



**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**

### **Tézisfüzet**

*Készítette:*

**Gyökér Zoltán Dávid**  
*okleveles kohómérnök*

*Tudományos vezetők:*

**Dr. Gergely Gréta**  
**Prof. Dr. Gácsi Zoltán**

Miskolc  
2023

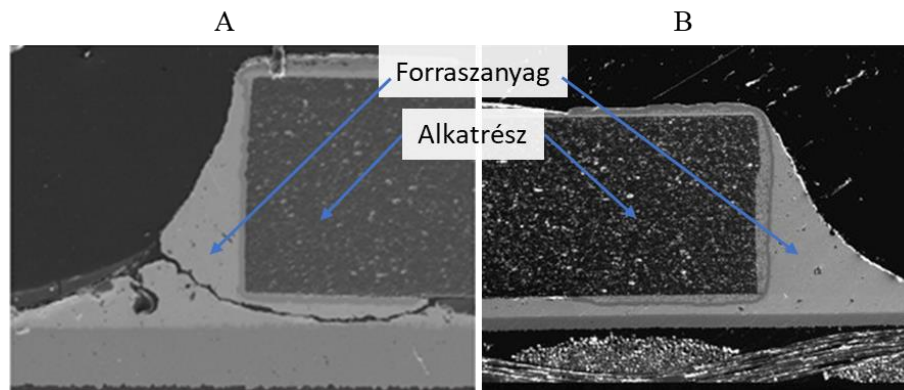


## 1. BEVEZETÉS

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 tönkrement forraszkötés, B) egy megfelelő forraszkötés keresztmetszetéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel [5,6].

## 2. 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 forraszanyag közötti-, illetve a SiC és a fémbevonat közötti adhézió finomszerkezet vizsgálattal bizonyítható.
4. A kerámia második fázisnak és a fémes bevonatnak hatása van a forraszanyag mechanikai tulajdonságaira. A SiC(Ni-P) és SiC(Cu) alkalmazása ólommentes forraszanyagban változtatja a nyíróerőt.

## 3. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

PhD kutatómunkám során SiC kerámia mikro-, illetve nanoméretű részecskével, továbbá ólommentes SAC305 (96,5 tömeg% Sn, 3,0 tömeg% Ag, 0,5 tömeg% Cu) típusú forraszanyaggal dolgoztam.

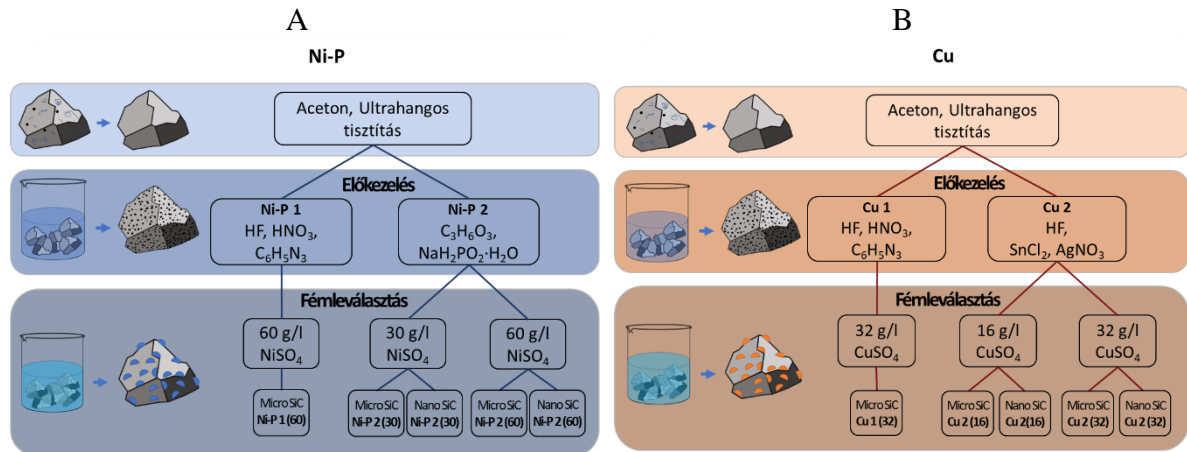
### *Autokatalitikus fémleválasztás SiC kerámia részecske felületére*

Céлом SiC kerámia részecskék felületére különböző paraméterek mellett Ni-P, illetve Cu réteg leválasztása, hogy vizsgáljam a fémleválasztási folyamat paramétereinek és az így létrehozott kompozit forraszanyag tulajdonságainak kapcsolatát.

A Ni-P leválasztási eljárások 3 fő lépésből álltak: a kerámia részecskék zsírtalanításából, az előkezelésből és végül a fémleválasztásból (**3.1.A ábra**). Minden mintát először acetonnal tisztítottam ultrahangos berendezésben, hogy eltávolítsam a felületi szennyeződések. Kétféle előkezelési eljárást (Ni-P1, Ni-P2) alkalmaztam. A „Ni-P1” eljárásnál hidrogén-fluorid alapú oldattal ( $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ) kezeltem a SiC részecskét. A másik előkezelési eljárásban (Ni-P 2) nátrium-hipofoszfát alapú oldatot ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  és  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) használtam. A fémleválasztás lépésben két különböző koncentrációjú oldatot alkalmaztam (30 g/l  $\text{NiSO}_4$ , 60 g/l  $\text{NiSO}_4$ , Ni-P2(30), Ni-P2(60), **3.1.A ábra**).

Az autokatalitikus Cu leválasztás szintén a tisztításból, előkezelésből és a fémleválasztásból állt. Szintén kétféle előkezelési eljárást (Cu1, Cu2) alkalmaztam. Az egyik megegyezett a Ni-P leválasztási eljárásnál bemutatott módszerrel (a „Cu1” ugyanaz, mint az „Ni-P1”), míg Cu2 esetén egy 3 lépéses előkezelést végeztem el HF,  $\text{SnCl}_2$  és  $\text{AgNO}_3$  oldatokkal. A HF és  $\text{SnCl}_2$  lépések után a részecskéket desztillált vízzel öblítettem, az  $\text{AgNO}_3$  oldatból 10 ml-t

rászárítottam a részecskék felületére. A fémleválasztás lépésben két különböző koncentrációjú oldatot alkalmaztam (16 g/l CuSO<sub>4</sub>, 32 g/l CuSO<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>(16), Cu<sub>2</sub>(32), **3.1.B ábra**).



3.1. ábra. Az alkalmazott autokatalitikus Ni-P (A) és Cu (B) leválasztási kísérletek összesítése.

### Ólommentes forráskompozit és forráskötés előállítás

Forraszanyag kompozit előállításához SAC305 típusú forraszpasztát, valamint az előzőleg bemutatott bevont és bevonattal nem rendelkező SiC mikrorészecskét alkalmaztam. A folyamat során a keveréket 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.

### 3.1. Vizsgálati módszerek

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

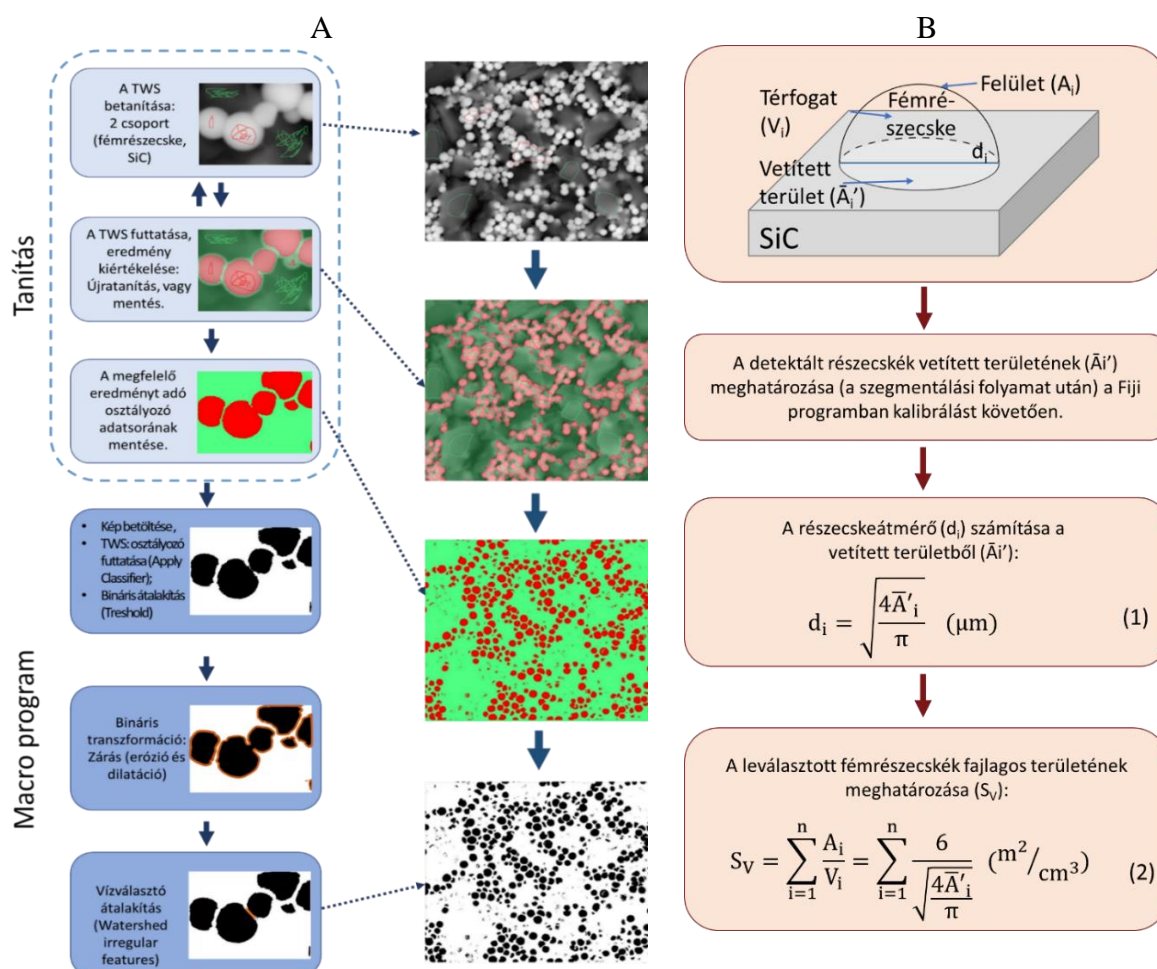
A SiC kerámia részecske felületére adszorbeálódott részecskéket képelemző technikával jellemeztem. A Cu és Ni-P fémrészecskék fajlagos felületét a SEM képekből határoztam meg a képelemzéssel nyert mérési adatokból. Az elemzés célja a leválasztott részecskék kvantitatív elemzése volt. Az elemzett terület minden minta esetén 585,6 μm<sup>2</sup> volt, a kalibrációs faktor pedig 73,75 pixel/μm volt.

A kiválások detektálásához a részecskék szétválasztását kellett megoldanom. A szegmentációs megközelítéshez (SiC-től elválasztás, valamint a fémrészecskék egymástól való szétválasztása) a nyílt forráskódú Trainable WEKA Segmentation (TWS) bővítményt [11] és a Biovoxxel (Watershed Irregular Features) bővítményt [12] 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 (**3.2.A ábra**), melynek köszönhetően a program automatikusan elvégzi a képfeldolgozást. A TWS 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 macro program a futtatása során (**3.2.A ábra**) a TWS algoritmussal szétválasztja a program 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 (3.2.A ábra).

A detektált részecskék vetített területéből meghatároztam a Cu, illetve Ni-P kiválások átmérőjét (ekvivalens körátmérő meghatározással), valamint a fajlagos felületét ( $S_V$ ). A 3.2.B 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 (3.2.B ábra). A SEM képkalkotásból 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 (1) egyenlettel [13,14]. 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 (2) egyenlettel számítható [14], 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.



3.2. ábra. A) Trainable WEKA Segmentation (TWS) beépülő modul alkalmazásának folyamata: a) TWS betanítási folyamatának szemantik diagramja, valamint a Cu és Ni-P fémrészecskék szegmentálására szolgáló macro program lépései a képelemzés lépései után kapott képekkel, B) A képelemzés során detektált részecske vetített területéből a részecskeátmérő és a fajlagos felület meghatározásának számítási módszere.



### 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. Az SSA (BET) érték függ az anyag sűrűségétől. A nikkelt és a réz sűrűsége több, mint kétszerese a SiC sűrűségének, melyből következik az SSA értékekre gyakorolt jelentős hatásukat. A tiszta SiC tömegegységenként 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 [15]:

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

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

A SiC és a leválasztott fémrészecskék együttes sűrűségét ( $\rho_{SiC-Cu}$ ) a SiC(Cu) minták esetén a (4) egyenletből, a SiC(Ni-P) mintáim esetén a SiC és a leválasztott fémrészecskék együttes sűrűségét ( $\rho_{SiC-NiP}$ ) a (5) egyenletből határoztam meg. A SiC(Ni-P), SiC(Cu) minták Ni, P, Cu tartalmát az EDS eredmények felhasználásával határoztam meg.

$$\rho_{SiC-Cu} = \frac{Cu}{100} \cdot \rho_{Cu} + \frac{100 - Cu}{100} \cdot \rho_{SiC} \quad (g/cm^3) \quad (4)$$

$$\rho_{SiC-Ni} = \frac{Ni}{100} \cdot \rho_{Ni} + \frac{P}{100} \cdot \rho_P + \frac{100 - (Ni + P)}{100} \cdot \rho_{SiC} \quad (g/cm^3) \quad (5)$$

ahol  $Ni$  a leválasztott nikkelt tartalom (tömeg%);  $P$  a leválasztott Ni-P részecskék foszfor tartalma (tömeg%);  $\rho_{Ni}$  a leválasztott nikkelt sűrűsége ( $g/cm^3$ );  $\rho_P$  a foszfor sűrűsége ( $g/cm^3$ );  $\rho_{SiC}$  a szilícium-karbid részecskék sűrűsége ( $g/cm^3$ );  $Cu$  a leválasztott réz tartalom (tömeg%);  $\rho_{Cu}$  a leválasztott réz sűrűsége ( $g/cm^3$ ).

### 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  $5 \times 10^{-9}$  mbar. A magszint spektrumokat 0,1 eV-os felbontással vettük fel. Az XPS-spektrumokat a CasaXPS programmal értékeltük ki Shirley háttérrel [16]. A vizsgálatokat Dr. Takáts Viktor készítette az ELKH Atommagkutató Intézetben.

### Mikroelektronikai alkatrész nyírási teszt

A nyírási teszt (shear test) a forraszkötések mechanikai tulajdonságát jellemzi. A teszt során a kísérleti nyomtatott áramköri lapokon három darab kondenzátor letolásakor fellépő nyíróerőt mértem. Az alkatrész nyírási tesztje során a letoló szerszám függőleges irányban mozog a NYÁK lap síkjával. Kompozit típusonként 6 db mérést végeztem.

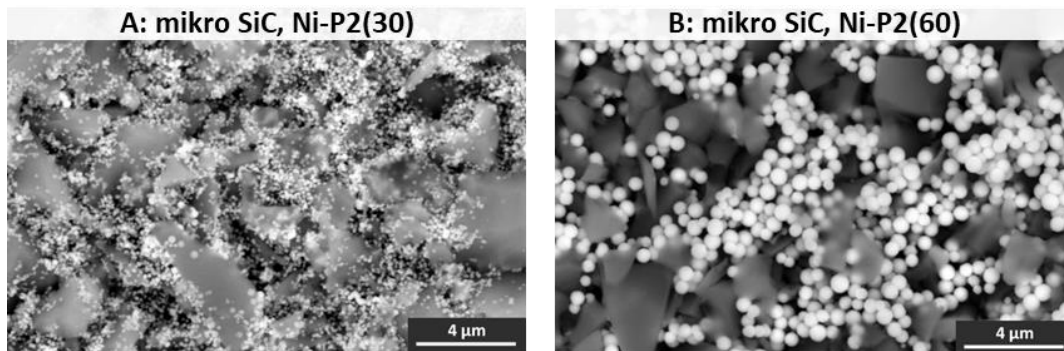
## 4. EREDMÉNYEK: SiC mikro- illetve nanorészecskére leválasztott fémrészecskék hatása az ólommentes forraszkompozitban

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

#### *Autokatalitikusan leválasztott Ni-P jellemzése*



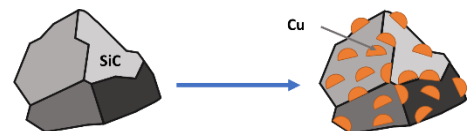
A mikro- és nanoméretű SiC részecske SEM vizsgálata során (az autokatalitikus Ni-P leválasztás után) a SiC felületén adszorbeálódott Ni-P részecskék méretét, eloszlását vizsgáltam (fehér gömbök). Mikroméretű SiC esetén a nagyobb NiSO<sub>4</sub> koncentráció a leválasztás során nagyobb méretű kiválásokat eredményezett (4.1. ábra). Ez a tendencia a nanoméretű SiC esetén is megfigyelhető.



4.1. ábra. Mikro (A, B), illetve nanoméretű (C, D) SiC kerámia részecske felületén adszorbeálódott Ni-P részecskék SEM felvétele különböző koncentrációjú NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O oldat felhasználásával. A: mikro SiC, 30 g/l NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, B: mikro SiC, 60 g/l NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, C: nano SiC, 30 g/l NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, D: nano SiC, 60 g/l NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

A különböző felületaktiváló módszerek hatása során a HF+HNO<sub>3</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> felhasználásával (Ni-P1(60)) készült minta esetén a Ni-P részecskék inkább a SiC részecskék között helyezkednek el. A tejsav, nátrium-hipofoszfít felhasználásával (Ni-P2(60)) készült minta esetén a Ni-P részecskék megtalálhatók a SiC felületén, valamint a SiC részecskék között is, méretük kisebb az Ni-P1 kezeléshez képest. Több csíra keletkezik Ni-P2 esetén, minek hatására nagyobb számban és kisebb méretben jelennek meg a Ni-P részecskék. Mivel a nátrium-hipofoszfít redukálószer, így ennek az alkalmazása lehet az oka a nagyobb számú csíráképződési hely kialakulásának.

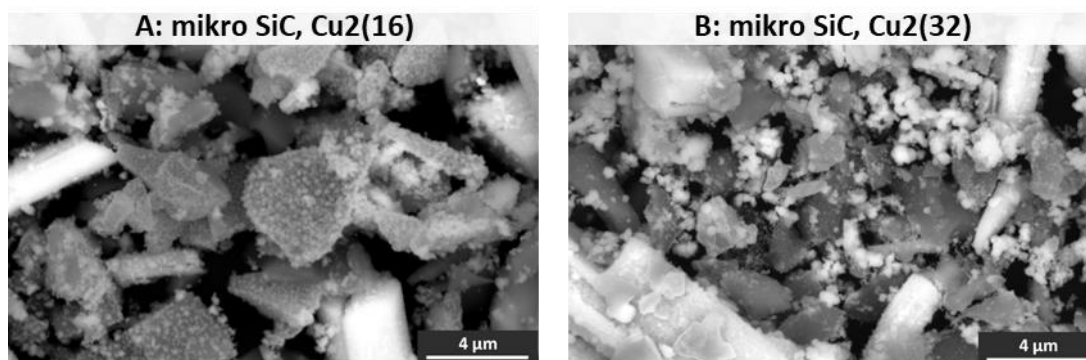
#### *Autokatalitikusan leválasztott Cu jellemzése*



Az autokatalitikus Cu leválasztás utáni mikro- és nanoméretű SiC részecske SEM vizsgálata során a Cu részecskék méretét, eloszlását vizsgáltam (fehér gömbök). A CuSO<sub>4</sub> 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 (4.2. ábra). Ez a tendencia a nanoméretű



SiC esetén is megfigyelhető, ám ott az alacsonyabb koncentráció is a fémrészecskék részbeni agglomerációját eredményezte.



**4.2. 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  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Cu 2 előkezelés esetén az  $\text{SnCl}_2$  alkalmazását követően  $\text{SnCl}_2$  kristályok váltak ki, ám emellett az  $\text{AgNO}_3$ -tal együttesen aktiválták a SiC felületét is. Ennek köszönhetően a kerámia részecske felületére nagyobb arányban vált ki réz a  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$  kezeléshez képest.

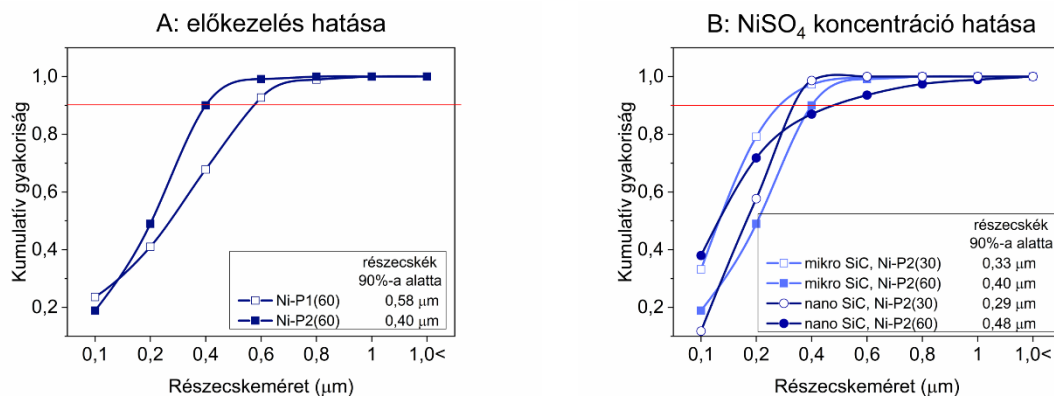
## 4.2. Fémrészecskék (Ni-P, Cu) méreteloszlása

Az általam készített képelemző 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 **4.3. 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* ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) felületaktiválás alkalmazása esetén a részecskék 90%-a 0,4 µm alatti átmérőjű, szemben a *Ni-P1* ( $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ) előkezeléssel, melynél 0,58 µm alatti a fémrészecskék 90 %-a (**4.3. ábra A**).

Mikroméretű SiC esetén (**4.3. ábra B**) 30 g/l  $\text{NiSO}_4$  (*Ni-P2(30)*) alkalmazásakor keletkezett Ni-P részecskék 90 %-a 0,33 µm alatti átmérőjű. A nagyobb, 60 g/l  $\text{NiSO}_4$  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 (**4.3. ábra B**). Nanoméretű SiC alkalmazásakor a Ni-P részecskék darabszáma kétszer annyi, mint mikro SiC esetén. 30 g/l  $\text{NiSO}_4$  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.

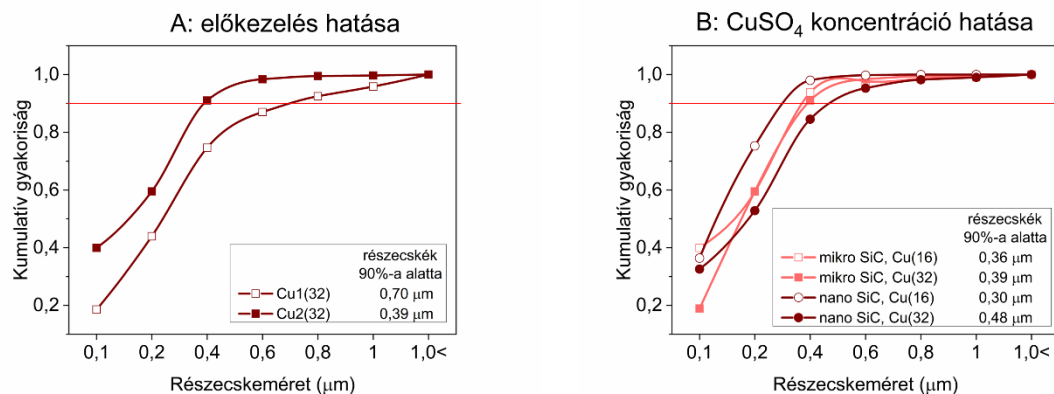


**4.3. ábra. Mikro-, illetve nanoméretű SiC felületére leválasztott Ni-P részecskék kumulatív méreteloszlása. A: eltérő előkezelés hatása, B: NiSO<sub>4</sub> koncentráció hatása.**

Rézleválasztás esetén az eloszlásgörbék bizonyítják, hogy a „Cu2” (HF+SnCl<sub>2</sub>+AgNO<sub>3</sub>) előkezelés alkalmazása kisebb méretű részecskéket eredményezett (**4.4. ábra A**). Cu1 (HF+HNO<sub>3</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>) esetén a részecskék 90 %-a 0,7 μm alatti, míg Cu2-nél a fémrészecskék átmérője többnyire 0,39 μm alatti.

Mikro SiC esetén (**4.4. 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 CuSO<sub>4</sub>), a legkisebb (0,1 μm alatti) mérettartományt leszámítva. A 0,1 μm alatti Cu részecskék aránya 16 g/l CuSO<sub>4</sub> oldatos (Cu2(16)) leválasztásnál dupla akkora, mint 32 g/l CuSO<sub>4</sub> oldatnál (Cu2(32)). 16 g/l CuSO<sub>4</sub> esetében (Cu2(16)) a fémrészecskék 90 %-a 0,36 μm alatti, a 32 g/l CuSO<sub>4</sub> 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) CuSO<sub>4</sub> koncentrációnál (**4.4. ábra B**). A 16 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentrációjú nano SiC esetében (Cu2(16)) a fémrészecskék 90 %-a 0,3 μm alatti, ezzel szemben a 32 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentrációval készített mintában (Cu2(32)) a Cu részecskék 90 %-a 0,48 μm alatti.



**4.4. ábra. Mikro-, illetve nanoméretű SiC felületére leválasztott Cu részecskék kumulatív méreteloszlása. A: eltérő előkezelés hatása, B: CuSO<sub>4</sub> koncentráció hatása.**

### 4.3. Fajlagos felület hatása: SSA, VSSA, Sv

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 SiC(Ni-P) minták esetén 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 (4)

egyenletet alkalmazva. A térfogati fajlagos felületet (VSSA) a (3) egyenlet felhasználásával a tömegre vonatkoztatott fajlagos felületből (SSA, BET) és a minták sűrűségéből számítottam ki. 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(Ni-P) mintákhoz hasonlóan a SiC(Cu) esetén szintén meghatároztam a térfogati fajlagos felület (VSSA) értékeket.

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 %-át teszi 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 hatása esetén az SSA értéke mindkét leválasztás során (*Ni-P1: HF+HNO<sub>3</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>*, *Ni-P2*) csökkent a SiC mintához képest, ám a VSSA a „*Ni-P2*” (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>+NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) előkezelésnél nőtt. Mikroméretű SiC esetén a kisebb koncentrációjú (30 g/l NiSO<sub>4</sub>, *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. Nanoméretű SiC minták esetén mindkét fajlagos felületi érték változása nagyobb mértékű volt, mint a mikrométeres SiC-nál.

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. 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.

Az (1) és a (2) 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-P2(30)* és *Ni-P2(60)* minták VSSA és  $S_V$  értékei között korrelációt állapítottam meg. Mindkét típusú fajlagos felület növelhető az oldat koncentrációjának csökkentésével. Mikro és nano SiC esetén a *Cu2(16)* és *Cu2(32)* minták VSSA és  $S_V$  értékei közötti korrelációt határoztam meg. A fajlagos felületek közötti korreláció megegyezik a Ni-P mintáknál tapasztaltakkal. Ez a jelenség igazolja a képelemzés alkalmazhatóságát a minták objektív minősítésében.

#### 4.4. XPS elemzés

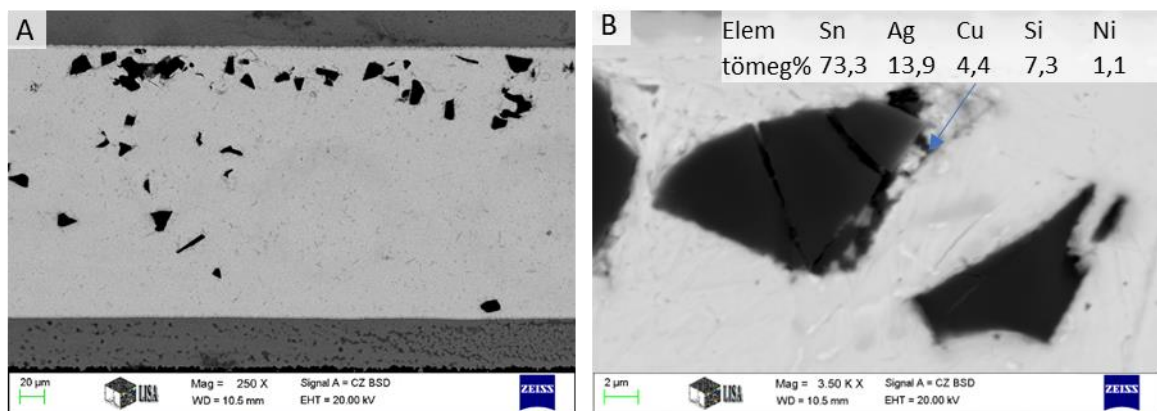
A SiC mikrorészecske felületére leválasztott Ni-P, illetve Cu részecske minták felületén lévő összes elem kémiai állapotának meghatározására röntgen-fotoelektron spektroszkópiát (XPS) alkalmaztam. Ni-P leválasztás esetén a Ni 2p nagy felbontású spektrum fémes Ni és némi Ni-oxid jelenlétét mutatja. A NiSO<sub>4</sub> csúcsa azt jelzi, hogy a fémleválasztás után Ni-só maradt az oldatban. A Ni-Si-O<sub>3</sub> csúcsa a SiC és a fémrészecske közötti tapadást igazolja. Cu-leválasztás esetén 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.

#### 4.5. SiC részecske–fémbevonat–SAC forraszanyag rendszer (ólommentes forraszkompozit) vizsgálata

A nagyobb (17,1  $\mu\text{m}$ ), valamint kisebb (0,7  $\mu\text{m}$ ) szemnagyságú SiC(Ni-P) és SAC305 típusú ólommentes forraszpaszta felhasználásával forraszkompozit mintákat hoztam létre. A SiC részecske-(Ni-P) részecske-forraszanyag rendszert tanulmányoztam.

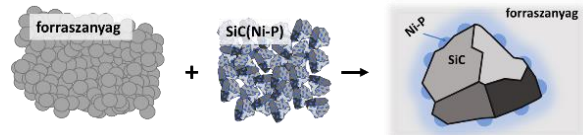
##### 4.5.1. Forraszkompozit mikroszerkezete (SEM)

Megvizsgáltam a SAC305-SiC(Ni-P) ólommentes forraszkompozit szövetszerkezetét újraömlésztéses forrasztás után pásztázó elektronmikroszkóppal (4.5. ábra). A sötétszürke területek a SiC részecskék, melyet körülvesz a SAC305 mátrix. A SiC sűrűsége kisebb, mint a forraszanyagé, így a részecskék túlnyomóan a forraszkötés felső felében helyezkednek el. Az energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDS) vizsgálat során (4.5. ábra B) a Ni jelenlétét igazoltam a SAC305 és SiC közötti határfelületen.



4.5. ábra. SAC305+SiC(Ni) forraszkompozit SEM vizsgálata (A,B) és EDS vizsgálata (B).

##### SiC részecske-(Ni-P)-forraszanyag 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 forraszanyag közötti határfelület. Az ionnyaláb eltérő mértékben erodálta a forraszanyagot és a SiC részecskét. A sikeres bemetszést követően energiadiszipatív spektroszkópiával megvizsgáltam a két fázis határfelületét. A bemetszés felületén az Sn, Si, Ni és Cu elemek eloszlását vizsgáltam. Az Sn és a Si eloszlása alátámasztja, hogy tényleg a kompozitot alkotó SAC305 forraszanyag és a SiC kerámia határfelületét vizsgáltam. A Ni eloszlásáról készült felvételen 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.

##### 4.5.2. Mechanikai tulajdonságok (nyíróerő)

A forraszkötés mechanikai tulajdonságát jellemeztem az alkatrész nyírási teszt alkalmazásával (4.1. táblázat). Ennek során az újraömlésztéses eljárással forrasztott mikroelektronikai alkatrész nyíró igénybevételekor fellépő maximális erőt mértem. A nagyobb

és kisebb részecskeméretű mikroméretű 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. A nagyobb méretű SiC(Ni-P) részecskéket tartalmazó mintáknál 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 (**4.1. táblázat**).

A kisebb méretű, Ni nélküli SiC esetén (**4.1. 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 (**4.1. táblázat**).

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

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



## 5. 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.

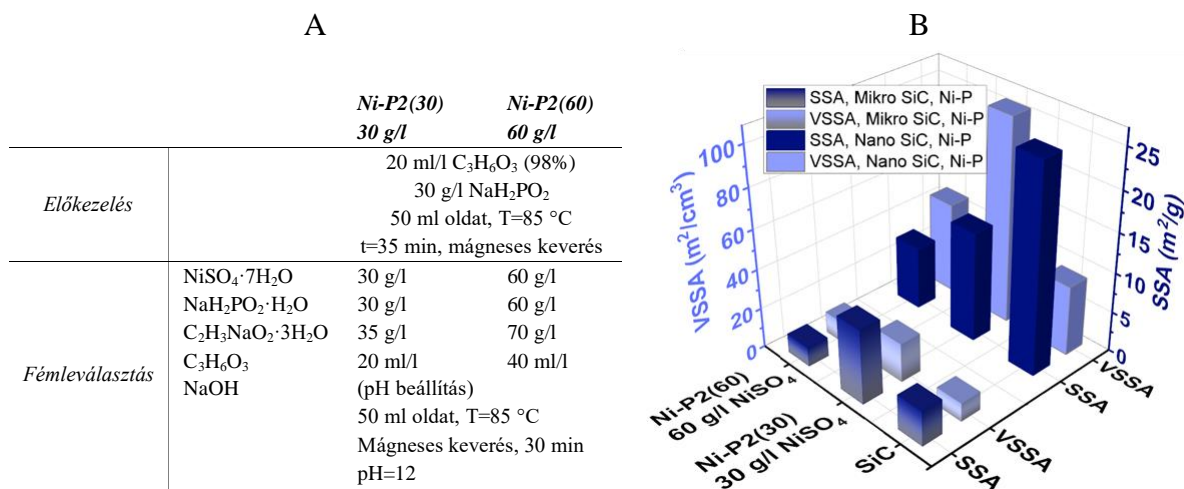
## 6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

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

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

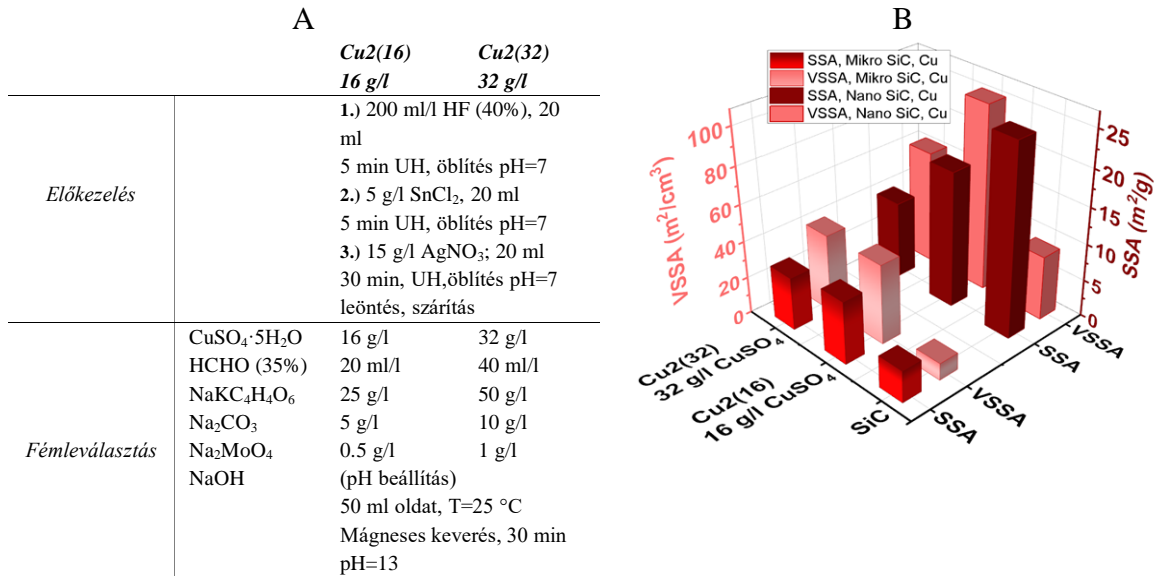
1.1. Mikro- és nanoméretű SiC esetén (átlagos részecskeátmérő 0,7 μm és 46 nm) is 60 g/l NiSO<sub>4</sub> oldat alkalmazásakor a Ni-P részecske leválását követően (**T1. ábra A**) az SSA a kezeletlen SiC SSA értékéhez képest csökkent, ezzel szemben a SEM felvételeken tapasztaltak szerint a térfogati fajlagos felület (VSSA) a fémleválasztás hatására növekszik.

Nanoméretű SiC alkalmazásakor az SSA a NiSO<sub>4</sub> oldat koncentráció növekedésével folyamatosan csökkent, addig a VSSA a kisebb koncentrációjú (30 g/l NiSO<sub>4</sub>, Ni-P2(30)) mintánál lett a legnagyobb (**T1. ábra A, B**), mely összhangban van a SEM felvételeken megfigyelt változással.



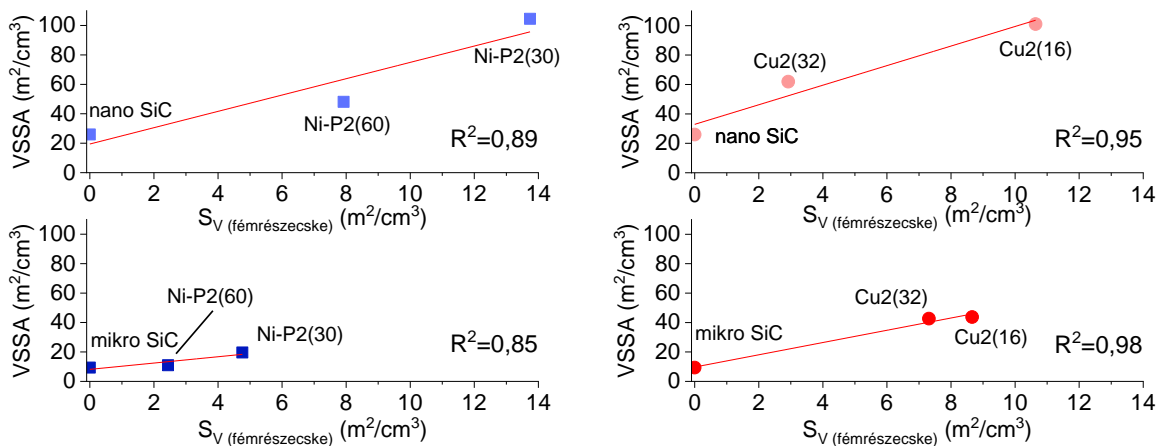
**T1. ábra.** Kétféle fajlagos felület (SSA, VSSA) összehasonlítása SiC mikro- és nanorészecskére leválasztott Ni-P részecskék esetén.

1.2. Nano SiC esetén az SSA érték autokatalitikus Cu leválasztás során mindkét alkalmazott oldatösszetételnél (Cu2(16), 16 g/l CuSO<sub>4</sub> és Cu2(32), 32 g/l CuSO<sub>4</sub>, **T2. ábra A**) kisebb lett a SiC mintához képest, ezzel szemben a VSSA mindkét CuSO<sub>4</sub> koncentrációnál nőtt és értéke 16 g/l CuSO<sub>4</sub> 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.

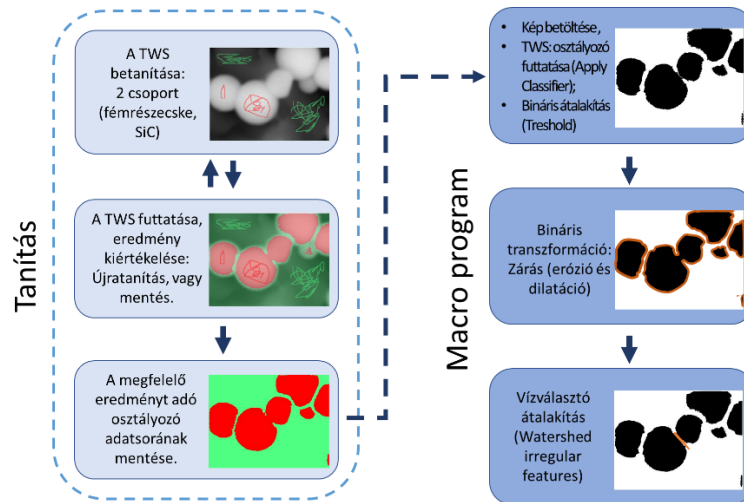
2. A tömegegységre vonatkoztatott fajlagos felületből (BET) összetétel alapján átszámított térfogategységre vonatkoztatott fajlagos felület (SSA) és a képelemzés alapján becsülhető fajlagos felület (S<sub>V</sub>) között erős korreláció van (T3. ábra).



T3. ábra. Az atukatalitikusan leválasztott Ni-P (A) és Cu (B) fémrészecskék SEM felvételek alapján képelemzéssel meghatározott (S<sub>V(fémrészecske)</sub>) 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.

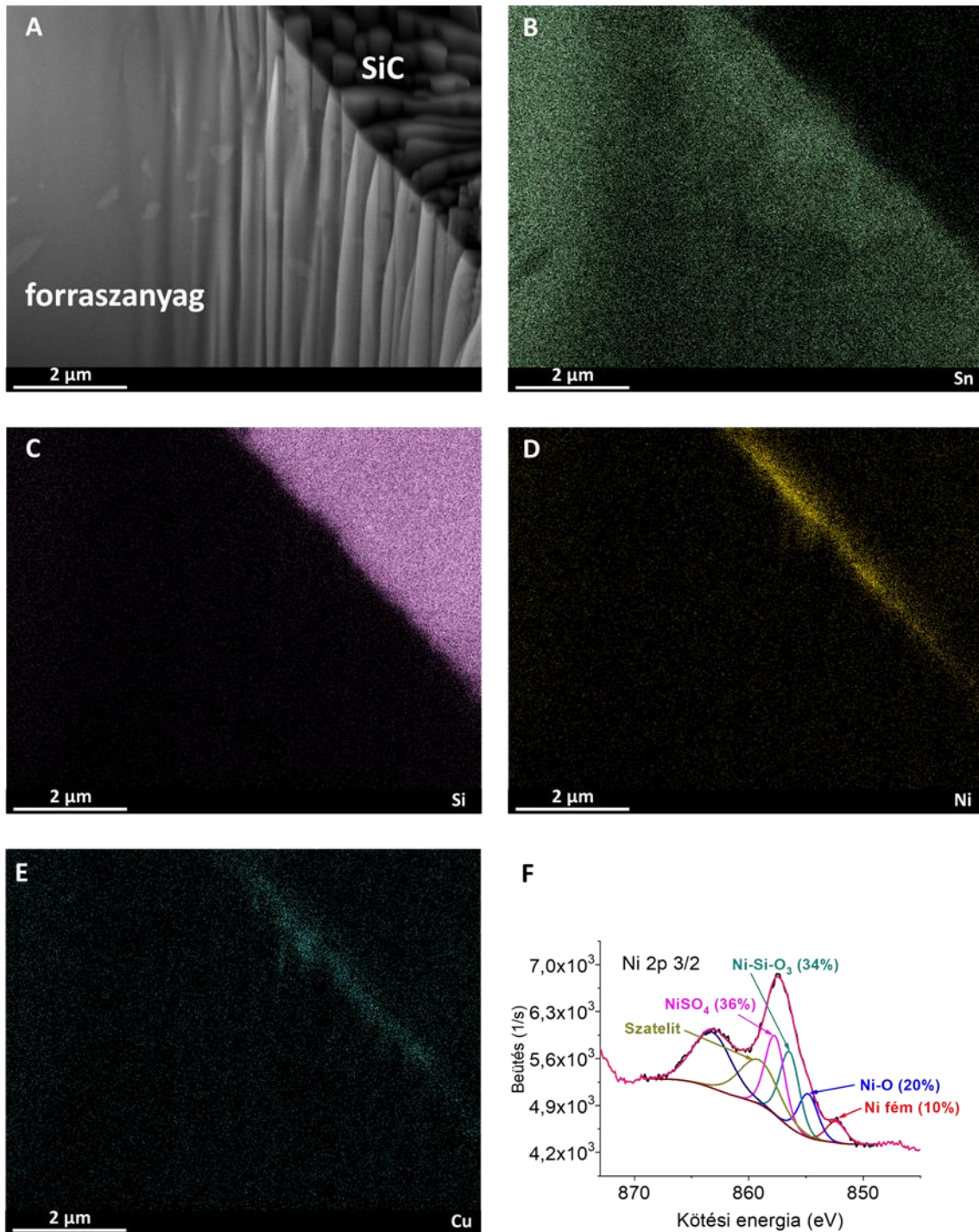
2.2. A Fiji alkalmazásban futó képelemző macro program képes automatizáltan elvégezni az alacsony kontrasztú SEM felvételeken a SiC és a Ni-P vagy Cu részecskék szegmentálását (**T4. ábra**), mely után meghatározható a fémrészecskék fajlagos felülete ( $S_v$ ). A gépi tanulást alkalmazó Trainable WEKA 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-O<sub>3</sub> csúcs igazolja (**T5. ábra F**). A létrejövő SAC305-SiC(Ni-P) forraszanyag kompozit szövetszerkezetében a nikkelt a SAC forraszanyag és a SiC határfelületen található. 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  $\mu\text{m}$ ) határfelületének elemzése pásztázó elektronmikroszkóppal (A-E). A SiC mikrorészecske felületére leválasztott Ni-P részecske XPS Ni 2p spektruma (30 g/l NiSO<sub>4</sub> koncentráció, F).

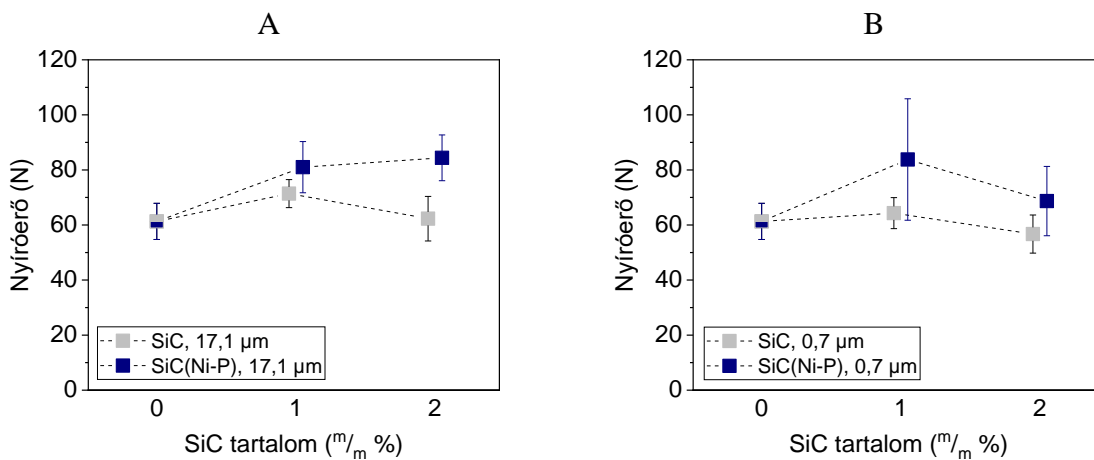
4. SiC, valamint SiC(Ni-P) részecske erősítésű (átlagos SiC részecskeátmérő 17,1  $\mu\text{m}$  és 0,7  $\mu\text{m}$ ) SAC305 kompozit forraszkötés nyírési teszt eredményei bizonyítják, hogy a forraszkötésben a nyíróerőt a SiC és a Ni-P részecskék együttes hatása növeli. A jelenséget a SiC szemcsefinomító



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  $\mu\text{m}$ ) SAC305 kompozit forraszkötés nyírási igénybevétele során a nyíróerő a kerámia részecske hatására maximumos trend szerint változott (**T6. ábra A**). A SiC(Ni-P) mikrorészecskéből (átlagos részecskeátmérő 17,1  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$ ) 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  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$ , A) illetve a kisebb (0,7  $\mu\text{m}$ , B) részecskeméretű SiC, illetve SiC(Ni-P) kerámia részecske nyírási teszt során mért nyíróerőre gyakorolt hatása ólommentes SAC305 típusú forraszkompozitban.

## 7. 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).

## 8. 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 SiC particle's surface, 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.

## 9. 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 SnAg<sub>3</sub>Cu<sub>0.5</sub> 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> [IF=5,532]

### 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 előállítása 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 forraszanyag és SiC lap közötti nedvesítés vizsgálata, *poszter előadás, Tavaszi Szél Konferencia (Pécs, 2022.05.06-08)*

## 10. 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. 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.
8. 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.
9. Leon, C.A.; Drew, R.A.L. Preparation of Nickel-Coated Powders as Precursors to Reinforce MMCs. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 4763–4768, doi:10.1023/A:1004860326071.
10. 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.
11. 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.
12. Jan Brocher Qualitative and Quantitative Evaluation of Two New Histogram Limiting Binarization Algorithms. *Int. J. Image Process.* **2014**, *8*, 30–48.
13. Zoltán, G.; Gábor, S.; Tamás, R.; Jenő, K.; Zsolt, C.; Valéria, M. *Sztereológia És Képelemzés*; Gácsi, Z., Ed.; WellPress Kiadó, 2001; ISBN 9638613769.
14. Ondracek, G. Quantitative Stereology. *J. Nucl. Mater.* **1972**, *42*, 237, doi:10.1016/0022-3115(72)90033-5.
15. 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;
16. CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More. Elérés: <http://www.casaxps.com/>.

