



MISKOLCI EGYETEM
Kerpely Antal Anyagtudományok és
Technológiák Doktori Iskola
A Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria



ÓLOMMENTES FORRASZKOMPOZIT-ANYAGOK FEJLESZTÉSE

**Kerámia részecske felületére leválasztott fémrészecskék és ólommentes
forraszanyag közötti adhézió tanulmányozása**

PhD értekezés

Készítette:

Gyökér Zoltán Dávid

okleveles kohómérnök

Tudományos vezetők:

Dr. Gergely Gréta

Prof. Dr. Gácsi Zoltán

Miskolc

2023

Tartalom

Alkalmazott mozaikszók	2
1. BEVEZETÉS.....	3
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
2.1. Ólommentes forrasztási technológia.....	4
2.2. Forrasztanyagok, forraszkompozitok.....	8
2.3. Fémleválasztás, kompozitot alkotó fázisok közötti adhézió	13
2.4. Forraszkompozitok jellemzése	19
3. TUDOMÁNYOS HIPOTÉZISEK	25
4. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	26
4.1. Alapanyagok	26
4.1.1. SiC részecske	26
4.1.2. Forrasztanyag	30
4.1.3. Kísérleti NYÁK lap, alkatrészek	32
4.2. Vizsgálati módszerek	33
4.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópia- (PFIB SEM) és transzmissziós elektronmikroszkópia vizsgálat	33
4.2.2. Ni-P, valamint Cu kiválások méreteloszlásának, illetve fajlagos felületének meghatározása SiC felületén képelemzéssel	34
4.2.3. Fajlagos felület (SSA, VSSA) meghatározása	39
4.2.4. Nedvesítés vizsgálata.....	40
4.2.5. Röntgen-fotoelektron-spektroszkópia (XPS) vizsgálat	40
4.2.6. Mikroelektronikai alkatrész nyírási teszt.....	40
5. EREDMÉNYEK: SiC mikro- illetve nanorészecskére leválasztott fémrészecskék hatása az ólommentes forraszkompozitban	42
5.1. SiC mikro- illetve nanorészecske felületére leválasztott fémrészecskék jellemzése .	42
5.1.1. Autokatalitikusan leválasztott fémrészecske (Ni-P, Cu) jellemzése pásztázó elektronmikroszkóppal SiC kerámia részecske felületén	42
5.1.2. Fémrészecskék (Ni-P, Cu) méreteloszlása	47
5.1.3. Fajlagos felület hatása: SSA, VSSA, Sv.....	49
5.1.4. XPS elemzés	53
5.2. SiC részecske–fémbevonat–SAC forrasztanyag rendszer (ólommentes forraszkompozit) vizsgálata.....	54
5.2.1. Forraszkompozit mikroszerkezete (SEM).....	54
5.2.2. Nedvesítési peremszög FR-4 szubsztráton	60
5.2.3. Mechanikai tulajdonságok (nyíróerő).....	61
6. ÖSSZEFOGLALÁS	64
7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	65
8. Tudományos eredmények hasznosulása	70
9. Summary.....	70
10. Köszönetnyilvánítás	71
11. A témához kapcsolódó publikációk.....	72
12. IRODALOMJEGYZÉK	74

Alkalmazott mozaikszók

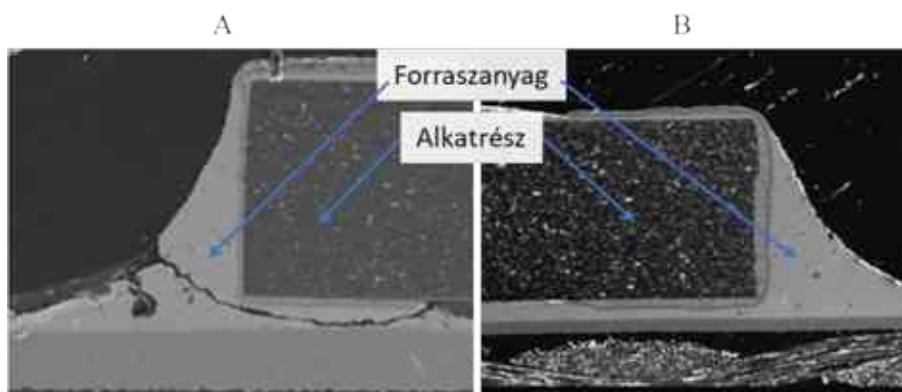
<i>Mozaikszó</i>	<i>Jelentés</i>	<i>Angol fogalom</i>
DSC	Differenciális pásztázó kalorimetria	Differential scanning calorimetry
EDS	Energiadiszperzív spektroszkópia	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
GNS	Grafén	Graphene nanosheet
HASL	Tűziónozás	Hot Air Solder Leveling
IMC	Vegyületfázis	Intermetallic compound
IML	Vegyületsréteg	Intermetallic Layer
MMC	Fémátrixú kompozit	Metal matrix composite
NYÁK	Nyomatott áramkör	PCB-Printed Circuit Board
SAC	Sn-Ag-Cu, ón-ezüst-réz	Sn-Ag-Cu, tin-silver-copper
SEM	Pásztázó elektronmikroszkóp	Scanning Electron Microscope
SMT	Felületszerelt technológia	Surface mounted technology
SSA	Tömegre vonatkoztatott fajlagos felület	(Mass) Specific Surface Area
SWCNT	Egyfalú karbon nanocső	Single walled carbon nanotube
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkóp	Transmission Electron Microscope
THT	Furatszerelt technológia	Through hole technology
TMF	Termomechanikai kifáradás	Thermo-Mechanical Fatigue
TWS	Képezhető Weka szegmentálás	Trainable Weka Segmentation
VSSA	Térfogati fajlagos felület	Volume Specific Surface Area
WEKA	Waikato Környezet adatelemzéshez	Waikato Environment for Knowledge Analysis
XPS	Röntgen-fotoelektron spektroszkópia	X-ray Photoelectron Spectroscopy

1. BEVEZETÉS

A forrasztás a legrégebb diffúziós kapcsolaton alapuló kötési eljárás. Jellegzetessége, hogy az összeforrasztandó anyagok olvadáspontjánál lényegesen alacsonyabb olvadáspontú forrasztóanyaggal diffúziós kötést hozunk létre. A forraszkötés lényege, hogy az összeforrasztandó anyag és a forrasztóanyag atomjai kölcsönhatásba lépnek egymással és ez biztosítja az erős forrasztott kötést. A forrasztóanyag a darabokat azok megolvadása nélkül egyesíti [1]. A ón-ólom alapú lágy-forrasztóanyagok és azok felhasználása már az ősi kultúrák óta jelen van [2].

A mikroelektronikában az ólomtartalmú forrasztóanyagok terjedtek el gazdaságosságuk, alacsony olvadáspontjuk, jó nedvesítési tulajdonságuk következtében. Az ólommentes forrasztóanyagok fejlesztésének hajtóereje az ólom mérgező tulajdonságával kapcsolatos környezeti és egészségügyi aggodalmak, valamint az ólom alapú forrasztóanyagok használatának tilalmára vonatkozó szigorú jogszabályok. A WEEE = Waste Electrical and Electronic Equipment (kidobott elektromos és elektronikus készülékek), és RoHS = Restriction of Certain Hazardous Substances (az ismert veszélyes nyersanyagok felhasználásának korlátozása) direktívák szabályozzák az elektromos és elektronikus készülékekben felhasznált veszélyes anyagokat, többek között az ólomot. Ebből kifolyólag az elmúlt években megindult az ólommentes forrasztóanyagok fejlesztése. Emellett fontos követelmény, hogy a fejlesztett anyag az ipari technológiákhoz jól illeszkedjen, miközben gazdaságosságra is törekedni kell. Az ólom alapú forrasztóanyagok tapasztalataiból származó tudásbázis azonban nem alkalmazható közvetlenül az ólommentes alternatívákra [3,4]. Az új forrasztóanyagok alkalmazása során számos új probléma vetődik fel, illetve eddig nem tapasztalt forrasztási hibák is megjelennek, melyek jelentős mértékben rontják a forraszkötés mechanikai-, elektromos- és termikus tulajdonságait, ezáltal a forrasztott kötés élettartamát (**1.1. ábra**).

Az egyik lehetséges megoldás az idő előtti tönkremenetelre az ólommentes forrasztóanyag kompozitok fejlesztése, mely során a forrasztóanyag mátrixhoz valamilyen kerámia második fázist adunk. Ennek megfelelően kutatási témám célja olyan ólommentes forrasztókompozit fejlesztése, amely alkalmas lehet az ólomtartalmú forrasztóanyagok kiváltására.



1.1. ábra. A) Egy hibás, idő előtti tönkremenetelre forraszkötés, B) egy megfelelő forraszkötés keresztmetszetéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel [5,6].

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Ólommentes forrasztási technológia

A szabályozásoknak és a folyamatos fejlődésnek köszönhetően a forrasztás- és a forrasztóanyagok világában jelentős mértékű fejlődés következett be az elmúlt 15 évben. A globális forrasztóanyag termelés jól követi azt a trendet, melyet az EU-ban már 2006-ban elkezdődött. Az utóbbi 10 évben felére csökkent a hagyományos ón-ólom forrasztóanyag előállítása, de még mindig alkalmazzák egyes országokban, illetve bizonyos szakterületeken, ahol a magas megbízhatóság elengedhetetlen, pl. hadipar, űripar [7,8].

A korszerű forrasztóanyagok többnyire ón-ezüst-réz (Sn-Ag-Cu, SAC) tartalmú ötvözetek. A SAC kombináció rendre az ón (Sn), ezüst (Ag) és réz (Cu) elemekre utal. Például a SAC305 forrasztóanyag 3 tömeg% ezüstöt és 0,5 tömeg% rezet tartalmaz az ón mellett. Az újfajta ólommentes forrasztóanyagok megömlesztéséhez szükséges hőmérséklet és idő nagy jelentőséggel bír a forrasztás során. Az ón-ólom forrasztóanyag olvadási pontja 183 °C, amihez jellemzően elegendő a 220-230 °C közötti maximális hőmérséklet tartomány újraömlesztéses „reflow” forrasztás során. Az elsődleges ólommentes ötvözetek olvadáspontja 217-220 °C közötti tartományba esik, melyhez már kb. 240-260 °C technológiai hőmérséklet tartozik. Ez azt jelenti, hogy 20-30 °C-kal magasabb technológiai hőmérséklet szükséges az eljárás során. A forrasztóanyag lehet eutektikus, és nem eutektikus összetételű. Utóbbi esetben nem egy konkrét hőmérsékletről beszélünk, ha az olvadáspontját említjük, hanem egy tartományról. A **2.1. táblázatban** a napjainkban iparban használatos forrasztóanyagok összetétele és olvadáspontja (olvadási tartománya) látható [9–11].

2.1. táblázat Az iparban használatos ólommentes forrasztóötvözetek [9–11].

Ötvözet neve	Sn (tömeg%)	Ag (tömeg%)	Cu (tömeg%)	Bi (tömeg%)	Sb (tömeg%)	Ni (tömeg%)	T_m (°C)
Sn0,7Cu	99,3	-	0,7	-	-	-	227
SAC305	96,5	3,0	0,5	-	-	-	217-220
SAC405	95,5	4,0	0,5	-	-	-	217-225
Innolot	90,85	3,8	0,7	3,0	1,5	0,15	206-218
SAC387	95,5	3,8	0,7	-	-	-	217-220
SAC0307	99,0	0,3	0,7	-	-	-	217-228
Bi58	42,0	-	-	58,0	-	-	138

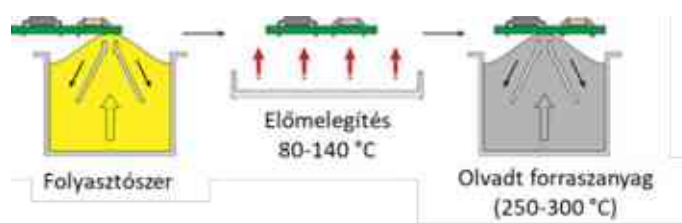
A különböző ötvözőelemek rendelkezésre állása szintén befolyásolja a hagyományos ón-ólom forrasztóanyag leváltását. Az olyan elemek, mint az ón, a réz, az ezüst vagy az antimon elegendő mennyiségben állnak az ipar rendelkezésére ahhoz, hogy megfelelő mennyiségű forrasztóanyagot állítsanak elő belőlük. Azonban ezek közül több is része az Európai Unió 2011-ben definiált „CRM= Critical Raw Materials=Kritikus Nyersanyagok” listájának. Vagyis olyan nyersanyagok, amik kritikus minősítést kaptak, de nem az egészségügyi kockázatuk alapján, hanem az EU exportfüggősége kapcsán. Például a forrasztóanyag ötvözőként használt bizmut, antimon, valamint a palládium is kritikus nyersanyagok számít [7].

Az ólommentes forrasanyagok fő ötvözője az ezüst, mely arányának növelésével (1, 2, 3 és 4 tömeg%) megnő az Ag_3Sn vegyület mennyisége, mellyel párhuzamosan csökken a $\beta\text{-Sn}$ aránya [12,13]. Fontos megemlíteni az ezüst esetén a sok kedvező tulajdonsága mellett az árát is. Az elektronikában fontos szerepe van a forrasanyag árának, mely már a megnövekedett óntartalomnak köszönhetően is magasabb, mint a hagyományos Sn-Pb forrasanyagé. Ezt a költségnövekedést tovább fokozza az ezüst magas ára. Az ólom egységára 1,9 \$/kg, az ón ára tízszerese (19,5 \$/kg), az ezüst egységára pedig jelentősen magasabb, 679,06 \$/kg (2022.03.06.) [14,15].

A felületszerelt és a furatszerelt technológia

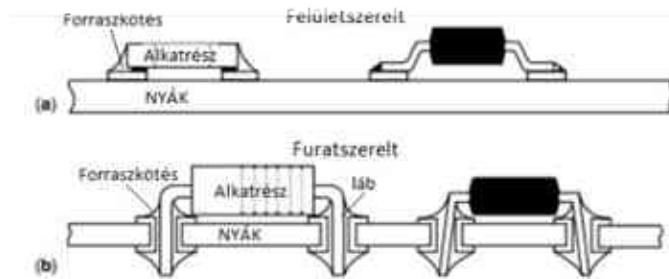
A mikroelektronikában általános trend a folyamatos fejlesztés, miniatürizálás, mely következtében az eszközök, berendezések mérete egyre kisebb, ennek ellenére egyre több, és komplexebb funkciókat látnak el. Az időről időre megnövekvő teljesítmény, és csökkenő külső geometriának köszönhetően a forraszkötéseket, valamint a forrasanyagokat is fejleszteni szükséges.

Jelenleg a különböző komponenseket, alkatrészeket kétféleképpen tudják a nyomtatott áramköri lapra (NYÁK) szerelni. Először a furatszerelt technológiát (THT: Through-Hole Technology, **2.1. ábra**) kezdték alkalmazni. Itt az alkatrészekből lábak állnak ki, melyet az alaplap megfelelő furataiba helyeznek, és az ellenkező oldalon forrasztják össze az alaplap rézfóliájával. A furatszerelt alkatrészek lábai és a NYÁK közötti kötést hullámforrasztási eljárással hozzák létre. Az eljárás lényege, hogy NYÁK lapot érintkezésbe hozzuk egy forraszhullámmal. Az olvadt forrasanyagot szivattyúval állandóan mozgásban tartják, melynek köszönhetően az olvadék felülete oxidmentes marad [16–18].



2.1. ábra. Furatszerelt mikroelektronikai alkatrészek hullámforrasztása [19].

Manapság a mikroelektronikában a felületszerelt technológiát alkalmazzák a legnagyobb arányban a tömeggyártásban (SMT, Surface-Mount Technology). A komponenseket úgy alakították ki, hogy fém kontaktus felülettel rendelkezzenek, amelyeket közvetlenül a NYÁK felületére lehet forrasztani. A felületszerelt technológiát 1960-ban mutatta be az IBM. Az 1980-as évek végén kezdték el széles körben alkalmazni. A felületszerelt technológia előnyei a régebbi furatszerelt technológiával szemben a megnövekedett alkatrész-sűrűség, a jobb elektromos teljesítmény, az alacsonyabb előállítási költség, a jobb termékminőség, és a nagyobb megbízhatóság. Az alkatrészek sokkal kisebbek lettek, és a nyomtatott áramköri lapok mindkét oldalára forraszthatók, melynek köszönhetően sokkal sűrűbben helyezhetők el ezek a komponensek a furatszerelt technológiához képest. A **2.2. ábra** a két technológia közötti fő különbséget mutatja be [16–18,20].



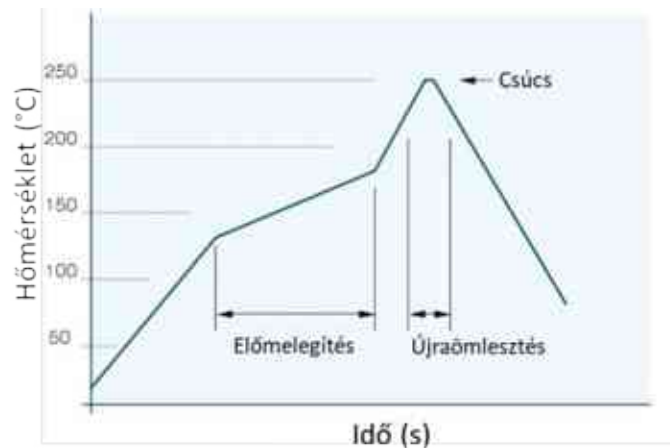
2.2. ábra. A felületszerelt (a)- és a furatszerelt (b) technológia közötti különbség [20].

A technológia nagy előnye, hogy nagyfokú automatizálást tesz lehetővé a gyártás során, melynek költségcsökkentő hatása is lehet. A felületszerelt komponensek esetén akár 90%-kal csökkenthető az áramkörök mérete, térfogata. Ennek nagy jelentősége van az űriparban és a hordozható eszközök világában. A felületszerelt alkatrészeket az alaplapra rögzíthetjük újraömlésztéses forrasztással, hullámforrasztással vagy vezető ragasztóval. Az egyre kisebb méretű és nagyobb teljesítményű komponensek hőfejlődése is jelentős, amely a komponens és a forraszkötés méretét is korlátozza. A méretbeli korlátok csökkentése a hőfejlődés probléma kiküszöbölése a folyamatos fejlesztés hajtóerejévé vált [16,17,20,21].

Újraömlésztéses (reflow) forrasztás

Az újraömlésztéses (reflow) forrasztás során a komponensek és az alaplap közötti kötést forraszpaszta megolvasztásával hozzák létre. A paszta forrasztóanyag részecskéi és folyasztószer keverékéből áll. A pasztát egy sablon, vagy paszta maszok (stencil) segítségével az áramköri lapra helyezik egyenletes rétegben, melyre az alkatrészek kerülnek. Az összeállítást ezután kemencébe helyezik, ahol a forrasztóanyag olvadáspontját meghaladó hőmérsékletre hevítik a lapot. A folyasztószer reagál az oxidokkal, megteremtve az optimális forrasztási körülményeket. Néhány általánosan használt reflow módszer az infrásugaras, gőzfázisú, kényszerkonvekciós vagy lézerforrasztás. A forraszpasztás technológia számos előnyt kínál a hullámforrasztási technológiával szemben. Először is, a forraszpaszta nemcsak forrasztóanyagként szolgál, hanem ragasztóként is. A pasztanyomtatásnak köszönhetően mindig megfelelő mennyiségű forrasztóanyag alkotja a kötést. Az újraömlésztéses forrasztás során a nyomtatott áramköri lap szabályozottan egyenletesen melegszik fel, így kiküszöbölhető az alkatrészek hőszokk okozta potenciális károsodása [20,22,23].

Az újraömlésztéses forrasztás során alkalmazott hőprofil (2.3. ábra) jelentősen függ az alkalmazott ötvözetől és a folyasztószer típusától. A forraszpasztákhoz általában a gyártó megadja az optimális profilt. Az ideális forrasztás egy előmelegítési lépéssel kezdődik, melynek célja a folyasztószer és a forrasztóanyag előkészítése. Itt célszerű a fűtési sebességet $4\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ alatt tartani. A nagyobb fűtési sebesség a paszta tönkremenetelét, vagy hőszokk kialakulásához vezethet. A második szakasz az újraömlésztés, mely során a forraszkötés eléri a csúcshőmérsékletet és a forrasztóanyag megolvad. A folyamatot a hűtés zárja [16,23,24].



2.3. ábra. Újraömlesztéses (reflow) forrasztás általános hőprofilja [25].

Kihívások, problémák

Az ólommentes forraszanyagok fejlesztésekor az elektronikai iparban számos kihívással kell szembenézni. A miniatürizálásnak köszönhetően sokkal kisebb méretű forraszkötések létrehozására van szükség az elektromos berendezések kialakításánál. Például a hordozható elektronikus eszközök, azaz a mobiltelefonok egyre vékonyabbak és kisebbek, ezzel szemben egyre több és bonyolultabb funkcióval látják el őket a fejlesztők. Ezek az elektronikai készülékek jobb és megbízhatóbb forraszkötést igényelnek. Ezek az ultrafinom forraszkötések a kis méretük miatt nagy üzemi hőmérsékletet eredményeznek, ami a forraszanyag szövetszerkezetének durvulásához vezethet. Tehát a nagy hőmérsékletű forrasztóvözetek kifejlesztésénél erre különösen nagy hangsúlyt fektetnek [21].

Az elektronikai készülékek be- és kikapcsolását követően az áramkörök felmelegednek és lehűlnek, ennek következtében alacsony ciklusú termomechanikai fáradás (Thermo-Mechanical Fatigue TMF) jelensége tapasztalható. Ennek oka az eltérő hőtágulási együtthatók miatt keletkező feszültségek a forraszanyag, a hordozó és az alkatrészek között. Ezek a termikus ciklusok a forraszkötést rugalmas feszültséggel terhelik, mely egymástól eltérő hőmérsékleten, hosszú ideig áll fenn. Ezek a feszültségek elegendők ahhoz, hogy a forraszkötés idő előtt tönkremenjen. Ezért a problémák megoldásaként jó kúszási tulajdonságú és nagy kifáradási határral rendelkező ólommentes forrasztóanyagokat kell kifejleszteni. A legtöbb forraszanyagot szélsőséges hőmérsékleti körülmények között használják. Bár az ólommentes forraszanyagokban a finomszemcsés szerkezet előnyös lehet a kifáradás szempontjából, ám nem feltétlenül ideális a nyírófeszültségekkel szemben, mivel a csúszási alakváltozás a szemcsehatárok mentén megy végbe. Ennek következtében vonzó és életképes módszer a forraszanyagok mechanikai tulajdonságainak javítására a kompozit fejlesztés [26,27].

Az eddigi tapasztalatok alapján az ólommentes forraszkötések élettartama alacsonyabb, mint az ón-ólm forraszanyagoké, így a modern berendezések is csökkentett élettartamúak. A megbízhatósági probléma megoldása napjaink egyik fontos kihívása [28].

Összefoglalás

Az ólommentes forrasztóanyagokkal különböző megbízhatósági problémák merülnek fel, amely a mikroelektronikai forraszkötések idő előtti tönkremeneteléhez vezet. A miniatürizálásnak köszönhetően sokkal kisebb méretű forraszkötések létrehozására van szükség, amely egy megbízható, megfelelő mechanikai tulajdonságú forrasztóanyagot igényel.

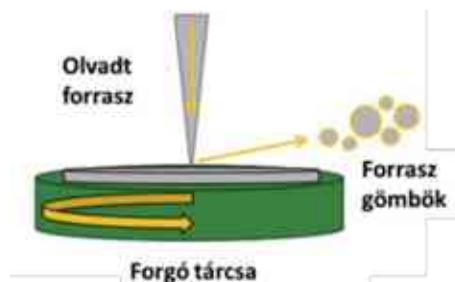
2.2. Forrasztóanyagok, forrasztókompozitok

A forrasztópaszta forrasztóanyagból készült néhány mikrométer átmérőjű gömbök és a folyasztószer (flux) szuszpenziója. A pasztákat az őket alkotó gömbök mérete alapján osztályozzák. Három típust alkalmaznak jelenleg a mikroelektronikában: Type 3, 4, 5. A Type 1 és 2 már a jelenlegi mikroelektronikai kötések létrehozására nem alkalmasak a túl nagy szemcseméretük miatt. A forrasztógömbök eloszlását a forrasztópasztákban szigorúan szabályozzák:

- A Type 3 paszta kevesebb, mint 0,5%-a lehet nagyobb, mint 60 μm . Maximum 10%-a lehet 60-45 μm tartományon belül, legjelentősebb része, azaz minimum 80%-a 45-25 μm tartományú, és a fennmaradó rész (maximum 10%) lehet 25 μm alatti.
- A Type 4 paszta kevesebb, mint 0,5%-a lehet nagyobb, mint 50 μm . Maximum 10%-a lehet 50-38 μm tartományon belül, legjelentősebb része, azaz minimum 80%-a 38-20 μm tartományú, és a fennmaradó rész (maximum 10%) lehet 20 μm alatti.
- A Type 5 paszta kevesebb, mint 0,5%-a lehet nagyobb, mint 40 μm . Maximum 10%-a lehet 40-25 μm tartományon belül, legjelentősebb része, azaz minimum 80%-a 25-15 μm tartományú, és a fennmaradó rész (maximum 10%) lehet 15 μm alatti.

Az ipari gyakorlatban a típust és a jellemző mérettartományt (melybe minimum a szemcsék 80%-a tartozik) együtt adják meg a termékek adatlapján például: Type 3 (25-45 μm). Jelenleg a Type 4 és 5 az elterjedtebb, melynek oka az, hogy a kisebb méretű forrasztóanyag gömbökkel kisebb alkatrészeket is képesek forrasztani. Ám fontos megemlíteni, hogy a kisebb szemcseméret esetén nagyobb a fajlagos felület. A kisebb forrasztóanyag gömbök reakciókészsége megnő, mely problémákhoz vezet, a részecskék felülete könnyebben oxidálódhat. A Type 4 forrasztóanyag fajlagos felülete kb. 20%-kal, míg a Type 5 már 75%-kal nagyobb, mint a Type 3-é. Ez azt jelenti, hogy a hibák, tönkremeneteli esetek is nagyobb valószínűséggel következnek be ezen forrasztópaszták esetén [29].

A forrasztóanyag gömböket különféle porlasztási eljárásokkal állítják elő, melyek során az olvadt ötvözetet bontják gömbökké gáz fúvóka, forgó tárcsa (2.4. ábra), vagy „ultrahangos kürt” segítségével. Az előállított porok viszonylag nagy sűrűségűek és közel gömb alakúak [30].



2.4. ábra. Forraszanyag gömbök előállítása forgó tárcsa segítségével [31].

A folyasztószernek jelentős hatása van a forraszkötésre, melyek az alábbiak:

1. A szubsztrát felületének oxidmentesítése: megolvad és kémiai úton távolítja el az oxidréteget.
2. A felület újra oxidálódásának megakadályozása: a komponensek forrasztás során felhevülnek, mely még kedvezőbbé teszi az oxidációt, azonban a meglágyuló folyasztószer bevonja, így megvédve a felületet.
3. A felületi feszültség csökkentése, ezáltal a forraszanyag nedvesítő képességének javítása (megváltoztatja a forraszanyag-szubsztrát határfelületet).
4. Biztosítja a megfelelő vivőközeget (nagy viszkozitás), hogy a forraszanyag por nyomtatható legyen. [29,32]

A forraszpaszta készítéséhez használt különböző típusú folyasztószereket négy fő kategóriára lehet bontani:

- Természetes gyantás: rosin (RO),
- Mesterséges gyantás: resin (RE),
- Szerves: organic (OR),
- Szervetlen: inorganic (IN).

A folyasztószer követelményrendszerét az IPC J-STD-004B (2022) szabvány tartalmazza. Fontos paraméter a forraszpaszták esetén például a tárolási hőmérséklet. A legtöbb forraszpasztát hűtőben kell tárolni (5-10 °C között), így garantálható a minősége hosszabb ideig. Felhasználásuk előtt pihentetik, hogy szobahőmérsékletűre emelkedjen a hőmérséklete, és alkalmassá váljon a nyomtatáshoz, mert a folyasztószer viszkozitása ekkor válik megfelelővé. Természetesen ellenpélda is található a paszták között. A Loctite terméke néhány éve jelent meg, és nagy népszerűsége tett szert, ugyanis a GC10 szobahőmérsékleten stabil, teljesen halogénmentes forraszpaszta. Megdőnt olyan axiómákat, mi szerint a forraszpasztát hűtve kell tárolni. Nem csak szobahőmérsékleten eltartható, de szavatossága 1 év [33,34].

Kompozitok, ólommentes forraszkompozit

A mai világban növekvő követelmények a hagyományos monolit anyagokkal egyre nehezebben teljesíthetők. Fontos szempont a tömegcsökkentés, valamint egyre szigorúbbak a különböző környezetvédelmi szabályozások és előírások. Ezért a kompozitok (társított

anyagok) használata kezd elterjedni [35]. A kompozitanyagok olyan heterogén rendszerek, melyeket két vagy több anyag összekapcsolásával (társításával) alakítanak ki. A kompozit tulajdonságait a második fázis és az alapmátrix tulajdonságai, szerkezete, a második fázis morfológiája és a fázisok közötti kapcsolat határozza meg [36].

Az erősítő fázisok X és Y irányú méretük aránya alapján három fő csoportba sorolhatjuk. Lehetnek szálak, rétegek vagy részecskék. A szálak esetén fontos paraméter a szálak irányultsága, mely alapvetően határozza meg a kompozit tulajdonságait. A rétegeknél csak folytonos erősítés valósítható meg, esetükben szintén irányfüggő a kompozit tulajdonsága. Részecskék esetén nem folytonos, más néven diszperz erősítés hozható létre. A részecske erősítésű fémmátrixú kompozitokban sokféle kerámia részecskét alkalmaznak. A kerámia részecskék természetükből adódóan kemény, rideg szemcsék, melyek elsősorban a szilárdsági tulajdonságokat tudják javítani az által, hogy a részecskék akadályozzák a plasztikus defomáció megindulását. Terhelés során kezdetben a feszültség jelentős részét az erősítő fázis viseli [36,37].

A fémmkompozitokban alkalmazott erősítő fázis mennyisége általában függ a részecskék méretétől. Általánosan megállapítható, hogy mikrorészecskék esetén 1-10 tömeg% második fázist alkalmaznak a kompozitok előállításánál, míg ez az arány nanokompozitok esetén 0,1-1 tömeg% közé esik. Ez azt jelenti, hogy a fent említett tartományokban a második fázis kedvezően befolyásolja a mátrix mechanikai tulajdonságait. Alacsonyabb mennyiség esetén fennáll a veszélye annak, hogy nem tartalmaz a kompozit elegendő mennyiségű erősítő szemcsét, így nem tapasztalható a hatása. Túl nagy mennyiségű második fázis esetén már a kerámia tulajdonságai dominálnak, amely kedvezőtlené válhat a felhasználás szempontjából [36,38,39].

Ólommentes forraszkompozit fejlesztése a termikus-, mechanikai- és elektromos tulajdonságok javítása céljából zajlik (hasonlóan a többi fémmátrixú kompozithoz). A forraszkompozit fejlesztése során például az alábbi erősítőanyagokat használták a kutatók:

1. fém részecskék: Mn [40], Co [41], Al [42],
2. oxid részecskék: TiO_2 [43], Al_2O_3 [44], SnO_2 [45],
3. grafén (GNS) [46], egyfalú karbon nanocső (SWCNT) [47],
4. karbidok: SiC [48–52], TiC [53].

Az erősítő anyagokat csoportosíthatjuk a forrasztóanyaggal történő viselkedésük alapján is. Léteznek olyan erősítő fázisok, melyek reakcióba léphetnek a forrasztóanyaggal, és feloldódhatnak a forrasztás során vegyületet képezve. Ilyen elemek az Al, Fe, Zn, Ni, Ag, Cu és Co. Ezek az elemek mikrométeres nagyságú részecskéként használhatók. A részecskék a nagyobb méretnek köszönhetően nem tudnak teljesen feloldódni a forrasztóanyagokban, így kifejthetik kedvező hatásukat. Az ilyen mikroméretű részecskéknek a felületén "virágszerű" vegyületstruktúra alakulhat ki. A nano méretű vegyületfázisok (pl. Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn , Ni_3Sn_4 és Ag_3Sn) segítségével a forrasztóanyag és a szubsztrát közötti reakcióképesség csökkenthető, így az olvadt forrasztóanyag kevésbé oldja be a szubsztrátot. Az inert nano- és mikrorészecskék (pl. Al_2O_3 , TiO_2 és CNT) nem lépnek reakcióba a forrasztóanyaggal, de alkalmasak a β -Sn vagy vegyületfázisok heterogén csíráképződését elősegíteni. Így a β -Sn és a vegyület mérete jelentősen csökkenthető [54].

A **2.2. táblázatban** néhány irodalmi példán keresztül mutatom be, milyen eredményeket értek el az ólommentes forraszkompozitok fejlesztése során. Az előállítás során alkalmaznak mechanikus keverést, valamint költséges magas hőmérsékletű eljárásokat is. A vizsgálatok során általában a szubsztrát anyaga és a forraszanyag között kialakuló vegyültreteg vastagságának csökkenését mutatják be. Csak néhány esetben derül ki, hogy ténylegesen létrejött-e kompozit anyag. Emellett különböző módon vizsgálják a mechanikai tulajdonságokat is.

Ritkán vizsgálják a második fázis morfológiáját, eloszlását a mátrixban; a két fázis közötti adhéziót és nedvesítést, ezáltal nem magyarázhatók a mechanikai tulajdonságokban elért változások. Nagyon ritka továbbá, hogy valós körülmények között hoznak létre forraszkötést mikroelektronikai alkatrészeket és nyomtatott áramköri lapot felhasználva.

2.2. táblázat. Ólommentes forraszkompozit fejlesztésének eredményei.

<i>Mátrix</i>	<i>Módszer</i>	<i>Vizsgálatok</i>	<i>Eredmény</i>	<i>Hiv.</i>
<i>Sn-0,7Cu-0,5Ni paszta+Si (44 μm)</i>	0,25, 0,5, 1% Si; paszta mech. keverés;	DSC, nedvesítés, IMC	Olvadáspont csökk., nedv. Szög (37,8°-ról 26,3°-ra), vegyültreteg csökkent, Vegyületfázisok mérete nőtt	[55]
<i>Sn-58Bi por +CNT</i>	0,01-0,07% CNT, 10-30 nm, olvasztás + keverés	SEM, EDS, nyírószilárdság	Vegyültreteg csökkent, eutektikum finomabb, kúszás csökkent	[56]
<i>SACX0307+ZnO</i>	1% ZnO (50-200 nm), planéta malom	nedvesítés, szilárdság, CT	Szilárdság nem változott számottevően, a nedvesítés csökkent. A ZnO finomította az Sn szemcséket.	[57]
<i>Sn-0,7Cu paszta+TiO₂</i>	0,25, 0,5, 1%; 20 nm; öntés 450 °C; 2,5 h.	SEM, EDS, XRD, DSC, szilárdság, mikrokeménység	XRD: jelen volt TiO ₂ ; T _m csökkent, R _p , R _m nőtt; eutektikum finomodott	[58]
<i>Sn-3.8Ag-0.7Cu paszta+SiC (20nm)</i>	0,01, 0,05, 0,2% 20 nm	TEM, XRD, SEM, DSC, mikrokeménység,	T _m csökkent, finomabb IMC, keménység 0,05% SiC esetén legnagyobb	[48]

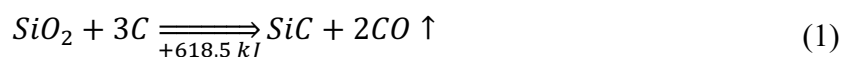
Kompozit forraszanyag fejlesztésénél figyelembe kell venni, hogy az alapötvezetek nem tökéletesen nedvesítik az erősítő anyagok felületét, ami azt jelenti, hogy a forraszanyag és az erősítési fázis közötti kötés gyenge. A tapadás javítható fémes bevonattal az erősítő anyagok felületén [27,59]. A forraszkompozit legegyszerűbb előállítási módja a mechanikus keverés, amikor a por állagú forraszanyaghoz keverjük hozzá az erősítő szemcséket például keverő berendezés (golyósmalom) segítségével. Másik változata az oldószerben történő mechanikus keverés, ahol például alkoholt adunk az alapanyagokhoz, és a szuszpenziót homogenizáljuk. A pasztát ipari alkalmazás során felhasználás előtt egy automata berendezés segítségével elkeverik. Ennek oka, hogy a folyasztószer nem helyezkedik el egyenletesen a forraszanyag körül. Hasonló elegyítési mód, amikor forraszpasztához adagolják az erősítő fázist, melyet szintén mechanikusan kevernek el [46,48,60,61].

A forraszpasztához kompozit előállítási céllal jellemzően kerámia részecskéket adagolnak. A kutatásomhoz olyan kerámia részecskét kerestem, amely könnyen beszerezhető, nagy mennyiségben előállítható, mechanikai tulajdonsága (Szilárdsága) jobb a forraszanyagnál, illetve gazdaságosan előállítható és nem rontja le a forraszanyag vezetőképességét.

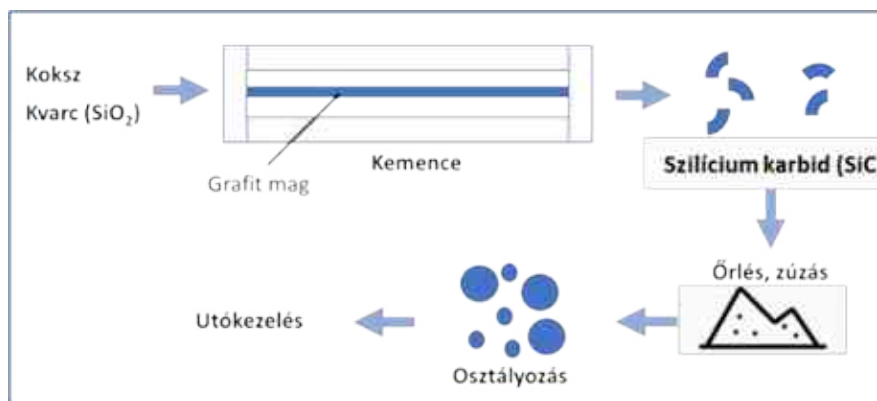
A titán-dioxid (TiO_2) az egyik leggyakrabban alkalmazott félvezető anyag a fotokatalízis, a gázérezkelők vagy a napenergia-átalakítás területén [62]. Kiváló fizikai és kémiai tulajdonságokkal is rendelkezik.

A szilícium-karbid (SiC) az egyik legrégebbi szerkezeti anyag (1910-től ismert). Kovalens kötéssel rendelkezik, melyből következik a jó hő- és elektromos vezetőképessége (50-140 W/mK). Hőtágulása kis mértékű ($4,3 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$). Rendkívül nagy keménységgel rendelkezik (HV2700-3300). Kúszás- és hősokkálló, emellett nyomószilárdsága 3400 MPa. Kémiaiilag stabil, savaknak ellenáll. Sűrűsége alacsony ($3,21 \text{ g/cm}^3$, ezzel szemben az ón sűrűsége például $7,27 \text{ g/cm}^3$) [63–65]. A SiC részecskék morfológiája síklapokkal határolt, éllel telit. Csaknem 100 módosulata ismert. A leggyakoribb az alacsony hőmérsékleten stabil β -SiC, mely kockarácsú [66,67].

A SiC természetben nagyon ritkán fordul elő. A leelterjedtebb előállítási módszert Edward Goodrich Acheson fejlesztette ki 1890-ben. A SiC-t iparilag szilícium-dioxidból és kokszból állítják elő. Fontos paraméter az alapanyagok tisztasága, mely nagyban befolyásolja a termelékenységet és a végtermék minőségét. Egy grafit elektród képezi a reakcióter magját. A szilícium-dioxid, valamint kokszt porkeverékét a mag köré helyezik el. Elektromos ellenállás fűtésű kemence segítségével 2500°C fölé emelik a hőmérsékletet. Karbotermikus reakció és folyamatos átkristályosodás által polikristályos szilícium-karbid buga keletkezik a következő egyenlet szerint:



Az így előállított félterméket ezután őrléssel, aprítással a kívánt méretűvé alakítják, majd ezt követően a termékeket osztályozzák méret szerint. A nagyobb mérettartományú SiC-ot őrlik, és tisztítják (2.5. ábra). A kisebb méretű SiC-ot általában abrazív felhasználásra (csiszolóanyag, vágótárcsa, köszörűkő) és tűzálló anyagként alkalmazzák [64,68,69].



2.5. ábra. SiC előállítása és feldolgozása Acheson módszerrel [64].

A mikroelektronikában a szilícium-karbid ígéretesen helyettesíti a szilíciumot, különösen a nagy teljesítményű, magas hőmérsékletű és nagyfrekvenciás eszközökön [65]. A szilícium-karbid (SiC) kitűnő mechanikai és korróziós tulajdonsága ideális erősítő anyaggá teszi fémmátrixú kompozitokban [66,67].

Összefoglalás

Az ólommentes forraszpasztta, mely jelenleg is használatos a mikroelektronikában, tökéletes jelölt kompozit forraszanyag létrehozására. A SiC kiválóan alkalmas erősítő fázisnak forraszkompozitokban, hiszen olcsón előállítható, jó hő- és elektromos vezetőképességű kerámia, így ígéretes erősítő fázisa az ón alapú forraszanyagoknak.

2.3. Fémleválasztás, kompozitot alkotó fázisok közötti adhézió

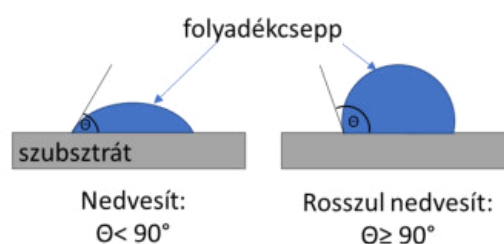
Fémmátrixú kompozitok esetén keramikus diszpergált fázist alkalmaznak a kutatók a mechanikai és termikus tulajdonságok megfelelő módosításához. A mátrix és a második fázis között fontos szerepet játszik a nedvesítés [70].

Ha egy szilárd felületre olvadékcseppet helyezünk, a közöttük fellépő adhéziós energia és a csepp felületi feszültsége határozza meg a nedvesítési peremszöget, melyet a Young-Dupré egyenlet (2) ír le:

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\sigma_{lg}} - 1 \quad (2)$$

- Ahol θ – a peremszög a szilárd fázis és az olvadék között ($^\circ$),
 W_a – a felületegységre jutó adhéziós energia a két fázis között (J/m^2),
 σ_{lg} – az olvadék felületi feszültsége (J/m^2).

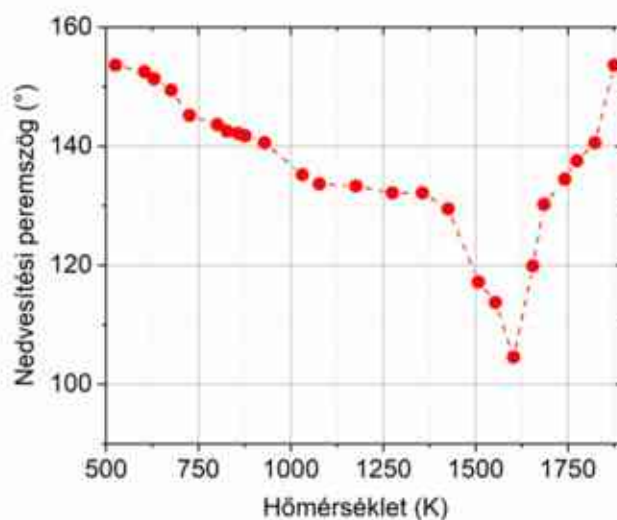
Ha az adhéziós energia nagyobb, mint a felületi feszültség, nedvesítésről beszélünk ($\theta < 90^\circ$). Ha az adhéziós energia legalább kétszer akkora, mint a felületi feszültség, a nedvesítés tökéletes ($\theta = 0^\circ$). Amennyiben az adhéziós energia kisebb vagy egyenlő, mint a felületi feszültség, az olvadék nem nedvesíti a felületet ($\theta \geq 90^\circ$). Tehát minél nagyobb az adhéziós energia, annál erősebb a vonzás a szubsztrát és az olvadék között, annál kisebb a peremszög, és annál jobb a nedvesítés (**2.6. ábra**) [71].



2.6. ábra. Nedvesítési viszonyok peremszög tartománnyal [71].

Mivel a kerámia második fázis és a fém mátrix között rossz a nedvesítés, nehezen alakul ki kötés, ezáltal a kompozit mechanikai tulajdonsága elmaradhat a monolit anyagétól. A nedvesítést nagymértékben befolyásolja a két anyag kötéstípusa. Ha kovalens kötésű kerámia részecskéket helyezünk el egy fémes rácsú mátrixban, a nedvesítés közöttük rossz lesz. Ezt a számunkra kedvezőtlen eredményt többek között úgy javíthatjuk, hogy módosítjuk a kerámia szemcse felületét. Bevonat létrehozásával a külső réteg fémes, vagy ionos szerkezetűvé válik, amely már lehetővé teszi, hogy a stabil kompozit létrejöjjön [59,72–74].

A SiC-Sn rendszer esetében a nedvesítési peremszög meglehetősen magas (2.7. ábra). A peremszög értékekből az állapítható meg, hogy az ón rosszul nedvesíti a SiC-ot a mikroelektronikában is alkalmazott hőmérséklet tartományban (480-550 K) [75].



2.7. ábra. A SiC felületén megolvasztott ón nedvesítési peremszögének hőmérséklet függése [75].

Napjainkban a leggyakrabban előállított és alkalmazott bevonat a Ni alapú fémes bevonat, melyet különböző C alapú struktúrák és egyéb keramikus anyagok felületén hozzák létre. Készítettek már Ni bevonatú karbon nanocsövet, [76], Ni-Co-P-bevonatú SiO₂ részecskét [77], NiSi bevonatú SiC nanoszálakat [78]. Emellett több különböző Ni bevonatú szemcsét is létrehoztak, mint például ZnO [79], Si₃N₄ [80], Al₂O₃ [81] és SiC [74,82]. A nikkelt nagy jelentőséggel bír forraszkompozitok esetén, mivel jó nedvesítési tulajdonságokat mutat az Sn-Ag-Cu rendszerrel. Ennek magyarázata, hogy a Ni stabil vegyületfázisokat (Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄) alkot a Ni-Sn kétalkotós rendszerben [83].

Autokatalitikus fémleválasztás kerámiára

A kompozitot alkotó két fázis közötti adhézió kialakulásához köztes fémbevonat kialakítása jelenthet megoldást. Kutatásom során ólommentes forraszanyag fejlesztéssel foglalkoztam, mely során kerámia (SiC) erősítő részecskét alkalmaztam és a forraszkompozitot alkotó fázisok közötti nedvesítést köztes fémréteg (Ni-P, illetve Cu) fémleválasztással biztosítottam.

A Ni-P egy igen gyakran alkalmazott fémleválasztási eljárás [84–87], melyet mikroelektronikai alkatrészek felületén is alkalmaznak. A Cu leválasztás szintén előnyös forraszkompozit fejlesztés szempontjából, hiszen forrasztás során a NYÁK lapon többnyire rézzel kerül érintkezésbe a forraszanyag. A kerámia részecske-Cu bevonat-SAC forraszanyag rendszer esetén kedvező, hogy nem viszünk be új elemet a rendszerbe. Az autokatalitikus fémleválasztás egy széles körben alkalmazott módszer, mely során a fémet sójából egy katalitikusan aktív felületre választjuk le redukálószer alkalmazásával, elektromosság nélkül. Ezen kívül szükség van a megfelelő bevonat leválasztásához, például komplexképzőre, különböző adalékokra, valamint optimális pH-ra és hőmérsékletre. Az eljárás előnye, hogy homogén bevonatot kapunk, a fürdő összetételével pedig jól szabályozható a folyamat. A leggyakoribb eljárás a Ni-P bevonat, mely jól alkalmazható különböző fémes és keramikus anyagok felületén [88–91].

Liu társaival különböző fémolvadékok és SiC közötti kölcsönhatást vizsgálta. Négy kategóriába sorolta a reaktivitás alapján a fémeket. Az ólommentes forraszanyagok két fő alkotóját (Sn, Ag) a nem reagáló fémek csoportjába sorolták. Réz és nikkelt (melyek szintén megtalálhatók számos ólommentes forrasztóvízben) esetén vegyület képződik (szilicidok keletkeznek, valamint C) [92].

Luo és társai volfrám-karbid (WC) kerámia szemcsék felületének bevonásával kísérleteztek. Kémiai redukciós Ni bevonatot hoztak létre ultrahangos berendezés segítségével. Az előkezelés során egy sósavból, salétromsavból és ammónium-fluoridból álló oldatba helyezték a részecskéket. Itt alkalmazták az ultrahangos elegyítést. A Ni leválasztásához egy vizes közegű fürdőt készítettek, mely az ionforrásból (nikkel-szulfát), redukálószerből (nátrium-hipofoszfít), komplexképzőből (nátrium-citrát) és stabilizátorból (bórsav) állt. A kísérletük sikeres volt, homogén bevonatot választottak le a WC felületére, ám az elemanalízis során közel 5 tömeg% foszfort is detektáltak a bevonatban [93].

Gyakran alkalmaznak SiC felületére fémleválasztást, melynek fő célja a nedvesítés javítása. A **2.3. táblázatban** SiC kerámia részecske felületére különböző módszerrel előállított fémrészecskék előállításának módja és főbb eredménye olvasható. SiC és Ni-P, vagy Cu (Cu-P) leválasztás kombinálásából nem csak bevont részecske alakítható ki, hanem kompozit bevonat is. Az eljárások során általában néhány mikrométer méretű SiC részecskéket alkalmaznak, melyek felületét először aktiválják. A leválasztó fürdőt alacsony sebességgel keverik, mely már tartalmazza a SiC részecskéket is [94–98].

A feldolgozott cikkekből megállapítható, hogy az első és legfontosabb módszer a fémleválasztás jellemzésére a SEM és az EDS elemzés. Emellett alkalmaznak még XPS, XRD és egyéb módszereket a jellemzésre. A SiC fémleválasztása során a felületét aktiválni kell, melyhez többnyire savakat, majd sókat (pl. PdCl₂, SnCl₂) alkalmaznak. Ni-P leválasztás során többnyire nátrium hipofoszfít, míg Cu leválasztásánál formaldehid szolgál redukálószerként.

2.3. táblázat. Autokatalitikus fémleválasztási módszerek SiC felületére.

<i>Alapanyag</i>	<i>Felületaktiválás</i>	<i>Leválasztás fő komponensei</i>	<i>Vizsgálatok, eredmények</i>	<i>Hiv.</i>
SiC részecske kb. 50-100 μm	HF (40%), HNO ₃ (65%), benzotriazol (C ₆ H ₅ N ₃)	NiSO ₄ , NaH ₂ PO ₂ , ultrahangos keverés, pH=10-11	SEM: Ni-P csírák jelennek meg a SiC felületi hibáiban, amelyek nőni kezdenek	[99]
SiC nanorészecske (20 nm)	10%HF+10%HCl, 5 min, HCl+SnCl ₂ 5 min, 0,5 g/l PdCl ₂ 25 min	NiCl ₂ , 0.09 mol/l, NiSO ₄ , 0.084 mol/l, NaH ₂ PO ₂ , 45 °C, pH= 9,0	XRD, HRTEM, XPS: SiC, Ni detektálás, dielektromos vizsgálat: vezetőképesség nőtt	[100]
SiC részecske (120 nm)	HF oldat, majd HCl+SnCl ₂ oldat, PdCl ₂ +HCl oldat	NiSO ₄ , N ₂ H ₄ , 90 °C, pH=9,6	XRD, SEM, Zeta potenciál; vezetőképesség nő	[67]
SiC részecske (100 nm)	HF (20%) UH 5 min, SnCl ₂ oldat (20%) UH 5 min, AgNO ₃ oldat (3%) UH 30 min,	CuSO ₄ , HCHO, 30 °C, mechanikus keverés, pH=13	SEM, TEM, EDS, XRD; Ag-Sn köztes réteg keletkezik, arra válik le a Cu réteg	[101]
SiC részecske (10 μm és 80 μm)	HF (40%) + NaF, SnCl ₂ + HCl, PdCl ₂ + HCl,	CuSO ₄ , HCHO, 60-75 °C, mechanikus keverés, pH=10-12	SEM, a 10 μm SiC eredményesebb	[102]
SiC részecske (38,5 μm , 78 μm)	oxidálás: 1200 °C, 60 min; HF + SnCl ₂ , AgNO ₃	CuSO ₄ , H ₂ CO, 30 °C, mechanikus keverés, pH=10-12	SEM: összenőtt Cu kiválások a SiC felületén	[103]

Felületaktiválás

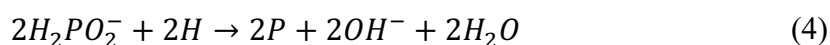
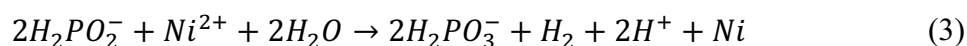
A kerámiára történő fémleválasztás egyik kulcslépése a felület aktiválása, hiszen a legtöbb esetben az aktiválási folyamat nélkül nem indul meg a fémionok kiválása a kerámia felületén. Többféle módszerrel készítettek már SiC kerámia részecske felületére fémes bevonatot autokatalitikus módon. Az eljárásokban közös, hogy a kerámia részecske felületét különböző módszerekkel tették katalitikusan aktívvá a fémleválasztás előtt. A felület aktiválásának legfőbb komponensei általában SnCl₂, PdCl₂ tartalmú oldatok [104]. A fémleválasztás során először nanorészecskék keletkeznek a kerámia részecske felületén, majd ezek nőnek akkorára, hogy egyes esetekben összenőnek.

A PdCl₂ ára meglehetősen magas, 1 g több, mint 70 euróba kerül jelenleg [105]. Ennek következtében a fémleválasztás fajlagos költsége jelentősen megnövekszik, amennyiben PdCl₂ tartalmú felületaktiváló oldatot kell alkalmazni [106]. Ezzel szemben az SnCl₂ ára 0,5 euró grammonként [107].

Ni-P leválasztás

Az autokatalitikus Ni-P bevonatokat elsődlegesen acél és alumínium felületén alkalmazzák, továbbá a mikroelektronikában bevonatként [85]. Az eljárás előnye, hogy egységes bevonatot lehet kialakítani. A bevonatnak számos előnyös tulajdonsága van: kiváló korrózió- és kopásállóságot biztosít a felületen, emellett elektromos vezetőképességet és forraszthatóságot is szolgáltat a darabnak [108]. Az eljárás során a Ni leválasztása egy katalitikusan aktivált felületre történik kémiai úton. A fürdő két legfontosabb komponense a Ni forrás, amely valamilyen Ni-só (Ni-klorid, Ni-szulfát, Ni-acetát), valamint a redukálószer [109]. A bevonat összetétele (és típusa) a redukálószer anyagától is függ. A leggyakrabban alkalmazott szer a nátrium-hipofoszfít, mely esetben a bevonat tartalmazni fog a nikkelt mellett foszfort is. Ekkor beszélünk Ni-P bevonatról. Emellett létezik Ni-B, vagy akár hidrazin felhasználásával tiszta Ni bevonat is. Létezik lúgos és savas közegű Ni leválasztási eljárás is [108,110]. A savas közegű eljárások általában pH 4-6 közötti tartományban működnek. Szélesebb körben használják, mint a lúgos fürdőket, mivel stabilabb, könnyebben szabályozható és nagyobb a leválás sebessége is [88,109].

Az autokatalitikus Ni-P leválasztás során keletkező Ni és P elemek kialakulásának folyamatát az alábbi két egyenlet összesíti [111,112]:



A reakció során hidrogén gáz fejlődik, melynek köszönhetően következtethetünk annak eredményességére.

További fontos komponense a fürdőnek a komplexképző, mely megakadályozza a nikkelt(II)-foszfát kicsapódását, valamint pufferként is szolgál (meggátolja a fémleválasztó oldat hirtelen pH változását). Szükség van még stabilizátorra, pH szabályzásra, valamint alkalmazhatunk további adalékokat is (például a nedvesítés javítása céljából) [108,109,113].

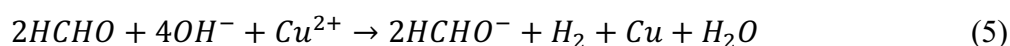
Cu leválasztás

Az autokatalitikus Cu bevonatot már az 1950-es évektől alkalmazzák a tömeggyártásban. Az autokatalitikus Cu leválasztás sokkal lassabb és drágább, mint az elektrokémiai eljárás, ám bizonyos esetekben (pl. szemcsék, porok bevonása, szigetelőanyagok esetén) előnyösebb az alkalmazása.

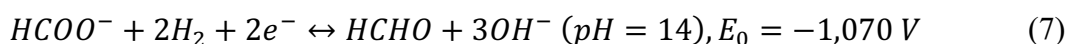
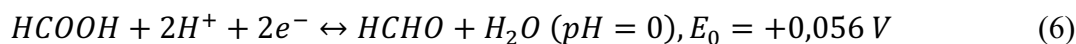
Az autokatalitikus Cu leválasztásnak az elektronikai iparban van jelentős szerepe, fontos eleme a nyomtatott áramkörti lap gyártásnak. Alkalmazásával a szigetelő tulajdonságú üvegszálalerosítású gyanta lapokon vezető réteget hoznak létre. A mikroelektronikában hasznosul igazán a technológia, hiszen megoldható vele az apró méretű, néhány mikrométeres vezető szálak előállítás is [114].

A Cu leválasztásnál szintén a legfontosabb komponensek a fémforrás és a redukálószer. Cu forrásként valamilyen sót szoktak alkalmazni (réz(II)-szulfát, réz(II)-nitrát vagy réz(II)-klorid-dihidrát) [115]. Az ipari gyakorlatban rézleválasztáshoz redukálószerként elsősorban formaldehidet használnak. A formaldehid előnye a leválasztás nagy hatékonysága, a könnyű kezelhetőség mellett. Emellett számos egyéb redukálószerrel alkalmaznak a rézoldatokban történő leválasztáshoz, mint pl. dimetil-amino-boránt, borohidridet, hipofoszfítot, hidrazint, cukrokat (szacharóz, glükóz stb.) [114–116].

Az alábbi összevont reakcióegyenlet (5) alapján történik a Cu autokatalitikus leválasztása, ha formaldehid a redukálószer:



Formaldehid alkalmazása során a pH értékét 12 fölött kell tartani a megfelelő leválasztás elérése érdekében, hogy a Cu^{2+} ionok elemi rézzé redukálódjanak. A (6) és (7) reakciók standardpotenciál értékei mutatják, hogy a folyamat a leválasztás szempontjából magas pH esetén kedvező. Az erősen lúgos kémhatás bizonyos esetekben nehézségeket okozhat a többi komponens szempontjából [114,117].



Mivel a legtöbb Cu só nem oldódik pH=4 fölött, komplexképzőre is szükség van a leválasztás során. A leggyakrabban alkalmazott komplexképzők a Cu leválasztáshoz a kálium-nátrium-tartarát, EDTA (etilén-diamin-tetraecetsav), vagy alkanol-aminok [115]. A komplexképző szerek nagymértékben befolyásolják a rézionok redoxi potenciálját erős lúgos közeg jelenlétében, amely hatással van a réz leválására. Emellett javítják a fürdő stabilitását, a leválás minőségét és sebességét, továbbá lúgos környezetben csökkentik a réz réz-hidroxiddá ($Cu(OH)_2$) történő átalakulását. A komplexképzők a következő feladatokat látják el a leválasztás során: a fürdő pH stabilizálása, a Cu-só kicsapódásának megakadályozása, valamint a szabad rézion-koncentráció csökkentése [118].

Csakúgy, mint a Ni-P leválasztás során, a Cu leválasztáshoz is aktiválni kell a kerámia (SiC) felületét, amely jelentősen megnehezíti a folyamatot. Vagy magas hőmérséklet szükséges, vagy drága vegyszereket kell alkalmazni.

Az inhibitorok, mint a poliéterek és a polioxi-éterek a bonyolult részeken, sarkokon történő leválás hajtóerejét növelik. Megakadályozzák a Cu^{2+} felületre történő diffúzióját. Ezen kívül számos egyéb komponenst adhatnak a fürdőhöz, mellyel a leválasztott réteg vastagságát, tömörségét, szerkezetét, a leválás sebességét, vagy éppen a leválasztott szemcsék orientációját szabályozzák [118].

Összefoglalás

A szakirodalom alapján kiemelt terület a fémmátrixú kompozitot alkotó két fázis közötti adhézió és a nedvesítés fejlesztése. Autokatalitikus eljárással sikeresen választottak le fémet SiC felületére, ám sokszor költséges és mérgező vegyszereket alkalmaznak. Az autokatalitikus Cu és Ni-P kiválóan alkalmas az adhézió javítására, ám a SiC kerámia felületét általában PdCl₂ alkalmazásával lehet aktiválni, mely költséges eljárás, így érdemes ezt kerülni és más, kevésbé káros, valamint olcsóbb eljárást alkalmazni.

2.4. Forraszkompozitok jellemzése

Fajlagos felület meghatározása és szerepe a fémleválasztásban

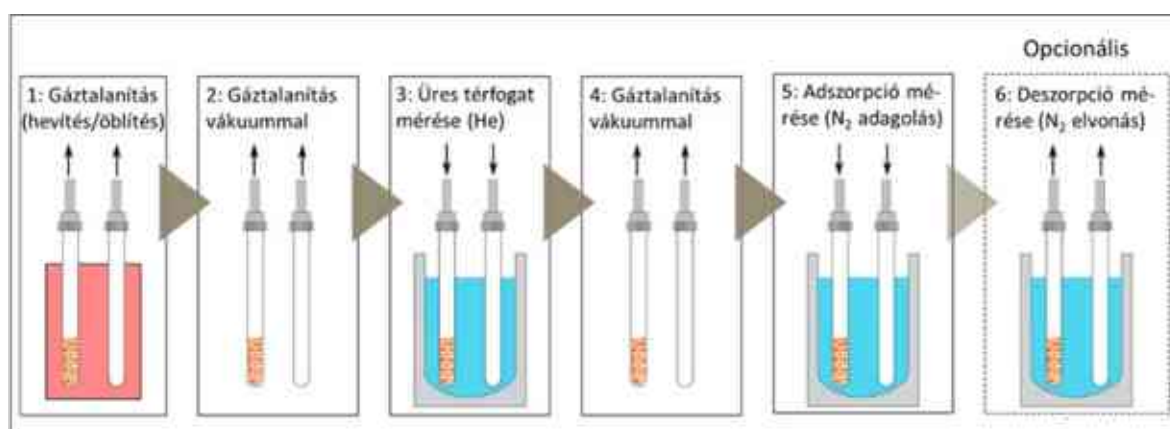
Mivel az anyagok tulajdonságai függenek az alkotók fajlagos térfogatától, morfológiától, a jellemzésükre érdemes alkalmazni a fajlagos felületet. A nagyobb fajlagos felület nagyobb kontaktfelületet jelent a mátrix és a második fázis között. A gázadszorpciós mérést (Brunauer–Emmett–Teller, BET analízis) széles körben használják kompozit anyagok második fázisának jellemzésére [119–122].

Porok, részecskék fajlagos felületének meghatározására a fizikai (és kémiai) adszorpciós módszerek a legelterjedtebbek. A felület nagyságát az egységnyi tömegű anyag felületével, vagyis a fajlagos felülettel jellemezzük, melynek leggyakoribb mértékegysége m²/g. Szilárd anyagok felületi tulajdonságainak jellemzésére általában adszorpciós módszereket alkalmaznak. Az adszorpció jelenségét izotermákkal jellemezzük, mely nem más, mint a megkötött mennyiség nyomás vagy koncentráció függése. Az izotermák alakja információt ad az adszorbens felületének méretéről, illetve a porozitásáról. Az izotermák értelmezésére - értékelésére használható modellek közül legelterjedtebb a BET- (Brunauer–Emmett–Teller) modell [123]. A modellt alacsony hőmérsékleten (-196°C, 77 K) végzett nitrogénadszorpció esetén lehet alkalmazni, a 0,05-0,35 relatív nyomástartományban (P/P₀). A 0,05 relatív nyomás alatt a felületi inhomogenitások, 0,3 felett pedig a második, (és további) rétegek kialakulása miatti magasabb adszorpciós hő okozna mérési hibákat. 0,05-0,10 relatív nyomás tartományban gyakorlatilag minden adszorbensnél befejeződik a monomolekuláris adszorbeált nitrogénréteg kiépülése és innentől lineáris az összefüggés, az adszorbens homogén felületűnek mutatkozik, ami megkönnyíti a számításokat [124–127].

A fajlagos felület mérés folyamata a **2.8. ábrán** látható:

1. Gáztalanítás: Ahhoz, hogy mérni tudjuk a fajlagos felületet, a minta felületére adszorbeálódott gázmolekulákat el kell távolítani, elkerülve a felület visszafordíthatatlan változásait. Ez általában vagy vákuumrendszerrel történik, vagy a gázzal (pl. N₂) való átöblítéssel, gyakran emelt hőmérsékleten. Az alkalmazott hőmérséklet a minta stabilitásától függ. Lehűlés után a mintát újra le kell mérni, hogy figyelembe vegyék a gáztalanítás során fellépő tömegvesztéséget.
2. Gáztalanítás vákuummal/Kiürítés: A minta- és referencia csövekből a maradék gázt eltávolítjuk. A mérés során a referenciacsövet ugyanúgy kezeljük, mint a mintacsövet.

3. Üres térfogat mérése: Ebben a szakaszban a legtöbb BET módszer holtterfogat mérést végez inert gáz, például He használatával. Ez az eredmény az adszorbeált anyag mennyiségének korrigálására szolgál. Fontos, hogy a minta és a referenciacső holtterfogata hasonló legyen.
4. Gáztalanítás vákuummal/Kiürítés: A gázt ezután vákuum segítségével eltávolítják.
5. Adszorpció: Az adszorbeálandó gázt adagokban vagy lassú folyamatos áramlásban engedjük be a két csőbe. Megtörténik a gáz adszorpciója a mintán, és a nyomás a zárt térfogatban tovább csökken, amíg az adszorbátum és a minta egyensúlyba nem kerül.
6. Deszorpció: Bizonyos mennyiségek kiszámításához deszorpció mérése is szükség van, ahol vákuumot alkalmaznak az 5. lépés fordítottjaként. Ez adja a „deszorpció izotermát” [124,128].



2.8. ábra. A fajlagos felület meghatározásának vázlata gázadszorpcióval [128].

A BET módszer során tömegegységre vonatkoztatott fajlagos felületértéket kapunk (SSA, mass Specific Surface Area, m^2/g). A relative gyorsan meghatározható tömegre vonatkoztatott fajlagos felület értéke (SSA) függ az anyag sűrűségétől. A szakirodalom jellemzően kétféle fajlagos felületet különböztet meg. Az anyag térfogati fajlagos felülete (VSSA, m^2/cm^3) különbözik a gyakran használt tömegre vonatkoztatott fajlagos felülettől (SSA, m^2/g). A VSSA alkalmas módszer a potenciális nanoanyagok vizsgálatára, meghatározására. Ha a VSSA $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ felett van, az anyag nanoanyagnak minősíthető [129–132]. A térfogati fajlagos felület akár számítható is az SSA értékből, továbbá az anyag felületének és térfogatának meghatározásából. A VSSA értéke akár képelemzés segítségével is meghatározható, melyet a szakirodalom alapján eddig még nem vizsgáltak.

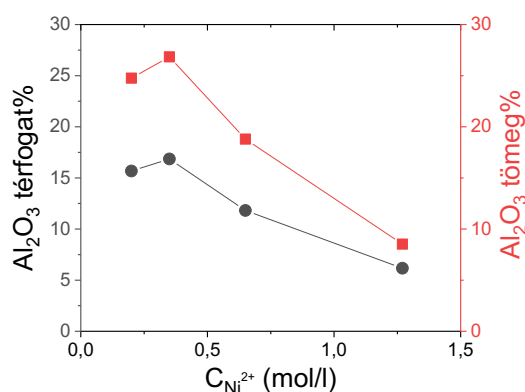
Összefoglalás

A forraszkompozitok esetén a második fázis fajlagos felülete, méreteloszlása és morfológiája befolyásolja a kompozit fázisai közötti adhéziót, nedvesítést. Fontos kérdés, hogy melyik fajlagos felület alkalmasabb kompozitot alkotó részecskék jellemzésére, és az milyen módon határozható meg.

Képelemzés alkalmazása a kompozitok jellemzésében

A kompozitok jellemzése esetében kiemelkedően fontos a kompozitot alkotó fázisok jellemzése, valamint az erősítő fázisra történő fémleválasztás és különböző módszereinek összehasonlítása. A kompozitok szövetszerkezete (valamint a második fázis térbeli elhelyezkedése) és mechanikai tulajdonságai közötti összefüggés meghatározása régóta kutatott tématerület. Az összefüggések keresésének egyik alapvető feltétele a megfelelő felvétel elkészítése a kompozit anyagról, mely készülhet 3D-ben (pl. CT), vagy 2D-ben (pl. keresztmetszeti csiszolaton készített SEM felvételek). A felvételekből különböző képelemző/képfeldolgozó módszerek alkalmazásával számszerűsíthető eredményt kell készíteni. Napjainkban az anyagtudományban is széles körben alkalmazzák a gépi tanulást (machine learning) a képelemzés során [133–137].

Sheng és társai Ni/Al₂O₃ kompozit bevonatban az Al₂O₃ nanorészecskék méreteloszlását és területarányát vizsgálta, melyhez a költséges Matrox Inspector típusú szoftvert alkalmazta a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken. A vizsgálat során agglomerátumokat mért, nem választotta szét a részecskéket. Az Al₂O₃ képelemzésből meghatározott térfogataránya jól korrelált a SEM vizsgálat során meghatározott tömegarányal [138].



2.9. ábra. Al₂O₃ részecske képelemzésből meghatározott térfogataránya, illetve SEM vizsgálat során meghatározott tömegaránya [138].

A kutatásom során nem állt rendelkezésemre ilyen szoftver, ezért ingyenesen elérhető alternatívát alkalmaztam. Szerencsére léteznek nyílt forráskódú, ingyenesen hozzáférhető algoritmusok is, melyek nagymértékben elősegítik a fejlődést az anyagtudományban.

A Trainable Weka Segmentation (TWS) egy szoftvereszköz a Fiji alkalmazásban, amely gépi tanulási algoritmusok gyűjteményét egyesíti, hogy pixel alapú szegmentációt hozzon létre. A TWS-t a WEKA (Waikato Environment for Knowledge Analysis) gépi tanulási rendszer részeként fejlesztették ki. A WEKA az új-zélandi Waikato Egyetemen kifejlesztett Waikato Környezet adatbányászati és gépi tanulási eszközkészletének legújabb verziója a GNU General Public License alapján licencelt ingyenes szoftver, valamint az „Adatbányászat: gyakorlati gépi tanulási eszközök és technikák” könyv kísérőszoftvere. A TWS kifejezetten képszegmentálási feladatokhoz készült. A szoftver gépi tanulási megközelítést alkalmaz a képek szegmentálására, melyhez felhasználóbarát felületet biztosít a funkciók kiválasztásának és konfigurálásának megkönnyítése érdekében [139–141]. A TWS a képvezérelt gépi tanulást (image driven machine learning, IDML) alkalmazza. Nagyon fontos tulajdonsága, hogy lehetővé teszi a

képpontok osztályozásán alapuló képszegmentálást. A Trainable WEKA segmentation 2D vagy 3D (szürkeárnyalatos vagy színes) képen futtatható [134,141,142].

A TWS (Trainable Weka Segmentation) működése különböző fázisokra bontható [134,141,143]:

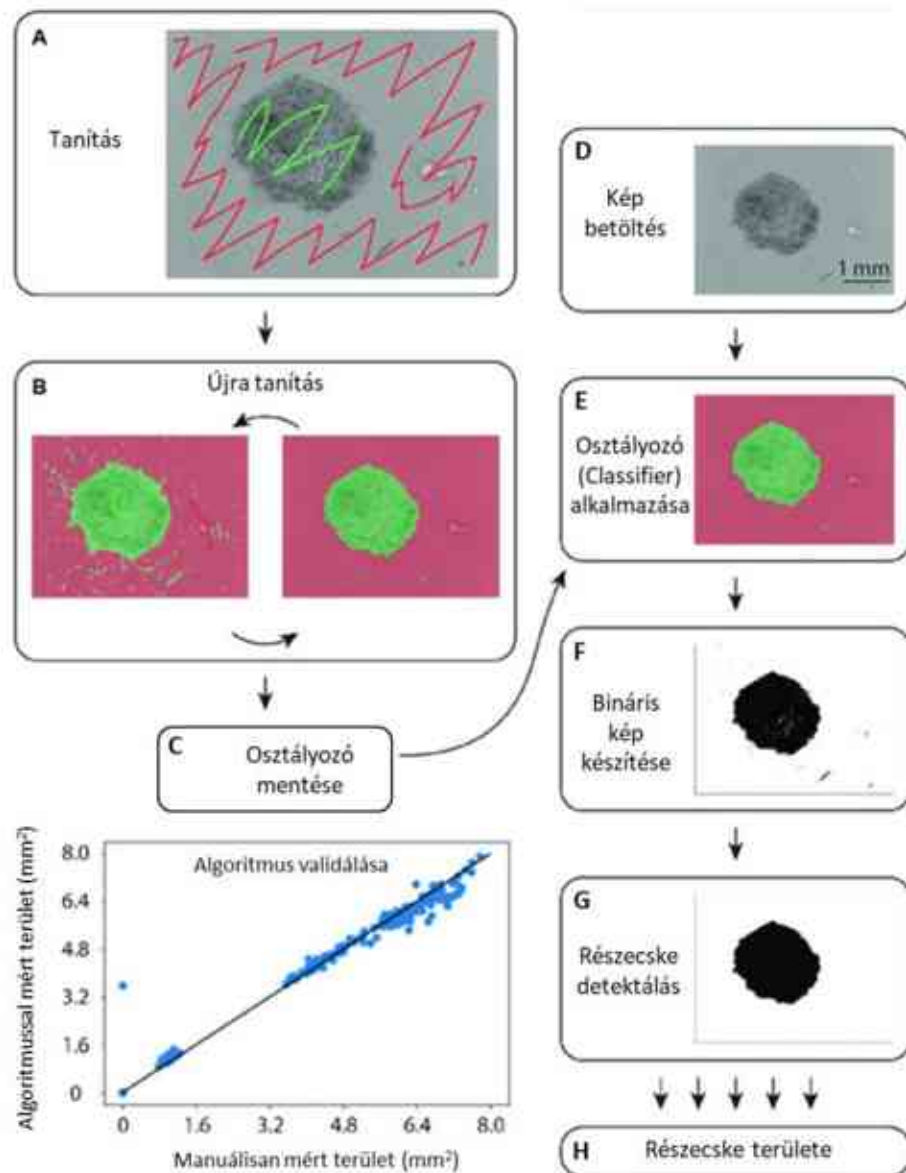
1. Tanulási fázis: Ebben a fázisban a tanuláshoz szükséges képeket kell feldolgozni, ahol az objektumokat vagy régiókat manuálisan kell megjelölni minden egyes szegmentálni kívánt osztályhoz.
2. Jellegzetességek kinyerése (Feature extraction): A TWS ezután automatikusan meghatározza a tanítási képek legfontosabb jellemzőit, amelyek az intenzitás, a textúra vagy az alak.
3. Gépi tanulási modell létrehozása: A szoftver gépi tanulási algoritmust alkalmaz döntési fák (decision tree) és véletlenszerű erdők (random forest) alapján, hogy megtanuljon egy modellt a betanított adatok (kijelölések) felhasználásával. A modell meghatározza a kapcsolatot a kinyert jellemzők és az osztályok között, így képes a modell megkülönböztetni az egyes fázisokat
4. Szegmentálási fázis: A modell betanítása után új képekre is alkalmazható. A szoftver a tanult modell segítségével megadja, hogy melyik osztályba sorolható a bemeneti kép minden egyes képpontja. Ezen előrejelzések alapján a szoftver a képet a különböző osztályoknak megfelelő fázisokra szegmentálja.

A jellegzetességek (Image features) a TWS tanulási eljárásának alapját képezik. Segítenek jobban leírni a képeket azáltal, hogy javítják vagy összegyűjtik a képek különböző jellemzőit. A TWS képfeldolgozás során az alábbi funkciókat lehet alkalmazni [141,143–145]:

- (i) Éldetektorok (edge detectors): Sobel filter, Hessian, Difference of Gaussians, Gabor, Derivatives, Laplacian.
- (ii) Textúra-leírók (texture descriptors): Variance, Mean, Maximum, Minimum, Median, Gabor, Structure, Entropy Neighbors.
- (iii) Zajcsökkentők (noise reducers): Gaussian blur, Median, Anisotropic Diffusion, Lipschitz, Kuwahara.
- (iv) Membrándetektorok (membrane detectors): Membrane projections.

A TWS a szegmentálás során számos jellemzőt vizsgál (melyeket előre meghatározunk a beállítás során), ezáltal több átalakított képet készít (beállított képjellemzőknek megfelelően) [134,141].

Yamanishi társaival kollagén területének időbeni változását vizsgálták, melyhez kitűnően alkalmazható a TWS modul. Nagy mennyiségű felvételt készítettek ugyan azon mintákról különböző időpontokban. Betanították a TWS modult, majd sikeresen alkalmazták a további felvételeken. Ellenőrizték a TWS algoritmust manuális mérésekkel, amely igen pontos egyezést mutatott (**2.10. ábra**). A mérésük során a vizsgált területek jól elkülönültek a háttértől, amely nagymértékben megkönnyítette a mérésüket. A mérés és az ellenőrzés során a 4 mm² fölötti területeket vizsgálták. Az általuk alkalmazott algoritmus az átfedéseket nem tudta kezelni [145].



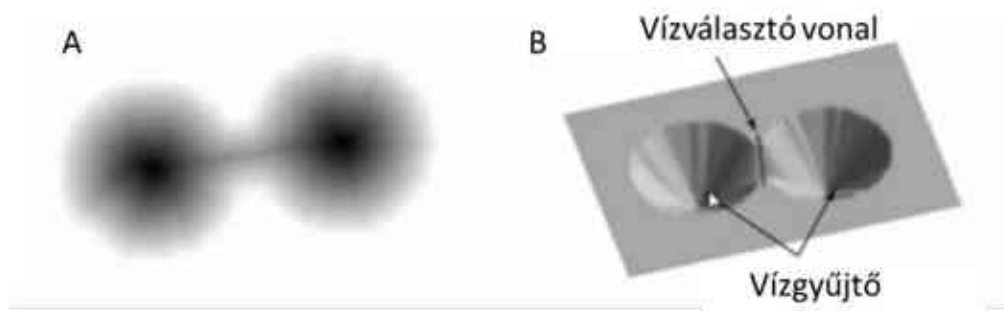
2.10. ábra. A Trainable WEKA segmentation (TWS) modul alkalmazásának folyamata a Fiji alkalmazásban: A) először néhány felvételen világosan beazonosítani a szétválasztani kívánt objektumokat (pl. részecske-háttér). B) Az algoritmus újra tanítása a kívánt eredmény eléréséig. C) A megfelelő eredmény elérése után az osztályozót el lehet menteni. D) A szegmentálni kívánt képet kell betölteni. E) Az elmentett algoritmus alkalmazása új képen. F) Ezt követően bináris képpé alakítás következik. G) A részecskét lehet detektálni. H) Kalibrálást követően lehet számolni a területet [145].

Mivel a TWS az egymást részben takaró objektumok szegmentálására nem nyújt megoldást, így keresni kell egy kiegészítő módszert (pl. Vízválasztó), amely tudja kezelni a szétválasztást.

A képszegmentálási problémát két irányból lehet megközelíteni: az egyik a határfelület alapú megközelítés, amikor lokális, helyi különbségek alapján történik a szétválasztás. A másik eset, amikor régió alapú a szétválasztás, ilyenkor pixelenként regionálisan keres hasonlóságot az algoritmus. A vízválasztó (Watershed segmentation) is ebbe a csoportba tartozik, gyakran alkalmazzák összeérő (vagy egymást részben átfedő) objektumok szétválasztására. A vízválasztó algoritmus lényege, hogy domborzati felületként kell tekinteni a szegmentálni

kívánt képre, ahol a világos területek magasabban (csúcsok), a sötét területek mélyebben (völgy) vannak (**2.11. ábra**). A topográfiai képet két különböző halmazra oszthatjuk fel: a vízgyűjtő medencékre és a vízválasztó vonalakra. Ha minden völgyet (lokális minimumot) elkezdünk feltölteni, akkor a különböző völgyekből származó vizek összefolynak. Ennek elkerülése érdekében gátakat kell építeni azokon a helyeken, ahol a víz összefolyna. Ezt mindaddig kell végezni, amíg az összes csúcs víz alá nem kerül. A létrehozott gátak lesznek a vízválasztó vonalak, amely az objektumokat választja szét [146–148].

A módszer rendszerint túlszegmentálja a képet, vagyis túl sok kisméretű régiót eredményez. Az ImageJ vízválasztó (watershed) algoritmus nagyban hasznos az összenőtt, nagyjából kör alakú struktúrák szétválasztására. Azonban az algoritmus nehézségekbe ütközik, amikor szabálytalan (nem ellipszoid jellegű) struktúrák szétválasztása a cél. Az Irregular Watershed lehetővé teszi a felhasználó számára, hogy a szabálytalan alakú struktúrákat is meghatározott mértékben szétválasszon. A vízválasztó módszert szegmentálási problémák megoldására először Beucher és Lantuejoul alkalmazták radiográfiai felvételen, továbbá acél minta töretfelületén [146,147,149,150].



2.11. ábra. A vízválasztó (watershed) képátalakítás elve. A: a képen látható szétválasztani kívánt objektum (sötét színű), B: a felvétel topográfiája szürkeségi szint alapján a vízgyűjtőkkel és a vízválasztóval [146].

Összefoglalás

Fontos a kompozitot alkotó fázisok (ezen belül a fázisok határfelülete), illetve az erősítő fázisra történő fémleválasztás jellemzése. A gépi tanulást és a képelemzést nem használják kerámián lévő fémrészecskék vizsgálatára, pedig alkalmas módszer lehet kerámia-fémrészecske rendszer objektív jellemzésére. A TWS alkalmas alacsony kontrasztú képek szegmentálására. A vízválasztót pedig gyakran alkalmazzák összeérő (vagy egymást részben átfedő) objektumok szétválasztására.

3. TUDOMÁNYOS HIPOTÉZISEK

Az ólommentes forraszkompozitok fejlesztése erősen kutatott téma napjainkban, azonban kevés szó esik a kompozitot alkotó második fázis jellemzéséről. Pedig a kompozit tulajdonságait alapvetően befolyásolja a második fázis mérete, eloszlása és a két fázis közötti adhézió. Az eddig bemutatott szakirodalmi kutatás alapján a következő hipotézisek merültek fel:

1. A Ni-P, illetve Cu fémleválasztási módszernél a fémleválasztó oldat koncentráció befolyásolja a kialakuló fajlagos felületet.
2. A tömegegységre vonatkoztatott fajlagos felület (BET), illetve a térfogategységre eső fajlagos felület (S_v) közötti kapcsolatot képelemzés segítségével igazolható. A képelemzés alkalmas a SiC részecske felületén autokatalitikusan leválasztott fémrészecskék esetén a fémleválasztási módszerek összehasonlítására is.
3. A kerámia második fázis és a forrasztóanyag közötti-, illetve a SiC és a fémbevonat közötti adhézió finomszerkezet vizsgálattal bizonyítható.
4. A kerámia második fázisnak és a fémes bevonatnak hatása van a forrasztóanyag mechanikai tulajdonságaira. A SiC(Ni-P) és SiC(Cu) alkalmazása ólommentes forrasztóanyagban változtatja a nyíróerőt.

4. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

4.1. Alapanyagok

PhD kutatómunkám során SiC kerámia mikro-, illetve nanoméretű részecskével, továbbá ólommentes SAC305 (96,5 tömeg% Sn, 3 tömeg% Ag, 0,5 tömeg% Cu) típusú forraszanyaggal dolgoztam. A forraszkompozit kötéseket egyedi tervezésű nyomtatott áramköri lap és mikroelektronikai komponensek felhasználásával hoztam létre.

4.1.1. SiC részecske

Kutatásom során SiC erősítésű ólommentes forraszanyag előállításával és vizsgálatával foglalkoztam. A SiC kerámia részecskéből három típus állt rendelkezésemre, melyek szemcseméretükben térnek el egymástól:

- nagyobb szemnagyságú (Saint Gobain, 99,1%),
- kisebb szemnagyságú (Saint Gobain, 98,3%),
- nanoméretű (Goodfellow β -SiC, 99,0%).

A részecskék jellemző mérete és méreteloszlása egy Horiba LA-950 V2 típusú készülékkel lett meghatározva. A berendezés egy lézersugár elhajlason alapuló spektrométer. Az anyaggal történő találkozásakor a sugár elhajlik, melynek szögéből következtethetünk a szemcse méretére. Az elhajlási szög és a szemcse méret fordítottan arányos egymással. A fény intenzitásából az adott méretű szemcsék előfordulásáról kapunk információt. A detektált adatokból számítógépes szoftver segítségével nyerjük ki az adatokat és az eloszlásfüggvényt. A szemcse méret eloszlást egyenértékű gömb átmérőre méri a szoftver. A mérés lényeges eleme, hogy a mérendő szemcséket jól kell diszpergálni. A készülék rendelkezik száraz diszpergáló egységgel is, de a mintáimat a pontosabb mérési eredmény elérése érdekében 96%-os etanolban diszpergáltam a vizsgálat előtt.

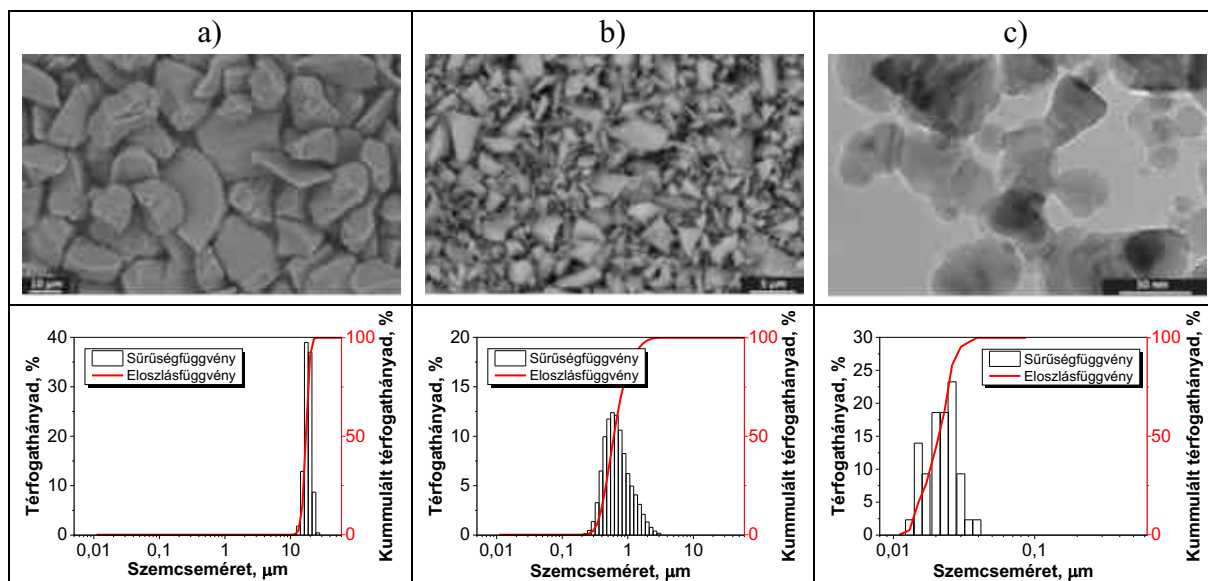
A 4.1. táblázat a SiC minták szemcseméretének főbb jellemző adatait tartalmazza. A minták között jelentős eltérés van átlagos részecskeméretben.

4.1. táblázat. A SiC kerámia részecskék méreteloszlásának főbb paraméterei.

Paraméter	Nagyobb szemnagyságú SiC	Kisebb szemnagyságú SiC	Nanoméretű SiC
átlag	17,1 μm	0,7 μm	0,046 μm
medián	17,0 μm	0,6 μm	0,041 μm

A mikroméretű SiC részecske szerkezetét pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel (SEM), a nanoméretű részecskét pedig transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekkel (TEM) elemeztem. A 4.1. ábrán látható a három különböző méretű SiC elektronmikroszkóppal (SEM, TEM) készített felvétele.

A lézeres szemmagyság elemzés során kapott adatok feldolgozásával készítettem eloszlásgörbét és térfogathányad eloszlás diagramot (4.1. ábra). Az eredmények korrelálnak a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken látottakkal. A nanoméretű SiC részecskeméretét és annak eloszlását a TEM felvételek alapján határoztam meg képelemzéssel.



4.1. ábra. A nagyobb szemmagyságú (A), kisebb szemmagyságú (B) és nanoméretű (C) SiC elektronmikroszkóppal készült felvétele, szemcseméret eloszlása és térfogathányada.

A SiC kerámia részecske felületére fémrészecskét választottam le kémiai úton. A kísérletekhez a 4.2. táblázatban szereplő vegyszereket alkalmaztam:

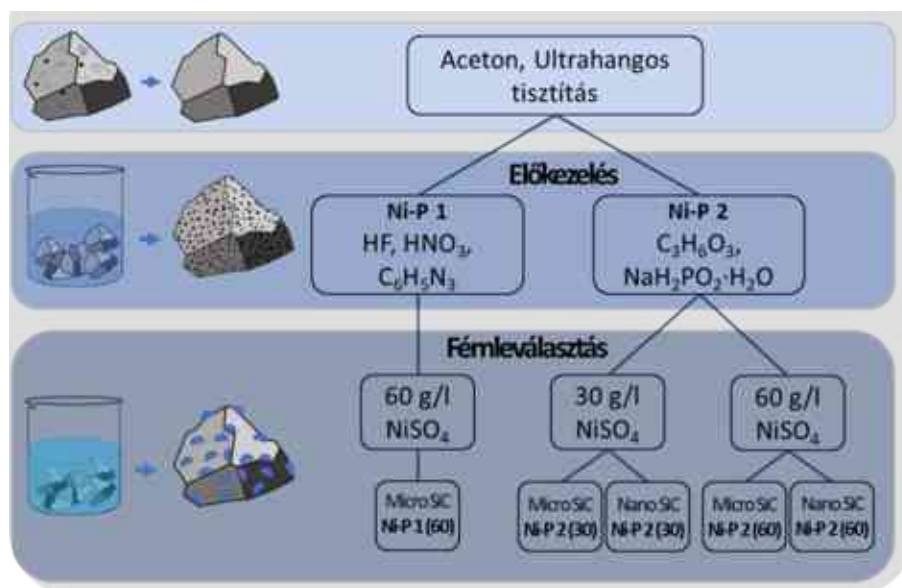
4.2. táblázat. A kísérletek során alkalmazott vegyszerek

<i>Vegyszer neve</i>	<i>Képlet</i>	<i>Gyártó</i>
<i>Aceton</i>	C_3H_6O	Scharlab Magyarország Kft.
<i>Hidrogén-fluorid (40%)</i>	HF	Vwr International Kft.
<i>Salétromsav</i>	HNO_3	Scharlab Magyarország Kft.
<i>Benzotriazol</i>	$C_6H_5N_3$	Vwr International Kft.
<i>Tejsav (98%)</i>	$C_3H_6O_3$	Molar Chemicals Kft.
<i>Nátrium-hipofoszfít</i>	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	Vwr International Kft.
<i>Nikkel(II)-szulfát</i>	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Molar Chemicals Kft.
<i>Nátrium-acetát</i>	$C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$	Vwr International Kft.
<i>Nátrium-hidroxid</i>	NaOH	Scharlab Magyarország Kft.
<i>Ón(II)-klorid</i>	$SnCl_2$	Vwr International Kft.
<i>Ezüst-nitrát</i>	$AgNO_3$	Vwr International Kft.
<i>Réz(II)-szulfát</i>	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Vwr International Kft.
<i>Formaldehid oldat (35%)</i>	H_2CO	Molar Chemicals Kft.
<i>Kálium-nátrium-tartarát</i>	$NaKC_4H_4O_6$	Vwr International Kft.
<i>Nátrium-karbonát</i>	Na_2CO_3	Scharlab Magyarország Kft.
<i>Nátrium-molibdenát</i>	Na_2MoO_4	Vwr International Kft.

Autokatalitikus fémleválasztás SiC kerámia részecske felületére

A vonatkozó szakirodalom áttekintésével arra jutottam, hogy a kerámia alapú mikroszemcsés anyagok felületére a Ni-P, illetve a Cu autokatalitikus úton leválasztható. Célom SiC kerámia részecskék felületére különböző paraméterek mellett Ni-P, illetve Cu réteg leválasztása, hogy vizsgáljam a fémleválasztási folyamat paramétereinek és az így létrehozott kompozit forrasztóanyag tulajdonságainak kapcsolatát.

A Ni-P leválasztási eljárások 3 fő lépésből álltak: a kerámia részecskék zsírtalanításából, az előkezelésből és végül a fémleválasztásból (**4.2. ábra**). Minden mintát először acetonban tisztítottam ultrahangos berendezésben, hogy eltávolítsam a felületi szennyeződések. Szárítás után különböző felületaktiválási és fémleválasztási paramétereket alkalmaztam.



4.2. ábra. Az alkalmazott autokatalitikus Ni-P bevonat leválasztási kísérletek összesítése.

A **4.3. táblázat** a SiC kerámia felületaktiváló módszerek paramétereit írja le Ni-P leválasztás esetén. Az autokatalitikus Ni-P leválasztás során kétféle előkezelési eljárást (Ni-P 1, Ni-P 2) alkalmaztam. A „Ni-P 1” eljárásnál hidrogén-fluorid alapú oldatot (HF+HNO₃+C₆H₅N₃) alkalmaztam a SiC részecske felületének maratással történő aktiválására. A kezelés után a részecskéket desztillált vízzel leöblítettem. A másik előkezelési eljárásban (Ni-P 2) nátrium-hipofoszfít alapú oldatot (C₃H₆O₃ és NaH₂PO₂) használtam egy kezdeti réteg kialakítására a könnyebb leválasztás érdekében. Az oldatot a részecskék felületére szárítottam.

4.3. táblázat. A Ni-P leválasztás során alkalmazott felületaktiváló oldatok összetétele és a felületaktiválás paramétere.

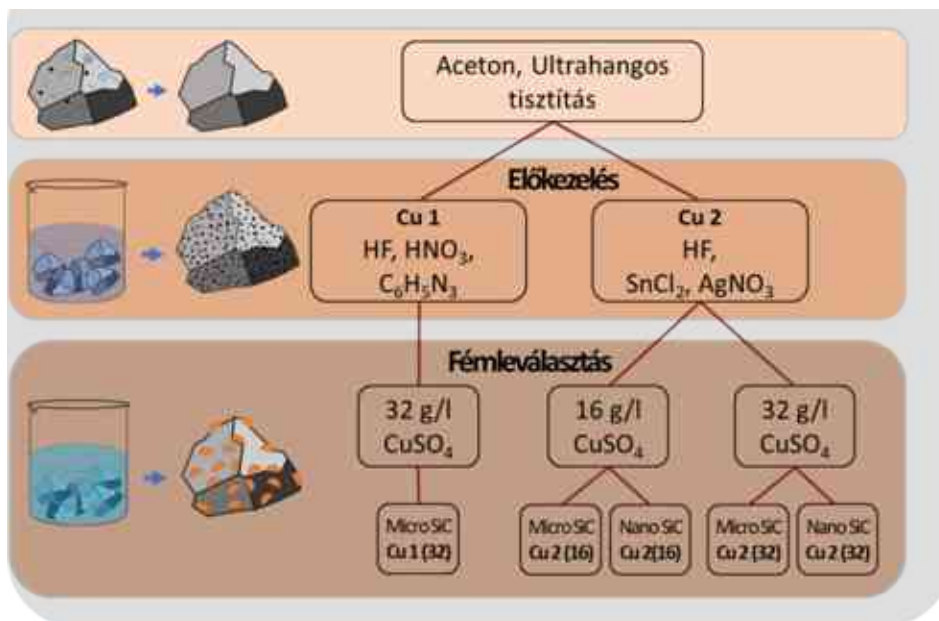
<i>Ni-P 1</i>	<i>Ni-P 2</i>
1 g/l C ₆ H ₅ N ₃	20 ml/l C ₃ H ₆ O ₃ (98%)
30 ml/l HF 40%	30 g/l NaH ₂ PO ₂
7 ml/l cc. HNO ₃	
50 ml oldat	50 ml oldat
T=25 °C	T=85 °C
t=30 min, Ultrahangos keverés	t=35 min, mágneses keverés
öblítés pH7	leöntés, szárítás

A **4.4. táblázat** a Ni-P autokatalitikus fémleválasztás paramétereit, valamint az oldat összetételét mutatja be. A fémleválasztás során nátrium-hipofoszfítot alkalmaztam redukálószerként, amelyből következik, hogy várhatóan a leválasztott fém tartalmazni fog foszfort is, így nem tisztán Ni bevonat fog keletkezni. A felületaktiválást követően a Ni-P leválasztást két különböző koncentrációban végeztem el.

4.4. táblázat. Autokatalitikus Ni-P leválasztáshoz alkalmazott oldatok összetétele és a leválasztás paramétereit.

	<i>Ni-P (30)</i> 30 g/l	<i>Ni-P (60)</i> 60 g/l
NiSO ₄ ·7H ₂ O	30 g/l	60 g/l
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	30 g/l	60 g/l
C ₂ H ₃ NaO ₂ ·3H ₂ O	35 g/l	70 g/l
C ₃ H ₆ O ₃	20 ml/l	40 ml/l
NaOH	(pH beállítás)	
	50 ml oldat	
	T=85 °C	
	Mágneses keverés, 30 min	
	pH=12	

Az autokatalitikus Cu leválasztás főbb lépéseit a **4.3. ábra** szemlélteti. Az eljárás szintén a tisztításból, előkezelésből és a fémleválasztásból áll. A mintákat először acetonban tisztítottam ultrahangos berendezésben, hogy eltávolítsam a felületi szennyeződést. Szárítás után eltérő előkezelési és fémleválasztási paramétereket alkalmaztam.



4.3. ábra. Az alkalmazott autokatalitikus Cu bevonat leválasztási kísérletek összesítése.

A **4.5. táblázat** a SiC kerámia felületaktiváló módszerek paramétereit írja le Cu leválasztás esetén. Az autokatalitikus Cu leválasztás során kétféle előkezelési eljárást (Cu 1, Cu 2) alkalmaztam. Az egyik megegyezett a Ni-P leválasztási eljárásnál bemutatott módszerrel (a „Cu 1” ugyanaz, mint az „Ni-P 1”), míg Cu 2 esetén egy 3 lépéses előkezelést végeztem el HF, SnCl₂ és AgNO₃ oldatokkal. A HF és SnCl₂ lépések után a részecskéket desztillált vízzel öblítettem, az AgNO₃ oldatból 10 ml-t rászárítottam a részecskék felületére.

4.5. táblázat. A Cu leválasztás során alkalmazott felületaktiváló oldatok összetétele és a felületaktiválás paramétere.

<i>Cu 1</i>	<i>Cu 2</i>
1 g/l C ₆ H ₅ N ₃	1.) 200 ml/l HF (35%), 20 ml
30 ml/l HF 40%	5 min UH, öblítés pH=7
7 ml/l cc. HNO ₃	2.) 5 g/l SnCl ₂ , 20 ml
50 ml oldat	5 min UH, öblítés pH=7
T=25 °C	3.) 15 g/l AgNO ₃ ; 20 ml
t=30 min, Ultrahangos keverés	30 min, UH, öblítés pH=7
öblítés pH=7	leöntés, szárítás

A **4.6. táblázat** a Cu autokatalitikus fémleválasztás paramétereit, valamint az oldat összetételét mutatja be. A Ni-P létrehozásához hasonlóan szintén két különböző koncentrációjú oldatot alkalmaztam. Az előkezeléseket, az oldat összetételét és főbb paramétereit más tanulmányok javaslatai alapján határoztam meg Cu és Ni-P esetén is [74,99,101,102,151].

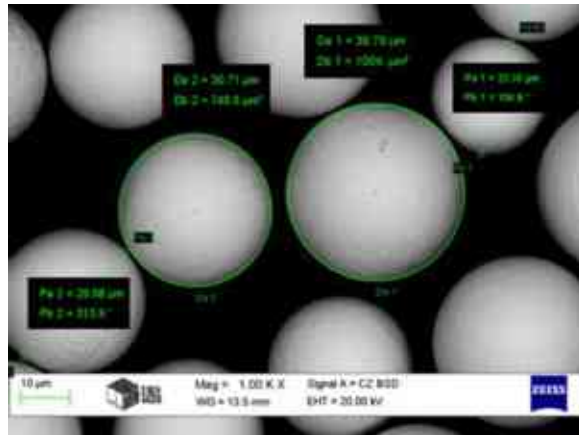
4.6. táblázat. Autokatalitikus Cu leválasztáshoz alkalmazott oldatok összetétele és a leválasztás paramétere.

	<i>Cu (16) 16g/l</i>	<i>Cu (32) 32 g/l</i>
CuSO ₄ ·5H ₂ O	16 g/l	32 g/l
HCHO (35%)	20 ml/l	40 ml/l
NaKC ₄ H ₄ O ₆	25 g/l	50 g/l
Na ₂ CO ₃	5 g/l	10 g/l
Na ₂ MoO ₄	0.5 g/l	1 g/l
NaOH	(pH beállítás)	
	50 ml oldat	
	T=25 °C	
	Mágneses keverés	
	30 min, pH=13	

4.1.2. Forraszpaszta

Kompozit előállítási kísérleteimet SAC305 típusú forraszanyag felhasználásával végeztem el, mivel széles körben elterjedt és gyakran alkalmazzák forraszanyag kompozit előállítási kísérletek során is.

Az alapanyag egy speciális forraszpaszta, melynek az a különlegessége, hogy gyártástól számítva egy évig felhasználható hűtés nélkül, szobahőmérsékleten tárolva. Ezt egy különleges folyasztószernek köszönheti, melyet csak a Loctite GC10 elnevezésű forrasztóanyag esetén alkalmaz a gyártó. A paszta Type 4-es azaz kb. 20-38 μm -es átlagos szemcsemérettel rendelkezik, melyet a pásztázó elektronmikroszkópos felvétel is alátámaszt (**4.4. ábra**). Készült a mintáról energiadisziperzív spektrometriás (EDS) elemzés is, melynek eredményét a **4.4. ábra** tartalmazza. A mintáról kis nagyítás mellett készült az átlagösszetétel vizsgálata.



4.4. ábra. A SAC305 típusú forraszpaszta SEM felvétele.

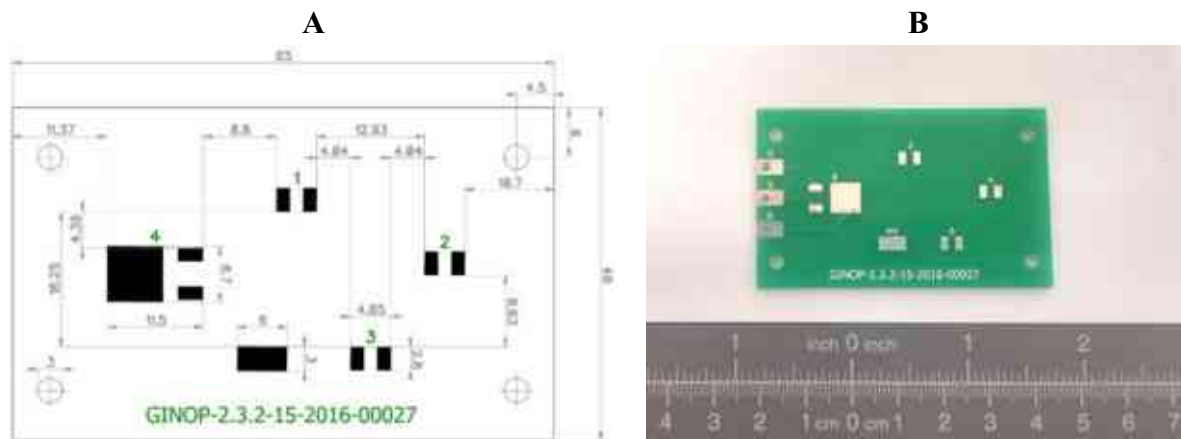
A **4.5. ábrán** egy SAC305 forraszkötés szövetszerkezete látható. A forrasztótvözet nem eutektikus összetételű, így megszilárdulás után $\beta\text{-Sn}$, Ag_3Sn és Cu_6Sn_5 keletkezik. A forrasztóanyag tulajdonságait alapvetően meghatározzák a vegyületfázisok morfológiája és eloszlása.



4.5. ábra. SAC305 forrasztóanyag SEM felvétele.

4.1.3. Kísérleti NYÁK lap, alkatrészek

A kísérleteim elvégzéséhez és a mechanikai vizsgálatok megvalósításához egyedileg terveztem egy nyomtatott áramköri lapot. A tervezést a DipTrace nevű számítógépes program segítségével végeztem. A gyártáshoz speciális ún. gerber fájlok szükségesek, melyet a tervezőprogram generál az elkészített műszaki rajzból (4.6. ábra). A NYÁK tervezésekor figyelembe vettem, hogy az alkatrészek azonos távolságban legyenek egymástól, továbbá elegendő hely legyen a mechanikai vizsgálatok kivitelezéséhez. A lapon elhelyeztem egy MOSFET-et (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Tranzisztor), három kondenzátort a mechanikai tulajdonság vizsgálatához, valamint egy különálló 6x3 mm² alapterületű rajzolatot a szövetszerkezet, és nedvesítés további vizsgálatához.



4.6. ábra. Egyedi NYÁK műszaki rajza (A) és fotója (B).

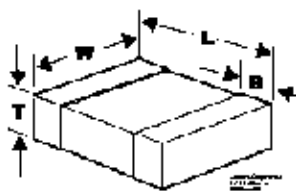
Az egyedi nyomtatott áramköri lap főbb paramétereit a 4.7. táblázatban láthatók. Az általánosan alkalmazott 1,6 mm vastagság helyett 2 mm vastagra lett tervezve, mellyel nagyobb merevséget érünk el, így az alkatrész nyírásos tesztet (shear test) is megbízhatóbban végezhetjük el rajta. A NYÁK alapanyaga FR-4 típusú üvegszálerősítésű műgyanta kompozit. A legtöbb mikroelektronikai NYÁK lap ebből az anyagból készül.

4.7. táblázat. Az egyedileg tervezett NYÁK paramétereit.

Tulajdonság megnevezése	Adat
X méret	65 mm
Y méret	40 mm
Rétegek száma	1
Alapanyag	FR-4
Szelektív felületkezelés	HASL ólommentes
Alapanyag vastagság	2 mm
Rézvastagság	1oz (35 µm)

Az egyenletes paszta-felvitelt pasztamaszk (stencil) segítségével valósítottam meg. A pasztamaszk 150 µm vastagságú rozsdamentes acéllemezből lézervágással készült az egyedi NYÁK lap lenyomatával azonos méretben. Segítségével megvalósítható a paszta felvitel és a forrasztás reprodukálhatósága. A nyomtatott áramköri laphoz 3 db kondenzátor (KEMET C1210C475K5RACTU) tartozik, melynek rajza és méretei a 4.7. ábrán láthatók. Az alkatrészt a forraszkötés mechanikai tulajdonságainak meghatározására alkalmaztam. Fontos

szempontnak tekintetem, hogy a magassága (az ábrán T) legalább 2 mm legyen, mivel így biztosítható az alkatrész nyírásos teszt (shear test) akadálymentes elvégzése.



Méretek

<i>L</i>	3,2 +/- 0,3 mm
<i>W</i>	2,5 +/- 0,22 mm
<i>T</i>	2,5 +/- 0,3 mm
<i>B</i>	0,5 +/- 0,25 mm

4.7. ábra. KEMET C1210C475K5RACTU típusú kondenzátor a jellemző méreteivel.

Ólommentes forraszkompozit és forraszkötés előállítása

Forraszanyag kompozit előállítási kísérleteimhez SAC305 (96,5 tömeg% Sn, 3,0 tömeg% Ag, 0,5 tömeg% Cu) típusú forraszpasztát, valamint az előzőleg bemutatott bevont és bevonattal nem rendelkező SiC mikrorészecskét alkalmaztam. A folyamat során kerámia tégelybe kimért 1,5 g forraszpaszta mintákhoz 1 tömeg%, valamint 2 tömeg% részecskét adtam. Az így kapott keveréket 5 percig kevertem mechanikusan üveg keverőbottal, a keverést követően az egyedi NYÁK lapra hordtam fel egyenletesen a pasztamaszk (stencil) segítségével. A mintákat 160 °C-os kemencébe helyeztem 120 másodpercre. Ezután egy másik, 280 °C-os kemencébe tettem át őket 150 másodpercre. A darabokat ezután szabadlevegőn (23 °C) hűtöttem (4.8. ábra).



4.8. ábra. Forraszkompozit előállításának folyamata.

4.2. Vizsgálati módszerek

4.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópia- (PFIB SEM) és transzmissziós elektronmikroszkópia vizsgálat

A SiC kerámia részecske és kerámia szubsztrát felületére leválasztott fémrészecskéket, valamint a forraszanyag kompozit mikroszerkezetét és elemösszetételét egy Helios G4 PFIB CXe típusú plazmafókuszált ionsugaras pásztázó elektronmikroszkóppal (PFIB-SEM) vizsgáltam, amelyhez EDAX Octane Elect EDS-rendszer és APEX elemző szoftver társult, a

minta előkészítéséhez pedig vezető karbonszalagot használtam. Az EDS-térképek 1024x800-as felbontással készültek, és 1-1 felvétel gyűjtési ideje 1000 μ s volt.

Az alapanyagokról, a leválasztott bevonatokról és a forrasanyag kompozit mintákról készült pásztázó elektronmikroszkópia felvételek, valamint energiadiszipatív spektrométerrel (EDS) becsült összetételük Dr. Koncz- Horváth Dániel közreműködésével készültek.

A nanoméretű SiC részecskéről készült TEM felvételeket Karacs Gábor készítette egy FEI Tecnai G2 20 X-TWIN típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal.

4.2.2. Ni-P, valamint Cu kiválások méreteloszlásának, illetve fajlagos felületének meghatározása SiC felületén képelemzéssel

A SiC kerámia részecske felületére adszorbeálódott részecskéket képelemző technikával jellemeztem. A Cu és Ni-P fémrészecskék fajlagos felületét a SEM képekből határoztam meg a képelemzéssel nyert mérési adatokból. Ehhez a pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételeket használtam fel. Az elemzés célja a leválasztott részecskék kvantitatív elemzése volt. Minden minta esetén három látótérben készült felvételt elemeztem azonos nagyításban, így az összehasonlításhoz kellő mennyiségű részecskét detektáltam (2000-4000 db). Az elemzett terület minden minta esetén 585,6 μm^2 volt, a kalibrációs faktor pedig 73,75 pixel/ μm volt. A detektálás során a 0,02 μm^2 feletti területtel rendelkező részecskéket detektáltam. A képelemzést a bárki számára elérhető Fiji (ImageJ) számítógépes alkalmazással végeztem el.

A kiválások detektálásához a részecskék szétválasztását kellett megoldanom (SiC-fémrészecske). A fémrészecskék és a SiC szürkeárnyalatos értékei gyakran átfedést mutatnak, így az egyszerűbb, küszöbérték alapú szegmentációs technikák közvetlen alkalmazása nem elegendő. A szegmentációs megközelítéshez (SiC-től elválasztás, valamint a fémrészecskék egymástól való szétválasztása) a nyílt forráskódú Trainable WEKA Segmentation (TWS) bővítményt [134] és a Biovoxxel (Watershed Irregular Features) bővítményt [152] használtam. A szakirodalomban elterjedt módszerekkel ellentétben a TWS mellett egy vízválasztó modult is alkalmaztam, melyet korábban így nem használtak.

A saját mintáim képfeldolgozásához „ImageJ macro” programot hoztam létre (**4.9. ábra**), melynek köszönhetően a képet betöltve már csak a macro futtatása szükséges (mellyel a program automatikusan elvégzi a képfeldolgozást), nem kell az egyes képfeldolgozó lépéseket külön végrehajtani.

A Trainable WEKA Segmentation egy gépi tanuláson alapuló beépülő modul a Fiji képfeldolgozó alkalmazásban. Ahhoz, hogy a modul szétválassza a SEM felvételeken a Ni-P, illetve a Cu kiválásokat a SiC részecskétől, egy betanítási folyamatot kell végrehajtani. A folyamat során elvégeztem a modul betanítását a saját mintáimról készült SEM felvételekkel (**4.9. ábra**). A mintáim elemzéséhez két csoportot (Class) kellett megkülönböztetnie az algoritmusnak: a háttér (SiC felülete) és a számomra fontos információt, azaz a Ni-P, illetve a Cu kiválásokat. Ehhez szabadkézi kijelöléssel (Regions of interest) mutattam meg a programnak a két megkülönböztetni kívánt területet. Ha ez megtörtént, a programot lefuttatva

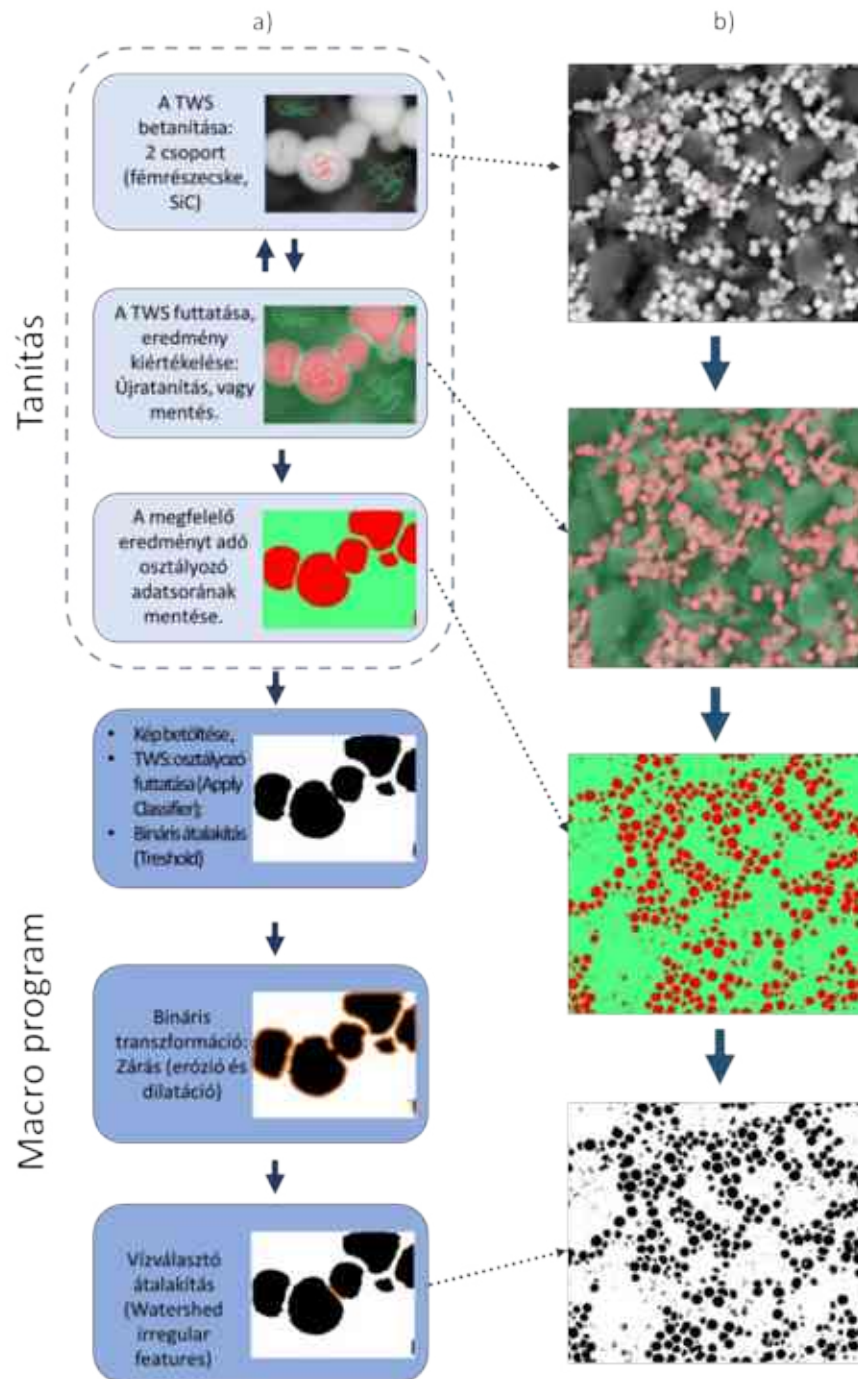
átalakítja a kijelöléseket. A tanítás után elvégzi a szétválasztást a teljes képen (**4.9. ábra**), és az előre meghatározott osztályoknak (Class) megfelelő színű objektumok lesznek a képen.

A szegmentálás során a TWS modulban a Fast Random Forest modellt alkalmaztam. Ez az alapértelmezett gépi tanulási megközelítés a TWS-ben. A szétválasztás során, a következő szűrőket használtam: Gaussian blur, Sobel filter, Hessian, Difference of Gaussians és Membrane projections.

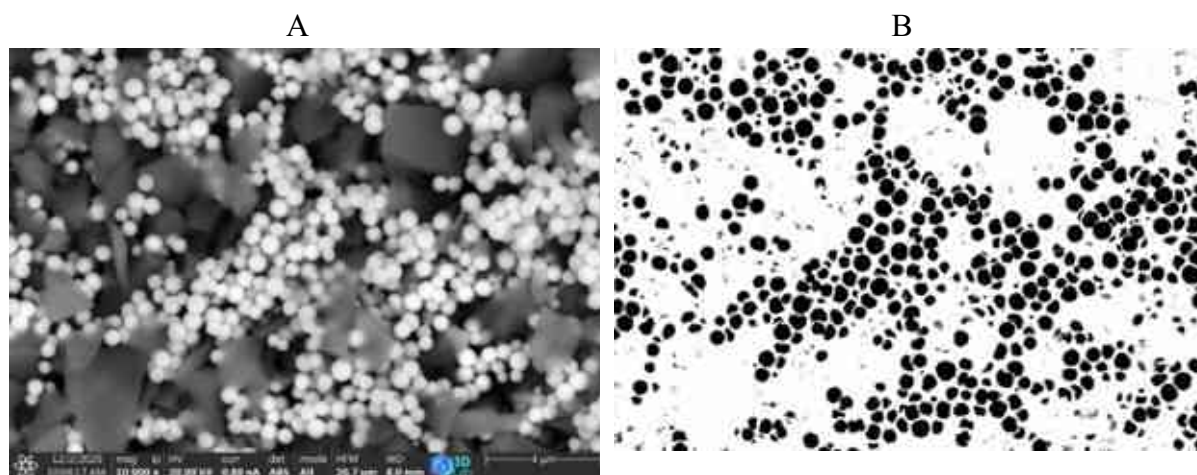
Ha az eredmény nem megfelelő, az osztályokat új kijelölésekkel lehet bővíteni, amely elősegíti a pontosabb szétválasztást. A szegmentáló algoritmus betanítását három SEM felvételen végeztem el. Amikor a betanítást megfelelőnek ítélt meg (összevetve a szegmentálás eredményét a manuális terület meghatározással), kimentettem az adatfájlokat. Ezeket később betöltve a programba a betanítás nélkül elvégezhető az új képek elemzése. A kimentett adatfájlok szükségesek a képfeldolgozó macro program alkalmazásához.

A macro program a futtatása során (**4.9. ábra**) a Trainable WEKA Segmentation (TWS) algoritmussal szétválasztja a kiválásokat. Ehhez az előre generált adatfájlokat használja a program, amit a betanulás során készítettem korábban. A szétválasztás után bináris képpé alakítja a program a képet. Ezen a képen egy Bináris zárás lépéssel eltüntettem a folytonossági hibákat. Az utolsó lépés egy vízválasztó (Watershed irregular features) modul alkalmazása. A macro program végén egy bináris képet kapunk, melyen a számunkra fontos információk (a Ni-P, vagy a Cu kiválások) fekete színűek, míg a háttér fehér (**4.10. ábra**).

Az összetapadt részecskéket külön részecskéként vettem figyelembe (amennyiben a képelemzés során a program szétválasztotta őket). Az eljárás során csak a $0,02 \mu\text{m}^2$ feletti területtel rendelkező részecskéket detektáltam. Ehhez a Fiji programot kalibráltam, így mikrométerben számolta az adatokat. A program meghatározza a detektált részecskék területét μm^2 -ben az „Analyze particles” funkcióval.



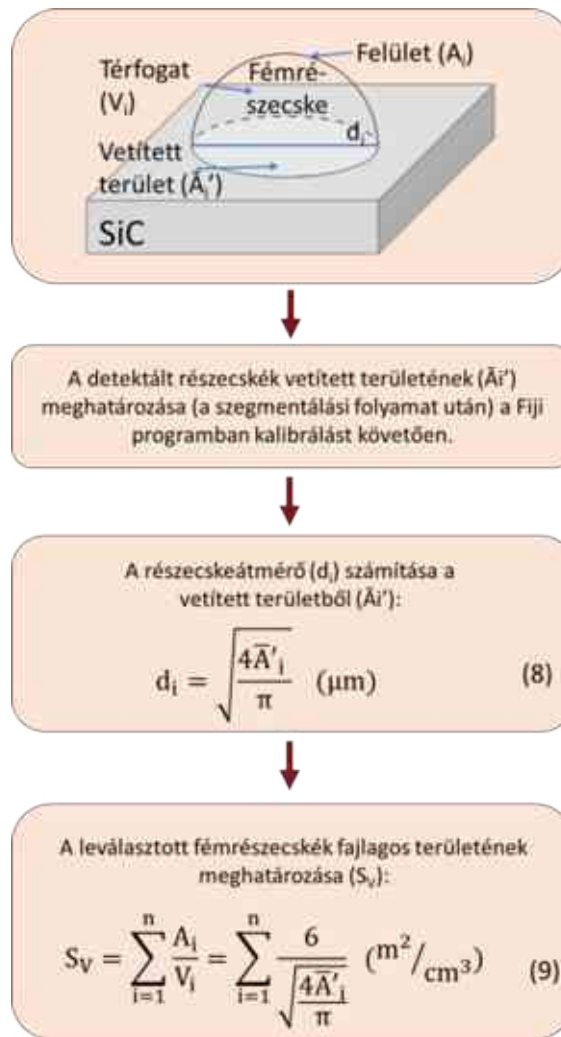
4.9. ábra. Trainable WEKA Segmentation (TWS) beépülő modul alkalmazásának folyamata: a) TWS betanítási folyamatának sematikus diagramja, valamint a Cu és Ni-P fémrészecskék szegmentálására szolgáló macro program lépései; b) a képelemzés lépései után kapott képek: a 2 jelölt csoport (piros-Ni-P, zöld-SiC), a szegmentálás eredménye háttérben az eredeti képpel, a szegmentált kép, a binárisan átalakított kép.



4.10. ábra. Eredeti (A) és a Fiji alkalmazásban készített macro programmal átalakított bináris kép (B).

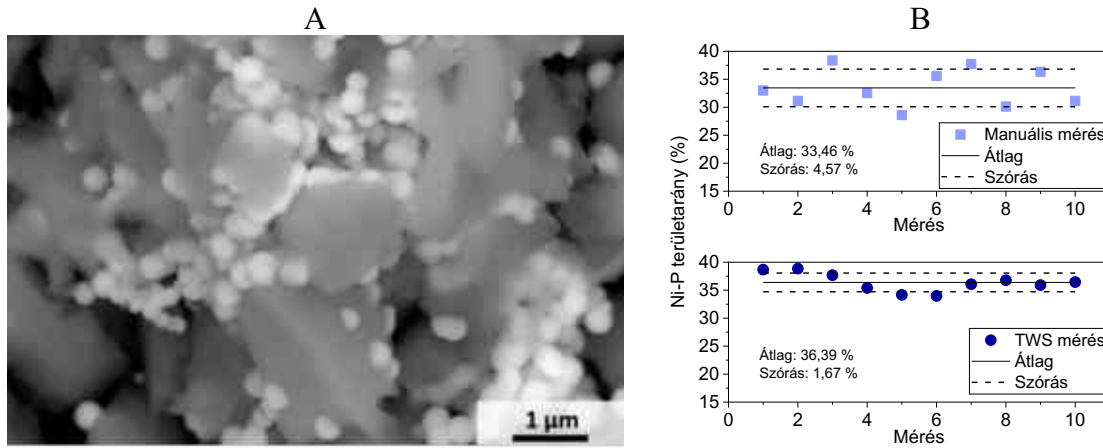
A detektált részecskék vetített területéből meghatároztam a Cu, illetve Ni-P kiválások átmérőjét (ekvivalens körátmérő meghatározással), valamint a fajlagos felületét (S_V). A **4.11. ábra** a leválasztott Ni-P és Cu részecskék (S_V) fajlagos felületére vonatkozó számítási módszert mutatja be. A számítások során (a nagy számú SEM felvételek elemzése alapján) azt feltételeztem, hogy a leválasztott fémrészecskék félgömb alakúak (**4.11. ábra**). A SEM képalkotásból adódik (vetített képet detektálunk), hogy a képen mindig a legnagyobb gömb méretét látjuk (azaz a fémrészecske legnagyobb átmérőjű körszelvényét). A szegmentált képen meghatározható a fémrészecskék területe (átlagos vetített terület, \bar{A}_i'), a részecskeátmérő (d_i) pedig kiszámítható a (8) egyenlettel [148,153]. Az n darab leválasztott részecske fajlagos felületét az egyes részecskék felületének (A_i) és a részecske térfogatának (V_i) a hányadosa adja meg. Mindkét érték kiszámítható a d_i -ből. A leválasztott részecskék fajlagos felülete látótérben (S_V) a (9) egyenlettel számítható [153], ahol A_i és V_i az egyes részecskék (félgömbök) felülete és térfogata; d_i az egyes részecskék átmérője; \bar{A}_i' az egyes fémrészecskék detektált vetített felülete.

A nagy számú SEM felvételek elemzése alapján azt tapasztaltam, hogy a SiC részecskék között található különálló fémrészecskék kb. 3-5 térfogat%-ban vannak jelen, amelyek hatása minimális, elhanyagolható. A kompozit minta előállításánál is az agglomerátumokkal együtt alkalmaztam a SiC részecskéket, így az együttes jellemzésük volt releváns.



4.11. ábra. A képelemzés során detektált részecske vetített területéből a részecskeátmérő és a fajlagos felület meghatározásának számítási módszere.

A gépi tanulással segített képelemzési módszer legnagyobb előnye, hogy reprodukálható. Nem szubjektív, az eredmények szórása kicsi, alacsony kontrasztú képek esetén kell használni (4.12. ábra A). Összevettem a képelemzési folyamat eredményét kézi területarány meghatározásával. Megmértem a Ni-P részecskék területi hányadát SEM-felvételen, szegmentálás után (4.12. ábra B). Összehasonlítottam a kézi mérés és a szegmentálás eredményét. A kézi mérések szórása 4,57%, míg a szegmentálásnál 1,67% volt. Ez azt bizonyította, hogy jól alkalmazható a szegmentáló algoritmus.



4.12. ábra. A) SiC részecskére leválasztott Ni-P alacsony kontrasztú SEM felvétele, illetve B) a macro programmal készített szegmentálásból meghatározott és a kézzel mért részecskék területarányának összehasonlítása.

4.2.3. Fajlagos felület (SSA, VSSA) meghatározása

A tömegre vonatkoztatott fajlagos felület (SSA) mérések Micromeritics TriStar 3000 típusú elemzővel történtek. A gázadszorpciós módszer alapján működő berendezés a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (-196 °C, 77 K) a nitrogén-gőz adszorpciós izotermát határozza meg. A fajlagosfelület-mérések kiértékelése Brunauer–Emmett–Teller (BET) módszer szerint történt. A méréselőkészítés során a mintákat 105 °C-on, 24 órán át szárítószekrényben tartottam. A mérések Ferenczi Tibor közreműködésével készültek.

Az SSA (BET) érték függ az anyag sűrűségétől. A nikkel és a réz sűrűsége több, mint kétszerese a SiC sűrűségének, melyből következik az SSA értékekre gyakorolt jelentős hatásuk. A tiszta SiC tömegegységként nagyobb mennyiségű (darabszámú) részecskét tartalmazott, mint a bevont SiC. Ezzel szemben a térfogati fajlagos felület (VSSA) a térfogattól függ, ami fontosabb, különösen nanoméretben.

A térfogati fajlagos felület (VSSA) az SSA-ból kiszámítható [131]:

$$VSSA_{SiC-Me} = SSA_{BET} \cdot \rho_{SiC-Me} \quad (m^2/cm^3) \quad (10)$$

ahol SSA_{BET} a mért BET fajlagos felület (m^2/g); ρ_{SiC-Me} a SiC és a leválasztott fémrészecskék együttes sűrűsége.

A SiC és a leválasztott fémrészecskék együttes sűrűségét (ρ_{SiC-Cu}) a SiC(Cu) minták esetén a (11) egyenletből, a SiC(Ni-P) mintáim esetén a SiC és a leválasztott fémrészecskék együttes sűrűségét ($\rho_{SiC-NiP}$) a (12) egyenletből határoztam meg. A SiC(Ni-P), SiC(Cu) minták Ni, P, Cu tartalmát az EDS eredmények felhasználásával határoztam meg.

$$\rho_{SiC-Cu} = \frac{Cu}{100} \cdot \rho_{Cu} + \frac{100 - Cu}{100} \cdot \rho_{SiC} \quad (g/cm^3) \quad (11)$$

$$\rho_{SiC-Ni} = \frac{Ni}{100} \cdot \rho_{Ni} + \frac{P}{100} \cdot \rho_P + \frac{100 - (Ni + P)}{100} \cdot \rho_{SiC} \quad (g/cm^3) \quad (12)$$

ahol Ni a leválasztott nikkeltartalom (tömeg%); P a leválasztott Ni-P részecskék foszfortartalma (tömeg%); ρ_{Ni} a leválasztott nikkeltartalom sűrűsége (g/cm^3); ρ_P a foszfor sűrűsége (g/cm^3); ρ_{SiC} a szilícium-karbid részecskék sűrűsége (g/cm^3); Cu a leválasztott réztartalom (tömeg%); ρ_{Cu} a leválasztott rézsűrűsége (g/cm^3).

4.2.4. Nedvesítés vizsgálata

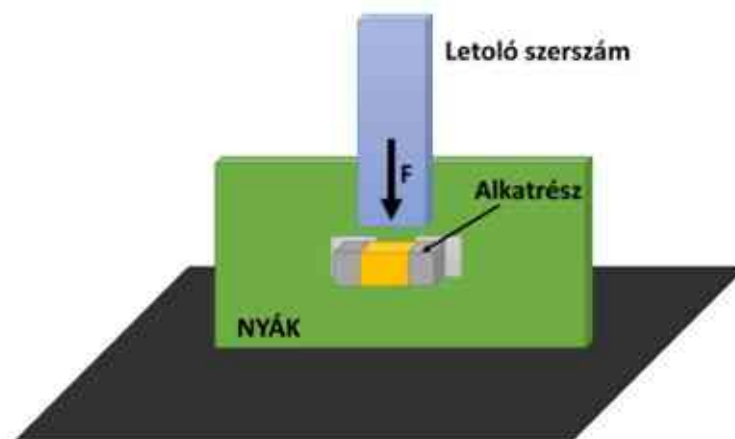
A kompozitot alkotó két fázis közötti adhézió nagymértékben függ a fázisok közötti nedvesítéstől. A forrasztóanyag esetében fontos, hogy milyen mértékben nedvesíti a NYÁK lapot és az alkatrészeket. A kísérletek során mikroelektronikai szubsztrát ónozott felületére hordtam fel a forrasztóanyagot és a kerámia részecske keverékét, majd a korábban ismertetett módon (4.1.3. Fejezet) olvasztottam meg és hoztam létre a forrasztókompozitot a szubsztráton. A peremszög mérés során a már megszilárdult forrasztóanyagon végeztem a peremszög meghatározását a Sunplatt SP 12 Olvadék-mikroszkóphoz szerelt kamerarendszerrel és a KSV szoftverrel (KSV Instruments Ltd, Helsinki, Finnország). A pontos eredmény érdekében a megszilárdult forrasztóanyag felületéről eltávolítottam a visszamaradt forrasztóanyagot. A vizsgálatot Dr. Czagyány Máté közreműködésével végeztem.

4.2.5. Röntgen-fotoelektron-spektroszkópia (XPS) vizsgálat

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS) kiváló módszer szilárd minták felületi elemzésére. A SiC részecske felületének elemzése röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) történt az autokatalitikus fémleválasztás után. A műszer a SPECS (Berlin) által gyártott Al/Mg ikeranódos, nem monokromatizált sugárforrással és a Phoibos 100 MCD-5 sorozatú félgömb alakú energiaanalizátorral rendelkezik. A műszerben az alapvákuum 5×10^{-9} mbar. A magszint spektrumokat 0,1 eV-os felbontással vettük fel. Az XPS-spektrumokat a CasaXPS programmal értékeltük ki Shirley háttérrel [154]. A vizsgálatokat Dr. Takáts Viktor készítette az ELKH Atommagkutató Intézetben.

4.2.6. Mikroelektronikai alkatrész nyírásos teszt

A nyírásos teszt (shear test) a forrasztások mechanikai tulajdonságát jellemzi. A tesztet egy Mecmesin AFG 1000N erőmérővel ellátott berendezéssel végeztem 200 mm/perc sebességgel. A kísérleti nyomtatott áramköri lapokon három darab kondenzátor letolásakor fellépő nyírásos erőt mértem (a teszt során fellépő nyírásos erőt határozza meg a műszer). Az alkatrész nyírásos tesztje során a letoló szerszám függőleges irányban mozog a NYÁK lap síkjával párhuzamosan (4.13. ábra). Kompozit típusonként 6 db mérést végeztem.



4.13. ábra. A nyíróerő meghatározására alkalmazott alkatrész nyírási teszt vázlatos ábrája.

5. EREDMÉNYEK: SiC mikro- illetve nanorészecskére leválasztott fémrészecskék hatása az ólommentes forraszkompozitban

Az alábbi fejezetben bemutatom a PhD kutatómunkám során elért eredményeket. Külön fejezet tartalmazza a SiC mikro- és nanorészecskére leválasztott fémrészecskék elemzését, továbbá egy-egy alfejezetben mutatom be a SiC-fémrészecske-forraszanyag rendszert ólommentes forraszkompozit formájában.

5.1. SiC mikro- illetve nanorészecske felületére leválasztott fémrészecskék jellemzése

Az autokatalitikus Ni-P leválasztást és a minták elnevezését a **4.2. ábra** alapján végeztem. Készítettem különböző felületaktiváló módszer alkalmazásával leválasztást (Ni-P1, Ni-P2), illetve a Ni-P fürdő koncentrációját is változtattam (Ni-P(30), Ni-P(60)), továbbá vizsgáltam a ezen paraméterek hatását mikro-, illetve nanoméretű SiC kerámia részecske esetén is.

Az autokatalitikus Cu leválasztást és a minták elnevezését a **4.3. ábra** alapján végeztem (a Ni-P leválasztáshoz hasonlóan). Szintén két különböző felületaktiváló módszert alkalmaztam (Cu1, Cu2), a különböző Cu fürdő koncentrációt pedig Cu(16), illetve Cu(32) jelöléssel ábrázoltam. Szintén jelöltem, ha mikro-, vagy nanoméretű SiC esetén mutatom be eredményemet.

5.1.1. Autokatalitikusan leválasztott fémrészecske (Ni-P, Cu) jellemzése pásztázó elektronmikroszkóppal SiC kerámia részecske felületén

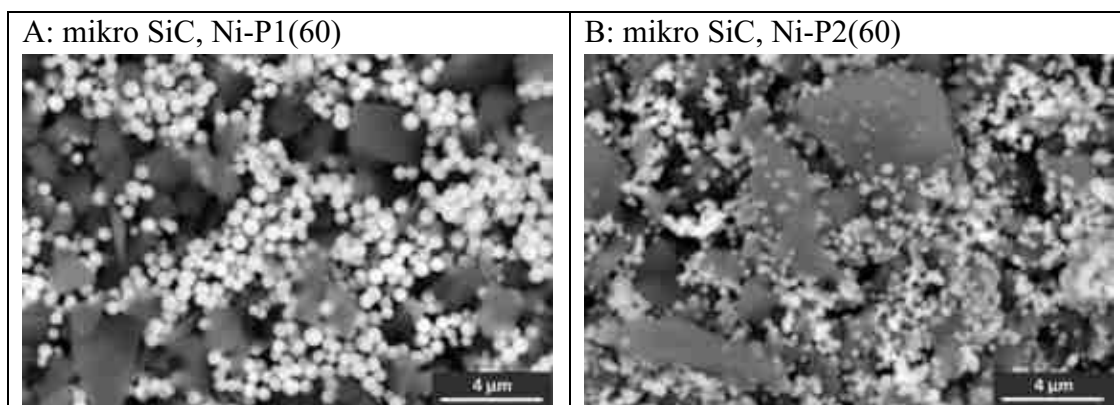
Autokatalitikusan leválasztott Ni-P jellemzése



Az **5.1. ábrán** a különböző felületaktiváló módszerek hatása látható Ni-P leválasztás során. A $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ felhasználásával (Ni-P1(60) **5.1. ábra A**) készült minta esetén a Ni-P részecskék inkább a SiC részecskék között helyezkednek el. A tejsav, nátrium-hipofoszfát felhasználásával (Ni-P2(60) **5.1. ábra B**) készült minta esetén a Ni-P részecskék megtalálhatók a SiC felületén, valamint a SiC részecskék között is, méretük kisebb az Ni-P1 kezeléshez képest. A minták összetétel elemzése során (**5.1. táblázat**) közel azonos Ni tartalmat detektáltam.

Több csíra keletkezik tejsav, nátrium-hipofoszfátos előkezelésnél, minek hatására nagyobb számban és kisebb méretben jelennek meg a felületen az adszorbeálódott (Ni-P) részecskék.

Mivel a nátrium-hipofoszfít redukálószer, így ennek az alkalmazása lehet az oka a nagyobb számú csíráképződési hely kialakulásának.



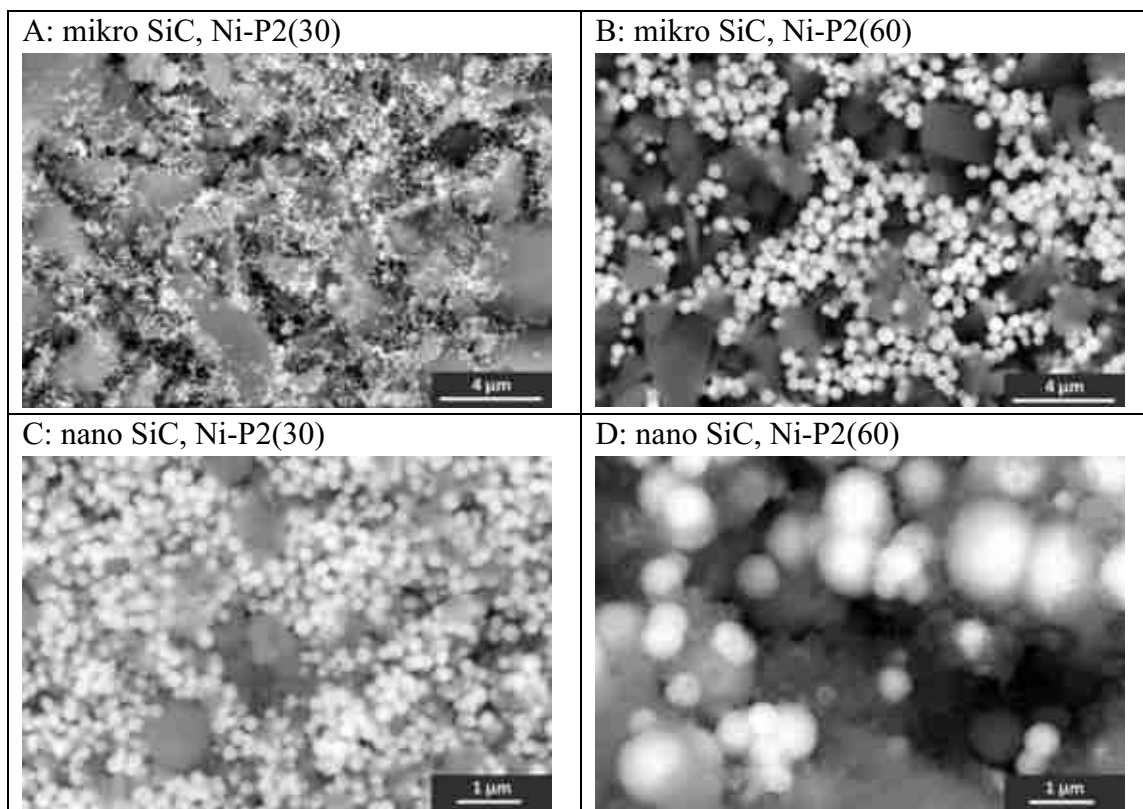
5.1. ábra. Mikroméretű SiC kerámia részecske felületére leválasztott Ni-P részecskék HF+HNO₃+ C₆H₅N₃ felhasználásával (A), valamint tejsav és Na-hipofoszfít felhasználásával (B).

5.1. táblázat Mikroméretű SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Ni-P részecskék EDS átlagelemzése különböző felületaktiváló módszer alkalmazásával.

	<i>Ni-P1(60)</i>		<i>Ni-P2(60)</i>	
	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%
<i>Si</i>	22,7	27,8	27,8	17,7
<i>P</i>	2,7	3,4	3,4	1,9
<i>Ni</i>	34,9	33,7	33,7	13,0

Az **5.2. ábrán** a mikro- (A, B) és nanoméretű (C, D) SiC részecske látható az autokatalitikus Ni-P leválasztás után. A fehér gömbök a SiC felületén az adszorbeálódott Ni-P részecskék. Mikroméretű SiC esetén a nagyobb NiSO₄ koncentráció a leválasztás során nagyobb méretű kiválásokat eredményezett. Ez a tendencia a nanoméretű SiC esetén is megfigyelhető.

Az összetétel elemzése során (**5.2. táblázat**) mikro SiC esetén a nagyobb koncentrációjú NiSO₄ oldat alkalmazása során (60 g/l, Ni-P2(60)) magasabb volt a minta Ni tartalma az alacsonyabb koncentrációval készült mintához (30 g/l, Ni-P2(30)) képest. Nanoméretű SiC esetén a magasabb koncentrációjú NiSO₄ hatására alacsonyabb lett a minta Ni tartalma. Ennek oka a nagy méretű Ni-P részecskék, melyek inhomogén eloszlást mutattak a mintában, valamint nem kötődtek a SiC-hoz. A nagyobb sókoncentráció nagyobb méretű Ni-P kiválásokat eredményez mikro-, valamint nano SiC esetén is.

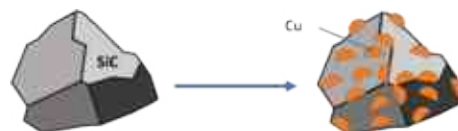


5.2. ábra. Mikro (A, B), illetve nanoméretű (C, D) SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Ni-P részecskék SEM felvétele különböző koncentrációjú $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oldat felhasználásával. A: mikro SiC, 30 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, B: mikro SiC, 60 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, C: nano SiC, 30 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, D: nano SiC, 60 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

5.2. táblázat. Mikro-, illetve nanoméretű SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Ni-P részecskék EDS átlagelemzése különböző koncentrációjú $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oldat felhasználásával.

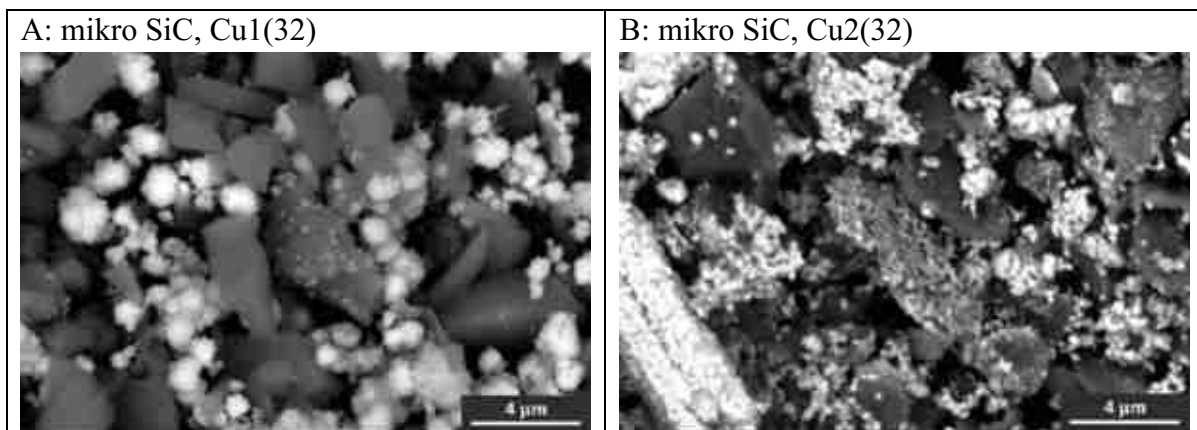
	<i>mikro SiC, Ni-P2(30)</i>		<i>mikro SiC, Ni-P2(60)</i>		<i>nano SiC, Ni-P2(30)</i>		<i>nano SiC, Ni-P2(60)</i>	
	<i>tömeg%</i>	<i>atom%</i>	<i>tömeg%</i>	<i>atom%</i>	<i>tömeg%</i>	<i>atom%</i>	<i>tömeg%</i>	<i>atom%</i>
<i>Si</i>	33,8	26,8	22,7	17,7	7,8	11,8	22,6	25,7
<i>P</i>	4,8	3,5	2,7	1,9	2,9	4,0	3,6	3,7
<i>Ni</i>	29,7	11,2	34,9	13,0	81	58,5	58,4	31,8

Autokatalitikusan leválasztott Cu jellemzése



Az **5.3. ábrán** mikroméretű SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Cu részecskék SEM felvétele látható különböző előkezelések után: (A) $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, (B) HF , SnCl_2 , AgNO_3 . A felület aktiválását követően a Cu leválasztási paraméterek és a fürdőkoncentrációk mindkét minta esetén megegyeztek. Az összetétel elemzése alapján (**5.3. táblázat**) a $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ alkalmazásakor alacsonyabb volt a minta Cu tartalma, mint a HF , SnCl_2 , AgNO_3 kombináció alkalmazásakor. Az SnCl_2 alkalmazását követően SnCl_2 kristályok váltak

ki, ám emellett az AgNO_3 -tal együttesen aktiválták a SiC felületét is. Ennek köszönhetően a kerámia részecske felületére nagyobb arányban vált ki réz.

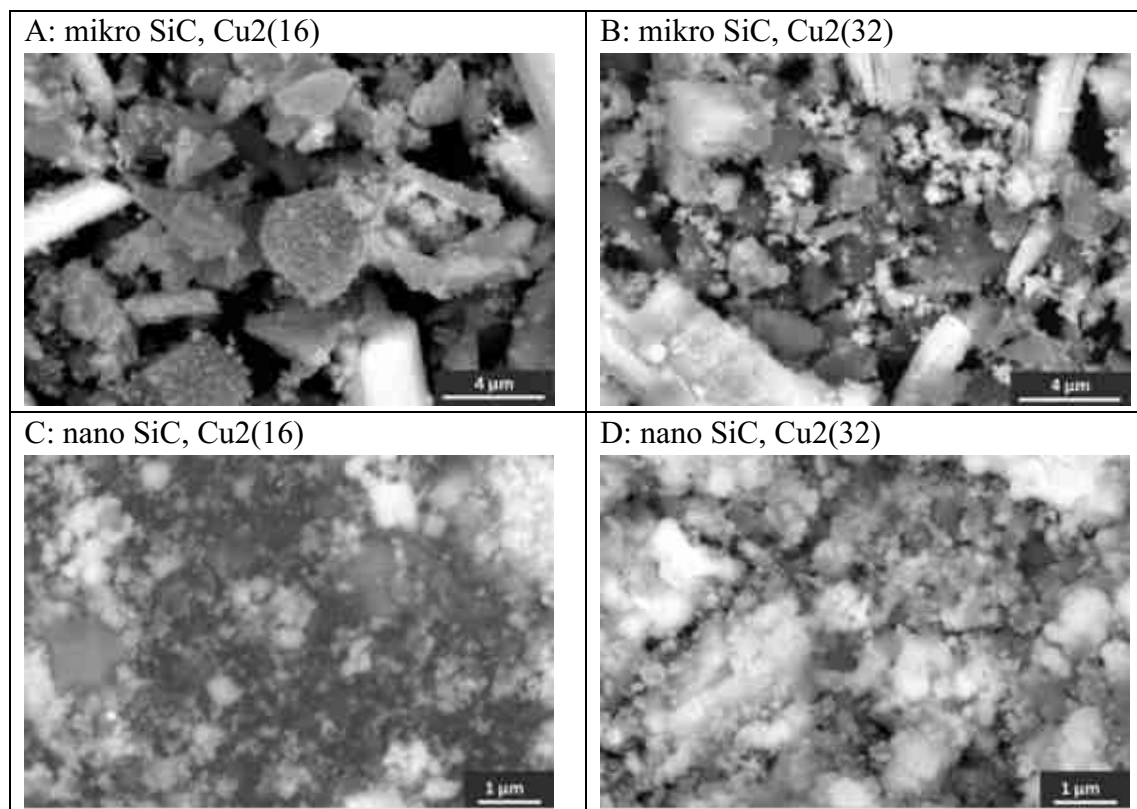


5.3. ábra. Mikroméretű SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Cu részecskék autokatalitikusan különböző előkezelések után: (A) HF+ HNO_3 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, (B) HF, SnCl_2 , AgNO_3 .

5.3. táblázat. Mikroméretű SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Cu részecskék EDS elemzése különböző felületaktiváló módszer alkalmazásával.

	<i>mikro SiC,</i> <i>Cu1(32)</i>		<i>mikro SiC,</i> <i>Cu2(32)</i>	
	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%
<i>Si</i>	21,9	16,2	16,7	21,1
<i>Cu</i>	34,0	11,1	54,3	30,4
<i>Ag</i>			4,5	1,5
<i>Sn</i>			7,1	2,2

Az **5.4. ábrán** a mikro- (A, B) és nanoméretű (C, D) SiC részecske látható az autokatalitikus Cu leválasztás után. A világos szemcsék a SiC felületén az adszorbeálódott Cu részecskék. Az összetétel elemzés alapján (**5.4. táblázat**) a nagyobb koncentrációjú CuSO_4 oldat alkalmazása során magasabb volt a minta Cu tartalma a leválasztást követően. A CuSO_4 koncentrációnak hatása van a bevonat minőségére. A nagyobb sókoncentráció kevesebb kiválást eredményez, melyek mérete nagyobb, és csoportokban helyezkednek el. Kisebb koncentráció esetén sűrűn borítja a SiC felületét a Cu. Ez a tendencia a nanoméretű SiC esetén is megfigyelhető, ám ott az alacsonyabb koncentráció is a fémrészecskék részbeni agglomerációját eredményezte.



5.4. ábra. Mikro (A, B), illetve nanoméretű (C, D) SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Cu részecskék SEM felvétele különböző koncentrációjú $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oldat felhasználásával. A: mikro SiC, 16 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, B: mikro SiC, 32 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, C: nano SiC, 16 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, D: nano SiC, 32 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5.4. táblázat. Mikro-, illetve nanoméretű SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Cu részecskék EDS elemzése különböző koncentrációjú $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oldat felhasználása esetén.

	<i>mikro SiC, Ni-Cu2(16)</i>		<i>mikro SiC, Ni-Cu2(32)</i>		<i>nano SiC, Cu2(16)</i>		<i>nano SiC, Cu2(32)</i>	
	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%	tömeg%	atom%
Si	24,6	27,2	10,7	17,0	9,7	6,2	8,9	10,0
Cu	42,8	20,9	66,1	46,5	25,0	7,0	62,3	31,0
Ag	4,0	1,1	4,2	1,7	1,0	0,2	2,3	0,7
Sn	7,5	2,0	9,4	3,5	1,2	0,2	2,6	0,7

Következtetések

SiC részecskére történő Ni-P részecske leválasztása esetén a felületaktiváló módszerek közül a tejsav és Na-hipofoszfát (Ni-P2) alkalmazása eredményezte a SiC legnagyobb felületen történő bevonását.

A fémleválasztó fürdő koncentráció hatásának vizsgálatából megállapítottam, hogy SiC mikrorészecskére történő Ni-P részecske leválasztása esetén a 30 g/l NiSO_4 oldat koncentráció (Ni-P2(30)) kisebb méretű és nagyobb darabszámú Ni-P részecskéket eredményezett a 60 g/l NiSO_4 koncentrációhoz (Ni-P2(60)) képest. Ebben az esetben (30 g/l) a SiC felületének nagyobb

részt borította kiválás, illetve kisebb mennyiségben fordult elő fémrészecske nélküli SiC a 60 g/l NiSO₄ koncentrációhoz képest.

Nanométerű SiC alkalmazásával szintén a 30 g/l NiSO₄ koncentrációjú oldat alkalmazása (Ni-P2(30)) eredményezett kisebb méretű és nagyobb darabszámú Ni-P részecskét.

SiC részecskére történő Cu részecske leválasztásakor a felület aktiválása során a háromlépcsős előkezelés (HF, SnCl₂, AgNO₃; Cu₂) bizonyult eredményesebbnek, alkalmazásával a SiC felületének nagyobb részét borítja réz, a részecskék kevésbé agglomerálódtak a Cu1 (HF+HNO₃+C₆H₅N₃) előkezeléshez képest.

SiC mikrorészecskére vonatkozóan alacsonyabb koncentrációjú (Cu2(16), 16 g/l CuSO₄) oldat alkalmazása eredményez több fémrészecskét a felületen. A részecskék egyenletes eloszlásban borítják a SiC felületét.

Nano SiC esetén a Cu részecskék csoportosulása megfigyelhető a kisebb (Cu2(16), 16 g/l CuSO₄) és a nagyobb (Cu2(32), 32 g/l CuSO₄) koncentráció esetén is, ugyanakkor kisebb CuSO₄ koncentráció esetén (Cu2(16), 16 g/l CuSO₄) sűrűn borítja a SiC felületét a Cu.

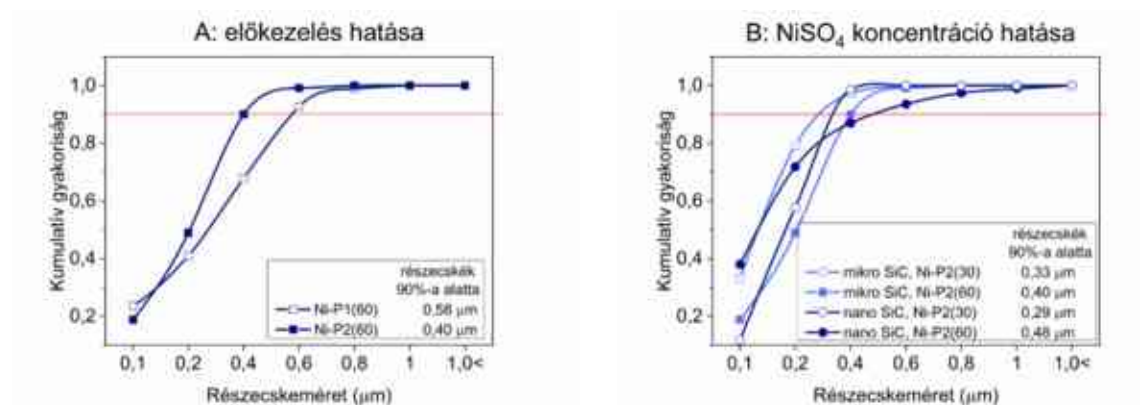
5.1.2. Fémrészecskék (Ni-P, Cu) méreteloszlása

A 4.2.2 fejezetben bemutatott macro program segítségével feldolgoztam a SiC mintákról készült SEM felvételeket. A felületen adszorbeálódott részecskék méreteloszlását hasonlítottam össze az előállítási módok szerint.

A SiC kerámia részecske felületére leválasztott Ni-P, illetve Cu fémrészecskék képelemzése során kapott vetített területekből meghatároztam a fémrészecskék átmérőjét. Az átmérőkből készítettem kumulatív eloszlásgörbéket, melyek alapján minősítettem a fémleválasztás során alkalmazott paramétereket. Az előkezelés és a koncentráció hatását vizsgáltam, mivel ezek a paraméterek erősen befolyásolják a leválasztás (és ezáltal később a forraszkompozit) minőségét. A fémleválasztás egyik célja a SiC fajlagos felületének növelése, amit a kis átmérőjű és nagy fajlagos felületű fémszemcsék biztosítanak.

Az **5.5. ábra** a SiC részecske felületére leválasztott Ni-P fémrészecskék kumulatív méreteloszlását mutatja be. Az összehasonlítások során az előkezelés és a koncentráció hatását vizsgáltam, mivel ezen paraméterek befolyásolják a leválasztás minőségét. A Ni-P2 (C₃H₆O₃+NaH₂PO₂) felületaktiválás alkalmazása esetén a részecskék 90%-a 0,4 µm alatti átmérőjű, szemben a Ni-P1 (HF+HNO₃+C₆H₅N₃) előkezeléssel, melynél 0,58 µm alatti a fémrészecskék 90%-a (**5.5. ábra A**).

Mikrométerű SiC esetén (**5.5. ábra B**) 30 g/l NiSO₄ (Ni-P2(30)) alkalmazásakor keletkezett Ni-P részecskék 90%-a 0,33 µm alatti átmérőjű. A nagyobb, 60 g/l NiSO₄ koncentrációnál (Ni-P 2(60)) a részecskék 90%-a 0,4 µm alatti átmérőjű. A Ni-P fürdő koncentrációja hasonló hatással volt a fémszemcsék méreteloszlására mindkét méretű SiC esetén (**5.5. ábra B**). Nanométerű SiC alkalmazásakor a Ni-P részecskék darabszáma kétszer annyi, mint mikro SiC esetén. 30 g/l NiSO₄ koncentrációnál (Ni-P 2(30)) a részecskék 90%-a 0,29 µm alatti, míg Ni-P(60) esetén a fémrészecskék 90%-ának átmérője 0,48 µm alatti.

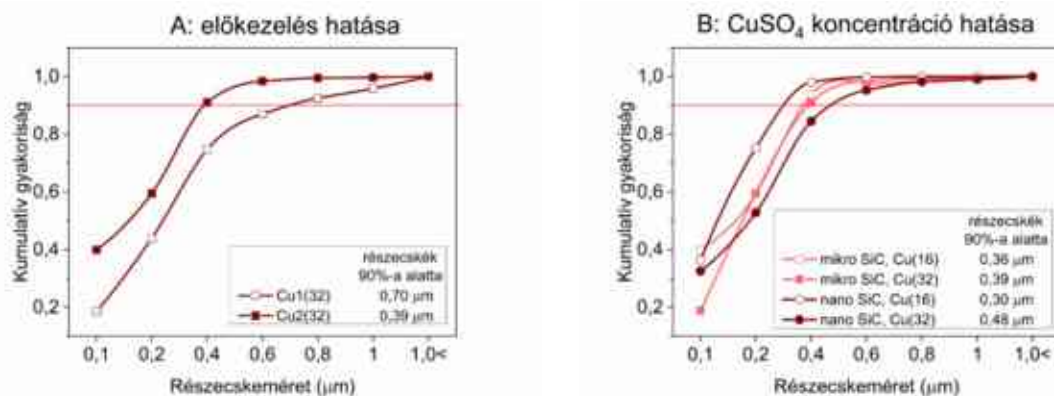


5.5. ábra. Mikro-, illetve nanoméretű SiC felületére leválasztott Ni-P részecskék kumulatív méreteloszlása. A: eltérő előkezelés hatása, B: NiSO₄ koncentráció hatása.

Rézleválasztás esetén az eloszlásgörbék bizonyítják, hogy a „Cu2” (HF+SnCl₂+AgNO₃) előkezelés alkalmazása kisebb méretű részecskéket eredményezett (5.6. ábra A). Cu1 (HF+HNO₃+C₆H₅N₃) esetén a részecskék 90%-a 0,7 μm alatti, míg Cu2-nél a fémrészecskék átmérője többnyire 0,39 μm alatti.

Mikro SiC esetén (5.6. ábra B) nem volt számottevő különbség a rézrészecskék számában és méreteloszlásában a két koncentráció között (Cu2(16)-16 g/l, Cu2(32)-32 g/l CuSO₄), a legkisebb (0,1 μm alatti) mérettartományt leszámítva. A 0,1 μm alatti Cu részecskék aránya 16 g/l CuSO₄ oldatos (Cu2(16)) leválasztásnál dupla akkora, mint 32 g/l CuSO₄ oldatnál (Cu2(32)). 16 g/l CuSO₄ esetében (Cu2(16)) a fémrészecskék 90%-a 0,36 μm alatti, a 32 g/l CuSO₄ koncentrációjú mintában (Cu2(32)) a Cu részecskék 90%-a 0,39 μm alatti.

Nano SiC esetén a Cu részecskék darabszáma jóval magasabb volt kis (16 g/l) CuSO₄ koncentrációnál (5.6. ábra B). A 16 g/l CuSO₄ koncentrációjú nano SiC esetében (Cu2(16)) a fémrészecskék 90%-a 0,3 μm alatti, ezzel szemben a 32 g/l CuSO₄ koncentrációval készített mintában (Cu2(32)) a Cu részecskék 90%-a 0,48 μm alatti.



5.6. ábra. Mikro-, illetve nanoméretű SiC felületére leválasztott Cu részecskék kumulatív méreteloszlása. A: eltérő előkezelés hatása, B: CuSO₄ koncentráció hatása.

Következtetések

SiC részecskére történő Ni-P leválasztásakor a Ni-P2 ($C_3H_6O_3+NaH_2PO_2$) felületaktiválás eredményezte a kisebb méretű kiválásokat (90%-a $0,4 \mu m$ alatti), szemben a Ni-P1 ($HF+HNO_3+C_6H_5N_3$) előkezeléssel (amelynél a részecskék 90%-a $0,58 \mu m$ alatti).

Mikroméretű SiC-ra történő Ni-P leválasztás esetén 30 g/l $NiSO_4$ (Ni-P2(30)) alkalmazásakor keletkezett Ni-P részecskék 90%-a $0,33 \mu m$ alatti, míg 60 g/l $NiSO_4$ koncentrációnál (Ni-P 2(60)) a részecskék 90%-a $0,4 \mu m$ alatti átmérőjű volt. Nanoméretű SiC alkalmazásakor 30 g/l $NiSO_4$ oldattal a részecskék 90%-a $0,29 \mu m$ alatti, míg 60 g/l $NiSO_4$ esetén a fémrészecskék 90%-ának átmérője $0,48 \mu m$ alatti volt.

SiC részecskére történő rézleválasztás esetén a Cu1 ($HF+HNO_3+C_6H_5N_3$) előkezeléssel a részecskék 90%-a $0,7 \mu m$ alatti, míg Cu2-nél ($HF+SnCl_2+AgNO_3$) a fémrészecskék átmérője többnyire $0,39 \mu m$ alatti volt.

Mikro SiC esetén a legkisebb mérettartományban van különbség Cu2(16) (16 g/l $CuSO_4$), javára. 16 g/l $CuSO_4$ esetében (Cu2(16)) a fémrészecskék 90%-a $0,36 \mu m$ alatti, a 32 g/l $CuSO_4$ koncentrációjú mintában (Cu2(32)) a Cu részecskék 90%-a $0,39 \mu m$ alatti volt. A 16 g/l $CuSO_4$ koncentrációjú nano SiC esetében (Cu2(16)) a fémrészecskék 90%-a $0,3 \mu m$ alatti, ezzel szemben a 32 g/l $CuSO_4$ koncentrációval készített mintában (Cu2(32)) a Cu részecskék 90%-a $0,48 \mu m$ alatti volt.

5.1.3. Fajlagos felület hatása: SSA, VSSA, S_V

A 4.2.3. fejezetben kifejtettem, hogy a tömegre vonatkoztatott fajlagos felület mellett a térfogati fajlagos felületnek (VSSA) is fontos szerepe van az anyagok jellemzése során. Ezért a mért SSA értékekből a 4.2.3. fejezetben levezetett módon meghatároztam a VSSA értékeket. Ehhez a SiC(Ni-P) és SiC(Cu) minták sűrűségére (ρ) volt szükségem, amelyet az EDS elemzés alapján határoztam meg (Ni, P, Cu tartalom) a (11) egyenletet alkalmazva (**5.5. táblázat**). A térfogati fajlagos felületet (VSSA) a (10) egyenlet felhasználásával a tömegre vonatkoztatott fajlagos felületből (SSA, BET) és a minták sűrűségéből számítottam ki. Az **5.5. táblázat** a SiC(Ni-P) minták eredményét tartalmazza.

A nikkell és a réz sűrűsége is több, mint kétszerese a SiC részecske sűrűségének, melyből az következik, hogy jelentős hatással van a BET értékekre. Egységnyi tömegű SiC sokkal nagyobb mennyiségű részecskét tartalmaz, mint ugyanazon tömegű nikkellel vagy rézzel bevont SiC.

A SiC sűrűsége: $\rho_{SiC}=3,21 \text{ g/cm}^3$

A réz sűrűsége: $\rho_{Cu}=8,96 \text{ g/cm}^3$

A nikkell sűrűsége: $\rho_{Ni}=8,90 \text{ g/cm}^3$

A foszfor sűrűsége: $\rho_P=1,83 \text{ g/cm}^3$

5.5. táblázat. A SiC(Ni-P) részecske Ni-, és P-tartalma, számított sűrűsége és a kétféle fajlagos felület (SSA, VSSA).

	<i>mikro SiC</i>	<i>nano SiC</i>	<i>mikro SiC Ni-P1(60)</i>	<i>mikro SiC Ni-P2(30)</i>	<i>mikro SiC Ni-P2(60)</i>	<i>nano SiC Ni-P2(30)</i>	<i>nano SiC Ni-P2(60)</i>
<i>Ni-tartalom, tömeg%</i>	-	-	34,91	29,70	33,74	81,01	58,03
<i>P-tartalom, tömeg%</i>	-	-	2,74	4,81	3,44	2,92	3,60
<i>SSA, (m²/g)</i>	4,40	25,94	2,44	9,37	3,75	13,74	7,92
<i>ρ, (g/cm³)</i>	3,21	3,21	5,16	4,83	5,08	7,79	6,48
<i>VSSA, (SSA*ρ, m²/cm³)</i>	14,12	83,27	12,59	45,29	19,05	106,90	51,35

A SiC(Ni-P) mintákhoz hasonlóan a SiC(Cu) esetén szintén meghatároztam a térfogati fajlagos felület (VSSA) értékeket. Az **5.6. táblázat** a SiC(Cu) minták eredményét tartalmazza.

5.6. táblázat. A SiC(Cu) részecske Ni-, és P-tartalma, számított sűrűsége és a kétféle fajlagos felület (SSA, VSSA).

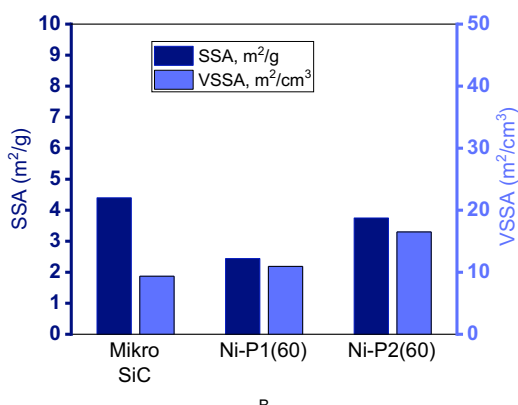
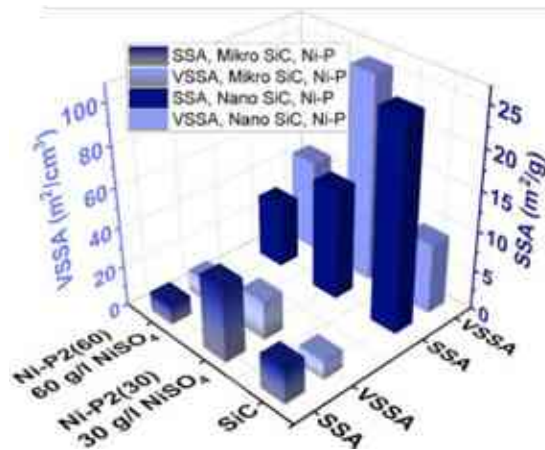
	<i>micro SiC</i>	<i>nano SiC</i>	<i>mikro SiC Cu1(32)</i>	<i>mikro SiC Cu2(16)</i>	<i>mikro SiC Cu2(32)</i>	<i>nano SiC Cu2(16)</i>	<i>nano SiC Cu2(32)</i>
<i>Cu-tartalom, tömeg%</i>	-	-	34,24	42,81	54,30	54,03	59,71
<i>SSA, (m²/g)</i>	4,40	25,94	2,18	8,66	7,31	18,50	10,51
<i>ρ, (g/cm³)</i>	3,21	3,21	5,17	5,67	6,33	6,32	6,64
<i>VSSA, (SSA*ρ, m²/cm³)</i>	14,12	83,27	11,26	49,13	46,27	116,85	69,82

A fémrészecskéket (Ni-P, Cu) tartalmazó SiC részecskék SSA és VSSA fajlagos felületét összehasonlítottam és megvizsgáltam a fémleválasztás paramétereinek a fajlagos felületre gyakorolt hatását. A SiC részecskétől különálló fémrészecske csoportosulások nagyjából az összes leválasztott részecske 3-5 térfogat%-át teszik ki, mely nem befolyásolja jelentősen a mérési eredményeket, így nem választottam el azokat az elemzés során. Természetesen a bevonat nélküli SiC részecske esetén is elvégeztem a méréseket. A különböző felületaktiválási eljárások hatását a leválasztott Ni-P-ra az **5.7. ábra** mutatja be. Az SSA értéke mindkét leválasztás során (*Ni-P1: HF+HNO₃+C₆H₅N₃*, *Ni-P2*) csökkent a SiC mintához képest, ám a VSSA a „*Ni-P2*” (C₃H₆O₃+NaH₂PO₂) előkezelésnél nőtt (**5.7. ábra A**).

Mikrométerű SiC esetén a kisebb koncentrációjú (30 g/l NiSO₄, *Ni-P2(30)*) minta SSA és VSSA értéke is nagyobb lett a SiC mintához képest. A nagyobb koncentrációjú oldattal készült minta esetén (*Ni-P2(60)*) az SSA értéke csökkent, míg a VSSA nőtt a kiindulási SiC-hoz képest (**5.7. ábra B**).

Nanométerű SiC minták esetén mindkét fajlagos felületi érték változása nagyobb mértékű volt, mint a mikrométeres SiC-nál (**5.7. ábra B**).

A: előkezelés hatása

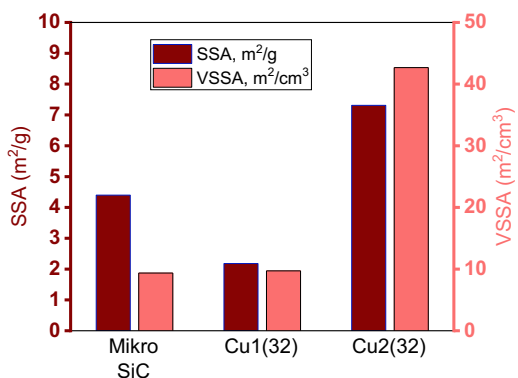
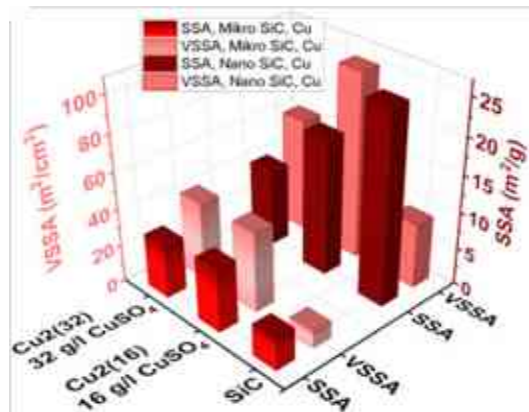
B: NiSO₄ koncentráció hatása

5.7. ábra. Kétféle fajlagos felület (SSA, VSSA) összehasonlítása SiC mikro- és nanorészecskére leválasztott Ni-P részecskék esetén. A különböző felületaktiválás hatása (A) és a NiSO₄ koncentráció hatása (B).

A különböző fajlagos felület értékek összehasonlítását SiC mikro-, illetve nanorészecskére leválasztott Cu esetén az **5.8. ábra** szemlélteti. A különböző felületaktiváló módok esetén az SSA és a VSSA is a „Cu2” előkezelés esetén volt a legnagyobb. A térfogati fajlagos felület (VSSA) négyszeresére nőtt a SiC-hoz képest. Mikroméretű SiC esetén mind az SSA, mind a VSSA hasonló tendenciát mutatott mindkét (Cu2(16), Cu2(32)) koncentrációnál (**5.8. ábra B**).

Nano SiC esetén az SSA érték mindkét koncentrációnál csökkent, ezzel szemben a VSSA értéke mindkét esetben nőtt a réz nanorészecskéket nem tartalmazó SiC eredményéhez képest (**5.8. ábra B**).

A: előkezelés hatása

B: CuSO₄ koncentráció hatása

5.8. ábra. Kétféle fajlagos felület (SSA, VSSA) összehasonlítása SiC mikro- és nanorészecskére leválasztott Cu részecske esetén. A különböző felületaktiválás hatása (A) és a CuSO₄ koncentráció hatása (B).

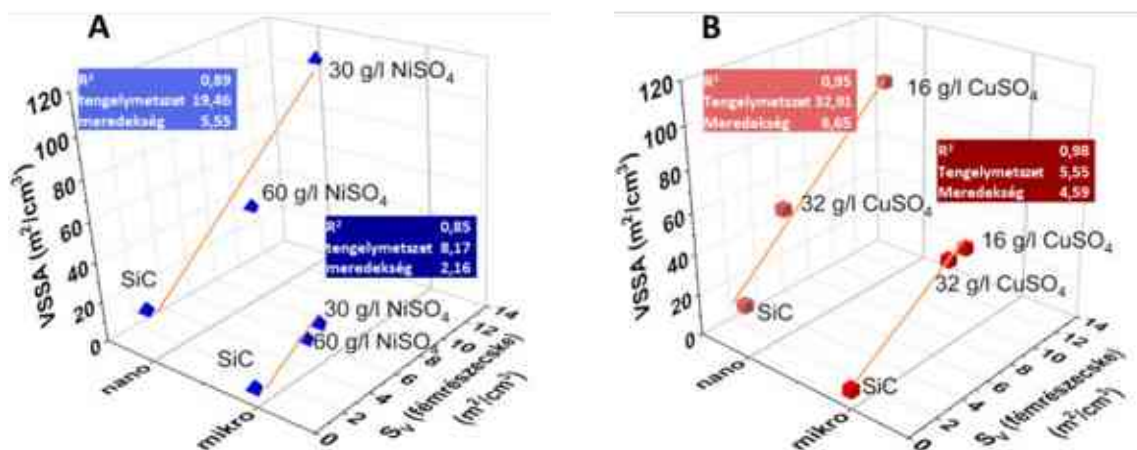
A 4.2.2. fejezetben a (8) és a (9) egyenletek felhasználásával meghatároztam a SiC felületén lévő fémrészecskék (S_V) fajlagos felületét. Ezután megvizsgáltam a korrelációt a BET mérésből számított VSSA és a képelemzésből meghatározott S_V értékek között. A vizsgálat során felhasználtam a leválasztás nélküli SiC mikro- és nanorészecske VSSA értékeit, melyeknél az S_V értéke 0.

Mikro és nano SiC esetén a Ni-P(30) és Ni-P(60) minták VSSA és S_V értékei közötti korreláció az **5.9.A ábrán** látható. Megállapítható, hogy mindkét típusú fajlagos felület növelhető az oldat koncentrációjának csökkentésével.

Mikro és nano SiC esetén a Cu(16) és Cu(32) minták VSSA és S_V értékei közötti korreláció az **5.9.B ábrán** látható. A fajlagos felületek közötti korreláció megegyezik a Ni-P mintáknál tapasztaltakkal.

A minták VSSA értékét a SiC részecske felületére leválasztott fémrészecskék fajlagos felülete befolyásolja, így a VSSA mellett az S_V (képelemzésből meghatározva) is alkalmas a fémleválasztás osztályozására. A két módszer közötti különbség a részecskék morfológiájából adódik.

A korrelációs együttható (R^2) minden esetben nagyobb volt, mint 0,85. Az erős korreláció azt mutatta, hogy a részecskék alakja nagyon hasonlít a félgömbhöz. A BET módszerrel számított VSSA független volt a morfológiától és jól korrelált a képelemzés (S_V) eredményével. Ez a jelenség igazolja a képelemzés alkalmazhatóságát a minták objektív minősítésében.



5.9. ábra. Az autokatalitikusan leválasztott Ni-P (A) és Cu (B) fémrészecskék SEM felvételek alapján képelemzéssel meghatározott ($S_{V(\text{fémrészecske})}$) fajlagos felületének összehasonlítása a számított fajlagos felülettel (VSSA).

Következtetések

A BET fajlagos felületből (SSA) az összetétel és a sűrűség alapján meghatároztam a térfogati fajlagos felületet (VSSA), amely független a tömegtől. A VSSA eredmények korrelálnak a fémrészecske-átmérő eloszlásával.

SiC részecskére történő Ni-P részecske leválasztás esetén az SSA értéke mindkét felületaktiválás (Ni-P1 (HF+HNO₃+C₆H₅N₃), Ni-P2 (C₃H₆O₃+NaH₂PO₂)) esetén csökkent, ám a VSSA a „Ni-P2” előkezelésnél nőtt. Mikroméretű SiC esetén a kisebb koncentrációjú (30 g/l NiSO₄, Ni-P2(30)) minta SSA és VSSA értéke is nagyobb lett a kiindulási SiC, valamint a nagyobb koncentrációjú (60 g/l NiSO₄, Ni-P2(60)) oldattal előállított mintához képest. Nano

SiC esetén míg az SSA a NiSO_4 oldat koncentráció növekedésével folyamatosan csökkent, addig a VSSA a kisebb koncentrációjú (30 g/l NiSO_4 , Ni-P(30)) mintánál lett a legnagyobb.

SiC részecskére történő Cu részecske leválasztásakor az SSA és a VSSA is a „Cu2” ($\text{HF}+\text{SnCl}_2+\text{AgNO}_3$) előkezelés esetén nagyobb, mint a SiC és a Cu1 ($\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) minták értékei. Mikro SiC esetén a leválasztott Cu részecskék növelték a SSA és a VSSA fajlagos felületet a fémrészecskét nem tartalmazó SiC-hoz képest, amely 16 g/l CuSO_4 alkalmazásakor (Cu2(16)) nagyobb mértékben nőtt.

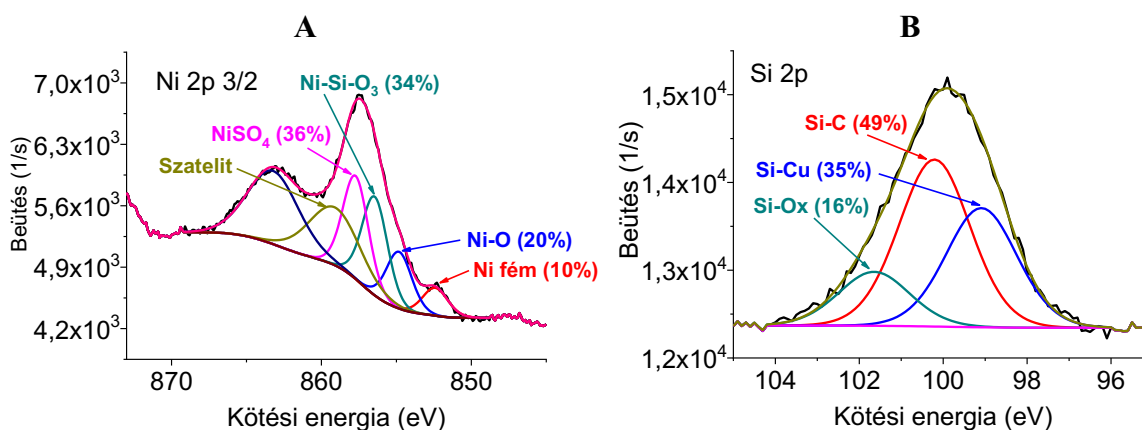
Nano SiC esetén az SSA érték mindkét koncentrációnál (16 g/l CuSO_4 (Cu2(16) és 32 g/l CuSO_4 (Cu2(32)) csökkent a kiindulási SiC mintához képest, ezzel szemben a VSSA mindkét CuSO_4 koncentrációnál nőtt, 16 g/l CuSO_4 alkalmazásával volt a legnagyobb.

A minták VSSA és S_V értékei között erős korreláció van, ami bizonyítja a képelemzés alkalmazhatóságát az objektív minősítésben. Mindkét típusú fajlagos felület növelhető az oldat koncentrációjának csökkentésével.

5.1.4. XPS elemzés

A SiC mikrorészecske felületére leválasztott Ni-P, illetve Cu részecske minták felületén lévő összes elem kémiai állapotának meghatározására röntgen-fotoelektron spektroszkópiát (XPS) alkalmaztam. Ni-P leválasztás esetén a Ni 2p nagy felbontású spektrum (5.10. ábra A) fémes Ni és némi Ni-oxid jelenlétét mutatja. A NiSO_4 csúcsa azt jelzi, hogy a fémleválasztás után Ni-só maradt az oldatban. A Ni-Si-O₃ csúcsa a SiC és a fémrészecske közötti tapadást igazolja.

Cu-leválasztás esetén (5.10. ábra B) a Si 2p spektrum felbontása történt meg, mely során Si-C és Si-O kötést detektáltam, ami a szubsztrát anyagából adódik. A mintában Si-Cu kötés is jelen van, ami az adhéziót igazolja a fémrészecske és a SiC szubsztrát között.



5.10. ábra. A SiC mikrorészecske felületére leválasztott Ni-P részecske XPS Ni 2p spektruma (A), illetve a SiC mikrorészecske felületére leválasztott Cu részecske XPS Si 2p spektruma (B).

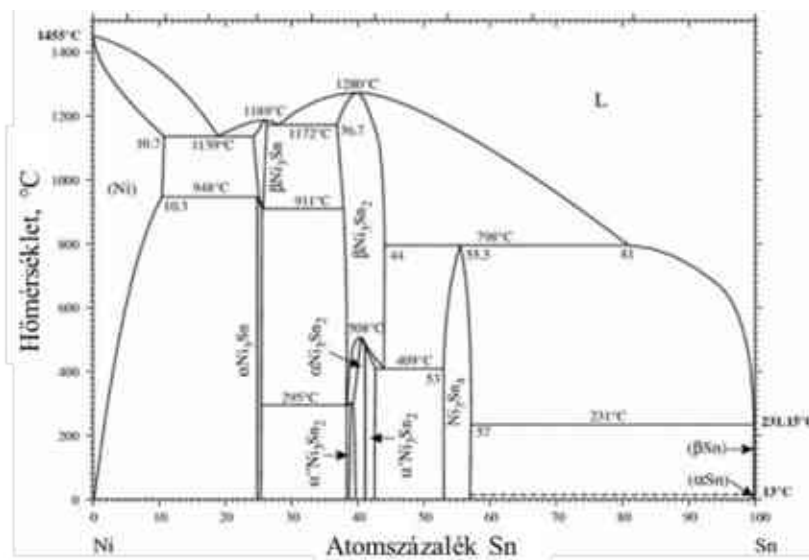
Következtetések

SiC részecskére történő Ni-P leválasztásakor a Ni-Si-O₃ csúcsa a SiC és a fémrészecske közötti tapadást igazolja.

SiC részecskére történő Cu leválasztás esetén a Si-Cu kötés is jelen van, ami az adhéziót igazolja a fémrészecske és a SiC szubsztrát között

5.2. SiC részecske–fémbevonat–SAC forrasztóanyag rendszer (ólommentes forrasztókompozit) vizsgálata

A nagyobb (17,1 μm), valamint kisebb (0,7 μm) szemnagyságú SiC(Ni-P) (4.1. ábra A, B) és SAC305 típusú ólommentes forrasztópaszta felhasználásával forrasztókompozit mintákat hoztam létre. A SiC részecske-(Ni-P) részecske-forrasztóanyag rendszert tanulmányoztam. A leválasztott fémrészecskék az ólommentes forrasztóanyaggal (mely nagy ón tartalmú) különböző vegyületeket alkotnak, amelyek elősegítik az erős kapcsolatot a kompozitot alkotó két fázis között (5.11. ábra).



5.11. ábra. A Ni-Sn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [155].

5.2.1. Forrasztókompozit mikroszerkezete (SEM)

Megvizsgáltam a SAC305-SiC(Ni-P) ólommentes forrasztókompozit szövetszerkezetét újraömléses forrasztás után pásztázó elektronmikroszkóppal. Az 5.12. ábrán a forrasztókompozit keresztmetszeti csiszolatáról készült felvétel látható. A fekete területek a SiC részecskék, melyet körülvesz a SAC305 mátrix. A SiC sűrűsége kisebb, mint a forrasztóanyagé, így a részecskék túlnyomóan a forrasztókötés felső felében helyezkednek el. Készült energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDS) vizsgálat is (5.13. ábra), mely során a Ni jelenlétét igazoltam a SAC305 és SiC közötti határfelületen.



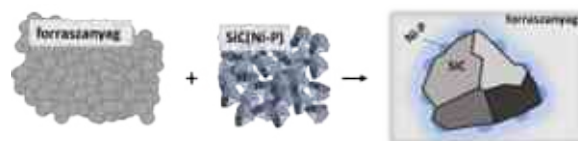
5.12. ábra. SAC305+SiC(Ni) forraszkompozit SEM vizsgálata.

	1. pont elemzése					
	<i>Elem</i>	<i>Sn</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>	<i>Ni</i>
	<i>tömeg%</i>	71,5	5,9	14,2	5,6	2,8
	2. pont elemzése					
	<i>Elem</i>	<i>Sn</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Si</i>	<i>Ni</i>
	<i>tömeg%</i>	73,3	13,9	4,4	7,3	1,1

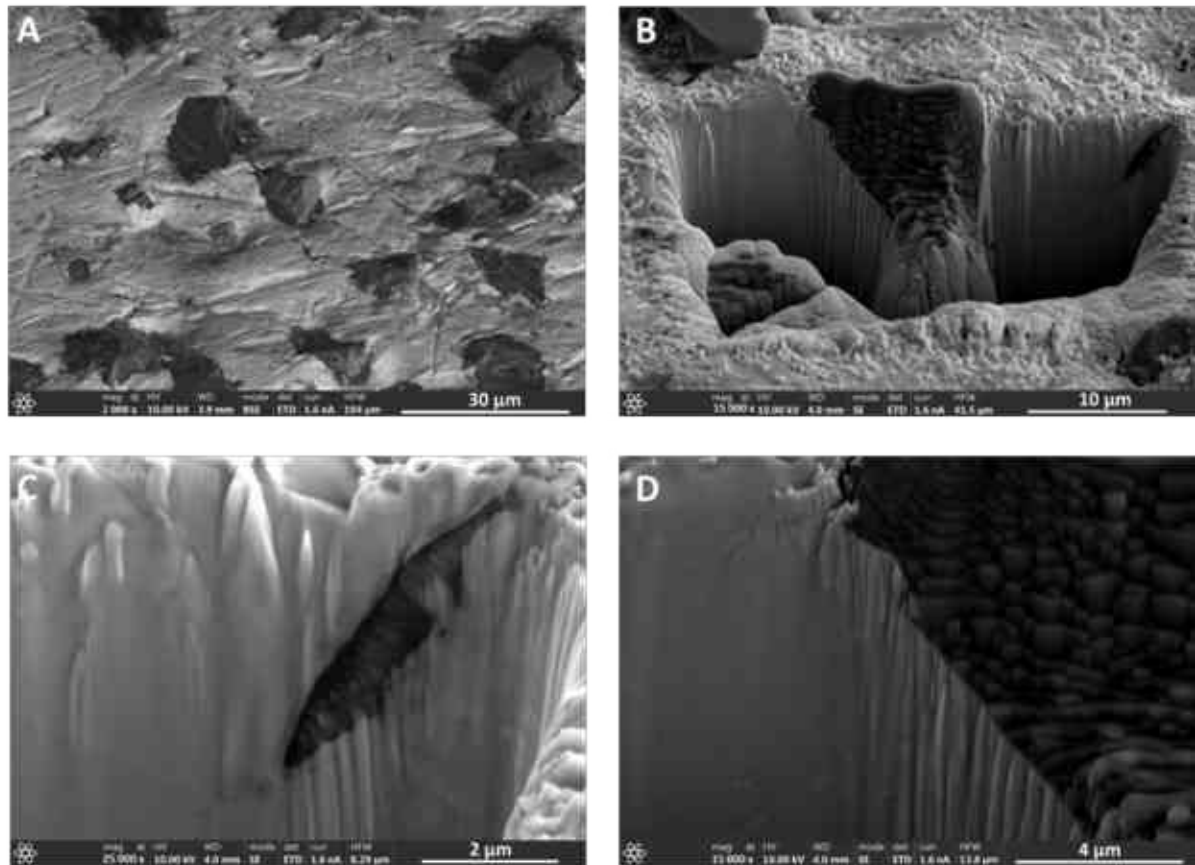
5.13. ábra. SAC305+SiC(Ni) forraszkompozit EDS vizsgálatának eredménye.

A SiC kerámia részecske töredezett (5.13. ábra), valószínűleg a két komponens határfelülete is roncsolódott, amely a mintaelőkészítésnek a következménye.

SiC részecske-(Ni-P)-forrasztóanyag határfelület vizsgálata

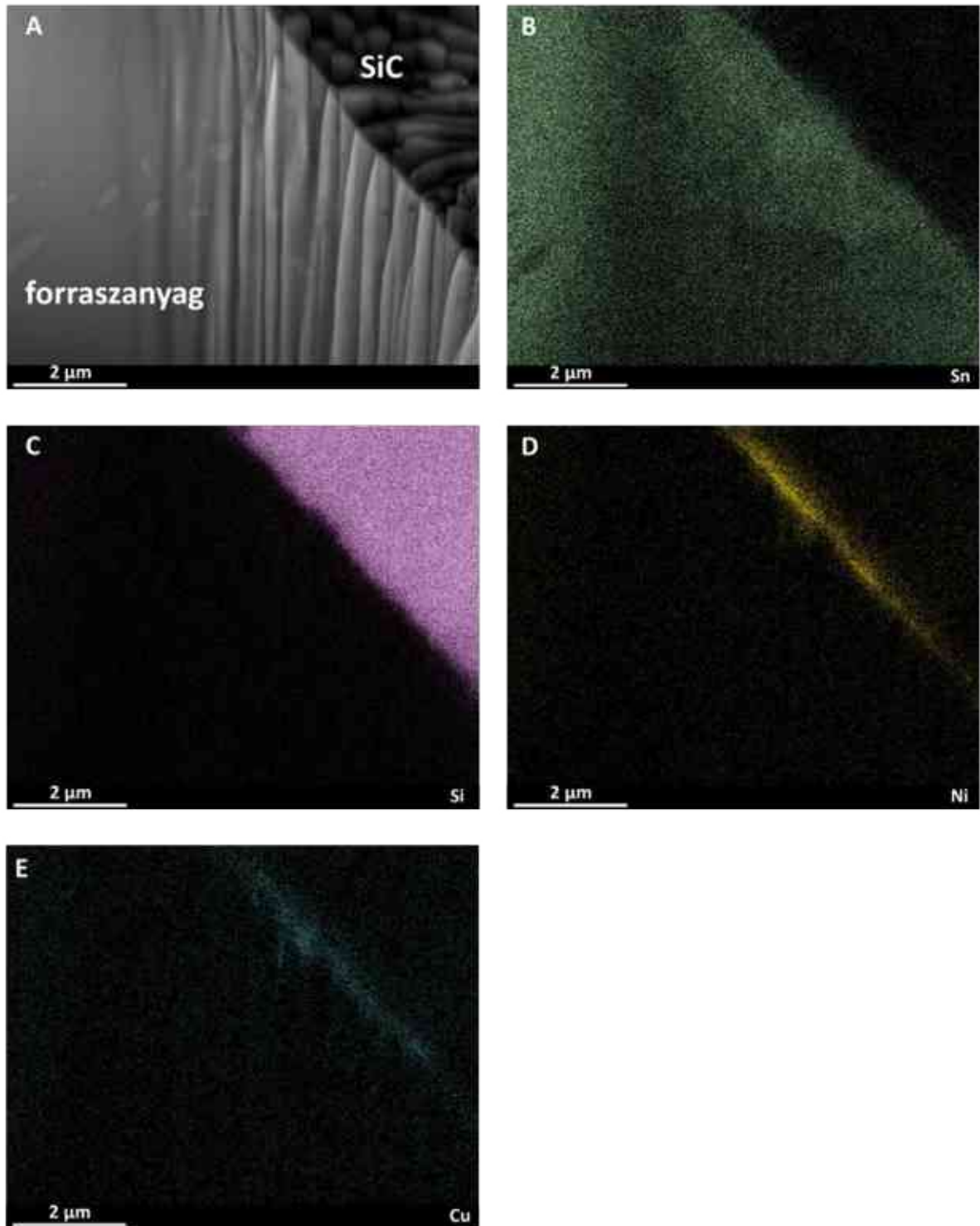


Vizsgáltam a forraszkompozit felszínét is forrasztás után. A PFIB-SEM berendezés működésének köszönhetően nem volt szükség mintaelőkészítésre, csiszolatra. A minta felszínén xenon ablációval készült bemetszés, melynek köszönhetően vizsgálhatóvá vált a SiC és a forrasztóanyag közötti határfelület. Az 5.14. ábrán a forraszkompozit minta felszíne látható. Az ionnyaláb eltérő mértékben erodálta a forrasztóanyagot és a SiC részecskét.



5.14. ábra. A SAC305-SiC(Ni-P) ólommentes forraszkompozit minta felületének PFIB SEM felvétele a bemetszés előtt (A), és a SiC, valamint a forraszanyag határfelületének metszete a bemetszés után (B-D).

A sikeres bemetszést követően energiadiszperzív spektroszkópiával megvizsgáltam a két fázis határfelületét. A bemetszés felületén az Sn, Si, Ni és Cu elemek eloszlását vizsgáltam. Az **5.15. ábrán** látható területről készült elem térkép. Az Sn és a Si eloszlásról készült felvétel alátámasztja, hogy tényleg a kompozitot alkotó SAC305 forraszanyag és a SiC kerámia határfelületét vizsgáltam. A Ni eloszlásáról készült felvételen (**5.15. ábra**) látható, hogy a Ni a határfelületen található, biztosítva a két fázis közötti adhéziót. Ez a jelenség igazolja, hogy a leválasztott Ni-P részecskék stabilan a SiC felületén maradtak a forrasztás során, nem oldódtak be az olvadékba.

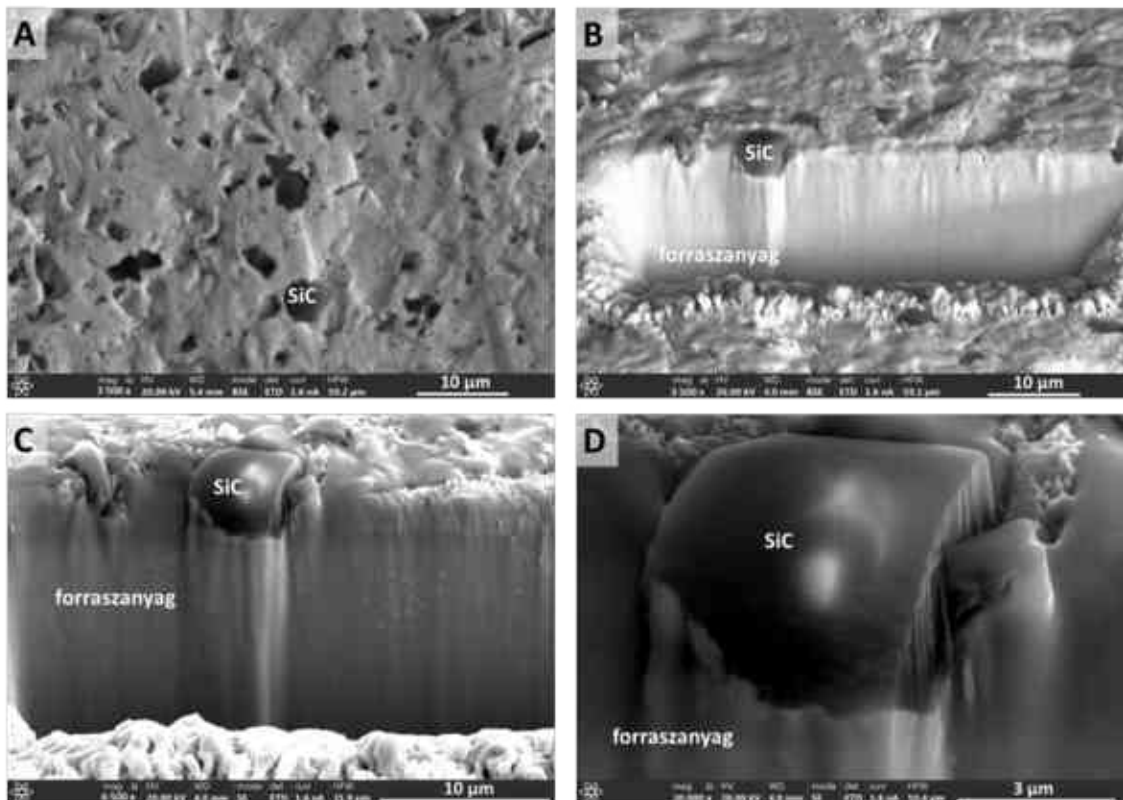


5.15. ábra. A SAC305-SiC(Ni-P) ólommentes forraszkompozit minta bemetszése után készült szekunder elektron kép (A), valamint az elemtérkép (B-E) a forraszanyag és a SiC határfelületén.

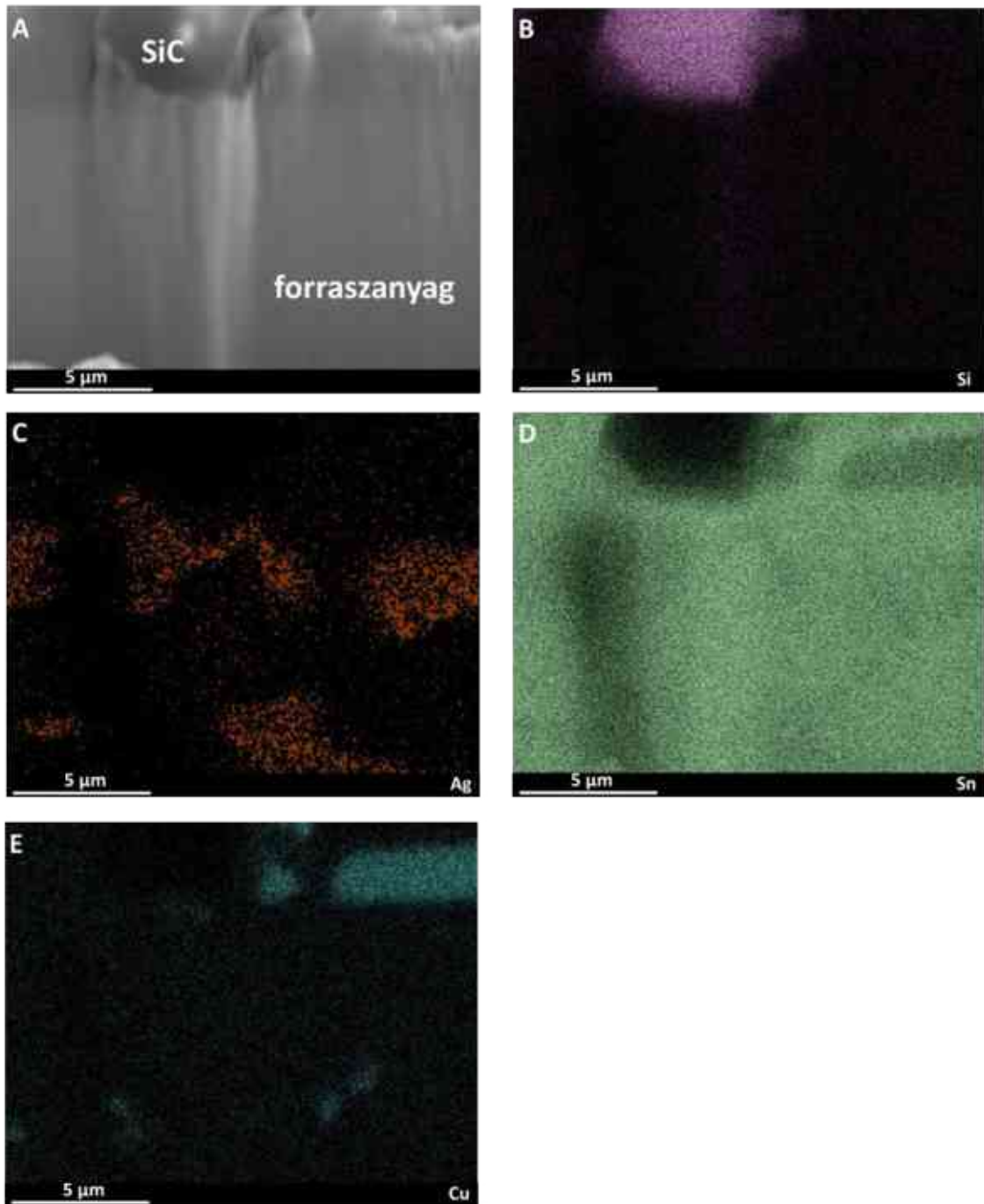
SiC részecske-Cu-forraszanyag határfelület vizsgálata



A SiC(Ni-P) mintákhoz hasonlóan a SiC(Cu) részecske felhasználásával készült ólommentes forraszkompozitban is vizsgáltam a forraszanyag és SiC kerámia részecske határfelületét. Az elemzéshez a PFIB-SEM xenon ablációval készített bemetszést alkalmaztam (5.16. ábra) A vizsgálat során az Sn, Si, Ag és Cu elemekre voltam kíváncsi (5.17. ábra). A Cu a forraszanyagban található Cu_6Sn_5 vegyülettárisok mellett megtalálható a SiC és a forraszanyag határfelületén is. Az Sn és a Cu eloszlásából arra következtettem, hogy vegyület formájában van jelen a határfelületen is.



5.16. ábra. A SAC305-SiC(Cu) ólommentes forraszkompozit minta felületének PFIB SEM felvétele a bemetszés előtt (A), és a SiC, valamint a forraszanyag határfelületének metszete a bemetszés után (B-D).



5.17. ábra. A SAC305-SiC(Cu) ólommentes forraszkompozit minta bemetszése után készült elem térkép a forrasanyag és a SiC határfelületén.

Következtetések

A SAC305-SiC(Ni-P) forrasanyag kompozit mikroszerkezetének vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a részecskék túlnyomóan a forraszkötés felső felében helyezkedtek el, melynek oka hogy a SiC sűrűsége kisebb, mint a forrasanyagé. A kompozit felszínén xenon ablációval készült bemetszés, melynek köszönhetően vizsgálhatóvá vált a SiC és a forrasanyag közötti határfelület. Az Sn, Ni, Si eloszlása alapján megállapítottam, hogy a nikkelt a SAC305 forrasanyag és a SiC határfelületen található biztosítva a két fázis közötti adhéziót.

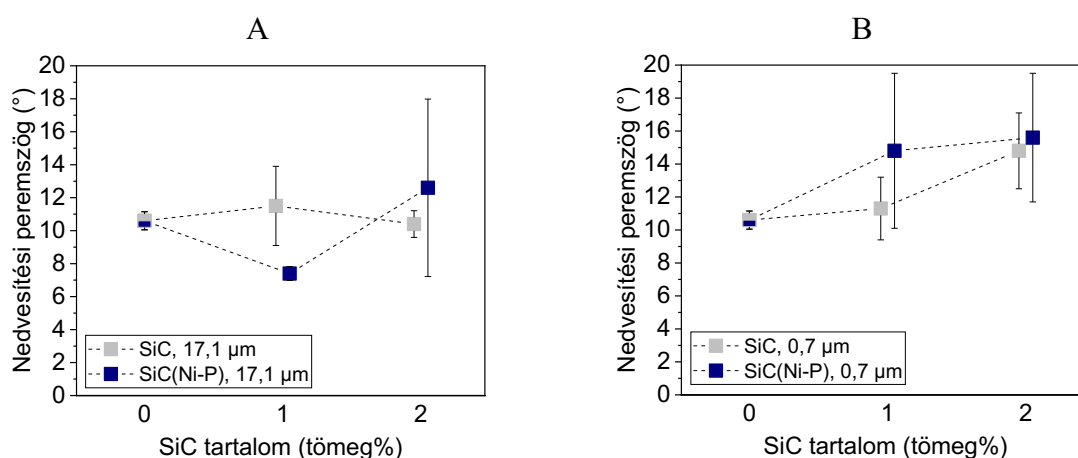
A SAC305-SiC(Cu) forraszanyag kompozitban szintén készült xenon ablációval bemetszés, melynek köszönhetően vizsgálhatóvá vált a SiC és a forraszanyag közötti határfelület. A Cu szintén megtalálható a SiC és a forraszanyag határfelületén, amely igazolta, hogy a SiC felületén a Cu stabil és biztosította a két fázis közötti adhéziót.

5.2.2. Nedvesítési peremszög FR-4 szubsztráton

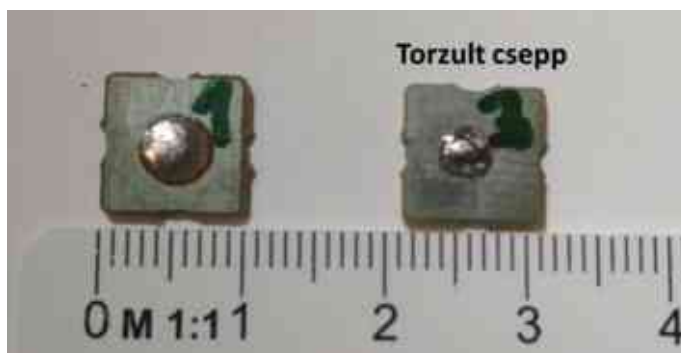
Az ólommentes forraszkompozit forraszanyag nedvesítési peremszögét mikroelektronikai ónozott szubsztráton vizsgáltam a forraszanyag-olvadék megszilárdulása után. A nagyobb- (17,1 μm), illetve a kisebb (0,7 μm) méretű SiC kerámia részecskét alkalmaztam (4.1. ábra, 5.7. táblázat) autokatalitikusan leválasztott Ni-P részecskékkel, illetve fémleválasztás nélküli SiC-ot 1, illetve 2 tömeg% arányban. A nagyobb méretű SiC részecske esetén (5.18. ábra A) a Ni-P és a SiC együttesen csökkentette a peremszöget. 2 tömeg% SiC(Ni-P) esetén megnőtt az eredmények szórása.

A kisebb méretű SiC részecske (0,7 μm) esetén (5.18. ábra B) 1 és 2 tömeg% SiC, illetve SiC(Ni-P) alkalmazásakor sem csökkent a nedvesítési peremszög. A két diagramból megállapítható, hogy a SiC(Ni-P) minták szórása a 17,1 mikrométeres szemcsék esetében 2, míg a 0,7 mikrométeres szemcsék alkalmazásakor már 1 tömeg%-nál megnövekedett. Ezt a peremszög mérés során készített forraszcsepp torzult alakja is szemléltette (5.19. ábra).

A SAC305 forraszanyag peremszög és a kompozit peremszöge között azonos szubsztráton nincs számottevő különbség, hiszen a kompozit forraszanyag összetételét a kerámia részecskék nem változtatják. A csepp és végül maga a forraszanyag viselkedését a szilárd szemcsék és a mátrix közötti nedvesítési reláció is befolyásolja, ebből adódóan a szemcsék mérete és térfogataránya alapvetően befolyásolja a peremszöget. A forraszanyag-olvadék és a szubsztrát felületére kerülő SiC kerámia részecske a forraszanyag-csepp torzulását okozza. Ám az így létrejött forraszkötés is teljesíti a követelményeket. A mikroelektronikában alkalmazott szabvány (IPC-A-610) 90°-ig elfogadja a nedvesítési peremszöget. A legtöbb ólommentes forraszanyag 20°-nál nagyobb peremszöget zár be (5.8. táblázat).



5.18. ábra. A nagyobb (A), illetve a kisebb (B)részecskeméretű SiC, illetve SiC(Ni-P) kerámia részecske nedvesítési peremszögre gyakorolt hatása ólommentes SAC305 típusú forraszkompozitban.



5.19. ábra. SAC305-SiC kompozit forraszcsepp

5.7. táblázat. A SAC305 forraszanyag, illetve a különböző méretű SiC, illetve SiC(Ni-P) kerámia részecske erősítésű kompozit nedvesítési peremszöge.

Második fázis	Peremszög (°)	Szórás
-	10,6	0,6
1 tömeg% SiC 17,1 μm	11,5	2,4
2 tömeg% SiC 17,1 μm	10,4	0,8
1 tömeg% SiC(Ni-P) 17,1 μm	7,4	0,4
2 tömeg% SiC(Ni-P) 17,1 μm	12,6	5,3
1 tömeg% SiC 0,7 μm	11,3	1,9
2 tömeg% SiC 0,7 μm	14,8	2,3
1 tömeg% SiC(Ni-P) 0,7 μm	14,8	4,7
2 tömeg% SiC(Ni-P) 0,7 μm	15,6	3,9

5.8. táblázat. Különböző ón-ólm és ólommentes forraszanyagok nedvesítési peremszöge Cu szubsztráton.

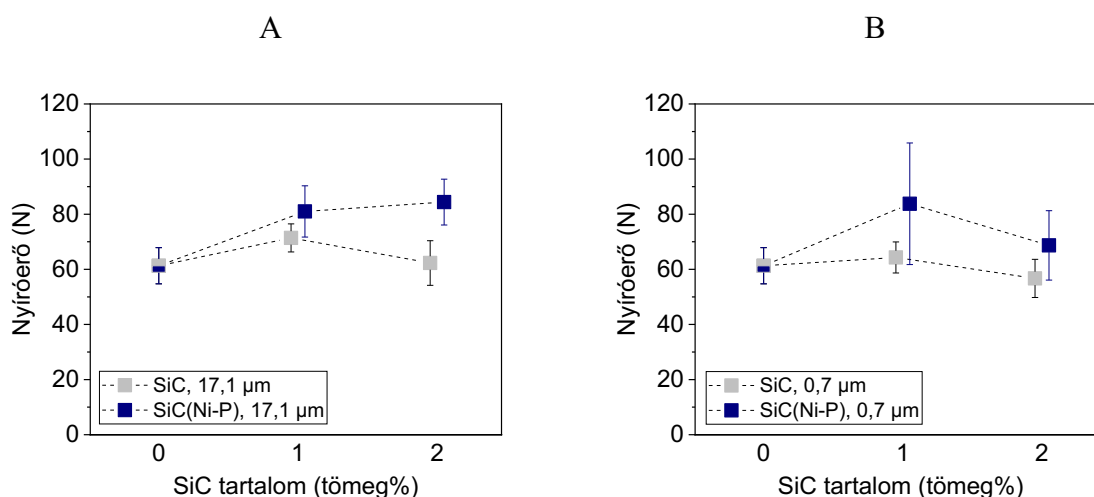
Ötvözet	Peremszög (°)	Hiv.
Sn-2,5Ag-0,5Cu	40,1	[156]
Sn-3,9Ag-0,6Cu	38,6	[157]
Sn-3,5Ag	26,9	[158]
Sn-3,5Ag-0,7Cu	49,1	[159]
Sn-3,0Ag-0,5Cu	35,0	[160]
Sn-0,7Cu	36,0	[161]
Sn-37 Pb	7,0	[162]

5.2.3. Mechanikai tulajdonságok (nyíróerő)

A forraszkötés mechanikai tulajdonságát jellemeztem az alkatrész nyírási teszt alkalmazásával (5.20. ábra, 5.9. táblázat). Ennek során az újraömlésztéses eljárással forrasztott mikroelektronikai alkatrész nyíró igénybevételekor fellépő maximális erőt mértem. A nagyobb és kisebb részecskeméretű mikro SiC-ot (fémleválasztás nélkül), illetve ezek Ni-P részecskéket tartalmazó változatait (Ni-P2(30) eljárás alapján) alkalmaztam a vizsgálatokhoz.

A nagyobb méretű SiC mikrorészecskével készült kompozitnál (SAC305-SiC) a nyíróerő a kerámia részecske hatására maximumos trend szerint nőtt, 1 tömeg% SiC részecske növelte nagyobb mértékben a nyíróerőt (5.20. ábra A). A nagyobb méretű SiC(Ni-P) részecskéket tartalmazó mintáknál (5.20. ábra A) az 1 és a 2 tömeg% részecske tartalom is hasonló mértékben növelte a nyíróerőt. A nagyobb méretű SiC, illetve SiC(Ni-P) részecskék alkalmazásánál egyértelműen a Ni tartalmú SiC növelte nagyobb mértékben a nyíróerőt (5.9. táblázat).

A kisebb méretű, Ni nélküli SiC esetén (5.20. ábra B, 5.9. táblázat) a nyíróerő 1 tömeg% SiC hozzáadásával kis mértékben nőtt, és ugyancsak maximumos trend szerint változott. A kisebb méretű SiC(Ni-P) mikrorészecske alkalmazásával 61,3 N-ról 83,8 N-ra nőtt a nyíróerő (1 tömeg% SiC(Ni-P) mintában). A kisebb méretű SiC, illetve SiC(Ni-P) részecskék alkalmazása esetén szintén a Ni tartalmú SiC növelte nagyobb mértékben a nyíróerőt (5.9. táblázat).



5.20. ábra. A nagyobb (A), illetve a kisebb (B) részecskeméretű SiC, illetve SiC(Ni-P) kerámia részecske nyíróerőre gyakorolt hatása ólommentes SAC305 típusú forraszkompozitban.

5.9. táblázat. A SAC305 forraszanyag, illetve a különböző méretű SiC, illetve SiC(Ni-P) kerámia részecske erősítésű kompozit nyírási teszt során mért nyíróerő értéke.

Második fázis	Nyíróerő (N)	Szórás
-	61,3	6,6
1 tömeg% SiC 17,1 µm	71,4	5,1
2 tömeg% SiC 17,1 µm	62,3	8,1
1 tömeg% SiC(Ni-P) 17,1 µm	81,0	9,3
2 tömeg% SiC(Ni-P) 17,1 µm	84,4	8,3
1 tömeg% SiC 0,7 µm	64,3	5,6
2 tömeg% SiC 0,7 µm	56,7	6,9
1 tömeg% SiC(Ni-P) 0,7 µm	83,8	22,1
2 tömeg% SiC(Ni-P) 0,7 µm	68,7	12,6

Következtetések

A SAC305-SiC és SAC305-SiC(Ni-P) forrasztanyag kompozit nedvesítési peremszögét mikroelektronikai ónozott szubsztráton vizsgáltam. A nagyobb méretű SiC(Ni-P) részecske esetén a Ni-P és a SiC együttesen csökkentette a peremszöget (10,6°-ról 7,4°-ra). 2 tömeg% kerámia részecske esetén megnőtt az eredmények szórása. Kisebb méretű SiC részecske esetén az általam vizsgált SiC, illetve SiC(Ni-P) mennyiség nem csökkentette a nedvesítési peremszöget, ám még így is jelentősen jobb a nedvesítés, mint az elvárt (IPC-A-610). Némely minta szórása megnőtt, mely a forraszcsepp torzult alakjából következik.

A SAC305-SiC és SAC305-SiC(Ni-P) forrasztanyag kompozit mechanikai tulajdonságát alkatrész nyírési teszt során mért nyíróerővel mértem. A nagyobb méretű SiC mikrorészecskével készült kompozitnál (SAC305-SiC) a nyíróerő a kerámia részecske hatására maximumos trend szerint nőtt. A nagyobb méretű SiC(Ni-P) mikrorészecskéből az 1 és a 2 tömeg% részecske tartalom is hasonló mértékben növelte a nyíróerőt. A nagyobb méretű SiC, illetve SiC(Ni-P) részecskék alkalmazása közül egyértelműen a Ni tartalmú SiC növelte nagyobb mértékben a nyíróerőt.

A kisebb méretű, Ni részecske nélküli SiC esetén a nyíróerő maximumos trend szerint változott, csak 1 tömeg% SiC hozzáadásával nőtt kis mértékben (61,3 N-ről 64,3 N-ra). A kisebb méretű SiC(Ni-P) mikrorészecske alkalmazásával viszont jelentősen (61,3 N-ről 83,8 N-ra) nőtt a nyíróerő (1 tömeg% SiC(Ni-P) mintában). A jelentős növekedést a kerámia és a fémrészecske együttes hatása eredményezte.

A mechanikai tulajdonságokban tapasztalt eredmények a SiC részecskék és a Ni-P együttes hatásával érhetőek el. A SiC szemcsefinomító hatással bírhat, továbbá nagy szakítószilárdságú és keménységű kerámia. A Ni-P pedig a kapcsolatot biztosítja a forrasztanyag és a SiC között.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A doktori kutatómunkám során SAC305 ólommentes forraszkompozit fejlesztésével foglalkoztam, melyet a mikroelektronika folyamatos fejlődése és a jelenlegi ólommentes forraszanyagokkal kapcsolatos problémák is indokolják. A kompozitot alkotó második fázisnak SiC kerámia részecskét alkalmaztam. A fémes tulajdonságú forraszanyag és a kerámia részecske között rossz a nedvesítés, melyet egy köztes fémes bevonat létrehozásával terveztem kiküszöbölni. A doktori munkám során a SiC-leválasztott fémrészecske-forraszanyag rendszert kutattam.

A kísérleti munkát a SiC mikro-, illetve nanorészecskére történő fémleválasztással kezdtem. Ni-P, valamint Cu részecskét választottam le a kerámia felületére. A fémleválasztáshoz többféle felületaktiváló módszert és koncentrációt alkalmaztam, melyeknek a fémrészecskék leválasztására gyakorolt hatását hasonlítottam össze mikro-, illetve nanoméretű SiC esetén is.

A SiC részecskére leválasztott fémrészecskék jellemzésére SEM, BET, XPS technikákat alkalmaztam. A fajlagos felületnek nagy szerepe van a kompozit létrehozásakor. Az eredmények felhasználásával kifejlesztettem egy objektív módszert, mely segítségével összehasonlítható lett a fémleválasztás. A gépi tanulást alkalmazó Trainable WEKA Segmentation, valamint további képfeldolgozó algoritmusok felhasználásával elvégeztem a fémrészecskék elválasztását a SiC kerámia részecskétől, továbbá szétválasztottam a fémrészecskéket egymástól. A képfeldolgozáshoz készítettem egy macro programot, így egy kattintással az alacsony kontrasztú SEM felvételekből egy szegmentált bináris képet kaptam a Fiji alkalmazásban. A bináris képen a Ni-P, Cu fémrészecskék vetített területe könnyen kinyerhető. Képelemzéssel meghatároztam a Ni-P és Cu kiválások méreteloszlását a SiC részecske felületén, mellyel jellemeztem a különböző fémleválasztási módszereket. A BET módszerrel meghatározott tömegre vonatkoztatott fajlagos felületet (SSA) átszámítottam térfogati fajlagos felületre (VSSA), amely nem a minta tömegétől, hanem a minta térfogatától függ. Így sokkal jobban szemlélteti a fajlagos felület változását a leválasztott fémrészecskék hatására. A képelemzés során nyert adatokból meghatároztam a fémrészecskék S_V fajlagos felületét, melyet összehasonlítottam a BET módszerből meghatározott VSSA fajlagos felülettel, így vizsgálva a különböző módszerek alkalmazhatóságát az általam vizsgált anyagoknál.

Ólommentes forraszkompozitot állítottam elő SAC305 típusú forraszpaszta, SiC, SiC(Ni-P) és SiC(Cu) részecskék felhasználásával. Forraszkötést hoztam létre újraömlésztési technológiával az általam tervezett és egyedileg legyártatott kísérleti NYÁK lapon, az ipari alkalmazáshoz hasonló módon. A forraszkompozitot a tisztán SAC305 tartalmú, kereskedelmi forgalomban is kapható, széles körben használt forraszanyaghoz hasonlítottam. Elemeztem a forraszkompozit szövetszerkezetét, különös tekintettel a SiC-fémrészecske-forraszanyag határfelületére. A kerámia-forraszanyag határfelületét PFIB-SEM bemetszés után elemeztem, hogy elkerüljem a határfelület roncsolódását. Vizsgáltam a forraszkompozit nedvesítési tulajdonságát mikroelektronikai szubsztráton. Mértem a forraszkompozit mechanikai tulajdonságát (nyíróerő) és összehasonlítottam a SAC305 forraszanyag tulajdonságaival.

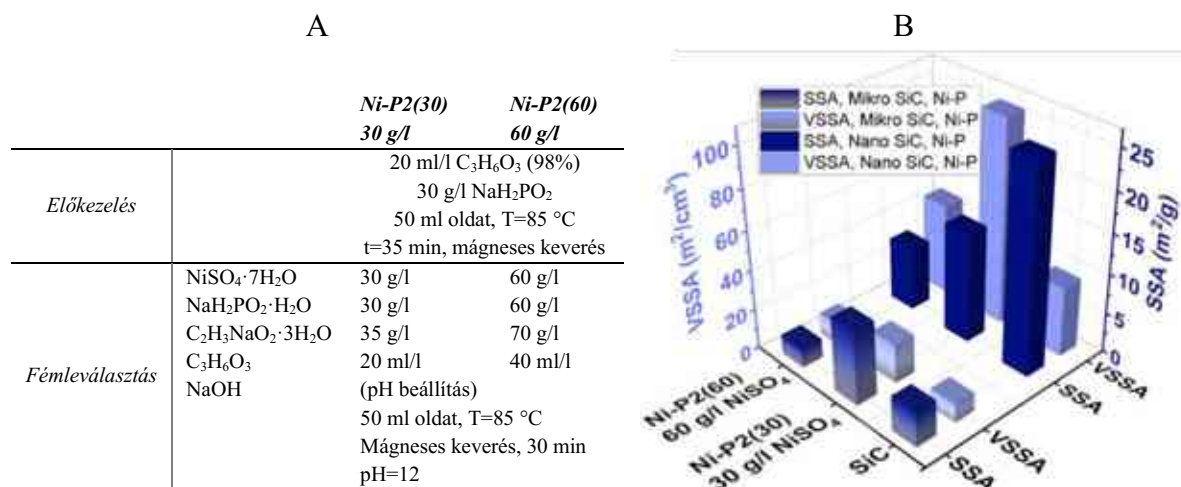
7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

A doktori kutatómunkám eredményei alapján az alábbi következtetéseket, tudományos téziseket fogalmaztam meg:

1. SiC kerámia részecskére leválasztott Ni-P és Cu fémrészecskék vizsgálatakor a BET módszerrel meghatározott egységnyi tömegre vonatkoztatott fajlagos felület (SSA, m^2/g) bizonyos esetekben (a fémrészecske leválasztásból adódó tömegnövekedés miatt) lecsökkent, ezzel szemben a térfogategységre vonatkoztatott fajlagos felület (VSSA, m^2/cm^3) összhangban van a SEM felvételek alapján tapasztalt morfológiai változásokkal, illetve a SiC felületére leválasztott fémrészecske-átmérő eloszlásával.

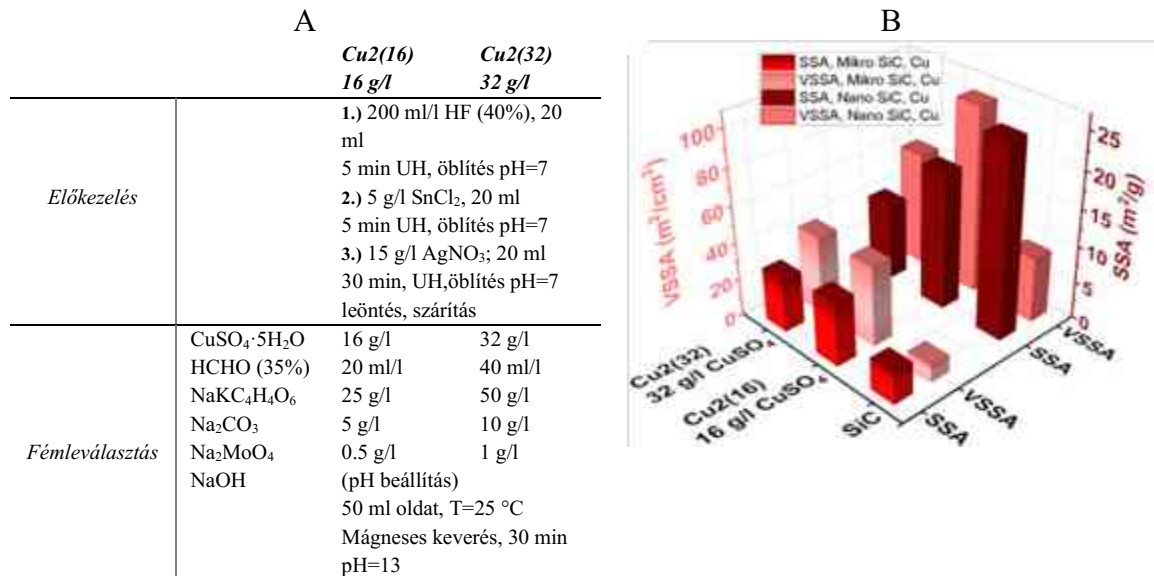
1.1. Mikro- és nanoméretű SiC esetén (átlagos részecskeátmérő 0,7 μm és 46 nm) is 60 g/l $NiSO_4$ oldat alkalmazásakor a Ni-P részecske leválását követően (**T1. ábra A**) az SSA a kezeletlen SiC SSA értékéhez képest csökkent, ezzel szemben a SEM felvételeken tapasztaltak szerint a térfogati fajlagos felület (VSSA) a fémleválasztás hatására növekszik.

Nanoméretű SiC alkalmazásakor az SSA a $NiSO_4$ oldat koncentráció növekedésével folyamatosan csökkent, addig a VSSA a kisebb koncentrációjú (30 g/l $NiSO_4$, Ni-P2(30)) mintánál lett a legnagyobb (**T1. ábra A, B**), mely összhangban van a SEM felvételeken megfigyelt változással.



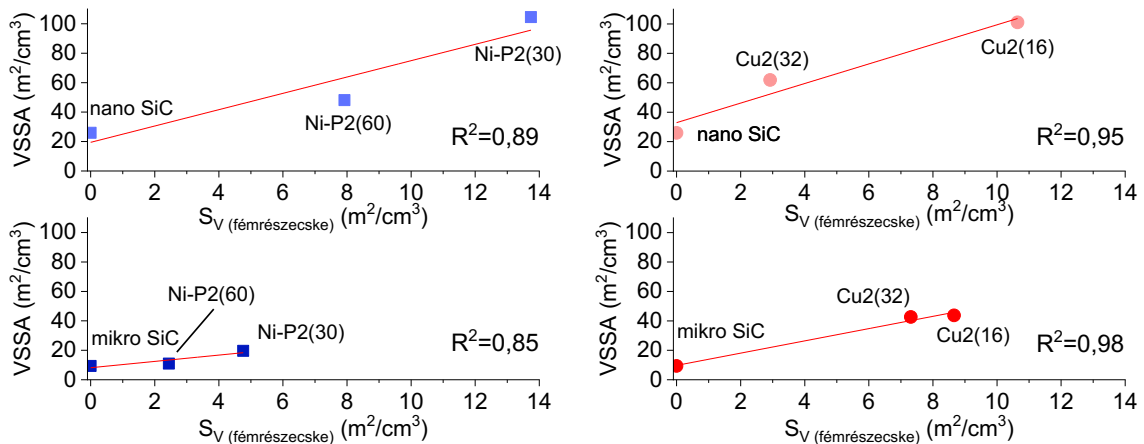
T1. ábra. Kétféle fajlagos felület (SSA, VSSA) összehasonlítása SiC mikro- és nanorészecskére leválasztott Ni-P részecskék esetén.

1.2. Nano SiC esetén az SSA érték autokatalitikus Cu leválasztás során mindkét alkalmazott oldatösszetételnél (Cu2(16), 16 g/l $CuSO_4$ és Cu2(32), 32 g/l $CuSO_4$, **T2. ábra A**) kisebb lett a SiC mintához képest, ezzel szemben a VSSA mindkét $CuSO_4$ koncentrációnál nőtt és értéke 16 g/l $CuSO_4$ alkalmazásával lett a legnagyobb (**T2. ábra A, B**) összhangban a SEM felvételeken megfigyelt változással. Rézleválasztás esetén a jelenség nanoméretű SiC-nál figyelhető meg jobban, mikroméretű részecskék esetén kevésbé jellemző.



T2. ábra. Kétféle fajlagos felület (SSA, VSSA) összehasonlítása SiC mikro- és nanorészecskére leválasztott Cu részecskék esetén.

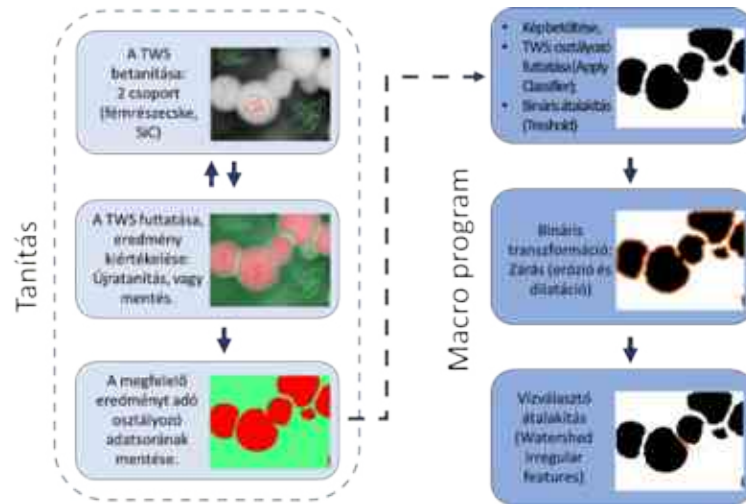
2. A tömegegységre vonatkoztatott fajlagos felületből (BET) összetétel alapján átszámított térfogategységre vonatkoztatott fajlagos felület (SSA) és a képelemzés alapján becsülhető fajlagos felület (S_V) között erős korreláció van (T3. ábra).



T3. ábra. Az atukatalitikusan leválasztott Ni-P (A) és Cu (B) fémrészecskék SEM felvételek alapján képelemzéssel meghatározott ($S_{V(\text{fémrészecske})}$) fajlagos felületének összehasonlítása a számított fajlagos felülettel (VSSA).

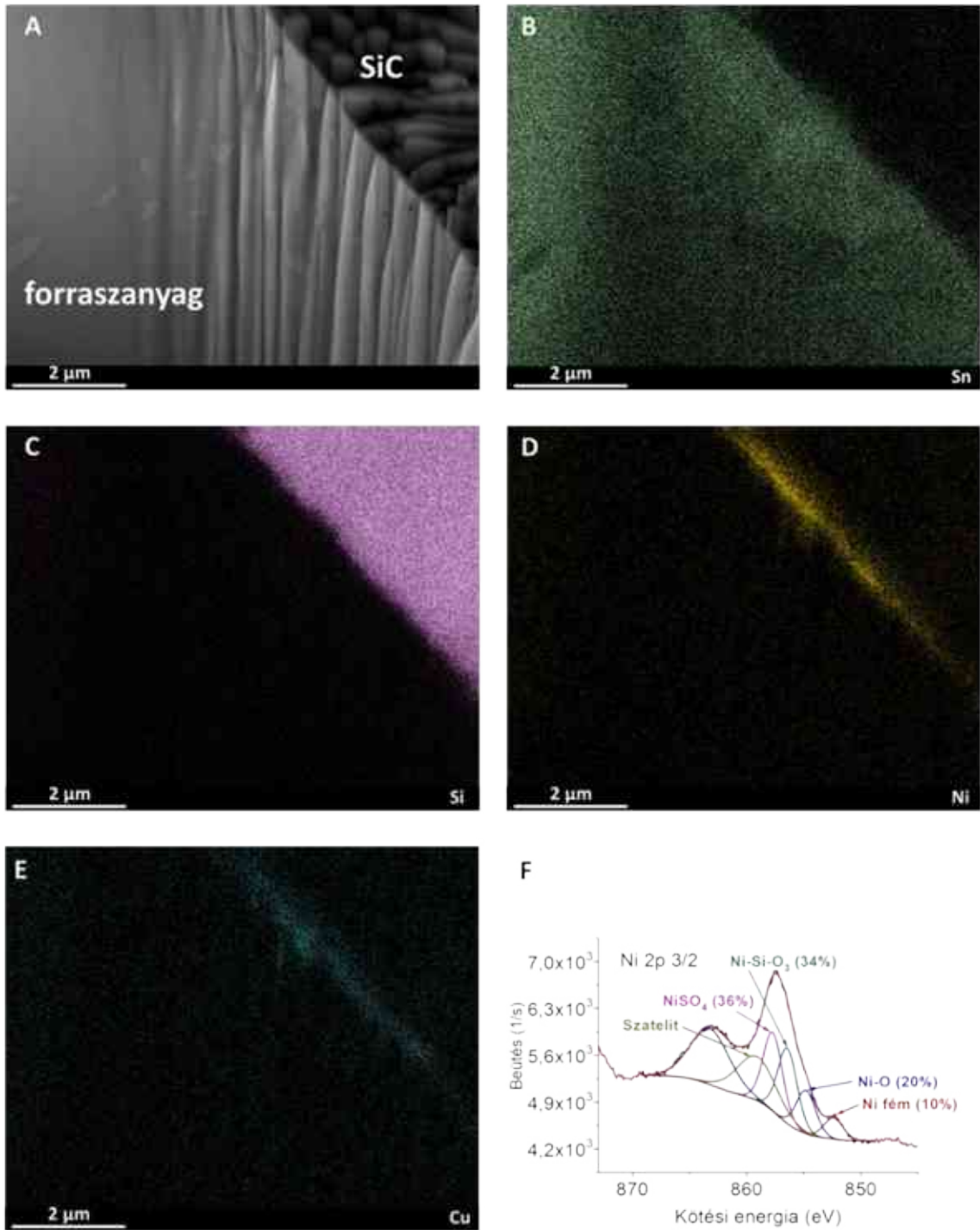
- 2.1. A leválasztott fémrészecskék képelemzéssel történő vizsgálata alkalmas a felületbevonás folyamatának objektív minősítésére. A térfogati fajlagos felület (VSSA) SEM felvételen történő képelemzés segítségével meghatározható, amellyel kiváltható a drága és időigényes (pl. 99,9999% tisztaságú nitrogén szorpció, összetétel elemzés) mérések alkalmazása.

- 2.2. A Fiji alkalmazásban futó képelemző macro program képes automatizáltan elvégezni az alacsony kontrasztú SEM felvételeken a SiC és a Ni-P vagy Cu részecskék szegmentálását (**T4. ábra**), mely után meghatározható a fémrészecskék fajlagos felülete (S_v). A gépi tanulást alkalmazó Trainable WEKA Segmentation elválasztja a fémrészecskéket a SiC-től, majd bináris zárás, Watershed választja szét a fémrészecskéket egymástól. A fémrészecskék vetített területéből (ekvivalens kör) meghatározható a fajlagos felület (**T4. ábra**).



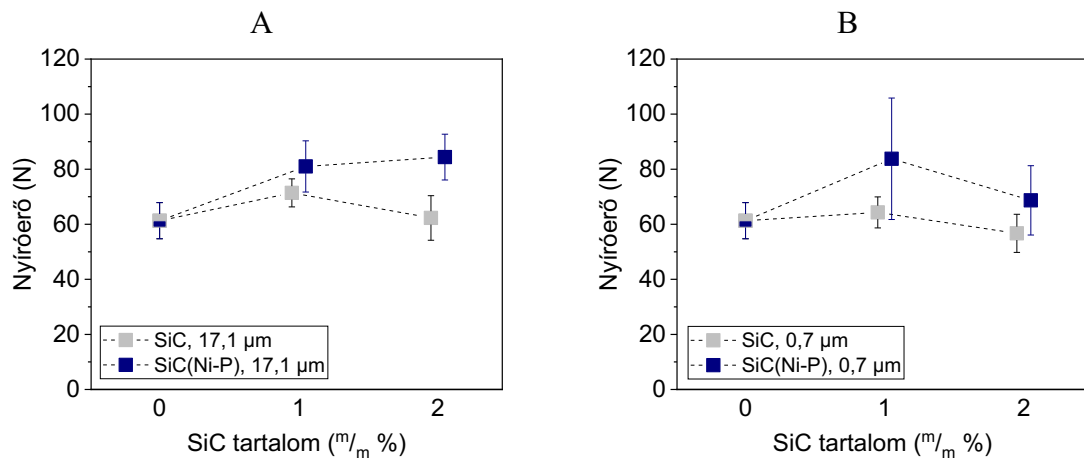
T4. ábra. A szegmentáló macro program lépései.

3. A SiC részecskére történő Ni-P leválasztásakor a Ni és a SiC között kialakul az adhézió. A SiC és a fémrészecske közötti tapadást a Ni-Si-O₃ csúcs igazolja (**T5. ábra F**). A létrejövő SAC305-SiC(Ni-P) forraszanyag kompozit szövetszerkezetében a nikkelt a SAC forraszanyag és a SiC határfelületen találhatók. A Ni-P biztosítja a két fázis közötti adhéziót (**T5. ábra A-E**).



T5. ábra. SAC305-SiC(Ni-P) forraszkompozit forraszanyag-SiC részecske (átlagos SiC részecskeátmérő 0,7 μm) határfelületének elemzése pásztázó elektronmikroszkóppal (A-E). A SiC mikrorészecske felületére leválasztott Ni-P részecske XPS Ni 2p spektruma (30 g/l NiSO₄ koncentráció, F).

4. SiC, valamint SiC(Ni-P) részecske erősítésű (átlagos SiC részecskeátmérő 17,1 μm és 0,7 μm) SAC305 kompozit forraszkötés nyírési teszt eredményei bizonyítják, hogy a forraszkötésben a nyíróerőt a SiC és a Ni-P részecskék együttes hatása növeli. A jelenséget a SiC szemcsefinomító hatása, továbbá nagy szakítószilárdsága okozza. A Ni-P pedig a kapcsolatot teremti meg a forraszanyag és a SiC között.
- 4.1. A bevonat nélküli SiC mikrorészecske erősítésű (átlagos részecskeátmérő 17,1 μm) SAC305 kompozit forraszkötés nyírési igénybevétele során a nyíróerő a kerámia részecske hatására maximumos trend szerint változott (**T6. ábra A**). A SiC(Ni-P) mikrorészecskéből (átlagos részecskeátmérő 17,1 μm , Ni-P2(30)) az 1 és a 2 tömeg% részecske tartalom is hasonló mértékben növelte a nyíróerőt. A nagyobb méretű SiC, illetve SiC(Ni-P) részecskék alkalmazása közül egyértelműen a Ni tartalmú SiC növelte nagyobb mértékben a nyíróerőt (**T6. ábra A**). A nyíróerő növekedésében a SiC és a Ni-P együttes hatása érvényesült.
- 4.2. A kisebb méretű, bevonat nélküli SiC mikrorészecske (átlagos részecskeátmérő 0,7 μm) erősítésű SAC305 kompozit esetén a nyíróerő maximumos trend szerint változott, csak 1 tömeg% SiC hozzáadásával nőtt kis mértékben (61,3 N-ról 64,3 N-ra, **T6. ábra B**). A kisebb méretű SiC(Ni-P) mikrorészecske (átlagos részecskeátmérő 0,7 μm , Ni-P2(30)) alkalmazásával nyíróerő maximumos trend szerint változott, viszont jelentősen nőtt az 1 tömeg% SiC(Ni-P) mintában (61,3 N-ról 83,8 N-ra, **T6. ábra B**). A nyíróerő növekedésében a SiC és a Ni-P együttes hatása érvényesül, ám a SiC hatása érvényesül inkább.



T6. ábra. A nagyobb (17,1 μm , A) illetve a kisebb (0,7 μm , B) részecskeméretű SiC, illetve SiC(Ni-P) kerámia részecske nyírési teszt során mért nyíróerőre gyakorolt hatása ólommentes SAC305 típusú forraszkompozitban.

8. Tudományos eredmények hasznosulása

A fémleválasztás során elért eredmények a felülettechnológiával, fémleválasztással foglalkozó kutatásoknak nyújthat tudományos eredményt. A disszertációban bemutatott képfeldolgozó módszer alkalmas lehet további kerámia részecskére leválasztott fémrészecske szegmentálására, jellemzésére alacsony kontrasztú elektronmikroszkópos felvételen.

A disszertációban bemutatott képelemzés segítségével meghatározott területből számított fémrészecske fajlagos felülete (S_v) alkalmas lehet a részecske minták (pl. SiC kerámia részecskére leválasztott Ni-P, vagy Cu) térfogati fajlagos felületének (VSSA) meghatározására pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján.

Az ólommentes forraszkompozit (SAC305-SiC(Ni-P)) jobb mechanikai és nedvesítési tulajdonságokkal rendelkezik a monolit SAC305 forrasanyaghoz képest, amely így ígéretes alapanyaggá válhat a mikroelektronikában. A forraszkompozit alkalmazásával tovább csökkenthető a forraszkötések mérete (eleget téve a folyamatos miniaturizációnak).

9. Summary

During my doctoral research, I focused on the development of SAC305-based (96.5 wt% Sn, 3.0 wt% Ag, 0.5 wt% Cu) lead-free solder composite, which is justified by the continuous development of microelectronics and the problems associated with current lead-free solder materials. I used SiC ceramic particles as the second phase of the composite. The wetting between the metallic solder material and the ceramic particles is poor, which I planned to overcome by creating an intermediate metallic coating. In my doctoral work, I studied the SiC-deposited metal particle-solder system.

I began the experimental work by depositing Ni-P and Cu particles onto the SiC micro and nanoscale particles. I used several surface activation methods and concentrations for metal deposition, comparing their effects on the deposition of metal particles for both micro and nano-sized SiC particles.

I characterized the metal particles deposited onto the SiC particles using SEM, BET, and XPS techniques. The specific surface area plays an important role in the creation of the composite. Based on the results, I developed an objective method that allows for a comparison of metal deposition. Using trainable WEKA segmentation for machine learning and other image processing algorithms, I separated the metal particles from the SiC ceramic particles and from each other.

I created a macro program for image processing, so with one click, I obtained a segmented binary image from the low-contrast SEM images in the Fiji application. The projected area of the Ni-P and Cu metal particles can be easily extracted from the binary image. Through image analysis, I determined the size distribution of the Ni-P and Cu particles on the surface of SiC particles, characterizing the various metal separation methods. Using the BET method, I converted the mass-specific surface area (SSA) to volumetric-specific surface area (VSSA),

which depends not on the mass but on the volume of the sample. This better illustrates the change in specific surface area due to the separated metal particles. From the data obtained during image analysis, I determined the specific surface area of the metal particles, which I compared with the VSSA specific surface area determined by the BET method, thus examining the applicability of different methods for the materials I examined.

I produced a lead-free solder composite using SAC305 solder paste, SiC, SiC(Ni-P), and SiC(Cu) particles. I created solder joint on an experimental PCB using reflow technology similar to industrial applications. The solder composite was compared to plain SAC305 solder material. I have analysed the microstructure of the solder composite, especially the SiC-metal particle-solder interface. I analyzed the ceramic-solder interface after PFIB-SEM milling to avoid interface degradation. I investigated the wetting property of the solder composite on microelectronic substrate. I measured the mechanical property (shear force) of the solder composite and compared it with the properties of SAC305 solder.

10. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik PhD kutatómunkám eredményeihez hozzájárultak.

Hálával tartozom témavezetőimnek Dr. Gergely Grétának és Prof. Dr. Gácsi Zoltánnak kitartó türelmükért és szakmai támogatásukért.

Kiemelném és külön köszönöm Dr. Koncz-Horváth Dániel 3D laboratórium munkatársának a mikroszerkezeti vizsgálatokban nyújtott segítőkész munkáját, Dr. Czagány Máténak a nedvesítési peremszög mérésben nyújtott segítségét, illetve Karacs Gábornak a TEM vizsgálatot.

Köszönettel tartozom Dr. Takáts Viktornak és a debreceni Atommagkutató Intézetnek az XPS vizsgálatok, Ferenczi Tibornak a gázadszorpció (BET) mérések elvégzésében nyújtott segítségért.

Köszönöm a segítségét az Anyag- és Vegyészmérnöki Kar Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben dolgozó kollégáknak, doktoranduszoknak és hallgatóknak, akik bármilyen formában hozzájárultak a kutatómunkám és a disszertáció sikeres elkészítéséhez.

Hálával tartozom családomnak, kedvesemnek és barátaimnak a kitartó támogatásukért, amely nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

A kutatómunkámból készített publikációk, illetve a szakmai anyagok konferencián történő bemutatása a GINOP-2.3.2-15-2016-00027 jelű a Széchenyi 2020 keretében támogatott „Kristályos és amorf nanoszerkezetű anyagok kutatásával és fejlesztésével foglalkozó kiválósági műhely fenntartható működése” című projekt keretében valósultak meg az Európai Unió támogatásával.

11. A témához kapcsolódó publikációk

A. Tudományos folyóirat cikkek

- A1 Z. Gyökér, G. Gergely, D. Koncz Horváth, E. Bodnár, Z. Gácsi, Role of reinforcement surface treatment on the SnAg₃Cu_{0.5} microelectronic joints, *Applied Surface Science*, Volume 475, 2019, P. 982-985 [IF=4,439]
- A2 Koncz-Horváth, D.; Gergely, G.; Gyökér, Z.; Gácsi, Z.: Reliability Examinations of SAC Lead Free Solder Material, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2019, Vol. 64, iss. 3, p.925-930
- A3 Gyökér Zoltán, Pém Bálint, Gergely Gréta, Koncz-Horváth Dániel, Gácsi Zoltán, SAC305 alapú forraszkompozitok fejlesztése, *Anyagmérnöki Tudományok*, 40/1 (2020) pp. 49–55
- A4 Ólommentes forraszanyag kompozitok jövője, Gyökér Zoltán, Gergely Gréta, Gácsi Zoltán, *Almanach*, Vol.1 2022 ISSN 2939-7294, pp.307-312
- A5 Z. Gyökér, G. Gergely, V. Takáts, Z. Gácsi, Machine learning-assisted characterization of electrolessly deposited Ni–P particles on nano/micro SiC particles, *Ceramics International*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.242>

B. Előadás tudományos konferenciákon

- B1 Gyökér Zoltán, Gergely Gréta, Koncz-Horváth Dániel, Gácsi Zoltán: Forraszanyag kompozitok fejlesztése, *szóbeli előadás, XXVIII. Hőkezelő és Anyagtudomány a Gépgyártásban Országos Konferencia és Szakkiállítás, Balatonfüred, 2018.10.3-5.*
- B2 Gyökér Zoltán, Gergely Gréta, Koncz-Horváth Dániel, Gácsi Zoltán, Kerámia szemcse erősítésű forraszkompozit fejlesztése, *szóbeli előadás, PhD hallgatók anyagtudományi napja XVIII. Veszprém, 2018.11.26.*
- B3 Gyökér Zoltán, Gergely Gréta, Koncz-Horváth Dániel, Gácsi Zoltán, Kerámia szemcse felületmódosítása ólommentes forraszkompozitokhoz, *VI. Jedlik Ányos Szakmai Napok. 2019. április 11 - 13. Veszprém, Pannon Egyetem. Konferencia*
- B4 Gyökér Zoltán Dávid, Gergely Gréta, Gácsi Zoltán, SiC felületmódosítása és a nedvesítés javítása forraszanyag kompozitokhoz, *Műszaki Tudomány az Észak – Kelet Magyarországi Régióban 2019.05.29. Miskolc*
- B5 Zoltán Gyökér, Gréta Gergely, Dániel Koncz-Horváth, Zoltán Gácsi, Development of tin based solder composite materials, *26th assembly of Advanced Materials Congress (10 -13 June 2019), Sweden*
- B6 Gyökér Zoltán, Forraszkompozitok előállítás és szerkezetvizsgálata, előadás, XII. Országos Anyagtudományi Konferencia, *Balatonkenese 2019.10.13-15*
- B7 Gyökér Zoltán, Gergely Gréta, Koncz-Horváth Dániel, Gácsi Zoltán, Fémbevonattal ellátott SiC előállítása és felhasználása forraszkompozitokhoz, *PhD hallgatók anyagtudományi napja XIX., Veszprém, Pannon Egyetem, 2019.12.02*
- B8 Zoltán Gyökér, Gréta Gergely, Dániel Koncz Horváth, Zoltán Gácsi, Development

of solder composite with surface modified ceramic particle, *20th International Metallurgy & Materials Congress Istanbul Turkey, June 10-12, 2021*

- B9 Gyökér Zoltán, Ólommentes forraszkompozit előállítása és vizsgálata, *poszter előadás, Elte Bolyai Konferencia (2022.04.09-10)*
- B10 Gyökér Zoltán, Fémrészecskék leválasztása SiC kerámia részecske felületére, *poszter előadás, Elte Bolyai Konferencia (2022.04.09-10)*
- B11 Gyökér Zoltán, SiC felületére leválasztott Ni-P, illetve Cu fémrészecskék elemzése, *szóbeli előadás, Tavaszi Szél Konferencia (Pécs, 2022.05.06-08)*
- B12 Gyökér Zoltán, SAC305 típusú forrasztanyag és SiC lap közötti nedvesítés vizsgálata, *poszter előadás, Tavaszi Szél Konferencia (Pécs, 2022.05.06-08)*

12. IRODALOMJEGYZÉK

1. Beckert, M.; Neumann, A. *Forrasztás (Műszaki Könyvkiadó, 1974)*; Műszaki Könyvkiadó: Budapest, 1974; ISBN 963-10-0418-x.
2. Vianco, P.T.; Frear, D.R. Issues in the Replacement of Lead-Bearing Solders. *JOM* **1993**, 45, 14–19, doi:10.1007/BF03222374.
3. European Parliament; European Council Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) - Joint Declaration of the European Parliament, the Council and the Commission Relating to Article 9. *Off. J. Eur. Union* 2003, L 37, 24–38.
4. RoHS Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. *Off. J. Eur. Union* **2003**, 46, 19–23.
5. Schroeder, K. Chip Resistor and Solder Joint Cracking - Electronic Products. Elérés: <https://www.electronicproducts.com/chip-resistor-and-solder-joint-cracking/> (elérve: 2022. 12. 5.).
6. Dusek, M.; Hunt, C. Crack Detection Methods For Lead-Free Solder Joints. *Managing* **2004**.
7. Nie, L.; Pecht, M.; Ciocci, R. Regulations and Market Trends in Lead-Free and Halogen-Free Electronics. *Circuit World* **2007**, 33, 4–9, doi:10.1108/03056120710750201.
8. Current Industry Trends. Elérés: <http://www.ipc.org/ContentPage.aspx?pageid=Current-Industry-Trends>(elérve: 2018.09.14.).
9. SOLDER MATERIAL SOLUTIONS-Henkel Corporation. Elérés: <https://dm.henkel-dam.com/is/content/henkel/lt-6645-brochure-solder-material-solutions>.
10. Alpha Lead Free Solder Paste Katalógus, 2017.
11. Zhong, Y.; Liu, W.; Wang, C.; Zhao, X.; Caers, J.F.J.M. The Influence of Strengthening and Recrystallization to the Cracking Behavior of Ni, Sb, Bi Alloyed SnAgCu Solder during Thermal Cycling. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, 652, 264–270, doi:10.1016/j.msea.2015.10.072.
12. Molnár Alíz, Kardos Ibolya, Molnár István, Gácsi Zoltán Az Ezüsttartalom Hatása Ólommentes Forrasanyagok Tulajdonságaira. *BKL* **2012**, 145., 17–20.
13. Šebo, P.; Švec, P.; Janičkovič, D.; Illeková, E.; Zemánková, M.; Plevachuk, Y.; Sidorov, V.; Švec, P. The Influence of Silver Content on Structure and Properties of Sn-Bi-Ag Solder and Cu/Solder/Cu Joints. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, 571, 184–192, doi:10.1016/j.msea.2013.02.013.
14. Silver Prices - 100 Year Historical Chart | MacroTrends. Elérés: <https://www.macrotrends.net/1470/historical-silver-prices-100-year-chart> (elérve: 2023. 3. 6.).
15. LME Lead | London Metal Exchange. Elérés: <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Lead#Trading+day+summary> (elérve: 2023. 3. 6.).

16. Kang, S.K.; Lauro, P.A.; Shih, D.Y.; Henderson, D.W.; Puttlitz, K.J. Microstructure and Mechanical Properties of Lead-Free Solders and Solder Joints Used in Microelectronic Applications. *IBM J. Res. Dev.* **2005**, *49*, 607–620, doi:10.1147/RD.494.0607.
17. Puttlitz, K.J.; Stalter, K.A. *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*; 2004;
18. Blackwell, G.R. The Electronic Packaging Handbook. *Electron. Packag. Handb.* **2017**, 1–638, doi:10.1201/9781420049848/ELECTRONIC-PACKAGING-HANDBOOK-CONSTANTIN-BOLINTINEANU-RAY-PRASAD-VICTOR-MEELDIJK-GARRY-GRZELAK-RICHARD-DORF-PETER-STIPAN-JANET-LUMPP-GLENN-BLACKWELL-JERRY-WHITAKER-MARY-SUGDEN.
19. MECA Courses - Home. Elérés: https://www.ett.bme.hu/meca/Courses/TEP/1_1.html (elérve: 2023. 3. 7.).
20. Lee, N.-C. Processes and Troubleshooting: SMT , BGA , CSP and Flip Chip Technologies. In *NEWNES*; 2002; p. 79 ISBN 0750672188.
21. Shen, J.; Chan, Y.C. Research Advances in Nano-Composite Solders. *Microelectron. Reliab.* **2009**, *49*, 223–234, doi:10.1016/j.microrel.2008.10.004.
22. Lempinen, J.; Tuominen, A. Evaluation of Reflow Ovens for Lead-Free Soldering. In *Proceedings of the 2006 25th International Conference on Microelectronics, MIEL 2006 - Proceedings*; 2006; pp. 649–654.
23. Pan, J.; Toleno, B.J.; Chou, T.C.; Dee, W.J. The Effect of Reflow Profile on SnPb and SnAgCu Solder Joint Shear Strength. *Solder. Surf. Mt. Technol.* **2006**, *18*, 48–56, doi:10.1108/09540910610717901.
24. Siti Rabiattull Aisha, I.; Ourdjini, A.; Azmah Hanim, M.A.; Saliza Azlina, O.; Siti Rabiattull Aisha, I.; Ourdjini, A.; Azmah Hanim, M.A.; Saliza Azlina, O. Effect of Reflow Profile on Intermetallic Compound Formation. *MS&E* **2013**, *46*, 012037, doi:10.1088/1757-899X/46/1/012037.
25. Recommended Reflow Soldering Profile | Susumu International U.S.A. -Specialist in Thin Film Technology-. Elérés: <https://www.susumu.co.jp/usa/tech/rep-data-reflow.php> (elérve: 2020. 5. 27.).
26. Baumli, P. Alacsony Olvadáspontú Ólommentes Forraszanyagok. *Mater. World* **2015**, *1*, 24–34.
27. Baumli, P. Solder Materials with Micro and Nanoparticles: A Review. *Mater. Sci. Eng.* **2015**, *40*, 42–49.
28. Lau, J.H. State of the Art of Lead-Free Solder Joint Reliability. *J. Electron. Packag. Trans. ASME* **2021**, *143*, doi:10.1115/1.4048037/1086097.
29. Solder Paste: Type 3 vs. Type 4 vs. Type 5 - Solder Paste, Solder Flux - FCT Solder. Elérés: <https://fctsolder.com/solder-paste-type-3-vs-type-4-vs-type-5/> (elérve: 2019. 6. 12.).
30. Minagawa, K.; Kakisawa, H.; Takamori, S.; Osawa, Y.; Halada, K. Hybrid Atomization Method Suitable for Production of Fine Spherical Lead-Free Solder Powder. *Nukleonika* **2006**, 83–88.

31. O'Neill, T.; Seelig, K. Solder Paste Powder: When to Downsize. Elérés: <https://aimsolder.com/technical-articles/solder-paste-powder-when-downsize> (elérve: 2019. 6. 13.).
32. Arenas, M.F.; He, M.; Acoff, V.L. Effect of Flux on the Wetting Characteristics of SnAg, SnCu, SnAgBi, and SnAgCu Lead-Free Solders on Copper Substrates.
33. Forrasztási, Forrasztástechnikai Anyagok, Folyasztószerek. Elérés: <https://www.microsolder.hu/gyartasi-anyagok-kellekek/forrasztasi-anyagok.html> (elérve: 2022. 11. 30.).
34. Koki Company Limited General Information on Solder Paste. Elérés: http://www.pmdtk.upc.smm.lt/dokumentai/Medziaga/inzinerine/mm12/Priedai/3_4_priedas.23_Solder_paste_general_info_KOKI.pdf (elérve: 2019. 6. 13.).
35. Kelly, A. Composite Materials after Seventy Years. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 905–912, doi:10.1007/S10853-006-6569-9/METRICS.
36. Gácsi Zoltán; Simon Andrea; Pázmán Judit Fémkompozitok. *Miskolci Egy.* **2011**, 280.
37. Reddy Nagavally, R. COMPOSITE MATERIALS-HISTORY, TYPES, FABRICATION TECHNIQUES, ADVANTAGES, AND APPLICATIONS. **2016**.
38. Pázmán Judit Szilíciumkarbid Szemcsék Kémiai Nikkelezése És Fémkompozitokban Történő Alkalmazása, Miskolci Egyetem, 2010.
39. Chawla, B.N.; Shen, Y. Mechanical Behavior of Particle Reinforced Metal Matrix Composites. *Adv. Eng. Mater. Eng. Mater.* **2001**, *3*, 357–370.
40. Tang, Y.; Luo, S.M.; Huang, W.F.; Pan, Y.C.; Li, G.Y. Effects of Mn Nanoparticles on Tensile Properties of Low-Ag Sn-0.3Ag-0.7Cu-XMn Solder Alloys and Joints. *J. Alloys Compd.* **2017**, *719*, 365–375, doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.182.
41. Tay, S.L.; Haseeb, A.S.M.A.; Johan, M.R. Addition of Cobalt Nanoparticles into Sn-3.8Ag-0.7Cu Lead-Free Solder by Paste Mixing. *Solder. Surf. Mt. Technol.* **2011**, *23*, 10–14, doi:10.1108/09540911111099659.
42. Gain, A.K.; Fouzder, T.; Chan, Y.C.; Sharif, A.; Wong, N.B.; Yung, W.K.C. The Influence of Addition of Al Nano-Particles on the Microstructure and Shear Strength of Eutectic Sn-Ag-Cu Solder on Au/Ni Metallized Cu Pads. *J. Alloys Compd.* **2010**, *506*, 216–223, doi:10.1016/j.jallcom.2010.06.180.
43. Yahaya, M.Z.; Ani, F.C.; Samsudin, Z.; Sahin, S.; Abdullah, M.Z.; Mohamad, A.A. Hardness Profiles of Sn-3.0Ag-0.5Cu-TiO₂ Composite Solder by Nanoindentation. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *669*, 178–186, doi:10.1016/j.msea.2016.05.081.
44. Tsao, L.C.; Chang, S.Y.; Lee, C.I.; Sun, W.H.; Huang, C.H. Effects of Nano-Al₂O₃ Additions on Microstructure Development and Hardness of Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu Solder. *Mater. Des.* **2010**, *31*, 4831–4835, doi:10.1016/j.matdes.2010.04.033.
45. Nai, S.M.L.; Kuma, J.V.M.; Alam, M.E.; Zhong, X.L.; Babaghorbani, P.; Gupta, M. Using Microwave-Assisted Powder Metallurgy Route and Nano-Size Reinforcements to Develop High-Strength Solder Composites. *J. Mater. Eng. Perform.* **2010**, *19*, 335–341, doi:10.1007/s11665-009-9481-z.

46. Liu, X.D.; Han, Y.D.; Jing, H.Y.; Wei, J.; Xu, L.Y. Effect of Graphene Nanosheets Reinforcement on the Performance of Sn-Ag-Cu Lead-Free Solder. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *562*, 25–32, doi:10.1016/j.msea.2012.10.079.
47. Kumar, K.M.; Kripesh, V.; Shen, L.; Tay, A.A.O. Study on the Microstructure and Mechanical Properties of a Novel SWCNT-Reinforced Solder Alloy for Ultra-Fine Pitch Applications. In Proceedings of the Thin Solid Films; Elsevier, May 10 2006; Vol. 504, pp. 371–378.
48. Liu, P.; Yao, P.; Liu, J. Effect of SiC Nanoparticle Additions on Microstructure and Microhardness of Sn-Ag-Cu Solder Alloy. *J. Electron. Mater.* **2008**, *37*, 874–879, doi:10.1007/s11664-007-0366-3.
49. Skwarek, A.; Illés, B.; Górecki, P.; Pietruszka, A.; Tarasiuk, J.; Hurtony, T. Influence of SiC Reinforcement on Microstructural and Thermal Properties of SAC0307 Solder Joints. *J. Mater. Res. Technol.* **2023**, *22*, 403–412, doi:10.1016/J.JMRT.2022.11.126.
50. Mahim, Z.; Saud, N.; Razak, N.R.A. Development of Low Cost Sn-0.7Cu Base Composite Solder for High Temperature Application. *Mater. Sci. Forum* **2015**, *803*, 239–242, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.803.239.
51. Mohammed, G.; El-Gamal, S. Influence of SiC Nanoparticles Addition on the Microstructure, Thermal and Tensile Properties of Sn-Zn-Ag Solder Alloy. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, doi:10.1088/2053-1591/aad25c.
52. El-Daly, A.A.; Desoky, W.M.; Elmosalami, T.A.; El-Shaarawy, M.G.; Abdraboh, A.M. Microstructural Modifications and Properties of SiC Nanoparticles-Reinforced Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder Alloy. *Mater. Des.* **2015**, *65*, 1196–1204, doi:10.1016/j.matdes.2014.08.058.
53. Chen, G.; Peng, H.; Silberschmidt, V. V.; Chan, Y.C.; Liu, C.; Wu, F. Performance of Sn–3.0Ag–0.5Cu Composite Solder with TiC Reinforcement: Physical Properties, Solderability and Microstructural Evolution under Isothermal Ageing. *J. Alloys Compd.* **2016**, *685*, 680–689, doi:10.1016/j.jallcom.2016.05.245.
54. Zhang, L.; Tu, K.N. Structure and Properties of Lead-Free Solders Bearing Micro and Nano Particles. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2014**, *82*, 1–32, doi:10.1016/j.mser.2014.06.001.
55. Said, R.M.; Salleh, M.A.A.M.; Ramli, M.I.I.; Saud, N.; Abdullah, M.M.A.B.; Sandu, A. V. Microstructure and Mechanical Properties of Lead-Free Sn-Cu-Ni Composite Solder Paste Reinforced with Silicon (Si) Particles. *AIP Conf. Proc.* **2017**, *1835*, 020029, doi:10.1063/1.4981851.
56. Yang, L.; Liu, H.; Zhang, Y. Study on the Tensile Creep Behavior of Carbon Nanotubes-Reinforced Sn-58Bi Solder Joints. *J. Electron. Mater.* **2018**, *47*, 662–671, doi:10.1007/s11664-017-5741-0.
57. Skwarek, A.; Krammer, O.; Hurtony, T.; Ptak, P.; Górecki, K.; Wroński, S.; Straubinger, D.; Witek, K.; Illés, B. Application of ZnO Nanoparticles in Sn99Ag0.3Cu0.7-Based Composite Solder Alloys. *Nanomater.* *2021, Vol. 11, Page 1545* **2021**, *11*, 1545, doi:10.3390/NANO11061545.

58. Tsao, L.C.; Huang, C.H.; Chung, C.H.; Chen, R.S. Influence of TiO₂ Nanoparticles Addition on the Microstructural and Mechanical Properties of Sn_{0.7}Cu Nano-Composite Solder. *Mater. Sci. Eng. A* **2012**, *545*, 194–200, doi:10.1016/j.msea.2012.03.025.
59. Rajan, T.P.D.D.; Pillai, R.M.; Pai, B.C. Reinforcement Coatings and Interfaces in Aluminium Metal Matrix Composites. **1998**, *33*, 3491–3503.
60. Chellvarajoo, S.; Abdullah, M.Z.; Khor, C.Y. Effects of Diamond Nanoparticles Reinforcement into Lead-Free Sn–3.0Ag–0.5Cu Solder Pastes on Microstructure and Mechanical Properties after Reflow Soldering Process. *Mater. Des.* **2015**, *82*, 206–215, doi:10.1016/j.matdes.2015.05.065.
61. El-Daly, A.A.; Fawzy, A.; Mansour, S.F.; Younis, M.J. Novel SiC Nanoparticles-Containing Sn–1.0Ag–0.5Cu Solder with Good Drop Impact Performance. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *578*, 62–71, doi:10.1016/j.msea.2013.04.022.
62. Kusior, A.; Banas, J.; Trenczek-Zajac, A.; Zubrzycka, P.; Micek-Ilnicka, A.; Radecka, M. Structural Properties of TiO₂ Nanomaterials. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1157*, 327–336, doi:10.1016/j.molstruc.2017.12.064.
63. Silicon Carbide SiC Material Properties. Elérés: <https://accuratus.com/silicar.html>.
64. SiC Properties Washington Mills. Elérés: <https://www.washingtonmills.com/silicon-carbide/sic-properties>.
65. Fan, J.Y.; Wu, X.L.; Chu, P.K. Low-Dimensional SiC Nanostructures: Fabrication, Luminescence, and Electrical Properties. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, *51*, 983–1031, doi:10.1016/j.pmatsci.2006.02.001.
66. Sezen, G.; Kilicarslan, A.; Daglılar, S.; Kerti, I. Autocatalytic Ni-P and Ni-B Deposition on SiC Powders. *Emerg. Mater. Res.* **2016**, *5*, 147–152, doi:10.1680/jemmr.15.00034.
67. Zhang, H.; Wu, X.; Jia, Q.; Jia, X. Preparation and Microwave Properties of Ni–SiC Ultrafine Powder by Electroless Plating. *Mater. Des.* **2007**, *28*, 1369–1373, doi:10.1016/j.matdes.2006.01.014.
68. Koc, R.; Glatzmaier, G.; Sibold, J. β-SiC Production by Reacting Silica Gel with Hydrocarbon Gas. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 995–999.
69. Guichelaar, P.J. Acheson Process. *Carbide, Nitride Boride Mater. Synth. Process.* **1997**, 115–129, doi:10.1007/978-94-009-0071-4_4.
70. Malaki, M.; Tehrani, A.F.; Niroumand, B.; Gupta, M. Wettability in Metal Matrix Composites. *Met. 2021, Vol. 11, Page 1034* **2021**, *11*, 1034, doi:10.3390/MET11071034.
71. Li, J.-G. Wetting of Ceramic Materials by Liquid Silicon, Aluminium and Metallic Melts Containing Titanium and Other Reactive Elements: A Review. *Ceram. Int.* **1994**, *20*, 391–412, doi:10.1016/0272-8842(94)90027-2.
72. Tomolya, K.; Gácsi, Z.; Kovács, Á. Copper Coating by Electroless Process for Aluminium Matrix Composite. *Mater. Sci. Forum* **2005**, *473–474*, 159–164, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.473-474.159.
73. Pázmán, J.; Mádai, V.; Tóth, J.; Gácsi, Z. Production and Investigation of Al/SiC(Ni)p Composites. In Proceedings of the International Journal of Microstructure and Materials Properties; 2012; Vol. 7, pp. 220–234.

74. Pázmán, J.; Mádai, V.; Tóth, J.; Z, G. Investigation of the Electroless Nickel Plated SiC Particles in Metal Matrix Composites. *Powder Metall. Prog.* **2010**, *10*, 102–109.
75. Tsoga, A.; Ladas, S.; Nikolopoulos, P. Correlation between the Oxidation State of α -SiC and Its Wettability with Non-Reactive (Sn) or Reactive (Ni) Metallic Components and Their Binary Si-Alloys. *Acta Mater.* **1997**, *45*, 3515–3525, doi:10.1016/S1359-6454(97)00044-X.
76. Han, Y.D.; Nai, S.M.L.; Jing, H.Y.; Xu, L.Y.; Tan, C.M.; Wei, J. Development of a Sn–Ag–Cu Solder Reinforced with Ni-Coated Carbon Nanotubes. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2011**, *22*, 315–322, doi:10.1007/s10854-010-0135-6.
77. Ma, Z.; Wang, J.; Liu, Q.; Yuan, J. Microwave Absorption of Electroless Ni–Co–P-Coated SiO₂ Powder. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 6629–6633, doi:10.1016/J.APSUSC.2009.02.058.
78. Hamzan, N.B.; Nordin, F.N.B.; Rahman, S.A.; Huang, N.M.; Goh, B.T. Effects of Substrate Temperature on the Growth, Structural and Optical Properties of NiSi/SiC Core–Shell Nanowires. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *343*, 70–76, doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.023.
79. Yuan, Y.F.; Tu, J.P.; Guo, S.Y.; Wu, J.B.; Ma, M.; Yang, J.L.; Wang, X.L. Characteristics and Electrochemical Performance of Ni-Coated ZnO Prepared by an Electroless Plating Process. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 5080–5084, doi:10.1016/j.apsusc.2008.02.040.
80. He, W.; Zhang, B.; Zhuang, H.; Li, W. Preparation and Sintering of Ni-Coated Si₃N₄ Composite Powders. *Ceram. Int.* **2005**, *31*, 811–815, doi:10.1016/j.ceramint.2004.09.008.
81. Alirezaei, S.; Monirvaghefi, S.M.; Salehi, M.; Saatchi, A. Wear Behavior of Ni–P and Ni–P–Al₂O₃ Electroless Coatings. *Wear* **2007**, *262*, 978–985, doi:10.1016/j.wear.2006.10.013.
82. Uysal, M.; Karliolu, R.; Alp, A.; Akbulut, H. Nanostructured Core-Shell Ni Deposition on SiC Particles by Alkaline Electroless Coating. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 10601–10606, doi:10.1016/j.apsusc.2011.07.057.
83. Tan, C.M.; Baudot, C.; Han, Y.; Jing, H. Applications of Multi-Walled Carbon Nanotube in Electronic Packaging. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–7, doi:10.1186/1556-276X-7-183.
84. Krishnan, K.H.; John, S.; Srinivasan, K.N.; Praveen, J.; Ganesan, M.; Kavimani, P.M. *An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions-A Review Article*;
85. Chintada, V.B.; Koon, R.; Bahubalendruni, · M V A Raju State of Art Review on Nickel-Based Electroless Coatings and Materials. **2021**, *7*, 134, doi:10.1007/s40735-021-00568-7.
86. Sahoo, P.; Das, S.K. Tribology of Electroless Nickel Coatings - A Review. *Mater. Des.* **2011**, *32*, 1760–1775, doi:10.1016/j.matdes.2010.11.013.
87. Karmakar, R.; Maji, P.; Ghosh, S.K. A Review on the Nickel Based Metal Matrix Composite Coating. *Met. Mater. Int.* **2021**, *27*, 2134–2145, doi:10.1007/S12540-020-00872-W/FIGURES/6.

88. Takács, D.; Sziráki, L.; Török, T.I.; Sólyom, J.; Gácsi, Z.; Gál-Solymos, K. Effects of Pre-Treatments on the Corrosion Properties of Electroless Ni–P Layers Deposited on AlMg₂ Alloy. *Surf. Coatings Technol.* **2007**, *201*, 4526–4535, doi:10.1016/j.surfcoat.2006.09.045.
89. Czagány, M.; Baumli, P. Effect of Surfactants on the Behavior of the Ni-P Bath and on the Formation of Electroless Ni-P-TiC Composite Coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2019**, *361*, 42–49, doi:10.1016/j.surfcoat.2019.01.046.
90. Kretz, F.; Gácsi, Z.; Kovács, J.; Pieczonka, T. The Electroless Deposition of Nickel on SiC Particles for Aluminum Matrix Composites. *Surf. Coatings Technol.* **2004**, *180–181*, 575–579, doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.150.
91. Czagány, M.; Baumli, P.; Kaptay, G. The Influence of the Phosphorous Content and Heat Treatment on the Nano-Micro-Structure, Thickness and Micro-Hardness of Electroless Ni-P Coatings on Steel. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *423*, 160–169, doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.168.
92. Liu, G.W.; Muolo, M.L.; Valenza, F.; Passerone, A. Survey on Wetting of SiC by Molten Metals. *Ceram. Int.* **2010**, *36*, 1177–1188, doi:10.1016/j.ceramint.2010.01.001.
93. Luo, L.; Wu, Y.; Li, J.; Zheng, Y. Preparation of Nickel-Coated Tungsten Carbide Powders by Room Temperature Ultrasonic-Assisted Electroless Plating. *Surf. Coatings Technol.* **2011**, *206*, 1091–1095, doi:10.1016/j.surfcoat.2011.07.078.
94. Farzaneh, A.; Ehteshamzadeh, M.; Can, M.; Mermer, O.; Okur, S. Effects of SiC Particles Size on Electrochemical Properties of Electroless Ni-P-SiC Nanocomposite Coatings. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* **2016**, *52*, 632–636, doi:10.1134/S2070205116040109.
95. Li, Y. Investigation of Electroless Ni-P-SiC Composite Coatings. *Plat. Surf. Finish.* **1997**, *84*, 77–81.
96. Wu, Y.T.; Lei, L.; Shen, B.; Hu, W.B. Investigation in Electroless Ni–P–Cg(Graphite)–SiC Composite Coating. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201*, 441–445, doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.140.
97. Zhang, S.; Han, K.; Cheng, L. The Effect of SiC Particles Added in Electroless Ni–P Plating Solution on the Properties of Composite Coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2008**, *202*, 2807–2812, doi:10.1016/j.surfcoat.2007.10.015.
98. Faraji, S.; Faraji, A.H.; Noori, S.R. An Investigation on Electroless Cu-P Composite Coatings with Micro and Nano-SiC Particles. *Mater. Des.* **2014**, *54*, 570–575, doi:10.1016/j.matdes.2013.08.092.
99. Luo, L.M.; Lu, Z.L.; Tan, X.Y.; Ding, X.Y.; Huang, L.M.; Cheng, J.G.; Zhu, L.; Wu, Y.C. A Specific Chemical Activation Pretreatment for Electroless Nickel Plating on SiC Ceramic Powders. *Powder Technol.* **2013**, *249*, 431–435, doi:10.1016/j.powtec.2013.08.039.
100. Zou, G.; Cao, M.; Lin, H.; Jin, H.; Kang, Y.; Chen, Y. Nickel Layer Deposition on SiC Nanoparticles by Simple Electroless Plating and Its Dielectric Behaviors. *Powder Technol.* **2006**, *168*, 84–88, doi:10.1016/j.powtec.2006.07.002.

101. Zhu, S.L.; Tang, L.; Cui, Z.D.; Wei, Q.; Yang, X.J. Preparation of Copper-Coated β -SiC Nanoparticles by Electroless Plating. *Surf. Coatings Technol.* **2011**, *205*, 2985–2988, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.11.010.
102. Beigi Khosroshahi, N.; Azari Khosroshahi, R.; Taherzadeh Mousavian, R.; Brabazon, D. Electroless Deposition (ED) of Copper Coating on Micron-Sized SiC Particles. *Surf. Eng.* **2014**, *30*, 747–751, doi:10.1179/1743294414Y.0000000335.
103. Ming, H.; Yunlong, Z.; Lili, T.; Lin, S.; Jing, G.; Peiling, D. Surface Modifying of SiC Particles and Performance Analysis of SiC p /Cu Composites. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *332*, 720–725, doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.130.
104. Sharma, R.; Agarwala, R.C.; Agarwala, V. Development of Copper Coatings on Ceramic Powder by Electroless Technique. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8487–8493, doi:10.1016/j.apsusc.2005.11.085.
105. Palladium (II) Chloride - Formula: PdCl₂ (Part#: PD070-1) – Artcraftchemicals. Elérés: <https://artcraftchemicals.com/products/palladium-ii-chloride-formula-pdcl2-part-pd070-1> (elérve: 2023. 5. 17.).
106. Palladium(Ii) Chloride | Sigma-Aldrich. Elérés: [https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/search/palladium\(ii\)-chloride?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=palladium%28i%29%20chloride&type=product](https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/search/palladium(ii)-chloride?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=palladium%28i%29%20chloride&type=product) (elérve: 2022. 12. 4.).
107. Tin Chloride | Sigma-Aldrich. Elérés: [https://www.sigmaaldrich.com/DE/en/search/tin-chloride?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=tin-chloride&type=product](https://www.sigmaaldrich.com/DE/en/search/tin-chloride?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=tin%20chloride&type=product) (elérve: 2023. 6. 4.).
108. Loto, C.A. Electroless Nickel Plating – A Review. *Silicon* **2016**, *8*, 177–186, doi:10.1007/s12633-015-9367-7.
109. Hari Krishnan, K.; John, S.; Srinivasan, K.N.; Praveen, J.; Ganesan, M.; Kavimani, P.M. An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions - A Review Article. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2006**, *37*, 1917–1926, doi:10.1007/s11661-006-0134-7.
110. Balaraju, J.N.; Sankara Narayanan, T.S.N.N.; Seshadri, S.K. Electroless Ni-P Composite Coatings. *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 807–816, doi:<https://doi.org/10.1023/A:1025572410205>.
111. Agarwala, R.C.; Agarwala, V. *Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review*; Vol. 28;.
112. Czagany, M.; Baumli, P. Effect of PH on the Characteristics of Electroless Ni-P Coatings. *J. Min. Metall. Sect. B Metall.* **2017**, *53*, 327–332, doi:10.2298/JMMB170530020C.
113. Kerr, C.; Barker, D.; Walsh, F. Electroless Deposition of Metals. <http://dx.doi.org/10.1080/00202967.2001.11871359> **2017**, *79*, 41–46, doi:10.1080/00202967.2001.11871359.
114. Ghosh, S. Electroless Copper Deposition: A Critical Review. *Thin Solid Films* **2019**, *669*, 641–658, doi:10.1016/j.tsf.2018.11.016.

115. Deckert, C.A. Electroless Copper Plating. A Review: Part I. *Plat. Surf. Finish.* **1995**, *82*, 58–64.
116. Shukla, S.; Seal, S.; Rahaman, Z.; Scammon, K. Electroless Copper Coating of Cenospheres Using Silver Nitrate Activator. *Mater. Lett.* **2002**, *57*, 151–156, doi:10.1016/S0167-577X(02)00722-X.
117. Wang, Z.; Yaegashi, O.; Sakaue, H.; Takahagi, T.; Shingubara, S. Bottom-Up Fill for Submicrometer Copper Via Holes of ULSIs by Electroless Plating. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C781, doi:10.1149/1.1810453.
118. Fdo, S.A.; Venkatesh, P.; Balaramesh, P. Studies on Plating Bath Requirements in Electroless Copper Deposition - A Review. *Int. J. Anal. Exp. modal Anal.* **2020**, *12*, 137–148.
119. Sohail, M.; Khan, S.; Rahman, S. ur; Ahmad, B.; Adnan, A.; Ullah, I. Synthesis and Characterization of Mg-Matrix Based TiO₂/Al₂O₃ Composite Materials. *Met. Mater. Int.* **2022**, *28*, 887–896, doi:10.1007/s12540-020-00954-9.
120. Kwon, H.J.; Hwang, J.Y.; Shin, H.J.; Jeong, M.G.; Chung, K.Y.; Sun, Y.K.; Jung, H.G. Nano/Microstructured Silicon-Carbon Hybrid Composite Particles Fabricated with Corn Starch Biowaste as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 625–635, doi:10.1021/acs.nanolett.9b04395.
121. Yao, J.; Yang, L.; Huang, L.; Wang, C.; Liu, J.; Huang, L.; Song, Y. Construction of a N-p Type Bi₁₂O₁₅Cl₆@BiOI-CQDs Junction with Core-Shell Structure for Boosting Photocatalytic Degradation and Antibacterial Performance. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *578*, 151913, doi:10.1016/j.apsusc.2021.151913.
122. Novoselova, L.Y. Nanoscale Magnetite: New Synthesis Approach, Structure and Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *539*, 148275, doi:10.1016/j.apsusc.2020.148275.
123. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319, doi:10.1021/JA01269A023.
124. Palik, E.S. Specific Surface Area Measurements on Ceramic Powders. *Powder Technol.* **1977**, *18*, 45–48, doi:10.1016/0032-5910(77)85006-7.
125. Szilágyi, A.; Bódiss, J.; László, K.; Sztraka, L. *Fizikai Kémia Laboratóriumi Gyakorlatok*; Szilágyi, A., Ed.; Typotex Kiadó: Budapest, 2011; ISBN 9789632794747.
126. László, K. *Felületek Fizikai Kémiája*; 2011; ISBN 9789632794716.
127. Róbert, G. Útépítésben Használt Kőanyagok Lehetséges Anyagvizsgálati Módszerei. *Multidiszcip. Tudományok* **2021**, *11*, 177–184, doi:10.35925/J.MULTI.2021.2.23.
128. BET Surface Area – Andy Connelly. Elérés: <https://andyjconnelly.wordpress.com/2017/03/13/bet-surface-area/> (elérve: 2022. 1. 4.).
129. Gibson, N.; Rauscher, H.; Roebben, G. Comments on the Article by A. J. Lecloux (J Nanopart Res (2015) 17:447) Regarding the Use of Volume-Specific Surface Area (VSSA) to Classify Nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* **2016**, *18*, 250, doi:10.1007/s11051-016-3507-x.
130. Dazon, C.; Fierro, V.; Celzard, A.; Witschger, O. Identification of Nanomaterials by the Volume Specific Surface Area (VSSA) Criterion: Application to Powder Mixes. *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 4908–4917, doi:10.1039/D0NA00395F.

131. Rauscher, H.; Mech, A.; Gibson, N.; Gilliland, D.; Held, A.; Kestens, V.; Koeber, R.; Linsinger, T.P.J.; Rauscher, H.; Gibson, N.; et al. *Identification of Nanomaterials through Measurements*; 2019;
132. *Test No. 124: Determination of the Volume Specific Surface Area of Manufactured Nanomaterials*; OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1; OECD, 2022; ISBN 9789264333079.
133. Lee, B.; Yoon, S.; Lee, J.W.; Kim, Y.; Chang, J.; Yun, J.; Ro, J.C.; Lee, J.-S.; Lee, J.H. Statistical Characterization of the Morphologies of Nanoparticles through Machine Learning Based Electron Microscopy Image Analysis. *ACS Nano* **2020**, *14*, 17125–17133, doi:10.1021/acsnano.0c06809.
134. Arganda-Carreras, I.; Kaynig, V.; Rueden, C.; Eliceiri, K.W.; Schindelin, J.; Cardona, A.; Sebastian Seung, H. Trainable Weka Segmentation: A Machine Learning Tool for Microscopy Pixel Classification. *Bioinformatics* **2017**, *33*, 2424–2426, doi:10.1093/bioinformatics/btx180.
135. Yang, J.; Yao, H. Automated Identification and Characterization of Two-Dimensional Materials via Machine Learning-Based Processing of Optical Microscope Images. *Extrem. Mech. Lett.* **2020**, *39*, 100771, doi:10.1016/j.eml.2020.100771.
136. Baskaran, A.; Kautz, E.J.; Chowdhary, A.; Ma, W.; Yener, B.; Lewis, D.J. Adoption of Image-Driven Machine Learning for Microstructure Characterization and Materials Design: A Perspective. *JOM* **2021**, *73*, 3639–3657, doi:10.1007/s11837-021-04805-9.
137. Evsevlev, S.; Paciornik, S.; Bruno, G. Advanced Deep Learning-Based 3D Microstructural Characterization of Multiphase Metal Matrix Composites. *Adv. Eng. Mater.* **2020**, *22*, 1901197, doi:10.1002/adem.201901197.
138. Kuo, S.-L.; Chen, Y.-C.; Ger, M.-D.; Hwu, W.-H. Nano-Particles Dispersion Effect on Ni/Al₂O₃ Composite Coatings. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *86*, 5–10, doi:10.1016/j.matchemphys.2003.11.040.
139. Witten, I.H.; Frank, E.; Hall, M.A. *Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques, Third Edition*; Elsevier, 2011; ISBN 9780123748560.
140. Hall, M.; Frank, E.; Holmes, G.; Pfahringer, B.; Reutemann, P.; Witten, I.H. The WEKA Data Mining Software. *ACM SIGKDD Explor. Newsl.* **2009**, *11*, 10–18, doi:10.1145/1656274.1656278.
141. Arganda-Carreras, I.; Kaynig, V.; Rueden, C.; Eliceiri, K.W.; Schindelin, J.; Cardona, A.; Seung, H.S. Trainable WEKA Segmentation User Manual. **2017**.
142. Arganda-Carreras, I.; Kaynig, V.; Schindelin, J.; Cardona, A.; Sebastian Seung, H. Trainable Weka Segmentation: A Machine Learning Tool for Microscopy Image Segmentation. **2014**.
143. Lormand, C.; Zellmer, G.F.; Németh, K.; Kilgour, G.; Mead, S.; Palmer, A.S.; Sakamoto, N.; Yurimoto, H.; Moebis, A. Weka Trainable Segmentation Plugin in ImageJ: A Semi-Automatic Tool Applied to Crystal Size Distributions of Microlites in Volcanic Rocks. *Microsc. Microanal.* **2018**, *24*, 667–675, doi:10.1017/S1431927618015428.
144. Arganda-Carreras, I.; Kaynig, V.; Rueden, C.; Schindelin, J.; Cardona, A.; Seung, H.S. Trainable_Segmentation: Release v3.1.2. **2016**, doi:10.5281/ZENODO.59290.

145. Yamanishi, C.; Parigoris, E.; Takayama, S. Kinetic Analysis of Label-Free Microscale Collagen Gel Contraction Using Machine Learning-Aided Image Analysis. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 1–8, doi:10.3389/fbioe.2020.582602.
146. Dhairya Vayada Intuitive Image Processing — Watershed Segmentation Medium. Elérés: <https://dhairya-vayada.medium.com/intuitive-image-processing-watershed-segmentation-50a66ed2352e> (elérve: 2022. 1. 6.).
147. Beucher, S. The Watershed Transformation Applied to Image Segmentation. In Proceedings of the Proceedings of the 10th Pfefferkorn Conference on Signal and Image Processing in Microscopy and Microanalysis; 1992; Vol. 1992, pp. 299–314.
148. Zoltán, G.; Gábor, S.; Tamás, R.; Jenő, K.; Zsolt, C.; Valéria, M. *Sztereológia És Képelemzés*; Gácsi, Z., Ed.; WellPress Kiadó, 2001; ISBN 9638613769.
149. BioVoxel Toolbox. Elérés: <https://imagej.net/plugins/biovoxxel-toolbox#watershed-irregular-features> (elérve: 2021. 12. 28.).
150. Healy, S.; McMahon, J.; Owens, P.; Dockery, P.; FitzGerald, U. Threshold-Based Segmentation of Fluorescent and Chromogenic Images of Microglia, Astrocytes and Oligodendrocytes in FIJI. *J. Neurosci. Methods* **2018**, *295*, 87–103, doi:10.1016/j.jneumeth.2017.12.002.
151. Beigi Khosroshahi, N.; Azari Khosroshahi, R.; Taherzadeh Mousavian, R.; Brabazon, D. Effect of Electroless Coating Parameters and Ceramic Particle Size on Fabrication of a Uniform Ni–P Coating on SiC Particles. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 12149–12159, doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.055.
152. Jan Brocher Qualitative and Quantitative Evaluation of Two New Histogram Limiting Binarization Algorithms. *Int. J. Image Process.* **2014**, *8*, 30–48.
153. Ondracek, G. Quantitative Stereology. *J. Nucl. Mater.* **1972**, *42*, 237, doi:10.1016/0022-3115(72)90033-5.
154. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More. Elérés: <http://www.casaxps.com/>.
155. Okamoto, H. Ni-Sn (Nickel-Tin). *J. Phase Equilibria Diffus.* **2008**, *29*, 297–298, doi:10.1007/s11669-008-9313-0.
156. Sona, M.; Prabhu, K.N. Effect of Reflow Time on Wetting Behavior, Microstructure Evolution, and Joint Strength of Sn-2.5Ag-0.5Cu Solder on Bare and Nickel-Coated Copper Substrates. *J. Electron. Mater.* **2016**, *45*, 3744–3758, doi:10.1007/s11664-016-4504-7.
157. Lopez, E.P.; Vianco, P.T.; Rejent, J.A. Solderability Testing of Sn-Ag-XCu Pb-Free Solders on Copper and Au-Ni-Plated Kovar Substrates. *J. Electron. Mater.* **2005**, *34*, 299–310, doi:10.1007/s11664-005-0217-z.
158. Arenas, M.F.; Acoff, V.L. Contact Angle Measurements of Sn-Ag and Sn-Cu Lead-Free Solders on Copper Substrates. *J. Electron. Mater.* **2004**, *33*, 1452–1458, doi:10.1007/s11664-004-0086-x.
159. Law, C.M.T.; Wu, C.M.L.; Yu, D.Q.; Wang, L.; Lai, J.K.L. Microstructure, Solderability, and Growth of Intermetallic Compounds of Sn-Ag-Cu-RE Lead-Free Solder Alloys. *J. Electron. Mater.* **2006**, *35*, 89–93, doi:10.1007/s11664-006-0189-7.

160. de Freitas, S.T.; Sinke, J. Test Method to Assess Interface Adhesion in Composite Bonding. *Appl. Adhes. Sci.* **2015**, *3*, 9, doi:10.1186/s40563-015-0033-5.
161. Wang, H.; Zhao, H.; Sekulic, D.P.; Qian, Y. A Comparative Study of Reactive Wetting of Lead and Lead-Free Solders on Cu and (Cu₆Sn₅/Cu₃Sn)/Cu Substrates. *J. Electron. Mater.* **2008**, *37*, 1640–1647, doi:10.1007/s11664-008-0502-8.
162. Mostafa Shalaby, R. Wettability and Electrical Properties of Bi-Sn Based Lead Free Solder Alloys. *Int. J. Phys. Res.* **2013**, *3*, 1–6.