



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Meri Oja

Sähkökemialliseen pinnoitteiden kasvatukseen käytettyjen elektrolyttikylpyjen analysointi ja menetelmien dokumentointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinöörityö

20.4.2021

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Meri Oja Sähkökemialliseen pinnoitteiden kasvatukseen käytettyjen elektrolyyttikylpyjen analysointi ja menetelmien dokumentointi 31 sivua 28.5.2021
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	kemiantekniikka
Ohjaajat	prosessi-insinööri Sasha Hoshian lehtori Timo Laitinen
<p>Tässä opinnäytetyössä tavoitteena oli perehtyä puhdastilassa sähkökemiallisiin kasvatuksiin, analysoida galvanointikylpyjä, varmistaa, että käytetyt analyysimenetelmät ovat toimivia ja tarkoituksenmukaisia, seurata kylpyjen koostumuksia ja seurata, tuleeko asianmukaisia tuotteita sekä tarvittaessa muuttaa kylpyjen koostumusta lisäämällä kylpyjen ainesosia. Haaste binäärisissä elektrolyyteissä yleisesti on se, että molemmat metallikomponentit saadaan kasvamaan halutulla nopeudella samanaikaisesti, jotta saavutetaan lähelle optimaalinen kompositio. Elektrolyyttikylpyjä ja niiden eri pitoisuuksia tutkittiin erilaisilla analyttisillä kokeilla ja menetelmät dokumentointiin. Opinnäytetyö tehtiin Advacam Oy:lle.</p> <p>Työn teoriaosassa perehdyttiin galvanointiin ja analyysimenetelmien peruskäsitteisiin sekä taustaan. Ensiksi käytiin läpi galvanointi ja Advacamin prosessi galvanoinnin näkökulmasta. Lopuksi selvitetään analyysimenetelmien, titrauksen ja spektrometrian, taustaa ja teoriaa. Teoriaosuuden jälkeen keskitytään mittauksiin ja tuloksiin. Kokeita tehtiin useita ja niiden tulokset esitellään erikseen jokaiselle kylpylle.</p> <p>Analysointimenetelminä toimi tässä opinnäytetyössä erilaiset titraukset ja spektrofotometria. Riippuen halutusta pitoisuudesta valittiin oikea analysointimenetelmä. Kylpyjen odotetaan toimivan Advacamin prosesseissa, joten on todella tärkeää, että kylvyt toimivat oikein ja niissä on oikeat pitoisuudet haluttuja aineita. Lopputuotteiden ominaisuudet voivat muuttua paljonkin, jos kylpyjen pitoisuuksissa on eriäväsyyksiä haluttuihin määriin.</p> <p>Opinnäytetyön aikana todettiin, että suurimmaksi osaksi kylvyt toimivat halutusti. Joidenkin kylpyjen toimintaa ja pitoisuuksia kannattaa seurata ja tarvittaessa lisätä happoa, metallia tai lisäainetta. Jos halutaan tarkkoja tuloksia, voi näytteitä lähettää eteenpäin laboratorio-analyysiin.</p>	
Avainsanat	sähkökemialla, puhdastila, puolijohde

Author Title Number of Pages Date	Meri Oja Analysis of Electrolyte Baths Used for Electrochemical Coating Growth and Documentation of Methods. 31 pages 28 May 2021
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Sasha Hoshian, Senior Process Engineer Timo Laitinen, Senior Lecturer
<p>The aim of this thesis was to get acquainted with electrochemical growing, to analyze electroplating baths, to ensure that the analytical methods used are functional and appropriate, to monitor bath compositions and to monitor whether appropriate products are made and, if necessary, change bath composition. The challenge in binary electrolytes in general is that both metal components are made to grow at the desired rate simultaneously to achieve a near-optimal composition. Electrolyte baths and their different concentrations were studied by various analytical experiments and methods for documentation. The thesis was done for Advacam Oy.</p> <p>In the theoretical part of the thesis, the basic concepts of electroplating and analysis methods as well as the background were studied. First, we go through electroplating and the Advacam's process are examined from an electroplating perspective. Finally, the background and theory of analytical methods, titration and spectrometry are investigated. After the theoretical part, the focus is on measurements and results. Several experiments were performed during the thesis project, and their results are presented separately for each bath.</p> <p>Various titrations and spectrophotometry were used as methods of analysis in this thesis. Depending on the desired concentration, the correct method of analysis was chosen. Baths are expected to work in Advacam processes, so it is important that the baths work properly and have the right concentrations of the desired substances. The properties of the end products can change considerable if there are differences in the concentrations of the baths differ to the desired amounts.</p> <p>During the thesis, it was found that for the most part the baths worked as desired. It is advisable to monitor the function and concentrations of some baths and add acid, metal or additive if necessary. If accurate results are desired, samples can be forwarded for laboratory analysis.</p>	
Keywords	electrochemistry, clean room, semiconductor

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Galvanointi	1
2.1	Galvanointi yleisesti	1
2.2	Galvanoinnin yksityiskohtia	3
3	Advacamin prosessien vaikutukset galvanointiin	6
4	Analyysimenetelmät	9
4.1	Titraus	10
4.1.1	Happo-emästitraukset	11
4.1.2	Hapetus-pelkistystitraukset	11
4.1.3	Saostustitraukset	11
4.1.4	Kompleksometriset titraukset	12
4.2	Spektrofotometria	12
5	Kokeet puhdastilassa	15
5.1	Koeolosuhteet ja tarvikkeet	15
5.2	Kokeiden suorittaminen	17
6	Mittaustulokset ja niiden analysointi	18
6.1	Tinanalyysi	18
6.2	Nikkeli	22
6.3	Tina	24
6.4	Mittauspävarmuudet	28
7	Yhteenveto ja johtopäätökset	28
	Lähteet	30

Lyhenteet

UBM Under bump metallization eli juotettava metallointi, joka toimii myös diffuusiobarrierina juotteen tinaa vastaan.

VTT Oy Teknologian tutkimuskeskus.

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö on tehty Advacam Oy:lle. Advacam Oy on perustettu vuonna 2012 ja se sijaitsee Espoon Otaniemessä. Yritys valmistaa ja pakkaa pii- ja yhdistepuoliho-deantureita säteilykuvantamiseen. Yrityksellä on käytössä erilaisia elektrolyyttikylpyjä, esimerkiksi nikkeli, kupari, tina ja tinalyijy. Näillä kylvyillä pinnoitetaan piikiekköjä, joita käytetään esimerkiksi piiantureissa. Eri galvanointipinnoitteilla saadaan kiekolle erilaisia ominaisuuksia, joita voidaan hyödyntää lopputuotteessa. Advacam on VTT Oy:n spin-off-yritys ja toimii Mikronova-rakennuksen tiloissa [1]. Mikronovassa on yli 2600 m²:n puhdistila, joka on Pohjoismaiden suurin mikroelektroniikan valmistuksen tutkimiseen ja tuotekehitykseen tarkoitettu puhdistila. Rakennus on yhteiskäytössä VTT Oy:n, Aalto yliopiston sekä eri yritysten kanssa. [2.]

Opinnäytetyön tavoitteena oli analysoida Advacamin galvanointikylpyjä, varmistaa, että käytetyt analyysimenetelmät ovat toimivia ja tarkoituksenmukaisia, seurata kylpyjen koostumuksia ja seurata, tuleeko asianmukaisia tuotteita sekä tarvittaessa muuttaa kylpyjen koostumusta lisäämällä kylpyjen ainesosia. Haaste binäärisissä elektrolyyteissä yleisesti on se, että molemmat metallikomponentit saadaan kasvamaan halutulla nopeudella samanaikaisesti, jotta saavutetaan lähelle optimaalinen kompositio. Sähkökemiallisesti kasvatettujen metallikerrosten pinnankarheus riippuu elektrolyytin kemiallisesta koostumuksesta. Kemiallista koostumusta pyritään tyyppillisesti kontrolloimaan lisäaineiden, metallipitoisuuden ja kylvyn pH:n sekä virrantiheyden avulla. Elektrolyyttikylpyjä tutkittiin erilaisilla analyttisillä kokeilla ja menetelmät dokumentointiin.

2 Galvanointi

2.1 Galvanointi yleisesti

Galvanointi on yleinen nimi prosesseille, jotka luovat metallipäällysteen kiinteälle alustalle pelkistämällä kationit kyseisen elektrolyyttiliuoksen avulla suoralla sähkövirralla. Pinnoitettava osa toimii elektrolyysikennon katodina (negatiivisena elektrodina) ja elektrolyytti on liuos päällystettävän metallin suolasta sekä anodi (positiivinen elektrodi) on

yleensä joko kyseisen metallin tai jonkin inertin johtavan materiaalin osa. Virta saadaan ulkoisesta virtalähteestä. Pinnoitusmetalli on kytketty sähköpiiriin anodiin. Työkappale tai substraatti asetetaan katodin kohdalle ja upotetaan elektrolyyttiseen liuokseen, jota kutsutaan kylvyksi. Upotuksen jälkeen tasavirta syötetään anodin ja katodin välille, jolloin anodilla pinnoitusmetallit hapettuvat ja liukenevat kylpyyn. Katodilla kylvyssä olevat ionit pelkistyvät ja levittäytyvät substraatille laminaarisen virtauksen avulla. [3, s. 69.] Kuvassa 1 on Advacamin käyttämät elektrolyyttikylvyt Mikronovassa, joita käytetään yrityksen galvanointiprosesseissa.

Kylvyissä voidaan käyttää monia erilaisia metalleja, joten oikean elektrolyytin määrittäminen on tärkeää pinnoituksen laadun kannalta. Jotkut elektrolyytit ovat happoja, emäksiä, metallisuoloja tai suolasulaa, mutta yleisesti elektrolyytit ovat liuoksia, jossa ionit johtavat sähköä. Esimerkiksi tietty hapot ja emäkset puskuroivat kylpyjä, jotka pitävät pH:n tasaisena tai ylläpitävät kylvyn johtavuutta ja lisäaineet voivat esimerkiksi parantaa liuoksen johtavuutta. [3, s. 59.] Galvanointi muuttaa käytetyn kohteen kemiallisia, fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia. Esimerkiksi käyttämällä nikkeliä voidaan parantaa kohteen korroosionkestoa. Luigi Brugnatelli löysi galvanoinnin 1805 kokeilemalla kullan galvanointiprosessia. Löytöä ei kuitenkaan huomioitu, mutta John Wright onnistui myöhemmin käyttämällä kaliumsyanidia elektrolyytinä kullalle ja hopealle. [4.]



Kuva 1. Advacamin käyttämät galvanointilaitteet Micronovassa.

Tämä yleinen prosessi kuvaa suurinta osaa galvanoinnista. Puolijohdegalvanointi on kuitenkin mittakaavassa paljon pienempi kuin keskimääräiset galvanointiprosessit. Mahdolliset virheet, kuten rikkoutuminen tai pölyhiukkasten joutuminen puolijohteeseen, voivat johtaa vialliseen tuotteeseen. [5.]

2.2 Galvanoinnin yksityiskohtia

Elektrolyyttityyppiä valittaessa on pidettävä mielessä korroosiota, kestävyyttä, kirkkautta tai heijastavuutta, kovuutta, mekaanista lujuutta, sitkeyttä ja kulutuskestävyyttä eli ominaisuuksia, joita kiekolle halutaan galvanoinnin jälkeen ja sitä missä mittasuhteissa niitä halutaan. Puolijohdepinnoitus palvelee useita toimintoja, jotka vaikuttavat suoraan puolijohteen suorituskykyyn kokonaisuutena. Eri metallit tuottavat puolijohteelle ainutlaatuisia ominaisuuksia ja etuja, mukaan lukien suojaus, lämmönkestävyys, sähkönjohtavuus, kitkan vähentäminen ja tarttuvuus. Jotkut materiaalit vähentävät kitkan muodostumista

tuotteissa. Tämä parantaa suorituskykyä ja vähentää ennen aikaista kulumista. Jotkut pinnoitteet lisäävät sähkönjohtavuutta, mikä pienentää sähköisiä häviöitä ja siten tekee tuotteesta sähköisesti tehokkaamman. Muutama pinnoitusmateriaali kestää erittäin korkeita lämpötiloja ja suojaa puolijohdetta äärimmäisen lämmön aiheuttamilta vaurioilta. Tämä voi pidentää puolijohdeiden käyttöikää huomattavasti. Muutama materiaali myös tarjoaa erinomaisen pohjamaalin tarttumisen edistämiseksi toiseen päällysteeseen. Tämä lisää sekä päällysteen laatua että pitkäikäisyyttä kokonaisuutena. [6, s.16.]

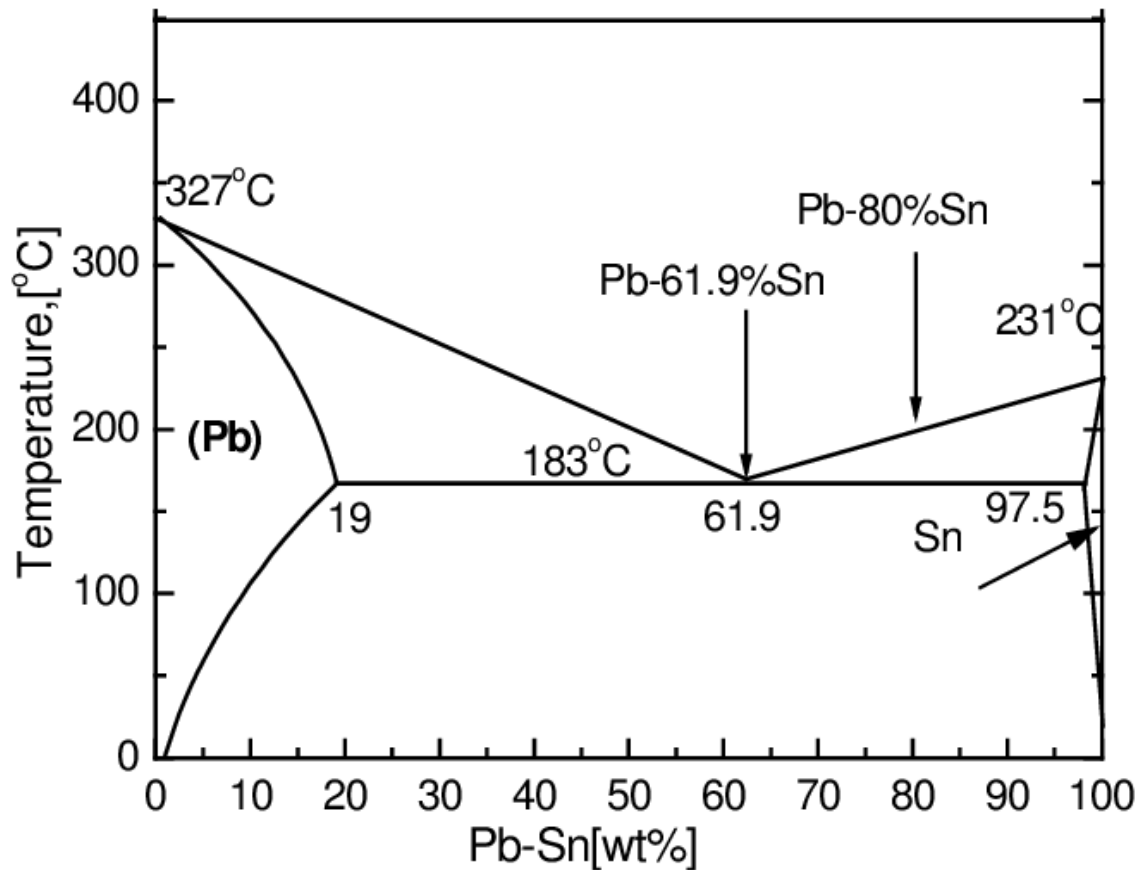
Pinnoitteen valinta voi olla vaikea, sillä eri metalleja ja niiden sekoituksia on monia. Joi-takin käytetyn metallityypin perusnäkökohtia ovat esimerkiksi ulkonäkö, elinikä, ympä-ristö, tekniset tiedot ja vahinkojen ehkäisy. Joskus ulkonäkö voi olla isokin tekijä lopulli- sessä päätöksessä, jos mietitään, käytetäänkö kultaa vai hopeaa. Jotkut metallit taas voivat aiheuttaa ulkonemia, jotka voivat olla vahingollisia lopputuotteelle. Tällöin voidaan miettiä, mikä metalli olisi turvallisin vaihtoehto, jolla puolijohde päällystetään. Pitää myös miettiä, minkälaisia ominaisuuksia puolijohdeelle halutaan esimerkiksi tiettyyn käyttöön ja tällöin pitää valita oikea metalli. Valitaan myös pinnoite, joka kestää niin kauan kuin itse tuote ja auttaa säilyttämään tuotetta mahdollisimman paljon. Jotkut materiaalit muo- dostavat esteen alustalle ja suojaavat sitä ilmasto-olosuhteilta korroosion estämiseksi. Tämä lisää puolijohdeiden käyttöikää ja suojaa sitä ääriolosuhteilta. Joillakin raskasmetal- leilla, kuten lyijyllä, on negatiivinen vaikutus ympäristöön hävitettäessä, ja tästä syystä tulisi miettiä ympäristöystävällistä pinnoitusta. Jos käytetään kuparia pohjakerroksena, ei olisi viisasta kasvattaa kultaa suoraan pohjakerroksen päälle. Tällöin väliaineen, kuten nikkelin, käyttö on välttämätöntä ulkoisen kullan kiillon säilyttämiseksi ja diffuusion estä- miseksi. [5.]

Advacam käyttää galvanointia erilaisiin pinnoituksiin piikiekkujen pinnalle, esimerkiksi kupari-, nikkeli-, tina- sekä tinalyijy-pinnoituksia. Galvanoinnissa kiekolle lasketaan yksi- lölliset ajat ja sähkövirrat prosessille. Nämä riippuvat, kuinka paljon mitäkin metallia ha- lutaan galvanoida kiekon pinnalle. Kupari johtaa hyvin sähköä ja se on pehmeää sekä muovattavaa metallia. Se kestää korroosiota, mutta ei niin hyvin kuin kovemmat metallit, esimerkiksi nikkeli. Kupari on myös edullista ja helposti saatavaa. Kupari on hyvä alus- metalli galvaaniselle kasvatukselle, koska se on hyvin sähköä johtava metalli ja sitä on helppo etsä. Hyvä sähkönjohtavuus vaikuttaa muun muassa kasvatettavan metallin tasaisuusjakaumaan kiekon yli. [5.] Nikkelillä on hyvä kemiallinen kestävyys, kovuus ja sitkeys, ja se parantaa tuotteen ulkonäköä [7].

Tina ja sen lejeeringit ovat halpoja ja ne johtavat kohtuullisesti sähköä. Tinan käyttöä rajoittaa kuitenkin syntyvät ”viikset”, jolloin ohuita tinakiteitä kasvaa kiekon pinnalle. Tinalyijy-seokset jakaantuvat kolmeen eri kategoriaan:

- korkean lyijypitoisuuden seokset
- eutektiset tai melkein eutektiset seokset
- seokset, joissa 5–15 % lyijyä.

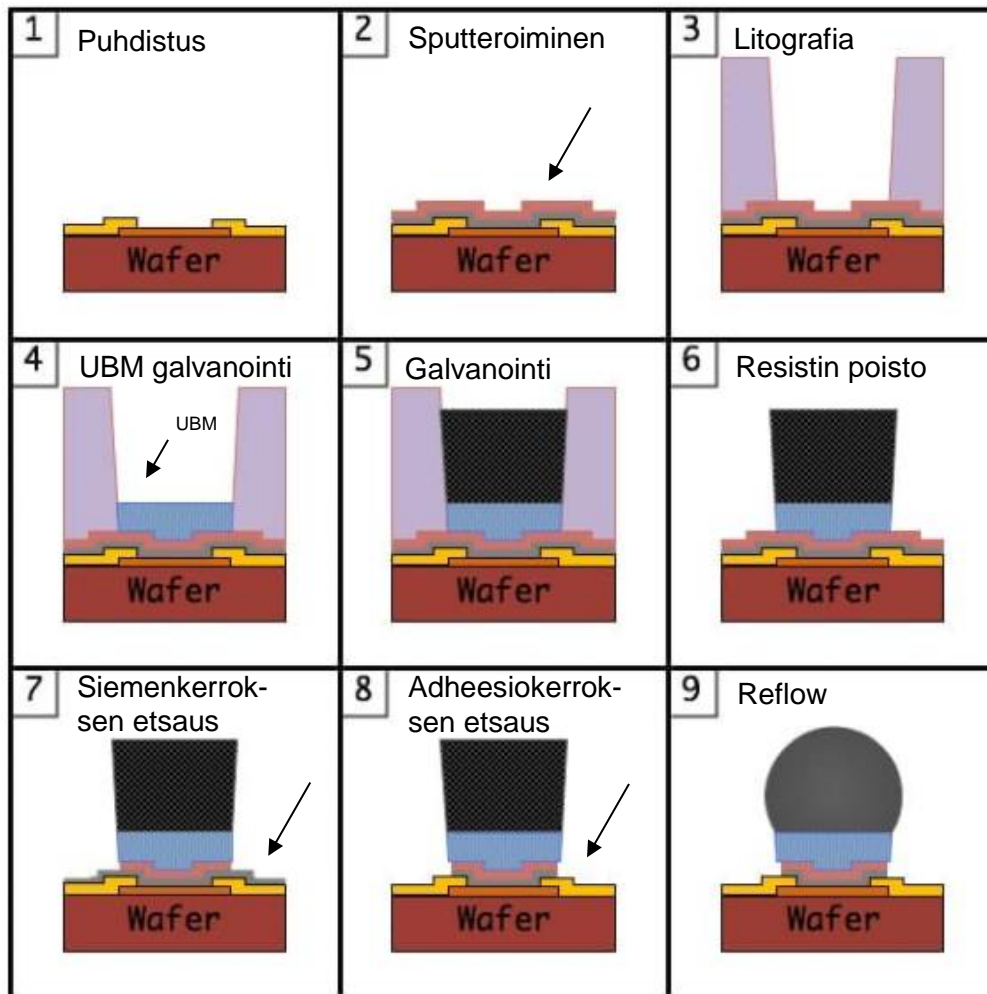
Advacam käyttää hieman yli eutektisen pisteen olevaa tinalyijyseosta, jonka tinan massaprosenttiosuus on 63 %. Eutektiset seokset omaavat alhaisimpia sulamispisteitä, mikä tekee näistä sopivia juotettaville pinnoitteille. Eutektinen seos sisältää 61,9 % tinaa ja loput lyijyä. Eutektinen tinalyijyjuote oli suosituin juotetyyppi, jota elektronisissa laitteissa käytettiin monien vuosien ajan. Se sulaa lämpötilassa, joka on alhaisempi kuin yhteen liitetyt komponentit. Tinalyijyjuote on korroosionkestävää ja sillä on hyvät sähköiset ominaisuudet. Se luo myös juotosliitoksia, joiden mekaaninen lujuus soveltuu elektronisille laitteille. Tinalyijyjuotteella on loistavat kostutusominaisuudet, jonka vertaisia ei ole havaittu tavanomaisilla lyijyttömällä juotteilla. Faasikuvaajasta (katso kuva 2) käy ilmi, että eutektisessä pisteessä tinalyijyseoksen koostumus voidaan muuttaa nestemäiseksi suoraan kiinteästä faasista käymättä läpi kahden faasin aluetta. [6, s.143.]



Kuva 2. Tinalyijyn faasidiagrammi [8, s. 434].

3 Advacamin prosessien vaikutukset galvanointiin

Kun Advacam vastaanottaa kiekon asiakkaalta tai yhteistyökumppanilta, kiekot aluksi puhdistetaan. Näkyvät partikkelit vähentävät galvanointitilaa kiekolla, joten on tärkeää, että kiekot puhdistetaan kunnolla ennen prosessoimista ja juotosnystyille varatut paikat ovat puhtaat, niin kuin kuvassa 3 kohdassa 1 esitetään. Tämän jälkeen kiekkoille sputteroidaan adheesio- ja siemenkerrokset. Adheesiokerroksena toimii TiW eli titaaniwolframi, joka erottaa kiekon ja kuparikerroksen ja ilman sitä kupari ja pii muodostavat metallien välisen faasin, joka heikentää merkittävästi puolijohteen toimintaa. Kupari johtaa hyvin sähköä ja TiW toimii hyvänä adheesiona piin tai piidioksidin sekä kuparin välissä.



Kuva 3. Advacamin prosessi nystyille [9].

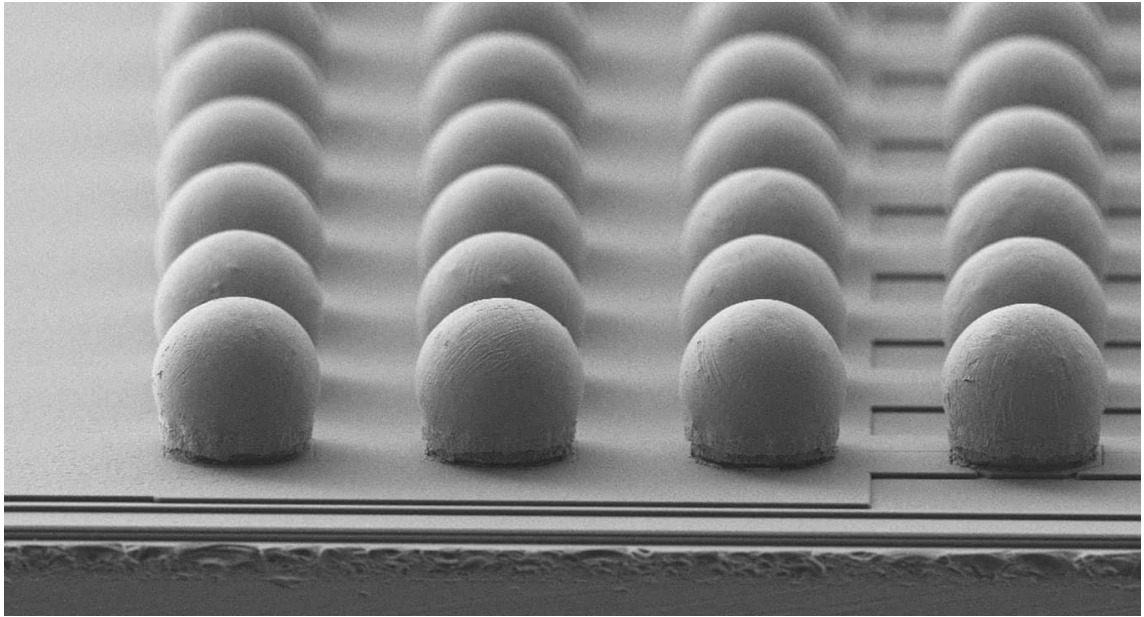
Litografiassa kohdassa 3 kiekon päälle levitetään valoherkkä polymeerikerros eli fotoresisti, johon valotetaan haluttu kuvio maskin avulla. Kuvio valotetaan niin sanottu positiivisen tyyppin fotoresistiin UV-valolla maskin läpi, jolloin valoa saaneen osan kemiallinen koostumus muuttuu siten, että sen voi liuottaa kehitinliuoksessa. Se osa resistiä, joka ei ole saanut valoa, pysyy kuvioimattomana puolestaan metallin päällä ja kiekolle jää avaukset resistiin, joilla galvanoidaan nystyt. Jos resistiä jää kiekolle avauksien kohdalle ja estää nystyn kasvun, galvanointi ei onnistu ja eikä nystyä synny kunnolla. Kiekoissa on valmiit kohdat nystyille ja on myös hyvin tärkeää saada maski oikeaan kohtaan, jotta oikeat kohdat valottuvat ja valotus onnistuu.

Ennen galvanointia pitää varmistaa, että nystyjen kohdalla olevat aukot ovat auki ja resistin adheesio on kuparikerrokseen riittävä eikä resistin pinnalla ole häiritseviä partikkeleita. Siksi on tärkeää käsitellä kiekko oikein, esimerkiksi kiekolle tehdään erilaisia kemiallisia käsittelyjä, jotta kiekko ja resistin avaukset ovat varmasti märkiä, eikä aukkoja tuki ilmakuplat. Tämän jälkeen ensiksi kiekolle galvanoidaan UBM eli under bump metallization kuten kohdassa 4, joka on tässä tapauksessa nikkeli. Nikkeli estää alla olevan kuparin siirtymistä tina-lyijynystyn sisään. Ilman nikkeliä kuparia siirtyisi nystyyn, mikä vaikeuttaisi sen juotosominaisuuksiin ja muokkaisi lopputuotetta.

Tinalyijykylvyssä sekä anodissa että elektrolyytissä on eutektinen seos ja nämä ylläpitävät kylvyn tasapainoa. Tina hapettuu ajan saatteessa $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 e^-$, eikä ole enää aktiivinen galvanoinnissa ja putoaa kylvyn pohjalle hiutaleina. Tämän vuoksi on tärkeää seurata tinan pitoisuutta kylvyssä tasaisin väliajoin, ettei se laske liikaa. Jos eutektisen kylvyn koostumus muuttuu liikaa, se vaikuttaa nystyihin sekä niiden ominaisuuksiin ja näin ollen myös lopputuotteeseen.

Kun kiekko on galvanoitu, ensiksi poistetaan fotoresisti ja tämän jälkeen märkäetsataan siemen- ja adheesiokerrokset. Etsausta käytetään paljastamaan metallin mikrorakenne. Kupari on hyvin sähköä johtavaa, joten ilman etsausta nystyt olisivat yhteydessä toisiinsa ja lopputuotteessa tapahtuisi oikosulku. Resisti pitää poistaa ensimmäiseksi, koska se on päällimmäisenä ja sen jälkeen päästään etsaamaan metallikerrokset. Fotoresisti etsataan asetonilla ja kupari sekä titaaniwolframi erilaisilla kemikaaliseoksilla.

Reflowssa eli sulatusjuotossa kasvatetut metallirakenteet sulatusjuotetaan palloiksi korkean lämpötilan avulla. Sulatusjuoton aikana juote kastaa UBM:n ja pallomaiset juotepallot muodostuvat. Juotepallon koko riippuu juotostilavuudesta ja UBM:n halkaisijasta. Jos galvanoitua aluetta ei ole kasvatettu kunnolla ja se on joko liian matala tai korkea, nystyistä ei sula oikean kokoista palloa. Myös juotteen kompositio vaikuttaa lämpötilaan (katso kuva 2; tinalyijyjuotteen faasidiagrammi) ja jos se on väärä, nystyt eivät sula tavoitellussa lämpötilaikkunassa, myös liitosprosessi epäonnistuu ja siten lopputuote on viallinen. Faasidiagrammin mukaan eutektisessä pisteessä tinalyijy voidaan muuttaa suoraan kiinteästä nesteeksi. Kuvassa 4 näkyy valmiit kasvatetut nystyt lopputuotteessa.



Kuva 4. Lopputuotteessa galvanoidut metallinystyt [10].

4 Analyysimenetelmät

Suurimmalla osalla valmistus- ja jalostusteollisuutta on tärkeää tietää tuotteen, lajin tai kemiallisen toiminnan tarkat pitoisuudet prosessin tehokkuuden tai lopputuotteen laadun varmistamiseksi. Menetelminä voidaan käyttää fysikaalisia tai kemiallisia menetelmiä, esimerkiksi kolorimetriaa, atomiabsorptiota tai sähkökemiallisia menetelmiä, kuten polarografiaa. Analyttinen kemia tutkii ja käyttää välineitä ja menetelmiä, joita käytetään aineen erottamiseen, tunnistamiseen ja kvantifiointiin. Analyttinen kemia koostuu klassisista, märkäkemiallisista menetelmistä ja moderneista, instrumentaalisista menetelmistä. Analyttisen kemian menetelmiä ovat muun muassa titraukset, kromatografiat sekä gravimetriset, spektrofotometriset ja elektrometriset analyysit. Kemialliset analyysit jaetaan kahteen eri ryhmään, kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen analyysiin. Kvalitatiivisessa analyysissä selvitetään, mistä aineosista tuntematon näyte koostuu ja kvantitatiivisessa analyysissä määritetään, kuinka paljon ainesosia on ja missä suhteissa. [11.]

4.1 Titraus

Titraus on kemiallinen analyysiprosessi, jossa näytteen jonkin komponentin määrä määritetään lisäämällä mitattuun näytteeseen tarkalleen tunnettu määrä muuta ainetta, jonka kanssa haluttu komponentti reagoi määrättyssä suhteessa. Prosessi suoritetaan tavallisesti lisäämällä asteittain titrausreagenssin tai titraatin liuosta, jonka konsentraatio tiedetään byretistä. [12.]

Liuosta, jonka pitoisuus tunnetaan tarkasti, kutsutaan standardiliuokseksi. Titraukseen vaikuttaa käsittely, koelaitteisto, lämpötila, epävarmuudet sekä käytetty menetelmä. Reagenssia, jonka pitoisuus tunnetaan, kutsutaan titrantiksi. Titrimetrisen analyysin suorittamiseksi lisätään tavallisesti standardiliuosta pitkään valmistetusta putkesta, jota kutsutaan byretiksi. Pistettä, jossa reaktio on valmis, kutsutaan ekvivalenssipisteeksi tai teoreettiseksi tai stökiometriseksi loppupisteeksi. Lisäys lopetetaan, kun ekvivalenttipiste on saavutettu. [13, s.7.] Kuvassa 5 selitetään titrauksen kulku tarkemmin.



Kuva 5. Titrauksen kulku [14].

Titrauksia on erilaisia, ja ne voidaan jakaa neljään pääryhmään, joita on käsitelty alla.

4.1.1 Happo-emästitraukset

Happo-emästitraus on happojen ja emästen kvantitatiivinen analyysi. Tämän prosessin kautta happo tai emäs, jonka konsentraatio on tunnettu, neutraloi emäksen tai hapon, jonka konsentraatio on tuntematon. Titrakseen etenemistä voidaan seurata visuaalisilla indikaattoreilla, kuten esimerkiksi fenoliftaleiini, pH-elektrodeilla tai pH-paperilla. Reaktion vastaavuuspiste on kohta, jossa titrantti on täysin neutraloinut hapon tai emäksen tuntemattomassa analyytissä. Jos tiedetään titrantin tilavuuden ja konsentraation ekvivalenttipisteessä, voit laskea emäksen tai hapon pitoisuuden tuntemattomassa liuoksessa. Menetelmä on yksi vanhimmista kemian analyttisistä kokeista. [15, s. 1.]

4.1.2 Hapetus-pelkistytitraukset

Hapetus-pelkistytitrauksissa eli redox-titrauksissa reaktiot hyödyntävät hapettavaa/pelkistävää paria. Reaktion aikana hapettava ioni, riippumatta siitä, onko se analyytti vai titraatti, pelkistetään saamalla yksi tai useampi elektroni siirtymään atomilta toiselle. [13, s. 20.]

Redox-titraus määrittää tuntemattoman liuoksen eli analyytin konsentraation, joka sisältää hapettavan tai pelkistävän aineen. Kaikki titraukset eivät vaadi ulkoista indikaattoria. Jotkut titrantit voivat toimia omina indikaattoreina, esimerkiksi kun kaliumpermanganaatti titrataan väritöntä analyyttiä vastaan. [16, s. 7.] Alkuaineiden hapetusluvut kertovat, kuinka monta elektronia atomi on vastaanottanut tai luovuttanut, kun jokin yhdiste on muodostunut. Hapetusluku on positiivinen, jos alkuaine on luovuttanut elektroneja.

4.1.3 Saostustitraukset

Saostustitrauksissa liukenemattomat suolat ovat yleisiä luonnossa ja saostustitrauksien yleisin käyttökohde analyttisessä kemiassa ovat halidien reaktiot. Näissä suhteellisen helposti suoritettavissa reaktioissa käytetään hopeanitraattia, ja niihin liittyy halidien (Cl⁻, Br⁻, I⁻) tai kationin Ag⁺ titraus. Ne tapahtuvat lievästi happamassa pH:ssa (noin pH 4,5) lisäämällä joskus orgaanisia liuottimia, kuten etanolia tai asetonia muodostuneen sakan

liukoisuuden vähentämiseksi ja titrausolosuhteiden parantamiseksi. Laimennettuja reagensseja käytettäessä sakan muodostuminen ei kuitenkaan ole nopea reaktio, ja työolosuhteet saattavat joutua optimoimaan. Hydroksidien saostuminen on herkempää, koska niiden liukoisuus voi vaihdella väliaineen pH: n mukaan. [16, s. 6, 11.]

4.1.4 Kompleksometriset titraukset

Kompleksometrisiä titrauksia käytetään pääasiassa määrittämään kaksiarvoisten kationien pitoisuus, kuten kalsium, magnesium, kupari, lyijy, tina, sinkki ja kadmium sekä muut kationit kuten alumiini. Yleisimmin käytettyjä kompleksiaineita ovat etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA) ja etyleeniglykolibistetrietikkahappo (EGTA). Vaikka työssä tehtyjen kokeiden reaktiot ovat helppoja seurata ja demonstroida, on välttämätöntä toimia hyvin määrittelyssä pH-alueella. Näissä kokeissa käytetyt väri-indikaattorit ovat orgaanisia molekyyliä, joiden väri muuttuu selvästi tiettyjen metalli-ionien läsnä ollessa. [16, s. 6.]

4.2 Spektrofotometria

Jokainen kemiallinen yhdiste absorboi valoa (eli sähkömagneettista säteilyä) jollakin tietyllä aallonpituusalueella. Spektrofotometria on mittaus siitä, kuinka paljon tämä kemiallinen yhdiste absorboi valoa. Spektrofotometriaa käytetään laajalti kvantitatiiviseen analyysiin useilla aloilla (esim. kemia, fysiikka, biologia, biokemia, materiaali- ja kemiantekniikka, kliiniset sovellukset, teolliset sovellukset jne.). Jokainen kemiallisia aineita tai materiaaleja käsittelevä sovellus voi käyttää tätä tekniikkaa. Esimerkiksi biokemiassa sitä käytetään entsyymikatalysoitujen reaktioiden määrittämiseen. Kliinisissä sovelluksissa sitä käytetään veren tai kudosten tutkimiseen kliinistä diagnoosia varten. [17, s. 5, 14.]

Valoabsorptiota voidaan käyttää analyttisessä kemiassa aineiden karakterisointiin ja kvantitatiiviseen määrittämiseen. Tässä näyte valaistaan näkyvillä olevilla eri aallonpituuksilla varustetuilla sähkömagneettisilla säteillä (VIS, eli näkyvän valon spektri) ja vierakkäisillä alueilla, ts. ultravioletilla (UV) ja osalla alemmaa infrapuna-alueen (IR) spektriä. Aineesta riippuen valo absorboituu osittain. Jäljellä oleva valo, toisin sanoen lähetetty valo tallentuu aallonpituuden funktiona sopivalla detektorilla, joka antaa näytteen UV / VIS-spektrin. [17, s. 5–6.]

Spektrofotometri on instrumentti, joka mittaa absorboituneiden fotonien määrän (valon voimakkuuden) sen jälkeen, kun se kulkee näyteliuksen läpi. Spektrofotometrillä tunnetun kemiallisen aineen määrä (pitoisuudet) voidaan määrittää myös mittaamalla havaitun valon voimakkuus. Valonlähteen aallonpituusalueen mukaan se voidaan luokitella kahden eri tyyppiin:

- UV-näkyvä spektrofotometri: käyttää valoa sähkömagneettisen säteilyn spektrin ultraviolettialueella (185–400 nm) ja näkyvällä alueella (400–700 nm).
- IR-spektrofotometri: käyttää valoa sähkömagneettisen säteilyn spektrin infrapuna-alueella (700–15000 nm). [18.]

Näkyvän valon spektrofotometriassa tietyn aineen imeytyminen tai siirtyminen voidaan määrittää havaitulla värillä. Esimerkiksi liuosnäyte, joka absorboi valoa kaikilla näkyvän värin alueilla (eli ei päästä läpi mitään näkyvistä aallonpituuksista), näyttää teoriassa mustalta. Toisaalta, jos kaikki näkyvät aallonpituudet pääsevät näytteen läpi, liuosnäyte näyttää värittömältä. Jos liuosnäyte absorboi punaista valoa (~ 700 nm), se näyttää vihreältä, koska vihreä on punaisen vastaväri ja vihreä heijastuu näytteestä. [17, s. 4.] Näkyvät spektrofotometrit käyttävät käytännössä prismaa kaventaakseen tietyn aallonpituusalueen (muiden aallonpituuksien suodattamiseksi) niin, että tietty valonsäde kulkee liuosnäytteen läpi. Absorbanssin suhde liuksen pitoisuuteen käyttäytyy Lambert-Beerin lain mukaisesti:

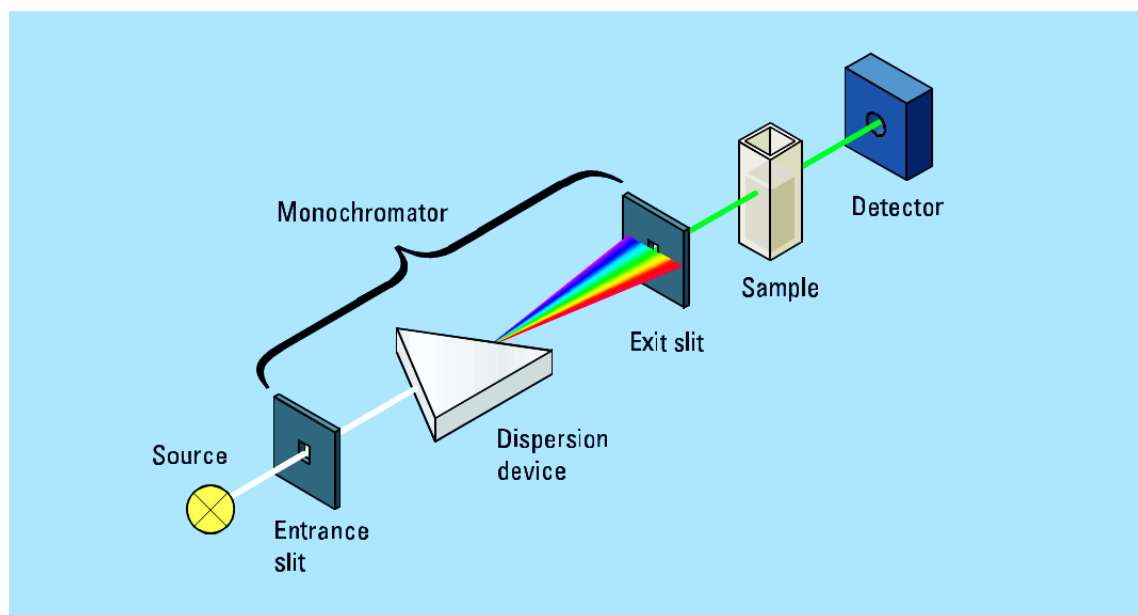
$$A = \epsilon \times b \times c,$$

jossa A on absorbanssi, ϵ on molaarinen absorptiviteettikerroin, b on valon kulkema matka kyvetissä ja c on absorboivan aineen konsentraatio liuoksessa. Tämän työn kokeissa absorbanssi saatiin suoraan spektrofotometriltä eikä tuloksia tarvinnut laskea. [19. s. 13]

Kaikissä kylvyissä on metallien lisäksi lisäaineita ja happoa. Lisäaineiden määrät määritettiin spektrofotometrisesti. Laitteilla mitataan näytteen absorbanssia tietyllä valon aallonpituudella. Mitä korkeampi on mitattavan aineen pitoisuus, sitä enemmän se absorboi valoa ja sitä suurempi on sen absorbanssi.

Alemmassa kuvassa numero 6 on esillä spektrometrin osat ja yksinkertaisesti kerrottuna näiden osien toiminta:

- Sopiva valonlähde, joka peittää mielenkiinnon kohteena olevan UV / VIS-spektrin. Yleensä lamppu, joka sisältää kaasua kuten ksenonia tai kahden eri lampun yhdistelmää, kuten volframideuterium. [19, s. 19.]
- Näytteen pitämiseen tarvitaan asianmukainen näytepidike.
- Nestemäiset näytteet sijoitetaan kyvetteihin, jotka voidaan valmistaa kvartsista, borosilikaattilasista tai akryylimuovia. Lasi ja akryylimuovi eivät kuitenkaan läpäise UV-valoa, ja niitä tulisi käyttää vain mittaukset näkyvän valon alueella. Kiinteät näytteet voidaan asentaa sopivaan pidikkeeseen, joka sijoitetaan laitteen optiselle reitille spektrofotometri läpäisevän valon mittaamiseksi. [18.]
- Dispersioelementtiä tarvitaan valon jakamiseksi erillisiin aallonpituuksiin. Se voi olla joko kvartsi-prisma tai diffraktioristikko, toisin sanoen jaksottainen rakenne, joka kykenee diffraktoimaan valon. Valo siis lähtee säteilylähteestä ja menee monokromattoriin. Monokromattorissa kuperan peilin avulla valo ohjataan hilalle tai prismalle, joka hajottaa valon. Ulosmenoraosta tulee vain halutun aallonpituusalueen valoa ja tämä aallonpituus kohdistetaan seuraavaksi kohteeseen. [18.]
- Valo kulkee kyvetin läpi, jolloin osa valosta absorboituu näytteeseen. Detektori mittaa valon voimakkuutta ennen ja jälkeen näytteen. Lopuksi lähetetyn valon voimakkuus tallennetaan sopivalla ilmaisimella, kuten valokerroin, monikanavaryhmä tai latauskytketty laite, joka toimii samalla tavalla kuin digitaalinen kamera. [17, s. 6]

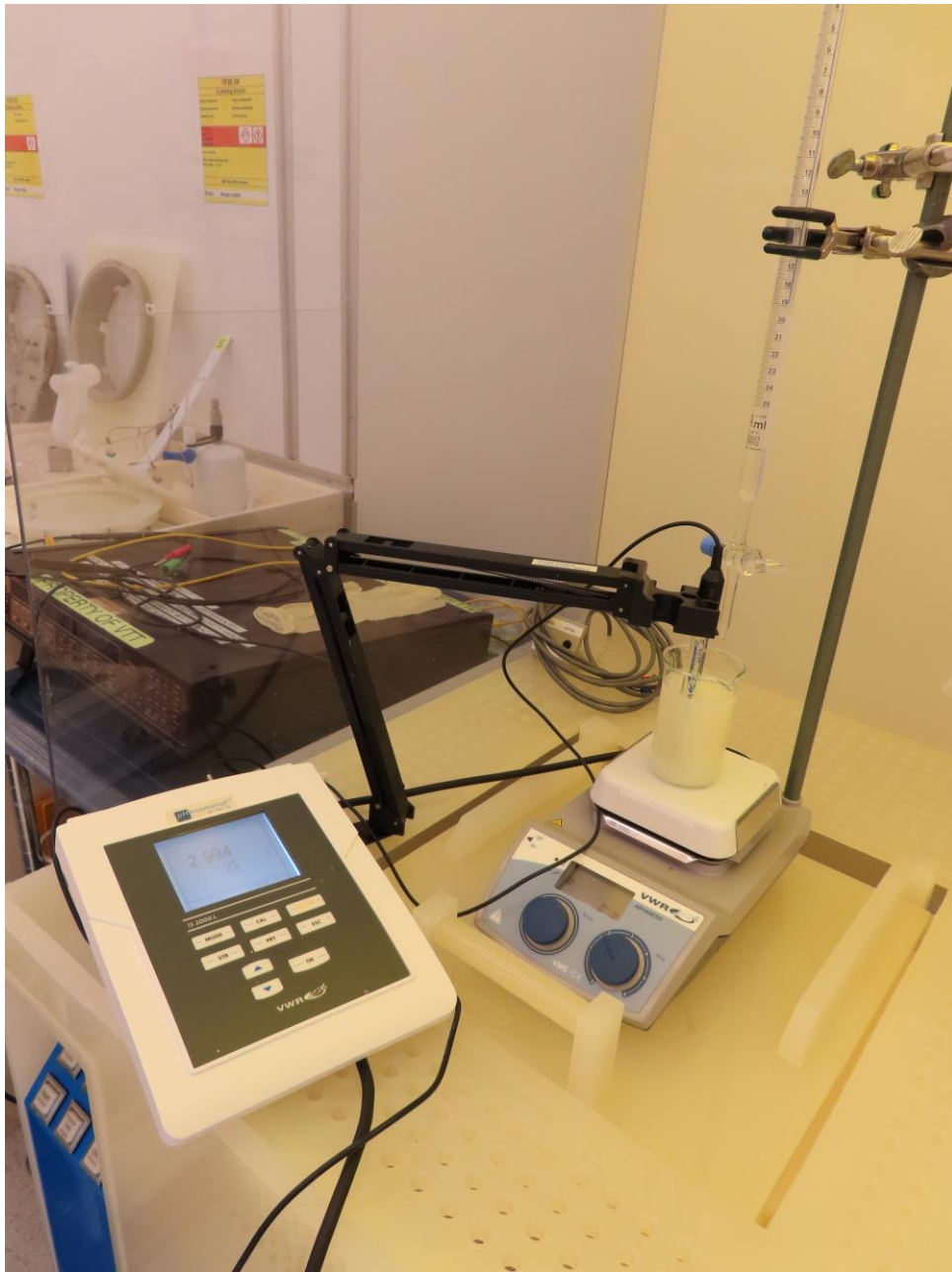


Kuva 6. Spektrofotometrin toiminta [20].

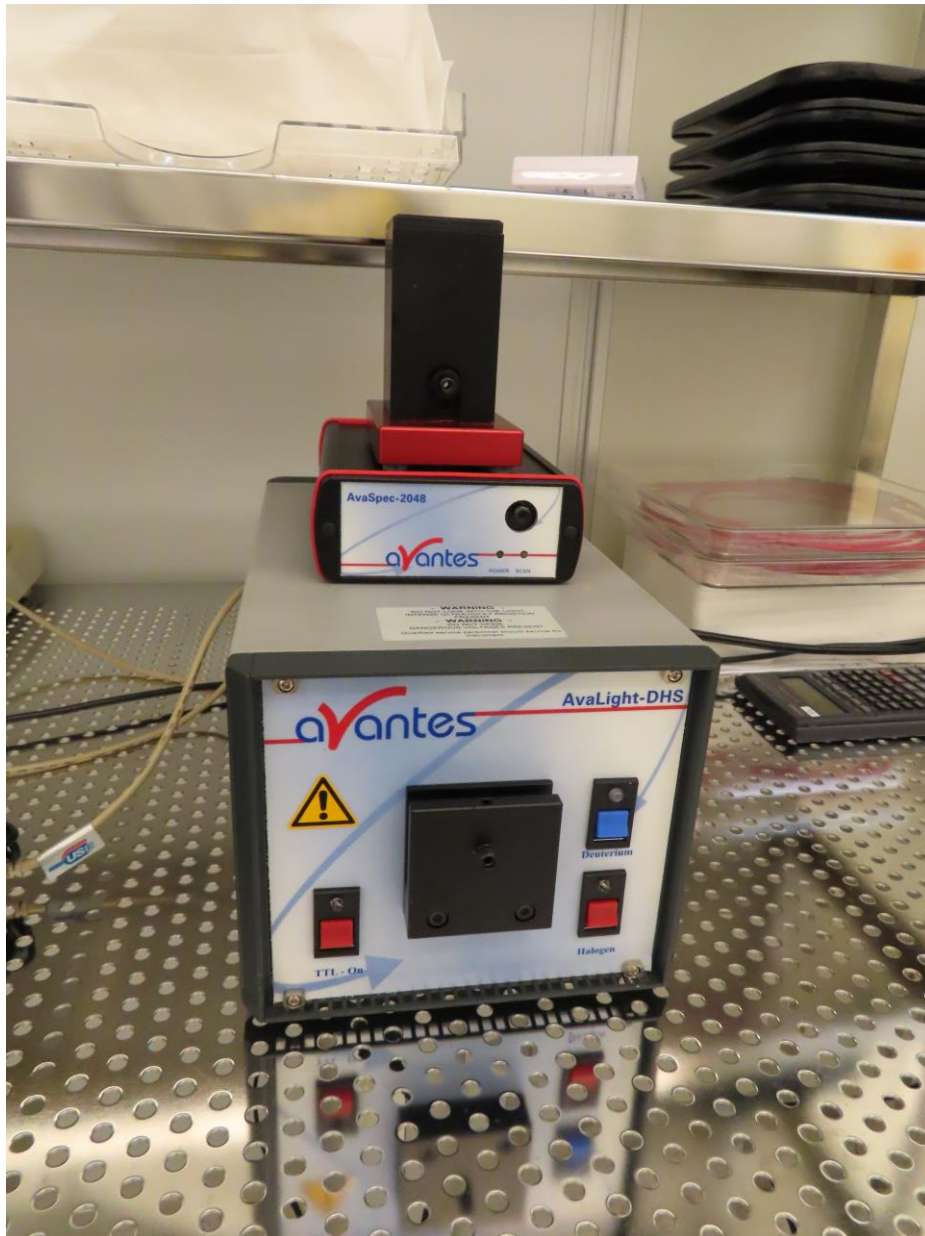
5 Kokeet puhdastilassa

5.1 Koeolosuhteet ja tarvikkeet

Koelaitteistona toimi spektrofotometri ja erilaiset kemianlaboratorion välineet, esimerkiksi uuttoastiat, titrausastiat, byretit, pipetit sekä sekoitus- ja mittaustastiat. Kuvissa 7 ja 8 olevat pH-mittari ja spektrofotometri olivat käytössä kokeissa. Kaikki kokeet tehtiin vetokaapissa. Työturvallisuus on Micronovassa hyvin tärkeää, koska käytössä on paljon eri kemikaaleja sekä prosessilaitteita. Tämän vuoksi esiliinoja, käsineitä sekä muita suo- jia on kaikkialla tarjolla. Kokeille oli laadittu ohjeet valmiiksi ja niitä seurattiin tarkasti. Suurin osa kokeista olivat lyhyitä ja helppoja, ja kokeita pystyttiin tekemään työpäivän aikana monta. Kokeet ovat myös hyvin tärkeitä prosessin kannalta ja niillä tarkistetaan, että kylvyt ovat toiminnassa eikä niissä ole tapahtunut muutoksia, jotka voisivat vaikuttaa prosessiin ja tuotteisiin. Kaikki kokeet tehdään kylvyille kerran parissa kuukaudessa, jotta niiden tilaa voidaan seurata ja lisätä tarvittaessa esimerkiksi lisäaineita. Nikkelikylpy vaihdettiin kokonaan uudeksi opinnäytetyön aikana, joten kylpy jouduttiin tutkimaan hy- vinkin tarkasti heti vaihdon jälkeen, jotta saatiin varmistus, että kylpy toimii oikein. Osa kylvyistä on myös VTT:n käytössä ja VTT tekee niille omat kokeensa.



Kuva 7. Titrausta puhdistilassa.



Kuva 8. Kokeissa käytetty spektrofotometri.

5.2 Kokeiden suorittaminen

Kokeisiin tarvittiin muitakin kemikaaleja kuin näytteitä kylvystä ja niitä löytyi kemikaalivarastosta Micronovassa. Joitakin tarvittavia kemikaaleja joutui itse valmistamaan, esimer-

kiksi jos tiettyä molaarisuutta haluttiin hapolta. Kaikki mittaukset tehtiin samoissa olosuhteissa puhdastilassa. Kylpyjen annettiin aina lämmitettyä ja sekoitettua tiettyä aikaa ennen näytteen ottamista ja analyysit tehtiin samojen ohjeiden sekä järjestyksen mukaisesti.

Yleensä analyysit aloitettiin titrauksilla, koska niissä ei ollut monia vaiheita eikä isoa kemikaalien tarvetta. Titraukset olivat myös nopeampia sekä helpompia verrattuna spektrofotometrian analyysiin.

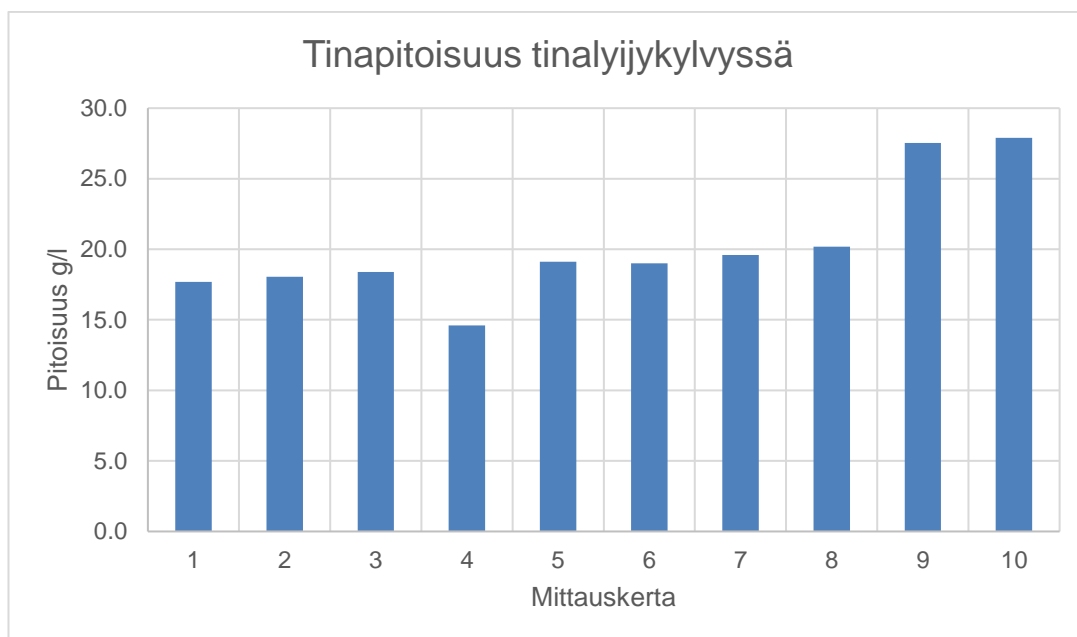
Spektrofotometrisissä kokeissa ensiksi otettiin kylvystä näyte, johon lisättiin eri kemikaaleja ja tehtiin esimerkiksi uuttoa sekä suodattamista. Eri kylvyille oli eri valmiit ohjeet näytteen valmistamiseen. Kaikille kylvyille valitaan haluttu aallonpituus, joka menee kyvetissä olevaan näytteeseen ja absorboituu siihen. Näissä kokeissa käytettiin eri aallonpituuksia ja valona deuteriumlamppua. Laite mittaa lisäaineiden näkyvän- tai UV-valon absorptiota. Esimerkiksi tinakylvyn lisäaine saadaan eristettyä näytteestä uuttamalla näytettä etyyliasetaatilla ja pitoisuus määritetään UV-spektrofotometrillä.

6 Mittaustulokset ja niiden analysointi

Keskitytään tuloksissa ainoastaan prosessien kannalta tärkeisiin kylpyihin, eli tinalyjiin, nikkeliin ja tinaan. Nikkeliä ja tinalyjiä käytetään huomattavasti eniten ja näin ollen näille kylvyille tehtiin eniten analyysijä.

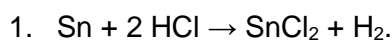
6.1 Tinalyji

Tinalyjiykyvystä mitattiin tinapitoisuus, happopitoisuus sekä lisäainepitoisuus.



Kuva 9. Tulokset tinapitoisuudesta tinalyijykylvyssä.

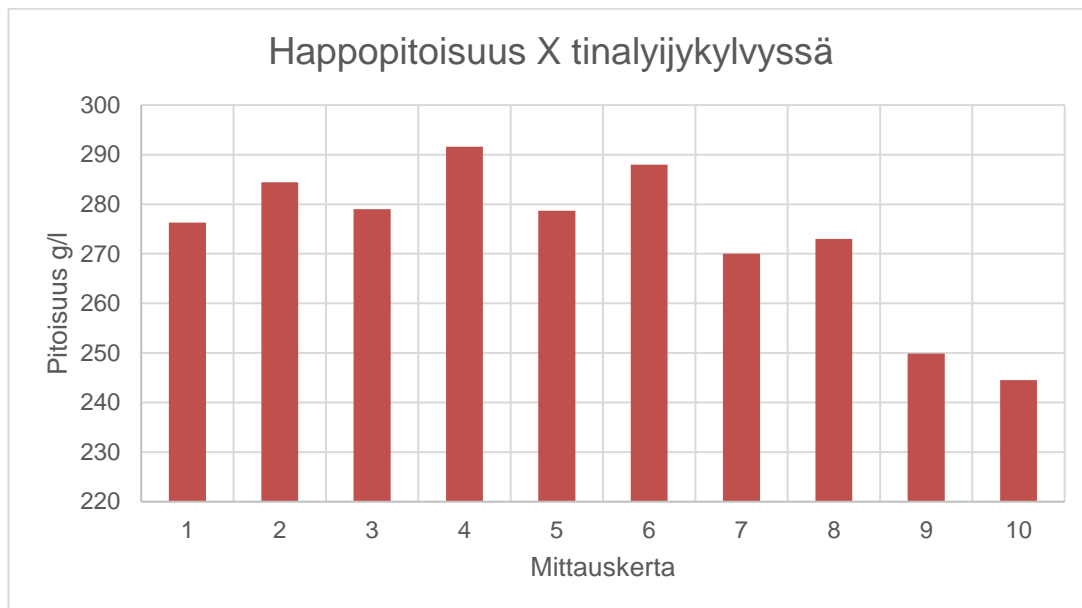
Tinalyijykylvyssä tinan pitoisuus määritetään jodometrisesti suolahappopitoisesta näytteestä. Tina ja suolahappo reagoivat seuraavasti titrauksessa:



Natriumvetykarbonaatti muodostaa happamassa liuoksessa hiilidioksidia, joka estää ilman happea pääsemästä häiritsemään titrausta ja hapettamaan Sn(II):n Sn(IV):ksi ja näin vääristämään tulosta. Loppua kohden tinan pitoisuus oli nousussa ja tämä oli hyvin tärkeää pitää optimaalisena, jotta eutektisen kylvyn pitoisuudet pysyisivät haluttuina. Näyte titrattiin jodiliuoksella ja värin muuttuessa siniseksi tiedettiin, että ekvivalenttipiste oli saavutettu. Viimeisissä analyyseissä pitoisuus oli noussut huomattavasti. Kylpyä täytyy tarkkailla, sillä tulokset menevät yli raja-arvojen, jotka olivat tässä kylvyssä tinalle 10–25 g/l. Kylvyille tehtiin mittauksia noin kahden viikon välein eri näytteistä ja niiden tuloksiin vaikutti esimerkiksi, kuinka paljon kylpyjä oli käytetty. Oli tärkeää, että ennen mittauksia kylpy oli lämmennyt käyttölämpötilaan ja sitä oli sekoitettu jonkin aikaa.

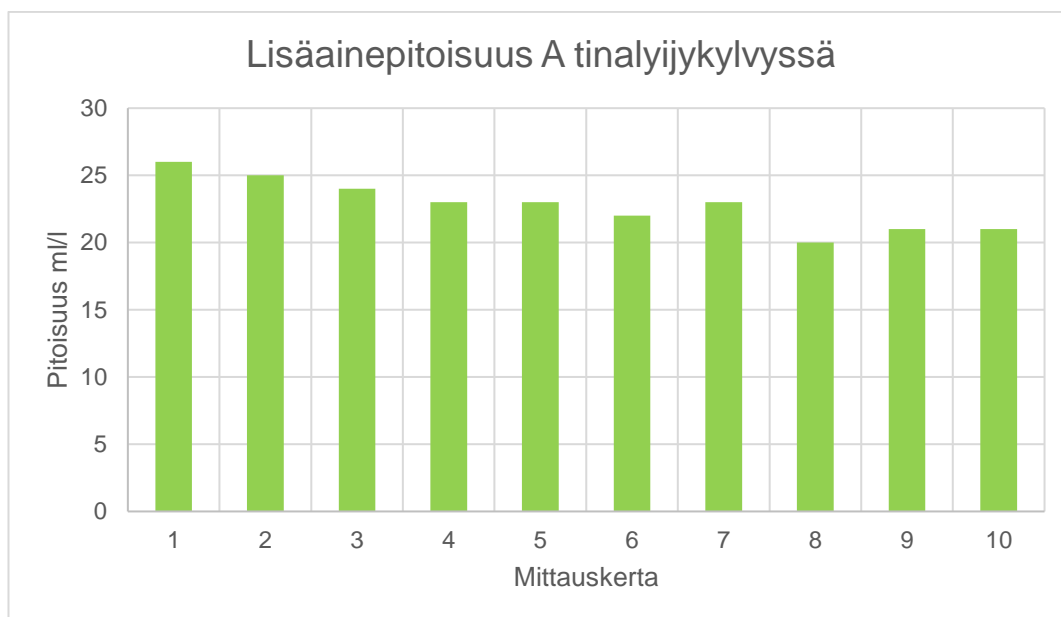
Tässä kylvyssä ei mitattu lyijypitoisuutta usein, sillä tinan pitoisuudesta saatiin jo käsite pitoisuuksien jakautumisesta. Lyijy olisi määritetty kompleksometrisesti. Tina hapetetaan

lyijyn määrittämisessä vetyperoksidilla ja maskataan trietanoliamiinilla. Lyijy on sidottu EDTA:han ja ylimäärä EDTA:ta takaisintitrataan sinkkisulfaattiliuoksella.



Kuva 10. Tulokset happopitoisuudesta tinalyijykylvyssä.

Hapon X pitoisuus yhdessä metallipitoisuuden kanssa määrää elektrolyytin metallikauma. Optimaaliset arvot saavutetaan korkealla happopitoisuudella pienellä metallipitoisuudella samaan aikaan. Kaikilla mittauskerroilla happopitoisuus on raja-arvojen sisällä, joten sen pitoisuus ei helposti muutu. Näyte titrattiin natriumhydroksidilla ja kun näytteen pH nousi seitsemään, tiedettiin, että oli päästy ekvivalenttipisteeseen. Raja-arvot happopitoisuudelle olivat 150–300 g/l. Ei ole varmaa, miksi kahdella viimeisellä näytteellä oli suuri tinapitoisuus mutta pieni happopitoisuus. Esimerkiksi kuvassa 7 mitataan tinalyijykylvyn happopitoisuutta happoemästitrauksella pH-mittarin avulla. Mittari antaa helpomman automaation mittaukseen, mutta samalla myös paremman tarkkuuden ja uusittavuuden.



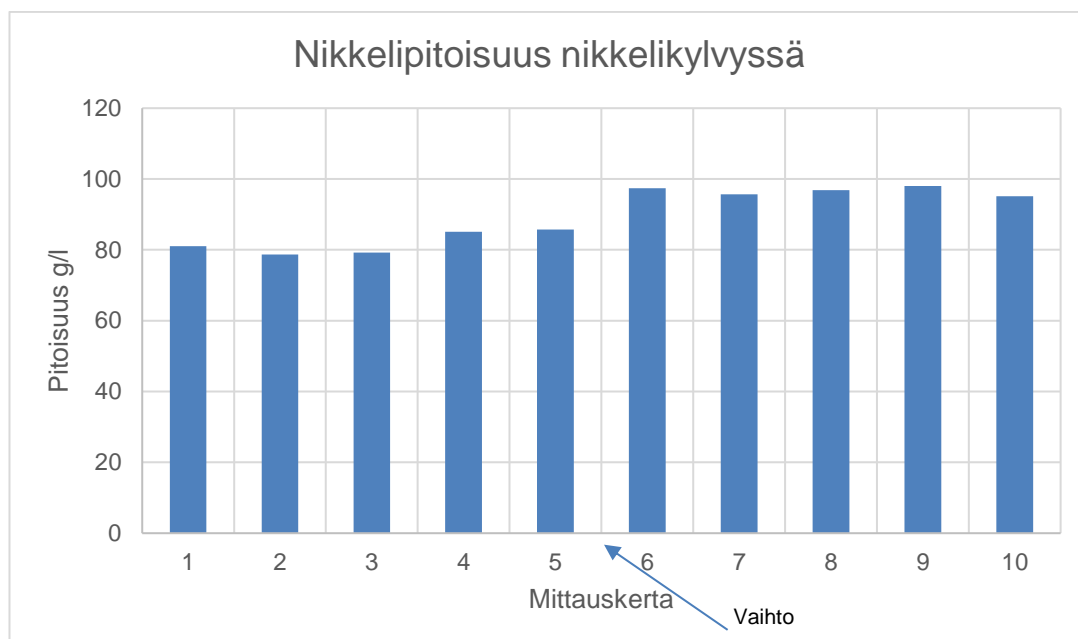
Kuva 11. Tulokset lisäainepitoisuudesta tinalyijykylvyssä.

Lisäaineen A laskussa on selvä trendi ja viimeisellä mittauksella sen arvo on juuri ja juuri rajojen sisällä. Sen pitoisuutta pitää seurata, jottei se laske liian alas. Lisäaineen pitoisuus on myös laskenut happopitoisuuden kanssa, kun taas tinapitoisuus on noussut. Raja-arvot tälle lisäaineelle olivat 20–30 ml/l ja näytteet analysoitiin spektrofotometrillä.

Esimerkiksi tämä lisäaine analysoitiin niin, että pipetoitiin 1 ml näytettä mittapullaan ja lisättiin etikkahappoa sekä natriumnitraattia. Liuoksen annettiin seistä vähän aikaa välillä sekoittaen. Liuokseen lisättiin vielä vettä sekä kaliumhydroksidia ja lopuksi koko liuos suodatettiin. Analysoitavasta liuksesta laitettiin näyte kyvetiin ja näyte analysointiin kuvan 8 mukaisella spektrofotometrillä.

6.2 Nikkeli

Nikkelistä mitattiin nikkelpitoisuus, happopitoisuus sekä lisäainepitoisuus. Mittauskertojen 5 ja 6 välissä nikkelikylpy vaihdettiin kokonaan uuteen.



Kuva 12. Tulokset nikkelpitoisuudesta nikkelikylvystä.

Nikkeli on suhteellisen stabiili elektrolyytti, ja se näkyi myös tuloksissakin. Nikkelin määrittämiseen käytettiin kompleksometristä titrausta. Nikkelin pitoisuus oli kaikissa mittauksissa raja-arvoissa. Ainoa hyppäys mittauksissa näkyy kylpyjen vaihdon yhteydessä. Nikkelin titrauksessa käytettiin EDTA:ta, joka reagoi nikkelin kanssa

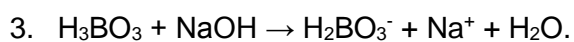


ja EDTA:n kulutuksesta voitiin laskea nikkelpitoisuus. Titratesa värimuutos kellanruskeasta lilaksi kertoi titrauksen ekvivalenttikohtaan saapumisesta. Raja-arvot nikkelpitoisuudelle olivat 80–110 g/l.



Kuva 13. Tulokset happopitoisuudesta nikkelikylvystä.

Happopitoisuus eli boorihapon pitoisuus nikkelikylvyssä pysyi hyvänä kaikkien mittausten ajan, eikä pitoisuudelle tarvinnut tehdä mitään. Boorihappoa mitattaessa piti ottaa huomioon, että näyte piti olla tarpeeksi lämmin, sillä boorihappo on huoneenlämmössä kiteistä. Jos näyte olisi ollut liian viileää mittausaikana, boorihapon pitoisuus olisi vääristynyt. Näin kävi kuudennella mittauskerralla eli näyte titrattiin liian viileänä ja tulos vääristyi ja tämä näkyy tuloksissa putoamisena. Boorihappo titrattiin natriumhydroksilla, eli kysessä oli happoemästitys. Raja-arvot boorihapolle olivat 40–45 g/l. Reaktio, joka titrauksessa tapahtuu:



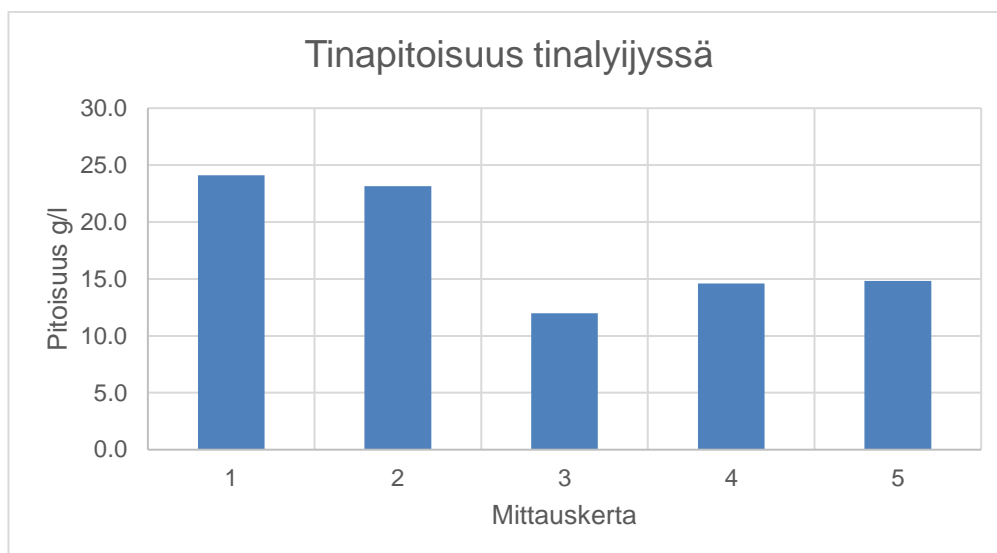


Kuva 14. Tulokset lisäainepitoisuudesta nikkelikylvystä.

Tämän lisäaineen B pitoisuus saatiin määritettyä saostustitrauksella. Lisäaineen raja-arvot olivat 130–170 ml/l ja optimi 150 ml/l ja arvot liikkuivat arvoissa 153–164 ml/l arvoissa, joten kaikissa mittauksissa arvot olivat hyvät. Tämän lisäaineen analysointi oli hieman hankalaa, sillä värinmuutos tässä titrauksessa ei ole selkeä. Tulokset ovat suuntaa antavia, sillä värin muutos vihreästä ruskeaan on vaikea tulkita.

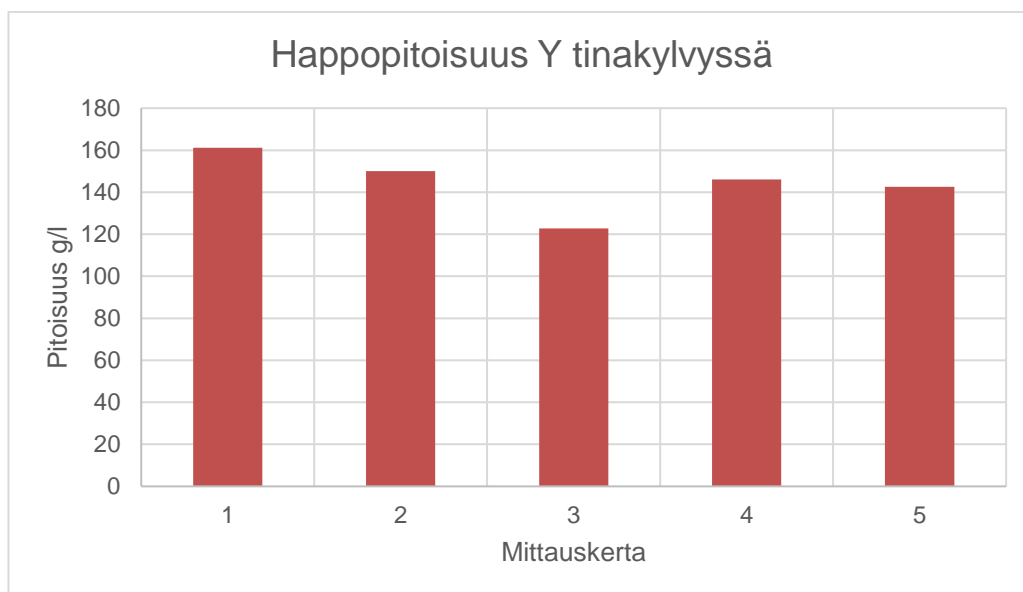
6.3 Tina

Tinakylpy on eri kylpy kuin tinalyijy, eli tässä on kyse puhtaasta tinakylvystä. Tinakylvystä mitattiin tinapitoisuus, happopitoisuus sekä kaksi lisäainepitoisuutta.



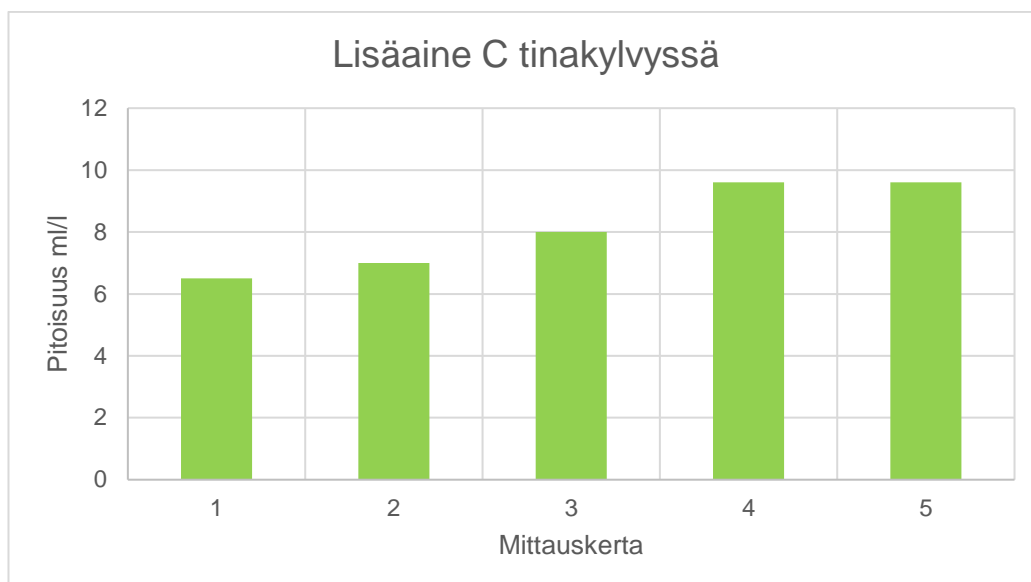
Kuva 15. Tulokset tinapitoisuudesta tinalyijyssä.

Tinan pitoisuus määritettiin taas jodometrisesti suolahappopitoisesta näytteestä. Tinakylpyä ei käytetty paljoa toisen ja kolmannen mittauskertojen välissä, joten tina hapettui eikä ollut aktiivisena galvanoinnissa. Kolmannen mittauskerran jälkeen tinaa lisättiin kylpyyn ja seuraavalla kerralla tulos oli paremmin raja-arvojen sisällä sekä lähempänä optimia, joka oli 20 g/l. Tinakylpyä ei käytetä yhtä paljon kuin esimerkiksi nikkeliä, mutta sen pitoisuutta on tärkeää seurata, jotteivat arvot laske liikaa. Tinapitoisuuden raja-arvot olivat 10–30 g/l. Sama reaktio tapahtuu tämän kylvyn tinalle kuin tinalyijyn tinalle.



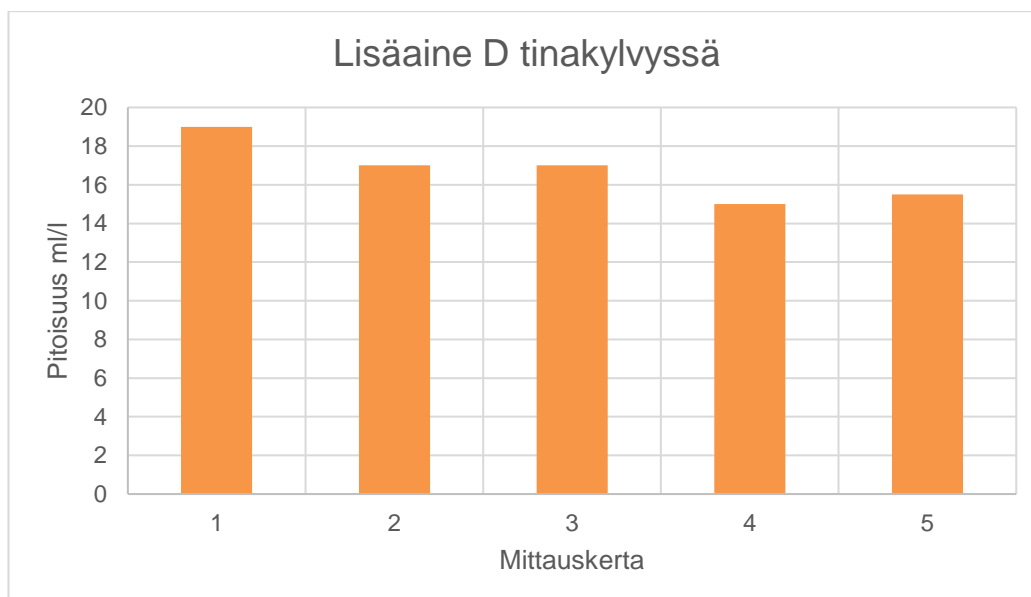
Kuva 16. Tulokset happopitoisuudesta tinalyijyissä.

Happopitoisuus Y määritettiin happoemästitrauksella yhdessä tinan kanssa, joten tinan kuluttaman titraatin osuus on otettava huomioon. Happopitoisuus oli myös laskenut, ja happokonsentraattia lisättiin kylpyyn kolmannen mittauskerran jälkeen. Lisäyksen jälkeen arvot olivat taas raja-arvojen sisällä. Tämä titraus oli hyvin helppo, sillä näytteeseen ei lisätty mitään muuta kuin vettä ja titranttina toimi natriumhydroksidi. Tätä titrausta seurattiin myös pH-mittauksen avulla, ja kun pH oli noussut seitsemään, oli ekvivalenttipisteeseen tultu. Liuos muuttui myös kirkkaasta sameaksi titrauksen yhteydessä, sillä titrauksessa muodostui tinahydroksidia. Raja-arvot titraukselle oli 120–180 g/l.



Kuva 17. Lisäaineen C tulokset tinakylvyssä.

Tässä kylvyssä on kahta lisäainetta. Lisäaine C oli ollut jo pitkän aikaa liian alhainen. Raja-arvot olivat 8–12 ml/l, mutta kylpyä ei käytetty paljoa, joten sinne ei ollut haluttu lisätä lisäainetta. Kuitenkin kolmannen mittauskerran sitä lisättiin ja pitoisuus nousi optimiin.



Kuva 18. Lisäaineen D tulokset tinakylvyssä.

Neljäs ja alhaisin tulos on vielä raja-arvojen sisällä, mutta lisäaineen D pitoisuutta pitää tarkkailla lisää, jottei se laske liian alhaiseksi. Tätä lisäainetta ei ole vielä tarvinnut lisätä kylpyyn. Voidaan kuitenkin huomata, että lisäaineen C pitoisuus kasvaa ja lisäaineen pitoisuus D laskee. Näiden välillä ei pitäisi kuitenkaan olla mitään yhteyttä, joten lisäaineita voidaan lisätä välittämättä toisesta. Tämän kylvyn raja-arvot olivat 15–25 ml/l. Molempien lisäaineiden pitoisuudet määritettiin spektrofotometrisesti.

6.4 Mittauspävarmuudet

Kokeissa piti olla tarkkana, että kaikki tehtiin oikein ja kunnollisesti. Esimerkiksi spektrofotometrin käytössä yhdellä koekerralla huomattiin vaikeuksia, sillä ei saatu kunnollisia tuloksia. Huomattiin, että kyvetti oli hieman likainen juuri mittauskohdasta, mikä vaikutti mittaustuloksiin huomattavasti. Myös titrauksessa kävi epävarmuuksia, esimerkiksi boorihapon pitoisuutta mitattaessa nikkelikylvystä piti tietää, että näyte pitää olla tarpeeksi lämmin. Boorihappo on kylvyssä alhaisissa lämpötiloissa kiteisenä ja näin tulos analyysistä vääristyy, jos näyte on liian kylmä. Epävarmuuksia olisi helposti myös sattunut kemikaalien sekoittamisessa, väärän kemikaalin käyttämisessä sekä sekoitussuhteiden tai mittaustilavuuksien epävarmuuksissa. Kemikaalien etiketit olivat pulloissa englanniksi, jolloin väärän kemikaalin ottaminen olisi voinut tapahtua helposti. Kylpyjen epätoiminta olisi huomattu tuotantoprosessissa, koska kiekon pinnalle syntynyt metallikerros olisi ollut ohuempi, ja se olisi todettu punnittaessa tai kiekon pinnan mittauksissa.

7 Yhteenveto ja johtopäätökset

Päätavoitteena oli analysoida elektrolyttikylvyt, jotta tiedettiin niiden tilat ja se, tarvitiinko jatkotoimenpiteitä tuloksien johdosta. Opinnäytetyön aikana tehtiin useita mittauksia ja analysointeja ja niistä saatiin paljon ajankohtaista dataa, joten kokeellinen osio opinnäytetyöstä onnistui.

Kylvyistä selvisi, että ne olivat suurimmaksi osaksi hyvässä kunnossa. Tuloksien avulla kylpyjen tiloja voidaan tarkkailla helpommin ja voidaan verrata niitä keskenään. Kaikille kokeille oli laskettu jo valmiiksi, mikä tulos olisi hyvä ja missä rajoissa. Opinnäytetyön ajan kylpyjen analyysitulokset olivat suurimmaksi osaksi hyväksytyissä rajoissa, eikä

prosesseissa nähty poikkeamia. Nikkelikylpy vaihdettiin kerran, mitä ei tapahdu useasti. Uusi kylpy testattiin ennen sen käyttöä. Tinakylpyyn jouduttiin lisäämään happoa sekä tinaa, sillä analyysyjä tehdessä huomattiin, että niiden pitoisuudet olivat alarajoilla, joten oli helpompaa lisätä näitä heti. Vaikka tinapitoisuudet ovat suuntaa antavia, kylvyistä voisi lähettää näytteen Aalto-yliopistolle, jotta saataisiin tarkka tieto kylvyn metallijakaumasta. Mitään muita suurempia toimenpiteitä kylpyihin ei tarvitse tehdä, kunhan vain jatketaan kylpyjen seuraamista, tasaisin väliajoin.

Tulokset kylvyistä voidaan vielä varmistaa kahdella eri tavalla, tavalla A ja tavalla B. Tavassa A kylvystä otettu näyte lähetetään Aalto-yliopistolle laboratorioon ja näyte tutkitaan siellä tarkemmalla tavalla. Tämä on kaikista tarkin tapa tutkia kylvyn kemiallinen koostumus. Tavassa B punnitaan kiekkonäyte ennen galvanointia ja eri vaiheissa, ja lasketaan, onko pinnoitetta kehittynyt oikea määrä kiekon pinnalle tietyssä ajassa ja virrassa. Tämä on taas tarkin tapa itse varmistaa kylvyn toiminta.

Analysointiohjeisiin voitaisiin tehdä muutoksia. Esimerkiksi nikkelikylvyn ohjeisiin voitaisiin lisätä tieto kylvyn lämpötilasta, ja muihin ohjeisiin on lisätty käsin erilaisia pieniä ohjeita, esimerkiksi määriä on ilmoitettu tarkemmin kuin alkuperäisissä ohjeissa. Nämä voitaisiin kirjoittaa puhtaaksi koneella.

Lähteet

- 1 Company. Verkkoaineisto. Advacam Oy. <<https://advacam.com/>>. Luettu 10.1.2021.
- 2 Micronova. Verkkoaineisto. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. <<https://www.vttresearch.com/fi/palvelut/micronova>>. Päivitetty 2021. Luettu 10.1.2021.
- 3 Kanani, Nasser. 2004. Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice. Oxford, UK: Elsevier Ltd.
- 4 Electroplating. Verkkoaineisto. Chemistry LibreTexts. <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells/Electroplating](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells/Electroplating)>. Päivitetty 20202. Luettu 5.1.2021.
- 5 Plating for semiconductors. Verkkoaineisto. Sharretts Plating Company, Inc. <<https://www.sharrettsplating.com/industries/plating-semiconductors>>. Päivitetty 2020. Luettu 21.12.2020.
- 6 Schlesinger, Mordechai & Paunovic, Milan. 2010. Modern Electroplating. 5th ed. New Jersey: John Wiley & Sons.
- 7 The Electro Nickel Plating Process. Verkkoaineisto. Thomas. <<https://www.thomasnet.com/articles/custom-manufacturing-fabricating/electro-plating-process/>>. Päivitetty 2021. Luettu 15.1.2021.
- 8 Xi, Yun; Liu, L.-J.; Zu, Fang-Qiu & Chen, Z.-H. 2004. Effect of temperature-induced discontinuous liquid structure change on the solidification behavior and solidified structures of Pb-Sn alloy. Verkkoaineisto. ResearchGate. <https://www.researchgate.net/publication/291162603_Effect_of_temperature-induced_discontinuous_liquid_structure_change_on_the_solidification_behavior_and_solidified_structures_of_Pb-Sn_alloy>. Päivitetty 2021. Luettu 25.5.2021.
- 9 Wafer Solder Bumping. Verkkoaineisto. Advacam Oy. <<https://advacam.com/service/wafer-bumping>>. Luettu 25.3.2021.
- 10 Wafer Solder Bumping. Verkkoaineisto. Advacam Oy. <<https://advacam.com/service/wafer-bumping>>. Luettu 25.3.2021.
- 11 Laboratorioanalyysit. Verkkoaineisto. Opetushallitus. <http://www03.edu.fi/oppi-materiaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_1_johdanto.html>. Luettu 11.2.2021.

- 12 Titration. Verkkoaineisto. Chemistry LibreTexts. <https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Ancillary_Materials/Demos_Techniques_and_Experiments/General_Lab_Techniques/Titration>. Luettu 11.2.2021
- 13 Gros, Leao. 2005. Practical Titration. Itävalta: Metrohm Ltd.
- 14 Titration. Verkkoaineisto. <<https://www.shutterstock.com/image-illustration/step-titration-acid-base-standardisation-using-1573400206>>. Päivitetty 2021. Luettu 15.2.2021.
- 15 Jennings, Patricia; Mullen, Christine & Roy, Melinda. 2010. Titration and pH Measurement. Verkkoaineisto. Encyclopedia of Life Science. <https://www.researchgate.net/publication/229829145_Titration_and_pH_Measurement>. Päivitetty 2010. Luettu 20.2.2021.
- 16 Titration- Theory and Practice. 2002. Verkkoaineisto. Radiometer Analytical SAS. <<https://www.igz.ch/downloads/8589/TitrationT&P-E> >. Luettu 16.1.2021.
- 17 De Caro, Cosimo & Haller, Claudia. 2015. UV/VIS Spectrophotometry – Fundamentals and Applications. Itävalta: Mettler-Toledo Publication.
- 18 Niiranen, Jukka. 2018. Spektrometrian perusteet ja UV-Vis. Luentomoniste. Metropolia Ammattikoulu.
- 19 Heiskanen, Nelly. 2016. Spektrofotometrin historiaa, toiminta ja sovelluksia- esimerkkinä klorofyllin määrittäminen. Kandidaatin tutkielma. Helsingin Yliopisto, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta. HELDA-tietokanta.
- 20 UV Visible Absorption Spectroscopy. Verkkoaineisto. Miramar College. <http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV_Vis/Cary50.htm#Theory>. Luettu 20.1.2021.