglaptól	Áramsűrűség, A/dm ²	Rétegvastagság, μm
3 perc	10 mm	0,14	0,9
	30 mm	2,64	1
	50 mm	3,8	1,2
	70 mm	4,57	1,5
	90 mm	5,14	2,7
10 perc	10 mm	0,14	3
	30 mm	2,64	4,2
	50 mm	3,8	5
	70 mm	4,57	5,6
	90 mm	5,14	8,3

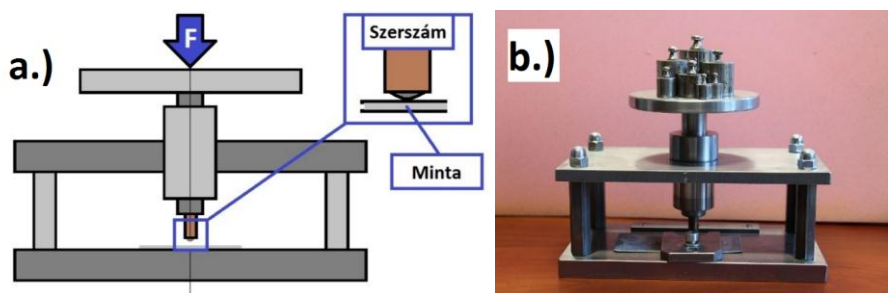
A *3. táblázatban* jól látszik, hogy egészen szélsőséges arányú áramsűrűségek mellett válik le az ón bevonat a réz rétegre. Ehhez képest már nem tapasztalható ilyen mértékű különbség a rétegvastagságokat tekintve. A galvanikusan bevonatolt minták mellett vizsgálatnak vettem alá egy ipari csatlakozó felületet is. A keresztmetszeti csiszolatokból kiderült, hogy az ón-rétegvastagsága 1,5-2 μm között változott. Ezen kívül fényes ón bevonattal rendelkeznek, míg a galvanizált mintáink kivétel nélkül matt ón bevonatúak. Keresztmetszeti SEM felvétele a *40. ábrán* látható.



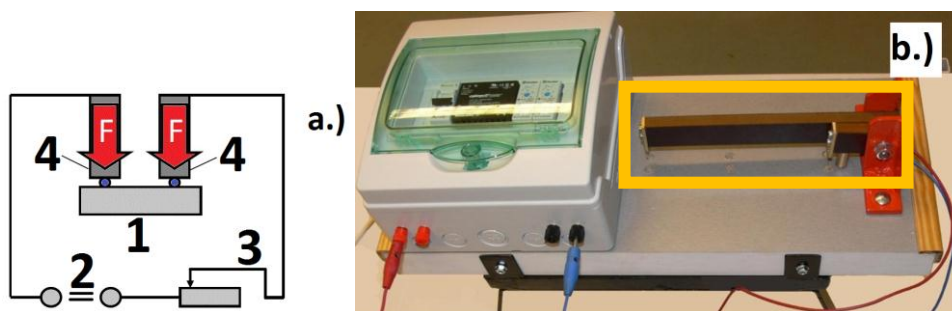
40. ábra Ipari minta keresztmetszeti SEM felvétele

Az ón bevonattal ellátott minták mechanikai terhelése speciális berendezéssel

Ahogy arról az előző fejezetekben már volt szó, tűkristályok létrehozása galvanikusan bevonatolt felületeken ritkán lehetséges külső feszültség alkalmazása nélkül (pl. hőszokk, mechanikai feszültség, klímakamrás kísérletek). Ezenkívül a szakirodalmakban végrehajtott kísérletek nagy részére jellemző, hogy időtartamuk akár több hónapig is eltarthat. Emiatt fajlagosan csak kevés vizsgálatot lehet elvégezni, ami nagy hátrány egy olyan folyamat elemzése során, melyben számtalan vizsgálati tényező és hibalehetőség van. Az eredmények között ezért jelentős mértékű szórás léphet fel. Ennek a problémának a megoldására olyan mérési módszert dolgoztam ki, amely gyorsan, akár néhány órán belül képes megbízhatóan tűkristályokat 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 (42.ábra).

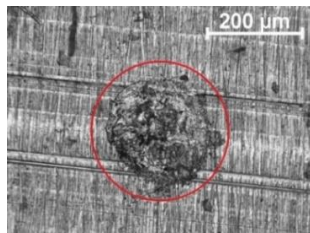


42.ábra Direkt súlyterheléses vizsgálóberendezés elvi felépítése (a) és fényképe (b)



43.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 ('b' ábra piros keret) függesztett súlyterheléssel befolyásolható, a képen terhelés nélküli állapot látható.

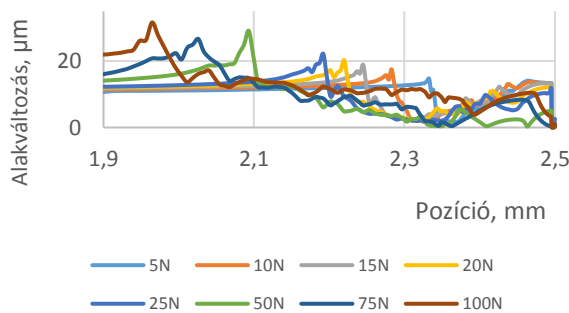
A terveim alapján a berendezés a Miskolci Egyetem Gyártástudományi Intézetében készült el, Prof. Dr. Kundrák János vezetésével. Sikerült olyan tűréssel kialakítaniuk a műszer belső falát és a tengelyét, hogy a tervezett berendezéssel szemben felállított követelmények (könnyen és pontosan járó felépítmény) megvalósultak. A berendezés elődje Dr. Rónaföldi Arnold tervei alapján készült el (43. ábra). 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 az 44. ábrán.



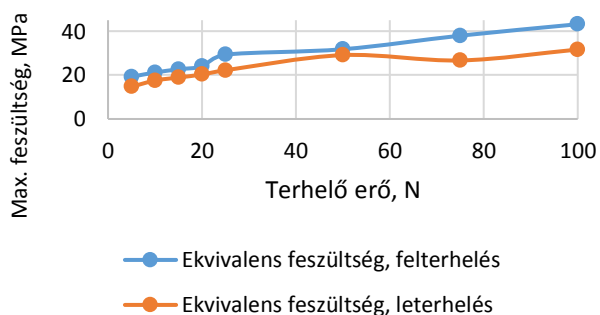
44. ábra Elkészült lenyomat fénymikroszkópos felvétele

Lenyomatolás folyamatának vizsgálata Ansys 16.2 szoftver felhasználásával.

Szükséges meghatározni azt a terhelő erő nagyságát, ami a későbbiek során univerzálisan alkalmazható. Ehhez Ansys 16.2 szoftvert használtam fel. A csapágygolyó alapanyagaként csapágyacélt, a mintának pedig ón anyagmodellt adtam meg. A most bemutatott felvételek minden esetben 15 N terhelésre vonatkoznak, az egyéb terhelésekre vonatkozó feszültségeket és alakváltozásokat diagramokon adom meg (45. és 46. ábra). A terhelési idők 2 s-osak voltak, 1s-ig tartott a felterhelés, majd a második másodpercben következett be a leterhelés a mintának.



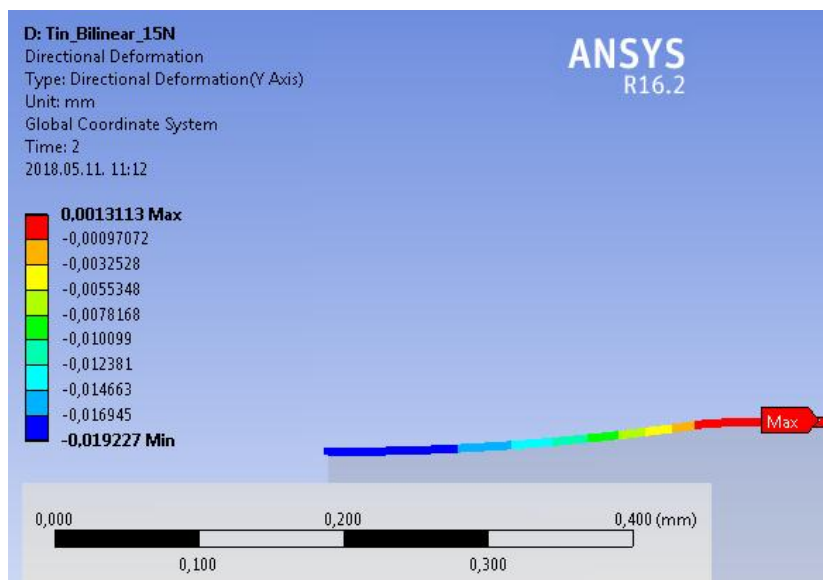
45. ábra Maradó alakváltozás az ón rétegben. 2,5mm = a lenyomat közepe.



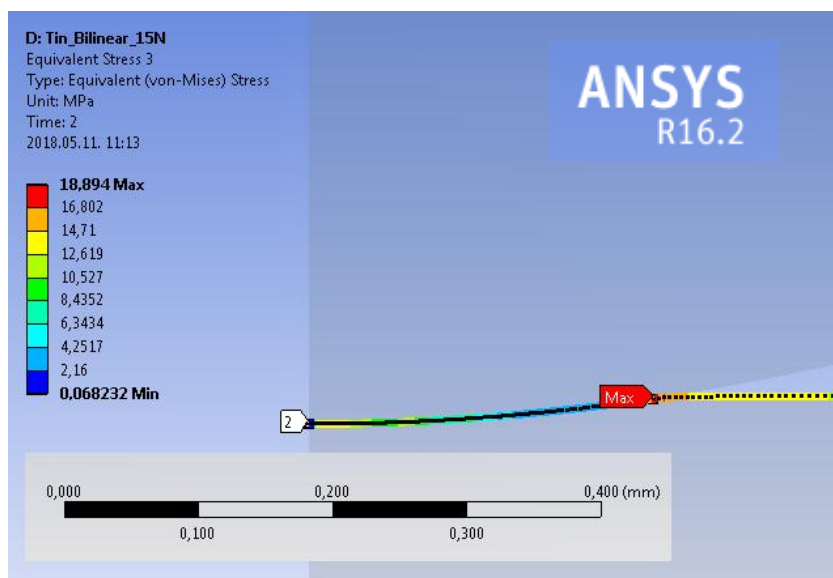
46. ábra Maximális ekvivalens feszültségek a terhelő erő függvényében (Von-Mises).

A legtöbb ón az alakváltozott – nem alakváltozott felület határán található. Terhelés hatására az alakváltozás környezetében az ón felgyűrődik, és olyan morfológiai változást hoz létre a felületen, mely elegendő mennyiségű ónt biztosít a tűkristály képződéshez és növekedéshez (47.ábra).

A legnagyobb mértékű képlékeny alakváltozást az alakváltozott – nem alakváltozott felület határán találhatjuk. Ezen felül jól látható, hogy a leterhelés pillanatáig (2s) a maximális pozitív értékű, vagyis a terhelés irányával ellentétes irányú képlékeny alakváltozás a deformáció határfelületén jön létre. A legnagyobb feszültség az alakváltozott – nem alakváltozott felület határán alakul ki (48.ábra). Hogy ez a nagymértékű feszültség levezetődjön, tűkristály képződés és növekedés is előfordul az ón rétegben.



47.ábra Maximális deformációk a terhelő erő függvényében (Von-Mises).



48.ábra Maximális ekvivalens feszültségek a terhelő erő függvényében (Von-Mises).

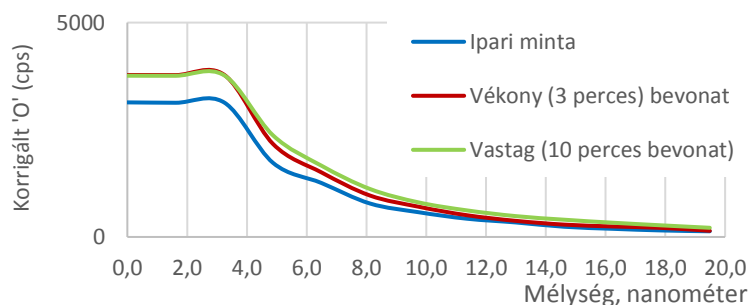
Fém Szimuláció eredményeinek összefoglalása: az alacsony olvadáspontú ón, már szobahőmérsékleten is hajlamos újrakristályosodásra. Azonban az alakváltozott és nem alakváltozott felület határán több olyan tényező is jelen van, amely ezt a folyamatot képes felgyorsítani. Elsőképp a nagy mennyiségű, és nagy mértékben képlékenyen alakváltozott ón mennyiség az, ami ezt a folyamatot elősegíti. Második pontként a nagy mértékű mechanikai feszültség az, ami ezt a folyamatot képes tovább gyorsítani. Ezen kívül a képlékeny deformáció során

sérül vagy megsemmisül az oxid réteg, mely fokozatosan újraépül, ezért ez nem képezi annak akadályát, hogy a tűkristályképződés és növekedés folyamata végbemenjen. Tehát legnagyobb valószínűséggel a szimuláció alapján az alakváltozott és nem alakváltozott felület határán fog végbemenni a tűkristályképződés. Ezt igazolják a mérési eredmények is, ezért megállapítható, hogy a tűkristályképződés újrakristályosodási folyamat, amelyeket a mechanikai feszültség további növekedésre ösztönöz.

Sn oxidréteg vastagságának vizsgálata SNMS berendezéssel

Cho és Munkatársai 2005-ös publikációjukban vizsgálatnak vetették alá az ónnak és különböző ötvözetének oxidációs mechanizmusát [Cho és Munkatársai, 2005]. 10 Å-nél vékonyabb SnO₂ réteget tapasztaltak magas páratartalom esetén a felület külső részén. SnO és SnO₂ keverék alkotta az oxidréteget 150 °C-on történő oxidáció esetén. XPS vizsgálataik (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, röntgen fotoelektron spektroszkópia) 20 Å-nél (2 nm) vékonyabb oxidréteget mutattak ki ón felületen.

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. Az SNMS ideálisan alkalmas bármilyen típusú anyag mennyiségi elemzésére és az elemkoncentrációk mélységi eloszlásának meghatározására, a szennyezők és adalék komponensek mélységi eloszlásának feltérképezésére [Hoffman, 1998]. Az eljárás előnye, hogy extrém alacsony, körülbelül 0,1 nm/sec porlasztási sebesség is elérhető. A megfelelő beállítások mellett (porlasztási paraméterek, minta, tömegspektrométer) a berendezés a vizsgált atomi tömegekre jellemző intenzitás adatokat szolgáltat a porlasztási idő függvényében. A semleges részecskék porlasztása révén a porlasztás mátrixsemleges, azaz a kiporlasztott részecskék összetétele megegyezik a porlasztott anyag összetételével.



41. ábra SNMS vizsgálat eredménye

Nagy felületi durvasággal, vagy rossz porlasztási kráterrel jellemezhető mintákban azonban a különböző rétegben lévő komponensek keveredhetnek. Ezeket a hatásokat a felületi durvaságnak (melyet menetközben vagy utólagosan mechanikusan megmérünk) figyelembe vételével le lehet követni, és a rétegösszetétel az elsődleges mérési adatokból, a porlasztási folyamat modellezésén keresztül rekonstruálható. Tapasztalat szerint, a mátrixsemleges porlasztásnak köszönhetően, a rekonstrukciós eljárás lényegében érintetlenül hagyja a primér adatokból meghatározott rétegvastagságot. A porlasztás miatt a felületi adott oxidos rétegszekvenciát egy a mintatartótól eredő felületi oxigén parazitajel befolyásolta, ezért a nyers adatokban a parazitajel levonásával korrekciót kellett végrehajtani. A kapott eredményen rétegvastagságot jellemző oxigén plató jól látszik. A görbéken az exponenciálisan leeső farok a porlasztáshoz köthető, a felületközeli 1-2 rétegben a becsapódó Ar⁺ ionok hatására lejátszódó "keveredési-párolgási" jelenség (un. preferenciális porlasztás). A kapott adatokból megállapítható, hogy az ón oxidréteg vastagsága a minták felületén 3 és 4 nm között van (41. ábra).

Hőkezelési kísérletsorozat bemutatása

Egyik oldalról, hőkezelés során, vastagabb lesz az oxid réteg, amely visszafogja a tűkristályok képződését, és növekedését, 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 a 4. Táblázat tartalmazza. A hőkezeléseket Memmert 100-800 típusú elektromos kemencével hajtottam végre.

4. Táblázat Hőkezelés hőmérsékletei és hőkezelési időik

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 °C-on hajtottam végre. A hőkezelések 1 órán keresztül tartottak. Voltak minták, melyeket 1 órán keresztül 125, és 1 órán keresztül 150 °C-on hőkezelttem.

Ionbesugárzásos kísérletsorozat bemutatása

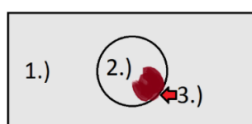
A kísérletsorozatot nitrogén és hélium ion besugárzásával hajtottunk végre a debreceni MTA Atommagkutató Intézet Munkatársainak segítségével. A besugárzást Van de Graaff-generátorral hajtottuk végre. A kísérleteimet a debreceni MTA Atommagkutató Intézetében végeztem el, amihez 5 MV-os Van de Graaff gyorsító állt rendelkezésre. 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.

5. Táblázat: Az elvégzett kísérletsorozat összefoglalása

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

A besugárzás 5 mm szélességben érte a minta közepét kör alakban, tehát területe 0,196 cm². Átszámolva a bevonatunkat 5,1*10¹⁴ és 1,02*10¹⁶ ion/cm² közötti besugárzások érték. A kísérlet összefoglaló adatai az 5. Táblázatban láthatóak.

Az eljárás során a technikailag 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 tudta ragadni a vákuumtérben jelenlévő (olajdiffúziós szivattyús eredetű) C atomokat is, amelyek ezután kiültek az Sn minta felületére és besötétítették azt a begyűjtött ösztöltéssel arányosan. Emiatt a meghibásodás miatt minden mintán három terület volt vizsgálható (49.ábra): 1. a minta széle, amit nem ért nyaláb; 2. a minta közepe, amit a nyaláb akadály nélkül elért; 3. a "kis szenes barna folt", amit szénnel szennyezett nyalábrész ért el. A 'C' jelenlétét a 3. területeken EDAX mérésekkel egyértelműen kimutattuk, "befedte" a felületet.

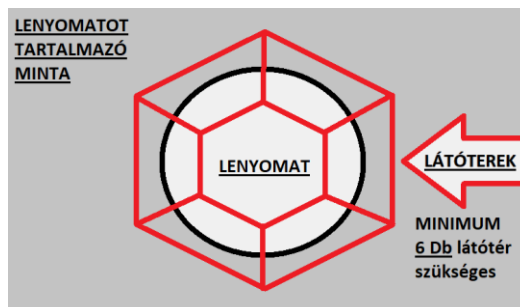


49.ábra A besugárzott mintadarab felépítése (vizsgálati helyek). 1.) Besugárzatlan rész, 2.) Besugárzott rész, 3.) Besugárzott 'C'arboronnal szennyezett rész.

A besugárzás az ipari mintán is nitrogén ionokkal történt(+), a mérési tapasztalatokat felhasználva. Kétféle besugárzott töltésmennyiséget alkalmaztunk, 200 illetve 400 µC-ot.

Lenyomatok kiértékelése

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 mérést. Tapasztalataim alapján minden lenyomaton, legalább hat SEM felvételre volt szükség (60.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.



50. ábra Lenyomatok kiértékeléséhez szükséges SEM látóterek

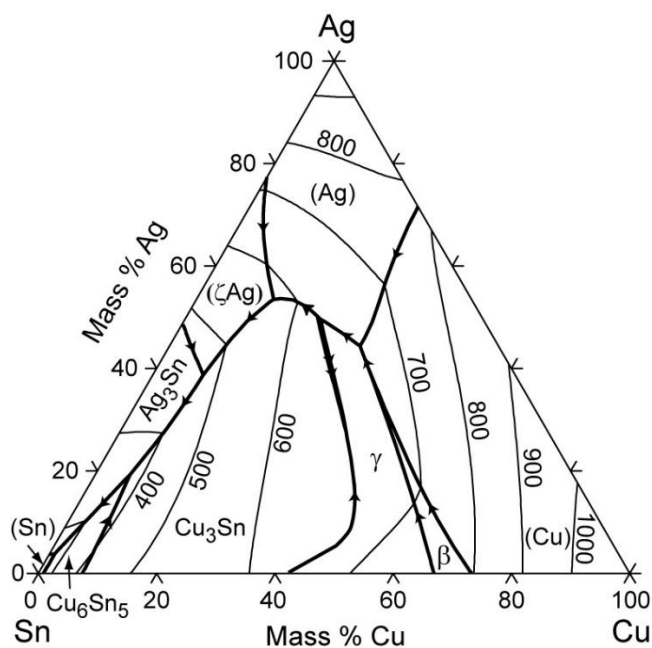
IV. Eredmények

IV/1. Tűzi úton felvitt különböző bevonatok megbízhatósági vizsgálata túkristályképződés szempontjából

Az ón bevonat galvanikus úton történő felvitelének egy fő hátránya van, hogy a bevonat ötvözése nehezen megoldható. Ezért dolgozatomban ebben a részében ismertetem, hogy a tűzi úton történő bevonat készítése milyen hatással van a túkristály képződésre és növekedésre. A szakirodalomban Cu ötvözéssel vizsgálták meg a folyamatot, melyben igazolták, hogy az eutektikus pont feletti ötvözőtartalom esetén újból megjelenik a túkristály képződés jelensége még inhibitornak tartott ötvöző esetén is [Horváth és Társai, 2013].

Az alaphordozó fém jelen esetben is réz volt, melyet elő kellett készítenem a bevonatoláshoz. A zsírtalanításhoz acetont használtam, a kezelési idő 5 perc volt. Ezután következett az oxidmentesítés folyamata, melyhez 3 mol/dm^3 töménységű HCl-t alkalmaztam. A kezelési idő ebben az esetben szintén 5 percig tartott. Alapos desztillált vizes tisztítást követően következett a réz hordozófém bemártása az olvadékba a 6. Táblázatban leírt körülmények között. A bemártási idő mindegyik esetben 1 perc volt.

A 6. Táblázatban látható, hogy különbözőek voltak a bemártási hőmérsékletek. Ennek az volt az oka, hogy ha növekedett az olvadék ezüst tartalma, akkor magasabbá vált az eutektikus hőmérséklet is, így magasabb hőmérsékleten kellett a bemártásokat végrehajtani. Az Sn-Cu ötvözetnek 98,7 % Sn tartalomnál van eutektikus pontja, míg az Sn-Ag ötvözetrendszernek 96,2 % Sn tartalomnál. A háromalkotós Sn-Ag-Cu fázisdiagram az alábbi, 51. ábrán látható.

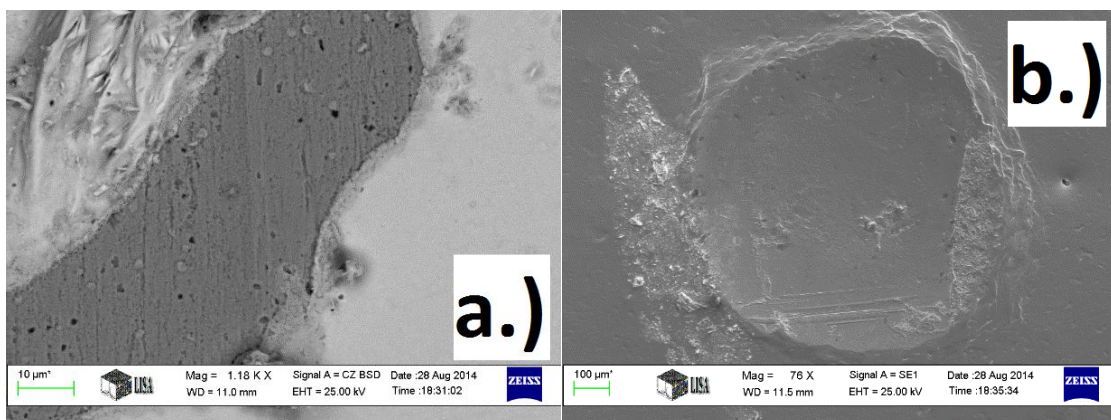


51. ábra Sn-Ag-Cu háromalkotós fázis diagram [INT. Sn-Ag-Cu]

6. Táblázat Az olvadékfürdő összetételei és a bemártási hőmérsékletek

Minta sorszám	Bev.anyag	Sn, m/m %	Cu, m/m %	Ag, m/m %	Bemártás hőmérséklete
0	99,95 Sn	99,95	0	0	350 °C
1	SAC 105	98,5	0,5	1	350 °C
2	SAC 205	97,5	0,5	2	350 °C
3	SAC 305	96,5	0,5	3	400 °C
4	SAC 405	95,5	0,5	4	425/450 °C

A kísérlet során elkészült SEM felvételekből megállapítottam, hogy a SAC 105, SAC 205, SAC 305 alapanyagú bevonatok esetében nem keletkeztek tűkristályok. Vizsgálataimat ezért célszerűen a 99,95 m/m% Sn valamint a SAC 405-ös összetételű bevonatokra korlátozom. Először az etalonként tekintett magas ón tartalmú bevonatot vizsgálom meg.

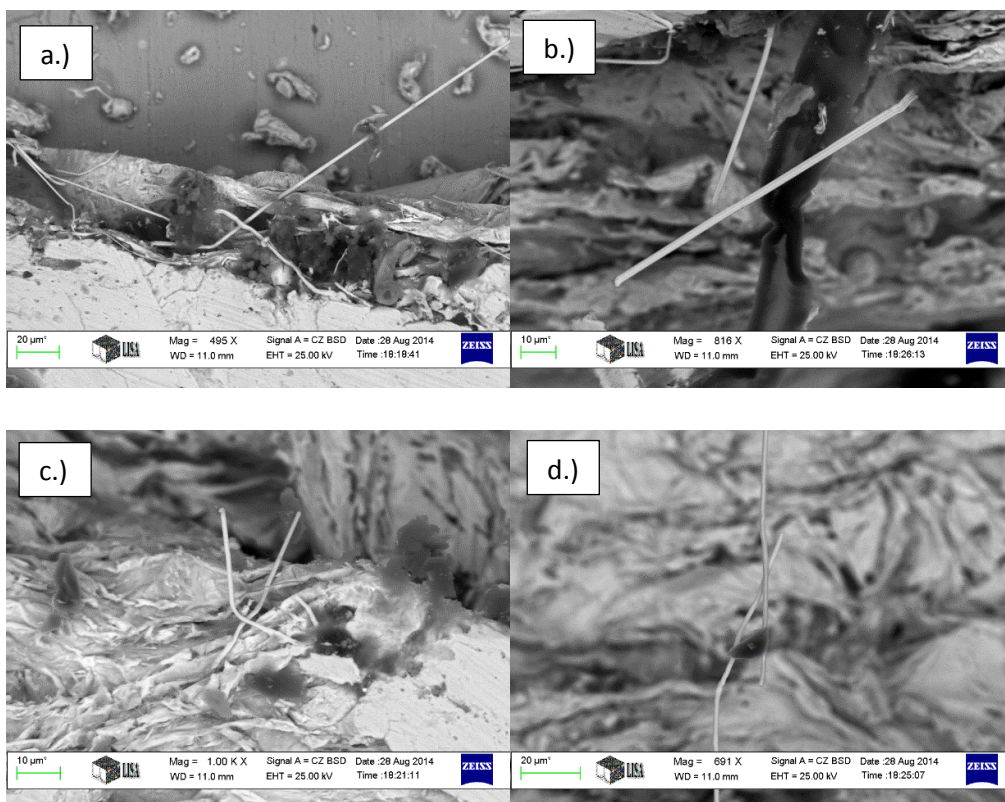


52. ábra SEM felvételek a 99,95 m/m% Sn bevonatról (a) és az elkészített lenyomatról(b)

A bevonat és a réz alapfém határa látszik az 52./a ábrán. Láthatóan jól tapad az alapfémhez az ón. Képződött intermetallikus réteg is. Az alapfém szemcseszerkezete csak minimálisan látható, míg a bevonaté egyáltalán nem. Néhány kiválás és felgyűrődés van az ónon, tűkristályok nem keletkeztek. Az elkészített lenyomat (52./b ábra) határfelülete pirometallikus bevonatok esetében sem éles.

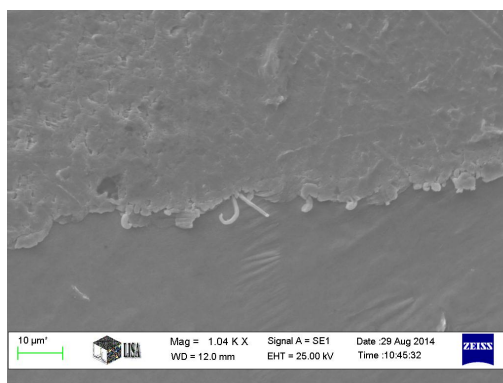
A lenyomat nagysága 8-900 µm között van. Tűkristály képződés nem volt tapasztalható a lenyomatokon. A szemcseszerkezet ekkora nagyításban nem volt látható. Azonban a 99,95% Sn esetén a felgyűrődött ón rétegeken már tapasztalható volt tűkristályok képződése és növekedése (53. ábra). A tűkristályok hosszúsága néhány esetben a 100 µm-t is meghaladta, ami már komoly veszélyforrást jelent az elektronikai csatlakozók világában.

A következő részben a legnagyobb ezüst tartalmú SAC 405-ös forrasanyagot vizsgálom meg, ugyanis a 99,95% Sn tartalmú bevonat mellett ezen a bevonaton volt egyedül megfigyelhető tűkristályok képződése.



53. ábra SEM felvételek a 99,95 m/m% Sn bevonaton képződő ón tűkristályokról

Az 54. ábrán látható felvétel egy alakváltozott és nem alakváltozott felület határán készült. Megfigyelhető tűkristály képződés. A szakirodalomban egyéb esetekben is előfordult már, hogy az ötvöző elem mennyiség emelésének hatására először lecsökkent a tűkristály képződés veszélye, és ha még tovább növelték az ötvözőfém mennyiségét, akkor megnövekedett a tűkristály képződésének és növekedésének intenzitása.

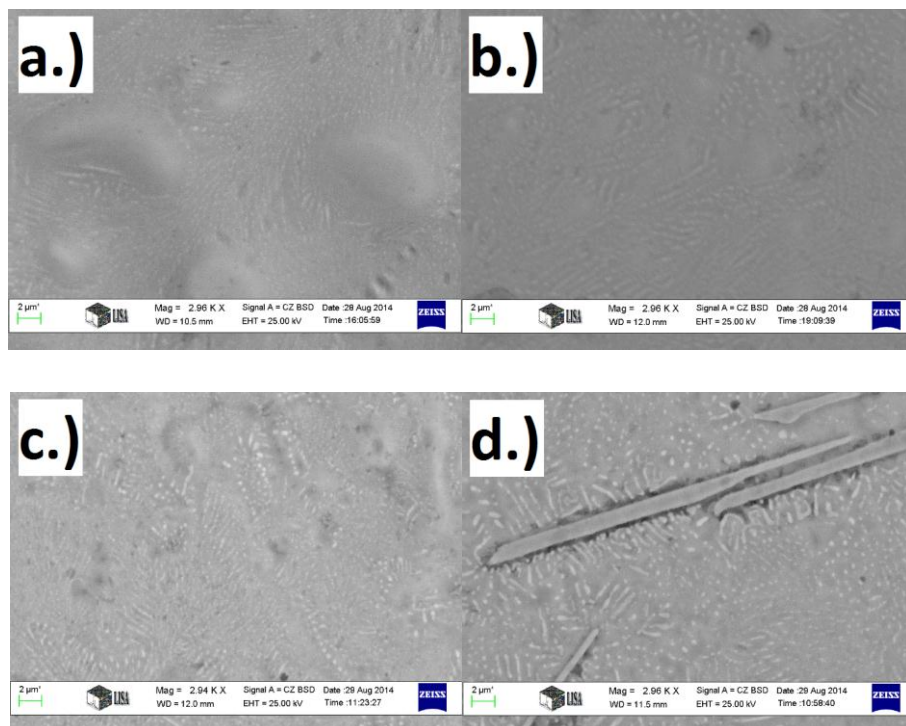


54. ábra SEM felvétel a SAC 405 bevonaton képződő ón tűkristályokról (lennyomat határfelülete)

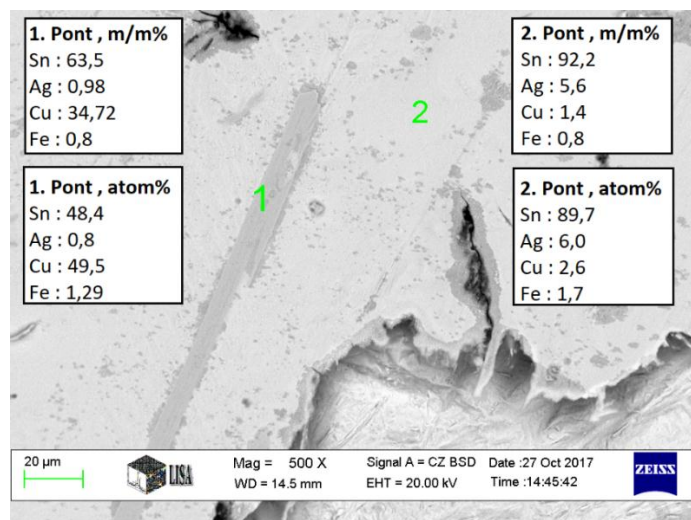
A kísérletet összefoglalva megállapítható, hogy a SAC 105, SAC 205, SAC 305 forrasztóanyagokból képzett, pirometallikus úton előállított bevonatokon nem tapasztaltam ón tűkristály képződést. Amikor az ezüst ötvöző aránya elérte a 4 m/m%-ot, akkor már olyan feszültségek keletkeztek a bevonati rétegben, amelyek hatására ismét megindult a tűkristályok képződése. Az ötvözés hatásának bemutatásához SEM felvételek készültek a különböző mértékben ötvözött bevonatok felületéről (55. ábra). A SAC 105 alapanyagból finom eutektikus szerkezet alakult ki, amely a SAC 205-ös esetében kis mértékben durvult. A

SAC 305-nél ismételt finom eutektikum alakult ki (feltehetően a magasabb bemártási hőmérséklet miatt, amely gyorsabb lehűlési sebességet eredményezett). A még magasabb ezüst tartalmú SAC 405-nél azonban megjelentek már tűszerű kiválások is, így ezt az összetételű bevonatot már nem célszerű alkalmazni.

Szükséges volt megvizsgálni a tű alakú kiválások összetételét (56.ábra). Azt lehetett megállapítani, hogy a kiválás összetétele csak minimális mértékben, gyakorlatilag hibahatáron belül tartalmaz ezüstöt, viszont az ötvözet alacsony réztartalma (0,5 – 1,5 %) ellenére a kiválásban közel 35 m/m% a réztartalom. Atomszázalékokat tekintve a réz csak minimális értékben magasabb az ón tartalomnál, ezért a fejezet elején található (51.ábra) Sn – Ag – Cu fázisdiagram alapján Cu_6Sn_5 vegyület válik ki a pirometallikus fázisból.



55. ábra SEM felvétel a SAC bevonatok szemcseszerkezetéről (a.: SAC 105, b.: SAC 205, c.: SAC 305, d.: SAC 405)



56. ábra Tű alakú kiválás összetétel vizsgálata EDX használatával

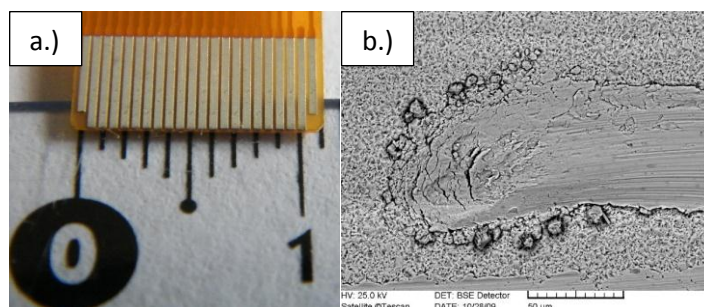
Összefoglalás - Tűzi úton horganyzott réteg alkalmazhatósága

A fejezetben a Cu és Ag ötvöző hatását vizsgáltam meg Cu alapfém esetén, tűkristályképződés és növekedés szempontjából. A bevonatréteg felvitele az alapfémre pirometallikus úton történt. Az etalonnak tekintett, 99,95% Sn tartalmú bevonat esetén már a bevonatolási folyamat után, utólagos terhelés nélkül is nagy számú és méretű, /100 μm -es nagyságrendű/ tűkristályok jelentek meg. 0,5 % Cu tartalom mellett az Ag tartalmat 1, 2, 3 %-ra emelve tűkristály képződés nem volt megfigyelhető. 0,5 % Cu és 4 % Ag tartalom esetén újra megfigyelhetőek voltak kisméretű tűkristályok, azonban azok csak utólagos, mechanikus feszültség és képlékeny alakítás után jelentek meg. Ezen felül a magas óntartalmú fázisban Cu tartalmú, tű alakú kiválások is megjelentek. Az összetételvizsgálat alapján a vegyületfázis összetétele Cu_6Sn_5 .

IV/2. Tűkristály képződés iparban alkalmazott csatlakozó berendezésen

Következő kísérletem volt, egy olyan csatlakozófelület megvizsgálása, amely ipari felhasználásra is kerül, és tűkristályképződés szempontjából veszélyeztetett. A berendezés csatlakozó felületéről felvétel a 57.a.) ábrán látható. A csatlakozók 0,15 mm-re vannak egymástól, ezért komoly veszélyforrást jelent az esetlegesen kialakuló tűkristály.

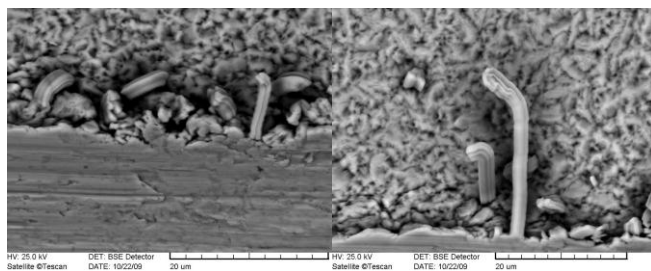
A csatlakozás bontható kötést hoz létre ugyan, de képlékeny alakváltozással jár együtt. Ezen alakváltozás mértéke elérheti azt a kritikus szintet is, melynek során tűkristályok képződnek. Az ón azért is különösen veszélyes ebből a szempontból, mivel a $300^\circ\text{K}/T_{\text{Ónolvadás}} \approx 0,6$ homológ hőmérsékletet eredményez az ónra vonatkoztatva, ezért ebből a szempontból a szobahőmérsékleten történő képlékeny alakváltozás kritikusan megnöveli az ón újrakristályosodási sebességét, valamint annak a lehetőségét, ezzel gyorsítva a potenciális tűkristály képző folyamatot. A mechanikai deformációról egy pásztázó elektronmikroszkópos felvételt tartalmaz a 57.b.) ábra.



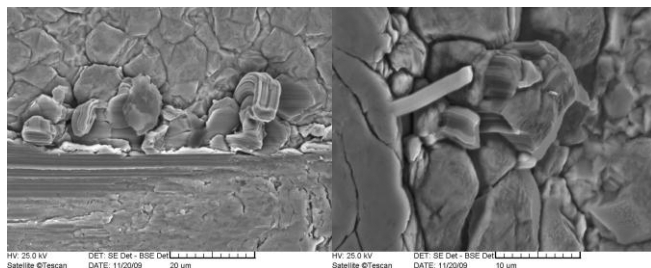
57. a.) ábra Ipari körülmények között használt ónnal bevont csatlakozófelület (cm-es skála). Az ón lábak között 0,15 mm a távolság, ezért 100 μm -es tűkristály már veszélyesnek tekinthető.

57. b.) ábra A csatlakozási folyamat során létrejött mechanikai deformáció a felületen, SEM felvétel

Már az 58. ábrán is jól megfigyelhető, hogy tűkristályok legnagyobb arányban az alakváltozott és a nem alakváltozott felületeken jelennek meg nagyobb számban. Az első vizsgálatban Vickers keménységmérővel lenyomatokat hoztam létre 1; 0,5; 0,3; 0,2 kg terhelő erővel. A terhelések 20 másodpercig tartottak. 5 nap várakozás után pásztázó elektronmikroszkóppal megfigyelve a keménységmérő által létrehozott lenyomatokat, tűkristály képződés nem volt tapasztalható. A következő kísérletben a csatlakozó felületeket 'in situ' vizsgálatnak vettem alá. A csatlakozókat az üzemelés közben megszokott módon csatlakoztattam a csatlakozó felületekhez, majd a terhelést rajta hagytam 0,5, 1, 5, 10, 15, 21, 25, és 30 napon keresztül. Az öt és a 30 napos terhelés utáni SEM felvételek az 58. és 59. ábrán láthatóak.

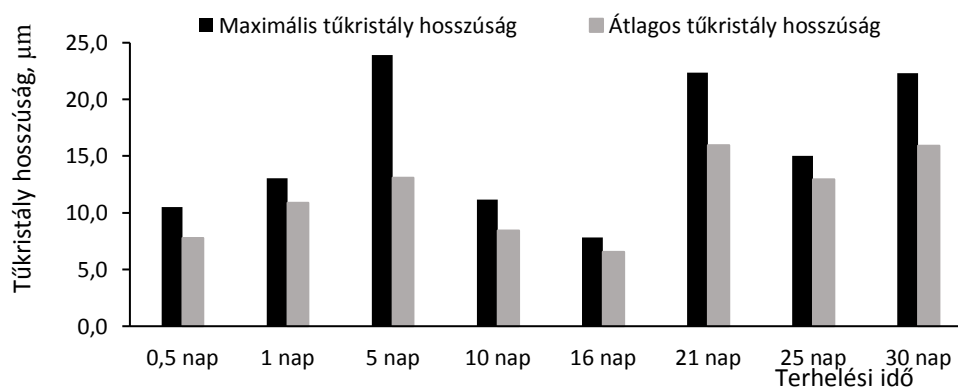


58.ábra Öt napos mechanikai terhelés után keletkezett tűkristályok a csatlakozó felületeken



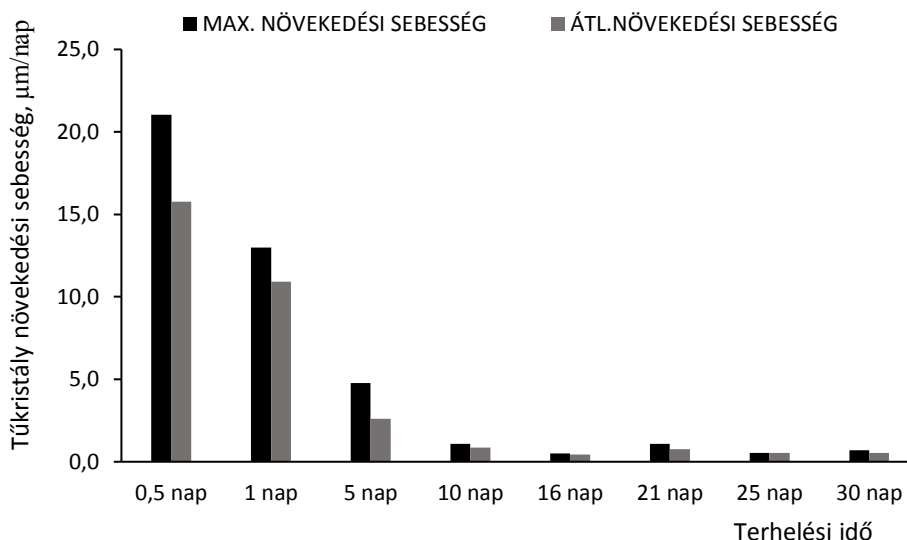
59.ábra Harminc napos mechanikai terhelés után keletkezett tűkristályok a csatlakozó felületeken

A fenti két ábra alapján két dolog figyelhető meg. Egyik oldalról a 6-szoros időbeli különbség nem jelentett egyenesen arányban hosszabb tűkristályokat. A másik fontos megállapítás pedig az, hogy hiába ugyanazon ipari terméken történt a csatlakoztatás kísérlete, az anyag felületi tulajdonságai jelentős mértékben eltérnek egymástól. Ennek tudatában az alábbiakban közlöm a kísérlet során mért és számított eredményeimet. A mért maximális tűkristály hosszúságok értékei az alábbi, 60. ábrán láthatóak. Minden pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvétel látóterében megmértem a leghosszabb tűkristályokat, majd ezeket az adatokat összesítettem. Így lett mintadarabonként egy, maximális hosszúságú érték a tűkristályra, valamint a látóterekben lévő maximális tűkristály hosszúságok átlagaiból egy átlagos hosszúság érték.



60.ábra Maximális és átlagos tűkristály hosszúságok, az eltelt napok függvényében

Jól megfigyelhető, hogy a hosszúságokat tekintve nincsen szoros összefüggés az eltelt napok száma, valamint a kialakuló tűkristályok hosszúságértékei között. Ezért a növekedési sebességértékeket is célszerű kiszámítani, melyek az alábbi, 61. ábrán láthatóak.



61. ábra Tűkristály növekedési sebességek az eltelt napok függvényében

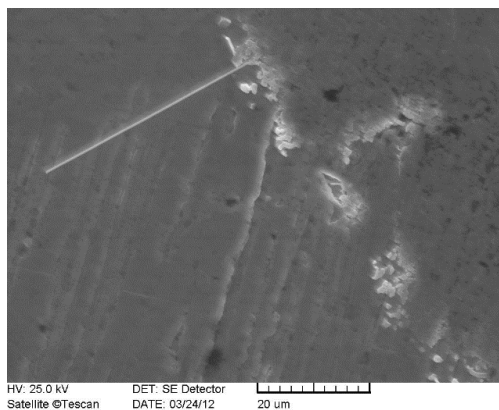
A 61. ábrán jól látszik, hogy a növekedési sebesség értékei az első 5 napban voltak a legnagyobbak. 10 és 30 nap között már nem volt tapasztalható jelentős tűkristály növekedési jelenség. Következő megállapítás az volt a kísérletsorozatban, hogy a 4 leghosszabb tűkristály 80%-ban megadja a tűkristályok veszélyeztető képességét, ezért a következőkben ennyi mérést fogok alkalmazni lenyomatonként.

Összefoglalás - Tűkristály képződés iparban alkalmazott csatlakozó berendezésen

Ipari bevonatokon a vizsgálatok során csak trendszerű összefüggéseket célszerű megfigyelni, tekintettel arra, hogy a bevonatok minősége /pl. vastagság, összetétel, szemcseméret/ igen széles skálán mozoghat. Megállapítható volt, hogy a terhelési idő növekedésével a tűkristály növekedés sebessége exponenciális mértékben lecsökken. Egy adott mintadarab lenyomataim, megállapításaim szerint a 4 leghosszabb tűkristály a veszélyesség több,mint 80%-át meghatározza, ezért optimálisan elégséges lehet egy lenyomaton a tűkristály hosszúságmérésnél a négy leghosszabb tűkristályt lemérni.

IV/3. Tűkristály képződés mechanikai és elektromos terhelés hatására

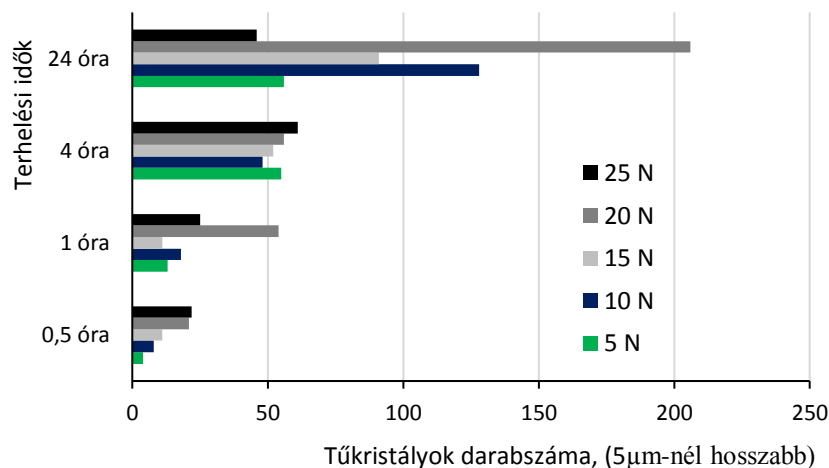
A korábbi fejezetekben már többször volt arról szó, hogy amennyiben feszültség ér egy ónnal bevont csatlakozó felületet, akkor annak hatása lesz a kristályszerkezetre. Az ónnak, mint fémnek alacsony az újrakristályosodási hőmérséklete, és amennyiben képlékeny deformáció is történik a felületen, akkor nagy eséllyel újrakristályosodási folyamat is végbe fog menni. Ebben a fejezetben a mechanikai feszültség, az elektromos feszültség (1 A átfolyó elektromos áram), a hőkezelés és a rétegvastagság hatása lesz megvizsgálva a képződött tűkristály darabszámok függvényében. Több esetben a darabszámok relatív értékei is meg lesznek határozva (tűkristály képződési sebességek). Egy, a bevonaton képződött tűkristály látható az alábbi, 62.ábrán.



62. ábra Mechanikai feszültség hatására keletkezett tükristály (Terhelés: 20 N, terhelési idő, 4 óra)

Mechanikai terhelés hatására kialakult tükristályok darabszámai

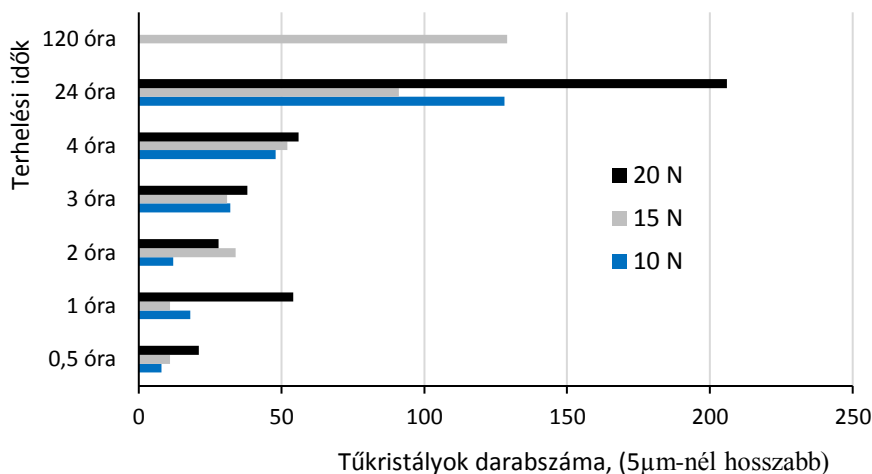
A mechanikai terheléseket a korábbi fejezetekben már meghatározott, 3,5 mm átmérőjű acél csapágygolyó segítségével hajtottam végre. A terhelőerők 5, 10, 15, 20, 25 N értékűek voltak. Az alábbi ábra az 5 μm -nél nagyobb hosszúságú tükristályok darabszám értékeit mutatja be a mechanikai terhelés nagysága, illetve a terhelési idő függvényében (63. ábra).



63. ábra 5 μm -nél hosszabb tükristályok darabszám értékei a lenyomatokon a terhelési időkhöz függvényében. A terhelési időkhöz 0,5 óra-24 óra tartományban vannak.

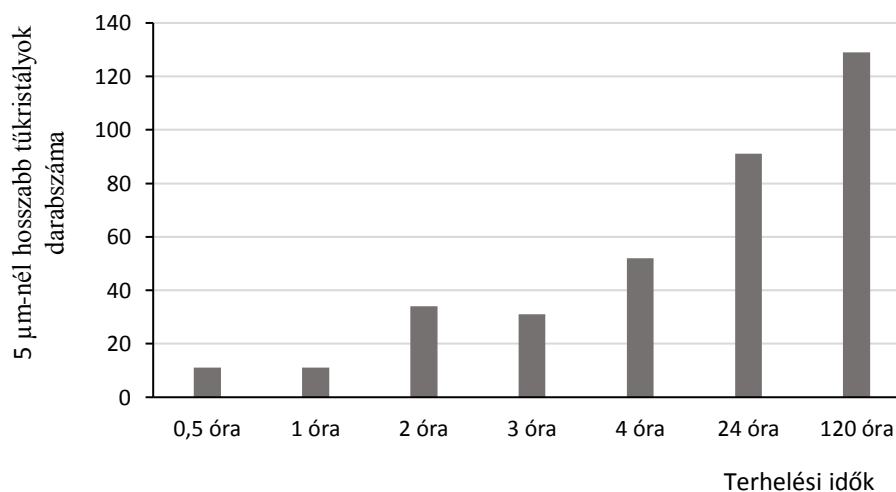
A 63. ábrán jól látszik, hogy minél nagyobb volt a mechanikai terhelés ideje, trendszerűen annál több tükristály képződött. A 0,5 órás, illetve a 4 órás terhelési időknél megfigyelhető minimális összefüggés a terhelő erők nagyságai, illetve a képződött tükristályok számértéke között, vagyis minél nagyobb erővel történt a lenyomat létrehozása, annál több tükristály képződött. A többi csoport esetében nincs ilyen jellegű megfigyelhető tapasztalat.

Az következő ábrán látható mérési eredmény az volt, hogy a 10 N, 15 N és 20 N terhelésértékek esetén több terhelési időt is megvizsgáltam fél órától egészen 120 óra időtartamig (64. ábra). Trendszerűen továbbra is érvényesült az az összefüggés, miszerint minél nagyobbak voltak a terhelési időkhöz, annál több tükristály képződött. A terhelő erők nagyságértékei, illetve a képződött tükristályok számértékei között itt sem volt megfogható, általános összefüggés.



64. *ábra* 5 μm -nél hosszabb tűkristályok darabszám értékei a lenyomatokon a terhelési idők függvényében A terhelési idők 0,5 óra-120 óra között változtak.

A következő, 65. ábrán a 15 N-os terhelő erőket vizsgáltam tovább, és emeltem ki a többi terhelés közül, ugyanis ebben az esetben látszik a legszebben a trend, a terhelési idők és a képződött tűkristályok darabszámértékei között.



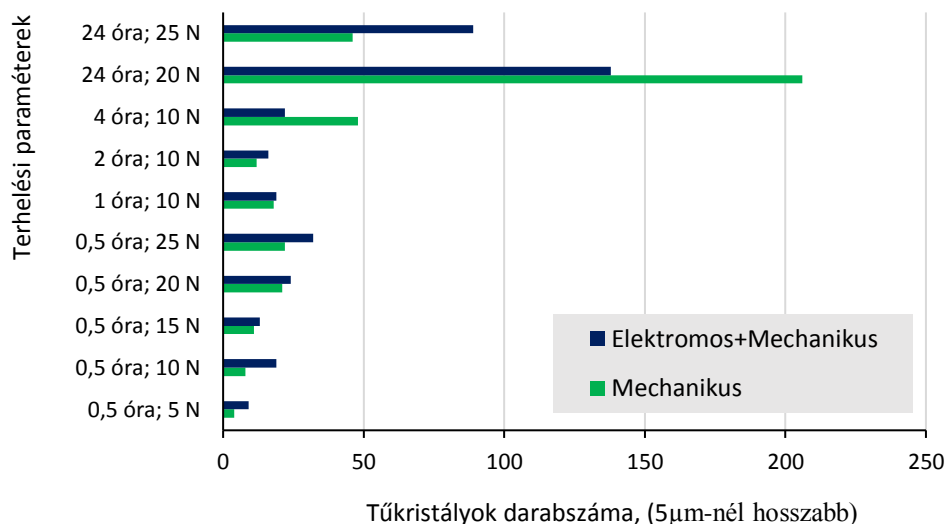
65. *ábra* 5 μm -nél hosszabb tűkristályok darabszám értékei a lenyomatokon 15 N terhelési erők esetén, a terhelési idők függvényében. A terhelési idők 0,5 óra-120 óra között változtak.

Jól látszik a fenti ábrán, hogy három részt lehet megkülönböztetni a terhelési szakaszok közül. Az első a 0,5 illetve az 1 óra. Körülbelül 10 db a képződött tűkristályok darabszáma. A második a kettő és három órás terhelések, körülbelül 30 darabnyi képződött tűkristállyal. A harmadik a négy óra és az azt követő terhelési szakasz, melyben a tűkristályok darabszám értékei akár a 100-at is elérhetik egy adott lenyomaton. Ebben az esetben rögtön megállapítható, hogy a tűkristály képződési folyamata nem áll meg 5-10 órányi terhelés után sem, ezért szükség van nagyobb idejű terhelési értékek bevezetésére a későbbi méréseim

esetében is. A következő alpontokban az elektromos feszültség, a hőkezelés és az ón bevonatréteg változásának hatását fogom elemezni.

Elektromos feszültség hatása a tűkristály képződésre

A korábbi fejezetekben részleteztem, hogy lehetőség van a mérő rendszer használatakor mechanikai terhelés és 1 A átfolyó elektromos áram együttes alkalmazására. A kiegészítő elektromos terhelés hatása összehasonlítva az elektromos terhelés nélküli mintákkal a 66. ábrán látható.

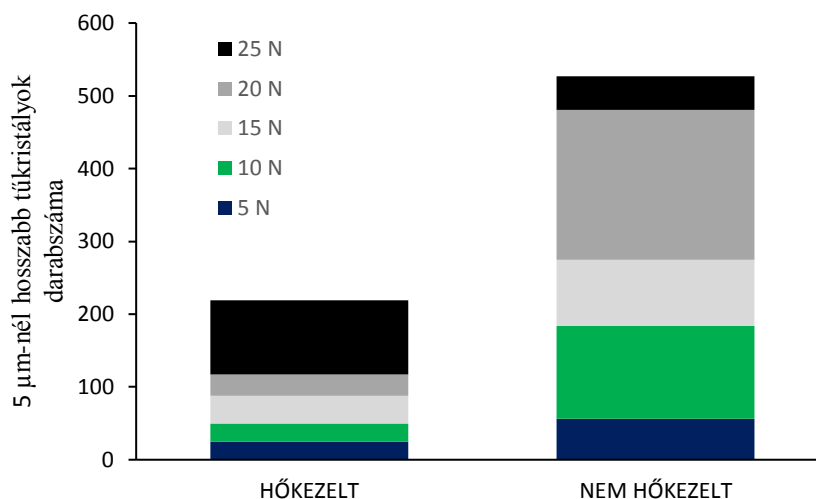


66. ábra 5 μm -nél hosszabb tűkristályok darabszám értékei a lenyomatokon elektromos feszültséggel terhelt, illetve nem terhelt esetekben.

A fenti, 78. ábrán jól látszik, hogy a vizsgált 10 esetből 8 esetben volt magasabb a képződött tűkristályok száma azokban az esetekben, amikor a mechanikai terhelés elektromos terheléssel is kiegészült, a legtöbb esetben azonban az eltérés nem volt jelentős. Sőt, ha a kiugró, 24 órás, 20 N-os terhelést is figyelembe vesszük, akkor körülbelül megegyezik az elektromos terheléssel és terhelés nélkül kialakult tűkristályok darabszámértéke. Ha nem vesszük figyelembe, akkor kb. 25%-kal több tűkristály képződik 1 A átfolyó elektromos áram hatására.

Hőkezelés hatása a képződött tűkristályok darabszámára

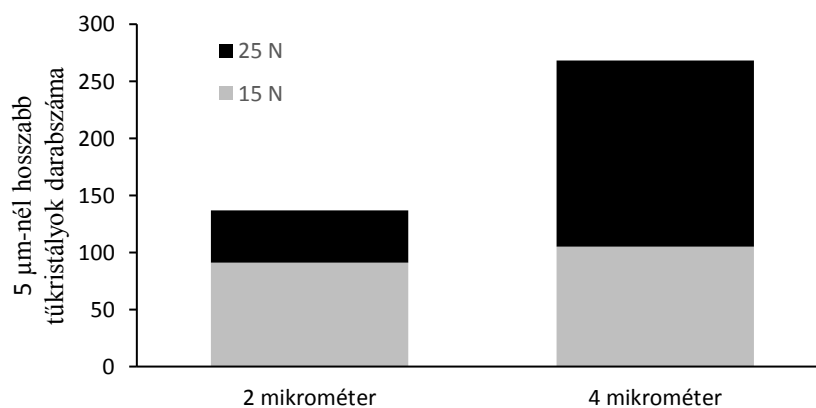
A bevonatolt mintákat 1 órán keresztül hőkezelttem 150 °C-on normál atmoszférában. Ezután megvizsgáltam, hogy különböző terhelőerőkkel végrehajtott 24 órás terhelések hatására milyen különbségeket lehet felfedezni a képződött tűkristályok darabszám értékei között hőkezelt és nem hőkezelt esetekben. Az alábbi, 67. ábrán jól látszik, hogy a nem hőkezelt esetben 2,5-szer több tűkristály képződik, mint hőkezelt esetben. Ennek a jelenségnek két fő oka lehet. Egyik oldalról az emelt hőmérséklet hatására megvastagodik az ón oxid réteg, a másik oldalról pedig feszültség csökkenés jön létre az ón bevonat rétegben. A legmagasabb, 25 N-os terhelés esetén megfigyelhető, hogy több mint kétszer annyi tűkristály képződött a hőkezelt bevonaton, mint a nem hőkezelt. Ennek feltételezhetően az a magyarázata, hogy már akkora a lenyomatot létrehozó feszültség, hogy jelentős mértékben károsítja az ón oxid bevonatot, utat nyitva ezzel nagy számú tűkristály képződésének. A feszültség gradiens pedig ezen okokból magasabb is lesz, mint a nem hőkezelt bevonaton, ezért nagyobb számban képződnek tűkristályok.



67. ábra 5 μm-nél hosszabb tűkristályok darabszám értékei a lenyomatokon hőkezelt és nem hőkezelt darabok esetén. A lenyomatot kialakító erő is vizsgálatra került. Terhelési idő: 24 óra.

Ón bevonatréteg vastagság változásának hatása a képződött tűkristályok darabszámára

A bevonatréteg vastagságának változtatása esetén két jelenséget lehet megvizsgálni. Egyik oldalról ugyanis minél vékonyabb egy adott bevonatréteg, annál kevesebb potenciális tűkristály képződéshez felhasználható alapanyag áll rendelkezésre. Másik oldalról viszont, minél vastagabb a bevonat a terhelő feszültség annál jobban el tud oszlni a rétegben, csökkentve az egységnyi térfogatra és felületre jutó feszültséget. A vizsgálataim során 2 illetve 4 μm vastagságú bevonatokat vizsgáltam. Az alábbi, 68. ábrán látható a bevonat vastagságok hatása a képződött tűkristály darabszámokra.



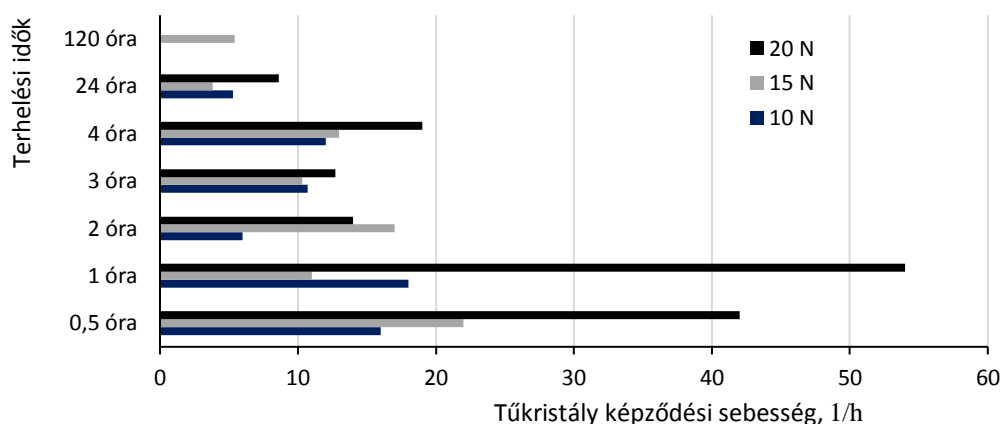
68. ábra 5 μm-nél hosszabb tűkristályok darabszám értékei a lenyomatokon 2 és 4 μm-es ón bevonatok esetén. Terhelési idő: 24 óra.

Jól látszik, hogy 4 μm-es bevonat esetén körülbelül kétszer annyi tűkristály képződött, mint a 2 μm-es bevonat esetén. Különösen nagy az eltérés a 25 N erővel terhelt minták esetén, 3,5-szer több tűkristály képződött a 4 μm-es bevonatokon a 2 μm-es bevonatokhoz képest. Az eredményekből arra lehet következtetni, hogy 4 μm-es bevonatok esetén még nem oszlik szét annyira a mechanikai terhelés során kialakult feszültség, hogy az befolyásolja a tűkristály képződés folyamatát, de a nagyobb mennyiségű ón alapanyag felhasználódik tűkristályok képződésére és növekedésére. A következő részben a fejezet bevezető

részében már említett, kialakult tűkristály darabszámok relatív értékeit fogom megvizsgálni. A terhelési időhöz viszonyítok, az így kialakult mennyiségeket képződési sebességeknek fogom nevezni, mértékegysége db/h lesz.

Relatív tűkristály képződés, tűkristály képződési sebesség

Az előző részben bemutattam azokat az eredményeket, melyek azzal kapcsolatosak, hogy adott idő alatt mennyi tűkristály képződik, különböző külső behatások esetén. Azonban célszerű kiszámolni a képződési sebességet is, hogy pontosabb képet kaphassunk a különböző terhelési körülményekről. Az alábbi, 69. ábrán a tűkristály képződési sebességek láthatóak. Az első megfigyelés az ábrával kapcsolatban, hogy gyakorlatilag kivétel nélkül, minél nagyobb terhelési időt alkalmaztam, annál alacsonyabb lett a tűkristály képződés sebessége. A legnagyobb visszaesés a 20 N erővel terhelt mintadarabokon figyelhető meg, míg ez az érték jóval kevesebb a 10 N és 15 N terhelésű mintadarabokon. A 20 N erővel terhelt darabokon a képződési sebesség 1/10-ed részére esik vissza (1 óra – 24 óráig tartó terheléseket összehasonlítva). Ekkora visszaesés a többi esetben nem figyelhető meg.



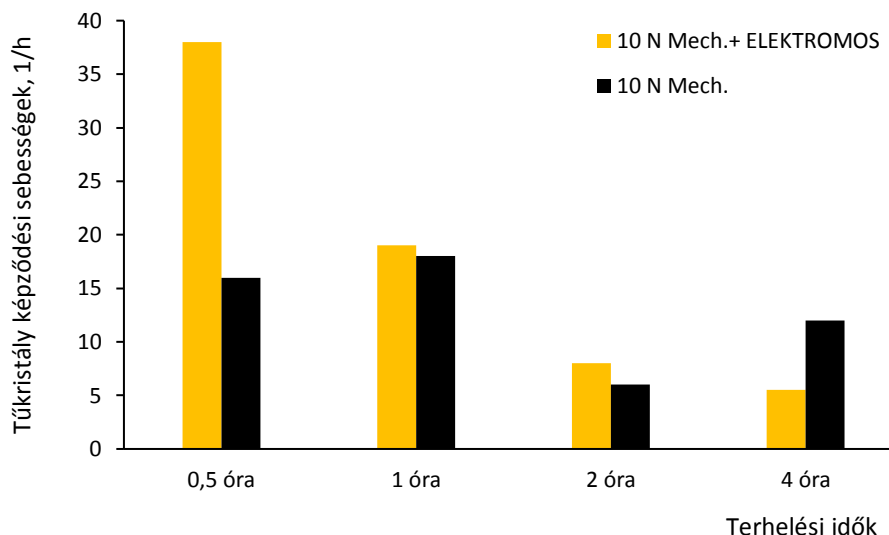
69. ábra Tűkristályok képződési sebesség értékei (db/h) különböző terhelési időekkel és erőkkel. Mechanikus terhelés.

Egyértelmű, hogy a 20 N-os terhelés drasztikusabb képlékeny alakítást végez a mintákon, mint a 10 illetve a 15 N terhelő erejű. Az eredmények alapján viszont úgy tűnik, hogy a nagyobb mértékű képlékeny alakváltozás során keletkezett maradó feszültség gyorsabban csökken, mint a kisebb maradó feszültségek.

Tűkristály képződési sebesség vizsgálata elektromos feszültség alkalmazása esetén

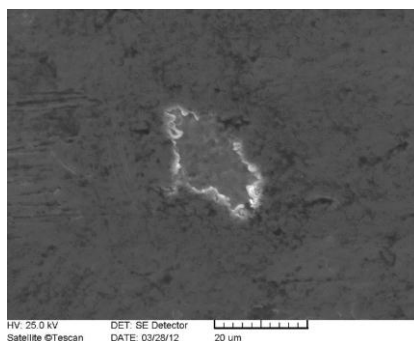
Az előző pont alapján célszerű összehasonlítani, hogy a mechanikai feszültség mellett, az átfolyó elektromos áram alkalmazása miképpen befolyásolja a tűkristály képződés sebesség értékeit. A 70. ábrán jól látható, hogy mind a mechanikus, mind pedig a mechanikus és elektromos terhelésnél, a terhelési idő növekedésével, csökkenő tendenciát mutat a tűkristály képződés sebessége. A különbség inkább az arányokban van, ugyanis az elektromos feszültséggel is terhelt mintákon drasztikusabban csökken a tűkristály képződés sebessége, a terhelési idő növekedésével (körülbelül 1/7 részére). A másik, ami megfigyelhető, hogy a terhelés első két órájában magasabb a tűkristály képződés sebessége az elektromosan is terhelt mintadarabokon, míg a 4 óráig terhelt darabok esetén ez a tendencia éppen fordított. Összességében ezen adatokból azt lehet megállapítani, hogy a terhelés legelső fázisában van hatása az átfolyó elektromos áramnak a tűkristályok képződésére. A terhelés első fél órájában a tűkristály képződési sebessége

két és félszer nagyobb az elektromos feszültséggel is terhelt mintákon, így a terhelés ezen fázisa kiemelt jelentőséggel bír, egy esetleges csatlakozó tesztelés során.



70. ábra Elektromos és mechanikai feszültség hatására keletkezett tűkristályok

Az alábbi, 71. ábrán egy elektromosan terhelt felületen kialakuló, tűkristály csírok láthatóak.



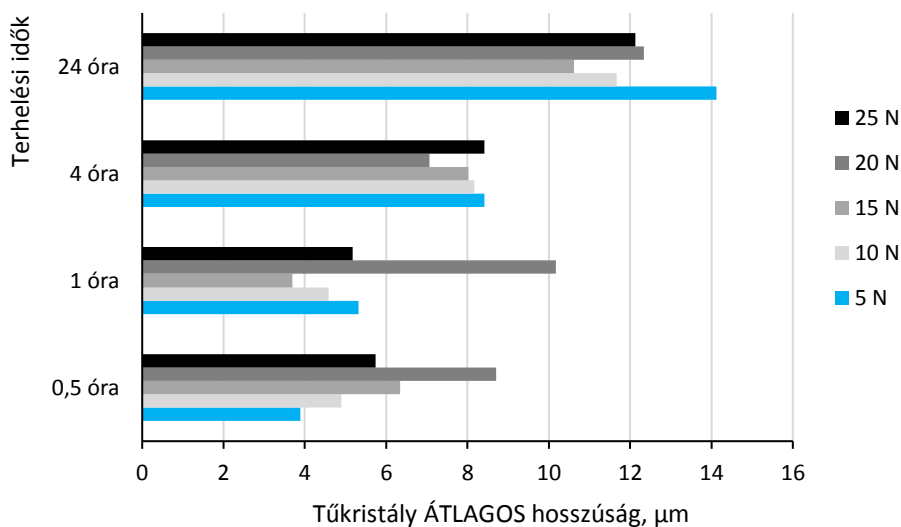
71. ábra Mechanikai és elektromos feszültségek hatására keletkezett tűkristály csírok (Terhelés: 20 N, terhelési idő: 4 óra)

Tűkristály hosszúság értékeinek meghatározása, mechanikai és elektromos terhelés hatására

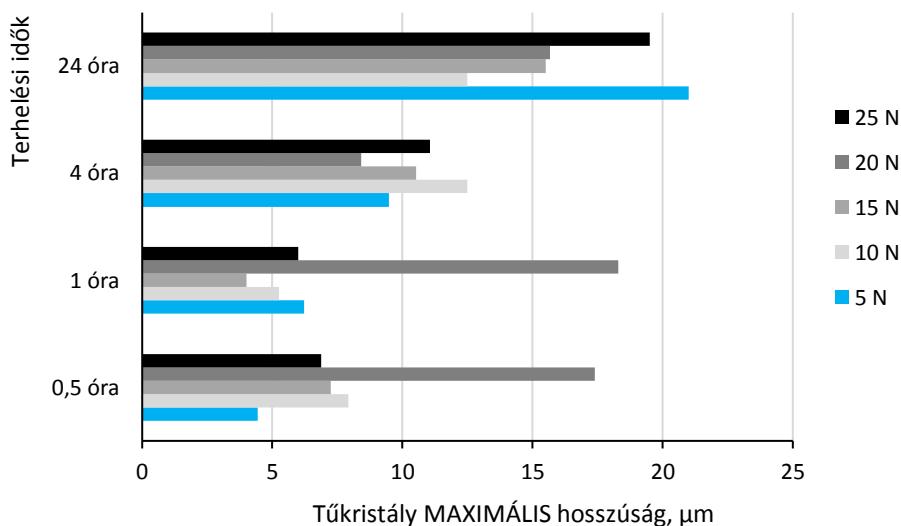
Az előző fejezet részben meghatároztam, hogy mennyi tűkristály képződik mechanikai- illetve mechanikai és elektromos feszültség együttes hatására. Ez fontos információ, ha azt szeretnénk meghatározni, hogy egy adott alapanyag milyen mértékben hajlamos a tűkristály képződés jelenségére. Ezen felül természetesen meg kell határozni azokat az értékeket, amelyek a kialakult tűkristályok hosszúságaival vannak kapcsolatban. A kísérleteket leíró részben már volt arról szó, hogy minden lenyomaton a négy leghosszabb tűkristály hosszúságértéket határoztam meg, melyekből átlagot számítottam (Átlagos tűkristály hosszúság). Az átlagértékeken felül természetesen megmértem a lenyomaton képződött leghosszabb tűkristály hosszúságértékét is. Ezen két fő adat lesz feltüntetve pontokba szedve a következő fejezethez tartozó diagramokon. A kiértékelés a darabszámokkal foglalkozó fejezethez hasonló sorrendben kerül bemutatásra.

Mechanikai terhelés hatására kialakult tűkristály hosszúságok értékei

Az alábbi két diagramon (72. és 73. ábra) láthatóak a 0,5; 1; 4; és 24 órás mechanikai terhelés során kialakult átlagos és maximális tűkristály hosszúságok. A terhelési idő növekedésével megfigyelhető, hogy hosszabb tűkristályok képződnek.



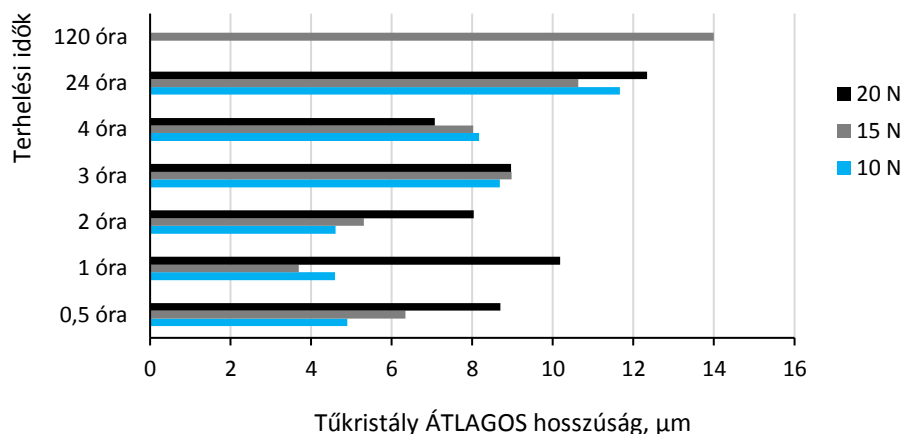
72. ábra Tűkristály ÁTLAGOS hosszúságértékek a lenyomatokon. A terhelési idők 0,5 óra-24 óra tartományban vannak.



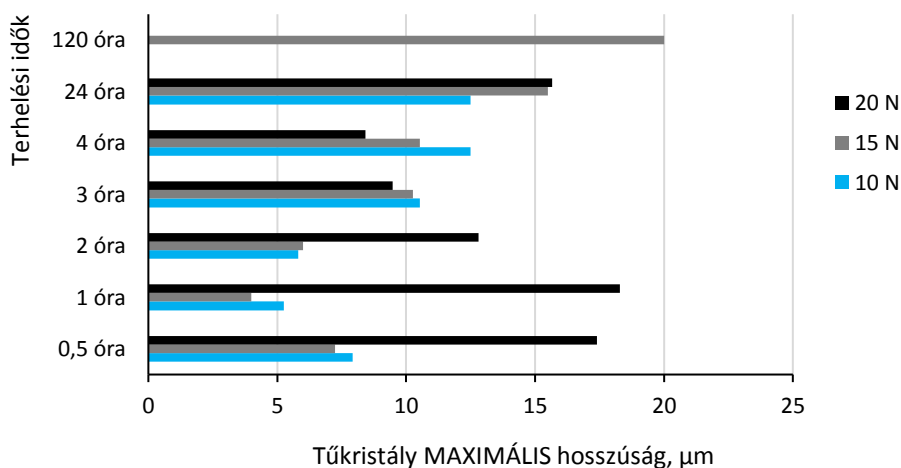
73. ábra Tűkristály MAXIMÁLIS hosszúságértékek a lenyomatokon. A terhelési idők 0,5 óra-24 óra tartományban vannak.

Kitűnően megfigyelhető, hogy például a 0,5 órás terhelési értékekhez képest, a 24 órán keresztül terhelt -tehát 48-szor hosszabb ideig terhelt- mintadarabok lenyomatain, alig több mint kétszer olyan hosszú tűkristályok képződtek. Ezen felül kimondható, hogy a terhelő erő nagysága és a kialakult átlagos tűkristály hosszúságok között nem állapítható meg összefüggés. Ezen összefüggések (nagyobb terhelési idők –

hosszabb tűkristályok; mechanikai feszültség nincs hatással a kialakult tűkristály hosszúságokra) ugyanúgy megállapíthatóak a MAXIMÁLIS tűkristály hosszúságokat vizsgálva (73. ábra). A fentebbi eredmények hatására célszerű volt több terhelési idővel is megmérni azt, hogy milyen hosszúságú tűkristályok képződnek a lenyomatokon. Ezen eredményeket az alábbi két (74. és 75.) ábra tartalmazza.



74.ábra Tűkristály ÁTLAGOS hosszúságértékek a lenyomatokon. A terhelési idők 0,5 óra-120 óra tartományban vannak.

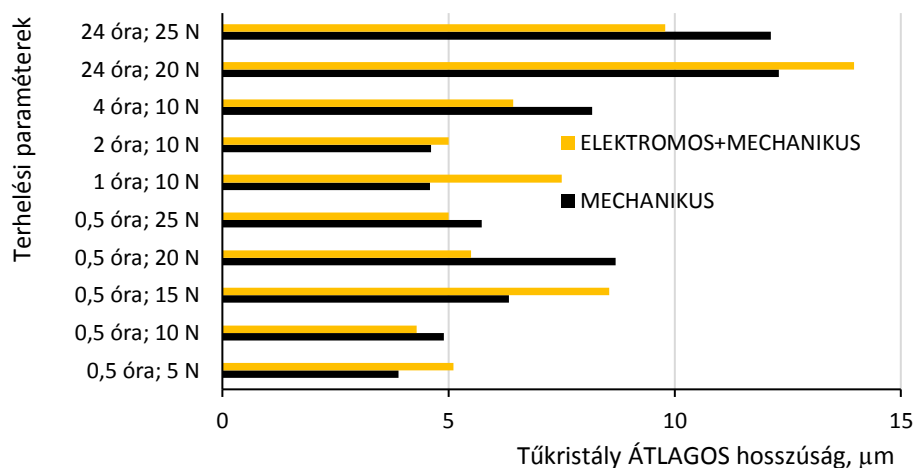


75.ábra Tűkristály MAXIMÁLIS hosszúságértékek a lenyomatokon. A terhelési idők 0,5 óra-120 óra tartományban vannak.

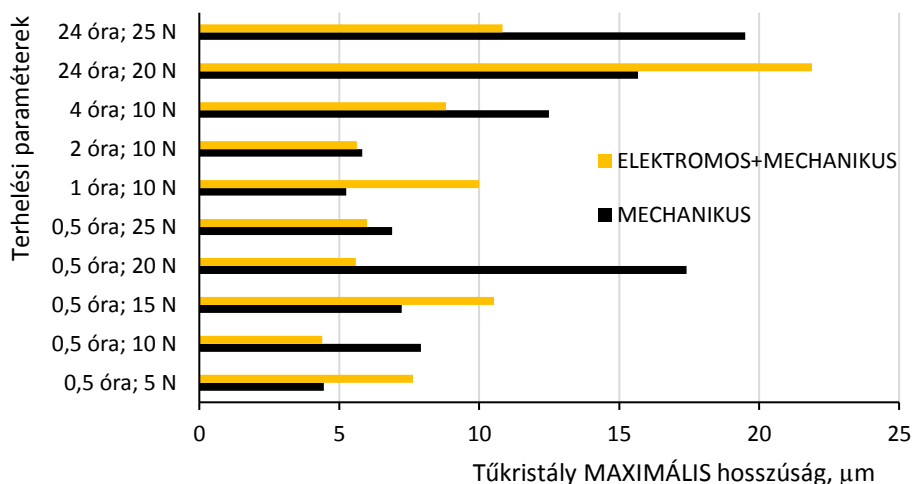
Jól látszik, hogy a 0,5 órás terhelési időnél tapasztalható 6 μm körüli tűkristály hosszúságok, a mintadarab 120 órás terhelése után sem növekszenek meg 15 μm -nél hosszabbra. A maximális hosszúságoknál is nehezen található olyan, ahol a 240-szeres terhelési idő esetén kialakuló tűkristály hosszúságok nagyobbak lennének, a kezdeti, fél órás érték 3-szorosánál. Ezen felül a terhelés nagyságának ebben az összehasonlításban is kevés szerepe van a kialakuló tűkristályok hosszúságában.

Az előzőekben összesítettem a lenyomatokon mechanikai feszültség hatására kialakuló tűkristályok maximális illetve átlagos hosszúság értékeit. Az alábbiakban össze fogom hasonlítani a mechanikai feszültséggel terhelt mintadarabokon tapasztalható tűkristály hosszúságokat a mechanikai és elektromos feszültségekkel egyaránt terhelt darabokkal. Meg lehet állapítani, hogy az elektromos feszültség (átfolyó

elektromos áram) hatása nem kimutatható a mintadarabokon, sem az átlagos hosszúság értékeket, sem pedig a maximális tűkristály hosszúság értékeket megvizsgálva (76. és 77. ábra).



76.ábra Tűkristály átlagos hosszúságértékei a lenyomatokon elektromos feszültséggel terhelt, illetve nem terhelt esetekben.

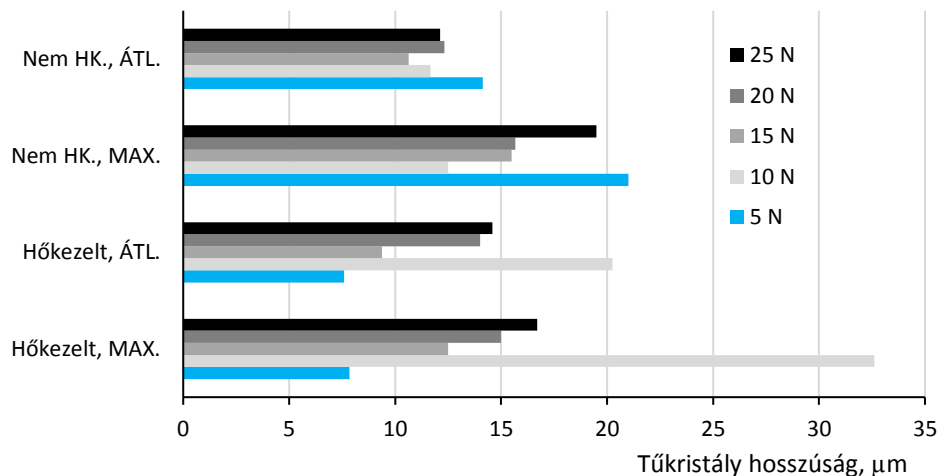


77.ábra Tűkristály maximális hosszúságértékei a lenyomatokon elektromos feszültséggel terhelt, illetve nem terhelt esetekben.

Hőkezelés hatása a képződött tűkristályok hosszúság értékeire

A hőkezelés lehetséges hatásait a bevonatra, a darabszámok vizsgálatakor már említettem. Jelen esetben a kialakult tűkristályok hosszúságértékeit elemzem hőkezelt, illetve nem hőkezelt (HK és NHK) darabok esetén. A terhelések 24 órán keresztül tartottak minden esetben. A hőkezelés során a minták olyan átalakulást szenvednek, hogy a terhelés hatására kialakult tűkristály darabszámok drasztikusan visszaesnek (előző részfejezet). Azonban az alábbi, 78.ábrára tekintve, ami legelőször feltűnik, hogy nincs egyértelműen összefüggés a kialakult tűkristály hosszúság értékei és a hőkezelés hatása között. Ezen felül ráadásul az átlagos tűkristály hosszúságok sok esetben magasabbak a hőkezelt mintákon. A következő megállapítható tulajdonság, hogy a legkisebb, 5 N-os terhelések a nem hőkezelt mintákon a leghosszabb tűkristályokat hozzák létre, míg a hőkezelt mintákon a legkevésbé hosszúakat. Ennek az az oka, hogy ilyen minimális

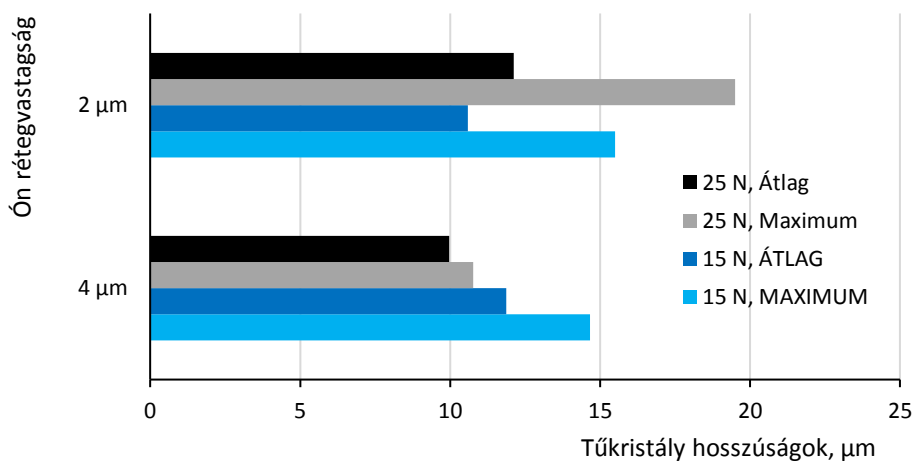
terhelés a hőkezelt minták vastagabb oxid rétegét nem képes hatékonyan feltörni. A 10 N-os terhelések viszont már nagy hatékonysággal hoznak létre tűkristályokat a hőkezelt mintadarabokon.



78. ábra A tűkristály hosszúságértékei a lenyomatokon hőkezelt és nem hőkezelt darabok esetén. Mechanikai terhelési idő: 24 óra.

Ón bevonatréteg vastagság változásának hatása, a képződött tűkristályok hosszúság értékeire, 24 órás terhelési idő.

Az ón bevonatréteg vastagsága valamilyen mértékben hatással kell, hogy legyen a kialakult tűkristályok hosszúságértékeire. A következő, 79. ábrán látható egy összefoglalás a mért hatásokról. A különbség a 2 illetve a 4 µm-es rétegvastagság között csak minimális. Egy dolog azonban megfigyelhető, a 2 µm-es rétegvastagság esetén 15-ről 25 N-ra növelve a feszültséget a tűkristály hosszúságok körülbelül 20%-kal megnőnek. A 4 µm-es ón rétegvastagság esetén ez pont fordított, abban az esetben, ha 15-ről 25 N-ra növelem a terhelési erőt akkor a kialakult tűkristályok 20%-kal alacsonyabbak lesznek. Ennek oka, hogy a feszültség jobban eloszlik a 4 µm-es rétegvastagságú mintákon. A teljes táblázatot tekintve azonban a 2 és a 4 µm-es lenyomatok között a kialakuló tűkristály hosszúságok szempontjából különbség nem fedezhető fel.

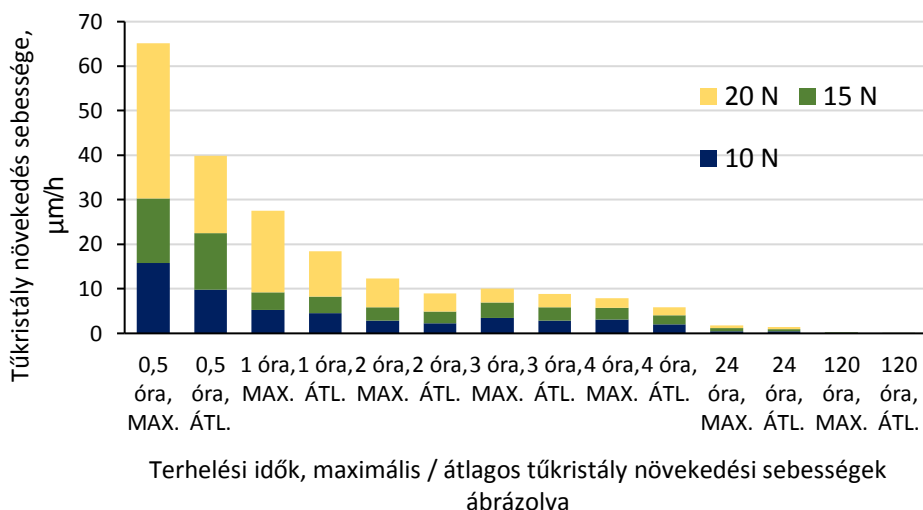


79. ábra Tűkristály hosszúságok értékei a lenyomatokon 2 és 4 µm-es ón bevonatok esetén. Terhelési idő: 24 óra.

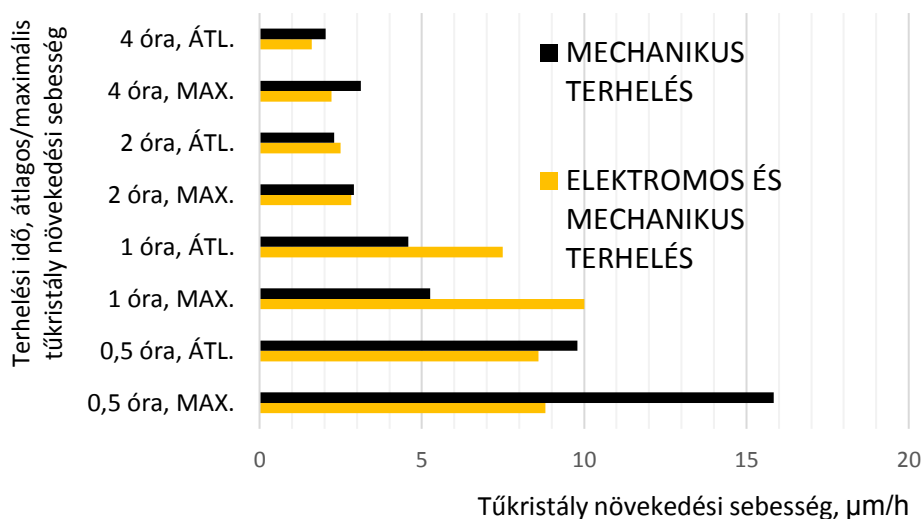
Relatív túkristály növekedés, túkristály növekedési sebesség

Az előző alfejezetekben már említettem, hogy szükséges megvizsgálni a relatív túkristály növekedési sebességeket, hiszen sok eredmény abszolút értékben kifejezve nem volt egyértelmű. Az alábbi két diagram (80 és 81. ábra) alapján arra keresek választ, hogy a túkristály növekedése hogyan függ a terhelési időtől. Az első ábrán különböző terhelési feszültségek alapján vizsgálom meg a feltett kérdést.

Az ábráról kiderül, hogy a legmagasabb túkristály növekedési sebességekhez a legmagasabb, 20 N-os terhelés vezetett. A másik fő megállapítás, hogy a terhelési idő előre haladásával a növekedési sebesség gyakorlatilag exponenciális mértékben csökken. 24 óra után már a növekedési sebesség értéke gyakorlatilag közelít a 0-hoz.



80. ábra Növekedési sebesség értékek a terhelési idő és a terhelés nagyságának függvényében

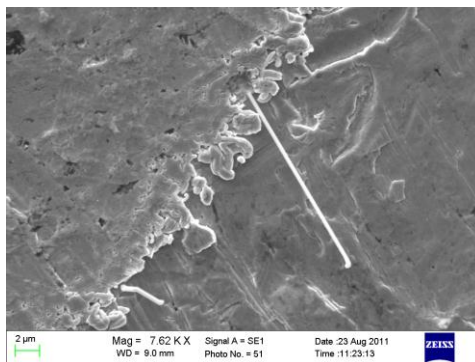


81. ábra Növekedési sebesség értékek az idő függvényében, elektromos feszültséggel terhelt, illetve nem terhelt esetben.

Az előző diagramon (93. ábra) a mechanikai és a mechanikai és elektromos terhelések különbségét hasonlítottam össze. Látszik, hogy elektromos feszültség hatására a sebességcsökkenés sokkal alacsonyabb lesz, mint kizárólag mechanikai feszültséggel terhelt mintadarabokon. Ennek valószínűsíthető oka, hogy az elektromos feszültség hatására körülbelül egy fél órával tovább tart a túkristályok intenzív növekedése, és csak ezután kezd el csökkenni a növekedési sebesség értéke.

Összefoglalás - Túkristály képződés mechanikai és elektromos terhelés hatására

Szükséges volt egy olyan kísérleti és mérési sorozat végrehajtása, amelynek során iparban használt ón bevonattal, ipari körülmények között ellátott mintákat használtam fel. Ebből számtalan értékes tapasztalatra lehetett szert tenni, amely elősegíti, hogy ipari körülmények között is lehessen vizsgálni egy bevonat hajlamosságát a túkristály képződésre és növekedésre (82. ábra). Az ipari mintákat (motorvezérlő berendezés csatlakozó felületei) a túkristály képződés és növekedés szempontjából vizsgáltam meg. A terhelés ebben a fejezetben már reprodukálható módon történt, a mérés során a terhelési erőket és a terhelési időket lehetett megváltoztatni. A kísérletsorozatot két fő csoportra osztottam, egyik esetben a kialakult, 5 μm -nél hosszabb túkristályok darabszám értékeit, illetve ezen értékeket az idő függvényére vonatkoztatva, vagyis a relatív túkristály képződés sebességét határoztam meg. A másik esetben a kialakult túkristályok hosszúságértékeit vizsgáltam meg, valamint ezen értékeknek a relatív értékét, vagyis a túkristály növekedés sebességértékeit.



82.ábra Mechanikai feszültség hatására keletkezett ón túkristályok (1 óra terhelési idő, 20 N terhelési erő)

Megállapítható volt, hogy a lenyomatot létrehozó erők csak kismértékben vannak hatással a képződő túkristályok darabszámára, illetve hosszúság értékeire. Az idő hatása már jobban kimutatható volt, nagyobb terhelési időt alkalmazva több túkristály képződött, illetve ezen túkristályok hosszúsága is nagyobb volt. Azonban, ha a relatív értékekre tekintünk, akkor kivétel nélkül azt lehetett tapasztalni, hogy magasabb terhelési idők lassabb túkristály képződési és növekedési sebességeket eredményeztek. Vagyis a terhelés elején dinamikus túkristály képződés és növekedés indult meg, amely értékek a terhelési idő előre haladásával egyre jobban lecsökkennek.

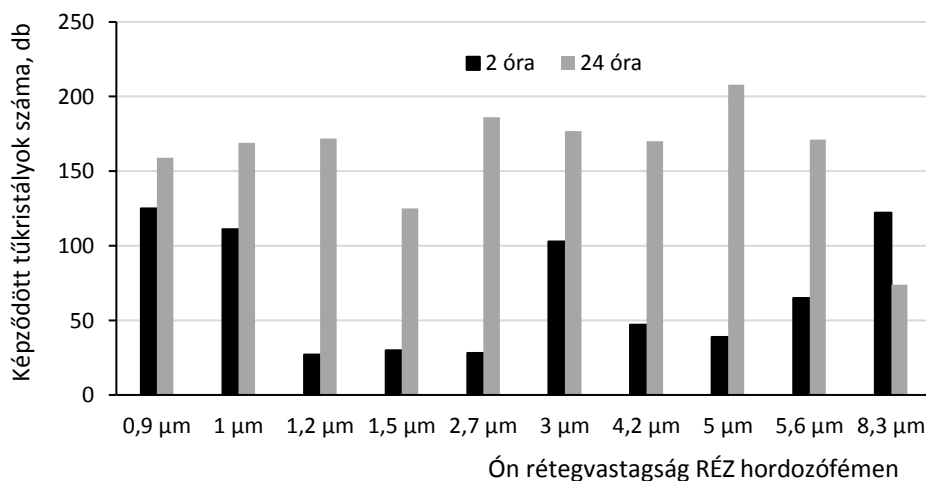
A hőkezelés (150 °C, 1 óra) kevesebb túkristály képződéséhez vezetett, azonban a kialakuló túkristályok hosszúságértékei ennek hatására nem csökkentek le. 4 μm -es ón rétegvastagság alkalmazása esetén több túkristály képződött, azonban a kialakuló túkristályok hosszúság értékeire az ón rétegvastagság növekedése nem volt hatással. Elektromos feszültség (1 A átfolyó elektromos áram) nem volt érzékelhető hatással a keletkezett túkristályok darabszám és hosszúságértékeire, azonban lökést adott a terhelés elején a képződéshez és a növekedéshez, amit a sebesség ábrákból lehetett leolvasni (később csökken le a képződési és a növekedési sebesség, mint az elektromos feszültséggel nem terhelt darabokon).

IV/4. Hull cellás kísérletsorozat eredményei

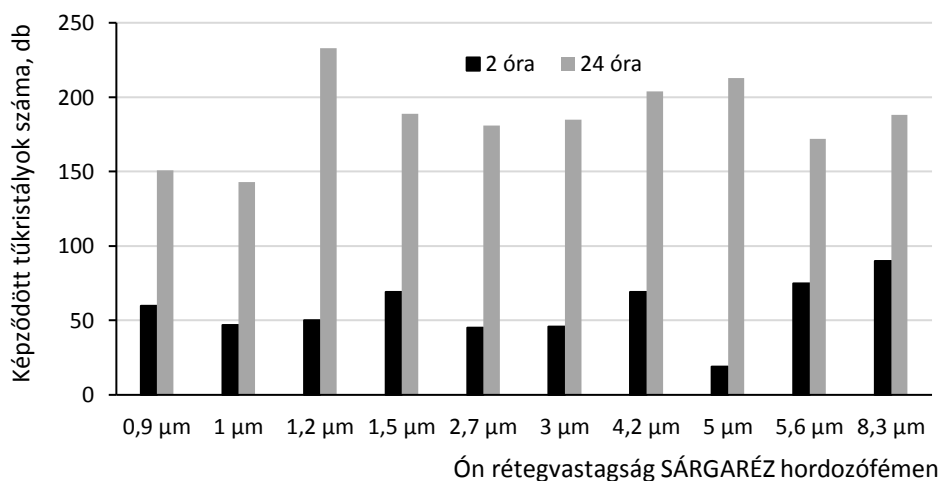
A Hull cellás kísérletsorozatról annyi állapítható meg, hogy a legnagyobb előnye az, hogy egy adott hordozó felületre több különböző tulajdonsággal rendelkező (rétegvastagság, szemcseszerkezet) ón bevonat is felvihető. A kísérletek kiértékelését először a tűkristály darabszámok, majd a tűkristály hosszúságértékek alapján végeztem el.

Hull cellás kísérletsorozat alapján képződött tűkristály darabszámok

Az első vizsgálataimban a különböző rétegvastagságokon képződött tűkristályok számát fogom összehasonlítani. A dolgozatban már említésre került, hogy a hordozófémek réz és sárgarézt alapanyagúak voltak. Réz hordozófém esetén, a lenyomatokon képződött tűkristályok számát tartalmazza a 83. ábra. Természetesen jól látszik, hogy az esetek többségében több tűkristály keletkezett a 24 órás terhelés során a 2 órás terhelési értékekkel összehasonlítva. Azonban a különbség nincsen 3-szoros sem, míg a a terhelési idők között 12-szeres különbség van. Ezen felül megállapítható az ábráról, hogy a 2 órás értékek esetén a szórásértékek nagyobbak, mint a 24 órás terhelési értékek esetén.



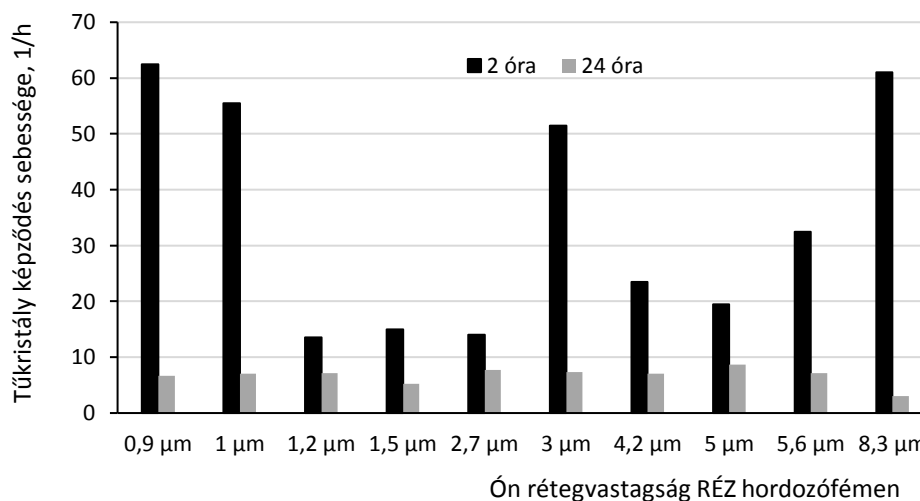
83. ábra Képződött tűkristályok száma a lenyomatokon, **RÉZ** alapanyagú hordozófém esetén



84. ábra Képződött tűkristályok száma a lenyomatokon, **SÁRGARÉZ** alapanyagú hordozófém esetén

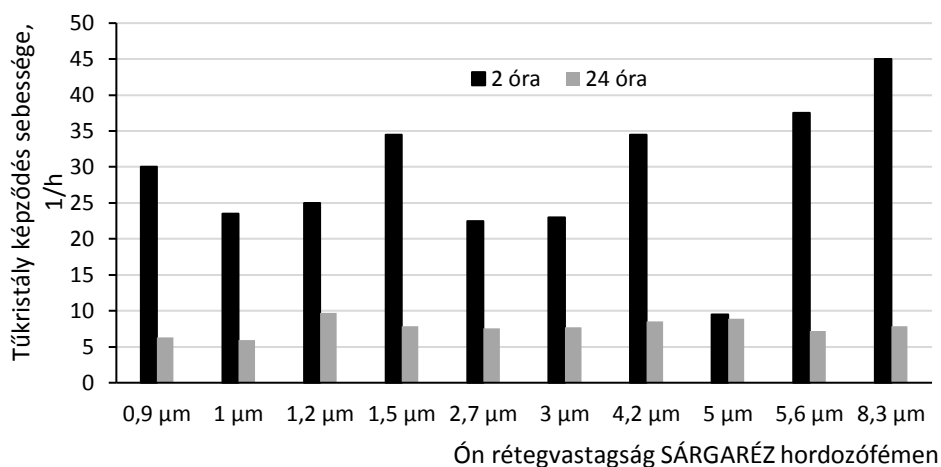
Az előző, 84. ábrán, hasonlóan a 83. ábrához, a képződött tűkristályok számértékeit tüntetem fel, azonban a hordozó fém ebben az esetben sárgaréz volt.

A réz hordozófelülethez hasonlóan, ebben az esetben is megállapítható, hogy 24 órás terhelések során több tűkristály képződik, mint a 2 órás terhelések esetén. A különbség is körülbelül 3-szoros, hasonlóan az előző esethez. Itt azonban nem mutatnak akkora szórást a két órás értékek, amekkorák a réz hordozófémén tapasztalhatóak voltak. Szintén megfigyelhető a 24 órás terheléseknél egy enyhén emelkedő tendencia a rétegvastagság növekedésével összefüggésben. Az eredmények alapján megvizsgáltam természetesen a tűkristály képződési sebességeket, melyek a 85. és a 86. ábrán láthatóak.



85. ábra Tűkristály képződési sebesség **RÉZ** alapanyagú hordozófém esetén

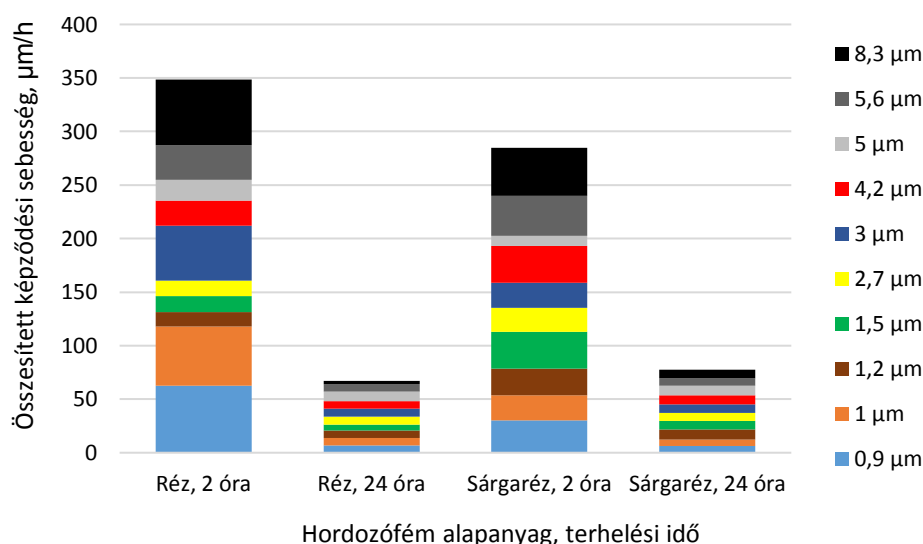
A 97. ábrán RÉZ hordozófém esetén láthatóak a képződési sebességek. A 24 órás terheléseknél a képződési sebességek kivétel nélkül 10 db/h alatt maradnak, míg a 2 órás terhelések esetén, négy esetben 50 db/h felett vannak. Az átlagos különbség ötszörös. A SÁRGARÉZ hordozófém esetén mért eredményeket a 86. ábra tartalmazza.



86. ábra Tűkristály képződési sebesség **SÁRGARÉZ** alapanyagú hordozófém esetén

A 24 órás terheléseknél, SÁRGARÉZ hordozófém esetén sem emelkedik a képződési sebesség 10 db/h felé. Egy minimálisan növekvő tendencia megfigyelhető a rétegvastagságok növekedésének függvényében. Itt kevesebb, mint négyszeres a különbség, és egy esetben sem megy a 2 órás esetekben a sebességérték 50 db/h felé.

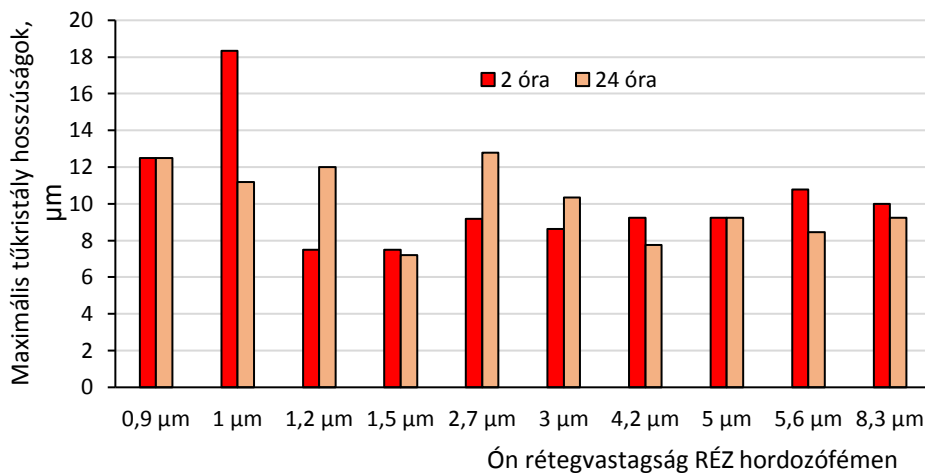
Mind a réz, mind pedig a sárgarézt hordozófémek esetén a növekedési sebességeknél az tapasztalható, hogy a 2 órás terheléseknél igen nagymértékű a szórás a 24 órás terhelésekhez képest. A képződési sebességek eredményeit célszerű volt összesíteni. Ennek az összesítésnek az eredményei a 87. ábrán láthatóak. Az oszlopokon belül még nyilvánvalóbbá válik, hogy milyen jelentős eltérések vannak a különböző rétegvastagságú bevonatok között. A másik megfigyelhető dolog az, hogy a két órás terhelések esetén, a sárgarézt hordozófémen körülbelül 20%-kal alacsonyabb a képződési sebesség, mint a réz hordozófém esetén. A 24 órás terheléseknél ez a tendencia megfordul, és körülbelül 15%-kal nagyobb lesz a tűkristály képződési sebessége, a sárgarézt hordozófém esetén, a réz hordozófémhez képest. A kísérletek alapján 5-szörös különbség van a réz, valamint kb. 4-szeres a sárgarézt hordozófém esetén a növekedési sebességek között, a 2 illetve a 24 órás terhelési értékeket összehasonlítva.



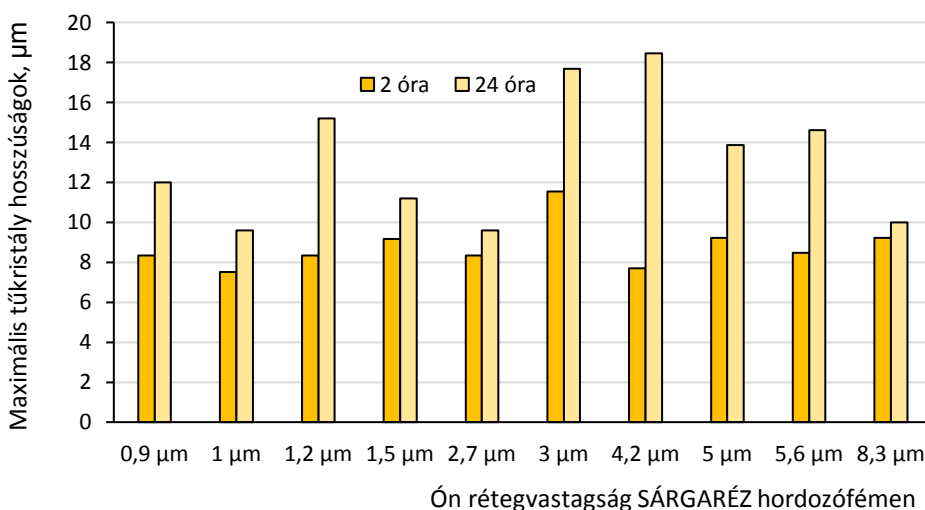
87.ábra Kumulált tűkristály képződési sebességek a hordozófém alapanyaga és a terhelési idő függvényében

Hull cellás kísérletsorozat alapján mért tűkristály hosszúságok

Az alábbi ábrákon ismertetem a Hull cellás mintadarabokon, terhelés alatt képződő tűkristály hosszúságértékeket. A 88. ábrán láthatóak a réz hordozófelületen mért maximális tűkristály hosszúságok. Az első és legjelentősebb megállapítás, hogy a 24 órás terhelések esetén nem keletkeztek hosszabb tűkristályok, mint a két órás esetben. Ez arra enged következtetni, hogy 2 óra terhelési idő után nincsen jelentősebb tűkristály növekedés. Az összesített értékek gyakorlatilag teljesen megegyeznek. A 2 órás terhelési értékekben, az 1,2 µm és az afölötti rétegvastagságok esetén megfigyelhető egy minimális növekvő tendencia, az ön rétegvastagság függvényében. Sárgarézt esetén a maximális tűkristály hosszúságok pedig az alábbi, 89. ábra szerint alakulnak.



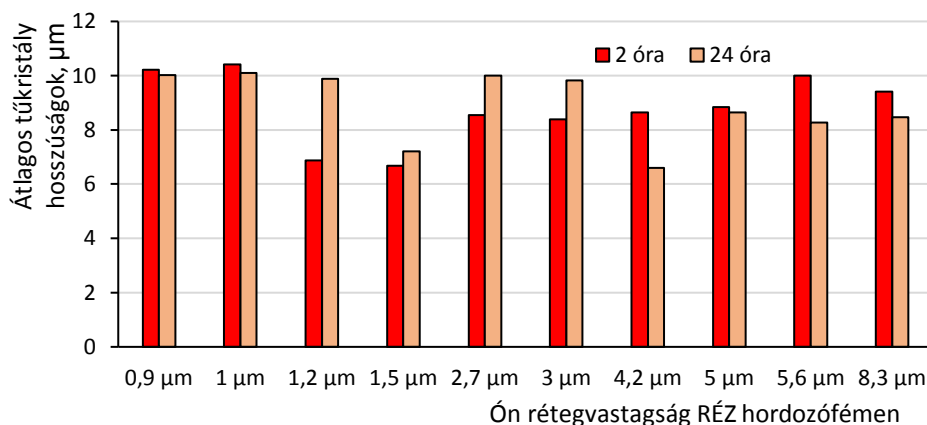
88. ábra Maximális tűkristály hosszúságértékek RÉZ hordozófém esetén



89. ábra Maximális tűkristály hosszúságértékek SÁRGARÉZ hordozófém esetén

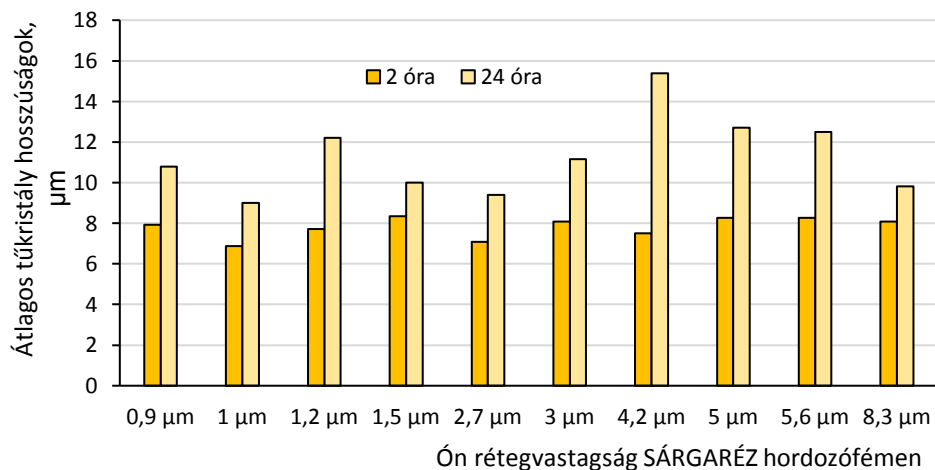
Ebben az esetben már jól látható különbség van a 24 órás és a 2 órás terhelések között. Összesítésben megállapítható, hogy körülbelül 1,5-szer hosszabb tűkristályok képződnek sárgaréz hordozófém esetén, a 2 és a 24 órás terheléseket összehasonlítva, a 24 órás terhelések javára. A 24 órás terhelési értékek esetén nagyobb szórás figyelhető meg, mint a 2 órás értékek esetén. Ha a lenyomatokon terhelésenként csak 1 db mérést végzünk, akkor jelentős lesz a véletlen szerepe. Ezért a következő két ábrán a lenyomatokon a leghosszabb 4-4 db tűkristályt mértem meg, ez alapján adódott ki egy átlagos érték. A többi mérési elv ugyanaz volt.

A 90. ábrán láthatóak réz hordozófém esetén az átlagos tűkristály hosszúság értékek (4 leghosszabb tűkristály hosszúságának átlaga a lenyomaton). Jól látszik, hogy itt sincs jelentős különbség a 2 illetve a 24 órás terhelések között, sőt az összesített értékük gyakorlatilag megegyezik.



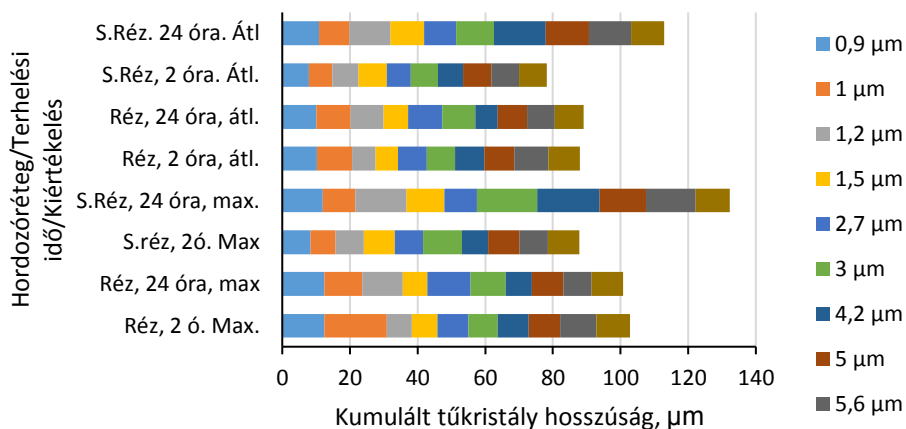
90. ábra Átlagos túrkristály hosszúságértékek RÉZ hordozófém esetén

A két órás terheléseknél az 1,2 µm-t és az annál nagyobb rétegvastagságokat figyelembe véve, emelkedő tendencia figyelhető meg, a rétegvastagságok növekedésének függvényében. A 24 órás terhelések esetén ilyen egyértelműen megfigyelhető trend nem látszódik. Az értékek ritkán magasabbak 10 µm-nél. Ugyanez a kísérletsorozat el lett végezve sárgarézt hordozófémek esetén is. Az átlagos túrkristály hosszúságok az alábbi, 91. ábrán láthatóak.



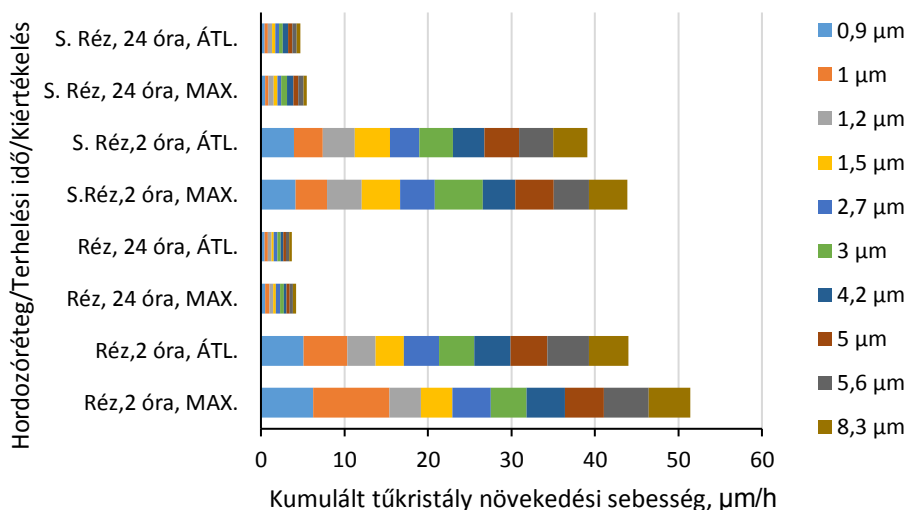
91. ábra Átlagos túrkristály hosszúságértékek SÁRGARÉZ hordozófém esetén

Az első dolog, ami megfigyelhető, hogy a 24 órás eredmények elég jelentős mértékben szórnak, a két órás mérésekhez képest, amelyek egyenletesnek tekinthetők. Trend egyik esetben sem figyelhető meg. Összesítésben körülbelül másfélszer hosszabb túrkristályok képződtek 24 óra terhelés után, mint 2 órás terheléseknél. Célszerű a hosszúságmérés eredményeit összevetve is megvizsgálni. A rétegvastagság szerint összesített eredmények az alábbi, 92. ábrán láthatóak.



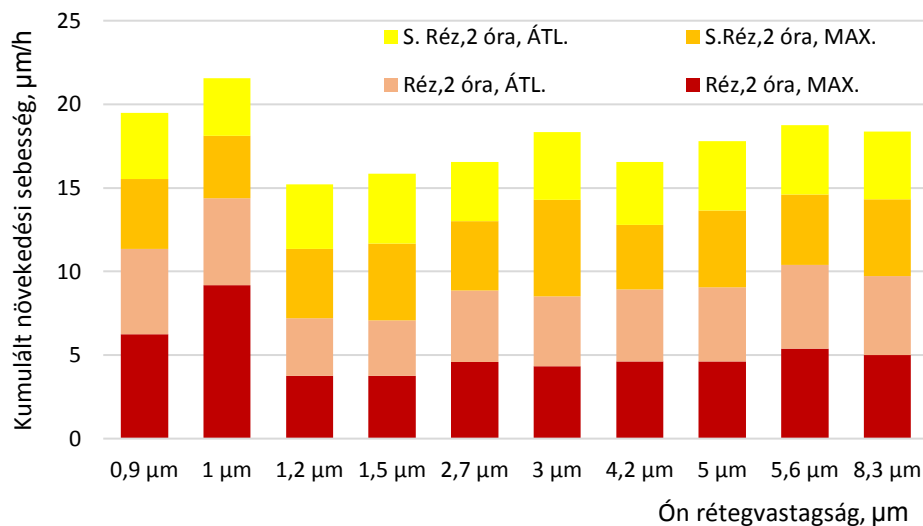
92. ábra Kumulált tűkristály hosszúságértékek

A leghosszabb tűkristályokra egyértelműen sárgaréz hordozó felületeken kell számítani, a 24 órás terhelések esetén, míg a két órás terheléseknél a réz hordozófemen keletkeznek összességében hosszabb tűkristályok. Ezek alapján célszerű meghatározni a növekedési sebesség értékeit.



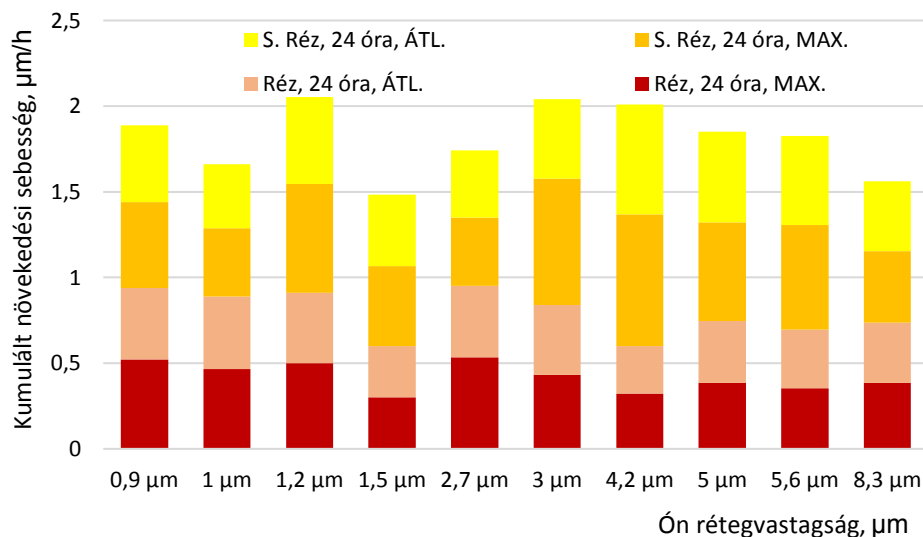
93. ábra Kumulált tűkristály növekedési sebességek

Ahogy az várható volt, a 24 órás növekedési sebességértékek csupán töredékei a két órás értékeknek. Ezen felül gyakorlatilag nem tapasztalható eltérés a maximális tűkristály hosszúság és az átlagos (4 db leghosszabb tűkristály átlagos hosszúsága a lenyomaton) tűkristály hosszúság arányai között sem. Sárgarézben körülbelül 20%-kal magasabb értékek mérhetőek (tűkristály növ. sebesség) 2 órás terheléseknél a réz értékeihez képest. A rétegvastagságokkal kapcsolatban trendszerű összefüggés, a 93. ábra alapján nem állapítható meg. Célszerű azonban még egy vizsgálatnak alávetni az alapanyag és rétegvastagság hatását a tűkristály növekedésre. Ezeknek az eredményei a 94. és a 95. ábrán láthatóak.



94. ábra Kumulált túrkristály növekedési sebességek, 2 órás terhelésnél

A 94. ábrán a 2 órás terheléseknél mért eredményeket összegeztem. Megállapítható, hogy a 0,9 és az 1 μm -es rétegvastagságnál volt a legnagyobb a túrkristály növekedés sebessége. 1,2 μm -nél csökkenés következik be, majd felette egy emelkedő tendencia figyelhető meg a növekedési sebességekben.



95. ábra Kumulált túrkristály növekedési sebességek, 24 órás terhelésnél

A 95. ábrán a 24 órás terheléseknél megfigyelhető kumulált túrkristály növekedési sebességek láthatóak. Itt az 1,2 μm -nél volt a legnagyobb sebességű a túrkristály növekedés. Trendszerű növekedés/csökkenés ebben az esetben nem figyelhető meg. 1,5 μm -tól 8,3 μm -ig van egy olyan szakasz, amelynél megfigyelhető egy helyi maximum érték (3 – 4,2 μm).

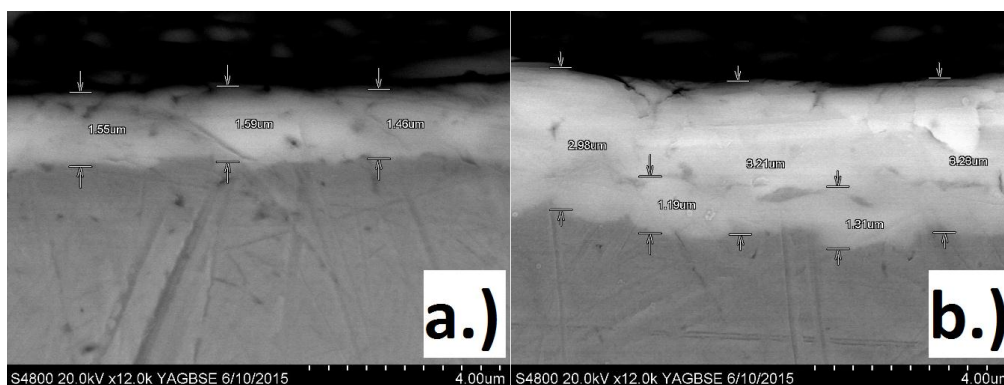
Összefoglalás - Hull cellás kísérletsorozat eredményei

Ebben a kísérletsorozatban már mind a mintadarabok létrehozása, mind pedig a terhelés irányított módon történt. Kétféle alaphordozó fémre (réz és sárgaréz) történt meg az ón bevonat felvitele, Hull cella segítségével. A terhelési idők 2 és 24 órák voltak. A két órás terhelések esetén, a sárgaréz hordozófémén összesítve körülbelül 20%-kal alacsonyabb a képződési sebesség, mint a réz hordozófémén. A 24 órás terheléseknél ez a tendencia megfordul, és körülbelül 15%-kal nagyobb lesz a túrkristály képződési sebessége, a sárgaréz hordozófémén a réz hordozóféméhez képest. Összességében a képződési sebesség réz hordozófémén esetén ötszörös, sárgaréz esetén 3,5-szeres a 2 órás terheléseknél, a 24 órás terhelésekkel összehasonlítva. A növekedési sebességeknél nagyobb arányú volt az eltérés a 2 órás és a 24 órás terhelési idők esetén. Réz hordozóféménél a növekedési sebességek 12-szer, sárgaréz esetén pedig 8-szor voltak magasabbak 2 órás terhelésnél, a 24 órás terhelési értékekre vonatkoztatva.

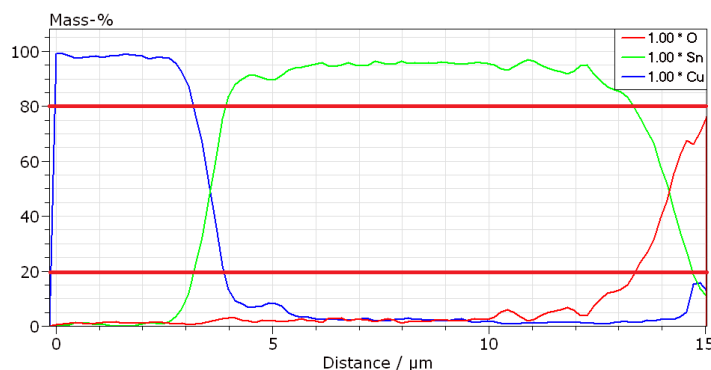
IV/5. Hőkezelés hatása az ón túrkristály képződésére és növekedésére

Keresztmetszetek és intermetallikus rétegek vizsgálata

Három különböző hőkezelési folyamatot hajtottam végre a mintadarabokon, a hőkezelési hőmérsékletek 125, 150 illetve 125 majd 150 °C-osak voltak. A hőkezelések 1, illetve 1+1 óráig tartottak. Az alábbi, 96. ábrán egy összehasonlítás látható, a laboratóriumi minták keresztmetszetének változásáról hőkezelés (150 °C, 1 óra + 125 °C, 1 óra) előtt és után.

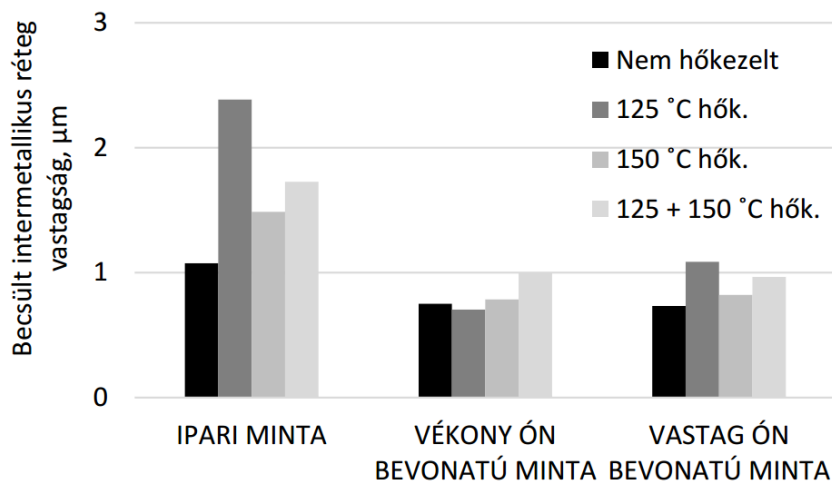


96. ábra Saját, vékony ón rétegű mintáink keresztmetszete hőkezelés (125+150 °C) előtt (a) és után (b)



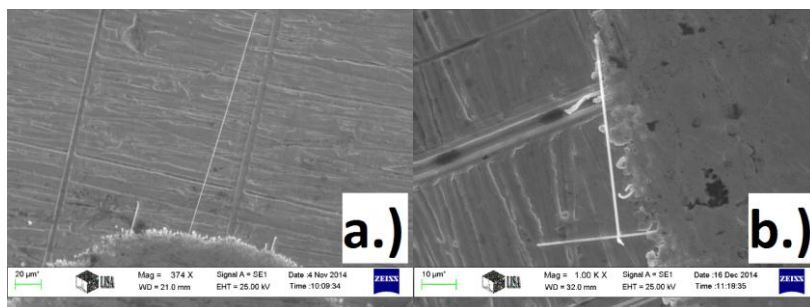
97. ábra Keresztcsiszolat tömegszázalékos összetétele nem hőkezelt, nagy vastagságú ón bevonaton.

Az ábrán intermetallikus rétegre utaló harmadik réteg is felfedezhető. A keresztmetszetek végig lettek pásztázva EDS-el, amelyről meg lehetett állapítani az alkotók tömeg, illetve atomszázalékait. Egy ilyen spektrum látható a 109. ábrán. Az intermetallikus réteg kezdetét 20 m/m%-os Sn aránynál, végét pedig 80 m/m%-os Sn aránynál határoztam meg. A 97. ábrán ezeket az értékeket bejelöltem. A metszéspontokat az x tengelyre levetítve meghatározhatóak az intermetallikus réteg vastagság értékei. Ezek a meghatározott értékek különböző típusú rétegek esetén a 98. ábrán láthatóak.



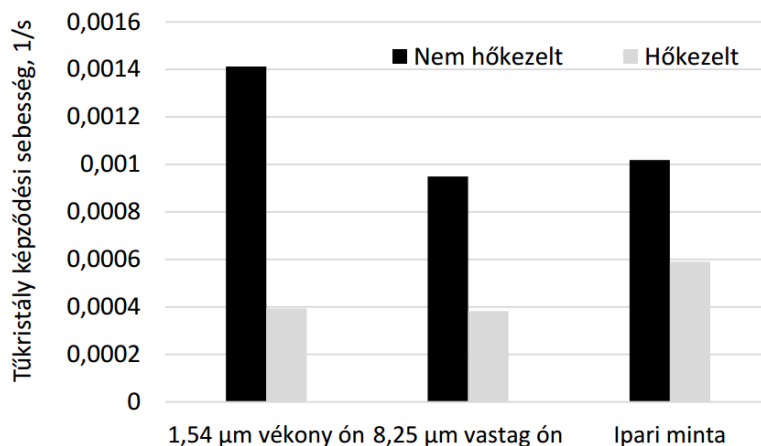
98. ábra Intermetallikus réteg változása hőkezelés hatására

A 98. ábráról megállapítható, hogy nincs lényeges különbség az Egyetemen előállított vékony és vastag rétegű bevonatok között, az intermetallikus rétegek vastagságát tekintve, mindegyik körülbelül 1 μm rétegvastagságú és a hőkezelés hőmérséklet növekedésével egyenletesen növekvő tendenciát mutat. Az ipari minta esetén vastagabb intermetallikus rétegeket mértem. Hőkezelés hatására ezen a mintán is megnő az intermetallikus rétegvastagság.



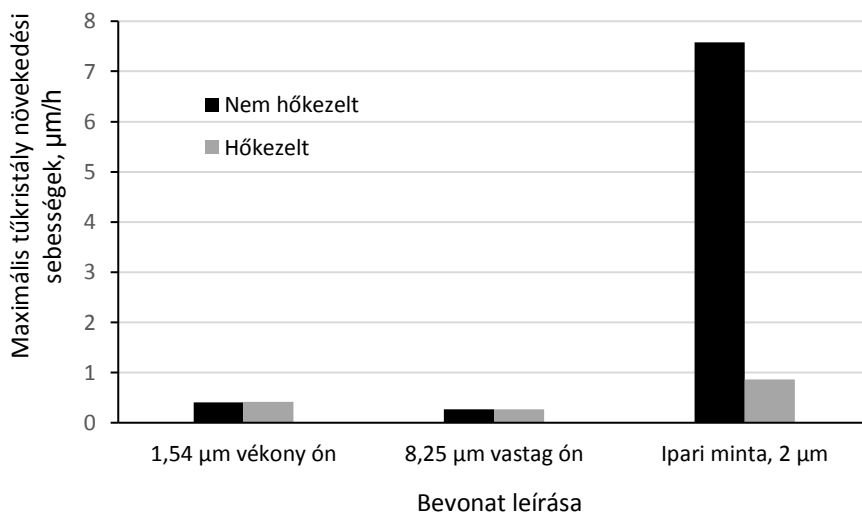
99. ábra Ipari mintán ón réteg szemcseszerkezete és tűkristályok a határfelületen. Hőkezeletlen (a) és 150 °C-on hőkezelt esetben (b)

Ipari minta esetén 1,5-2 szerez volt az eltérés a laboratóriumban elkészült mintáinkhoz képest, feltehetőleg a magasabb ipari galvanizálási hőmérséklet miatt. Ipari mintán készült SEM felvételek láthatóak a fenti, 99. ábrán. A következő, 100. ábrán tűkristály képződési sebességek láthatóak hőkezeletlen és 125 °C-on hőkezelt esetben. A legnagyobb a képződési sebesség az 1,54 μm rétegvastagságú, laboratóriumi körülmények között előállított mintán volt. Hőkezelés hatására a legkisebb változást (sebességcsökkenést) az ipari mintán lehetett tapasztalni, de ebben az esetben is több mint 40%-os sebességcsökkenésről lehet beszélni.



100. ábra Tűkristály képződési sebességek változásai 125 °C hőkezelés hatására

A 101. ábrán láthatóak a maximális tűkristály növekedési sebességek, 24 órás terhelés hatására. Itt nem tapasztalható nagymértékű eltérés hőkezelés után az ipari mintát kivéve, ahol a sebesség értéke az 1/9 részére esik vissza. Nem változik sokat a helyzet, ha a SEM felvételeken a leghosszabb 3 tűkristály hosszúságát megmérve, az adatokat lenyomatra összegezve, a 10 legnagyobb hosszúságú tűkristály átlag értékét vesszük. Igaz így már »csupán« 1/4 értékére esik vissza a növekedési sebesség értéke hőkezelés hatására.



101. ábra Maximális tűkristály növekedési sebességek változásai 125 °C hőkezelés hatására

Összefoglalás - Hőkezelés hatása az ón tűkristály képződésére és növekedésére

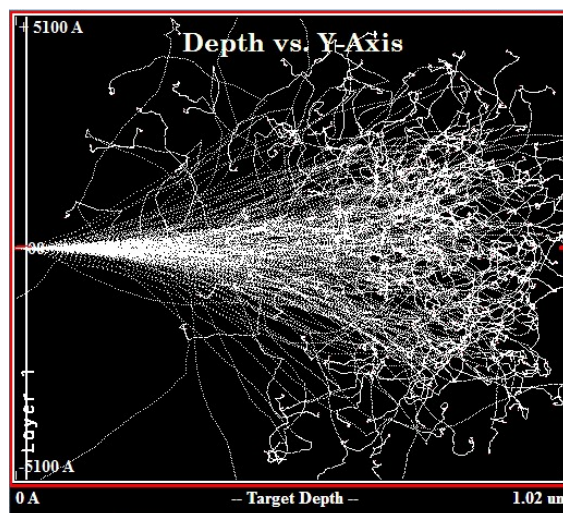
A következő hőkezeléseket hajtottam végre a mintákon /ipari ill. laboratóriumi/: 125 °C, 1 óra; 150 °C 1 óra; 125 °C 1 óra + 150 °C 1 óra;. Az intermetallikus rétegvastagságok hőkezelés hatására 20-40%-al növekedtek meg. A tűkristály képződés sebessége 40-70%-al csökkent hőkezelés hatására mindegyik mintán, a tűkristály növekedés sebessége pedig egyedül az ipari mintán csökkent le, a laboratóriumi mintákon gyakorlatilag változatlan maradt.

IV/6. Ionbesugárzás hatása a tükristály képződésre

Összefoglalva, az alábbi kérdésekre és részpontokra keresem a választ a következő fejezetben, az ionbesugárzásnak szimulációval és számításokkal megbecsült hatásának vizsgálata után:

1. Ionbesugárzás /hélium és nitrogén/ hatása a tükristály képződés darabszám értékeire
 - a. Hogyan befolyásolja a képződött tükristályok darabszámát a besugárzott ionok mérete? => Összehasonlítom a hélium és a nitrogén ionnal besugárzott mintákat.
 - b. Van-e hatása a felületre kerülő 'C' tartalmú foltnak a tükristály képződés darabszámára?
2. Ionbesugárzás /hélium és nitrogén/ hatása a tükristály képződés hosszúság értékeire
 - a. Van-e hatása a kialakult tükristályok átlagos hosszúságára a besugárzás anyagi minőségének? Hogyan befolyásolja a képződött tükristályok átlagos hosszúságértékét a besugárzott ionok mérete /nitrogén – hélium ionbesugárzás összehasonlítása/?(likazeltolás)b. Van-e hatása a felületre kerülő 'C' tartalmú foltnak a kialakuló tükristályok hosszúságértékeire?
3. Képződnek-e csupán a besugárzás hatására tükristályok, és milyen jellegű anyagszerkezeti változást szenved a mintadarab nitrogén ionbesugárzás hatására?
4. Mik a hatásai az egyenlőtlen anyagszerkezetűnek tekinthető –ipari- mintákon, a nitrogén ion besugárzásának?

A debreceni MTA Atommagkutató Intézetében elvégeztek egy szimulációt annak szemléltetésére, hogy milyen mélységben hatolnak az ionok a felületbe, 20 nm SnO₂ réteg esetén (102. ábra). Az ábráról megállapítható, hogy az ionok körülbelül 1 µm mélységben hatolnak be a felületbe.



102. ábra Ionbesugárzás szimulációja 20 nm SnO₂ esetén

Következő mérésükben a mintáim SnO₂ vastagságát mérték meg SNMS mérőberendezéssel, amely a leporlasztott semleges részeket detektálja posztionizáció (plazma, lézer, ...) segítségével. Az eredmény (3-4 nm SnO₂ vastagság) vékonyabb lett, mint az előző, szimulációban számolt, tehát feltehetőleg még inkább be fognak hatolni az ionok az Sn felületébe, de az 1 µm-es ón rétegvastagságú minta vizsgálat tűnik célszerűnek a fentiek alapján.

Ionbesugárzás hatásának becslése számításokkal az alapanyagban

Szükséges megvizsgálni, hogy adott mértékű egyszeres ionizációjú nitrogén ion, mekkora hatást jelent a besugárzott felületre. Ennek meghatározásához az alábbi közelítő számításokat végeztem el, a legnagyobb mértékű, 400 μC besugárzásra. A nitrogén és hélium ionok közül a nitrogénre végzem el a számítást a nagyobb ionméret miatt. **(4. képlet/egyenlet sorozat)**

- 400 μC töltés érte a felületet. => Ez $400 \cdot 10^{-6} \text{ C}$, ami $4 \cdot 10^{-4} \text{ C}$.
//Elemi töltés: $e = 1,6021766208(98) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Ebből adódik a besugárzott, egyszeres töltésű ionok száma (N^+):
 $4 \cdot 10^{-4} \text{ C} / 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 2,4966 \cdot 10^{15} \text{ db}$
- Besugárzott terület: (5 mm átmérőjű kör): $19,635 \text{ mm}^2 = 0,19635 \text{ cm}^2$

$$\text{Fajlagos besugárzás (400 } \mu\text{C)} : 2,4966 \cdot 10^{15} \text{ db} / 0,19635 \text{ cm}^2 = 1,2715 \cdot 10^{16} \text{ db/cm}^2$$

$$//[\text{Arnold,1956}]: 624,2 \cdot 10^{16} \text{ db neutron/cm}^2; [\text{Poker, 1987}]: 0,5-4,5 \cdot 10^{16} \text{ db He/cm}^2//$$

Károsodott felület aránya:

$$\text{N atom átmérője: } 56 \text{ pm.} \Rightarrow \text{N atom átmérőre vonatkoztatott felülete: } 56 \cdot 56 \cdot \pi / 4 = 2462,98 \text{ pm}^2$$

$$//\text{Szorozva a N atomok számával} \Rightarrow 2462,98 \text{ pm}^2 \cdot 2,4966 \cdot 10^{15} \text{ db 'N' ion} = 6,12 \cdot 10^{18} \text{ pm}^2 = 6,12 \text{ mm}^2$$

Tehát, amennyiben a felület minden részét csak egyszeresen érne egy nitrogén ion, akkor a felület $(6,12 \text{ mm}^2 / 19,635 \text{ mm}^2) \cdot 100 = 31,2\%$ -a károsodna a besugárzás által.

A besugárzott nitrogén ion anyagmennyisége és tömege.

$$n_{\text{N}^+} = 2,4966 \cdot 10^{15} / (6 \cdot 10^{23}) = 0,4161 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \Rightarrow 14 \cdot 0,4161 \cdot 10^{-8} = 5,8254 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

1 μm anyagvastagságú Sn tömege (Felület=19,635 mm^2):

$$\text{Térfogat:} = 19\,635\,000 (\mu\text{m})^3 = 1,9635 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 / [1 (\mu\text{m})^3 = 10^{-12} \text{ cm}^3]$$

Sűrűség: 7,265 g/cm^3 , tehát a kiszámolt tömeg: $1,426 \cdot 10^{-4} \text{ g}$

$$\text{Anyagmennyiség: } n = m/M = 1,426 \cdot 10^{-4} \text{ g} / 119 \text{ g/mol} = 1,198 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

N ion/Sn atom aránya (Avogadro szám kicsik, tehát az anyagmennyiség arány kiszámítása elég)

$$\text{N ion/Sn atom} = 4,161 \cdot 10^{-9} \text{ mol} / 1,198 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 3,4733 \cdot 10^{-3}$$

Tömegarány:

$$\text{N ion/Sn atom} = 5,8254 \cdot 10^{-8} \text{ g} / 1,426 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 4,0851 \cdot 10^{-4}$$

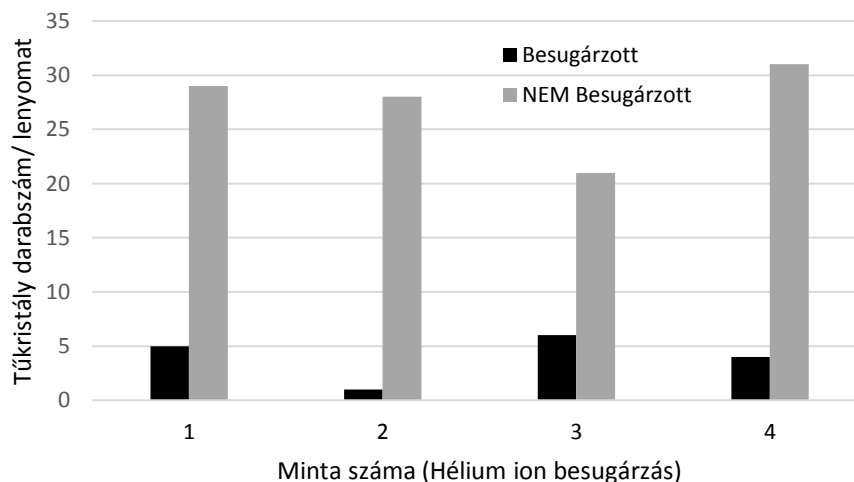
Tűkristály darabszámok változása nitrogén és hélium ionbesugárzás hatására

A mintadarabok az előbb ismertetetteknek megfelelően réz fóliára galvanikus úton felvitt ón rétegek voltak. Összesen 8 minta készült el, melyek közül a 6. 7. és 8. számú mintadarabokra vékony C szennyezőréteg is került, a felület egy részére a besugárzás hatására. A darabszámok mérése úgy történt, hogy egy mintadarabon belül lenyomatot hoztunk létre a mintadarab közepén (besugárzott) valamint a mintadarab szélén (azt nem érte besugárzás). A lenyomatot egy 3,5 mm átmérőjű csapágygolyó segítségével hoztam létre, a korábban is említett berendezés segítségével. A terhelő erő ebben a kísérletben kevesebb, 15 N volt. Az előbb említett 'C'-t is tartalmazó mintákon (6. 7. és 8.) -ahol a C folt szabad szemmel is látható volt-, egy 3. lenyomatot is létrehoztam, a folt felszínén. A mérés eredményei az alábbiak lettek (7. Táblázat).

7. Táblázat Mért tűkristály darabszámok a lenyomatokon**Tűkristályok darabszáma (5 μ m nél nagyobb, db/lenyomat)**

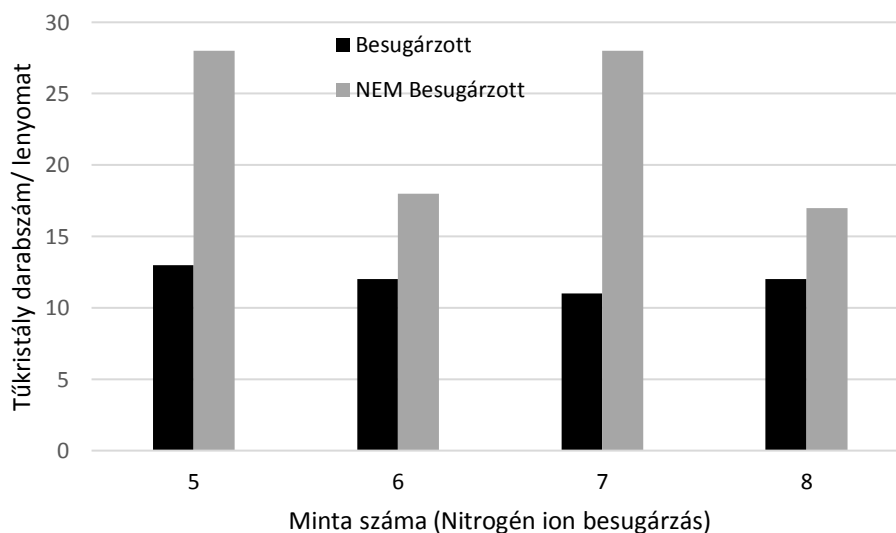
Mintaszám, Ion bes.	Minta közepe	C Folt	Minta széle
1, He	5		29
2, He	1		28
3, He	6		21
4, He	4		31
5, N	13		28
6, N	12	29	18
7, N	11	17	28
8, N	12	11	17

A 7. táblázatban látható eredményeket rangsorolva négy összehasonlító diagramot fogok bemutatni a következőekben. Először a 'He' ionbesugárzott mintákat tekintem át (103.ábra).



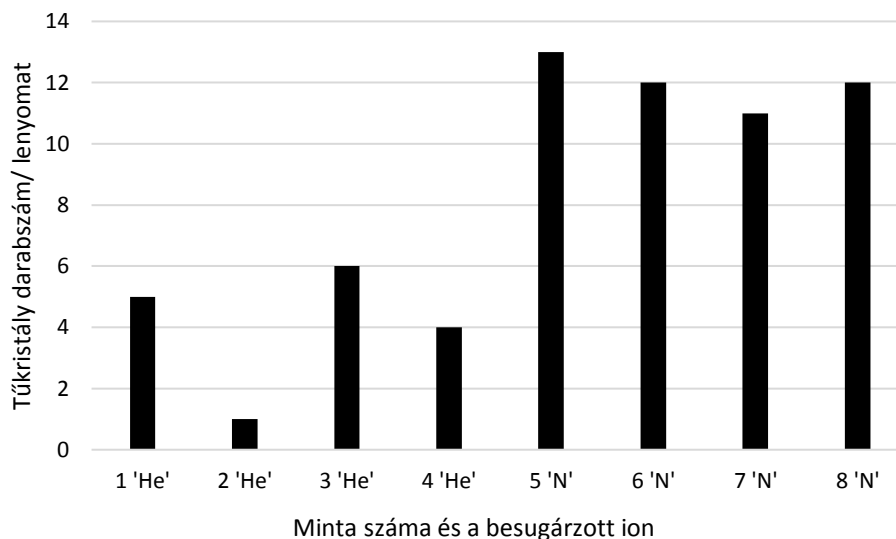
103.ábra Tűkristály darabszám változása hélium ion besugárzás hatására

A diagramon tendencia nem figyelhető meg, azonban az tisztán látszik, hogy az ionbesugárzás hatására drasztikusan, körülbelül 1/7-ed részére csökkent a képződött tűkristályok darabszáma. Ennek magyarázata lehet a sugárzás hatására elvékonyodó réteg, valamint a maradó feszültség csökkenés. Célszerű ugyanezt az összehasonlítást elvégezni a 'N' besugárzás hatására is (104.ábra). A 'N' ionbesugárzás esetén már nem tapasztalhattam ilyen drasztikus csökkenést, a nem besugárzott felülethez képest. Tendencia a négy minta között ebben az esetben sem figyelhető meg. Megállapítható, hogy 'N' besugárzás hatására a képződött tűkristályok száma körülbelül 1/2 részére esik vissza.



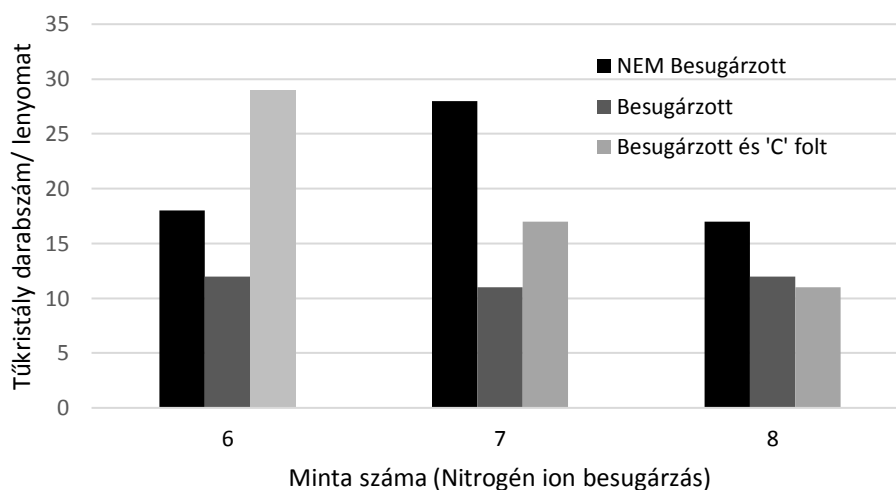
104.ábra Tűkristály darabszám változása nitrogén ion besugárzás hatására

Egy következő diagramon ábrázolom a különbséget, ami 'He' és 'N' besugárzás között lép fel (105. ábra).



105. ábra Különbség a He és a N ion besugárzás között.

A 106. ábrán jól látszik az előbbi sejtés, miszerint nitrogén ion besugárzás hatására több lett a tűkristály mint hélium ion besugárzás hatására. A különbség kb. 3-szoros. Ennek valószínűsíthetően az az oka, hogy a hélium kevésbé torzítja a rácsot, mint a nitrogén, kisebb atommérete miatt. Ebből adódik, hogy hélium ionbesugárzás esetén inkább a maradó feszültség csökkentő hatása érvényesül, míg a nitrogén esetén, a nagyobb ionméret miatt ez már kevésbé erős. Következő összehasonlításként a felületre kerülő C atomok hatását fogom bemutatni (106. ábra). Általában elmondható, hogy a C atom, ha a felületre kerül, akkor kisebb mértékű lesz a besugárzás feszültségcsökkentő hatása, sőt a 6. számú minta esetén megfordult és feszültségnövekedés lépett fel, több tűkristályt létrehozva.

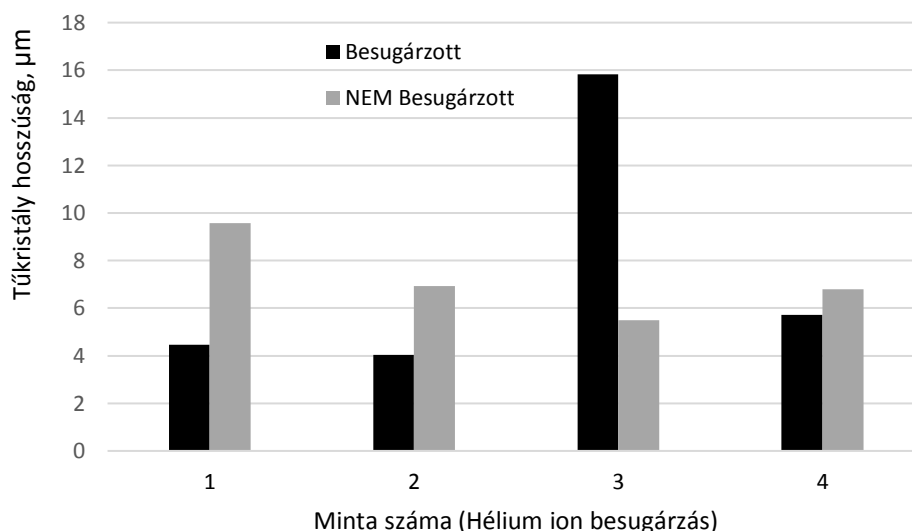


106. ábra C folt hatása a nitrogén ion besugárzásra

Összefoglalva a kísérleti eredményeket tehát megállapítható, hogy az ionbesugárzás hatására csökkent a képződött tűkristályok száma. Hélium besugárzás esetén ez a hatás drasztikus, azonban még nitrogén besugárzásnál is jól érzékelhető. Amikor C került a mintadarab felületére, akkor ez a hatás még inkább lecsökkent, sőt a 6. Minta esetén meg is fordult (106. ábra).

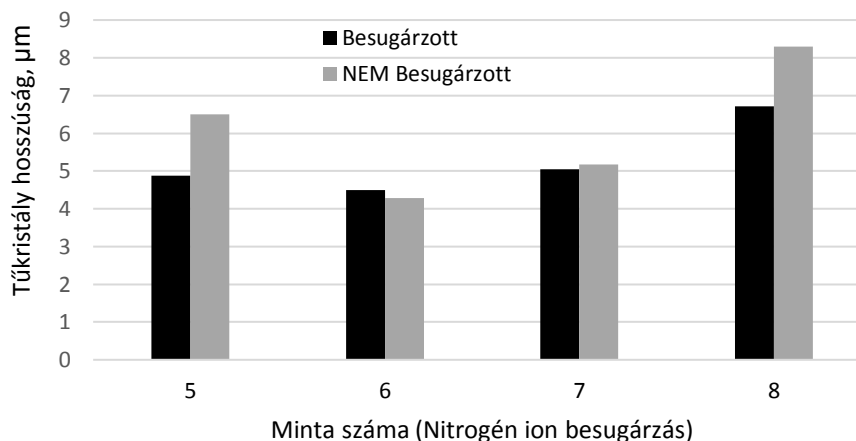
Tűkristály hosszúságértékeinek változásai nitrogén és hélium ionbesugárzás hatására

A tűkristály hosszúságok kiértékelésénél először a nitrogén és a hélium ionok besugárzásának hatását fogom megvizsgálni, a nem besugárzott felületekhez képest. Az átlagos hosszúságértékeket úgy határoztam meg, hogy a lenyomaton található 10 leghosszabb tűkristály hosszúság értékeinek vettem az átlagát. A 107.ábrán látható, hogy a hélium ionok besugárzása csak minimális mértékben volt hatással a kialakuló tűkristályok méreteire. A besugárzás a szakirodalomban olvasottakkal és a várakozásokkal ellentétben [Poker, 1987], a négy esetből háromszor csökkentette le a tűkristályok átlagos hosszúságait. Azonban a 3. számú mintánál a besugárzás hatására a lenyomaton két kiugróan hosszú tűkristályt jött létre (39 és 180 μm), melyek természetesen hatással voltak a kiszámolt átlagos hosszúságértékekre, megnövelve azokat.

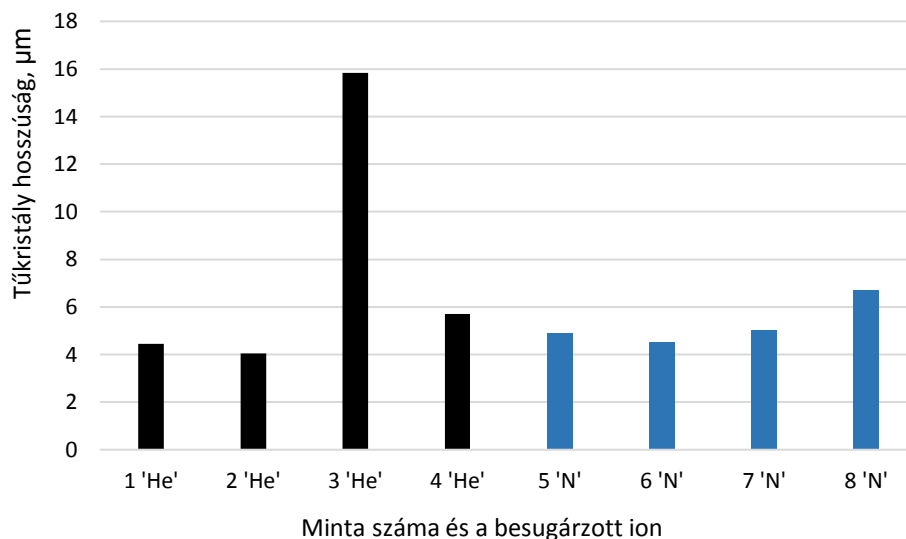


107.ábra Tűkristály hosszúság értékeinek változása, hélium ion besugárzás hatására

A következő diagramban (108.ábra) a nitrogén ionok besugárzásának hatását mutatom be, a képződött tűkristályok hosszúságaira. Amint az az ábrán azonnal látható, nem volt meghatározó szerepe a besugárzásoknak, a kialakult tűkristályok hosszúságaira.

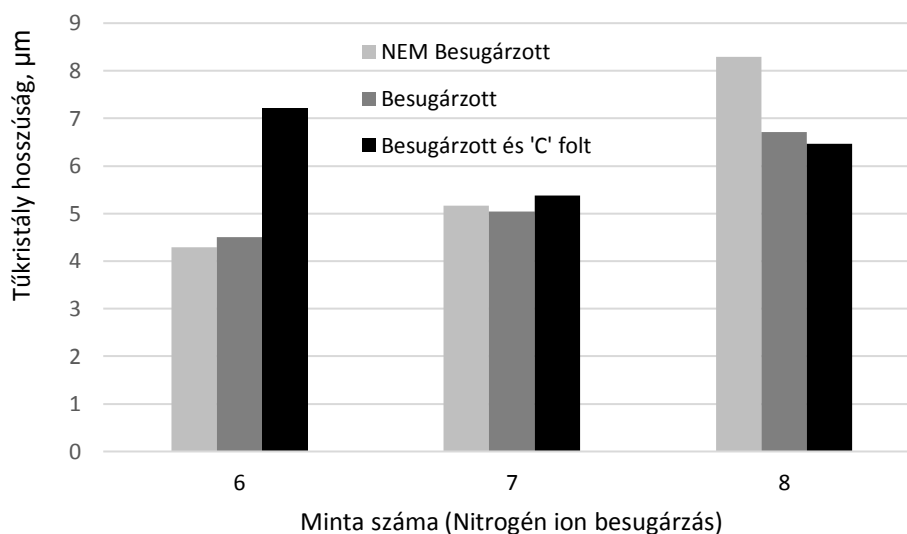


108.ábra Tűkristály hosszúság értékeinek változása nitrogén ion besugárzás hatására



109.ábra 'He' és a 'N' besugárzás hatása, a kialakult tűkristályok hosszúságaira

Az eltérés a 'Besugárzott' és a 'NEM Besugárzott' értékek között csupán minimális nagyságú volt. Azonban a négy minta közül hármon a nitrogén ion besugárzása csökkentette a kialakuló tűkristályok hosszúságértékeit, a 4. esetben pedig csupán minimális értékű volt a különbség. A következő diagramon az látható, hogy a besugárzott ion anyagminőségének van-e valamilyen fontos hatása a kialakult tűkristályok hosszúsága szempontjából. A 3. Minta magas értéke a két kiugró méretű tűkristálynak köszönhető (109. ábra). A többi hét hosszúság értékben kiemelkedő eltérés nem figyelhető meg. A nitrogén ion besugárzásoknál látható egyedül egy emelkedő tendencia, a 6. 7. és 8. mintánál, feltehetőleg a növekedő töltésmennyiségű ionbesugárzás miatt. A hélium ion besugárzásnál semmilyen összefüggést nem lehetett megfigyelni. A következő ábrán a 'NEM Besugárzott' és a 'Besugárzott' minták értékeit hasonlítottam össze a 'C' folton mérhető tűkristály hosszúságokkal (110. ábra).



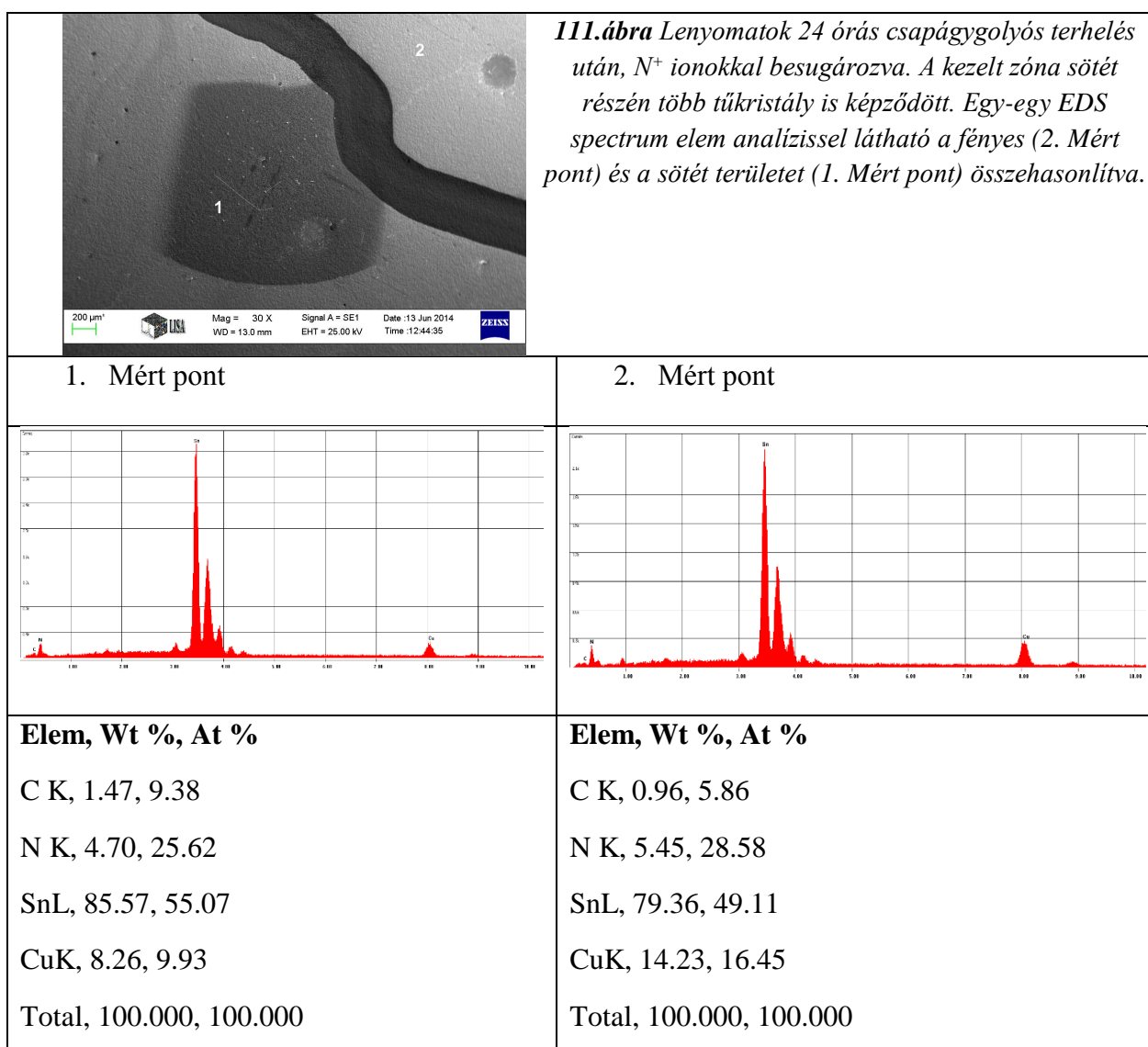
110.ábra 'C' folt hatása a nitrogén ion besugárzásra (hosszúság)

A 'C' folton csupán egy esetben, a 6. mintánál volt észrevehetően hosszabb az átlagos tűkristály hosszúság, a normál módon besugárzott részekhez képest. A 7. minta esetén mind a három érték közel megegyező volt. A 8. mintánál a nagymértékű besugárzás csökkentette az átlagos tűkristály hosszúságokat.

Összefoglalva megállapítható, hogy sem a hélium, sem pedig a nitrogén ion besugárzása nem gyakorolt mérhető és egyértelmű hatást a mechanikai feszültség miatt kialakult tűkristályok hosszúságaira. A 'C' folt hatása a besugárzás utáni tűkristály képződésekre szintén elhanyagolható. A következő részben fogom bemutatni a spontán, (mechanikai feszültség használata nélküli) tűkristály képződés eredményeit. Megfigyelésünk szerint a 'C' tartalmú besugárzott felületen nagy számban és hosszúságban keletkeztek tűkristályok. Mivel a besugárzott és 'C' elszíneződés nélküli felületeken ilyen jelenség nem volt, ezért következtetésem szerint a jelenség magyarázata a minta felületére került szerves anyag.

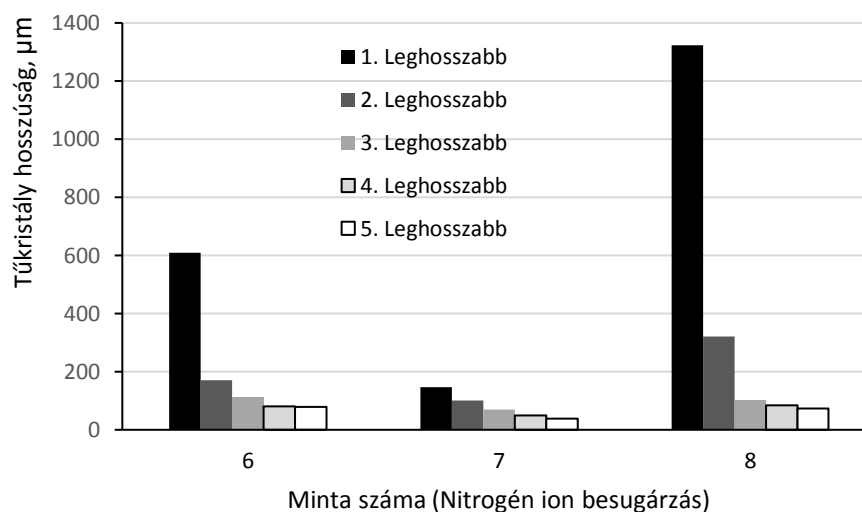
Besugárzás hatására spontán keletkező tűkristályok

A 6. 7. és 8. számú mintán 'C' tartalmú elszíneződés jelent meg, nitrogén ion besugárzás hatására. Ebben a részben szeretném elemezni magát a rétegeket, valamint összehasonlítani a keletkező tűkristályokat (111. ábra). Szabad szemmel a 6. 7. és 8. mintán látható a 'C' folt, azonban SEM vizsgálat során mind a nyolc mintadarabon megfigyelhető volt elszíneződés.

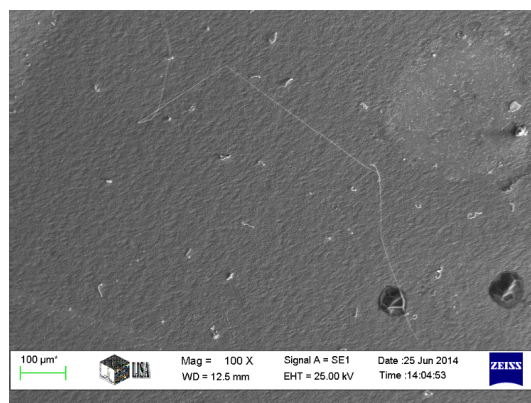


Az alapvető összetevők (Sn, Cu) mellett, egyéb atomi összetételek meghatározására is szükség volt, hogy a besugárzott felületeken látható elszíneződésekről pontosabb képet kaphassak. Mivel nagy biztonsággal állíthattuk, hogy a felületre került anyag szerves összetevőket tartalmaz, ezért energia diszperzív mikroszondás vizsgálattal a 'C' és az 'N' tartalmakat vizsgáltuk meg (111.ábra). A 'C' tartalom, ugyan minimális értékű, de mégis láthatóan másfélszer nagyobb arányban van jelen az elszíneződött felületen, mint a fényesen. A 'N' tartalmat megvizsgálva ez az arány megfordult, és minimális mértékben (kb. 15%), de nagyobb arányban volt megfigyelhető a fényes felületen, az elszíneződöttéhez képest. Ebből megerősíthető a fejezet bevezetőjében is említett sejtés, 'C' tartalmú szennyeződés került az ón bevonat felületére.

A 112.ábrán, a szabad szemmel is észlelhető 'C' foltokon megfigyelt tűkristályok hosszúságértékeit mutatom be. A 7. mintánál kiugróan alacsonyok lettek a spontán képződött tűkristályok hosszúságai. Itt ugyanis a leghosszabb érték is csupán 145 μm , és ez az érték már összemérhető a 'C' folt nélküliekkel. A 6. és a 8. mintát tekintve kijelenthető az, hogy a magasabb mennyiségben besugárzott nitrogén ion mennyisége (6. minta 100 μC , 8. minta 400 μC) érezhetően megnövelte a tűkristály hosszúságokat. A leghosszabb tűkristályt a 8. mintán fedeztük fel, hosszúsága 1322 μm (113.ábra). A tapasztalatok alapján ezeket a méretű tűkristályokat már mindenképpen veszélyesnek kell tekintenünk.

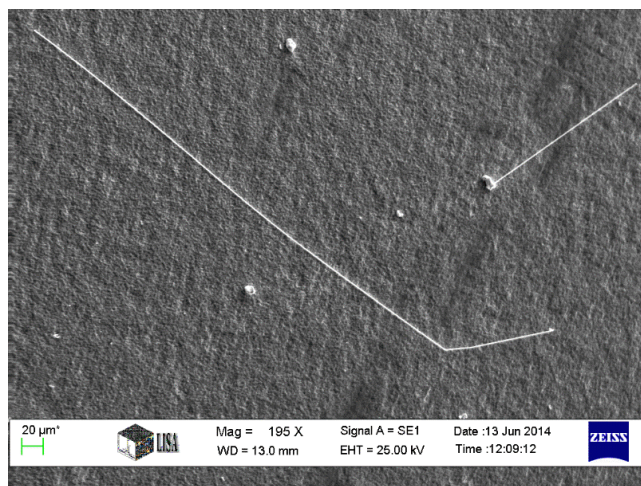


112.ábra A leghosszabb, spontán képződött tűkristályok a szabad szemmel is látható 'C' foltokon, csökkenő sorrendbe rendezve. Ón réteg vastagsága: 1 μm .



113. ábra A 8. minta 'C' foltján megfigyelt leghosszabb tűkristály (1322 μm)

A 6. mintán 608 μm -es volt a leghosszabb tűkristály, amely a 8. mintán található értéknek körülbelül a fele (114. ábra). A nitrogen ionok besugárzása a 8. Mintához képest az $\frac{1}{4}$ -e.

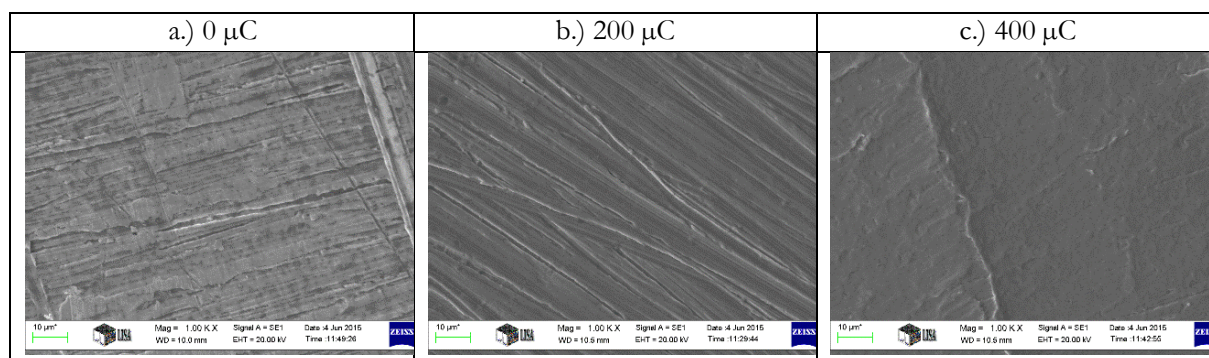


114. ábra A 6. minta 'C' foltján megfigyelt leghosszabb tűkristály (608 μm)

A 'C' folt tehát nagyságrenddel megnövelte a spontán tűkristályképződési hajlandóságot az ön felületen. Tűkristály képződés csak elvétve tapasztalható a minta azon területein, ahol ugyan nincsen 'C' tartalmú rész, de ionbesugárzás érte a felületet.

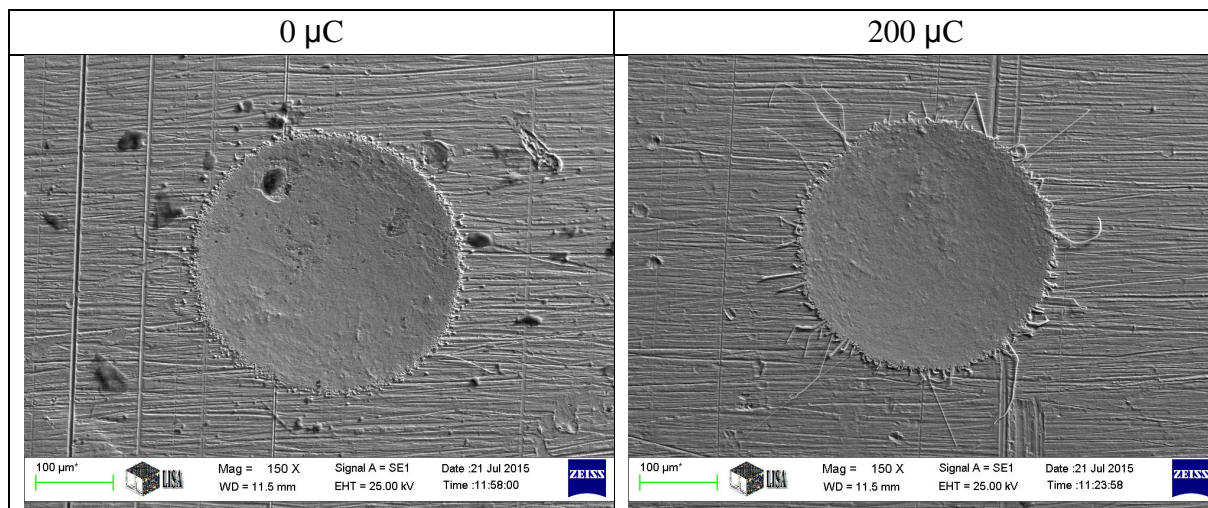
Nitrogén ion besugárzás hatása ipari mintákon

Két különböző erősségű besugárzással, 200 illetve 400 μC erősséggel lettek megterhelve az ipari minták. Ezután 24 órán keresztül mechanikai feszültségnek lettek kitéve a darabok, így a korábbi méréseknél már ismertetett kör alakú lenyomatok keletkeztek. A besugárzás hatására a minta felszíne az alábbi, 115. ábrán láthatóak szerint módosult.



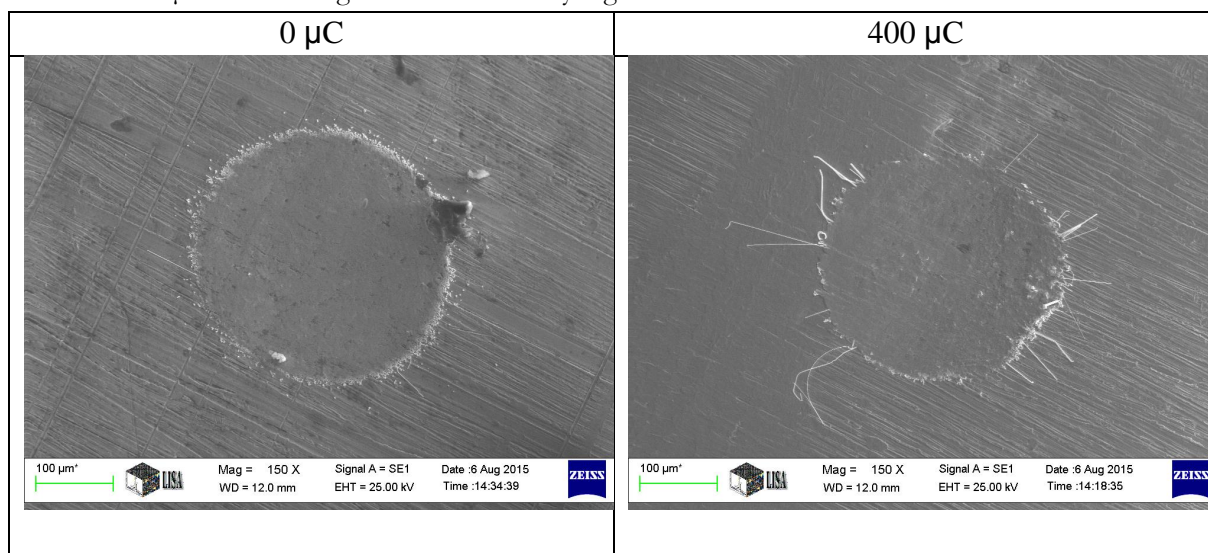
115. ábra N ionbesugárzás hatása a szemcseszerkezetre a.) 0 μC , b.) 200 μC és c.) 400 μC besugárzás esetén(+), ipari mintánál, 2 μm ön rétegvastagságnál.

Az előző ábrán jól látszik, hogy módosult a minta felülete a besugárzás hatására, a másik megfigyelés viszont az, hogy megszűnt a kizárólag besugárzás hatására megjelenő tűkristály képződés. EDS-el megvizsgálva az volt tapasztalható, hogy az ipari minta felületén a C tartalom közel háromszorosa volt a korábban vizsgált mintán tapasztalthoz képest. Emiatt elvesztette, a csíráképződést és növekedést katalizáló szerepét a felületi C réteg, és akadályozta a folyamatot. Az alábbiakban újabb, mechanikai terhelések hatását fogom bemutatni.



116. ábra Lenyomaton képződött tűkristályok, 0 μC és 200 μC besugárzás esetén (Ipari minta)

Az iparban is alkalmazott bevonat esetén, a besugárzott és a nem besugárzott mintákon, mechanikai feszültség hatására kialakuló tűkristályok között, képződésben és növekedésben jelentős eltérés van. A 200 μC besugárzás esetén a besugárzás hatása igen drasztikus (116. ábra). Az alábbi, 117. ábrán látható mintákon 400 μC volt a besugárzott N ion mennyisége.

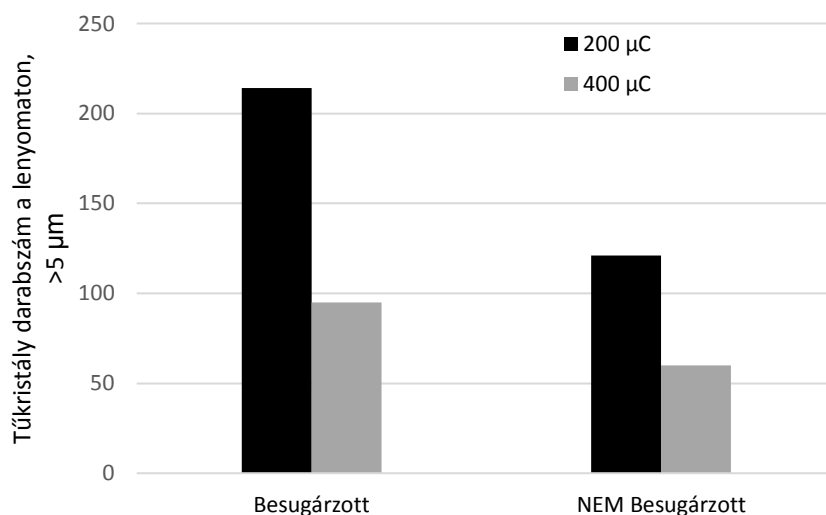


117. ábra Lenyomaton képződött tűkristályok, 0 μC és 400 μC besugárzás esetén (Ipari minta)

A 117. ábrán a 400 μC -al besugárzott felületen is azonnal feltűnik, hogy a besugárzás sokkal intenzívebb tűkristályképződést és növekedést eredményezett. Azonban a különbség a 200 μC esetéhez képest elhanyagolható. Az alábbiakban ennek a kísérletnek a mérési adatait fogom bemutatni. Először össze kell hasonlítani darabszámokat tekintve, hogy mennyi tűkristály képződött a besugárzott és a nem besugárzott felületeken.

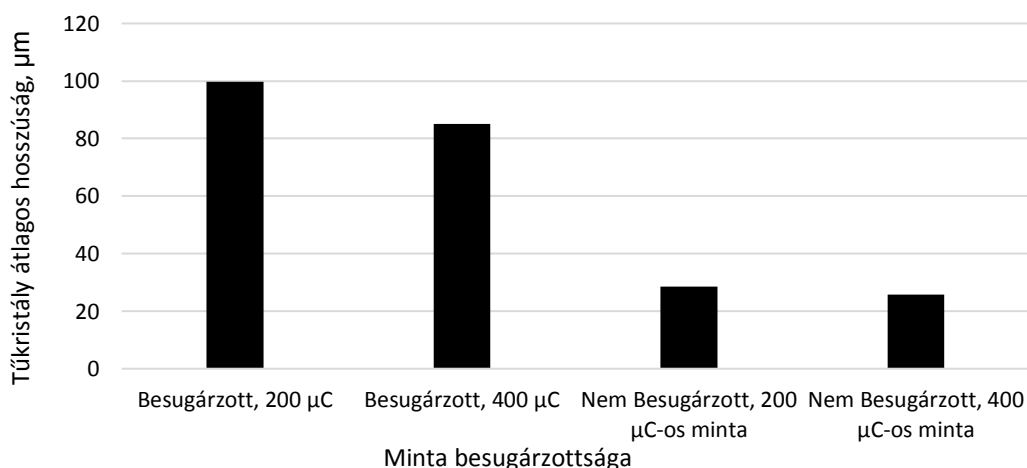
Egy mintán két lenyomatot hoztam létre, az egyik a besugárzott felére esett, míg a másik a nem besugárzott félre. A 118. ábrán megtettem az összehasonlítást. Jól látszik, hogy mind a 200, mind pedig a 400 μC besugárzás jelentősen megemelte a tűkristály képződés erélyességét. Azonban látni kell, hogy 400 μC hatására már kevesebb, mint feleannyi tűkristály képződött a 200 μC erősségű besugárzáshoz képest. Azonban a másik, és egyben legfontosabb megállapítás az, hogy a 200 μC -os besugárzás közel megduplázt

a mechanikai feszültség hatására bekövetkező képlékeny alakváltozás során képződő tűkristályok számát. A 400 μC -os terhelésnél nincs ilyen drasztikus emelkedés, azonban megállapítható, hogy még ebben az esetben is körülbelül másfélszer több tűkristály képződött, mint a minta nem besugárzott részén.



118. ábra Tűkristály képződés változása besugárzás hatására

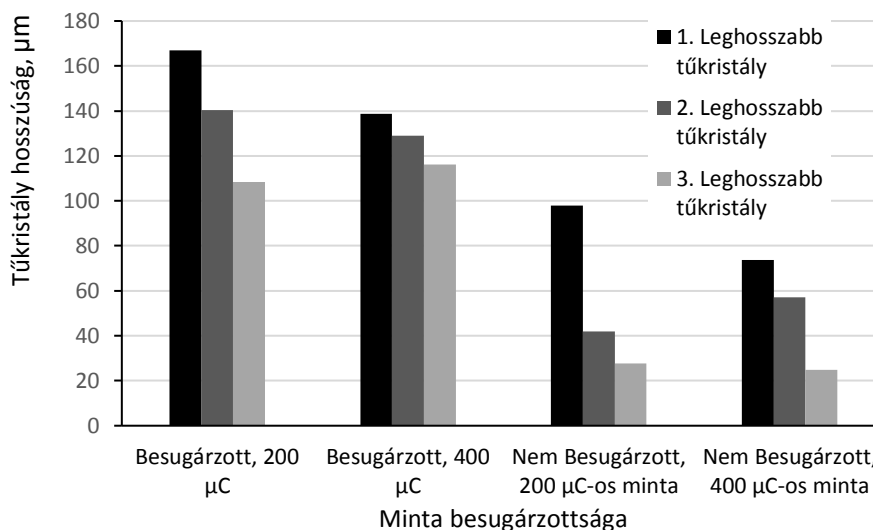
A következőkben a kialakult tűkristályok hosszúságértékeit fogom megvizsgálni. Először át kell tekinteni, hogy a besugárzás milyen hatással volt a képződött tűkristályok átlagos hosszúságértékeire. Első fontos megállapítás, hogy a minták nem besugárzott részein, mind a 200 mind pedig a 400 μC közel azonos lett az átlagos tűkristály hosszúság, ezért a besugárzott részen is anyagszerkezettől kevésbé lett függő a mérési eredmény. A másik megfigyelhető tulajdonság, hogy 200 μC -os mintákon a besugárzás hatására az átlagos tűkristály hosszúságok közel négyszer nagyobbak lettek, mint a nem besugárzott esetben, megközelítve a 100 μm -es átlagos hosszúságot. A 400 μC -os besugárzás, kétszeres mennyisége ellenére is kevésbé volt hatással a tűkristályok növekedésére, de háromszor erősebb lett a tűkristálynövekedés intenzitása (119. ábra).



119. ábra Tűkristály növekedés változása besugárzás hatására (10 leghosszabb tűkristály átlagos hosszúsága egy lenyomaton).

A 120. ábrán a lenyomatokon keletkező tűkristályhosszúságokat ábrázolom csökkenő sorrendben. Ebben az esetben is nagyobbak a képződő tűkristály hosszúságok a besugárzott felületen, mint a minta nem

besugárzott részén. A leghosszabb mért tűkristály 167 μm volt, 200 μC besugárzás hatására képződött. A második, 140 μm -es tűkristály szintén 200 μC -al besugárzott mintán képződött, a 3. 4. és 5. leghosszabb tűkristály pedig a 400 μC -al besugárzott felületen.



120. ábra Tűkristály növekedés változása besugárzás hatására (Egy lenyomaton a 3 leghosszabb tűkristály ábrázolva)

A 200 μC -os minta nem besugárzott részén a leghosszabb tűkristály elérte a 98 μm -es hosszúságot, igaz ez a nem besugárzott felületen kiugró értéknek számít. De még ezen értéknél is hosszabbak lettek a vizsgált tűkristályok a 200 és 400 μC -al besugárzott felületeken.

Összefoglalás - Ionbesugárzás hatása a tűkristály képződésre

Az ionbesugárzás nitrogén és hélium ionokkal történt, laboratóriumi, illetve ipari bevonatolt mintákon. A laboratóriumi minták esetén a képződő tűkristályok darabszáma a hélium ionbesugárzás után 1/7-ed részére esik vissza, nitrogén ionbesugárzás esetén pedig körülbelül a felére. A besugárzott ion minősége nem volt komoly hatással a kialakuló tűkristályok hosszúságára. A laboratóriumi előállított mintákon, a 'N' ionokkal besugárzott felületeken keletkezett egy 'C' tartalmú folt is, melynek komoly hatása volt az utólagos mechanikai feszültség hatására kialakuló tűkristályok hosszúságára, a 100 μC -nyi töltéssel besugárzott felületeken. Tovább emelve a besugárzott töltésmennyiséget, ez a hatás fokozatosan megszűnt. A 'C' tartalmú foltokon spontán, /tehát a besugárzott töltéseken kívül nem hatott rá más feszültség/ tűkristályképződés indult meg, melyek mérete a milliméteres nagyságrendet is elérte. Az ipari mintákon 200 μC besugárzás hatására 75%-al több tűkristály képződött, míg 400 μC esetén a többlet 60%-os volt. Az ipari mintákon 200 μC besugárzás hatására 3,5-szer hosszabb tűkristályok keletkeztek, 400 μC esetén pedig a többlet 3,3-szoros volt.

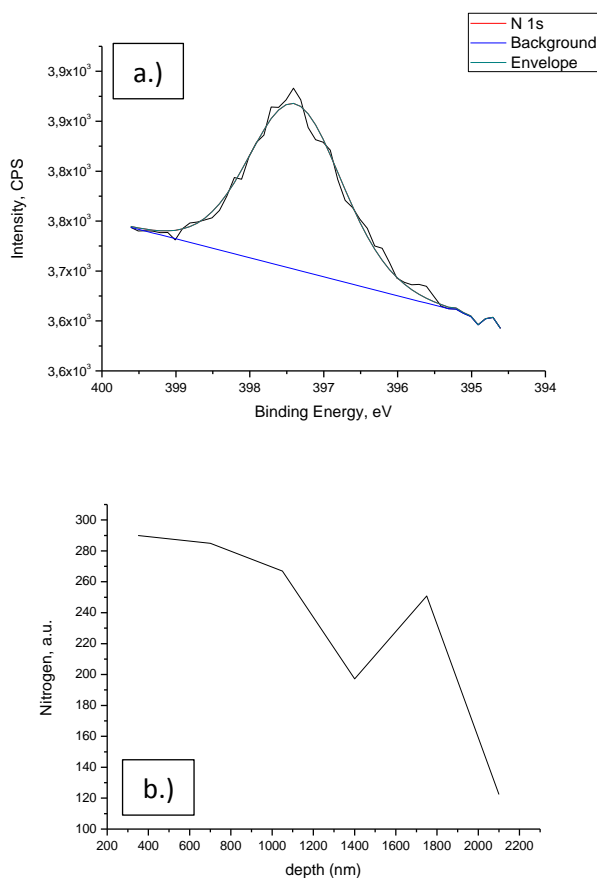
A besugárzott réteg anyagszerkezetének vizsgálata XPS-el

A besugárzott minta összetétele XPS-sel (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) lett megmérve. Első megállapítás az volt, hogy az Sn rétegben a 'N' molekuláris szinten van jelen, vegyületeket és kötések nem alkot. Nitrogén koncentráció a korábbi számítások szerint, és a valóságban is 1% körül volt (inkább kevesebb), ezért a zaj szintje nem túl sokban különbözik a mérés során megállapított 'N' jeltől. Emiatt precíz mérési sorozatra volt szükség, hogy a N csúcs jele 1800 nm-nél megjelenjen (121.ábra). Az eredményből megállapítható, hogy a nitrogén ion lövedék ebben a mélységben állt meg. A legfelső néhány atomi réteg le

lett porlasztva, az atmoszférikus hatások miatt, és csak ezután indult a mérés. A mérés 3 mm-es átmérőjű molibdén maszkon keresztül történt és integrális volt, tehát az egész felületre vonatkozott.

Az ón rétegvastagság értéke nagyobb, mint ahogy a korábbi eredményekben szerepelt, 2,4 μm lett mérve. A szimuláció szerint 1,2 μm mélyre kellett volna behatolnia a nitrogén ion sugárzásnak adott körülmények között. A N ionok jelentős része az ón rétegben tovább ment, ez pedig feltételezhetően az ón réteg porozítására utal. Másik megállapítás, hogy a N ion besugárzás miatt felkeményedett az Sn felületi réteg, tehát a folyamat újabb feszültséget vitt be a bevonati rétegbe. Következő mérési eredmény, hogy a felülettől a minta belseje felé haladva 100 nm-ig nem volt megfigyelhető réz réteg, azonban ezután megjelent a réz az ón rétegben, majd fokozatosan emelkedett a koncentrációja a mélység emelkedésének függvényében. Ez az intermetallikus réteg alakmódosulására utal.

A 121. a.) ábrán látható, hogy a 'görbe' eléggé zajos. Ezért annak érdekében, hogy minél pontosabb legyen a mérés, ezen az ábrán az N 1s spektrumnak megfelelő paraméterekkel (mint felérték-szélesség, csúcsalak, stb.) illetve látható az elméleti (fittelt) görbe. Ezen görbék csúcs alatti területeit kiintegrálva kapunk egy értéket. Ezek az értékek lettek ábrázolva az alábbi, 121. b.) ábrán látható grafikonon. A csúcs alatti területen mindig a háttér feletti (itt a ferde vízszintes vonal feletti) területet értjük. Adott esetben pedig a (N1s) csúcs alatti terület egyenesen arányos a (N) koncentrációval. (ez kis koncentrációknál biztos igaz). Ezek a lépések azért kellettek, hogy minél pontosabb eredményt kapjunk, hiszen a mért anyagmennyiség nagyon kevés volt.



121.ábra Mérési spektrum (a.), valamint nitrogénkoncentráció mélységi eloszlása az ón rétegben (b.). 1800 nm-nél található egy helyi csúcs, annak a környezetében álltak meg a belőtt N ionok. Az a.u. azt jelenti, hogy Arbitrary Unit, relatív skála.



122. ábra Besugárzott felület módosulása a porlasztás után

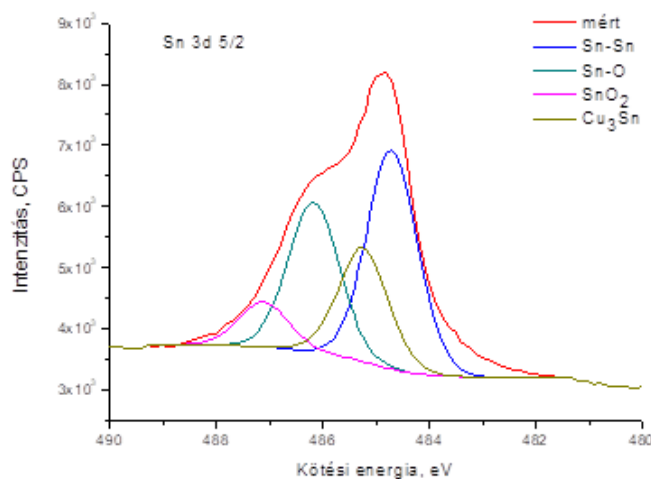
A besugárzott ionok hő formájában adják le az energiájukat. A Bragg görbe szerint, a besugárzás első részén kevés energiát ad le, majd fokozatosan egyre többet, míg végül pedig teljesen megszűnik az ion energiája. 1200 keV-al lett a minta besugározva, 1800 nm mélységűre, így egyenletesen számolva kb. 0,7 keV/nm az energia leadás, de ez a Bragg görbe szerint nem egyenletesen történik meg, így még nagyobb energia leadás intenzitás is lehetséges volt. Következő megállapítás, hogy a besugárzásnál/belövésnél, amíg egyenesen megy az ion, addig nincs kölcsönhatás, viszont amikor irányt változtat, akkor energiát is ad le. Egy kristályrács réznél 2 eV hatásáig még a rácsban marad, de ebben az esetben több nagyságrenddel nagyobb volt a besugárzás energiája. Ezen felül másik megállapítás, hogy lokálisan, fókuszálva volt leadva az ionok energiája.

A hordozó rétegben található réz végtelen forrásnak tekinthető, ezért magas marad a koncentráció gradiens, ami folyamatosan hajtja a diffúziót. Lefelé haladva az ón rétegben fokozatosan nő a réz koncentrációja, amely diffúzióra utal. Az első sorok minden esetben kivételek, hiszen a legfelső rétegek a tranziens hatások miatt nem mérhetőek egyértelműen, másként fogalmazva, 350 nm mélységig egyfajta jelenségkör játszódik le, melyet nem szabad a mérésben figyelembe venni. 700 nm-től mélyebb tartományban viszont egyértelműek a trendek, megállapítható, hogy kialakult az egyensúly. A nitrogén koncentráció a mérés szerint a mélységgel monoton csökken és molekuláris állapotban van. A besugárzott 1,2 MeV N ionok "közepes hatótávolsága" 1200 nm. Ha csak ezeket a N ionokat látnánk, akkor az energialeadás statisztikus jellege miatt ebben a hatótávolságban néhány százalék szórás várható. 10% szórással számolva 1080-1380 nm között áll meg az összes belőtt N ion, azaz abban a mélységben egy csúcsot kellene látni, előtte utána meg semmit. Azonban a 10% szórás sok, a Gauss görbe szélessége csak néhány százalék körül van. Azonban az anyag porozitása miatt a szórás szélesebb tartományban mozog. Közelítő számítást végezve, 1200 keV energia volt N iononként, ez 1200 nm alatt fogyott el. Ha egyenletesen fogyna (nincs így), akkor 1 keV energia disszipáció esik mélységben 1 nm-re. $2,5 \cdot 10^{15}$ db ion ment át 5 mm átmérőn, aminek a homlokfelületén kb. $1,8 \cdot 10^{14}$ db Sn ion van, azaz minden Sn ion mellett több mint 10 db N ion ment el, ezek adták le a 1 keV-ot nanométerenként. 1 nm-en kb 3 Sn ion van, azaz egy Sn-re 0.3 eV energia jut, de ez 10-szer. Az Sn kristály vaporizálásához kb. 3 eV/atomenergia kell. Így tekintve ez az energialeadás igen komoly mértékű, intersticiális hibákat, vakanciákat mindenképpen tud képezni, átalakítja a kristályszerkezetet, valamint bevisz igen jelentős mértékű feszültséget. A minta besugárzás közben melegszik, hőelvezetés is szükséges. 1200 s-ig tartott a besugárzás, kb. $2 \cdot 10^{12}$ ion/sec erősséggel. A másodpercenként eltávolított réteg vastagsága különbözött a besugárzott részen (122. ábra). Míg a besugárzott részen, optikai mikroszkópos felvételeken látszik az Sn, addig a körülötte lévő részekben már csak réz található. Profilométeres mérésekből a következő másodpercenként eltávolított rétegvastagságok (porlasztási hozamok) lettek megállapítva:

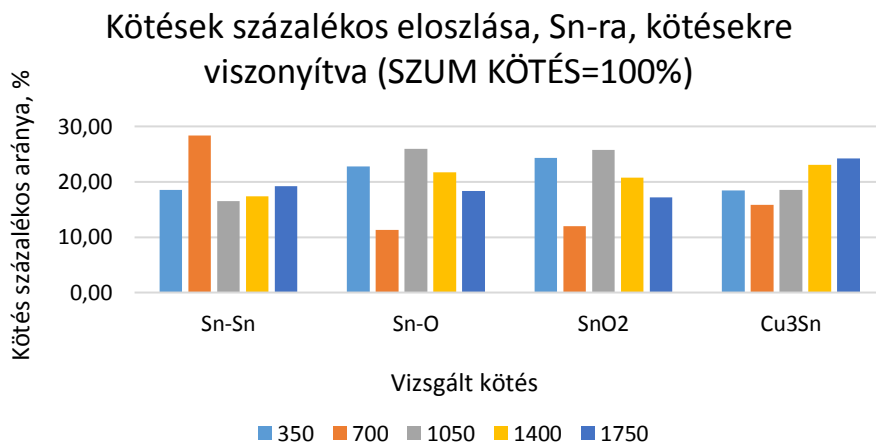
$$\text{Sn (besugárzott)} = 0,75 \text{ nm/s}$$

$$\text{Sn (nem besug.)} = 1,75 \text{ nm/s}$$

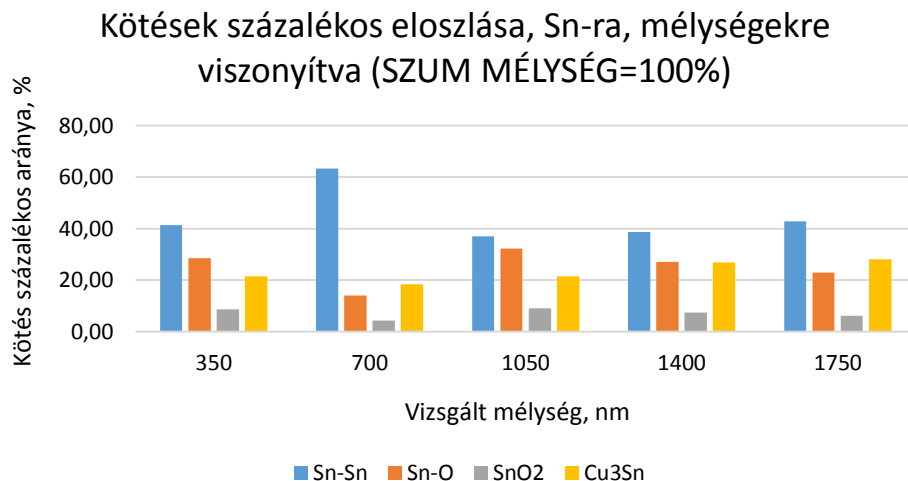
Ha 400 μC -nyi egyszeres töltésű 1,2 MeV N iont belövök 5 mm átmérőjű felületű tömör ónba (azaz $2,5 \times 10^{15}$ db-ot) és az 1. pont alapján mondjuk egy realisabb 100 nm vastag Sn rétegben állnak meg, amelyben kb 2×10^{16} db Sn atom van, akkor kb. 1:10 átlagos N:Sn arány várható ebben a rétegben. (Ez a kép a teljes átsugárzott Sn rétegre való átlagolást tartalmazza). Megállapítható, hogy az átsugárzott réteg felkeményedett, mert sokkal jobban ellenállt az Ar porlasztásnak, mint a be nem sugárzott. A következő ábrákon (123., 124., 125., 8. ábra, 8. Táblázat) az ónra, illetve a rézre vonatkoztatott XPS mérési eredmények láthatóak. A gépen a 'Mért' görbét lehet meghatározni, a dekompozíció az elméletileg meghatározott értékekből szoftveres úton történik.



123.ábra Ón 3d 5/2 csúcs felbontása alkotóira (dekompozíció), 700 nm mélységben



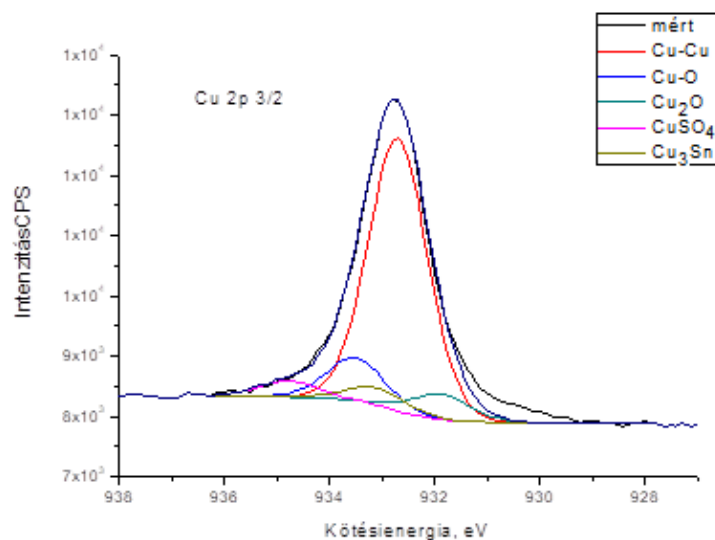
124.ábra XPS mérési eredmény Sn-ra vonatkoztatva, kötések szerint relatív értékben.



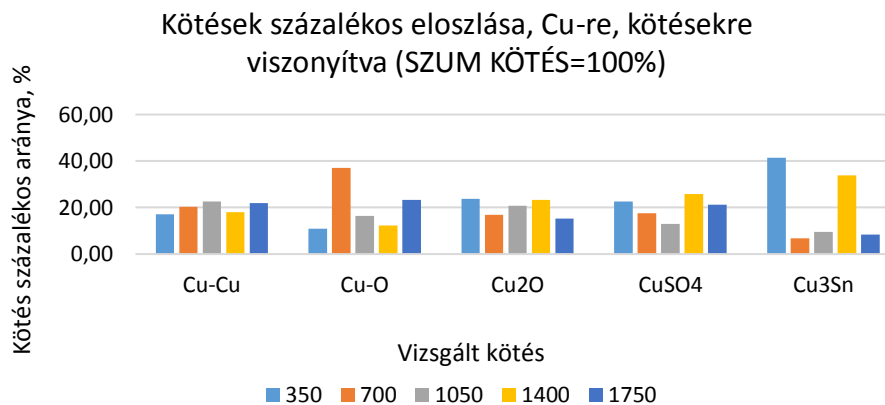
125.ábra XPS mérési eredmény Sn-ra vonatkoztatva, mélységek szerint relatív értékben.

A fentebbi ábrákon jól látszik, hogy csak 700 nm alatti mélységekben sikerült trendeket megfigyelni. A mélység növekedésével az Sn-Sn kötések aránya nőtt, az SnO-é csökkent, az SnO₂-é szintén csökkent, a Cu₃Sn-é pedig növekedett. A következő ábrákon (126., 127., 128.,) a rézre vonatkoztatott eredményeket fogom közölni.

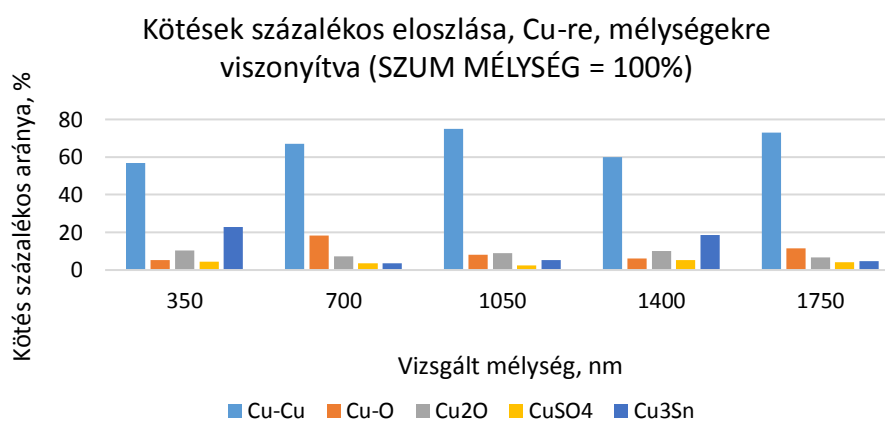
A Cu-re vonatkoztatott esetekben a Cu-Cu kötések dominanciája jellemző. Itt nem figyelhető meg olyan egyértelmű trend, mint az Sn-ra vonatkoztatott esetekben, ezért célszerű azt használni. Azonban jól látszik, hogy kimutatható, 1% feletti nitrogén vegyület nincs a Cu és Sn rétegben.



126.ábra Réz 2p 3/2 csúcs felbontása alkotóira (dekompozíció) 700 nm-es mélységben.



127.ábra XPS mérési eredmény Cu-re vonatkoztatva, kötések szerint relatív értékben.



128.ábra XPS mérési eredmény Cu-re vonatkoztatva, mélységek szerint relatív értékben.

V. Összefoglalás

Az elektronikai iparban az elmúlt, körülbelül két évtized során megnőtt az érdeklődés az ólommentes alapanyagok felhasználása iránt. Ez a folyamat ahhoz vezetett, hogy a tűkristályképződés újból a tudományos kutatás egyik fókuszpontjába került. A kutatások legerősebb hajtóereje az Európai Unióban az RoHS direktíva volt, amely gyakorlatilag megtiltja többek között az ólom alkalmazását az elektronikai iparban.

Kísérleteimben nagy figyelmet fordítottam arra, hogy a mindennapi ipari élet számára is hasznos tapasztalatokat gyűjthessek össze, a tudományos eredmények mellett. Tűzi úton bevonatolt mintáimon megállapítottam, hogy viszonylag alacsony ezüst ötvözés mellett (min. 1 m/m%), a tűkristályok képződése és növekedése mechanikai terhelés hatására sem volt kimutatható. Az ipari gyakorlatban alkalmazott csatlakozó felületeken igazoltam, hogy minél tovább tart a csatlakozási kapcsolat, annál kisebb lesz a tűkristályképződés és növekedés intenzitása, konkrétan fordított arányosság volt tapasztalható. Ugyanezen mintákon nem tapasztaltam kimutatható eltérést elektromos áram hatására a tűkristály képződésben és növekedésben. A kísérleteket egy Brinell keménységmérőhöz hasonlítható szerkezettel végeztem el, aminek hatását Ansys 16.2 FEM szoftverrel is szimuláltam.

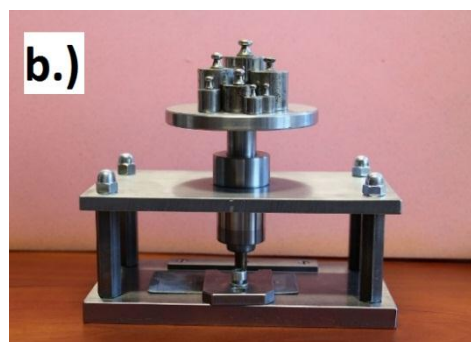
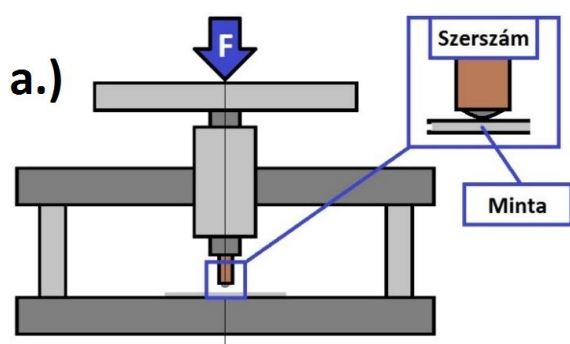
Laboratóriumi körülmények között előállított mintákon is teszteltem a folyamatot, és megállapítottam, hogy a hordozó fém tulajdonságai hatással vannak a tűkristály képződés és növekedés folyamatára. Kétórás terhelések esetén, a sárgaréz hordozófém körülbelül 20%-kal alacsonyabb a képződési sebesség, mint a réz hordozófémén. A 24 órás terheléseknél ez a tendencia megfordul, és körülbelül 15%-kal nagyobb lesz a tűkristály képződési sebessége a sárgaréz hordozófémén, a réz hordozóféméhez képest. A növekedési sebességeknél nagyobb arányú volt az eltérés a 2 órás és a 24 órás terhelési időket összehasonlítva. Réz hordozófém esetén a tűkristály növekedési sebességek 12-szer, sárgaréz esetén pedig 8-szor voltak magasabbak 2 órás terhelésnél, a 24 órás terhelési értékekhez képest.

Hőkezelés hatására (150 °C, 1h) kisebb tűkristály képződési és növekedési sebességek voltak mérhetőek, az átmeneti, intermetallikus rétegek pedig vastagabbak lettek. Ionbesugárzás hatására az volt tapasztalható, hogy a nitrogén ionok nagyobb mértékben befolyásolják a tűkristály képződés és növekedés intenzitását, mint a hélium ionok, ahogy erre az ionméreteikből következtetni is lehetett. 200 és 400 μC hatására intenzív tűkristályosodás indult meg az ipari mintákon.

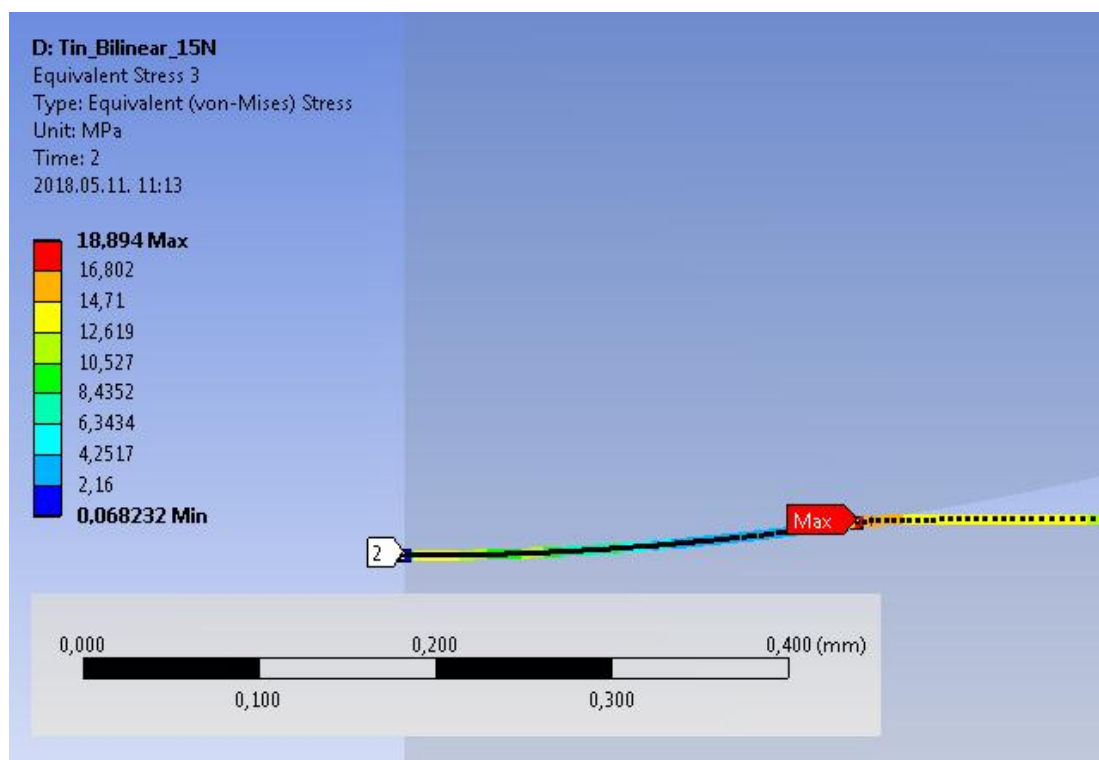
Összességében megállapítható volt, hogy van lehetőség a tűkristályképződés és növekedés kockázatának minimalizálására, viszonylag alacsony energiárfordítással. Azonban ezt a folyamatot nem lehet nagy biztonsággal 0-ra lecsökkenteni, magas ón tartalmú bevonati alapanyaggal, de a nagy arányú és nagy méretekben bekövetkező képződés kockázatát drasztikusan le lehet csökkenteni.

VI. Új tudományos eredmények

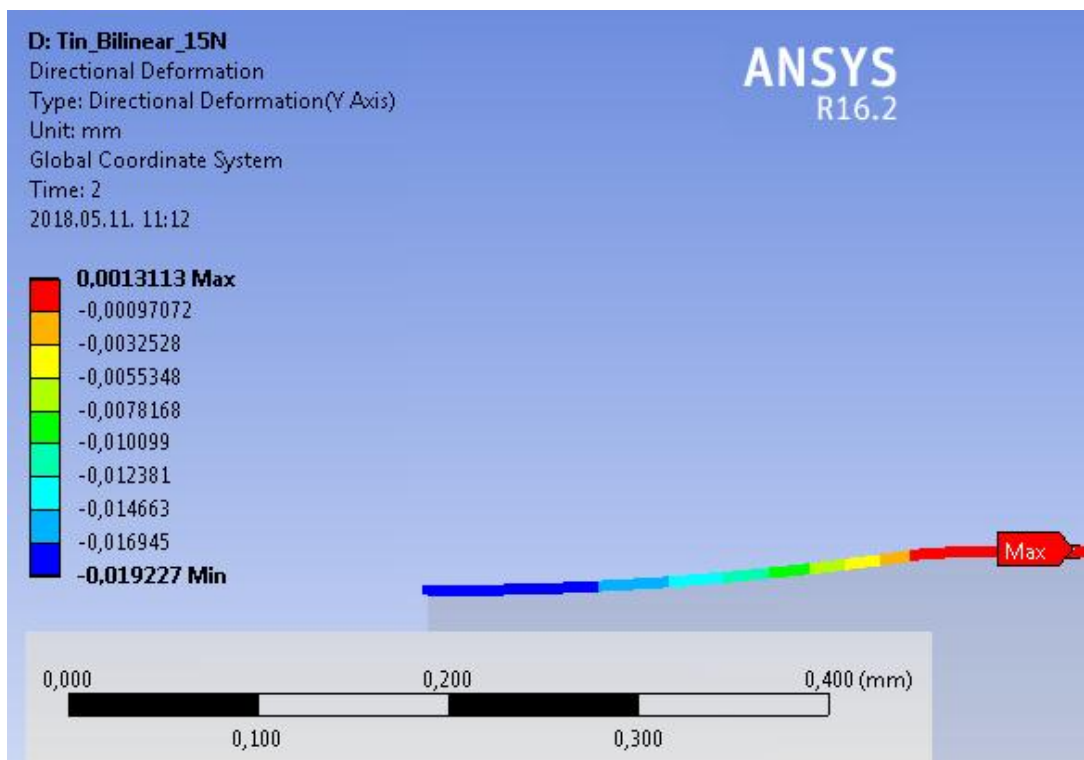
1. Bizonyítottam, hogy a SAC típusú forrasztóvözetben az ón túrkristályképződést az alapanyag (makro, vagy mikro szintű) mechanikai feszültségének helyi, vagy időbeli maximális értéke határozza meg.
 - a. Az általam megtervezett eszköz (**1T/1. ábra**) és számítógépes szimuláció segítségével igazoltam,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



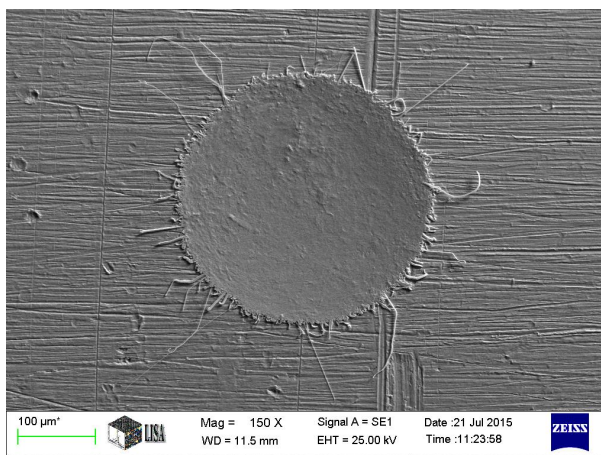
1T/1 ábra A kifejlesztett eszköz sematikus vázlata (a) és fényképe (b)



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

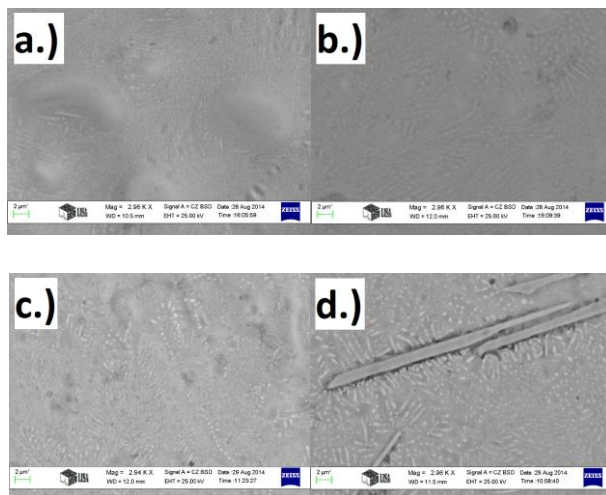


1T/3. ábra Függőleges irányú deformáció az ón rétegben csapágyacél golyó behatolásának hatására (15 N terhelés, mm) Ansys 16.2 szoftver alapján, saját szerkesztés.

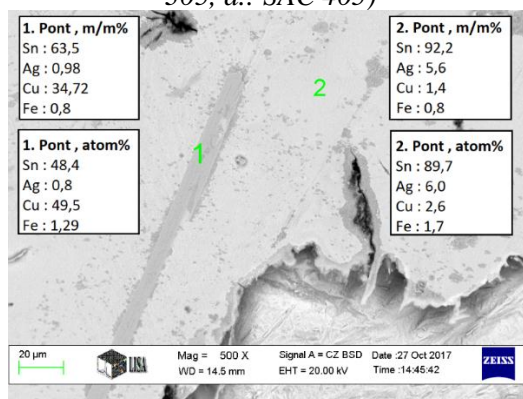


1T/4. ábra. Tűkristály képződés az alakváltozott és nem alakváltozott felület határán

- 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**).

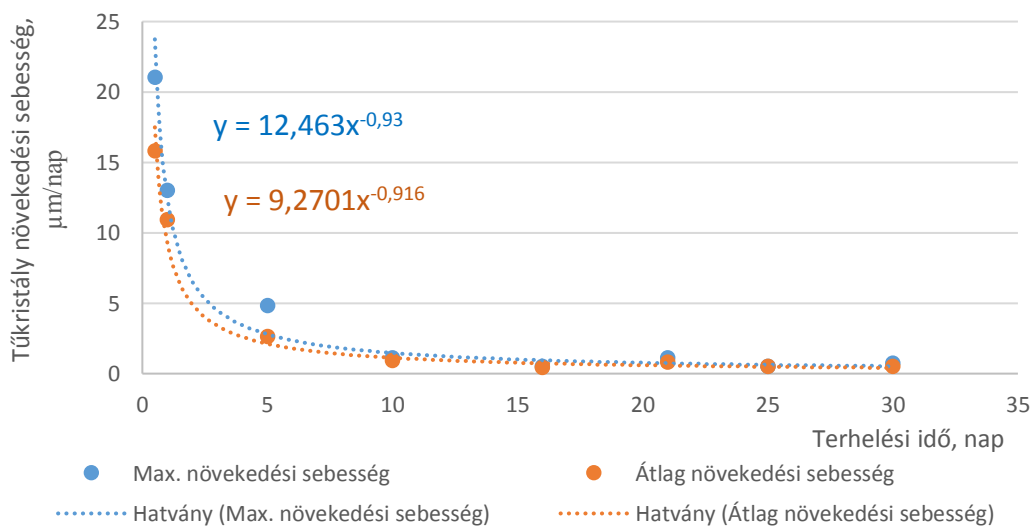


1T/5. ábra SEM felvétel a SAC bevonatok szerkezetéről (a.: SAC 105, b.: SAC 205, c.: SAC 305, d.: SAC 405)



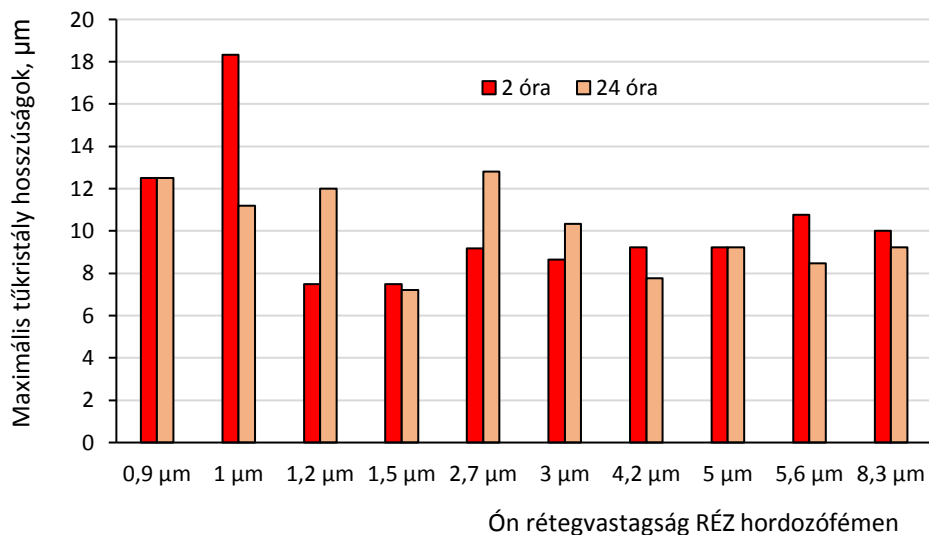
1T/6. ábra SEM felvétel a SAC 405 bevonatok szerkezetéről

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

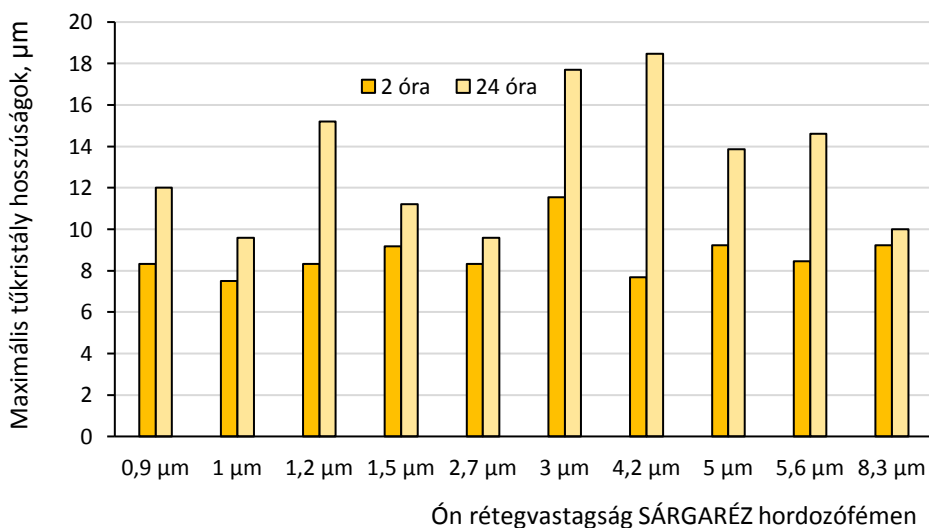


1T/7. ábra Túrkristály növekedési sebességek az eltelt idő (nap) függvényében

2. Kísérletileg igazoltam, hogy réz és sárgaréz alapanyag esetén a galvanizálással felvitt ón réteg vastagsága (0,9-8,3 μm) nem befolyásolja a tűkristályképződést. Ugyanakkor a hordozófém alapanyaga hatással van a tűkristály képződés- és növekedés sebességére. Ennek oka a sárgaréz és réz közötti keménység, illetve deformált térfogat közötti különbség (**2T/1-2 ábra**).

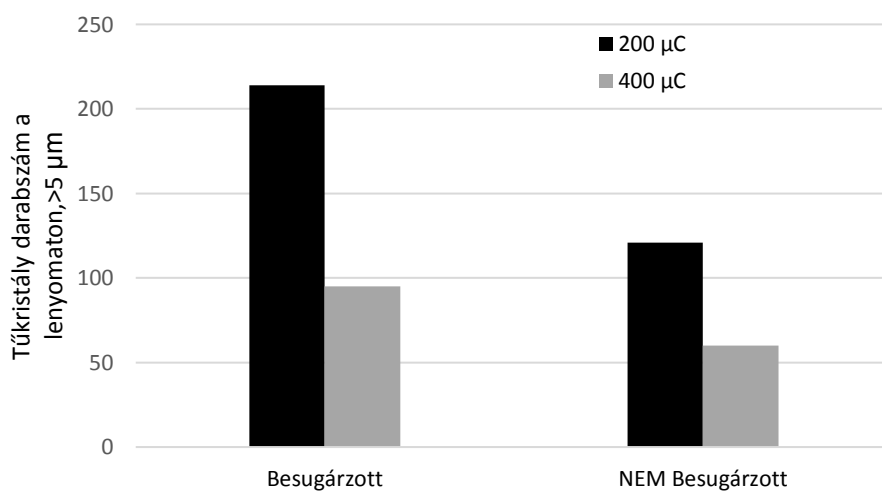


2T/1 ábra Maximális tűkristály hosszúságok réz hordozófémén különböző rétegvastagságok mellett

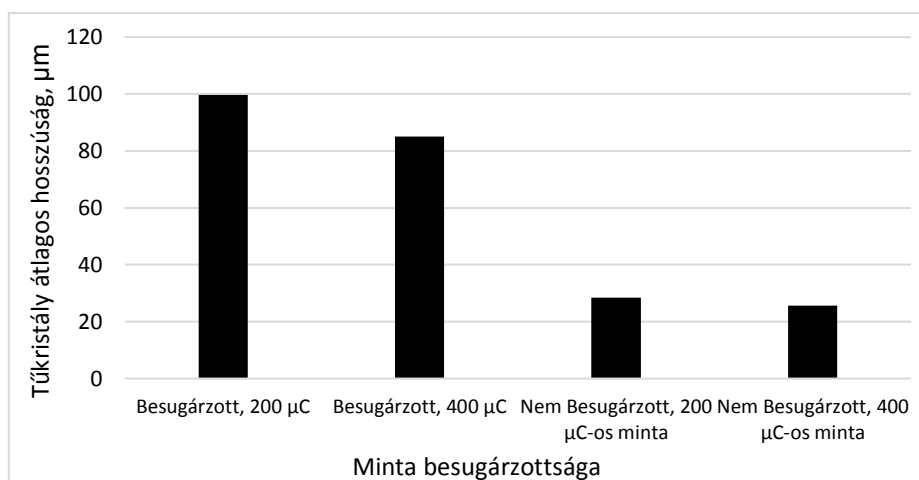


2T/2 ábra Maximális tűkristály hosszúságok sárgaréz hordozófémén különböző rétegvastagságok mellett

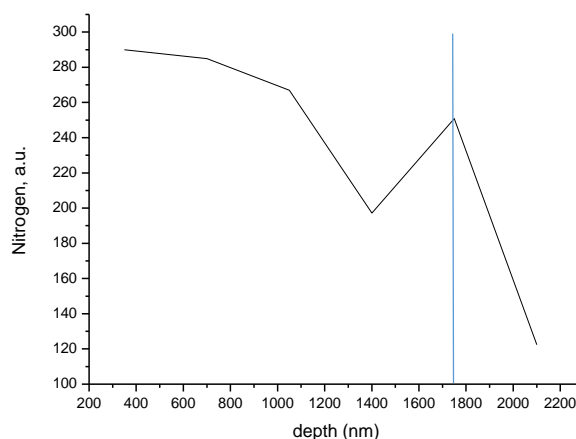
3. Kísérletekkel igazoltam, hogy a gyorsított 'N' ionokkal történő besugárzás hatására a tűkristály képződés sebessége növekszik. Ennek oka, hogy besugárzás hatására Cu_3Sn intermetallikus fázis jön létre, melynek hatására a Cu szemcsehatár diffúziós sebessége megnő, így a Cu_3Sn fellelhető lesz az Sn 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 Cu_3Sn 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.



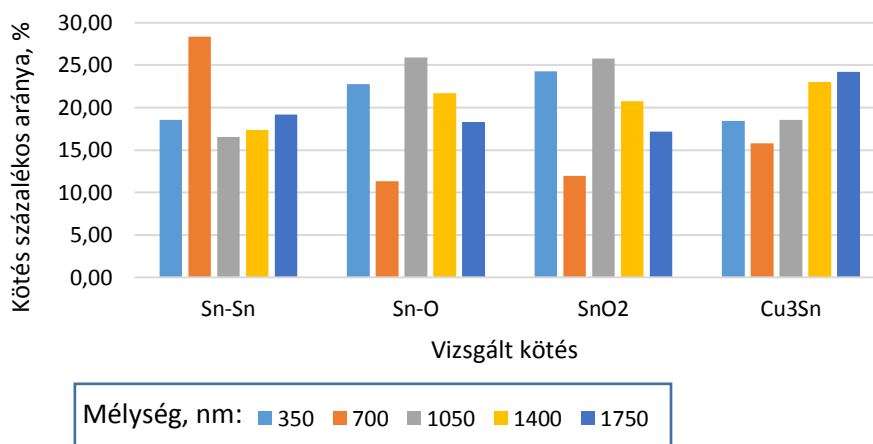
3T/1. ábra Tűkristály képződés változása besugárzás hatására



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



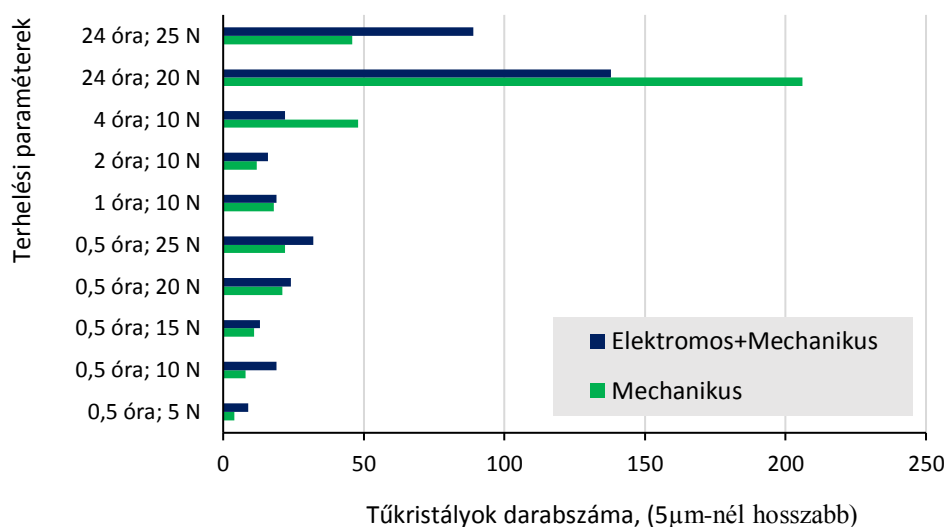
3T/3. ábra Besugárzás hatására a N ionok 1750 nm mélységben álltak meg, még az Sn rétegben. Az a.u. azt jelenti, hogy Arbitrary Unit, Relatív skála.



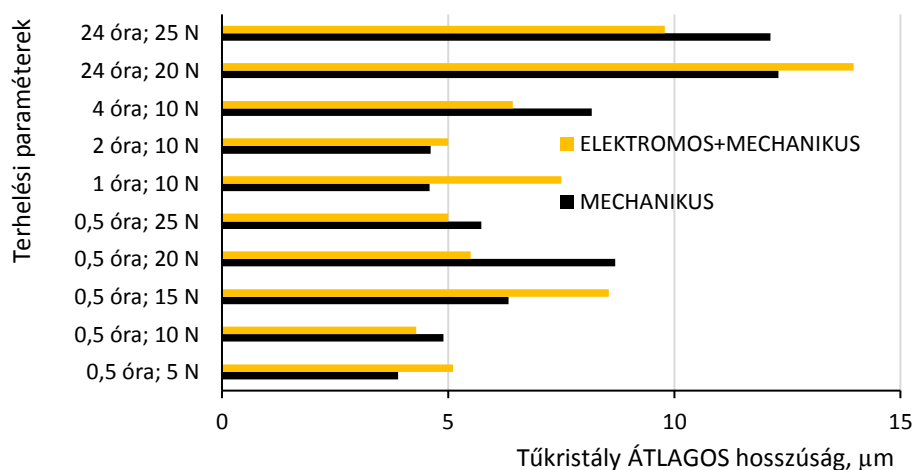
3T/4. ábra Kötések százalékos eloszlása, Sn-ra, kötésekre viszonyítva (SZUM KÖTÉS=100%)

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/1-2 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.

VII. Köszönetnyilvánítás

Dolgozatom nem jöhetett volna létre ha egy komoly, támogatást nyújtó CSAPAT nem nyújtott volna önzetlen segítséget, melyet ezúton szeretnék megköszönni.

*Köszönetet szeretnék mondani a **Miskolci Egyetem** Munkatársnőinek és Munkatársainak a kutatásaimhoz nyújtott segítségével. Köszönettel tartozom **Témavezetőmnek, Dr. Gácsi Zoltánnak**, az alapos és gondos témavezetésért. Szeretném megköszönni, **Dr. Sycheva Annának**, a készített SEM felvételeket, valamint az értékes kutatási tanácsokat. Köszönetet mondok, **Dr. Gergely Grétának**, a hasonló témában született Diplomamunkámhoz és Kutató szemináriumi dolgozataimhoz bírálóként nyújtott tanácsokért. Az Sn bevonatok XRF vizsgálatáért **Dr. Koncz-Horváth Dánielnek**, valamint a **hatvani Robert Bosch Elektronika Kft. Munkatársainak**, mondok köszönetet. **Dr. Török Tamásnak**, a Hull cellás kísérlet sorozatban nyújtott támogatását ezúton szeretném megköszönni. A kutatásához szükséges eszköz megtervezését és kivitelezését köszönöm **Dr. Rónaföldi Arnoldnak**. **Dr. Kunderák Jánosnak** a terveim alapján, a kutatáshoz szükséges eszköz precíz kivitelezéséért szeretnék köszönetet mondani. **Dr. Kulcsár Tibornak** ezúton szeretném megköszönni a pirometallikus kísérlet sorozatban a minta előkészítésben nyújtott segítségét. **Kovács Árpádnak** a SEM vizsgálatokat szeretném megköszönni. Köszönetet mondok **Bodnárné Nyári Napsugárnak**, **Márkus Zoltánnának**, **Bán Róbertnek** és **Márkus Zoltánnak** a mintáim előkészítésében való segítségéért.*

*Természetesen szeretném megköszönni az **MTA Atommagkutató Intézet**, (Debrecen) Munkatársnőjének és Munkatársainak a vizsgálatokhoz nyújtott segítségét. Köszönetet mondok, **Dr. Kertész Zsófiának** az Ion besugárzásos kísérlet sorozatokhoz nyújtott segítségéért. **Dr. Takáts Viktornak** az SNMS és az XPS vizsgálatokban nyújtott segítségét, valamint az értékes kutatási tanácsokat ezen az úton is szeretném megköszönni.*

*Szeretnék köszönetet mondani **Munkaadómnak, a Schaeffler Savaria Kft.-nek** (SCHAEFFLER Csoport) a tanulmányaim befejezéséhez szükséges rugalmas együttműködésért, valamint az ezt elősegítő Tanulmányi szerződésért. Köszönettel tartozom **Bödecs Bálintnak** és **Kristóf Dánielnek** az FEM szimulációban nyújtott önzetlen segítségükért.*

*Természetesen végül, de nem utolsó sorban köszönetet mondok **Családomnak**, mindennekelőtt **Szüleimnek** és **Testvéremnek** mindennemű segítségükért.*

VIII. Summary

Lead-free materials gained increased attention of the electrical industry in the last two decades. Due to this transformation within the industry, investigation on tin whiskers got again to the scientific world's focus. The strongest drive of these researches was the RoHS Directive, which restricts the utilization of materials containing lead (Pb).

During conducting my experiments, I paid much attention on collecting useful data for the industry, next to extracting scientific results.

On samples with low concentration silver alloy (1 m/m%) coating, the appearance and growth of tin whiskers was not observed, even under mechanical load. On industrial connection surfaces, it was discernible that the growth speed of tin whiskers was inversely proportional to the loading time. Using the same samples, with electric current there was no substantial difference encountered in the whisker growth.

The mechanical loading on the samples was executed with a device similar to the Brinell hardness tester, and the effect of it was simulated with Ansys 16.2 software.

Experiments were also performed on other samples, which were coated under laboratory conditions, and I determined that the substrate metal also affects the occurrence and growth rate of tin whiskers.

In case of 2-hour long mechanical loading, the whisker forming was about 20% slower on brass compared to on copper substrate. With 24-hour loading, this trend turned, and whisker forming was about 15% faster on the brass substrate than on the copper one.

When comparing the results with the 2-hour and 24-hour long loading times, a substantial difference can be observed on whisker growth rate. In case of copper, 12-times and for brass 8-times higher growth rate was measured, for the 2-hour load duration, than for the 24-hour one. With heat treatment (at 150 °C, 1h) the tin whisker formation and growth was less, meanwhile the temporary intermetallic (Cu and Sn) layers became thicker. When applying ion beams, the N²⁺ ions affected tin whisker formation and growth intensities more, than the He⁺ ions (which can be concluded from diameters of these ions). Additionally, 200 and 400 µC ion beams caused intense tin whisker formation and growth on the sampled coated at industrial conditions.

Summarizing above results, there are many possibilities to minimize the risk of the tin whisker formation intensity and growth rate (heat treatment, alloying etc.). In general, these possibilities are easily feasible to implement. However, this phenomenon cannot be possibly reduced to zero with high confidence, when the coating materials has high tin concentration. On the other hand, there are many possible solutions, to reduce the risk of intensive whisker formation.

IX. Saját publikációk, felhasznált irodalom

IX./1 Az értekezéshez kapcsolódó saját publikációk

1. Adam Radányi, 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)
2. 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.
3. Anna Sycheva, Adam Radányi, Zoltan Gacsi : Studying Pressure Induced Whiskers Formation from Sn-rich Surfaces; Materials Science Forum, Vols. 790-791 pp. 271-276. (2014).
4. 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.
5. Radányi Ádám: Tűkristály képződés vizsgálata galvanizált ón bevonatokon, Miskolci Egyetem MAK, Doktoranduszok Fóruma. Publikáció szekciókiadványban, 2013.11.07.
6. 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.
7. Radányi Ádám: Ón tűkristály képződés vizsgálata csatlakozófelületen, Doktoranduszok Fóruma, MAK, Publikáció szekciókiadványban, 2012.11.08.
8. 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.

IX./2 Felhasznált irodalom

- 1) [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.
- 2) [Arnold, 1956/2] S.M. Arnold, "Repressing the Growth of Tin Whiskers", Plating Magazine, pp. 96-99, Jan.1956.
- 3) [Boettinger és Társai, 2005] W.J. Boettinger, C.E. Johnson, L.A. Bendersky, K.-W. Moon, M.E. Williams, G.R. Stafford: Whisker and Hillock formation on Sn, Sn-Cu and Sn-Pb electrodeposits. Acta Materialia 53 (2005) 5033-5050.
- 4) [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.
- 5) [Chen, 2008]: Y.-J. Chen, C.-M. Chen: Mitigative Tin Whisker Growth Under Mechanically Applied Tensile Stress, Journal of Electronic Materials, Vol. 38, No. 3, 2009.
- 6) [Chen, 2009] : C.-M. Chen , Y.-J. Chen: Growth orientation of the tin whiskers on an electrodeposited Sn thin film under three-point bending. Materials Letters 63 (2009) 1517-1520.
- 7) [Cho és Munkatársai, 2005] S. Cho, J. Yu, S.K. Kang, D.-Y. Shih: Oxidation Study of Pure Tin and Its Alloys via Electrochemical Reduction Analysis; Journal of Electronic Materials, Vol. 34, No. 5, 2005.
- 8) [Choi és Társai, 2003] W.J. Choi, T.Y. Lee, K.N. Tu, N. Tamura, R.S. Celestre, A.A. MacDowell, Y.Y. Bong, Luu Nguyen: Tin whiskers studied by synchrotron radiation scanning X-ray micro-diffraction. Acta Materialia 51 (2003) 6253-6261.
- 9) [Chuang,2006] Chuang: Rapid whisker growth on the surface of Sn-3Ag-0.5Cu-1.0Ce solder joints; Scripta Materialia 55 (2006) 983-986.
- 10) [Chuang,2006/2] Chuang TH, Yen SF. J Electron Mater 2006;35:1621.
- 11) [Chuang, 2007]: T. -H. Chuang: Temperature Effects on the Whiskers in Rare-Earth Doped Sn-3Ag-0.5Cu-0.5Ce Solder Joints; Metallurgical And Materials Transactions A.
- 12) [Chuang és Munkatársai, 2007] Chuang, Lin, Chi: Rapid growth of tin whiskers on the surface of Sn-6.6Lu alloy, Scripta Materialia 56 (2007) 45-48.
- 13) [Chuang és Munkatársai, 2008] Chuang TN, Chi CC, Lin HJ. Metall Mater Trans A 2008;39A:604.
- 14) [Chuang,2009] Chuang, Chi: Effect of adding Ge on rapid whisker growth of Sn-3Ag-0.5Cu-0.5Ce alloy, Journal of Alloys and Compounds 480 (2009) 974-980
- 15) [Cobb,1946]:H.L. Cobb, "Cadmium Whiskers", Monthly Rev. Am. Electroplaters Soc., 33 (28):pp.28-30,Jan.1946.
- 16) [Crandall,2013] Erika R. Crandall: Factors Governing Tin Whisker Growth, Doctoral Thesis accepted by Auburn University, USA, Springer International Publishing Switzerland 2013.
- 17) [Kadesch,Leidecker] J.S. Kadesch, H. Leidecker, Effects of Conformal Coat on Tin Whisker Growth. EEE links, 6, No. 1, 20-22. <http://nepp.nasa.gov/whisker/>
- 18) [Dudek,2009] Dudek, Chawla: Mechanisms for Sn whisker growth in rare earth-containing Pb-free solders, Acta Materialia 57 (2009) 4588-4599.
- 19) [Dudek 2009/2] Dudek MA, Chawla N. J Electron Mater 2009;38:210.
- 20) [Dunn,1975] B.D. Dunn, "Metallurgy and Reliability in Spacecraft Electronics", Metals and Materials, 34: pp. 32-40, March 1975.
- 21) [Dunn, 1976] B.D. Dunn, "Whisker Formation on Electronic Materials", Circuit World, 2(4): pp. 32-40, July 1976.
- 22) [Ellis és Társai, 1958] W.C. Ellis, D.F. Gibbons, R.C. Treuting, "Growth of Metal Whiskers From the Solid", Growth and Perfection of Crystals", ed. R.H. Doremus, B.W. Roberts, and D. Turnbull, New York: John Wiley & Sons, pp. 102-120, 1958.
- 23) [Fang és Társai, 2006]: T. Fang, M. Osterman, M. Pecht: Statistical analysis of tin whisker growth Microelectronics Reliability 46 (2006) 846-849.
- 24) [Fisher és Társai, 1954] R.M. Fisher, L.S. Darken, and K.G. Carroll, "Accelerated Growth of Tin Whiskers", Acta Metallurgica. 2: pp. 368-372, May 1954.
- 25) [Fukuda, Osterman, 2005] Y. Fukuda, M. Osterman, Tin Whiskers: What's the Risk?, Lead-free Electronics, PennWell, 2005.
- 26) [Fukuda és Munkatársai, 2007]: Y. Fukuda, M. Osterman, M. Pecht: The impact of electrical current, mechanical bending, and thermal annealing on tin whisker growth. Microelectronics Reliability 47 (2007) 88-92.
- 27) [Galyon, 2003] Dr. George T. Galyon, IBM Server Group Chair, NEMI Tin Whisker Modeling Project, Annotated tin whisker bibliography <http://thor.inemi.org/webdownload/newsroom/TinWhiskerBiblio.pdf>
- 28) [Galyon, Palmer 2005] G. T. Galyon, L. Palmer, "An Integrated Theory of Whisker Formation: The Physical Metallurgy of Whisker Formation and the Role of Internal Stresses", IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing 28 (1) (2005) pp. 17-30.
- 29) [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.
- 30) [Hoffman, 1998] Hoffman, S.: Sputter depth profile analysis of interfaces. Reports on Progress in Physics 61 (1998) 827-888.
- 31) [Horváth és Társai, 2011] B. Horváth, B. Illés, T. Shinohara, G. Harsányi: Effects of humidity on tin whisker growth — Investigated on Ni and Ag underplated layer construction. Thin Solid Films 520 (2011) 384-390.
- 32) [Horváth, 2012, PHD] HORVÁTH Barbara, PHD Dolgozat, BME, 2012 Examination of tin whisker growth in electronic assemblies.
- 33) [Horváth és Társai, 2012] B. Horváth, B. Illés, T. Shinohara, G. Harsányi: Whisker growth on annealed and recrystallized tin platings ; Thin Solid Films 520 (2012) 5733-5740.
- 34) [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.
- 35) [Hu és Munkatársai, 2009] Hu, Tsai, Lin, Lee, Chen, Lee, Wen: Anomalous growth of whisker-like bismuth-tin extrusions from tin-enriched tin-Bi deposits; Journal of Alloys and Compounds 472 (2009) 121-126.
- 36) [Hügel és Munkatársai, 2006] 56 th ECTC and iNEMI Whisker Workshop, Whisker growth under several conditions and corresponding test-methods, Hügel, Schuster, Kirchner: Robert Bosch GmbH, Stuttgart; Welzel, Mittemeijer: Max Planck Institute for Metals Research, Stuttgart
- 37) [Illés és Társai, 2010]: B. Illés, B. Horváth, G. Harsányi: Effect of strongly oxidizing environment on whisker growth from tin coating; Surface & Coatings Technology 205 (2010) 2262-2266.
- 38) [INT.1] <http://www.calce.umd.edu/tin-whiskers/TINWHISKERFAILURES.pdf>
- 39) [INT.2] <https://nepp.nasa.gov/WHISKER/background/stress-factors.jpg>
- 40) [INT.3] <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/cusn-w.jpg> 2015.10.29.
- 41) [INT.4] <http://www.mrl.ucsb.edu/~edkramer/LectureVGSMat100B/99Lecture14VGs/CuSnPhaseDiagramVG.html> 2015.10.29.)
- 42) [INT. 5.] http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0017_45_optika_es_latorendszerek/_ch03s02.html
- 43) [INT. 6.] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- 44) [INT. 7.] <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/>
- 45) [INT. 8.] HB. 3.6. Intermetallics & Immiscibles, European Space Agency, http://www.spaceflight.esa.int/impress/text/education/Solidification/Intermetallics_Immiscibles.html
- 46) [INT. HULL] <http://www.schloetter.co.uk/hullcellsplating.htm>
- 47) [INT. Sn-Ag-Cu] <https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcusn-l.jpg>
- 48) [Jiang, 2008]: B. Jiang, A.-P. Xian: Whisker growth on tin finishes of different electrolytes, Microelectronics Reliability 48 (2008) 105-110.
- 49) [Jiang és Társai, 2012] N. Jiang, M. Yang , J. Novak , P. Igor , M. Osterman: Sn whiskers removed by energy photo flashing, Applied Surface Science 258 (2012) 9599-9603
- 50) [Kadesch, Brusse, 2001] J.S. Kadesch, J. Brusse, The Continuing Dangers of Tin Whiskers and Attempts to Control Them with Conformal Coat. NASA's EEE Links Newsletter (2001)
- 51) [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.
- 52) [Kim és Munkatársai, 2003] D.-G. Kim, J.-W. Yoon, C.-Y. Lee, S.-B. Jung, "Reaction Diffusion and Formation of Cu₁₁In₉ and In₂₇Ni₁₀ Phases in the Couple of Indium-Substrates", Materials Transactions 44 (1) (2003) pp. 72-77
- 53) [K. S. Kim és Munkatársai, 2008] K.S. Kim, C.H. Yu, S.W. Han, K.C. Yang, J.H. Kim, "Investigation of relation between intermetallic and tin whisker growths under ambient condition", Microelectronics Reliability 48 (2008) pp. 111-118

- 54) [Kim és Munkatársai, 2008, Postbake] K.-S. Kim, J.-H. Kim, S.-W. Han, "The effect of postbake treatment on whisker growth under high temperature and humidity conditions on tin-plated Cu substrates", *Materials Letters* 62 (2008) pp. 1867-1870.
- 55) [K.S. Kim és Munkatársai, 2008/1] K.S. Kim, S.S. Kim, S.J. Kim, K. Saganuma, Prevention of Sn Whisker formation by surface treatment of Sn plating part II. in TMS Annual Meeting ISIR, Osaka University, Masanobu Tsujimoto, Isamu Yanad, C. Uyemura & Co., Ltd., (2008)
- 56) [Kim és Társai, 2010]: K.-S. Kim, J.-M. Yang, J.-P. Ahn: i of electric current and surface oxidization on the growth of Sn whiskers. *Applied Surface Science* 256 (2010) 7166–7174.
- 57) [Koncz-Horváth és Gácsi, 2014] Koncz-Horváth Dániel, Gácsi Zoltán: Az energiadisziperzív röntgenfluoreszcens spektrometria alkalmazhatósága elemanalitikai feladatokra, *Bányászati És Kohászati Lapok, Kohászat*, 147. évf. 1. szám, (2014), pp. 37-42.
- 58) [Landman és Munkatársai, 2010] R.J. Landman, G. Davy, D.D. Fritz, Whisker-Impenetrable Metal Cap Process for Electronic Assemblies. *Reliability Society Annual Technical Report* (2010). (gdavy@ldfcoatings.com)
- 59) [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.
- 60) [Li és Munkatársai, 2011] C.F. Li, Z.Q. Liu, P.J. Shang, J.K. Shang, *Scr. Mater.* 65 (2011) 1049–1052.
- 61) [Li és Munkatársai, 2013] Li, Liu, Shang: The effects of temperature and humidity on the growth of tin whisker and hillock from Sn5Nd alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 550 (2013) 231–238.
- 62) [Lin és Társai, 2007]: S.-K. Lin, Y. Yorikado, J. Jiang, K.-S. Kim, K. Saganuma, Sinn-Wen Chen, M. Tsujimoto, I. Yanada: Microstructure Development of Mechanical-Deformation-Induced Sn Whiskers. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 36, No. 12, 2007.
- 63) [Lin, 2008] : C.-K. Lin, T.-H. Lin: Effects of continuously applied stress on tin whisker growth, *Microelectronics Reliability* 48 (2008) 1737–1740.
- 64) [Liu, 2009]: M. Liu, A.-P. Xian: Tin whisker growth on bulk Sn–Pb eutectic doping with Nd, *Microelectronics Reliability* 49 (2009) 667–672.
- 65) [Liu, 2009/2] Liu, Xian: Spontaneous growth of whiskers on RE-bearing intermetallic compounds of Sn-RE, In-RE, and Pb-RE, *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009) 590–596.
- 66) [Mahim és Munkatársai, 2018] MUCET, 2017. Z Mahim, M A A Salleh, C Y Khor: The Effects of Oxidation Layer, Temperature, and Stress on Tin Whisker Growth: A Short Review IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 318 (2018) 012063 doi:10.1088/1757-899X/318/1/012063
- 67) [Masanobu és Társai, 2015] Masanobu Tsujimoto, Shigeo Hashimoto, Masayuki Kiso, Raihei Ikumoto, Toshikazu Kano and Genki Kanamori: The Elimination of Whiskers from Electroplated Tin; C. Uyemura & Co., Ltd. Hirakata Japan; //UYEMURA.com
- 68) [Miller és Munkatársai, 2010] S. M. Miller, U. Sahayam , M. Grant Norton: Effect of Substrate Composition on Sn Whisker Growth in Pure Sn Films, *Metallurgical And Materials Transactions A*; 3386—Volume 41A, December 2010
- 69) [Nakadaira és Munkatársai, 2008]: Growth of tin whiskers for lead-free plated leadframe packages in high humid environments and during thermal cycling, *Microelectronics Reliability* 48 (2008) 83–104.
- 70) [Oberdorff és Munkatársai, 2002] P. Oberdorff, M. Dittes, L. Petit, C.C. Chen, J. Klerk, E.E. de Kluizenaar, Tin Whiskers on Lead-free Platings. *Semiconductor Technology Symposium, Advanced packaging Technology*, vol. 2 (2002), pp. 51–55.
- 71) [Oberdorff és Munkatársai, 2004] P. Oberdorff, M. Dittes, P. Crema, Whisker Testing: Reality or Fiction? in *Proceedings of the IPC/Soldertec 2nd International Conference on Lead Free Electronics, Amsterdam* (2004) CD-ROM
- 72) [Osenbach és Társai, 2005] J.W. Osenbach, R.L. Shook, B.T. Vaccaro, B.D. Potteiger, A. Amin: Lead Free Packaging and Sn-Whiskers Agere Systems, 555 Union Blvd, Allentown Pa 18109-3286 and P. Ruengsinub Agere Systems, Bangkok Thailand; osenbach@agere.com.
- 73) [Pitt, 1964] C.H. Pitt and R.G. Henning, "Pressure-Induced Growth of Metal Whiskers", *J. Appl. Phys. (communications)*, 35, pp. 459-460, 1964.
- 74) [Poker, 1987] D.B. Poker, J. Schubert, A. Alexandrou, J. Froehlingsdorf, B. Stritzker: Growth of Sn Whiskers after low temperature implantation of 20 keV He or H. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B19/20* (1987) 185-189, North-Holland, Amsterdam.
- 75) [Reinbold és Munkatársai, 2009] L. Reinbold, N. Jadhav, E. Chason, K. Sharvan Kumar, Relation of Sn Whisker formation to intermetallic growth: results from a Novel Sn-Cu "Bimetal Ledge Specimen". *J. Mater. Res.* 24(12), 3583–3589 (2009)
- 76) [Révay, 1977] L. Révay, Interdiffusion and Formation of Intermetallic Compounds in Tin-Copper Alloy Surface Coatings, *Surface Technology*, 5 (1977) pp. 57-63.
- 77) [RoHS, 2006] http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/
- 78) [Sarobol és Társai, 2013]: P. Sarobol, J.E. Blendell, C.A. Handwerker: Whisker and hillock growth via coupled localized Coble creep, grain boundary sliding, and shear induced grain boundary migration. *Acta Materialia* 61 (2013) 1991–2003.
- 79) [Sauter és Munkatársai, 2010] L. Sauter, A. Seekamp, Y. Shibata, Y. Kanameda, H. Yamashita : Whisker mitigation measures for Sn-plated Cu for different stress tests; *Microelectronics Reliability* 50 (2010) 1631–1635.
- 80) [Sauthoff, 1995] G Sauthoff, *Intermetallics*, Weinheim, John Wiley & Sons, 1995
- 81) [Shibutani és Társai, 2008]: T. Shibutani, J. Wu, Q. Yu, M. Pecht: Key reliability concerns with lead-free connectors. *Microelectronics Reliability* 48 (2008) 1613–1627.
- 82) [Shin és Társai, 2009] Seung-Jung Shin, Jae-Jung Kim, Young Kap Son: Analysis of plating grain size effect on whisker ; *Journal of Mechanical Science and Technology* 23 (2009) 2885–2890
- 83) [Skwarek és Társai, 2009]: A. Skwarek, J. Ratajczak, A. Czerwinski, K. Witek, J. Kulawik: Effect of Cu addition on whisker formation in tin-rich solder alloys under thermal shock stress, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7100–7103.
- 84) [Skwarek és Munkatársai, 2009/2] Skwarek, Witek, Ratajczak: Risk of whiskers formation on the surface of commercially available tin-rich alloys under thermal shocks. *Microelectronics Reliability* 49 (2009) 569–572.
- 85) [Smetana, 2006] Joe Smetana and iNEMI Tin Whisker User Group IPC/APEX iNEMI Recommendations on Lead-Free Finishes for Components Used in High-Reliability Products, February 2006. http://thor.inemi.org/webdownload/newsroom/Presentations/APEX_2006/S04%20Tin%20Whiskers/iNEMI_Recommendations_Tin%20whisker%20mitigation_APEX06.pdf , Letöltés: 2017.09.16.
- 86) [Sobiech és Munkatársai, 2007] M. Sobiech, U. Welzel, R. Schuster, E.J. Mittermeier, W. Hugel, A. Seekamp, V. Muller, "The Microstructure and State of Stress of Sn Thin Films after Post-Plating Annealing: An Explanation for the Suppression of Whisker Formation?", *Proceedings of Electronic Components and Technology Conference, Reno, USA*, (2007) pp. 192-197.
- 87) [Suganuma és Társai, 2011] K. Suganuma, A. Baated, K.-S. Kim, K. Hamasaki, N. Nemoto, T. Nakagawa, T. Yamada : Sn whisker growth during thermal cycling; *Acta Materialia* 59 (2011) 7255–7267.
- 88) [Tohmyoh és Társai, 2010]: H. Tohmyoh, M. Yasuda, Masumi Saka: Controlling Ag whisker growth using very thin metallic films; *Scripta Materialia* 63 (2010) 289–292.
- 89) [Tu, 1973] K.N. Tu, "Interdiffusion and Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin films", *Acta Metallurgica*, 21: pp. 347-354, April 1973.
- 90) [K.N. Tu, 1982] K. N. Tu, R.D. Thompson, "Kinetics of Interfacial Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin Films", *Acta Metallurgica* 30 (1982) pp. 947-952
- 91) [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.
- 92) [Verő, Káldor, 1977] Verő József, Káldor Mihály, Fémtan. Tankönyvkiadó, Budapest, 1977.
- 93) [WEEE, 2006] <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index%5fen.htm>
- 94) [Woodrow, Ledbury, 2005] T.A. Woodrow, E.A. Ledbury, Evaluation of Conformal Coatings as a Tin Whisker Mitigation Strategy. in *IPC/JEDEC 8th International Conference on Lead-Free Electronic Components and Assemblies*, San Jose, CA, 18–20 Apr 2005
- 95) [Wu és Társai 2002/1] C.M.L. Wu, D.Q. Yu, C.M.T. Law, L. Wang, *J. Mater. Res.* 17 (12) (2002) 3146.
- 96) [Wu és Társai 2002/2] C.M.L. Wu, D.Q. Yu, C.M.T. Law, L. Wang, *J. Electron. Mater.* 31 (9) (2002) 928.
- 97) [Wu és Társai 2002/3] C.M.L. Wu, D.Q. Yu, C.M.T. Law, L. Wang, *J. Electron. Mater.* 31 (9) (2002) 921.
- 98) [Yu és Társai, 2010/1] C.-F. Yu, C.-M. Chan, K.-C. Hsieh: The effect of tin grain structure on whisker growth. ; *Microelectronics Reliability* 50 (2010) 1146–1151.
- 99) [Yu, 2010/2] C.-F. Yu, K.-C. Hsieh: The Mechanism of Residual Stress Relief for Various Tin Grain Structures; *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 39, No. 8, 2010.
- 100) [Zakraysek, 1977] L. Zakraysek, "Whisker Growth from a Bright Acid Tin Electrodeposit", *Plating and Surface Finishing*, 64: pp. 38-43, March 1977.