Bildung und Eigenschaften von intermetallischen Phasen in binären SnZn- und ternären SnZnAl-Lotlegierungen auf Cu/Ni/Au- und Cu/Sn-Metallisierungen unter Berücksichtigung des Lotvolumens

Vorgelegt von
Dipl.- Chem.
Simona Klima
geb. in Cluj-Napoca, Rumänien

von der Fakultät V - Verkehrs und Maschinensysteme
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Valentin Popov
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang H. Müller
Gutachter: Prof. Dr.- Ing. Jürgen Villain

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 06.Juni 2014

Berlin 2014

Danksagung

Herrn Professor Dr. rer. nat. Wolfgang H. Müller möchte ich für seine Betreuung, die vielfältigen konstruktiven Hinweise und wissenschaftlichen Unterstützung meiner Dissertation herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Villain für die Überlassung des sehr interessanten Themas und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes. Jederzeit gewährte er mir bei der Planung, Durchführung und Auswertung der vorliegenden Arbeit außerordentlich sachkundige, erfahrene und wertvolle Unterstützung. Sein kompetenter Rat kam mir in zahlreichen Angelegenheiten sehr zugute. Seine Anregungen und Forderungen nach qualitativen Ergebnissen trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Besonderen Dank gilt meinen Kolleginnen und Kollegen im Kompetenzzentrum Mechatronik der Hochschule Augsburg für die außerordentlich gute Zusammenarbeit. Besonders gerne denke ich an die angenehme Arbeitsatmosphäre zurück.

Frau Dipl.-Krist. Cristina Weippert möchte ich besonders für die unermüdliche und professionelle Einführung in sämtliche elektronenmikroskopische Arbeiten ganz herzlich danken. Jederzeit war sie geduldig und freundlich bereit wissenschaftliche Diskussionen zu führen und Ratschläge zu geben.

Großer Dank gebührt meiner Mitdoktorandin Frau Dipl.-Geol. Ulrike Corradi. In hervorragender Weise brachte sie mir systematisch die Durchführung der EBSD-Messverfahren bei und half mir spezielle Probleme bei der Auswertung der Daten zu lösen.

Ein ganz besonderer Dank geht an Herr Dipl. Ing. Arthur Svetly für seine unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der Nanohärteprüfung. Außerdem waren seine zahlreichen Tipps bei der Arbeit am PC eine wertvolle Unterstützung, die die Fertigstellung der Dissertation sehr erleichterte.

Herrn Jürgen Pahl bedanke ich mich herzlich für die ausgezeichnete und akribische Hilfe bei der Herstellung der Proben. Sein kompetenter Rat war mir immer eine große Hilfe.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Christian Hund, der mir immerzu unterstützend zur Seite stand.

Für die freundliche und geduldige Unterstützung bei der Durchführung der Nanohärtemessungen an der TU Berlin danke ich besonders herzlich Herrn Arion Juritza.

Meiner Familie danke ich für die unendliche Geduld und den unermüdlichen Beistand während der Anfertigung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung II
Inhaltsverzeichnis III
Abbildungsverzeichnis V
Tabellenverzeichnis X
Abkürzungsverzeichnis XIII
Kurzfassung XIV
Abstract XVI

1. Einleitung und Ziel der Arbeit 1
2. Stand des Wissens 4

3. Theoretische Grundlagen 8
3.1 Zustandsdiagramme 8
3.1.1 Binäre Zustandsdiagramme 9
3.1.2 Ternäre Zustandsdiagramme 18
3.2 Intermetallische Phasen 22
3.2.1 Hume-Rotery-Phasen 22
3.2.2 Laves-Phasen 24
3.2.3 Zintl-Phasen 24
3.2.4 Heusler-Phasen 24
3.3 Thermodynamische Aspekte bei der Phasenbildung 24
3.4 Kinetik von Festkörperreaktionen 27
3.5 Kornorientierungsbestimmung mittels Electron Backscater Difraction 30
3.6 Prinzip der Nanohärte 33
3.6.1 Grundlagen der Nanohärte 33
3.6.2 Einflussfaktoren auf die Bestimmung der Härte 37

4. Experimentelle Untersuchungen 39
4.1 Probenherstellung 39
4.2 Umschmelzbedingungen und Alterungsversuche 40
4.3 Benetzungsversuche 41
4.4 Vollmaterial IMC´ s 43
4.5 Metallographische Untersuchungen 45
4.6 Kristallographische Untersuchungen 46
4.7 Nanohärtemessungen und Prüfbedingungen 46
4.7.1 Messgeräte 46
4.7.2 Proben 50
4.7.3 Kalibrierung des Nanoindenters 50

5. Ergebnisse 53
5.1 SnZn9 und Cu/Sn –Substrat 53
5.1.1 Mikrostruktur SnZn9-Cu/Sn-Substrat 53
5.1.2 Phasenkinetik SnZn9-Cu/Sn-Substrat 55
5.1.3 Konzentrationsänderungen im SnZn9-Lotvolumen 67
5.1.4 Diffusionsparameter von Cu in SnZn9-Lot 69

5.2 SnZn9 und Cu/Ni/Au Substrat 73
5.2.1 Mikrostruktur SnZn9 und Cu/Ni/400 nm Au-Substrat 74
5.2.2 Mikrostruktur SnZn9 und Cu/Ni/100 nm Au-Substrat 78
5.2.3 Phasenkinetik SnZn9-Cu/Ni/100 nm Au-Substrat 81
5.2.4 Konzentrationsänderungen im SnZn9-Lotvolumen 89

5.3 SnZn9Al1,5 und Cu/Sn-Substrat 90
5.3.1 Mikrostruktur SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat 90
5.3.2 Phasenkinetik SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat 92
5.3.3 Konzentrationsänderungen im SnZn9Al1,5-Lotvolumen 102
5.3.4 Diffusionsparameter von Cu in SnZn9Al1,5 102

5.4 SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au Substrat 105
5.4.1 Mikrostruktur SnZn9Al1,5-Cu/Ni/400 nm Au Substrat 105
5.4.2 Mikrostruktur SnZn9Al1,5-Cu/Ni/100 nm Au Substrat 106
5.4.3 Phasenkinetik SnZn9Al1,5-Cu/Ni/100 nm Au Substrat 109
5.4.4 Konzentrationsänderungen im SnZn9Al1,5-Lotvolumen 118

5.5 Kristallographische Untersuchungen 119
5.5.1 EBSD Messungen an Vollmaterialphasen 119
5.5.2 EBSD Messungen und Polarisationsmikroskopie an Umschmelzproben 120
5.6 Nanohärteprüfung 126
5.6.1 Nanohärteprüfung an Vollmaterialphasen 126
5.6.2 Nanohärteprüfung an IMC´s in der Grenzflächen 132
5.6.3 Mikrohärtemessungen im Lotvolumen 134

6. Diskussion der Ergebnisse 137
6.1 SnZn9 und Cu/Sn-Substrat 137
6.2 SnZn9 und Cu/Ni/Au-Substrat 139
6.3 SnZn9Al1,5 und Cu/Sn-Substrat 143
6.4 SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au-Substrat 145
6.5 Volumeneinfluss 147
6.6 Vergleich SnZn9 mit SnZn9Al1,5 und Cu/Sn-Substrat 148
6.7 Vergleich SnZn9 mit SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au-Substrat 150
6.8 Vergleich Cu/Sn und Cu/Ni/Au Substrate 151
6.9 Diskussion der Nanohärtewerte 151

7. Zusammenfassung 156

8. Anhang 158
8.1 Anhang A (Tabellen) 158
8.2 Anhang B Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen 167

9. Literaturverzeichnis 172

Abbildungsverzeichnis

3.1a Lötverbindung 8
3.1b Lötspalt zwischen Bauelement und Cu-Pad 8
3.2 Zustandsdiagramm Sn-Zn 9
3.3 Zustandsdiagramm Al-Zn 9
3.4 Zustandsdiagram Al-Sn 10
3.5 Zustandsdiagramm Cu-Sn 10
3.6 Zustandsdiagramm Ni-Sn 11
3.7 Zustandsdiagramm Au-Zn 11
3.8 Zustandsdiagramm Cu-Zn 12
3.9 Zustandsdiagramm Ni-Zn 12
3.10 Zustandsdiagramm Al-Au 15
3.11 Zustandsdiagramm Al-Cu 15
3.12 Phasendiagramm des Systems Al-Ni 16
3.13 Liquidusprojektion des ternären Systems Al-Sn-Zn 18
3.14a Liquidusprojektion für das System Cu-Sn-Zn 19
3.14b Isotherme bei 180°C für Cu-Sn-Zn System 19
3.15 Au-Sn-Zn Isotherme Sektion bei 175°C 19
3.16 Isotherme bei 250°C für Ni-Sn-Zn 20
3.17 Isotherme bei 350°C Au-Ni-Zn 20
3.18a Liquidusprojektion Al-Cu-Zn 20
3.18b Isotherme bei 20°C für Al-Cu-Zn 20
3.19 Liquidusprojektion für das System Al-Ni-Zn 21
3.4.1 Mechanismen der Volumendiffusion im Kristall 28
3.4.2 Diffusionsmechanismen in Feststoffe 28
3.5.1 Prinzip EBSD 31
3.5.2 Prinzip EBSD 31
3.5.3a Kikuchi-Linien von Cu_5Zn_8 31
3.5.3b Indexierung der Kikuchi-Linien Cu_5Zn_8 31
3.5.4 Erstellung der Polfiguren 32
3.5.5a Polykristall mit bevorzugter Orientierung 32
3.5.5b Polykristall mit regellosen Orientierung 32
3.5.6 Inverse Polfigur 32
3.6.1a Härteeindruck mit einer Vickers- Pyramide (REM-Aufnahme HSA) 34
3.6.1b Vickers-Pyramide 34
3.6.2 Schematische Darstellung der Oberfläche während des Belastungs- und Entlastungsvorgangs 35
3.6.3 Belastungs-und Entlastungskurven bei der Nanohärteprüfung 35
3.6.4 Kraft-Weg-Diagramm an einem β- Sn-Kristall [HSA] 35
3.6.5 Schematische Darstellung der Verformungszone bei der Nanohärteprüfung 38
4.1.1 Leiterplatte mit Ni/Au Oberfläche 39
4.2.1 Umschmelzofen mit vorbereiteter Leiterplatte 40
4.2.2 Beispiel des Temperaturprofils beim Umschmelzen der Proben 41
4.2.3 Schematische Darstellung der Proben 41
4.3.1 Schematische Darstellung des Benetzungstests 42
4.4.1 Gefügebild der $AuZn_3$- Probe 44
4.4.2 EDX- Messpunkte der $AuZn_3$-Probe 44
4.5.1 Prinzip der Flächenmessungen im Lot 45
4.6.1 Feldemission Elektronen Mikroskop 46
4.6.2 EBSD-Detektor mit gekippter Probe 46
4.7.1 Doppelkopf-Nanohärteprüfer mit zwei Indentern in einem Lichtmikroskop 47
4.7.2 Doppelkopf Nanohärteprüfer Detailansicht 48

4.7.3 Nanohärteprüfer MM-NT600 (Micromaterials) 49
5.1.1 Mikrostruktur und Grenzschichten nach dem Umschmelzen SnZn9-Cu/Sn-Substrat (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe) 54
5.1.2 EDX-Spektrum und Messbereiche für die $CuZn_5$ Phase 55
5.1.3 EDX-Spektrum mit den Messpunkten für die 10 mm Probe nach 500 Stunden Alterung bei 150 °C 55
5.1.4 Grenzfläche der 10 mm Probe nach 500 Stunden bei 150 °C 57
5.1.5 Bereiche im Lot nach der Temperaturauslagerung 57
5.1.6 Cu_5Zn_8-Schichtdicken der Proben nach Temperaturauslagerung SnZn9 Lot-Cu/Sn Substrat (a 100 °C, b125 °C, c 150 °C) 59
5.1.7 Zeitexponenten für das Cu_5Zn_8 Schichtwachstum (a 10 mm, b 2 mm, c 0,4 mm) 60
5.1.8 Wachstumskonstanten der Cu5Zn8-Schicht SnZn9-Cu/Sn-Substrat (a 10 mm-Proben, b 2 mm-Proben, c 0,4 mm-Proben 61
5.1.9 Aktivierungsenergie für das Schichtwachstum (a 10 mm-; b 2 mm- Proben) 63
5.1.10 Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 1000 Stundenden bei 125 °C (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe) 65
5.1.11 Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 2000 Stunden bei 150° (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe) 66
5.1.12 Cu_6Sn_5-, Cu_3Sn-Phsen und Risse an der Cu_5Zn_8-Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn nach 3000 Stunden bei 150 °C (a 10 mm; b 0,4 mm-Probe) 67
5.1.13 Zn und Cu Konzentrationen im SnZn9-Lot (a 10 mm-, b 2 mm- c 0,4 mm-Proben) 68
5.1.14 Beispiel der Messung der Diffusionsabstände für Kupfer 69
5.1.15 Cu-Diffusionsabstände in das SnZn9-Lot (a 100 °C; b 125 °C; c. 150 °C) 70
5.1.16 Diffusionskoeffizienten von Kupfer (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C) 71
5.1.17 Aktivierungsenergie für die Diffusion von Kupfer in das SnZn9-Lot 73
5.2.1 Mikrostruktur und Grenze Lot-Au/Ni/Cu nach dem Umschmelzen SnZn9-Cu/Ni/Au 400nm (a 10 mm, b 2 mm, c 0,4 mm) 75
5.2.2 Mikrostruktur und Grenzfläche Lot-Au/Ni/Cu Substrat nach 500 Stunden bei 125 °C (a10 mm;b 2 mm; c 0,4 mm) 77
5.2.3 Elementverteilungsbilder an der Grenze SnZn9-Lot und Cu/Ni/Au-Substrat 79
5.2.4 Mikrostruktur und Grenzfläche Lot-Substrat nach dem Umschmelzen (a 10 mm, b 2 mm, c 0,4 mm-Probe) 80
5.2.5 Grenzfläche SnZn9 Au/Ni/Cu nach 1000 Std. bei 100 °C (10 mm-Probe) 82
5.2.6 Grenzfläche SnZn9-Cu/Ni/Au nach 3000 Std bei 125 °C (0,4 mm-Probe) 82
5.2.7 δ + Zn Schichtdicken nach Temperaturauslagerung (a 100 °C, b 125 °C, c 150 °C) 83
5.2.8 Mikrostruktur und Grenzfläche SnZn-Lot Au/Ni/Cu Substrat nach 3000 Std bei 150° (a 10 mm, b 2 mm, c 0,4 mm) 84
5.2.9 Zeitexponenten für das δ+ Zn Schichtwachstum 85
5.2.10 Wachstumskonstanten für die Zn+δ-Schicht der 10 mm-Probe 86
5.2.11 Reaktionskonstanten bei 100 °C für die 2 mm und 0,4 mm-Proben 87
5.2.12 Zn+ δ Wachstumskonstanten für die 2 mm-Proben bei 125 °C und 150 °C 87
5.2.13 Zn+ δ Wachstumskonstanten für die 0,4 mm-Proben bei 125 °C und 150 °C 87
5.2.14 Aktivierungsenergie für das Zn+δ-Schichtwachstum SnZn9- Cu/Ni/Au100nm-Substrat für die 10 mm Proben 88
5.2.15 Konzentration der Elemente im Lotvolumen SnZn9 nach Auslagerung (a 100 °C b 125 °C, c 150 °C 89
5.3.1 Mikrostruktur und Grenzschicht Cu/SnZnAl nach dem Umschmelzen (a.10 mm, b 2 mm, c 0,4 mm-Probe) 91
5.3.2 Mikrostruktur und Grenzschicht nach 500 Stunden bei 150 °C SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat (a 10 mm-, b 2 mm-, c 0,4 mm-Probe) 93
5.3.3 Phasen im Lotvolumen mit Ausscheidungen SnZn9Al1,5-Lot (a 10 mm-, b 2 mm-, c 0,4 mm-Probe) 94

5.3.4 Schichtdicke der Cu_5Zn_8-Phasen nach Temperaturauslagerung SnZn9Al1,5 Lot-Cu/Sn Substrat (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C) 96
5.3.5 Zeitexponenten für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5 Lot-Cu/Sn-Substrat (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C) 97
5.3.6 Wachstumskonstanten für die Cu_5Zn_8-Schicht nach Temperatur-Auslagerung SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat (a 10 mm-; b 2 mm-; c 0,4 mm- Proben) 99
5.3.7 Aktivierungsenergie für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum nach Temperaturauslagerung SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat 100
5.3.8 Cu_6Sn_5-Phasen in dem Cu und Risse an der Grenzfläche Cu-SnZnAl1,5-Lot–Cu/Sn Substrat nach Auslagerung bei 150 °C(a 10 mm-; b 2 mm-; c 0,4 mm-Probe) 101
5.3.9 Konzentration der Elemente im SnZn9Al1,5 Lotvolumen nach Auslagerung bei 150 °C 102
5.3.10 Mittlere Diffusionsabstände für Cu in das SnZnAl1,5-Lot (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C) 103
5.3.11 Diffusionskoeffizienten von Cu in SnZn9Al1,5 Lot (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C) 104
5.3.12 Aktivierungsenergie für die Cu-Diffusion in SnZn9Al1,5 105
5.4.1 Mikrostruktur und Grenzfläche SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 400nm-Substrat nach dem Umschmelzen (a 10 mm, b 2 mm) 106
5.4.2 Mikrostruktur und Grenzfläche SnZn9Al1,5-Lot-Cu/Ni/Au-Substrat nach dem Umschmelzen (a.10 mm, b. 2 mm, c. 0,4 mm) 108
5.4.3 Elementverteilungsbilder 0,4 mm-Probe nach Umschmelzen LotSnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat 109
5.4.4a Gefüge der 10 mm-Probe mit Korngrenzenausscheidungen 109
5.4.4b Gefüge der 0,4 mm-Probe 109
5.4.5 Grenzfläche SnZn9Al1,5–Cu/Ni/Au Substrat nach 500 Stunden Auslagerung bei 150 °C (a 10 mm-; b 2 mm-; c 0,4 mm-Probe) 112
5.4.6 Elementverteilungsbilder der 2 mm-Probe nach 3000 Stunden Auslagerung bei 150 °C 113
5.4.7 Schichtdicke der Zn+ δ-Phasen an der Grenzfläche SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au nach Auslagerung (a 100C; b 125 °C; c 150 °C) 114
5.4.8 Zeitexponenten für das Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5-Cu/NiAu-Substrat (a 100 °C, b 125 °C, c 150 °C) 115
5.4.9 Wachstumskonstanten für die Zn +δ (NiAu)Zn_8Schicht SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat (a 10 mm-Proben, b 2 mm-Proben, c 0,4 mm-Proben) 117
5.4.10 Aktivierungsenergie für das Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5-Cu/NiAu-Substrat (a 10 mm-; b 2 mm-Proben) 118
5.4.11 Konzentration der Elemente im SnZn9Al1,5 Lotvolumen nach Auslagerung bei 150 °C 119
5.5.1a Beispiel eines EBSD-Messbereichs der Cu_5Zn_8-Phase 119
5.5.1b Inverse Polfigur der Cu_5Zn_8-Phase 119
5.5.2a EBSD Messbereich $AuZn_3$-Phase 120
5.5.2b Inverse Polfigur der $AuZn_3$-Phase 120
5.5.3a EBSD-Kornkarte und inverse Polfigur der 10 mm-Probe nach Umschmelzen 121
5.5.3b EBSD-Kornkarte und inverse Polfigur der 2 mm-Probe nach Umschmelzen 121
5.5.3c EBSD-Kornkarte und inverse Polfigur der 0,4 mm-Probe nach Umschmelzen 121
5.5.4a EBSD-Messbereich an der Lötstelle der 10 mm-Probe 122
5.5.4b EBSD-Kornkarte und inverse Polfigur an der Lötstelle der 10 mm-Probe 122
5.5.5 Korndurchmesser der IMC´s in der Cu_5Zn_8-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat 123
5.5.6 Korndurchmesser der IMC´s in der $CuZn_5$-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat 123
5.5.7a EBSD-Messbereich an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat der 10 mm-Probe nach 2000 Stunden bei 150 °C 124
5.5.7b EBSD-Kornkarte und die inverse Polfigur an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat der 10 mm-Probe nach 2000 Stunden bei 150 °C 124
5.5.8 Korndurchmesser der Cu_5Zn_8-Phasen in der Cu_5Zn_8-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-

Cu/Sn-Substrat nach 2000 Stunden Auslagerung bei 150 °C 125
5.5.9 Korndurchmesser der Sn-Phasen in der Cu_5Zn_8-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 2000 Stunden Auslagerung bei 150 °C 125
5.6.1a Kraft-Weg-Diagramm der $NiZn_3$-Phase (HSA) 127
5.6.1b Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms (TUB) 127
5.6.2 Beispiel eines Messbereichs mit unterschiedlichen Eindringtiefen und die Auswertung der Messergebnisse für die Nanohärtemessungen der intermetallischen Phase Cu_5Zn_8 (TUB) 128
5.6.3a Nanohärte der intermetallischen Verbindung Cu_5Zn_8 (rot HSA) 129
5.6.3b E_r-Modul der intermetallischen Verbindung Cu_5Zn_8 129
5.6.4a Nanohärte der intermetallischen Verbindung $AuZn_3$ (rot HSA) 129
5.6.4b E_r-Modul der intermetallischen Verbindung $AuZn_3$ 130
5.6.5a Nanohärte der intermetallischen Verbindung $NiZn_3$ (rot HSA) 130
5.6.5b E_r-Modul der intermetallischen Verbindung $NiZn_3$ 130
5.6.6a Nanohärte der intermetallischen Verbindung $(AuNi)Zn_3$ 131
5.6.6b E_r-Modul der intermetallischen Verbindung $(AuNi)Zn_3$ 131
5.6.7 Fliessgrenzen der intermetallischen Phasen Cu_5Zn_8, NiZn3 und $(AuNi)Zn_3$ 132
5.6.8 Beispiel einer Nanohärtemessung in der Cu_5Zn_8-Grenzschicht (10 mm-Probe nach 3000 Stunden bei 125 °C) 132
5.6.9 Nanohärte und E_r-Modul der Cu_5Zn_8-Phase in der Grenzschicht (10 mm-Probe nach 3000 Stunden bei 125 °C) 133
5.6.10 Nanohärte und E-Modul der $AuZn_3$-Phase in der abgehobene Schicht (10 mm-Probe nach 500 Stunden bei 125 °C) 133
5.6.11 Nanohärte und E-Modul der Ni_5Zn_{21}-Schicht (10 mm-Probe nach 500 Stunden bei 125 °C) 134
5.6.12 Vickershärte im Lot nach dem Umschmelzen und nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen der SnZn9-Cu/Sn 10 mm-Proben 135
5.6.13 Vickershärte nach dem Umschmelzen und nach Auslagerung bei verschiedene Temperaturen der SnZn9-Cu/Ni/Au 10 mm-Proben 136
5.6.14 Vickershärte nach dem Umschmelzen und nach Auslagerung bei 150 °C der SnZn9Al1,5 -Cu/Sn 10 mm-Proben 136
5.6.15 Vickershärte nach dem Umschmelzen und nach Auslagerung bei 150 °C für die SnZn9Al1,5 -Cu/Ni/Au 10 mm-Proben 136
6.1.1 Schematische Darstellung der Vorgänge an der Grenzfläche Lot- Cu und die Cu_6Sn_5-Bildung 139
6.2.1 Schematische Darstellung der Vorgänge an der Grenzfläche SnZn9-Lot und Au/Ni/Cu-Substrat während der Temperaturauslagerung 142
6.6.1 Vergleich der Cu_5Zn_8-Schichtdicken mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot bei 150 °C 10 mm-Proben und 0,4 mm-Proben 149
6.6.2 Vergleich der Cu-Konzentrationen im SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot für die 10 mm-Proben und 2 mm-Proben 150
6.9.1 Härtewerte und E_r-Module der intermetallischen Phase Cu_5Zn_8 (rot HSA, gelb Lötstelle) 152
6.9.2 Härtewerte und E_r-Module der intermetallischen Phase $AuZn_3$ (rot HSA, gelb Lötstelle) 153
6.9.3 Vergleich der gemessenen HN-Werten mit den Literaturwerten 153
6.9.4 Vergleich der gemessenen E_r-Modulen mit den Literaturwerten 154
6.9.5 Nanohärtewerte der NiZn-Phasen 154
6.9.6a Vergleich der Nanohärte und E_r-Module der CuZn- und CuSn-Phasen [117] 154
6.9.6b Vergleich der Fließgrenzen der CuZn- und CuSn-Phasen [117] 155
5.5.10 Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach Umschmelzen (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe) 167

5.5.11 Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 3000 Stunden bei 150 °C (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe) 167
5.5.12 Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat nach Umschmelzen (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe) 168
5.5.13 Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat nach 3000 Stunden bei 125 °C (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe) 169
5.5.14 Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat nach Umschmelzen (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe) 169
5.5.15 Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9Al1,5 -Cu/Sn-Substrat nach 3000 Stunden bei 150 °C (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe) 170
5.5.16 Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat nach Umschmelzen (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe) 171

Tabellenverzeichnis

1.1 Schmelzpunkte einiger relevanten eutektischen zinnreichen Lote [9] 2
1.2 Preise und Weltreserven einiger Rohmetalle 3
2.1 Zugfestigkeiten und Streckgrenzen einiger bleifreien Lot- Lotlegierungen [17] 4
2.2 Schmelzpunkte einiger ternären SnZn-X Lotlegierungen 4
3.1 Kristallographische Daten der CuSn-Phasen 10
3.2 Kristallographische Daten der intermetallischen Phasen des Systems NiSn 11
3.3 Kristallographische Daten der intermetallischen Phasen des Systems AuZn 12
3.4 Kristallographische Daten der IMC´s des Systems CuZn 13
3.5 Kristallographische Daten der intermetallischen NiZn-Phasen 14
3.6 Kristallographische Daten der AlAu intermetallischen Phasen 15
3.7 Kristallographische Daten der AlCu intermetallischen Phasen 16
3.8 Kristallographische Daten der AlNi intermetallischen Phasen 17
3.9 Kristallographische Daten der ternären AlCuZn-Phasen 21
3.2.1 Hume Rothery Phasen 23
3.2.2 EN- Werte und Atomradien für die verwendeten Metalle 23
3.3.1 Zusammensetzung und Bildungsenthalpien der CuZn-, CuSn- und CuAl-Phasen . . . 25
3.3.2 Zusammensetzung und Bildungsenthalpien der NiAl- , NiSn-und NiZn-Phasen . . . 26
3.3.3 Zusammensetzung und Bildungsenthalpien der AuAl-, AuSn- und AuZn-Phasen . . . 26
3.6.1 E-Module von Sn-Einkristallen [118] 37
4.1.1 Volumen und Massen der Proben 40
4.3.1 Benetzungsversuche mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lote auf Cu/Sn - und Cu/Ni/Au-Substrate 43
4.4.1 Glühtemperaturen der intermetallischen Phasen 44
4.4.2 Dichte der Vollmaterial IMC´s 44
4.4.3 EDX-Analyse der intermetallischen Phase $AuZn_3$ 45
4.7.1 Prüfbedingungen für die Bestimmung der Nanohärte im Vergleich HSA-TUB 49
4.7.2 Zusammenfassung der geprüften IMC` s; Bulkproben und in den Lötverbindungen 50
4.7.3 Härtewerte HN und reduziertes E-Modul E_r für die zur Kalibrierung verwendeten Materialien 51
5.1.1 Zusammensetzung der IMC`s aus Analysewerten und berechnet 53
5.1.2 Schichtdicke der IMC`s nach dem Umschmelzen SnZn9-Lot und Cu/Sn-Substrat . . . 53
5.1.3 EDX Messwerte an der Grenzschicht Cu-Lot (Cu_5Zn_8 -Phase) 55
5.1.4 Zeitexponenten n für das Wachstum des Cu_5Zn_8-Schichtes 58
5.1.5 Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8-Schicht mit SnZn9-Lot-Cu/Sn-Substrat 62
5.1.6 Arrheniusparameter für das Cu_5Zn_8 -Schichtwachstum mit SnZn9-Lot und Cu/Sn-Substrat 63
5.1.7 Diffusionskoeffizienten von Cu in das SnZn9-Lot 72
5.2.1 Zusammensetzung der Dreistoff NiAuZn- intermetallischen Phasen 73
5.2.2 $AuZn_3$-Schichtdicke nach dem Umschmelzen (SnZn9-Cu/Ni/Au 400 nm) 74
5.2.3 $AuZn_3$-Schichtdicke nach Umschmelzen und nach 500 Stunden bei 125 °C und 150 °C SnZn9-Cu/Ni/Au-400nm Substrat 76
5.2.4 EDX-Analysewerte für die $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$-IMC´s (Beispiel einer Messung der 10 mm-Probe) 79
5.2.5 Schichtdicke der ($Ni_{(1-x)}Au_x$)Zn- IMC´s nach dem Umschmelzen (SnZn9-Cu/Ni/Au100nm) 79
5.2.6 Schichtdicke [µm] der β1+ γ-Phasen nach Auslagerung (SnZn9-Cu/Ni/Au100nm) 81
5.2.7 Zeitexponenten n für das δ+ Zn Schichtwachstum 85
5.2.8 Wachstumskonstanten k für die Zn+ δ-Schichten mit SnZn9-Cu/Ni/Au100nm-Substrat 88
5.2.9 Vergleich der Arrheniusparameter für die Zn-Diffusion mit den Literaturwerten . . 88
5.3.1 EDX Analysewerte an der Grenzschicht SnZn9Al1,5/Cu 90

5.3.2 Schichtdicke der IMC´s nach dem Umschmelzen bei SnZnAl1,5-Cu/Sn Substrat . . . 90
5.3.3 Zeitexponenten n für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum (SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat) 95
5.3.4 Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8 –Schicht bei SnZn9Al1,5 -Cu/Sn-Substrat 98
5.3.5 Arrheniusparameter für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat 98
5.3.6 Diffusionskoeffizienten von Cu D_{Cu} in das SnZn9Al1,5-Lot 104
5.4.1 Berechnete Zusammensetzung einiger möglichen NiAuAlZn-Vierstoffphasen (für x =0,5 und y=0,5) 107
5.4.2 Schichtdicken d nach dem Umschmelzen (Lot SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au100nm) 107
5.4.3 Phasenbildung und Schichtdicken d [µm] der IMC´s an der Grenzfläche SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au100nm nach Auslagerung 111
5.4.4 Zeitexponenten n für das Zn+δ-$(NiAu)Zn_8$-Schichtwachstum (SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat) 116
5.4.5 Wachstumskonstanten k für die Zn+δ-Schicht (SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au100nm-Substrat) 116
5.4.6 Arrheniusparameter für das Zn+δ-$(NiAu)Zn_8$-Schichtwachstum (SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au100nm- Substrat) 118
5.6.1 Kennwerte der intermetallischen Phasen Cu_5Zn_8, $AuZn_3$ und Ni_5Zn_{21} in den Grenzschichten der Lötverbindungen 134
6.6.1 Gegenüberstellung der Arrheniusparameter für das Schichtwachstum der Cu_5Zn_8-Phasen mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Loten und Cu/Sn-Substrat 148
6.6.2 Gegenüberstellung der Zn-Diffusionsparameter in SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot 149
6.6.3 Gegenüberstellung der Arrheniusparameter für das Schichtwachstum der Zn+ δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-Phasen mit SnZn9- und SnZn9Al1,5- Lot und Cu/Ni/Au-Substrat der 10 mm-Proben 150
5.1.8 Cu_5Zn_8-Schichtdicke nach der Temperaturauslagerung (SnZn9-Cu/Sn-Substrat) . . . 158
5.1.9 Zn und Cu Konzentrationen (Gew.%) im Lotvolumen der 10 mm-Proben SnZn9-Cu/Sn-Substrat 158
5.1.10 Zn- und Cu- Konzentrationenen (Gew.%) im Lotvolumen der 2 mm-Proben SnZn9-Cu/Sn-Substrat 158
5.1.11 Zn und Cu-Konzentrationen (Gew.%) im Lotvolumen der 0,4 mm-Proben SnZn9-Cu/Sn-Substrat 159
5.1.12a Mittlere Diffusionsabstände d [µm] für Kupfer in das SnZn9-Lot bei 100 °C und 125°C 159
5.1.12b Mittlere Diffusionsabstände d [µm] für Kupfer in das SnZn9-Lot bei 150 °C 159
5.2.10 Schichtdicke der δ + Zn-Phasen nach Auslagerung (SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat) 159
5.2.11 Konzentration (Gew.%) der Elemente im Lot bei 100 °C SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat 160
5.2.12 Konzentration (Gew.%) der Elemente im Lot bei 125 °C SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat 160
5.2.13 Konzentration (Gew. %) der Elemente im Lot bei 150 °C SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat 160
5.3.8 Cu_5Zn_8-Schichtdicke d nach Auslagerung für das SnZnAl1,5-Cu/Sn-Substrat 160
5.3.9 Konzentrationen (Gew.%) der Elemente im Lotvolumen bei 150 °C (SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat) 161
5.3.10a Mittlere Diffusionsabstände d für Cu im SnZn9Al1,5-Lot bei 100 °C und 125 °C. . . . 161
5.3.10b Mittlere Diffusionsabstände d für Cu im SnZn9Al1,5-Lot bei 150 °C 161
5.4.7 Schichtdicken d [µm] der Zn+δ $(NiAu)Zn_8$-Phasen nach Auslagerung für SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat 161
5.4.8 Konzentration (Gew. %) der Elemente im Lot SnZn0Al1,5-Cu/Ni/Au-100nm nach Auslagerung bei 150 °C 162
5.6.2 Streckgrenzen der Vollmaterialphasen Cu_5Zn_8,, $NiZn_3$ und $(AuNi)Zn_3$ 162
5.6.3 Nanohärte und E_r-Module der Cu_5Zn_8-Vollmaterialphase 162
5.6.4 Nanohärte und E_r-Module der $AuZn_3$-Vollmaterialphase 162
5.6.5 Nanohärte und Er-Module der $NiZn_3$-Vollmaterialphase 163
5.6.6 Nanohärte und E_r-Module der $(NiAu)Zn_3$-Vollmaterialphase 163
5.6.7 Nanohärte und E_r-Module der Cu_5Zn_8-Schicht in der Lötstelle (TUB) 163

5.6.8 Nanohärte und E_r-Module der $AuZn_3$ -Phase in der abgehobenen Schicht (TUB) . . . 164
5.6.9 Nanohärte und E_r-Modul der Ni_5Zn_{21}-Schicht an der Grenzfläche (TUB) 164
5.6.10 Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für SnZn9-Cu/Sn 164
5.6.11 Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für SnZn9-Cu/Ni/Au100nm 164
5.6.12 Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für SnZn9Al1,5-Cu/Sn 165
5.6.13 Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 165
6.6.3 Vergleich der Cu_5Zn_8-Schichtdicken mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot bei 150 °C . . . 165
6.6.4 Vergleich der Cu-Konzentrationen (Gew.%) im SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot (Gew.%) bei 150 °C 165
6.9.1 Vergleich der Nanohärte und der E-Module für die Cu_5Zn_8- und $AuZn_3$-IMC´s mit den Literaturangaben 166
6.9.2 Härtewerte der NiZn-Phasen bei verschiedenen Lasten 166
6.9.3 Vergleich der HN-, E_r-Module und Fließgrenzen der Cu_5Zn_8, mit Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn aus Literaturangaben [117] 166

Abkürzungsverzeichnis

A	Eindrucksfläche bei der Härteprüfung [mm^2]
A_{proj}	Projektion der Eindrucksoberfläche [mm^2]
0,4 mm-Probe	Probe mit 0,4 mm Durchmesser, Volumen 0,05 mm^3
2 mm-Probe	Probe mit 2 mm Durchmesser, Volumen 1,3 mm^3
10 mm-Probe	Probe mit 10 mm Durchmesser, Volumen 31,4 mm^3
α, β, γ, δ, ε, η, τ	Phasen -Bezeichnungen in Zustandsdiagramme
C	Contact compliance [mm/N]
C_f	frame Compliance, Rahmennachgiebigkeit [mm/N]
C	Konzentration [Gew.%, mol/mm^3]
D	Schichtdicke [µm]
d_0	Schichtdicke im Ausgangszustand [µm]
D	Diffusionskoeffizient [cm^2/s, m^2/s]
D_0	Frequenzfaktor [cm^2/s, m^2/s]
Δd	Schichtdickenänderung [µm]
ΔH	Bildungsenthalpie [kJ/mol]
E	Elastizitätsmodul [GPa]
E_r	Reduzierter Elastizitätsmodul [GPa]
EBSD	Electron Back Scater Diffraction
EDX	Energie Dispersive Röntgen Analyse
EN	Elektronegativität
H	Eindringtiefe bei der Nanohärteprüfung [µm, nm]
h_f	Eindringtiefe nach Entlastung [µm, nm]
h_c	Kontakttiefe des Indenters [µm, nm]
ε	Geometrieabhängige Konstante des Indenters
HN	Nanohärte [GPa]
HV	Vickershärte [kp/mm^2]
IMC	Intermetallische Verbindung (Phase)
K	Wachstumskonstante [$µm^2/s$, m^2/s oder µm/s, m/s]
L	Schmelze (Liquid)
N	Zeitexponent
N	Querkontraktionszahl
φ1, ϕ, φ2	Eulerwinkel [°]
P	Prüfkraft [N, mN]
Q	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
R	Gaskonstante [8,314 J/mol ·K]
REM	Raster Elektronen Mikroskop
σ_y	Streckgrenze [GPa]
S	Steifigkeit [N/mm]
SAC	Zinn (Sn)-Silber (Ag)-Kupfer (Cu)- Lote
T	Zeit [s, Stunden]
T	Temperatur [K bzw. °C]
VEC	Konzentration der Valenzelektronen [Anzahl Valenzelektronen/Anzahl Atome]
Z	Valenzelektronen

Kurzfassung

Die Herstellung zuverlässiger Lötverbindungen ist zum größten Teil von der Bildung der intermetallischen Phasen an der Grenzfläche zwischen dem Lot und der Metallisierung der elektronischer Bauelemente oder der Leiterplatte, wie Sn, Cu, Ni oder Au, abhängig. Durch den Einsatz immer kleiner werdenden elektronischer Bausteine schrumpft das Lotvolumen und damit steigt der Anteil der intermetallischen Phasenzone an. Das Verständnis der Grenzflächenreaktionen zwischen Lot und Substrat ist von großer Bedeutung, weil sie die Benetzbarkeit, die Festigkeit und die Zuverlässigkeit der Lötverbindung beeinflussen. Die intermetallischen Phasen weisen oftmals mechanische Eigenschaften auf, deren Kennwerte weit über denjenigen der Grundmetalle liegen, aus denen sie entstanden sind. Kenntnisse über die mechanischen Eigenschaften der intermetallischen Phasen sind wichtig um die Beständigkeit kleiner Lötverbindungen, die meistens nur aus einigen Körner bestehen, zu beurteilen. Nanohärtemessungen werden häufig benützt um grundlegende Kennwerte, wie Härte und E-Modul, bei sehr kleinen Proben zu gewinnen.
In der vorliegenden Arbeit wurden die Grenzflächenreaktionen zwischen SnZn9- und SnZn9Al1,5-Loten und Cu/Sn und Cu/Ni/Au-Metallisierungen unter Berücksichtigung des umgeschmolzenen Lotvolumens (0,05 mm^3, 1,3 mm^3 und 31,4 mm^3) untersucht. Die Kinetik der Phasenbildung und des Wachstumsverhaltens der Schichten an der Grenzfläche Lot-Substrat wurden mittels Raster Elektronen Mikroskopie und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) aus Alterungsversuchen bei 100 °C, 125 °C und 150 °C und verschiedene Auslagerungszeiten bestimmt. Weiterhin wurden aus Nanohärtemessungen die Nanohärte, Elastizitätsmodule und Streckgrenzen der intermetallischen Phasen sowohl an der Grenzfläche Lot-Substrat als auch an den Vollmaterialphasen Cu_5Zn_8, $AuZn_3$, $NiZn_3$ und $(AuNi)Zn_3$ bestimmt. Die ermittelten Werte der Vollmaterialphasen können anschließend für thermo-mechanische Simulationsrechnungen benützt werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass eine Abhängigkeit vom umgeschmolzenen Lotvolumen vorliegt. Bei der Grenzflächenreaktionen der SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lote mit dem Cu/Sn-Substrat entsteht die intermetallische Verbindung Cu_5Zn_8. Die Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8-Schicht sowie die Arrheniusparameter des Schichtwachstums wurden für beide Lote bestimmt und verglichen. Bei dem kleinen Volumen stoppt die Grenzflächenreaktion schon nach 500 Stunden. Die Kinetik der Reaktionen an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat der großen Proben ist diffusionskontrolliert mit einer Aktivierungsenergie von 28,06 kJ/mol. Die Kinetik des Cu_5Zn_8-Schichtwachstums bei der Verwendung von SnZn9Al1,5 ist von Volumen der Proben abhängig. Bei größeren Volumina ist die Kinetik reaktionskontrolliert, bei kleinem Volumen ist sie diffusionskontrolliert. Unter der gebildeten Cu_5Zn_8-Schicht entstehen bei beiden Loten CuSn-Phasen, die ins Kupfer wachsen. Weiterhin wurden die Diffusionsparameter von Kupfer in SnZn9 und SnZn9Al1,5 bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Diffusion von Cu in SnZn9 beträgt 73,7 kJ/mol, die von Cu in SnZn9Al1,5 beträgt 85,6 kJ/mol.

Die Grenzflächenreaktionen zwischen Lot und Cu/Ni/Au-Substrate sind von mehreren Faktoren abhängig. Diese Abhängigkeiten sind: Volumen der Proben, Au-Schichtdicke, Auslagerungszeit und Auslagerungstemperatur. Au-Schichtdicken von 400 nm führen bei beiden Loten zur Bildung einer $AuZn_3$-Schicht, die sich von der Grenzfläche abhebt und ins Lotvolumen wandert.

Die Reaktionen an der Grenzfläche SnZn9 und Cu/Ni/Au mit Au-Schichtdicken von 100 nm nach Umschmelzen und nach Auslagerung führen zur Bildung der Dreistoffphasen β-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$, ϒ1-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$, ϒ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ und δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$. Zur Lotseite entsteht neben der δ-Phase auch eine

Zn-Schicht. Nach Auslagerungsversuche wächst nur die Zn+δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-Schicht. Der maßgebende Faktor in der Kinetik des Zn+δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-Schichtwachstums ist die Diffusion der Zn-Atome. Bei kleinen Lotvolumina und 100 °C ist die Kinetik des Schichtwachstums reaktionskontrolliert, bei 125 °C und 150 °C ist sie bei allen untersuchten Proben diffusionskontrolliert.

Die Reaktionsprodukte an der Grenzfläche SnZn9Al1,5-Lot und Cu/Ni/Au-Substrat sind vom Volumen des umgeschmolzenen Lotes abhängig. Beim großen Volumen entstehen zur Ni-Seite aluminiumhaltige Vierstoffphasen $(NiAu)(AlZn)_2$. Beim kleinen Lotvolumen entstehen die Dreistoffverbindungen ϒ1-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$ und ϒ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$. Zur Lotseite entsteht bei allen Proben die Zn+δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-Schicht mit einem diffusionskontrollierten Schichtwachstum.

Die Nanohärtemessungen ergaben bei allen untersuchten intermetallischen Phasen, dass eine Lastabhängigkeit vorliegt. Die Werte an der Grenzschicht Cu-Lot stimmen gut mit den gemessenen Werten der Vollmaterialproben bei der entsprechenden Last überein. Bei Cu_5Zn_8 ist ein Härte und E_r-Modul-Anstieg mit kleineren Lasten zu beobachten. Bei $AuZn_3$, $NiZn_3$ und $(NiAu)Zn_3$ fällt die Härte mit fallender Last, die E_r-Module bleiben konstant. Im Gegensatz zum E_r-Modul stimmen die Härtewerte der $AuZn_3$-Phase aus den Umschmelzproben nicht mit den gemessenen Vollmaterialproben überein.

Abstract

The fabrication of reliable solder joints mainly depends on the formation of intermetallic compounds at the interface between the solder and the metallization of the electronic components or the circuit boards, such as Sn, Cu, Ni or Au. The solder volume shrinks due to the use of decreasing electronic components and therefore there can be noticed an increase in the amount of the intermetallic compound layer. However it is important to understand the significance of interface reactions between solder and substrat, because of their impact on the wetability, strength and reliability of the solder joints. Often the intermetallic phases show mechanical characteristics, whose specific values lie beyond those of the basic metals they emerged from. Knowledge of mechanical characteristics of the intermetallic compounds is important to assess the stability of small solder joints, which often only consist of few grains. Nano indentations are frequently used to gain basic parameters, such as hardness and E-modules of very small samples.

In the following work the interface reactions between SnZn9- und SnZn9Al1,5-solders and Cu/Sn and Cu/Ni/Au-substrates are examined taking account of the reflowed solder volume (0,05 mm^3, 1,3 mm^3 und 31,4 mm^3). The kinetics of IMC formation and growth behavior of the layers at the interface solder-substrate have been determined through scanning electron micoscropy and energy dispersive x-ray analysis (EDX) after ageing tests at 100 °C, 125 °C and 150 °C for various ageing periods. Furthermore nano indentation tests were used to identify the nano hardness, Young-Modulus und Yield strength of intermetallic compounds at the interface of solder-substrate as well as at the bulk IMC Cu_5Zn_8, $AuZn_3$, $NiZn_3$ and $(AuNi)Zn_3$. Afterwards the determined values of the bulk IMC can be used for thermomechanical simulated calculations.

Investigations show a dependence on the reflowed solder volume.The intermetallic compound Cu_5Zn_8 is formed when SnZn9- and SnZn9Al1,5-solders react with Cu/Sn-substrates. Die growth constant of the Cu_5Zn_8-layer as well as the Arrheniusparameter of the layer growth have been determined and compared for both solders. At the smaller volume the interface reactions stopped after 500 hours. The reaction kinetics at the interface of the SnZn9-Cu/Sn-substrate are diffusion controlled with an activation energy of 28,06 kJ/mol. When using SnZn9Al1,5 the kinetic of the Cu_5Zn_8-layer growth depends on the volume of the samples. When using a greater volume, the kinetic is controlled by the reaction and is controlled by the diffusion when using a smaller volume. CuSn-phases that grow into copper are formed underneath the Cu_5Zn_8-layer. Additionally the Diffusionsparameter of copper in SnZn9 and SnZn9Al1,5 have been determined. The activation energy for the diffusion of copper in SnZn9 is 73,7 kJ/mol. The activation energy of copper in SnZn9Al1,5 is 85,6 kJ/mol.

The interface reactions between solder and Cu/Ni/Au-substrate depend on various factors, which are: volume of the sample, Au-layer thickness, ageing time and ageing temperature. Au-layer thickness of 400 nm leads for both solders to the formation of a $AuZn_3$-layer, that flow up from the interface and moves into the solder volume.

The reactions at the interface of SnZn9 and Cu/Ni/Au with Au-layer thickness of 100 nm after reflow and aging lead over to the formation of the mixed compounds β-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$, ϒ1-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$, ϒ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ und δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$. Besides the δ-Phase a Zn-layer is formed to the side of the solder. After aging there can merely be observed a growth in the Zn+δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-layer. The decisive factor in the kinetic of Zn+δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-layer growth is the diffusion of Zn-atoms. The

kinetic of the layer growth is reaction controlled at 100°C, using a smaller solder volume, whereas it is diffusion controlled at 125 °C and 150°C for all evaluated samples.

The products of the reaction at the interface SnZn9Al1,5-Lot and Cu/Ni/Au-substrate depend on the solder volume. At a greater volume aluminous mixed compounds $(NiAu)(AlZn)_2$ are formed on the Ni-side. At a smaller solder volume only Al-free mixed compounds ϒ1-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$ and ϒ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ are formed. In each sample Zn+ δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-layers with a diffusion controlled layer growth are formed towards the solder side.

Nano indentation tests showed a dependency on load in all evaluated intermetallic compounds. The values at the interface of Cu-solder correspond well with the measured values of the bulk IMC at the same load. In Cu_5Zn_8 there can be noticed an increase in hardness and Young-Modulus for smaller loads. For the $AuZn_3$, $NiZn_3$ und $(NiAu)Zn_3$ samples, the hardness decreases with decreasing load and the Young-Modules remain constant. Unlike the Young-Modulus, the values for the nano hardness of the $AuZn_3$-compound of the interface solder-substrate do not correspond with the measured values of the bulk IMCs.

1. EINLEITUNG UND ZIEL DER ARBEIT

Die steigenden Anforderungen an moderne elektronische Baugruppen erfordern, dass eine zunehmend höhere Funktionalität und Packungsdichte gewährleistet wird. Die Miniaturisierung komplexer Bauelemente stellt neue Aufgaben an die Verbindungstechnik. Eine Lötverbindung setzt sich aus intermetallischen Randphasen und dem Lotwerkstoff zusammen. Die intermetallische Phase bildet sich zwischen dem Lotwerkstoff und der Metallisierung des Bausteins oder der Leiterplatte. Sie bestimmt hauptsächlich die Haftfestigkeit zwischen diesen beiden Partnern und damit auch die Zuverlässigkeit der Verbindung. Durch den Einsatz immer kleinerer elektronischer Bausteine schrumpft das Lotvolumen und damit steigt der Anteil der intermetallischen Phasenzone an der Grenzfläche sowie ihre Bedeutung für die Zuverlässigkeit der Lötstelle prozentual an. Die Reaktionen zwischen Lot und Substrat sind von großer Bedeutung, weil sie die Benetzbarkeit, die Festigkeit und Zuverlässigkeit der Verbindung beeinflussen. Die Bildung einer intermetallischen Verbindungsschicht ist erwünscht, aber eine übermäßige Grenzflächenreaktion kann die Integrität der Verbindung herabsetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Gefügestruktur der SnZn9- und SnZn9Al1,5- Lote, ihre Benetzbarkeit und die Reaktionen an der Grenzfläche dieser Lote mit den Cu/Sn und Cu/Ni/Au-Metallisierungen unter Berücksichtigung des umgeschmolzenen Lotvolumens untersucht werden. Weiterhin sollen die Kinetik der Phasenbildung und das Wachstumsverhalten der intermetallischen Randphasen bestimmt werden. Die Korngröße und die Orientierung der Körner sowie die intermetallische Phasen werden mittels Polarisationsmikroskopie und EBSD-Messungen analysiert. Außerdem werden mechanische Eigenschaften wie Härte, Nanohärte, Elastizitätsmodul und Streckgrenze (0,2-%-Dehngrenze) sowohl an den intermetallischen Phasen der Grenzfläche Lot-Metallisierung als auch an Vollmaterialphasen gemessen. Damit liegen dann Erfahrungen und Kenngrößen vor, die z. B. in thermo-mechanischen Simulations-Rechnungen benutzt werden können. Die intermetallischen Verbindungen weisen oftmals mechanische Eigenschaften auf, deren Kennwerte wie Härte und Elastizitätsmodul weit über denjenigen der Grundmetalle liegen, aus denen sie hervorgegangen sind.

Blei war ein wesentlicher Bestandteil aller niedrig schmelzenden Lote, die in der elektrotechnischen und elektronischen Industrie verwendet wurden. Auf Grund der hohen Toxizität von Blei wurden in der EU ab 2006 alle bleihaltigen Lotmaterialien durch gesetzliche Vorgaben verboten. Für die immer steigenden Ansprüche der elektronischen Industrie wurden neue, bleifreie Lote entwickelt, die auch die verschärften Umweltbestimmungen erfüllen. Eine Vielzahl an Veröffentlichungen beschreibt charakteristische Eigenschaften der bleifreien Lote und internationale Projekte auf diesem Gebiet wurden von den beteiligten Ländern gefördert (EU Projekte COST 531, COST 602) [1-8]. Legierungen müssen folgende Voraussetzungen erfüllen, um als bleifreie Lote verwendet werden zu können:

- Schmelzpunkt um 200 °C, annähernd dem Schmelzpunkt von Zinn-Blei Lot (183 °C)
- Gute elektrische Leitfähigkeit
- Hohe Festigkeit
- Gesundheitlich unbedenklich
- Gute Benetzbarkeit
- Metalle müssen ausreichend auf dem Weltmarkt erhältlich sein
- Preiswert

Am besten erfüllen Lote auf Basis von Zinn diese Vorgaben. Als Legierungsbestandteile kommen Silber, Kupfer, Antimon, Bismut, Zink und Indium zum Einsatz. Die bevorzugten Lotlegierungen sind aus der Familie der Zinn-Silber- Kupfer-Lote (SAC) wegen ihrer guten Benetzbarkeit, hohen Festigkeit, Kriech- und thermischen Zuverlässigkeit sowie ihrer guten Kompatibilität mit den gängigen elektronischen Komponenten. SAC-Legierungen mit einer Zusammensetzung 95-97 Gew.% Sn , ca. 3-4% Ag und 0,7-1,2 Gew.% Cu haben Schmelzpunkte, die zwischen 217-227 °C liegen, was für temperaturempfindliche elektronische Bauelemente Probleme verursachen kann, wenn sie gelötet werden. Die Zugabe weiterer Elemente in kleinen Mengen (z.B. Cu, Zn, Bi, Ni, Ga, Sb) verschiebt den Schmelzbereich der Legierungen nach unten. Schmelzpunkte einiger eutektischen zinnreicher Legierungen sind in der Tabelle 1.1 zusammengefasst [9].

Tabelle 1.1: *Schmelzpunkte einiger relevanten eutektischen zinnreichen Lote [9]*

Lotlegierung	Schmelzpunkt [°C]
SnAg3,5	221
SnCu0,7	227
SnAg3,8Cu0,7	217
SnIn52	120-175
SnSb5	234-238
SnBi58	138
SnZn9	198,5

Die niedrigste Schmelztemperatur hat das Eutektikum SnIn48. Sie liegt aber zu nahe an den Betriebstemperaturen vieler Bauteile, wodurch die Zuverlässigkeit der Verbindung gefährdet wird. Indium ist zudem sehr teuer und extrem knapp. Wegen den erhöhten Preisen der Rohmetalle sind die Lotlegierungen SnAg, SnCu und SnIn in Vergleich zu SnPb erheblich teurer. Ein bleifreies Lot der SAC-Familie kostet aktuell (November 2013) ca. 36 €/Kg, das SnPb nur 10 €/Kg. Die Preise der gängigen Metalle für Lotlegierungen sind in der Tabelle 1.2 zusammengefasst (November 2013 Börse.de, Terrametall Invest). Da die Silberpreise in den letzten Jahren stark gestiegen sind (2005 kostete 1 kg Silber nur ca. 300€), ist das Finden preisgünstigerer Lotlegierungen, die den Ansprüchen der elektrotechnischen und elektronischen Industrie gerecht werden, wirtschaftlich relevant.

Die Kontaktflächen der elektronischen Bauelemente sowie der Platinen (Pad´s) werden für die Verbesserung der Benetzbarkeit und als Oxidationsschutz metallisiert. Als Metallisierungen für elektronische Bauteile werden meistens Palladium und Palladium/Silber oder Palladium/Nickel verwendet. Die Kupferleiterbahnen der Leiterplatten werden mit Zinn, Nickel-Gold, Palladium oder mit organischem Oberflächenschutz (Organic Surface Protection, OSP) beschichtet [9]. Dadurch wird auch eine Haltbarkeit der Leiterplatten über mehrere Monate erreicht.

SnZn Legierungen wurden wegen ihren niedrigen Schmelzpunkten, sehr guten mechanischen Eigenschaften und ihrem niedrigen Preis als bleifreie Lote in Betracht gezogen. Jedoch sind SnZn-Legierungen nach einigen Literaturberichten korrosionsanfällig und leicht oxidierbar, was dazu beigetragen hat, dass sich diese Legierungen im europäischen Raum nicht durchgesetzt haben. Hingegen werden sie von mehreren asiatischen Unternehmen vor allem in der Unterhaltungs-elektronik eingesetzt (z.B. NEC, Panasonic, Toshiba [9]). Die Zugabe weiterer Elemente wie Aluminium, Silber, Bismut oder Kupfer verbessert die Korrosionsbeständigkeit dieser Legierungen. Die Vorteile der SnZn9-Legierungen für Anwendungen als Weichlot sind:

- Die eutektische SnZn9-Legierung hat einen Schmelzpunkt von 198,5 °C, 20-30 °C niedriger als die SAC-Lote, was eine wesentlich geringere thermische Belastung von Bauteilen und Leiterplatten beim Lötprozess bedeutet. Die niedrigere Arbeitstemperatur bedeutet insgesamt ein niedrigerer Energieverbrauch.
- Zink ist nach Eisen das wichtigste Spurenelement im menschlichen Körper und ist ein natürlicher Gegenspieler von Schwermetallen wie Blei und Quecksilber. Außerdem ist Zink ein Bestandteil vieler Enzyme, wirkt antioxidativ und ist beim Aufbau der Zellen beteiligt. Die Toxizität der Metalle, die als Lotlegierungen verwendet werden, steigt in der Reihenfolge [9]:

  Bi < Zn<In<Sn<Cu<Sb<Ag <Pb
- Zinkweltreserven sind im Vergleich zu anderen Metallen relativ groß und belaufen sich auf ca. 220 Mio. Tonnen (Tabelle 1.2).
- Geringer Preis, da Zink preisgünstiger als alle anderen in Frage kommenden Metalle ist (Tabelle 1.2)
- Sehr gute mechanische Eigenschaften
- Sehr gut kompatibel mit allen Löt-Prozessen und -Geräten

Tabelle 1.2: *Preise und Weltreserven einiger Rohmetalle**

Metall	Preis (€ /Kg)	Weltreserven (Mio. t)
Blei	1,58	80
Zinn	16,78	5,6
Kupfer	5,21	540
Zink	1,4	220
Antimon	14,41	1,8
Silber	524	0,51
Indium	735	0,016

**(* Stand November 2013; Börse.de, Terrametall Invest)*

2. STAND DES WISSENS SnZn- UND SnZn-X-LOTE

Die Benetzbarkeit von SnZn9–Loten auf Kupfer [10] ist stark von Temperatur und Flussmittel abhängig. Bei 240 °C ist sie vergleichbar gut wie von SnPb40. Suganuma und Niihara [11] sowie Huang und Lin [12] berichten über eine schlechte Benetzbarkeit des SnZn9-Lotes auf Kupfer. Benetzbarkeitsversuche auf Ni/Au- [13] und Ni/Pd-Pads [15] ergeben vergleichbar gute Ergebnisse wie SnPb-Lote. Bei unterschiedlichen Zn-Konzentrationen nimmt die Benetzbarkeit mit der Erhöhung der Zn-Konzentration ab. Die Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Cu oder Lot-Cu/Ni/Au bei Reflow führen zur Bildung von Cu_5Zn_8- zur Kupferseite und $CuZn_5$-Schichten zur Lotseite bzw. $AuZn_3$-Schichten [14]. Die mechanischen Eigenschaften der SnZn-Lote sind genauso gut oder besser als die von SnPb40 oder SAC-Loten. In der Tabelle 2.1 sind Zugfestigkeit und Streckgrenze des SnZn9-Lotes im Vergleich zu SnPb-, SnAg3,5 und SnAg3Cu0,9 zusammengestellt [17].

Tabelle 2.1: *Zugfestigkeiten und Streckgrenzen einiger bleifreien Lot- Lotlegierungen [17]*

Legierung	Zugfestigkeit (N/mm^2)	Streckgrenze (N/mm^2)
SnZn9	60	41
SnPb37	53	41
SnAg3,5	43	30
AnAg3Cu0,9	51	30

Das Korrosionsverhalten des SnZn9-Lotes in Na_2SO_4-Lösungen ist pH-abhängig. Niedrige pH-Werte verursachen eine Oxidation der Legierungen durch die hohe Aktivität von Zink [18]. Die Zugabe von 1 Gew. % Cu zu der SnZn-Legierung führt zur Bildung der Cu_5Zn_8 intermetallischen Phasen im Lotvolumen. Durch das Einbinden der Zinkatome sinkt die Konzentration des oxidationsanfälligen Zinks, was zu einer Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit führt [18].

Die Schmelztemperaturen der ternären SnZn-X Lote weichen nur wenig von der der eutektischen SnZn9-Legierung ab (Tabelle 2.2). Kleine Mengen an weiteren Legierungselementen erhöhen die Benetzbarkeit, die Oxidationsbeständigkeit, die Festigkeit und verbessern das Kriechverhalten der SnZn-Lote. Im Review von Zhang & all [16] wird der Einfluss der Legierungselemente auf das SnZn-Lot zusammengefasst.

Tabelle 2.2: *Schmelzpunkte einiger ternären SnZn-X Lotlegierungen*

Legierung (Gew.%)	Schmelzpunkt (°C)	Literatur
SnZn9- Al0,45	198,3	[16]
SnZn9- Ga0,5	196,1	[16]
SnZn9 – In0,5-2,0	196 – 187,9	[20,21]
SnZn8-Bi3,0	184	[17]
SnZn9- Ag0,5- 1	199,2 – 199,6	[16,19]

Die SnZn-Ag Legierung zeigt optimale Benetzung bei einem Ag-Gehalt von 0,3 Gew. % Silber, höhere Ag-Konzentrationen verschlechtern die Benetzbarkeit gegenüber SnZn9 [16, 22]. Die Mikrostruktur der Lote und die intermetallische Grenzschicht Cu-Lot sind vom Silbergehalt abhängig. Silbergehalte unter 2,5 Gew. % führen im Lot zur Bildung von Ag_3Zn und Ag_5Zn_8, während höhere Silbergehalte bis 3,5 Gew. % zur Bildung von AgZn, Ag_3Zn und Ag_3Sn intermetallischen Phasen führen. Die

Grenzschichten Cu-SnZn9Ag-Lot bestehen aus Cu_5Zn_8, Cu_6Sn_5 und $AgZn_3$. Die Scherfestigkeit der Lotverbindung nimmt mit steigender Ag-Konzentration bis 2,5 Gew. % Ag zu. Höhere Silber-Konzentrationen schwächen die Verbindung Cu-Lot [19].

Die Zugabe von 0,5 bis 2 Gew. % Indium [20,21] verfeinert das SnZn-Gefüge und senkt die Schmelztemperatur. Die intermetallische Verbindung In_3Sn entsteht im Lot neben β-Sn und Zink, was eine Erhöhung der Härte aber auch des elektrischen Widerstands bewirkt.

Kitajima und Shono [23] haben SnZn7- und SnZn9-Lote mit 60-120ppm Aluminium vermischt. Ihre Untersuchungen ergaben eine vergleichbar gute Benetzbarkeit wie bei SnPb-Loten und eine bessere als die der SAC-Lote. Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit nehmen durch die Bildung eines dünnen Aluminiumoxidfilms an der Oberfläche zu, so dass der Eintritt von Feuchtigkeit und weitere Oxidation verhindert wird. Die intermetallische Grenzschicht Cu-Lot besteht aus einer $CuAl_2$-Schicht zur Cu-Seite und einer CuZn-Schicht zur Lotseite, die aber dünner ist als bei SnZn9-Loten. Bei Cu/Ni/Au Pads entstehen eine NiZnSn-Schicht zur Padseite und eine AuZnSn-Schicht zum Lot. Die Festigkeit der Verbindung SnZnAl Lot-Cu/Ni/Au ist höher als die von SnPb mit dem gleichen Substrat. Nach 1000 Stunden Temperaturauslagerung bei 150 °C entsteht nur eine einzige Schicht AuNiSnZn. Eine Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften der SnZnAl-Lote ist im Review von Yamamoto und Tsubone [8] angegeben: Dichte 7,3g/cm3, spezifische Wärme 243 J/kg·K, Wärmeleitfähigkeit 66W/m·K, Elastizitätsmodul 36 GPa, Zugfestigkeit 46 MPa, Streckgrenze 27 MPa, Dehnung 25%, Vickers Härte 19HV, elektrischer Widerstand 12μΩ·cm. Die Reaktionen von SnZn8,55-Al0,45 und SnZn8,55Al0,45Ag0,5 mit Kupfer wurden von Huang und Lin [24] untersucht. Die Grenzfläche Lot-Cu besteht aus der ternären Phase $Al_{4,2}Cu_{3,2}Zn_{0,7}$. Silber führt zur Bildung einer zusätzlichen, zweiten Schicht aus AgZn3. Die $AgZn_3$-Schichtdicke ist von der Abkühlgeschwindigkeit der Proben abhängig.

Bismut kann den Schmelzpunkt der SnZn-Legierungen stark erniedrigen. Gute Eigenschaften wurden mit 3 Gew. % Bi erzielt. Die Benetzbarkeit ist aber schlechter als bei SnZn9 [10]. Die Korrosionsbeständigkeit der Bismut-haltigen Legierungen ist niedriger und Zn aus dem Lot oxidiert schneller zu ZnO als bei der eutektischen SnZn9-Legierung [16]. Lin und Chuang [25] haben die Reaktionen SnZn8Bi3 mit Kupfer in dem Temperaturbereich 225 °C bis 350 °C untersucht. Bei Temperaturen unterhalb 350 °C besteht die Grenze Cu-Lot aus einer γ-Cu_5Zn_8-Schicht und einer ε-$CuZn_5$-Schicht. Bei 350 °C entsteht nur die γ-Cu_5Zn_8-Schicht. Kinetische Untersuchungen ergaben ein diffusions-kontrolliertes Schichtwachstum mit einer Aktivierungsenergie von 24,6kJ/mol. Die Kinetik der Reaktionen von SnZn8Bi3 mit Nickel [27] zeigt ein lineares Schichtwachstum mit der Reaktionszeit, was auf ein reaktionskontrolliertes Wachstum hindeutet. Unterhalb 325 °C besteht die Grenzschicht Lot-Ni aus der intermetallischen Phase Ni_5Zn_{21}. Oberhalb 325 °C entsteht eine Doppelschicht aus Ni_5Zn_{21} und Ni35Sn43Zn22. Die Scherfestigkeit der Verbindung von SnZn8Bi3 mit Cu/Ni/Au ist höher als die der Al-haltigen Lote [26]. Das SnZn9Bi2-Lot wurde mit jeweils 2% Cu und 2% Ag weiter legiert. Die Korrosionsbeständigkeit und die Härte dieser Legierungen sind höher als die von SnZn9 [28]. Die Legierung Sn-Zn9Bi1,5In0,5P0,01 hat einen niedrigeren Schmelzpunkt und zeigt bessere Korrosionsbeständigkeit [16]. Die Reaktionen an der Grenze Kupfer-Lot führen zur Bildung der intermetallischen Phase γ-Cu_5Zn_8 [29]. Der Diffusionskoeffizient von Zn in Cu_5Zn_8 beträgt $1{,}1 \cdot 10^{-12}$ cm^2/s.

Die Zugabe von Chrom zu den SnZnBi-Loten verlangsamt die Reaktionen an der Grenzschicht Lot-Cu oder Lot-Cu/Ni [30]. Das Wachstum der Cu_5Zn_8-Schicht bei 150 °C beträgt nur die Hälfte, das von Ni_5Zn_{21} ein Viertel des Wachstums dieser Schichten in Abwesenheit von Chrom. Die Chromatome

bilden mit den Sn- und Zn- Atomen Phasen, die die Diffusionsgeschwindigkeit von Zn in Lot beeinträchtigen. Korrosionsversuche mit SnZn9Bi3-xCr in NaCl-3,5% -Lösungen [31] zeigen eine höhere Beständigkeit als die SnZn9Bi3-Lote. Die höchste Korrosionsbeständigkeit wurde bei 0,5 Gew. % Cr erreicht.
Chrom in SnZn-Loten verfeinert das Gefüge und verhindert die Diffusion von Zink ins Lot, wodurch die Grenzschicht Cu-Lot dünner wird [36]. Höhere Konzentrationen von Chrom an der Oberfläche des Lots bewirken eine gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit auch bei erhöhten Temperaturen [16].
Die Zugabe von ca. 1% Kupfer zu SnZn9 erhöht den Schmelzpunkt um ca. 3 °C [32]. Die Cu-Atome im Lot bilden mit dem Zink die intermetallische Phase Cu_5Zn_8. Das Einbinden der Zn-Atome im Lot führt zu einer Absenkung der Oxidationsmöglichkeit für Zink. Die Benetzbarkeit der kupferhaltigen Lote ist allgemein schlechter als die von SnZn9 [16]. Die Zugfestigkeit der SnZn-Cu Legierungen hat ein Maximum bei 0,4%Cu. Konzentrationen von 0,7% und 1% Cu zeigen eine Minderung der mechanischen Eigenschaften [32]. Zhao & al [33] haben eine Verbesserung der Benetzbarkeit von SnZn9Cu2 auf Nickel verglichen mit SnZn9 festgestellt. Die Grenzschicht Ni-Lot besteht nach dem Reflow aus Ni_5Zn_{21} Phasen. Nach 1000 Stunden Temperaturauslagerung bei 170 °C verändert sich die Zusammensetzung dieser Schicht nicht, aber die Zusammensetzung der Phasen in der Legierungsmatrix in der Nähe der Grenzschicht verändert sich zu $(CuNi)_5Zn_8$. Die SnZn9Cu2-Legierung mit einer Zugabe von 1% Ni und 3% Bi verbessert die Benetzung auf Kupfer. Im Lot bilden sich $(CuNi)_5Zn_8$-Phasen, die Grenzschicht Cu-Lot besteht aus Cu_5Zn_8 [34].

SnZnTi mit 1,3- 2,2 Gew. % Ti wurde auf Kupfer bei 250 °C und 275 °C gelötet. Titan beeinflusst nicht die Reaktionen an der Grenze Cu-Lot, so dass die Grenzschicht aus Cu_5Zn_8 und $CuZn_5$ besteht [35].

Gallium senkt die Schmelztemperatur und die Oberflächenspannung der SnZn-Legierungen. Legierungen mit 0,25-0,5% Ga sind in den Festigkeits- und Dehnungswerten den eutektischen SnPb-Legierungen überlegen. Die optimale Zusammensetzung ist bei 0,5% Gallium SnZn9Ga0,5, da bei dieser Konzentration auch die Mikrostruktur des Lots sehr fein und homogen ist. Höhere Gallium-Konzentrationen führen zu einer Minderung der mechanischen Eigenschaften [37].

Lanthanoide sind aktive Elemente, die eine hohe Affinität für Zinn haben. Die Zugabe von Lanthanoiden zu SnZn senkt die Oberflächenspannung des flüssigen Lotes und erhöht somit allgemein die Benetzbarkeit. Die Wirkung der Lanthanoide auf die Eigenschaften und die Mikrostruktur der bleifreien Lote ist im Review von Zhang & al zusammengefasst [38]. Die Mikrostruktur der SnZn-Lote ist bei Zugabe von bis zu 0,1 Gew. % Cer oder Lanthan feiner und dadurch nimmt die Mikrohärte der Lote um ca. 13 % zu. Die beste Benetzbarkeit wird mit 0,05 % Ce oder La erzielt [39]. Gute Benetzbarkeit wird auch durch Zugabe von Neodym ca. 0,1 Gew. % Nd erzielt [40]. 0,08% Praseodym erhöht die Benetzbarkeit, die Mikrostruktur der SnZnPr-Lote ist feiner und homogener. Die Bildung der Cu_5Zn_8- Phasen an der Grenzschicht Cu-Lot wird unterdrückt durch die Bildung einer zweiten Schicht aus $PrSn_3$ [41].

Yttrium mit einer Konzentration von 0,06 % verbessert ebenso die mechanischen Eigenschaften wie auch die Benetzbarkeit und die Oxidationsbeständigkeit der SnZn-Legierung. Die Scherfestigkeit der Verbindung Cu-Lot nach dem Reflow ist um 27 % höher als die ohne Yttrium [42].

Die Zugabe von Nanoteilchen sowohl zu den SnZn9-Loten als auch zu den SnZnBi3-Loten (1 Gew. % Nanosilber [43] oder Nanonickel [44]) verändert nicht die Reaktionen an der Grenzfläche Lot-

Metallisierung, verfeinert aber die Mikrostruktur. Diese Lote haben höhere Scherfestigkeiten. Untersuchungen der Bruchflächen zeigen einen duktilen Bruch im Vergleich zu dem spröden Bruch der Proben ohne Nanopartikel. Kleine $AgZn_3$- und $NiZn_3$-Partikel konnten in den Bruchflächen nachgewiesen werden.

Verbund-SnZn-Lote mit Nanoteilchen aus Al_2O_3 [45] und ZrO_2 [46] zeigen erhöhte Mikrohärte und Scherfestigkeit. Die ZrO_2-Partikeln werden an den Zn-Phasen adsorbiert, wodurch die Diffusion der Zinkatome verlangsamt und die Grenzschicht Lot-Cu dünner wird. Dafür wächst die Cu_6Sn_5-Schicht übermäßig.

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Zustandsdiagramme

Während des Lötens finden gleichzeitig zwei Vorgänge statt:

1. Das Metall aus der Metallisierung löst sich im flüssigen Lot. Die relative Menge von dem Metall, das sich in dem flüssigen Lot auflöst, ist von der Löslichkeit des Metalls in der Legierung bei einer bestimmten Temperatur und von Fluktuationen im flüssigen Lot abhängig. Bei vollständiger Löslichkeit zweier Metalle im Festzustand wird eine Atomsorte von einer anderen ersetzt. Die Voraussetzungen für die Bildung solcher Lösungen im Festzustand können nur durch die Erfüllung bestimmter Bedingungen herbeigeführt werden. Die beiden Metalle müssen von gleicher Kristallbauart sein, eine Atomradien-Differenz von maximal 15 % besitzen und sich chemisch ähneln, d.h. kleine Elektronegativitätsdifferenz und die gleiche Valenz haben.

2. Der zweite Vorgang beim Löten ist die Reaktion der Metallisierung mit dem aktiven Element der Lotlegierung, die zur Bildung einer Grenzschicht aus intermetallischen Phasen (IMC) führt.

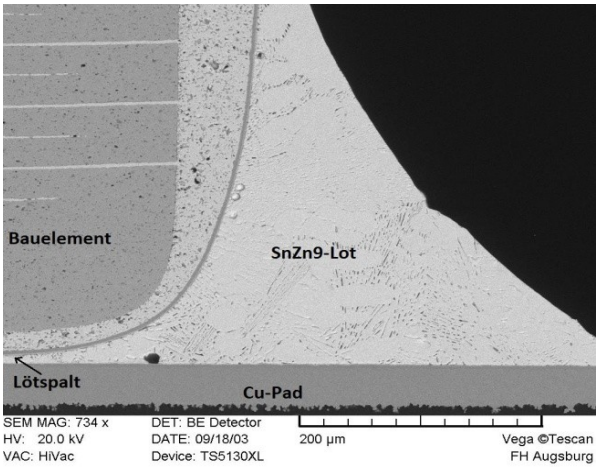


Abb. 3.1 a: Lötverbindung

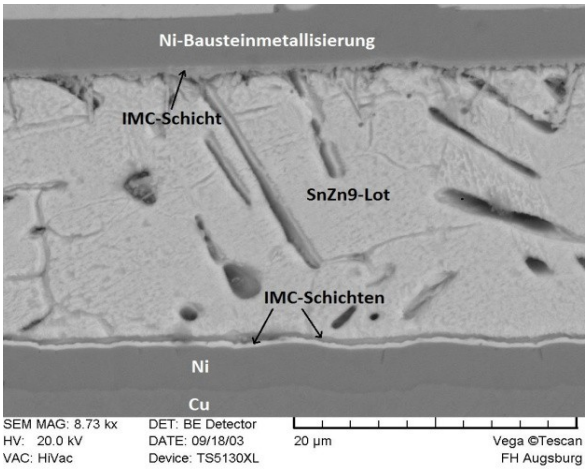


Abb. 3.1 b: Lötspalt zwischen Bauelement und Cu-Pad

Die Abbildung 3.1 a zeigt eine Lötverbindung zwischen einem elektronischen Bauelement und dem Cu/Ni/Au-Pad. In der Abbildung 3.1b ist eine Detailansicht vom Lötspalt der Abb.3.1a gezeigt. Die intermetallischen Phasen entstehen a n den Grenzflächen Lot-Pad und Lot-Bausteinmetallisierung.

Zustandsdiagramme dienen als Orientierungsführer sowohl bei der Identifizierung der intermetallischen Phasen als auch bei der Bestimmung der Löslichkeit des Substrates im Lot in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration der Elemente.

Die für die SnZn- und SnZnAl- mit Cu und Cu/Ni/Au -Metallisierungen wichtigen Zustandsdiagramme werden nachfolgend einzeln beschrieben.

3.1.1 Binäre Zustandsdiagramme

Sn-Zn

Das Zustandsdiagramm des Systems Sn-Zn zeigt ein Eutektikum bei 198,5 °C, bei welchem die Legierungsschmelze in einer Zink- und einer Zinn-reichen Phase kristallisiert. Die Zusammensetzung der flüssigen Sn-Phase bei der eutektischen Temperatur ist 90,2-92,1 Gew. % Sn und 9,8-7,9 Gew.% Zn. Das Zustandsdiagramm ist in der Abbildung 3.2 angegeben [47].

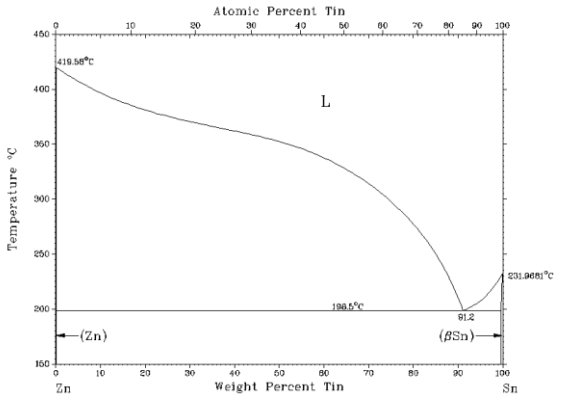


Abb. 3.2: Zustandsdiagramm Sn-Zn [47]

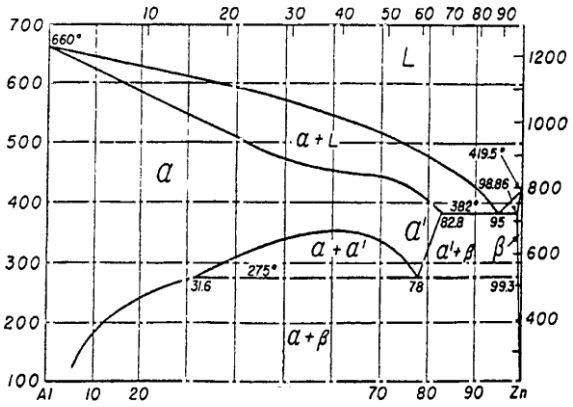


Abb. 3.3: Zustandsdiagramm Al-Zn [48]

Al-Zn

Eine ausführliche Beschreibung des Systems Al-Zn wird in der Monographie von Löffler [49] angegeben. Das Zustandsdiagramm für das System Al-Zn ist in der Abbildung 3.3 aufgeführt [47]. Das Eutektikum erstarrt bei 382 °C und besteht aus 95 Gew. % Zn und 5 Gew. % Al. Zink und Aluminium bilden keine intermetallischen Phasen. Die maximale Löslichkeit von Zink in Aluminium beträgt 82,5 Gew. % bei 382 °C und ist unterbrochen durch eine Mischungslücke bei 351,5 °C. Zwischen dieser Temperatur und 277 °C zersetzt sich die Al-reiche Phase eutektoid in zwei feste Legierungen mit unterschiedlichen Zinkgehalten. Bei Raumtemperatur beträgt die Löslichkeit von Aluminium in Zink ca. 0,05 Gew. % . Die Atomradien der zwei Elemente (Al-Radius 1.43 Å, Zn-Radius 1.34 Å) unterscheiden sich nur um ca. 7%, was einen Einfluss auf die Mikrostruktur der AlZn-Legierungen hat. In intermetallischen Verbindungen können sie sich beispielsweise austauschen.

Al-Sn

Das Al-Sn ist ein einfaches binäres System mit einer eutektischen Temperatur von 228 °C. Die Zusammensetzung des Eutektikums ist 99,5 Gew. % Sn und 0,5 Gew. % Al. Das Al-Sn-Zustandsdiagramm ist in der Abbildung 3.4 angegeben [48]. Die Löslichkeit von Zinn in Aluminium beträgt in dem Temperaturbereich 530-640 °C 0,1 Gew. %.

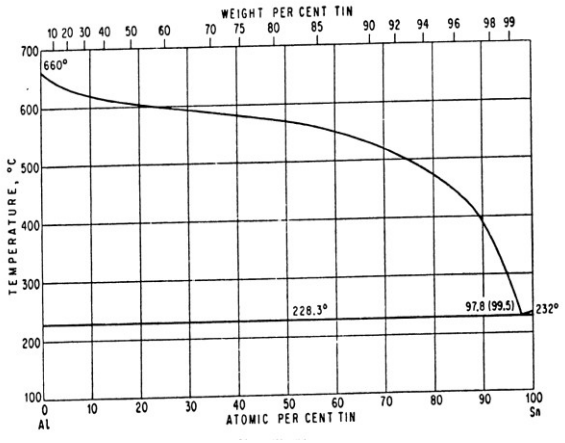


Abb. 3.4: Zustandsdiagram Al-Sn [48]

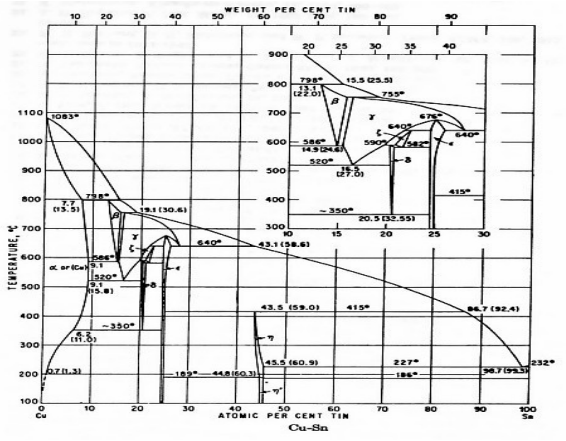


Abb. 3.5: Zustandsdiagramm Cu-Sn [48]

Cu-Sn

Das Zustandsdiagramm für das System Cu-Sn ist in der Abbildung 3.5 angegeben. Das System Cu-Sn bildet, außer den zwei Rand Cu- und Sn-Phasen, fünf intermetallische Phasen $Cu_{41}Sn_{11}$ (δ), $Cu_{10}Sn_3$ (ξ), Cu_3Sn (ε) und Cu_6Sn_5 (η)/Cu_6Sn_5 (η´), Hoch-und Niedrigtemperatur-Formen, die durch peritektische oder peritektoide Reaktionen entstehen. Die Löslichkeit von Zinn in Kupfer ist ca. 0,74 Gew. % bei 170 °C und wird praktisch 0% bei 100 °C. Die Löslichkeit von Kupfer in Zinn beläuft sich bei der eutektischen Temperatur (227 °C) auf nur 0,006 Gew. % .

Die β-Phase in dem Konzentrationsbereich 21-25 Gew. % Sn und die γ-Phase mit 25-38 Gew. % Sn sind nur oberhalb von 500 °C vorhanden.

Das Eutektikum hat einen Schmelzpunkt von 227 °C und besteht aus ca. 98 Gew. % Sn und Cu_6Sn_5.

Die kupferreichen Phasen zersetzen sich bei ca. 350°, so dass in der Praxis beim Löten nur die Cu_3Sn und Cu_6Sn_5-Phasen von Bedeutung sind.

Cu_6Sn_5 kann in zwei Kristallstrukturen auftreten, hexagonal η- Cu_6Sn_5 und monoklin η´-Cu_6Sn_5. Die Umwandlungstemperatur der zwei η-Phasen liegt bei 186 °C [50]. Kristallographische Daten der CuSn-Phasen sind in der Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: *Kristallographische Daten der CuSn-Phasen*

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe	Gitterkonstanten [nm]	Literatur
ξ-$Cu_{10}Sn_3$	cI52	I43m	Keine Angaben	[47]
δ-$Cu_{41}Sn_{11}$	oA276	Abm2	Keine Angaben	[47]
ε-Cu_3Sn	mC6	oC80	Keine Angaben	[47]
η-Cu_6Sn_5	hP4	$P6_3/mmc$	a= 0,420 c= 0,509	[47, 51]
η`-$Cu_6Sn_5$`	mC44	-	a= 1,1022 b=0,7282 c=0,9827 β=98,84°	[47, 52]

Ni-Sn

Das Zustandsdiagramm des Ni-Sn-Systems ist in der Abbildung 3.6 dargestellt und die kristallographischen Daten der NiSn-Phasen sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst [48]. In diesem System sind außer den zwei Randphasen Ni und Sn noch fünf intermetallische Phasen enthalten: Ni_3Sn (Niedrig- und Hochtemperatur-Phasen), Ni_3Sn_2 (Niedrig- und Hochtemperatur-Phasen) und Ni_3Sn_4. Die Ni_3Sn_4-Phase entsteht durch eine peritektische Reaktion. Das Eutektikum erstarrt bei 231,2 °C und enthält 99,85 Gew. % Sn. Es wurde allgemein festgestellt, dass Nickel praktisch in Zinn unlöslich ist. In dem Temperaturbereich 1000 °C bis 500 °C nimmt die Löslichkeit von Zinn in Nickel von 19 Gew. % auf 1,9 Gew. % ab.

Tabelle 3.2: *Kristallographische Daten der intermetallischen Phasen des Systems NiSn [48]*

Phase	Konzentration Ni [Gew.%]	Pearson Symbol	Gitterkonstanten [nm]
Ni_3Sn	59,8	hP8	a=0,528 c=0,424
Ni_3Sn_2	42,6	hP6	a=0,04145 c=0,5213
Ni_3Sn_4	27,1	mC14	a=1,222 b=0,406 c= 0,522 β=105°3`

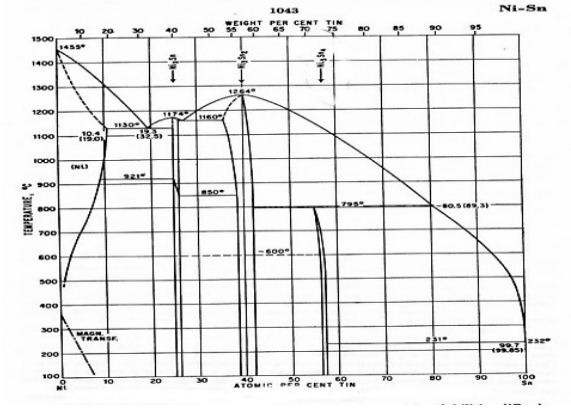


Abb. 3.6: Zustandsdiagramm Ni-Sn [48]

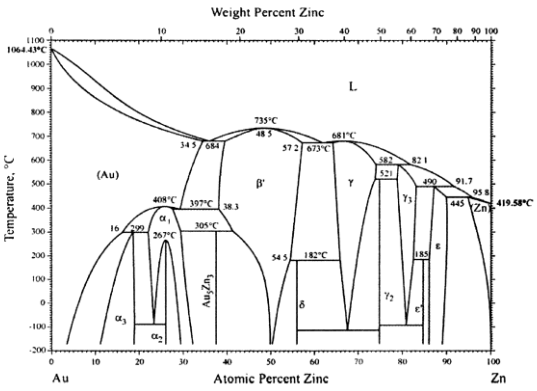


Abb. 3.7: Zustandsdiagramm Au-Zn [53]

Au-Zn

Das Zustandsdiagramm des Systems Au-Zn ist sehr komplex und zeichnet sich durch eine Reihe von peritektischen Reaktionen, vor allem in den zinkreichen Bereichen, aus. Das System wurde ausführlich untersucht und das Diagramm (Abbildung 3.7 [53]) mehrfach im Bereich 10-30 At %Zn sowie 55-88 At% Zn verändert. In dem Au-Zn System sind 13 intermetallische Phasen bekannt. Die Gleichgewicht- Phasen des Systems AuZn sind:

- kfz Au- Randlegierung (α-Phase) mit einer maximalen Löslichkeit von Zink in Au im Festzustand von 15 Gew. % und die hdp Zink-Legierung (η-Phase) mit einer maximalen Löslichkeit von ca. 7,5 Gew. % Au in Zink.

- die intermetallischen Phasen α1, α2 und α3 (Au_3Zn) in dem Bereich 5-14 Gew. % Zn

- die intermetallische Phase Au_3Zn_5, die bei ca. 300 °C durch eine peritektoide Reaktion entsteht
- die β´-Phase (AuZn) mit einer Löslichkeit für Zn von 16 % bis 30 Gew.%. Diese Phase wandelt sich bei niedrigen Temperaturen (<100K) in die β1-Phase um.
- die δ-Phase bei ca. 29 Gew. % Zn entsteht durch eine peritektoide Reaktion bei 180 °C
- drei intermetallische Phasen γ1, γ2 ($AuZn_3$) und γ3 in dem Bereich 36 bis 61 Gew.% Zn, mit γ-Messing Struktur
- die ε-Phase im Konzentrationsbereich 65-71 Gew. % Zn, mit der Formel $AuZn_8$, welche unter 490 °C stabil ist

Die kristallographischen Daten der Au-Zn intermetallischen Phasen sind in der Tabelle 3.3 angegeben [54].

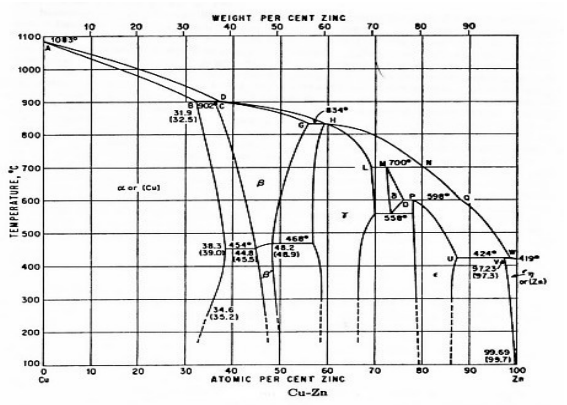


Abb. 3.8: Zustandsdiagramm Cu-Zn [48]

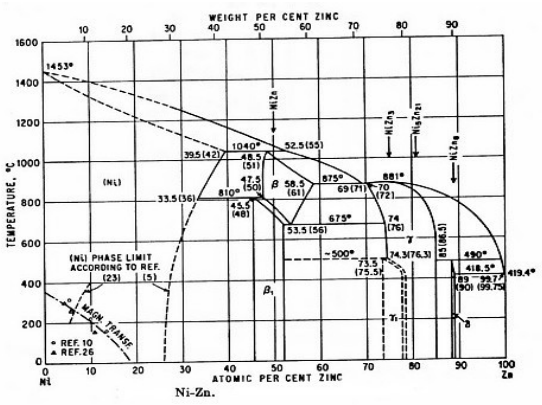


Abb. 3.9: Zustandsdiagramm Ni-Zn [48]

Tabelle 3.3: *Kristallographische Daten der intermetallischen Phasen des Systems AuZn [54]*

Phase	Konzentration Zn [Gew. %]	Pearson Symbol	Raumgruppe	Gitterkonstanten [nm]
Au	0	cF4	$Fm\bar{3}m$	a= 0,4078
α2-Au_3Zn	10	oC32	Cmca	a=0,558 b=0,559 c=1,665
Au_5Zn_3	16,6	cI 52	Ibam	a=1,102 b=0,551 c=3,362
β-AuZn	25	cP2	$Pm\bar{3}m$	a=0,32
γ2-$AuZn_3$	49,9	cP32	$Pn\bar{3}m$	a=0,7896
ε-$AuZn_8$	72-72,6	hP2	$P6_3/mmc$	a=0,281 c=0,437
η-Zn	100	hP2	$P6_3/mmc$	a=0,2664 c=0,4878

Cu-Zn

Das Zustandsdiagramm des Systems Cu-Zn ist in der Abbildung 3.8 dargestellt. Die Phasen β, γ, δ, ε und η werden peritektisch gebildet. Diese Reaktionen werden wie folgt dargestellt [48]:

α + L ↔ β CuZn bei 902 °C

β + L ↔ γ Cu_5Zn_8 bei 834 °C

γ + L ↔ δ $CuZn_3$ bei 700 °C

δ + L ↔ ε -$CuZn_5$ bei 558 °C

ε + L ↔ η-Zn bei 424 °C

Die Löslichkeit von Zink in Kupfer nimmt von 38,5 Gew. % bei 450 °C zu 31 Gew. % bei 250 °C ab. Die maximale Löslichkeit von Cu in Zn beträgt 1,7 Gew. % bei der Liquidustemperatur und sinkt auf 0,3 Gew. % bei 100 °C. Die β-Phase mit 49-50 Gew. % Zn und der Formel CuZn wandelt sich unterhalb 454 °C-468 °C in eine β´-Phase mit gleicher Kristallstruktur wie die β um. Die kristallographischen Daten der CuZn-Phasen sind in der Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: *Kristallographische Daten der IMC´s des Systems CuZn [55,56]*

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe	Gitterkonstanten [nm]
Cu	cF4	$Fm\bar{3}m$	a= 0,3660
β-CuZn	cP2	$Pm\bar{3}m$	a=0,2959
γ-Cu_5Zn_8	cI 52	$I\bar{4}3m$	a=0,886
δ-$CuZn_3$	cI2	$Im\bar{3}m$	a=0,3001
ε-$CuZn_5$	-	-	-
η-Zn	hP2	$P6_3/mmc$	a=0,27418 b=0,42939 γ=120°

Ni-Zn

Das Zustandsdiagramm Ni-Zn ist in der Abbildung 3.9 dargestellt. Für das System Ni-Zn sind vier intermetallische Phasen identifiziert worden: β1-NiZn, γ-Ni_5Zn_{21}, γ1-$NiZn_3$, und δ-$NiZn_8$ [57]. Die magnetische Umwandlung des reinen Nickels findet bei 354,2 °C statt. Die Erhöhung der Zn-Konzentration senkt diese Umwandlungstemperatur, so dass bei ca. 19 Gew. % Zn die Umwandlung schon bei Raumtemperatur stattfindet. Die maximale Löslichkeit von Zn in Ni beträgt 41 Gew. % bei 1040 °C, während die Löslichkeit von Nickel in Zink nahezu Null ist.
Das Eutektikum erstarrt bei 419 °C zu Zn und der δ-Phase $NiZn_8$. Die β-Phase NiZn in dem Konzentrationsbereich 48-61 Gew.% Zn, bei Temperaturen über 675 °C, entsteht durch die peritektische Reaktion:

(Ni) + L <=> β

Bei 675° findet eine eutektoide Umwandlung der β-Phase in die β1- und die γ-Phase statt. In dem Konzentrationsbereich 48 bis 55 Gew. % Zn ist die β1-Phase (NiZn) homogen. In dem Konzentrationsbereich zwischen 75-86 Gew. % Zn entspricht die γ-Phase der Zusammensetzung Ni_5Zn_{21}.Unterhalb 500 °C entsteht die γ1-Phase mit der Formel $NiZn_3$. Die γ-Phase kristallisiert bei 868,7 °C aus der Schmelze. Die δ-Phase, $NiZn_8$, ist in einem engen Bereich bei ca. 90 Gew. % Zn homogen und entsteht bei 491 °C durch die peritektische Reaktion

L + γ <=> δ

Eine Übersicht der bekannten kristallographischen Daten der NiZn-Phasen ist in der Tabelle 3.5 angegeben.

Tabelle 3.5: *Kristallographische Daten der intermetallischen NiZn-Phasen*

Phase	Konzentration Zn [Gew. %]	Pearson Symbol	Raumgruppe	Gitterkonstanten [nm]	Literatur
β_1-NiZn	52,6	tP4	P4/mmm	a=0,27468 c=0,31901	[58]
γ-Ni_5Zn_{21}	82,3	cI52	I43m	a=0,89168	[59]
γ1-$NiZn_3$	76,9	-	Ac2m	a=3,332 b=0,8869 c=1,249	[59]
δ-$NiZn_8$	89,9	mC6	C2/m C12/m1	a=0,4231 b= 0,7633 c=0,2587 β=92,05°	[48, 58, 60]

Al-Au

Das Zustandsdiagramm für das System Al-Au ist in der Abbildung 3.10 dargestellt [48].Das Eutektikum mit der Zusammensetzung 5 Gew. % Au und 95 Gew. % Al besteht aus Aluminium und $AuAl_2$ und erstarrt bei 642 °C. Die Löslichkeit von Au in Aluminium liegt bei der eutektischen Temperatur bei ca. 1 Gew. % Au. Die Löslichkeit von Al in Au wurde nur in dem Temperaturbereich zwischen 200 °C - 570 °C genau bestimmt und liegt bei 2,3 Gew. % Al bei 570 °C und 0,85 Gew.% Al bei 300 °C.

Die intermetallischen Phasen $AuAl_2$ (78,5 Gew.% Au) und Au_2Al (93,6 Gew. % Au) schmelzen kongruent bei 1060 °C bzw. 642 °C. Für die Au_2Al wurden drei polymorphe Phasen α-Au_2Al, β-Au_2Al und γ-Au_2Al in einem engen Konzentrationsbereich gefunden. Die Au_3Al_8-Phase entsteht durch eine peritektische Reaktion bei 575 °C und wurde ursprünglich als Au_5Al_2 bezeichnet. Die Verbindung Au_4Al mit 96,7 Gew. % Au wurde kristallographisch identifiziert und entsteht aus der β-Phase, die in dem Temperaturintervall 545 °C bis 500 °C stabil ist.

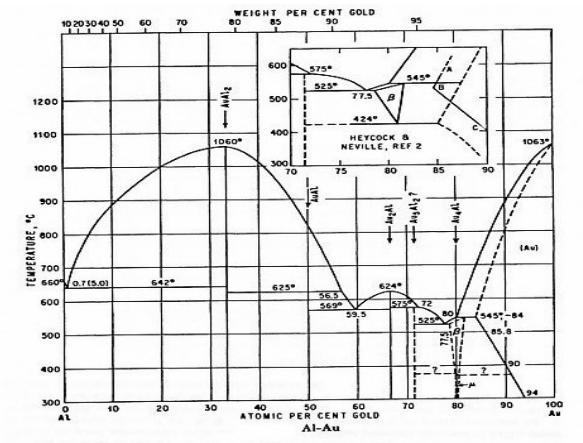


Abb. 3.10: Zustandsdiagramm Al-Au [48]

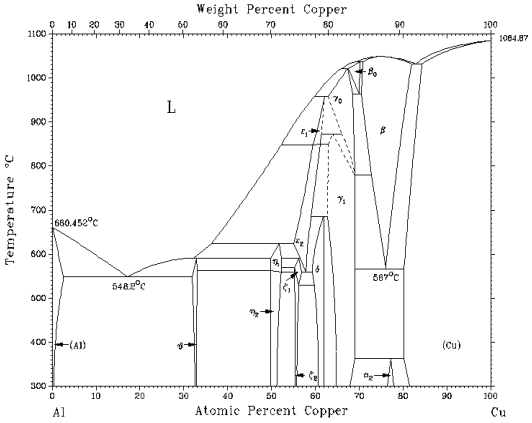


Abb. 3.11: Zustandsdiagramm Al-Cu [62]

Die kristallographischen Daten der intermetallischen Al-Au Phasen sind in Tabelle 3.6 angegeben [48, 61, 64].

Tabelle 3.6: *Kristallographische Daten der AlAu intermetallischen Phasen [48, 61, 64]*

Phase	Konzentration Al [Gew. %]	Pearson Symbol	Raumgruppe	Gitterkonstanten [nm]
Al	100	cF4	$Fm\bar{3}m$	a = 0,4049
Al_2Au	21,5	cF12	$Fm\bar{3}m$	a=0,601
AlAu	12,05	mP28	$P2_1/m$	a=0,605
γ-$AlAu_2$	6,4	tI6	I4/mmm	-
β-$AlAu_2$	6,4	oP32	Pnmn	-
α-$AlAu_2$	6,4	oP12	Pnma	-
$AlAu_4$	3,3	cP20	$P2_13$	a=0,7724 c=4,0283
Al_3Au_8	4,9	hR44	$R\bar{3}c$	a=0,772 c=4,2083
Au	0	cF4	$Fm\bar{3}m$	a=0,4078

Al-Cu

Das Zustandsdiagramm des Systems Al-Cu ist in der Abbildung 3.11 dargestellt [62], kristallographische Daten sind in der Tabelle 3.7 zusammengefasst [48, 66].

Die Gleichgewichtsphasen des Al-Cu Systems im festen Zustand sind:

- Cu und Al Randlegierungen mit kfz-Struktur. Die Löslichkeit von Al in Kupfer beträgt ca. 10 Gew.%, die von Cu in Aluminium sinkt von 5,7 Gew.% bei 548 °C auf ca. 0 % bei Raumtemperatur

- Die β-Phase mit 88 Gew. % Cu. Sie hat einen kongruenten Schmelzpunkt bei 1048 °C und entsteht aus der eutektischen Reaktion

$L \leftrightarrow Cu + \beta$ bei 1032 °C

- Die γ-Messing- Phasen γ_1, γ_2 (Cu_9Al_4) und δ (Cu_3Al_2) im Konzentrationsbereich von 78 Gew. % bis 84,1 Gew.% Cu

- Die η-Phasen η_1, η_2 (CuAl) bei 70 Gew.% Cu, sowie die -Phase ξ_1 und ξ_2 (Cu_4Al_3) mit Strukturen, die den η-Phasen ähnlich sind, in dem Konzentrationsbereich von 78-75 Gew.% Cu

- Die ξ_2-Phase ist bei Raumtemperatur metastabil und zerfällt zwischen 400 °C und 450 °C in die ξ_1-Phase Al_3Cu_4 und η_2-AlCu [48]

- Die θ-Phase Al_2Cu im Konzentrationsbereich 54-55 Gew.% Cu. Sie kristallisiert bei ca. 590 °C durch eine peritektische Reaktion oder durch die eutektische Reaktion bei 548 °C

Tabelle 3.7 *Kristallographische Daten der AlCu intermetallischen Phasen [48, 66]*

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe	Gitterkonstanten [nm]
θ-Al_2Cu	tI12	I4/mcm	a=0,6066 c=0,487
η_1-AlCu	mC20	C2/m	a=0,409 b=1,202 c=0,865
η_2-AlCu	-	-	a=0,689 b=0,409 c=0,989
ξ_1-Al_3Cu_4	hP42	P6/mmm	a=0,8096 c=0,999
ξ_2-Al_3Cu_4	-	-	a=0,707 b=0,408 c=1,02 β=90,38°

Al-Ni

Das Zustandsdiagramm des Systems Al-Ni ist in der Abbildung 3.12 dargestellt. Das Eutektikum erstarrt bei ca. 640 °C zu Al und der intermetallischen Verbindung Al_3Ni. Bei dieser Temperatur ist die Löslichkeit von Nickel in Aluminium sehr niedrig (ca. 0,05 Gew.%) und nimmt mit absinkender Temperatur weiter ab, so dass diese bei 450 °C nur noch 0,005 Gew. % beträgt [68]. Bei 1380 °C entstehen $AlNi_3$ und Ni, wobei die maximale Löslichkeit von Aluminium in Nickel bei dieser Temperatur ca. 10,8 Gew. % beträgt [69]. Die Verbindung AlNi entsteht in dem Konzentrationsbereich 62-76 Gew. % Ni und schmilzt kongruent bei 1638 °C. Weitere intermetallische Verbindungen sind Al_3Ni_2 und Al_3Ni_5. Die peritektischen Reaktionen in dem Al-Ni-System werden wie folgt dargestellt [68]:

$$L + Al_3Ni_2 \leftrightarrow Al_3Ni \quad (854\ °C)$$

$$L + AlNi \leftrightarrow Al_3Ni_2 \quad (1133\ °C)$$

$$L + AlNi \leftrightarrow AlNi_3 \quad (1395\ °C)$$

Al_3Ni_5 entsteht durch eine peritektoide Reaktion bei 700 °C aus AlNi und AlNi3:

$$AlNi + AlNi_3 \leftrightarrow Al_3Ni_5 \quad (700\ °C)$$

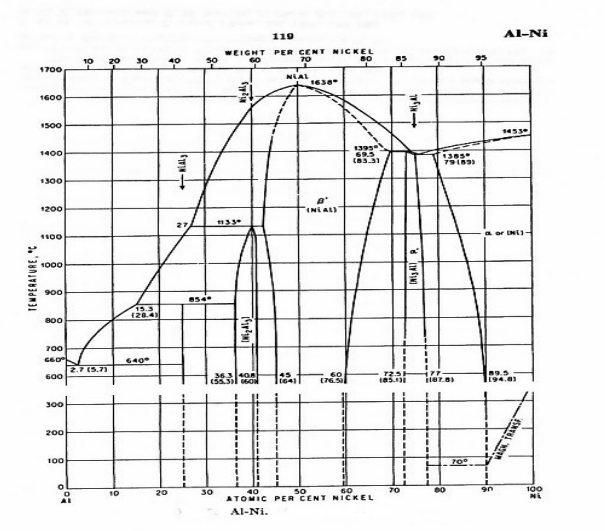


Abb. 3.12: Phasendiagramm des Systems Al-Ni [48]

Die kristallographischen Daten der bekannten Al-Ni Phasen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst [48, 68].

Tabelle 3.8: *Kristallographische Daten der AlNi intermetallischen Phasen [48, 68]*

IMC	Pearson Symbol	Raumgruppe	Gitterkonstanten [nm]
Al_3Ni	oP16	Pmma	a=0,6611 b=0,7366 c=0,4812
Al_3Ni_2	hP5	$P\bar{3}m1$	a=0,4036 c=0,49
AlNi	cP2	$Pm\bar{3}m$	a=0,2887
Al_3Ni_5	-	Cmmm	-
$AlNi_3$	cP4	$Pm\bar{3}m$	a=0,3589

3.1.2 Ternäre Zustandsdiagramme

Al - Sn - Zn

In dem ternären Al-Sn-Zn-System wurden keine intermetallischen Phasen gefunden. Die Liquidusprojektion ist in der Abbildung 3.13 dargestellt [70, 71]. Die ternäre eutektische Reaktion E_1 [72] findet bei 197,7 °C nach dem folgenden Schema statt:

$$\mathbf{E_1: L \leftrightarrow (Al) + (Zn) + (Sn)}$$

Die Zusammensetzungen der Phasen in Gew. % sind: (Al)–Phase 87,4% Al und 12,6% Zn, (Zn)- Phase 99,6% Zn, 0,2% Al und 0,2% Sn und (Sn)-Phase 99,5% Sn, 0,2% Al und 0,3% Zn. Bei 277,8 °C findet eine ternäre Umwandlungsreaktion U_1 nach dem unterstehenden Schema statt:

$$\mathbf{U_1: L + (Al)' \leftrightarrow (Al)'' + (Zn)}$$

Die Zusammensetzung der (Al)´- und (Al)´´- Phasen sind in Gew. % : (Al)´-Phase 22,30% Al , 77,65% Zn und 0,05% Al, bzw. (Al)´´-Phase 71,41% Al 28,58% Zn und 0,01% Sn.

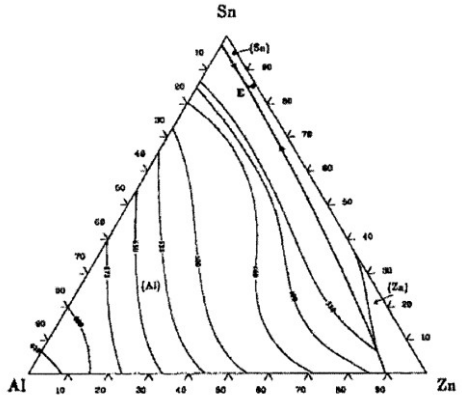


Abb. 3.13: Liquidusprojektion des ternären Systems Al-Sn-Zn [70]

Cu - Sn - Zn

Das ternäre System Cu-Sn-Zn tritt bei den Oberflächenreaktionen Kupfer mit dem SnZn-Lot auf. Die Liquidusprojektion des ternären Cu-Sn-Zn-Systems ist in Abbildung 3.14 [73] und eine Isotherme Sektion bei 180 °C in Abbildung 3.141b [74] angegeben. Es konnten keine ternären Phasen identifiziert werden. Die Phasen, die in dem Cu-Sn-Zn-System auftreten, sind: die Randlegierungen Sn, Zn und Cu sowie die binären Phasen η-Cu_6Sn_5, ε-Cu_3Sn, γ-(CuSn), β-CuZn, γ-Cu_5Zn_8, δ-$CuZn_3$, ε-$CuZn_5$.

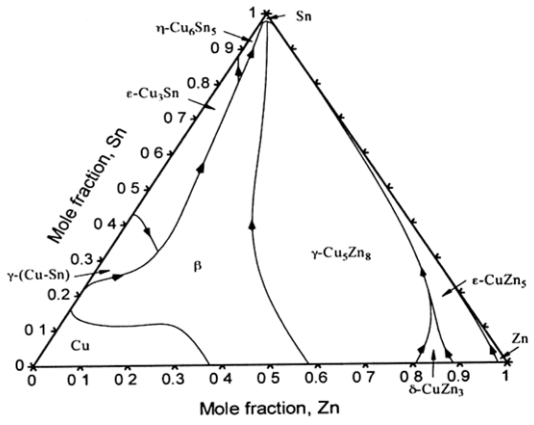


Abb. 3.14 a: Liquidusprojektion für das System Cu-Sn-Zn [73]

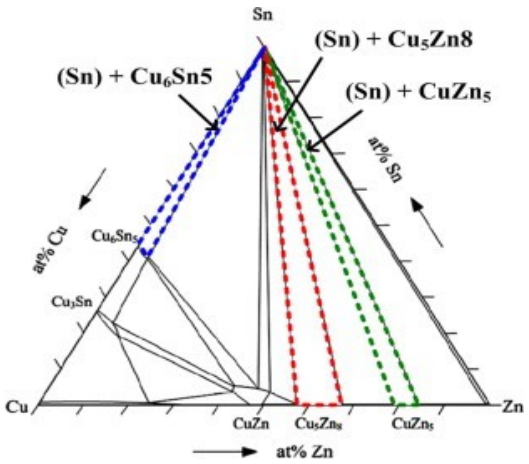


Abb. 3.14 b: Isotherme bei 180 °C für Cu-Sn-Zn System [74]

Au - Sn - Zn

Eine isotherme Sektion bei 175 °C für Au-Sn-Zn ist in der Abbildung 3.15 angegeben [75]. In diesem System konnte keine ternäre Phase identifiziert werden. Je nach Konzentration der Komponenten entstehen die binären Phasen der AuSn- oder AuZn-Systeme. Bei Zn-Konzentrationen unter 3 Gew. % entstehen nur die AuSn-Phasen des binären Systems.

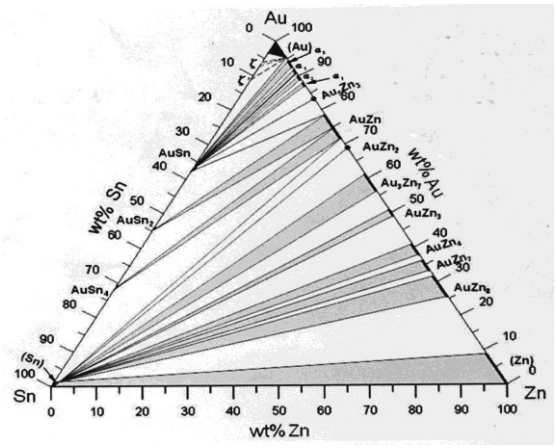


Abb. 3.15 Au-Sn-Zn: Isotherme Sektion bei 175 °C [75]

Ni - Sn - Zn

Die isotherme Sektion des Systems Ni-Sn-Zn ist in Abbildung 3.16 dargestellt [76]. Drei ternäre Phasen δ, τ1 und τ2 konnten in diesem System identifiziert werden [76, 77]. Die δ-Phase enthält ca. 60,7 Gew. % Sn, 17,4 Gew.% Zn und 21,8 Gew.% Ni. Die Zusammensetzung der τ1-Phase ist ca. 40 Gew. % Sn, 16,4 Gew.% Zn und 42,8 Gew.% Ni. Die τ2-Phase besteht aus ca. 34 Gew. % Sn, 37,5 Gew.% Zn und 38,5 Gew.% Ni. Außer den ternären Phasen können bei 250 °C auch die Phasen der binären Systeme Ni-Zn und Ni-Sn (Zn, Ni, Sn, Ni_3Zn_{22}, Ni_5Zn_{21}, NiZn, Ni, Ni_3Sn, Ni_3Sn_2 und Ni_3Sn_4) entstehen.

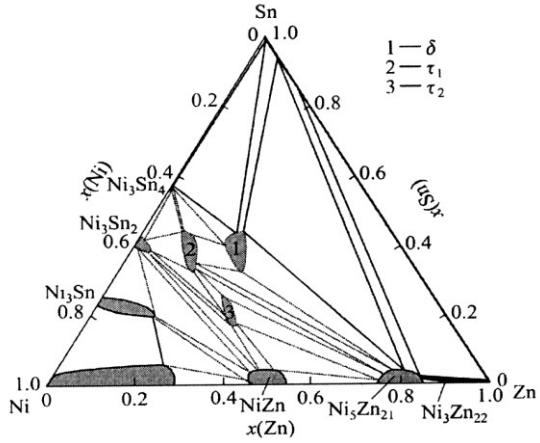


Abb. 3.16: Isotherme bei 250 °C Ni-Sn-Zn [76]

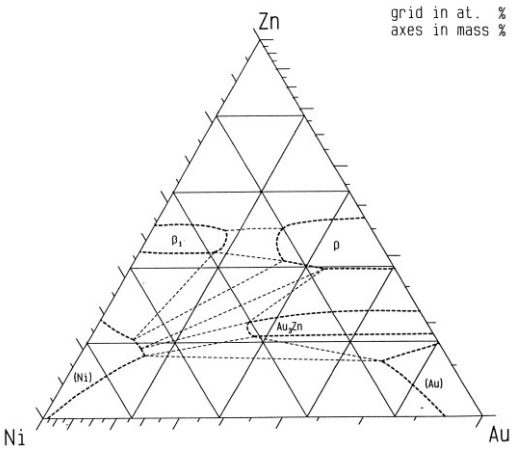


Abb. 3.17: Isotherme bei 350 °C Au-Ni-Zn [78]

Au - Ni - Zn

Die isotherme Sektion des Systems Au-Ni-Zn bei 350 °C ist in Abbildung 3.17 angegeben [78]. Die β-Phasen der binären Systeme AuZn (β und β´) und NiZn (β1) bilden bei Zn-Gehalten unter 50 At% auch Dreistoffphasen $(Au_xNi_{1-x})Zn$. In dem Au-Ni-Zn System konnte keine ternäre Phase gefunden werden.

Al - Cu - Zn

Die Liquidusprojektion des ternären Al-Cu-Zn-Systems ist in Abbildung 3.18a und eine isotherme Sektion bei 20 °C in Abbildung 3.18b angegeben [79].

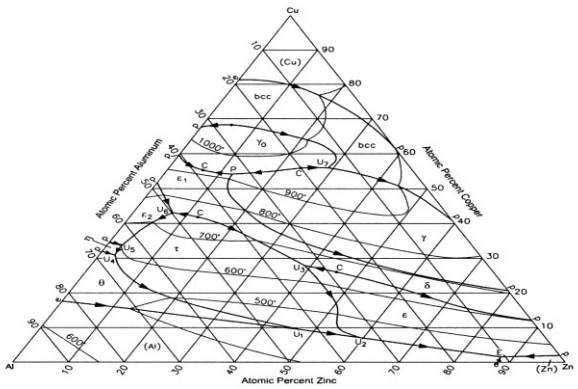


Abb. 3.18 a: Liquidusprojektion Al-Cu-Zn [79]

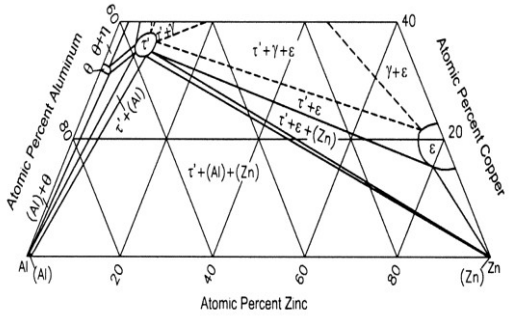


Abb. 3.18 b: Isotherme bei 20 °C für Al-Cu- Zn [79]

In diesem System wurden zwei ternäre Phasen τ mit der Formel $Al_3Cu_5Zn_2$ und τ´ Cu_3ZnAl_4 identifiziert [81]. Diese Phasen haben bei erhöhter Temperatur einen breiten Homogenitätsbereich. Bei 200 °C ist die Zusammensetzung der τ-Phase 13 Gew. % Al, 56 Gew% Cu, 31 Gew.% Zn und die Zusammensetzung der τ` 32 Gew.% Al, 56 Gew% Cu, 12 Gew.% Zn. Die kristallographischen Daten der ternären Phasen sind in Tabelle 3.9 aufgeführt. Die ternäre eutektische Reaktion findet bei 377 °C statt:

$$\mathbf{L \leftrightarrow (Al) + \varepsilon\text{-}CuZn_5 + (Zn)}$$

Die Umwandlung **(Al) + ε ↔ τ` + (Zn)** kann auch bei Temperaturen unter 50 °C stattfinden. Die ε-Phase $CuZn_5$ kann bei 600 °C 12 Gew. % Al auflösen. Die Löslichkeit von Aluminium im γ-Cu_5Zn_8 bei 20 °C ist 3,5 Gew. % Al. Die Löslichkeit von Zink in der θ-Al_2Cu-Phase ist bei 350 °C ca. 30 Gew. % Zn [70, 81].

Tabelle 3.9: *Kristallographische Daten der ternären AlCuZn-Phasen*

Phase	Pearson Symbol	Gitterkonstanten	Literatur
τ-$Cu_5Zn_2Al_3$	cP2	a= 0,2904	[81]
τ`-Cu_3ZnAl_4	hR9	a= 0,8676	[81]
τ`-Cu_3ZnAl_4	R3	a= 0,4111 c=2,503	[80]

Al - Ni - Zn

Das ternäre Eutektikum des Systems Al-Ni-Zn befindet sich in der Nähe des binären AlZn-Eutektikums bei 380 °C und enthält sehr wenig Nickel als Al_3Ni-Phase.

L ↔ (Al_3Ni) + (Al) + (Zn)

Für das System wurde eine ternäre Heusler-Phase Ni_2ZnAl theoretisch berechnet, die aber nicht eindeutig identifiziert werden konnte. In der Literatur wurde auch eine ternäre Phase τ mit unbekannter Zusammensetzung erwähnt [70].

Die Phasen in der zinkreichen Ecke des Systems sind: γ-Ni_5Zn_{21}, δ-Ni_3Zn_{22}, τ, $NiAl_3$ und Ni_2Al_3.Die Dreistoffverbindung $Ni_3Zn_xAl_{(1-x)}$ (Pearson-Symbol cP4 und a=0,357 nm) entsteht durch Austausch der Al-Atome mit Zn-Atomen in der Ni_3Al-Phase. Die Gleichgewichtsreaktionen des Systems sind [70, 94]**:**

L + γ ↔ δ + τ **ca. 450 °C**

L + τ ↔ δ + (Ni_2Al_3) **ca. 430 °C**

L + δ ↔ (Zn) + (Ni_2Al_3) **ca. 415 °C**

L + (Ni_2Al_3) ↔ ($NiAl_3$) + (Zn)

Die Löslichkeit von Ni in der flüssigen AlZn-Legierung mit 4 Gew. % Zn zwischen 675 °C und 400 °C unterliegt der Gleichung:

log At % Ni = 25629 -3186/T [70].

H. Xu & al [82] konnten zwei ternäre Phasen τ1 und τ2 finden und die Löslichkeit der Metalle in den intermetallischen Phasen bei 340 °C bestimmen. Die Löslichkeit von Zn in AlNi ist 27,3 Gew. %, in Al_3Ni_2 6,4 Gew.% und in Al_3Ni 4,6 Gew.%. Die Löslichkeit von Al in der β1-NiZn-Phase ist 2,4 Gew. % und in der δ-Phase fast 0 (1 At%).

3.2 Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen sind homogene metallische Mehrstoffsysteme, die sich in ihrer Kristallstruktur deutlich von den einzelnen Komponenten unterscheiden. Sie unterscheiden sich von den üblichen chemischen Verbindungen durch ihre stöchiometrische Zusammensetzung, die nicht den Wertigkeiten der Elemente entspricht [83]. Die Bindung zwischen den unterschiedlichen Metallatomen, die überwiegend metallisch ist, hat auch Anteile von Kovalenten- oder Ionenbindungen. Dadurch sind sie spröde, hart, korrosionsbeständig, haben einen höheren Widerstand und hohe Schmelzpunkte. Viele intermetallische Verbindungen können auch über einen größeren Zusammensetzungsbereich stabil sein und haben dadurch keine scharf definierte Stöchiometrie. Die Bildung der intermetallischen Phasen aus den Komponenten führt zu einer Absenkung der freien Gibbs-Energie der Legierung. Die Stabilität der gebildeten Phasen und dementsprechend die Absenkung der freien Energie hängt von bestimmten Faktoren ab, wie Valenzelektronenkonzentration (VEC), Kristallaufbau der Elemente, Atomradien der Komponenten und Differenz der Elektronegativitätswerte (EN) der beteiligten Atome.

3.2.1 Hume-Rothery-Phasen

Hume-Rothery beobachtete 1929, dass in den Zustandsdiagrammen bestimmter Metalle eine immer gleiche Phasenfolge vorliegt. Diese Phasen werden meistens zwischen edlen Metallen wie Cu, Ag oder Au und Metallen mit höherer Valenz wie Zn, Al, Cd oder Sn gebildet. Er stellte fest, dass das Vorkommen dieser Phasen von der Konzentration der Valenzelektronen (VEC), also der Anzahl aller Valenzelektronen der Legierung pro Anzahl der Atome **e/a,** abhängig ist. Die Formel für die Berechnung der Valenzelektronenkonzentration VEC lautet [86]:

$$\mathbf{e/a = (Z_A \cdot n_A + Z_B \cdot n_B) / (n_A + n_B)}$$

Z_A und Z_B sind die Valenzelektronen der Metalle, n_A und n_B die Anzahl der Atome in der Phase. Systeme mit Hume-Rothery Phasen sind zum Beispiel Cu-Zn und Cu-Sn. In diesen Systemen folgt nach der α-Phase, die eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur aufweist, eine β-Phase, die kubisch raumzentriert kristallisiert. Während die α-Phase bis zu einer VEC von 1,4 stabil ist, liegt die β-Phase immer im Bereich von 3/2= 1,5 Elektronen pro Atom. Die β-Phase CuZn des Systems Kupfer-Zink hat beispielsweise eine Valenzelektronen-Konzentration von (1·1 + 2·1)/(1+1)=1,5. Die β-Phasen gehen beim Abkühlen in eine geordnete Struktur über, die β´-Phase. Nach einem Zweiphasengebiet (β + γ) entstehen die γ-Phasen in einem Konzentrationsbereich der Valenzelektronen von e/a= 21/13 =1,615. Für die γ-Phase Cu_5Zn_8 des CuZn-Systems ist, zum Beispiel, e/a = (1·5 + 2· 8)/ (5 +8) = 21/13. Nach dem Zweiphasenbereich γ + δ entsteht die Hochtemperatur-δ-Phase. Die ε-Phase kristallisiert in eine hexagonal dichteste Packung mit der Konzentration der Valenzelektronen e/a = 21/12 oder e/a =7/4 =1,75. Die Rand-Phase η kristallisiert ebenfalls hexagonal. Beispiele von Hume-Rothery-Phasen aus den im Kap. 3.1 besprochenen Zustandsdiagrammen sind in der Tabelle 3.2.1 aufgestellt [86].

Große Unterschiede zwischen den Atomradien der zur Bildung der Phasen beteiligten Atome führen zu einer Verzerrung des Gitters und zu einer Abnahme der Stabilität der Phasen. Hume-Rothery hat festgestellt, dass die Hume-Rothery-Phasen stabil sind, wenn sich die Atomradien höchstens um 15% unterscheiden. Atomradien [84] sowie Elektronegativitätswerte (EN) [85] der in dieser Arbeit verwendeten Metalle sind in der Tabelle 3.2.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.1: *Beispiele von Hume-Rothery-Phasen [86]*

β-Phase e/a =1,5	**γ-Phase e/a = 1,615**	**ε-Phase e/a= 1,75**
CuZn	Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
AuZn	Cu_9Al_4	$AuZn_3$
NiAl	$Cu_{31}Sn_8$	Cu_3Sn
Cu_3Al	Ni_5Zn_{21}	

Tabelle 3.2.2: *EN-Werte und Atomradien für die verwendeten Metalle* [84, 85]

Element	**EN (nach Pauling)**	**Atomradius (nm)**
Al	1,5	0,143
Ni	1,8	0,125
Cu	1,9	0,128
Zn	1,6	0,133
Sn	1,8	0,140
Au	2,4	0,144

Obwohl in den Hume-Rothery-Phasen die Bindung zwischen den Atomen metallischer Art ist, können bei großen Unterschieden zwischen den Elektronegativitätswerten teilweise Ionen- oder polare Bindungen entstehen. Die Entstehung dieser heteropolaren Bindungen führt zu einer Abnahme der Bildungsenthalpie und dementsprechend zur Erhöhung der Stabilität der Verbindungen. L. Pauling fand eine semiempirische Formel zur Berechnung der Bildungsenthalpie der Verbindungen, die für einige Phasen mit den experimentellen Werten gut übereinstimmen [86].

$$\mathbf{\Delta H = -96{,}6 \cdot Z \cdot (EN_A - EN_B)^2}$$

ΔH stellt die Bildungsenthalpie der Verbindung in kJ/g·atom, Z die Anzahl der Bindungen und EN_A, EN_B die Elektronegativitätswerte der Elemente dar. Diese empirische Formel zeigt, dass die Stabilität der Phasen proportional zur Differenz der Elektronegativitätswerte ist.

Für die hexagonalen Hume-Rothery-Phasen ist die Konzentration der Valenzelektronen e/a = 21/12 =7/4 =1,75. Bei einigen Phasen mit hexagonaler dichtester Packung wurde aber festgestellt, dass die Stabilität auch bei anderen VEC- Werten, wenn die Gitterparameter a und c bestimmte Verhältnisse aufweisen, gewährleistet ist [86]. Die ξ-Phase ist in dem VEC-Bereich zwischen 1,32 und 1,8 stabil, wenn c/a=1,57-1,65 = $\sqrt{8/3}$. Die ε-Phase entsteht bei VEC=1,65-1,89 und c/a = 1,55-1,57 und die η-Phase bei VEC =1,93-2,00 und c/a=1,76-1,88.

3.2.2 Laves-Phasen

Laves-Phasen sind die am häufigsten vorkommenden intermetallischen Phasen und haben meistens die stöchiometrische Formel AB_2. Sie können jedoch auch ternäre Verbindungen bilden und kristallisieren in kubischen oder hexagonalen Systemen des Typs $MgCu_2$ (cF24), $MgZn_2$ (hP12) und $MgNi_2$ (hP24) [86]. Diese Phasen entstehen meistens zwischen Metallen der Hauptgruppen und der Nebengruppen. Für die Bildung dieser Phasen ist das Verhältnis der Atomradien $r_A/r_B = 1{,}225 = \sqrt{3/2}$ notwendig, was zu einer sehr dichten Packung der Atome führt. Die Laves-Phasen charakterisieren sich durch sehr hohe negative Bildungsenthalpien. Der Grund dafür besteht wie auch bei den Hume-Rothery-Phasen, in den unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente, die zur Bildung von heteropolaren Bindungen führen. Dadurch werden Elektronen vom Hauptgruppenmetall zum Nebengruppenmetall übertragen, so dass stärkere Anziehungskräfte zwischen den Atomen entstehen und die Stabilität erhöht wird [86].

3.2.3 Zintl-Phasen

Zintl-Phasen entstehen, wenn die beteiligten Metalle sehr stark unterschiedliche Elektronegativitäten besitzen. Die meisten Verbindungen entstehen zwischen Alkali- und Erdalkalimetallen und elektronegativeren Elementen, wie zum Beispiel Si, Ge, Sn und Pb [86]. Diese Verbindungen sind scharf stöchiometrisch und besitzen einen hohen ionischen Anteil. Sie unterliegen der Oktett-Regel, wobei sich die Metallatome bei der Bildung der Phase in Anionen und Kationen umwandeln. Die Zintl-Phasen haben hohe Schmelztemperaturen und sind Halbleiter. Beispiele solcher Zintl-Phasen sind Ca_2Si, Li_3Al, NaTl und Cs_3Sb.

3.2.4 Heusler-Phasen

Heusler-Phasen sind intermetallische Phasen der allgemeinen Zusammensetzung X_2YZ, wobei X und Y meist Übergangsmetalle sind und Z ein Element der III.-V. Hauptgruppe. Der Prototyp dieser Phasen ist die Verbindung Cu_2MnAl, die in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisiert [87]. Halb-Heusler-Phasen haben die allgemeine Zusammensetzung XYZ. Beispiele sind AgAsMg und LiAlSi. Obwohl die einzelnen Metalle der Heusler-Phasen unmagnetisch sind, zeigen diese Phasen magnetische Eigenschaften auf, die als eisenfreie Ferromagnete ihren Einsatz finden [87].

3.3 Thermodynamische Aspekte bei der Phasenbildung

Beim Löten reagiert das flüssige Lot mit dem Kupfer der Leiterbahnen oder mit der Oberflächenmetallisierung der elektronischen Bauelemente. Die Produkte dieser Reaktionen sind intermetallische Phasen, die für die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Lötverbindung eine wichtige Rolle spielen.

Bei der Verwendung eines zinnhaltigen Lotes wie z.B. SnAg4 reagiert meistens das Zinn mit dem Kupfer oder der Oberflächenmetallisierung, so dass zinnreiche IMC´s wie Cu_6Sn_5, Ni_3Sn_4 oder Ag_3Sn entstehen. Da Zink mit einem Redoxpotential von -0,76 V reaktionsfreudiger ist als das Zinn mit einem Redoxpotential von -0,14 V [88], sind bei der Verwendung eines SnZn-Lotes zinkreiche IMC´s zu erwarten.

Die Bildungsenthalpie einer Verbindung kann Auskunft über die Stabilität und die Bildungsmöglichkeiten dieser Verbindung in einer chemischen Reaktion geben. Beim Löten von SnZn9 auf die Cu/Sn Oberfläche können sich sowohl CuSn- als auch CuZn-Phasen bilden. Die niedrigeren Werte der Bildungsenthalpien für Cu_5Zn_8 und CuZn im Vergleich zu den Werten der Cu_5Sn_6- und Cu_3Sn-Phasen weisen darauf hin, dass bei den Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Kupferbahn die CuZn-Phasen bevorzugt entstehen werden. Bei der Verwendung eines SnZnAl-Lotes ist die Bildung von CuAl-Phasen auch möglich. Das Redoxpotential von Aluminium ist –1,66 V, was eine höhere Reaktivität des Aluminiums im Vergleich zu Zink oder Zinn bedeutet. Wie schon bei der Bildung der Hume-Rothery-Phasen (Kap 3.2.1) erläutert, sind die EN-Werte der Elemente auch für die Erniedrigung der Bildungsenthalpie verantwortlich. Je größer die EN-Differenz zwischen den Elementen, desto stabiler sind die Verbindungen. Wie aus der Tabelle 3.2.2 ersichtlich wird, ist das Aluminium im Vergleich zu Sn oder Zn ein Element mit niedriger Elektronegativität, so dass auch die EN-Differenzen zu Cu, Ni oder Au größer sind. Die Bildungsenthalpien aus Literaturwerten und die Zusammensetzung (nur Cu in Gew. %) der CuSn-, CuZn- und CuAl-Phasen sind in der Tabelle 3.3.1, NiAl-, NiSn- und NiZn-Phasen (Zusammensetzung nur Ni Gew.%) in der Tabelle 3.3.2, und AuAl-, AuSn und AuZn-Phasen (Zusammensetzung nur Au Gew.%) in der Tabelle 3.3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.1: *Zusammensetzung und Bildungsenthalpien der CuZn-, CuSn- und CuAl-Phasen*

IMC	Cu Gew.%	ΔH (kJ/mol)	Literatur
Cu_5Zn_8	37,8	-11,41	[89, 90]
CuZn	49,3	-11,12	[89, 90]
Cu_6Sn_5	39,1	--6,11	[91]
Cu_3Sn	61,6	-8,22	[91]
CuAl	29,8	-20	[92]
$CuAl_2$	46	-13,4	[92]
Cu_2Al	17,5	-23	[92]

Allgemein kann festgestellt werden, dass die Al-Phasen niedrigere Bildungsenthalpien, die zinnhaltigen Phasen höhere Bildungsenthalpien aufweisen. NiAl- und AuAl-Phasen, die sehr niedrige Bildungsenthalpien haben, können mit hoher Wahrscheinlichkeit vor den NiSn- und AuSn-Phasen entstehen. Zwischen den Cu-haltigen Phasen $CuAl_2$, Cu_5Zn_8 und Cu_6Sn_5 sind die Unterschiede in den Bildungsenthalpien relativ klein, so dass die Bildung dieser Phasen auch von der Konzentration der Elemente stark beeinflusst wird.

Tabelle 3.3.2: *Zusammensetzung und Bildungsenthalpien der NiAl- , NiSn-und NiZn-Phasen*

IMC	Ni Gew.%	ΔH (kJ/mol)	Literatur
AlNi	68,6	-61,8	[93, 95]
Al_3Ni_2	59,2	-57,6	[95]
Al_3Ni	42	-41	[95, 97]
$AlNi_3$	86,7	-40,6	[95, 98]
Ni_3Sn	62,4	-24,9	[91]
Ni_3Sn_4	45,3	-24	[91]
Ni_3Sn_2	29,3	-34,6	[91]
$NiZn_8$	10,1	-6,4	[95]
Ni_5Zn_{21}	17,7	-15	[95]
$NiZn_3$	23,1	-16	[95]
NiZn (β1)	47,4	-19	[95]

Tabelle 3.3.3: *Zusammensetzung und Bildungsenthalpien der AuAl-, AuSn- und AuZn-Phasen*

IMC	Au Gew.%	ΔH (kJ/mol)	Literatur
AuAl	87,9	-38,7	[95]
$AuAl_2$	78,5	-42,1	[95]
Au_2Al	93,6	-30	[64]
Au_4Al	96,7	-19	[64]
Au_8Al_3	95,1	-26	[64]
AuSn	62,4	-15,3	[99]
$AuSn_2$	45,3	-14,2	[99]
$AuSn_4$	29,3	-7,9	[99]
$AuZn_3$	50,1	-19	[100]
$AuZn_8$	27,3	-8,5	[100]
Au_3Zn	90	-16,8	[100]

3.4 Kinetik von Festkörperreaktionen

Für die Untersuchung der Temperaturbeständigkeit und zeitlichen Veränderungen der Lotverbindungen werden auch Wärmebehandlungen unter konstanter Temperatureinwirkung oder Temperaturwechselzyklen durchgeführt. Bei der Wärmeeinwirkung reagieren die Lotkomponenten weiter mit den Oberflächenmetallisierungen der elektronischen Bauelemente oder mit den Leiterbahnen. Diese Reaktionen finden im Festzustand statt, so dass eine Diffusion der Elemente aus dem Lot zu der Verbindungsschicht bzw. aus dem Metall ins Lot erfolgt. Die Reaktionen an der Grenzschicht sind meistens diffusionskontrolliert und bedürfen einer Aktivierungsenergie.

Die Diffusion ist ein spontaner Stofftransport in Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen unter dem Einfluss von Konzentrationsunterschieden. Sie strebt den Konzentrationsausgleich an und ist ein irreversibler Vorgang, der mit einer Zunahme der Entropie verknüpft ist. Die Diffusion kann nur unter Anwendung von Arbeit wieder rückgängig gemacht werden. Im Gegensatz zum gasförmigen und flüssigen Zustand ist Diffusion die einzige bedeutsame Art des Massentransports in festen Stoffen. Grundsätzlich ist die Bewegung der Atome temperaturabhängig, weshalb auch die Diffusions-Geschwindigkeit bei zunehmenden Temperaturen höher ist. In kristallinen Festkörpern erfolgt die Diffusion über verschiedene Mechanismen wie: direkter Platzaustausch der Atome, Wanderung über Zwischengitterplätze, Wanderung über Leerstellen, Wanderung entlang der Korngrenzen, der Versetzungen oder Phasengrenzen. Das Wissen über die Diffusion im Festkörper ist notwendig um die Kinetik von Festkörperreaktionen zu beschreiben. Die Diffusionsmechanismen geben zusätzlich Aufschluss über die Eigenschaften und Ausdehnung der Gitterbaufehler im Feststoff. Die Abbildungen 3.4.1 und 3.4.2 stellen schematisch einige wichtige Diffusionsmechanismen dar. Die Diffusion an den Oberflächen oder entlang der Korn/Phasengrenzen erfolgt schneller als die Volumendiffusion innerhalb der Körner, weil diese Bereiche eine höhere Energie als das Korninnere besitzen. Dementsprechend ist die Aktivierungsenergie (Q) für die Volumendiffusion höher als die für die Korngrenzen- oder Oberflächendiffusion (z.B. entlang der Risse) [101].

$$\mathbf{Q_{Vol} > Q_{Korngrenze} > Q_{Oberfläche}}$$

Diese Aktivierungsenergien stehen im Verhältnis: Q_{Vol}: $Q_{Korngrenze}$: $Q_{Oberfläche}$= 4:2:1 [101].

Die Diffusion wird mathematisch mit Hilfe der Fickschen Gesetze behandelt. Das erste Fick´sche Gesetz besagt, dass der Teilchenfluss proportional zum Konzentrationsgradienten ist [102].

$$\mathbf{J= -D\cdot \partial c/\partial x}$$

Der Fluss J entspricht der Anzahl der Teilchen pro Flächen- und Zeiteinheit, D ist eine konstante, charakteristische Größe des diffundierenden Stoffs und wird Diffusionskoeffizient genannt, c ist die Anzahldichte und x gibt die Richtung an, in welche sich die Anzahldichte ändert. Die Einheit des Diffusionskoeffizienten ist m^2/s oder cm^2/s. Das Minuszeichen gibt an, dass die Diffusion aus Bereichen höherer Konzentrationen in Bereichen niedrigerer Konzentrationen stattfindet. Selbstdiffusion bezieht sich auf die Bewegung der Atome in reinen Metallen oder in homogenen Legierungen ohne Konzentrationsgradienten. Der Selbstdiffusionskoeffizient von Kupfer beträgt z. B. bei 900 °C $3{,}2\cdot10^{-14} m^2 s^{-1}$ [103] und der von Nickel bei 990 °C (Schmelzpunkt) in einer SiNi20-Legierung $6{,}7\cdot10^{-9} m^2 s^{-1}$ [104].

Das 2. Fick´sche Gesetz, auch als die Diffusionsgleichung bekannt, beschreibt, wie sich die Konzentration in einem Volumenelement durch Diffusion ändert.

$$\partial c/\partial t = D \cdot \partial^2 c/\partial x^2$$

Wobei c die Konzentration, t die Zeit [s], x den Diffusionsweg [cm, mm] und D den Diffusionskoeffizienten darstellt. Die Lösung dieser Diffusionsgleichung hängt von den Randbedingungen des jeweiligen Diffusionsvorgangs ab.

Für zwei homogene Probenstäbe mit der Konzentration c_1 und c_2 die sich berühren ist die Lösung des 2. Ficksches Gesetzes für die Zeit t der Diffusion und mit Abstand x von der Konzentrationsstufe:

$$c(x,t) - c_1 = 1/2(c_2-c_1)\cdot[1+\mathrm{erf}(x/2(Dt)^{1/2})]$$

Dabei ist $\mathrm{erf}(x/2(Dt)^{1/2})]$ die Gauß-Fehlerfunktion.

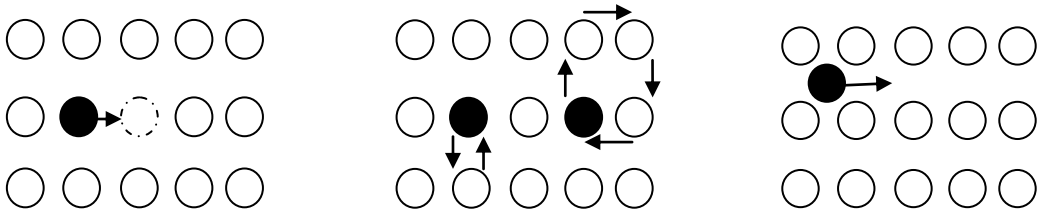


Abb. 3.4.1: Mechanismen der Volumendiffusion im Kristall [101]

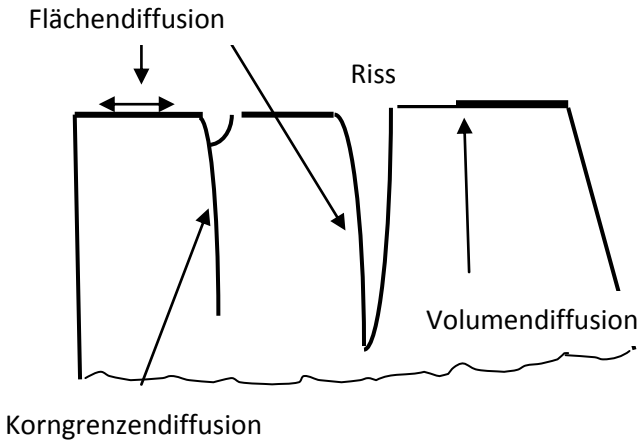


Abb. 3.4.2: Diffusionsmechanismen in Feststoffen [101]

Wenn man die Diffusion aus statistischer Sicht als einen Prozess betrachtet, der auf einer zufälligen Teilchenbewegung beruht, überwindet ein Teilchen die Strecke d in der Zeit t, so erhält man für den Diffusionskoeffizienten die Einstein-Smoluchowski-Gleichung [102]:

$$D = d^2/2t$$

Die Diffusionskoeffizienten sind von mehreren Faktoren abhängig:

- Temperatur
- Verformung
- Kristallstruktur
- Kristallorientierung

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wird durch die Arrheniusgleichung beschrieben [102]:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

Dabei sind D_0 [cm^2/s] der Frequenzfaktor, Q [J/mol] die Aktivierungsenergie, R = 8,314 J/mol die Gaskonstante und T [K] die absolute Temperatur. Der Frequenzfaktor D_0 wird in cm^2/s angegeben und ist von Matrix, Art der diffundierenden Atome und von der Konzentration abhängig. Für die Selbstdiffusion liegen die Werte von D_0 zwischen 0,1 und 10 cm^2/s. Der Frequenzfaktor und die Aktivierungsenergie sind die Diffusionsparameter, mit deren Hilfe die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden können. Die Diffusionskoeffizienten für die Volumendiffusion sind niedriger als die für die Korngrenzendiffusion oder als diejenige für eine Oberflächendiffusion, während die D_0- Werte sowie die Aktivierungsenergien höher sind. [101].

Verformungen und Spannungen im Werkstoff erhöhen die Leerstellenkonzentration, so dass dadurch die Voumendiffusion schneller abläuft und die Diffusionskoeffizienten steigen.

Die Anisotropie der Volumendiffusion wurde in nichtkubischen Metallen beobachtet, wie zum Beispiel bei Zinn. Die Aktivierungsenergien für die Selbstdiffusion von Sn sind 24,7 kJ/mol parallel zu der c-Achse, und 45,6 kJ/mol senkrecht zu der c-Achse [101].

Die Bildung und das Wachstum der Grenzschicht zwischen Lot und Kupfer oder Lot und Metallisierung erfolgt durch zwei abwechselnde Schritte, die nacheinander ablaufen:

1. Diffusion der Atome durch das Metall zur Grenzfläche
2. Reaktion an der Grenzfläche zwischen den diffundierenden Atomen

Die Grenzschichten bestehen aus intermetallischen Verbindungen, deren Bildung von der Diffusion und der chemischen Reaktionen zwischen den Metallatomen abhängig ist. Die notwendige Zeit **t** zur Bildung dieser Schichten kann in zwei Komponenten geteilt werden [106]:

- die Zeit t_{diff}, die für die Diffusion der Atome notwendig ist
- die Zeit t_{chem}, die für die Reaktionen zur Bildung und für das Wachstum der intermetallischen Verbindungen notwendig ist

$$t = t_{diff} + t_{chem}$$

Die Bildung und das Wachstum der Schicht unterliegen einem exponentiellen Zeitgesetz [105, 106] nach der Formel:

$$d = (k \cdot t)^n$$

mit d Schichtdicke, k Wachstumskonstante der Schicht und t Reflow- oder Temperaturlagerungszeit, bzw. d_0 Anfangsschichtdicke zu der Zeit $t_0 = 0$ und d Schichtdicke zur Zeit t. Der Zeitexponent n kann graphisch ermittelt werden als Steigung der Geraden log(d) gegenüber log(t) bzw. $\log(d-d_0)$ gegenüber $\log(t-t_0)$.

Abhängig von den n-Werten sind drei Reaktionsmechanismen möglich [96, 106]:

- n=1 oder lineares Wachstum impliziert, dass das Wachsen des Schichtens von der Reaktion zwischen Lot und Substrat kontrolliert wird. In diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Metallatomen niedriger als die Diffusionsgeschwindigkeit und $t_{chem} > t_{diff}$. Das Schichtwachstum ist unabhängig von den gebildeten Schichtdicken und ist direkt proportional mit der Zeit.

$$\mathbf{d = k_0 \cdot t}$$

wobei k_0 die Reaktionskonstante ist (in cm/s oder m/s). Die Reaktionskonstante kann aus der graphischen Darstellung des Schichtwachstums **d** gegenüber der Zeit **t** bestimmt werden.

- n=0,5 oder parabolisches Wachstum wird am häufigsten bei den Reaktionen Lot-Substrat und den darauf anschließenden Wärmebehandlungen vorgefunden. In diesem Fall wird das Wachstum der Schichten von der Volumendiffusion der Elemente kontrolliert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall sehr hoch und die Diffusion der Atome langsamer $t_{diff} > t_{chem}$. Das Schichtwachstum erfolgt nach dem parabolischen Zeitgesetz.

$$\mathbf{d = (k \cdot t)^{1/2}}$$

wobei **k** die Wachstumskonstante ist (in cm^2/s oder m^2/s). Die Wachstumskonstante kann graphisch ermittelt werden aus der Steigung der Geraden Schichtdicke **d** gegenüber $\mathbf{t^{1/2}}$.

- n=0,3 gilt, wenn die Kinetik an der Grenze Lot-Substrat von der Korngrenzendiffusion kontrolliert wird.

Der bestimmende Faktor, der die Kinetik eines Vorganges beeinflusst, ist der Faktor der langsamer abläuft. Ist die Reaktion zwischen Metallatomen langsamer als die Diffusion wird die Kinetik an der Grenzfläche als reaktionskontrolliert bezeichnet. Bei diffusionskontrollierten Vorgängen wird der langsamer diffundierende Stoff der bestimmende Faktor in der Kinetik des Vorgangs sein.

3.5 Kornorientierungsbestimmung mittels EBSD (Electron Back Scatter Diffraction)

Die Electron Back Scatter Diffraction-Technik (EBSD) ermöglicht die Gewinnung von kristallographischen Daten wie Kornorientierung, Korn- und Subkorngrenzen, Phasen- und Texturanalyse sowie Spannungsanalyse in einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Der Primärelektronenstrahl des REM´s tritt auf die um 70° gekippte zu vermessende Probe. Die rückgestreuten Elektronen werden an den Netzebenen der Kristalle nach der Bragg`schen Gleichung gebeugt:

$$\mathbf{n\lambda = 2d\sin\theta}$$

wobei n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge der Elektronen, d der Abstand zwischen den Gitterebenen und θ der Beugungswinkel ist [107]. Die gebeugten Elektronen bilden großwinklige Abstrahlkegel, die der Diffraktionsebenen im Kristall entsprechen. Diese Kegel werden von einem Phosphorschirm, der parallel zum primären Elektronenstrahl steht, geschnitten. Die Abbildungen 3.5.1 und 3.5.2 zeigen schematisch das Prinzip der EBSD- Messungen. Diese Schnitte sind die so genannten Kikuchi-Linien (Abbildung 3.5.3 a), deren Anzahl und Winkelstellungen charakteristisch für bestimmte Kristalle sind. Jede Kikuchi-Linie kann ein Miller´sches Index von der Gitterebene, die es erzeugt hat, zugeordnet werden (Abbildung 3.5.3b) [107]. Mit Hilfe der EBSD-Messungen ist auch die

Identifizierung der intermetallischen Phasen möglich. Die Phasenidentifikation erfolgt mit Hilfe kristallografischer Datenbanken (z.B. HKL, NIST, ICSD) oder selbst erstellten Datensätzen. Alle nutzen Atompositionen und Kristallstrukturen für die Bestimmung.

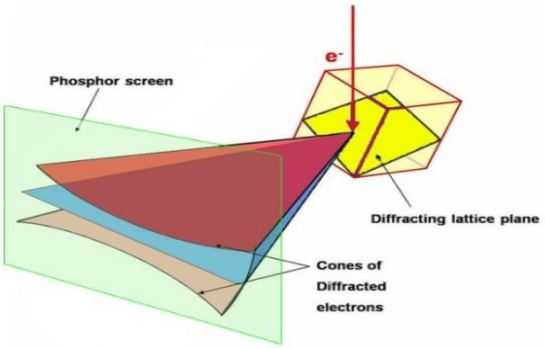


Abb. 3.5.1: Prinzip EBSD [107].

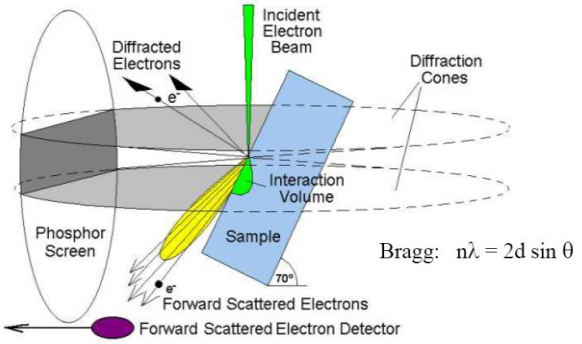


Abb. 3.5.2: Prinzip EBSD [107].

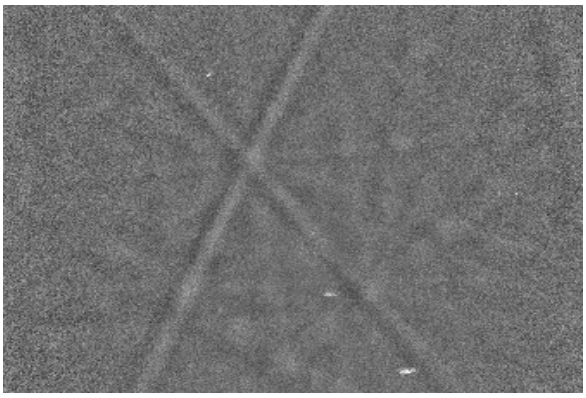


Abb. 3.5.3 a: Kikuchi-Linien von Cu_5Zn_8 [HSA]

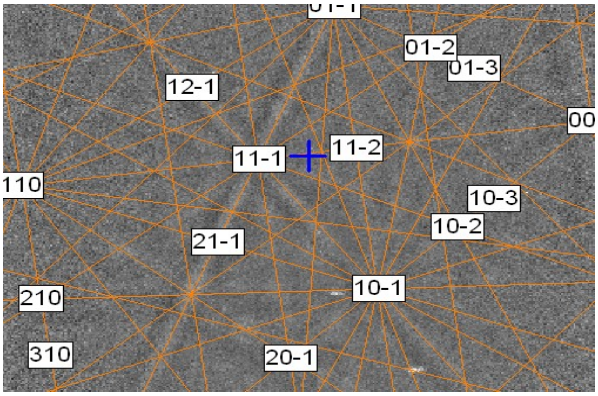


Abb. 3.5.3 b: Indexierung der Kikuchi-Linien Cu_5Zn_8 [HSA]

Mittels EBSD lassen sich sowohl der Einfluss von bevorzugten Kristallorientierungen auf anisotrope Werkstoffeigenschaften als auch die Vorgänge bei der Bildung von Grenzflächen, Kornwachstum, Spannungen und Rissbildung analysieren.

Die Beschreibung der Kornorientierungen im Gefüge kann graphisch mit Hilfe der Polfiguren oder mit der Orientierungs-Verteilungs-Funktion (Orientation Distribution Function ODF) dargestellt werden.

Polfiguren sind die weit verbreitete Art die Kristallstruktur darzustellen. Die Polfigur gibt die räumliche Verteilung der Netzebenennormalen {hkl}, Flächenpole genannt, aller Körner der untersuchten Probe in einer stereographischen Projektion wieder. Die Orientierung eines einzelnen Korns wird definiert durch die Position seiner Elementarzelle im Bezug zu einem Koordinatensystem. Für die Darstellung der stereographischen Projektion (Abb. 3.5.4) wird die Elementarzelle in die Mitte eines Koordinatensystems gelegt und von einer Lagenkugel umgeben. Die Schnittpunkte der Netzebenennormalen mit der oberen Fläche der Halbkugel werden anschließend mit dem Südpol der Kugel verbunden. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Aequatorialebene ergeben die Pole der entsprechenden Netzebenen [108, 109].

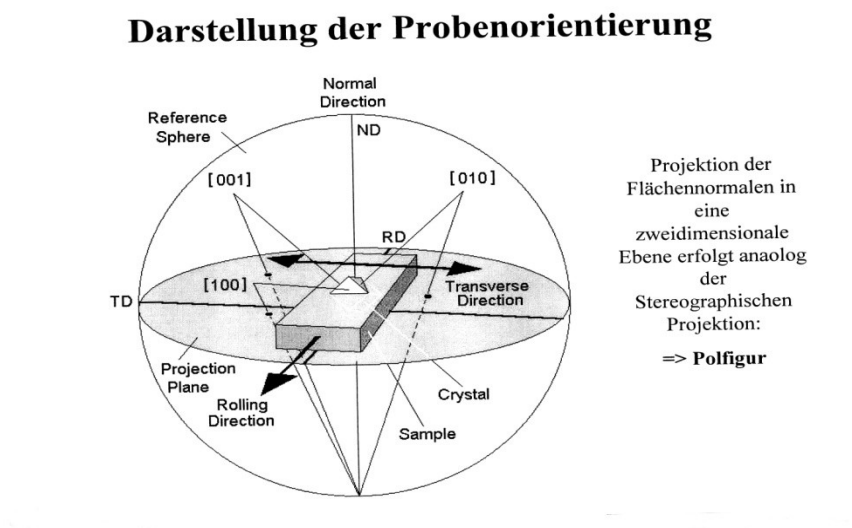


Abb. 3.5.4: Erstellung der Polfiguren [110]

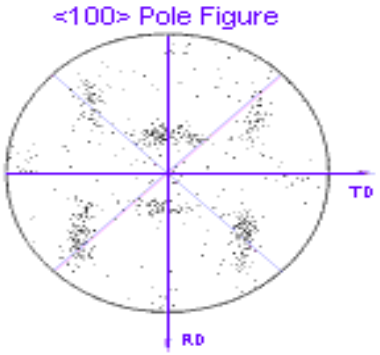


Abb. 3.5.5 a: Polykristall mit bevorzugter Orientierung [108]

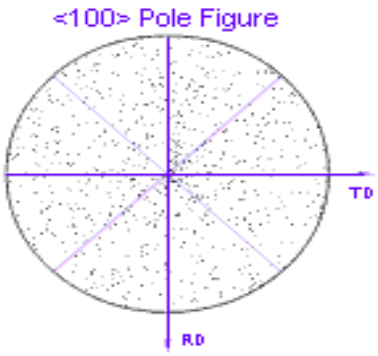


Abb. 3.5.5 b: Polykristall mit regelloser Orientierung [108]

Bei der Konstruktion der Polfigur wird für eine ausgewählte Netzebenenschar jedes Korns unter Benutzung des gleichen Bezugssystems eine stereographische Projektion erstellt und anschließend die Projektionen aller Körner additiv überlagert. Somit erfolgt eine Gewichtung der Netzebenen, die mit einer bestimmten Ausrichtung vorliegen (Abb. 3.5.5a). Bei regellos orientierten Körnern sind die Pole der Netzebenen über die gesamte Polfigur verteilt (Abb. 3.5.5b). In ähnlicher Weise ist es möglich, die Häufigkeit von allen Kristallrichtungen bezüglich einer festen Raumrichtung im stereographischen Standarddreieck des jeweils vorliegenden Kristallsystems anzugeben, was als inverse Polfigur bezeichnet wird (Abb. 3.5.6).

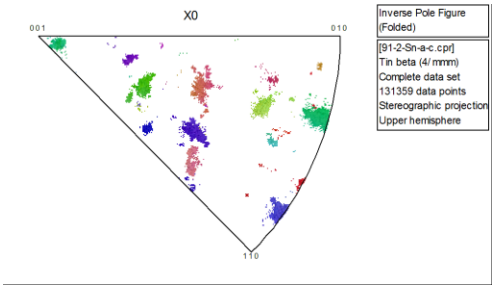


Abb. 3.5.6: Inverse Polfigur eines SnZn9Al1,5-Gefüges [HSA]

Die Orientierungs-Verteilungs-Funktion (ODF) gibt den Volumenanteil der Körner mit einer bestimmten Orientierung in einem sehr kleinen Probenvolumen an. Die ODF wird aus den Polfiguren oder mit Hilfe der Euler-Winkel graphisch dargestellt.

Die Eulerwinkel bieten die Möglichkeit, die Orientierung eines Körpers in einem Koordinatensystem anzugeben. Sie werden durch nacheinander geführte Drehungen um die Kristallachsen x, y, z erhalten, so dass ein Kristall parallel zum Koordinatensystem orientiert wird. Die drei Winkel φ1, ϕ und φ2, die durch diese Drehungen erhalten werden, definieren eindeutig die Orientierung des Kristalls. Die Euler-Winkel sind wie folgt definiert [108]:
φ1: Drehung um die Kristall- z-Achse
ϕ : Drehung um die Kristall-x-Achse
φ2: Drehung um die gekippte Kristall-z-Achse
Somit kann die Orientierung als ein Punkt im Orientierungsraum, dem Euler-Raum, aufgefasst werden. Aus der Überlagerung der Orientierungen verschiedener Körner ergeben sich Punktewolken im Orientierungsraum, aus deren Lage und Dichte die Textur des Materials bestimmt werden kann [108].

3.6 Prinzip der Nanohärte

3.6.1 Grundlagen der Nanohärteprüfung

Härte ist der Widerstand, den ein Werkstoff dem Eindringen eines anderen härteren Körpers entgegensetzt. Dieser Widerstand ist von der wirkenden Kraft, der Form des Prüfkörpers und der Prüfzeit abhängig. Aus diesem Grund sind die Geometrie des Eindringkörpers und die Prüfkraft bei dem Eindringverfahren genormt [111]. Ein Prüfkörper dringt in den zu prüfenden Werkstoff ein und bewirkt eine plastische Verformung. Der Härtewert wird häufig als Quotient von aufgebrachter Prüfkraft P zur Oberfläche A des Härteeindruckes festgelegt.

$$H = P/A$$

In Abbildung 3.6.1a ist als Beispiel die REM-Aufnahme eines Härteeindrucks mit einer Vickers-Pyramide dargestellt. In Abbildung 3.6.1b ist die Vickerspyramide, mit einem Halböffnungswinkel α=68° und d die Flächendiagonalen, angegeben. Die Härtewerte werden immer auf das jeweilige Testverfahren bezogen und nur Ergebnisse eines Testverfahrens sind, wenn Last, Zeit und Geometrie des Prüfkörpers übereinstimmen, vergleichbar. Die konventionellen Härtemessverfahren (z. B. Brinell, Vickers, Knoop) werden problematisch, wenn die angebrachte Kraft und dadurch auch die Eindrucksflächen sehr klein sind, da das Vermessen des Härteeindrucks Schwierigkeiten bereitet und mit großen Fehlern behaftet ist.

Bei der instrumentierten Eindringprüfung mit kleinen Lasten werden dagegen kontinuierlich Kraft und Eindringtiefe des Prüfkörpers registriert. Dadurch wird die elastische und die plastische Verformung des Werkstoffs berücksichtigt. Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften bei Eindringtiefen von bis zu wenigen Nanometern ist auf diese Weise möglich, da Härte und Elastizitätsmodul aus der aufgezeichneten Kraft-Eindring-Kurve bestimmt werden können (Abbildungen 3.6.2-3.6.4). Die Sprünge in der Belastungskurve, wie zum Beispiel in der Abbildung 3.6.4, sind Hinweise auf plastische Verformung. Ebenfalls sind Streckgrenzen ($R_{p0,2}$-Grenzen) oder Kriechparameter der Proben aus den Nanohärtemessungen bestimmbar.

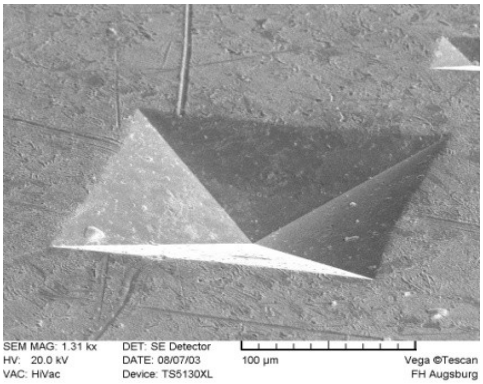


Abb. 3.6.1 a: Härteeindruck mit einer Vickers-Pyramide (REM-Aufnahme HSA)

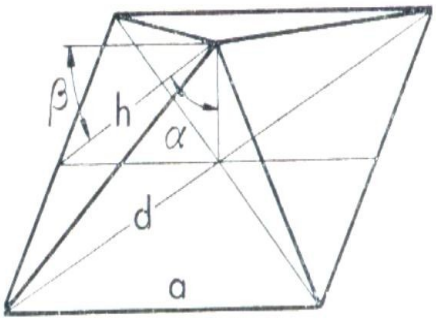


Abb. 3.6.1 b: Vickers-Pyramide [111]

Die geometrischen Formen der Prüfkörper bei der Nanohärte-Messung sind die gleichen wie bei den konventionellen Härteprüfverfahren:

- Vickers-Pyramide (Diamant-Pyramide mit quadratischer Grundfläche und 136° Öffnungs-Winkel)
- Berkovich-Pyramide (Diamant-Pyramide mit dreiseitiger Grundfläche und 142,3° Öffnungs-Winkel)
- Konische Indenter
- Würfelecke
- Kugel

Für die Nanohärteprüfung hat sich vor allem der Berkovich-Indenter durchgesetzt, da es zur Analyse von sehr kleinen Bereichen wie Phasen, Ausscheidungen, Phasengrenzen oder dünnen Filmen gut geeignet ist. Außerdem ist er einfach herstellbar und sehr widerstandsfähig. Der Halböffnungswinkel des Berkovich-Indenters beträgt 65,3°. Der Vickers-Indenter hat einen Halböffnungswinkel von 68°. Vickers- und Berkovich-Indenter haben nahezu die gleiche Kontaktfläche. Die konischen Indenter sind schwerer zu fertigen und zeigen Verrundungen im Spitzenbereich, was zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Kontaktfläche führen.

Die Messwerte von Härte, Elastizitätsmodul und Streckgrenze werden nach den theoretischen Ansätzen von Oliver und Pharr bestimmt [112, 113]. In den Abbildungen 3.6.2 und 3.6.3 wird die schematische Darstellung der Oberfläche während des Belastungs- und Entlastungsvorgangs bzw. die Kraft-Eindring-Kurve mit ihren wichtigen Kenngrößen gezeigt. Dabei sind P_{max} die maximale Kraft, h_{max} die maximale Eindringtiefe, h_c die Kontakttiefe des Indenters mit der Probe und h_f die Eindringtiefe nach Entlastung.

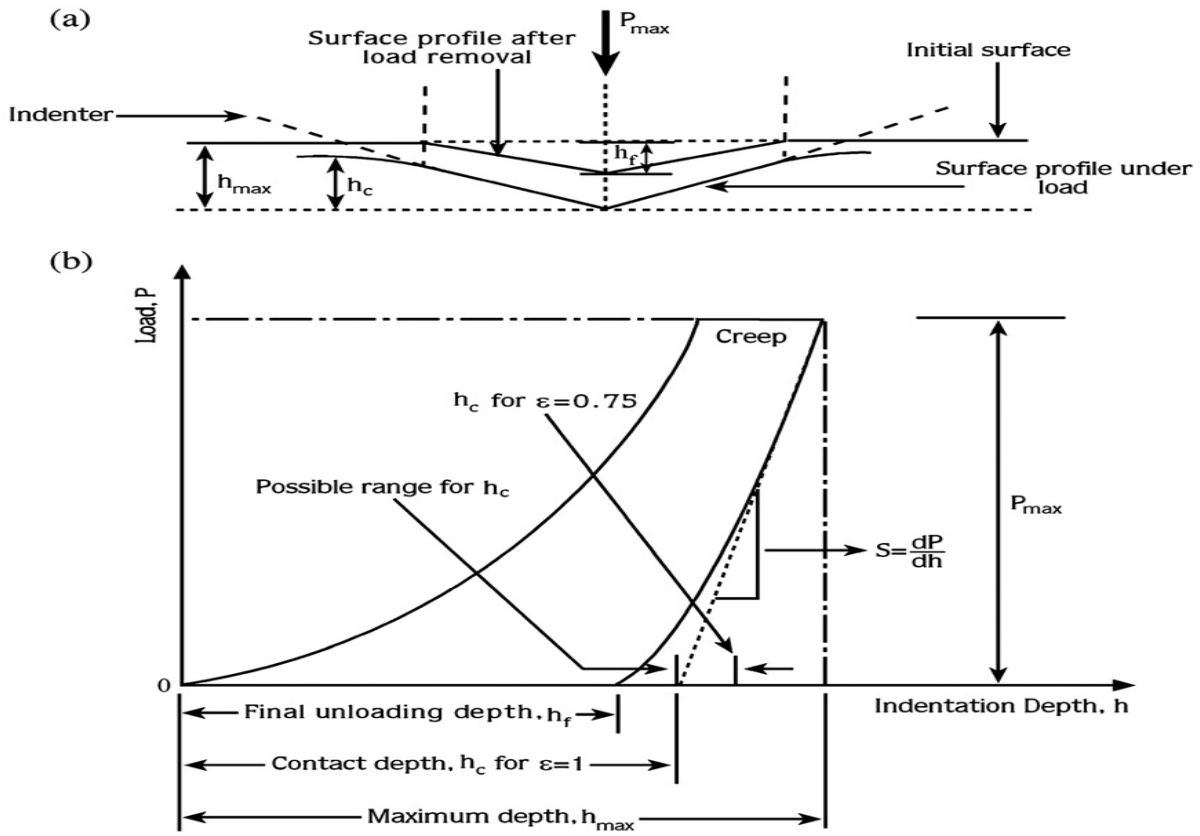


Abb. 3.6.2: Schematische Darstellung der Oberfläche während des Belastungs- und Entlastungsvorgangs [114]

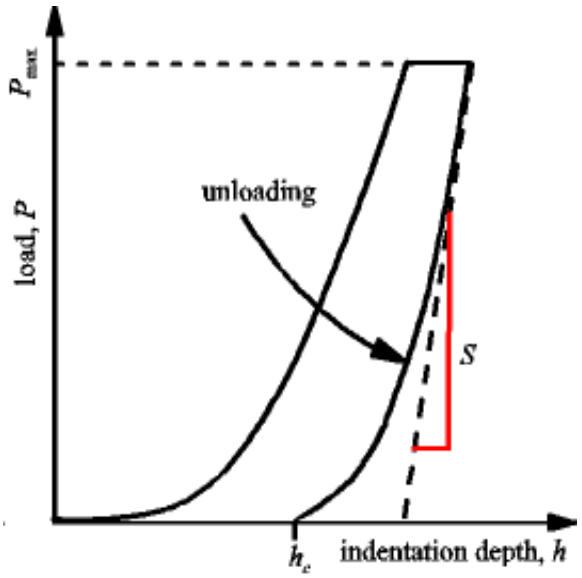


Abb. 3.6.3: Belastungs-und Entlastungskurven bei der Nanohärteprüfung [114]

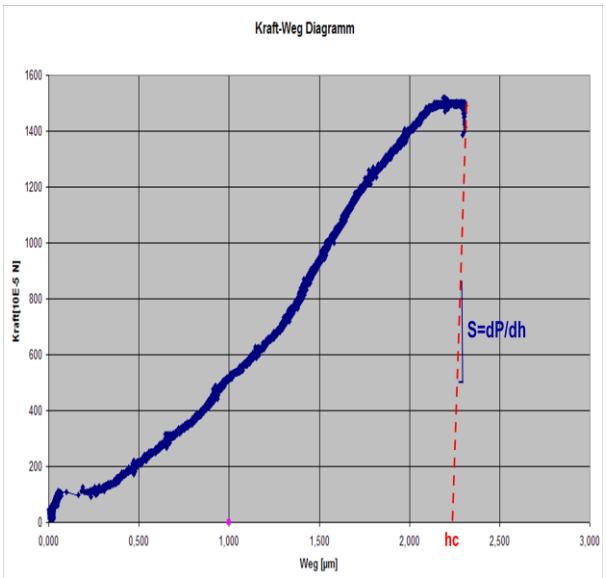


Abb. 3.6.4: Kraft-Weg-Diagramm an einem β-Sn-Kristall [HSA]

Die Steifigkeit S, die den Widerstand eines Körpers gegen elastische Verformung beschreibt, kann als Steigung der Entlastungskurve bestimmt werden.

$$S = \frac{dP}{dh}$$

$$S = 2E_r\sqrt{Aproj/\pi}$$

wobei A_{proj} die projizierte Kontaktfläche und E_r der reduzierte E-Modul sind. Der reduzierte E-Modul E_r ist aus den elastischen Kenngrößen des Indenter- und Probenmaterials definiert:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

wobei E und E_i die E-Module des zu prüfenden Materials bzw. des Indenters sind. ν und ν_i sind die Querkontraktionszahl (Poisson-Zahl) des zu prüfenden Materials bzw. des Indenters. Für Metalle liegt ν zwischen 0,3 und 0,35. Für Diamant sind die E_i =1141 GPa und ν_i=0,07 [114].

Die projizierte Kontaktfläche A_{proj} wird durch eine Flächenfunktion $A_{proj}=f(h_c)$ beschrieben und indenterspezifisch berechnet. Für ein Vickers-Indenter ist die Kontaktfläche als Funktion der Eindringtiefe:

$A_V= 4h_c^2\tan^2(68°) = 24{,}504\cdot h_c^2$ [114,115]

Die Kontaktfläche des Berkovich-Indenters wird berechnet als:

$A_B= 3\sqrt{3}h_c^2\tan^2(65{,}3°) = 24{,}56\cdot h_c^2$ [114, 115]

Somit weisen die Vickers- und die Berkovich-Indentern nahezu die gleiche Kontaktflächenfunktion auf.

Die Nanohärte HN wird gerechnet als: $\mathrm{HN} = \frac{\mathrm{P}}{24{,}504\cdot \mathrm{h_c^2}}$ oder $\mathrm{HN} = \frac{\mathrm{P}}{24{,}56\cdot \mathrm{h_c^2}}$

Die „klassische“ Vickershärte HV wird mit der Formel: $\mathrm{HV}= 1{,}8544\,\frac{\mathrm{P'}}{\mathrm{d^2}}$ berechnet, wobei P´ die Kraft in kp und d die Diagonalen des Eindrucks in µm sind. Die Längen der Diagonalen sind zur Tiefe des Eindrucks h_c um den Faktor 7 größer und somit ergibt sich die Berechnung der Vickershärte HV als Funktion der Eindruckstiefe:

$$\mathrm{HV}= 1{,}8544\frac{P'}{(7h_c)2} \quad [114]$$

Die Kontakttiefe h_c wird aus der Kraft-Eindringkurve bestimmt:

$$h_c= h_{max} - \varepsilon\cdot \frac{\mathrm{Pmax}}{\mathrm{S}}$$

wobei ε eine Konstante ist, die von der Indentergeometrie abhängt. Für Vickers-Indenter beträgt ε= 0,72; für Berkovich-Indenter ist ε= 0,75.

Die Bestimmungsgleichungen für die Werkstoffparameter sind somit [111, 116]:

Reduzierter E-Modul E_r: $E_r = \frac{dP}{dh}\frac{1}{2h_c}\frac{1}{\beta}\sqrt{\frac{\pi}{24{,}5}}$

β ist ein geometrieabhängiger Korrekturfaktor des Prüfkörpers, der die Oberflächendeformation am Kontaktflächenrand beschreibt und beträgt:

- β=1,012 für ein Vickers-Indenter;
- β=1,034 für ein Berkovich-Indenter

Streckgrenze σ_y:

$$\sigma_y = \frac{\sqrt{3}}{2(1+\alpha)} HN$$

α ist der äquivalenter Kegelwinkel und wird in rad angegeben:

- α = 70,2996° äquivalenter Kegelwinkel für den Vickers-Indenter
- α = 70,32° äquivalenter Kegelwinkel für den Berkovich-Indenter

Die Umrechnung der HV- und HN-Werte erfolgt nach:

HV = 94,5 ·HN [GPa]

HN [GPa] = $\frac{HV}{94,5}$

3.6.2 Einflussfaktoren auf die Bestimmung der Härte

Bei der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften durch Nanohärtemessungen sind bei kleiner werdenden Eidringtiefen unterschiedliche Faktoren, die die Härte beeinflussen, festgestellt worden.

In der Literatur wird bei den Härtemessungen häufig ein Größeneffekt erwähnt. Unter dem Größeneffekt („Indentation- size- effect“, ISE) wird bei der Härtemessung verstanden, dass bei gleichbleibender Probe die Härtewerte mit absinkender Prüfkraft größer sind. Das Material scheint bei kleinen Eindringtiefen härter als bei größeren zu sein [119, 120]. Bei der Härteprüfung entwickelt sich in dem Wirkbereich des Indenters eine elastische und plastische Verformungszone. Das Volumen dieser Verformungszone ist von der angebrachten Last abhängig (Abb. 3.6.5). Bei sehr kleinen Lasten kann sich diese Zone nicht vollständig entwickeln, die Eindrucktiefe ist so klein, dass die gemessenen Härtewerte etwas höher erscheinen. Wenn die zu prüfenden Teile sehr klein sind, muss sichergestellt werden, dass die Verformung innerhalb des zu messenden Teils liegt. Bei zu hohen Lasten kann die Verformungszone größer als die zu prüfenden Teile sein, so dass falsche Werte ermittelt werden. Deshalb darf die maximale Eindringtiefe 1/7 der Probendicke nicht überschreiten (d=1/7t, s. Abb. 3.6.5).

Ebenfalls sind die Nanohärtewerte und die Elastizitätsmodule der Materialien von der Belastungsgeschwindigkeit abhängig [122]. Beim Vergleich der Härtewerte ist deshalb darauf zu achten, dass die Prüfbedingungen vergleichbar sind.

Die Präparation der Probenoberfläche spielt eine wichtige Rolle bei der Nanohärteprüfung. Kleine Unebenheiten der Probenoberfläche können gleich groß mit den Eindringkörpern des Prüfgerätes sein. Außerdem können Schleif- und Poliervorgänge, zum Beispiel mittels Ionenätzen, Materialabtrag und eine Verfestigung der Probenoberfläche bewirken [117].

Bei allen Härtemessungen sowohl in makro- als auch in mikroskopischen Verfahren kann um den Eindruck ein Einsinken („sink in“) oder Aufheben („pile up“) der Ränder stattfinden, die bei der Bestimmung der Kontaktfläche berücksichtigt werden müssen (s. S. 36 ε-Wert). Dieser Effekt kann bei spröden oder verfestigten Materialien vernachlässigt werden [117].

Eine hohe Belastungsrate kann dazu führen, dass die Verformungszone um den Indenter nicht vollständig ausgebildet werden kann. Dadurch sind die Härtewerte höher als bei niedrigeren Belastungsgraten [181]. Aus experimentellen Versuchen ist eine Berechnung der Verformungszone möglich, um daraus die richtigen Parameter bei der Nanoindentierung zu ermitteln [182].

Auf Grund der kleinen Eindringtiefen bei der Nanohärteprüfung werden häufig nur einkristalline Bereiche geprüft. Eigenschaften wie Härte, E-Modul, Streckgrenze oder Festigkeit sind aber anisotrop, was zu streuenden Werten bei der Nanoindentierung führen kann [118, 121]. Als Beispiel sind die E-Module für Sn-Einkristalle in Abhängigkeit der Orientierung der Kristalle in der Tabelle 3.6.1 angegeben [118].

Tabelle 3.6.1: *E-Module von Sn-Einkristallen [118]*

Orientierung	E-Modul [N/mm2]
[001]	86400
[110]	26800

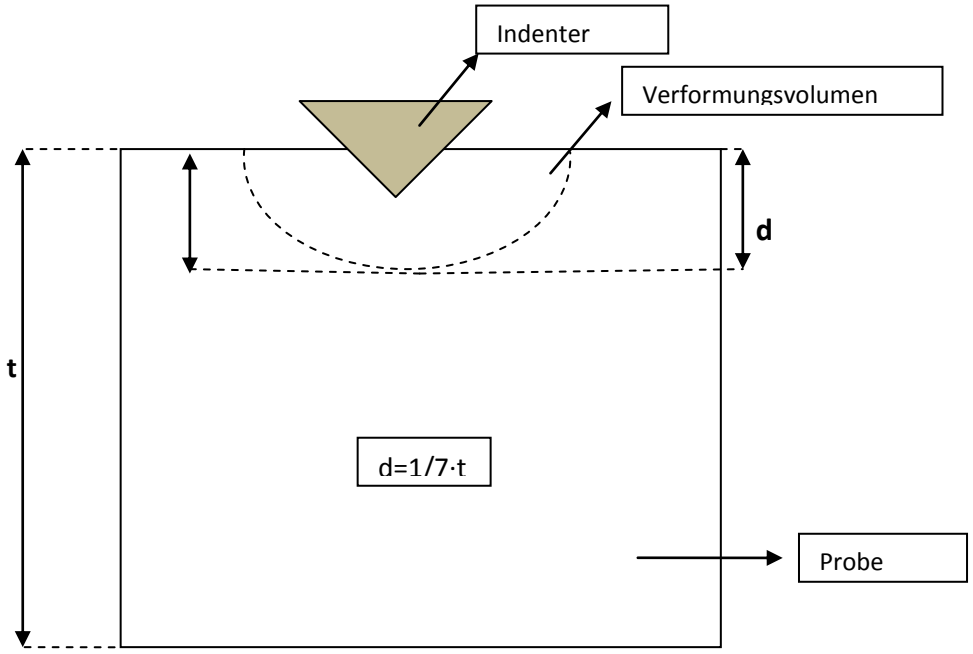


Abb. 3.6.5: Schematische Darstellung des elastisch-plastischen Spannungsfeldes unter einem Eindringkörper (Indenter)

4. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

4.1 Probenherstellung

Die verwendeten Legierungen, SnZn9 eutektisch und SnZn9Al1,5 wurden von der Firma J.L. Goslar GmbH & Co. KG in Goslar bezogen und wurden aus den reinen Legierungselementen hergestellt. Die Legierungen wurden in Dreikantstangen mit den Abmessungen 8x10x400 mm geliefert und weiter in dünne Folien mit 400 µm Dicke gewalzt. Außerdem wurden noch kleine Mengen (je 20 g) von weiteren aluminiumhaltigen Legierungen mit den Konzentrationen (Gew.%) SnZn9Al1,0, SnZnAl0,5, SnZn9Al0,1, SnZn9Al0,05 und SnZn9Al0,01 hergestellt. Diese Legierungen wurden durch Zulegieren von Aluminium zu der SnZn9-Schmelze bei 250 °C und ca. 10^{-2} bar Vakuum in Glasröhrchen hergestellt. Anschließend wurden sie für 72 Stunden bei 120 °C im Ofen homogenisiert. Diese Legierungen wurden ebenfalls in 0,4 mm Folien gewalzt und gestanzt. Sie wurden nur für Benetzungsversuche verwendet.

Für die Untersuchung des Volumeneinflusses auf die Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Substrat wurden aus den gewalzten Folien Plättchen mit einem Durchmesser von 10 mm, 2 mm und 0,4 mm gestanzt, dessen Volumen den Lotvolumina auf Leiterplatten nahe kommen. Die 10 mm- und 2 mm-Plättchen wurden in der HS-Augsburg, die 0,4 mm-Plättchen an der TU-Dresden gestanzt. Volumen und Masse der Proben sind in Tabelle 4.1.1 angegeben.

Für die Umschmelzversuche wurden Leiterplatten angefertigt mit Pads in der gleichen Größe wie die Lotplatten, mit einem Durchmesser von 10 mm, 2 mm und 0,4 mm. Die Kupferschichten der Leiterplatten haben eine Dicke von 30 µm und wurden mit einer 400 nm Zinnschicht, oder mit einer 400 nm Nickelschicht und 400 nm Gold- oder 100 nm Goldschicht metallisiert. Diese Leiterplatten wurden von der Fa. Kubatronik-Leiterplatten GmbH Geislingen bezogen.

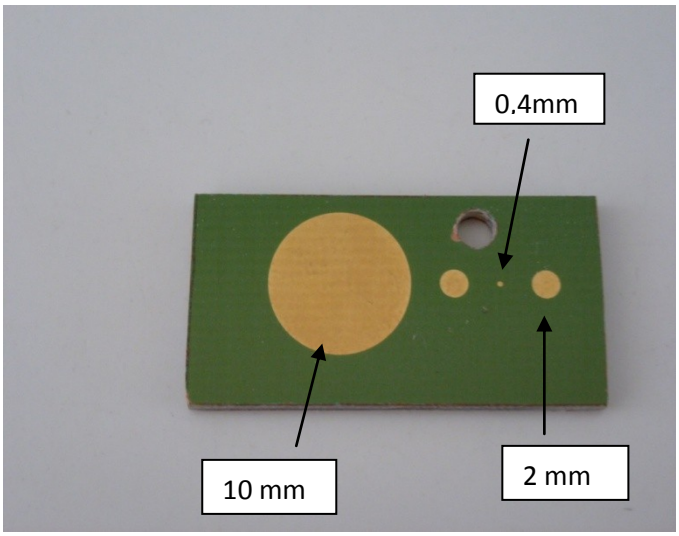


Abb. 4.1.1: Leiterplatte mit Ni/Au Oberfläche

Tabelle 4.1.1: *Volumen und Massen der Lotplatten*

Durchmesser	**Volumen [mm^3]**	**Masse [mg]**
10 mm	31,44	229,5
2 mm	1,3	9,5
0,4 mm	0,05	0,365

4.2 Umschmelzbedingungen und Alterungsversuche

Die Lotplättchen wurden in einem Umschmelzofen, Modell LTS350 der Firma Linkam Scientific Instruments Ltd (Abb. 4.2.1), auf die Leiterplatten umgeschmolzen. Die eutektische SnZn9-Legierung hat einen Schmelzpunkt von 198,5 °C, die aluminiumhaltigen Legierungen schmelzen bei ca. 199 °C. Die Erwärmung der Heizplatte erfolgte mit einer Aufheizrate von 30 °C pro Minute bis 240 °C. Für die Messung der Temperatur direkt in der Probe wurde zusätzlich ein Thermoelement angebracht. Bei der Temperatur der Heizplatte von 240 °C erreichte die Temperatur der Probe 220 -225 °C. Bei dieser Temperatur wurde es eine Minute gehalten und anschließend bis 160 °C mit einer Abkühlgeschwindigkeit ca. 5 K/Sekunde abgekühlt. Danach wurde langsam bis Raumtemperatur mit ca. 1-2 K/Sekunde weiter abgekühlt. Das Temperaturprofil beim Umschmelzen der Proben ist in der Abbildung 4.2.2 dargestellt. Die abgekühlten Proben wurden anschließend mit Wasser und Alkohol gereinigt, um die Flussmittelreste zu entfernen.
Für die Alterungsversuche wurden die Proben einer Wärmebehandlung unterzogen. Die Temperaturauslagerung erfolgte bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für 500, 1000, 2000 und 3000 Stunden. Für die weiteren Untersuchungen wurden die Proben sowohl nach dem Umschmelzen als auch nach den Wärmebehandlungen im Querprofil abgeschnitten und zu metallographischen Schliffen verarbeitet. In Abbildung 4.2.3 ist eine schematische Darstellung der Proben skizziert.

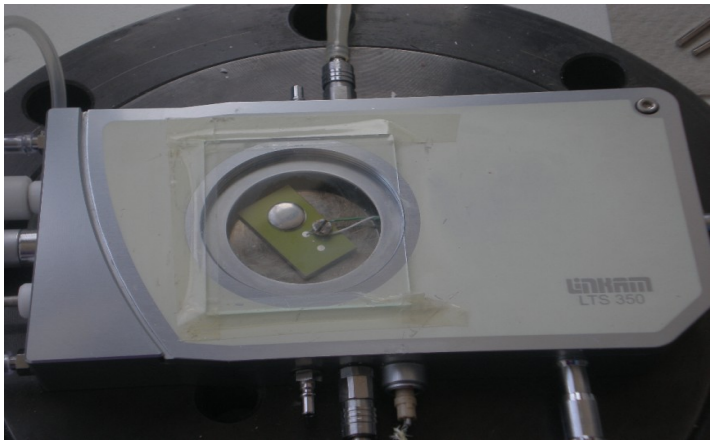


Abb. 4.2.1: Umschmelzofen mit vorbereiteter Leiterplatte M: 1:2

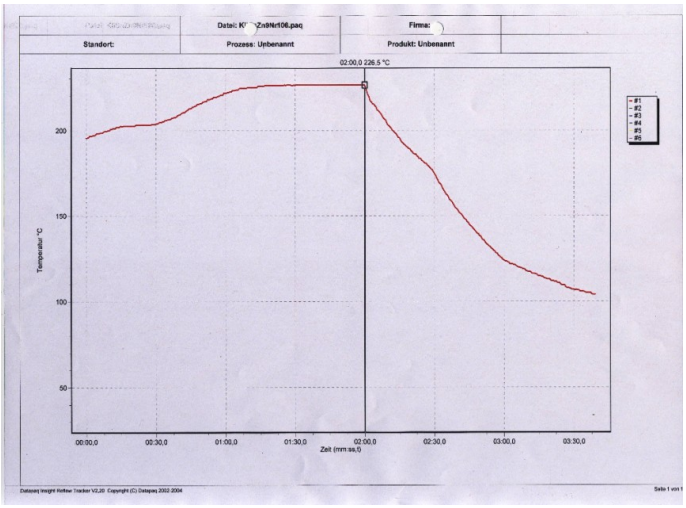


Abb. 4.2.2: Beispiel des Temperaturprofils beim Umschmelzen der Proben

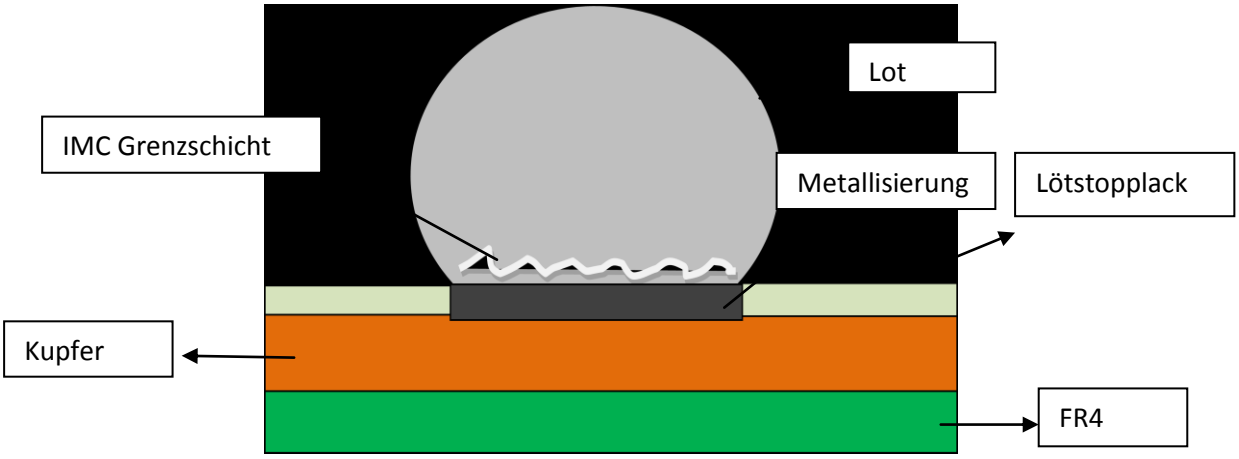


Abb. 4.2.3: Schematische Darstellung der Proben

4.3 Benetzungsversuche

Benetzbarkeit ist die Fähigkeit einer Flüssigkeit (flüssige Lotlegierung) sich über ein anderes Material, meistens ein Feststoff, auszubreiten. Sie ist nicht allein von der Lotzusammensetzung abhängig, sondern wird von Substrat, Oberflächenbeschaffenheit, Flussmittel, Temperatur und Zeit stark beeinflusst. Das Finden eines geeigneten Flussmittels für die Umschmelzversuche erwies sich als recht schwierig, vor allem für die aluminiumhaltigen Proben. Es wurden mehrere Flussmittel ausprobiert, wie Kolophonium (Abietinsäure), Salzsäurelösung 3%, $ZnCl_2$-Lösung (Zinkchlorid) und NH_4Cl-Lösung (Ammoniumchlorid) sowie ein aus dem Handel erworbenes Flussmittel der Firma Stannol GmbH Wuppertal mit der Bezeichnung „Lötwasser Nr. 1“. Letzteres hat die besten Benetzungsergebnisse gezeigt, so dass es auch für das Umschmelzen der SnZn9-Proben verwendet wurde.

Die aluminiumhaltigen Legierungen mit Al-Gehalten kleiner als 0,5 % konnten ebenfalls mit dem „Lötwasser Nr. 1“ umgeschmolzen werden. Die Lote mit einem Aluminiumgehalt größer als 0,5 %

konnten nicht mit diesem Flussmittel umgeschmolzen werden, da Aluminium ein sehr träges Oxid bildet, das mit diesem Flussmittel nicht reagiert. Für diese Proben konnte ein etwas aggressiveres Flussmittel, das für Weichlöten von Aluminium verwendet wird, gefunden werden. Mit dem Aluminium-Weichlotflussmittel F-LW2 der Firma Löttechnik24 in Dortmund konnte eine gute Benetzung erreicht werden.

Benetzungsuntersuchungen wurden in die Foundry Research Institute, Center for High Temperature Studies, Krakow, Poland durchgeführt.

Für die Bestimmung der Benetzbarkeit wurde die Methode des liegenden Tropfens (Sessile Drop Methode) verwendet. Diese Methode ist ein Verfahren, bei dem einen Tropfen einer Flüssigkeit mit Hilfe einer Kanüle auf einen Festkörper aufgebracht wird. Für die Beurteilung der Benetzbarkeit wird der Randwinkel **θ** gemessen (Abbildung 4.3.1). Sessile Drop Tests wurden für Snzn9-Lot mit dem „Lötwasser Nr. 1" und für SnZn9Al1,5 mit dem F-LW2 Flussmittel durchgeführt. Dafür wurden die 10 mm Lotplättchen auf den Leiterplatten bei 220 °C für 60 Sekunden geschmolzen und die Winkel zwischen Substrat und dem ausgebreiteten abgekühlten Lot gemessen (Abbildung 4.3.1). Der Kontaktwinkel **θ** ist ein quantitatives und qualitatives Maß für die Benetzbarkeit einer Lotlegierung auf einen Substrat. Die Benetzbarkeit ist um so besser, je kleiner der Winkel θ zwischen dem Substrat und dem ausgebreiteten Lot ist.
Die Ergebnisse der Benetzungsversuche sind in Tabelle 4.3.1 zusammengefasst.

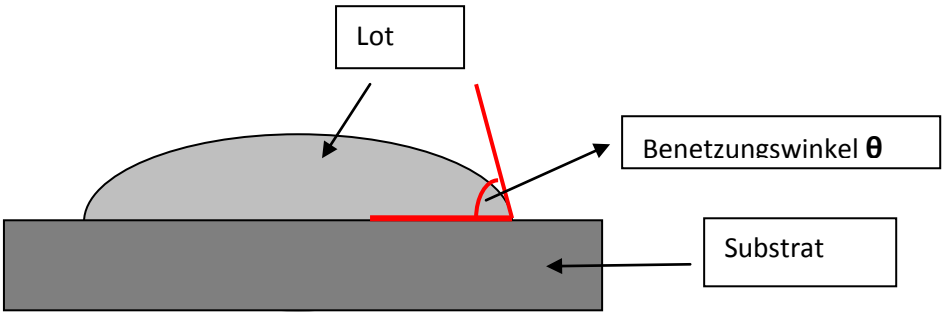
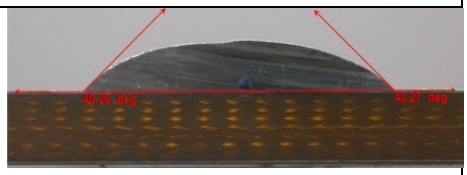


Abb. 4.3.1: Schematische Darstellung des Benetzungstests

Aus Tabelle 4.3.1 wird ersichtlich, dass alle Proben mit den verwendeten Flussmitteln, Lotwasser Nr.1 für SnZn9-Lot und F-LW2 für SnZn9Al1,5-Lot, sowohl auf die Cu/Sn- als auch auf die Cu/Ni/Au-Substrate eine gute Benetzbarkeit zeigen.
Das SnZnAl1,5-Lot mit dem Flussmittel F-LW2 benetzt beide Substrate besser als das SnZn9-Lot. Für beide Lote ist die Benetzung auf Cu/Ni/Au-Pads besser als auf Cu/Sn.

Tabelle 4.3.1: *Benetzungsversuche mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Loten auf Cu/Sn - und Cu/Ni/Au-Substraten [Foundry Research Institute, Center for High Temperature Studies, Krakow, Poland]*

Lot	Substrat	Flussmittel	Θ [°]	Abbildung
SnZn9	Cu/Sn	Lötwasser Nr.1	40	
SnZn9	Cu/Ni/Au	Lötwasser Nr.1	35	
SnZn9Al1,5	Cu/Sn	F-LW2	35	
SnZn9Al1,5	Cu/Ni/Au	F-LW2	30	

4.4 Vollmaterial IMC´s

Für die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wie Härte, Elastizitätsmodul und Streckgrenze wurden auch einige intermetallische Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen hergestellt.

Die intermetallischen Verbindungen Cu_5Zn_8, $CuZn_3$, $CuZn_5$, $NiZn_3$, $AuZn_3$ und $(Ni_{0,5}\,Au_{0,5})Zn_3$ wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien durch Schmelzen der reinen Metalle hergestellt. Zur Homogenisierung der Proben wurden sie in Quarzglas unter Vakuum versiegelt und anschließend 29 Tage geglüht. Die Glühtemperaturen sind für die einzelnen intermetallischen Phasen in Tabelle 4.4.1 angegeben.
Für Gefügeuntersuchungen, EBSD-Messungen und Nanohärteprüfung wurden die Proben abgeschnitten und zu metallographischen Schliffen verarbeitet.

Für die Charakterisierung dieser Verbindungen wurden an der HS Augsburg Dichtemessungen durchgeführt. Die Werte wurden aus drei Messungen je intermetallische Verbindung ermittelt und sind in Tabelle 4.4.2 angegeben. Vergleichswerte für die Dichte dieser intermetallischen Phasen konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Für die Verbindungen Cu_5Zn_8 und $CuZn_5$ wurde die Dichte, unter der Annahme berechnet, dass das gesamte verwendete Kupfer in die jeweilige Phase umgewandelt wurde [126]. Die so berechneten Werte betragen 10,84 g/cm^3 für die Cu_5Zn_8-Phase und 7,64 g/cm^3 für die $CuZn_5$-Phase. Diese berechneten Werte liegen höher als die von uns

experimentell gemessenen Werte. Für die Dichte der anderen IMC´s konnten keine Literaturangaben gefunden werden.

Tabelle 4.4.1: *Glühtemperaturen der Vollmaterialphasen*

IMC	Glühtemperatur
Cu_5Zn_8	750 °C
$CuZn_3$	600 °C
$CuZn_5$	400 °C
$NiZn_3$	750 °C
$AuZn_3$	450 °C
$(Ni_{0,5}\,Au_{0,5})Zn_3$	450 °C

Tabelle 4.4.2: *Dichte der Vollmaterial IMC´s*

IMC	Dichte [g/cm^3]
Cu_5Zn_8	7,52
$AuZn_3$	10,54
$NiZn_3$	6,81
$(Ni_{0,5}\,Au_{0,5})Zn_3$	8,46

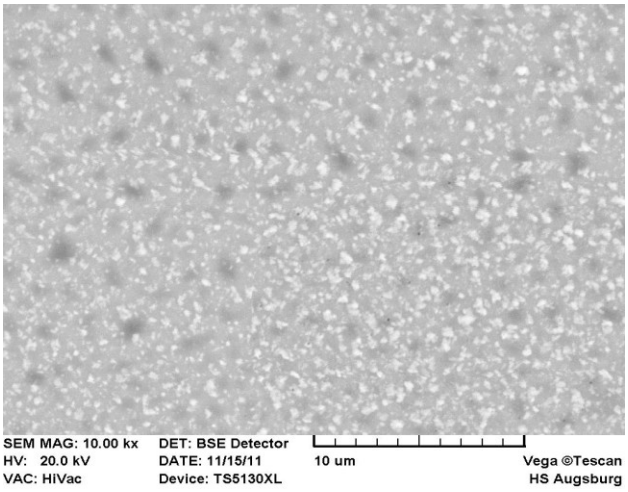


Abb. 4.4.1: Gefügebild der $AuZn_3$-Probe

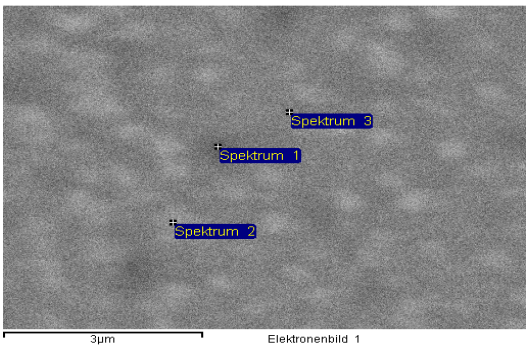


Abb. 4.4.2: EDX-Messpunkte der $AuZn_3$-Probe

Die Gefüge-Untersuchungen der Schliffe haben gezeigt, dass nur die Cu_5Zn_8, $NiZn_3$ und $(AuNi)Zn_3$-Phasen homogen sind. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen, mittels EDX-Analyse bestimmt, entspricht den berechneten Werten. Die $AuZn_3$-Probe ist inhomogen und besteht aus zwei Arten von IMC´s, die sich nur geringfügig in der Zusammensetzung unterscheiden. Wie schon in Kap. 3.2 gezeigt, sind die intermetallischen Phasen in bestimmten Konzentrationsbereichen stabil, so dass die stöchiometrische Formel nicht genau der Zusammensetzung der Verbindungen entspricht. Das Gefüge der $AuZn_3$-Probe ist in der Abbildung 4.4.1, EDX-Messungen in Abb. 4.4.2 und in der Tabelle 4.4.3 angegeben. Die hellen Bereiche haben einen höheren Au-Gehalt (ca. 54- 55,5 Gew. % Au) als

die dunklen Bereiche (50- 52 Gew. % Au). Die hellen Bereiche entsprechen der γ1-Phase, die in einem Konzentrationsbereich von 45-50 Gew. % Zn stabil ist. Die dunkleren Bereiche, mit einer Zusammensetzung von ca. 48 Gew. % Zn und 52 Gew. % Au, entsprechen der γ2-Phase $AuZn_3$.
Die $CuZn_3$- sowie die $CuZn_5$-Proben sind ebenfalls inhomogen und enthalten neben den Grund-Phasen auch die β-Phase CuZn. Aus diesem Grund wurden die letzten zwei Proben nicht weiter untersucht.

Tabelle 4.4.3: *EDX-Analyse der intermetallischen Phase $AuZn_3$*

Spektrum	Zn (Gew.%)	Au (Gew.%)
Spektrum 1	47,20	52,80
Spektrum 2	45,62	54,38
Spektrum 3	44,47	55,53

4.5 Metallographische Untersuchungen

Die Gefüge- und Mikrostrukturuntersuchungen wurden mittels Lichtmikroskopie und Raster Elektronen Mikroskopie (REM) durchgeführt. Das verwendete Lichtmikroskop Zeiss Axio ist ausgestattet mit einer Kamera Olympus Color View III und einem Bildverarbeitungssystem Olympus Analysis 5.0.
Das REM ist ein TESCAN VEGA TS 5130 XL von der Firma EOS, ausgestattet mit SE-, BSE-Detektor sowie einem Röntgendetektor für die Energie Dispersive Röntgen Analyse (EDX). Der EDX-Detektor (mit Si-Halbleiter Kristall) wurde von der Firma Oxford Instruments hergestellt und funktioniert mit flüssiger Stickstoffkühlung.
Die Schichtdicke der Phasen an der Grenze Lot-Substrat wurde an 2 oder 3 REM-Aufnahmen (je nach Größe der Proben) mit 30 äquidistanten Messpunkten gemessen. Die EDX-Spektren wurden bei 20 kV Spannung aufgenommen. Für die Bestimmung der Elementkonzentrationen im Lotvolumen wurden je vier Flächenmessungen bei gleichen Vergrößerungen durchgeführt (Abb.4.5.1).

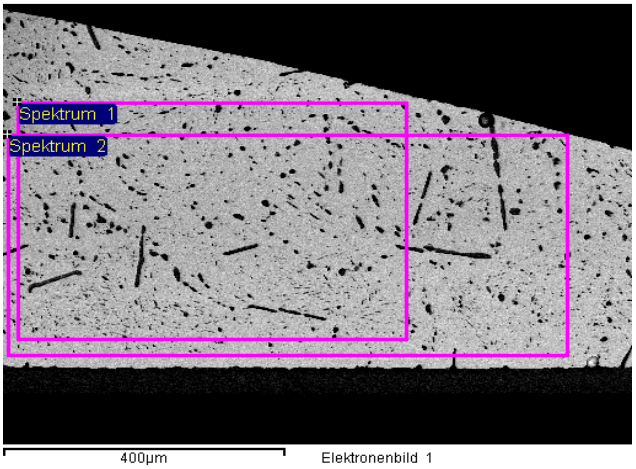


Abb. 4.5.1: Prinzip der Flächenmessungen im Lot

4.6 Kristallografische Untersuchungen

Die EBSD-Messungen wurden mit einem Detektor der Firma Oxford Instruments, eingebaut in einem Tescan MIRA/LM Feldemission Elektronen Mikroskop (Abbildung 4.6.1) der Firma EOS, durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 15 kV oder 20 kV, einem Arbeitsabstand von 13 -15 mm unter einer Kippung der Proben von 70° (Abbildung 4.6.2). Vor den EBSD-Messungen wurden die Proben Ionen poliert und mit einer Kohlenstoffschicht von 3 nm beschichtet. Dafür wurde ein PECS (Precision Etching & Coating System) Ionenätzgerät der Firma Gatan verwendet.

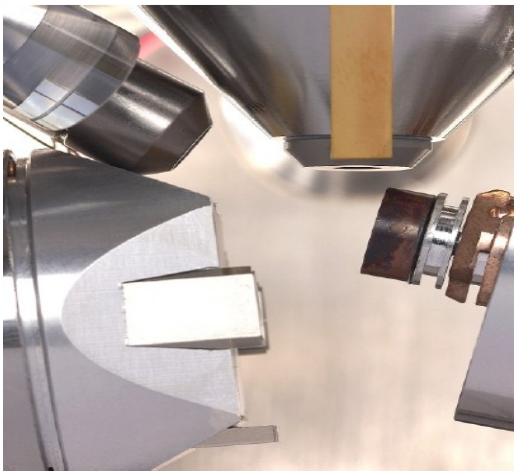


Abb. 4.6.1: Feldemission Elektronen Mikroskop [EOS] **Abb. 4.6.2: EBSD-Detektor mit gekippten Probe [EOS]**

4.7 Nanohärtemessungen und Prüfbedingungen

4.7.1 Messgeräte

Die Nanohärtemessungen wurden mit einem an der Hochschule Augsburg entwickelten Doppelkopf-Nanohärteprüfer (DINO), sowie an der TU-Berlin, Institut für Mechanik, Fachbereich Kontinuumsmechanik und Materialtheorie, mit einem kommerziellen Nanohärteprüfer MM-NT600 der Firma Micromaterials durchgeführt.
Der Doppelkopf Nanohärteprüfer besteht aus zwei Indentern, einem Vickers-Indenter und einem flachen, zylindrischen Indenter (Firma Synton MDP AG, Schweiz) mit einem Durchmesser von 6 µm (Abbildung 4.7.1 und 4.7.2) und er kann sowohl in ein Lichtmikroskop (Leitz, Aristomet) als auch in ein REM eingebaut werden.

Die Wegmessung erfolgt berührungslos mittels eines chromatischen Sensors, der über den Indenter geschwenkt wird. Das Licht wird in Abhängigkeit von seiner Wellenlänge in verschiedenen Abständen zum Spiegel an Ende des Indenters fokussiert. Das Spektrum des reflektierten Lichts zeigt einen charakteristischen Peak bei einer bestimmten Wellenlänge, aus der der Abstand zum Spiegel definiert wird. Damit wird die Ausgangslage des Indenters definiert und dessen Bewegung beim Eindringen in den Prüfkörper kann mit hoher Auflösung (3-5 nm) gemessen werden. Der piezoelektrisch betriebene Probentisch erlaubt eine Positionierung der Proben in einem Bereich < 0,5 µm.

Aus den Kraft-Weg-Kurven werden die mechanischen Parameter Härte, E_r-Modul und Streckgrenze bestimmt. Die Last wird kontrolliert über ein elektromagnetisches System aufgebracht, in dem die Absenkgeschwindigkeit, die Eindrückgeschwindigkeit und die Haltezeit variieren und den einzelnen Werkstoffen angepasst werden können. Der Lastbereich geht von 50 µN bis 20 mN. Der flache Indenter dient zur Messung der Matrixeigenschaften. Bei der Bestimmung der mechanischen Parameter von harten Phasen in einer weichen Matrix werden an derselben Stelle Kraft-Weg-Kurven beider Indenter gemessen und dann voneinander subtrahiert.

Der Messablauf am Doppelkopf-Nanohärteprüfer ist wie folgt:

- Ausrichtung der optischen und mechanischen Achsen (Weg des Indenters)
- Einschwenken eines 1000-fachen long-distance Objektivs zur exakten Positionierung der Messachse über das zu prüfende Objekt (kleinste Messfläche ca. 1 µm Durchmesser)
- Ausschwenken des Objektivs und Einfahren des Indenters in die o. g. Achse
- Positionierung des chromatischen Wegsensors über den Indenter (Indenter besitzt hochreflektierende Oberfläche)
- Herabsenken des Indenters, Belastung und gleichzeitige Wegmessung
- Messung von Kraft-Zeit- und Weg-Zeit-Diagrammen und daraus Ermittlung der Kraft-Weg-Diagramme

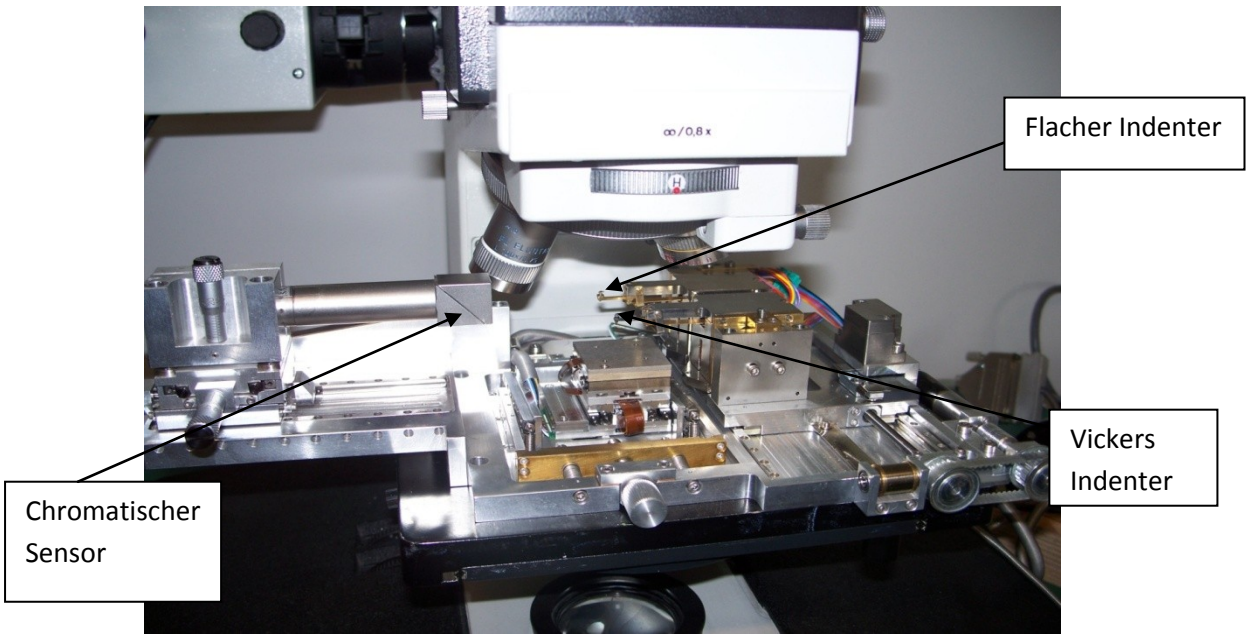


Abb. 4.7.1: Doppelkopf-Nanohärteprüfer mit zwei Indentern in einem Lichtmikroskop M: 1:3 [HSA]

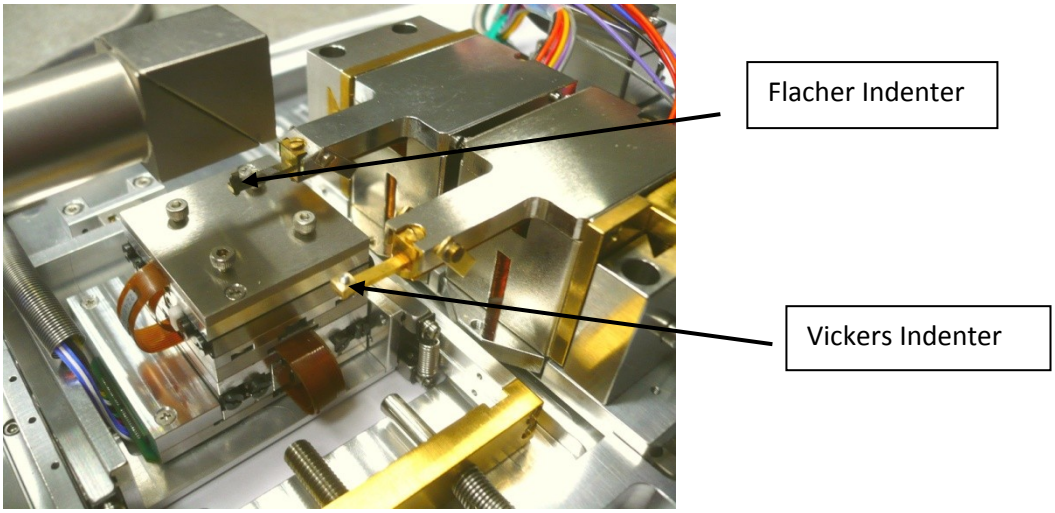


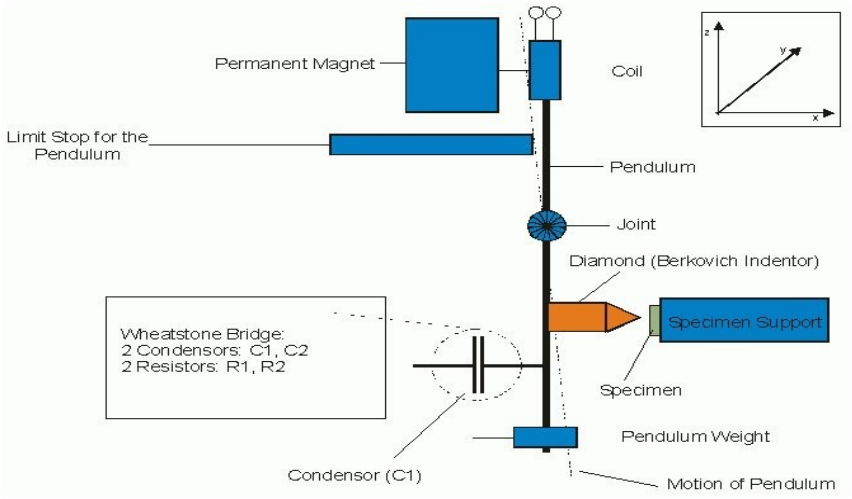
Abb. 4.7.2: Doppelkopf Nanohärteprüfer Detailansicht M: 1:1 [HSA]

Weitere Nanohärtemessungen wurden an der TU Berlin, mit einem Nanohärteprüfer der Firma Micromaterials Typ MM-NT600 durchgeführt. In der Abbildung 4.7.3 sind der schematischen Aufbau sowie ein Detailansicht des Gerätes dargestellt. Die Kraft wird durch eine Kombination Dauermagnet-Spule im oberen Teil des Aufbaus erzeugt. Durch eine Pendelbewegung wird die aufgebrachte Kraft auf die Probe übertragen. Der Pendelweg wird über eine Wheatstonebrücke bestimmt. Die Kraft sowie die Eindringtiefe werden berührungsfrei, elektronisch gemessen. Die Messbereiche für Kraft liegen bei 0,1-60mN und 0,1-500 mN, die für Weg bei 1-1000 nm und 1- 4000 nm. Um die Treffsicherheit zu erhöhen wird in das zu prüfende Gebiet ein Feld von Eindrücken platziert. Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte einer Phase muss dann der entsprechende Bereich herausgefiltert werden.

In der Tabelle 4.7.1 sind die wichtigsten Prüfparameter der beiden Meßsysteme zusammengefasst:

Tabelle 4.7.1: *Prüfbedingungen für die Bestimmung der Nanohärte im Vergleich HSA-TUB*

	HSA	**TUB**
Indenter	Vickers	Berkovich
Lastaufbringung	Kraftgeregelt	Kraftgeregelt
Last [mN]	2 – 5	5 - 85
Absenkgeschwindigkeit [µm/s]	10	P_{max}-abhängig
Eindringgeschwindigkeit [mN/s]	0,01	0,10 - 2,5
Haltezeit [s]	10	30



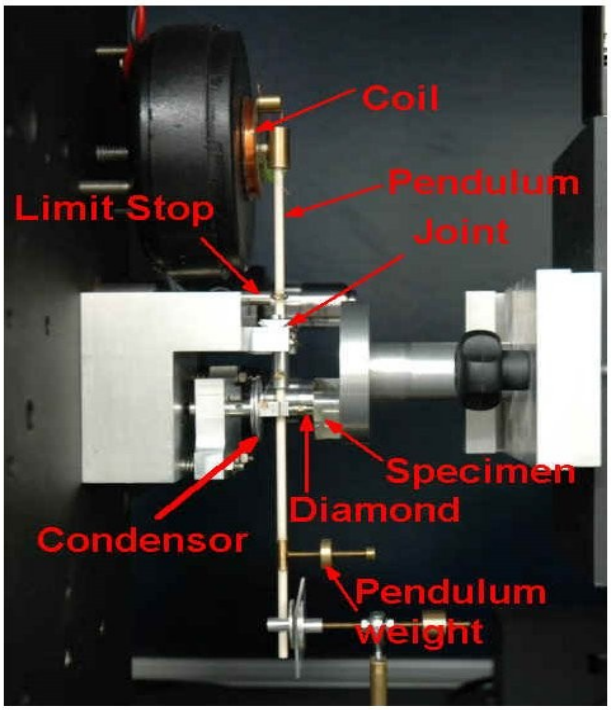


Abb. 4.7.3: Nanohärteprüfer MM-NT600 [Micromaterials]

Die Belastungs- und Entlastungsraten (TU Berlin) sind wie folgt den Lasten angepasst:

P_{max}: 0,2mN => 0,10mN/s

P_{max}: 0,5mN => 0,15 mN/s

P_{max}: 10mN => 0,30 mN/s

P_{max}: 20mN => 0,60 mN/s

P_{max}: 40mN =>1,20 mN/s

P_{max}: 60mN =>2, 00 mN/s

P_{max}: 80mN => 2,50 mN/s

Die Kraftregelung wird abgebrochen:

- beim Erreichen der Maximallast
- beim maximalen Tiefenwert, zum Beispiel bei sehr weichen Materialien

4.7.2 Proben

Die Nanohärtemessungen wurden an Vollmaterialphasen und in den Phasen im Umschmelzgefüge durchgeführt. Die Vollmaterialphasen wurden an der Universität Wien (s. Kap.4.4) erstellt. Es wurden die Phasen erstellt, die in einer SnZn-Lötstelle auftreten (s. Tab. 4.7.2).

Tabelle 4.7.2: *Zusammenfassung der geprüften IMC` s; Bulkproben und in den Lötverbindungen*

IMC	Bulkprobe	IMC im Lot
Cu_5Zn_8	x	x
$AuZn_3$	x	x
$NiZn_3$	x	-
$(Ni_{0,5}\,Au_{0,5})Zn_3$	x	x

Die Bulkproben wurden als Referenz betrachtet, um etwaige Einflüsse im Lot (dünne harte Phase in weicher Matrix) zu erklären. Für die Ermittlung der mechanischen Parameter wurden bei verschiedenen Lasten je Sechszehn Indentierungen durchgeführt.

Um eine integrale Härte im Lotvolumen zu bestimmen, wurden zusätzlich Mikrohärteprüfungen nach Vickers mit einem Härteprüfgerät Z 3.2A der Firma Zwick durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer Last von 1,96 N (200 Pond).

4.7.3 Kalibrierung des Nanoindenters

Die Härte ist als Quotient aus P_{max} und der projizierten Fläche A_{proj} des verbleibenden Eindrucks definiert. Für die Bestimmung der projizierten Kontaktfläche A_{proj} müssen folgende Kalibrierumgen durchgeführt werden:

- Compliance
- Indenterprofil (Diamond Area Function, DAF)
- Nullpunktkorrektur
- Kriechen bei konstanter Last

Für die Kalibrierung werden Werkstoffe, deren Härte und E-Module bekannt sind, benutzt. In dieser Arbeit wurden als Kalibrierwerkstoffe Siliziumdioxid (fused silica), Stahl EN31 feinkörnig, Kupfer und Zinn verwendet. Bei Kupfer und Zinn muss auf die Anisotropie geachtet werden. Die Härtewerte und die E_r-Module der Kalibriermaterialien sind in Tabelle 4.7.3 angegeben.

Tabelle 4.7.3: *Härtewerte HN und reduziertes E-Modul E_r für die zur Kalibrierung verwendeten Materialien*

Material	Härte HN [GPa]	Er-Modul [GPa]
Siliziumdioxid	8,85 ± 0,25	69,2±1,4
Stahl EN31 feinkörnig	8,52±0,36	191,5± ± 5,7
Kupfer Cu anisotrop	1,79±0,27	132,7±10,4
Zinn Sn anisotrop	0,11±0,05	46,7 ±24,4

Im ersten Schritt wird aus der maximalen Last P_{max} jedes Eindrucks und der bekannten Härte des Kalibriermaterials die Fläche des Indenters A_{Kal} bestimmt. Aus der Entlastungskurve wird die Steifigkeit der Probe und der Maschine bei maximaler Eindringtiefe h_{max} ermittelt, die weiter für die Bestimmung der Kontakttiefe h_c verwendet wird.

Oberflächendeformationen und Ausrundungen der Indenterspitze können zu Fehler bei der Messung der projizierten Kontaktfläche führen. Diese Oberflächenunregelmäßigkeiten können über die Anpassung einer Korrekturfunktion ermittelt werden. Die Gleichung $A_{proj} = A+ B(h_c) + C(h_c)^2 + D(h_c)^3 + E (h_c)^4 + F(h_c)^5$ zeigt, im Form eines Polynomansatzes, die Korrekturfaktoren A-F für DAF.

Die „contact compliance" C beschreibt die Nachgiebigkeit der Probe C_s und der Prüfvorrichtung C_f („frame compliance") ($C=C_s +C_f$) und wird als $C = \frac{1}{S}$ definiert, wobei die Steifigkeit S aus der Entlastungskurve bestimmt wird. Die Bestimmung von C_f erfolgt aus den bekannten E_r-Modul-Wert und der projizierten Kontaktfläche des Kalibriermaterials A_{kal} nach der Formel:

$$C_f=\frac{\sqrt{\pi}}{2\cdot Er\sqrt{\mathrm{Akal}}}$$

Die frame compliance $\mathbf{C_f}$ wird von dem Gerät automatisch ermittelt.

Die Kontakttiefe h_c wird in Abhängigkeit der maximalen Eindringtiefe und der frame compliance aus der Entlastungskurve korrigiert (Kap. 3.6.1).

$h_c= h_{max}- \varepsilon (h_{max}-h_t)$

$f(h) = A_E(h-P\cdot C_f) 2 + B_E(h-P\cdot C_f) + C_E$

mit h_{max} maximale Tiefe, h_t totale Tiefe, ε Indenter-Geometriefaktor, P ist die Kraft, C_f die frame compliance und A_E-C_E die Korrekturfaktoren für die Entlastungskurve. Für einen Berkovich-Indenter ist der Geometriefaktor ε =0,75.

Die Nullpunktkorrektur erfolgt dadurch, dass der Nullpunkt der Belastungskurve durch Extrapolation definiert wird.

Die Korrektur der Kriechkurve erfolgt mit einem visko-elastischen Ansatz [183]. Für die Kriechkorrektur werden Messungen bei verschiedenen Belastungsraten und unterschiedliche Haltezeiten an die verwendeten Kalibriermaterialien durchgeführt. In Rahmen dieser Arbeit wird auf die Deduktion dieser Korrektur nicht weiter eingegangen. Details zu den Korrektur- und Kalibrierprozeduren kann man aus den Dissertationsarbeiten von J. Sterthaus [184] und A. Häse [117] entnehmen.

Die korrigierte Flächenfunktion, die mit Hilfe der Kontakttiefe h_c ermittelt wird, repräsentiert dann die reale projizierte Fläche, mit der die Bestimmung der Härte und des E-Moduls für andere zu untersuchende Werkstoffe möglich wird.

5. ERGEBNISSE

5.1. SnZn9-Kupfer/Zinn Substrat

5.1.1 Mikrostruktur SnZn9 –Cu/Sn Substrat

Die eutektische Legierung SnZn9 besteht aus einem β-Zinn Matrix und feinen zinkreichen Nadeln. Nach dem Umschmelzen der Legierung auf einem Pad mit Kupfer-Zinn-Oberfläche entstehen drei Schichten, die aus verschiedenen intermetallischen Phasen gebildet sind. Die Abbildungen 5.1.1a-c zeigen die Mikrostruktur der SnZn9-Legierung und die Schichten an der Grenzfläche Lot-Kupfer nach dem Umschmelzen. Bei der 0,4 mm Probe ist in der Nähe der gebildeten Schichten ein höherer Zink-Verbrauch zu beobachten. Dadurch wird die restliche Legierung übereutektisch, was zur Bildung von Zinndendriten führt.

In der Reihenfolge der Schichtbildung laufen die Reaktionen bei den drei unterschiedlichen Volumina ähnlich ab. Lediglich die Schichtdicke ist bei den größeren Proben geringfügig dünner als bei der kleinen. Mittels EDX-Analyse konnten die gebildeten intermetallischen Verbindungen identifiziert werden als $CuZn_5$ zur Lotseite, Cu_6Sn_5 zur Kupferseite und Cu_5Zn_8 dazwischen. Die Cu_5Zn_8 Schicht ist nicht kompakt, sondern enthält in allen Proben kleine Mengen an Zinn. Die Werte aus den EDX-Messungen (Tabelle 5.1.1) stimmen gut mit der gerechneten Zusammensetzung dieser Verbindungen überein. In Abbildung 5.1.2 ist als Beispiel das Spektrum der $CuZn_5$-Phase dargestellt. Da diese Schicht sehr dünn ist, erscheinen im Spektrum dieser Phase auch sehr kleine Mengen von Zinn aus dem angrenzenden Lot. Diese wurden aus dem Spektrum entfernt.

Tabelle 5.1.1: *Zusammensetzung der IMC´s aus Analysewerten und berechnet*

IMC	Cu-Gehalt (gemessen) Gew.%	Cu-Gehalt (berechnet) Gew.%	Zn-Gehalt (gemessen) Gew.%	Zn-Gehalt (berechnet) Gew.%	Sn-Gehalt (gemessen) Gew.%	Sn-Gehalt (berechnet) Gew. %
Cu_5Zn_8	32,90	37,77	67.10	62,23	-	-
$CuZn_5$	18,42	16,26	81,58	83,74	-	-
Cu_6Sn_5	38,24	39,04	-	-	61,76	60,96

Die Schichtdicken der einzelnen intermetallischen Phasen sind in der Tabelle 5.1.2 aufgelistet. Wie aus der Tabelle 5.1.2 zu ersehen ist, ist bei allen Proben das Hauptreaktionsprodukt an der Grenzfläche Lot-Cu/Sn mit größeren Schichtdicken die Cu_5Zn_8 intermetallische Phase.

Tabelle 5.1.2: *Schichtdicke der IMC´s nach dem Umschmelzen SnZn9-Lot und Cu/Sn-Substrat*

IMC	d [µm]		
	10 mm	**2 mm**	**0,4 mm**
$CuZn_5$	0,5±0,1	0,5±0,1	0,5±0,2
Cu_5Zn_8	4±0,5	4,5±0,3	4,5±0,4
Cu_6Sn_5	0,6±0,2	0,7±0,2	0,6±0,3

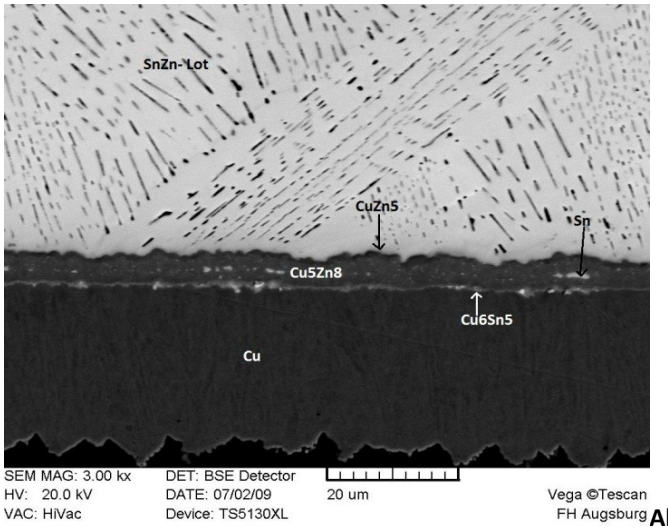


Abb.5.1.1 a

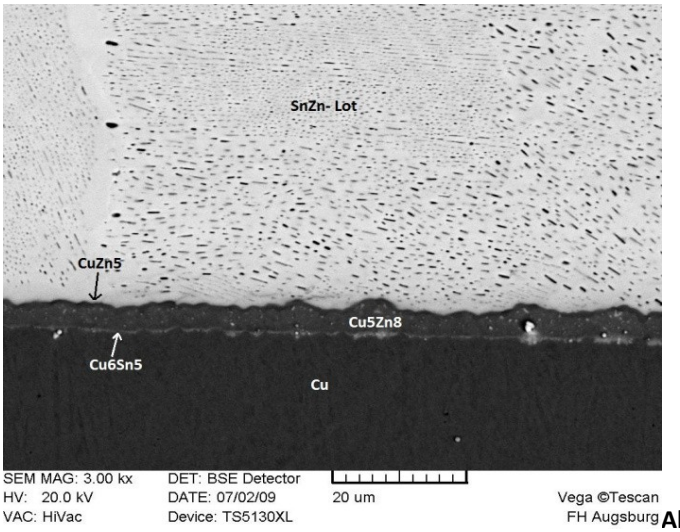


Abb. 5.1.1 b

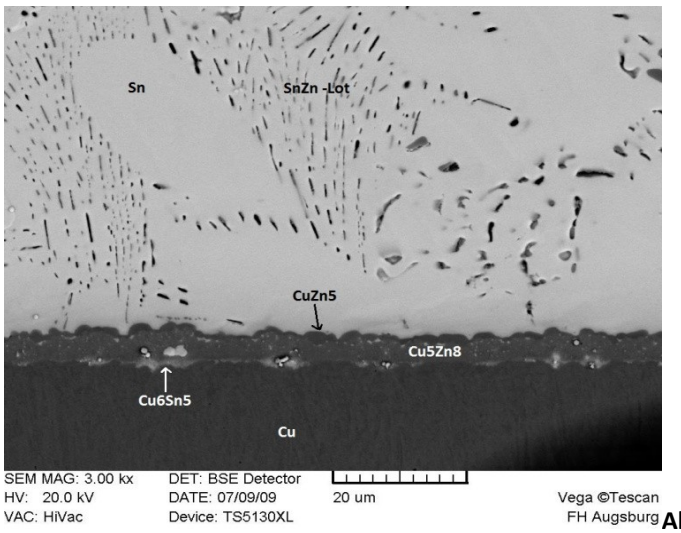
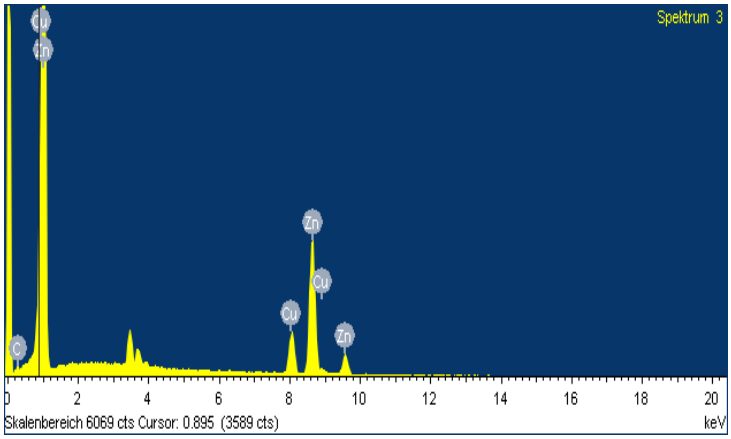


Abb. 5.1.1 c

Abb. 5.1.1: Mikrostruktur und Grenzschichten nach dem Umschmelzen SnZn9-Cu/Sn-Substrat (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)



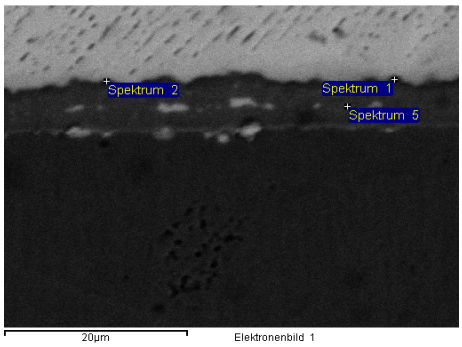


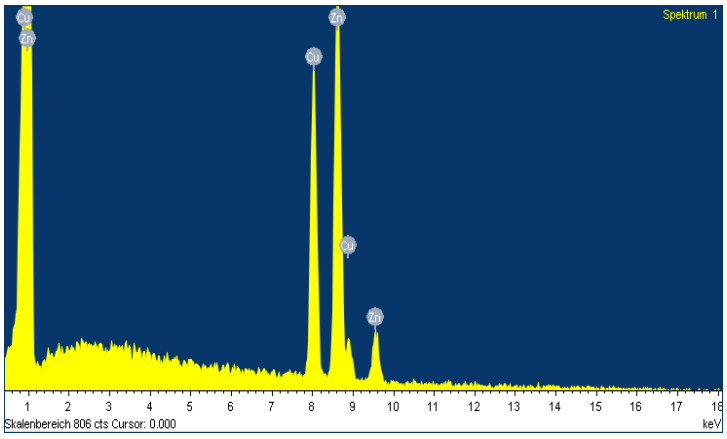
Abb. 5.1.2: EDX-Spektrum und Messbereiche für die $CuZn_5$ -Phase nach dem Umschmelzen

5.1.2 Phasenkinetik SnZn9-Cu/Sn Substrat

Die Temperaturauslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für 500, 1000, 2000 und 3000 Stunden führt zu weiteren Reaktionen an der Grenzfläche und im Lotvolumen. Nach 500 Stunden verschwinden bei allen Temperaturen sowohl die $CuZn_5$- als auch die Cu_6Sn_6-Phasen und die einzige Phase, die zurückbleibt, ist Cu_5Zn_8. Von der Cu_6Sn_5-Schicht bleiben nur sehr kleine „Inseln“ zurück. In Tabelle 5.1.3 und in Abb. 5.1.3 sind, als Beispiel, die Analysewerte und ein Spektrum der gealterten 10 mm Probe nach 500 Stunden bei 150 °C dargestellt.

Tabelle 5.1.3: *EDX Messwerte an der Grenzschicht Cu-Lot (Cu_5Zn_8 -Phase)*

Spektrum	Cu (Gew%)	Zn(Gew.%)	Sn(Gew.%)
Spektrum 1	36.96	63.04	-
Spektrum 2	36.61	63.39	-
Spektrum 3	36.48	61.28	2.24



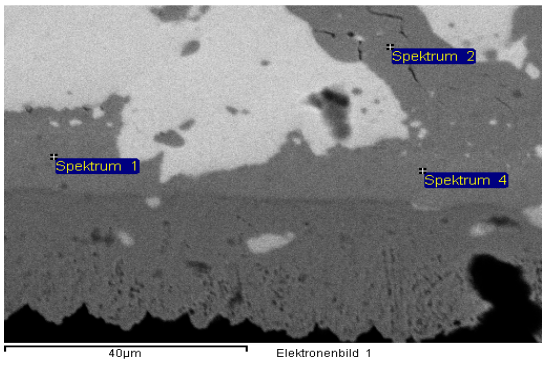


Abb. 5.1.3: EDX-Spektrum mit den Messpunkten für die 10 mm Probe nach 500 Stunden Alterung bei 150 °C

Die Zinkatome diffundieren zu der Grenzfläche und reagieren mit dem $CuZn_5$ und mit dem Cu zu Cu_5Zn_8. Da diese Reaktionen stufenweise ablaufen, in Abhängigkeit der Cu und Zn-Konzentrationen, ist die Cu_5Zn_8-Schicht nicht kompakt, so dass auch Zinn in die Grenzschicht hinein diffundieren kann. Innerhalb der Cu_5Zn_8-Schicht entstehen dadurch kleine Sn-Inseln, die umso größer sind, je höher die Temperatur ist. Bei allen Proben nimmt die Dicke der Grenzschichten zu, was darauf hindeutet, dass sowohl die Kupfer- als auch die Zinkatome durch diese Schichten durch diffundieren. Abbildung 5.1.4 zeigt als Beispiel die Grenzschicht der 10 mm Probe nach 500 Stunden Alterung bei 150 °C. Die Aktivierungsenergie der Diffusion von Sn in einer Cu-Matrix (177 kJ/mol) ist höher als die Aktivierungsenergie der Diffusion von Cu in einer Sn-Matrix (33,02 kJ/mol), was auf eine höhere Mobilität der Cu-Atome schließen lässt [101]. Ebenso ist die Aktivierungsenergie der Diffusion von Zn in reinem Sn mit 50,2 kJ/mol höher als die von Cu [123]. Diese Werte zeigen, dass sowohl die Kupferatome als auch die Zinkatome schnell durch die Sn-Matrix diffundieren können und dadurch auch bevorzugt CuZn- an Stelle der CuSn-Phasen entstehen.

Die weiteren Reaktionen zwischen Zink und Kupfer im Lotvolumen bei den untersuchten Proben bestätigen diese Literaturangaben. Das Kupfer diffundiert durch die Cu_5Zn_8-Schicht und verbindet sich mit dem Zink im Lotvolumen zu weiteren IMC´s. Dadurch entstehen im Lot drei gut erkennbare Bereiche, welche, die Diffusionswege des Kupfers und die dadurch an Kupfer angereicherte Zonen widerspiegeln. Oberhalb der Cu_5Zn_8-Schicht entsteht ein Bereich (I), der große rundliche Cu_5Zn_8-Phasen enthält (Abb. 5.1.5). In diesem Bereich sind die Zinknadeln nicht mehr zu sehen. Die ursprüngliche Zinkkonzentration nimmt aufgrund der Schichtbildung ab, die Kupferkonzentration dagegen nimmt aufgrund der weiteren Diffusion zu. Die diffundierten Kupferatome reagieren mit den vorhandenen Zinkatomen zu Cu_5Zn_8. Der zweite Bereich (II) oberhalb des ersten ist weniger ausgedehnt und besteht aus $CuZn_5$-Phasen, die den Zinknadeln sehr ähnlich sind, aber etwas breiter. Der dritte Bereich (III) besteht aus dem unveränderten Lot, wo in der Sn-Matrix die Zn-reiche Nadeln eingebettet sind. Dieser Bereich unterscheidet sich von den anderen durch seine feinere Mikrostruktur. C-M. Chen, C-H. Chen.und Co. [124, 125, 126] haben bei Versuchen mit SnZn9-Loten und Kupferfolien mit verschiedenen Dicken festgestellt, dass die Reaktionsprodukte zwischen Zink und Kupfer von der Cu-Dicke bzw. Cu-Konzentration abhängig sind. Die Reaktionsprodukte waren bei sehr dünnen (unter 3 µm) Cu-Folien die $CuZn_5$-Phasen, während bei den dickeren 10 µm und 6 µm Folien die Cu_5Zn_8-Phasen entstanden sind.

Im zweiten Bereich ist die Konzentration der Kupferatome niedriger und die Konzentration der Zinkatome ausreichend hoch um die $CuZn_5$-Phasen zu bilden. Bei Erhöhung der Wärmebehandlungs-Zeit gelangen weitere Cu-Atome ins Lot und reagieren mit den $CuZn_5$-Nadeln zu Cu_5Zn_8. Dadurch wird mit der Erhöhung der Zeit der Bereich I immer größer, während der Bereich II nach oben wandert und in der Größe fast unverändert bleibt. Der Bereich III wird durch die schnell diffundierten Kupferatome und die Reaktionen zwischen Kupfer und Zink im Lotvolumen immer kleiner. Bei den kleinen 0,4 mm-Proben dehnt sich der Bereich I schon nach 500 Stunden bei 150 °C im ganzen Lotvolumen aus, so dass die anderen zwei Bereiche nicht mehr erkennbar sind. Bei diesen Proben ist das Zink im Lot schon nach 500 Stunden vollständig in Cu_5Zn_8 umgewandelt. Dieses Verhalten zeigt, dass die Kupferatome schneller im SnZn-Lot diffundieren als die Zinkatome.

Bei dem kleinen Lotvolumen der 0,4 mm-Proben sind auf Grund der schnellen Cu-Diffusion und der kleineren Diffusionswege diese Stufenreaktionen schon nach 1000 Stunden beendet. Die Ausbildung dieser drei Bereiche im Lot ist bei diesen Proben nur bis 1000 Stunden zu sehen. Mit der Erhöhung der Auslagerungszeit ist im ganzen Lotvolumen nur der Bereich I zu sehen.

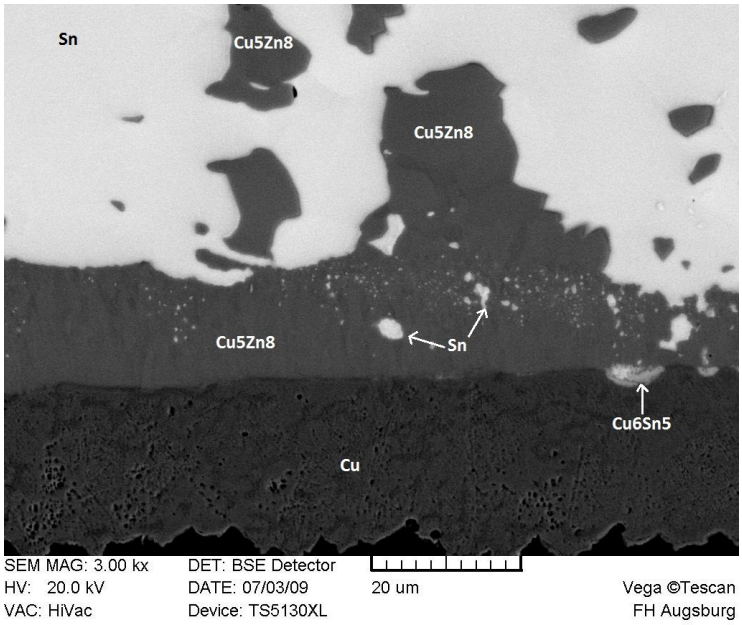


Abb. 5.1.4: Grenzfläche der 10 mm Probe nach 500 Stunden bei 150 °C

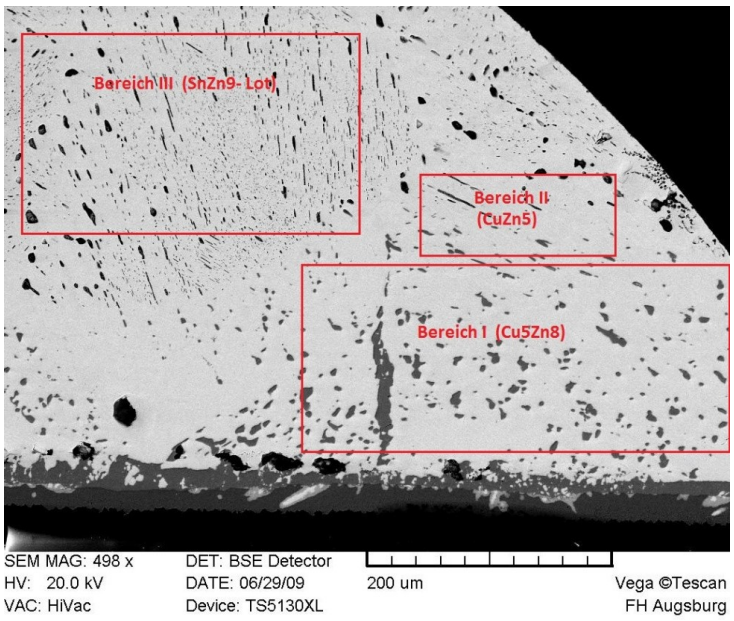


Abb. 5.1.5: Bereiche im Lot nach der Temperaturauslagerung

Das Schichtwachstum an der Grenzfläche Kupfer-SnZn9-Lot nach der Temperaturauslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C ist graphisch in den Abbildungen 5.1.6 a-c (Tabelle 5.1.8 Anhang A) dargestellt. Die Schichten sind nicht gleichmäßig ausgebildet, wodurch die Streuung der Schichtdickenwerte sehr groß ist (s. Tabelle 5.1.8 Anhang A). Dies kann auf die orientierungsabhängige Diffusion der Zinkatome im Zinn zurück zu führen sein. Die Streuung ist umso größer, je höher die Temperatur und Auslagerungszeit ist, da die Diffusion temperatur- und zeitabhängig ist. Auf Grund der Übersichtlichkeit wurden in den Diagrammen die Schichtdickenwerte ohne Streuung angegeben.

Die Erhöhung der Auslagerungszeit zeigt, dass die Reaktionen an der Lötstelle volumenabhängig sind. Bei den kleinen Lotvolumina erreicht die Cu_5Zn_8-Schicht bei 125 °C und 150 °C schon nach 500 Stunden einen Höchstwert von 7,5 µm durch den Verbrauch von Zn aus dem Lot. Durch die schnellere Diffusion des Kupfers finden die weiteren Reaktionen nur im Lotvolumen statt. Da bei 100 °C die Diffusion des Kupfers und Zinks langsamer ablaufen, wächst die Cu_5Zn_8-bei dieser Temperatur auch im kleinen Lotvolumen proportional zu der Alterungszeit. Die Schichtdicke erreicht aber auch hier einen Höchstwert von 7,5 µm, wie bei 125 °C und 150 °C.

Bei den größeren Lotvolumina wachsen die Cu_5Zn_8-Schichten kontinuierlich bei allen Temperaturen mit der Erhöhung der Wärmebehandlungszeit. Bei 150 °C konnte nach 2000 Stunden auch bei den 10 mm- und 2 mm-Proben kein Wachstum der Schicht beobachtet werden. Bei dieser Temperatur ist die Cu-Diffusion in das Lot sehr schnell, so dass das Zink nur noch im Lot mit dem Cu reagiert. Dadurch ist seine Diffusion zu der Grenzfläche verhindert und die Cu_5Zn_8-Schicht kann nicht weiter wachsen.

Wie im Kap. 3.4 erörtert, kann das Schichtwachstum mit dem exponentiellen Zeitgesetz

$$\mathbf{d = (kt)^n}$$

beschrieben werden, wo **d** die Schichtdicke zu der Zeit **t** darstellt.

Die Ermittlung des Zeitexponenten **n** erfolgt graphisch als Steigung der Geraden Logarithmus der Zeit **t** gegenüber Logarithmus der Schichtdickenänderung **Δd** (Abb. 5.1.7 a-c). Für die Ermittlung von n bei 150 °C wurden nur die Werte bis 2000 Stunden verwendet, da das Schichtwachstum nach dieser Zeit nicht mehr weiter erfolgt.

Die Zeitexponenten sind in Tabelle 5.1.4 aufgeführt. Die Werte des Zeitexponenten zeigen, dass das Schichtwachstum der Proben dem parabolischen Zeitgesetz entsprechicht, das mit der Gleichung $\mathbf{d = (kt)^{1/2}}$ dargestellt wird, wobei **k** die Wachstumskonstante für die Bildung der Cu_5Zn_8-Schicht ist. Demnach wird das Wachsen der Cu_5Zn_8-Schichten an der Grenze Lot-Cu/Sn von der Diffusion der Zink- und Kupferatome kontrolliert.

Tabelle 5.1.4: *Zeitexponenten **n** für das Wachstum des Cu_5Zn_8-Schichtes*

Temperatur	10 mm	2 mm	0,4 mm
100 °C	0,50	0,67	0,62
125 °C	0,58	0,54	*
150 °C	0,50	0,42	*

*Die Bestimmung der Zeitexponenten für die 0,4 mm-Proben ist nicht möglich, da die maximale Werte bei 125 °C und 150 °C schon nach 500 Stunden erreicht sind.

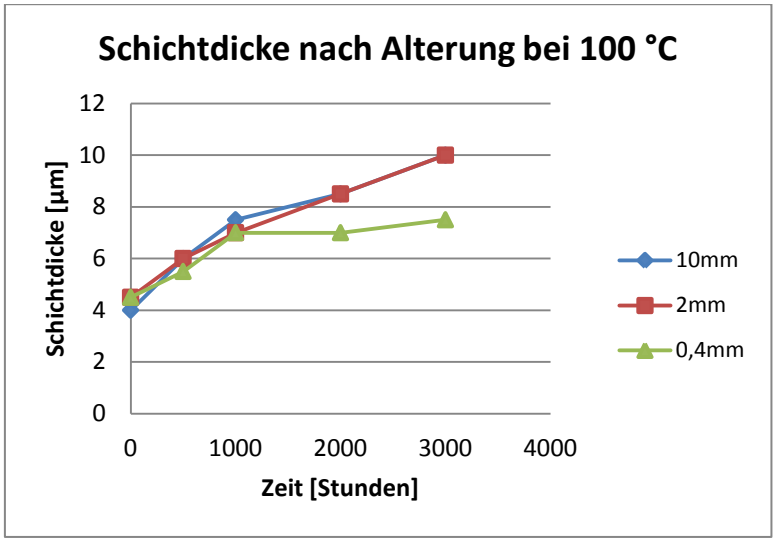


Abb. 5.1.6 a

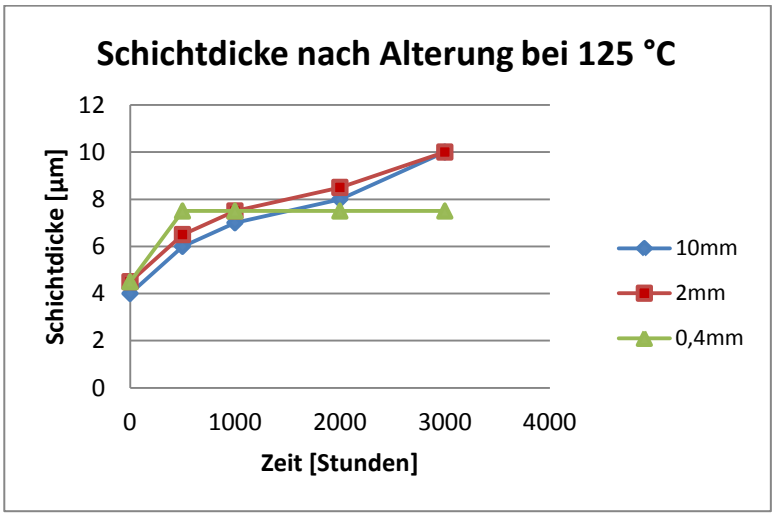


Abb. 5.1.6 b

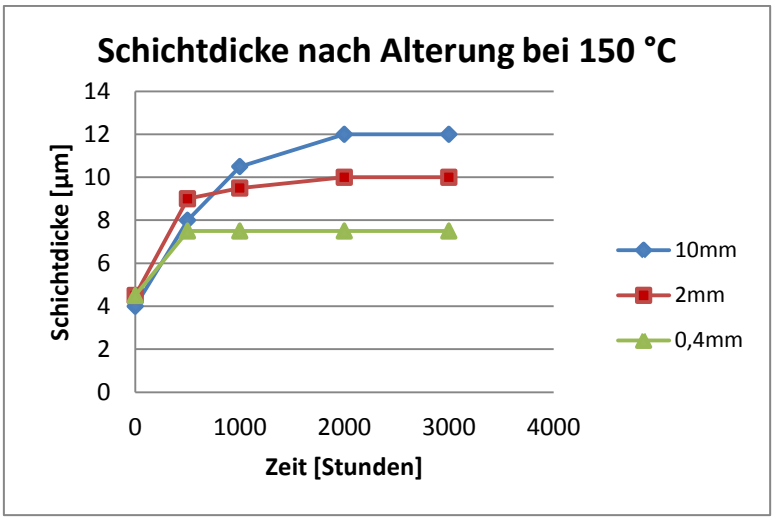


Abb. 5.1.6 c

Abb. 5.1.6: Schichtdicken der Proben nach Temperaturauslagerung SnZn9 Lot-Cu/Sn Substrat (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

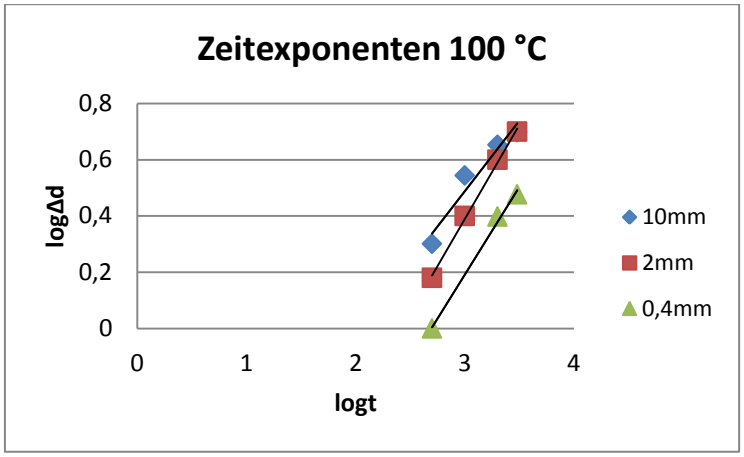


Abb. 5.1.7 a

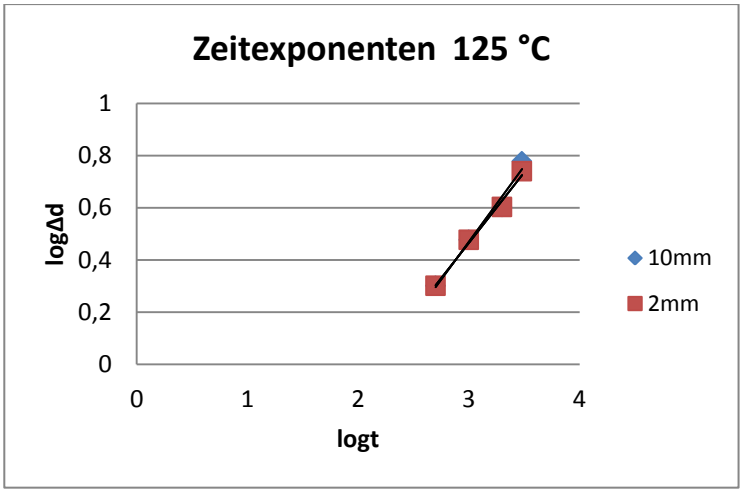


Abb. 5.1.7 b

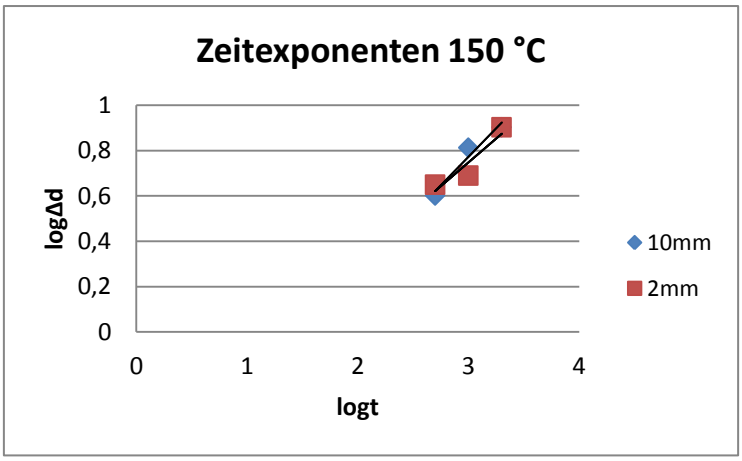


Abb. 5.1.7 c

Abb. 5.1.7: Zeitexponenten für das Cu_5Zn_8 Schichtwachstum (a 10 mm-Proben, b 2 mm-Proben, c 0,4 mm-Proben)

Die graphische Darstellung des Schichtwachstums **d** gegenüber $\mathbf{t^{1/2}}$ bei den untersuchten Temperaturen ist eine Gerade (Abbildungen 5.1.8 a-c). Die Wachstumskonstanten der Schichten **k** werden aus der Steigung dieser Geraden bestimmt. Da nach 2000 Stunden bei 150 °C die Schichten nicht mehr weiter wachsen, wurden die Werte für die 3000 Stunden bei der Ermittlung der Wachstumskonstanten nicht berücksichtigt. Für die kleinen 0,4 mm Proben wurden die Wachstumskonstanten bei 125 °C und 150 °C nur bis 500 Stunden berechnet, da nach diesem Zeitraum die Reaktionen, auf Grund des Zinkverbrauchs, beendet sind.

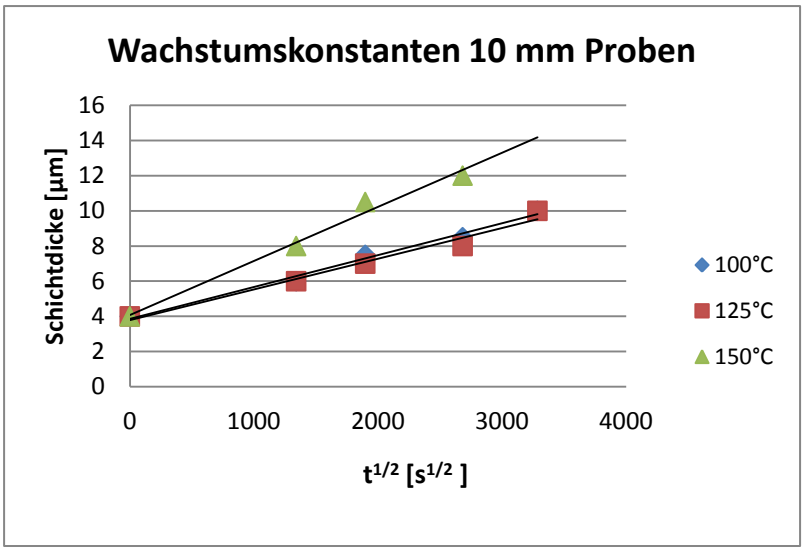


Abb. 5.1.8 a

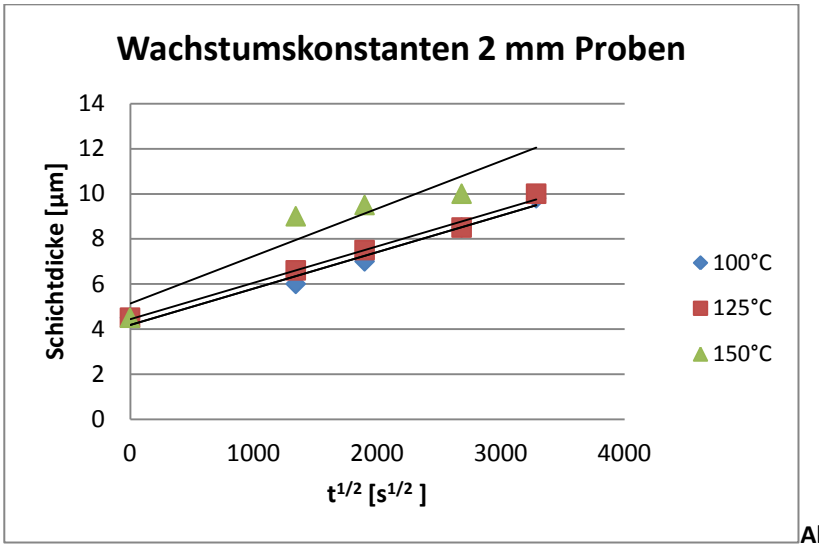


Abb. 5.1.8 b

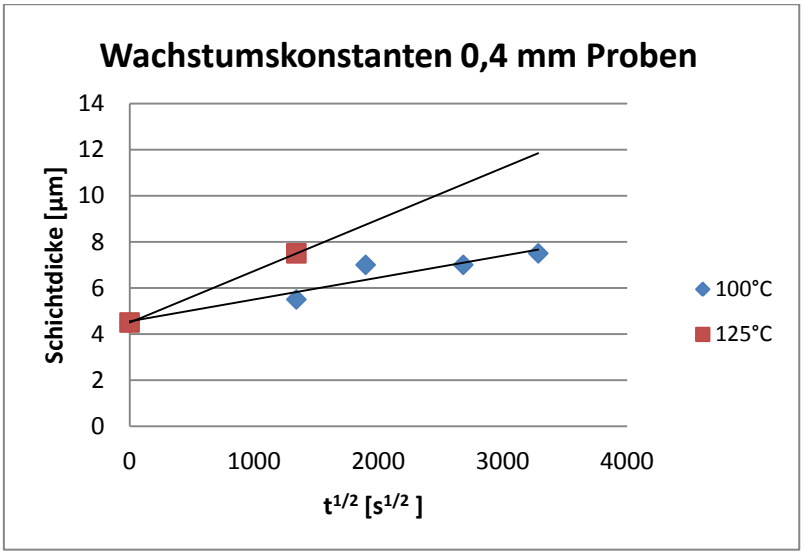


Abb. 5.1.8 c

Abb. 5.1.8: Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8-Schicht SnZn9-Cu/Sn-Substrat (a 10 mm-Proben; b 2 mm-Proben; c 0,4 mm- Proben)

Tabelle 5.1.5: *Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8-Schicht mit SnZn9-Lot-Cu/Sn-Substrat*

Temperatur	**10 mm** **k ($\cdot 10^{-6}$ µm² /s)**	**2 mm** **k ($\cdot 10^{-6}$ µm² /s)**	**0,4 mm** **k ($\cdot 10^{-6}$ µm² /s)**
100 °C	2,9	2,6	0,8
125 °C	3,2	2,9	4,8*
150 °C	9,6	4,4	4,8*

*bis 500 Stunden

Die Wachstumskonstanten sind in der Tabelle 5.1.5 aufgelistet. Vergleichswerte für die Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8-Phasen konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Lediglich für die Zersetzung der Cu_5Zn_8-Verbindung bei 180 °C an der Grenzschicht SnZn9Ag2,5/Cu wurde eine Zersetzungskonstante (als Umkehrung der Wachstumskonstante) von k= $-10{,}05 \cdot 10^{-5}$ µm²/s berichtet [152]. Dieser Wert stimmt gut mit den in dieser Arbeit berechneten Werten überein, da die Versuche bei höherer Temperatur durchgeführt wurden.

Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten wird durch die Arrheniusgleichung beschrieben:

$$k = k_0 \, e^{-Q/RT}$$

Die Aktivierungsenergie wird aus der Steigung der Geraden ln k gegenüber 1/T ermittelt (Abbildungen 5.1.9 a-b).

Die Werte für die Aktivierungsenergie betragen für die 10 mm Probe 28,06 kJ/mol und für die 2 mm Probe 15,5 kJ/mol. Die Literaturangaben für die Aktivierungsenergie zur Bildung von Cu_5Zn_8 schwanken in einem Bereich von 26KJ/mol - 33 kJ/mol [155, 156] bis 64,3 kJ/mol [154, 157]. Die Arrheniusparameter, Aktivierungsenergie **Q** und der Frequenzfaktor $\mathbf{k_0}$ sind in der Tabelle 5.1.6 aufgestellt. Die Schichten der 0,4 mm Proben wachsen bei 125 °C und 150 °C, aufgrund der kleineren Diffusionswege des Kupfers und der begrenzten Zinkmenge gleich schnell, so dass die Wachstumskonstanten über 100 °C keine Temperaturabhängigkeit zeigen.

Die Aktivierungsenergie für die Bildung von Cu_6Sn_5 oder Cu_3Sn liegen mit 90 kJ/mol bzw. 70 kJ/mol bei den Reaktionen von SnAg3,5 mit Cu viel höher [155].

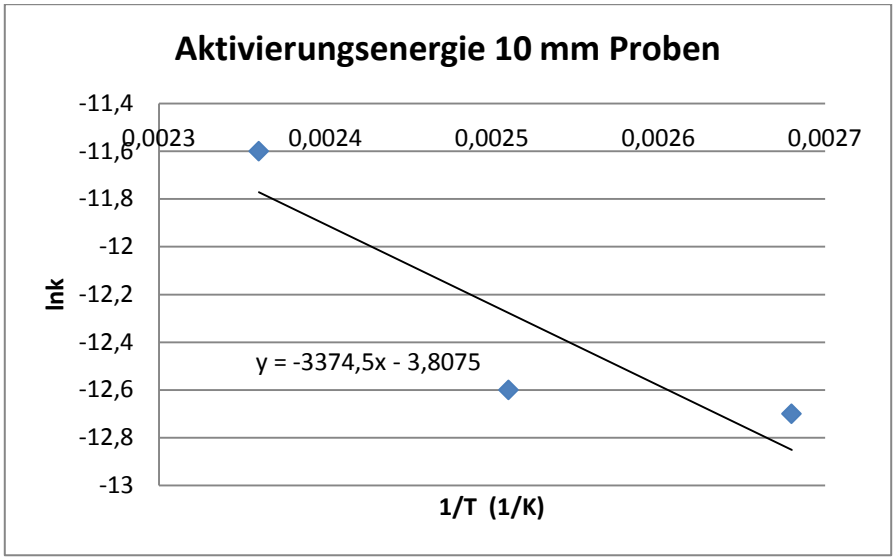


Abb. 5.1.9 a

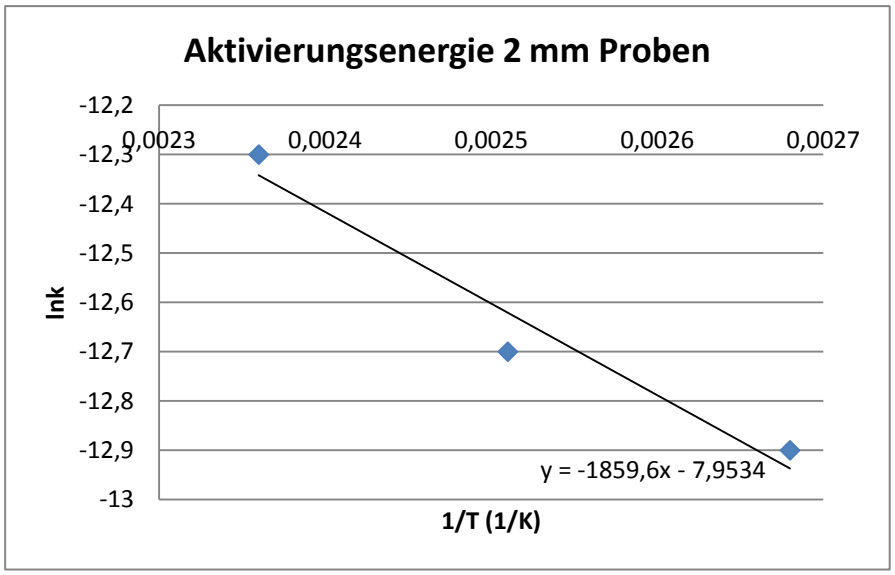


Abb. 5.1.9 b

Abb. 5.1.9: Aktivierungsenergie für das Schichtwachstum (a 10 mm-Proben; b 2 mm-Proben)

Tabelle 5.1.6: *Arrheniusparameter für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum SnZn9-Lot und Cu/Sn-Substrat*

Probe	Aktivierungsenergie Q [kJ/mol]	Aktivierungsenergie Q [eV/Atom]	Frequenzfaktor k_0 [$\mu m^2/s$]	Literatur Q [kJ/mol]
10 mm	28,06	0,29	3,8	33 [155] 26 [156]
2 mm	15,5	0,16	7,9	-

CuSn-Phasen

Gleichzeitig mit dem Zinkverbrauch in der Nähe der Grenzfläche diffundieren auch die Zinnatome durch die Grenzschicht ins Kupfer und bilden unterhalb der Cu_5Zn_8-Schicht die intermetallische Verbindungen Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn. Bei 100 °C entsteht kein oder nur sehr wenig Cu_6Sn_5, und zwar erst nach 2000 Stunden. Bei 125 °C und 150 °C entstehen Cu_6Sn_5-Phasen schon nach 1000 Stunden. Die Abbildungen 5.1.10a-c zeigen die Grenzfläche Lot-Kupfer nach 1000 Stunden bei 125 °C. Die Bildung von Cu_6Sn_5 ist auch von dem Volumen der Proben abhängig. Bei dem kleinen Volumen bilden sich, weil das Zink schon nach 500 Stunden zur Bildung von Cu_5Zn_8 verbraucht wurde, größere Cu_6Sn_5-IMC´s als in den 10 mm- und 2 mm-Proben. Die Wärmebehandlung bei 150 °C führt nach 1000 Stunden zusätzlich zur Bildung von Cu_3Sn an den Rändern der Cu_6Sn_5-Verbindungen. Die CuSn-Phasen wachsen weiter mit der Erhöhung der Behandlungszeit, sind unregelmäßig und bilden keine kontinuierlichen Schichten. Bei 150 °C und 3000 Stunden Temperaturauslagerung wird zum Teil das ganze Kupfer durch die Bildung dieser Phasen verbraucht. Bei den 0,4 mm Proben entstehen die Cu_5Sn_6-Phasen bei 150 °C zusätzlich auch im Lotvolumen. Die Abbildungen 5.1.11 a-c zeigen die Grenzfläche Lot-Cu/Sn-Substrat nach 2000 Stunden bei 150 °C.

Im Kupfer sind Kirkendall-Poren zu sehen, die auf dem starken Cu-Verbrauch durch die Bildung der intermetallischen CuZn- und CuSn-Phasen und der Diffusion der Cu-Atome ins Lotvolumen zu erklären sind.

Rissbildung

Bei allen Temperaturen sind schon nach 500 Stunden Auslagerungszeit Risse zu beobachten. Anfangs entstehen kleine Poren im Zinn und kleine Risse zwischen dem Lot und der Cu_5Zn_8-Grenzschicht. Bei 100 °C bleiben diese Risse klein und werden nur bei der 0,4 mm Probe im Randgebiet ab 2000 Stunden etwas größer. Bei 125 °C und 150 °C vergrößern sich die Risse zwischen Lot und der Cu_5Zn_8-Grenzschicht mit der Erhöhung der Auslagerungszeit. Dadurch wird die Diffusion der Sn-Atome begünstigt, die zur Bildung der CuSn-IMC´s führt. Die vermehrte Bildung der CuSn-Phasen führt zu Entstehung weiterer Risse sowohl in den Phasen selber als auch zwischen den Cu_5Zn_8-Schichten und Kupfer oder Cu_5Zn_8- und Cu_6Sn_5-Phasen. Die Abbildungen 5.1.12 a, b zeigen als Beispiel die Rissentstehung der 10 mm und 0,4 mm Proben nach 3000 Stunden Auslagerung bei 150 °C.

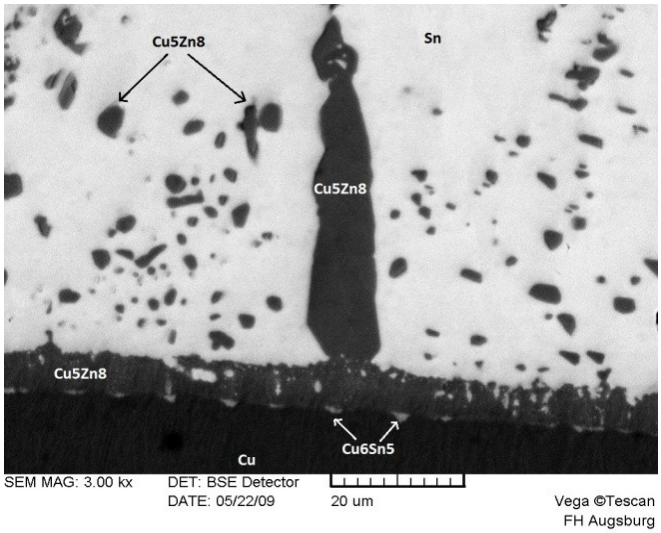


Abb. 5.1.10 a

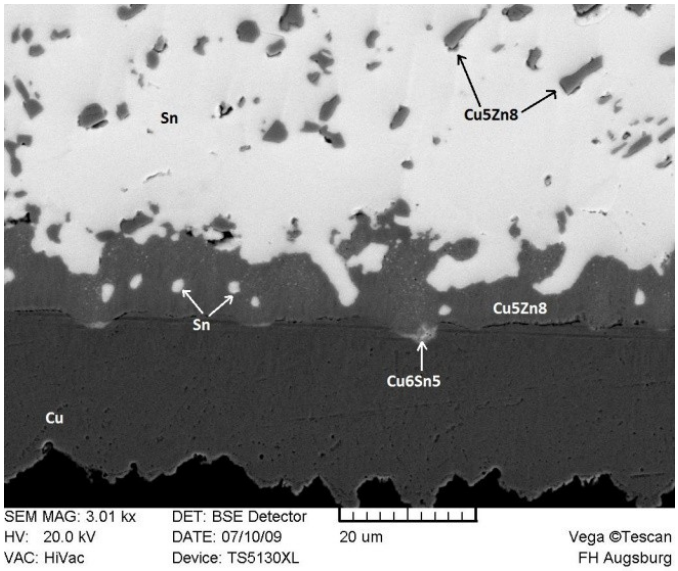


Abb. 5.1.10 b

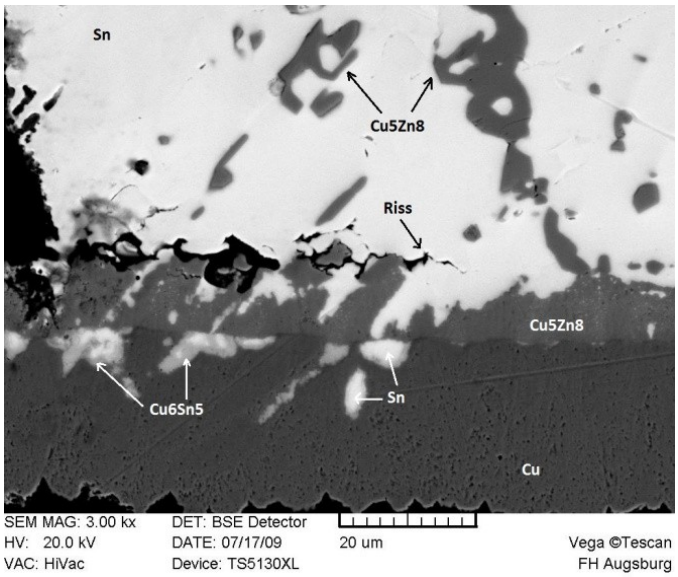


Abb. 5.1.10 c

Abb. 5.1.10: Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 1000 Stundenden bei 125 °C (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe)

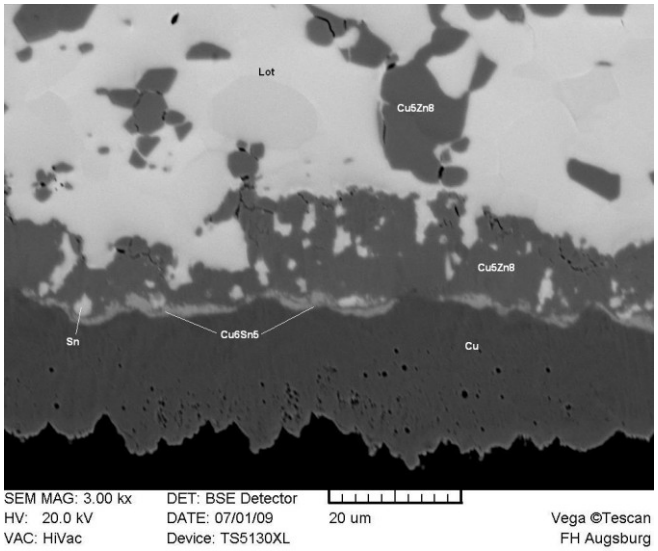


Abb.5.1.11a

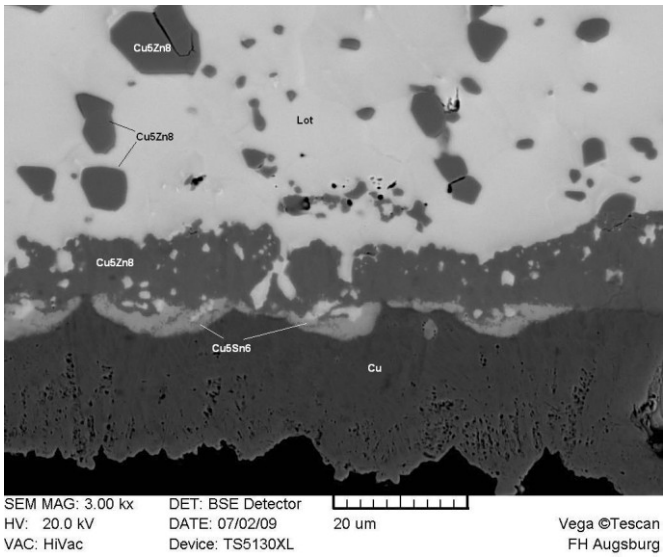


Abb. 5.1.11b

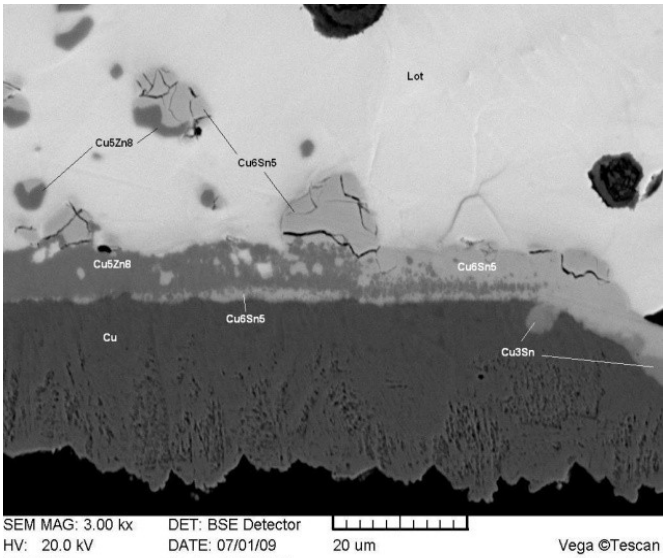


Abb. 5.1.11c

Abb. 5.1.11: Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 2000 Stunden bei 150 °C (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe)

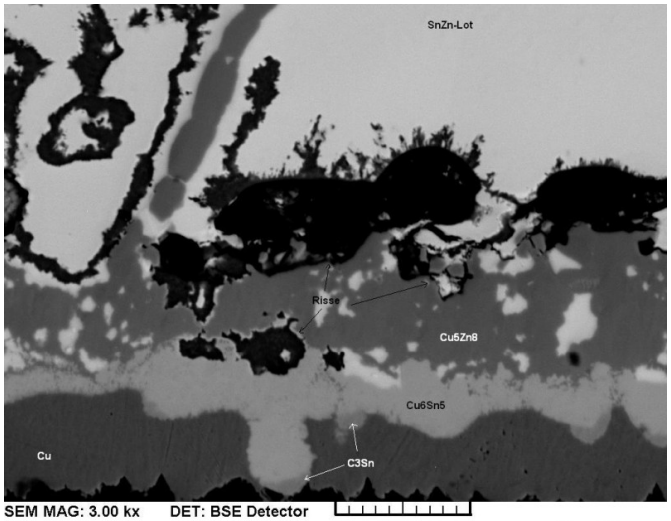


Abb. 5.1.12 a

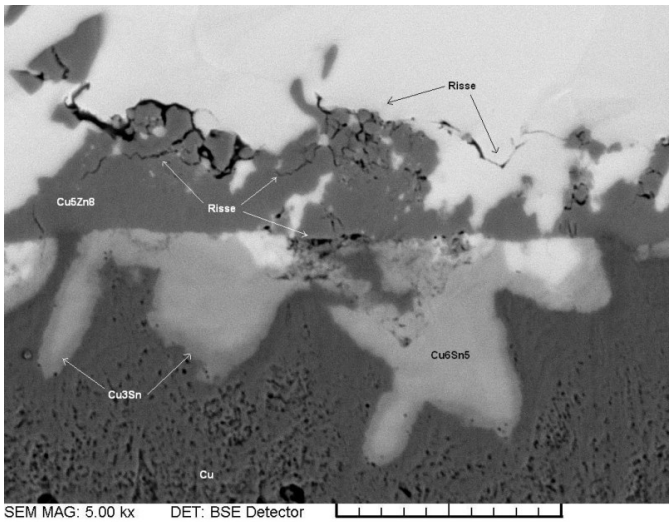


Abb.5.1.2 b

Abb. 5.1.12: Cu_6Sn_5-, Cu_3Sn-Phasen und Risse an der Cu_5Zn_8-Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn nach 3000 Stunden bei 150 °C (a 10 mm-Probe; b 0,4 mm-Probe)

5.1.3 Konzentrationsänderungen im SnZn9-Lotvolumen

Mit Hilfe der EDX-Flächenanalyse wurden im Lot die Konzentrationen der Elemente gemessen. Wie erwartet nimmt die Konzentration von Zink im Lot durch das Einbinden der Atome in der Cu_5Zn_8-Grenzschicht ab, während die Kupfer-Konzentration, bedingt durch die schnelle Diffusion der Cu-Atome und die Reaktionen mit dem Zn- bzw. Sn-Atomen im Lot, zunimmt. Nach dem Umschmelzen nimmt die Zn-Konzentration im Lot stärker bei der 0,4 mm Probe ab, während die Cu-Konzentrationen bei allen Proben in etwa gleich groß sind.

Nach der Temperaturauslagerung sind die Konzentrations-Änderungen umso größer, je höher die Temperatur ist. Die Zn-Konzentration nimmt bei den 0,4 mm Proben nach 500 Stunden bei 125 °C und 150 °C nur gering ab, da die Schichtdicke an der Grenze Cu-Lot nach 500 Stunden nicht mehr weiter wächst. Die Zinkatome werden im Lot durch die Bildung der CuZn-Phasen „festgehalten“.

Die Diagramme in den Abbildungen 5.1.13 a-c. zeigen den Verlauf der Konzentrationen nach der Temperaturauslagerung. Die dazugehörigen Tabellen 5.1.9-5.1.11 sind in Anhang A aufgelistet.

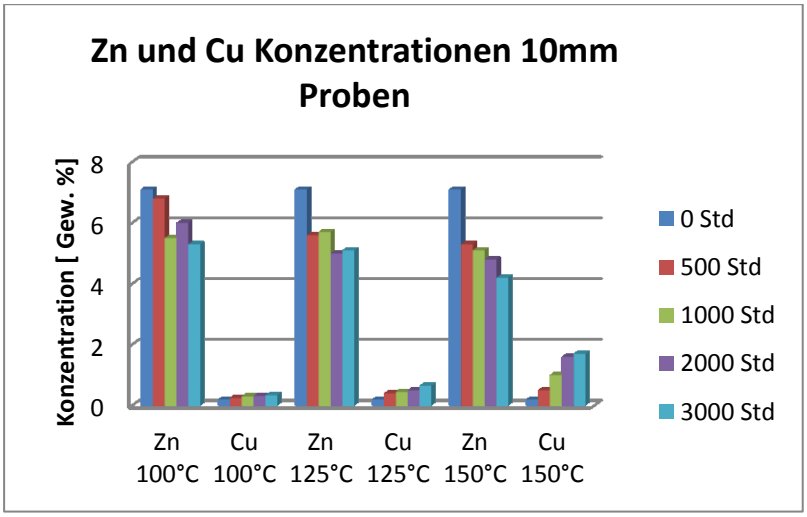


Abb. 5.1.13 a

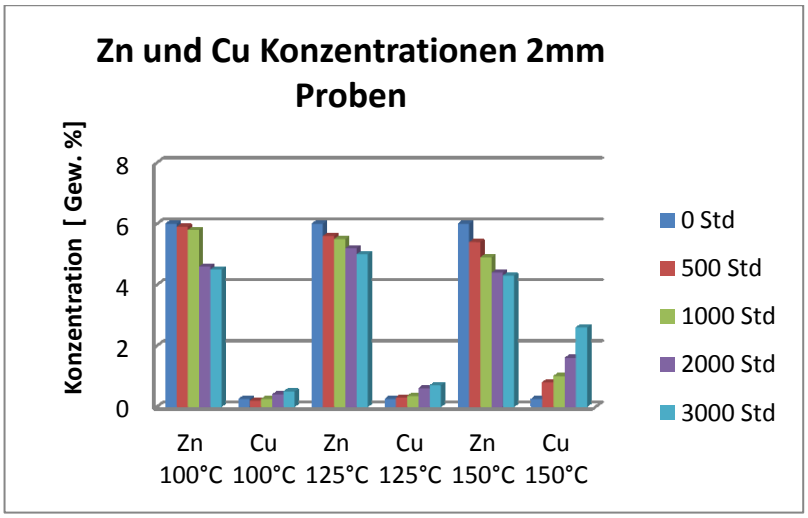


Abb. 5.1.13 b

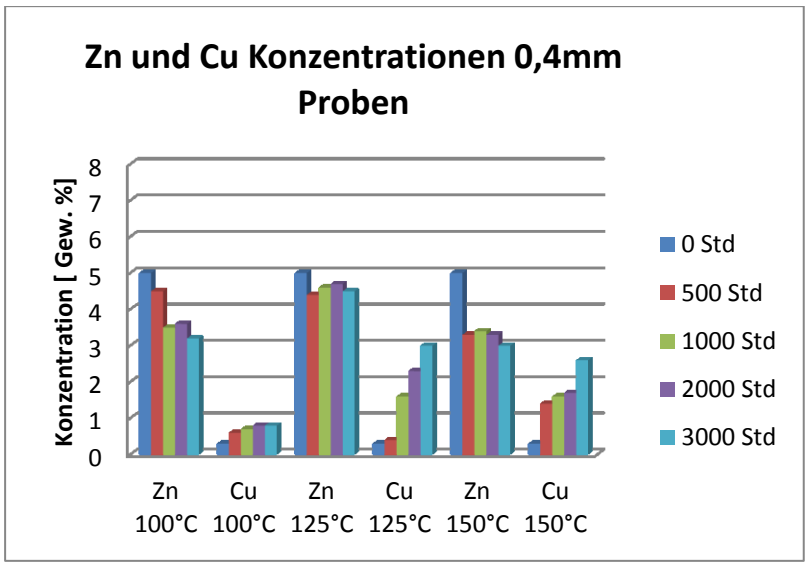


Abb. 5.1.13 c

Abb. 5.1.13: Zn- und Cu-Konzentrationen im SnZn9-Lot (a 10 mm-Proben; b 2 mm-Proben; c 0,4 mm-Proben)

5.1.4 Diffusionsparameter von Cu

Die Reaktionen des Kupfers mit dem Zink im Lotvolumen führen zu einer Änderung der Mikrostruktur, die mit Hilfe des Raster-Elektronen-Mikroskops gut zu erkennen ist. Die Bereiche, in denen das Kupfer diffundiert, sind charakterisiert durch größere rundliche Cu_5Zn_8-Phasen oder etwas dünnere $CuZn_5$-Phasen, die in der Zinn-Matrix verteilt sind. Diese Bereiche können gemessen werden und entsprechen den Diffusionswegen des Kupfers im SnZn-Lot, wobei am Ende dieser Wege zusätzlich eine Reaktion mit dem Zink stattfindet. Dabei wurde der Abstand von der Kupferbahn zur höchsten erkennbaren Cu_5Zn_8- bzw. $CuZn_5$-Phase im Lot gemessen (Abb.5.1.14). Die Diffusionsabstände sind Durchschnittswerte, ermittelt aus mehreren Messbereichen. Die Werte schwanken sehr stark, was auf unterschiedliche Orientierungen der Sn-Körner und eine orientierungsabhängige Diffusion der Kupferatome zurück zu führen ist. Die Diagramme in den Abbildungen 5.1.15 a-c zeigen graphisch das Diffusionsverhalten von Cu bei 100 °C, 125 °C und 150 °C. Die Diffusionsabstände für Cu sind in Tabelle 5.1.12 im Anhang A aufgelistet. Die Diffusionsabstände zeigen große Streuungen, die durch die orientierungsabhängige Diffusion im Zinn zu erklären sind. Diese Streuungen werden mit Erhöhung der Auslagerungszeit und Temperatur immer größer. Wie bei den Cu_5Zn_8-Schichtdicken sind die Streuungen nur in der Tabelle 5.1.12 Anhang A angegeben.

In den kleinen 0,4 mm-Proben ist das Kupfer bei 100 °C und 125 °C nach 2000 Stunden und bei 150 °C nach 500 Stunden im ganzen Volumen verteilt, so dass bei 150 °C die Berechnung des Diffusions-Koeffizienten für diese Proben nicht möglich ist. Bei 125 °C wurden die Diffusionskoeffizienten für diese Proben mit den Werten bis 2000 Stunden berechnet.

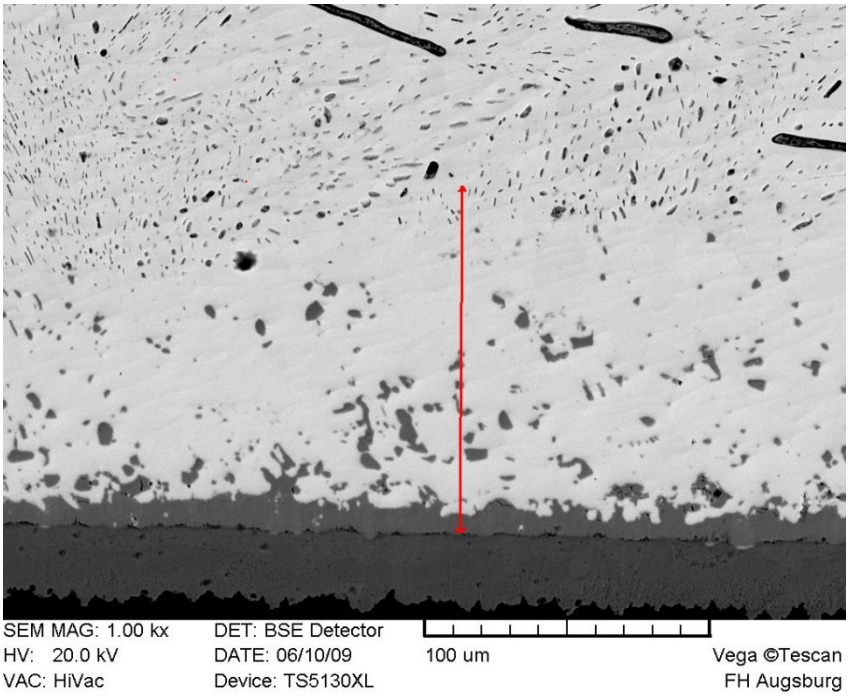


Abb. 5.1.14: Beispiel der Messung der Diffusionsabstände für Kupfer

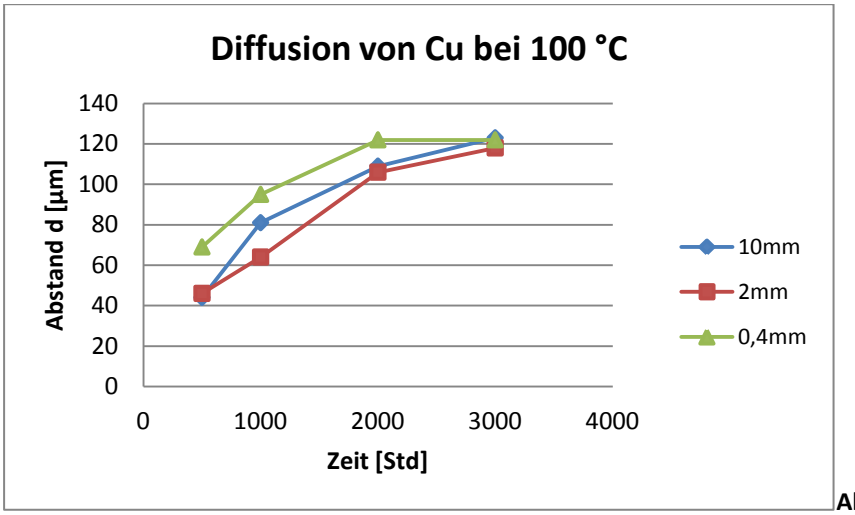


Abb. 5.1.15 a

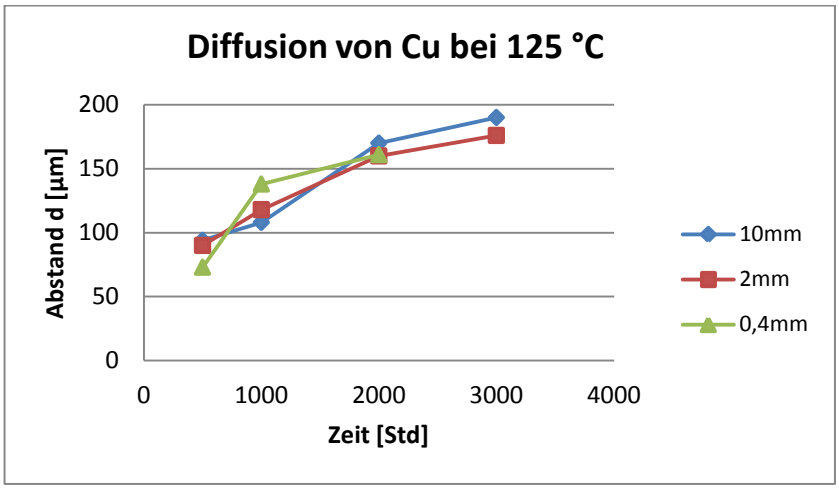


Abb. 5.1.15 b

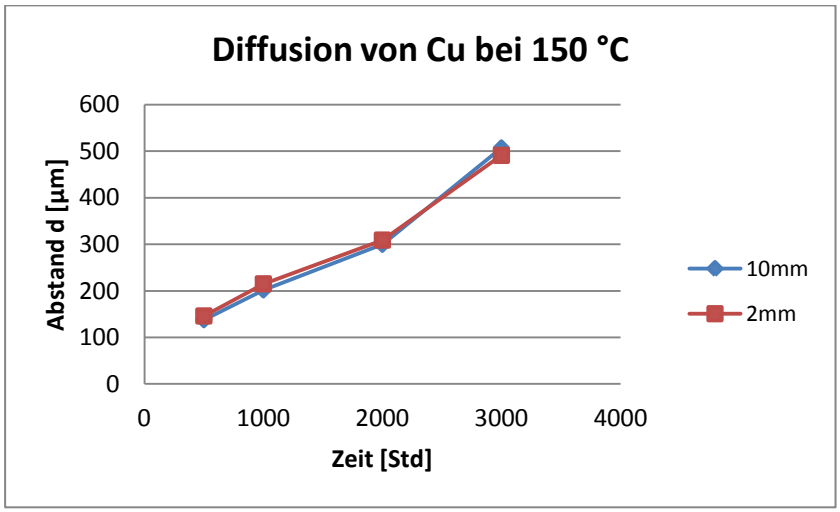


Abb. 5.1.15 c

Abb. 5.1.15: Cu-Diffusionsabstände in das SnZn9-Lot (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

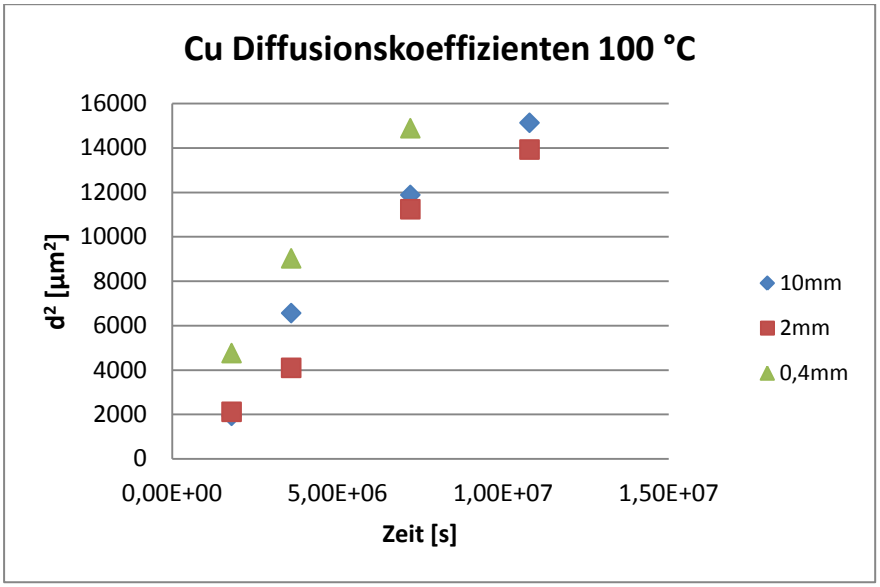


Abb. 5.1.16 a

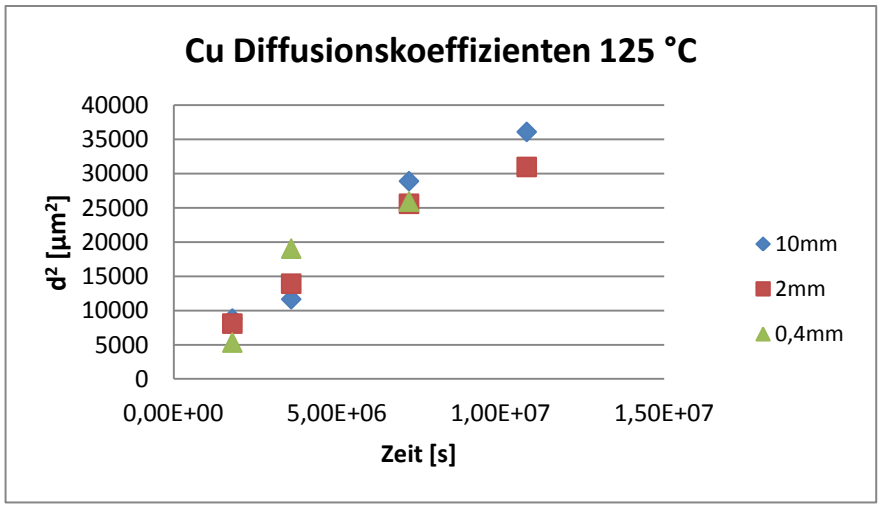


Abb.5.1.16 b

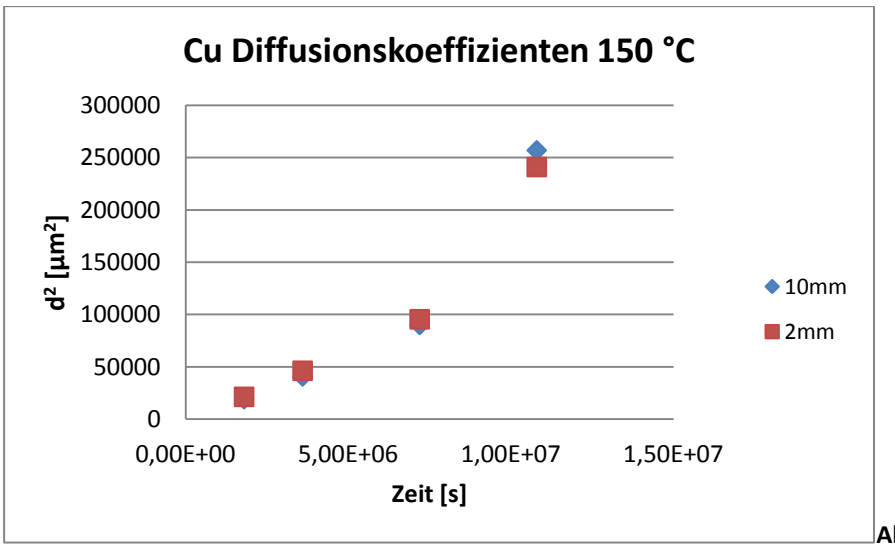


Abb.5.1.16 c

Abb. 5.1.16: Diffusionskoeffizienten von Kupfer (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

Mit den gemessenen Diffusionsabständen unter Verwendung der Einstein-Smoluchowski-Gleichung $D = d^2/2t$ (Kap. 3.4) können die Diffusionskoeffizienten von Kupfer bei 100 °C, 125 °C und 150 °C als Steigung der Gerade $\mathbf{d^2}$ gegenüber der Zeit bestimmt werden. (Abb.5.1.16 a-c). Die aus den Diagrammen errechneten Diffusionskoeffizienten sind in der Tabelle 5.1.7 aufgestellt.

Tabelle 5.1.7: *Diffusionskoeffizienten von Cu in das SnZn9-Lot*

Temperatur	**D_{Cu} ·(10^{-11} $cm^2 \cdot s^{-1}$)**		
	10 mm	**2 mm**	**0,4 mm**
100 °C	0,7	0,7	0,9
125 °C	1,6	1,3	1,7
150 °C	12,8	11,8	*

*Nicht messbar, da die Diffusionsabstände größer sind als die Probenabmessungen

Aus der Tabelle 5.1.7 wird ersichtlich, dass für die Cu-Diffusion kein Volumeneinfluss feststellbar ist. Sowohl die Eigendiffusion als auch die Fremdatomdiffusion in Zinn ist anisotrop. Für die Diffusion von Cu durch Zinn senkrecht zur c- Achse bei 150 °C konnte ein Diffusionskoeffizient von $2{,}05 \cdot 10^{-11}$ m^2/s gemessen werden [127, 128]. Die niedrigeren Diffusionskoeffizienten von Cu im SnZn9-Lot können mehrere Ursachen haben:

- Die Reaktionen mit dem Zink im Lotvolumen, die die Cu-Atome in ihrer Diffusion stoppen
- Die Anisotropie von Zinn. Im Lotvolumen sind mehrere Zinnkörner vorhanden, die unterschiedliche Orientierungen haben
- Die Diffusion durch Legierungen ist erschwert, da Fremdelemente die Bewegung der Atome verhindern

Niedrigere Diffusionskoeffizienten bei Diffusionen, die anschließend von einer chemischen Reaktion gefolgt werden, können sich von den Diffusionskoeffizienten der Atome in einer Matrix um mehrere Größenordnungen unterscheiden und wurden häufig in der Literatur berichtet [106].

Die Aktivierungsenergie für die Diffusion ist temperaturabhängig und kann mit Hilfe der Arrheniusgleichung berechnet werden (s. Kap. 3.4). Die Steigung der Geraden ln D gegenüber 1/T ergibt den Quotient Q/R, aus dem die Aktivierungsenergie errechnet wird (Abbildung 5.1.17). Dabei wurden die Durchschnittswerte der Diffusionskoeffizienten der Proben verwendet. Die Arrheniusparameter für die Diffusion von Kupfer in das SnZn9-Lot sind:

- **Aktivierungsenergie Q= 73,7 kJ/mol**
- **Frequenzfaktor D_0= 2,15 cm^2/s.**

Für die Diffusion von Kupfer in Zinn wurde eine niedrigere Aktivierungsenergie von 33,02 kJ/mol und ein Frequenzfaktor $D_0 = 2{,}4 \cdot 10^{-7}$ m^2/s berichtet [127, 128].

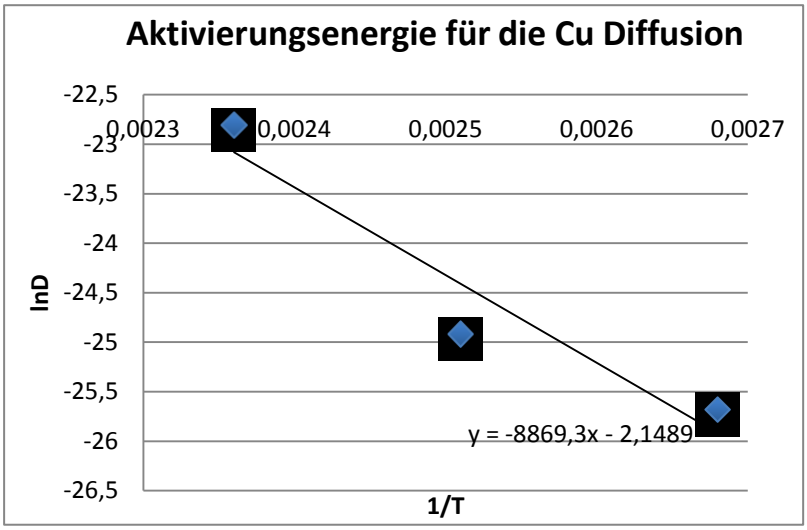


Abb. 5.1.17: Aktivierungsenergie für die Diffusion von Kupfer in das SnZn9-Lot

5.2 SnZn9 und Cu/Ni/Au Substrat

Die möglichen intermetallischen Verbindungen sind, auf Grund der hohen Reaktivität von Zink in Vergleich zu Zinn, NiZn- und AuZn-Phasen, in der zinkreichen Ecke der Ni-Zn und Au-Zn Zustandsdiagramme zu erwarten. Da Gold und Nickel ein System mit vollständiger Löslichkeit bilden, sind gemischte Phasen möglich, in denen Nickel und Gold sich austauschen. Die Zusammensetzung der möglichen binären Phasen ist in Kap. 3.3 erläutert. Für die möglichen Dreistoffphasen ist die Zusammensetzung in Tabelle 5.2.1 aufgestellt.

Tabelle 5.2.1: *Zusammensetzung der Dreistoff NiAuZn-intermetallischen Phasen*

IMC	Ni (Gew.%)	Au (Gew.%)	Zn (Gew.%)
$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$	15,3	50,9	33,8
$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$	9,1	30,4	60,5
$(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$	7,3	24,5	68,2
$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$	4,6	15,2	80,2

Es wurden zwei Gold-Metallisierungen verwendet, die sich in den Schichtdicken (400 nm und 100 nm) unterscheiden.

5.2.1 Mikrostruktur SnZn9 und Cu/Ni/Au 400nm-Substrat

Bei der 400 nm Goldschicht entsteht nach 60 Sekunden Umschmelzzeit eine Schicht, die sich von der Leiterbahn abhebt und in das Innere des Lotes wandert. Zwischen Lot und Ni-Cu Pad entsteht nach dem Umschmelzen keine weitere Verbindung. Die Abbildungen 5.2.1 a-c zeigen die Mikrostruktur des SnZn9-Lotes und die abgehobene $AuZn_3$-Schicht nach dem Umschmelzen. Die EDX-Analysen ergaben bei den 10 mm- und 2 mm- Proben die Zusammensetzung der γ2-Phase $AuZn_3$. Bei der 0,4 mm Probe entsteht neben der γ2-Phase $AuZn_3$ auch die goldreiche β´-Phase AuZn. Die abgehobene Schicht ist nicht homogen aufgebaut. In der Mitte besteht sie aus der γ2-Phase $AuZn_3$, zur Seite des Lotes entsteht die β´-Phase AuZn. Die zwei Phasen sind gut in den Bildern durch die unterschiedlichen Helligkeiten zu erkennen. Die Schichtdicke dieser Probe ist etwas größer als bei den 10 mm- und 2 mm- Proben (Tabelle 5.2.2).

Angrenzend an diese abgehobene Schicht ist bei allen Proben eine dünne, nicht kontinuierliche Zink-Schicht zu beobachten. Bei der 0,4 mm-Probe ist die Zn-Schicht in der Nähe der AuZn β´-Phase etwas ausgeprägter. Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass die Reaktionen zur Bildung dieser Schicht von der Zn-Konzentration abhängig sind. Bei niedrigeren Zn-Konzentrationen, wie in dem Fall der kleinen 0,4 mm-Probe, entsteht zuerst die goldreichere AuZn-Phase. Bei höheren Zn-Konzentrationen wandelt sich die AuZn-Phase in die zinkreichere γ2-Phase $AuZn_3$ um.

Auf Grund der großen Elektronegativitätsdifferenz und der unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale laufen die Reaktionen zwischen Gold und Zink allgemein sehr schnell ab. Dadurch werden die Goldatome nahezu vollständig zur Bildung der $AuZn_3$-Schicht verbraucht. Im Gegensatz zu SnPb- oder SnAg-Loten, wo Gold ins Lot diffundiert und dort $AuSn_4$-und $(AuNi)_3Sn_4$-IMC´s bildet [129-132], konnten bei den untersuchten Proben keine AuZn- oder AuSn-Phasen im Lotvolumen gefunden werden. Auf Grund der Wanderung der gebildeten Grenzschicht in das Lotvolumen ist die Benetzbarkeit des SnZn9-Lotes auf diesem Substrat sehr gering.

Tabelle 5.2.2: *$AuZn_3$-Schichtdicke nach dem Umschmelzen (SnZn9-Cu/Ni/Au 400 nm)*

d [µm] $AuZn_3$		
10 mm	**2 mm**	**0,4 mm ($AuZn_3$ + AuZn)**
4,5±0,6	5,4±0,5	5,6±0,5

Wie aus der Tabelle 5.2.2 ersichtlich, ist die Schichtdicke der abgehobenen $AuZn_3$-Schicht von Volumen der Proben abhängig. Je keiner das Volumen ist, um so größer ist die Schichtdicke. Dies ist auf die unterschiedliche Zn-Diffusion im Lotvolumen zu erklären.

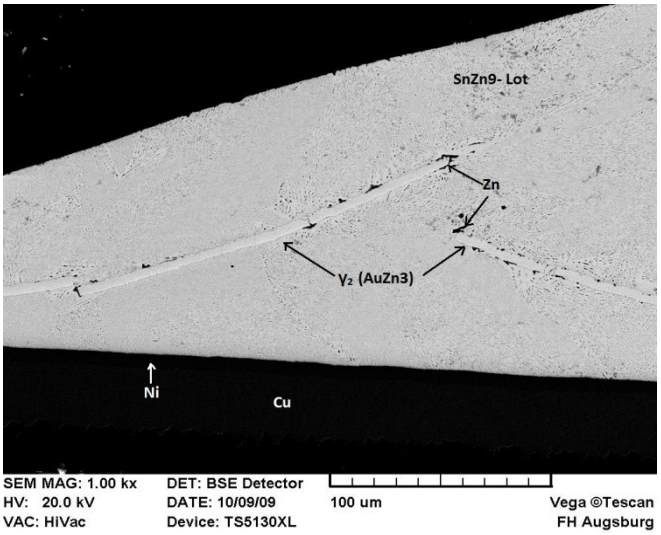


Abb. 5.2.1 a

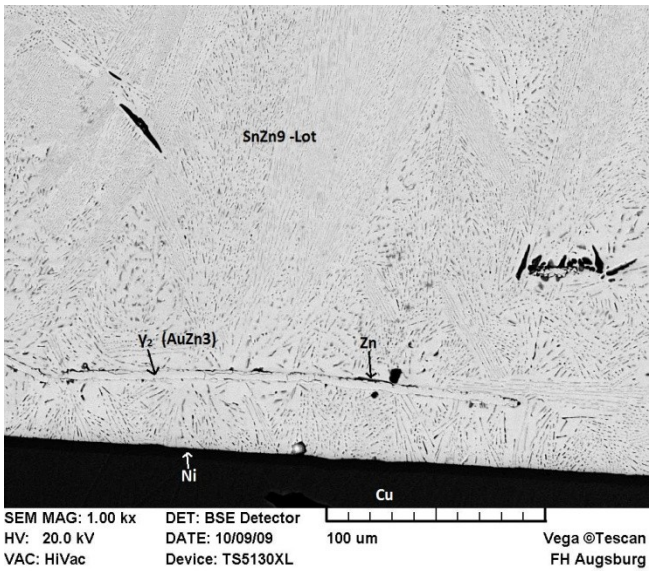


Abb. 5.2.1 b

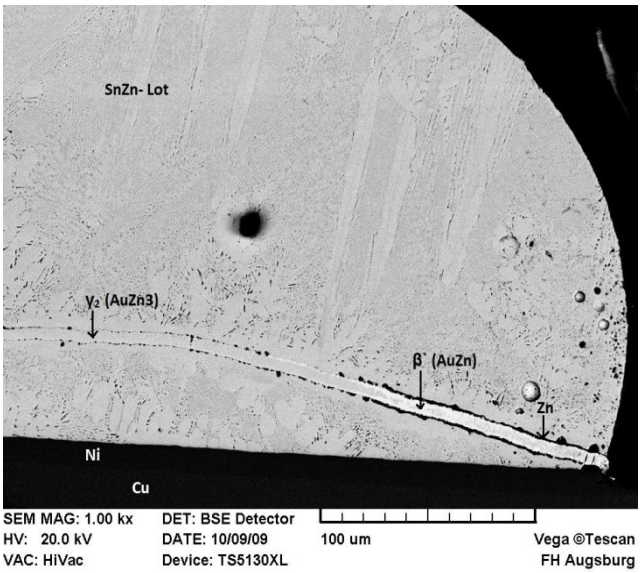


Abb. 5.2.1 c

Abb. 5.2.1: Mikrostruktur und Grenze Lot-Au/Ni/Cu nach dem Umschmelzen SnZn9-Cu/Ni/Au 400 nm (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe)

Alterungsversuche

Die Temperaturauslagerung der Proben wurde bei 125 °C und 150 °C für 500 Stunden durchgeführt. Weitere Wärmebehandlungen führten zu großen Spalten und Rissen zwischen Grenzfläche und Lot und zum Abreißen der Proben vom Substrat bei der Schliffherstellung. Die Auslagerung der 10 mm- und 2 mm-Proben bei 125 °C und 150 °C für 500 Stunden führte zu einer Teilumwandlung der γ2-Phase in die zinkreichere ε-Phase ($AuZn_8$) an der Lotseite der abgehobener Schicht. Diese Schicht besteht nach 500 Stunden Auslagerung bei 125 °C und 150 °C aus einem Gemisch der γ2- und ε-Phasen. Bei den 0,4 mm-Proben ist nach 500 Stunden Alterung bei 125 °C nur die γ2-Phase zu beobachten. Durch die weiter diffundierenden Zn-Atome wird die β´-Phase AuZn in die γ2-Phase umgewandelt. Bei diesen Proben konnte die ε-Phase nicht identifiziert werden, was durch die begrenzte Zinkmenge im kleinen Lotvolumen zu erklären ist. Die Zink-Konzentration ist hier nicht ausreichend, um die zinkreiche ε-Phase zu bilden. An der Grenze Lot-Substrat entsteht nach Auslagerung eine sehr dünne Ni_5Zn_{21}-Schicht, die der γ-Phase im Ni-Zn Zustandsdiagramm entspricht. Gleichzeitig entstehen an der Grenzfläche Spalten zwischen der Ni_5Zn_{21}-Schicht und der abgehobenen Schicht oder dem Lot, die die Festigkeit der Verbindung Lot-Substrat absenkt.

Die Abbildungen 5.2.2 a-c zeigen die Mikrostruktur und die Grenzfläche Lot-Cu/Ni Substrat nach 500 Stunden bei 125 °C. In der Nähe der abgehobenen Schicht entstehen zinkarme Bereiche, deren Ausdehnung umso größer ist, je kleiner die Proben. Die Entzinkung der Bereiche in der Nähe der Grenzfläche ist bei den kleineren Proben durch den höheren Verbrauch für die Phasenbildung breiter als bei den großen Proben.

Die Temperaturauslagerung bei 150 °C führte bei allen Proben zur Bildung der ε-Phase neben der γ2-Phase. Bei dieser Temperatur ist der Anteil der ε-Phase höher. In der abgehobenen Schicht konnten auch kleine Mengen von Nickel (ca. 1-1,2 Gew.%) gemessen werden. Kupfer konnte in dieser Schicht nicht identifiziert werden. Chang & al. berichten, dass nach der Alterung der Proben bei 175 °C die Nickelatome aus dem Substrat ins Lot diffundieren und dass die γ2-Phase der abgehobener Schicht in eine $(AuNi)Zn_4$-Phase umgewandelt wird [133].

Tabelle 5.2.3: *$AuZn_3$-Schichtdicke nach Umschmelzen und nach 500 Stunden bei 125 °C und 150 °C SnZn9-Cu/Ni/Au-400 nm Substrat*

Temperatur	**d [µm]**		
	10 mm	**2 mm**	**0,4 mm**
125 °C	4,8±0,8	5,4±0,8	5,6±0,4
150 °C	5,5±0,8	5,8±0,8	5,8±0,6

Die Schichtdicke der 10 mm- Proben nimmt nach 500 Stunden bei 125 °C Temperaturauslagerung nur gering zu, während bei den 2 mm- und 0,4 mm-Proben kein Wachstum zu beobachten ist (Tabelle 5.2.3). Dieses Verhalten zeigt, dass nahezu das gesamte Gold für die Bildung der γ2-Phase verbraucht wurde. Bei 150 °C nimmt die Schichtdicke, durch die höhere Diffusion der Zinkatome und der vermehrten Bildung der ε-Phase, bei allen Proben zu, wobei das Wachstum bei den kleinen 2 mm- und 0,4 mm-Proben sehr gering ist.

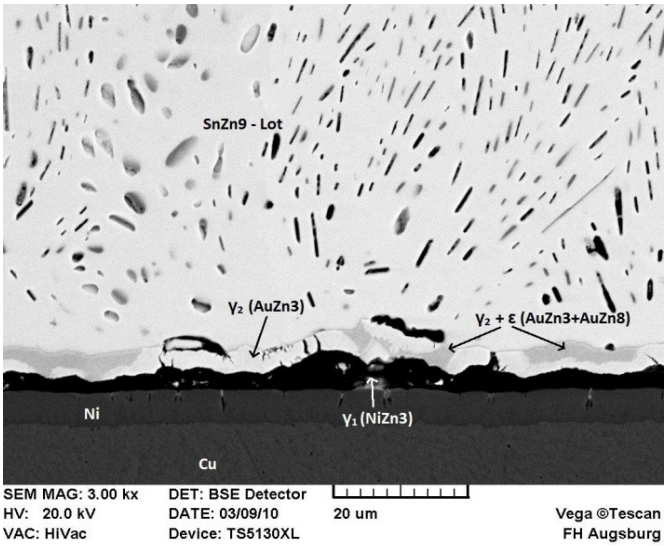


Abb. 5.2.2 a

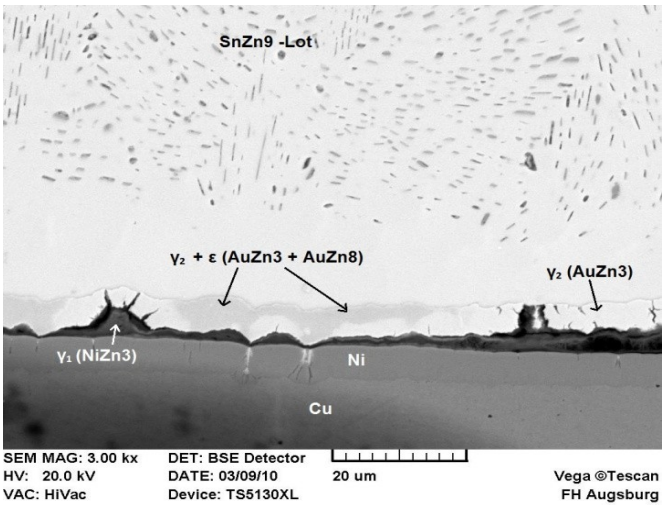


Abb. 5.2.2 b

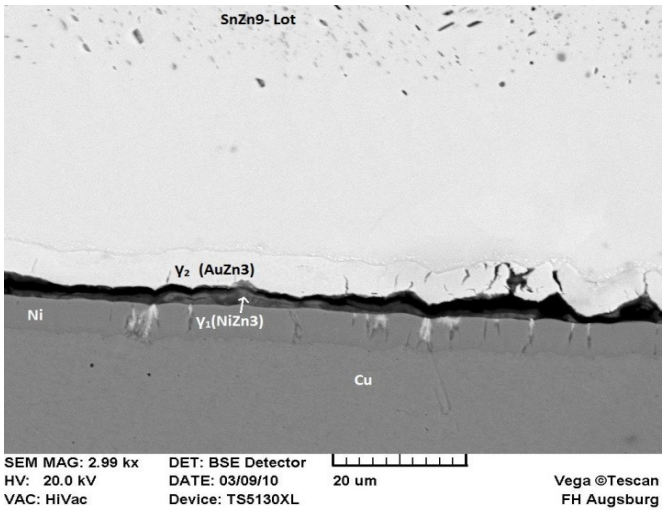


Abb. 5.2.2 c

Abb. 5.2.2: Mikrostruktur und Grenzfläche Lot-Cu/Ni/Au Substrat nach 500 Stunden bei 125 °C (a 10 mm-; b 2 mm-; c 0,4 mm-Probe)

5.2.2 Mikrostruktur SnZn9 und Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat

Die Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Metallisierung-Cu/NiAu mit einer Goldschichtdicke von 100 nm verlaufen anders als bei den 400 nm Goldschichten. Bezüglich Volumeneinfluss konnten bei den untersuchten Proben keine Unterschiede an den gebildeten Phasen beobachtet werden. An der Grenzfläche entstehen sehr dünne Schichten aus Nickel-Gold-Zink-Phasen, die aufgrund der vollständigen Mischbarkeit von Nickel und Gold, Ni-Zn oder Au-Zn binäre Phasen sind, bei denen Nickel und Gold substituiert sind. Wegen den sehr kleinen Schichtdicken ist die Identifizierung dieser Phasen schwierig. Aufgrund der geringen Abmessungen dieser Phasen sind aus den angrenzenden Lotbereichen auch Zinn-Peaks in den Spektren gemessen worden. Da die gemessenen Sn-Konzentrationen sehr großen Schwankungen bei ähnlichen Messbereichen unterlagen (3-35 Gew. %), wurden auch Elementverteilungsbilder (Mappings) aufgenommen, um eventuelle Phasen aus dem Dreistoffsystem Ni-Sn-Zn identifizieren zu können. Die Mappings der Proben zeigten, dass kein Zinn in den Grenzschichtphasen enthalten ist.
Ein Beispiel eines Elementverteilungsbildes für die 10 mm-Probe nach Umschmelzen ist in Abbildung 5.2.3 angegeben. An der Grenze Lot-Cu/Ni/Au Substrat entstehen drei sehr dünne Schichten. Die erste Schicht zur Nickelseite mit einer Zusammensetzung von 31 Gew.% Ni, 22 Gew. % Au und 47 Gew. % Zn entspricht der β1-Phase, $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$ im Ni-Zn- oder Au-Zn-Zustandsdiagramm. Die zweite Schicht ist nicht homogen und besteht aus der γ1-Phase, $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$ und der γ-Phase $(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ mit unterschiedlichen Ni- und Au-Gehalte und einem Zinkgehalt von 68 -74 Gew. %. Von dem Zinkgehalt ausgehend und mit den gemessenen Au- und Ni-Gehalten kann ein Austausch der Nickel- und Goldatome berechnet werden, die dem x=0,4 - 0,5 entsprechen (Tabelle 5.2.1). Da diese zwei Schichten nicht immer voneinander zu unterscheiden sind, wurden sie zusammen gemessen und als β1+γ-Phasen bezeichnet. Die dritte Schicht zur Lot-Seite besteht aus Zink, die kleine Mengen an Nickel und Gold enthält. Diese Schicht ist nicht gleichmäßig und kontinuierlich ausgebildet. Die Bereiche, wo die Zinkschichten größer sind, entsprechen bestimmten Kornorientierungen im Lot, welche die Diffusion der Zinkatome begünstigen.
Die Abbildungen 5.2.5 a-c zeigen die Mikrostruktur und die Grenzfläche Lot-Substrat nach dem Umschmelzen.
Weder an der Grenzfläche noch im Lotvolumen konnten zinnhaltige IMC´s gefunden werden. Ein Beispiel einer EDX-Analyse an der $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$-Phase ist in Tabelle 5.2.4 angegeben. Wie auch bei der 400 nm Au-Schicht wurde das Gold an der Grenzfläche verbraucht. Im Lotvolumen konnten keine goldhaltigen IMC´s identifiziert werden. Im Gegensatz zu SnPb- und SnAgCu-Loten entstehen zwischen Nickel und der NiAuZn-Grenzschicht keine Ni_3P oder NiPSn-Phasen [134-136]. Chonan et al. [137] haben den Einfluss der Phosphorkonzentration der Nickelschicht auf die Reaktionen an der Grenze SnZn9-Lot und Substrat untersucht. Bei allen untersuchten P-Konzentrationen (0, 2, 4 und 8 Gew. %) konnten keine phosphorhaltigen Phasen identifiziert werden. Demnach hat der Phosphorgehalt der Nickelmetallisierung keinen Einfluss auf die Phasenbildung an der Grenzfläche Lot-Substrat.
Die Schichtdicken der intermetallischen Phasen an der Grenze Lot-Cu/Ni/Au 100 nm nach dem Umschmelzen sind in Tabelle 5.2.5 aufgelistet.

Aus den Gefügebildern (Abb. 5.2.4) ist zu erkennen, dass mit kleiner werdendem Volumen die Mikrostruktur feiner wird. Im Lotvolumen der 10 mm-Probe entstehen zahlreiche, große bis zu 15-18 µm lange primäre Zink-Nadeln. In den kleineren Proben sind die Zinknadeln feiner und homogener im Lot verteilt. Dieses Verhalten ist damit zu erklären, dass bei kleinerem Volumen die

Abkühlgeschwindigkeit größer ist in Vergleich zu den größeren Proben, was zu Entstehung eines feinkörnigen Gefüges führt.

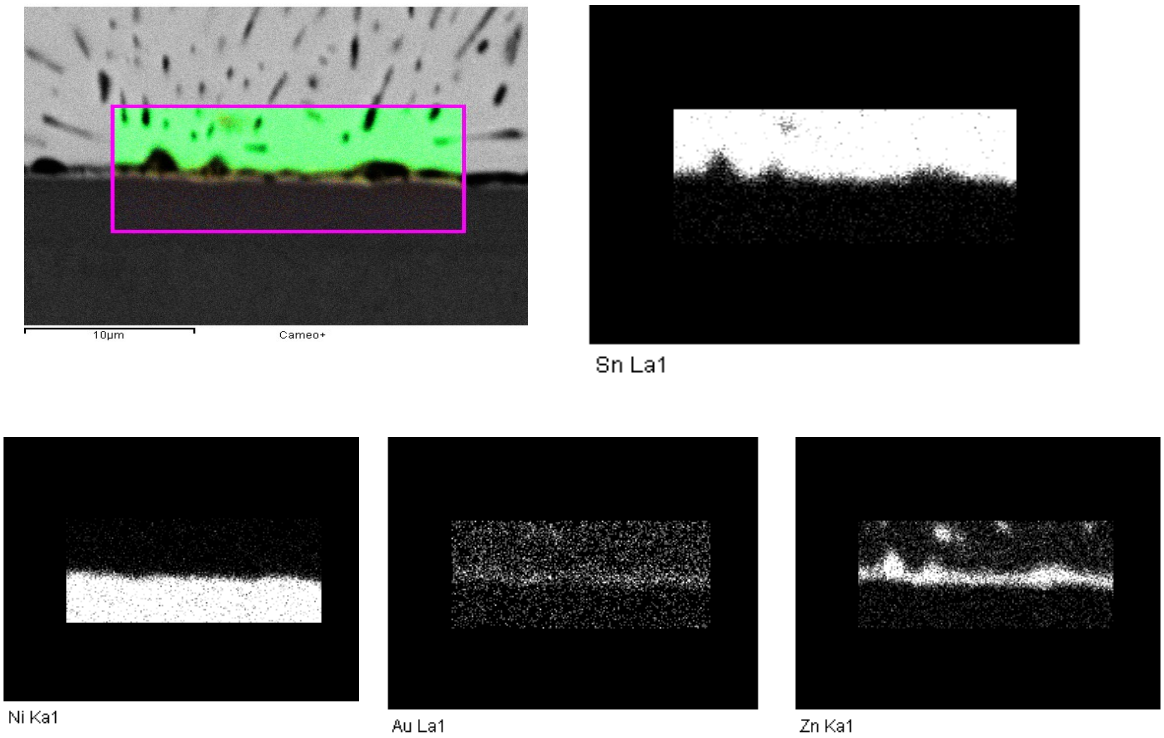


Abb. 5.2.3: Elementverteilungsbilder an der Grenze SnZn9-Lot und Cu/Ni/Au 100nm Substrat

Tabelle 5.2.4: *EDX-Analysewerte für die* $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$-IMC´s *(Beispiel einer Messung der 10 mm-Probe)*

Spektrum	Ni (Gew.%)	Cu (Gew.%)	Zn (Gew.%)	Au (Gew.%)
Spektrum 1	12,69	-	60,13	27,18
Spektrum 2	12,10	1,51	58,20	28,19

Tabelle 5.2.5: *Schichtdicke der* ($Ni_{(1-x)}Au_x$)Zn-*IMC´s nach dem Umschmelzen (SnZn9-Cu/Ni/Au100nm)*

IMC	d [µm]		
	10 mm	2 mm	0,4 mm
β1+ γ	0,4±0,2	0,4±0,1	0,4±0,1
Zn	0,8±0,2	0,9±0,3	0,9±0,2

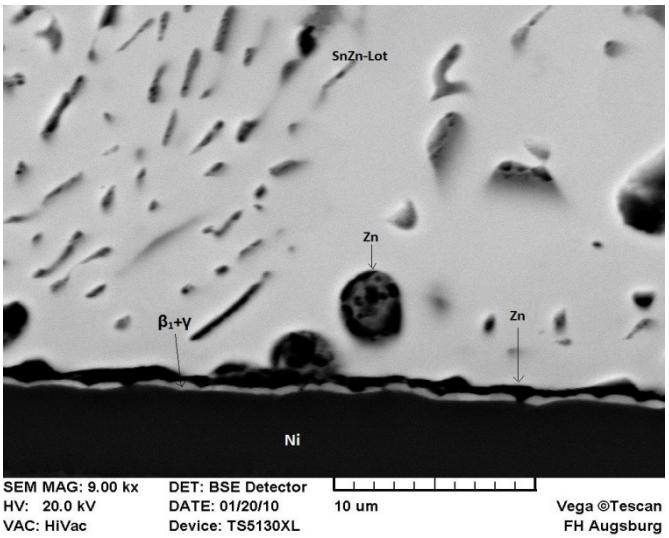


Abb. 5.2.4 a

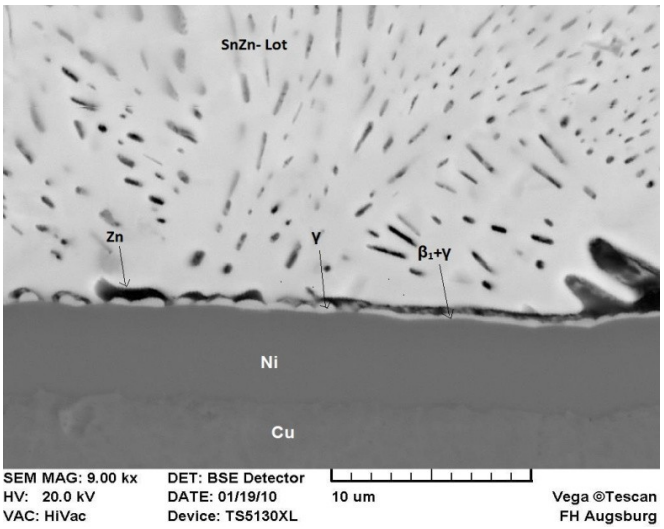


Abb. 5.2.4 b

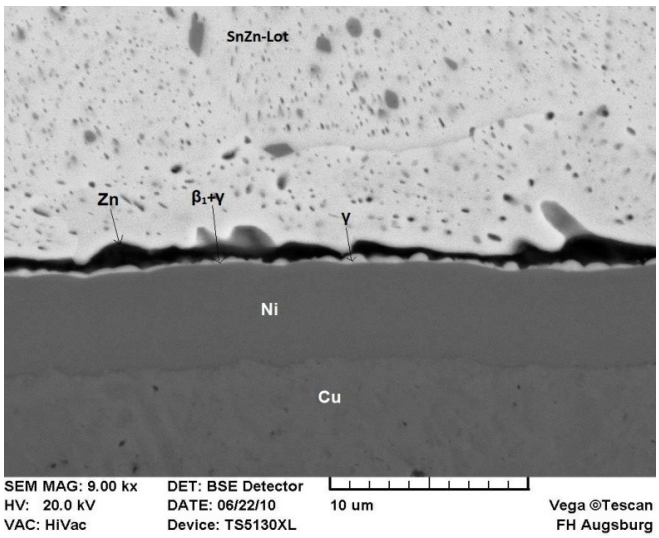


Abb. 5.2.4 c

Abb. 5.2.4: Mikrostruktur und Grenzfläche Lot-Substrat nach dem Umschmelzen (a 10 mm-; b 2 mm-; c 0,4 mm-Probe)

5.2.3 Phasenkinetik SnZn9 –Cu/Ni/Au 100 nm Substrat

Die Alterung der Proben erfolgte bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für 500, 1000, 2000 und 3000 Stunden. Die Schichtdicke der β1+γ-Phasen ändert sich mit der Zeit und der Temperatur nur sehr gering (Tabelle 5.2.6). Bei 100 °C und 125 °C wird durch die Diffusion der Zn-Atome zu der Grenzfläche Lot-Substrat und die anschließenden Reaktionen mit dem Ni und Au der Anteil der zinkreicheren γ-Phasen, vor allem $(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$, größer. Die Wärmebehandlungen bei 150 °C führen zur Änderung der gemischten β1+γ-Phasen zu einer einzigen γ-Phase $(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ mit 65-75 Gew. % Zn und unterschiedlichen Ni und Au-Gehalten. Bezüglich der Reaktionen an der Grenzfläche und den gebildeten intermetallischen Verbindungen konnten keine Unterschiede in Abhängigkeit des Lotvolumens festgestellt werden.

Ein Teil der Zinkatome aus der Zn-Schicht zur Lotseite reagiert weiter mit den Ni- und Au-Atomen aus den darunter liegenden Schichten. Nach 500 Stunden entsteht neben der Zn-Phase auch die δ–Phase $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$, die auch eine Nickel-Gold-Dreistoffphase mit einem Zinkgehalt von 80 bis 86 Gew. % Zn ist. Diese Schicht ist nicht homogen und besteht aus einem Gemisch von Zink und δ–Phase. Bei allen Proben wächst nur diese Schicht mit der Erhöhung der Temperatur und der Auslagerungszeit. Schichtdicken nach der Auslagerung für die δ+Zn-Phasen sind in der Tabelle 5.2.10 Anhang A angegeben.

Tabelle 5.2.6: *Schichtdicke [µm] der ß1+γ-Phasen nach AuslagerungSnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat*

Zeit	100 °C			125°			150 °C		
Stunden	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm
0	0,4±0,2	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,2	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,2	0,4±0,1	0,4±0,1
500	0,4±0,1	0,4±0,1	0,5±0,3	0,4±0,1	0,3±0,1	0,3±0,2	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1
1000	0,4±0,2	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,2	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1
2000	0,3±0,2	0,3±0,2	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,2	0,3±0,1
3000	0,4±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,4±0,2	0,3±0,2	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1

Mit der Erhöhung der Auslagerungszeit diffundieren weitere Zinkatome aus dem Lot zur Grenzfläche. Die Nickel- und Goldatome diffundieren aus der *γ*-Phase und bilden mit dem Zink die zinkreiche δ-Phase des Ni-Zn-Zustandsdiagramms mit der Zusammensetzung $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$. In den Abbildungen 5.2.5 und 5.2.6 kann beobachtet werden, dass in den Bereichen in denen die δ-Phase entsteht, die Schichtdicke der β1+γ-Phasen abnimmt oder ganz verschwindet. In Bereichen, in denen keine zinkreichen-Phasen entstehen, nimmt die β1+γ-Schichtdicke geringfügig zu. Um das Gleichgewicht der Phasen zu erhalten diffundieren weitere Nickel-Atome aus der Metallisierung und Zinkatome aus den zinkreichen Phasen und bilden die β1+γ-Phasen zurück. Dadurch wächst diese Schicht während der Wärmebehandlung nicht weiter. Weil die Zinkatome viel schneller diffundieren als die Nickel- und Goldatome, wachsen bei allen Proben nur die δ+Zn-Phasen (Abbildung 5.2.7 a-c und Tabelle 5.2.10 im Anhang A). Das Gold verteilt sich, da seine Konzentration limitiert ist, zwischen den vorhandenen Schichten. Obwohl die Goldatome sehr schnell durch Zinn diffundieren können, werden sie in den intermetallischen Phasen zusammen mit den Ni-Atomen “festgehalten“.

Durch die schnellere Diffusion der Atome bei 150 °C steigt die Konzentration der Zinkatome an der Grenzfläche, so dass zur Nickelseite nur die γ-Phase des Ni-Zn Zustandsdiagramms mit der Formel $(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ entsteht (Abbildungen 5.2.8 a-c). Die Bildung dieser zinkreichen γ-Phase lässt

erkennen, dass die Diffusion der Zinkatome schneller als die von Nickel abläuft. Diese kompakte und kontinuierliche Schicht wächst nach der Auslagerung auch nur geringfügig (Tabelle 5.2.6). Mit der Erhöhung der Auslagerungszeit wächst nur die δ+Zn-Schicht weiter, wobei die Zn-Konzentration immer mehr zunimmt. Nach 3000 Stunden besteht diese Schicht nur aus der Zink-Phase. Kleine Mengen an Au und Ni wurden auch gemessen, die Signale können aber aus den benachbarten Schichten zustandekommen. Da für Ni und Au eine sehr geringe Löslichkeit in Zink bei Raumtemperatur festgestellt wurde (s. binäre Zustandsdiagramme Ni-Zn und Au-Zn Kap. 3.1.1), wurden die Au- und Ni-Konzentrationen vernachlässigt.

Die Abbildungen 5.2.7 a-c (Tabelle 5.2.10 Anhang A) zeigen die graphische Darstellung des δ+Zn-Schichtwachstums für die gealterten Proben bei 100 °C, 125 °C und 150 °C. Die δ+Zn-Schichtdicken zeigen große Streuungen aufgrund der Anisotropie der Diffusion im Zinn. Diese Streuungen sind umso größer je höher die Temperatur und Auslagerungszeit sind. Übersichtshalber wurden die Streuungen nicht in den Diagrammen 5.2.7 a-c angegeben und sind nur in der Tabelle 5.2.10 Anhang A aufgeführt.

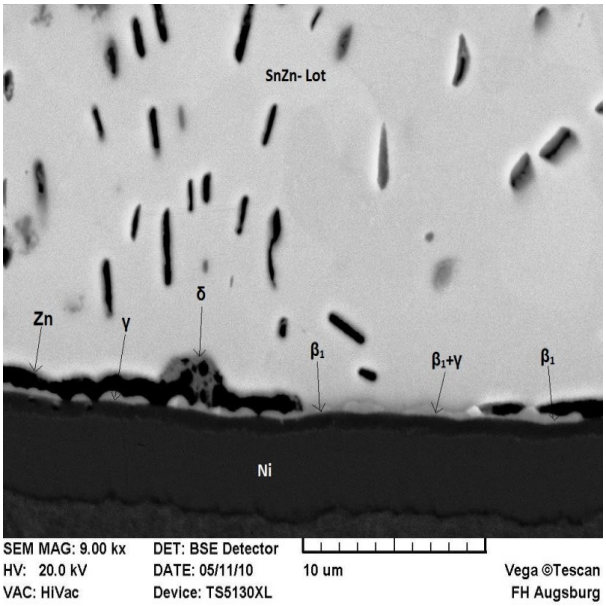


Abb. 5.2.5: Grenzfläche SnZn9-Au/Ni/Cu nach 1000 Std. bei 100 °C (10 mm-Probe)

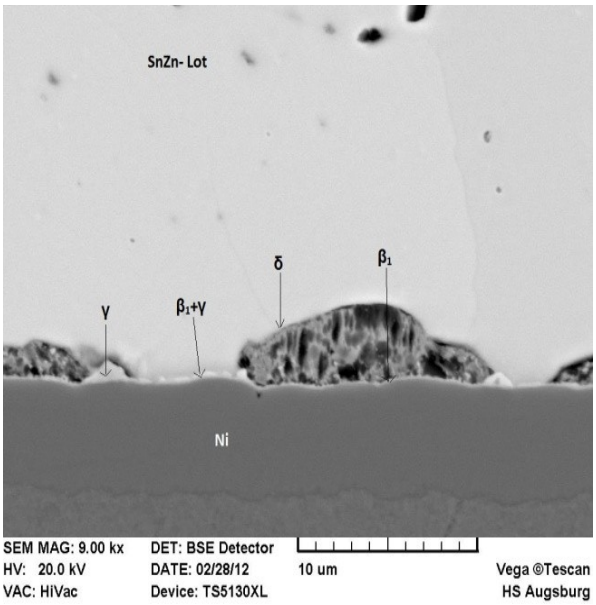


Abb.5.2.6: Grenzfläche SnZn9-Au/NiAu nach 3000 Stunden bei 125 °C (0,4 mm-Probe)

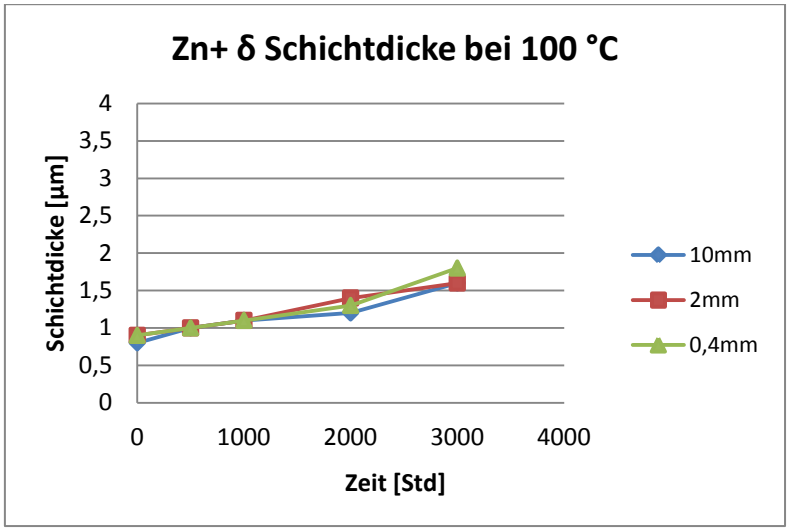


Abb. 5.2.7 a

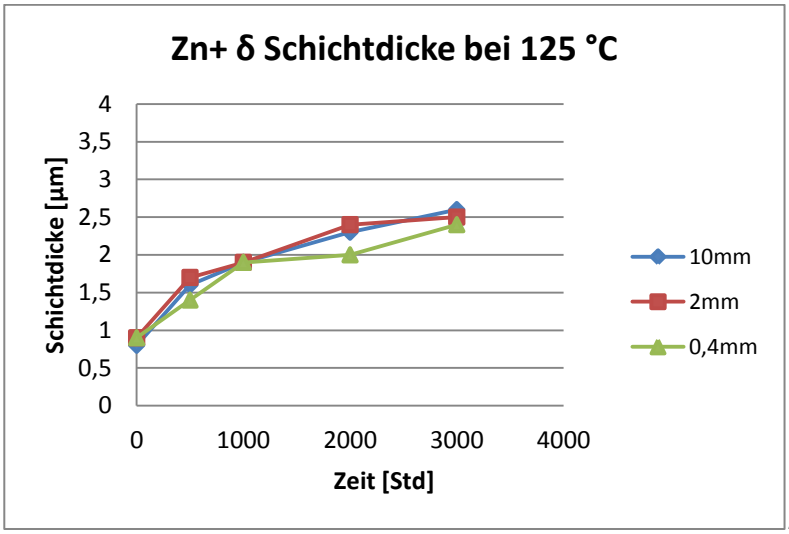


Abb. 5.2.7 b

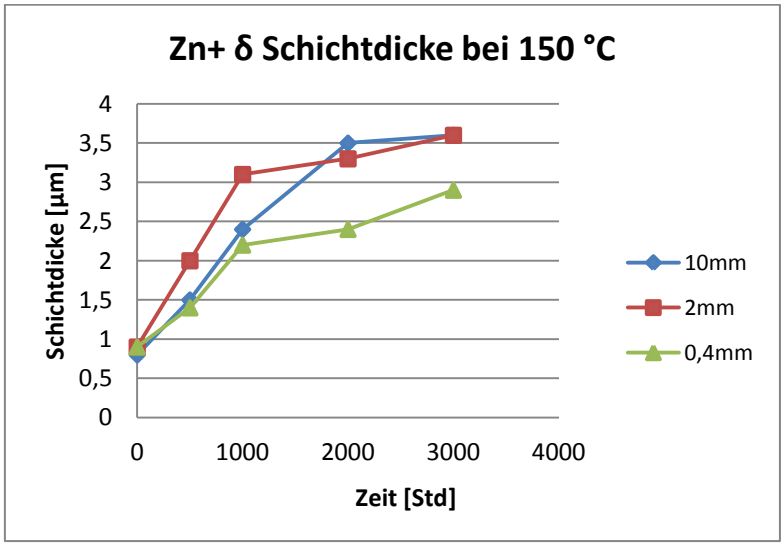


Abb. 5.2.7 c

Abb. 5.2.7: δ + Zn Schichtdicken nach Temperaturauslagerung (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

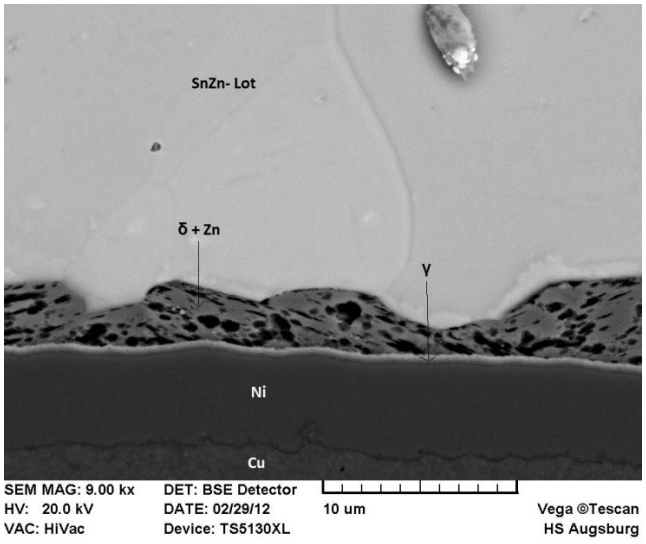


Abb. 5.2.8 a

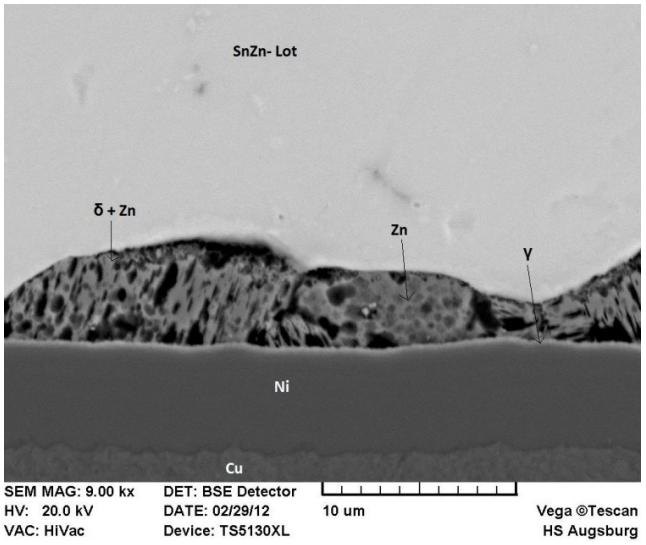


Abb. 5.2.8 b

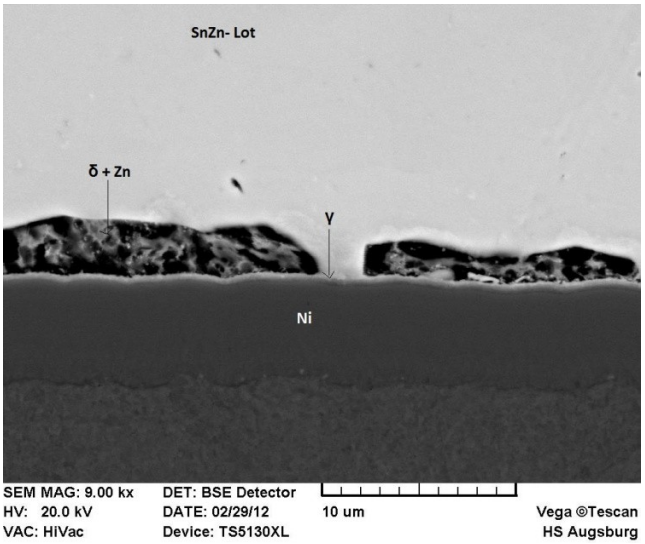


Abb. 5.2.8 c

Abb. 5.2.8: Mikrostruktur und Grenzfläche SnZn-Lot Au/Ni/Cu Substrat nach 3000 Std bei 150 °C (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe)

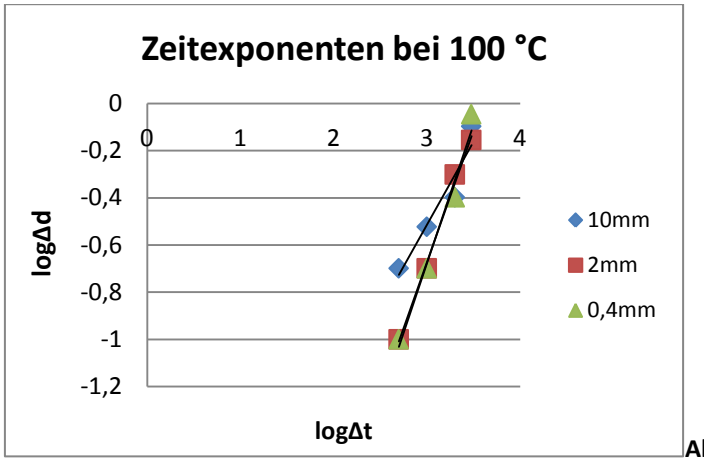


Abb. 5.2.9 a

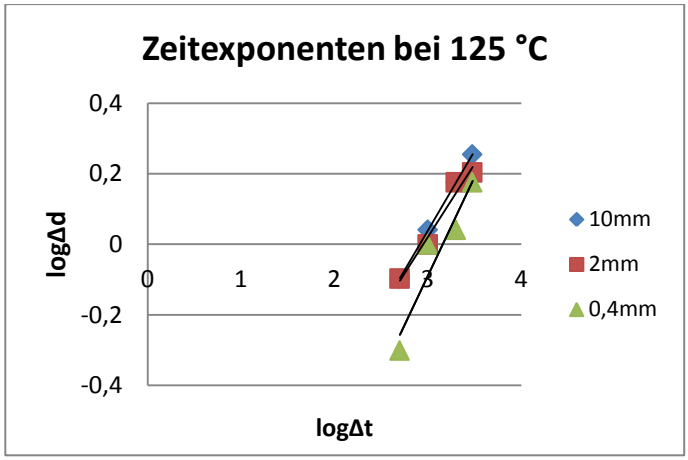


Abb. 5.2.9 b

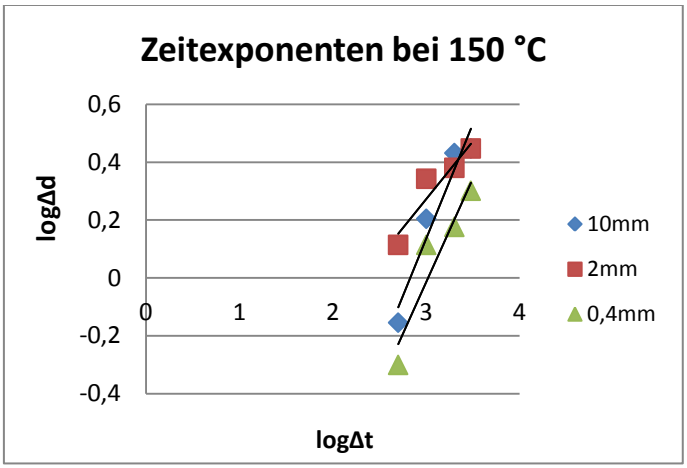


Abb. 5.2.9 c

Abb. 5.2.9: Zeitexponenten für das δ+Zn Schichtwachstum

Tabelle 5.2.7: *Zeitexponenten* ***n*** *für das δ+Zn Schichtwachstum*

Temperatur	10 mm	2 mm	0,4 mm
100 °C	0,7	1,1	1,1
125 °C	0,5	0,7	0,6
150 °C	0,8	0,4	0,7

Wie im Kap. 3.4 gezeigt wurde, können die Zeitexponenten für das Schichtwachstum aus der graphischen Darstellung log Δd gegenüber log Δt ermittelt werden (Abbildungen 5.2.9 a-c). Die Werte der Zeitexponenten sind in der Tabelle 5.2.7 aufgelistet.

Die Zeitexponenten der 2 mm- und 0,4 mm-Proben bei 100 °C sind annähernd n=1, was auf eine reaktionskontrollierte Kinetik des Schichtwachstums hindeutet. Die 10 mm- Proben haben einen Zeitexponent von n=0,7, was auf eine eher diffusionskontrollierte Kinetik des Schichtwachstums hindeutet. Ein reaktionskontrollierter Wachstum wurde auch bei den Reaktionen von eutektischen SnZn-Loten mit Nickel bei der Bildung der Ni_5Zn_{21}-Phase berichtet [138-140].

Für die 10 mm-Proben unterliegt das Schichtwachstum dem parabolischen Zeitgesetz. Die Bestimmung der Wachstumskonstanten für die 10 mm-Proben erfolgt, wie schon im Kap. 3.4 gezeigt, aus der graphischen Darstellung der Schichtdicke **d** gegenüber der $\mathbf{t^{1/2}}$ bei den untersuchten Temperaturen (Abbildung 5.2.10). Die Wachstumskonstanten der Proben werden aus der Steigung dieser Gerade bestimmt.

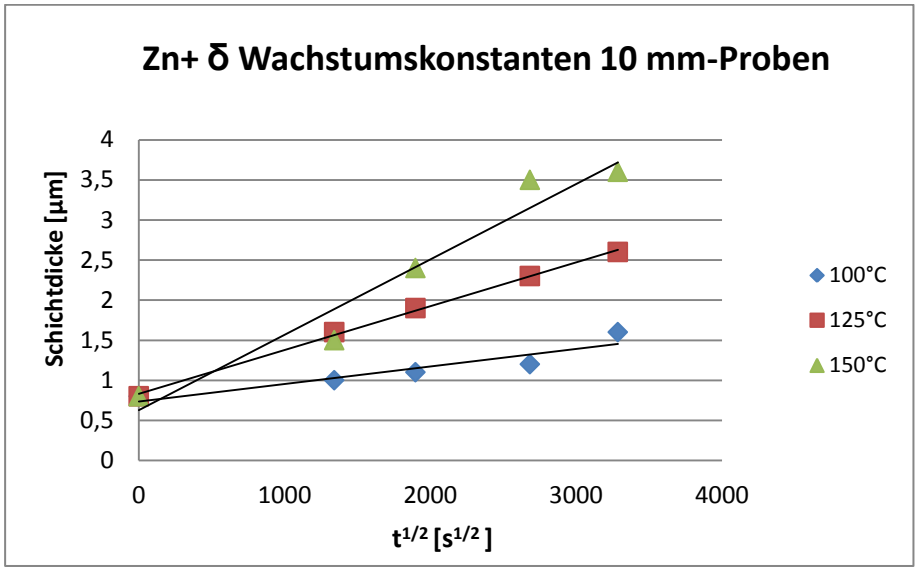


Abb. 5.2.10: Wachstumskonstanten für die Zn+δ-Schicht der 10 mm-Probe

Da die Zeitexponenten bei 100 °C für die 2 mm- und 0,4 mm-Proben den Wert **n=1** haben, wachsen die Grenzschichten dieser Proben linear mit der Auslagerungszeit. Aus der Steigung der Geraden in der graphischen Darstellung Zeit-Schichtdicke kann die Wachstumskonstante an der Grenze Lot-Cu/Ni/Au bei 100 °C ermittelt werden (Abb. 5.2.11). Sie sind annähernd gleich und betragen $\mathbf{k_0 = 7 \cdot 10^{-8}\ \mu m/s}$ für die 2 mm Probe und $\mathbf{k_0 = 8 \cdot 10^{-8}\ \mu m/s}$ für die 0,4 mm Probe. Da bei 125 °C und 150°C die Vorgänge an der Grenzfläche diffusionskontrolliert sind, unterliegt das Schichtwachstum bei diesen Temperaturen dem parabolischen Zeitgesetz mit $d=kt^{1/2}$ (Abb. 5.2.12 und 5.2.13).

Die ermittelten Wachstumskonstanten sind in der Tabelle 5.2.8 angegeben.

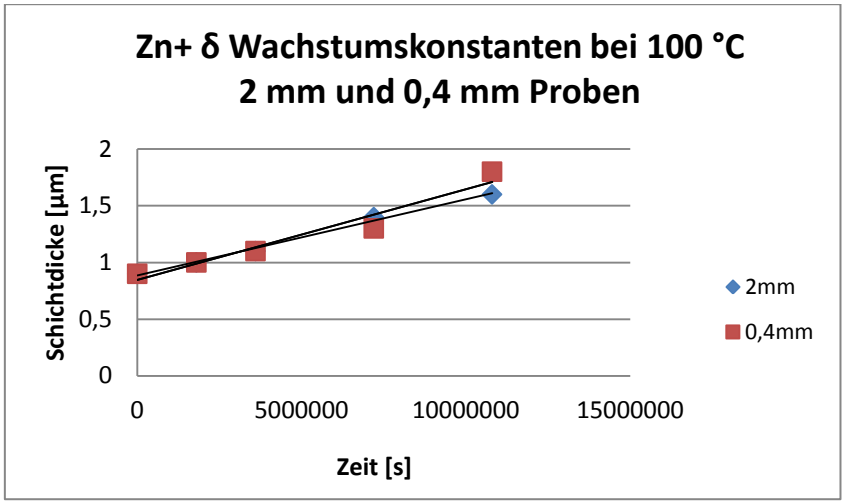


Abb. 5.2.11: Reaktionskonstanten bei 100 °C für die 2 mm- und 0,4 mm Proben

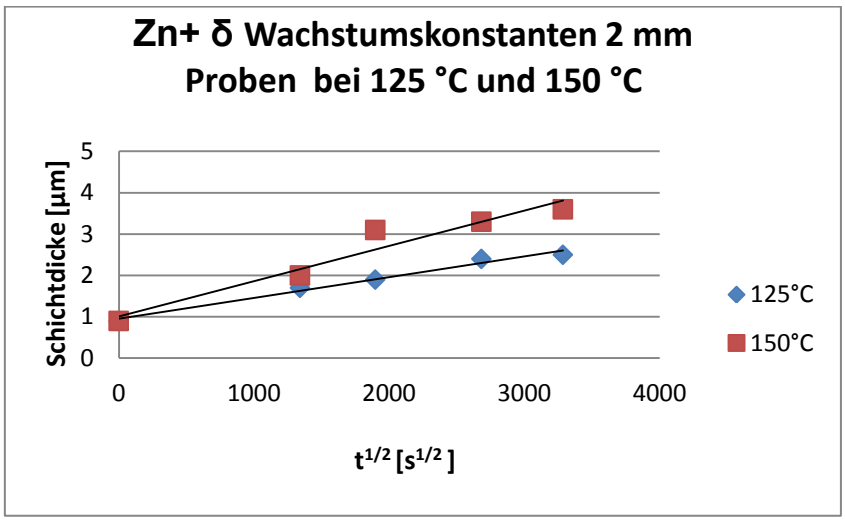


Abb. 5.2.12: Wachstumskonstanten der Zn+δ-Schicht für die 2 mm Proben bei 125 °C und 150 °C

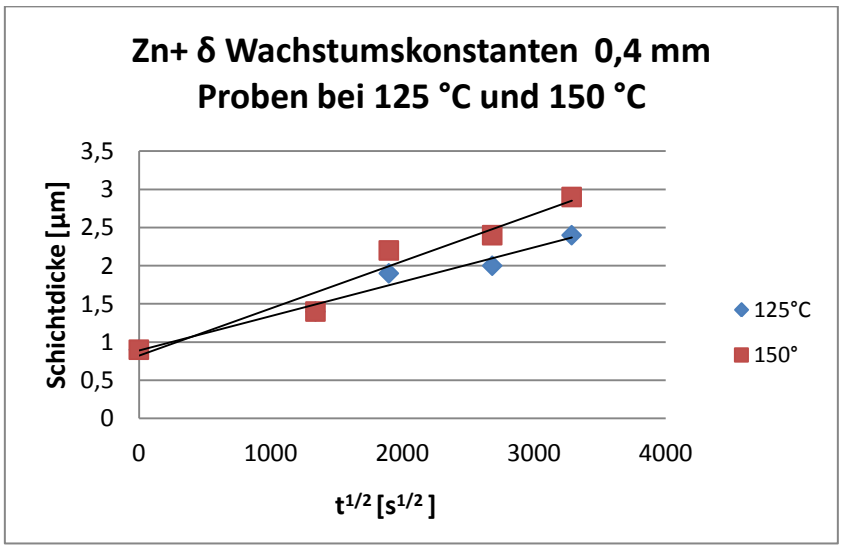


Abb. 5.2.13: Wachstumskonstanten der Zn+δ-Schicht für die 0,4 mm Proben bei 125 °C und 150 °C

Tabelle 5.2.8: *Wachstumskonstanten* ***k*** *für die Zn+ δ-Schichten mit SnZn9-Cu/Ni/Au100 nm-Substrat*

Temperatur	10 mm	2 mm	0,4 mm
100 °C	$0{,}4 \cdot 10^{-7}$ µm²/s	$0{,}7 \cdot 10^{-7}$ µm/s	$0{,}8 \cdot 10^{-7}$ µm/s
125 °C	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$ µm²/s	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$ µm²/s	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$ µm²/s
150 °C	$8{,}1 \cdot 10^{-7}$ µm²/s	$8{,}1 \cdot 10^{-7}$ µm²/s	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$ µm²/s

Mit der Arrheniusgleichung ($D = D_0 e^{-Q/RT}$) wird die Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums beschrieben (Kap. 3.4). Die Aktivierungsenergie wird aus der Steigung der Geraden ln k gegenüber 1/T ermittelt (Abbildung 5.2.14).

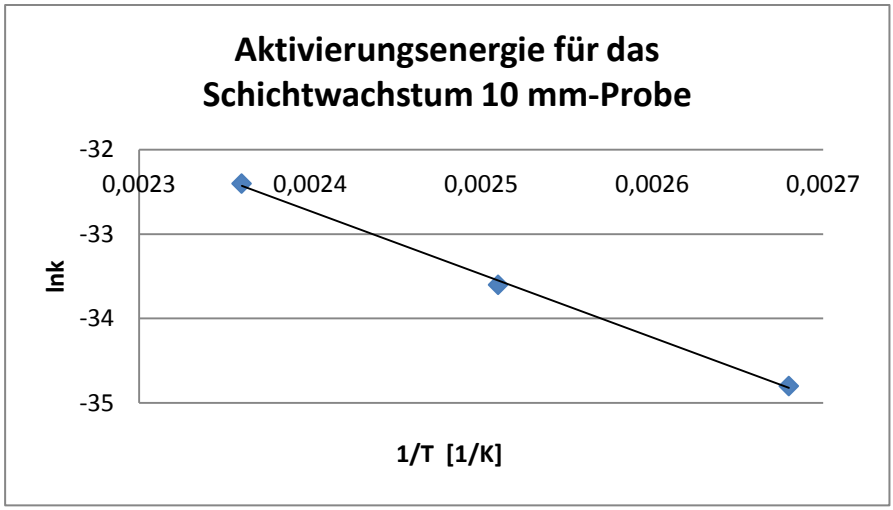


Abb. 5.2.14: Aktivierungsenergie für das Zn+δ Schichtwachstum SnZn9-Cu/Ni/Au100 nm-Substrat für die 10 mm-Proben

Die Parameter für das Zn+δ-Schichtwachstum der 10 mm-Proben sind:

- **Aktivierungsenergie: Q= 62,27 kJ/mol**
- **Frequenzfaktor : D_0= 14,75 cm²/s.**

Die ermittelten Werte für das Schichtwachstum stimmen gut mit den Parametern der Diffusion von Zink in reinem Zinn überein [123]. In Tabelle 5.2.9 sind die Arrheniusparameter für die Diffusion von Zn in reinem Zinn unter Berücksichtigung der Sn-Orientierung im Vergleich zu den in dieser Arbeit ermittelten Werten angegeben. Da die Zn+δ-Schicht hauptsächlich durch die Diffusion der Zinkatome wächst, entsprechen die Wachstumskonstanten der Schicht auch der Diffusionskonstanten von Zn in das SnZn9-Lot $\mathbf{D_{Zn}}$. Die Abweichungen zu den Literaturwerten beruhen auf der regellosen Orientierung der Zinnkörner in den untersuchten SnZn9-Proben, sowie auf der zusätzlichen Reaktionen an der Grenzfläche zur Bildung der γ- und δ-Phasen.

Tabelle 5.2.9: *Vergleich der Arrheniusparameter für die Zn-Diffusion mit den Literaturwerten*

Sn- Orientierung	Q [kJ/mol]	D_0 [cm²/s]	Literatur
Parallel zu c-Achse	50,21	1,1	[123]
Senkrecht zu c-Achse	89,12	8,4	[123]
regellos	62,27	14,75	diese Arbeit

5.2.4 Konzentrationsänderungen im SnZn9-Lotvolumen

Die Konzentrationsmessungen der Elemente im Lotvolumen zeigen eine Abnahme der Zink-Konzentration. Gold, Nickel und Kupfer sind im Lot nur in geringe Mengen vorhanden. Die Werte für diese Konzentrationen liegen unterhalb der Identifizierungsgrenze des EDX-Detektors (ca. 0,5 Gew.%).

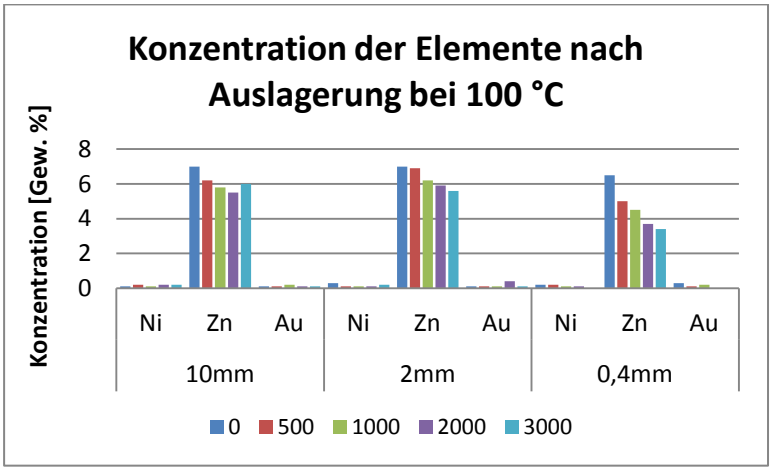


Abb. 5.2.15 a

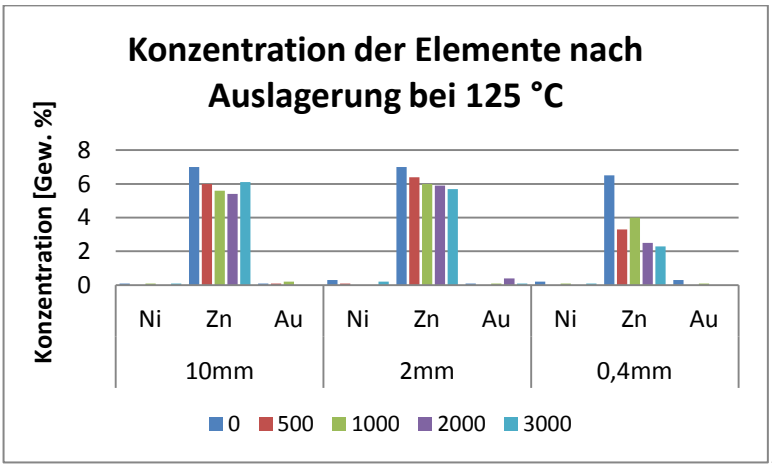


Abb. 5.2.15 b

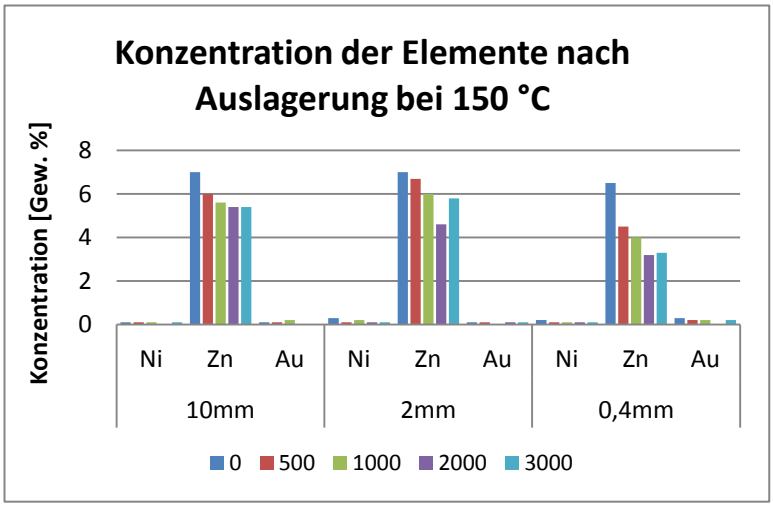


Abb. 5.2.15 c

Abb. 5.2.15: Konzentration der Elemente im SnZn9-Lotvolumen nach Auslagerung (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

Die Konzentrationen der Elemente sind in den Abbildungen 5.2.15 a-c graphisch dargestellt. Die dazugehörigen Tabellen 5.2.11-5.2.13 sind im Anhang A angegeben. Die Konzentration von Zink im Lot nimmt aufgrund der Bildung der intermetallischen Phasen an der Grenzfläche Lot-Substrat ab. Die sehr niedrigen Konzentrationen von Nickel, Gold und Kupfer im Lot zeigen, dass die zinkhaltigen intermetallischen Verbindungen $(NiAu)Zn_3$ und $(NiAu)_5Zn_{21}$ an der Grenze Lot-Substrat eine Schranke bilden, die die Diffusion der Atome aus dem Substrat in das Lot verhindern.
Aus den Konzentrationswerten des Zinks lässt sich erkennen, dass der Zinkverbrauch in Abhängigkeit des Lotvolumens unterschiedlich stark erfolgt. Je kleiner die Proben, desto höher liegt der Zinkverbrauch.

5.3 SnZn9 Al1,5 und Cu/Sn-Substrat

5.3.1 Mikrostruktur SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat

Die Abbildungen 5.3.1 a-c zeigen die Mikrostruktur und die Grenzschicht SnZn9Al1,5/Cu nach dem Umschmelzen. Im Wesentlichen verlaufen die Reaktionen an der Grenze Lot-Kupfer ähnlich wie bei SnZn9-Lot. Wie die EDX-Analysen gezeigt haben, entstehen nach dem Umschmelzen, ähnlich wie beim SnZn9-Lot, drei Schichten: $CuZn_5$ zur Lotseite, Cu_6Sn_5 zur Kupferseite und Cu_5Zn_8 dazwischen. In der Tabelle 5.3.1 sind als Beispiel die EDX-Analysewerte für Messungen an der Grenzschicht SnZn9Al1,5-Lot/Cu der 10 mm-Proben angegeben. Die Werte aus den EDX-Messungen stimmen gut mit den berechneten Zusammensetzungen dieser Verbindungen überein (Tabelle 5.1.1).

Es konnten keine aluminiumhaltigen intermetallischen Phasen, wie $CuAl_2$ oder Cu_9Al_4, identifiziert werden. Das Aluminium ist sowohl in den Grenzschichten als auch im Lot gleichmäßig verteilt. Durch die Anwesenheit der Al-Atome wird die Diffusion der Zn-Atome erschwert, was dazu führt, dass die Grenzschichten nach dem Umschmelzen etwas dünner sind. In der Tabelle 5.3.2 sind die Schicht-Dicken nach dem Umschmelzen aufgestellt. Bezüglich Reaktionen an der Grenzschicht Lot-Kupfer sind die Unterschiede bei den verschiedenen Lotvolumina nur gering. Bei der kleinen 0,4 mm Probe ist die $CuZn_5$-Schicht nicht kontinuierlich ausgebildet und besteht aus sehr kleinen rundlichen Phasen. Die Cu_6Sn_5-Schicht zur Cu-Seite ist bei der 10 mm-Probe viel dünner als bei den anderen Proben und nicht kompakt. Die 2 mm- und 0,4 mm-Proben zeigen im Lotvolumen einen höheren Zink-Verbrauch im Vergleich zur 10 mm-Probe.

Tabelle 5.3.1: *EDX Analysewerte an der Grenzschicht SnZn9Al1,5-Cu/Sn*

Spektrum	Al [Gew.%]	Cu [Gew.%]	Zn [Gew.%]
$CuZn_5$	0,37	22,80	76,83
$CuZn_5$	0,19	21,05	78,76
Cu_5Zn_8	0,02	33,61	66,37

Tabelle 5.3.2: *Schichtdicke der IMC´s nach dem Umschmelzen bei SnZnAl1,5-Cu/Sn Substrat*

IMC	d [µm]		
	10 mm	2 mm	0,4 mm
$CuZn_5$	0,5±0,1	0,6±0,05	0,4±0,1
Cu_5Zn_8	3,6±0,5	3,5±0,5	3±0,6
Cu_6Sn_5	0,1±0,1	0,6±0,3	0,7±0,4

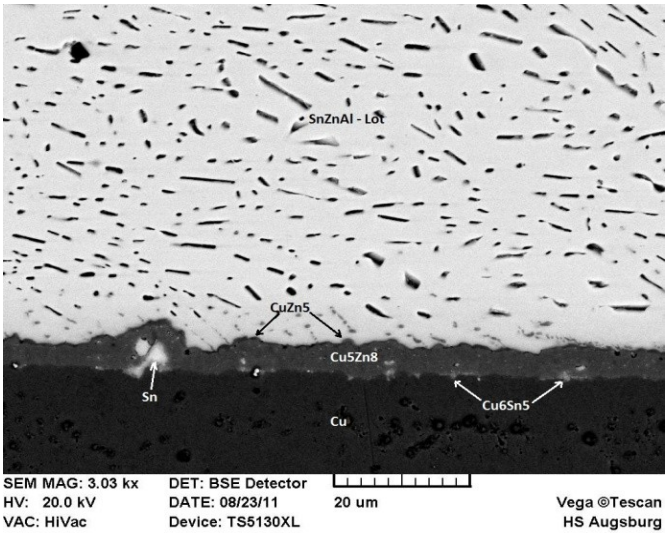


Abb. 5.3.1 a

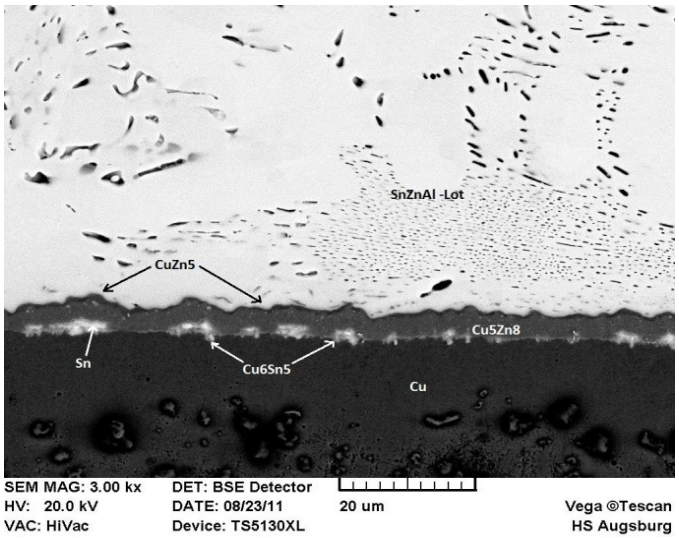


Abb. 5.3.1 b

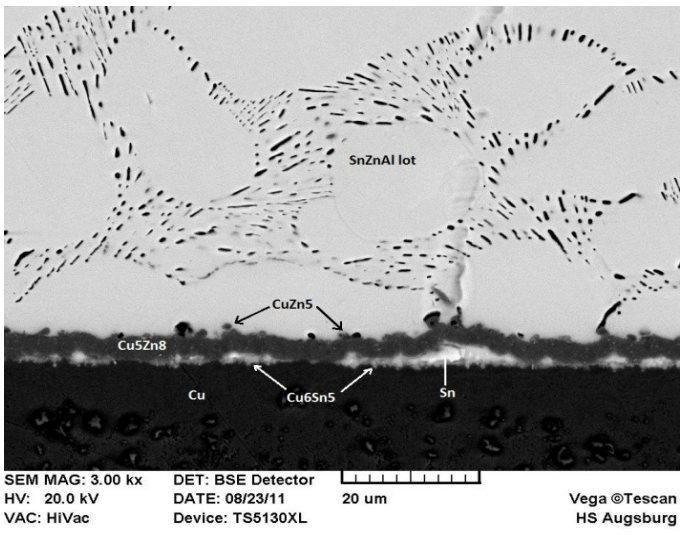


Abb. 5.3.1 c

Abb. 5.3.1: Mikrostruktur und Grenzschicht Cu/SnZn9Al1,5 nach dem Umschmelzen (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe)

5.3.2 Phasenkinetik SnZn9Al1,5 –Cu/Sn Substrat

Die Alterung der Proben wurde bei 150 °C für 500, 1000, 2000 und 3000 Stunden durchgeführt. Auch nach der Wärmebehandlung konnten keine CuAl-Phasen an der Grenzschicht Kupfer-Lot gefunden werden. Kleine Mengen von Aluminium sind gleichmäßig im Lot und in den Grenzschichten verteilt. Die Löslichkeit von Aluminium in der γ-Cu_5Zn_8-Phase bei 20 °C ist ca. 3,5 Gew. % (Kap. 3.1.7). Die Al-Konzentration, die in der Cu_5Zn_8-Grenzschicht gemessen wurde liegt bei ca. 0,2-0,6 Gew. %., was darauf hindeutet, dass das Aluminium in den Cu_5Zn_8-Phasen der Grenzschicht und im Lot gelöst ist.

Die $CuZn_5$-Phasen verschwinden nach 500 Stunden Auslagerung ähnlich wie bei den entsprechenden Proben ohne Aluminium. Im Gegensatz zu den SnZn9-Proben bleiben die Cu_6Sn_5-Phasen an der Grenze zu Kupfer erhalten und wachsen weiter mit der Auslagerungszeit. Im Lotvolumen konnten auch nach längeren Wärmebehandlungen, über 2000 Stunden, keine Cu_6Sn_5-Phasen identifiziert werden. Auf Grund der Diffusion der Kupferatome durch die Cu_5Zn_8-Schicht und der Diffusion der Zinkatome durch das Lot wachsen die Cu_5Zn_8-Phasen weiter. Die Abbildungen 5.3.2 a-c zeigen die Mikrostruktur und die Grenzschichten der Proben nach 500 Stunden Temperaturauslagerung bei 150 °C. Bei den 10 mm- und 2 mm-Proben entstehen im Lotvolumen an den Korngrenzen und an den Cu_5Zn_8-Phasengrenzen, sehr feine Ausscheidungen, die mit EDX nicht eindeutig identifiziert werden konnten. In den 0,4 mm-Proben konnten diese Ausscheidungen nicht beobachtet werden (Abb.5.3.3 a-c). Ähnliche aluminiumhaltige Korngrenzenausscheidungen wurden auch von Katajima und Shono beobachtet [23]. Die Autoren konnten diese Ausscheidungen auch nicht weiter identifizieren. Elementverteilungsmessungen im Lot zeigen eine etwas höhere Aluminium-Konzentration an den Cu_5Zn_8-Phasengrenzen im Lot sowie an den Sn-Korngrenzen. Die EDX-Messungen zeigen hier eine Al-Konzentration von ca. 1,2-1,5 Gew. %, die entweder auf sehr feine CuAl-Phasen, oder auf reine Aluminium-Ausscheidungen hindeuten. In den 10 mm- und 2 mm-Proben, die bei 150 °C gealtert wurden, konnten einige etwas größere Ausscheidungen an den Cu_5Zn_8-Phasengrenzen identifiziert werden. Die Zusammensetzung dieser Ausscheidungen ist ca. 70-72 Gew. % Cu und 28-30 Gew.% Al , was der η1-CuAl-Phase im Al-Cu-Zustandsdiagramm entspricht (Kap 3.1.1). Bei 100 °C sind diese Ausscheidungen nur sehr wenig vorhanden und entstehen erst nach 1000 Stunden Auslagerung. Bei 125 °C und 150 °C sind sie auch erst nach 1000 Stunden, aber vermehrt und auch an den Phasengrenzen zu sehen. Mit Erhöhung der Wärmebehandlungszeit über 2000 Stunden nehmen diese Ausscheidungen an den Phasen- und Korngrenzen ab, da sie zu größeren Phasen im Lotvolumen koagulieren.

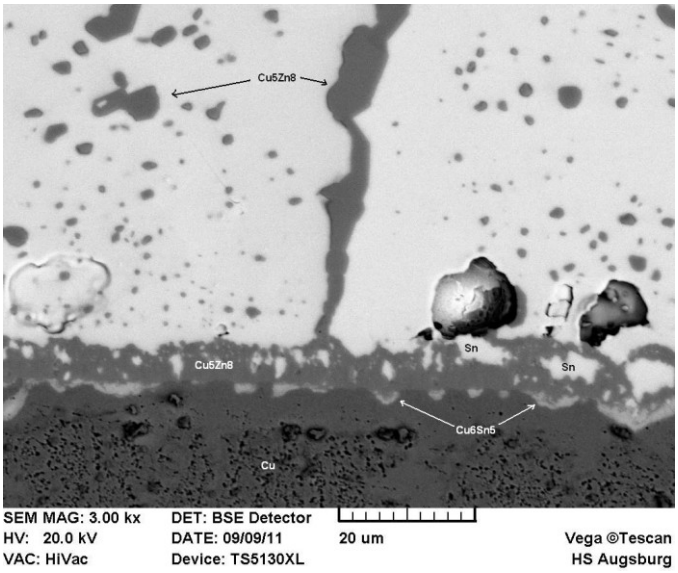


Abb. 5.3.2 a

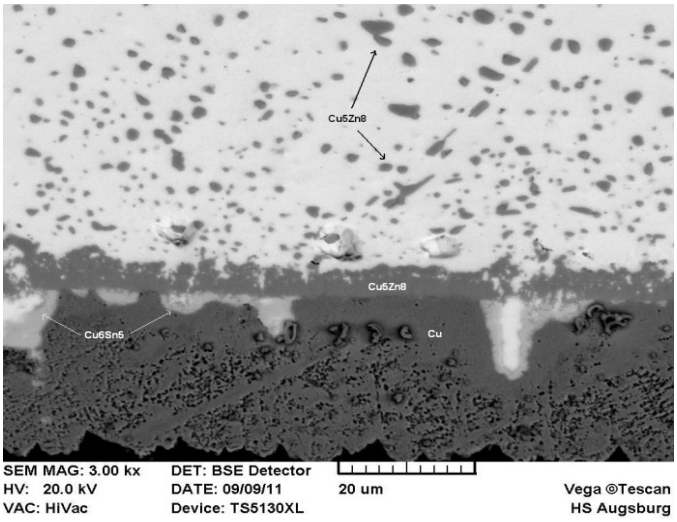


Abb. 5.3.2 b

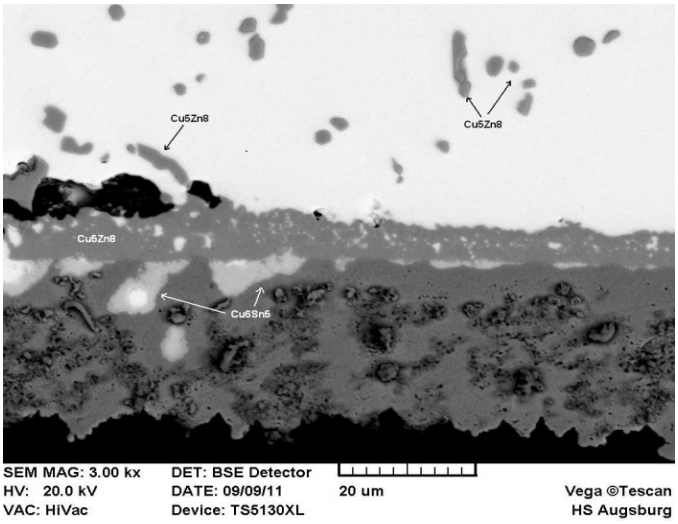


Abb. 5.3.2 c

Abb. 5.3.2: Mikrostruktur und Grenzschicht nach 500 Stunden bei 150 °C SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe)

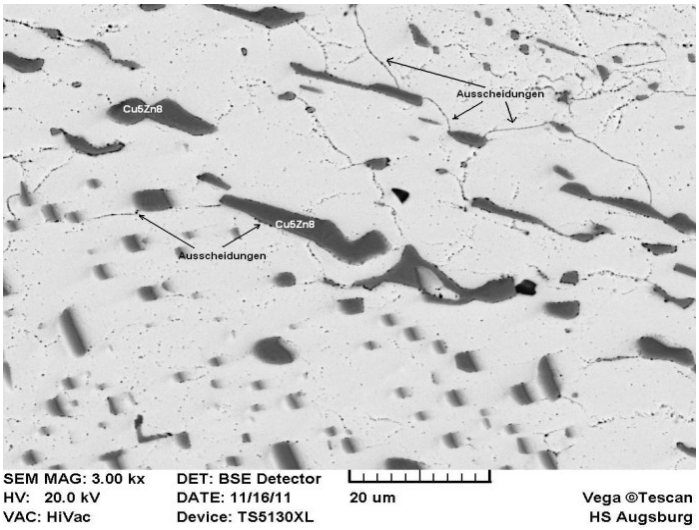


Abb. 5.3.3 a

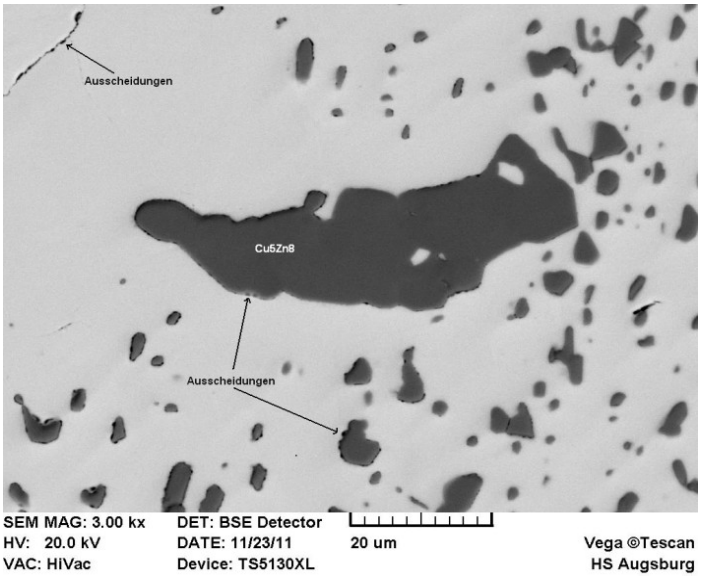


Abb. 5.3.3 b

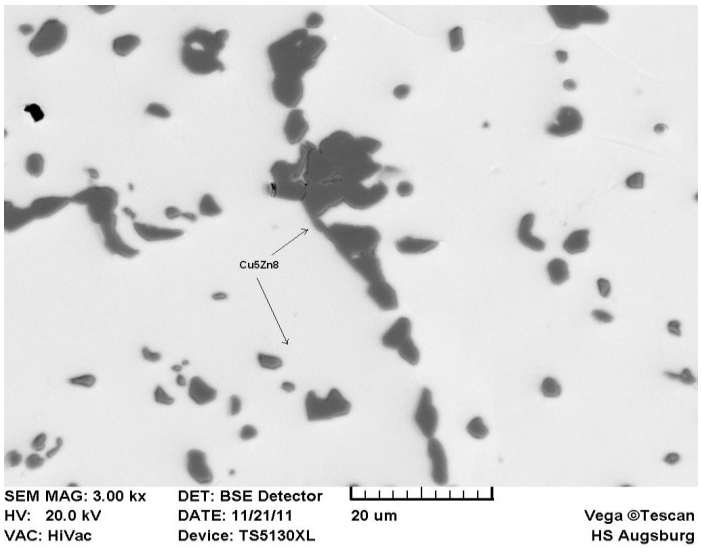


Abb. 5.3.3 c

Abb. 5.3.3: Phasen mit Ausscheidungen im Lotvolumen SnZn9Al1,5-Lot (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)

Die Schichtdicken der Proben sind in den Abbildungen 5.3.4 a-c graphisch dargestellt (Tabelle 5.3.8 Anhang A). Die Schichtdicken zeigen große Streuungen, die auf die Anisotropie der Diffusion im Zinn zurück zu führen sind. Diese Streuungen sind in der Tabelle 5.3.8, Anhang A, angegeben.

Das Schichtwachstum erfolgt bei allen Proben anfangs langsamer als beim SnZn9-Lot. Dadurch sind diese Grenzschichten durchgängiger für die Cu-Atome, die ins Lotvolumen diffundieren. Im Lot reagieren die Cu-Atome mit dem Zink zu Cu_5Zn_8-Phasen. Die Cu_5Zn_8-Phasen, die im Lot entstehen, entziehen das fein verteilte Zink. Dies führt vermehrt zur Bildung von Leerstellen im Lot. Das Zink aus den oberen Bereichen kann anschließend leichter zur Lot-Cu Verbindungsstelle diffundieren. Dadurch wachsen die Cu_5Zn_8-Schichten nach Alterung über 2000 Stunden schneller weiter.

Im Gegensatz zu den Proben ohne Aluminium wachsen die Cu_5Zn_8-Grenzschichten der kleinen 0,4 mm Proben kontinuierlich bei allen Temperaturen mit der Erhöhung der Auslagerungszeit.

Im allgemein kann bei allen Temperaturen beobachtet werden, dass die Schichtdicken volumenabhängig erhebliche Unterschiede zeigen. Bei den 10 mm- und 2 mm-Proben ohne Aluminium wachsen die Grenzschichten annähernd gleich groß. Bei den Proben mit Aluminium ist das Wachstum der Grenzschichten viel stärker bei den 10 mm-Proben als bei den 2 mm- und 0,4 mm-Proben.

Das Schichtwachstum an der Grenzfläche Lot/Kupfer entspricht dem exponentiellen Zeitgesetz $\mathbf{d=(kt)^n}$. Der Exponent **n** kann graphisch aus der Auftragung log Δd gegenüber log Δt bestimmt werden. Die graphische Ermittlung von **n** ist in der Abb. 5.3.5 angegeben. Die Werte für die Zeitexponenten sind in der Tabelle 5.3.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3.3: *Zeitexponenten **n** für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat*

Temperatur	10 mm	2 mm	0,4 mm
100 °C	0,7	0,7	0,4
125 °C	1,1	0,8	0,5
150 °C	1,1	0,8	0,4

Wie aus der Tabelle 5.3.3 ersichtlich wird, sind die Zeitexponenten vom Volumen der Proben und von der Temperatur abhängig. In Gegensatz zu den Proben ohne Aluminium, wo die Kinetik an der Grenze Lot-Substrat von der Diffusion der Zink- und Kupferatome kontrolliert wird, ist die Kinetik bei den Proben mit Aluminium nur bei den kleinen 0,4 mm-Proben diffusionskontrolliert.

Das Schichtwachstum ist bei den 10 mm-Proben und 125 °C und 150 °C reaktionskontrolliert, während es bei den 0,4 mm Proben diffusionskontrolliert ist. Für die 2 mm Proben bei allen Temperaturen sowie für die 10 mm Proben bei 100 °C wird das Schichtwachstum sowohl von der Reaktion als auch von der Diffusion der Atome kontrolliert. Die kleineren Schichtdicken bei der Bildung der Grenzschicht sowie die Zeitexponenten zeigen, dass die Anwesenheit von Aluminium die Reaktionen zwischen Kupfer und Zink bei der Bildung der Cu_5Zn_8-Phasen verhindert. Dadurch sind diese Reaktionen langsamer als die Diffusion der Atome zur Lötstelle. Die Reaktionen von Cu mit Zn werden in den kleinen 0,4 mm-Proben auch durch das Aluminium verlangsamt. Das führt zu einem langsamen Wachstum der Grenzschichten und zu einem langsameren Verbrauch des Zinks. Dadurch wächst die Grenzschicht der kleinen 0,4 mm-Probe kontinuierlich mit der Alterungszeit bei allen Temperaturen.

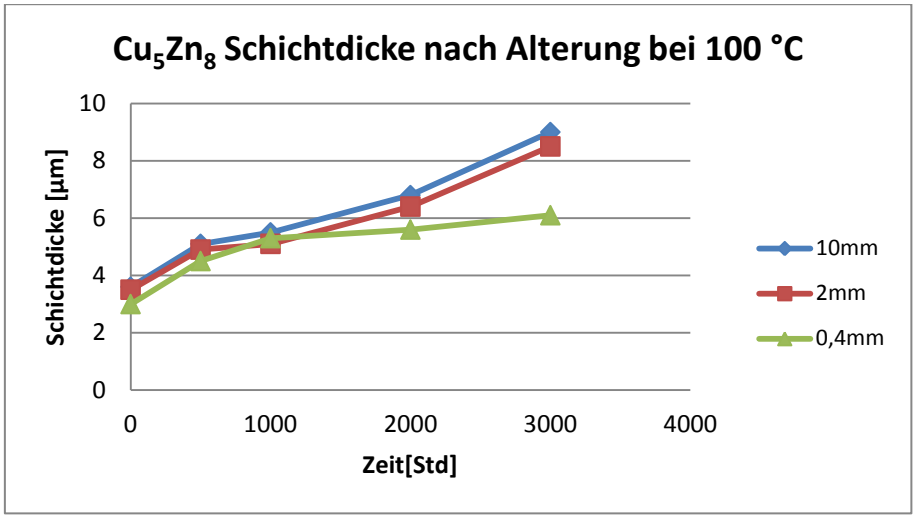


Abb. 5.3.4 a

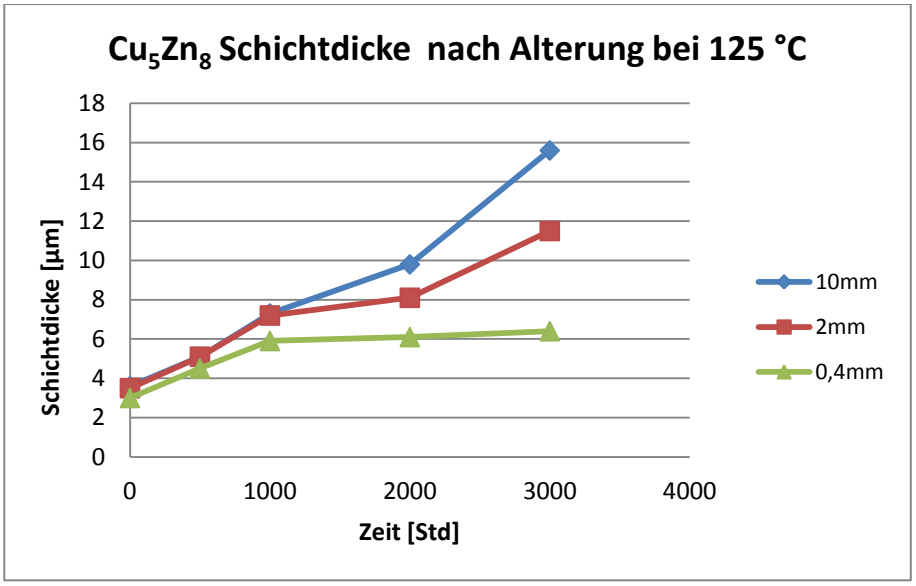


Abb. 5.3.4 b

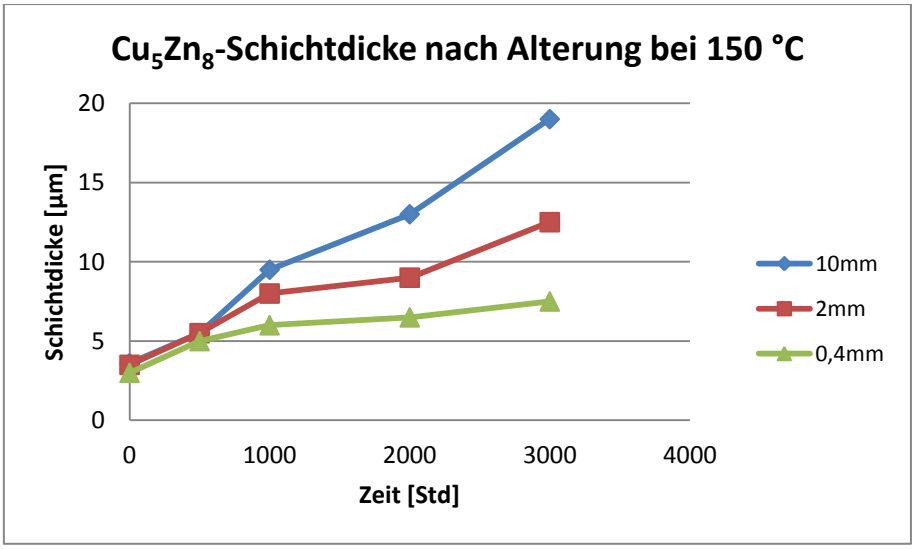


Abb. 5.3.4 c

Abb. 5.3.4: Schichtdicke der Cu_5Zn_8-Phasen nach Temperaturauslagerung SnZn9Al1,5 Lot- Cu/Sn-Substrat (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

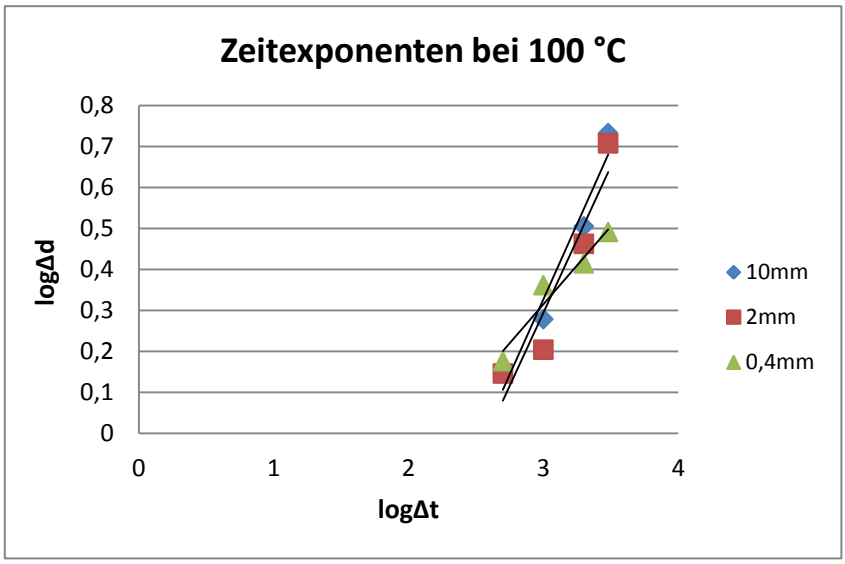


Abb. 5.3.5 a

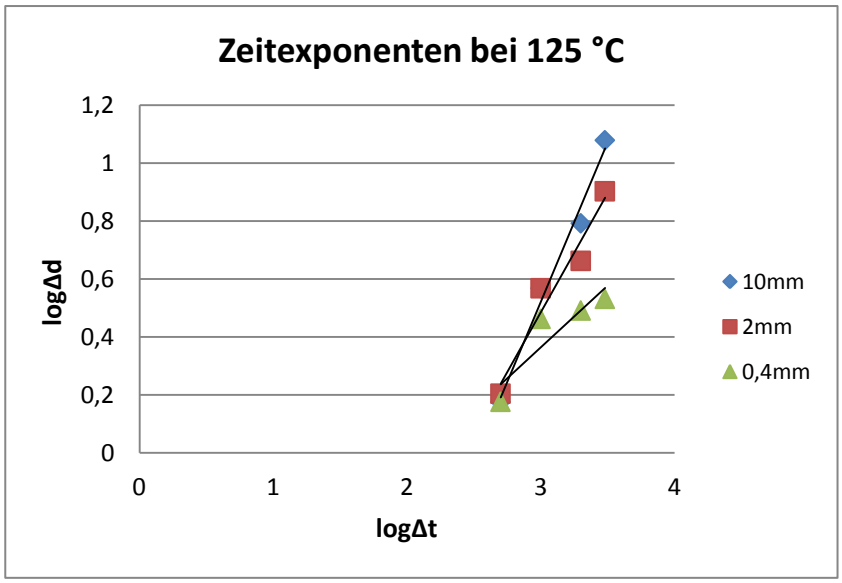


Abb. 5.3.5 b

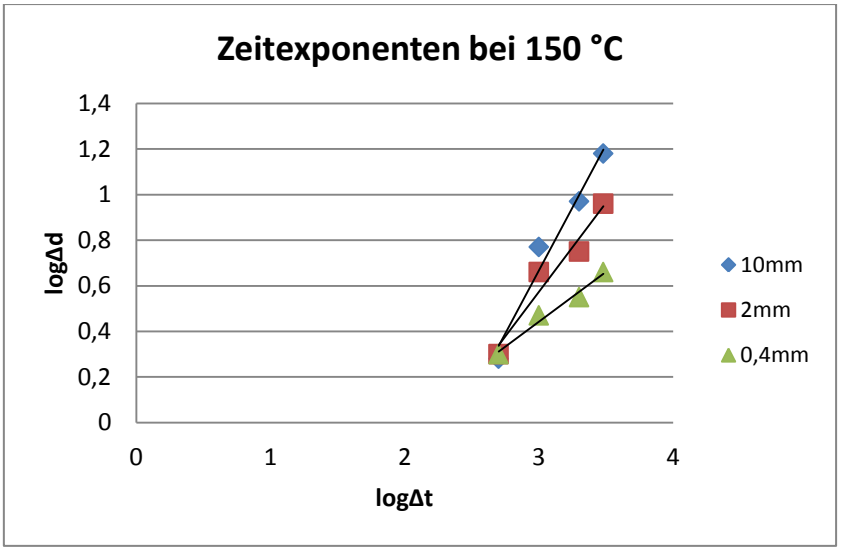


Abb. 5.3.5 c

Abb. 5.3.5: Zeitexponenten für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5 Lot-Cu/Sn-Substrat (a 100 °C, b 125 °C, c 150 °C)

Für die Berechnung der Schichtwachstumskonstante bei den großen und mittleren Proben wird die Schichtdicke gegenüber der Zeit aufgetragen. Für die kleinen 0,4 mm Proben wird die Schichtdicke gegenüber $t^{1/2}$ (Abb.5.3.6 a-c) aufgetragen. Die ermittelten Wachstumskonstanten sind in der Tabelle 5.3.4 aufgelistet.

Tabelle 5.3.4: *Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8-Schicht bei SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat*

Temperatur	**k [$\cdot 10^{-6}$ µm/s]** **10 mm**	**k [$\cdot 10^{-6}$ µm/s]** **2 mm**	**k [$\cdot 10^{-6}$ µm²/s]** **0,4 mm**
100 °C	0,46	0,43	0,8
125 °C	1,1	0,69	1,2
150 °C	1,4	0,78	2

Mit der Arrheniusgleichung ($k = k_0 e^{-Q/RT}$) wird die Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums beschrieben (Kap. 3.4). Die Aktivierungsenergie für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum wird graphisch aus der Arrheniusgleichung ermittelt (Abbildung 5.3.7).

Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie sowie die Frequenzfaktoren für das Schichtwachstum sind in der Tabelle 5.3.5 angegeben.

Tabelle 5.3.5: *Arrheniusparameter für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat*

Probe	**Aktivierungsenergie Q (kJ/mol)**	**Aktivierungsenergie Q (eV/Atom)**	**Frequenzfaktor k_0**
10 mm	29,4	0,31	5,0 µm/s
2 mm	15,5	0,16	9,0 µm/s
0,4 mm	23,8	0,25	6,3 µm²/s

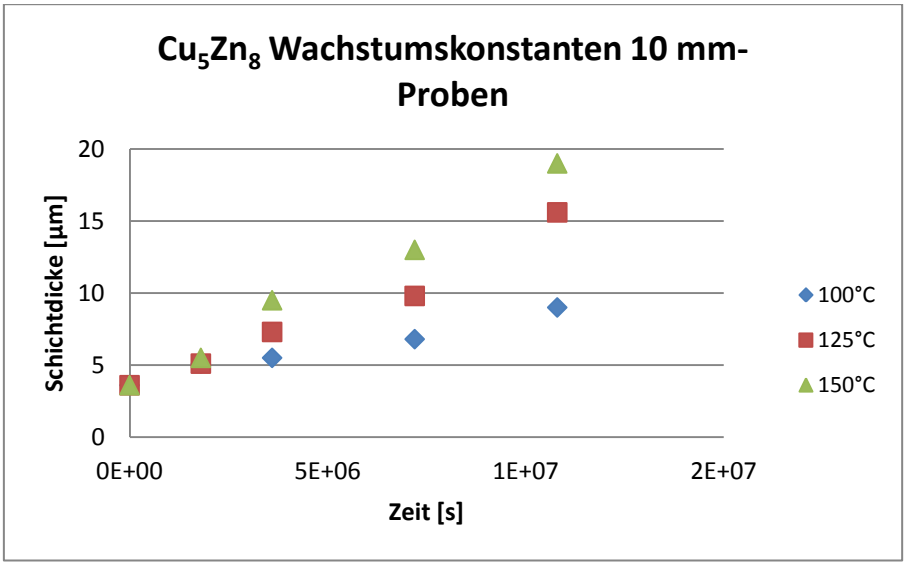


Abb. 5.3.6 a

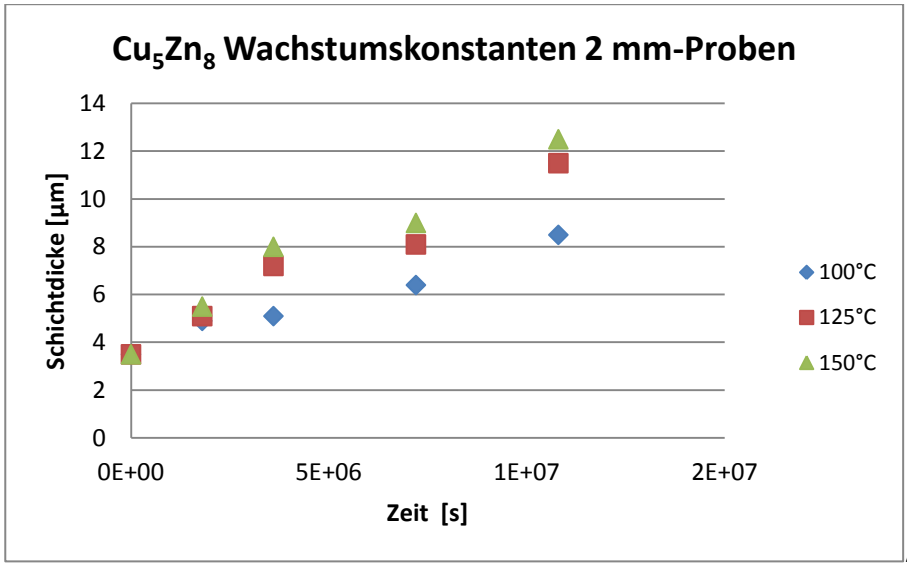


Abb. 5.3.6 b

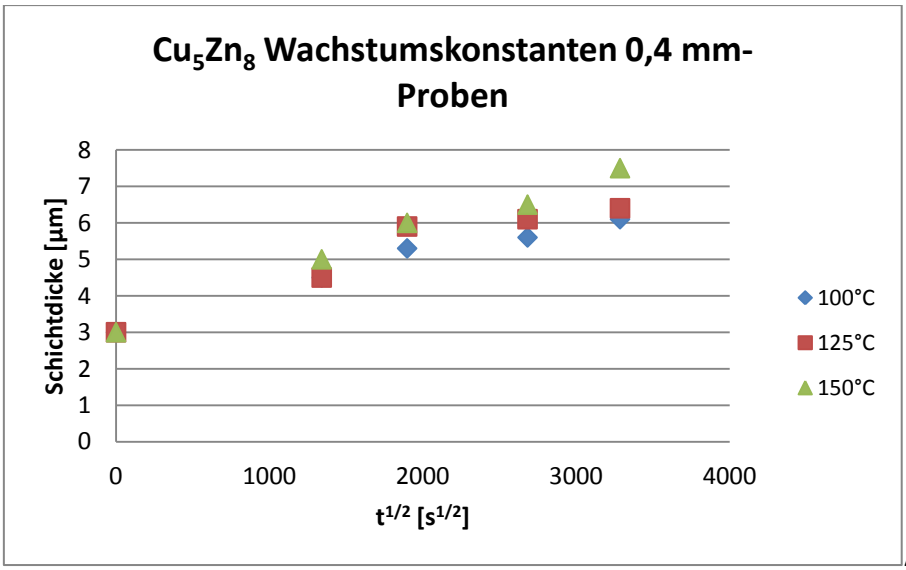


Abb. 5.3.6 c

Abb. 5.3.6: Wachstumskonstanten für die Cu_5Zn_8-Schicht nach Temperaturauslagerung SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat (a 10 mm-Proben; b 2 mm-Proben; c 0,4 mm-Proben)

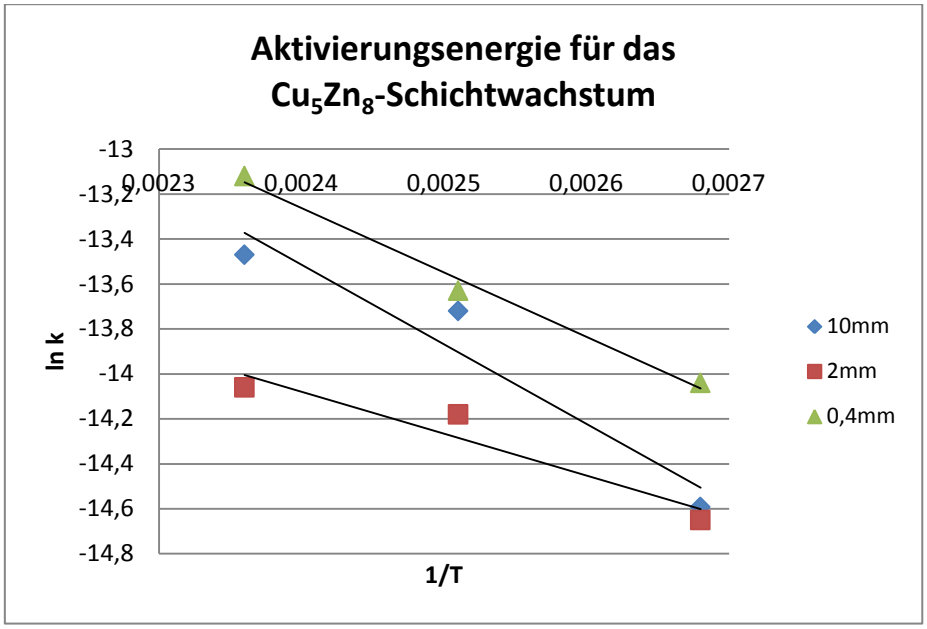


Abb. 5.3.7: Aktivierungsenergie für das Cu_5Zn_8-Schichtwachstum nach Temperaturauslagerung SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat

CuSn-Phasen

Im Gegensatz zu den SnZn9-Proben bleiben bei den SnZn9Al1,5-Proben die Cu_6Sn_5-Phasen, die nach dem Umschmelzen entstehen, nach 500 Stunden Auslagerung erhalten und wachsen weiter mit der Auslagerungszeit. Diese Phasen sind größer als bei SnZn-Proben und teilweise sind sie im ganzen Kupfer ausgedehnt. Bei den kleinen 0,4 mm-Proben konnten keine Cu_6Sn_5-Phasen im Lotvolumen gefunden werden. Die Reaktionen zwischen Cu und Sn finden nur in der Cu-Schicht statt. Die Abb. 5.3.8 a-c zeigen die Grenzfläche Lot-Kupfer nach 3000 Stunden Alterung bei 150 °C.

Durch die vermehrte Bildung der Cu_6Sn_5-Phasen wird eine größere Menge Zinn aus dem Lot verbraucht, was zur Entstehung von großen Poren und Risse in der Nähe der Grenzfläche Lot-Cu führt. Die Risse und Poren sind größer als bei den entsprechenden Proben ohne Aluminium. Sie entstehen aber nur zwischen dem Lot und den Cu_5Zn_8-Schichten. In den Cu_5Zn_8-Phasen oder zwischen Cu_5Zn_8-Phasen und Kupfer konnten keine Risse beobachtet werden. Durch den hohen Kupferverbrauch entstehen im Kupfer große Kirkendall-Poren, welche die Zuverlässigkeit der Lotverbindung stark beeinträchtigen.

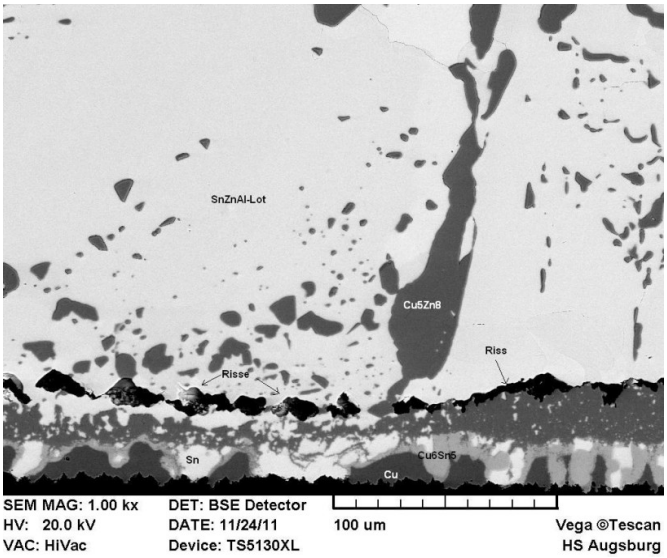


Abb. 5.3.8 a

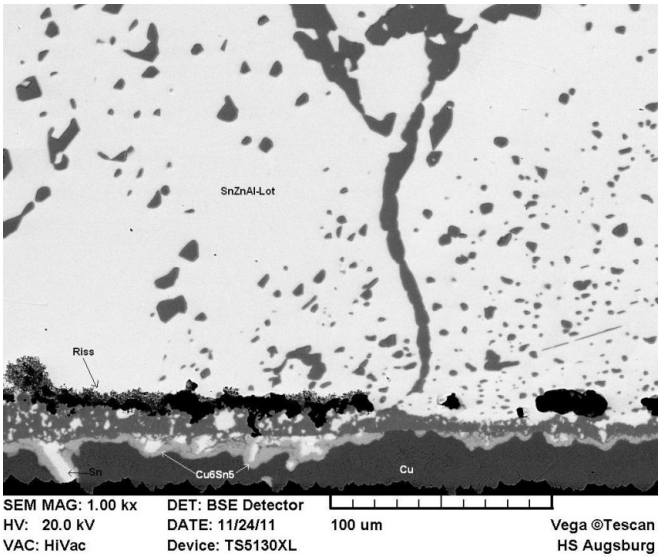


Abb. 5.3.8 b

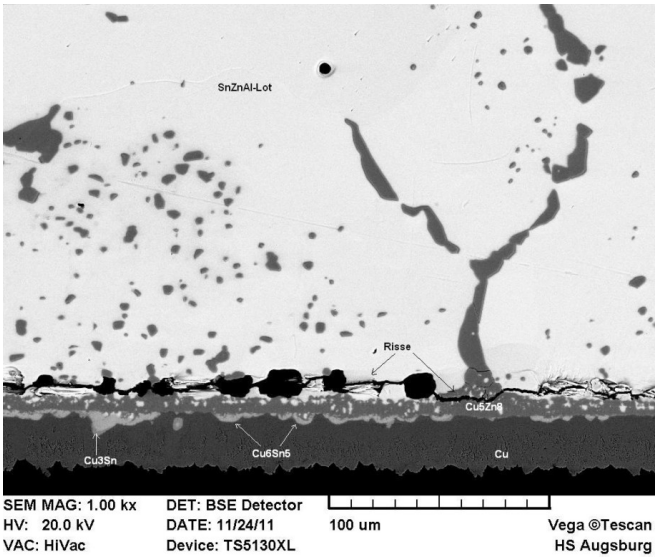


Abb. 5.3.8 c

Abb. 5.3.8: Cu_6Sn_5-Phasen in dem Cu und Risse an der Grenzfläche Cu-SnZnAl1,5-Lot-Cu/Sn Substrat nach Auslagerung bei 150 °C (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe)

5.3.3 Konzentrationsänderungen im Lotvolumen SnZn9Al1,5

EDX-Flächenmessungen im Lotvolumen zeigen eine niedrige Konzentration für das Aluminium im Lot. Das Aluminium ist gleichmäßig im Lot und in der Grenzschicht verteilt. Wie auch bei den SnZn9-Proben nimmt die Kupferkonzentration mit der Erhöhung der Wärmebehandlungszeit zu, während die Zinkkonzentration, bedingt durch die Diffusion der Atome zur Grenzfläche und dessen Einbinden in die Grenzschicht, abnimmt. Als Beispiel ist die zeitliche Konzentrationsänderung der Elemente bei 150 °C in der Abbildung 5.3.9 graphisch dargestellt. Die Analysewerte sind in Tabelle 5.3.9, Anhang A, aufgestellt.

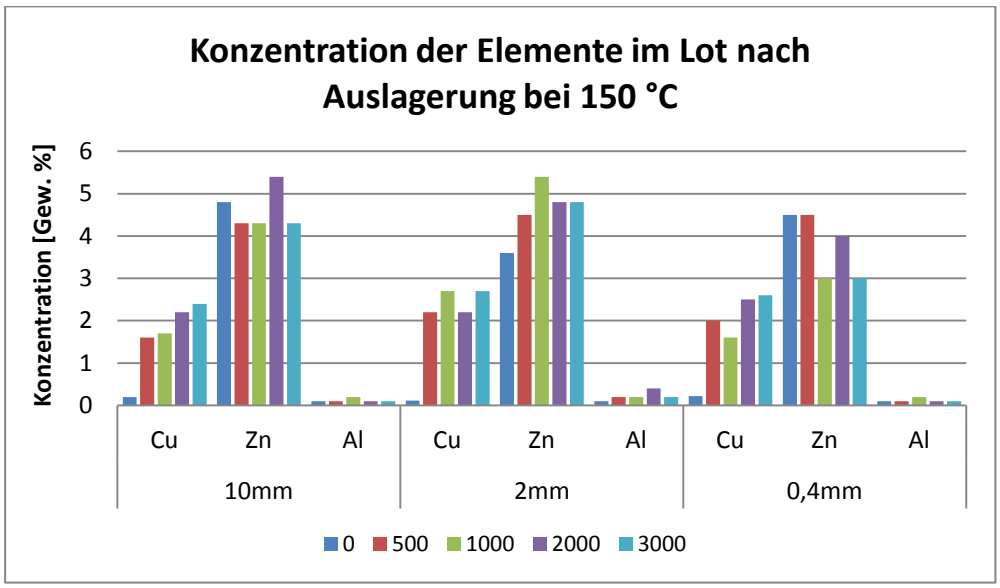


Abb. 5.3.9: Konzentration der Elemente im SnZn9Al1,5 Lotvolumen nach Auslagerung bei 150 °C

5.3.4 Diffusionsparameter von Cu in SnZn9Al1,5-Lot

Die Diffusionswege des Kupfers sind auch bei diesen Proben mit Hilfe des Raster-Elektronen-Mikroskops gut erkennbar. Die Diffusionsabstände sind allgemein etwas größer als bei den entsprechenden SnZn9-Proben und zeigen große Schwankungen, die auf die Anisotropie der Diffusion in Zinn hinweisen. Bei den 0,4 mm Proben, bei 125 °C und 150 °C sind die Diffusionswege des Kupfers nach 500 bzw. 1000 Stunden größer als die Probenabmessungen, so dass hier keine Diffusionskonstanten bestimmt werden konnten. Die mittleren Diffusionsabstände des Kupfers sind in den Diagrammen 5.3.10 a-c aufgestellt, die dazugehörige Tabelle 5.3.10 befindet sich in Anhang A. Die Diffusionsabstände zeigen große Streuungen (Tabelle 5.3.10), die auf die Anisotropie der Diffusion im Zinn zu erklären sind.

Mit den gemessenen Diffusionsabständen unter Verwendung der Einstein-Smoluchowski-Gleichung $D = d^2/2t$ können die Diffusionskoeffizienten von Kupfer in das SnZn9Al1,5-Lot als Steigung der Gerade d^2 gegenüber der Zeit bestimmt werden (Abb.5.3.11a-c). Die errechneten Diffusions-Koeffizienten für Cu in dem SnZn9Al1,5-Lot sind in der Tabelle 5.3.6 angegeben.

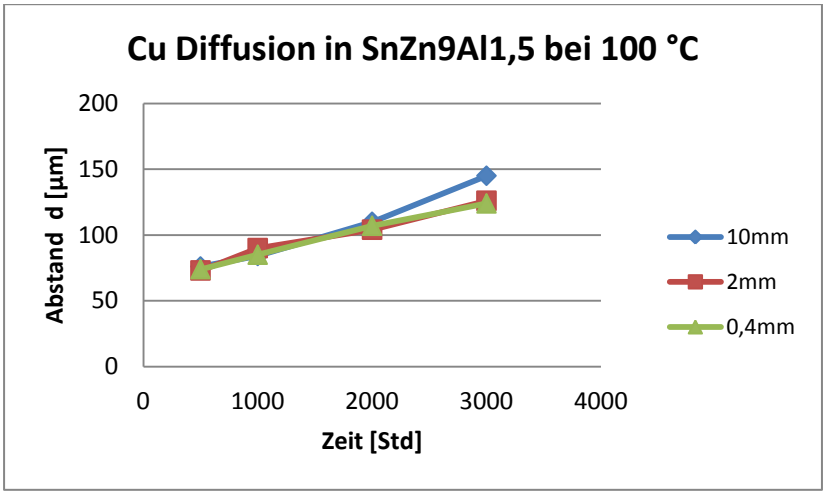


Abb. 5.3.10 a

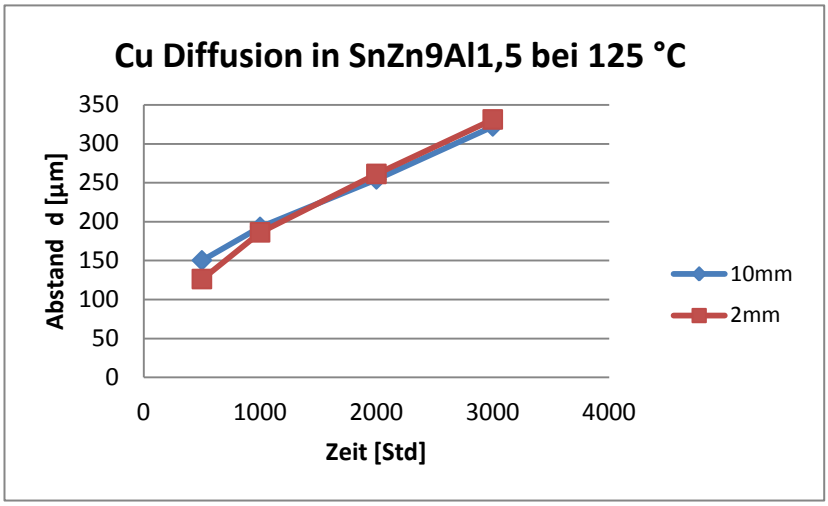


Abb. 5.3.10 b

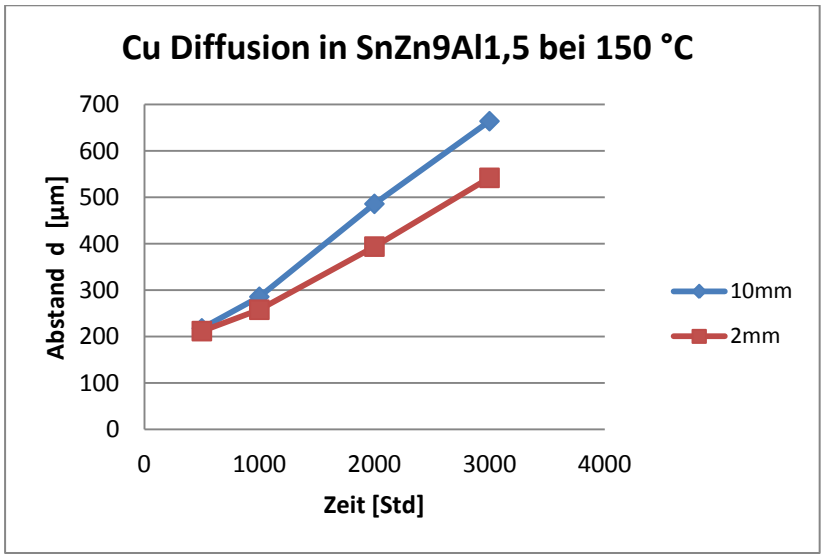


Abb. 5.3.10 c

Abb. 5.3.10: Mittlere Diffusionsabstände für Cu in das SnZnAl2,5-Lot (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

Tabelle 5.3.6: *Diffusionskoeffizienten D_{Cu} von Cu in das SnZn9Al1,5-Lot*

Temperatur	D_{Cu} [$cm^2 \cdot s^{-1}$]		
	10 mm	2 mm	0,4 mm
100 °C	$0{,}8 \cdot 10^{-11}$	$0{,}6 \cdot 10^{-11}$	$0{,}6 \cdot 10^{-11}$
125 °C	$4{,}5 \cdot 10^{-11}$	$5{,}2 \cdot 10^{-11}$	*
150 °C	$22 \cdot 10^{-11}$	$14 \cdot 10^{-11}$	*

*Nicht messbar, da die Diffusionsabstände größer sind als die Probenabmessungen

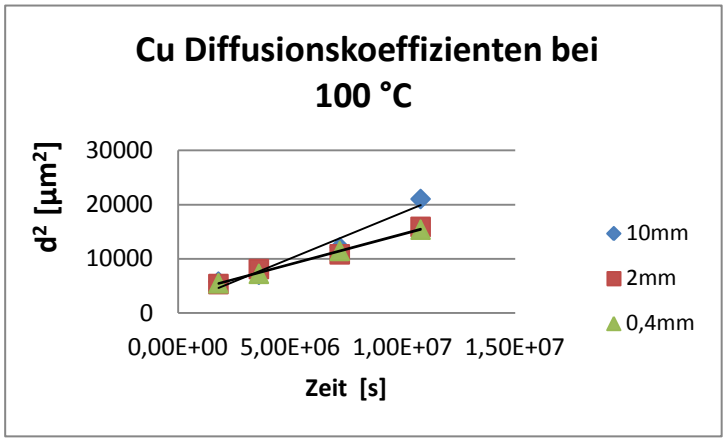


Abb.5.2.11 a

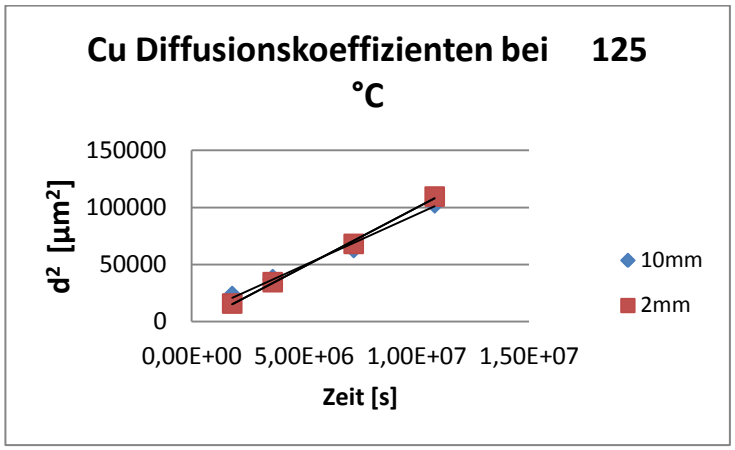


Abb.5.3.11 b

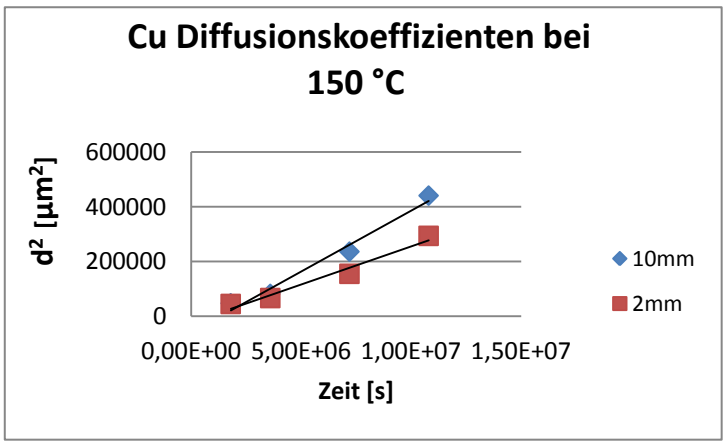


Abb. 5.3.11 c

Abb. 5.3.11: Diffusionskoeffizienten von Cu in SnZn9Al1,5 Lot (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

Die Diffusionskoeffizienten zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die mittels Arrheniusgleichung ausgedrückt werden kann. Aus dieser Gleichung können (Abb. 5.1.12) die Diffusionsparameter von Cu in das SnZn9Al1,5 graphisch ermittelt werden (s. Kap. 5.1.5). Dabei wurden die Durchschnittswerte der Diffusionskoeffizienten der Proben verwendet.

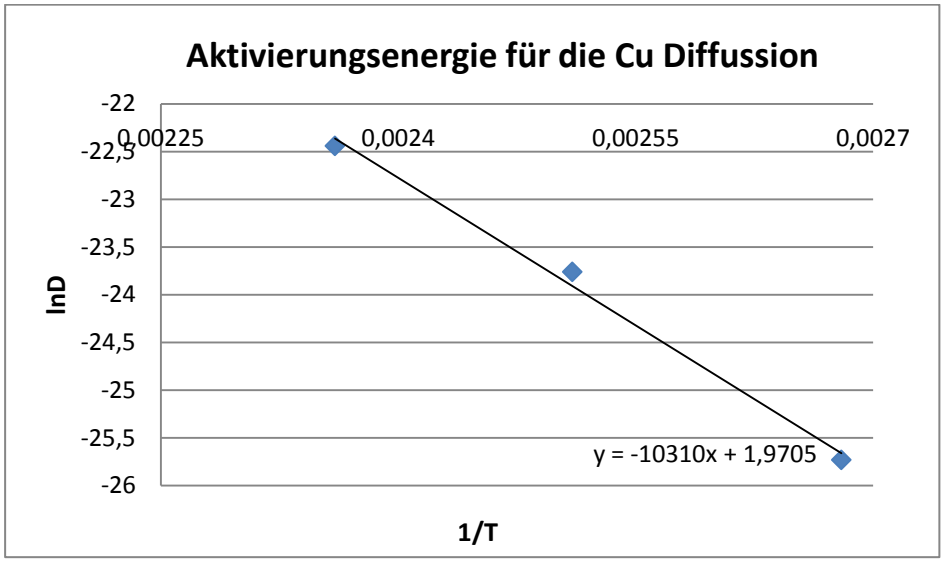


Abb. 5.1.12: Aktivierungsenergie für die Cu-Diffusion in SnZn9Al1,5

Die Arrheniusparameter für die Diffusion von Kupfer in das SnZn9Al1,5-Lot sind

- **Aktivierungsenergie Q= 85,7kJ/mol**
- **Frequenzfaktor D_0= 1,97 cm^2/s.**

Ähnliche Untersuchungen für die Diffusion von Kupfer in SnZn9Al-Legierungen konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

5.4 SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au-Substrat

5.4.1 Mikrostruktur SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au-400 nm Substrat

Wie auch bei den SnZn9-Proben entsteht bei der Verwendung einer Au-Schicht von 400 nm an der Grenzfläche Lot-Metallisierung eine $AuZn_3$-Schicht, die sich von der Grenzfläche abhebt und in das Lot wandert. Die Abbildungen 5.4.1 a-b zeigen die Grenzfläche Lot-Metallisierung der 10 mm- und 2 mm-Proben nach dem Umschmelzen. Aluminiumhaltige Phasen konnten bei diesen Proben nicht identifiziert werden. Zwischen der Ni- und der $AuZn_3$-Schicht entsteht bei der 10 mm-Probe ein Spalt von ca. 1,5-2 µm. Aus diesem Verlauf lässt sich erkennen, dass das Aluminium keinen Einfluss auf die Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Substrat mit Au-Schichtdicke von 400 nm hat. Die Reaktionen verlaufen ähnlich wie beim SnZn9-Lot mit der Bildung der $AuZn_3$-Phase. Da keine Unterschiede zu SnZn9-Proben festgestellt wurden und auch keine Verbesserung der Benetzbarkeit erfolgte, wurden diese Proben nicht mehr weiter untersucht.

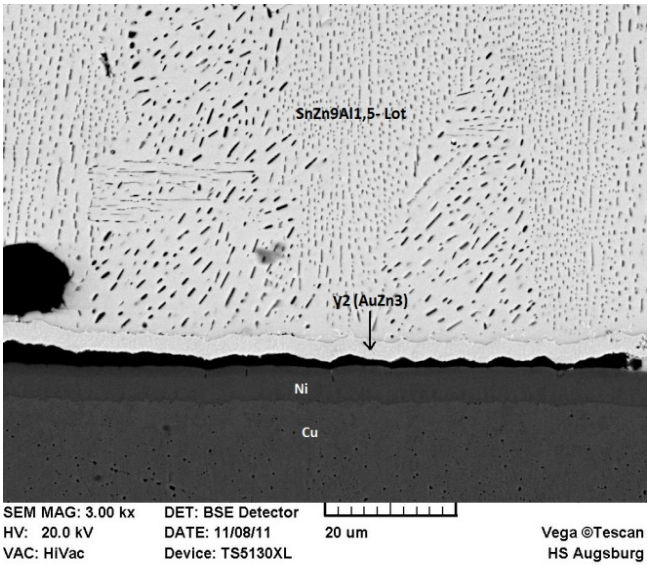


Abb. 5.4.1 a

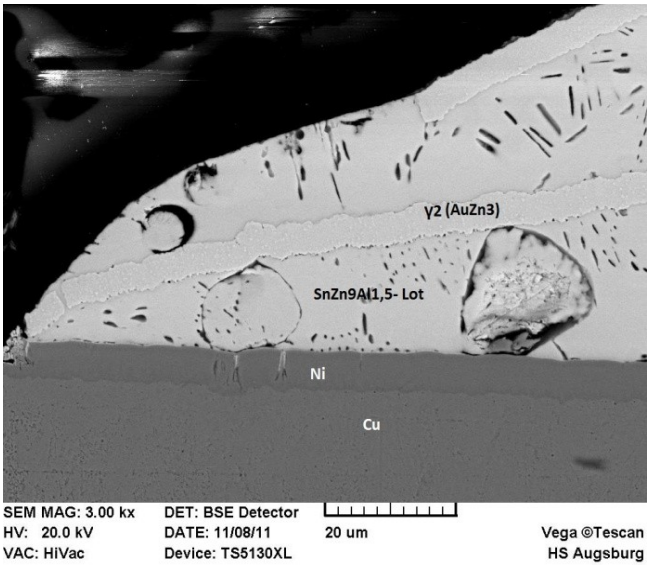


Abb. 5.4.1 b

Abb. 5.4.1: Mikrostruktur und Grenzfläche SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 400 nm-Substrat nach dem Umschmelzen (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe)

5.4.2 Mikrostruktur SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-100 nm-Substrat

Die Abbildungen 5.4.2 a-c zeigen die Mikrostruktur und die Grenzfläche Lot-Substrat nach dem Umschmelzen. Die Identifizierung der Phasen aus den EDX-Analysen erfolgte mit Hilfe der Berechnungen für die Zusammensetzung der verschiedenen möglichen Dreistoff- und Vierstoff-Phasen der AuAl-, NiAl-, AuZn- und NiZn-Zustandsdiagramme (Tabelle 5.4.1). Die Reaktionen an der Grenzfläche verlaufen in Abhängigkeit des Lotvolumens unterschiedlich.

- Bei den 10 mm-Proben entstehen nach dem Umschmelzen drei sehr dünne Schichten. Zur Lot-Seite eine Zn-reiche Schicht, zur Nickel-Seite eine Doppelschicht aus der Dreistoffphase $(NiAu)Zn_3$ und eine Al-haltige Ni-Au-Zn-Mischphase. Die Zinkschicht ist nicht kontinuierlich, sondern entsteht nur in einigen Bereichen durch die Diffusion der Zinkatome aus dem Lot. Oberhalb der Doppelschicht entstehen noch kugelartige γ1-$(NiAu)Zn_3$-Phasen. Die Konzentrationen der Elemente in dieser Schicht betragen: 54-60 Gew. % Zn, 27-30 Gew. % Au, 7-9 Gew. % Ni und 0-2 Gew. % Al. Diese Zusammensetzung entspricht der Dreistoffphase $(Ni_{0,5}Au_{0,5})Zn_3$ (Tabelle 5.2.1).

Die Al-haltige Phase mit der Zusammensetzung 10-12 Gew. % Al, 25-35 Gew. % Zn, 10-12 Gew. % Ni und 35-45 Gew. % Au entspricht einer Vierstoffphase. Die Basis-Verbindung ist die $AuAl_2$, wobei sich Au und Al mit Ni- bzw. Zn-Atomen austauschen. Formal kann diese Verbindung als $(Ni_{1-x}Au_x)(Al_{1-y}Zn_y)_2$ geschrieben werden, mit Werten für x und y von ca. 0,5.

- Bei den 2 mm-Proben und 0,4 mm-Proben entstehen an der Grenzfläche Lot-Substrat nur die γ1-$(Ni_{1-x}Au_x)Zn_3$-IMC´s. Die EDX-Messungen zeigen bei diesen Schichten ein höheres Au-Gehalt von ca. 30-36 %, das einen Wert von 0,5-0,6 für x ergibt. Weder die Zinkschicht noch die aluminiumhaltigen Phasen konnten bei diesen Proben identifiziert werden. Elementverteilungsbilder zeigen auch, dass in den Phasen kein Sn oder Al vorhanden ist (Abb. 5.4.3). Die kugelartigen $(Ni1-_xAu_x)Zn_3$-Phasen konnten in den 0,4 mm-Proben nicht beobachtet werden, in den 2 mm-Proben sind sie in sehr kleiner Anzahl vorhanden. Die Schichtdicken der intermetallischen Phasen an der Grenzfläche SnZn9Al1,5-Lot und Cu/Ni/Au-Substrat sind in Tabelle 5.4.2 angegeben.

Tabelle 5.4.1: *Berechnete Zusammensetzung einiger möglichen NiAuAlZn-Vierstoffphasen (für x =0,5 und y=0,5)*

IMC	Al [Gew.%]	Ni [Gew.%]	Au [Gew.%]	Zn [Gew.%]
$(Ni_{(1-x)}Au_x)(Al_{(1-y)}Zn_y)$	7,8	16,9	56,5	18,8
$(Ni_{(1-x)}Au_x)(Al_{(1-y)}Zn_y)_2$	13,4	13,4	44,7	29,7
$(Ni_{(1-x)}Au_x)_2(Al_{(1-y)}Zn_y)_3$	10,3	15	49,9	24,8
$(Ni_{(1-x)}Au_x)(Al_{(1-y)}Zn_y)_3$	15,2	11,1	37	36,7
$(Ni_{(1-x)}Au_x)_5(Al_{(1-y)}Zn_y)_{21}$	17,7	9,2	30,7	42,4

Tabelle 5.4.2: *Schichtdicken d nach dem Umschmelzen (Lot SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au100 nm)*

IMC	d [µm]		
	10 mm	2 mm	4 mm
γ1 $(Ni_{1-x}Au_x)Zn_3$		0,3±0,2	0,3±0,1
γ1-$(Ni_{1-x}Au_x)Zn_3$+$(Ni_{(1-x)}Au_x)(Al_{(1y)}Zn_y)_2$	0,4±0,3	-	-
Zn	0,4±0,4	-	-

Im Lotvolumen sind an den Korngrenzen der 10 mm- und 2 mm-Proben feine Ausscheidungen zu sehen, die aufgrund ihrer sehr kleinen Größe nicht identifiziert werden konnten. Bei der 0,4 mm-Probe konnten diese Korngrenzenausscheidungen nicht beobachtet werden (Abbildung 5.4.4 a, b).

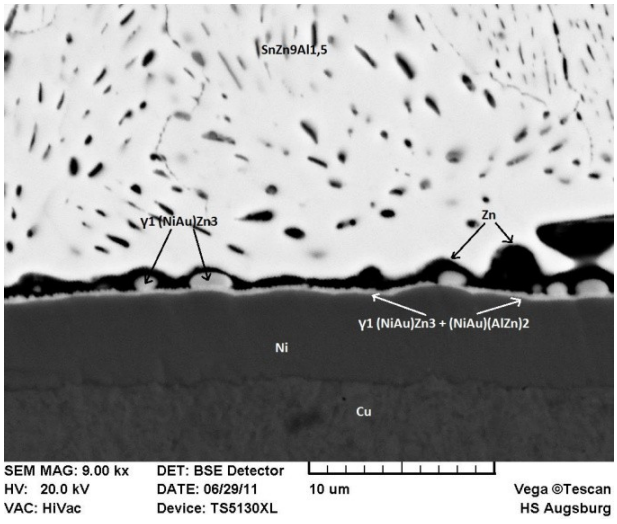


Abb. 5.4.2 a

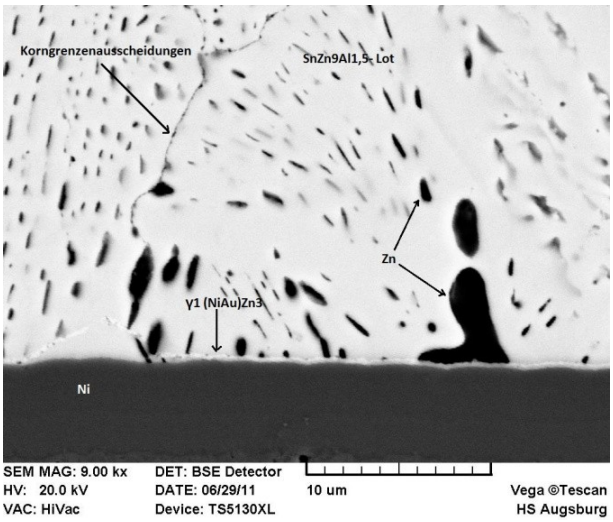


Abb. 5.4.2 b

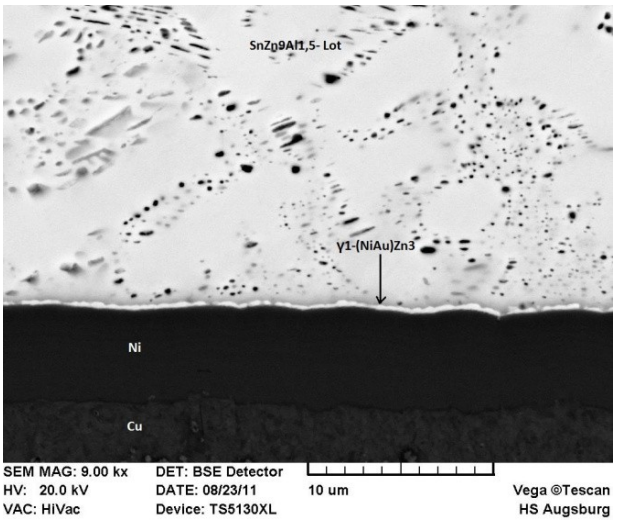


Abb. 5.4.2 c

Abb. 5.4.2: Mikrostruktur und Grenzfläche SnZn9Al1,5-Lot-Cu/Ni/Au100 nm-Substrat nach dem Umschmelzen (a.10 mm-Probe; b. 2 mm-Probe; c. 0,4 mm-Probe)

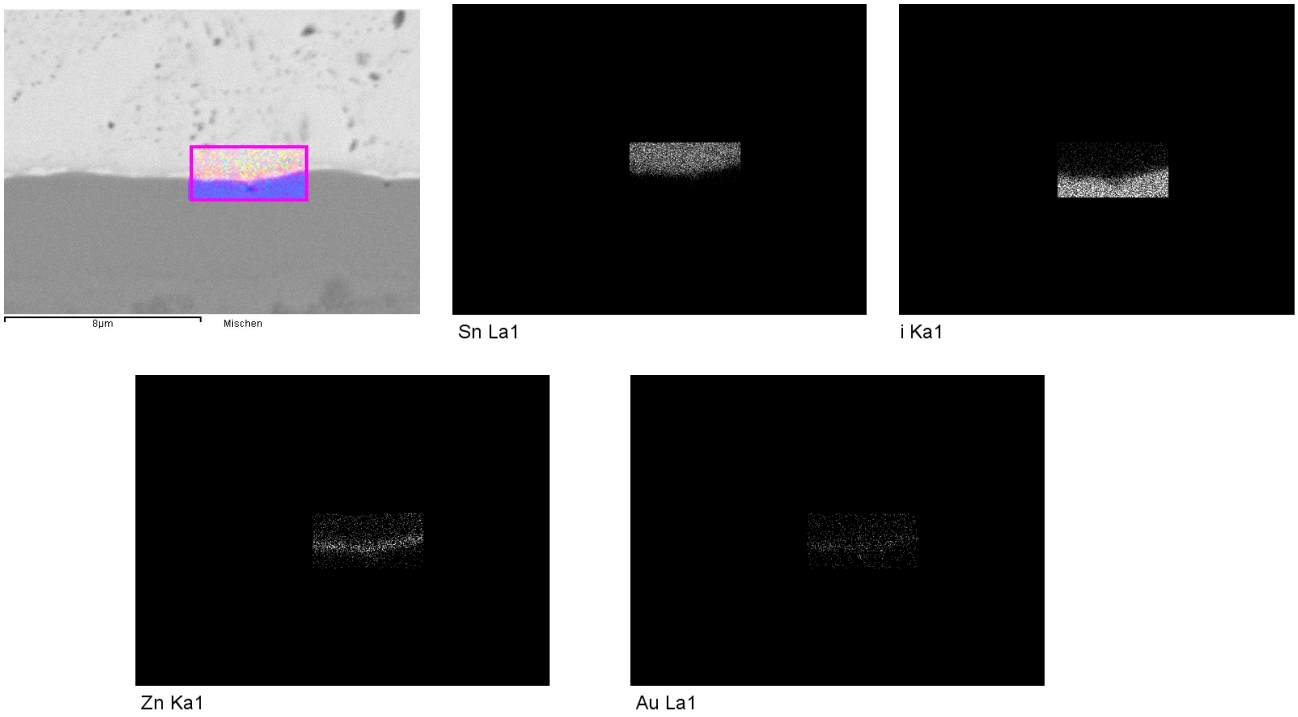


Abb. 5.4.3: Elementverteilungsbilder 0,4 mm-Probe nach Umschmelzen SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat

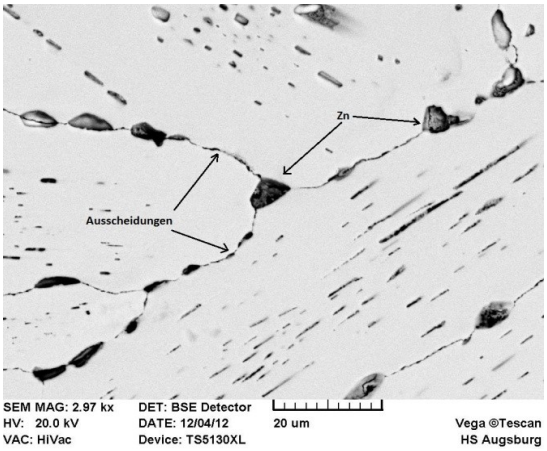


Abb. 5.4.4 a: Gefüge der 10 mm-Probe mit Korngrenzenausscheidungen

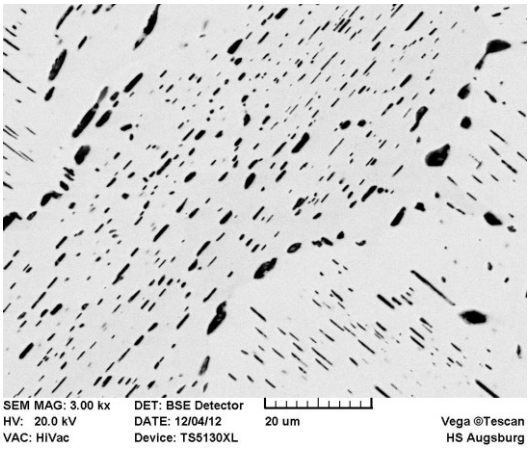


Abb. 5.4.4 b: Gefüge der 0,4 mm-Probe

5.4.3 Phasenkinetik SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat

Die umgeschmolzenen Proben wurden, wie bei den anderen Versuchen auch, bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für 500, 1000, 2000 und 3000 Stunden ausgelagert. Im Laufe der Wärmebehandlung diffundieren die Zn-Atome zu der Grenzfläche Lot-Substrat, wo weitere Reaktionen stattfinden. Die Abbildungen 5.4.5 a-c zeigen die Mikrostruktur und die Grenzflächen Lot-Substrat nach 500 Stunden Temperaturauslagerung bei 150 °C. Die Reaktionen an der Lötstelle sind von Volumen der Proben und der Temperatur abhängig. Phasenbildung und Schichtdicken für die untersuchten Proben sind in der Tabelle 5.4.3 angegeben.

Bei den 10 mm-Proben wächst die nach dem Umschmelzen gebildete γ1-$(Ni_{1-x}Au_x)Zn_3$+$(Ni_{(1-x)}Au_x)(Al_{(1y)}Zn_y)_2$ Schicht bei 100 °C nur geringfügig mit der Auslagerungszeit. Bei 125 °C und 150 °C ist ein geringes Wachstum bis 1000 Stunden zu beobachten, danach nimmt die Schichtdicke wieder ab. Dies ist auf das Auflösen der Au und Ni Atome aus der $(NiAu)Zn_3$-Phase in der darüber liegenden Zn-Schicht und die Bildung der δ-Phase zurück zu führen. Bei 150 °C wandelt sich die $(NiAu)Zn_3$-Phase ab 1000 Stunden teilweise in die zinkreichere $(NiAu)_5Zn_{21}$-Phase um. Die kugelartigen γ1-$(NiAu)Zn_3$-Phasen oberhalb der $(Ni_{(1-x)}Au_x)(Al_{(1y)}Zn_y)_2$ -Schicht wachsen auch nur geringfügig und enthalten bis zu 6 Gew. % Aluminium. Mit Erhöhung der Auslagerungszeit wird der Anteil der Al-haltigen Phase in der Schicht größer, da sich ein Teil der NiAuZn-Phase in die δ-Phase umwandelt. Die Au-Konzentration in diesen Phasen nimmt zu, während die Zn-Konzentration etwas niedriger wird. Die Zn+δ-Schicht nimmt kontinuierlich mit der Auslagerungszeit bei allen Temperaturen zu.

Bei den 2 mm-Proben entstehen nach Auslagerung auch die aluminiumhaltigen Vierstoffphasen. Dadurch nimmt die Schichtdicke bei 100 °C und 125 °C etwas zu. Bei 150 °C bleibt sie fast konstant. Nach 2000 Stunden nimmt sie wieder ab. Die Elementverteilungsbilder nach 3000 Stunden Auslagerung bei 150 °C für die 2 mm-Probe sind in Abbildung 5.4.6 angegeben. Aus den Elementverteilungsbildern ist gut zu erkennen, dass nach Auslagerung eine kompakte Al-haltige Schicht gebildet wurde, wobei die Zn-Konzentration in dieser Schicht stark abnimmt. Die kugelartigen $(NiAu)Zn_3$-Phasen vermehren sich und enthalten, ähnlich wie bei den 10 mm-Proben, mehr Aluminium. Bei 150 °C ist ab 1000 Stunden eine teilweise Umwandlung in die $(NiAu)_5Zn_{21}$-Phase zu beobachten. Die Zn-Schicht, die nur bei den 10 mm-Proben nach dem Umschmelzen zu beobachten war, entsteht auch nach der Auslagerung und wächst kontinuierlich mit der Auslagerungszeit.

Bei den 0,4 mm- Proben entsteht an der Lötstelle nur die $(NiAu)Zn_3$-Phase, die sich teilweise bei 150 °C in die zinkreichere γ-Phase $(NiAu)_5Zn_{21}$umwandelt. Bei diesen Proben entstehen auch nach längerer Auslagerung keine Al-haltigen Phasen. Die Al-Konzentration in den $(Ni_{1-x}Au_x)Zn$-Phasen dieser Proben bewegt sich in einem Bereich von 0,5 bis 2 Gew. %, was der Löslichkeit von Aluminium in diesen Phasen entspricht. Die γ1-$(NiAu)Zn_3$-Schicht von ca. 0,35 µm nach Umschmelzen wächst während der Temperaturauslagerung nur geringfügig. Bei 100 °C nimmt die Schichtdicke stärker als bei 125 °C und 150 °C zu (Tabelle 5.4.3). Die Diffusion der Zinkatome aus dem Lot zu der Grenzschicht Lot-Substrat führt gleichzeitig zu einem Wachstum der Zn+δ-Schicht zur Lot-Seite. Bei 100 °C entstehen die Zn+δ-Phasen nur als sehr dünne ca. 0,1 µm Schicht und nur nach 1000 Stunden Auslagerung. Bei 125 °C wächst die Zn+δ-Schicht bis 1000 Stunden nur sehr wenig und stärker nach 2000 Stunden. Dieses Verhalten deutet auf eine sehr schwache Diffusion der Zinkatome bei 100 °C und 125 °C hin. Bei 150 °C wächst diese Schicht proportional zur Auslagerungszeit.

Andererseits wächst die γ1-(NiAu)Zn_3-Schicht bei 100 °C stärker zu, was auf dem Einbau der Zn-Atome in diese Phase hindeutet. Dadurch bildet sich bei dieser Temperatur keine Zn+δ-Schicht. Bei 125 °C und 150 °C bewirkt die höhere Zn-Konzentration die Umwandlung der γ1-Phase in die δ-Phase.

Die Schichtdicken der Zn+δ-Phasen sind in den Abbildungen 5.4.7 a-c (Tabelle 5.4.7 Anhang A) für alle Proben graphisch dargestellt. Die Schichtdicken zeigen bei allen Proben große Streuungen, die auch bei den Proben ohne Al gemessen wurden. Diese Streuungen sind auf die Anisotropie der Zn-Diffusion im Zinn zurück zu führen. Die Streuung bei der Schichtdickenmessung ist in der Tabelle 5.4.7 Anhang A ersichtlich.

Tabelle 5.4.3: *Phasenbildung und Schichtdicken d [µm] der IMC´s an der Grenzfläche SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 100 nm nach Auslagerung*

Temperatur	**Zeit [Std]**	**γ1-(NiAu)Zn_3/ γ (NiAu)$_5Zn_{21}$**			**(NiAu)$(AlZn)_2$ + γ1-(NiAu)Zn_3 / γ-(NiAu)$_5Zn_{21}$**		
		10 mm	**2 mm**	**0,4 mm**	**10 mm**	**2 mm**	**0,4 mm**
	0	-	0,3±0,1	0,3±0,2	0,4±0,3	-	-
100 °C	**500**	-	0,5±0,3	0,6±0,3	0,5±0,3	-	-
	1000	-	0,6±0,3	0,7±0,2	0,6±0,3	-	-
	2000	-	-	0,7±0,3	0,5±0,2	0,6±0,3	-
	3000	-	-	0,7±0,2	0,5±0,2	0,5±0,2	-
125 °C	**500**	-	-	0,7±0,2	0,6±0,3	0,6±0,2	-
	1000	-	-	0,7±0,1	0,6±0,3	0,5±0,3	-
	2000	-	-	0,6±0,2	0,5±0,3	0,6±0,3	-
	3000	-	-	0,6±0,3	0,4±0,3	0,4±0,2	-
150 °C	**500**	-	-	0,3±0,2	0,3±0,1	0,4±0,4	-
	1000	-	-	0,4±0,3	0,4±0,2	0,4±0,3	-
	2000	-	-	0,4±0,4	0,4±0,3	0,4±0,2	-
	3000	-	-	0,3±0,2	0,3±0,2	0,3±0,1	-

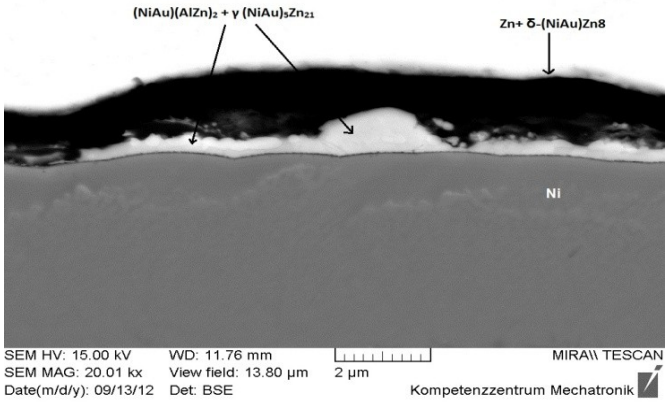


Abb. 5.4.5 a

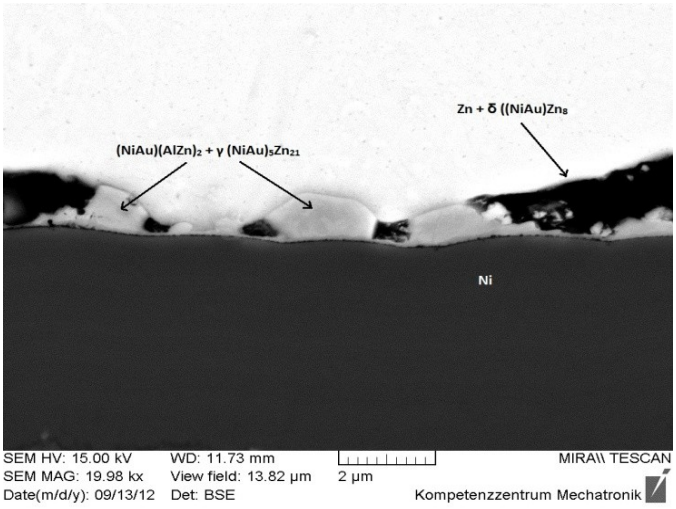


Abb. 5.4.5 b

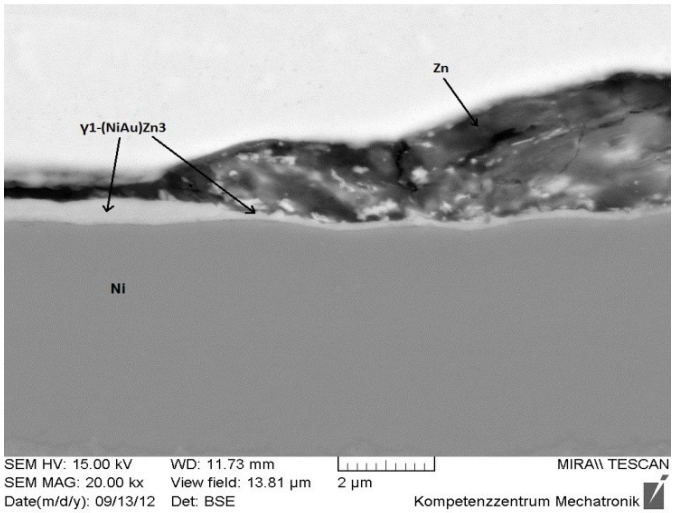


Abb. 5.4.5 c

Abb. 5.4.5: Grenzfläche SnZn9Al1,5–Cu/Ni/Au 100 nm Substrat nach 500 Stunden Auslagerung bei 150 °C (a 10 mm-Probe; b 2 mm-Probe; c 0,4 mm-Probe)

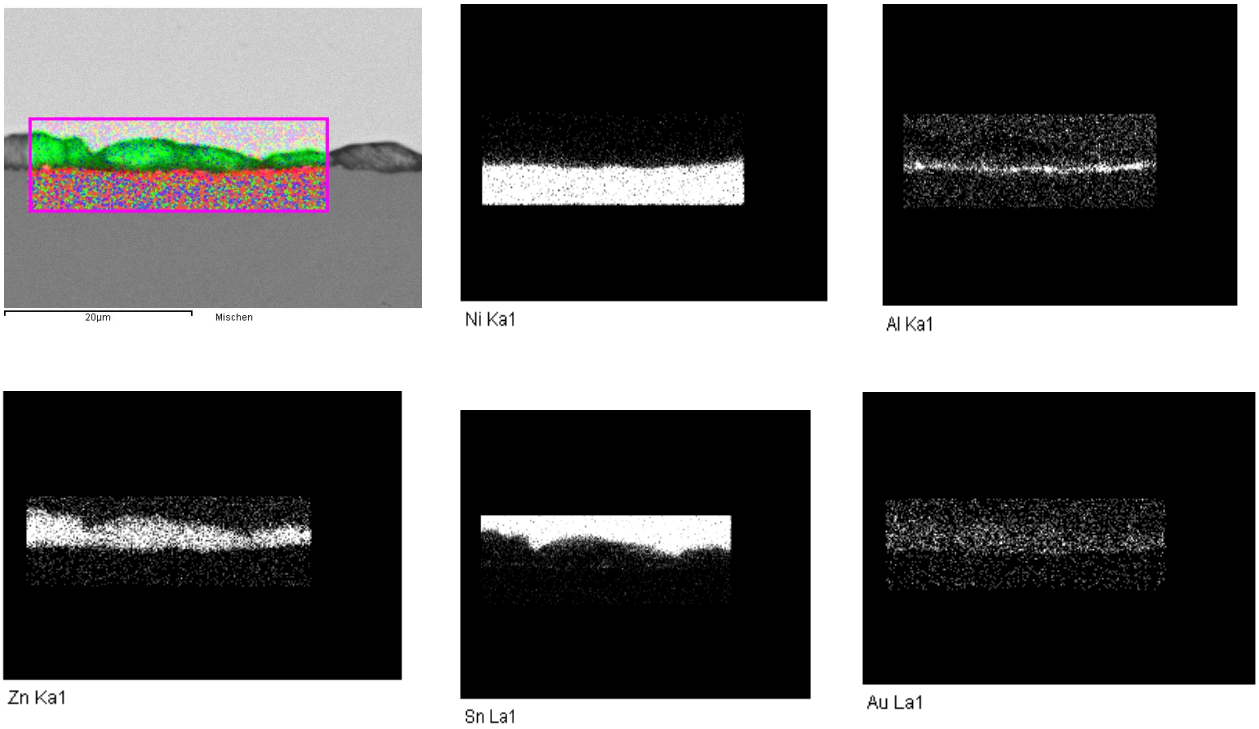


Abb. 5.4.6 Elementverteilungsbilder der 2mm-Probe nach 3000 Stunden Auslagerung bei 150 °C

In den 10 mm- und 2 mm-Proben sind an den Korngrenzen feine Ausscheidungen zu sehen, die mittels EDX-Messungen nicht identifiziert werden konnten, da sie zu fein sind. Bei allen untersuchten Temperaturen entstehen sie nach ca. 1000 Stunden und verschwinden zum größten Teil wieder nach 3000 Stunden Auslagerung. Bei den 0,4 mm-Proben konnten diese Ausscheidungen nicht beobachtet werden.

Die Zeitexponenten für das Zn+δ-Schichtwachstum wurden graphisch ermittelt und sind in der Abbildung 5.4.8 a-c dargestellt. Die Zeitexponenten sind in Tabelle 5.4.4 aufgestellt. Bei den 0,4 mm-Proben entsteht die Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schicht bei 100 °C nur ab 2000 Stunden und bei 125 °C wächst sie nur ab 2000 Stunden, so dass für diese Temperaturen keine Zeitexponenten ermittelt wurden.

Tabelle 5.4.4: *Zeitexponenten n für das Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat*

Temperatur	10 mm	2 mm	0,4 mm
100 °C	0,7	0,6	-
125 °C	0,7	0,4	-
150 °C	0,5	0,4	0,40

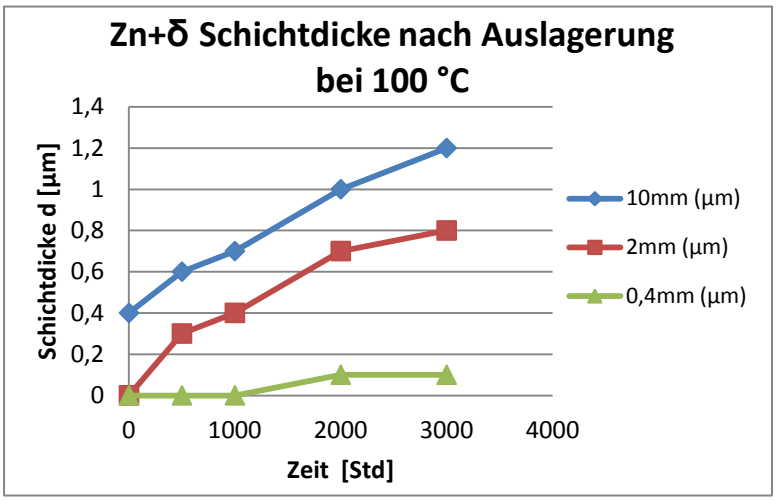


Abb. 5.4.7 a

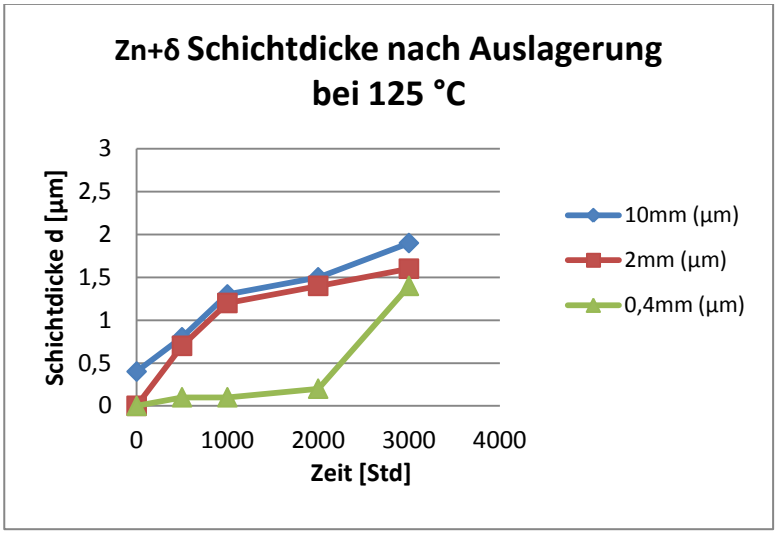


Abb. 5.4.7 b

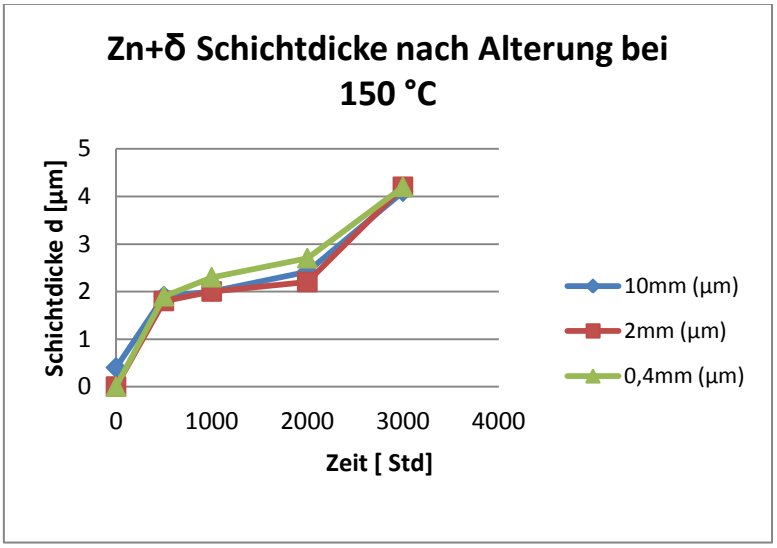


Abb. 5.4.7 c

Abb. 5.4.7: Schichtdicke der Zn+ δ-Phasen an der Grenzfläche SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 100 nm nach Auslagerung (a 100 °C; b 125 °C; c 150 °C)

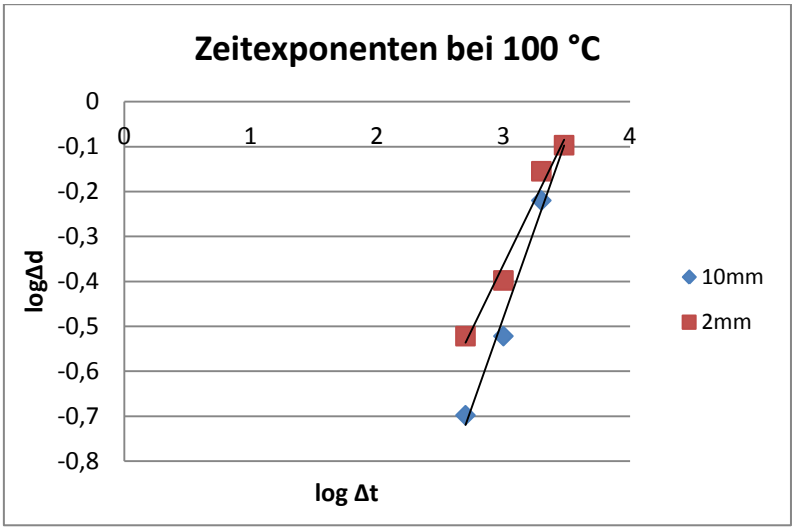


Abb. 5.4.8 a

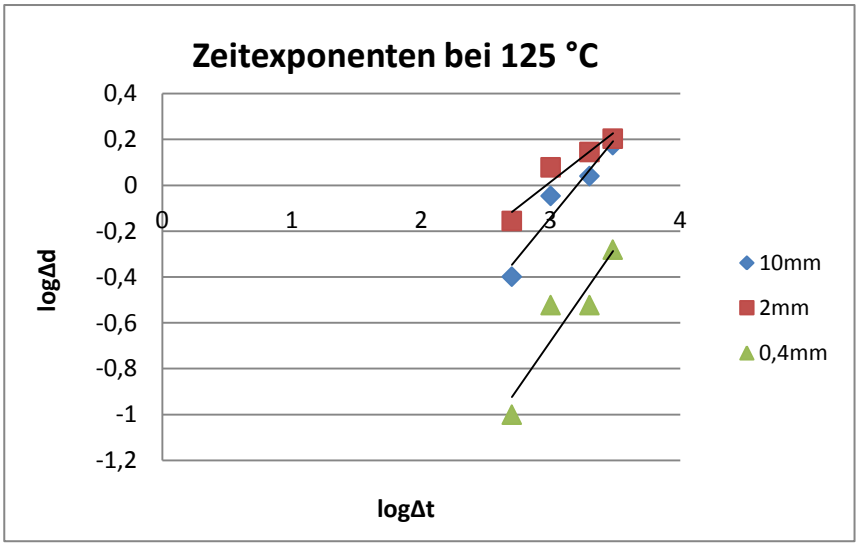


Abb. 5.4.8 b

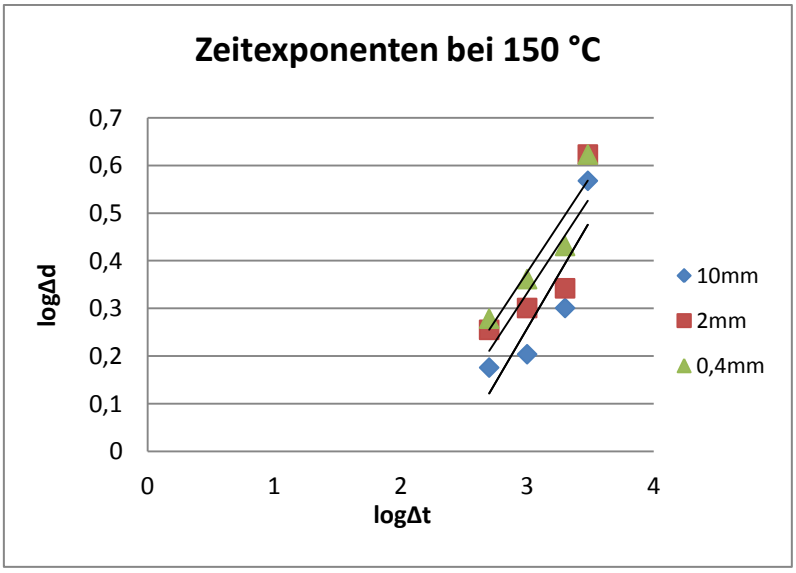


Abb. 5.4.8 c

Abb. 5.4.8: Zeitexponenten für das Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5-Cu/NiAu 100 nm-Substrat (a 100 °C, b 125 °C, c 150 °C)

Die Werte für die Zeitexponenten der 10 mm und 2 mm-Proben zeigen ein diffusionskontrolliertes Schichtwachstum. Das Wachstum der Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schicht unterliegt dem parabolischen Zeitgesetz. Die Bestimmung der Wachstumskonstanten erfolgt aus der graphischen Darstellung des Schichtwachstums d gegenüber der $t^{1/2}$ (Abbildungen 5.4.9 a-c). Die Wachstumskonstanten der Proben werden aus der Steigung dieser Gerade bestimmt und sind in Tabelle 5.4.5 angegeben.

Tabelle 5.4.5: *Wachstumskonstanten k für die Zn+δ-Schicht SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat*

Temperatur	**k [µm²/s]**		
	10 mm	**2 mm**	**0,4 mm**
100 °C	$0{,}6 \cdot 10^{-7}$	$0{,}63 \cdot 10^{-7}$	$0{,}012 \cdot 10^{-7}$
125 °C	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$
150 °C	$9{,}8 \cdot 10^{-7}$	$12 \cdot 10^{-7}$	$13 \cdot 10^{-7}$

Die Wachstumskonstanten der Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schicht der 10 mm- und 2 mm-Proben entsprechen auch den Zn-Diffusionskoeffizienten in das SnZn9Al1,5-Lot. Bei den 0,4 mm-Proben wird das diffundierte Zn bei 100 °C und 125 °C nicht zur Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Bildung, sondern zum Wachstum der (NiAu)Zn_3-Phasen verbraucht. Aus diesem Grund wird der Zn-Diffusionskoeffizient für die 0,4 mm-Proben nicht ermittelt. Aus der Tabelle 5.4.5 wird ersichtlich, dass die Wachstumskonstanten für die 0,4 mm-Proben bei 100 °C und 125 °C viel niedriger liegen als die der 10 mm- und 2 mm-Proben. Bei den 0,4 mm-Proben wird das diffundierte Zn vermehrt für die Bildung der (NiAu)Zn_3-Phasen verbraucht. Die Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schicht wächst dadurch viel langsamer.

Mit der Arrheniusgleichung wird die Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums beschrieben (Kap. 3.4). Die Aktivierungsenergie wird aus der Steigung der Geraden ln k gegenüber 1/T ermittelt (Abbildung 5.4. 10). Die ermittelten Arrheniusparameter sind in der Tabelle 5.4.6 angegeben.

Tabelle 5.4.6: *Arrheniusparameter für das Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schichtwachstum (SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au 100 nm- Substrat)*

Probe	**Aktivierungsenergie Q (kJ/mol)**	**Frequenzfaktor k_0 (µm²/s)**
10 mm	72	6,5
2 mm	76,4	8,0

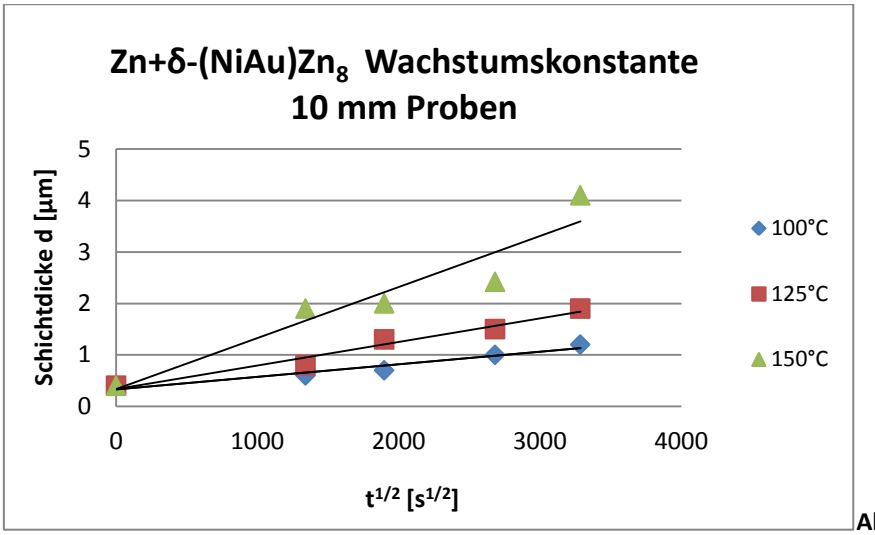


Abb. 5.4.9 a

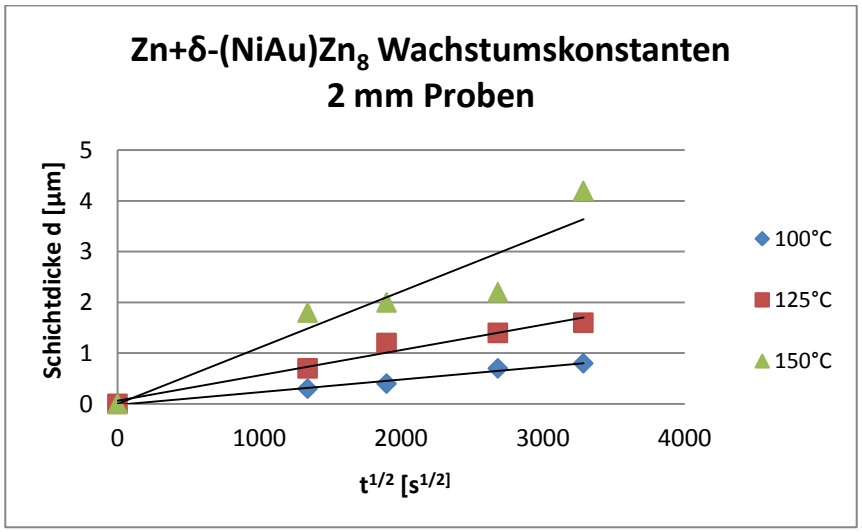


Abb. 5.4.9 b

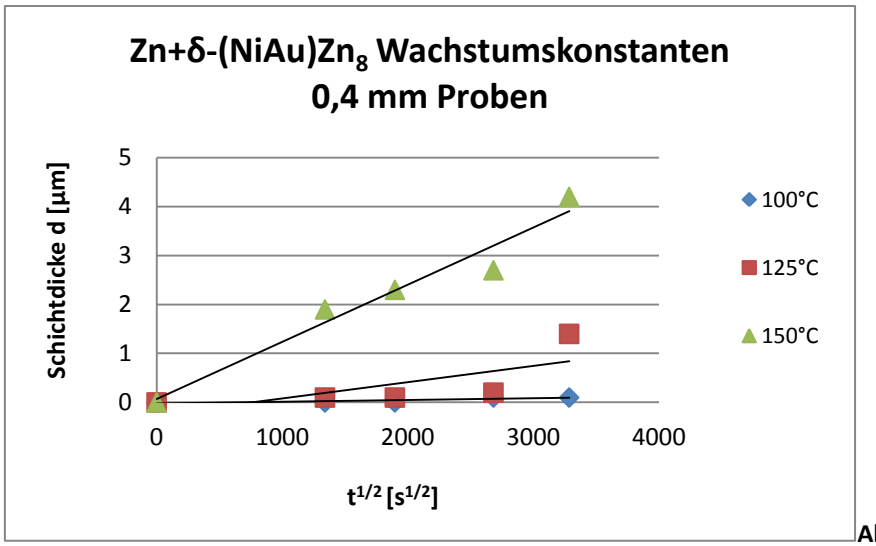


Abb. 5.4.9 c

Abb. 5.4.9: Wachstumskonstanten für die Zn +δ (NiAu)Zn_8Schicht SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat (a 10 mm-Proben; b 2 mm-Proben; c 0,4 mm-Proben)

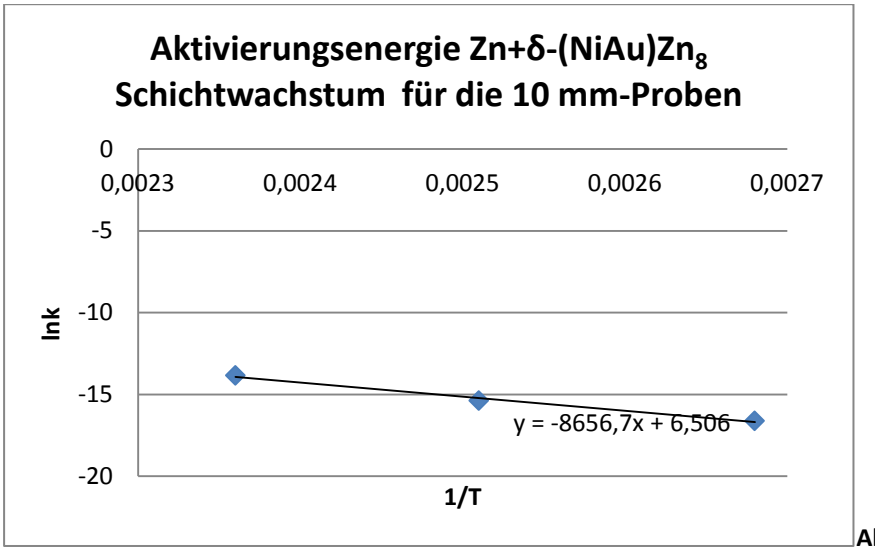


Abb. 5.4.10 a

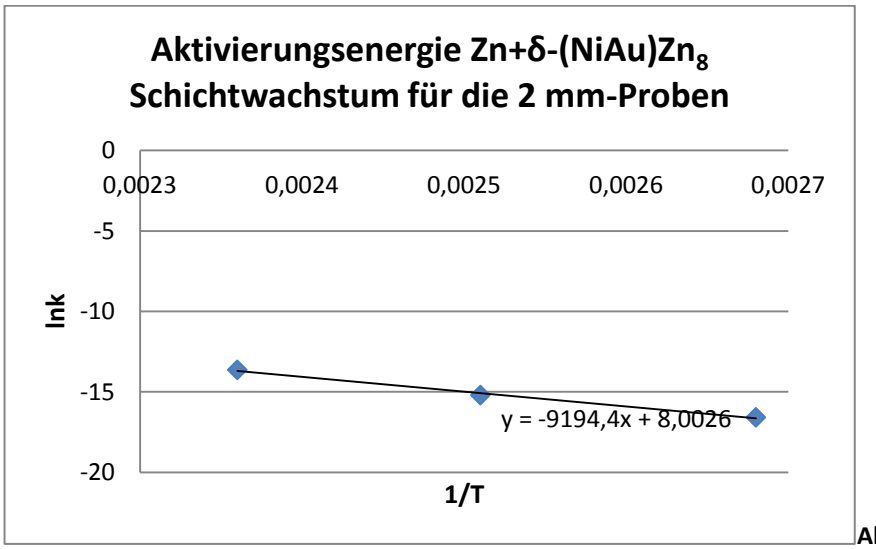


Abb. 5.4.10 b

Abb. 5.4.10: Aktivierungsenergie für das Zn+δ-(NiAu)Zn_8-Schichtwachstum SnZn9Al1,5-Cu/NiAu-Substrat (a 10 mm-Proben; b 2 mm-Proben)

5.4.4 Konzentrationsänderungen im SnZn9Al1,5- Lotvolumen

Mit Hilfe der EDX-Analyse konnte die Konzentration der Elemente im Lotvolumen bestimmt werden. Die Konzentration von Zink im Lot nimmt mit längeren Zeiten ab, aufgrund der Diffusion der Zinkatome zu der Grenzfläche Lot-Metallisierung und der Reaktionen, die dort stattfinden. Die Konzentration der übrigen Elemente im Lot während der Auslagerungszeit ist sehr niedrig und nahezu konstant. Dies deutet darauf hin, dass die Grenzschicht bestehend aus (NiAu)$(AlZn)_2$- und (NiAu)Zn_3-Phasen eine sehr gute Diffusionsschranke für die Nickel- und Kupferatome darstellt. In der Abbildung 5.4.11 ist als Beispiel die Konzentration der Elemente im Lot bei 150 °C angegeben (Tabelle 5.4.8 Anhang A).

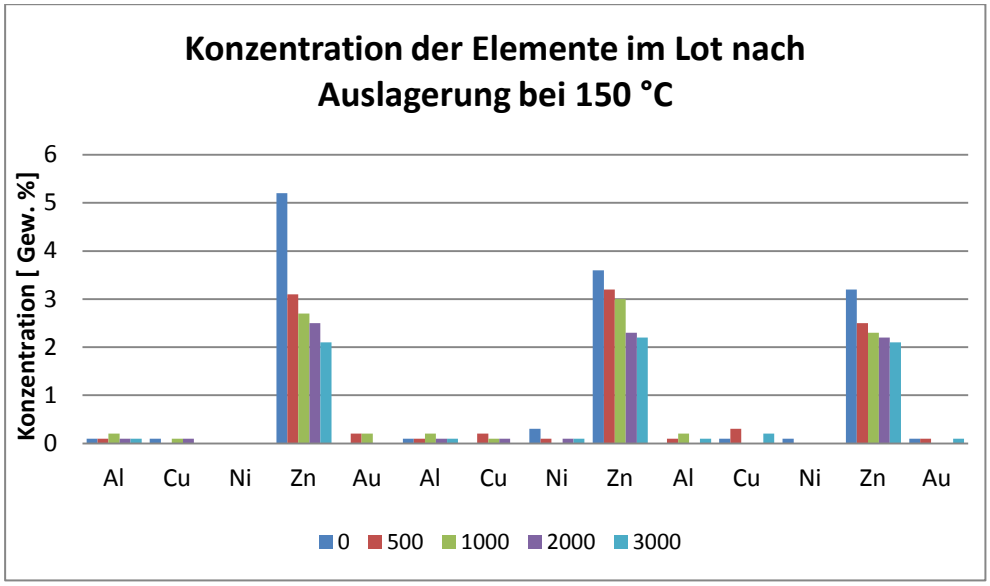


Abb. 5.4.11: Konzentration der Elemente im SnZn9Al1,5 Lotvolumen nach Auslagerung bei 150 °C

5.5 Kristallographische Untersuchungen

5.5.1 EBSD Messungen an den Vollmaterialphasen

Cu_5Zn_8

Um die Orientierung der Körner und eventuelle Texturen in den Vollmaterialphasen zu ermitteln, wurden EBSD-Messungen in mehreren Bereiche der reinen Cu_5Zn_8-Phase durchgeführt. Ein Beispiel eines Messbereiches und die dazugehörige inverse Polfigur sind in Abbildung 5.5.1 angegeben. Alle gemessenen Bereiche zeigen eine bevorzugte Kristallorientierung in der Nähe der [111]-Richtung.

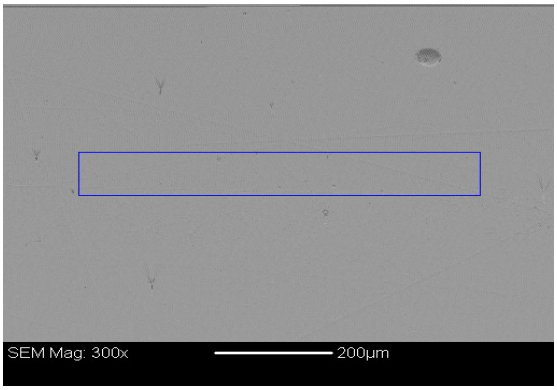


Abb. 5.5.1 a: Beispiel eines EBSD-Messbereichs der Cu_5Zn_8-Phase

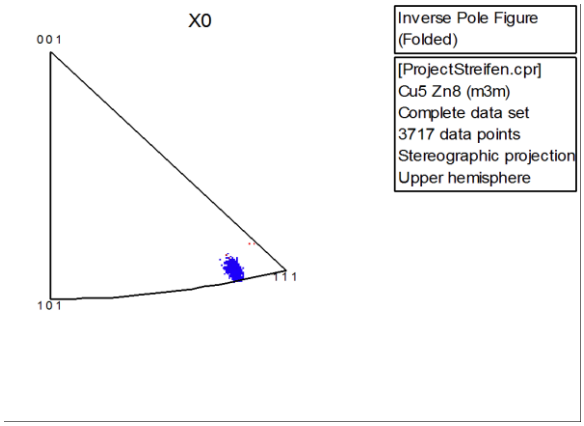
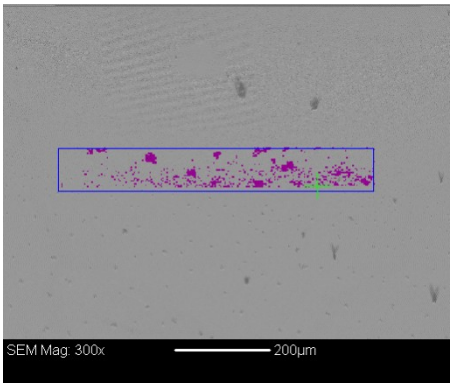


Abb. 5.5.1 b: Inverse Polfigur der Cu_5Zn_8-Phase

$AuZn_3$

Die Abbildung 5.5.2 zeigt einen Messerfisch und die inverse Polfigur der $AuZn_3$-Phase. Wie im Kapitel 4.4 gezeigt wurde ist diese Probe nicht homogen und besteht aus der γ2-Phase $AuZn_3$ und der γ-Phase, die einem etwas höheren Au-Gehalt aufweist. Die γ2-Phase $AuZn_3$ konnte kristallographisch mittels EBSD identifiziert werden. Die Messungen zeigen eine bevorzugte Orientierung der $AuZn_3$-Kristalle in der [111]-Richtung. Die γ-Phase konnte kristallographisch nicht identifiziert werden.



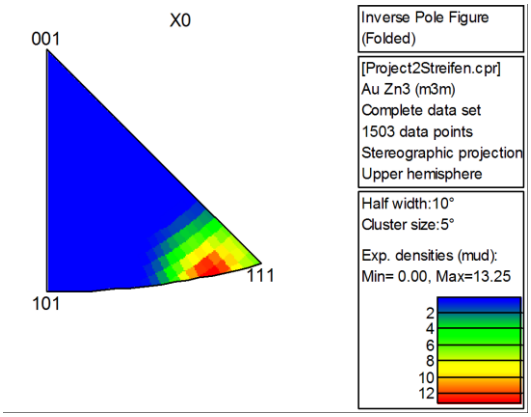


Abb. 5.5.2a: EBSD Messbereich $AuZn_3$-Phase **Abb. 5.5.2b: Inverse Polfigur der $AuZn_3$-Phase**

Bei den anderen Vollmaterial IMC´s konnten keine EBSD-Messungen durchgeführt werden. Für die $NiZn_3$-Phase sind keine kristallographischen Daten in der EBSD-Datenbank vorhanden. Für die (Nidau)Zn_3- sowie für die $CuZn_5$-IMC´s sind keine kristallographische Untersuchungen bekannt. Wie im Kapitel 4.4 gezeigt wurde, sind die $CuZn_3$- und die $CuZn_5$-Proben nicht homogen und wurden aus diesem Grund nicht weiter untersucht.

5.5.2 EBSD Messungen und Polarisationsmikroskopie an Umschmelzproben

Die Abbildungen 5.5.3 a-c zeigen das Gefüge derSnZn9-Cu/Sn-Proben nach dem Umschmelzen. Die Aufnahmen mit dem Polarisationsmikroskop (s. Abbildungen 5.5.10 a-c Anhang B) zeigen in der Korngröße und Kornanzahl eine gute Übereinstimmung mit den EBSD-Aufnahmen der Proben. Die Bilder lassen erkennen, dass die Sn-Matrix der 0,4 mm-Proben aus vier größeren und einigen kleineren Körnern, die keine bevorzugte Orientierung aufweisen, besteht. Bei den 2 mm- und 10 mm-Proben steigt die Anzahl der Körner nicht proportional zu dem Volumen der Proben. Für diese Proben konnten ca. acht bis zehn große und einige kleinere Sn-Körner identifiziert werden. Wie aus den Bildern zu erkennen ist, nimmt bei größeren Probenvolumen die Fläche der Körner zu. Diese Feststellung konnte mittels Polarisationslichtmikroskopie und EBSD-Messungen auch für die anderen Proben gemacht werden. Als Beispiel sind weitere Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen in Anhang B (Abbildungen 5.5.11 bis 5.5.16) angegeben. In der Literatur sind SAC-Lote beschrieben, die ebenfalls nur aus wenigen Sn-Körnern bestehen. Literaturberichten zufolge konnten bei den SAC-Loten bei einem Probendurchmesser von 900 µm ca. acht Sn-Körner im polarisierten Lichtmikroskop gemessen werden [141, 142]. Bei Probendurchmessern von 500 µm sind mittels EBSD-Messungen eins bis drei Sn-Körner identifiziert worden [143].

Bei allen untersuchten Umschmelzproben sowohl im Ausganszustand als auch nach der Auslagerung konnte festgestellt werden, dass in den 0,4 mm-Proben in der Regel zwischen eins und vier Sn-

Körner, bei den 2 mm- und 10 mm-Proben ca. 8-10 Sn-Körner vorhanden sind. In den Proben haben diese Körner unterschiedliche Orientierungen.

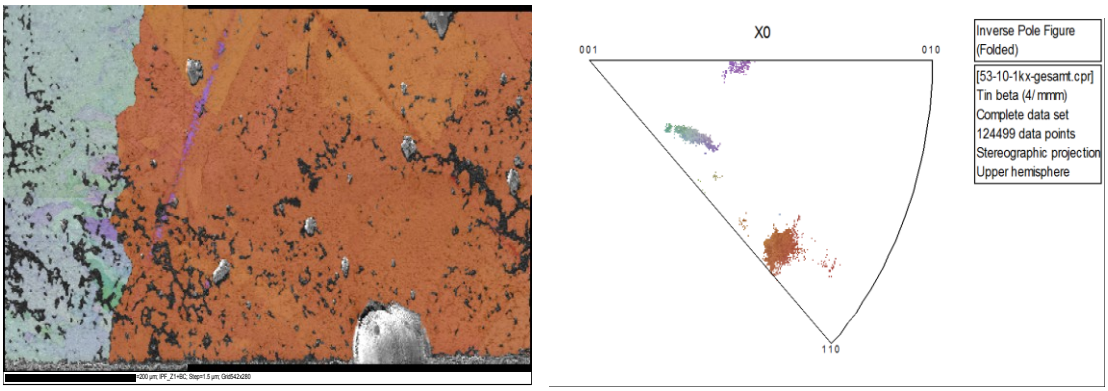


Abb. 5.5.3 a: EBSD-Kornkarte und inverse Polfigur der 10 mm-Probe nach Umschmelzen

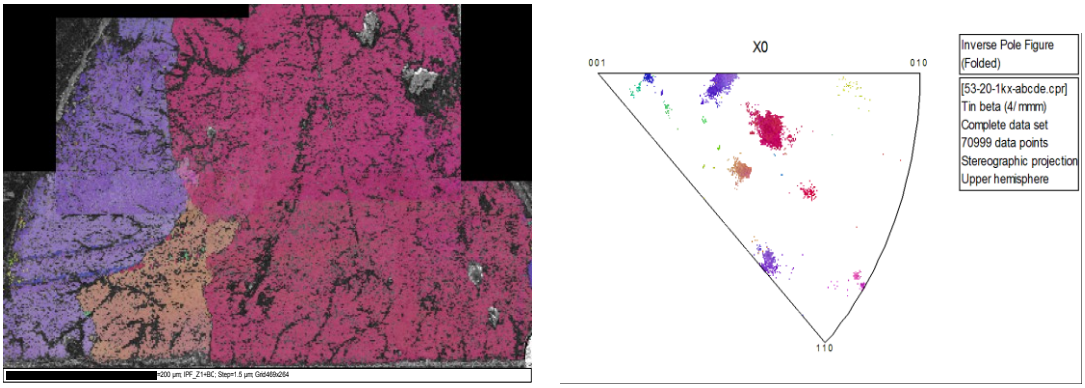


Abb. 5.5.3 b: EBSD-Kornkarte und inverse Polfigur der 0,2 mm-Probe nach Umschmelzen

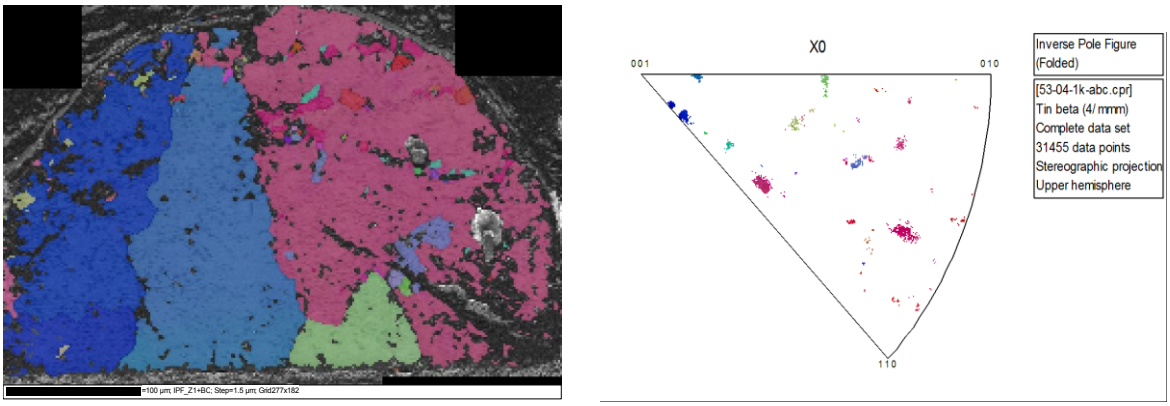


Abb. 5.5.3 c: EBSD-Kornkarte und inverse Polfigur der 0,4 mm Probe nach dem Umschmelzen

EBSD-Messungen an der Grenzfläche Lot-Substrat zeigen eine sehr feine polykristalline Struktur der Phasen. In den Abbildungen 5.5.4 a,b sind als Beispiel die EBSD-Kornkarte der Lötstelle und die Inverse Polfigur der 10 mm-Probe SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach dem Umschmelzen gezeigt. Unterschiedliche Kristallorientierungen sind farblich unterschiedlich gekennzeichnet, gleiche Orientierungen haben die gleichen Farbe. An der Grenzfläche Lot-Cu entsteht zur Lotseite eine sehr dünne $CuZn_5$-Schicht und darunter die Cu_5Zn_8-Schicht, die das Hauptreaktionsprodukt an der Lötstelle darstellt. Die Cu_5Zn_8-Phase konnte mit Hilfe der kristallographischen Daten identifiziert

werden. In der Schicht sind kleine Mengen von Zinn vermischt, die auch identifiziert werden konnten. Für die $CuZn_5$-Phase sind keine kristallographischen Daten bekannt, so dass die Identifizierung dieser Phase mit Hilfe der bekannten Kristallstruktur des Zinks erfolgte.

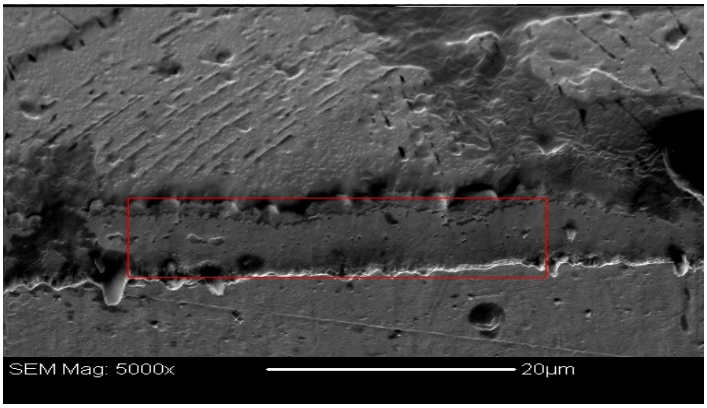


Abb. 5.5.4 a: EBSD-Messbereich an der Lötstelle der 10 mm-Probe

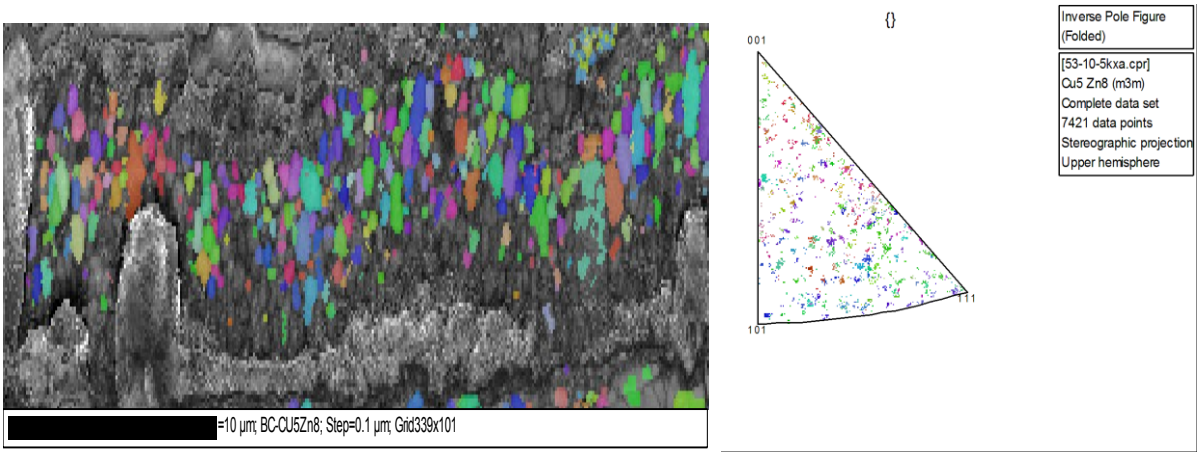
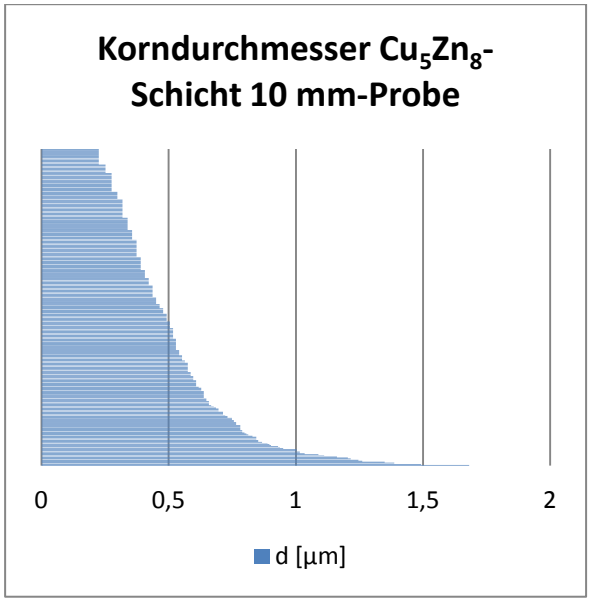


Abb. 5.5.4 b: EBSD-Kornkarte und inverse Polfigur an der Lötstelle der 10 mm-Probe

Die Cu_5Zn_8-Körner sind regellos orientiert, zeigen keine bevorzugte Richtung und sind sehr fein. Die Diagramme in den Abbildungen 5.5.5 a, b zeigen die Durchmesser der Cu_5Zn_8-Körner in der Lötstelle. Aus diesen Diagrammen lässt sich erkennen, dass sich die 0,4 mm und die 10 mm-Proben bezüglich Korngröße nur geringfügig unterscheiden. Die Durchschnittswerte der Korndurchmesser beider Proben liegen bei ca. 0,5 $\pm$0,2 µm. Die $CuZn_5$-Phasen oberhalb der Cu_5Zn_8-Schicht zeigen auch eine sehr feinkörnige Struktur mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,5 $\pm$0,4 µm bei der 10 mm-Probe und 0,35 $\pm$0,1 µm bei der 0,4 mm-Probe (Abbildung 5.5.6). Bei Umschmelzen der Proben diffundiert auch Zinn in die Lötstelle, so dass die IMC-Schicht auch kleine Sn-Körner enthält. Die Anzahl dieser Sn-Körner ist nach dem Umschmelzen niedrig. Die durchschnittliche Sn-Korngröße liegt bei ca. 0,3 $\pm$0,1 µm in der 10 mm-Probe und 0,4 $\pm$0,3 µm in der 0,4 mm-Probe.



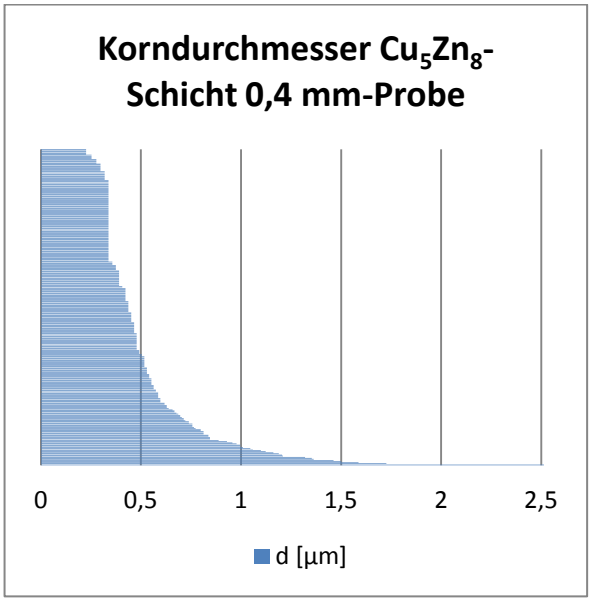
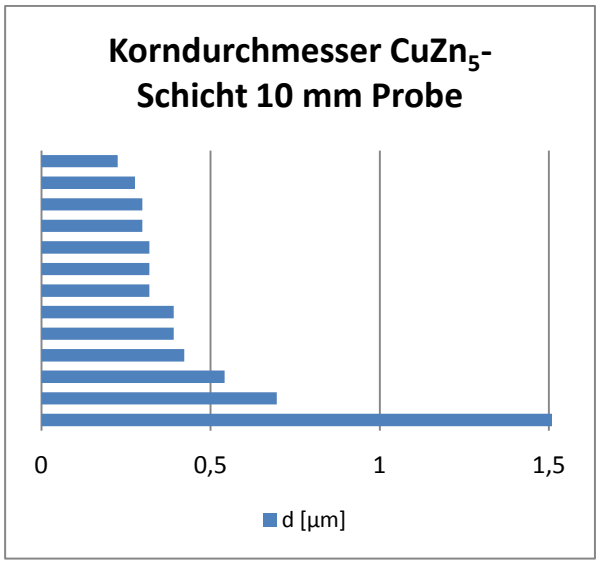


Abb. 5.5.5: Korndurchmesser der IMC´s in der Cu_5Zn_8-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn- Substrat



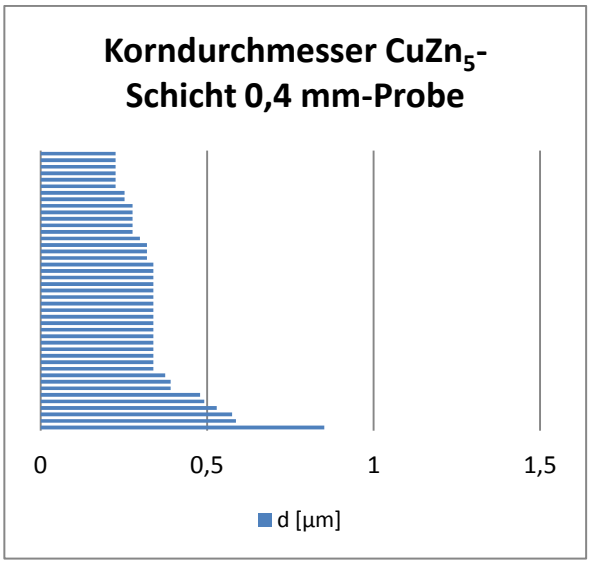


Abb. 5.5.6: Korndurchmesser der IMC´s in der $CuZn_5$-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn- Substrat

Die Abbildung 5.5.7 a zeigt ein Beispiel einer EBSD-Messung in der Cu_5Zn_8-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-Lot und Cu/Sn-Substrat nach 2000 Stunden Auslagerung bei 150 °C. Die Kornkarte und die dazugehörige Polfigur sind in Abbildung 5.5.7 b angegeben. Wie schon durch EDX-Messungen nachgewiesen, verschwindet die $CuZn_5$-Schicht bei allen untersuchten Temperaturen nach 500 Stunden. Die Cu_5Zn_8-Schicht nimmt mit der Erhöhung der Auslagerungszeit zu und die Anzahl und Korngröße der Cu_5Zn_8-Phasen in der Schicht nimmt ebenfalls zu. Die Korngröße der 10 mm- und 0,4 mm-Proben unterscheidet sich nach der Auslagerung nur geringfügig. Die durchschnittliche Korngröße beträgt in der 10 mm-Probe 1,7 $\pm$1,0 µm und in der 0,4 mm-Probe 1,6 $\pm$0,7 µm. Die inversen Polfiguren der Proben zeigen eine regellose Orientierung der Cu_5Zn_8-Körner. In den Abbildungen 5.5.8 a-b ist die Korngröße der Cu_5Zn_8-Phase graphisch dargestellt.

Bei der Auslagerung der Proben diffundieren Zinnatome aus dem Lot durch die Cu_5Zn_8-Grenzschicht. Innerhalb der Schicht können diese Zinnkörner weiter wachsen. Sowohl die Anzahl als auch die Größe der Zinnkörner in der Grenzschicht nimmt mit der Auslagerungszeit bedeutend zu. Die Abbildungen 5.5.9 a-b zeigen die Sn-Korndurchmesser in der Cu_5Zn_8-Schicht nach 2000 Stunden Auslagerung bei 150 °C. In den Diagrammen 5.5.9 kann beobachtet werden, dass die Sn-Körner in der 0,4 mm-Probe größer sind als in der 10 mm-Probe. Die Durchschnittswerte der Sn-Köner der 10 mm-Probe betragen 4,1 $\pm$3,5 µm und die der 0,4 mm-Probe betragen 5,4 $\pm$5 µm. Da bei kleinen Volumina die Zinkatome aus dem Lot verbraucht sind, können die Zinnatome vermehrt durch die Cu_5Zn_8-Schicht zum Cu-Pad diffundieren. Dadurch entstehen größere Zinnkörner innerhalb der Cu_5Zn_8-Grenzschicht. Bei größeren Volumina diffundieren die Zinkatome weiter, so dass die Diffusion von Zinn erschwert und verzögert wird. Dies führt zu Bildung kleineren Zinnkörner in der Cu_5Zn_8-Grenzschicht.

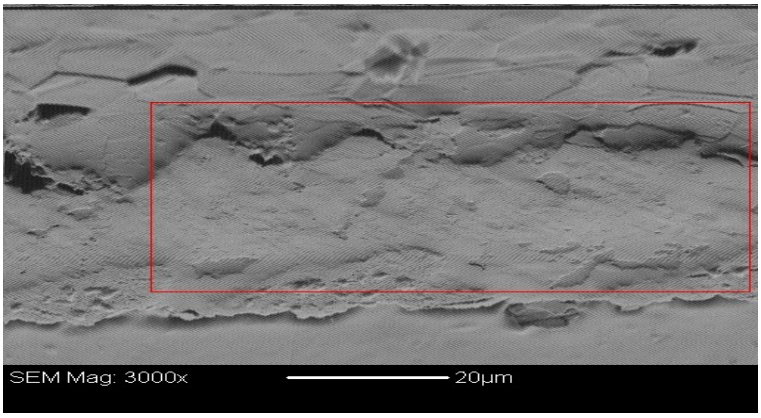


Abb. 5.5.7 a: EBSD-Messbereich an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat der 10 mm-Probe nach 2000 Stunden bei 150 °C

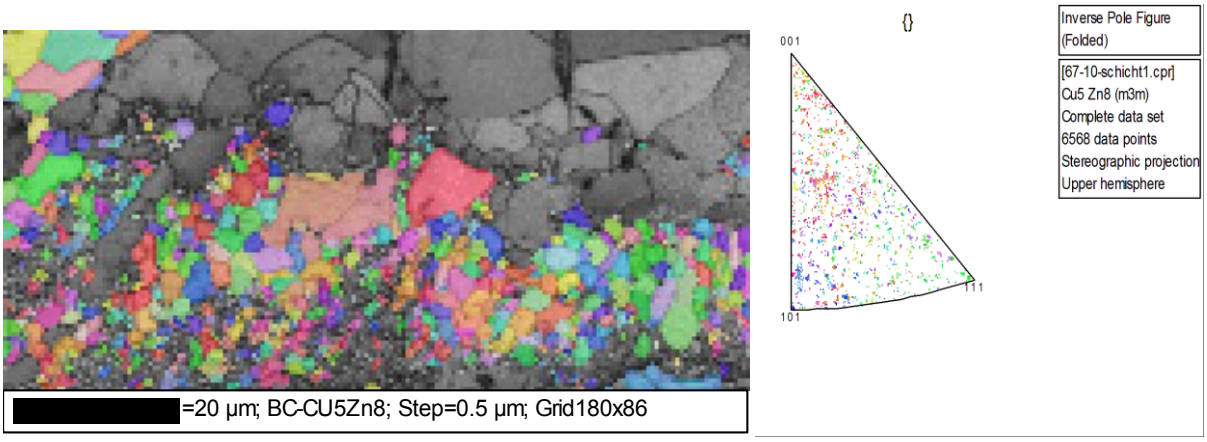


Abb. 5.5.7 b: EBSD-Kornkarte und die inverse Polfigur an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat der 10 mm-Probe nach 2000 Stunden bei 150 °C

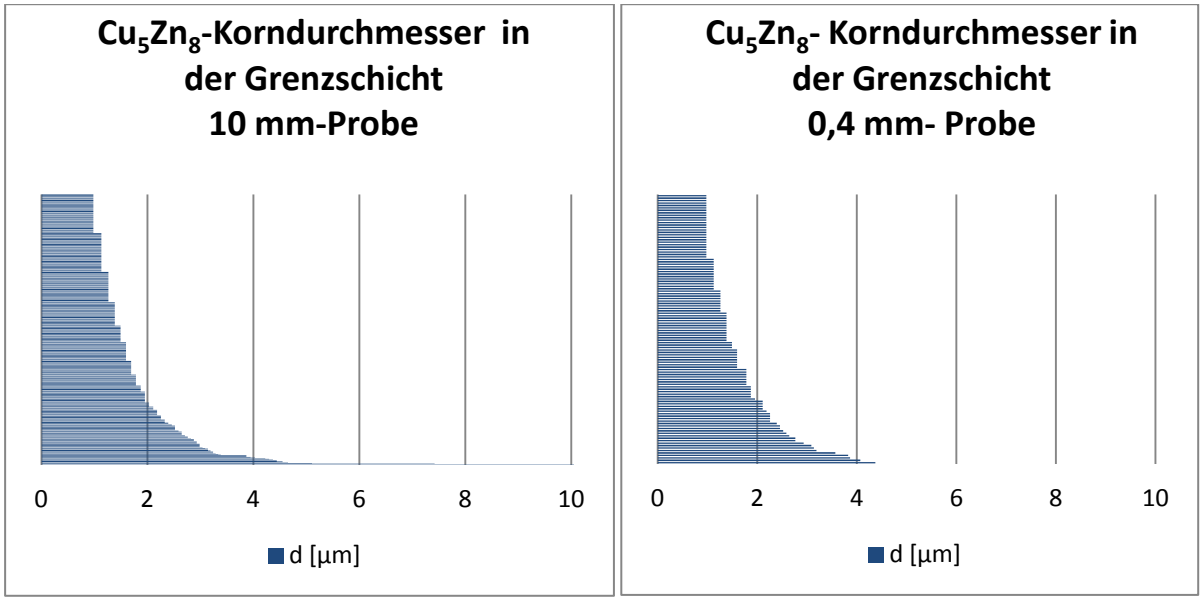


Abb. 5.5.8: Korndurchmesser der Cu_5Zn_8-Phasen in der Cu_5Zn_8-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 2000 Stunden Auslagerung bei 150 °C

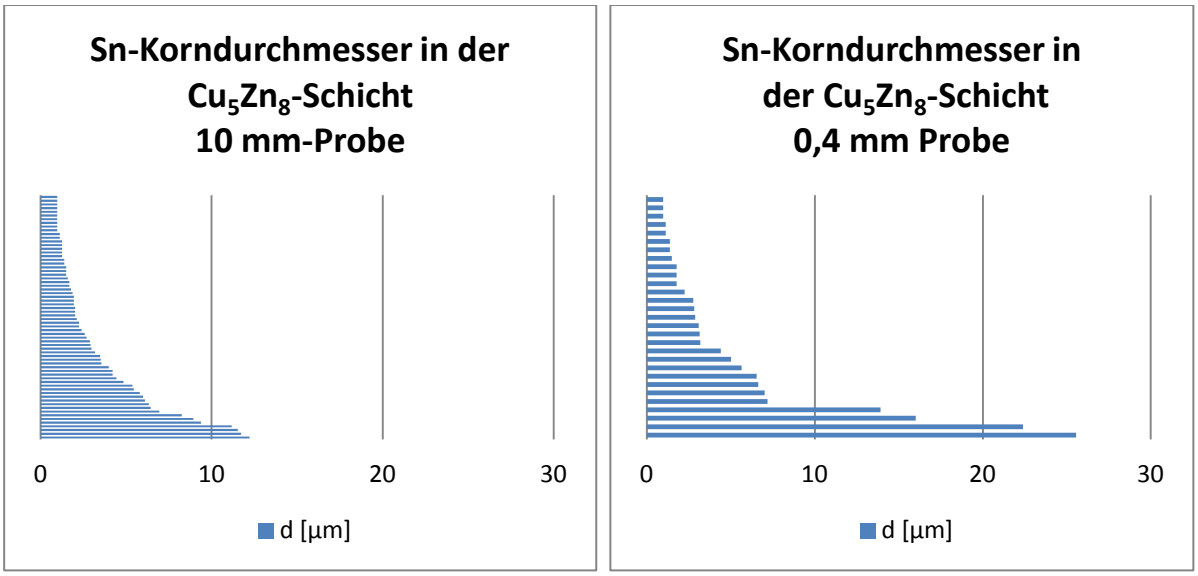


Abb. 5.5.9: Korndurchmesser der Sn-Phasen in der Cu_5Zn_8-Schicht an der Grenzfläche SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 2000 Stunden Auslagerung bei 150 °C

5.6 Nanohärteprüfung

5.6.1 Nanohärteprüfung an Vollmaterialphasen

Die Nanohärteprüfungen der Vollmaterialphasen Cu_5Zn_8, $NiZn_3$, $AuZn_3$ und $(AuNi)Zn_3$ wurden sowohl an der HSA als auch an der TU Berlin durchgeführt. Die Prüfbedingungen für die Bestimmung der mechanischen Parameter dieser Phasen sind in der Tabelle 4.7.1 (Kap. 4.7) zusammengefasst. In dem Kap. 4.4 sind die Gefügebilder der untersuchten IMC´s angegeben.

Abb. 5.6.1 a zeigt als Beispiel das Kraft-Weg-Diagramm der $NiZn_3$-Vollmaterialphase, aus dem dann die entsprechenden Kennwerte ermittelt werden (Messungen HSA). Die Abb. 5.6.1 b zeigt ein Kraft-Weg-Diagramm ermittelt in der TUB. Mit den gemessenen Eindringtiefen bei maximaler Last wird die Nanohärte bestimmt. Bei den Messungen mit dem Doppelkopf-Nanohärteprüfer der HSA zeigt die Entlastungskurve, aufgrund der nicht geregelten Entlastungsrate, einen „zittrigen“ Verlauf. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Steifigkeit der Proben (S) und des E_r-Moduls aus der Steigung dieser Kurve ungenau. Bei den Messungen an der HSA wurde aus diesem Grund auf die Bestimmung der E_r-Module der Proben verzichtet und die Werte der TU Berlin verwendet.

Wie schon im Kap. 4.7 gezeigt, sind die Belastung- und Entlastungsraten bei der Nanohärteprufung den Lasten angepasst. Die E_r-Module der Proben werden aus den Entlasungskurven bestimmt. Die ermittelten Kennwerte werden anschließend korrigiert und kalibriert (s. Kap. 4.7.3).

Ein Beispiel eines Messbereichs sowie der Auswertung der Messergebnisse vor der Kalibrierung für die intermetallische Verbindung Cu_5Zn_8 ist in der Abbildung 5.6.2 dargestellt (TU Berlin). Die Auswertung der ermittelten Daten erfolgte nach Durchführung der Nullpunktkorrektur der Belastungskurven, Korrektur der projizierten Kontaktfläche und Kriechkorrektur. Die dafür verwendeten Kalibriermaterialen sind in Kap. 4.7.3 angegeben.

In den Abb. 5.6.3 – 5.6.6 sind die Messwerte der untersuchten Vollmaterialphasen (Härte, E-Modul, Streckgrenze) von der HSA und der TUB zusammengefast und farblich markiert (HSA rot).

Bei allen untersuchten Phasen zeigt sich, dass eine Lastabhängigkeit vorliegt, die aber nicht bei allen Phasen gleich ist. Mögliche Ursachen dieser Lastenabhängigkeit werden im Kapitel 6.9 näher diskutiert. Nachfolgend werden die Messergebnisse einzeln angegeben.

Bei Cu_5Zn_8 ist ein Härte- und E-Modul-Anstieg mit kleineren Lasten zu beobachten. Diese Tendenz wird mit dem sog. „indentation size effect“ in der Literatur beschrieben [119, 120]. Aus dem horizontalen Ast der Härtekurve wird die Streckgrenze abgeschätzt (s. Tab. 5.6.1). Hierzu liegen in der Literatur keine Werte vor.

Die Phase $AuZn_3$, die inhomogen ist, zeigt im Gegensatz zu der o. g. Phase eine andere Abhängigkeit der Härte von der Last: Mit fallender Last fällt die Härte. Dieser Effekt ist ungewöhnlich, wurde aber auch in der Literatur beschrieben [144]. Eine mögliche Ursache ist eine Verfestigung des Materials während der Härteprüfung. Ein anderer Verformungsmechanismus, zum Beispiel durch Zwillingsbildung, ist auch nicht auszuschließen. Diese Abweichungen könnten auch mit der Anisotropie der untersuchten Phasen zusammenhängen, wozu es aber keine Untersuchungen gibt und eine Basis für weitere Arbeiten sein könnten.

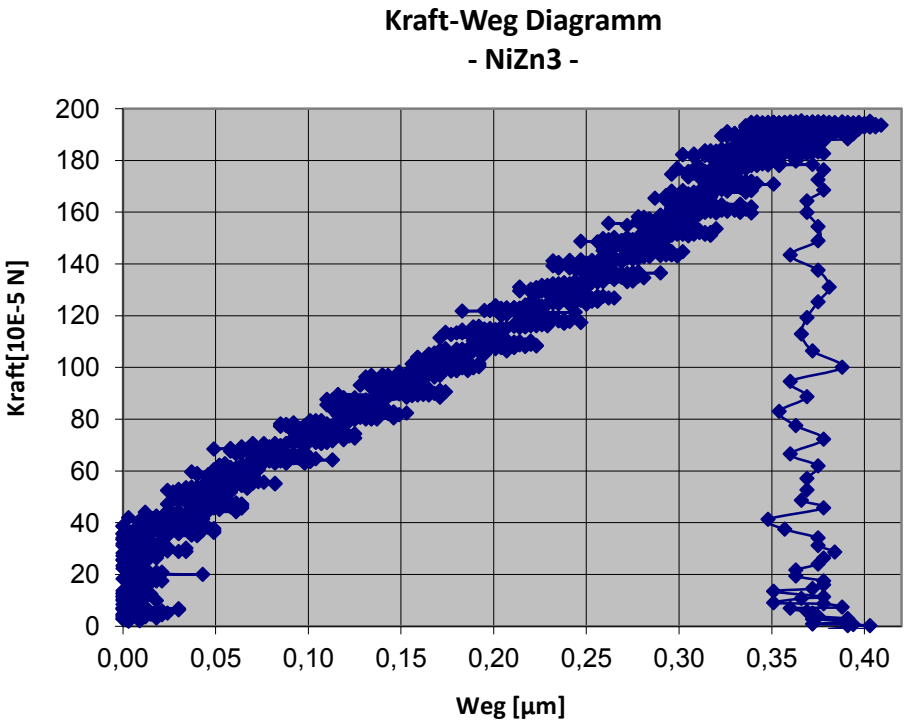


Abbildung 5.6.1 a: Kraft-Weg-Diagramm der $NiZn_3$-Phase (HSA)

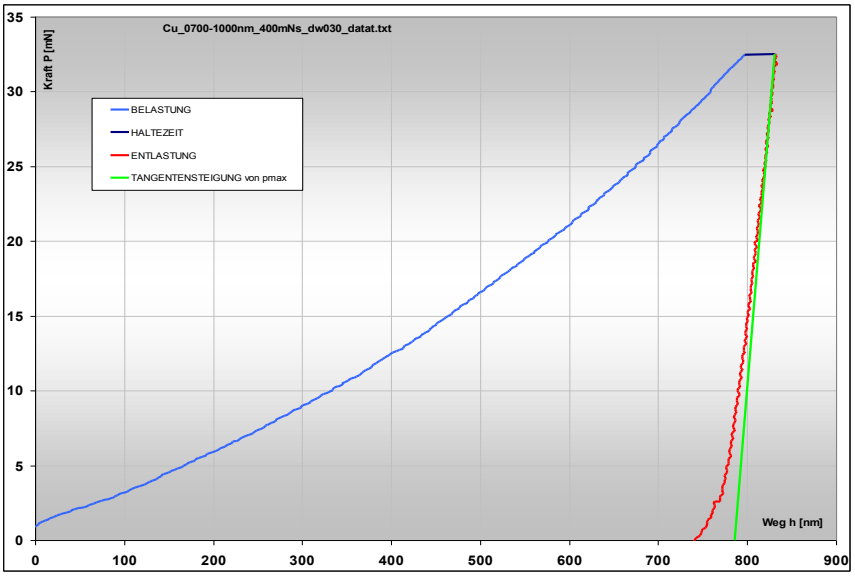


Abb. 5.6.1 b: Beispiel eines Kraft-Weg-Diagramms (TUB)

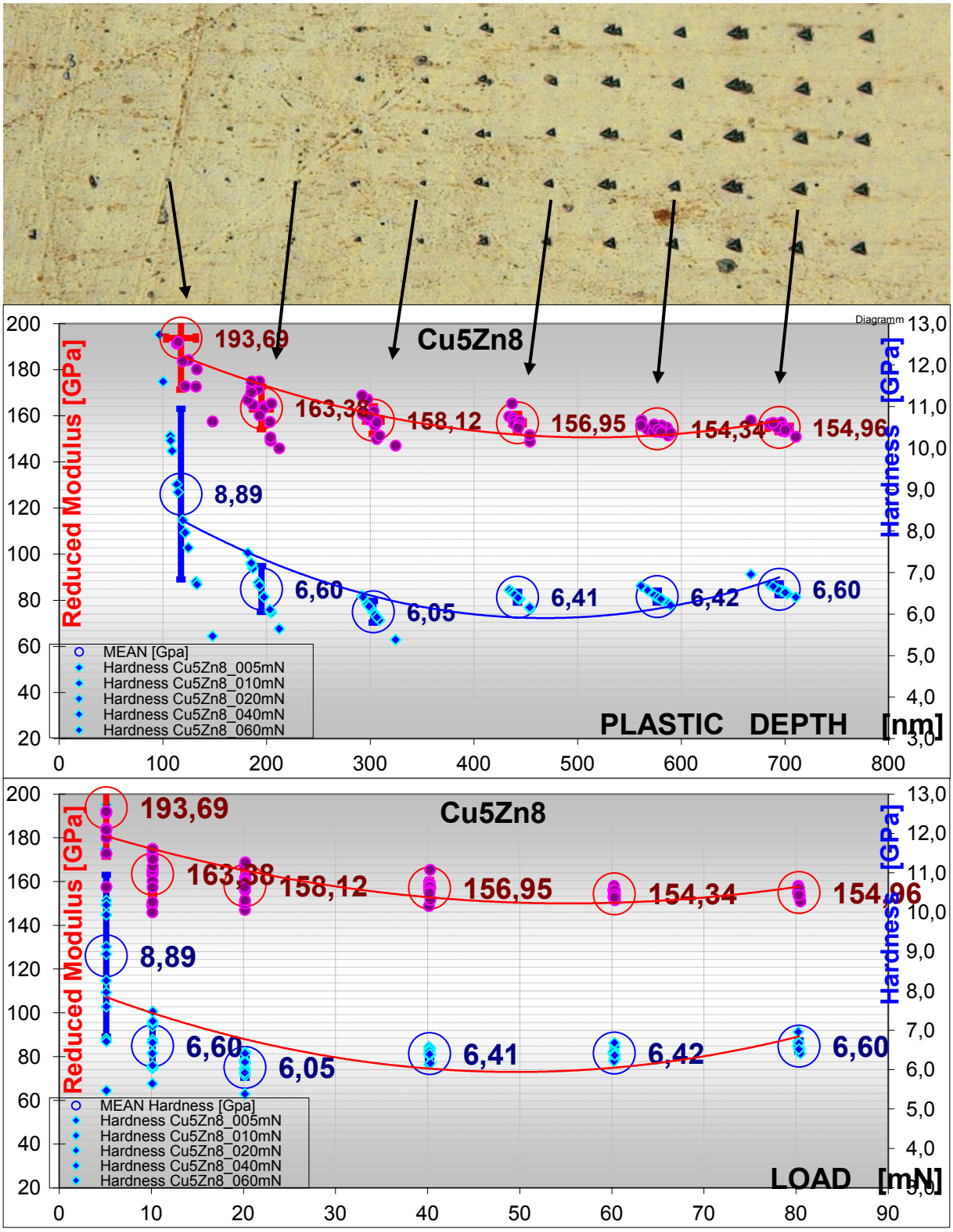


Abb. 5.6.2: Beispiel eines Messbereichs mit unterschiedlichen Eindringtiefen und die Auswertung der Messergebnisse für die Nanohärtemessungen der intermetallischen Phase Cu_5Zn_8 (TUB)

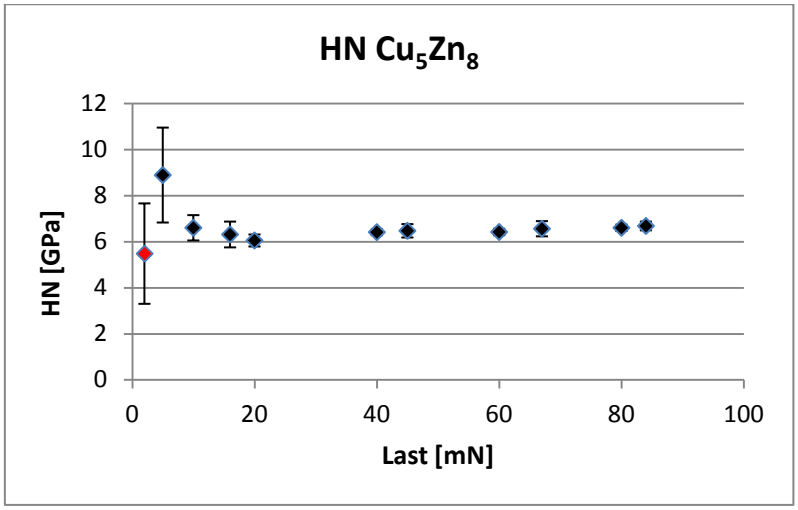


Abb. 5.6.3 a: Nanohärte der intermetallischen Verbindung Cu_5Zn_8 (rot HSA)

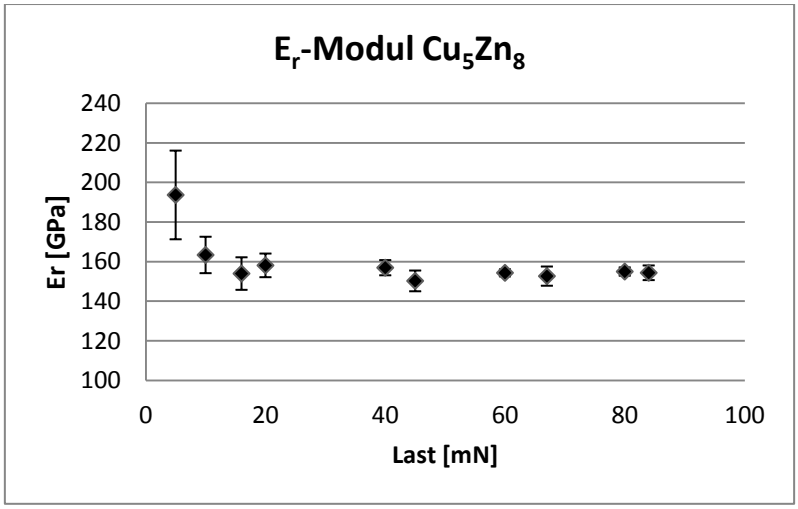


Abb. 5.6.3 b: E_r-Modul der intermetallischen Verbindung Cu_5Zn_8

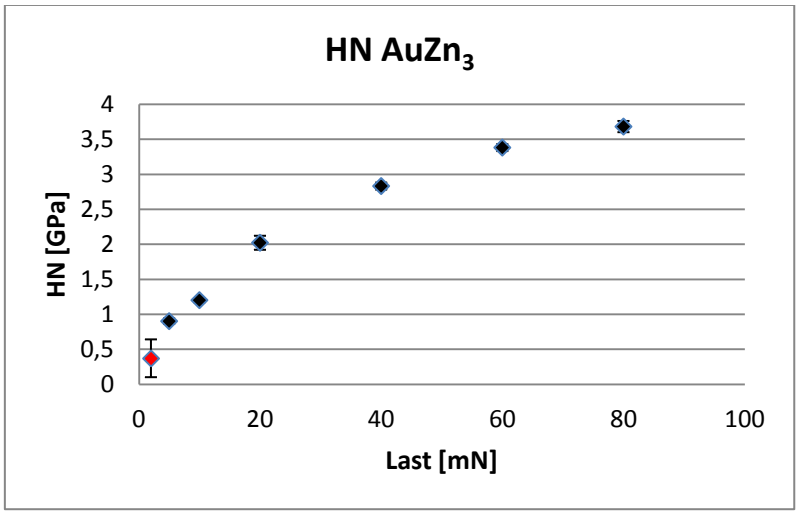


Abb. 5.6.4 a: Nanohärte der inhomogenen intermetallischen Verbindung $AuZn_3$ (rot HSA)

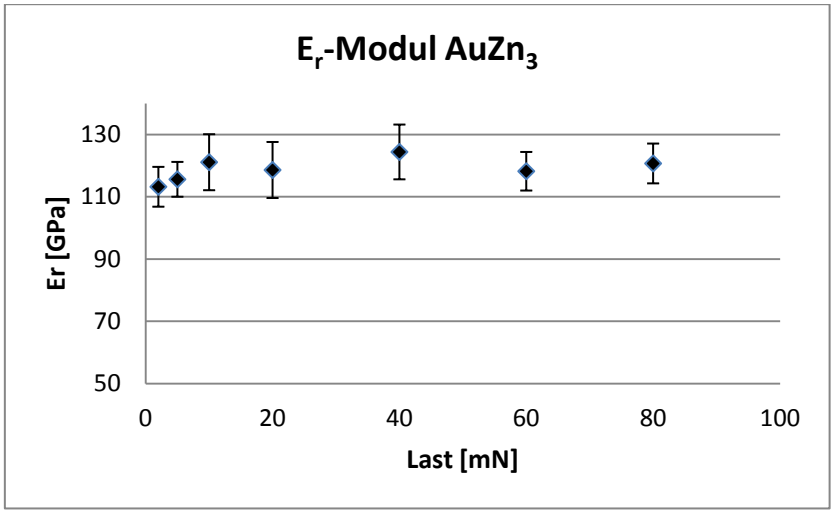


Abb. 5.6.4 b: E_r-Modul der inhomogenen intermetallischen Verbindung $AuZn_3$ (TUB)

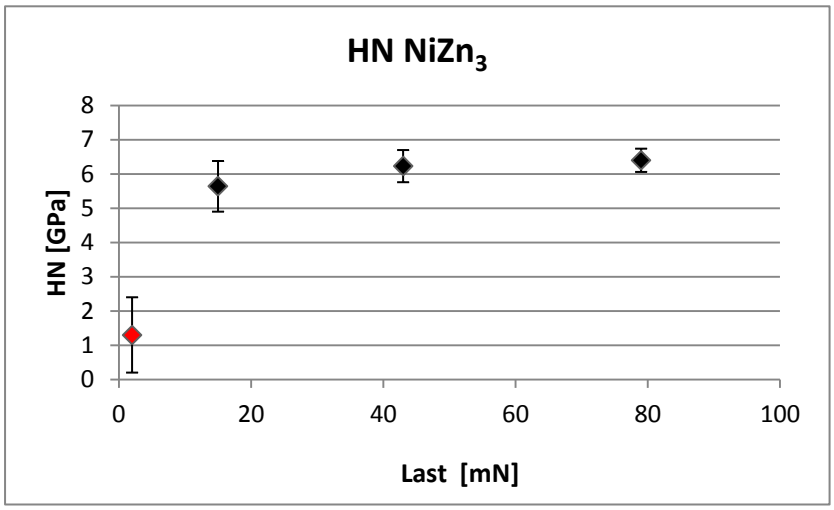


Abb. 5.6.5 a: Nanohärte der intermetallischen Verbindung $NiZn_3$ (rot HSA)

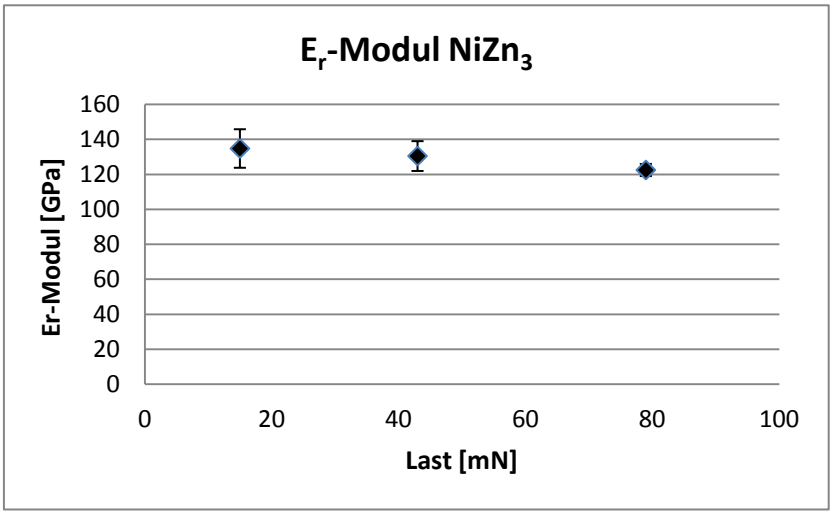


Abb. 5.6.5b: E_r-Modul der intermetallischen Verbindung $NiZn_3$ (TUB)

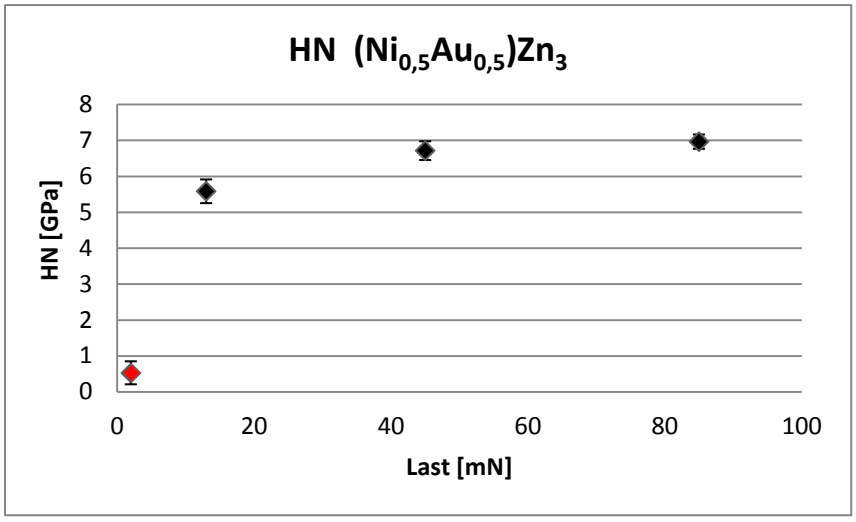


Abb. 5.6.6 a: Nanohärte der intermetallischen Verbindung (AuNi)Zn_3 (rot HSA)

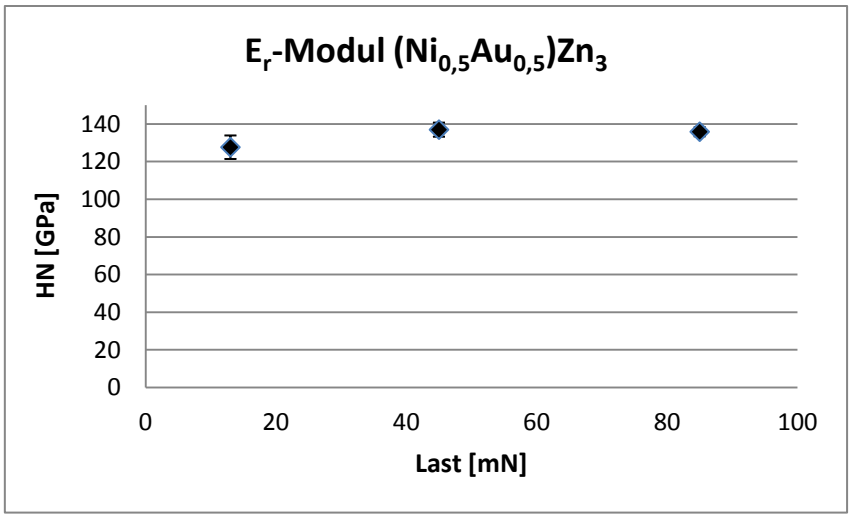


Abb. 5.6.6 b: E_r-Modul der intermetallischen Verbindung (AuNi)Zn_3 (TUB)

Bei $NiZn_3$ und (AuNi)Zn_3 konnte eine ähnliche lastabhängige Nanohärte wie bei $AuZn_3$ beobachtet werden. Für diese Phasen konnten keine Literaturangaben gefunden werden.

Aus dem horizontalen Ast der Härtekurve wird die Streckgrenze abgeschätzt (s. Tabelle 5.6.1). Vergleichswerte über die Streckgrenzen dieser Phasen liegen in der Literatur nicht vor.

Die berechneten Streckgrenzen (Kap. 3.6.1) für die Vollmaterial intermetallischen Phasen sind in der Tabelle 5.6.2 Anhang A und in der Abbildung 5.6.7 angegeben. Dabei zeigen die $NiZn_3$-Phasen die niedrigsten Streckgrenzen. In der Literatur konnten keine Angaben über die Streckgrenzen der untersuchten Vollmaterialphasen gefunden werden.

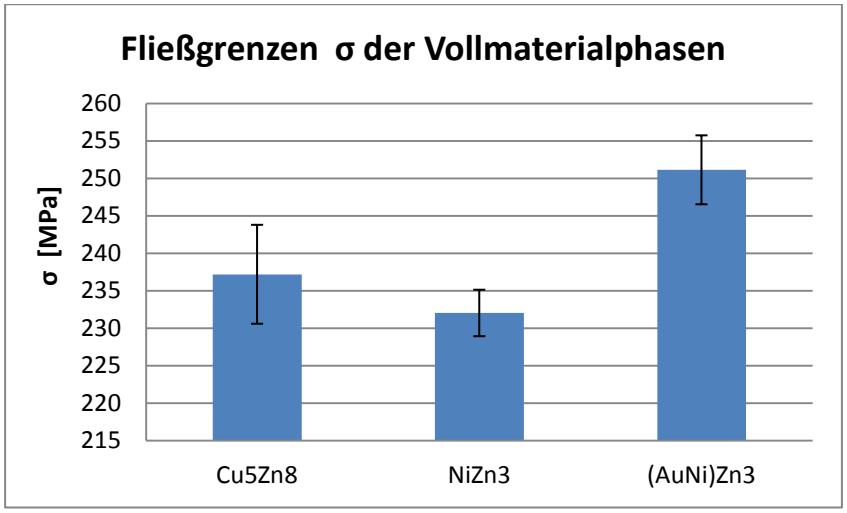


Abb. 5.6.7: Fließgrenzen der intermetallischen Phasen Cu_5Zn_8, NiZn3 und $(AuNi)Zn_3$

Die Messwerte mit den dazugehörigen Streuungen für die Nanohärte und die E_r-Module der untersuchten intermetallischen Vollmaterialphasen sind in den Tabellen 5.6.3 - 5.6.6, Anhang A, zusammengefasst.

5.6.2 Nanohärteprüfung an IMC´s in der Grenzflächen

Die Nanohärtemessungen der Cu_5Zn_8- und der $AuZn_3$- Phasen in den Grenzschichten wurden bei Lasten von 7 bis 15 mN durchgeführt. Für diese Messungen wurden ausgelagerte Proben mit größeren Schichtdicken verwendet, damit die Treffsicherheit beim Indentieren erhöht wird. Durch die Auslagerung werden die Schichtdicken größer, aber es wird angenommen, dass der E-Modul der Phasen sich nicht verändert. Ein Messbereich einer ausgelagerten Cu_5Zn_8-Grenzschicht ist als Beispiel in der Abbildung 5.6.8 angegeben. Die Messergebnisse sind in den Abbildungen 5.6.9 - 5.6.10 graphisch dargestellt.

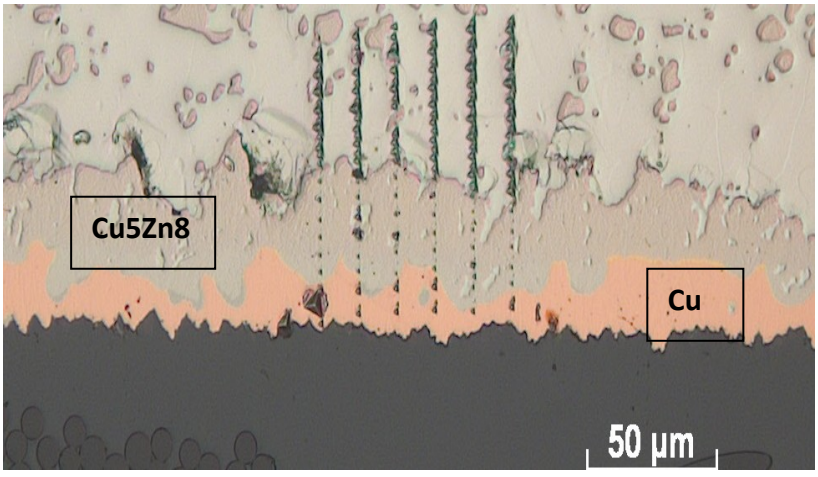
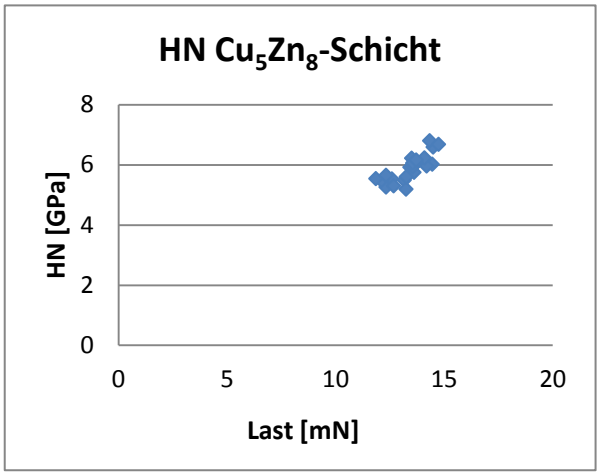


Abb. 5.6.8: Beispiel einer Nanohärtemessung in der Cu_5Zn_8-Grenzschicht (10 mm-Probe nach 3000 Stunden bei 125 °C)



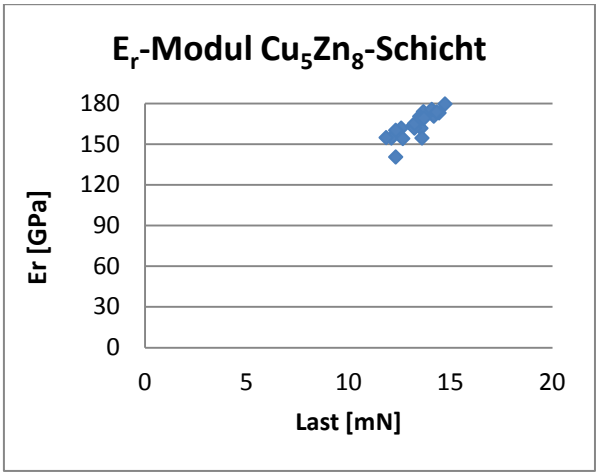
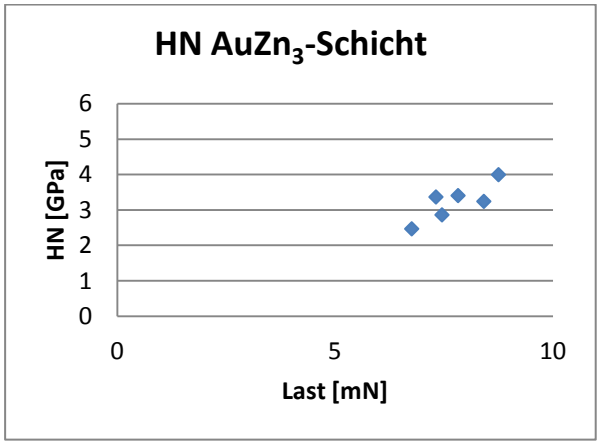


Abb. 5.6.9: Nanohärte und E-Modul der Cu_5Zn_8-Phase in der Grenzschicht (10 mm-Probe nach 3000 Stunden bei 125 °C)



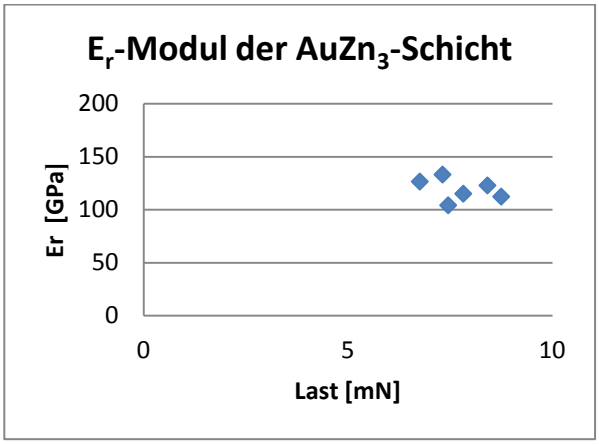


Abb. 5.6.10: Nanohärte und E-Modul der $AuZn_3$-Schicht (10 mm-Probe nach 500 Stunden bei 125 °C)

Die Nanohärte der Cu_5Zn_8-Phasen an den Grenzschichten der gealterten Proben ist HN= 5,9±0,4 GPa und der E_r-Modul Er= 165,5 ± 9,3 GPa, bei Lasten von 10 mN bis 15 mN. Die entsprechenden Literaturwerte der Härte an Lotverbinungsgrenzschichten sind 4,92 ±0,5 GPa [146] und 5,15±0,2 GPa [145] und liegen damit unterhalb der in dieser Arbeit gemessenen Werte. Der E_r-Modul stimmt mit 162,1±8,6 GPa [146] gut mit dem in dieser Arbeit ermitelten Wert überein. Die Kennwerte der Cu_5Zn_8-Phase sind in der Tabelle 5.6.1 zusammengefasst. Die Härte- und E_r-Modul-Werte von Cu_5Zn_8 entsprechen auch denen der Bulkphase, wenn die entsprechenden Lasten verglichen werden.

Die Nanohhärte der $AuZn_3$-Phase der Umschmelzproben wurde in der abgehobenen $AuZn_3$-Schicht (s. Kap. 5.2.1) nach 500 Stunden Auslagerung bei 125 °C gemessen. Die Kennwerte dieser Phase in der Lötstelle liegen bei HN 3,23±0,5 GPa und E_r 119±9,8 GPa bei Lasten von 7-10mN. Die vergleichbaren Härte- und E_r-Modul-Werte in der Literatur betragen 3,4±0,2 GPa und 118,2±2,2 GPa bei einer Last von 50 mN [146]. Die ermittelten Kennwerte sind in der Tabelle 5.6.1 zusammengefasst. Die gemessenen Härtewerte stimmen nicht mit denen der Bulkphase bei der entsprechenden Last überein.

An der Grenzschicht Lot-Substrat entsteht bei diesen Proben auch die intermetallische Phase Ni_5Zn_{21}. Für diese Phase konnten auch die Härte und E_r-Module gemessen werden. In der Abbildung 5.6.11 sind die Messwerte dieser Phase in der Lötverbindung graphisch dargestellt. Die Nanohärte liegt bei

HN=7,6±0,7 GPa und der E_r-Modul bei 130,4± 8,8 GPa bei Lasten von 10 mN bis 15 mN. Die Kennwerte dieser Phase im Vergleich zu den Literaturwerten sind ebenfalls in der Tabelle 5.6.1 zusammengefasst.

Die Nanohärte und die E_r-Module der untersuchten intermetallischen Verbindungen in Grenzschichten Lot-Substrat sind in den Tabellen 5.6.7- 5.6.9 Anhang A zusammengefasst.

Tabelle 5.6.1: *Kennwerte der intermetallischen Phasen Cu_5Zn_8, $AuZn_3$ und Ni_5Zn_{21} in den Grenzschichten der Lötverbindungen*

Phase	HN [GPa]		E_r-Modul [GPa]	
	Diese Arbeit TUB	Literatur [146]	Diese Arbeit TUB	Literatur [146]
Cu_5Zn_8	5,9 ± 0,4	4,92 ± 0,5	165,5 ± 9,3	162,1± 8,6
$AuZn_3$	3,2± 0,5	3,4± 0,2	119±9,8	118,2± 2,2
Ni_5Zn_{21}	7,6± 0,7	5,12± 0,52	130,4 ±8,8	159,3±7,2

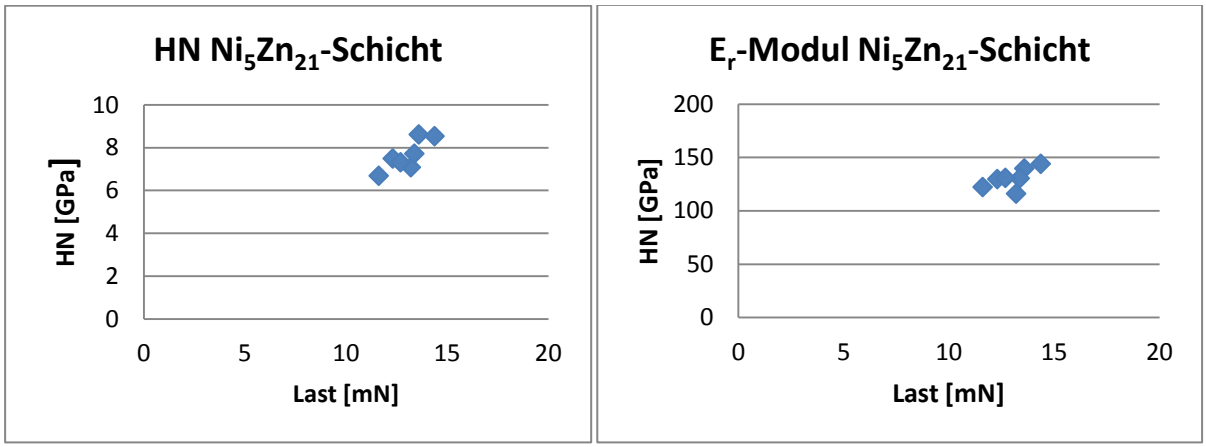


Abb. 5.6.11: Nanohärte und E_r-Modul der Ni_5Zn_{21}-Schicht (10 mm-Probe nach 500 Stunden bei 125 °C)

5.6.3 Mikrohärtemessungen im Lotvolumen

Mikrohärtemessungen im Lotvolumen wurden bei den 10 mm-Proben durchgeführt, um eine Korrelation mit der Konzentrationsänderungen im Lotvolumen zu erstellen. Alle Proben zeigen eine kontinuierliche Härteabnahme mit der Erhöhung der Auslagerungszeit und der Temperatur.

Die Härtewerte der 10 mm-Proben sind in den Tabellen 5.6.10 - 5.6.13 im Anhang A aufgelistet. Die graphische Darstellung der Härteabnahme ist in den Abbildungen 5.6.12-5.6.15 gezeigt.

SnZn9-Lot und Cu/Sn-Substrat

Die Härteabnahme im Lot wiederspiegelt die Konzentrationsänderung im Lotvolumen. Durch den Zinkverbrauch und die Bildung der Cu_5Zn_8-Phasen im Lot ändert sich die Mikrostruktur im Lotvolumen, was Änderungen der mechanischen Eigenschaften zu Folge hat. Gleichzeitig zur Zinkdiffusion aus dem Lot zur Grenzschicht diffundiert auch Kupfer in das Lot. Ein Teil dieses Kupfers reagiert mit dem Zink, so dass ein weiterer Zinkverbrauch stattfindet. Die Erhöhung der Cu-Konzentration im Lot kann den Zinkverbrauch nicht kompensieren, so dass die Härte nach Temperaturauslagerung stark abnimmt. Da bei höheren Temperaturen auch die Diffusion der Zn-Atome schneller abläuft, ist auch die Härteabnahme temperaturabhängig.

SnZn9-Lot und Cu/Ni/Au-Substrat

Die Härte dieser Proben sinkt weniger als die entsprechenden mit Cu/Sn-Substrat nach der Auslagerung. Dies entspricht dem niedrigeren Zinkverbrauch aus dem Lot für die Bildung der Grenzschichten (s. Tabelle 5.2.11 - 5.2.13 Anhang A). Da keine weiteren Elemente ins Lot diffundieren, ist die Härteänderung nur mit der Abnahme der Zn-Konzentration verbunden. Die Zn-Diffusion ist temperaturabhängig und somit ist die Härteabnahme auch von der Auslagerungstemperatur abhängig.

SnZn9Al1,5-Lot und Cu/Sn-Substrat

Die Anwesenheit von Aluminium führt zu einer Zunahme der Härte des SnZn9-Lotes aufgrund der Legierungsverfestigung. Nach dem Umschmelzen sind die gebildeten Schichten der Al-haltigen Proben etwas dünner als bei den entsprechenden Proben ohne Al. Dadurch ist der Zinkverbrauch niedriger und somit die Härte höher als bei den SnZn9-Cu/Sn-Proben. Nach der Auslagerung nimmt die Kupferkonzentration im Lot zu unter Bildung der Cu_5Zn_8-Phasen. Da das Aluminium im Lot verteilt ist und keine CuAl-Phasen bildet, ist die Härte im Lotvolumen etwas höher als bei den Proben ohne Aluminium. Die Härteabnahme ist nur vom Zinkverbrauch an den Grenzschichten abhängig.

SnZn9Al1,5-Lot und Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat

Die Härte der Proben mit SnZn9Al1,5-Lot und Cu/Ni/Au-Substrat nimmt schon nach 500 Stunden stark ab, weil neben die Zinkatome auch die Aluminiumatome zur Grenzfläche diffundieren. Die Al- und die Zn-Atome werden zur Bildung der $(AuNi)_5Zn_{21}$- $(AuNi)Zn_8$- und der $(AuNi)(AlZn)_2$-Phasen verbraucht.

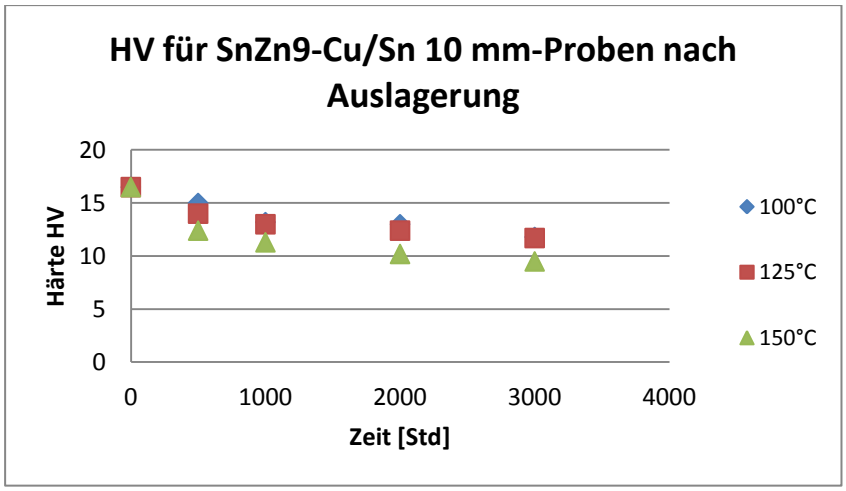


Abb. 5.6.12: Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen für SnZn9-Cu/Sn

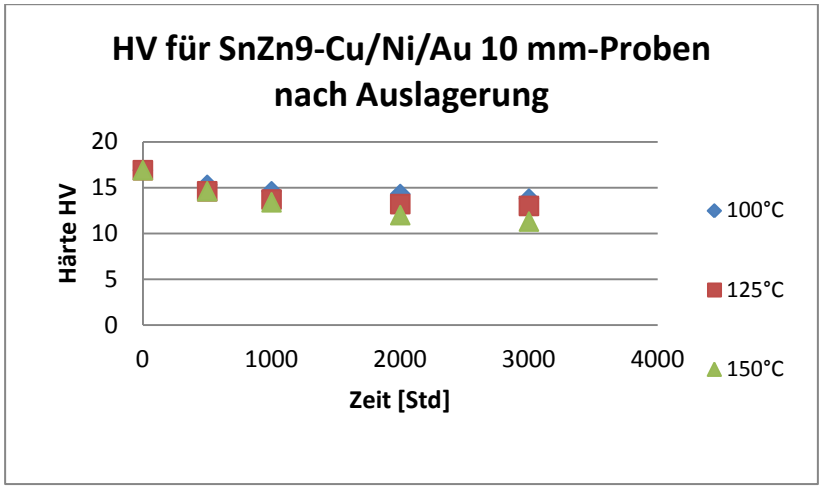


Abb. 5.6.13: Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen für SnZn9-Cu/Ni/Au

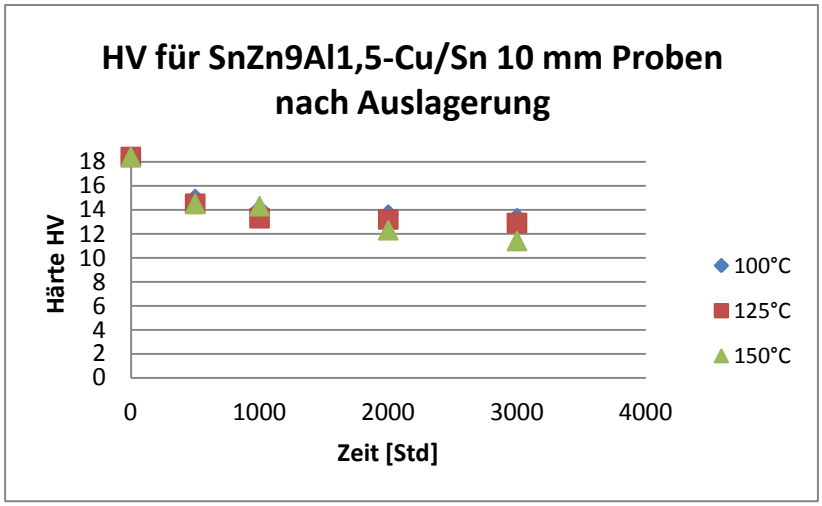


Abb. 5.6.14: Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen für SnZn9Al1,5 -Cu/Sn

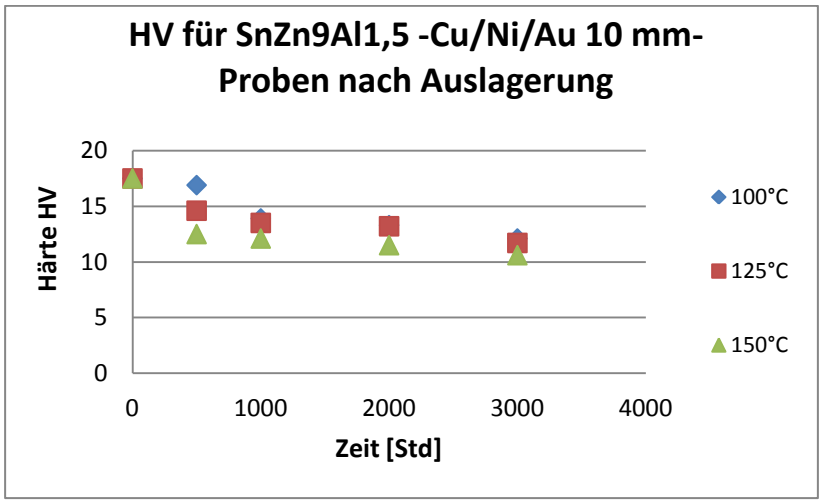


Abb. 5.6.15: Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen für SnZn9Al1,5 -Cu/Ni/Au

6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

6.1 SnZn9 und Cu/Sn-Substrat

Die Untersuchungen an der Grenzfläche Lot-Kupfer haben ergeben, dass das Hauptreaktionsprodukt sowohl beim Umschmelzen der Proben als auch bei den Temperaturauslagerungsversuchen die intermetallische Phase Cu_5Zn_8 ist. Einerseits ist Zink reaktionsfreudiger als Zinn, anderseits ist die Bildungsenthalpie der Cu_5Zn_8-Verbindung mit -11,41 kJ/mol niedriger als die Bildungsenthalpie der Cu_6Sn_5-Phase mit -6,11 kJ/mol (Kap. 3.3). Die thermodynamischen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit unseren experimentellen Ergebnissen und auch mit den Literaturberichten [24, 147 - 153]. Die kleinen Unterschiede in der Bildungsenthalpien der Cu_5Zn_8- und Cu_6Sn_5-Phasen zeigen aber auch, dass die Bildung der Cu_6Sn_5-Phasen neben den Cu_5Zn_8-Phasen möglich ist, wenn die Konzentration von Zn niedrig ist. Versuche mit SnZn-Loten bei verschiedenen Zn-Konzentrationen haben ergeben, dass es zur Bildung von Cu_6Sn_5 an der Lötstelle kommt, wenn die Zn-Konzentration im Lot niedriger als 0,5 Gew. % ist [150]. Wenn die Zn- Konzentration größer als 2,5 Gew. % ist, entstehen nur die CuZn-Phasen. Bei Konzentrationen zwischen 0,5 und 2,5 Gew. % Zn können sowohl CuSn als auch CuZn-Phasen entstehen.

Niedrige Zn-Konzentrationen entstehen bei den kleinen 0,4 mm-Proben nach Auslagerung. Hier sind die Zn-Atome schon nach 500 Stunden zum größten Teil durch das Einbinden in die Cu_5Zn_8-Phasen im Lot oder an der Lötstelle verbraucht. Bei diesen Proben entstehen sowohl an der Grenzschicht als auch im Lotvolumen Cu_6Sn_5-Phasen neben den bestehenden Cu_5Zn_8-Phasen. Andererseits bilden sich die Cu_6Sn_5-IMC´s bei allen Proben nach 1000 Stunden Auslagerung durch die Diffusion der Sn-Atome in die Kupferschicht.

Die Verbindung $CuZn_5$ entsteht sowohl nach dem Umschmelzen der Proben als auch im Lotvolumen nach den Alterungsversuchen in Bereichen, in denen die Kupferkonzentration niedrig und die Zn-Konzentration hoch ist. In der Literatur wird auch die Bildung der $CuZn_5$-Phasen als eine Ursache der niedrigeren Cu-Konzentrationen im Lot ab einem gewissen Abstand von der Cu-Schicht beschrieben [154]. Nach weiterer Wärmeeinwirkung wandelt sich diese Phase in die Cu_5Zn_8-Phase um, wenn die Cu-Konzentration aufgrund weiterer Diffusion zunimmt.

Im Lotvolumen entstehen drei Zonen, die die Diffusionswege und die Konzentrationen von Kupfer erkennen lassen. Dies deutet darauf hin, dass die Diffusion von Kupfer schneller erfolgt als die Diffusion von Zink. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten für Kupfer und Zink im SnZn9-Lot (Kap. 5.1.4 und 5.2.3), zum Beispiel bei 150 °C, D_{Cu}= 2,2 $\cdot 10^{-10}$ cm^2/s und D_{Zn} =8,1$\cdot 10^{-15}$ cm^2/s, bestätigen diesen Sachverhalt.

Die CuZn-Phasenbildung hängt stark von den Konzentrationen von Cu und Zn ab. Beim Umschmelzen ist die Diffusion von Zink schneller, weil das Lot flüssig und das Kupfer fest ist. Dadurch ist die Zn-Konzentration hoch und die von Cu niedrig. Die Phase, die zuerst entsteht, ist die $CuZn_5$. Nach Erstarren des Lotes ist Cu der schnellere Diffusionspartner, so dass die Cu-Konzentration an der Lötstelle steigt und die resultierende Phase die Cu_5Zn_8 ist. Zur Lotseite, wo wieder die Zn-Konzentration höher ist, entsteht eine dünne Schicht von $CuZn_5$. Diese Phase bleibt nach der Auslagerung nicht erhalten, weil die Cu-Konzentration wieder durch die schnellere Cu-Diffusion steigt. Die stufenweise ablaufenden Reaktionen führen zur Bildung eines Cu_5Zn_8-Feinkorns, das mittels EBSD- Kornkarten nachgewiesen wurde.

Die möglichen Reaktionen an der Phasengrenze Lot-Kupfer und im Lotvolumen können wie folgt dargestellt werden:

$Cu + 5\ Zn \rightarrow CuZn_5$

$CuZn_5 + 3\ Zn + 4\ Cu \rightarrow Cu_5Zn_8$

$5\ Cu + 8\ Zn \rightarrow Cu_5Zn_8$

Wie im Kap. 5 gezeigt sind die Reaktionen an der Grenzfläche SnZn9-Lot und Kupfer von dem Volumen der Proben abhängig. Die Diffusion der Atome führen zu schnelleren Reaktionen bei kleinen Volumen. Das Zink wird schon nach 500 Stunden Temperaturauslagerung durch das Einbinden an der Grenze oder im Lot verbraucht, was zu einem früheren Beenden der Reaktionen an der Verbindungsstelle Kupfer-Lot führt. Das Wachstum der Grenzschicht bei kleinen Volumina und Temperaturen über 100 °C zeigt keine Temperaturabhängigkeit, da die Abstände im Lot kleiner sind als die Diffusionswege der Cu- und Zn-Atome. Dadurch entstehen bei kleinen Volumina die Cu_6Sn_5- und Cu_3Sn-Phasen schon nach 1000 Stunden Auslagerung. Die schnelle Cu-Diffusion und die Reaktionen mit dem Zink oder Zinn führen zu großen Kirkendall-Poren im Kupfer und zu einem starken Kupferverbrauch.

Die stufenweise ablaufenden Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Cu führen zur Bildung eines feinkörnigen Gefüges. Die EBSD-Messungen ergaben, dass die Cu_5Zn_8-Körner eine durchschnittliche Größe von ca. 0,5 µm haben. Die Bildung dieser kleinen Körner begünstigt sowohl die schnelle Diffusion von Kupfer in das Lot als auch die Diffusion von Zinn aus dem Lot zum Kupfer. Die Sn-Diffusion führt weiterhin zur Bildung der intermetallischen Phasen Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn unterhalb der Cu_5Zn_8-Schicht in das Kupfer. Auch bei der Bildung der CuSn-Phasen ist der Volumeneinfluss zu beobachten. Bei den 0,4 mm-Proben, wo das Zink schon nach 500 Stunden für die Bildung der Cu_5Zn_8-Phasen verbraucht wird, entstehen größere Cu_6Sn_5-Phasen. Die Kupferatome, die durch die Cu_5Zn_8-Schicht schneller diffundieren und kein „freies“ Zink finden, reagieren an der Grenzfläche zur Lotseite und im Lotvolumen mit dem Zinn und bilden die Cu_6Sn_5-Phasen. Im Lotvolumen entstehen bei den großen Proben keine Cu_6Sn_5-Phasen, da hier die Zink-Konzentration ausreichend ist um mit dem diffundierten Kupfer zu reagieren.

Die Wärmebehandlungen der Proben führen zur Entstehung von Spannungen im Gefüge. Diese Spannungen führen in der Nähe der Grenzfläche zu Rekristallisationsvorgängen im Zinn, die mittels EBSD-Messungen nachgewiesen werden konnten. Diese Spannungen führen auch zur Rissbildung zwischen Lot und Cu_5Zn_8-Schicht. Die Risse ermöglichen weiterhin die schnellere Diffusion der Cu-Atome, aber auch die Diffusion der Sn-Atome aus dem Lot. In der Literatur wird die Bildung der CuSn-Phasen unterhalb der Cu_5Zn_8 Schicht als eine Ursache der unterschiedlichen Wärmeausdehnung der Phasen, die in Kontakt sind, erklärt. Die Risse, die dadurch entstehen, erleichtern die Diffusion der Zinnatome ins Kupfer [148, 149]. Eine mögliche Ursache für die Entstehung der Risse kann auch in den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente im Lot und in der intermetallischen Schicht liegen [152]. Die schnellere Cu-Diffusion und die Reaktionen zur Bildung der Cu_5Zn_8-Phase haben eine Volumenvergrößerung an der Grenzschicht-Lot-Cu zu Folge, die Spannungen im Gefüge in der Nähe der Lötstelle erzeugt.

Ein weiteres mögliches Modell für die Bildung der Cu_6Sn_5-Phasen ist in der Abbildung 6.1.1 skizziert. Durch die Diffusion der Zn- und Sn-Atome aus dem Lot durch die Cu_5Zn_8-Schicht entstehen im Lot Poren, die mit der Erhöhung der Auslagerungszeit weiter wachsen und sich zu großen Rissen unter den vorhandenen Spannungen ausbreiten.

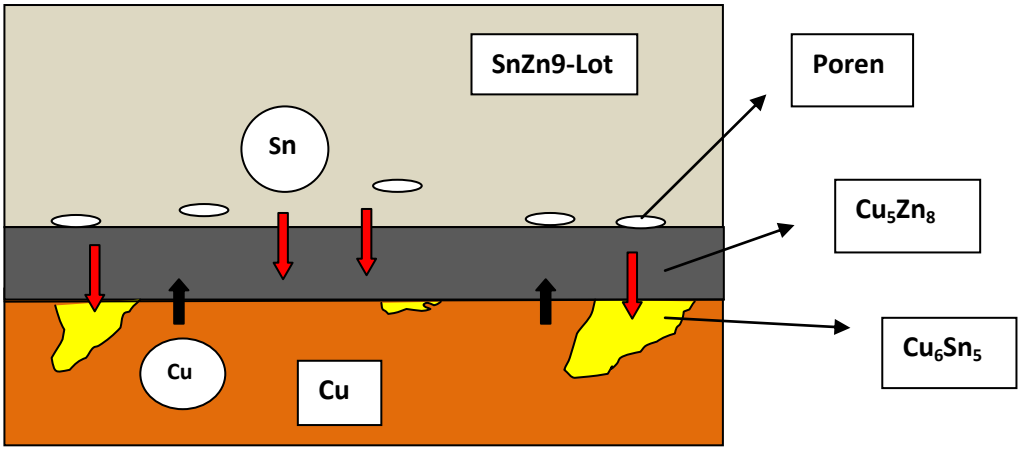


Abb. 6.1.1: Schematische Darstellung der Vorgänge an der Grenzfläche Lot- Cu und die Cu_6Sn_5-Bildung

6.2 SnZn9 und Cu/Ni/Au-Substrat

Die Ergebnisse der Umschmelzversuche des SnZn9-Lots auf Cu/Ni/Au-Pads zeigen, dass die Reaktionen an der Grenzfläche in Abhängigkeit der Goldschichtdicke unterschiedlich verlaufen. Bei Au-Schichtdicken von 400 nm entsteht an der Grenzfläche Lot-Substrat die γ2-Phase ($AuZn_3$), die sich von der Grenzfläche abhebt und in das Lotinnere wandert. Nahezu das gesamte Gold wird für die Bildung der $AuZn_3$-Phase beim Umschmelzen verbraucht, so dass diese Schicht nur geringfügig bei Temperaturauslagerung bis 500 Stunden wächst. Die Reaktionen an der Grenzfläche beim Umschmelzen der Proben mit 400 nm Au-Schichtdicken verlaufen bei den 10 mm- und 2 mm-Proben ähnlich. Die abgehobene Schicht der 0,4 mm-Probe ist nicht homogen und enthält auch die Au-reiche β´-Phase AuZn. Bei niedrigeren Zn-Konzentrationen, wie in dem Fall der kleinen 0,4 mm-Probe, entsteht zuerst die β´-Phase AuZn. Bei höheren Zn-Konzentrationen wandelt sich die AuZn-Phase in die zinkreichere γ2-Phase $AuZn_3$ um. Die Abhebung der Grenzschicht wird auch bei SAC-Loten und bleihaltigen Loten mit Au/Ni-Substraten beobachtet. Eine Erklärung dafür könnte eine Stufenreaktion bei der Bildung der Grenzschicht sein, die auf unterschiedliche Konzentrationen des reaktiven Elements im Lot hindeuten [185].

Nach Temperaturauslagerung der Proben sind weitere volumenabhängige Unterschiede bemerkbar. Die großen 10 mm- und 2 mm-Proben zeigen eine Teilumwandlung der abgehobenen $AuZn_3$-Schicht in die zinkreiche ε-Phase $AuZn_8$. Bei den kleinen 0,4 mm-Proben, bei denen die Zinkmenge begrenzt ist, entstehen nach 500 Stunden Alterung keine zinkreichen ε-Phasen.

Die Literaturberichte bezüglich der Reaktionen an der Grenzfläche Lot Cu/Ni/Au-Substrate sind sehr verschieden. Die Abweichungen können auf die unterschiedlichen Untersuchungsbedingungen sowie auf unterschiedlichen Au-Schichtdicken beruhen. Die Abhebung der $AuZn_3$-Schicht bei der Reaktion von zinkhaltigen Loten mit Au-Metallisierungen oder Cu/Ni/Au-Substrate wird auch von mehreren

Autoren in der Literatur beschrieben [133, 148, 158-160]. Aus den Literaturberichten kann festgestellt werden, dass die abgehobene $AuZn_3$-Schicht aufgrund des vollständigen Verbrauchs von Gold bei der Schichtbildung nicht weiter mit der Erhöhung der Wärmebehandlungszeit wächst. An der Verbindungsstelle Lot-Metallisierung wird über die Entstehung einer Ni_5Zn_{21}-Schicht berichtet. Auslagerungsversuche bei 175 °C [159] führten nach 24 Stunden zur Umwandlung der $AuZn_3$-Phase in die γ3-$AuZn_4$-Phase. Die Erhöhung der Auslagerungszeit auf 50 Tage führt zur Umwandlung in die ε-$AuZn_8$ Phase. Oberhalb der gebildeten Ni_5Zn_{21}- Schicht an der Grenze Lot-Nickel entsteht noch eine sehr dünne AuZn-Schicht, die nicht eindeutig identifiziert werden konnte [159].

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit Gold Schichtdicken von 400 nm zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturberichten. Der Einfluss der Gold-Schichtdicke auf den Reaktionsverlauf an der Grenze Lot-Substrat wurde in der Literatur jedoch nicht erwähnt.

Bei Au-Schichtdicken von 100 nm entsteht nach dem Umschmelzen an der Grenzfläche Lot-Substrat eine Schicht aus β1-Phase $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$, γ1-Phase $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$, und γ-Phase $(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ zur Substratseite und eine Zink-Schicht zur Lotseite. Die β1+γ1-Schicht haftet gut an der Nickelschicht und löst sich nicht von der Grenzfläche ab.

Die Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Substrat mit Goldschichten von 100 nm unterscheiden sich von den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen. W-K. Liou & al [161] berichten über die Bildung von drei AuZn-Schichten wenn direkt auf Gold gelötet wird: zur Au-Seite eine AuZn-Schicht, zur Lotseite eine Au_3Zn_7-Schicht und dazwischen eine $AuZn_2$-Schicht. Bei Verwendung von Au-Schichtdicken von 0,1-0,15 µm wird über die Bildung einer $AuZn_3$-Schicht berichtet [12, 160, 162-164]. Diese Schicht ändert sich nicht mit der Erhöhung der Auslagerungszeit. Hsi & al [26] berichten auch über die Bildung der $AuZn_3$-Schicht, die sich während der Auslagerung bei 150 °C in eine $AuZn_8$-Schicht umwandelt. Die $AuZn_3$-Schicht hat eine konstante Dicke und Zusammensetzung bei Reflowzeiten zwischen 1 Sekunde und 10 Minuten bei 230 °C [163]. Bei Reflowzeiten über 120 Minuten entsteht eine Au-Ni-Zn-Sn-Schicht. Andere Autoren [165] berichten über die Bildung einer 0,2 µm Schicht, bestehend aus Au, Sn und Zn, die nach Alterungsversuchen bei 150 °C zum Einbinden von Nickel in dieser Schicht führt. Mit Erhöhung der Auslagerungszeit wächst diese Schicht nicht mehr weiter. Zusätzlich entsteht eine zweite Schicht bestehend aus 90 Gew. % Zn und 10 % Nickel und Gold, die mit der Erhöhung der Auslagerungszeit weiter wächst. Kim & al [166] berichten über die Bildung einer β-AuZn-Schicht. Nach 600 Stunden Alterung bei 150 °C entstehen zusätzlich drei γ-Ni_5Zn_{21}-Schichten, die sich in der Morphologie unterscheiden.

Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse sind widersprüchlich und nur bedingt vergleichbar, weil die Untersuchungsbedingungen unterschiedlich sind. Sowohl die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen als auch die Literaturberichte zeigen, dass die Reaktionen an der Grenzfläche SnZn9-Lot und Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat von Reflowtemperatur, Auslagerungszeit und Auslagerungstemperatur sowie Schichtdicken der Au- und Ni-Substrate abhängig sind.

Die Phasen, die an der Grenzfläche Lot-Cu/Ni/Au-Substrat gefunden wurden, sind die zinkhaltigen Ni-Au-Dreistoffphasen: $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$, $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$, $(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ und $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$. Die Bildungsenthalpie der $AuZn_3$-Phase ist mit ΔH= -19 kJ/mol niedriger als die Bildungsenthalpien der $AuSn_4$-Phase (-7,9 kJ/mol) oder der $NiZn_3$-Phase (-16 kJ/mol). Diese intermetallische Phase entsteht dadurch an der Stelle von $AuSn_4$. Die Bildungsenthalpie der Ni_3Sn_4-Phase ist mit ΔH= -24 kJ/mol

niedriger als die Bildungsenthalpie der zinkhaltigen Ni-Phasen, wie z.B. NiZn mit ΔH= -19 kJ/mol (s. Kap. 3.3). Aufgrund der höheren Beweglichkeit und Reaktivität der Zinkatome wird aber die Bildung der Ni_3Sn_4-Phase unterbunden.
Die Bildung von Mischphasen wie zum Beispiel $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$ führt zu einer Erniedrigung der freien Gibbs Enthalpie der binären intermetallischen Verbindung, weil dadurch die Entropie des Systems erniedrigt wird. Wenn zum Beispiel die freie Gibbs Enthalpie für die Bildung der Cu_6Sn_5-Phase ΔG= -19,26 kJ/mol beträgt, sinkt sie bei der Bildung der $(CuAu)_6Sn_5$-Phase auf -31,7 kJ/mol [167]. Die Au- und Ni-Atome können sich in den binären Verbindungen AuZn- und NiZn aufgrund der ähnlichen Atomradien austauschen (s. Kap. 3.1.2). Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stimmen gut mit den thermodynamischen Daten für die Bildung der Phasen überein und unterscheiden sich von den meisten Literaturangaben.
Das Auflösen und die Diffusion von Gold durch die Sn-haltigen Lote verlaufen sehr schnell [161] im Gegensatz zu der Diffusionsgeschwindigkeit von Nickel in Zinn oder zinnhaltige Lote, die ca. 25-40-mal niedriger als die Diffusionsgeschwindigkeit von Gold oder Kupfer ist [1, 168].
Aus diesem Grund ist es zu erwarten, dass die Au-Schicht beim Umschmelzen vollständig aufgelöst wird und die Au-Atome ins Lot diffundieren. Das Einbinden der Au- zusammen mit Ni-Atomen in den zinkhaltigen Dreistoff-Phasen verhindert jedoch die Diffusion der Goldatome ins Lot. Dadurch entstehen an der Verbindungsstelle Lot-Cu/Ni/Au-Substrat Ni- oder Au-Phasen, in denen die Au- und Ni-Atome sich austauschen. Direkt zur Nickelschicht und bei niedrigeren Zn-Konzentrationen entsteht die β1-Phase $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$, oberhalb dieser Schicht entsteht die γ-Phase $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$. Überschüssiges, zur Grenzfläche diffundiertes Zink, das keine Nickel- oder Goldatome für weitere Reaktionen findet, bildet an der Grenzfläche eine zinkreiche δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$- oder Zn-Schicht.

Bei den Temperaturauslagerungsversuchen bei 150 °C diffundieren die Zinkatome vermehrt zur Grenzfläche Lot-Substrat. Da die Nickel- und Goldatome fest in den Phasen verbunden sind und viel langsamer durch die Grenzschichten diffundieren können, werden die bestehenden Phasen allmählich in die zinkreicheren Phasen γ-$(Ni_{1-x}Au_x)_5Zn_{21}$ und δ-$(Ni_{1-x}Au_x)Zn_8$ umgewandelt. Bei 150 °C ist die Diffusion der Zinkatome sehr schnell, so dass zur Nickelseite bevorzugt die γ-$(Ni_{1-x}Au_x)_5Zn_{21}$-Phase entsteht. Die δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-Phase zur Lotseite wandelt sich mit der Erhöhung der Auslagerungszeit in die Zink-Phase um. Die δ-Phase und das Zink haben annähernd die gleichen Gitterkonstanten und kristallisieren beide in das hexagonale System $P6_3/mmc$ (Kap.3.1). Dadurch können sie nebeneinander wachsen und sich je nach Konzentration der Elemente ineinander umwandeln. Die möglichen Vorgänge während der Temperaturauslagerung sind in Abbildung 6.2.1 schematisch dargestellt. Die Reaktionen an der Grenzfläche nach Umschmelzen und anschließender Wärmebehandlungen können wie folgt dargestellt werden:

$0{,}5\ Ni + 0{,}5\ Au + Zn \rightarrow (Ni_{0,5}Au_{0,5})Zn$

$(Ni_{0,5}Au_{0,5})Zn + 2\ Zn \rightarrow (Ni_{0,5}Au_{0,5})Zn_3$

$0{,}5\ Ni + 0{,}5\ Au + 3\ Zn \rightarrow (Ni_{0,5}Au_{0,5})Zn_3$

$5\ (Ni_{0,5}Au_{0,5})Zn_3 + 6\ Zn \rightarrow (Ni_{0,5}Au_{0,5})_5Zn_{21}$

$(Ni_{0,5}Au_{0,5})_5Zn_{21} + 19\ Zn \rightarrow 5\ (Ni_{0,5}Au_{0,5})Zn_8$

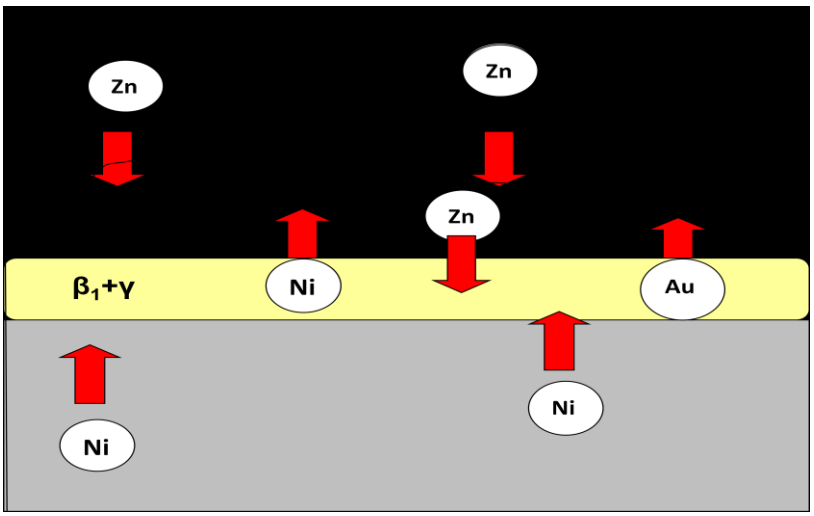


Abb. 6.2.1: Schematische Darstellung der Vorgänge an der Grenzfläche SnZn9-Lot und Au/Ni/Cu-Substrat während der Temperaturauslagerung

Bezüglich der Reaktionen an der Grenzfläche und den gebildeten intermetallischen Verbindungen konnten keine Unterschiede in Abhängigkeit des Lotvolumens festgestellt werden. Bei allen Volumina entstehen die gleichen Phasen. Die β1- und γ-Schichten wachsen nicht mit der Auslagerungszeit, da die Ni-Atome aus den darunter liegenden Schicht nicht durchdiffundieren können. Bedingt durch die Diffusion der Zn-Atome wachsen nur die δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$- und Zn-Phasen weiter mit der Auslagerungszeit. Die Kinetik bei der Bildung der δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$- und Zn-Phasen ist jedoch bei der niedrigeren Temperatur (100 °C), wenn die Reaktionen und die Diffusion langsamer sind, in Abhängigkeit des Lotvolumens unterschiedlich. Während das Schichtwachstum der 10 mm-Proben diffusionskontrolliert abläuft (Zeitexponenten n ≈ 0,5), ist bei den kleinen Volumina eine reaktionskontrollierte Kinetik (Zeitexponenten n ≈ 1) zu beobachten. Sowohl die Reaktionen an der Grenzschicht, als auch die Diffusion von Zink laufen bei dieser Temperatur langsamer ab. Die Bildung der Phasen γ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ und δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$ benötigt höhere Konzentrationen von Zink, die aus dem Lotvolumen diffundieren müssen. Die reaktionskontrollierte Kinetik für das Wachstum dieser Schicht zeigt, dass die Reaktionen zur Entstehung der δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-Phase langsam ablaufen und das diffundierende Zink bei kleineren Volumina schneller zur Grenzschicht gelangt. Bei 125 °C und bei 150 °C sind die Reaktionen an der Grenzschicht sowie die Diffusion der Atome schneller, so dass die Volumina der Proben keinen Größeneinfluss mehr zeigen. Für die Bildung der zinkreichen Phasen γ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ und δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$ bei höheren Temperaturen ist die Diffusion der Zinkatome der maßgebende Faktor in der Kinetik des Schichtwachstums. Ein lineares Wachstum der Ni_5Zn_{21}-Schicht bei Reaktionen zwischen Zn-haltigen Loten und Nickel-Substrate wurde von mehreren Autoren berichtet [27,138-140]. Die Aktivierungsenergie des Zn+ δ-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-Schichtwachstums der 10 mm-Proben zeigt Werte an, die mit der Aktivierungsenergie von Zn in reinem Zinn übereinstimmen. Diffusionsparameter für die Diffusion von Zink in SnZn-Legierungen konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Die Konzentrationsmessungen der Elemente im Lotvolumen zeigen aufgrund der Phasenbildung an der Lötstelle eine Erniedrigung der Zink-Konzentration mit der Erhöhung der Auslagerungszeit. Die sehr niedrigen Konzentrationen von Nickel, Gold und Kupfer im Lot zeigen, dass die zinkhaltigen intermetallischen Verbindungen $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$, $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$ und $(Ni_{(1-x)}Au_x)_5Zn_{21}$ an der Grenze Lot-Substrat eine Schranke bilden, die die Diffusion der Atome aus dem Substrat in das Lot verhindern.

6.3. SnZn9 Al1,5 und Cu/Sn-Substrat

In der Literatur wird beschrieben, dass kleine Mengen von Aluminium (50 ppm bis 0,5%) im SnZn9-Lot zur Bildung einer dünnen $CuAl_2$- [23], oder Cu_9Al_4-Schicht [90] an der Grenze Lot/ Kupfer führen. Lin und Hsu haben bei 150 °C Alterung bis 1000 Stunden die Bildung einer Schicht aus $Al_{4,2}Cu_{3,2}Sn_{0,7}$ festgestellt, die die Entstehung der CuSn-Phasen verhindert [12,16,24, 171]. Für diese Schicht, die eine Diffusionsschranke darstellt, haben sie die Bezeichnung „ineherent barrier solder" vorgeschlagen. Wang & al konnten in der Grenzschicht nur mittels Transmisions-elektronen-Mikroskop (TEM)-Untersuchungen sehr kleine Cu_9Al_4-Phasen identifizieren [172].

Die Bildungsenthalpien der CuAl-Phasen sind, wie im Kap.3.3 beschrieben, niedriger als die Bildungsenthalpien der CuZn- oder CuSn-Phasen. Zum Beispiel die Bildungsenthalpie für die $CuAl_2$-Phase beträgt –23 kJ/mol, die von Cu_5Zn_8 nur –11,41 kJ/mol. Die Redoxpotentiale der Elemente zeigen des weiteren, dass Aluminium (-1,66V) reaktionsfreudiger als Zink (-0,76V) ist**.** Die Erniedrigung der Bildungsenthalpie einer Phase ist von der Elektronegativitätsdifferenz ΔEN der Elemente beeinflusst. Je größer dieser Differenz ist, desto stabiler sind die Phasen. Das Aluminium hat eine niedrigere Elektronegativität als Zn und Sn, so dass auch die ΔEN-Werte gegenüber Kupfer größer sind (Kap. 3.2). Aus thermodynamischer Hinsicht ist somit zu erwarten, dass bei den Reaktionen an der Verbindungsstelle Lot/Cu, die CuAl-Phasen entstehen werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen haben aber gezeigt, dass an der Grenzfläche Lot-Kupfer keine CuAl-Phasen entstehen. Dies ist damit zu erklären, dass die Konzentration der Elemente auch die Phasenbildung beeinflussen kann. Die Selbstdiffusion von Aluminium mit einer Aktivierungsenergie von 131 kJ/mol [169] ist höher als Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von Zink (Q= 101,7 kJ/mol) [170]. Dies ist ein Indiz dafür, dass auch die Al-Diffusion durch die Zinn-Matrix langsamer als die von Zink verläuft. Der Atomradius von Aluminium ist größer als der von Zink und dadurch ist die Al-Mobilität niedriger. Aus diesen Gründen ist es möglich, dass die Al-Konzentration an der Lötstelle nicht die ausreichende Menge erreicht um die CuAl-Phasen zu bilden.

Im Gegensatz zu den Literaturangaben konnten unter den Untersuchungsbedingungen keine CuAl-Phasen an der Lötstelle gefunden werden. Die Lötstelle bei den untersuchten Proben besteht nach dem Umschmelzen aus den drei Schichten $CuZn_5$ zur Lotseite, Cu_6Sn_5 zur Cu-Seite und Cu_5Zn_8 dazwischen, ähnlich wie bei den Proben ohne Aluminium. Die Cu_5Zn_8-Schicht ist das Hauptreaktionsprodukt, während die anderen zwei nur als sehr dünne Schichten entstehen. Die Cu_5Zn_8-Schichtdicke der 0,4 mm-Probe ist deutlich kleiner als die, der 10 mm- und 2 mm-Proben, was auf eine langsamere Reaktion an der Grenzfläche Lot-Substrat hindeutet. Die höhere Zn-Konzentration in der 10 mm-Probe bewirkt eine Verdrängung der Sn-Reaktion zur Bildung der Cu_6Sn_5-Phase. Die Cu_6Sn_5-Schichtdicke beträgt bei dieser Probe nur 0,1 µm, bei den 2 mm- und 0,4 mm-Probe ist sie 0,6 µm bzw. 0,7 µm.

Bei allen Proben wachsen die Cu_5Zn_8-Schichten weiter mit der Erhöhung der Temperatur und Auslagerungszeit. Die $CuZn_5$-Phasen verschwinden nach 500 Stunden Auslagerung, ähnlich wie bei den Proben ohne Aluminium. Die Cu_6Sn_5-Phasen an der Grenze zu Kupfer bleiben zum größten Teil erhalten und wachsen weiter mit der Auslagerungszeit. Bei den entsprechenden Proben ohne Al verschwinden die Cu_6Sn_5-Phasen nach 500 Stunden Auslagerung, um nach weiterer Wärmeeinwirkung wieder unterhalb der Cu_5Zn_8-Schicht im Kupfer zu entstehen.

Bei den 0,4 mm- Proben laufen die Reaktionen an der Grenzfläche weiter mit der Erhöhung der Auslagerungszeit, im Gegensatz zu den SnZn9-Proben. Die Cu_5Zn_8-Schicht wächst kontinuierlich bis 3000 Stunden, ähnlich wie bei den 10 mm- und 2 mm- Proben. Die erreichte maximale Schichtdicke von 7,5 µm bei 150 °C wurde auch bei den Proben ohne Al bei 150 °C und 125 °C erreicht. Diese Sättigungsdicke der Schicht bei den 0,4 mm-Proben zeigt, dass das gesamte Zink aus dem Lotvolumen in der Bildung der Phasen verbraucht wurde.

Im Lotinneren zeigen sich Unterschiede in Abhängigkeit vom Volumen der Proben. Bei den großen 10 mm- und 2 mm-Proben entstehen nach Temperaturauslagerung Korngrenzenausscheidungen, die bei den 0,4 mm-Proben nicht vorhanden sind.

Die Ermittlung der Zeitexponenten für die Reaktionen an der Grenzschicht SnZn9Al1,5 Lot/Cu ergab unterschiedliche Werte in Abhängigkeit von den Volumen der Proben. Für die 10 mm-Proben ist $n \approx 1$, was auf eine reaktionskontrollierte Kinetik an der Grenze Lot-Substrat hindeutet. Für die kleinen 0,4 mm-Proben ist ein diffusionskontrolliertes Wachstum der Grenzschicht mit einem Zeitexponent n=0,4-0,5 vorhanden, ähnlich wie bei den Reaktionen mit SnZn9-Cu/Sn. Bei den 2 mm-Proben wurde ein Zeitexponent n= 0,7-0,8 ermittelt. Das Schichtwachstum ist hier sowohl von der Reaktion als auch von der Diffusion der Atome beeinflusst. Die Anwesenheit von Aluminium bewirkt eine Verzögerung der Reaktionen zwischen Cu und Zn an der Lötstelle. Dadurch ist die Diffusion der Cu- und Zn-Atome schneller als die Reaktion zur Bildung der intermetallischen Verbindungen. Die Kinetik des Schichtwachstums ändert sich von diffusionskontrolliert in reaktionskontrolliert. Für die Änderung der Reaktionskinetik an der Grenze Lot/Cu können auch die Korngrenzenausscheidungen eine Rolle spielen. Untersuchungen über Diffusionsmechanismen an dünne Grenzflächen zeigten, dass Korngrenzenausscheidungen die Kinetik von diffusionskontrolliert in reaktionskontrolliert verändern können [173]. Bei den kleinen 0,4 mm-Proben, wo die Konzentration von Zink begrenzt ist, wird die Wachstumskinetik von der Diffusion der Zinkatome bestimmt.

Die Anwesenheit von Aluminium im Lot hat mehrere Auswirkungen:

- Eine Verlangsamung der Reaktionen an der Lötstelle. Dies hat zur Folge, dass die Kinetik an der Grenzfläche Lot-Substrat aus diffusionskontrolliert in reaktionskontrolliert geändert wird.
- Eine gleichzeitige Verlangsamung der Zn-Diffusion zur Lötstelle und der Cu-Diffusion ins Lot
- Die Verlangsamung der Reaktionen an der Grenzschicht Lot-Cu-Substrat führt dazu, dass anfangs die Schichten bei allen Proben langsamer wachsen. Die Diffusion der Zn-Atome ist zwar auch verlangsamt, aber sie ist schneller als die Reaktionen an der Lötstelle.
- Da die Reaktion zwischen Cu und Zn verhindert ist, diffundieren die Cu-Atome vermehrt ins Lotvolumen, was die größeren Diffusionsabstände des Kupfers erklärt.
- Die langsameren Cu-Zn Reaktionen führen zum Erhalten der Cu_6Sn_5-Phasen, die anschließend schneller mit der Erhöhung der Auslagerungszeit weiter wachsen.
- Die langsamen Reaktionen von Cu und Zn führen auch zu einer erhöhten Diffusion der Sn-Atome aus dem Lot. Dadurch entstehen schon nach 500 Stunden Temperaturauslagerung große Poren, die sich zu großen Rissen zwischen Lot und Cu_5Zn_8-Schicht ausbreiten.

In der Literatur wird die Kinetik der Reaktionen an der Grenze SnZn8,55Al0,45-Lot/Cu als diffusionskontrolliert mit einer Aktivierungsenergie von 53,77 kJ/mol beschrieben [172]. Die Untersuchungen wurden unter anderen Bedingungen bei 120 °C, 150 °C und 180 °C und nur bis 1000 Stunden durchgeführt. Die in dieser Arbeit ermittelte Aktivierungsenergie von 29,4 kJ/mol liegt niedriger und kann auf die unterschiedlichen Untersuchungsbedingungen und auf die

unterschiedlichen Wärmebehandlungszeiten zurück zu führen sein. Das Wachstum der Cu_5Zn_8-Schichten findet bei den von uns untersuchten Proben bis 1000 Stunden langsamer als bei den Proben ohne Aluminium statt. Mit Erhöhung der Auslagerungszeit über 1000 Stunden hinaus wachsen die Schichten unabhängig von den Volumina der Proben viel schneller weiter.

6.4 SnZn9 Al1,5 und Cu/Ni/Au-Substrat

Die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der Reaktionen zwischen SnZn9Al1,5-Loten mit Cu/Ni/Au-Substraten zeigen Unterschiede sowohl in Abhängigkeit von der Gold-Schichtdicke als auch von dem Volumina der Proben. Bei Au-Schichtdicken von 400 nm entsteht an der Grenzfläche, ähnlich wie bei den SnZn9-Proben eine $AuZn_3$-Schicht, die in das Lot wandert. Ähnliche Ergebnisse werden auch in der Literatur beschrieben, zum Beispiel bei den Reaktionen zwischen SnZn9Al0,01-Lot und Ni/Au0,5 µm-Substrat [133]. Bei diesen Reaktionen wurde auch die Bildung der abgehobenen Schicht, die aus der γ-Phase Au_3Zn_7 und der γ2-Phase $AuZn_3$ besteht, beschrieben. Zusätzlich wurden nach Auslagerung bei 150 °C $Al_2(AuZn)$-Phasen sowohl in der Grenzschicht als auch im Lotvolumen identifiziert. Weiterhin wird berichtet, dass die Entstehung dieser $Al_2(AuZn)$-Phasen die Bildung der Ni_5Zn_{21}-Phasen an der Grenze Lot-Substrat verhindert. Nach 1200 Stunden Alterung bei 150 °C entstehen Aluminium-haltige Phasen auch in der abgehobenen Schicht.

Bezüglich der Reaktionen an der Grenzfläche SnZnAl-Lote und Cu/Ni/Au-Substrate, mit sehr dünnen Au-Schichtdicken (< 400 nm) konnten in der Literatur nur wenige Angaben gefunden werden.

Die Reaktionen von aluminiumhaltigen SnAg3-Loten mit Au/Ni-Substraten führen zur Bildung von AuAl-Phasen, wenn die Al-Konzentration > 0,5 Gew. % ist [174]. Ähnlich wird bei der Verwendung eines SnZnAl-Lotes die Bildung von Al-haltigen Phasen erwartet. Bei den Reaktionen an der Kontaktfläche Lot-Cu/Ni/Au-Substrat mit einer Au-Schichtdicke von 0,1 µm und einer Ni-P-Schichtdicke von 2-3 µm wurde über die Entstehung einer AuAlZn-Schicht berichtet. Diese Verbindung wird als eine Dreistoffverbindung der Al_2Au-IMC gedeutet [12, 160]. Auf Grund der hohen Löslichkeit von Zn in Au können Zn-Atome die Au-Atome teilweise ersetzen, so dass eine Dreistoffverbindung $Al_2(AuZn)$ angegeben wird. Dagegen finden die Autoren von [26] keine Al-haltigen Phasen an der Grenze Lot-Cu/Ni/Au-Substrat. Nach dem Reflow entsteht eine $AuZn_3$-Schicht, die sich nach der Alterung bei 150 °C für 200 bis 1100 Stunden in einer $AuZn_8$-Schicht umwandelt. Die $AuZn_8$-Schicht wächst mit der Erhöhung der Auslagerungszeit nicht weiter. Ein Wachstum konnte nur für die Zn-Schicht, die neben der $AuZn_8$-Schicht entsteht, beobachtet werden. Für Al-Gehalte von 60-120 ppm wurden nach Reflow keine Al-haltigen Phasen an der Grenzfläche gefunden, aber eine Vierstoffphase AuNiSnZn konnte nach 1300 Stunden Alterung bei 150 °C identifiziert werden [175].

Die Bildungsenthalpien der NiAl- sowie der AuAl-Phasen sind im Vergleich zu den NiZn- oder AuZn-Phasen, viel niedriger (s. Tab. 3.3.2 und 3.3.3). Somit ist zu erwarten, dass die Al-haltigen Verbindungen bevorzugt entstehen, wenn die Al-Konzentration ausreichend ist. Wie im Kap. 3.1 gezeigt wurde, beträgt die Löslichkeit von Zn in der AlNi-Phase 27,3 Gew. %. Ebenso konnte nachgewiesen werden, dass sich die Al und die Zn Atome in der Ni_3Al-Verbindung austauschen, so dass die Verbindung $Ni_3Al_{(1-x)}Zn_x$ entsteht. Für das Au-Ni-Zn-System sind die $(Au_xNi_{1-x})Zn$ Dreistoffphasen bekannt. Somit sind bei den Reaktionen an der Lötstelle SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat Dreistoffphasen NiAuZn oder Vierstoffphasen NiAuZnAl möglich.

Die EDX-Untersuchungen an der Lötstelle SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-100 nm haben ergeben, dass an der Lötstelle, abhängig vom Lotvolumen, Vierstoffphasen NiAuZnAl oder nur Dreistoffphasen NiAuZn entstehen. Die thermodynamischen Daten der Phasenbildung bestätigen diese Ergebnisse.

Nach Umschmelzen entsteht an der Grenzfläche SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au Substrat bei der 10 mm-Probe eine dünne Schicht $(NiAu)(AlZn)_2$ zur Ni-Seite und eine dünne Schicht der γ- und γ1-Dreistoffphasen $(NiAu)_5Zn_{21}$ bzw. $(NiAu)Zn_3$. Bei den kleinen 2 mm- und 0,4 mm-Proben entstehen nach dem Umschmelzen keine Al-haltigen Phasen, da die Al-Konzentration nicht ausreichend hoch dafür ist. Bei den 2 mm-Proben entsteht die $(NiAu)(AlZn)_2$-Schicht nach 1000 Stunden bei 100 °C und nach 500 Stunden Auslagerung bei 125 °C und 150 °C. Mit der Erhöhung der Auslagerungszeit diffundieren die Al-Atome auch in den 2 mm-Proben und bilden mit den Ni- und Au-Atomen die Al-haltigen Phasen. Bei den kleinen 0,4 mm-Proben ist die Al-Konzentration zu niedrig um diese Phasen zu bilden, so dass die Aluminiumatome nur in kleinen Mengen in der $(NiAu)Zn_3$- und $(NiAu)_5Zn_{21}$-Phase gelöst werden.

Oberhalb dieser Schichten, zur Lotseite, entsteht nach dem Umschmelzen bei der 10 mm-Probe auch eine Zn-Schicht, die bei den kleineren 2 mm- und 0,4 mm-Proben nicht beobachtet werden konnte. Die Anwesenheit von Aluminium im Lot verhindert die Diffusion der Zn-Atome zur Grenzschicht, so dass sich diese langsamer bewegen. Die Zn+δ-$(AuNi)Zn_8$-Schicht entsteht temperaturabhängig nur nach 500 Stunden bei 150 °C, 1000 Stunden bei 125 °C und 2000 Stunden bei 100 °C Auslagerung. Während der Auslagerung nimmt die Au-Konzentration in der $(NiAu)(AlZn)_2$-Schicht leicht zu und die Zn-Konzentration leicht ab. Für die Bildung der Zn-reichen Phase $(NiAu)_5Zn_{21}$ werden Zn-Atome benötigt, die auch aus der $(NiAu)(AlZn)_2$-Phase entnommen werden. Ebenso konnte beobachtet werden, dass die γ1-$(Ni_{1-x}Au_x)Zn_3$+$(Ni_{1-x}Au_x)(AlZn)_2$-Schicht während der Auslagerung aufgrund der Zn+δ-$(AuNi)Zn_8$-Schichtbildung leicht abnimmt.

Die Kinetik des Zn+δ-$(AuNi)Zn_8$-Schichtwachstums ist von der Diffusion der Zn-Atome kontrolliert. Ähnlich wie bei den Reaktionen mit dem Cu/Sn-Substrat wächst diese Schicht bis 2000 Stunden langsamer, nach 2000 Stunden schneller als bei den entsprechenden Proben ohne Aluminium. Da Al- und Zn-Atome gleichzeitig aus dem Lot zu der Grenzschicht diffundieren, entstehen vermehrt Leerstellen im Lotvolumen, die anschließend die Diffusion der Atome erleichtern.

Bei allen Proben nimmt die Zn-Konzentration aufgrund der Diffusion der Atome und der Bildung der Grenzschichten im Lotvolumen ab. Die Konzentration der anderen Elemente im Lot ist sehr niedrig und nimmt mit der Erhöhung der Auslagerungszeit nicht zu. Dieses Verhalten lässt erkennen, dass sowohl die $(NiAu)(AlZn)_2$- als auch die $(NiAu)Zn_3$/$(NiAu)_5Zn_{21}$-Grenzschichten eine gute Diffusionsschranke für Cu und Ni darstellen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass eine starke Abhängigkeit der Reaktionen an der Lötstelle von den Untersuchungsbedingungen vorliegt. Diese Abhängigkeiten sind:

- Volumen der Proben
- Au-Schichtdicke
- Auslagerungstemperatur
- Auslagerungszeit

Dadurch ist zu erklären, warum die Literaturangaben unterschiedlich zueinander und zu den Ergebnissen dieser Arbeit stehen. Ein Vergleich ist nur unter den gleichen Bedingungen möglich.

6.5 Volumeneinfluss

Wie in Kap. 5 gezeigt wurde, sind die Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Metallisierung von den Volumina der Proben abhängig. Nachfolgend wird der Größeneinfluss auf die untersuchten Proben zusammengefasst:

SnZn9-Lot und Cu/Sn-Substrat

Die Reaktionen nach dem Umschmelzen führen zu den gleichen Reaktionsprodukten bei allen Volumina. Nach Alterungsversuchen wachsen die Cu_5Zn_8-Schichten bei allen Volumina mit einer diffusionskontrollierten Kinetik an der Grenzfläche Lot-Substrat. Die Unterschiede entstehen nach der Alterungsversuche bei 125 °C und 150 °C. Während bei den 10 mm- und 2 mm-Proben die Schichten kontinuierlich mit der Alterungszeit weiter wachsen, stoppen die Reaktionen bei den 0,4 mm-Proben, aufgrund des schnellen Zinkverbrauchs, schon nach 500 Stunden. Die Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8-Schichten sowie die Arrheniusparameter des Schichtwachstums sind volumenabhängig. Die Diffusion von Cu in das SnZn9-Lot zeigt keine volumenabhängigkeit. Die Diffusionskoeffizienten sind bei den 10 mm- und 2 mm-Proben nahezu gleich.

SnZn9-Lot und Cu/Ni/Au-Substrat

Die Phasenbildung an der Grenzfläche ist bei allen Volumina gleich. Die Grenzschicht nach Auslagerung besteht aus den IMC´s $(NiAu)Zn_3$ oder $(NiAu)_5Zn_{21}$ zur Ni-Seite und $(NiAu)Zn_8$+ Zn zur Lotseite. Die Kinetik der $(NiAu)Zn_8$- + Zn-Schichtbildung ist von der Volumen der Proben abhängig. Bei den 10 mm-Proben ist die Kinetik an der Grenzfläche diffusionskontrolliert, bei den 2 mm- und 0,4 mm-Proben ist sie reaktionskontrolliert.

SnZn9Al1,5-Lot und Cu/Sn-Substrat

Bei der Verwendung des SnZn9Al1,5-Lotes wird sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung der Grenzschicht als auch die Diffusion der Zn-Atome verlangsamt. Dadurch ist die Diffusion der Cu und Zn Atome bei den größeren Volumina schneller als die Reaktion zur Bildung der intermetallischen Verbindungen. Die Kinetik des Schichtwachstums ändert sich in Anwesenheit des Aluminiums von diffusionskontrolliert in reaktionskontrolliert (Zeitexponenten $n\approx1$). Bei den kleinen 0,4 mm-Proben, wo die Konzentration von Zink begrenzt ist, wird die Wachstumskinetik von der Diffusion der Zinkatome bestimmt (Zeitexponenten $n\approx0,5$). Die Reaktionskonstanten für das Schichtwachstum der 10 mm- und 2 mm-Proben unterscheiden sich bei 125 °C und 150°C erheblich, da bei abnehmenden Volumina die Kinetik an der Grenzfläche Lot-Substrat sich von reaktionskontrolliert in diffusionskontrolliert ändert.

Bei den größeren Volumina entstehen Korngrenzen- und Phasengrenzenausscheidungen (an den Cu_5Zn_8-Phasengrenzen) im Lot, die erhöhte Al-Konzentrationen aufweisen. Diese Ausscheidungen konnten bei den 0,4 mm-Proben nicht beobachtet werden.

SnZn9Al1,5- Lot und Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat

Bei diesen Proben ist die Phasenbildung an der Grenzfläche Lot-Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat in Abhängigkeit vom Lotvolumen unterschiedlich. Beim großen Volumen (10 mm- und 2 mm-Proben) entstehen zur Ni-Seite die aluminiumhaltigen Vierstoffverbindungen $(NiAu)(AlZn)_2$ und die Dreistoffverbindungen $(NiAu)Zn_3$ oder $(NiAu)_5Zn_{21}$. Bei den kleinen 0,4 mm-Proben entstehen auch nach 3000 Stunden Auslagerungszeit nur die Dreistoffverbindungen $(NiAu)Zn_3$ oder $(NiAu)_5Zn_{21}$. Die Kinetik des δ-$(NiAu)Zn_8$+Zn-Schichtwachstums ist bei allen Proben diffusionskontrolliert (Zeitexponenten n≈0,5). Wachstumskonstanten und Arrheniusparameter (Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor) des $(NiAu)Zn_8$+Zn-Schichtwachstums sind volumenunabhängig.

6.6 Vergleich SnZn9 mit SnZn9Al1,5 und Cu/Sn-Substrat

Die Reaktionen an der Lötstelle nach dem Umschmelzen verlaufen bei beiden Loten ähnlich. An der Grenze Lot-Cu/Sn Substrat entstehen nach dem Umschmelzen die gleichen drei Schichten $CuZn_5$, Cu_5Zn_8 und Cu_6Sn_5. Bei den Al-haltigen Proben konnten keine CuAl-Phasen beobachtet werden. Die Schichtdicken der Cu_5Zn_8-Phase in den Proben mit SnZn9Al1,5-Lot sind nach Umschmelzen etwas dünner als die entsprechenden ohne Aluminium. Nach Auslagerung nimmt die Schichtdicke anfangs, bis 1000 Stunden, langsamer zu als bei den gleichwertigen Proben ohne Aluminium. Nach 2000 Stunden wachsen die Schichten der großen 10 mm- und 2 mm-Proben stärker bei dem aluminiumhaltigen Lot. Die 0,4 mm-Proben erreichen bei 150 °C den gleichen Wert für die Cu_5Zn_8-Schichtdicke, was auf einen vollständigen Verbrauch des Zinks aus dem Lot hindeutet. In Abbildung 6.6.1 (Tabelle 6.6.3, Anhang A) sind die Cu_5Zn_8-Schichtdicken mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot der 10 mm- und der 0,4 mm-Proben nach Auslagerung bei 150 °C gegenübergestellt.

Bei den 10 mm- Proben ändert sich die Kinetik des Schichtwachstums von diffusionskontrolliert bei dem SnZn9-Lot in reaktionskontrolliert bei dem Al-haltigen Lot. Die Anwesenheit von Aluminium verlangsamt sowohl die Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Substrat, als auch die Diffusion der Cu- und Zn-Atome. Die Kinetik bleibt bei den kleinen Volumina (0,4 mm-Proben) diffusionskontrolliert. Die Arrheniusparameter für das Schichtwachstum der Cu_5Zn_8-Phasen sind in Tabelle 6.6.1 gegenübergestellt. Die Aktivierungsenergien des Schichtwachstums (SnZn9-Lot diffusionskontrolliert; SnZn9Al1,5 reaktionskontrolliert) unterscheiden sich nur geringfügig.

Tabelle 6.6.1: *Gegenüberstellung der Arrheniusparameter für das Schichtwachstum der Cu_5Zn_8-Phasen mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Loten und Cu/Sn-Substrat*

Proben	SnZn9-Lot			SnZn9Al1,5-Lot		
	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm
Aktivierungsenergie Q [kJ/mol]	28,06	15,5	-	29,4	15,5	23,8
Frequenzfaktor k_0	3,8 $\mu m^2/s$	7,9 $\mu m^2/s$	-	5,0 µm/s	9 µm/s	6,3 $\mu m^2/s$

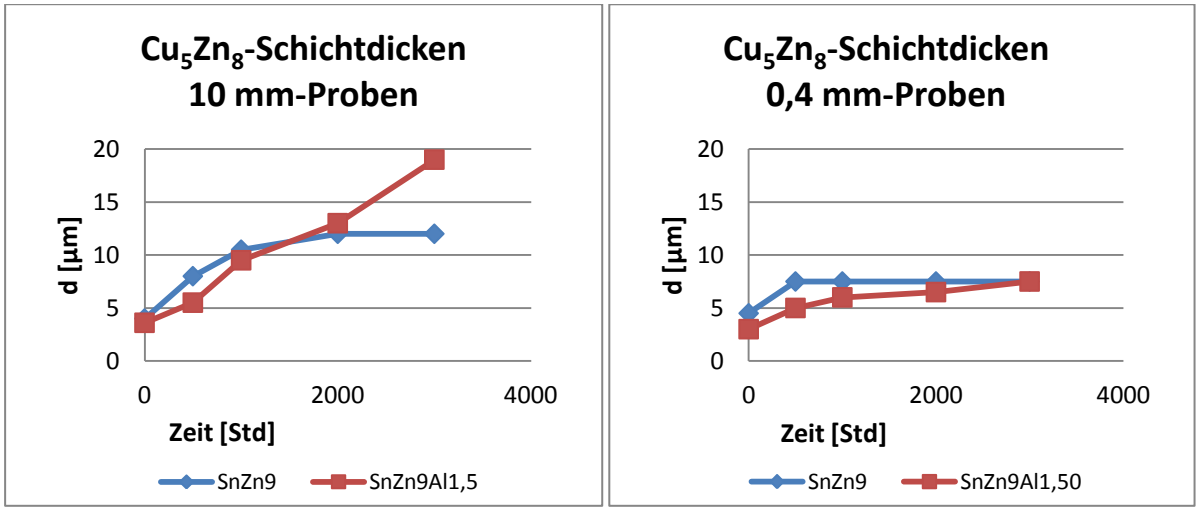


Abb. 6.6.1: Vergleich der Cu_5Zn_8-Schichtdicken mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot bei 150 °C 10 mm-Proben und 0,4 mm-Proben

Die langsameren Reaktionen zwischen Cu und Zn an der Verbindungsstelle SnZn9Al1,5-Cu/Sn ermöglichen die vermehrte Diffusion der Cu-Atome im Lotvolumen und eine vermehrte Bildung der Cu_5Zn_8-Phasen im Lotinneren. Die höheren Konzentrationen von Cu im Lotvolumen der SnZn9Al1,5-Proben bestätigen auch diesen Sachverhalt (Abbildung 6.6.2 und Tabelle 6.6.4, Anhang A). Dadurch findet ein stärkerer Cu-Verbrauch statt, was eine Schwachstelle beim Löten darstellt. Die Diffusion von Cu im Vergleich zu den Proben ohne Aluminium ist etwas verlangsamt, was in der höheren Aktivierungsenergie der Cu-Diffusion zu erkennen ist. Im Kupfer sind mit beiden Loten ausgedehnte Kirkendall-Poren zu sehen, die auf die schnelle Cu-Diffusion zurück zu führen sind. Die Diffusionsparameter für Kupfer in SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lote sind in der Tabelle 6.6.2 zusammengestellt.

Tabelle 6.6.2: *Gegenüberstellung der Zn-Diffusionsparameter in SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot*

Lot	Aktivierungsenergie Q [kJ/mol]	Frequenzfaktor D_0 [cm^2/s]
SnZn9	73,7	2,15
SnZn9Al1,5	85,6	1,97

Die Verlangsamung der Reaktionen an der Lötstelle SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat bewirkt auch eine vermehrte Diffusion der Sn-Atome aus dem Lot ins Kupfer. Dies hat zufolge, dass große Cu_6Sn_5-Phasen schon nach 500 Stunden Temperaturauslagerung in das Kupfer wachsen. Im Lot entstehen dadurch Poren, die vermehrt zur Bildung großer Risse führen.

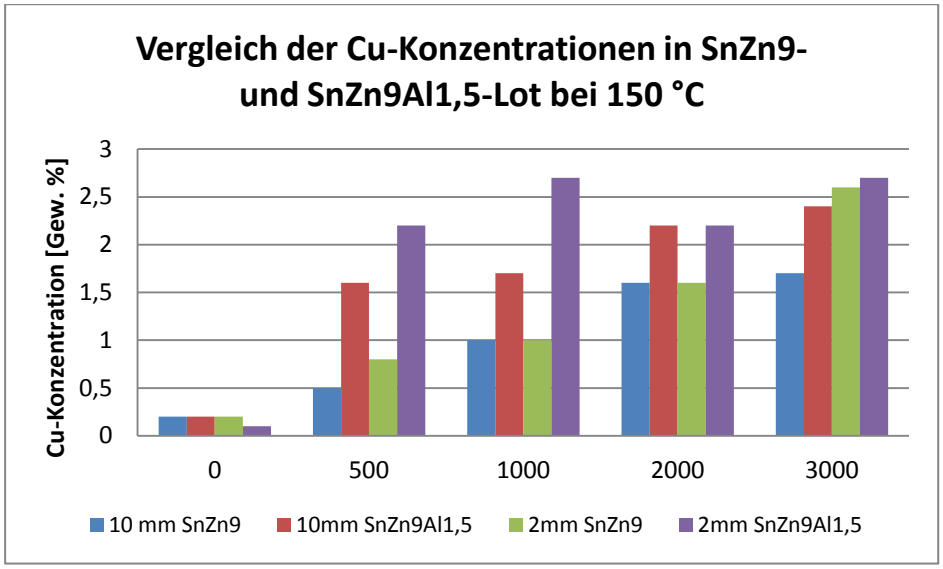


Abb. 6.6.2: Vergleich der Cu-Konzentrationen [Gew. %] im SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot für die 10 mm- und 2 mm-Proben

6.7 Vergleich SnZn9 mit SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au-Substrat

Die aluminiumhaltigen Proben unterscheiden sich bezüglich Reaktionen an der Lötstelle und der Phasenbildung von den Proben ohne Aluminium. Wie schon im Kap. 6.5 gezeigt, ist bei diesen Proben ein starker Volumeneinfluss zu beobachten. An der Grenze SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrate entstehen die Dreistoffphasen $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn$ und $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$ zur Substratseite und $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$ zusammen mit Zinkschichten zur Lotseite. Das Wachstum nach Auslagerung erfolgt nur in der $Zn+\delta$-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$ - Schicht. Bei den SnZn9Al1,5-Lote mit Cu/Ni/Au-Substrat entsteht nach dem Umschmelzen bei den großen 10 mm-Proben eine Vierstoffphase $(NiAu)(AlZn)_2$ zur Substratseite, die sich nach Auslagerung in der Schichtdicke nicht verändert. Bei den 0,4 mm-Proben entstehen nach dem Umschmelzen nur die $(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_3$- und keine aluminiumhaltigen Phasen.

Die Anwesenheit von Aluminium im Lot bewirkt eine Verlangsamung der Zn-Diffusion zu der Lötstelle, die auch in der etwas höheren Aktivierungsenergie des $Zn+\delta$-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$–Schicht-Wachstums zu erkennen ist. Die Arrheniusparameter für das $Zn+\delta$-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$–Schichtwachstum mit AlZn9- und AlZn9Al1,5-Loten sind in der Tabelle 6.7.1 gegenübergestellt.

Tabelle 6.6.3: *Gegenüberstellung der Arrheniusparameter für das Schichtwachstum der $Zn+\delta$-$(Ni_{(1-x)}Au_x)Zn_8$-Phasen mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot und Cu/Ni/Au 100 nm-Substrat der 10 mm-Proben*

Lot	SnZn9	SnZn9Al1,5
Aktivierungsenergie Q [kJ/mol]	62,3	72
Frequenzfaktor k_0 [cm^2/s]	14,75	6,5

6.8 Vergleich Cu/Sn mit Cu/Ni/Au Substraten

Ein Vergleich der Zn-Konzentrationen im Lotvolumen bei der Verwendung von Cu/Sn- und Cu/Ni/Au-Substrate zeigt, dass bei allen Temperaturen ein höherer Zinkverbrauch bei den Cu/Sn-Proben vorliegt. Dadurch ändert sich auch die Mikrostruktur der Lote bedeutend, was eine Änderung der mechanischen Eigenschaften bewirkt.

Für die Cu/Sn-Substrate ist eine starke Rissbildung nach Alterungsversuchen zu beobachten. Die feinkörnige Cu_5Zn_8-Schicht ist durchlässig für die Cu- und Sn-Atome, was zu einem hohen Anstieg der Cu-Konzentration im Lot führt. Das diffundierte Kupfer reagiert im Lotvolumen mit dem vorhandenen Zink und bildet $CuZn_5$ und Cu_5Zn_8-Phasen, die nach Erhöhung der Auslagerungszeit zu größeren Phasen koagulieren. Dadurch nimmt die Härte im Lotvolumen stark ab. Die Diffusion der Cu-Atome im Lot führt nicht zu einer Erhöhung der Härte, da die Cu-Atome nicht gleichmäßig im Lot verteilt sind. Gleichzeitig diffundieren die Sn-Atome durch die Cu_5Zn_8- Grenzschicht und reagieren weiter mit den Cu-Atomen zu Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn. Die Proben zeigen nach Auslagerung einen starken Cu-Verbrauch, welcher zur Bildung von großen Kirkendall-Poren in dem Kupfer führt.

Die Reaktionen mit den Cu/Ni/Au-Substraten führen zur Bildung der Dreisoff- (NiAu)Zn-Phasen oder der Vierstoff $(NiAu)(AlZn)_2$-Phasen bei Al-haltigen Lote. Diese Phasen bilden eine Diffusionsschranke für Kupfer und Nickel. Die Kupfer- und Nickel-Schichten sind nach 3000 Stunden Alterung nahezu unverbraucht. Der Zn-Verbrauch für die Bildung dieser Phasen ist niedriger als bei der Bildung der Cu_5Zn_8-Phasen, so dass auch die Härte im Lotvolumen dieser Proben höhere Werte zeigen. Da diese Grenzschichten nur wenig wachsen, ist die Volumenänderung auch geringer. Dadurch entstehen keine Spannungen in der Nähe der Grenzfläche und somit auch keine Risse zwischen der Grenzschichten und Lot.

6.9 Diskussion der Nanohärtewerte

Bei allen untersuchten Phasen zeigt sich, dass eine Lastabhängigkeit vorliegt, die aber nicht bei allen Phasen gleich ist.

Bei $\underline{Cu_5Zn_8}$ ist ein Härte- und E-Modul-Anstieg mit kleineren Lasten zu beobachten. Diese Tendenz wird mit dem sog. „indentation size effect“ in der Literatur beschrieben [119, 120]. Unter diesem Effekt wird verstanden, dass bei gleichbleibender Probe die Härtewerte mit absinkender Prüfkraft größer sind. Das Material scheint bei kleinen Lasten härter als bei größeren zu sein (Kap. 3.6).

In der Abbildungen 6.9.1 sind die Messwerte der Cu_5Zn_8-Phase (Härte, E-Modul) von der HSA und der TUB zusammengefast und farblich markiert (HSA rot). Die Härtewerte der Phasen in der Lötstelle sind ebenfalls eingezeichnet und markiert (gelb).

Sowohl die Härtewerte als auch die E_r- Module der Cu_5Zn_8-Phase an der Grenzschicht Cu-Lot (gelb markiert) stimmen gut mit den gemessenen Werten der Vollmaterialphase bei der entsprechenden Last überein.

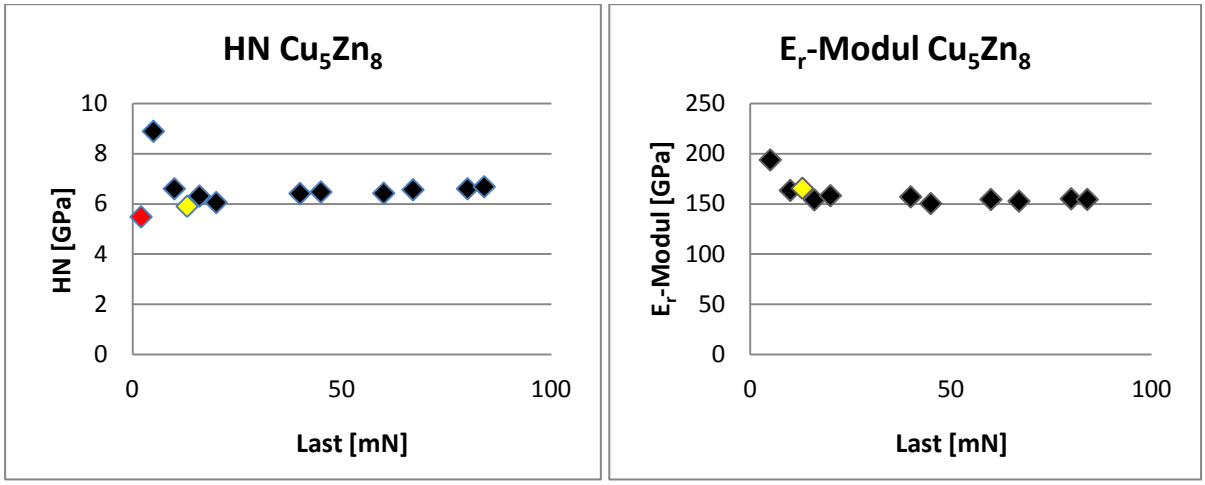


Abb. 6.9.1: Härtewerte und E_r-Module der intermetallischen Phase Cu_5Zn_8 (rot HSA, gelb Lötstelle)

Die Phasen $AuZn_3$, $NiZn_3$ und $(AuNi)Zn_3$ zeigen im Gegensatz zu der Cu_5Zn_8-Phasen eine andere Abhängigkeit der Härte und des E_r-Moduls von der Last: Mit fallender Last fällt die Härte, der E-Modul bleibt konstant. Im Gegensatz zum E-Modul stimmen die Härtewerte der $AuZn_3$-Phasen aus den Umschmelzproben nicht mit den gemessenen Vollmaterialproben überein (s. Abbildung 6.9.2).

Die Nanohärtewerte und die E_r-Module der $AuZn_3$-Phase von der HSA und der TUB sowie die Messwerte der Schicht in der Lötstelle sind in Abbildung 6.9.2 zusammengefast und farblich markiert (HSA rot, Lötstelle gelb).

Der Abfall der Härte mit fallender Last wurde seltener beobachtet, ist aber auch in der Literatur unbegründet beschrieben [144]. Mögliche Ursachen für diesen Effekt könnten sein:

- großer Anteil von primäremn Kriechen, der zu einer Vergrößerung der Eindringtiefe führt
- Anisotropie der Proben, wie zum Beispiel am Cu_6Sn_5-IMC festgestellt wurde [176]. Die Härtewerte unterscheiden sich um ca. 20 %, wenn man parallel oder senkrecht zur c-Achse des Gitters misst. Der E-Modul zeigt dagegen einen Unterschied von 7 % auf.
- Verfestigung des Materials während der Lastaufbringung
- unterschiedliche Verformungsmechanismen, zum Beispiel durch Zwillingsbildung, die in der Literatur für IMC´s genannt wird [177, 178]

Weitere Ursachen, z. B. die Korrelation der Kurvenverläufe mit der Elektronennegativitätsdifferenz der Phasen, der Gittertyp, die Bildungsenthalpie der o.g. Phasen führen auch zu keiner signifikanten Erklärung. Damit soll im Rahmen dieser Arbeit der o. g. Effekt nicht weiter diskutiert werden.

Die niedrigen Härtewerte, die bei der HSA bei einer Haltezeit von 10 Sekunden gemessen wurden (s. Abbildungen 6.9.1 und 6.9.2 roter Punkt), könnten auch durch einen höheren Anteil von primären Kriechen erklärt werden. Bei allen untersuchten Cu-, Au- und Ni-Zn-Phasen scheint ein großer Einfluss des primären Krichens auf die mechanischen Kennwerte wie Härte, E-Modul und Fließgrenze vorzuliegen. Dieser Einfluss muss in weitergehenden Arbeiten untersucht werden.

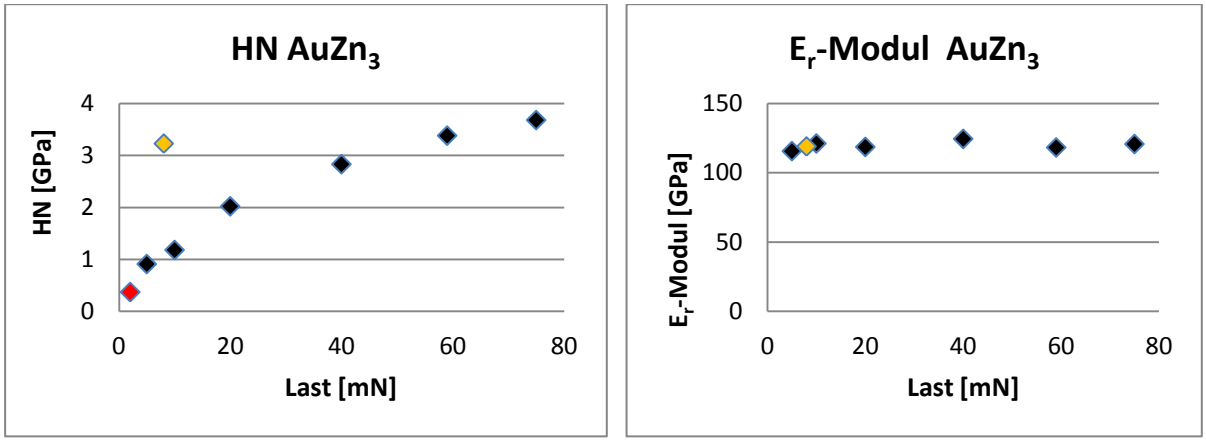


Abb. 6.9.2: Härtewerte und E_r-Module der intermetallischen Phase $AuZn_3$ (rot HSA, gelb Lötstelle)

Zu den Vollmaterialphasen konnten in der Literatur keine Messwerte gefunden werden. Die in der Literatur angegebenen Härte- und E-Modulwerte für die Cu_5Zn_8- und $AuZn_3$-Phasen wurden in den Grenzflächen Lot-Substrat gemessen. Die Härtewerte und die E-Module der IMC´s im Vergleich zu Literaturwerten [145, 146, 179] für die Cu_5Zn_8 und $AuZn_3$-Phasen sind in Tabelle 6.9.1, Anhang A und Abbildungen 6.9.3- 6.9.4 angegeben. Für die $AuZn_3$-Phase, die einen starken „size Effekt“ zeigt, konnte nur ein Vergleichswert in der Literatur gefunden werden. Zum Vergleichen wurde der in dieser Arbeit gemessene Wert bei 60 mN Last genommen, da der Literaturwert [146] bei 50 mN Last gemessen wurde.

Die entsprechenden Literaturwerte der Härte an Lotverbindungsgrenzschichten von Cu_5Zn_8 liegen damit unterhalb der in dieser Arbeit gemessenen Werte. Der E_r-Modul stimmt gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert überein.

Bei der $AuZn_3$-Phase liegt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Härtewerten der Umschmelzproben und der Literatur vor.

Die Unterschiede der Bulk- und Schichtwerte sind dadurch zu erklären, dass die Korngrößen unterschiedlich sind, dass die Anisotropie wirkt und dass diese dünnen Phasen an den Korngrenzen häufig mit β-Sn belegt sind. Damit liegt eine Art Verbundwerkstoff vor. Die sich ausbildenden dreidimensionalen Spannungsfelder können ebenfalls über die Phasenvolumen heraustreten und einen Untergrundeinfluss bewirken.

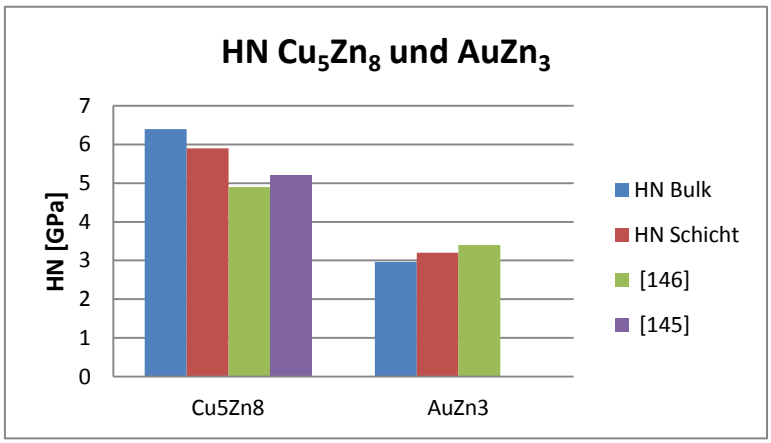


Abb. 6.9.3: Vergleich der gemessenen HN-Werten mit den Literaturwerten

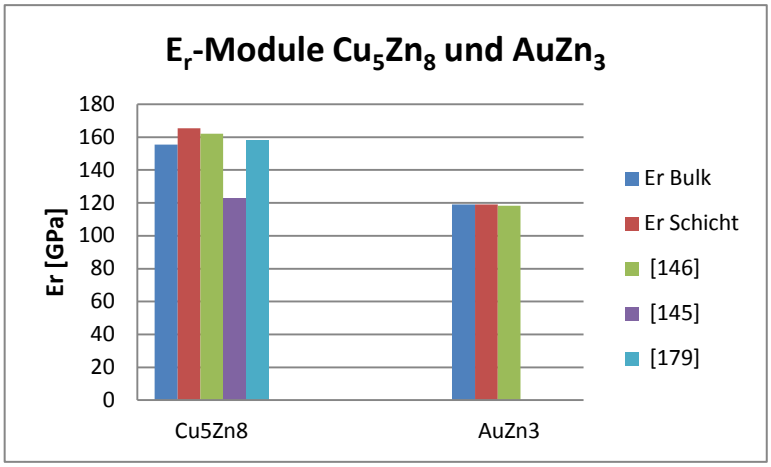


Abb. 6.9.4: Vergleich der gemessenen E_r-Modulen mit den Literaturwerten

Für NiZn intermetallische Phasen sind in der Literatur nur sehr wenige Daten bezüglich Mikrohärte- oder Nanohärtemessungen vorhanden. In der Tabelle 6.9.2, Anhang A, sind die Nanohärtewerte der NiZn-Phasen im Vergleich zu Literaturwerten angegeben.

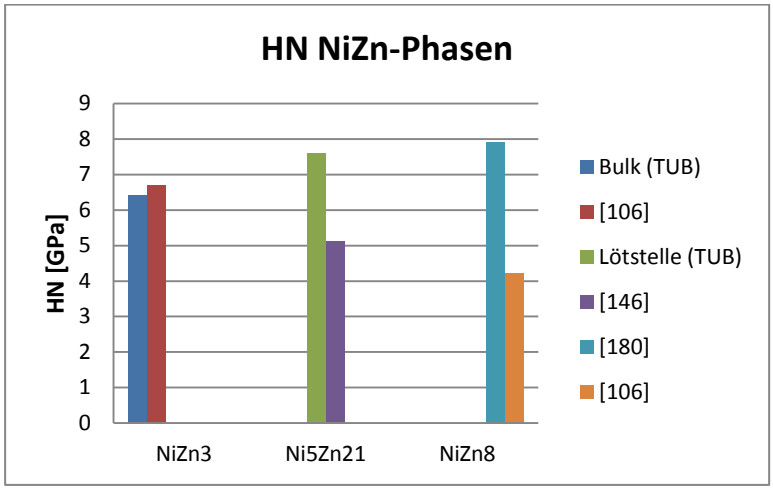


Abb. 6.9.5: Nanohärtewerte der NiZn-Phasen

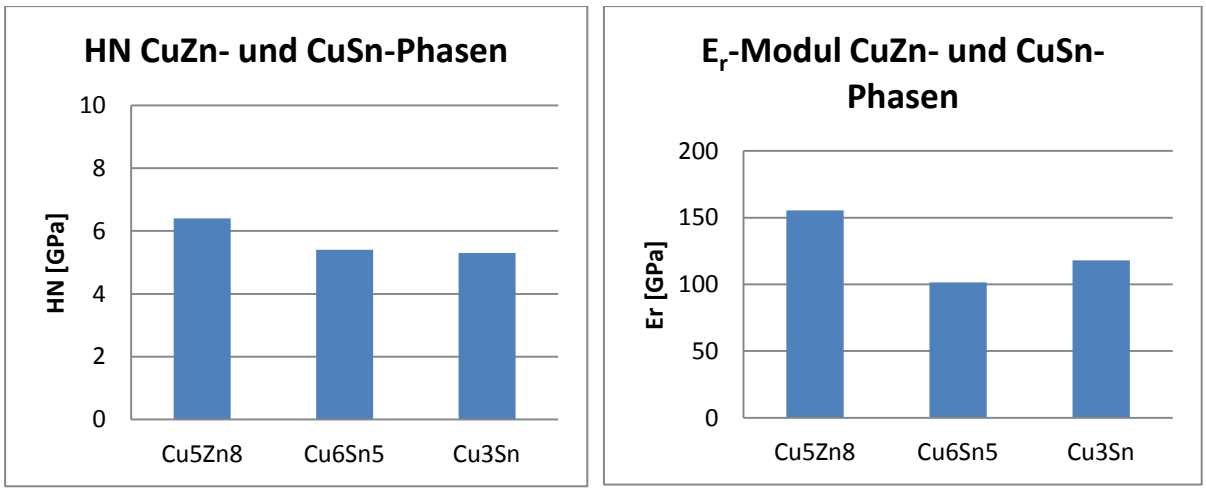


Abb. 6.9.6 a: Vergleich der Nanohärte und E_r-Module der CuZn- und CuSn-Phasen [117]

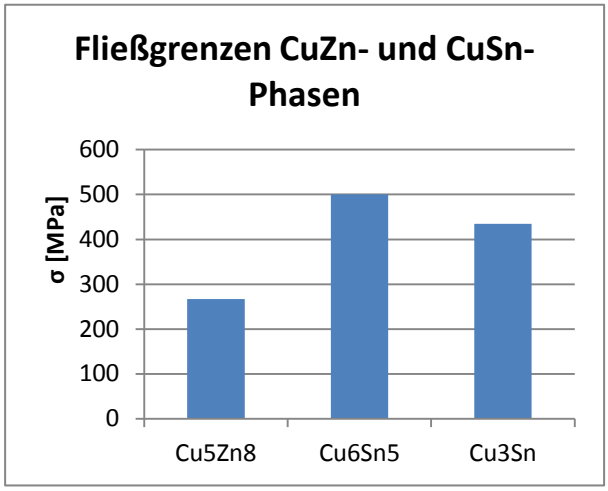


Abb. 6.9.6 b: Vergleich der Fließgrenzen der CuZn- und CuSn-Phasen [117]

Wie im Kap. 5 gezeigt, treten in den Umschmelzproben sowohl CuZn- als auch CuSn-Phasen auf. Zum Vergleich sind in den Abbildungen 6.9.6a, b (Tabelle 6.9.3, Anhang A) die Härtewerte, E-Moduln und Fließgrenzen der Vollmaterialphasen Cu_6Sn_5, Cu_3Sn [117] und Cu_5Zn_8 zusammengefasst. Die Härtewerte beider Gruppen unterscheiden sich nur gerin. Der E-Modul der CuZn-Phase ist deutlich größer als die der CuSn-Phasen. Die Fließgrenze der CuZn-Phasen ist deutlich niedriger als die der CuSn-Phasen. Damit liegen in diesen Grenzflächen unterschiedlich spröde Phasen vor, die damit die Zuverlässigkeit einer entsprechenden Lötstelle beeinflussen. Weitergehende Untersuchungen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen an der Grenzfläche der Lote SnZn9 und SnZn9Al1,5 mit den Cu/Sn- und Cu/Ni/Au-Substrate unter Berücksichtigung des umgeschmolzenen Lotvolumens untersucht. Die Phasenbildung und die Wachstumskinetik der intermetallischen Grenzschichten Lot-Substrat nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150°C wurden mittels Raster Elektronen Mikroskopie und Energie Dispersive Röntgenanalyse bestimmt. Orientierung und Größe der Sn-Körner und der intermetallischen Phasen in den Grenzschichten Lot-Substrat wurden mittels Polarisationsmikroskopie und EBSD-Technik ermittelt. Weiterhin wurden mechanische Eigenschaften (Nanohärte, E-Modul und Streckgrenze) sowohl an den intermetallischen Phasen der Grenzschichten Lot-Substrat als auch an Vollmaterial intermetallische Phasen aus Nanohärtemessungen bestimmt.

SnZn9 und Cu/Sn-Substrat**:** Die Reaktionsprodukte nach Umschmelzen sind $CuZn_5$ zur Lotseite, Cu_6Sn_5 zur Kupferseite und Cu_5Zn_8 dazwischen. Eine Volumenabhängigkeit konnte nach Umschmelzen nicht festgestellt werden. Nach Alterungsversuchen wachsen nur die Cu_5Zn_8-Schichten bei allen Volumina mit einer diffusionskontrollierten Kinetik an der Grenzfläche Lot-Substrat. Aufgrund des schnelleen Zinkverbrauchs stoppen die Reaktionen bei den kleinen Lotvolumina (0,4 mm-Proben) schon nach 500 Stunden Auslagerung. Die Wachstumskonstanten der Cu_5Zn_8-Schichten sowie die Arrheniusparameter des Schichtwachstums sind volumenabhängig. Die Aktivierungsenergie für das Schichtwachstum der 10 mm-Proben beträgt 28,06 kJ/mol und die der 2 mm-Proben beträgt 15,5 kJ/mol. Diese Volumenabhängigkeit der Kinetik an der Grenzfläche Lot SnZn9-Cu/Sn-Substrat wurde erstmalig in dieser Arbeit festgestellt worden. Die Diffusion von Cu in das SnZn9-Lot zeigt keine Volumenabhängigkeit. Die Aktivierungsenergie der Cu-Diffusion in SnZn9 beträgt 73,7 kJ/mol mit einem Frequenzfaktor von 2,15 cm^2/s.

SnZn9 und Cu/Ni/Au-Substrat: Die Reaktionsprodukte nach Umschmelzen sind von der Au-Schichtdicke abhängig. Bei 400 nm Au-Schichten entsteht die intermetallische Phase $AuZn_3$, die von der Grenzfläche abhebt und ins Lot wandert. Bei 100 nm Au-Schichten entstehen zur Nickelseite die Dreistoffphasen β1-(NiAu)Zn und ϒ-(NiAu)Zn_3. Zur Lotseite entsteht eine Zn-Schicht, die nach Auslagerung zum Teil in einer δ-(NiAu)Zn_8 umwandelt wird. Die Kinetik des Zn+δ-Schichtwachstums ist bei den 10 mm-Proben diffusionskontrolliert mit einer Aktivierungsenergie von 62,3 kJ/mol und einem Frequenzfaktor von 14,7 cm^2/s. Bei den 2 mm- und 0,4 mm-Proben ist die Kinetik bei 100 °C reaktionskontrolliert und bei 125 °C und 150 °C diffusionskontrolliert. Die Grenzschichtphasen an der Lötstelle bilden eine Diffusionsschranke für die Cu- und Ni-Atome des Substrates.

SnZn9Al1,5 und Cu/Sn-Substrat: Die Reaktionsprodukte nach Umschmelzen sind die IMC´ s $CuZn_5$ zur Lotseite, Cu_6Sn_5 zur Kupferseite und Cu_5Zn_8 dazwischen, unabhängig von Volumen der Proben. Nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C wachsen die Cu_5Zn_8-Schichten mit einer volumenabhängigen Kinetik weiter. Bei den 10 mm- und 2 mm-Proben ist die Wachstumskinetik reaktionskontrolliert mit einer Aktivierungsenergie von 29,4 kJ/mol (10 mm-Proben) und 15,5 kJ/mol (2 mm-Proben). Bei den 0,4 mm-Proben wurde eine diffusionskontrollierte Kinetik des Schichtwachstums, mit einer Aktivierungsenergie von 23,8 kJ/mol bestimmt. Die Cu-Diffusion ins SnZn9Al1,5-Lot zeigt keine Volumenabhängigkeit. Die Aktivierungsenergie der Cu-Diffusion beträgt 85,6 kJ/mol, der Frequenzfaktor ist 1,97 cm^2/s. Die Anwesenheit von Aluminium im Lot bewirkt sowohl eine Verlangsamung der Reaktionen an der Grenzfläche Lot-Substrat sowie eine Verlangsamung der Zn-Diffusion zur Lötstelle.

SnZn9Al1,5 und Cu/Ni/Au-Substrat: Die Reaktionen an der Lötstelle sind von den Untersuchungsbedingungen abhängig. Diese Abhängigkeiten sind: Au-Schichtdicke, Volumen der Proben, Auslagerungstemperatur und Auslagerungszeit. Bei Au-Schichtdicken von 400 nm entsteht die intermetallische Phase $AuZn_3$ die von der Lötstelle abhebt und ins Lot wandert. Mit Au-Schichtdicken von 100 nm verlaufen die Reaktionen in Abhängigkeit vom Lotvolumen unterschiedlich. Bei den 10 mm-Proben entsteht zur Ni-Seite eine Doppelschicht aus eine Vierstoffverbindung $(NiAu)(AlZn)_2$ und eine Dreistoffverbindung ϒ-$(NiAu)Zn_3$. Zur Lotseite entsteht eine Zn-Schicht. Nach Auslagerung wandelt sich die ϒ-Schicht teilweise in die Zn-reichere ϒ1-(NiAu)5Zn21-Phase um. Die Zn-Schicht wandelt sich teilweise in die δ-$(NiAu)Zn_8$-Phase um. Bei den 2 mm- und 0,4 mm-Proben entstehen nach Umschmelzen nur die ϒ-$(NiAu)Zn_3$- und keine Al-haltige Phasen. Auf Grund der langsamen Zn-Diffusion, entsteht die Zn-Schicht nach dem Umschmelzen nicht. Nach Auslagerung entsteht bei den 2 mm-Proben temperatur- und zeitabhängig neben den ϒ-$(NiAu)Zn_3$- auch die $(NiAu)(AlZn)_2$-Phasen. Mit Erhöhung der Auslagerungszeit wandelt sich die ϒ-Phase in die ϒ1-$(NiAu)_5Zn_{21}$ um. Die Zn-Schicht sowie die δ-$(NiAu)Zn_8$-Phase entsteht nur nach 500 Stunden Auslagerung und wächst kontinuierlich mit der Auslagerungszeit. Bei den 0,4 mm-Proben entstehen auch nach 3000 Stunden Auslagerungszeit nur die Dreistoffverbindungen $(NiAu)Zn_3$ und $(NiAu)_5Zn_{21}$. Die Zn+δ-Schicht entsteht temperaturabhängig nach 500 (125 °C und 150°C) Stunden oder 1000 Stunden (100°C). Die Kinetik des Zn+δ-Schichtwachstums ist bei allen Proben diffusionskontrolliert mit einer Aktivierungsenergie von 72 kJ/mol bei den 10 mm-Proben und 76,4 kJ/mol bei den 2 mm-Proben. Die Ni- und Cu-Konzentrationen im Lotvolumen sind sehr niedrig, was darauf zurück schließt, dass die Grenzschichtphasen $(NiAu)(AlZn)_2$, $(NiAu)Zn_3$ und $(NiAu)5Zn_{21}$ Diffusionsschranken für diese Elemente aus dem Substrat darstellen.

Die Nanohärteprüfung der Vollmaterial IMC´s Cu_5Zn_8, $AuZn_3$, $NiZn_3$ und $(NiAu)Zn_3$ zeigen eine Abhängigkeit der Nanohärte und E_r-Module mit der Last. Bei Cu_5Zn_8 ist ein Härte- und E_r-Modul-Anstieg mit kleineren Lasten zu beobachten. Die HN-Werte und die E_r-Module der Cu_5Zn_8-Phasen in der Lötstelle stimmen gut mit den gemessenen Werten (HN=5,9±0,4 GPa; Er=165,5±9,3 GPa) der Vollmaterialphase bei der entsprechenden Last überein. Mit den ermittelten Härtewerten wurde die Streckgrenze der Vollmaterialphase berechnet (σ=237,2±6,6 MPa).

Bei den $AuZn_3$-, $NiZn_3$- und $(NiAu)Zn_3$-Vollmaterialphasen steigt die Härte mit steigender Last, der E_r-Modul bleibt konstant. Ursachen für diesen Effekt können in einem großen Anteil von primärem Kriechen, in der Anisotropie der Phasen, unterschiedliche Verformungsmechanismen, zum Beispiel durch Zwillingsbildung oder Verfestigung des Materials während der Lastaufbringung beruhen. Diese Ursachen müssten in weiteren Arbeiten untersucht werden.

Die Streckgrenzen der $NiZn_3$- und $(NiAu)Zn_3$-Phasen wurden aus den Härtewerten ermittelt und betragen 232,04±3,1 MPa bzw. 251,14±4,6 MPa.

Im Gegensatz zum E_r-Modul stimmen die Härtewerte der $AuZn_3$-Phase in der Grenzschicht der Lötstelle (HN=3,2±0,5; Er=119±9,8) nicht mit den gemessenen Werten der Vollmaterialphase überein. Die Unterschiede der Bulk- und Schichtwerte können auf die Anisotropie der Phasen, Korngrößen oder Inhomogenität der Proben beruhen. Diese Einflüsse müssen in weitergehenden Arbeiten untersucht werden.

8. ANHANG

8.1 Anhang A

Kapitel 5.1

Tabelle 5.1.8: *Cu_5Zn_8-Schichtdicke nach der Temperaturauslagerung SnZn9-Cu/Sn-Substrat*

Zeit	d [µm] 100 °C			d [µm] 125 °C			d [µm] 150 °C		
Stunden	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm
0	4±0,5	4,5±0,3	4,5±0,4	4±0,5	4,5±0,3	4,5±0,4	4±0,5	4,5±0,3	4,5±0,4
500	6±1,2	6±1,2	5,5±1,1	6,2±3,1	6,6±2,4	7,5±2,9	8±2,6	9±3,3	7,5±2,4
1000	7,5±1	7±1	7±2,5	7±2,3	7,5±2,7	7,5±2,6	10,5±3,4	9,5±3,9	7,5±1,9
2000	8,5±2	8,5±1,8	7,1±2,2	8±3,1	8,5±1,5	7,5±1,3	12±4,3	10±3,5	7,5±3,8
3000	10±2,1	9,8±3,6	7,5±2,5	10±3,8	10±2,9	7,5±3,4	12±3,3	10±4,5	7,5±2

Tabelle 5.1.9: *Zn und Cu Konzentrationen (Gew.%) im Lotvolumen der 10 mm-Proben SnZn9-Cu/Sn-Substrat*

Zeit [Stunden]	Zn-Konzentration [Gew. %]			Cu-Konzentration [Gew. %]		
	100 °C	125 °C	150 °C	100 °C	125 °C	150 °C
0	7,1	7,1	7,1	0,2	0,2	0,2
500	5,6	6,8	5,3	0,3	0,4	0,5
1000	5,7	5,5	5,1	0,3	0,5	1
2000	5	6	4,8	0,3	0,5	1,6
3000	5,1	5,3	4,2	0,4	0,7	1,7

Tabelle 5.1.10: *Zn- und Cu-Konzentrationen (Gew.%) im Lotvolumen der 2 mm-Proben SnZn9-Cu/Sn-Substrat*

Zeit [Stunden]	Zn-Konzentration [Gew. %]			Cu-Konzentration [Gew. %]		
	100 °C	125 °C	150 °C	100 °C	125 °C	150 °C
0	6,0	6,0	6,0	0,25	0,25	0,25
500	5,9	5,6	5,4	0,2	0,3	0,8
1000	5,8	5,5	4,9	0,3	0,4	1,0
2000	4,6	5,2	4,4	0,4	0,6	1,6
3000	4,5	5,0	4,3	0,5	0,7	2,6

Tabelle 5.1.11: *Zn und Cu-Konzentrationen (Gew.%) im Lotvolumen der 0,4 mm-Proben SnZn9-Cu/Sn-Substrat*

Zeit [Stunden]	Zn-Konzentration [Gew. %]			Cu-Konzentration [Gew. %]		
	100 °C	125 °C	150 °C	100 °C	125 °C	150 °C
0	5,0	5,0	5,0	0,3	0,3	0,3
500	4,5	4,4	3,3	0,6	0,4	1,4
1000	3,5	4,6	3,4	0,7	1,6	1,6
2000	3,6	4,7	3,3	0,8	2,3	1,7
3000	3,2	4,5	3,0	0,8	3,0	2,6

Tabelle 5.1.12 a: *Mittlere Diffusionsabstände d [µm] für Kupfer in das SnZn9-Lot bei 100 °C und 125°C*

Zeit [Std]	d [µm] 100 °C			d [µm] 125 °C		
	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm
500	44±6,7	46±12,1	69±18,3	94±32,1	90±32,7	73±10,3
1000	81±12,6	64±19,8	95±12,6	108±22,3	118±38,9	138±15,2
2000	109±19,4	106±35,1	122±19,9	167±28,1	160±25,8	161±6,2
3000	123±27,5	118±20,8	122±8,1	190±37,1	176±58,8	161±6,8

Tabelle 5.1.12 b: *Mittlere Diffusionsabstände d [µm] für Kupfer in das SnZn9-Lot bei 150 °C*

Zeit [Stunden]	d [µm] 150 °C		
	10 mm	2 mm	0,4 mm
500	138±22,4	146±53,1	150±6,3
1000	202±59,9	215±61,8	*
2000	300±79,9	309±83,5	*
3000	507±131,1	492±83,2	*

*Nicht bestimmbar da Diffusionsabstände größer als Probendurchmesser

Kapitel 5.2

Tabelle 5.2.10: *Schichtdicke **d** der δ + Zn-Phasen nach Auslagerung SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat*

Zeit [Std]	d [µm]								
	100 °C			125 °C			150 °C		
	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm
0	0,8±0,2	0,9±0,3	0,9±0,2	0,8±0,2	0,9±0,3	0,9±0,2	0,8±0,2	0,9±0,3	0,9±0,2
500	1±0,5	1±0,8	1±0,5	1,6±0,7	1,7±0,6	1,4±1	1,5±0,6	2,2±0,8	1,4±0,9
1000	1,1±0,6	1,1±0,4	1,1±0,6	1,9±0,7	1,9±0,6	1,9±1,4	2,4±1	3,1±1,2	2,2±0,5
2000	1,2±0,8	1,4±0,6	1,3±0,8	2,3±0,8	2,4±0,8	2±1,1	3,5±1,4	3,3±1,3	2,4±1,4
3000	1,6±0,4	1,6±0,8	1,8±0,9	2,6±1,2	2,5±1,1	2,4±1	3,6±0,8	3,6±1,1	2,9±1,1

Tabelle 5.2.11: *Konzentration (Gew.%) der Elemente im Lot bei 100 °C SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat*

Zeit [Stunden]	10 mm Konz. [Gew. %]			2 mm Konz. [Gew. %]			0,4 mm Konz. [Gew. %]		
	Ni	Zn	Au	Ni	Zn	Au	Ni	Zn	Au
0	0,1	7,0	0,1	0,3	7,0	0,1	0,2	6,5	0,3
500	0,2	6,2	0,1	0,1	6,9	0,1	0,2	5	0,1
1000	0,1	5,8	0,2	0,1	6,2	0,1	0,1	4,5	0,2
2000	0,2	5,5	0,1	0,1	5,9	0,4	0,1	3,7	0
3000	0,2	6	0,1	0,2	5,6	0,1	0	3,4	0

Tabelle 5.2.12: *Konzentration (Gew.%) der Elemente im Lot bei 125 °C SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat*

Zeit [Stunden]	10 mm Konz. [Gew. %]			2 mm Konz. [Gew. %]			0,4 mm Konz. [Gew. %]		
	Ni	Zn	Au	Ni	Zn	Au	Ni	Zn	Au
0	0,1	7,0	0,1	0,3	7	0,1	0,2	6,5	0,3
500	0	6	0,1	0,1	6,4	0	0	3,3	0
1000	0,1	5,6	0,2	0	6	0,1	0,1	4	0,1
2000	0	5,4	0	0	5,9	0,4	0	2,5	0
3000	0,1	6,1	0	0,2	5,7	0,1	0,1	2,3	0

Tabelle 5.2.13: *Konzentration (Gew. %) der Elemente im Lot bei 150 °C SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat*

Zeit [Stunden]	10 mm Konz. [Gew. %]			2 mm Konz. [Gew. %]			0,4 mm Konz. [Gew. %]		
	Ni	Zn	Au	Ni	Zn	Au	Ni	Zn	Au
0	0,1	7,0	0,1	0,3	7,0	0,1	0,2	6,5	0,3
500	0,1	6	0,1	0,1	6,7	0,1	0,1	4,5	0,2
1000	0,1	5,6	0,2	0,2	6	0	0,1	4	0,2
2000	0	5,4	0	0,1	4,6	0,1	0,1	3,2	0
3000	0,1	5,4	0	0,1	5,8	0,1	0,1	3,3	0,2

Kapitel 5.3

Tabelle 5.3.8: *Cu_5Zn_8-Schichtdicke **d** nach Auslagerung für das SnZnAl1,5-Cu/Sn-Substrat*

Zeit [Std]	d [µm] 100 °C			d [µm] 125 °C			d [µm] 150 °C		
	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm
0	3,6±0,5	3,5±0,5	3±0,6	3,6±0,5	3,5±0,5	3±0,6	3,6±0,5	3,5±0,5	3±0,6
500	5,1±1	4,9±1,1	4,5±0,9	5,1±1	5,1 ±1,1	4,5±0,6	5,5±3	5,5±2,7	5±1,4
1000	5,5±2,4	5,1±2,4	5,3±1,8	7,3±3	7,2±1,9	5,9±1,8	9,5±2,8	8±2,6	6±2
2000	6,8±2,9	6,4±2,7	5,6±1,5	9,8±3,8	8,1±2,8	6,1±1,5	13±4,5	9±4,3	6,5±2,4
3000	9±4	8,5±4,1	6,0±1,8	15,6±5	11,5±4,5	6,4±1,6	19±4,8	12,5±4,6	7,5±3

Tabelle 5.3.9: *Konzentrationen (Gew.%) der Elemente im Lotvolumen bei 150 °C SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat*

Zeit [Stunden]	10 mm Konz. [Gew.%]			2 mm Konz. [Gew.%]			0,4 mm Konz. [Gew.%]		
	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al
0	0,2	4,8	0,1	0,1	4,0	0,1	0,2	4,5	0,1
500	1,6	4,3	0,1	2,2	4,5	0,2	2	4,5	0,1
1000	1,7	4,3	0,2	2,7	5,4	0,2	1,6	3	0,2
2000	2,2	5,4	0,1	2,2	4,8	0,4	2,5	4	0,1
3000	2,4	4,3	0,1	2,7	4,8	0,2	2,6	3	0,1

Tabelle 5.3.10 a: *Mittlere Diffusionsabstände* ***d*** *[µm] für Cu im SnZn9Al1,5-Lot bei 100 °C und 125 °C*

Zeit [Stunden]	d [µm] 100 °C			d [µm] 125 °C		
	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm
500	76±16,1	73±10,8	74±8,4	150±31,9	126±49,2	186±4,3
1000	84±17,5	90±18,2	94±36,7	193±25,7	186±23,6	195±5,6
2000	110±23,2	104±27,8	107±16,9	254±54,5	261±51,5	*
3000	145±29,7	126±39,5	114±27,6	322±45,6	331±32,1	*

* Nicht bestimmbar da Diffusionsabstände größer als Probendurchmesser

Tabelle 5.3.10 b: *Mittlere Diffusionsabstände* ***d*** *[µm] für Cu im SnZn9Al1,5-Lot bei 150 °C*

Zeit [Stunden]	d [µm] 150 °C		
	10 mm	2 mm	0,4 mm
500	218±98,1	212±93,2	195±4,1
1000	286±63,4	258±126,2	*
2000	486±144	394±91,8	*
3000	664±62,8	542±95,3	*

* Nicht bestimmbar da Diffusionsabstände größer als Probendurchmesser

Kapitel 5.4

Tabelle 5.4.7: *Schichtdicken* ***d*** *[µm] der Zn + δ (NiAu)Zn_8-Phasen nach Auslagerung für SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat*

Zeit [Std]	d [µm] 100 °C			d [µm] 125 °C			d [µm] 150 °C		
	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm	10 mm	2 mm	0,4 mm
0	0,4±0,4	0	0	0,4±0,4	0	0	0,4±0,4	0	0
500	0,6±0,5	0,3±0,3	0	0,8±0,6	0,7±0,4	0,1±0,1	1,9±0,7	1,8±0,6	1,9±0,7
1000	0,7±0,5	0,4±0,3	0	1,3±0,7	1,2±0,9	0,1±0,1	2±1,1	2±1,3	2,3±1,2
2000	1±1	0,7±0,7	0,1±0,1	1,5±0,7	1,4±1	0,2±0,2	2,4±1,1	2,2±0,8	2,5±0,9
3000	1,2±1	0,8±0,8	0,1±0,1	1,9±1,2	1,6±1,4	1,4±0,9	4,1±0,9	4,2±1,5	4,2±1,6

Tabelle 5.4.8: *Konzentration (Gew. %) der Elemente im SnZn0Al1,5-Cu/Ni/Au-100nm nach Auslagerung bei 150 °C*

Zeit [Stunden]	10 mm					2 mm					0,4 mm				
	Konz. [Gew.%]					Konz. [Gew.%]					Konz. [Gew.%]				
	Al	Cu	Ni	Zn	Au	Al	Cu	Ni	Zn	Au	Al	Cu	Ni	Zn	Au
0	0,1	0,1	0	5,2	0	0,1	0	0,3	3,6	0	0,1	0,1	0,1	3,2	0,1
500	0,1	0	0	3,1	0,2	0,1	0,2	0,1	3,2	0,1	0,1	0,3	0	2,5	0,1
1000	0,2	0,1	0	2,7	0,2	0,2	0,1	0	3	0	0,1	0	0	2,3	0
2000	0,1	0,1	0	2,5	0	0,1	0,1	0,1	2,3	0	0,2	0,2	0	2,1	0
3000	0,1	0	0	2,1	0	0,1	0	0,1	2,2	0	0,1	0,2	0	2,1	0,1

Kap. 5.6 Nanohärtemessungen

Tabelle 5.6.2: *Streckgrenzen der Vollmaterialphasen Cu_5Zn_8,, $NiZn_3$ und $(AuNi)Zn_3$*

IMC	Cu_5Zn_8	$NiZn_3$	$(AuNi)Zn_3$
σ [MPa]	237,2±6,6	232,04±3,1	251,14±4,6

Tabelle 5.6.3: *Nanohärte und E_r-Module der Cu_5Zn_8-Vollmaterialphase*

Last [mN]	HN Cu_5Zn_8 [GPa]	E_r-Modul [GPa]	Institut
2	5,48±2,18	-	HS Augsburg
5	8,89 ± 2,06	193,7 ± 22,4	TU Berlin
10	6,60 ± 0,55	163,38 ± 9,2	TU Berlin
16	6,31 ± 0,56	153,98 ± 8,22	TU Berlin
20	6,05 ± 0,26	158,12 ± 5,97	TU Berlin
40	6,41 ± 0,13	156,95 ± 3,84	TU Berlin
45	6,47± 0,29	150,28 ± 5,24	TU Berlin
60	6,42 ± 0,14	154,34 ± 1,78	TU Berlin
67	6,56 ± 0,33	152,69 ± 4,85	TU Berlin
80	6,60 ± 0,14	155,0 ± 2,10	TU Berlin
84	6,68 ± 0,19	154,38 ± 3,70	TU Berlin

Tabelle 5.6.4: *Nanohärte und E_r-Module der $AuZn_3$-Vollmaterialphase*

Last [mN]	HN $AuZn_3$ [GPa]	E_r-Modul [GPa]	Institut
2	0,54±0,52	-	HS Augsburg
2	0,87 ± 0,1	113,2 ± 6,4	TU Berlin
5	0,90 ± 0,04	115,6 ± 5,6	TU Berlin
10	1,20 ± 0,03	121,1 ± 9	TU Berlin
20	2,02 ± 0,1	118,6 ± 9	TU Berlin
40	2,83 ± 0,05	124,4 ± 8,8	TU Berlin
60	3,38 ± 0,05	118,2 ± 6,2	TU Berlin
80	3,68 ± 0,08	120,7 ± 6,4	TU Berlin

Tabelle 5.6.5: *Nanohärte und Er-Module der $NiZn_3$-Vollmaterialphase*

Last [mN]	**HN $NiZn_3$ [GPa]**	**E_r-Modul [GPa]**	**Institut**
2	1,3± 1,1	-	HS Augsburg
15	5,64 ± 0,74	134,85 ± 11,01	TU Berlin
43	6,23 ± 0,47	130,53 ± 8,53	TU Berlin
79	6,4 ± 0,34	122,56 ± 3,46	TU Berlin

Tabelle 5.6.6: *Nanohärte und E_r-Module der $(NiAu)Zn_3$-Vollmaterialphase*

Last [mN]	**HN $(NiAu)Zn_3$ [GPa]**	**E_r-Modul [GPa]**	**Institut**
2	0,53±0,32	-	HS Augsburg
13	5,58 ± 0,33	127,69 ± 6,25	TU Berlin
45	6,71 ± 0,26	137,01 ± 3,74	TU Berlin
85	6,96 ± 0,19	135,90 ± 2,41	TU Berlin

Tabelle 5.6.7: *Nanohärte und E_r-Module der Cu_5Zn_8-Schicht in der Lötstelle (TUB)*

Last [mN]	**HN Cu_5Zn_8 [GPa]**	**E_r-Modul [GPa]**
12,32	5,26	140,5
13,42	5,92	167,3
12,59	5,53	161,8
12,11	5,48	154,5
11,85	5,54	154,8
13,56	6,01	161,7
13,16	5,49	163,5
13,61	5,75	154,5
13,50	6,22	170,4
12,32	5,65	160,2
13,24	5,19	161,8
12,67	5,3	154,1
14,45	6,02	173,0
13,68	6,04	173,9
13,25	5,6	165,2
14,19	5,96	170,6
13,56	5,94	169,7
14,09	6,23	175,6
14,33	6,80	173,7
13,55	6,06	168,8
13,71	6,16	169,1
14,74	6,68	179,6

Tabelle 5.6.8: *Nanohärte und E_r-Module der $AuZn_3$-Phase in der abgehobene Schicht (TUB)*

Last [mN]	HN $AuZn_3$ [GPa]	E_r [GPa]
7,8237	3,40	115,12
6,7597	2,47	126,57
7,4543	2,86	104,22
8,7522	3,99	112,41
8,4155	3,24	122,95
7,3164	3,37	133,20

Tabelle 5.6.9: *Nanohärte und E_r-Modul der Ni_5Zn_{21}-Schicht an der Grenzfläche (TUB)*

Last [mN]	HN [GPa]	E_r [GPa]	Institut
13,2	7,09	116,06	TUB
13,6	8,62	139,66	TUB
14,4	8,54	144,03	TUB
13,4	7,72	130,41	TUB
12,3	7,5	129,71	TUB
11,6	6,7	122,24	TUB
12,7	7,32	130,86	TUB

Tabelle 5.6.10: *Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für SnZn9-Cu/Sn*

Zeit [Std]	HV 100 °C	HV 125 °C	HV 150 °C
0	16,5	16,5	16,5
500	15	14	12,4
1000	13,2	13	11,3
2000	13	12,4	10,2
3000	11,8	11,7	9,5

Tabelle 5.6.11: *Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für SnZn9-Cu/Ni/Au100 nm*

Zeit [Std]	HV 100 °C	HV 125 °C	HV 150 °C
0	16,9	16,9	16,9
500	15,3	14,6	14,6
1000	14,6	13,7	13,4
2000	14,3	13,2	12
3000	13,8	11,7	11,3

Tabelle 5.6.12: *Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für SnZn9Al1,5-Cu/Sn*

	HV		
Zeit [Std]	**100 °C**	**125 °C**	**150 °C**
0	18,4	18,4	18,4
500	14,9	14,5	14,5
1000	14	13,3	14,3
2000	13,6	13,2	12,3
3000	13,3	12,9	11,4

Tabelle 5.6.13: *Vickershärte im Lotvolumen der 10 mm-Proben nach Umschmelzen und nach Auslagerung bei 100 °C, 125 °C und 150 °C für SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au*

	HV		
Zeit [Std]	**100 °C**	**125 °C**	**150 °C**
0	17,5	17,5	17,5
500	16,9	14,6	12,5
1000	13,9	13,5	12,1
2000	13,3	13,2	11,5
3000	12,1	11,7	10,6

Kapitel 6.6

Tabelle 6.6.3: *Vergleich der Cu_5Zn_8-Schichtdicken mit SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot bei 150 °C*

Zeit(Std)	**Cu_5Zn_8-Schicht -SnZn9-Lot/Cu**			**Cu_5Zn_8-Schicht -SnZn9Al1,5-Lot/Cu**		
	10 mm	**2 mm**	**0,4 mm**	**10 mm**	**2 mm**	**0,4 mm**
0	4	4,5	4,5	3,6	3,5	3
500	8	9	7,5	5,5	5,5	5
1000	10,5	9,5	7,5	9,5	8	6
2000	12	10	7,5	13	9	6,5
3000	12	10	7,5	19	12,5	7,5

Tabelle 6.6.4: *Vergleich der Cu-Konzentrationen (Gew.%) im SnZn9- und SnZn9Al1,5-Lot (Gew.%) bei 150 °C*

Zeit (Std)	**Cu-Konz. [Gew.%] SnZn9-Lot**		**Cu-Konz. [Gew.%] SnZn9Al1,5**	
	10 mm	**2 mm**	**10 mm**	**2 mm**
0	0,2	0,2	0,2	0,1
500	0,5	0,8	1,6	2,2
1000	1	1,0	1,7	2,7
2000	1,6	1,6	2,2	2,2
3000	1,7	2,6	2,4	2,7

Tabelle 6.9.1: *Vergleich der Nanohärte und der E_r-Module für die Cu_5Zn_8- und $AuZn_3$-IMC´s mit den Literaturangaben*

Cu_5Zn_8		$AuZn_3$		Messung
HN [GPa]	**Er-Modul [GPa]**	**HN [GPa]**	**E_r-Modul [GPa]**	
6,46±0,18	155,46±3,5	2,83 ± 0,05	119±9,8	Bulk
5,9±0,4	165,5±9,3	3,23±0,5	124,4 ± 8,8	Lötstelle
4,92±0,5	162,1±8,6	3,4±0,2	118,2±2,2	[146]
5,2±0,2	123			[145]
	158			[179]

Tabelle 6.9.2: *Härtewerte der NiZn-Phasen bei verschiedenen Lasten*

Phase	Härte [GPa]	Last [mN]	Literatur
$NiZn_3$	6,40	79	diese Arbeit (TUB)
	6,7	196	[106]
Ni_5Zn_{21}	7,6	8	diese Arbeit (TUB)
	5,12	50	[146]
$NiZn_8$	4,2	196	[106]
	7,92	3	[180]

Tabelle 6.9.3: *Vergleich der HN-, E_r-Module und Streckgrenzen-Werte der Cu_5Zn_8, mit Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn aus Literaturangaben [117]*

	Cu_5Zn_8	Cu_6Sn_5	Cu_3Sn
HN [GPa]	6,46±0,18	5,4±0,01	5,3 ± 0,01
Er [GPa]	155,46±3,5	101,4± 4,6	118,1± 14,4
σ [MPa]	237,2±6,6	500,2±17,6	434,9± 51,3

8.2 Anhang B

Polarisationsmikroskopie- Aufnahmen

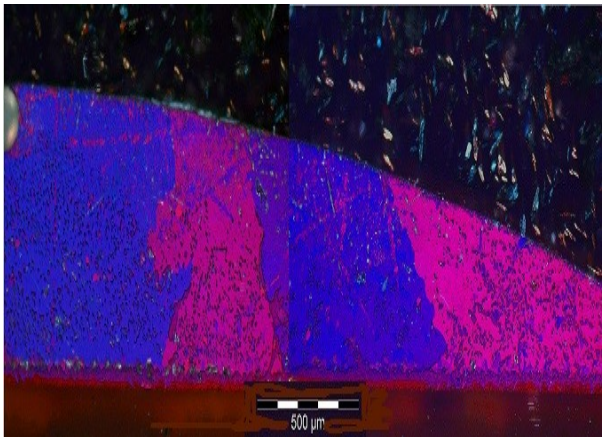


Abb. 5.5.10 a

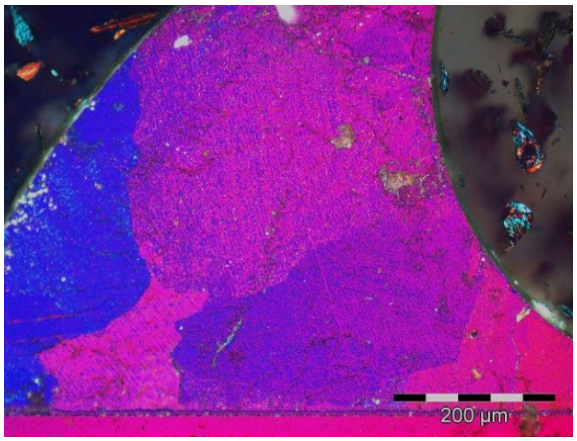


Abb. 5.5.10 b

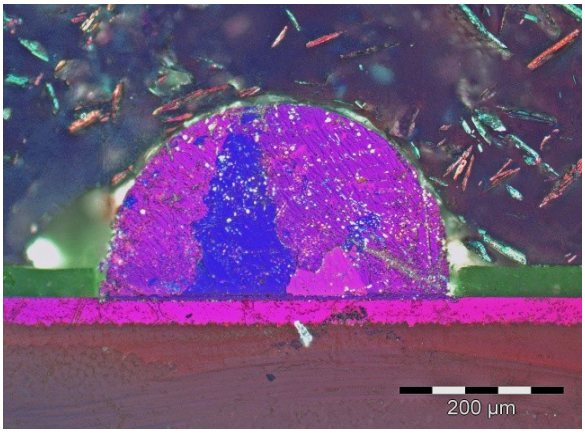


Abb. 5.5.10 c

Abb. 5.5.10: Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach Umschmelzen (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)

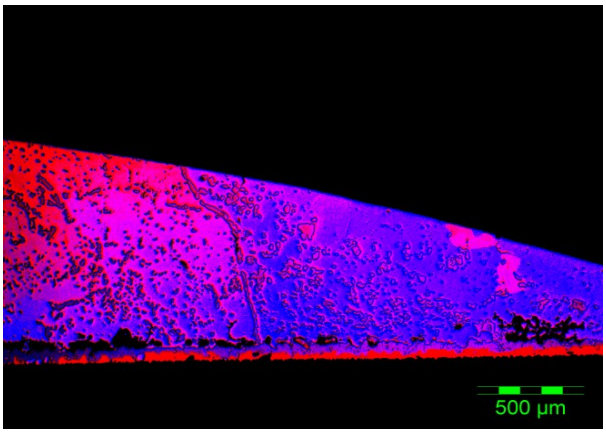


Abb. 5.5.11 a

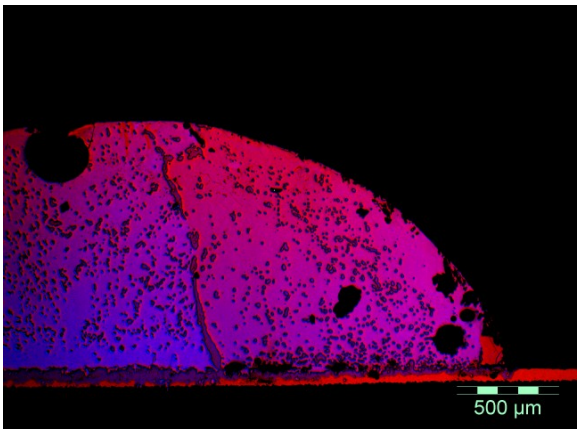


Abb. 5.5.11 b

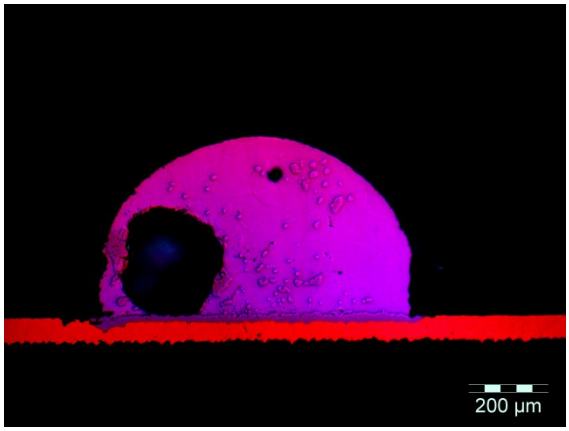


Abb. 5.5.11 c

Abb. 5.5.11: Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9-Cu/Sn-Substrat nach 3000 Stunden bei 150 °C (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)

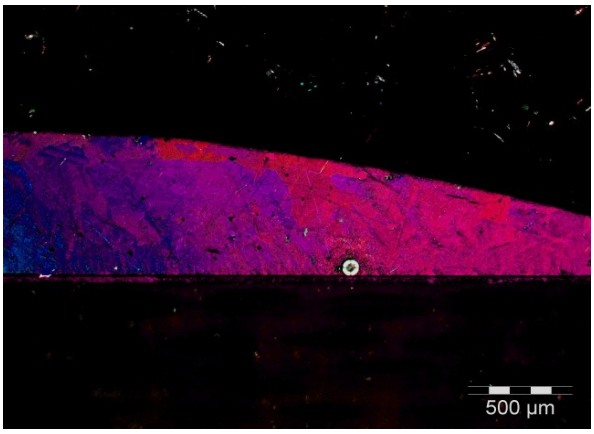


Abb. 5.5.12 a

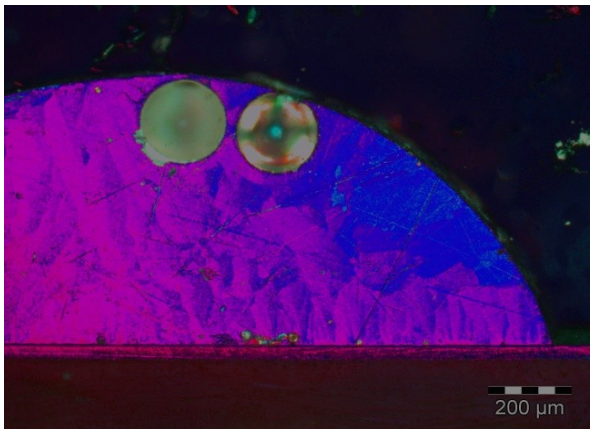


Abb. 5.5.12 b

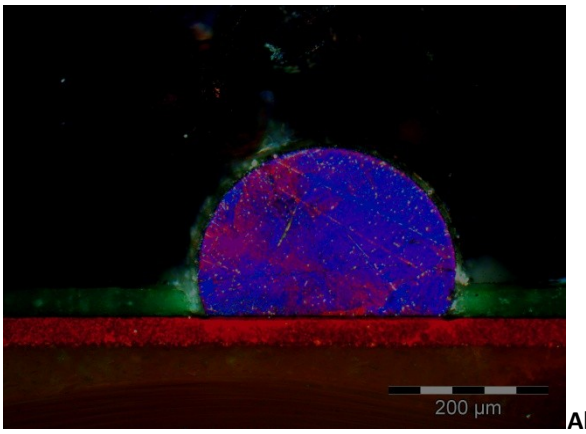


Abb. 5.5.12 c

Abb. 5.5.12: Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat nach Umschmelzen (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)

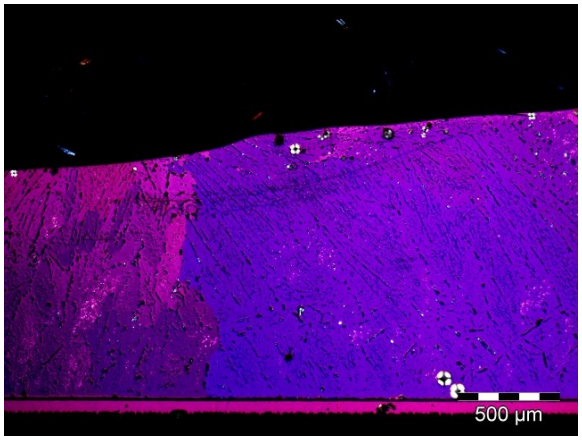


Abb. 5.5.13 a

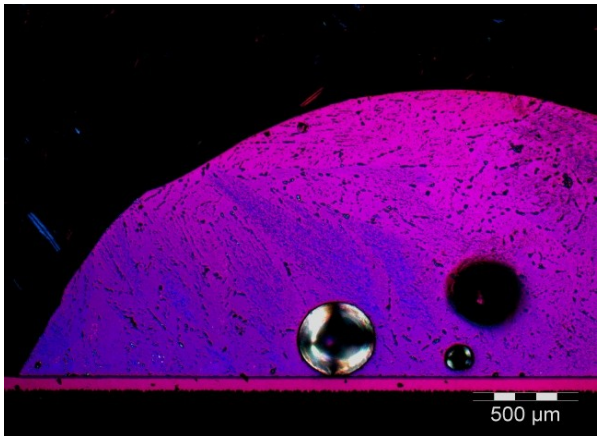


Abb. 5.5.13 b

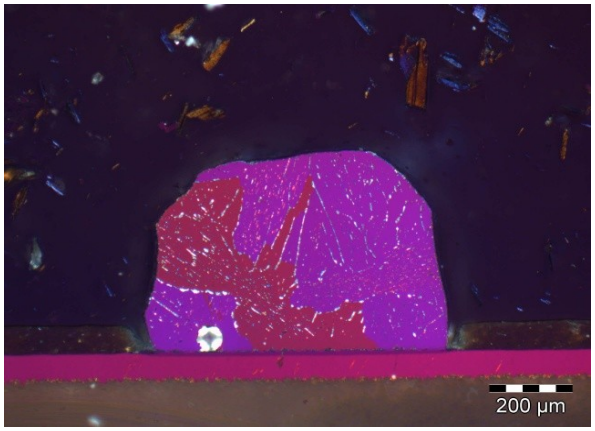


Abb. 5.5.13 c

Abb. 5.5.13: Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9-Cu/Ni/Au-Substrat nach 3000 Stunden bei 125 °C (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)

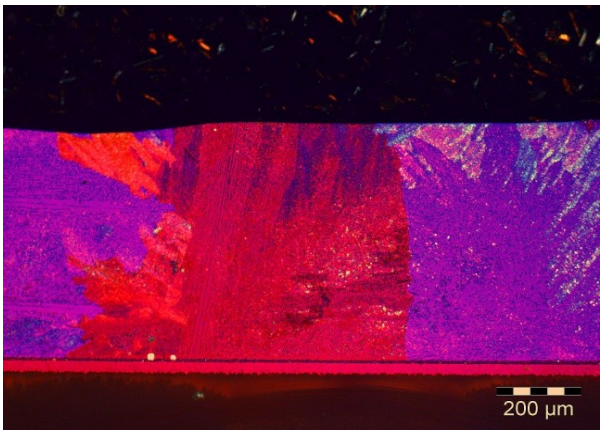


Abb. 5.5.14 a

Abb. 5.5.14 b

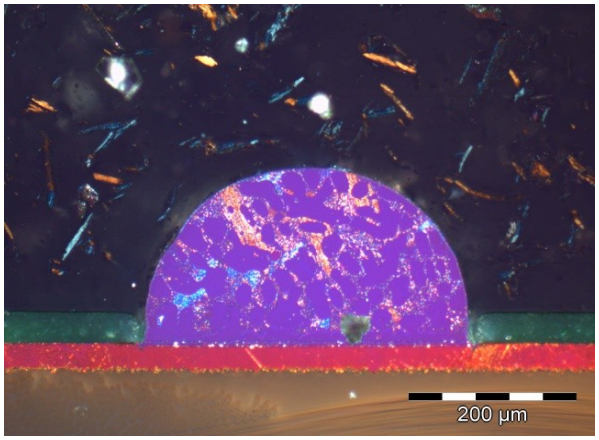


Abb. 5.5.14 c

Abb. 5.5.14: Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9Al1,5-Cu/Sn-Substrat nach Umschmelzen (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)

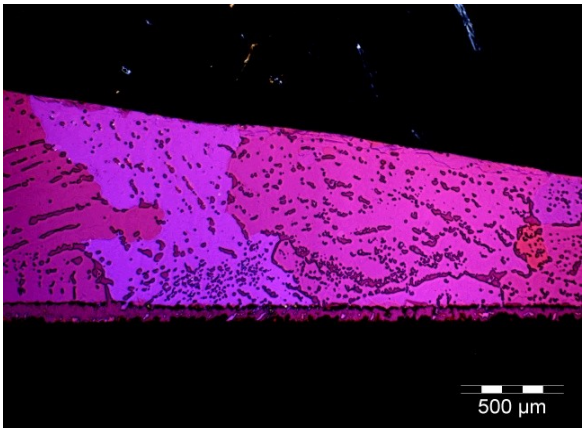


Abb. 5.5.15 a

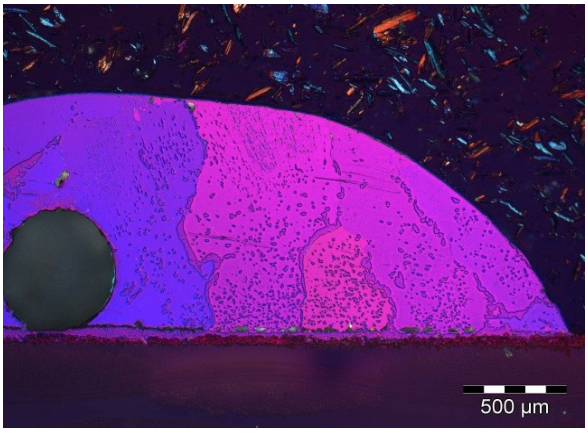


Abb. 5.5.15 b

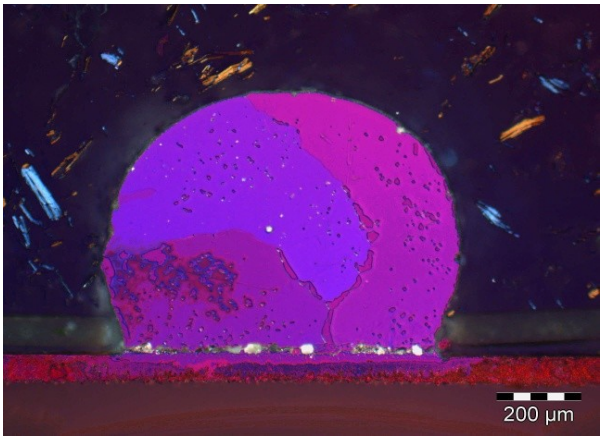


Abb. 5.5.15 c

Abb. 5.5.15: Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9Al1,5 -Cu/Sn-Substrat nach 3000 Stunden bei 150 °C (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)

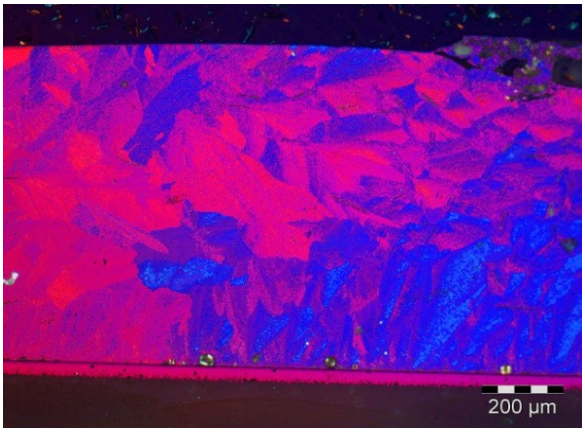


Abb. 5.5.16 a

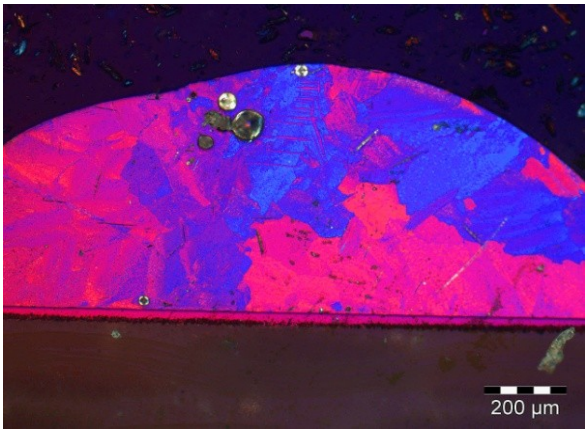


Abb. 5.5.16 b

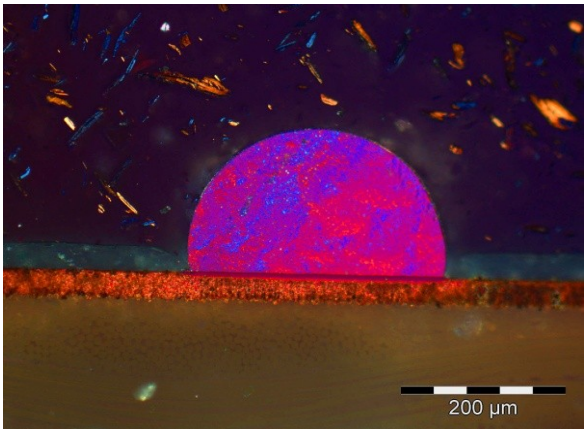


Abb. 5.5.16 c

5.5.16: Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen SnZn9Al1,5-Cu/Ni/Au-Substrat nach Umschmelzen (a 10 mm-Probe, b 2 mm-Probe, c 0,4 mm-Probe)

9. LITERATURVERZEICHNIS

1. D. Shangguan, *„Lead-Free Solder Interconnect Reliability"*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2006, 2. Auflage
2. S. Ganesan, M. Pecht, *"Lead-free Electronics",* J. Willey& Sons Inc. 2006
3. W. Scheel, K. Wittke, M. Nowottnick,"*Materialmodifikation für geometrisch und stofflich limitierte Verbindungsstrukturen hochintegrierter Elektronikbaugruppen "LiVe",*Verlag Dr. M.A. Detert, Templin, 2009
4. J. S. Bath, *"Lead-Free Soldering"*, Springer Verlag London, 2007
5. J. W. Evans, *" A Guide to Lead-Free Solders"* Springer-Verlag, 2006
6. Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus, A. Debski, *"Wettability Studies of Pb-Free Soldering Materials"* Int. J. Thermophys. 29 (2008) 1974-1986 DOI: 10.1007/s10765-007-0363-z
7. L. Zhang, Ji-G. Han, C-W. He, Y-H. Guo, *"Reliability behavior of lead-free solder joints in electronic components",* J.Mater. Sci. Mater. Electron. 2012, DOI: 10.1007/s10854-012-0720-y
8. T. Yamamoto, K-I. Tsubone, "*Assembly technology using lead-free solder",* Fujitsu Sci. Tech. J. 43 (2007) 50-58
9. S. Shina, H. Belbase, *"Developing and analyzing lead-free soldering processes for printed wiring boards",* The Toxics Use Reduction Institute, Technical Report 52, 2000, University of Massachusetts Lowell,
10. R. A. Islam, Y. C. Chan, W. Jillek, S. Islam, *"Comparative study of wetting behaviour and mechanical properties (microhardness) of Sn-Zn and Sn-Pb solders",* Microelectronics J. 37 (2006) 705-713
11. K. Suganuma, K.Niihara, *"Wetting and interface microstructure between SnZn binary alloys and Cu",* J. Mater. Res. 13 (1998) 2859
12. C-W. Huang, K-L. Lin, Mater. Trans, 45 (2004) 588-594, *"Wetting properties and interfacial reactions in lead-free Sn-Zn based solders on Cu and Cu plated with an electroless Ni-P/Au layer"*
13. Talal Qasim, "*Kriechverhalten von bleihaltigen und bleifreien Weichloten bei hohen homologen Temperaturen"*, Dissertation Otto von Guericke Universität Magdeburg, 2004
14. J.-E. Lee, K-S. Kim, K. Suganuma, J. Takenaka, K. Hagio, *"Interfacial properties of Zn-Sn-Alloys as high temperature lead-free solder on Curate",* Mater. Trans. 46 (2005) 2413-2418
15. D. Romm, B. Lange, D. Abbott, Application Report SZZA024, 2001, *"Evaluation of Nickel/ Palladium/ Gold-finished surface-mounted integrated circuits",* www.ti.com/lit/an/szza024/szza024.pdf, 10.11.2012
16. L. Zhang, S-B. Xue, L-L. Gao, Z. Sheng, H. Ye, Z-X. Xiao, G. Zeng, Y. Chen, S-L. Yu, "*Development of Sn-Zn lead-free solders bearing alloying elements",* J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 21 (2010) 1-15
17. J. Villain, U. Corradi, C. Weippert, "*Mechanical properties and microstructure of an eutectic SnZn-solder alloy",* COST Action MP0602 (HISOLD), Genova, Febr. 21-22, 2008, www.cost602.ipm.cz/Villain.pdf,
18. M. Grobelny, N. Sobczak, *"Effect of pH of Sulfate Solution on Electrochemical Behavior of Pb-Free Solder Candidates of SnZn and SnZnCu Systems",* J. Mater. Eng. Perf. 21 (2012) 614-619
19. T-C. Chang, M-C Wang, M. - H. Hon, "*Thermal properties and interfacial reaction between the Sn-9Zn-xAg lead-free solders and Cu substrate",* Metallurgical and Mater. Trans. 36A (2005) 3019-3029

20. R. M. Shalaby, "*Effect of indium content and rapid solidification on microhardness and micro-creep of Sn-Zn eutectic free solder alloy",* Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 427-432/ DOI 10.1002/crat.201000022
21. Y. T. Wang, C. J. Ho, H.L. Tsai, *"Effect of In addition on wetting properties of Sn-Zn-In/Cu soldering"*, Mater. Trans. 51 (2010) 1735-1740
22. Y-H. Hu, S-B. Xue, W-X. Chen, H. Wang, "*Investigation on the wettability and interfacial structure of Sn-9Zn-xAg solders on Cu substrate"*, J. Mater. Eng. 16 (2009) 60-63
23. M. Katajima, T. Shono, *"Development of Sn-Zn-Al lead-free solder alloys",* Fujitsu Sci. Tech. J. 41(2005) 225-235
24. C-W. Huang, K-L Lin, *"Morphology of intermetallic compounds formed between lead-free Sn-Zn based solders and Cu substrates",* J. Electron. Mater. 35 (2006) 2135-2141
25. W. H. Lin, T. H. Chuang, *"Interfacial Reactions between liquid Sn-8Zn-3Bi solders and Cu substrates"*, J. Mater. Eng. Perf. 12 (2003) 452-455
26. C-S. Hsi, C-T. Lin, T-C. Chang, M-C. Wang, M-K. Liang, "*Interfacial reactions, microstructure and strength of Sn-8Zn-3Bi and Sn-9-Zn-Al solder on Cu and Au/Ni(P) pads",* Metall. Mater. Trans. 41A (2010) 275-284
27. M. Y. Chiu, S. S. Wang, T.H. Chuang, *"Intermetallic compounds formed during interfacial reactions between Liquid Sn-8Zn-3Bi solders and Ni Substrates",* J. Electron. Mater. 31(2002) 494-499
28. H. F. Abosheiasha, A. A. Nazeer, A. S. Fouda, "*Electrochemical and mechanical behavior of Sn-Zn-x lead free solders",* J. Mater. Environ. Sci. 3 (2012) 452-460
29. G. Chen, X. Li, J. Mai*, "Effect of thermal cycling on the growth of intermetallic compounds at the Sn-Zn-Bi-In-P lead-free solder/Cu interface",* J. Electron. Mater. 35 (2006) 1873-1878
30. J. Bi, A.Hu, J. Hu, T. Luo, M. Li, D. Mao, *"Effect of Cr addition on interfacial reaction between the Sn-Zn-Bi solder and Cu/electroplated Ni substrates",* Microelectron. Reliability 51 (2011),636-641
31. J. Hu, T. Luo, A. Hu, M. Li, D. Mao, "*Electrochemical corrosion behaviors of Sn-9Zn-3Bi-xCr solder in 3,5% NaCl Solution",* J. Electron. Mater. 40 (2011) 1556, DOI: 10.1007/s11664-011-1650-9
32. M. Rahman, A. Sharif, M. Ahmed, *" Effect of various amount of Cu on the thermal and mechanical Behaviour of Sn-9Zn eutectic Pb-free solder alloy",* Proceedings Int. Conference on Mecanical Engeneering 2009, 26-28 December 2009,Dhaka, Bangladesh
33. N. Zhao, H. Ma, H. Xie, L. Wang, "*Wetting behaviour and interfacial Reactions in (Sn-9Zn)-2Cu/Ni joints during soldering and isothermal aging",* J. Mater. Sci. Technol. 25 (2009) 410-414
34. H. Ma, H. Xie, L.Wang, "*Effect of a trace of Bi and Ni on the microstructure and wetting properties of Sn-Zn-Cu lead-free solder*", J. Mater. Sci. Technol. 23 (2007) 81-84
35. D. Soares, J. Barbosa, C. Vilarinho,*" Interactions of Cu-substrates with titanium-alloyed Sn-Zn solders",* J. Min. Met. 42 B (2006) 45-56
36. X. Chen, A. Hu, M. Li, D. Mao, "*Effect of aging on the interfacial reaction between Sn-9Zn-xCr solder and Cu substrate",* Proceedings of 8.th Int. Conference on Electronic Packaging Technology, 2007, DOI: 10.1109/ICEPT2007.4441455
37. W. Chen, S. Xue, H. Wang, J. Wang, Z. Han, "*Investigations on properties of Ga to Sn-9Zn lead-free solder",* J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 21 (2010) 496-502
38. L. Zhang, S-B. Xue, L-L. Gao, G. Zeng, Z. Sheng, Y. Chen, S-L. Yu*,"Effects of rare earth on properties and microstructures of lead-free solder alloys",* , J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 20 (2009) 685-694

39. C. M. L. Wu, C. M. T. Law, D. Q. Yu, L. Wang, "The Wettability and microstructure of Sn-Zn-Re alloys", J. Electron. Mater., 32 (2003) 63-69
40. J. Zhou, Y-S. Sun, F. Xue, *"Effect of Nd and La on surface tension and wettability of Sn-8Zn-3Bi solders",* Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 15 (2005) 1161-1165
41. Z. Xiao, S. Xue, Y. Hu, H. Ye, L. Gao, H. Wang, *" Properties and microstructure of Sn-9Zn lead-free solder alloy bearing Pr",* J. Mater. Sci: Mater. Electron., 22 (2011) 659-665
42. L. Zhang, J.-G. Han, Y-H. Guo, C-W. He, "*Properties of SnZn lead free solders bearing rare earth Y",* Sci. Technol. Welding and Joining, 17 (2012) 424-428
43. A. K. Gain, Y.C. Chan, A. Sharif, N.B. Wong, W.K.C. Yung, *"Interfacial microstructure and shear strength of Ag nano particle doped Sn-9Zn solder in ball grid array packages",* Microelectronics Reliability, 49 (2009) 746-753
44. A. K. Gain, Y. C. Chan, W. K. C. Yung, *"Effect of small Sn-3,5Ag-0,5Cu additions on the structure and properties of Sn-9Zn solder in ball grid array packages",* Mater. Sci. Engineering, 162 B (2009) 92-98
45. T. Fouzder, A. K. Gain, Y. C. Chan, A. Sharif, W. K. C. Yung, *"Effect of nano Al2O3 additions on the microstructure, hardness and shear strength of eutectic Sn-9Zn solder on Au/Ni metalized Cu pads",* Microelectronics Reliability, 50 (2010) 2051- 2058
46. C. Peng, J. Shen, H. Yin, *"Influences of ZrO2 nano-particles on the microstructures and microhardness of Sn8Zn1Bi–xZrO2/Cu solder joints",* J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2012, DOI 10. 1007/s10854-012-0711-z
47. A. T. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa, J. Vrestal, A. Zemanova, J. Vizdal, *"Atlas of phase diagrams for lead-free soldering"*, COST Action 531*,* Vol. 1, 2008
48. M. Hansen, K. Anderko, *"Constitution of binary Alloys"*, McGraw-Hill Inc., USA, 1985
49. H. Löffler, *"Structure and Structure Development in Al-Zn Alloys"*, Akademie Verlag, Berlin, 1995.
50. K. Nogita, S. Suenaga, S. D. McDonald, H. Tsukamoto, J. Read, T. Nishimura, *" Inhibition of cracking in Cu6Sn5 intermetallic compounds at Sn-Cu lead-free solders and Cu substrate interfaces",* http://www.nihonsuperior.co.jp/tech/pdf/paper_ICEP2009.pdf, 17.09.2012
51. N. Mookam, K. Kanalayasiri, J. Mater. Sci. Technol. 28 (2012) 53
52. http://www.eng.nus.edu.sg/EResnews/0606/rd/rd17.html, *"Calculations of Structural and Mechanical Properties of Cu_6Sn_5 from First Principles"*, 19.09.2012
53. H. Okamoto, *"Au-Zn (Gold-Zinc)",* J. Phase Equillibria and Diffusion, 27 (2006) 427
54. H. Okamoto, T.B. Massalski, "*The Au-Zn (Gold-Zinc) System",* Bull. Alloy Phase Diagrams, 10 (1989) 59-69
55. Pearson W. B. *"Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys"*, New York: Pergamon, 1967
56. P. Villars, L. D. Calvert. *"Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases"*, American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986
57. P. Nash, Y. Y. Pan, *"Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys"*, P. Nash, ed., ASM International, Materials Park, OH, 1991, 382-390
58. Srinivasa Thimmaiah*, "Synthesis, characterization and phase relations of zinc-rich phases in the binary systems platinum-zinc and nickel-zinc"*, Diss. Marburg/Lahn, 2005, http://archiv.ub.uni-marburg.de/diss/z2006/0103/pdf/dst.pdf
59. G. Nover, K. Schubert, *"The crystal structure of NiZn3.r",* J.Less-Common Met., 75 (1980) 51-63

60. W. Xiong, H. Xu, Y. Du, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Termochem. 35 (2011) 276-283, http://wenku.baidu.com/view/ad584320a5e9856a5612606b.html, 23.09.2012
61. H. Okamoto, *"Al-Au (Aluminium-Gold)",* J. Phase Equilibria, 12 (1991) 114
62. http://tptc.iit.edu/index.php?option=com_content&view=article&id=282&Itemid=123, 22.09.2012
63. P. Palade, F. E. Wagner, A. D. Jianu, G. Filoti, *"Electronic properties of gold-aluminium intermetallic compounds",* J. Alloys Comp., 353 (2003), 23-32
64. H. Xu, C. Liu, V. V. Silberschmidt, S. S. Pramana, T. J. White, Z. Chen, M. Sivakumar, V. L. Acoff, *"A micromechanism study of thermosonic wire bonding on aluminium pad",* J. Appl. Phys., 108 (2010) 113517-1
65. http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/physik/416, 08.06.2013
66. Landolt- Börnstein, *Group III, " Condensed Matter"*, Vol. 43 A10, 2011, p.49
67. H. Okamoto, *"Au-Zn (Gold-Zinc)",* J. Phase Equillibria and Diffusion, 27 (2006) 427 wie 53
68. D. Batalu, G. Cosmeleata, A. Aloman, *"Critical analysis of Al-Ni phase diagrams",* Metallurgia International, 11 (2006) 36-45
69. C. Hin, J. Lepinoux, J.B. Neaton, M. Dresselhaus, *"From the interface energy to the solubility limit of aluminium in nickel from first-principles and kinetic Monte-Carlo calculations",* Materials Science and Engineering B 176 (2011), 767-771
70. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *"Handbook of ternary Alloy Phase Diagrams"*, ASM International, Ohio, 1995, Vol.3
71. J. Drapala, A. Kroupa, B. Smetana, R. Burkovic, S. Lasek, J. Musiol, *"Study of Zn-Sn-Al alloys for high- temperature solders",* http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_09/Lists/Papers/137.pdf
72. B. Smetana, S. Zla, A. Kroupa, M. Zaludova, J. Drapala, R. Burkovic, D. Petlak, *"Phase transition temperature of Sn-Zn-Al system and their comparison with calculated phase diagrams",* J. Therm. Anal. Calorim.,110 (2012) 369-378
73. Y-C. Huang, S-W. Chen, C-Y. Chou, W. Gierlotka, *"Liquidus Projection and thermodynamic modeling of Sn-Zn-Cu ternary system",* J. Alloys Comp. 477 (2009) 283-290
74. J-Y. Wang, C-F. Lin, C.-M. Chen, *"Retarding the Cu_5Zn_8 phase fracture at the Sn-9 wt.% Zn/Cu interface",* Scripta Materialia 64 (2011) 633-636
75. W-K. Liou, Y-W. Yen, *"Phase equilibria of the Au-Sn-Zn ternary system and interfacial reactions in Sn-Zn/Au couples",* Intermetallics, 17 (2009) 72-78
76. S-W. Chen, C-M. Hsu, C-Y. Chou, C-W. Hsu, *"Isothermal Section of ternary Sn-Zn-Ni phase equilibria at 250 °C",* Progress in Natural Science:Materials International,21 (2011), 386-391
77. J. Chang, S-K. Seo, H.M. Lee, *"Phase equilibria in the Sn-Ni-Zn ternary system: Isothermal sections at 200 °C, 500 °C and 800 °C"*, J. Electron. Mater. 39 (2010) 2643-2652, DOI: 10.1007/s11664-010-1313-2
78. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, "*Handbook of ternary Alloy Phase Diagrams"*, ASM International, Ohio, 1995, Vol.4
79. V. Raghavan, *"Al-Cu-Zn (Aluminium-Copper-Zinc)",* J. Phase Equil. and Diff. 28 (2007) 183-188, DOI:10.1007/s11669-007-9025-x
80. P. Villars, L. D. Calvert, "*Pearson`s Handbook of Cristallographic Data for Intermetallic Phases"*, ASM International,1991, Vol. 1, p.791

81. G. Petzow, G. Effenberg, "*Ternary Alloys A Comprehensive Compendium of evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams"*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1992, Vol.5, p. 92-112
82. H. Xu, Y. Du, Y. Zhou, X. Zheng, W. Xiong, S. Liu, X. Su, F. Yin, *"Phase equilibria of the Al–Ni–Zn system at 340 °C",* Int. J. Mater. Res., 6 (2008), 644-649
83. Lexikon der Chemie in drei Bänden, Vol. 2, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 1999
84. http://www.uniterra.de/rutherford/tab_atr2.html, 23.09.2012
85. http://www.uni-protokolle.de/Lexikon/Elektronegativit%E4t.html, 23.09.2012
86. J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, *"Intermetallic Compounds*", Vol. 1, Principles, 1994, John Willey & Sons Ltd.
87. http://www.tu-chemnitz.de/physik/PHDS/de/forschung/heusler/heusler.php#top 18.10.2012
88. P. W. Atkins, J. de Paula, „*Physikalische Chemie*", Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 4.Auflage, 2006, 1116-1117
89. H. B. Hultgren, P. D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, "*Selected Values of the thermodynamic Properties of Binary Alloys"*, ASM Metals Park, OH, 1973 , p. 795-796
90. S-P. Yu, M-C Wang, M-H. Hon, *"Formation of intermetallic compounds at eutectic Sn-Zn-Al solder/Cu interface",* J. Mater. Res, 16 (2001) 76
91. H. Flandorfer, U. Saeed, C. Luef, H. Ipser, *"Interfaces in lead-free solder alloys: Enthalpy of formation of binary Ag-Sn, cu-Sn and Ni-Sn intermetallic compounds",* Thermochimica Acta DOI:10.1016/j.tca.2007.04.004, 19.10.2012
92. S. Murali, N. Shrikanth, C. J. Vath, "*An analysis of intermetallics formation of gold and copper ball bonding on thermal aging*", III Mat. Res. Bull, 38(2003) 637, http://www.docin.com/p-233493354.html, 19.09.2012
93. P. Nash, O. Kleppa, "*Composition dependence of the enthalpies of formation of NiAl",* J. Alloys Comp. 321 (2001) 228-231
94. G. V. Raynor, C. R. Faulkner, J. D. Noden, A. R. Harding, *"Ternary alloys formed by aluminium, transition metals and divalent metals",* Acta Metall. 1 (1953) 637- 638
95. A. K. Niessen, A. R. Miedema, F. R. de Boer, R. Boom, *"Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals V. Alloys of Nickel",* Physica B 152 (1988) 303-346
96. U. R. Evans, "*The corrosion and oxidation of metals: Scientific principles and practical applications", London, Edward Arnold, 1960*
97. F. Z. Chrifi-Alaoui, M. Nassik, K. Mahdouk, J. C. Gachon, "*Enthalpies of formation of the Ni-Al intermetallic compounds",* J. Alloy and Comp. 364 (2004) 121-126
98. K. Rzyman, Z. Moser, *"Enthalpies of formation of Ni3Al: Experiment versus theory"*, J. Phase Equilibria, 17 (1996)173
99. A. Debski, W. Gasior, Z. Moser, R. Major, *"Enthalpy of formation of intermetallic phases from the AuSn system",* J. Alloys Comp., 491 (2010) 173
100. C. C. Theron, O. M. Ndwandwe, J. C. Lombaard, R. Pretorius, "*First phase formation at interfaces: Comparison between Walser-Bené and effective heat of formation model",* Mater. Chem. Phys. 46 (1996) 238-247
101. John Askill, *"Tracer Diffusion Data for Metalls, Alloys, and simple Oxides"*, IFI/ PlenumData Corporation, New York, 1970
102. P. W. Atkins, J. de Paula, *"Physikalische Chemie"* , Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 4. Auflage, 2006, 855-859
103. www.physik.uni-augsburg.de/ferdi/skript/teil1/node57.html, 20.03.2012

104. www.brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/PrommrichAnjalnes/diss.pd, 20.03.2012
105. H. Schmalzried, *„Festkörperreaktionen-Chemie des festen Zustandes“,* Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Berger, 1971
106. V. I. Dybkov, *“Reaction, Diffusion and solid state chemical kinetics”*, IPMS Publications Kyiv, Ukraine,2002
107. EBSD- Electron Backscatter Diffraction- Educational website, http://www.ebsd.com/, 08.01.2013
108. aluMATER, http://aluminium.matter.org.uk/content/html/ger/default.asp?catid=100&pageid=1039432491, 15.05.2013
109. http://www.uni-saarland.de/fak8/wwm/praktika/PR_Methodik_I/MeI%20Anleitung%20V6%20-%20Texturmessung.pdf, 15.05.2013
110. www.krist.uni-freiburg.de/studium/Praktikum/Praktikum_Manuskripte/EBSD/EBSD.pdf, 15.05.2013
111. Jürgen Villain, *„Werkstofftechnik“,* Vorlesungsskript, 2013
112. G. M. Pharr, W. C. Oliver, *“Measurment of Hardness and elastic modulus by instrumental Indentation: Advances in understanding and refinement to methodology”,* J. Mater. Res. 19 (2004) 3-20
113. G. M. Pharr, W. C. Oliver, *“An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”,* J. Mater. Res. 7 (1992) 1564-1583
114. A. C. Fischer-Cripps, “*Nanoindentation*”, Mechanical Engineering Series1, 2011, Springer Science + Business, 3. Edition
115. B. Wolf, *“Inference of mechanical properties from Instrumented depth sensing indentation at tiny loads and indentation depths”,* Cryst. Res. Technol., 35 (2000) 377-399
116. W. H. Müller, H. Worrack, J. Sterthaus, J. Villain, J. Wilden, A. Juritza, *“How to extract continuum materials properties for (lead-free) solders from tensile tests and nanoindentation experiments”,* Microsystem Technologies, Springer, Berlin/Heidelberg, Vol 15 (2009) 45-55
117. Alexander Häse: *“Miniaturmessverfahren zur Bestimmung mechanischer Kennwerte von Lotwerkstoffen aus der Mikroelektronik“*, Dissertation TU Berlin, 2006
118. J. Villain, U.Corradi, C.Weippert, S. Klima, M. Meeh, S. Golling, *”Determination of mechanical properties of differently oriented β-tin crystals in small solder joints and small tensile specimens using EBSD and nano hardness measurements”,* IEEE Electronics Packaging Technology Conference, 2007. EPTC 2007,356 – 359
119. G. Cao, X. Chen, *“The size effect of nanoindentation on ZnO nanofilms”,* J. Appl. Phys., 102 (2007) 123513
120. Y. Huang, F. Zhang, K.C. Hwang, W.D. Nix, G.M. Pharr, G. Feng, “*A model of size effects in nano-indentation”,* J. Mech. Phys. Solids, 54 (2006) 1668-1686
121. J. J. Vlassak, W.D. Nix, *“Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments”,* J. Mech. Phys. Solids, 42 (1994) 1223-1245
122. Y-L. Shen, J-M. Song, C-W. Su, IEE Electronic, “*Nanoindentation analysis of interfacial IMCs in electronic solder joints”,* Materials and Packaging, 2008. EMAP 2008. International Conference on,Date 22-24 Oct. 2008
123. F. H. Huang, H. B. Huntington, *“Diffusion of Sb^{124}, Cd^{109}, Sn^{113}, and Zn^{65}in tin”,* Phys. Rev. B, 9 (1974) 1479-1488

124. C-M. Chen, C-H Chen, *"Interfacial Reactions between Eutectic SnZn Solder an Bulk or thin-Film Cu Substrate",* J. Electron. Mater. 36 (2007) 1363-1371, DOI:10.1007/s1 1664-007-0226-1
125. C-M. Chen, C-H. Chen, C-P.Lin, W-C. Su, *"Morphological Evolution of the reaction product at the Sn-9wt. %Zn/thin-film Cu interface",* J. Electron. Mater. 37(2008)1605-1610
126. C-H. Chen, C-P. Lin, C-M. Chen, *"Effect of Cu thickness on the evolution of the reaction products at the Sn-9 wt.% Zn solder/Cu interface during reflow",* J. Electron. Mater. 38 (2009) 61-69
127. B. F. Dyson, T. R. Anthony, D. Turnbull, *" Interstitial diffusion of copper in tin",* J. Appl. Phys. 38 (1967) 3408-3409
128. B. Chao, S-H. Chae, X. Zhang, K-H. Lu, J. Im, P. S. Ho, "*Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu-Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing",* Acta Mater. 55 (2007) 2805-2814
129. H.T. Chen, C.Q. Wang, C. Ya) and Y. Huang, *"Effects of solder volume on formation and redeposition of Au containing intermetallics in Au/Ni-SnAgCu-Ni(P) solder joints",* J. Electron. Mater. 36(2007) 33-39
130. L. C. Shiau, C. R. Kao, *"Reactions between Sn-Ag-Cu lead-free solders and the Au/Ni surface finish in advanced electronic packages",* Soldering and Surface Mount Technology, 14 (2002) 25-29
131. T. Laurila, V. Mattila, J. K. Kivilahti, *"Analysis of the redeposition of AuSn4 on Ni/Au contact pads when using SnPbAg, SnAg, and SnAgCu solders",* J. Electron. Mater., 34 (2005) 103-111
132. A. Minor, J. Morris, *"Growth of a Au-Ni-Sn intermetallic compound on the solder-substrate interface after aging",* Metall. Mater. Trans. 31A (2000) 798-800,
133. S-C. Chang, S-C. Lin, K-C. Hsieh, *"The formation and growth of intermetallic compounds in Sn-Zn and Sn-Zn-Al solder with Ni/Au surface finish",* J. Electron. Mater. 35 (2006), 399-405
134. D-G. Kim, S-B. Jung, *"Intermetallic compound formation and growth kinetics in flip chip joints using Sn–3.0Ag–0.5Cu solder and Ni–P under bump metallurgy",* Mater. Trans., 46 (2005) 1295 – 1300
135. A. Kumar, M. He, Z. Chen, "*Barrier properties of thin Au/NiP under bump metallisation for Sn-3,5Ag solder",* Surface&Coatings Technology 198 (2005) 283-286
136. T. Laurila, V. Vuorinen, *"Combined Thermodynamic-Kinetic Analysis of the Interfacial Reactions between Ni Metallization and Various Lead-Free Solders",* Materials, 2009, 1796-1834; doi:10.3390/ma2041796
137. Y. Chonan, T. Komiyama, J. Onuki, R. Urao, "*Influence of P content in electroless plated Ni-P alloy film on interfacial structures and strength between Sn-Zn solder and platedAu/Ni-P alloy film",* Mater. Trans. 43 (2002) 1887-1890
138. Y. H. Xia, Y. K. Jee, J. Yu, T.Y. Lee, *"Effect of aluminum concentration on the interfacial reactions of Sn-3.0Ag-xAl solders with copper and ENIG metallizations",* J. Electron. Mater. 37 (2008) 1858-1862
139. *Y*-L. Kuo, K-L. Lin, *"The Kinetics of interfacial interaction between eutectic SnZn9 solder and Nickel",* IEEE 2011, Internacional Symposium on advanced Packaging Materials,
140. C-H. Wang, H-H. Chen, P-Y. Li, P-Y. Chu, *"Kinetic analysis of Ni_5Zn_{21} growth at the interface between Sn-Zn solders and Ni",* Intermetallics, 22 (2012) 166-175
141. T. R. Bieler, H. Jiang, L. P. Lehman, T. Kirkpatrick, E .J. Cotts, B. Nandagopal, *"Influence of Sn grain size and orientation on the thermomechanical response and reliability of Pb-free solder joints",* IEEE Trans. Comp. Packaging Technol., 31 (2008), 370-381

142. A. LaLonde, D. Emelander, J. Jeannette, C. Larson, W. Rietz, D. Swenson, and D. W. Henderson, *"Quantitative metallography of β-Sn dendrites in Sn3.8Ag0.7Cu ball grid array solder balls via electron backscatter diffraction and polarized light microscopy",* J. of Electronic Mater., 33, (2004) 1545-1549
143. B. Arfaei, Y. Xing, J. Woods, J. Wolcott, P. Tumne, P. Borgesen, E. Cotts, *"The Effect of Sn grain number and orientation on the shear fatigue life of SnAgCu solder joints",* IEEE Electronic Comp. Technol. Conference 2008, 459-465
144. A. H. Almasri, G. Z. Voyiadjis, *"Nano-indentation in fcc metals: experimental study",* Acta Mater., 209 (2010) 1-9
145. Y. Chen, G. Meng, J. Sun, *"Analysis of Sn-9Zn/Cu solder joints mechanical properties using nano indentation",* Electronic Components and Mater. 30 (2011) 65-67
146. H. Wang, S.Xue, W. Chen, X. Liu, J. Pan, « *Investigations of Sn-9Zn-Ag-Ga-Al-Ce solder wetted on Cu, Au/Ni/Cu and Sn-plated Cu substrates »,* Welding J., 89 (2010) 249- 255
147. C-M. Chen, C-H. Chen, *"Interfacial Reactions between Eutectic SnZn Solder an Bulk or thin-Film Cu Substrate",* J. Electron. Mater. 36 (2007) 1363-1371, DOI:10.1007/s1 1664-007-0226-1
148. C-Y. Lee, J-W. Yoon, Y-J. Kim, S-B. Jung, *"Interfacial Reactions and joint reliability of Sn-Zn9 solder on Cu or electrolytic Au/Ni/Cu BGA substrate",* Microelectronic Engineering, 82 (2005) 561-568
149. T.-C. Chang, M-H. Hon, M.-C. Wang, *"Morphology and Phase Transformation at a Solder Joint in a Solid-State Reaction",* Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (2004) J4-J8
150. H. Z. Huang, X. Q. Wei, L. Zhou, X. D. Liu, G. L. Guo, *"Effects of Zn concentration on wettability of Sn-Zn alloy on Cu and on the interfacial microstructure between Sn-Zn alloy and Cu",* Acta Metallurgica Sinica (Engl. Lett.) 19 (2006) 251-257
151. T-C. Chang, M-C. Wang, M- H. Hon, *"Effect of aging on the growth of IMC at the interface of Sn-9Zn-xAg/Cu substrates",* J. Cryst. Growth, 250 (2003) 236-241
152. T-C. Chang, M-C Wang, M.- H. Hon, "*Growth and morphology of the intermetallic compounds formed at the Sn-9Zn-2,5Ag/Cu interface" ,* J. Alloys Comp., 402 (2005) 141-148
153. R. Mayappan, R. A. Zaman, Z. A. Abidin, A-F. Alias, M.N.Derman, *"Growth of CuZn5 and Cu5Zn8 intermetallic compounds in the Sn-9Zn/Cu joint during liquid state aging",* Advanced Mat. Res., 173 (2011) 90-95
154. R. Mayappan, Z. A. Ahmad, "*Effect of Bi addition on the activation energy for the growth of Cu_5Zn_8 intermetallic in the Sn-Zn lead-free solder*", Intermetallics, 18 (2010) 730-735
155. J. Madeni, S. Liu, T. Siewert, *"Intermetallics formation and growth at the interface of tin-based solder alloys and copper substrates",* 2nd International Brazing and Soldering Konference (ISBC) February 17-19, 2003, San Diego, California
156. C. S. Lee, F.S. Shieu, *"Growth of Intermetallic compounds in the SnZn/Cu joint",* J. Electron. Mater.,35 (2006) 1660-1664
157. I. Shohji, T. Nakamura, F. Mori, S. Fujiuchi, *"Interface Reactions and mechanical Properties of lead-free Sn-Zn alloy/Cu joints",* Mater.Trans., 45 (2002) 1797-
158. H-J. Lin, T-H. Chuang, *"Intermetallic reactions in reflowed and aged Sn-9Zn solder ball grid array packages with Au/Ni/Cu and Ag/Cu pads",* J. Electronic Mat. 35 (2006) 154
159. S-C. Chang, S-C. Lin, K-C. Hsieh, *"Phase reaction in Sn-9Zn solder with Ni/Au surface finish bond-pad at 175 °C ageing",* J. Alloys Comp., 428 (2007) 179-184

160. C-W. Huang, K-L Lin, *"Interfacial reactions of lead-free Sn-Zn based solders on Cu and Cu plated electroless Ni-P/Au layer under aging at 150 °C",* J. Mater. Res., 19 (2004) 3560-3568
161. W-K. Liou, Y-W. Yen, K-D. Chen*," Interfacial reactions between SnZnCu lead-free solders and the Au substrate"* , J. Alloys Comp., 479 (2009) 225-229
162. T. Sugizaki, H. Nakao, T. Kimura, T. Watanabe, *"BGA Jointing Property of Sn-8,8 mass% Zn and Sn8.0mass%Zn-3,0mass% Bi solder on electroless Nickel-Phosphorus/immersion gold plated substrates",* Mater. Trans., 44 (2003) 1790-1796
163. J-W. Yoon, H-S. Chun, S-B. Jung, *"Interfacial reactions and mechanical characterization of eutectic Sn-Zn/ENIG solder joints during reflow and aging",* Mater. Trans. 46 (2005) 2386-2393
164. J-W. Yoon, S-B. Jung, "*Solder joint reliability evaluation of Sn-Zn/Au/Ni/Cu ball-grid-array package during aging",* Mater. Sci. eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Proces., 452-453 (2007) 46-54
165. L. Snugovsky, P. Snugovsky, D. D. Perovici, J. W. Rutter, *"Formation of intermetallic compounds with Sn-Zn-Al solder on copper and electroless nickel-immersion gold substrates",* Mater. Sci. Technol., 23 (2007) 1161-1166
166. K. S. Kim, K. W. Ryu, C.H. Yu, J.M. Kim, *"The formation and growth of intermetallic compounds and shear strength at Sn-Zn solder/Au-Ni-Cu interfaces",* Microelectron. Reliab. 45 (2005) 647-655
167. L-Y. Hsiao, G-Y. Jang, K-J. Wang, J-G. Duh, *"Inhibiting $AuSn_4$ formation by controlling the interfacial Reaction in solder joints",* J.Electron. Mater. 36 (2007) 1476-1482
168. O. Kubaschewski, E. l. l. Evans, Metallurgical Termochemistry, Pergamon Press Ltd. London New York, 1979, p.346
169. G. Neumann, P. Reimers, D. Bartdorf, *"Calculation of the activation energy of self-diffusion in Aluminium from impurity diffusion data",* Z. Phys. Chem., 97 (1975) 23-28
170. G.A. Shirn, E. S. Wajda, H. B. Huntington, *"Self-diffusion in Zink",* Acta Metallurgica, 1 (1953) 513-518
171. K-L. Lin, H-M. Hsu, *"Sn-Zn-Al Pb-free solder- An inherent barrier solder for Cu contact",* J. Electron. Mater., 30 (2001) 1068-1072
172. M-C. Wang, S.P. Yu, T-C. Chang, M-H. Hon, *"Kinetics of intermetallic compound formation at 91Sn-8,55Zn-0,45Al lead-free solder alloy/Cu interface",* J. Alloys Comp. 381 (2004) 162-167
173. W. Lojkowski, H-J. Fecht, *"The structure of interkristalline interfaces",* Progress in Mat. Science, 45 (2000) 339-568
174. Y. H. Xia, Y.K. Jee, J. Yu, T.Y. Lee, *"Effect of aluminum concentration on the interfacial reactions of Sn-3.0Ag-xAl solders with copper and ENIG metallizations",* J. Electron. Mater. 37 (2008) 1858-1862
175. M. Katajima, T. Shono, *"Reliability study of new SnZnAl lead-free solders used in CSP packages",* Microelectron. Reliab. 45 (2005) 1208-1214,
176. L. Jiang, H. Jiang, N. Chawla, *"The effect of crystallographic Orientation on the mechanical behavior of Cu6Sn5 by micro pillar compression testing",* J. Electron. Mater. 41 (2012) 2083-208*8*
177. A. V. Korznikov, G. Tram, O. Dimitrov, G. F. Korznikova, S. R. Idrisoya, Z. Pakiela, *"The mechanism of nanocrystalilne structure formation in Ni3Al during severe plastic deformation",* Acta Mater., 49 (2001) 663-671
178. H. Baiyun, Q. Xuanhui, W. Jinhai, L. Changming, *"Plastic deformation of TiAl intermetallics with Mn addition",* Trans. Of Non Ferrous Soc.,2 (1992) 61-64

179. I. Tsai, L. J. Tai, S. F. Yen, T. H. Chuang, R. Lo, T. Ku, E. Wu, *»Identification of mechanical properties of intermetallic compounds on lead-free solder »* IEEE, Electronic Compoments and Technology, 2005, 687-691
180. K. M. Kumar, V. Kripesh, L. Shen, K. Zeng, A. A.O. Tay, "*Nanoindentation study of Zn-based Pb free solders used in fine pitch intrconnect applications",* Mater. Sci. Eng. , A 423 (2006), 57-63
181. J-M. Song, Y-L. Shen, C-W. Su, Y-S. Lai, Y-T. Chiu, "*Strain rate dependence on nanoindentation responses of interfacial intermetallic compounds in electronic solder joints with Cu and Ag substrates",* Mater. Trans. 50 (2009), 1231-1234
182. W. H. Müller, H. Worrack, M. Sbeiti, *"The influence of creep effects on the determination of local material parameters",* IEEE 2010, Electronic Packiging Technology Conference, 2010, 292-297
183. CSM Instruments, Advanced mechanical surface testing, Applications, 22 (2006), *"Investigation of creep behavior using micro or nano indentation tester (MHT/NHT)"*
184. Jens Sterthaus, **"***Parameteridentifikation an metallischen Werkstoffen basierend auf numerischen Simulationen und instrumentierter Eindringprüfung"*, Dissertation TU Berlin, 2008
185. S. C. Yang, C. R. Kao, "*Massive Spalling of intermetallics in solder joints: a general phenomenon that can occur in multiple solder-substrate systems",* IEEE Electronic Components and Technology Conference, 2007, 1825-1830