

Jalmari Kiiveri

GFA-mittausten luotettavuuden ja toistettavuuden parantaminen piikiekkujen laadunvarmistuksessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikan tutkinto-ohjelma

19.10.2016

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Jalmari Kiiveri GFA-mittausten luotettavuuden ja toistettavuuden parantaminen 30 sivua + 16 liitettä 19.10.2016
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaaja(t)	Yliopettaja Jukka Niiranen Laboratorioinsinööri Anna Chekurova
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Okmetic Oy:ssä Vantaan toimipisteen laatuosastolla. Työn tavoitteena oli tutkia mitattavan välisijahapen, toistettavuuteen ja luotettavuuteen vaikuttavia tekijöitä. Pyrkimyksenä oli parantaa etenkin mittausten toistettavuutta. Mittaukset suoritettiin kaasufuusioanalyysaattorilla (GFA).</p> <p>Opinnäytetyössä käytettiin GFA-mittalaitetta näytteiden analysointiin. Laite koostuu uunista (malli EF-400) ja determinaattorista (malli RO-416). Laitteiston on valmistanut Leco. Näytteiden valmisteluun käytettiin HNA-syövytyksen mahdollistavaa happopenkkiä (Steag MicroTech). Okmetic Oy:ssä GFA:lla mitataan happea piikiekoista.</p> <p>GFA:n tuloksia verrattiin FTIR-laitteella mitattuihin tuloksiin. Mikäli GFA-tulos oli $\pm 1,5$ ppma:n päässä FTIR-tuloksesta, se oli lähtökohtaisesti hyväksyttävä tulos. Kaikki mittauksissa käytetyt kiekot olivat kalibrointikiekoja, jotta ne voitiin mitata myös FTIR-laitteella.</p> <p>Työn onnistumista arvioitiin vertaamalla saatuja tuloksia laitteella aiemmin mitattuihin vastaaviin tuloksiin. Tuloksia oli usean vuoden ajalta, joten vertailumateriaalia oli riittävästi laitteen sen hetkisen suoritusason arvioimiseen. Vastaavaa ulkoista arviointimateriaalia ei ollut saatavilla.</p> <p>GFA-mittausten luotettavuutta ei paljon pystytty parantamaan, mutta satunnaisvirheitä tuotavia virhelähteitä onnistuttiin vähentämään ja niiden tunnistamiseen luotiin paremmat edellytykset. Esikäsittelyn menettelytapoja muuttamalla päästiin tilastollisesti merkittävästi toistettavampiin tuloksiin.</p>	
Avainsanat	GFA, piikieko, FTIR, HNA

Author(s) Title	Jalmari Kiiveri Title of the Thesis
Number of Pages Date	30 pages + 16 appendices 19 October 2016
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Jukka Niiranen, Principal Lecturer Lab engineer Anna Chekurova
<p>The thesis was carried out via Okmetic Oy's Vantaa office by the quality department. The aim was to improve Gas Fusion Analysis (GFA) interstitial oxygen measurement by studying the factors affecting the reproducibility and reliability. The aim was to improve in particular the measurements reliability.</p> <p>During the testing GFA-measuring device was used to analyze the samples. The device consists of a furnace (Model EF-400) and determinator (Model RO-416). Equipment is manufactured by Leco. For the preparation of the samples HNA -etching permitting wet etching system (Steag MicroTech) was used. Okmetic Oy uses GFA to measure interstitial oxygen in silicon wafers.</p> <p>GFA's results were compared with FTIR device measured results. If the GFA-the result was ± 1.5 ppma from the FTIR result, it had to acceptable result in principle. All wafers used in measurements were calibration wafers, so that they could also be measured by FTIR device.</p> <p>Work was evaluated by comparing the results of the device previously measured in the left-respective results. There were results of several years, so the reference material was sufficient to assess the current level of performance. A similar external evaluation material was not available.</p> <p>GFA reliability of the measurements couldn't be improve significantly, but the random errors generating sources of error were successfully reduced and the conditions to identify these errors were improved. Changes in practice of pre-treatment achieved a statistically significant increase in the reliability of the result.</p>	
Keywords	

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	7
	Teoria	3
1.1	FTIR – mittauksen periaate	3
1.1.1	FTIR – mittalaitteen rajoitukset ja tuloksien luotettavuus	3
1.1.2	Kalibroitikiekon mittaus FTIR-laitteella	4
1.2	GFA -laite ja toimintaperiaate	4
1.3	Mittalaite	5
1.3.1	Uuni	5
1.3.2	Determinaattori	7
1.4	Reagenssit ja erotusprosessi	9
1.4.1	Helium	10
1.4.2	Anhydroni ja OMI®-suodatin	10
1.4.3	Grafiittiupokas	11
1.4.4	Hapetin	11
1.5	Mittaustiedon kerääminen ja käsittely	11
1.5.1	Mittaustiedon käsittely	11
1.5.2	Elektroniikkayksikkö	11
1.5.3	Komparaattoritaso	12
1.6	Esikäsittely	14
1.6.1	Näytteiden poraus	14
1.6.2	HNA-syövytys	15
1.6.3	Näytteiden syövytys	15
2	Mittaukset	17
2.1	Näytteen massan vaikutus mittaustuloksiin	17
2.2	Näytteen massan vaikutuksen arviointi tuloksiin tilastollisin menetelmin	18
2.3	Säilyvyyskokeiden tavoite	19
2.4	Säilyvyyskokeiden suoritus	19
2.5	Syövytyskokeiden tavoite	19
2.6	Syövytyskokeiden suoritus	20
3	Tulokset ja tulosten arviointi	21
3.1	Taulukoiden tuloksiin käytetyt kaavat	21

3.2	Tulokset massan vaikutuksesta mittaustulosten hyväksyttävyyteen	22
3.3	Säilyvyyskokeiden tulokset	24
3.4	Syöpymiskokeiden tulokset	27
4	Pohdinta	30
	Lähteet	31

Liitteet

Liite 1.	Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, vertailu
Liite 2.	Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, viikko yksi
Liite 3.	Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, viikko kaksi
Liite 4.	Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, viikko kolme
Liite 5.	Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, viikko neljä
Liite 6.	Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata, vertailu
Liite 7.	Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata, viikko yksi
Liite 8.	Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata. viikko kaksi
Liite 9.	Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata. viikko kolme
Liite 10.	Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata. viikko neljä
Liite 11.	Syöpymiskokeiden raakadata tuoreella hapolla osa 1
Liite 12	Syöpymiskokeiden raakadata tuoreella hapolla osa 2
Liite 13	Syöpymiskokeiden raakadata keskivanhalla hapolla osa 1
Liite 14	Syöpymiskokeiden raakadata tuoreella hapolla osa 2
Liite 15	Syöpymiskokeiden raakadata vanhalla hapolla osa 1
Liite 16	Syöpymiskokeiden raakadata vanhalla hapolla osa 2

Lyhenteet

AAS	Atomiabsorptiospektrometria
GFA	Kaasufuusio analysaattori (Gas Fusion Analysis)
FTIR	Fourier-muunnos infrapuna spektroskopia (Fourier transform infrared spectroscopy)
HF	Fluorivetyhappo (hydrofluoric acid)
HNA	Fluorihapon, typpihapon ja etaanihapon (Tästä eteenpäin etikkahappo) seos (hydrofluoric acid, nitric acid and acetic acid)
ppma	Muunneltu yksikkö laskukaavalla yksiköstä ppmw (parts per million weight) 1 ppm = 0,0001 %.

Kiitokset Okmetic Oyj:n laadunvalvontaosastolle opinnäytetyön mahdollistamisesta.
Kiitos ohjaajilleni yliopettaja Jukka Niiraselle ja laboratorioinsinööri Anna Chekurovalle.
Haluan myös kiittää Matias Perttilää Okmetic Oyj:stä, sekä opiskelukavereita Timo Korpiheteä ja Sanna Määttästä neuvoista. Erityiskiitos laboratorioanalyttikko Henri Moisaselle korvaamattomasta avusta ja tuesta.

1 Johdanto

Okmetic Oy valmistaa piikiekkoja anturien, analogipiirien sekä erillispuolijohteiden valmistukseen. Yritys käyttää kaikkien kiekkojensa valmistukseen Czochralski -menetelmää. Piistä voidaan valmistaa piitanko monella tapaa, mutta Okmetic Oy on erikoistunut Czochralski -menetelmään. [7]

Raakapiistä valmistetaan ensin piitanko ja siitä tehdään räätälöityjä kiekkoja asiakkaille. Pitkin prosessia suoritetaan laadunvalvontaa, johon sisältyy kiekon puhtaus, ominaisuudet ja kidevirheiden määrä. Puhtaus on tärkeää, koska likaista kiekkoa ei voida käyttää piirien valmistukseen. Kidevirheet vähentävät kiekosta saatavien piirien määrää. Ominaisuudet ovat tärkeitä, koska asiakkaat ovat asettaneet vaaditut rajat eli spesifikaatiot. Okmetic Oy on erikoistunut juuri ominaisuuksien räätälöintiin. [6]

Opinnäytetyössä keskityttiin kiekon happipitoisuuden määrityksen luotettavuuden ja toistettavuuden parantamiseen. Kyseessä on siis piikiekkon ominaisuus. GFA -mittalaite (gas fusion analysis), eli kaasufuusio analysaattori mittaa välisijahapetta. Välisijahappi on muodossa O_2 ja piikiekkossa on myös happea sitoutuneena piihin piioksideiksi, joita laite ei mittaa. Piioksidien määrä on kuitenkin arvioitavissa välisijahapetta kautta eikä se vaikuta kiekon ominaisuuksiin kovinkaan paljon. [9]

Happea mitataan piikiekoista, koska sillä on kaksi tärkeää vaikutusta kiekkoon. Ensimmäinen on kovuus. Mitä enemmän kiekossa on välisijahapetta, sitä kovempi kiekosta tulee. Toinen vaikutus on sähkönjohtokyky. Kun halutaan korkearesistiivisiä kiekkoja, on tärkeää että happea on vähän. Happi pystyy todella puhtaissa oloissa toiminaan merkittävänä varauksen kuljettajana eli laskemaan resistiivisyyttä. On myös paljon prosesseja joissa asiakkaalle hapen määrällä on merkitystä. [9; 4]

Sitomalla välisijahapetta kiekkoon valmistusvaiheessa voidaan metallisia epäpuhtauksia siirtää hapella avustettuna toiseen kohtaan kiekkoa. Tällöin piirien valmistaja voi myös vähentää pinousvikojen syntyä aktiivisilla alueilla kiekkoa. Toimintaa jossa ei haluttuja epäpuhtauksia siirretään toiseen paikkaan, jossa niiden energiatasot

ovat matalampia, sanotaan getteröinniksi. Getteröintiä usein avustetaan välisijahapella, jonka vuoksi sen määrän tietäminen on tärkeää. Piihin sitoutunut happi ei yleensä ole merkittävä vaikutin piirien valmistuksessa. [2]

Teoria

1.1 FTIR – mittauksen periaate

FTIR on nopea ja luotettava mittausmenetelmä piikiekkojen tutkimiseksi, jolla voidaan määrittää happi ja hiili piistä. FTIR-menetelmällä happea ei voi havaita sen fysikaalisten ominaisuuksiensa vuoksi ilmasta. FTIR mittaa välisijahapetta, eli happea joka on piin symmetrisen rakennehilan sisällä O₂ muodossa. Piin rakennehilan välissä oleva happi absorboi säteilyä saaden ympäröivän piirakenteen värähtelemään, joka voidaan havaita FTIR-mittauksissa. Mitattavasta interferenssikuviosta ohjelma määrittää Fourier-muunnosta hyväksikäyttäen näytteestä transmissiospektrin. Transmissiospektrin avulla voidaan määrittää näytteen happipitoisuus. [3; 10]

GFA:ta tarvitaan, kun näytteen resistiivisyys on liian matala FTIR – mittauksia varten. Matala resistiivisyys johtuu seosaineista, jotka tuovat kiekkoon vapaita elektroneita ja vakansseja. Nämä vaimentavat IR-signaalia siinä määrin ettei mittauksia voi suorittaa. FTIR – mittauksilla voidaan varmentaa GFA:n kalibroitkiekkojen happipitoisuus. GFA:n kalibroitkiekot ovat erikseen valmistettu korkeahappisiksi ja korkearesistiivisiksi, jotta FTIR-mittaus onnistuisi. FTIR – mittauksen merkittäviin etuihin kuuluu myös se, ettei se tuhoa näytettä. [4; 10]

1.1.1 FTIR – mittalaitteen rajoitukset ja tuloksien luotettavuus

Okmetic Oy:ssä käytetään Thermo iS50-spektrofotometriä näytteiden hapen ja hiilen mittaukseen. Mittalaite pystyy mittaamaan suoraan näytteitä, joiden resistiivisyys on yli 1 Ohmcm, mikäli näyte täyttää sille asetetut paksuus-, kiiltävyys- ym. vaatimukset. Hiilen mittaus on oleellista, koska näytteen happi- ja hiilipitoisuudet ovat usein tärkeitä ja mitattaessa GFA-kalibroitkiekkoa happihiilisuhteen on oltava rajoissa jotka kiekon valmistaja on ilmoittanut, jotta mittaustuloksiin voi luottaa. [10]

Laitteen tarkkuus on noin $\pm 0,2$ ppma:ta ja toistettavuus noin $\pm 0,1$ ppma:ta. Jos kiekon pinta on liian huono (karhea), mittalaite ilmoittaa siitä käyttäjälle, jolloin kiekko on syövyttävä uudestaan. Näin vältetään vääriä tuloksilta, jotka voisivat aiheuttaa ongelmia GFA-kalibroitkiekkojen käytössä. [10]

1.1.2 Kalibrintiekon mittaus FTIR-laitteella

Laitteella mitataan GFA-kalibrintiekosta yhdeksän eri pistettä. Yhden pisteen mittaukseen kuuluu 32 skannausta. Kiekko mitataan kolme kertaa, eli lopuksi jokaisesta mitattavasta pisteestä on 96 tulosta. Saaduista tuloksista lasketaan virheprosentti kolmelle alueelle. Alueet ovat center, R\2 ja edge. Kiekosta mitataan keskipisteestä yksi piste (center), kiekon säteen puolivälistä neljä pistettä (R\2) ja reunasta myös neljä pistettä (edge). Alueiden sisäiset erot ovat yleensä alle 1 % luokkaa. [11]

1.2 GFA -laite ja toimintaperiaate

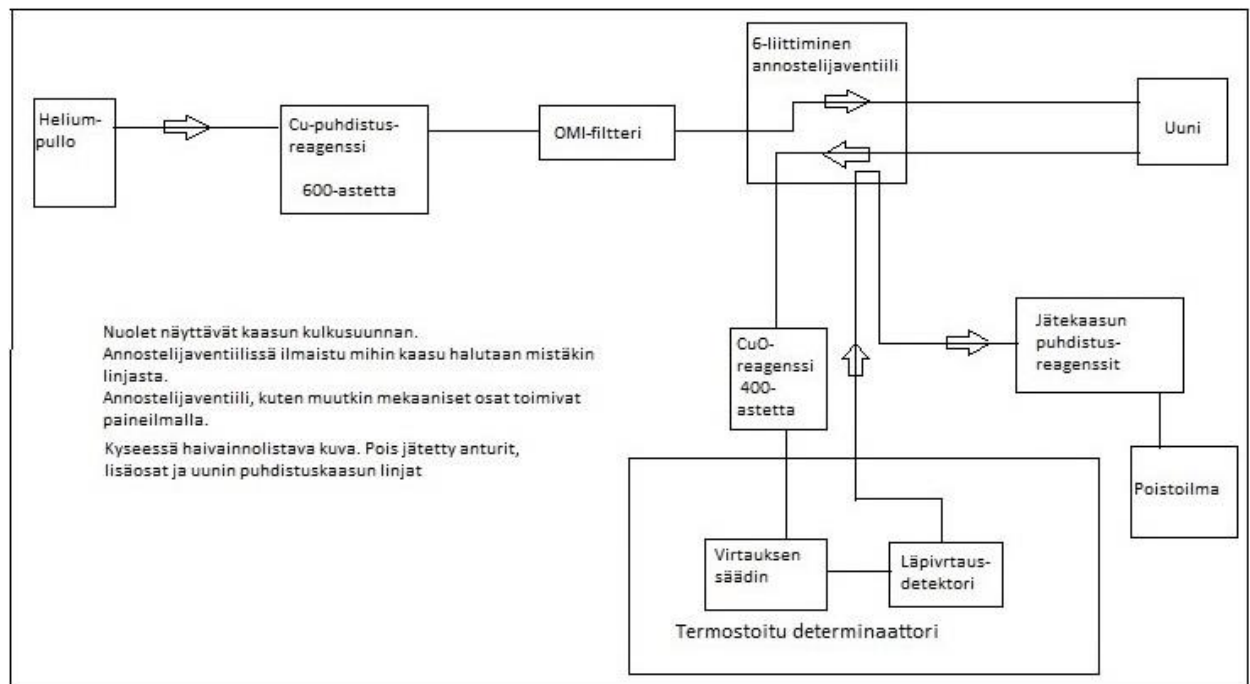
GFA -laite luokitellaan kansankielisesti polttoanalyysiin. Todellisuudessa kyse on epäorgaanisesta kemiasta joka tapahtuu korkeissa lämpötiloissa. GFA-laitteistossa näytettä ei polteta vaan sulatetaan. Riippuen tutkittavasta analyytistä se voidaan muuttaa toiseksi, kuten happi hiilidioksidiksi. Yleensä mitattavia kaasuja ovat typpi, vety ja happi. Koska opinnäytetyössä mitataan happea, keskitytään vain sen tutkimisen kannalta oleellisiin asioihin. [13]

GFA -menetelmänä on erittäin kontaminaatioaltis mittausmenetelmä happea tutkittaessa. Mikäli näytteen pinnassa on liikaa oksideja, laite ei pysty poistamaan niitä. Käytännössä näytteestä johtuva oksidikontaminaatio on vesi joka johtuu huonosta kuivauksesta syövytyksen jälkeen. Laitteen yleisimmät kontaminaatiolähteet ovat tiivisteet, joista ilmakehän happi pääsee järjestelmään. Myöskin väärin käsitellyt grafiittiupokkaat tuovat merkittävän kontaminaation. [8;13]

Yksi GFA-mittaus kestää 3 - 5 minuuttia riippuen mittausajoista ja eri huuhtelu-, ja jäähdytysvaiheiden pituudesta. Pidemmät huuhtelu-, ja jäähdytysajat alentavat pohjatasoa. Tästä syystä nämä toiminnot tulee määrittää kokeellisesti laitteen asennuksen yhteydessä käyttäjän tarvitseman pohjataso mukaan.

1.3 Mittalaite

Kuvassa 1 on esitetty pelkistetysti miten heliumkaasu virtaa laitteen sisällä. Kuvassa ei ole eroteltu mitkä osat ovat uunissa ja mitkä osat ovat determinaattorissa.



Kuva 1. GFA-mittalaitteen kaavakuva

1.3.1 Uuni

GFA:ssa on elektrodiuuni (kuva 2), joka on hermeettisesti suljettu ympäristön häiriöistä johtuen.

Uunin yläosassa on näytekuilu. Tämän alla on jäähdytyslaipan ympäröimä kuparinen yläelektrodi. Kun uuni suljetaan, jää uuniin sijoitettu grafiittiupokas yläelektrodin ja uunin pohjassa olevan kuparisen alaelektrodin väliin. Kun grafiitin läpi johdetaan virtaa, voidaan tuottaa maksimissaan noin 3000 asteen lämpötila. Uunin on täytettävä seuraavat vaatimukset. [8]

- Eliminoitava kontaminaatiot ilmasta
- Vapautettava happi näytteestä

Huoneilma häiritsee määrittystä, joten näyte ladataan näytekuilun kautta. Kuilu huuhdellaan heliumilla joka toimii myös kantokaasuna. Samaan aikaan uuniosa kuumennetaan ja poistetaan upokkaan sisään jääneet kaasut (outgassing). Outgassing suoritetaan korkeammassa lämpötilassa kuin itse analyysi, koska mitä korkeampi lämpötila sitä enemmän upokkaasta irtoaa epäpuhtauksia. Kun analyysi käynnistetään ja näyte sulaa, yhdistyy näytteen sisällä oleva happi grafiittiupokkaan kanssa muodostaen hiilimonoksidia ja vähäisiä määriä hiilidioksidia. Hiilimonoksidi hapetetaan hiilidioksidiksi ennen näytterintaman pääsyä detektorille. [8;13]



Kuva 2. EF-400 uuni

Uuni on GFA-laitteessa yleensä erillään determinaattorista. Uunilla ja determinaattorilla on eri käyttölämpötilat, joten niiden integroiminen yhdeksi laitteeksi ei ole suositeltavaa. Uunissa tapahtuu näytteen ja mittausupokkaiden puhdistus ja näytteen sulatus. Kun mittaus käynnistyy, uuni suorittaa näytteen pintaoksidin poiston ja mittauskammion hapen poiston lämmittämällä tiloja heliumhuuhtelussa. Kun huuhtelut hapen poistamiseksi on

suoritettu, pudottaa laite näytteen sisäupokkaaseen ja näytteen sulatus hapen vapauttamiseksi voi alkaa. [8;13]

1.3.2 Determinaattori

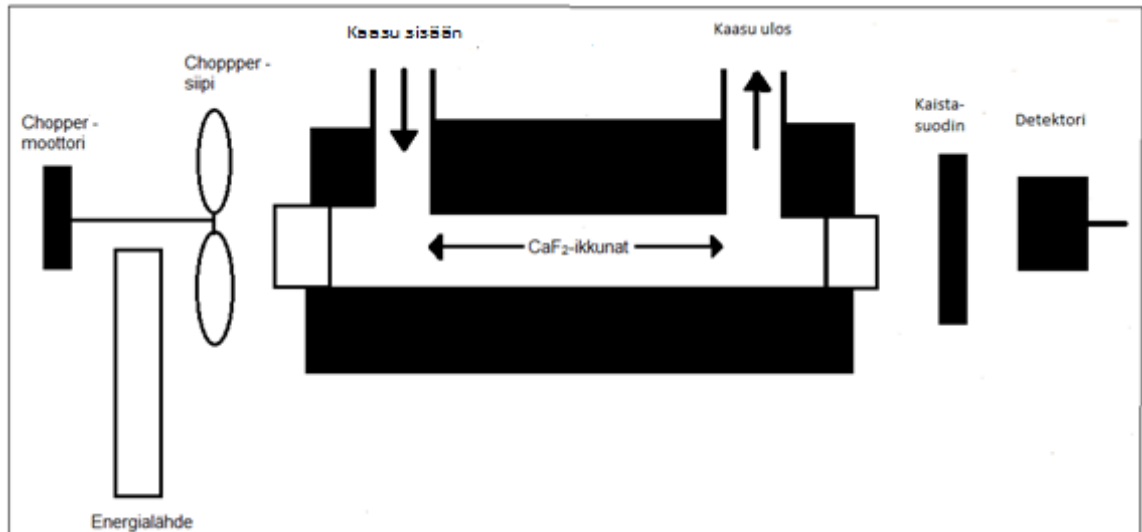
Determinaattori on läpivirtaus IR-detektori (kuva 3). Mitattavat konsentraatiot ovat hyvin pieniä, joten kyvetin ikkunoiden on oltava erittäin vähän IR-alueella absorboiva. Hiilidioksidia mitataan aallonpituudella 4260 nm ja referenssiaallonpituutena käytetään 4000 nm. Mittausikkunat ovat valmistettu kalsiumfluoridista (CaF_2), koska ne eivät absorboi mittauksissa käytettävää IR-säteilyä. Detektorikammio on termostoitu ja se stabilisoituu erittäin hitaasti. Tämän vuoksi se sammutetaan vain huoltojen ajaksi. Kun detektori on mittaustilassa, mittaa se läpivirtaavan kaasun hiilidioksidikonsentraatiota ajan funktiona. [3;8]



Kuva 3. RO-416 determinaattori

IR-detektori (kuva 4) koostuu viidestä osasta

- IR-lähde
- Chopper-moottori
- Kaistasuodin
- Detektori
- Mittauskyvetti



Kuva 4. IR -läpivirtausdetektorin rakennekuva

IR-lähde emittoi säteilyä jonka Chopper – moottori pulssittaa. Pulssittaminen on oleellinen osa kaikkia spektroskooppisia mittauksia. Esimerkiksi AAS-mittauksissa pulssitus hoidetaan yleensä vaihtovirran avulla. Pulssitettu säteily kulkee läpivirtauskyvetin eli mittausellin läpi, jonka molemmissa päissä on kalsiumfluoridi-ikkunat. Kalsiumfluoridi liukenee hyvin veteen, minkä vuoksi on erityisen tärkeää pitää kosteus pois detektorista. Kyvetin jälkeen tulee kaistasuodin joka päästää läpi vain halutun aallonpituuden 4260 nm, joka on ominainen mitattavalle aineelle. [12; 13]

$$pV = nRT \quad (1)$$

p = paine

V = tilavuus

n = ainemäärä

R = yleinen kaasuvakio

T = lämpötila

Koska kyseessä siis kaasunmittaus pätee ideaalikaasun tilanyhtälö (kaava 1), joten lämpötilan ja paineen tulee olla mahdollisimman stabiileja. Detektori termostoidaan ja virtauksia pyritään säätämään mahdollisimman tarkasti, jotta mittausepävarmuus pysyisi mahdollisimman pienenä. Paineen ja lämpötilan ollessa stabiileja voidaan ainemäärä määrittää ajan funktiona.

$$A = \epsilon bc \quad (2)$$

A = absorbanssi

ϵ = molaarinen absorptiokerroin

b = säteilyn näytteessä kulkema matka

c = konsentraatio

Mittauslaskut perustuvat Lambert-Beerin lakiin (kaava 2). Laista käy ilmi, että näytteen kyvetissä kulkema matka vaikuttaa paljon mittaukseen. Kaasu ei ole homogeenisesti kyvetissä millään ajanhetkellä, joten pitkä kyvetti ei lisäisi mittauksen tarkkuutta.

1.4 Reagenssit ja erotusprosessi

GFA:n happimittauksissa on kahden tyyppisiä reagensseja kantokaasun lisäksi. On reagensseja, jotka poistavat happea ja epäpuhtauksia ja reagensseja, jotka muuttavat tutkittavan hapen haluttuun muotoon, joka tässä tapauksessa on hiilidioksidi. Joissain tapauksissa tutkitaan näytteestä hiilidioksidin lisäksi hiilimonoksidi. Hiilimonoksidin mittaus on tarpeellista, kun näytteessä on korkeat happipitoisuudet tai mikäli näyte asettaa erityisiä vaatimuksia mittaukselle. [8]

Uunissa muodostuneet kaasut johdetaan erotusprosessin läpi. Ensimmäisenä erotetaan kiinteä aines näyterintamasta lasivillasuodattimella. Lasivillasuodatin on heti uunin jälkeen ja se likaantuu mitatessa, joten se vaihdetaan päivittäin ennen mittauksia. Näyterintama menee kupari(II)oksidin (CuO) läpi muuntaen hiilimonoksidin hiilidioksidiksi. Hapetuksen jälkeen näyterintama päättyy detektorille. [8]

1.4.1 Helium

Kantokaasuna toimii heliumkaasu. Heliumissa on korkeasta puhtaustasosta (helium 6.0) huolimatta kuitenkin aina vähän happea. Happi tulee poistaa ennen heliumin pääsyä laitteistossa eteenpäin. Tähän tarkoitukseen laitteessa on Cu-reagenssi, jossa puhdasta kuparivillaa termostoituu 600 asteeseen. Kuparin päätarkoitus on poistaa happi kantokaasusta.

Ultrapuhtaassa heliumissa on muitakin epäpuhtauksia jotka häiritsevät analyysiä. Muut epäpuhtaudet poistetaan kuparireagenssin jälkeen OMI®-suodattimen avulla. Näin voidaan taata tasalaatuinen kantokaasu. Mikäli OMI®-suodatin ei toimi oikein tai sen kyky poistaa epäpuhtauksia kaasusta on alentunut, on laite käyttökelvoton. [8]

1.4.2 Anhydroni ja OMI®-suodatin

Heliumissa oleva vesi tulee poistaa, koska se absorboi IR-säteilyä ja liuottaa detektorikammion CaF_2 –ikkunoita. Anhydroni on magnesiumperkloraattia eli $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. OMI®-suodatin kulumista pitää seurata. OMI®-suodatin loppuun kulumisen voi johtaa detektorin vahingoittumiseen. [8]

Laitteeseen tuleva helium menee anhydronia sisältävän OMI®-suodattimen läpi ennen kuin se pääsee etenemään laitteessa. Anhydronia on myös laitteen poistokaasuputkistossa, jotta myrkylliset jätekaasut eivät pääsisi leviämään ympäristöön. Anhydronin päätarkoitus on kuivattaa helium, eli poistaa vesi. [8]

OMI®-suodatin poistaa samanaikaisesti hapen, veden, hiilimonoksidin, hiilidioksidin, halogeenit, fenolit, alkoholit ja useat rikkiyhdisteet. OMI®-suodatin soveltuu inerttien kaasujen puhdistukseen kuten typpi, vety ja jalokaasut. Tästä syystä heliumissa ei saa olla viimeisenä mainittuja kaasuja epäpuhtauksina. [5]

1.4.3 Grafiittiupokas

Näyte tiputetaan puhdistusvaiheiden jälkeen uuniin, jossa kaksi grafiittiupokasta. Ulkoupokas vaihdetaan kerran päivässä ja sisäupokas mittausten välissä. Näytteen sisällä oleva happi reagoi näytteen sulaessa grafiitista koostuvan ultrapuhtaan sisäupokkaan kanssa muodostaen hiilimonoksidia. Tässä vaiheessa vapautunut happi muuttuu hiilimonoksidiksi ja happipitoisuuden ollessa näytteessä korkea osittain myös hiilidioksidiksi. [8]

1.4.4 Hapetin

Hapettimena käytetään kuparioksidia, eli CuO:ta. CuO – hapetin on termostoitu 400 asteen. Hapetin hapettaa hiilimonoksidin hiilidioksidiksi. Kuparireagenssien lämpötilat ovat tärkeitä, sillä niiden ominaisuudet ovat riippuvaisia lämpötilasta. Mikäli näyterintamassa on hapettuvia kaasuja kuten vetyä, niin sekin hapettuu. Piinäytteissä ei kuitenkaan ole yleensä muita hapettuvia kaasuja joten ne eivät vaikuta mittaukseen. [14]

1.5 Mittaustiedon kerääminen ja käsittely

IR-läpivirtausdetektori eroaa yleisemmistä detektointitavoista siinä että mittauksen edessä signaalin voimakkuus voi heitellä vaikka trendi olisikin kasvava tai laskeva. Huolimatta siitä että näytemäärä olisi mittaussellissä suuri, voi se olla alueella missä signaali kulkee hieman pienempi. Tästä syystä laitteessa on detektorin datan käsittelyyn käytössä hieman normaalista poikkeava elektroniikkayksikkö.

1.5.1 Elektroniikkayksikkö

Elektroniikkayksikkö on keskeinen osa kun halutaan toistettavia ja luotettavia tuloksia. Yksikkö rekisteröi muun muassa näytteen massan, sulatusajan, virtaukset, detektorin signaalin, ilmanpaineen ja laitteen tilan. [8]

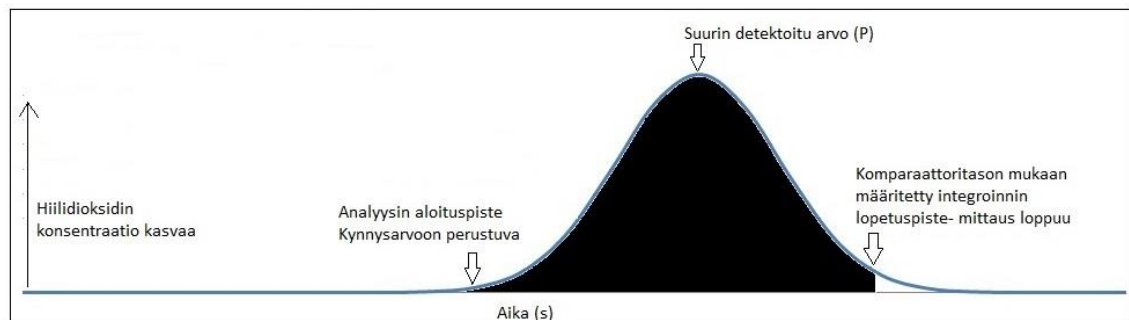
Koska detektori on termостоitu, jää elektroniikkayksikön keskeisimmäksi tehtäväksi ottaa huomioon ja kompensoida muutokset virtauksissa ja jännitteissä. Mikäli näiden suureiden vaihtelut eivät pysy laitevalmistajan tai käyttäjän määrittelemissä rajoissa laite hälyttää. Elektroniikkayksikkö seuraa ulos tulevaa signaalia eli rekisteröi mittaustuloksia joita detektori lähettää. [8]

1.5.2 Mittaustiedon käsittely

Ennen jokaista analyysiä määritetään pohjaviiva. Energianlähteen (kuva 4), signaali säädetään 8,5 volttiin. Analyysin alkaessa signaali pienenee sitä mukaan, kun mitattavaa kaasua virtaa kyvetin läpi. Tietokone lukee signaalin 18 kertaa sekunnissa ja varastoi lukemat muistiin. Pisteitä verrataan muistissa olevaan linearisointitaulukkoon ja lukuarvot korjataan sen mukaan. Linearisointikorjaukset ja kohinan minimointi tehdään jokaiselle pisteelle. Mittauksen jälkeen tehdään korjaus kalibroinnin, painon ja blankon suhteen, jonka jälkeen mittauksen lopputulos on todettavissa. [8]

1.5.3 Komparaattoritaso

Komparaattoritaso eli vertailutasoarvo määrittää millä ajanhetkellä mittausdatan integroiminen lopetetaan. Komparaattoritaso on määriteltävä siten, että se on alhaisempi kuin kokonaisanalyysi-aika. Komparaattoritaso ei tule sotkea kynnyksiarvoon, jonka jälkeen integroiminen aloitetaan tai lopetetaan. Kynnyksiarvo on pohjatason mukaan määritetty vakio, joka ei muutu mittausten välissä. Komparaattoritason määrittelemä integroinnin loppumispiste määritellään joka mittaukselle erikseen. Integroinnin loppumispisteeseen vaikuttaa valittu komparaattoritaso ja detektoidun signaalin huipun korkeus (kuva 5). [8]



Kuva 5. Havainnollistava kuva komparaattoritason toiminnasta

Komparaattoritason määrittäminen on suotavaa. Periaatteessa signaalia voisi seurata pitkään, jolloin saataisiin kaikki kaasut detektoitua. Ongelmaksi muodostuu detektointikykyongelmat, joita tulee absorptiosin laskiessa. Toisin sanoen liian matalat pitoisuudet lisäävät satunnaisvirhettä, tuomatta tarkkuutta mittauksiin. Mittauksen loppupään häntivä näyterintama voidaan ottaa jossain määrin huomioon kalibroinnin avulla, jos häntiminen tapahtuu systemaattisesti joka mittauksessa. [8]

$$K_{level} = A + XP \quad (3)$$

K_{level} = Komparaattoritaso

A = vakio, joka noin kaksi kertaa keskikohina Mikäli keskikohina-arvo on ± 2 saa A saa arvon 5)

P = suurin detektoitu arvo

X = % piikin korkeudesta, 1 % on 0,01

Esimerkilasku komparaattoritason laskentakaavalla (kaava 3): X on 1 %, keskikohina on 3 ja A:lle annettu arvo 7 ja Suurin detektoitu arvo P on 14209.

$$K_{level} = 7 + 14209 \cdot 0,01 = 149,09$$

Mittausdatan integroiminen päättyy esimerkissä, kun mitatun signaalin arvo laskee alle 149,09. Tähän pisteeseen päättyy myös mittaus, jos mittauksen minimaiaika on ylitetty.

Komparaattoritasoon vaikuttaa piikin korkeus ja taustakohinan taso (kaava 3). Komparaattoritason sopiva valinta on tärkeä, jotta analyysiaika saataisiin mahdollisimman lyhyeksi. Mitä matalampi komparaattoritaso on sitä pidempi analyysiaika, mutta myös suurempi osa määritettävästä kaasusta pystytään analysoida. Ongelmana on mittauksen loppupäässä vähäisen kaasun olematon vaikutus mittaustulokseen, ei tuloksen vääristyminen. Oikein valittu komparaattoritaso lyhentää analysointiaikaa, mutta ei vääristä tuloksia. [8]

Kun sopiva komparaattoritaso on valittu, voidaan selvittää sopiva minimimittausaika. Laittevalmistaja ilmoittaa, että näyterintaman tulisi saapua detektorille 6 -10 sekunnissa mittauksen alusta. Tämä on mittauksen integroinnin alkupiste. Esimerkiksi jos valitulla komparaattoritasolla keskimääräinen integroinnin päätöspiste on 42 sekuntia \pm 2 sekuntia, voidaan minimimittausajaksi valita 50 sekuntia. Minimimittausaika tulee arvioida uudelleen, jos komparaattoritasoa muutetaan.

1.6 Esikäsittely

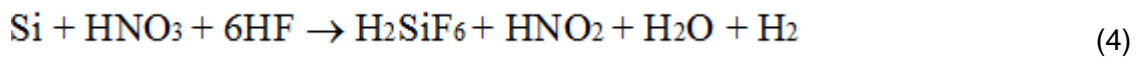
Esikäsittely on hyvin yleinen ja tärkeä vaihe laboratoriossa suoritettavissa testeissä. Esikäsittelyssä tapahtuvat virheet ovat usein vaikea tai jopa mahdoton nähdä tuloksista. Onnistunut esikäsittely on ehdoton vaatimus minkäänlaisille kokeille tai testeille.

1.6.1 Näytteiden poraus

Piikiekosta porataan näytteeksi 8 mm halkaisijaltaan ja paksuudeltaan 2 mm oleva nappi. Suurempi näyte ei soveltuisi mitattavaksi sillä se jäisi helposti jumiin laitteen sisään. Poraamiseen käytetään pylväsporakonetta, johon on asetettu ontto timanttikärkinen poranterä. Näytteitä porataan viisi kappaletta, joista mitataan vähintään kolme. Poraamisessa on pidettävä huolta, että näytenapit ovat mahdollisimman tasalaatuisia ja samalta alueelta. [11]

1.6.2 HNA-syövytys

Piitä voidaan syövyttää usealla eri menetelmällä. Kun tutkitaan piikiekon happipitoisuutta GFA-mittalaitteella, paras vaihtoehto on HNA-syövytys. Etikkahappo korvaa liuoksessa veden ja toimii liuottimena typpihapolle ja fluorihapolle. Etikan käyttö liuottimena perustuu typpihapon vähäisempään protolysoitumiseen. Vedessä typpihappo protolysoituu lähes täysin. Vain protolysoimatonta typpihappo toimii piitä syövyttäessä. Mitä enemmän liuoksessa on protolysoimatonta typpihappoa, sitä parempi syövytysteho liuoksessa on. Fluorivetyhappoa kuluu paljon, kun piitä syöpyy ja sen haihtuminen on myös voimakasta. Tätä kompensoidaan lisäämällä fluorivetyhappoa liuokseen sen käyttöiän lisäämiseksi. [1] Typpihappoa kuluu reaktiossa myös, mutta sen kulumisen kompensoituu pienissä määrin Le Chatelierin -periaatteen johdosta. Tämä tarkoittaa protolysoituneen typpihapon palautumista protolysoimattomaksi typpihapoksi tasapainon ylläpitämiseksi. Kaava neljä on tasapainotettu reaktioyhtälö miten pii syöpyy HNA-syövytteessä.



Reaktiossa muodostuu vettä, joka lisää typpihapon protolysoitumista (kaava 4). Tämä ja happojen kulumisen tarkoittaa liuoksen syövytyskyvyn alenemista. Mikäli halutaan saavuttaa sama syövytyssyvyys joka kerta, on syövytysaikaa pidennettävä ja fluorivetyhappoa lisättävä.

1.6.3 Näytteiden syövytys

Syövytys on ehdoton edellytys GFA-mittauksille ja tulosten oikeellisuus riippuu pitkälti sen onnistumisesta. Väärin syövytetty näyte ei anna oikeita tuloksia. Näytteellä tarkoitetaan porattua näytenappia näytekiekosta. Näytekiekot ovat yleensä jo kerran syövytetty prosessin ja menettelytapojen vuoksi, mutta sillä ei ole näytesyövytyksen onnistumisen kannalta merkitystä. [11]

Syöpymisen onnistumista voi karkeasti arvioida visuaalisesti. Visuaalisessa tarkistuksessa arvioidaan näytteen kiiltävyyttä. Liian vähän syöpyneet näytteet eivät kiillä kautaltaan samoin kuin tarpeeksi syöpyneet. Vertailua varten on oikein syöpynyt näytekiekko johon kiiltävyyttä voi verrata. Huonosti syöpyneet näytteet ovat yleensä poraus-pinnan kohdalta rosoisia ja eivät kiillä. Ei ole muuta tapaa mittaamatta näytettä todeta syöpymisen onnistumista, kuin silmämääräinen kiiltävyyden tarkistus. [11]

Mikäli kalibrointinäyte, joka on mitattu toisella menetelmällä, on syövytetty samassa syövytyksessä kuin näyte, voidaan sillä varmistaa syövytyksen onnistuminen. Kalibrointinäyte on yleensä näytteistä poikkeava, joten syöpymisen onnistumisen tarkistus on epäsuora, vaikkakin hyvin luotettava. Kalibrointinäyte toimii siis referenssinäytteenä.

2 Mittaukset

Kaikki mittaukset perustuivat FTIR:llä mitattuun referenssiarvoon. GFA:lla mitattujen näytteiden mittauksen onnistumista arvioitiin FTIR – tuloksiin vertaamalla. GFA:lla selvitettiin miten näytteiden seisottaminen esikäsitteilyn jälkeen vaikuttaa mittaustuloksiin. Toinen tutkimuskohde oli selvittää kuinka lineaarisesti näytteiden paino vähenee ajan funktiona eri-ikäisillä hapoilla syövytyksessä.

Keskeinen mittauksen onnistumisen arvioinnissa on GFA tuloksen ero FTIR tulokseen. Tyypillinen mittaustulos on 5 – 15 ppma:ta näytekiekoilla ja kalibrointikiekoilla 12 – 16 ppma:ta. Opinnäytetyössä käytettiin vain kalibrointikiekoja, sillä vain niistä on FTIR-tulos. GFA:n tulos saa poiketa $\pm 1,5$ ppma:ta FTIR-tuloksesta tai se automaattisesti hylätään. GFA:n mittaustuloksen voi hyväksyä, jos kolmen mittauksen keskihajonta on alle 5 % tai sigma alle 0,5 ppma:ta. Sigmalla tässä tarkoitetaan tulosten keskinäistä poikkeamaa keskiarvosta. Sigma kertoo tulosten absoluuttisesta vaihtelusta, joka ei periaatteessa muutu mittaustulosten arvojen kasvaessa tai pienentyessä, kuten keskihajonta. Kun mittaustulokset ovat pieniä, on suhteellinen keskihajonta usein suuri. Tästä syystä voi olla perusteltua että vain toisen kriteerin tulos hyvä. [11]

Mikäli yllämainitut ehdot eivät täyty on mitattava lisää näytteitä kunnes ehdot täyttäviä hyväksytyjä tuloksia on vähintään kolme. Mittaukset tulisi keskeyttää ja syy tulosten toistettavuuden alenemiseen olisi selvitettävä, jos lisämittaukset eivät auta hyväksyttävien tulosten saamiseen. [11]

2.1 Näytteen massan vaikutus mittaustuloksiin

Okmetic Oy:ssä on käytetty GFA-mittalaitetta jo vuosia eikä mittausten menetelmää ole muutettu tänä aikana. Näin ollen saatavilla oli paljon dataa, josta koostaa tilastoja. Opinnäytetyön yksi tavoitteista oli selvittää miten alipainoiseksi todettu nappi, massa alle 0,18 g, mittaaminen onnistuu. Hypoteesina oli, että työohjeen mukaan alipainoisten nappien mittaaminen onnistuu keskimäärin huonommin ja antaa useammin väärän tuloksen kuin ihannepainoiset, jotka painavat 0,18 – 0,23 g.

2.2 Näytteen massan vaikutuksen arviointi tuloksiin tilastollisin menetelmin

Tulokset on käsitelty Excel-ohjelmalla käyttäen makroja. Makrojen käyttö oli tarpeellista suurten datamäärien vuoksi. Mittaustuloksia oli 1063 ja niiden käsittely manuaalisesti olisi voinut aiheuttaa merkittäviä virheitä. Käytössä oli kolme makroa.

1. Makro poistaa tulokset joiden FTIR -tulos poikkeaa GFA -tuloksesta yli ± 5 ppma:ta.
2. Makro poistaa tulokset joiden FTIR -tulos poikkeaa GFA -tuloksesta alle $\pm 1,5$ ppma:ta. Nämä tulokset ovat laitevalmistajan mukaan hyväksyttäviä.
3. Makro poistaa tulokset joiden FTIR -tulos poikkeaa GFA -tuloksesta yli $\pm 1,5$ ppma:ta. Nämä tulokset eivät ole laitevalmistajan mukaan hyväksyttäviä.

Makro 1:n avulla käsiteltiin kaikki data. Tulokset jotka poikkeavat yli 5 ppma:ta, johtuu vuodosta tai laitteen virheellisestä käytöstä. Valittu arvo 5 johtuu tulosten jakautumisesta. Kun laite antaa vääristyneen tuloksen jonka syynä oli näyte, se poikkeaa yleensä 1 – 3 ppma:ta oikeasta tuloksesta.

Jos tulos vääristyy muusta kuin näytteestä johtuen on poikkeama usein 10 – 30 ppma:ta. Näin saadut tulokset eivät millään tavalla kuvaa näytteen hapen määrää edes suuntaa antavasti. Tilanteessa jossa happi poikkeaa 10 – 30 ppma:ta on mittaus epäonnistunut ja tulos käyttökelvoton. Mikäli jäljelle jääneissä tuloksissa on sellaisia joita laite ei mitannut väärin yksinomaan näytteen vuoksi, on niiden määrä kuitenkin erittäin pieni ja otannan ollessa satoja, ei niillä ole suurta merkitystä tilastollisessa analyysissä. Käsittelyn jälkeen jäi 704 tulosta.

Makroilla 2 ja 3 käsiteltiin jäljelle jääneet 704 tulosta ja molempien makrojen tulokset ryhmitettiin GFA- mittalaitteen käyttöohjeessa ilmoitettujen painosuositusten mukaan.

2.3 Säilyvyyskokeiden tavoite

Säilyvyyskokeissa oli tarkoitus selvittää miten pitempiaikainen näytteiden seisotus vaikuttaa mittaustuloksiin. Näytteet säilytettiin Minigrip®-pusseissa hapen vaikutuksen minimoimiseksi. Näytteet normaalistikin säilytetään samalla tavalla syövytyksen jälkeen.

Hypoteesina oli, että mitä pidempi aika kuluu syövytyksen ja mittauksen välillä sitä enemmän tuloksien hajonnat kasvavat ja tulos vääristyy ylöspäin. On yleisesti tiedossa että natiivioksidi kasvaa puhtaan piin päälle. GFA-mittalaite pystyy tämän poistamaan jossain määrin esikäsittelyssään. Ongelmaksi muodostuu happi joka kulkeutuu piin sisään. [2]

2.4 Säilyvyyskokeiden suoritus

Säilyvyyskokeissa mitattiin GFA:lla kolmesta kiekosta syövytyspäivänä seitsemän näytettä. Syövytyspäivänä mitattuja tuloksia käytettiin referenssinä näytteiden säilyvyyden arvioinnissa. Jokaisena mittauspäivänä mitattiin sama määrä näytteitä samasta kiekosta. Säilyvyysmittauksia suoritettiin neljän viikon ajan kerran viikossa.

2.5 Syövytyskokeiden tavoite

Syövytyskokeissa selvitettiin miten valittu syöpymisaika vaikuttaa tulosten toistettavuuteen ja näytteiden painoon. GFA – mittauksissa näytteen on hyvä olla mahdollisimman iso, jotta näytteen sisällä olevan hapen mittaaminen olisi mahdollisimman luotettavaa. Liian kevyeksi syövytetyn näytteen sisällä on vähemmän happea. Vaikutus on merkittävä etenkin jos näyte on matalahappinen. Tällaisessa tapauksissa mittalaitteen suorituskyky tulee vastaan ja luotettavaa tulosta ei välttämättä saada. Yleisesti voi todeta että näytteen keventyessä todennäköisyys saada oikea tulos laskee. Piikiekkonäytteet ovat esikäsittelyn jälkeen keskimäärin 0,18 – 0,21 g ja ihanepaino näytteelle laitepuolesta on piinäytteille 0,39 g. Tästä syystä syövytyskokeet olivat keskeisin koe opinnäytetyössä. Tavoitteena oli selvittää missä ajassa tietyn ikäisellä hapolla näytteet ylisyöpyvät. Näytteet jotka painavat alle 0,18 g tuottavat oletettavasti huonosti toistettavia tuloksia, etenkin kun happipitoisuus on matala.

2.6 Syövytyskokeiden suoritus

Syövytyskokeiden mittaukset suoritettiin kolmena eri mittauspäivänä. Jokaiseen testiin valmisteltiin samasta kiekosta 10 näytettä. Kunkin päivän näytteet olivat kaikki samasta kiekosta. Napit sekoitettiin ja jaettiin sattumanvaraisesti osiin, jolloin kiekossa olevat pienet happierot vaikuttaisi tuloksiin mahdollisimman vähän. Mittauksiin käytettiin reunasta porattuja näytteitä.

Ensimmäisenä mittauspäivänä mitattiin tuoreella hapolla syövytetyt näytteet. Eri testien näytteitä mitattiin vuorotellen, jotta mahdollinen näytteiden seisottaminen ei toisi saman päivän testien tuloksiin eroja, jolloin tuloksien vertailu olisi vähemmän luotettavaa. Kun mitattiin keskivanhalla ja vanhalla hapolla näytteitä, oli menettely sama. Tällä tavoin pyrittiin minimoimaan vaihtelua mittausten välillä.

3 Tulokset ja tulosten arviointi

3.1 Taulukoiden tuloksiin käytetyt kaavat

Tulosten arvioinnissa kohdissa 3.3 ja 3.4 käytettiin kahta kriteeriä, keskiarvo ja keskihajonta. Kriteerien käyttö perustuu normaaleissa mittauksissa käytettäviin rajoihin, jotka on jo kuvattu kohdassa kaksi mittaukset. Mikäli toinen kriteereistä on hyvällä tasolla, on yleensä toinenkin arvo yleensä vähintään kohtalainen, koska arvot ovat riippuvaisia toisistaan (taulukot 1 ja 2). Tästä syystä tuloksissa käytetty sana kohtalainen, sillä toinen arvo saattaa olla pienempi, jolloin mittaustulokset kokonaisuutena voidaan hyväksyä.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (5)$$

\bar{x} = keskiarvo

n = Tuloksien lukumäärä

x_1 = ensimmäinen arvo

x_2 = toinen arvo

x_3 = kolmas arvo

x_n = viimeinen arvo

Keskiarvo lasketaan kaavan viisi mukaan. GFA:lla mitatun keskiarvon poiketessa FTIR-tuloksesta maksimissaan $\pm 0,5$ ppma:ta on tulos laitteen mittauskyvyn rajoissa hyvä. Kun keskiarvo on huonompi kuin $\pm 0,5$ ppma:ta on se kohtalainen jos GFA -mittauksen poikkeama FTIR -mittauksesta se ei ylitä ± 1 ppma:ta, jolloin se on huono (taulukko 1).

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

s = keskihajonta

n = näytteiden lukumäärä

x_i = näyte, jossa i kuvaa näytteen numeroa

\bar{x} = keskiarvo

Keskihajonta on laskettu kaavan kuusi mukaan. Keskihajonnan ollessa maksimissaan 0,5 on tulos laitteen mittauskyvyn rajoissa hyvä. Kun keskihajonta on huonompi kuin 0,5, mutta ei ylitä 0,6:tta se on kohtalainen. Kun keskihajonta mittauksille on yli 0,6 on tulos huono (taulukko 2).

Taulukko 1. Tulosten keskiarvon arvointikriteerit

Keskiarvo poikkeama FTIR-tuloksesta	
Hyvä	< 0,5
Kohtalainen	0,5 - 1
Huono	> 1

Taulukko 2. Tulosten keskihajonnan arvointikriteerit

GFA-mittauksen keskihajonta	
Hyvä	< 0,5
kohtalainen	0,5 - 0,6
huono	> 0,6

3.2 Tulokset massan vaikutuksesta mittaustulosten hyväksyttävyyteen

Tilastollisessa arvioinnissa käytettyjen tulosten alkuperä on sama kuin omissa kokeissa. Tämä tarkoittaa, että happipitoisuudet ovat korkeita 12 – 16 ppma:n välissä.

Työssä eroteltiin näytepainot kolmeen luokkaan (taulukko 3). Ylipainoiset ryhmästä kolme ovat yhtä lailla hyväksytyjä painon puolesta kuin ryhmän kaksi näytteet (taulukko 3). Ylipainoisten ryhmä otettiin mukaan, koska työohjeen mukainen pain olisi ryhmän kaksi mukainen. Oli järkevää erotella ohjeesta poikkeavat tulokset, jotteivat ne toisi itsessään turhaa poikkeamaa tuloksiin. [8] Testissä haluttiin seurata ryhmän 1 suhteellista määrää verrattaessa hyväksytyjä ja ei hyväksyttäviä tuloksia taulukot (3-5).

Taulukko 3. ryhmissä käytettävien painojen rajat

ryhmä	paino (g)
1	$x < 0,18$
2	$0,18 \leq x \leq 0,23$
3	$x > 0,23$

Taulukko 4. Tulokset jotka laitevalmistajan lupaaman mittaustarkkuuden puitteissa on hyväksyttäviä tuloksia

Hyväksytyt tulokset		
ryhmä	näytteiden määrä	Näytteiden suhteellinen määrä otannasta
1	153	25,50 %
2	417	69,50 %
3	30	5,00 %
Yhteensä	600	100 %

Taulukko 5. Tulokset jotka laitevalmistajan lupaaman mittaustarkkuuden puitteissa eivät ole hyväksyttäviä tuloksia

Ei hyväksytyt tulokset		
ryhmä	näytteiden määrä	Näytteiden suhteellinen määrä otannasta
1	26	25,00 %
2	71	68,27 %
3	7	6,73 %
Yhteensä	104	100 %

Massan vaikutus mittauksen onnistumiseen antoi yllättävän tuloksen. Tulokset jakaantuivat lähes identtisesti kolmeen valittuun ryhmään. Ennen työn aloitusta oli vahva oletus selvästä tilastollisesta erosta. Ero näkyisi ryhmän yksi kasvuna verrattaessa ryhmän yksi tuloksia taulukoissa neljä ja viisi. Tulokset eivät kuitenkaan anna syytä olla tavoittelematta mahdollisimman suurta näytepainoa. Tulos sen sijaan näyttää, että ainakin korkeahappisilla näytteillä alle 0,18 grammaa painavat näytteet voidaan mitata samalla luotettavuudella. Alarajaa jolloin näytettä ei sovi mitata kun näyte korkeahappinen ei voitu luotettavasti selvittää. Datan määrä olisi ollut liian pieni.

3.3 Säilyvyyskokeiden tulokset

Säilyvyyskokeissa on näytettynä kahdet eri tulokset. Käsittelemättömät tulokset ovat niitä joissa poistettu vain tulokset jotka eivät täytä ehtoa GFA -tulos $\pm 1,5$ ppm:ta FTIR -tuloksesta (taulukko 6 ja liitteet 1-5). Käsitellyssä datassa käydään tulokset läpi ja selvästi väärät tulokset poistetaan, jotka eivät ole linjassa muiden mittausten kanssa (taulukko 7 ja liitteet 6-10). Tuloksien poistossa on käytetty normaalia toimintamallia [8; 11]. Poistetut tulokset ovat selvitettävissä alkuperäisistä tuloksista, jotka on esitetty liitteissä 1-10.

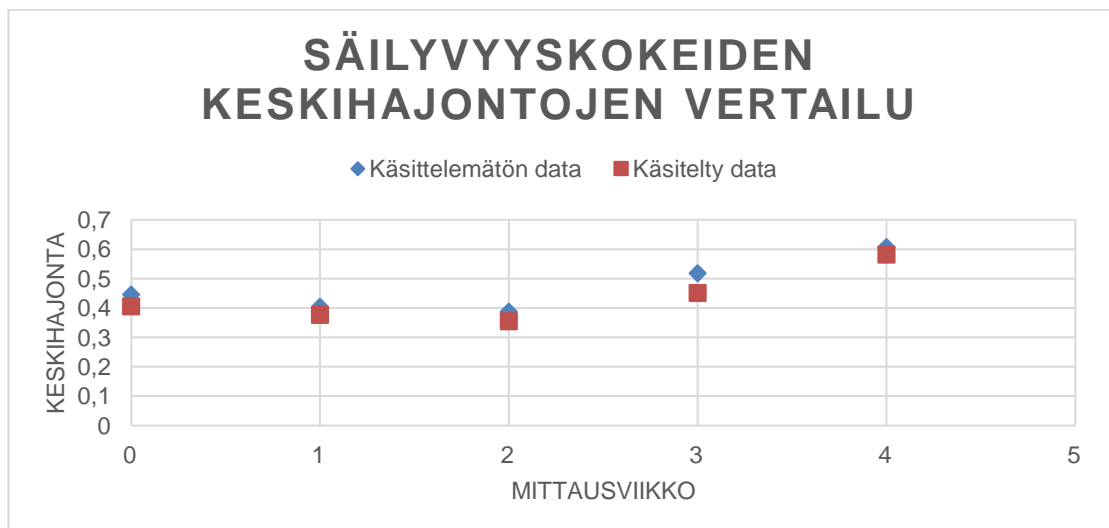
Viikon eron keskiarvo tarkoittaa taulukoissa kuusi ja seitsemän GFA-mittaustuloksen FTIR-mittauksen erotusta. Tavoitteena olisi saada lukuarvo mahdollisimman lähelle nolaa. Eli vain luvun itseisarvolla on väliä. Viikon eron keskihajonta on laskettu GFA-tuloksista ja se kertoo kuinka toistettavia kyseiset tulokset on.

Taulukko 6. Säilyvyyskokeiden tulokset koottuna, ennen tulosten käsittelyä (tehty liitteiden 1-5 pohjalta)

Käsittelemätön data	
Vertailu	
Viikon eron keskiarvo	0,19
Viikon eron keskihajonta	0,44
Viikon vanha	
Viikon eron keskiarvo	-0,56
Viikon eron keskihajonta	0,40
Kaksi viikkoa vanha	
Viikon eron keskiarvo	0,50
Viikon eron keskihajonta	0,39
kolme viikkoa vanha	
Viikon eron keskiarvo	-0,26
Viikon eron keskihajonta	0,52
neljä viikkoa vanha	
Viikon eron keskiarvo	0,61
Viikon eron keskihajonta	0,61

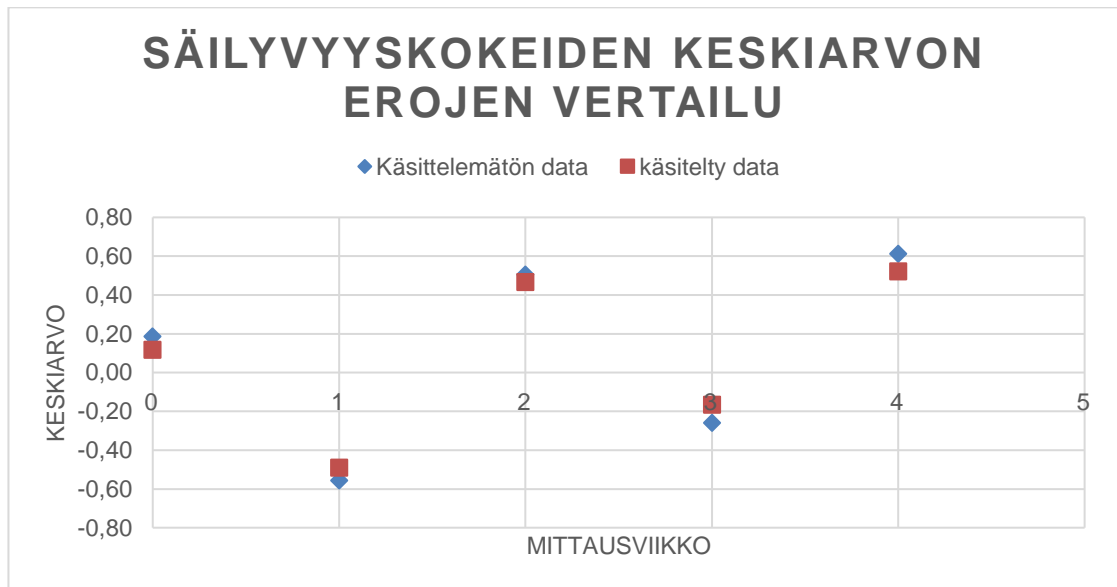
Taulukko 7. Säilyvyyskokeiden tulokset koottuna ja käsiteltyinä (tehty liitteiden 6-10 pohjalta)

Käsitelty data	
Vertailu	
Viikon eron keskiarvo	0,12
Viikon eron keskihajonta	0,41
Viikon vanha	
Viikon eron keskiarvo	-0,49
Viikon eron keskihajonta	0,38
Kaksi viikkoa vanha	
Viikon eron keskiarvo	0,47
Viikon eron keskihajonta	0,35
kolme viikkoa vanha	
Viikon eron keskiarvo	-0,17
Viikon eron keskihajonta	0,45
neljä viikkoa vanha	
Viikon eron keskiarvo	0,52
Viikon eron keskihajonta	0,58



Kuva 6. Taulukoiden 6 ja 7 pohjalta rakennettu kuva säilyvyyskokeiden keskihajonnoista

Työn hypoteesiin saadaan vahvistus kuvan kuusi nousevasta trendistä. Happi liikkuu hitaasti piin sisään, vaikka vasta kahden viikon jälkeen alkaa näkymään selkeä nousu keskihajonnassa. Keskiarvoissa laitteen päivittäisistä eroista johtuen ei näy pieniä eroja. Sen sijaan kun näytteiden sisään siirtyy hapetta natiivioksidista, keskihajonta kasvaa, koska näytteiden kyllästyminen hapella ei ole tasaista. Tämä johtuu pääasiassa näytteiden pintojen mikroskooppisista eroista.



Kuva 7. Taulukoiden 6 ja 7 pohjalta rakennettu kuva säilyvyyskokeiden keskiarvoista

Laitteen kanssa oli mittausongelmia viikolla yksi. Tämä näkyy tuloksissa huonontuneena keskiarvon. Datan käsittely ei tuo suurta muutosta tuloksiin, mutta lisää hieman tulosten oikeellisuutta (kuva 7).

Ilman lisätestejä ei voi todeta missä kohtaa näytteet ovat kyllästyneet hapella siinä määrin, että tulos ei ole luotettava. Voidaan kuitenkin todeta, että tulosten toistettavuuden ja luotettavuuden aleneminen on suhteellisen pientä ainakin happipitoisuuden ollessa korkea.

3.4 Syöpymiskokeiden tulokset

Syöpymiskokeiden tuloksissa hapen eron keskiarvo on GFA-tulosten ja FTIR-tuloksen erotus. Tavoitteena on saada kyseinen arvo lähelle nollaa. Keskihajonta ilmaisee taas kyseisen mittauksen toistettavuutta. Syövytyspoistossa tärkein on muutoksen keskimääräinen suuruus. Keskihajonta luonnollisesti kasvaa kun syövytyspoisto kasvaa.

Tuoreella hapolla syövyttäessä poiston, eli syövytetyn piin, määrällä ei ollut nähtävästi vaikutusta tuloksiin. Vastaavia tuloksia saatiin vanhalla hapolla (taulukot 8 ja 10 liitteet 11,12,15 ja 16). Tämä viittaa siihen että hapon ikä ei vaikuttaa merkittävästi tuloksien keskiarvoon, mutta nostaa keskihajontaa. Tämän oletuksen vahvistamiseen tulisi suorittaa lisäkokeita. (taulukot 8 ja 10 liitteet 11,12,15 ja 16).

Taulukko 8. Syöpymiskokeen tulokset tuoreella hapolla

Tuore happo, hapon ikä 7 minuuttia		
	Hapen ero	Syövytyspoisto (mg)
1 minuuttia iso pullo		
Keskiarvo	-0,03	9,9800
Keskihajonta	0,26	0,0018
1 minuuttia pieni pullo		
Keskiarvo	0,10	8,5600
Keskihajonta	0,63	0,0024
2 minuuttia Iso pullo		
Keskiarvo	0,03	12,3000
Keskihajonta	0,46	0,0019
3 minuuttia iso pullo		
Keskiarvo	0,14	14,4000
Keskihajonta	0,27	0,0031

Syövytyskokeissa käytettiin samaa syövytyspulloa lukuun ottamatta ensimmäisen päivän kokeita (taulukko 8 liitteet 11 ja 12). Kuten taulukosta kahdeksan voidaan todeta, pienessä pullossa syövytettyjen näytteiden tulokset poikkeaa samaan aikaan syövytettyistä näytteistä, joissa käytetty isompaa pulloa. Taulukon kahdeksan tulokset antoivat hyvän syyn olettaa, että väärän tyyppinen syövytysastia vaikuttaa paljon lopputulokseen. Tästä syystä loput näytteet on syövytetty isossa pullossa.

Taulukko 9. Syöpyiskokeen tulokset keskivanhalla hapolla

Hapon ikä 12 minuuttia		
	Hapen ero	Syövytyspoisto (mg)
10 minuuttia		
Keskiarvo	-0,06	21,5600
Keskihajonta	0,49	0,0034
12 minuuttia		
Keskiarvo	-0,27	28,9600
Keskihajonta	0,61	0,0056
14 minuuttia		
Keskiarvo	-0,33	27,4700
Keskihajonta	0,71	0,0091
12 minuuttia HF-lisäys 200 ml		
Keskiarvo	-0,77	21,8400
Keskihajonta	0,32	0,0041

Keskivanhan hapon tuloksissa on matala keskihajonta ja suuri keskiarvo. Poistot ovat myös suurimmat. Tämä viittaa vahvasti siihen, että poiston ollessa liian suuri laskee mittauksien toistettavuus, vaikkakin luotettavuus pysyi hyvissä rajoissa (taulukko 9 liitteet 13 ja 14).

Keskivanhalla hapolla tehtiin myös syövytyshapon tuoreuttaminen, eli HF-hapon lisäys yhdessä syövytyksessä. Tulokset olivat yllättävän eroavaisia verratessa vastaavaan syövytysaikaan 12 minuuttia ilman HF-lisäystä. HF-lisäys lisäsi toistettavuutta merkittävästi, mutta valitettavasti alensi luotettavuutta. Kun vertaa tuloksia 10 minuuttia syövytettyihin näytteisiin, joilla sama poisto, on HF-lisäys tarpeeton jos syövytysaikaa vain vähennetään (taulukko 9 liitteet 13 ja 14).

Taulukko 10. Syöpymiskokeiden tulokset vanhalla hapolla

Hapon ikä 20 minuuttia		
	Hapen ero	Syövytyspoisto (mg)
7 minuuttia		
Keskiarvo	-0,26	14,7200
Keskihajonta	0,60	0,0035
10 minuuttia		
Keskiarvo	-0,13	15,4900
Keskihajonta	0,54	0,0034
13 minuuttia		
Keskiarvo	-0,17	18,1700
Keskihajonta	0,50	0,0086

Voidaan todeta että hapon ikä laskee toistettavuutta. Isoin vaikutus on kuitenkin poiston määrällä. Poiston lähestyessä 30 mg alkaa keskihajonta nousta. Kun poisto oli alle 20 mg, ei poiston määrällä ollut suurta vaikutusta. Poiston ollessa yli 20 mg saattoi tuloksissa olla joissain tapauksissa keskihajonnan kasvua (taulukot 8,9 ja 10 liitteet 11–16). Lisätesteihin ei ollut resursseja, joten ei voitu selvittää onko olemassa raja jolloin poiston kasvu varmasti lisää keskihajontaa. Lisätestejä olisi myös tehtävä HF-lisäyksillä sillä kokeissa oli vahvoja viitteitä sen keskihajontaa alentavasta vaikutuksesta. Jos lisätesteissä havaittaisiin että HF-lisäyksillä on johdonmukainen muutos keskiarvoon, voitaisiin sen vaikutus korjata GFA -laitetta kalibroitaessa muuttamalla kalibroitikerrointa.

4 Pohdinta

Opinnäytetyön tekeminen vastasi moniin kysymyksiin, mutta herätti liudan uusia. Päälimmäisin ihmetyksen aihe on tilastollisten menetelmien tulos, että paino ei vaikuta merkittävästi mittaustulokseen. Kun tehtiin syövytyskokeita, tulos oli päinvastainen kuin olisi voinut olettaa. Kun verrattiin opinnäytetyökokeiden tuloksia vanhoihin tuloksiin, ei pitkällä aikavälillä näkynyt eroa. Tulokset kuitenkin selittyvät sillä, että omat työskentelytavat ovat olleet hieman erilaisia kuin muilla. Omat näytenappien poraukset ovat tasaisempia ilman halkeamia tai rosoisia reunoja. Siivosin työtilat pölystä ennen mittauspäivää ja säilytin mittaussäiliöitä pölyltä suojassa. Kiinnitin huomiota siihen, että joka mittaus olisi samanlainen.

Tilastollisessa analyysissä käytetyt tulokset olivat lähes ja yksinomaan muiden tekemiä. Näissä tuloksissa hylättyjä oli keskimäärin yksi seitsemästä (taulukot 4 ja 5). Omat mittaukset olivat kokeellisia. Omissa mittauksissa onnistunut mittaustulos saatiin keskimäärin kahdeksalla tai useammalla mittauksella kymmenestä. On siis syytä olettaa että luotettavuus ja toistettavuus ovat eri tasolla kuin muiden mittauksissa.

Edellä mainittuja omia työskentelytapoja on otettu käyttöön ja ajan kanssa selviää paraneeko keskimääräiset tulokset. On kuitenkin selvää, että edellytykset parantaa GFA-mittausten luotettavuutta on olemassa ja niitä on opinnäytetyön tuloksien avulla voitu lähteä parantamaan.

Lisätesteihin ei ollut resursseja, joten ei voitu selvittää onko olemassa raja jolloin syövytyspoiston kasvu varmasti lisää keskihajontaa. Lisätestejä olisi myös tehtävä HF-lisäyksillä, sillä kokeissa oli vahvoja viitteitä sen keskihajontaa alentavasta vaikutuksesta. Jos lisätesteissä havaittaisiin systemaattinen muutos tuloksien keskiarvoon, voitaisiin sen vaikutus korjata GFA -laitetta kalibroitaessa muuttamalla kalibroitikerrointa. Tällöin saataisiin keskihajonta ja luotettavuus molemmat paremmalle tasolle.

Lähteet

1. <https://www.ee.washington.edu/research/microtech/cam/PRO-CESSES/PDF%20FILES/WetEtching.pdf> Department of Electrical Engineering, University of Washington EE-527: MicroFabricationWet EtchingR. B. Darling Luettu 24.8.2016
2. T.Abe; W.M.Bullis; S.Kobayashi; W.Lin; P.Wagner Proceedings of the third international symposium on DEFECTS IN SILICON
3. FT-IR Measurement of Interstitial Oxygen and Substitutional Carbon in Silicon Wafers Ross Boyle, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA <http://www.thermo.com.cn/Resources/201007/271120772.pdf> Luettu 24.8.2016
4. Fourier Transform Infrared Spectrometry By Peter R. Griffiths, James A. De Haseth 2. painos
5. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/23906?lang=fi®ion=FI> Luettu 18.8.2016
6. *Harkonen, J; Tuovinen, E; Luukka, P; Tuominen, E; Li, Z; Ivanov, A; Verbitskaya, E; Eremin, V; Pirojenko, A; Riihimaki, I.; Virtanen, A. (2005). "Particle detectors made of high-resistivity Czochralski silicon". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated* <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900205000690> Luettu 18.8.2016
7. <http://www.okmetic.com/> Luettu 18.8.2016
8. Leco Instrumentation for : Characterization of Organic/Inorganic materials And Microstructural Analysis
9. Studies of radiation hardness of oxygen enriched silicon detectors A. Ruzin*, G. Casse1, M. Glaser, F. Lemeilleur <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900298014764> Luettu 18.8.2016 OK
10. Thermo iS50 spektrofotometrin -käyttöohje

11. Leco GFA -käyttöohje
12. Laboratorion analyysitekniikka. Soili Jaarinen & Jukka Niiranen. 5. painos 2005.
13. Polttoanalyysin peruskurssi. Svenrik Bäckmann 1997
14. Corrosion Behavior of Copper at Elevated Temperature Ye Wan^{1,2,3,*}, Xiumei Wang², Hong Sun¹, Yanbo Li², Ke Zhang¹, Yuhou Wu¹ <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7097902.pdf> Luettu 18.8.2016

Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, vertailu

Taulukko 1 Säilyvyyskokeiden ensimmäisen viikon tulokset. Näytteet syövytetty ohjeen mukaisesti, vertailu.

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma	1.huhti		
0,1540	13,45	12,95	0,50	GFA-47	Päivän eron keskiarvo	0,297143
0,2076	13,45	13,22	0,23			
0,2083	13,45	12,83	0,62		Päivän eron keskihajonta	0,3507
0,2037	13,45	13,22	0,23			
0,2041	13,45	12,9	0,55			
0,2004	13,45	13,08	0,37			
0,1920	13,45	13,87	-0,42			
0,1624	13,28	12,47	0,81	GFA-48	Päivän eron keskiarvo	0,122857
0,1933	13,28	12,83	0,45			
0,1581	13,28	12,97	0,31		Päivän eron keskihajonta	0,47563
0,2023	13,28	13,96	-0,68			
0,1791	13,28	13,15	0,13			
0,1872	13,28	13,45	-0,17			
0,1866	13,28	13,27	0,01			
0,1497	13,16	12,52	0,64	GFA-45	Päivän eron keskiarvo	0,138571
0,1954	13,16	12,87	0,29			
0,1612	13,16	13,65	-0,49		Päivän eron keskihajonta	0,537755
0,1855	13,16	12,26	0,90			
0,1634	13,16	12,86	0,30			
0,1956	13,16	13,57	-0,41			
0,1797	13,16	13,42	-0,26			
					Viikon eron keskiarvo	0,18619
					Viikoneron keskihajonta	0,445

Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, viikko yksi

Taulukko 2 Säilyvyyskokeen toisen viikon tulokset. Näytteet viikon vanhoja.

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma	8.huhti			
0,2056	13,45	14,14	-0,69	GFA-47			
0,1949	13,45	12,98	0,47				
0,19	13,45	14,38	-0,93				
0,1822	13,45	14,33	-0,88				
0,1835	13,45	14,51	-1,06				
0,2107	13,45	13,79	-0,34			Päivän eron keskiarvo	-0,55714
0,212	13,45	13,92	-0,47			Päivän eron keskihajonta	0,520183
0,1816	13,28	14,19	-0,91	GFA-48			
0,209	13,28	14,27	-0,99				
0,1519	13,28	13,8	-0,52				
0,203	13,28	13,48	-0,20				
0,185	13,28	13,64	-0,36				
0,1959	13,28	15,49				Päivän eron keskiarvo	-0,596
0,1623	13,28	15,22				Päivän eron keskihajonta	0,343555
0,1702	13,16	13,55	-0,39	GFA-45			
0,135	13,16	13,82	-0,66				
0,1919	13,16	13,19	-0,03				
0,1423	13,16	13,58	-0,42				
0,178	13,16	15,17					
0,169	13,16	13,7	-0,54			Päivän eron keskiarvo	-0,52833
0,1878	13,16	14,29	-1,13			Päivän eron keskihajonta	0,362955
						Viikon eron keskiarvo	-0,55833
					Viikon eron keskihajonta	0,40343	

Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, viikko kaksi

Taulukko 3 Säilyvyyskokeen kolmannen viikon tulokset. Näytteet kaksi viikkoa vanhoja.

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma	15.huhti				
0,2041	13,45	12,81	0,64	GFA-47				
0,1963	13,45	12,64	0,81					
0,2094	13,45	12,91	0,54					
0,2143	13,45	13,95	-0,50					
0,2123	13,45	12,96	0,49					
0,2047	13,45	13,11	0,34				Päivän eron keskiarvo	0,514286
0,1876	13,45	12,17	1,28				Päivän eron keskihajonta	0,540057
0,1915	13,28	12,33	0,95	GFA-48				
0,1772	13,28	13,40	-0,12					
0,2083	13,28	12,94	0,34					
0,1580	13,28	12,74	0,54					
0,2000	13,28	13,14	0,14					
0,1913	13,28	12,52	0,76				Päivän eron keskiarvo	0,474286
0,1982	13,28	12,57	0,71				Päivän eron keskihajonta	0,376557
0,1588	13,16	12,45	0,71	GFA-45				
0,1784	13,16	12,46	0,70					
0,1799	13,16	12,29	0,87					
0,1695	13,16	12,57	0,59					
0,1829	13,16	12,83	0,33					
0,1576	13,16	12,94	0,22				Päivän eron keskiarvo	0,522857
0,1403	13,16	12,92	0,24				Päivän eron keskihajonta	0,25831
							Viikon eron keskiarvo	0,50381
				Viikoneron keskihajonta	0,387975			

Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, viikko kolme

Taulukko 4 Säilyvyyskokeen neljännen viikon tulokset. Näytteet kolme viikkoa vanhoja.

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma	22.huhti			
0,1929	13,45	13,48	-0,03	GFA-47		Päivän eron keskiarvo	-0,
0,2106	13,45	14,26	-0,81			Päivän eron keskihajonta	0,
0,2036	13,45	13,67	-0,22				
0,1969	13,45	12,93	0,52				
0,1622	13,45	13,6	-0,15				
0,2115	13,45	14,53	-1,08				
0,2077	13,45	14,07	-0,62				
0,1668	13,28	12,76	0,52	GFA-48		Päivän eron keskiarvo	-0,
0,1763	13,28	13,14	0,14			Päivän eron keskihajonta	0,
0,2009	13,28	13,53	-0,25				
0,1611	13,28	14,09	-0,81				
0,1952	13,28	13,94	-0,66				
0,1739	13,28	14,48	-1,20				
0,1749	13,28	13,34	-0,06				
0,1607	13,16	12,77	0,39	GFA-45		Päivän eron keskiarvo	-0,
0,1621	13,16	13,17	-0,01			Päivän eron keskihajonta	0,
0,152	13,16	12,82	0,34				
0,1439	13,16	13,46	-0,30				
0,1451	13,16	13,75	-0,59				
0,1604	13,16	12,96	0,20				
0,1418	13,16	13,94	-0,78				
						Viikon eron keskiarvo	
						Viikoneron keskihajonta	0,

Säilyvyyskokeiden käsittelemätön raakadata, viikko neljä

Taulukko 5 Säilyvyyskokeen viidennen viikon tulokset. Näytteet neljä viikkoa vanhoja.

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma	29.huhti		
0,2125	13,45	12,11	1,34	GFA-47	Päivän eron keskiarvo	1,044
0,2165	13,45	12,30	1,15			
0,2034	13,45	11,36			Päivän eron keskihajonta	0,303859
0,1885	13,45	12,43	1,02			
0,2072	13,45	12,91	0,54			
0,2112	13,45	12,28	1,17			
0,1845	13,45	11,73				
0,2062	13,28	13,49	-0,21	GFA-48	Päivän eron keskiarvo	0,51
0,1590	13,28	11,89	1,39			
0,2096	13,28	12,61	0,67		Päivän eron keskihajonta	0,536128
0,1451	13,28	13,26	0,02			
0,1576	13,28	12,50	0,78			
0,1875	13,28	12,61	0,67			
0,1956	13,28	13,03	0,25			
0,1590	13,16	11,61		GFA-45	Päivän eron keskiarvo	0,371667
0,1580	13,16	11,88	1,28			
0,1849	13,16	12,85	0,31		Päivän eron keskihajonta	0,74845
0,1942	13,16	13,36	-0,2			
0,1653	13,16	12,88	0,28			
0,1647	13,16	11,98	1,18			
0,1894	13,16	13,78	-0,62			
					Viikon eron keskiarvo	0,612222
					Viikoneron keskihajonta	0,606209

Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata, vertailu

Taulukko 6 Säilyvyyskokeiden käsitelty ensimmäisen viikon raakadata. Näytteet syövytetty ohjeen mukaisesti, vertailu

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma	1.huhti				
0,1540	13,45	12,95	0,50	GFA-47				
0,2076	13,45	13,22	0,23					
0,2083	13,45	12,83	0,62					
0,2037	13,45	13,22	0,23					
0,2041	13,45	12,9	0,55					
0,2004	13,45	13,08	0,37				Päivän eron keskiarvo	0,297143
0,1920	13,45	13,87	-0,42				Päivän eron keskihajonta	0,3507
0,1624	13,28	12,47		GFA-48				
0,1933	13,28	12,83	0,45					
0,1581	13,28	12,97	0,31					
0,2023	13,28	13,96	-0,68					
0,1791	13,28	13,15	0,13					
0,1872	13,28	13,45	-0,17				Päivän eron keskiarvo	0,008333
0,1866	13,28	13,27	0,01				Päivän eron keskihajonta	0,401618
0,1497	13,16	12,52	0,64	GFA-45				
0,1954	13,16	12,87	0,29					
0,1612	13,16	13,65	-0,49					
0,1855	13,16	12,26						
0,1634	13,16	12,86	0,30					
0,1956	13,16	13,57	-0,41				Päivän eron keskiarvo	0,011667
0,1797	13,16	13,42	-0,26				Päivän eron keskihajonta	0,460149
				Viikon eron keskiarvo	0,115789			
				Viikoneron keskihajonta	0,406042			

Säilyvyyskokeiden käsittely raakadata, viikko yksi

Taulukko 7 Säilyvyyskokeiden käsittely toisen viikon raakadata. Näytteet viikon vanhoja

	FTIR	GFA		8.huhti	
Paino (g)	ppma	ppma	Ero ppma		
0,2056	13,45	14,14	-0,69		
0,1949	13,45	12,98	0,47		
0,19	13,45	14,38	-0,93		
0,1822	13,45	14,33	-0,88		
0,1835	13,45	14,51			
0,2107	13,45	13,79	-0,34		Päivän eron keskiarvo -0,47333
0,212	13,45	13,92	-0,47	GFA-47	Päivän eron keskihajonta 0,515467
0,1816	13,28	14,19	-0,91		
0,209	13,28	14,27	-0,99		
0,1519	13,28	13,8	-0,52		
0,203	13,28	13,48	-0,20		
0,185	13,28	13,64	-0,36		
0,1959	13,28	15,49			Päivän eron keskiarvo -0,596
0,1623	13,28	15,22		GFA-48	Päivän eron keskihajonta 0,343555
0,1702	13,16	13,55	-0,39		
0,135	13,16	13,82	-0,66		
0,1919	13,16	13,19	-0,03		
0,1423	13,16	13,58	-0,42		
0,178	13,16	15,17			
0,169	13,16	13,7	-0,54		Päivän eron keskiarvo -0,408
0,1878	13,16	14,29		GFA-45	Päivän eron keskihajonta 0,236791
					Viikon eron keskiarvo -0,49125
					Viikon eron keskihajonta 0,375622

Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata, viikko kaksi

Taulukko 8 Säilyvyyskokeiden käsitelty kolmannen viikon raakadata Näytteet kaksi viikkoa vanhoja

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma	15.huhti				
0,2041	13,45	12,81	0,64	GFA-47				
0,1963	13,45	12,64	0,81					
0,2094	13,45	12,91	0,54					
0,2143	13,45	13,95	-0,50					
0,2123	13,45	12,96	0,49					
0,2047	13,45	13,11	0,34				Päivän eron keskiarvo	0,386667
0,1876	13,45	12,17					Päivän eron keskihajonta	0,461721
0,1915	13,28	12,33	0,95	GFA-48				
0,1772	13,28	13,40	-0,12					
0,2083	13,28	12,94	0,34					
0,1580	13,28	12,74	0,54					
0,2000	13,28	13,14	0,14					
0,1913	13,28	12,52	0,76				Päivän eron keskiarvo	0,474286
0,1982	13,28	12,57	0,71				Päivän eron keskihajonta	0,376557
0,1588	13,16	12,45	0,71	GFA-45				
0,1784	13,16	12,46	0,70					
0,1799	13,16	12,29	0,87					
0,1695	13,16	12,57	0,59					
0,1829	13,16	12,83	0,33					
0,1576	13,16	12,94	0,22				Päivän eron keskiarvo	0,522857
0,1403	13,16	12,92	0,24				Päivän eron keskihajonta	0,25831
							Viikon eron keskiarvo	0,465
				Viikoneron keskihajonta	0,353769			

Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata, viikko kolme

Taulukko 9 Säilyvyyskokeiden käsitelty neljännen viikon raakadata Näytteet kolme viikkoa vanhoja

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma		
				22.huhti	
0,1929	13,45	13,48	-0,03	Näytteitä 7 per kiekko	
0,2106	13,45	14,26	-0,81	Kiekkoja kolme	
0,2036	13,45	13,67	-0,22		
0,1969	13,45	12,93	0,52		
0,1622	13,45	13,6	-0,15		
0,2115	13,45	14,53			
0,2077	13,45	14,07	-0,62	GFA-47	
					Päivän eron keskiarvo -0,21833
					Päivän eron keskihajonta 0,468334
0,1668	13,28	12,76	0,52		
0,1763	13,28	13,14	0,14		
0,2009	13,28	13,53	-0,25		
0,1611	13,28	14,09	-0,81		
0,1952	13,28	13,94	-0,66		
0,1739	13,28	14,48			
0,1749	13,28	13,34	-0,06	GFA-48	
					Päivän eron keskiarvo -0,18667
					Päivän eron keskihajonta 0,497742
0,1607	13,16	12,77	0,39		
0,1621	13,16	13,17	-0,01		
0,152	13,16	12,82	0,34		
0,1439	13,16	13,46	-0,30		
0,1451	13,16	13,75	-0,59		
0,1604	13,16	12,96	0,20		
0,1418	13,16	13,94	-0,78	GFA-45	
					Päivän eron keskiarvo -0,10714
					Päivän eron keskihajonta 0,460786
					Viikon eron keskiarvo -0,16737
					Viikoneron keskihajonta 0,450467

Säilyvyyskokeiden käsitelty raakadata, viikko neljä

Taulukko 10 Säilyvyyskokeiden käsitelty viidennen viikon raakadata Näytteet neljä viikkoa vanhoja

Paino (g)	FTIR ppma	GFA ppma	Ero ppma	29.huhti		
0,2125	13,45	12,11	1,34	GFA-47	Päivän eron keskiarvo	1,044
0,2165	13,45	12,30	1,15			
0,2034	13,45	11,36			Päivän eron keskihajonta	0,303859
0,1885	13,45	12,43	1,02			
0,2072	13,45	12,91	0,54			
0,2112	13,45	12,28	1,17			
0,1845	13,45	11,73				
0,2062	13,28	13,49	-0,21	GFA-48	Päivän eron keskiarvo	0,363333
0,1590	13,28	11,89				
0,2096	13,28	12,61	0,67		Päivän eron keskihajonta	0,405249
0,1451	13,28	13,26	0,02			
0,1576	13,28	12,50	0,78			
0,1875	13,28	12,61	0,67			
0,1956	13,28	13,03	0,25			
0,1590	13,16	11,61		GFA-45	Päivän eron keskiarvo	0,19
0,1580	13,16	11,88				
0,1849	13,16	12,85	0,31		Päivän eron keskihajonta	0,67283
0,1942	13,16	13,36	-0,2			
0,1653	13,16	12,88	0,28		Viikon eron keskiarvo	0,521875
0,1647	13,16	11,98	1,18			
0,1894	13,16	13,78	-0,62		Viikoneron keskihajonta	0,581139

Syöpymiskokeiden raakadata tuoreella hapolla osa 1

Taulukko 11 Käsittelemätön raakadata. 7 minuutin syövytysajan hapolla syövytettyjä näytteitä.

Tuore happo, Syövytysaika: 1 minuuttia iso pullo					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2340	0,2231	13,13	0,3	0,0109
	0,2360	0,2238	13,49	-0,06	0,0122
	0,2344	0,2267	13,9	-0,47	0,0077
	0,2333	0,2231	13	0,43	0,0102
	0,2355	0,2264	13,66	-0,23	0,0091
	0,2370	0,2252	13,47	-0,04	0,0118
	0,2334	0,2229	13,63	-0,2	0,0105
	0,2345	0,2229	13,35	0,08	0,0116
	0,2305	0,2235	13,44	-0,01	0,0070
	0,2320	0,2232	13,53	-0,1	0,0088
Keskiarvo	0,2341	0,2241	13,4600	-0,0300	0,0100
Keskihajonta	0,0019068	0,00146803	0,2585	0,258499946	0,0017725
Painon ero		0,0100			
Tuore happo, Syövytysaika: 2 minuuttia Iso pullo					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2334	0,2225	14,18		0,0109
	0,2353	0,2205	13,27	0,16	0,0148
	0,2317	0,2216	13,34	0,09	0,0101
	0,2353	0,2235	13,56	-0,13	0,0118
	0,232	0,2214	13,53	-0,1	0,0106
	0,2337	0,2233	13,32	0,11	0,0104
	0,235	0,2200	13,37	0,06	0,015
	0,2337	0,2194	13,08	0,35	0,0143
	0,2341	0,2206	12,46		0,0135
	0,2353	0,2237	13,91	-0,48	0,0116
Keskiarvo	0,2340	0,2217	13,4020	0,0075	0,0123
Keskihajonta	0,0013285	0,00154002	0,462452	0,247487373	0,0019154

Syöpymiskokeiden raakadata tuoreella hapolla osa 2

Taulukko 12 Käsittelemätön raakadata. 7 minuutin syövytysajan hapolla syövytettyjä näytteitä.

Tuore happo, Syövytysaika: 1 minuuttia pieni pullo					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2353	0,2268	13,05	0,38	0,0085
	0,2319	0,2254	13,62	-0,19	0,0065
	0,2340	0,2245	12,63	0,8	0,0095
	0,2368	0,2235	12,51	0,92	0,0133
	0,2353	0,2255	13,28	0,15	0,0098
	0,2336	0,2272	13,49	-0,06	0,0064
	0,2353	0,2251	13,27	0,16	0,0102
	0,2337	0,2270	14,39	-0,96	0,0067
	0,2336	0,2281	14,24	-0,81	0,0055
	0,2339	0,2247	12,79	0,64	0,0092
Keskiarvo	0,2343	0,2258	13,3270	0,1030	0,0086
Keskihajonta	0,0013574	0,00143821	0,632438842	0,632438842	0,0023505
Tuore happo, Syövytysaika: 3 minuuttia iso pullo					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2316	0,2219	13,02	0,41	0,0097
	0,2324	0,2179	13,21	0,22	0,0145
	0,2316	0,2204	13,61	-0,18	0,0112
	0,2346	0,2213	13,48	-0,05	0,0133
	0,2366	0,2162	13,53	-0,1	0,0204
	0,2349	0,2219	13,43	0	0,013
	0,2346	0,2192	12,87	0,56	0,0154
	0,2316	0,2161	13,48	-0,05	0,0155
	0,2348	0,2181	12,98	0,45	0,0167
	0,2356	ei tulosta	ei tulosta	ei tulosta	ei tulosta
Keskiarvo	0,2338	0,2192	13,2900	0,1400	0,0144
Keskihajonta	0,0018571	0,00228953	0,274681634	0,274681634	0,0031426

Syöpymiskokeiden raakadata keskivanhalla hapolla osa 1

Taulukko 13 Käsittelemätön raakadata. 14 minuutin syövytysajan hapolla syövytettyjä näytteitä.

Keskivanha happo, Syövytysaika: 10 minuuttia iso pullo					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2298	0,2071	13,56	-0,15	0,0227
	0,2303	0,2133	14,02	-0,61	0,0170
	0,2266	0,212	13,17	0,24	0,0146
	0,2333	0,2103	13,73	-0,32	0,0230
	0,2294	0,2076	14,11	-0,7	0,0218
	0,2306	0,2038	13,65	-0,24	0,0268
	0,2315	0,2083	12,53		0,0232
	0,2299	0,2072	13,29	0,12	0,0227
	0,2274	0,2047	14,95		0,0227
	0,2269	0,2058	13,13	0,28	0,0211
Keskiarvo	0,2296	0,2080	13,6140	-0,1725	0,0216
Keskihajonta	0,0021103	0,003063205	0,660374	0,36973929	0,003425785
Keskivanha happo, Syövytysaika: 14 minuuttia					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2311	0,2056	12,72	0,69	0,0255
	0,2281	0,2127	13,4	0,01	0,0154
	0,2239	0,2033	13,44	-0,03	0,0206
	0,2222	0,2045	14,76		0,0177
	0,2321	0,1931	13,67	-0,26	0,039
	0,2294	0,2049	14,23		0,0245
	0,2305	0,2045	13,7	-0,29	0,026
	0,2302	0,1918	12,69		0,0384
	0,2341	0,2076	14,44		0,0265
	0,2406	0,1995	14,39		0,0411
Keskiarvo	0,2302	0,2028	13,7440	0,0240	0,0275
Keskihajonta	0,0051274	0,00637081	0,710856	0,39557553	0,009081856

Syöpymiskokeiden raakadata tuoreella hapolla osa 2

Taulukko 14 Käsittelemätön raakadata. 14 minuutin syövytysajan hapolla syövytettyjä näytteitä.

Keskivanha happo, Syövytysaika: 12 minuuttia					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2333	0,2009	12,44		0,0324
	0,2237	0,1918	13,63	-0,22	0,0319
	0,2283	0,1975	12,98	0,43	0,0308
	0,2283	0,2002	13,39	0,02	0,0281
	0,2250	0,2069	13,89	-0,48	0,0181
	0,2266	0,2055	14,18	-0,77	0,0211
	0,2285	0,1932	13,66	-0,25	0,0353
	0,2283	0,1996	14,33		0,0287
	0,2314	0,1965	14,22		0,0349
	0,2280	0,1997	14,11	-0,7	0,0283
Keskiarvo	0,2281	0,1992	13,6830	-0,2814	0,0290
Keskihajonta	0,002777369	0,004763472	0,606228	0,419341888	0,0055808
Keskivanha happo, Syövytysaika: 12 minuuttia HF-lisäys 200 ml					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2294	0,2065	14,01	-0,6	0,0229
	0,2294	0,2091	14,4	-0,99	0,0203
	0,2294	0,2114	14,9		0,018
	0,2344	0,2106	14,47		0,0238
	0,2294	0,2068	14,04	-0,63	0,0226
	0,2289	0,2115	13,77	-0,36	0,0174
	0,2334	0,2156	13,96	-0,55	0,0178
	0,2347	0,2081	14,02	-0,61	0,0266
	0,2369	0,2066	14,38	-0,97	0,0303
	0,2305	0,2122	13,91	-0,5	0,0183
	0,2301	0,2079	14,15	-0,74	0,0222
Keskiarvo	0,2315	0,2097	14,1827	-0,6611	0,0218
Keskihajonta	0,002806778	0,002870635	0,324841	0,207993055	0,0040692

Syöpymiskokeiden raakadata vanhalla hapolla osa 1

Taulukko 15 Käsittelemätön raakadata. 20 minuutin syövytysajan hapolla syövytettyjä näytteitä.

Vanha happo, Syövytysaika: 7 minuuttia					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2339	0,2171	13,34	0,13	0,0168
	0,2328	0,2168	11,84		0,0160
	0,2343	0,2172	12,58	-0,63	0,0171
	0,2364	0,2170	14,16		0,0194
	0,2335	0,2191	13,36	0,15	0,0144
	0,2315	0,2232	12,80	-0,41	0,0083
	0,2364	0,2225	12,83	-0,38	0,0139
	0,2351	0,2239	12,94	-0,27	0,0112
	0,2337	0,2155	12,78	-0,43	0,0182
	0,2347	0,2228	12,85	-0,36	0,0119
Keskiarvo	0,2342	0,2195	12,9480	-0,2750	0,0147
Keskihajonta	0,001521	0,00322644	0,598995	0,2754736	0,0034637
Vanha happo, Syövytysaika: 13 minuuttia					
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2294	0,2143	13,73	0,52	0,0151
	0,2351	0,2040	13,04	-0,17	0,0311
	0,2268	0,2128	12,37		0,0140
	0,2305	0,2233	13,79	0,58	0,0072
	0,2351	0,2182	12,78	-0,43	0,0169
	0,2393	0,2171	13,37	0,16	0,0222
	0,2289	0,2240	12,95	-0,26	0,0049
	0,2359	0,2147	13,06	-0,15	0,0212
	0,2366	0,2065	12,30		0,0301
	0,2333	0,2143	13,00	-0,21	0,0190
Keskiarvo	0,2331	0,2149	13,0390	0,0050	0,0182
Keskihajonta	0,0040048	0,00635641	0,496844	0,3742039	0,0085666

Syöpymiskokeiden raakadata vanhalla hapolla osa 2

Taulukko 16 Käsittelemätön raakadata. 20 minuutin syövytysajan hapolla syövytettyjä näytteitä.

	Vanha happo, Syövytysaika: 10 minuuttia				
	Alkupaino	Loppupaino	GFA ppma	Hapen ero	Painon ero
	0,2246	0,2120	12,57	-0,64	0,0126
	0,2339	0,2178	12,63	-0,58	0,0161
	0,2336	0,2136	12,94	-0,27	0,0200
	0,2403	0,2178	13,15	-0,06	0,0225
	0,2349	0,2217	12,21		0,0132
	0,2332	0,2201	13,04	-0,17	0,0131
	0,2367	0,2225	14,05		0,0142
	0,2301	0,2133	13,34	0,13	0,0168
	0,2319	0,2183	13,24	0,03	0,0136
	0,2365	0,2237	13,63	0,42	0,0128
Keskiarvo	0,2336	0,2181	13,0800	-0,1425	0,0155
Keskihajonta	0,0042293	0,0040606	0,53564	0,3551961	0,0033887