Einfluss des Phosphors auf die Phasenbildung und das Phasenwachstum bei chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und schablonengedruckten Mikrolotkontakten

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin
Sabine Nieland
aus Gotha

Von der Fakultät III-Prozesswissenschaften
Bereich Werkstoffwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Walter Reimers
Berichter:	Prof. Dipl.-Ing. Wolfgang Bergmann
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. Günther Frohberg
Berichter:	Prof. Dr.-Ing. Herbert Reichl

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04.07.2002

Berlin 2002
D 83

Abstract

Nieland, Sabine

Einfluss des Phosphors auf die Phasenbildung und das Phasenwachstum bei chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und schablonengedruckten Mikrolotkontakten

Neben der stetigen Verkleinerung der Lotkontakte werden elektronische Bauteile immer mehr bei erhöhten Betriebstemperaturen eingesetzt. Dies hat zur Folge, dass die thermische Stabilität des gesamten Lotkontaktes als Zuverlässigkeitsaspekt an Bedeutung gewinnt. Zum einen spielt die thermische Veränderung jeder einzelnen Komponente, z.B. der Unterbumpmetallisierung (Nickelbumps), eine Rolle als auch thermisch aktivierte Prozesse zwischen den Komponenten wie die Diffusion von Unterbumpmetallisierungsmaterial ins Lot. Hierbei kann es zum Ablegieren der Unterbumpmetallisierung (UBM) und zur intermetallischen Phasenbildung an der Grenzfläche UBM/Lot kommen. Beides beeinflusst die Funktion des Lotkontaktes sowohl einen mechanischen Halt zwischen Chip und Schaltungsträger als auch einen elektrischen Kontakt über die gewünschte Betriebzeit zu gewährleisten.

In der vorliegende Arbeit werden die Mikrostruktur und ausgewählte Eigenschaften von chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und deren Struktur- und Eigenschaftsveränderungen bei Temperatureinwirkungen im Rahmen der Aufbau- und Verbindungstechnik von elektronischen Komponenten diskutiert. Die Mikrostruktur der Nickelbumps hat einen Einfluss auf die Reaktion mit dem Lotmaterial, da sich die Struktur der Nickelbumps auf den Transport von Nickel in das Lot auswirkt. Es werden Experimente vorgestellt, aufgrund deren Ergebnisse ein Modell über den Zusammenhang zwischen phosphorbedingter Mikrostruktur der Nickelbumps, Diffusionsmechanismus des Nickels ins Lot und intermetallischem Phasenwachstum entwickelt wurde.

Für drei ausgewählte Lote (PbSn63, PbSn5 und SnAg3,5) werden anhand von experimentell ermittelten Phasenwachstumsraten, Ablegierraten der Ni/P-Bumps und Aktivierungsenergien für die Phasenbildung und das Phasenwachstum die Reaktion von Nickelbumps mit schablonengedruckten Lotbumps verifiziert und die Abhängigkeit der Reaktionen von der Lotzusammensetzung dargestellt. Aus den experimentellen Daten wurden Phasenwachstumsmodelle für die drei ausgewählten Lote erarbeitet, die eine Vorstellung über den Einfluss der Temperatur und Zeit bei isothermer Lagerung bieten. Die Ergebnisse können die Basis für neue Zuverlässigkeitssimulationen sein.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Ablegierung der Unterbumpmetallisierung und die intermetallische Nickel-Zinn-Phasenbildung für zinnreiche Lote wie SnAg3,5-Lot im Vergleich zu bleihaltigen Loten signifikant sind. Mit dem Einsatz bleifreier Lote als Alternative zu bleihaltigen und der Verwendung von elektronischen Bauteilen bei erhöhten Betriebstemperaturen müssen thermisch aktivierte Prozesse als Zuverlässigkeitseinflüsse berücksichtigt werden. Bei der Verwendung von bleifreien Loten liegen hier Optimierungsmöglichkeiten zur Beeinflussung der Zuverlässigkeit von Mikrolotsystemen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	**Einleitung**	**4**
2	**Zum derzeitigen Stand der Zuverlässigkeit von Lotkontakten**	**7**
2.1	Technologische Aspekte	7
	2.1.1 Schaltungsträgerseite	7
	2.1.2 Chipseite	7
	2.1.3 Flipchip-Kontaktierung	9
2.2	Überblick über bisherige Arbeiten zur Phasenbildung und Phasenwachstum bei Lotkontakten	10
	2.2.1 Kombination Kupfermetallisierung/zinnhaltiges Lot	10
	2.2.2 Kombination Nickelmetallisierung/zinnhaltiges Lot	12
	2.2.3 Kombination Nickel/Phosphor-Metallisierung/zinnhaltiges Lot	14
	2.2.4 Weitere Zuverlässigkeitsaspekte bei Nickel/Phosphor-Metallisierungen	15
3	**Chemische Nickelabscheidung**	**17**
3.1	Allgemeine Bedeutung der chemischen Nickelabscheidung	17
3.2	Prozessablauf der chemischen Nickelabscheidung auf Halbleiterstrukturen	18
4	**Untersuchung der Mikrostruktur und Eigenschaften der Nickelbumps nach der Abscheidung und nach unterschiedlichen Temperatureinwirkung**	**27**
4.1	Programm zur Untersuchung von unbeloteten Nickelbumps	27
4.2	Mikrostruktur nach der Abscheidung	28
	4.2.1 Herstellung amorpher Strukturen	28
	4.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)	29
	4.2.2.1 REM-Untersuchungen an ganzflächigen Ni/P-Schichten	29
	4.2.2.2 REM-Untersuchungen an Ni/P-Bumps	31
	4.2.3 Untersuchungen von Ni/P-Strukturen mittels Röntgendiffraktometrie	35
	4.2.4 Untersuchungen von Ni/P-Strukturen mittels Thermischer Analyse	38
	4.2.4.1 Differenzwärmestromkalorimetrie (DSC) an ganzflächigen Ni/P-Schichten	38
	4.2.4.2 DSC-Untersuchungen an Ni/P-Bumps	39
	4.2.5 Untersuchungen von Ni/P-Strukturen mit thermomechanischer Analyse	40
	4.2.6 Scherfestigkeit von Ni/P-Bumps nach der Abscheidung	42
	4.2.7 Untersuchung der Härte von Ni/P-Bumps	43
	4.2.8 Untersuchung des spezifischen elektrischen Widerstands	44
	4.2.9 Zusammenfassende Bewertung des Ausgangszustands	44
4.3	Mikrostruktur von Ni/P-Bumps nach kurzer Temperatureinwirkung	46
	4.3.1 Thermoanalytische Untersuchungen	46

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Querschliffen..... 49
4.3.3 Härte von Ni/P-Bumps nach kurzer Temperatureinwirkung..... 50
4.3.4 Scherfestigkeit von Ni/P-Bumps nach kurzer Temperatureinwirkung..... 51
4.4 Mikrostruktur von Ni/P-Bumps nach langer Temperatureinwirkung.... 52
4.4.1 Thermische Analyse von Ni/P-Strukturen nach langer Temperatureinwirkung..... 52
4.4.2 Härte von Ni/P-Bumps nach langer Temperatureinwirkung..... 53
4.4.3 Scherfestigkeit von Ni/P-Bumps nach langer Temperatureinwirkung..... 53
4.4.4 Schliffuntersuchungen von Ni/P-Bumps nach langer Temperatureinwirkung..... 53
4.5 Zusammenfassende Betrachtung der Strukturbeeinflussung..... 54

5 Untersuchung der Phasenbildung und des Phasenwachstums zwischen chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und Lot 55

5.1 Hauptuntersuchungsprogramm..... 55
5.2 Reaktion von Ni/P-Bumps mit dem Lotmaterial..... 57
5.2.1 Reaktion zwischen Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot..... 57
5.2.1.1 Lotzusammensetzung..... 57
5.2.1.2 Einfluss des Belotungsprozesses auf die Phasenbildung..... 58
5.2.1.3 Lotpasten..... 60
5.2.1.4 Bildung intermediärer Phasen durch Flüssig-Fest-Reaktion von Ni/P-Bumps mit PbSn63-Lot..... 61
5.2.1.5 Einfluss der Umschmelzparameter auf die Phasenbildung..... 64
5.2.1.6 Einfluss des Flussmittels auf die Phasenbildung..... 66
5.2.1.7 Wachstum intermediärer Phasen durch isotherme Lagerung für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot..... 69
5.2.1.8 Zusammenfassung der Schichtdickenuntersuchung für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot bei Lagerungstemperaturen 85°C-175 °C..... 75
5.2.1.9 Einfluss der Metallisierungszusammensetzung auf die Phasenbildung zwischen Nickel und PbSn63-Lotpaste..... 80
5.2.2 Reaktion zwischen Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot..... 83
5.2.2.1 Bildung intermediärer Phasen durch Flüssig-Fest-Reaktion von Ni/P-Bumps mit PbSn5-Lot..... 83
5.2.2.2 Wachstum intermediärer Phasen bei isothermer Lagerung für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot..... 85
5.2.2.3 Zusammenfassung der Schichtdickenbestimmung für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot bei Lagerungstemperaturen 125°C-250 °C..... 91
5.2.3 Reaktion zwischen Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot..... 94
5.2.3.1 Lotzusammensetzung SnAg3,5..... 94
5.2.3.2 Bildung intermediärer Phasen durch Flüssig-Fest-Reaktion von Ni/P-Bumps mit SnAg3,5-Lot..... 94

5.2.3.3 Einfluss der Umschmelzparameter auf die Phasenbildung für die Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot..... 96
5.2.3.4 Wachstum intermediärer Phasen bei isothermer Lagerung für die Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot..... 97
5.2.3.5 Zusammenfassung der Schichtdickenbestimmung für die Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5 bei Lagerungstemperaturen 85°C-200 °C..... 101
5.3 Vergleich der Phasenbildung in Abhängigkeit von der Lotzusammensetzung..... 103
5.3.1 Vergleich des Zustands nach der Belotung 103
5.3.2 Vergleich des Zustands nach isothermer Lagerung..... 104

6 Phasenwachstumsmodelle 106

6.1 Modell für den Zusammenhang zwischen Mikrostruktur der Ni/P-Bumps und der Bildung von Nickel-Zinn-Phasen..... 106
6.2 Phasenwachstumsmodell für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot..... 107
6.3 Phasenwachstumsmodell für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot..... 109
6.4 Phasenwachstumsmodell für die Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot..... 110

7 Anwendungsrelevante Aspekte der Ergebnisse zur Phasenwachstumskinetik bei beloteten Ni/P-Bumps 112

7.1 Phosphor im Nickelbump..... 112
7.2 Zuverlässigkeit der Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot.... 113
7.3 Zuverlässigkeit der Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot..... 113
7.4 Zuverlässigkeit der Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot... 114

Literaturverzeichnis 115

Anhang 130

1 Einleitung

Der hohe Marktdruck führt zu immer neueren, leichteren und kleineren Elektronikprodukten mit zunehmend höherer Funktionalität. Erreicht wird dies durch einen permantenen Trend zur Miniaturisierung in der Aufbau- und Verbindungstechnik von elektronischen Bauteilen. Speziell für Lötverbindungen hat die ständige Verkleinerung der Lötkontakte zur Folge, dass der Einfluss intermetallischer Phasen zwischen Lot und der darunterliegenden Metallisierung auf die Lebensdauer der Verbindung immer größer wird. Die Reaktion zwischen Lot und Metallisierung wird daher als wichtige Einflussgröße für die Gesamtzuverlässigkeit elektronischer Bauteile angesehen. Lotverbindungen können sich durch thermisch aktivierte Prozesse so verändern, dass das elektrische und mechanische Verhalten negativ beeinflusst wird. Besonders in Verbindung mit sehr kleinen Lotvolumina, wie sie bei der Flipchip-Technik ungehäuster Chips vorkommen, können Geometrieänderungen des Kontaktes durch intermetallische Phasenbildung sogar die Schädigung des Kontaktes bewirken. Kommt es zur Bildung intermetallischer Phasen, kann an der Grenzfläche von Lot und intermetallischer Phase die Risseinleitung bei zyklischer thermomechanischer Belastung beginnen und die gesamte Lotverbindung zerstört werden.

Das Löten ist die wichtigste Technik zum Verbinden der Anschlussstrukturen von Bauelementen und Verdrahtungsträgern für den Aufbau elektronischer Baugruppen. Bei der Montage ungehäuster Halbleiterbausteine nimmt das Löten als sogenanntes Flipchip-Löten eine besondere Stellung ein, da diese Kontaktierungstechnik ein großes Potential zur weiteren Miniaturisierung elektronischer Bauteile und zur Produktionskostensenkung aufweist. Beim Flipchip-Löten wird ein Chip und ein Schaltungsträger über sogenannte Lotbumps, die vorher auf den Chip aufgebracht wurden, in einem einzigen Schritt miteinander elektrisch verbunden.

Heute ist es beim Flipchip-Löten üblich, sowohl die Kupferleiterbahnen auf dem Schaltungsträger als auch die Aluminiumleiterbahnen auf der Halbleiterseite mit einer zusätzlichen Metallschutzschicht zu versehen. Auf der Schaltungsträgerseite sind nasschemische Verfahren zur Abscheidung der Metallisierung Stand der Technik, da sich diese durch eine hohe Koplanarität auszeichnen. Das ist eine wesentliche Voraussetzung zum Aufbau von Strukturen mit feinsten Anschlussraster. Eine abschließende Oberflächenveredlung z.B. mit einer chemisch abgeschiedenen Nickel-Gold-Schicht gewährleistet einen ausreichenden Oxidationsschutz des Kupfers und somit den Erhalt der Lötbarkeit bis zu einem Jahr bei Lagerung an Luft.

Auf der Halbleiterseite ist es durch zusätzliche Oberflächenveredlung der Aluminiumanschlussstellen erst möglich, Lotdepots aufzubringen. Mitte der neunziger Jahre wurde an der Technischen Universität Berlin in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) Berlin das Verfahren der chemischen Vernickelung der Kupferanschlussflächen der Schaltungsträgerseite für die Aluminiumkontaktflächen der Halbleiterseite modifiziert. Beim sogenannten „Nickelbumpingprozess“ werden die auf dem Halbleiter befindlichen Anschlussstellen, die Aluminiumbondinseln, so vorbehandelt, dass eine selektive Vernickelung möglich ist. Die so entstandenen Strukturen werden als Nickelbumps oder als Unterbumpmetallisierung bezeichnet. Aufgrund der Verwendung von Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel bei der chemischen Vernickelung weisen die Nickelstrukturen einen Phosphorgehalt von ca. 8 Gew.-% P. Zu beachten ist, dass der Phosphorgehalt einen Ein-

fluss auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Ni/P-Schicht hat. Ab einem Phosphorgehalt von 8 Gew.-% P kann die Mikrostruktur einer chemisch abgeschiedenen Ni/P-Schicht als amorph bezeichnet werden. Der amorphe Zustand ist metastabil. Bei thermischer Aktivierung kann es zur Kristallisation kommen. Diese thermische Aktivierung wird zum Teil beim Löten erreicht. Die Auswirkung der Kristallisation auf die Zuverlässigkeit des elektronischen Bauteils wurde bisher noch nicht untersucht. Des weiteren reagiert sowohl beim Löten als auch bei höheren Betriebstemperaturen der Lotbump mit der Unterbumpmetallisierung. Es bilden sich an der Grenzfläche Lot/Unterbumpmetallisierung intermetallische Nickel-Zinn-Phasen, deren Wachstum noch nicht ausreichend quantifiziert ist. Es existieren auch keine Aussagen über die Rolle des Phosphors auf Nickel-Zinn-Phasenbildung und das Wachstum dieser intermetallischen Phasen sowie auf die Zuverlässigkeit der Kombination Lot/Unterbumpmetallisierung.

Es ist Ziel dieser Arbeit, den Einfluss des Phosphors auf die Reaktion und das Phasenwachstum zwischen chemisch abgeschiedenen Nickelbumps und Loten unterschiedlichen Zinngehalten, die mittels Schablonendruckverfahren von Lotpaste erzeugt wurden, aufzuzeigen. Hierfür werden Modelle für die Phasenbildung für die ausgewählten Lotkombinationen entwickelt.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden zunächst Untersuchungen an Nickelstrukturen nach der chemischen Abscheidung und nach Temperatureinwirkung vorgestellt.

Die Hauptuntersuchungen zur Phasenbildung und zum Phasenwachstum wurden für die Reaktion zwischen chemisch abgeschiedenen Nickelbumps und PbSn63-Lotbumps durchgeführt. Auf den Untersuchungsergebnissen basiert das entwickelte Phasenbildungsmodell für dieses Schichtsystem. Das Phasenbildungsmodell umfasst weiterhin die Einbeziehung des Zusammenhangs der phosphorkonzentrationsbedingte Mikrostruktur der Nickel-Phosphor-Metallisierung, des Nickeldiffusionsmechanismus und der Phasenwachstumskinetik.

Für das Hochtemperaturlot PbSn5 wird der Einfluss der Änderung der Mikrostruktur von chemisch abgeschiedenen Nickelschichten auf die Zuverlässigkeit und die Hochtemperatureignung diskutiert. Die Reaktion zwischen den Nickelbumps und dem PbSn5-Lot sowie das Wachstum der Reaktionsschichten wird anhand eines Phasenbildungsmodells vorgestellt.

In Europa gibt es seit 1994 verstärkt Bemühungen, auf Blei und bleihaltige Legierungen in der Elektronik zu verzichten. Der Entwurf der Europäischen Kommission in der „Directive on Waste from Electrical and Electronic Equipment“ (WEEE-Direktive über den Abfall aus elektrischen und elektronischen Geräten) sieht vor, dass Blei ab dem Jahre 2007 nicht mehr für elektronische Schaltungen in Fahrzeugen verwendet werden darf /1/. Zum derzeitigen Stand der Einführung von bleifreien Loten im Bereich der Aufbau- und Verbindungstechnik sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen. Eine Auswahl ist in /2-27/ zu finden.

Mit der Einführung umweltfreundlicherer, bleifreier Lote als Alternative zu konventionellen PbSn-Legierungen werden vor allem hochzinnhaltige Lote wie SnAg3,5, SnCu0,7 oder SnAg4Cu0,5 bzw. Zinn-Bismuth- oder Zinn-Indium-Legierungen für Niedrigtemperaturanwendungen favorisiert /2-20/. Diese Lote sind als Lotpaste er-

hältlich und können mittels Schablonendruck auf der Halbleiterseite oder Schaltungsträgerseite appliziert werden /3, 5, 7, 8, 10, 19-21/.
Die galvanische Lotabscheidung auf der Halbleiterseite ist eine Standardtechnologie zur Erzeugung von Lotbumps. Einige Arbeiten sind zur galvanischen Abscheidung vor allem von SnAg3,5-Lot zu finden /22-25/.

Die favorisierten bleifreien Lotlegierungen haben höhere Schmelzpunkte (ca. 220 °C) als das Standardlot PbSn63 mit einem Schmelzpunkt von 183 °C und weisen Zinngehalte über 90 Gew.-% Sn auf. Für Standardanwendungen im Heimelektronikbereich, d.h. für Mobiltelefone, Computer, etc. spielt die Bildung intermetallischer Phasen wegen der geringeren Betriebstemperaturen als Ausfallkriterium keine Rolle. Es wird sogar davon ausgegangen, dass aufgrund der höheren Zugfestigkeit und Kriechbeständigkeit Ausfälle durch Lotermüdungen bedingt durch zyklische thermomechanische Belastungen zurückgehen /28, 30/. Für die Anwendung im Bereich der Hochtemperaturelektronik z.B. für die Motorraum-Elektronik im Automobilbau gibt es bisher noch zu wenige Aussagen zur Zuverlässigkeit der Kombination von Metallisierung und bleifreie Lote. Es wird jedoch angestrebt, diese Lote auch für den Automobilbau mit Betriebstemperaturen über 150 °C einzuführen. Einige Arbeiten sind hierzu in /29-31/ zu finden. Es werden weiterhin Zinn-Antimon-Legierungen wegen des noch höheren Schmelzpunktes (um 245 °C) in Betracht gezogen. Lote aus der Optoelektronik wie die eutektische AuSn20-Legierung zeigen höhere Schmelzpunkte, um 280 °C, sind für Massenanwendungen aufgrund des hohen Preises jedoch keine Alternative /32/.

Durch die hohe Affinität des Zinns in bleifreien Mikroloten zu Übergangsmetallen wie Kupfer oder Nickel ist sowohl während der Belotung als auch während des Betriebs bei höheren Temperaturen ein starkes Phasenwachstum von zinnreichen intermetallischen Phasen zu erwarten. Durch stetig steigende Zuverlässigkeitsanforderungen kann die Bildung intermetallischer Phasen zwischen Lotbumps und der darunterliegenden Metallisierung ein Auswahlkriterium für den Betriebseinsatz bleifreier Lote bei höheren Temperaturen werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden Phasenbildung und Phasenwachstum des metallurgischen Systems von chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot verifiziert. Die Phasenwachstumsraten und die thermischen Aktivierungskoeffizienten für das intermetallische Phasenwachstum für die Kombination Ni/P-Bumps/SnAg3,5-Lot werden mit den Ergebnissen der Kombinationen von Ni/P-Bumps und bleihaltigen Loten verglichen.

2 Zum derzeitigen Stand der Zuverlässigkeit von Lotkontakt

2.1 Technologische Aspekte

2.1.1 Schaltungsträgerseite

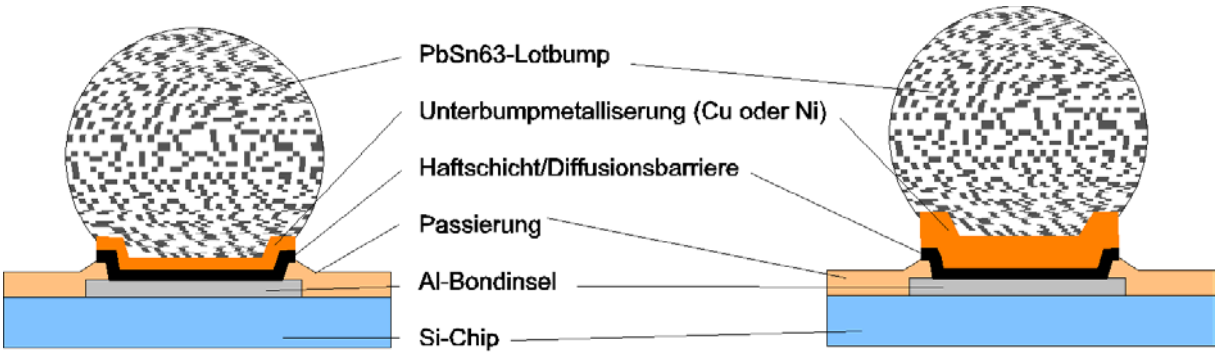
Für die Aufbau- und Verbindungstechnik von Verdrahtungsträgern und Bauelementen in der Elektronik ist das Löten mit Loten auf Zinnbasis das dominierende Verfahren. Dabei ist es üblich, dass die Kupferleiterbahnen auf der Schaltungsträgerseite mit einer lötbaren Metallisierung versehen sind. Zur Erzeugung dieser Oberflächen stehen diverse Verfahren zur Verfügung. Das derzeit immer noch am weitesten verbreitete Verfahren ist die Heißluftverzinnung (HAL) der Kupferanschlussflächen mit eutektischem Blei-Zinn-Lot. Besonders kostengünstig sind organische Oberflächenpassivierungen auf Imidazolbasis (OSP). Durch nasschemische Tauchabscheidung z.B. chemisch Zinn, chemisch Silber, Universal-Finish mit der Kombination Ni/Pd/Au oder chemisch Ni/Au können auch verschiedene Oberflächenmetallisierungen realisiert werden. Chemisch abgeschiedene Nickelschichten auf Kupferleiterbahnen haben üblicherweise eine Dicke von 5 µm mit einer Goldabschlussschicht von 50-100 nm. Durch den chemischen Vernickelungsprozess bedingt weisen diese Nickelmetallisierungen einen gewissen Phosphorgehalt auf. Hierbei hat sich die Verwendung von Nickel-Phosphor-Schichten mit einem Phosphoranteil von 9 Gew.-% P aus prozesstechnischen Gründen durchgesetzt /33, 34/.

2.1.2 Chipseite

Mit der Entwicklung der sogenannten C4-Technologie (engl.: Controlled collapse chip connection) wurde 1964 der Begriff Flipchip-Technik eingeführt. Heute gilt diese Technik als eine der wichtigsten Methoden zur Direktmontage von ungehäusten Halbleiterchips auf Schaltungsträgern. Vorteilhaft dabei ist, dass alle elektrischen Kontakte auf dem Chip gleichzeitig mit den Anschlussstellen auf dem Schaltungsträger, z.B. der Leiterplatte verbunden werden. Dadurch kann Prozesszeit gegenüber anderen Technologien wie Drahtbonden eingespart werden. Auf der Chipseite müssen dafür die Kontakte z.B. als Lotbumps, aufgebaut werden. Da diese Lotbumps nicht auf den Aluminiumkontaktinseln haften, ist eine Haftmetallisierung, die Unterbumpmetallisierung (UBM) notwendig. Durch Aufbringen der Unterbumpmetallisierung auf den Aluminium-Kontaktinseln ist es erst möglich, Lotkontakte auf Halbleiterstrukturen aufzubauen. Für die Halbleiterseite existieren verschiedene Technologien wie PVD-Verfahren, galvanische Lotabscheidung, Lotpastendruck oder mechanische Verfahren zum Erzeugen von Lotkontakten /35/.

Bei der C4-Technik wird eine Haftmetallisierung (Titan oder Chrom) mittels Sputterprozess erzeugt. Diese Schicht dient auch zur quasi-hermetischen Versiegelung der Aluminiumkontaktinseln. In einem zweiten Sputterschritt wird eine Nickel- oder Kupferschicht erzeugt, die als eigentliche Unterbumpmetallisierung fungiert. Deren Benetzung durch das Lot ist wesentlich besser als die der Haftmetallisierung. Beide Sputterschichten haben Schichtdicken im Bereich von 200-300 nm. Das Lotmaterial wird bei der PVD-Technik durch Aufdampfen erzeugt. Durch einen Umschmelzprozess, bei dem das Lot aufgeschmolzen wird, erhält der Lotbump seine eigentliche

Form. Der prinzipielle Aufbau eines Mikrolotkontaktes auf einem Silizium-Testchip, der mittels PVD-Verfahren hergestellt wurde, ist in Bild 1 dargestellt /35, 36/.
Eine galvanische Abscheidung von Metallisierungs- und Lotmaterial ist gegenüber dem Aufdampfen prozesstechnisch günstiger. Außerdem kann durch vorherige, zusätzliche galvanische Abscheidung von Nickel oder Kupfer die Schichtdicke der Unterbumpmetallisierung auf mehrere Mikrometer erhöht werden. Durch Interdiffusion reagiert das Lot mit der Unterbumpmetallisierung, so dass bei geringer Schichtdicke die Unterbumpmetallisierung aufgebraucht wird und sich die Haftfestigkeit des Lots auf der Diffusionsbarriereschicht verringert. Mit einer höheren Schichtdicke der Unterbumpmetallisierung kann dem entgegengewirkt werden. Der prinzipielle Aufbau eines Lotkontaktes mit galvanisch verstärkter Unterbumpmetallisierung und galvanisch abgeschiedenem Lotmaterial ist in Bild 1 dargestellt. Nach der galvanischen Lotabscheidung erfolgt wie bei der PVD-Technik ein Umschmelzen des Lotdepots, um eine kugelartige Form des Lotkontaktes zu erreichen. Gegenwärtig wird die Kombination galvanisch abgeschiedene Cu-Metallisierung/ galvanisch abgeschiedenes PbSn63-Lot standardmäßig eingesetzt /37/.



Kontaktaufbau mittels PVD-Verfahren

Kontaktaufbau mittels PVD- und galvanischer Metallabscheidung

Bild 1: prinzipieller Aufbau eines Lotkontaktes

Die selektive Herstellung der Lotkontakte auf definierten Positionen kann bei der galvanischen Metallabscheidung nur nach vorheriger Lithografie realisiert werden. Bei der PVD-Technik existiert sowohl die Möglichkeit mit vorheriger Lithografie oder mit einer Metallmaske zu arbeiten /37-39/.

Eine Metallisierungstechnik, bei der auf lithografische Prozesse verzichtet werden kann, ist die chemische Metallabscheidung auf vorbehandelten Aluminiumkontaktinseln. Chemisch abgeschiedene Unterbumpmetallisierungen auf der Waferebene sind in Form von Ni-P/Au und Pd bekannt /40-47/. Eine lithografiefreie Belotung kann mittels Schablonendruck von Lotpaste erfolgen, wobei die Selektivität der Lotpastenapplikation durch eine Metallschablone bewirkt wird. Nach dem Lotpastendruck wird das Lotpastendepot umgeschmolzen, so dass kompakte Lotbumps entstehen. Die Kombination von chemischer Metallabscheidung und Lotpastendruck wird als eine kostengünstige Alternative zu anderen Technologien der Lotkontaktherstellung angesehen /18, 42, 47-50/. In Bild 2 ist ein Lotkontakt auf einem chemisch abgeschiedenen Nickelbump zu sehen. Zur Prozesstechnik des Schablonendrucks auf der Waferebene existieren zahlreiche Arbeiten. Eine Auswahl ist in /42, 50-52/ angegeben.

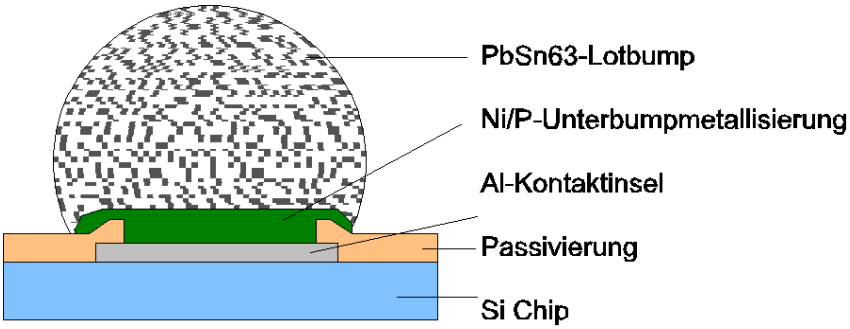


Bild 2: prinzipieller Aufbau eines Lotkontaktes mit chemischer Ni/P-UBM und PbSn63-Lotbump /47/

2.1.3 Flipchip-Kontaktierung

Beim Drahtbonden, der am häufigsten angewendete Technik zum Kontaktieren von Halbleiterchips auf Verdrahtungsträgern, wird der Chip mit seiner nicht aktiven Seite auf einem Zwischenträger positioniert. Durch einzelne Drähte, die nacheinander gezogen werden, wird der Chip mit dem Zwischenträger elektrisch verknüpft. Der gesamte Aufbau wird zum Schutz der Drahtverbindung verkapselt. Bei Standardaufbauten entsteht ein „käferartig“ aussehender Baustein. Die Metallbeinchen des Zwischenträgers werden auf den Hauptschaltungsträger z.B. Leiterplatte gelötet. Diese Art der Montage wird als Oberflächenmontage oder SMD-Technik (engl. Surface Mount Device) bezeichnet. Bei der SMD-Technik geht der Trend hin zu platzsparenden Aufbauten wie die BGA-Montage (engl. Ball Grid Array), bei der der Zwischenträger statt der Metallbeinchen Lotkugeln hat /35, 53-54/.

Die Direktmontage ungehäuster Chips auf Schaltungsträgern bietet das größte Potenzial zur Miniaturisierung. Die Direktmontage ist in verschiedene Montagemöglichkeiten unterteilt. Hierzu sind die COB-Technik (Chip on Board) und die Flipchip-Technik zu nennen. Das Prinzip der Flipchip-Technik (FC-Technik) ist in Bild 3 wiedergegeben. Die aktive Seite eines Halbleiterchips, die mit Kontakten versehen ist, wird auf einen Schaltungsträger positioniert. Dabei erfolgt die Positionierung so, dass alle Kontakte des Chips die gegenüberliegenden Anschlussstellen des Schaltungsträgers treffen. Die elektrische Verbindung wird dabei durch eine Fügetechnik wie Löten (Flipchiplöten), Kleben oder ähnliches erzeugt. Beim Flipchiplöten wird der Bereich zwischen Chip und Schaltungsträger zum Schutz der Lotkontakte mit einem Harz (Underfiller) ausgefüllt /35/.

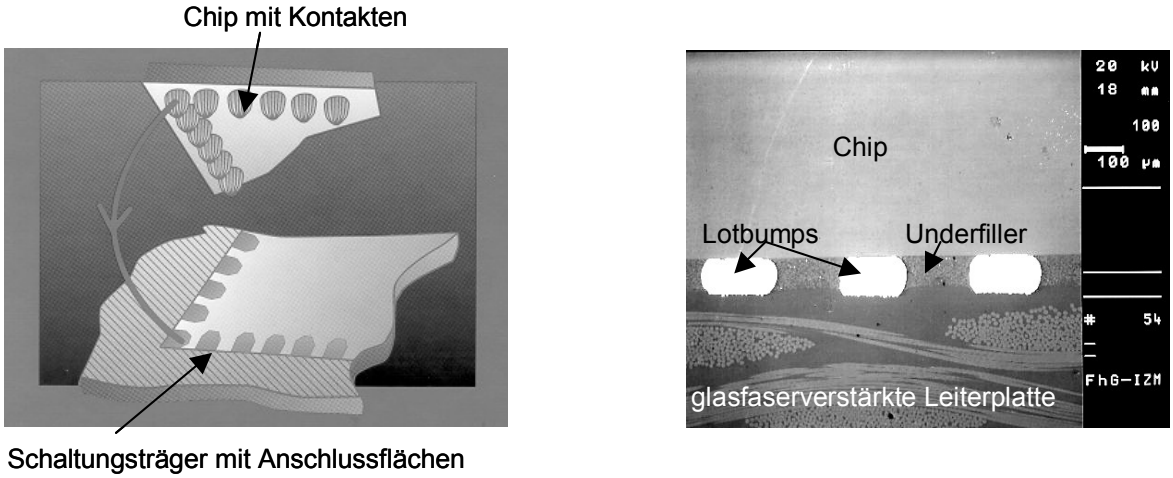


Bild 3: Prinzip der Flipchip-Technik sowie eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Flipchip-Lotkontakts /35/

2.2 Überblick über bisherige Arbeiten zu Phasenbildung und Phasenwachstum bei Lotkontakten

Unter Zuverlässigkeit von Lotkontakten wird die Gewährleistung des elektrischen und mechanischen Kontaktes zwischen Chip und Schaltungsträger bei definierten Betriebsbedingungen verstanden. Die intermetallsiche Phasenbildung und die Ablegierung der Unterbumpmetallisierung können die Unterbrechnung des Kontaktes bewirken.

Schon während des Lötens kommt es zur Reaktion zwischen flüssigen Lotbestandteilen und der festen Unterbumpmetallisierung unter Bildung intermetallischer Phasen mit hohem Zinnanteil. Auch während des Betriebs eines elektronischen Bauteils reagieren Unterbumpmetallisierung und Lot, wodurch es zum Wachstum der sich während des Lötens gebildeten Phasen oder zur Bildung weiterer intermetallischer Zinn-Phasen kommt.

2.2.1 Kombination Kupfermetallisierung/zinnhaltiges Lotmaterial

Wie im Abschnitt 2.1 dargestellt, ist die galvanische Lotabscheidung heute eine Standardtechnologie zum Aufbau von Lotkontakten. Die Verwendung von galvanisch abgeschiedener Kupfer-UBM und galvanisch abgeschiedenem PbSn63-Lot ist dabei eine Standardkombination für ein solches Kontaktsystem. Bezogen auf die Phasenbildung ist dieses Kontaktsystem gut untersucht. Hierfür existieren zahlreiche Arbeiten. Eine Auswahl ist in /55-61/ zu finden. Auch für andere Lote wie reines Zinn, SnAg3,5, SnIn50 oder SnBi42 wurden diverse Untersuchungen zur Phasenbildung vorgestellt /57, 59-65/. Es wurde für die Reaktion zwischen Lot und Kupfer-UBM festgestellt, dass sich zwei intermetallische Phasen Cu_3Sn (ε-Phase) und Cu_6Sn_5 (η'-Phase) sowohl durch Flüssig-Fest-Reaktion als auch durch Fest-Fest-Reaktion bilden. Das Wachstum der Kupfer-Zinn-Phasen nimmt zu, wenn der Zinnanteil im Lot erhöht wird, z.B. durch Verwendung von bleifreien Loten auf Zinnbasis wie SnAg3,5 oder SnCu0,7 /59, 60- 63/.

Es ist bekannt, dass ein Zusammenhang zwischen intermetallischer Phasenbildung und der Diffusion existiert. Ist das Wachstum der intermetallischen Phase für eine bestimmte Temperatur proportional zur Wurzel Zeit, wird von diffusionskontrolliertem Phasenwachstum gesprochen /59-61/. Durch Transportvorgänge gelangt Kupfer aus der Metallisierung ins Lot, wodurch es zur Verringerung der Dicke der Kupfermetallisierung kommt. Die Diffusionsgeschwindigkeit richtet sich nach der Art des Diffusionsmechanismuses. Am schnellsten vollzieht sich die Oberflächendiffusion, gefolgt von der Korngrenzendiffusion und letztlich der Volumendiffusion.

Die Bildung intermetallischer Phasen und deren Wachstum ist für die Zuverlässigkeit von Mikrolotkontakten problematisch, da die intermetallischen Phasen meist spröde sind und sich bei zyklischer thermo-mechanischer Belastung an der Grenzfläche Lot/intermetallische Verbindung aufgrund von Spannungsüberhöhungen Risse bilden. Spannungen treten auf, weil die Werkstoffpartner im Lotkontaktverbund unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, die hauptsächlich durch das Lot ausgeglichen werden müssen /65-68/.

In Bild 4 ist ein SnCu0,7-Lotbump mit Kupfermetallisierung auf der Chip- und auf der Substratseite nach der thermisch-zyklischen Beanspruchung bei –55 °C/+125 °C dargestellt. An der Grenzfläche SnCu-Lot und intermetallischen Cu_6Sn_5-Phase ist ein Riss zu erkennen, der zu einem Kontaktausfall geführt hat.

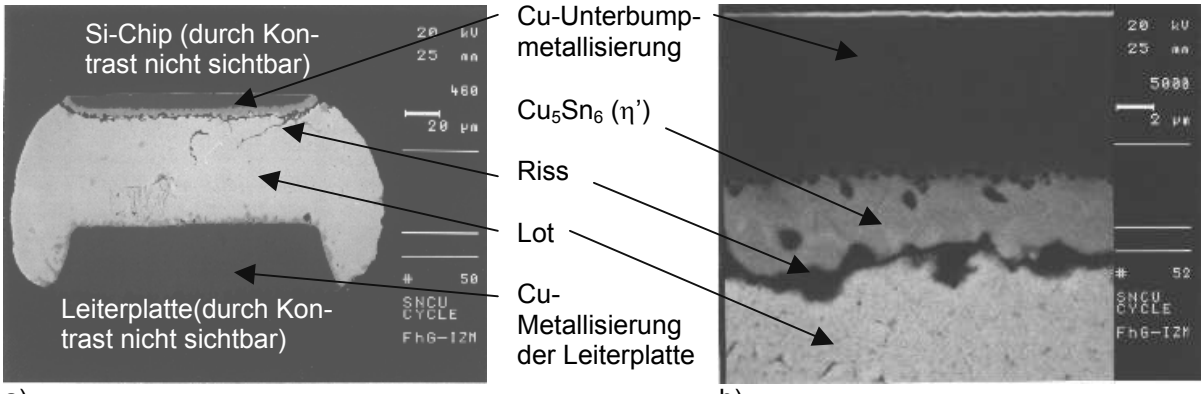


Bild 4: Kontaktausfall nach dem thermischen Temperaturwechseltest im Kontaktsystem Cu-Metallisierung/SnCu-Lot (2000 Zyklen bei –55 °C/+125 °C)
a) Überblick; b) Detail der Grenzfläche Lot/Cu-Sn-Phasen

Das binäre Gleichgewichtsdiagramm für Kupfer-Zinn ist im Anhang Bild A1 dargestellt /69/.

Durch Diffusion des Kupfers und auch des Zinns wachsen die intermetallischen Kupfer-Zinn-Phasen Cu_3Sn (ε) und Cu_6Sn_5 (η'). Die Wachstumskonstanten k sind temperatur- und zeitabhängig. In Tabelle 1 sind einige Literaturwerte für die Wachstumsraten k und Aktivierungsenergien Q_P für das Wachstum der Kupfer-Zinn-Phasen angegeben. Durch Lagerung bei wesentlich höheren Temperaturen als die Betriebstemperatur können die Kontakte thermisch gealtert werden. Mit Hilfe der ermittelten Wachstumsraten und Aktivierungsenergien nach thermischen Alterungstests wird auf das Verhalten bei Betriebstemperaturen geschlossen. Daraus können Lebensdauerabschätzungen vorgenommen werden /67, 70/. Hierbei werden die im Arrheniusdiagramm dargestellten Wachstums- und Ablegierraten für erhöhte Temperaturen auf die Solltemperatur bezogen. Es wird abgeschätzt, wie lange es dauert, bis eine Diffusionsbarriere aufgebraucht ist und wie weit sich intermetallische Phasen im Lotkon-

takt erstrecken. Dies ist besonders für Flipchip-Kontakte wichtig, da typische Lotdurchmesser zwischen 25-100 µm und Schichtdicken von Unterbumpmetallisierungen meist zwischen 2-10 µm liegen /42, 47, 71-75/. Ist die Unterbumpmetallisierung durch Ablegierung aufgebraucht, lässt die Haftfestigkeit UBM/Lot rapide nach, wodurch die Zuverlässigkeit des Lotkontaktes, insbesondere dessen Funktion als elektrischer Kontakt, sinkt /50, 53/.
Bei Betrachtung der Wachstumsraten in Tabelle 1 wird deutlich, dass z. B. bei Kombination von Reinzinn auf Kupfer bei Erhöhung der Temperatur von 100 °C auf 190 °C die Wachstumsraten der Kupfer-Zinn-Phasen stark zunehmen. Es wird ebenfalls anhand der Daten von Tabelle 1 deutlich, dass der Zinngehalt im Lot einen Einfluss auf das Phasenwachstum hat. Bei Verwendung von reinem Zinn auf Kupfer werden die höchsten Wachstumsraten erreicht. Geringere Phasenwachstumsraten sind dagegen bei der Kombination Cu/PbSn63-Lot zu finden. Die geringsten Wachstumsraten traten bei Verwendung von PbSn5-Lot auf Kupfermetallisierungen auf.

Aber das Wachstum der intermetallischen Phasen allein ist nicht der kritische Punkt. Vielmehr geht es darum, dass an der Grenzfläche intermetallische Phase/Zinnlot durch unterschiedliche thermische Ausdehnung und unterschiedliche mechanische Eigenschaften (duktiles Lot/harte intermetallische Phase) kritische Spannungen überschritten werden und so Risse eingeleitet werden können, die zum Ausfall des Kontaktes führen /62-63, 74-79/.

Lot	**Temperatur (°C)**	**k(η') µm/√h**	**k(ε) µm/√h**	**K(η'+ε) µm/√h**	**Q_P (η'+ε) KJ/mol**	**Literatur**
SnBi42	100			0,129	55	/57/
Sn100	100	0,052	0,044			/80/
Sn100	140	0,109	0,116			/80/
Sn100	190	0,539	0,266			/50/
Sn100	190	0,220	0,330			/80/
PbSn63	100			0,039	45	/50/
PbSn60	90	0,061				/58/
PbSn60	125	0,090	0,029			/58/
PbSn60	150	0,245	0,147			/58/
PbSn60	170	0,265	0,188			/58/
PbSn5	150			0,066		/81/

Tab. 1: Wachstumsraten k und Aktivierungsenergien Qp für Cu-Sn-Phase bei Loten auf einer Cu-UBM

2.2.2 Kombination Nickelmetallisierung/zinnhaltiges Lot

Neben Kupfer als Metallisierungsmaterial spielt Nickel eine wichtige Rolle, da es nicht nur galvanisch, sondern auch chemisch auf vorbehandelten Aluminium-Bondinseln aufgebracht werden kann. Je nach Art des verwendeten Bades können bei galvanischer und chemischer Abscheidung neben Nickel auch andere Atome wie Phosphor oder Bor mit abgeschieden werden, die sich auf die Mikrostruktur der Abscheideschicht auswirken. Prozesstechnische Fragen und Kosten zwischen den Systemen auf Basis galvanisch abgeschiedenen Kupfer- und chemisch abgeschiedenen Nickel-Metallisierungen sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Vielmehr geht es um den Vergleich der Reaktionen an der Grenzfläche Metallisierung/Lot.

Für die metallurgische Kombination Nickel (ohne Phosphoranteil) und Lot liegen einige Veröffentlichungen vor, die sich auf die intermetallische Phasenbildung zwischen

Nickel und Zinn beziehen. Je nach Schichtaufbau und Zinngehalt können alle im binären Phasendiagramm Nickel-Zinn (Bild 5) vorhandenen Phasen wie Ni_3Sn_4, Ni_3Sn_2 und Ni_3Sn auftreten /76, 83-92/. Einige Autoren diskutieren eine metastabile $NiSn_3$-Phase, die im binären Gleichgewichtsdiagramm Nickel-Zinn nicht eingezeichnet ist /78, 91/. Bei Lotlegierungen mit Blei oder Silber nehmen diese Anteile an der Phasenbildung im Grenzbereich Unterbumpmetallisierung/Lot nicht teil. Es reagieren ausschließlich Zinn und Nickel. Im Vergleich der Wachstumsraten (Tabelle 2) aus ausgewählten Arbeiten ist ersichtlich, dass das Wachstum der Ni_3Sn_4-Phase langsamer verläuft als das der Kupfer-Zinn-Phasen. Kim und Tu geben an, dass die Wachstumsrate $k_{(Ni3Sn4)}$ zehnmal geringer ist als die von Cu_6Sn_5 für die Reaktion von Kupfer mit PbSn63 /55/. In einigen Veröffentlichungen wird gezeigt, dass die Lösungsrate von Nickel in Zinn die geringste ist im Vergleich zu anderen üblichen Metallisierungen wie Gold, Silber, Palladium, Platin oder Kupfer /93, 94/. Dies wird als Grund für das geringe Phasenwachstum angesehen.

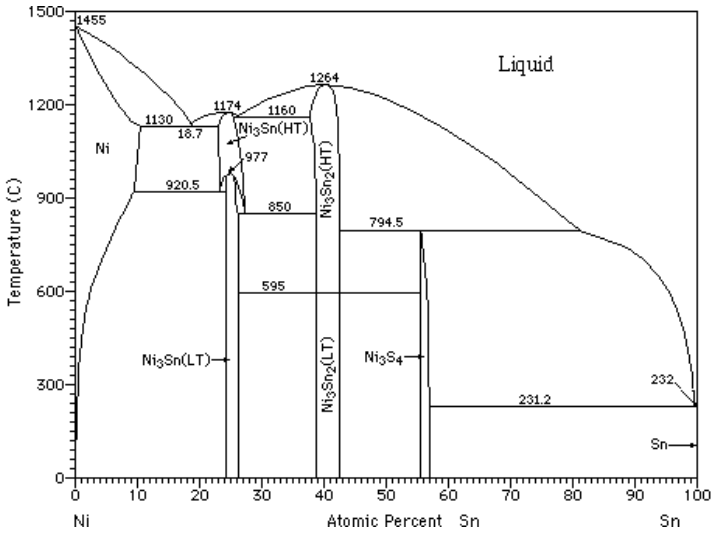


Bild 5: binäres Gleichgewichtsdiagramm Nickel-Zinn /69/

Lot	**UBM**	**Temperatur**	**k(Ni_3Sn_4) µm/√h**	**Literatur**
Fest-Fest-Reaktion				
Sn100	Ni	100	0,0126	/80/
Sn100	Ni	140	0,0852	/80/
Sn100	Ni	160	0,12	/92/
Sn100	Ni	190	0,8	/80/
SnAg3,5	Ni	160	0,17	/92/
PbSn63	Ni	160	0,19	/92/
PbSn5	Ni	150	0,051	/81/
Flüssig-Fest-Reaktion bei				
SnAg3,5	Ni	250	0,6	/95/
SnAg3,8Cu0,7	Ni	250	1,04 für $(Ni-Cu)_3Sn_4$	/95/
SnAg3,5Bi3	Ni	250	0,91	/95/

Tab. 2: Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phase für die Kombination Ni/Lot

Neben dem Aspekt, dass bei der Kombination Nickel/Lot in den meisten Fällen nur eine intermetallische Phase, die Ni_3Sn_4-Phase, entsteht und wächst, ist die Wachstumsrate der Nickel-Zinn-Phase im Vergleich mit denen der Kupfer-Zinn-Phasen geringer. Je näher aber die Untersuchungstemperatur an den jeweiligen Schmelzpunkt kommt, desto größer wird die Wachstumsrate der Ni_3Sn_4-Phase. Bei reinem Zinn liegt diese ab 190 °C im Bereich der Kupfer-Zinn-Phasen. Bei PbSn63-Lot beginnt ab 160 °C ein rapides Phasenwachstum.
Bei Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle 2 bestätigt sich die Vorstellung, dass die Konsistenz des Lotes, ob flüssig oder fest, für das Phasenwachstum eine erhebliche Rolle spielt. Die Flüssig-Fest-Reaktion läuft schneller ab als die Fest-Fest-Reaktion. Für das Phasenwachstum spielt aber auch die Lotlegierung, insbesondere der Anteil an Elementen, die in die intermetallische Phase eingebaut werden wie z.B. Kupfer, eine Rolle.

2.2.3 Kombination Nickel/Phosphor-Metallisierung/zinnhaltiges Lot

Es gibt einige Arbeiten zur Beschreibung des Einflusses des Phosphors auf das Wachstum der Ni_3Sn_4-Phase. Über die Rolle des Phosphors bei der Phasenbildung und dem Phasenwachstum gibt es widersprüchliche Aussagen. Untersuchungen zum Phasenwachstum mit äußerst geringer Wachstumsrate werden von einigen Autoren beobachtet /47, 87/. Ein Grund für das eingeschränkte Phasenwachstumsverhalten wird hierbei in der diffusionshemmenden Wirkung des Phosphors auf den Nickeltransport innerhalb des Nickelbumps gesehen.
Einige Autoren geben an, dass die Phasenwachstumsrate der Ni_3Sn_4-Phase bei Verwendung von Ni/P-Schichten höher ist als die bei Verwendung von galvanischem Nickel ohne Phosphor /95/.
Andere Autoren konnten keinen Unterschied zwischen Probenkombinationen mit und ohne Phosphor beobachten /96/. Aufgrund der widersprüchlichen Aussagen kann zunächst kein direkter Zusammenhang zwischen Phosphorgehalt und Phasenwachstum hergestellt werden. Allerdings fehlen meist die Angaben des Phosphorgehaltes. Nur Jung et al. /47/ und Tomlinson und Rhodes /96/ gehen von einem mittleren Phosphorgehalt von 9 Gew.-% P bzw. 10 Gew.-% P aus. In der Tabelle 3 sind verschiedene Werte für das Phasenwachstum der Ni_3Sn_4-Phase bei einer Kombination von chemisch abgeschiedener Ni/P-Metallisierung und diversen Loten für verschiedene Auslagerungstemperaturen wiedergegeben.

Lot	UBM	Temperatur	k(Ni_3Sn_4) µm/√h	Literatur
Fest-Fest-Reaktion				
Sn100	NiPx	100	0,051	/92/
Sn100	NiPx	125	0,133	/92/
Sn100	NiPx	160	0,187	/92/
Sn100	NiP10	180	0,008	/96/
Sn100	NiP10	200	0,014	/96/
Sn100	NiP10	220	0,023	/96/
SnAg3,5	NiPx	100	0,034	/92/
PbSn63	NiPx	100	0,014	/92/
PbSn63	NiPx	125	0,044	/92/
PbSn63	NiP9	150	0,0676	/47/
PbSn63	NiPx	160	0,102	/92/
Flüssig-Fest-Reaktion				
SnAg3,5	NiPx	250	1,76	/95/
SnAg3,8Cu0,7	NiPx	250	1,69	/95/
SnAg3,8Bi3	NiPx	250	2,54	/95/

Tab. 3: diverse Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phase für die Kombination Ni-P/Lot

Ein Modell zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Diffusion des Nickels, dem intermetallischen Phasenwachstum der Nickel-Zinn-Phasen und der phosphorkonzentrationsbedingten Mikrostruktur der Ni/P-Metallisierung wurden in der Literatur nicht gefunden. In einigen Veröffentlichungen wurde die amorphe Mikrostruktur von chemisch abgeschiedenen Ni/P-Schichten ab 8 Gew.-% P bestätigt /97-100/. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass eine Relation zwischen Mikrostruktur, Nickeltransport und Phasenbildung existiert.

2.2.4 Weitere Zuverlässigkeitsaspekte bei Nickel/Phosphor-Metallisierungen

Einige Autoren gehen auf die sogenannten „black pad"-Bildung ein, welche bisher ein noch nicht vollständig geklärtes Phänomen bei der chemischen Abscheidung von Ni/P-Schichten auf Halbleiterstrukturen und Leiterplatten ist /88, 101, 102/. Während der Belotung von Ni/P-Strukturen kann es zur Ausscheidung von Ni_3P kommen. Dadurch ändert sich die Farbe der Ni/P-Strukturen von silbrig nach schwarz. Die Benetzung durch das Lot erfolgt nicht mehr. Gründe für die „black pad"-Bildung können im Prozess der chemischen Vernickelung selbst, durch ungleichmäßiges Mitabscheiden von Phosphor, aufgrund von Geometrieeinflüssen oder in der unzureichenden Sudvergoldung liegen, wobei der Effekt selbst noch nicht ganz verstanden ist /88, 101, 102/.

Bei Verwendung von Ni/P-Metallisierungen mit zusätzlicher Goldoberfläche wurde ebenfalls die Bildung einer Ni_3P-Phase nach der Belotung beobachtet, allerdings unterhalb der Reaktionsschicht Ni_3Sn_4. Für die Benetzung durch das Lot und die Zuverlässigkeit beloteter Ni-P/Au-Strukturen hat diese keinerlei negative Auswirkungen. Die Autoren Jang, Kim und Tu /87/ bezeichnen die Bildung von Ni_3P während der Belotung als reaktionsunterstützte Kristallisation. Die Kristallinität der intermediären

Phase Ni_3P wurde von diesen Autoren mittels Transelektronenmikroskopie nachgewiesen. Weiterhin untersuchten sie das Ablegieren von Ni/P-Strukturen während mehrerer Umschmelzversuche. Sie stellen die Hypothese auf, dass möglicherweise Phosphor in die Nickel-Phosphor-Schicht zurückdiffundiert /87/. Die Phase Ni_3P wird auch in den Veröffentlichungen /44, 73/ erwähnt. Diese Ni_3P-Phase wurde als kompakte Schicht zwischen der in Nadelform entstandenen Ni_3Sn_4-Phase und der Ni/P-Metallisierung detektiert. Eine Diffusion des Phosphors in die Aluminiumleiterbahn oder in das PbSn63-Lot wurde in keinem Fall beobachtet. Lediglich bei der Reaktion von Ni-P/SnIn48 wurde Phosphor im Grenzbereich Lot/intermetallische Phase mittels Augerelektronenspektroskopie gemessen /103/.

Eine Reaktion zwischen Nickel und der Aluminium-Leiterbahn wurde in keiner Arbeit erwähnt. Eine messbare Interdiffusion wurde auch erst bei Temperaturen über 500 °C beobachtet /104/. Zur Bildung intermetallischer Phasen wie AlNi, $NiAl_3$ oder Ni_2Al_3 sind sehr hohe Aktivierungsenergien notwendig. Daher kommt es erst ab Temperaturen über 400 °C zur Bildung derartigen Phasen /105-108/. Ein messbares Phasenwachstum wurde erst ab 600 °C detektiert /108/. Porenbildung, durch den Kirkendall-Effekt bedingt, traten erst bei Auslagerungen über 650 °C auf /106/.

Wie bereits erwähnt, ist der Goldfilm auf den Ni/P-Strukturen sehr wichtig für den Erhalt der Lötfähigkeit. Allerdings kann es auch hier zur Interaktion zwischen Gold und Lot kommen, wenn diese Goldschicht zu dick ist und nicht, wie üblich, im Lot gelöst wird. Gold hat im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen wie Cu, Ni, Pd oder Pt die höchste Löslichkeitsrate in Loten, neigt aber gerade mit Zinn zur Bildung spröder intermetallischer Phasen wie $AuSn_4$ oder $AuSn_2$ /109-112/. Das binäre Phasendiagramm Gold-Zinn ist im Anhang in Bild A2 dargestellt. Übliche Goldschichtdicken auf Ni/P-Metallisierungen liegen zwischen 0,05 und 0,1 µm. Bei Goldschichtdicken im Bereich von 1 µm kommt es zur Bildung von Au-Sn-Phasen, die ein nadelförmiges Aussehen aufweisen und wie innere Kerben im Lot wirken /110-112/. Es wurde auch von ternären Gold-Nickel-Zinn-Phasen berichtet. Minor und Morris geben für diese ternäre Phase eine Stöchiometrie von $Ni_{0,5}Au_{0,5}Sn_4$ an /112/. Das ternäre Phasendiagramm Au-Ni-Sn wurde nur teilweise erstellt und liegt in der Arbeit von Anhöck als isothermer Schnitt im Bereich Au-Sn bis 30 At.-% Ni vor /113/.
Angaben über eine kritische Goldschichtdicke in Abhängigkeit von der Lotzusammensetzung wurden in der Literatur nicht gefunden.

3 Chemische Nickelabscheidung

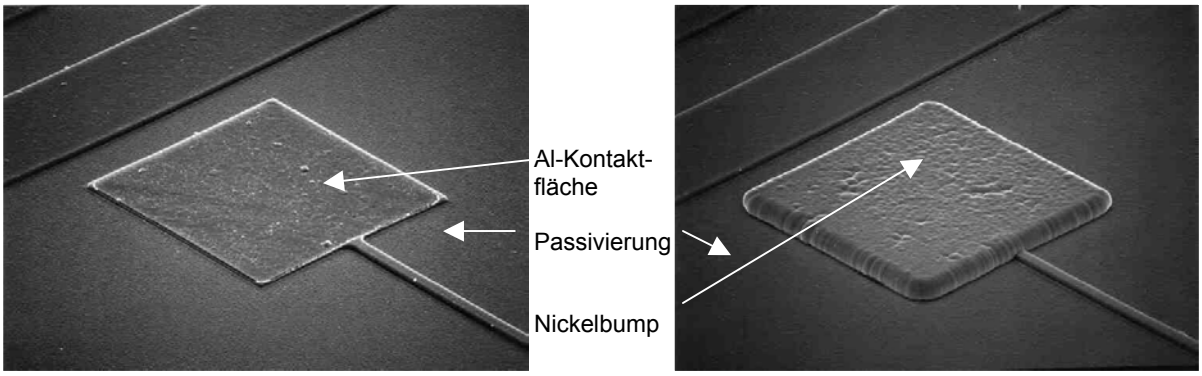
3.1 Allgemeine Bedeutung der chemischen Nickelabscheidung

Im Jahr 1844 entdeckte der Chemiker A. Wurth, dass es möglich ist, aus einer Nickelsalzlösung durch Reduktion mit Hypophosphit metallische Nickelschichten abzuscheiden. Dieser autokatalytische Prozess beruht auf einem Redoxvorgang, der durch die katalytische Oxidation des Reduktionsmittels an einer metallischen Oberfläche verbunden mit der Reduktion angelagerter Metallionen gekennzeichnet ist. Hierbei kann es aufgrund von Nebenreaktionen des Reduktionsmittels zur Mitabscheidung weiterer Elemente kommen. Bei der Verwendung von Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel wird Phosphor eingebaut. Beim Einsatz von Bor-Wasserstoffverbindungen als Reduktionsmittel wird Bor in die Abscheideschicht aufgenommen. Es können Nickel-Phosphor-Schichten mit Phosphorgehalten zwischen 2-14 Gew.-% Phosphor und Nickel-Bor-Schichten mit 0,25-7 Gew.-% Bor abgeschieden werden /114/.
Erst ein Jahrhundert später wurde die chemische Nickelabscheidung auch industriell genutzt. Im Jahr 1955 stellte die „General American Transportation Corporation“ das erste industrielle, stromlose Vernickelungsverfahren unter dem Industrienamen „Kanigen“ vor. Dieser Prozess wurde zur Vernickelung von Zisternen genutzt, die zum Transport heißer Natronlauge dienten /114/. Heute wird die chemische Vernickelung hauptsächlich als Kanigen-Prozess zum Oberflächenschutz gegen Korrosion und Verschleiß genutzt und dient als Alternative zur Verchromung von Maschinen- und Flugzeugteilen sowie von Spezialkonstruktionen in der Raumfahrt /115-120/.
Durch die jahrzehntelange Nutzung lassen sich zu prozesstechnischen Fragen der chemischen Nickelabscheidung zahlreiche Arbeiten finden. Die wichtigsten Ergebnisse sind in den Veröffentlichungen /114, 121-132/ zusammengefasst.

In der Mikroelektronik begann die umfangreiche Nutzung von Nickelschichten mit der Entwicklung von besonderen Oberflächenmetallisierungen für die Leiterplattenfertigung. In diesem Bereich wird die Kombination chemisch Nickel und Immersionsgold als Oberflächenschutz der Kupferleiterbahnen auf der Leiterplatte eingesetzt. Prozesstechnische Voraussetzung für die Reduktion des Nickels ist das Vorhandensein eines elektrochemischen Potenzials zwischen dem zu metallisierenden Substrat, nämlich den Kupferleiterbahnen, und dem in Lösung befindlichen Reduktionsmittel. Da Kupferoberflächen in den meisten Nickelbädern das erforderliche elektrochemische Potenzial nicht erreichen, müssen diese in einem speziellen Vorbehandlungsprozess aktiviert werden. In einem Tauchschritt werden metallische Palladiumkeime auf der Kupferoberfläche angelagert, die ein ausreichendes Oberflächenpotenzial besitzen, um die Nickelreduktion zu starten. Mit diesem Verfahren wurde die selektive Metallisierung von Leiterplattenstrukturen mit Dimensionen von wenigen hundert Mikrometer möglich. Die Nickelschichten haben meist eine Dicke von 5-10 µm mit einer Goldabschlussschicht von 50-80 nm /33, 34,131/.
Als Schutzschicht im mikroelektronischen Bereich hat die Nickelmetallisierung vor allem die Aufgabe, als Diffusionsbarriere zwischen den Werkstoffpartnern Kupfer als Leiterbahnenmaterial und Zinn als Hauptbestandteil des Lotes zu fungieren. Diese Partner treffen bei der Herstellung elektronischer Produkte und der Kontaktierung von mikroelektronischen Bauteilen wie Chips, Kondensatoren u. a. mittels Löten auf der Leiterplatte aufeinander /33, 34, 131, 133/.
Die chemische Vernickelung auf der Schaltungsträgerseite hat gegenüber anderen Metallisierungsverfahren zahlreiche Vorteile wie Selektivität der Abscheidung ohne

Fotolithografie, einfache Prozessabläufe und hohe Automatisierbarkeit. Dadurch wurde dieses Verfahren auch für die Chipseite interessant und entsprechend modifiziert. Erste Veröffentlichungen dazu sind Anfang der neunziger Jahre zu finden /130, 135, 136/.

Eine vollständige Übernahme des Vernickelungsprozesses für die Halbleiterseite ist aber schwierig, da auf der Chipseite Aluminium als Leiterbahnmaterial Verwendung findet. Durch die natürliche Oxidschicht und durch das chemische Verhalten des Aluminiums lässt dieses sich nicht ohne weiteres mit Palladium aktivieren, um so die autokatalytische Nickelabscheidung zu starten. Trotz des gegenüber Nickel elektrochemisch unedleren Aluminium ist der Redoxvorgang bei der chemischen Vernickelung inhibiert und muss durch eine spezielle Reinigung und Vorbehandlung initialisiert werden, z. B. durch Zink, Zinn o.ä. /134-136/. Hierfür hat sich hauptsächlich eine Zinkatbehandlung durchgesetzt /137-139/. Einen technologischen Gesamtprozess zur Vernickelung von Aluminium-Kontaktflächen auf Silizium-Wafern, das sogenannte Nickelbumping, stellte die Technische Universität Berlin in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration Berlin 1995 vor /48, 139/.



a) b)

Bild 6: Aluminium-Kontaktfläche auf einem Si-Testwafer /48/
a) Al-Kontaktfläche vor der Vernickelung; b) Al-Kontaktfläche nach der Vernickelung

Nach der chemischen Vernickelung sind auf den Aluminium-Kontaktflächen kleine Ni/Au-Hügel, die sogenannten Nickelbumps, zu erkennen (Bild 6). Diese sind Ausgang für verschiedenste Kontaktierungsverfahren wie Flipchiplöten oder Flipchipkleben. Vorteil des Verfahrens ist neben der selektiven Metallisierung auch die Möglichkeit, durch Benutzung von Kassetten, viele Wafer gleichzeitig zu vernickeln. Bei galvanischer Abscheidung wird jeder Wafer einzeln vernickelt. Trotz einer geringen Abscheiderate bis zu 25 µm/h liegt bei der chemischen Vernickelung ein hohes Potenzial zur Automatisierbarkeit.

3.2 Prozessablauf der chemische Nickelabscheidung von Halbleiterstrukturen

Ausgangspunkt für den Nickelbumpingprozess ist der Halbleiterwafer, bei dem die Chips je nach Funktion strukturiert sind. Durch Öffnungen der Passivierung werden die Aluminium-Kontaktinseln freigegeben. Der Nickelbumpingprozess ist mit der Wirkung seiner Chemikalien so ausgelegt, dass die Passivierung anstelle einer Lithografiemaske genutzt wird. Die Chemikalien greifen die Passivierung nicht an, sondern wirken nur auf der Aluminiumoberfläche. Die Verwendung von reinem Aluminium ist

nicht üblich. Es werden hauptsächlich Legierungen wie AlSi1 oder AlSi1Cu0,5 als Leiterbahnmaterial eingesetzt /140/. Im Anhang in Bild A3 ist eine rasterelektronische Aufnahme einer Aluminium-Bondinsel dargestellt.

Der Nickelbumpingprozess gliedert sich allgemein in vier Hauptschritte, die das Reinigen der Aluminiumflächen, das Aktivieren dieser Flächen, die chemische Vernickelung und die Sud- oder Immersionsvergoldung umfassen. Bei aktiven Halbleiterstrukturen kommen einige Prozessschritte hinzu. Die Prozessfolge ist in Bild 7 dargestellt. Zwischen den einzelnen Prozessschritten erfolgt eine Waferreinigung mit destilliertem Wasser, so dass es zu keinem Verschleppen von Badsubstanzen in das darauffolgende Bad kommt.



Bild 7: Prozessfolgen beim Nickelbumping, Prozess der TU Berlin /139/

a) Rückseitenbelackung

Aktive Wafer haben meist nebeneinander liegende Kontakte mit unterschiedlichem elektrischen Potenzial. Beim Eintauchen in elektrolytische Lösungen kann es hierbei zur Überlagerung von chemischen und elektrischen Potenzialen kommen, die die Wachstumsrate verändern. In diesem Fall muss die Waferrückseite durch einen speziellen Lack elektrisch isoliert werden, um so einer Potenzialverschiebung entgegenzuwirken. Auch die seitlichen Ränder können zur Potenzialverschiebung beitragen, wenn diese nicht isoliert sind (durch Oxid oder Lack). Deswegen wird neben der Rückseitenbelackung auch eine Seitenbelackung durchgeführt. Bei gedünnten und polierten Wafern kann sich Nickel ungleichmäßig in den Polierrillen anlagern und den Wafer unbrauchbar machen. Deswegen ist auch bei polierten Testwafern ohne aktive Strukturen ein Rückseitenschutz unerlässlich.
Nach der eigentlichen chemischen Vernickelung einschließlich Sudgoldbehandlung wird der Lack durch eine lösungsmittelfreie Behandlung entfernt.

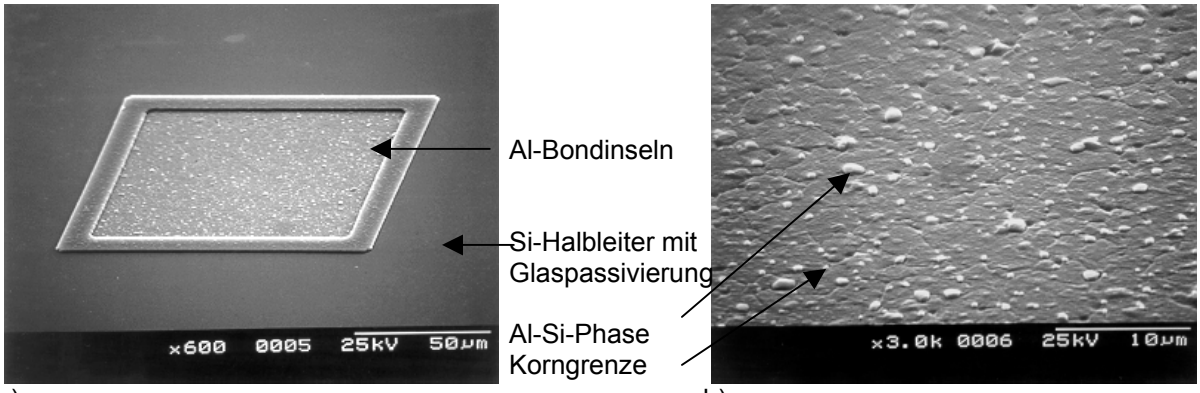
b) Passivierungsreinigung

Um die Kontaktinseln zu realisieren, sind die Wafer mit einer Passivierungsschicht z.B. aus Siliziumoxid, phosphorhaltigem Glas, Siliziumnitrid oder einem organischen Material wie Polyimid überzogen, die an den Stellen, wo die Kontaktinseln sitzen,

geöffnet ist und die Aluminiumleiterbahnen freigibt. Es kann vorkommen, dass die Kontaktstellen nicht ausreichend geöffnet sind und eine wenige Nanometer dicke Passivierungsschicht verbleibt. Mittels Passivierungsreinigung in einer schwachsauren Lösung werden diese Reste entfernt.

c) Aluminium-Reinigung

Aluminium besitzt von Natur aus eine Oxidschicht. Durch Behandlung mit einer stark alkalischen Lösung wird das Oxid in Aluminiumhydroxid umgewandelt und die Aluminium-Kontaktstellen vom Aluminium-Oxid befreit. In Abhängigkeit von der Behandlungsdauer wird die Oberfläche der Aluminium-Kontakte aufgerauht und die Aluminiumdicke reduziert. Mittels Rauheitsmessgerät kann die Reduzierung und Aufrauhung der Aluminium-Oberfläche gemessen werden. Bei marktüblichen Aluminium-Kontakten bestehend aus einer AlSi1-Legierung ist bei Standard-Aluminiumreinigung die Aluminium-Schicht um 200-400 nm reduziert. Damit nach der Aluminium-Reinigung noch ausreichend Aluminium-Leiterbahnenmaterial vorhanden ist, muss eine Mindestaluminiumdicke von 1,0 µm vor der Reinigung garantiert werden /140/. In den Bildern 8 a und 8 b sind REM-Aufnahmen (Übersicht und Detailaufnahme der Oberfläche) einer Aluminium-Bondinsel nach der Reinigung zu sehen. Besonders bei Betrachtung des Bildes 8 b wird deutlich, dass die Aluminiumreinigung die Korngrenzenbereiche mehr abträgt als die Kornflächen, so dass die Korngrenzen gut zu erkennen sind. Die kleinen Partikel, die sich auf der Oberfläche befinden, sind Siliziumausscheidungen, die nicht angegriffen werden.



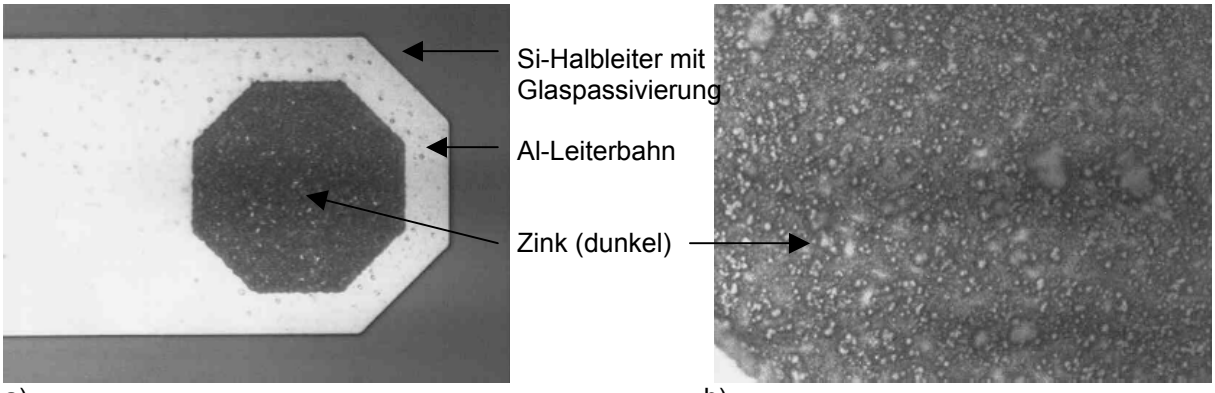
a) b)

Bild 8: Oberfläche einer Aluminium-Bondinsel nach der Aluminiumreinigung
a) Übersicht; b) Detailaufnahme der Oberfläche

d) Zinkatbehandlung

Durch den Zinkatprozess sollen Zinkkeime auf das vom Oxid befreite Aluminium aufgebracht werden. Die Zinkatome werden während der chemischen Nickelabscheidung zu Zink-Ionen umgewandelt und bieten die freiwerdenden Elektronen den in Lösung befindlichen Nickelionen an. Dazu wird die Zinkschicht nahezu aufgebraucht, während sich eine feine Nickelschicht auf dem Aluminium absetzt. Dies dient der Initiierung der chemischen Nickelabscheidung. Erst dann kann die autokatalytische Nickelabscheidung starten.
Die Zinkatbehandlung ist ein Immersionsschritt, wodurch die Aluminiumschicht ein weiteres Mal reduziert wird und an deren Stelle sich eine Zinkschicht abscheidet. Durch Wiederholung des Zinkatschrittes kommt es zu einer Verbesserung bezüglich Flächenabdeckung und Feinkörnigkeit der Zinkkeime. Da diese Keime die Startstel-

len der aufwachsenden Nickelschicht sind, sollte die Flächenbedeckung nahezu 100 % betragen. Ist dies nicht der Fall, können nach der Vernickelung Poren oder nicht vernickelte Stellen entstehen. Der Vorgang der Zinkbelegung auf Aluminium und der Einfluss der Zinkkeimdichte ist in der Arbeit von Zipperian und Raghavan /138/ beschrieben.
Bei sehr guter Reinigung der Aluminiumfläche ist diese nahezu vollständig mit Zink belegt. In den Bildern 9 a und 9 b ist das an der dunklen Belegung der Aluminium-Bondinsel zu sehen. Ist eine Aluminium-Bondinsel nicht richtig gereinigt, sind neben den dunklen Zinkkeimen noch helle Aluminium-Stellen zu erkennen. Lichtmikroskopische Aufnahmen dazu sind im Anhang in den Bildern A4 a und A4 b zu sehen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Übersicht und Detailaufnahme der Oberfläche) der zinkaktivierten Oberfläche einer Aluminium-Bondinsel sind im Anhang in den Bildern A5 a und A5 b wiedergegeben. Durch die körnerartige Struktur der Zinkabscheidung startet die chemische Nickelabscheidung an sehr vielen Stellen gleichzeitig, wodurch die Nickeloberfläche aus vielen, mikroskopisch kleinen Knollen besteht, ab einer Schichtdicke von 4 µm zusammengewachsen sind und eine porenfreie Oberfläche ergeben.



a) b)

Bild 9: sehr gute Zinkbelegung nach Doppelzinkatbehandlung
a) Übersicht; b) Detailaufnahme

Die Prozessschritte Passivierungsreinigung, Aluminiumreinigung und Zinkatbehandlung bilden die Grundlage für eine erfolgreiche chemische Nickelabscheidung /48,137-141/.

e) chemische Nickelabscheidung

Die außenstromlosen Nickelabscheidung ist ein nasschemischen Reduktionsprozess, der katalytisch und thermisch aktiviert wird. Die Elektrolyte zur Herstellung von Nickelschichten enthalten Nickelionen, die an der Oberfläche eines im Elektrolyten eingetauchten Substrats, z.B. Leiterplatte oder Wafer, zu Nickelatomen reduziert werden. Die dafür erforderlichen Elektronen werden im Gegensatz zur galvanischen Abscheidung nicht von einer äußeren Stromquelle, sondern von einem Reduktionsmittel, dass auch im Elektrolyten enthalten ist, geliefert. Neben den Elektronen setzt das Reduktionsmittel auch andere Atome in Nebenreaktionen frei, die zusammen mit den Nickelatomen auf der aktivierten Oberfläche abgeschieden werden können. Zur Steuerung des Reduktionsprozesses enthalten die Elektrolyte noch eine Reihe weiterer Substanzen wie Komplexbildner, Beschleuniger und Puffersubstanzen.

Die Mehrzahl der industriell genutzten, chemischen (d.h. außenstromlosen) Nickelbäder benutzten Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel. Alle anderen Bädertypen wie Boranatbäder oder Hydrazinbäder können als Sonderfälle angesehen werden. Sie sind hinsichtlich der Schichteigenschaften und Badstabilität den Hypophosphitbädern unterlegen /114/.
Die folgende Tabelle 4 zeigt eine Übersicht über die Badbestandteile der chemischen Nickelbäder und ihre Funktion.

Bestandteil	**Funktion**	**Beispiele**
Nickelionen	liefern das abzuscheidende Metall	Nickelchlorid Nickelsulfat Nickelazetat
Reduktionsmittel	liefern Elektronen für die Reduktion der Nickelionen	Natriumhypophosphit Natriumboranat Hydrazin
Komplexbildner	bilden Nickelkomplexe und verhindern so eine zu hohe Konzentration an freien Nickelionen (Lösung wird stabilisiert)	Monokarbonsäure Dikarbonsäure Ammoniak Alkanolamine
Beschleuniger	aktivieren die Hypophosphitionen	Anionen verschiedener Karbonsäuren Fluoride Borate
Stabilisatoren	verhindern die Zersetzung der Lösung, indem sie katalytisch aktive Keime maskieren	Pb-, Sn-, As-, Mo- und Cd-Ionen Thioharnstoffe
Puffersubstanzen	halten den pH-Wert über längere Betriebszeiten stabil	Natriumsalze
pH-regulierende Substanzen	dienen zum Einstellen des pH-Wertes	Schwefel- oder Salzsäure Natronlauge Ammoniak
Netzmittel	erhöhen die Benetzbarkeit der zu vernickelnden Oberfläche	Tenside

Tab. 4: Übersicht über Badbestandteile nach /114/

Das an der TU Berlin verwendete Bad enthält folgende Badbestandteile (Tabelle 5):

Bestandteil	**Chemikalie**
Nickelionen	Nickelsulfat
Reduktionsmittel	Natriumhypophosphit
Stabilisator	Schwefelverbindung
Puffersubstanz	Natriumsalze
pH-regulierende Substanz	Schwefelsäure Ammoniak

Tab. 5: Badbestandteile chemisches Nickelbad der TU Berlin

Folgende Arbeitsparameter werden eingesetzt (Tabelle 6):

Arbeitsparameter	
Nickelsulfatkonzentration	7 g/l
Reduktionsmittelkonzentration	32 ml/l
Temperatur	90 °C
pH-Wert	4,5

Tab. 6: Arbeitsparameter chemisches Nickelbad der TU Berlin

In Bild 10 ist ein Querschliff eines vernickelten Aluminium-Bondkontakts zu erkennen. Der Querschliff eines 20 µm hohen Nickelbumps zeigt die gleichmäßige, porenfreie Nickelabscheidung. Die Nickelbumps haben durch das seitliche Wachstum eine Pilzform. Im Querschliff (hell) ist außerdem noch die Restaluminiumschicht zu erkennen. Durch die Passivierungsöffnung ist das seitliche Nickelwachstum begrenzt, so dass das Nickel zunächst vertikal wächst. Nach ca. 1 µm erreicht die Nickelschicht die Höhe der Passivierung. Eine seitliche Eingrenzung liegt nicht mehr vor und das Schichtwachstum erfolgt vertikal wie auch horizontal. Ein Schnitt mittels Feldionenätzen durch einen Nickelbump zeigt ebenfalls den pilzartigen Aufbau (Bild 11).

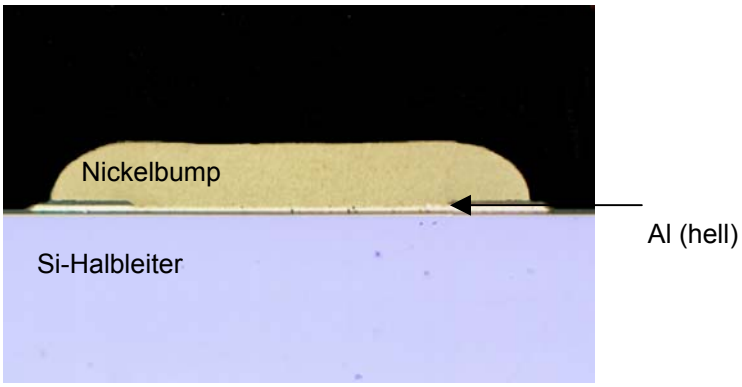
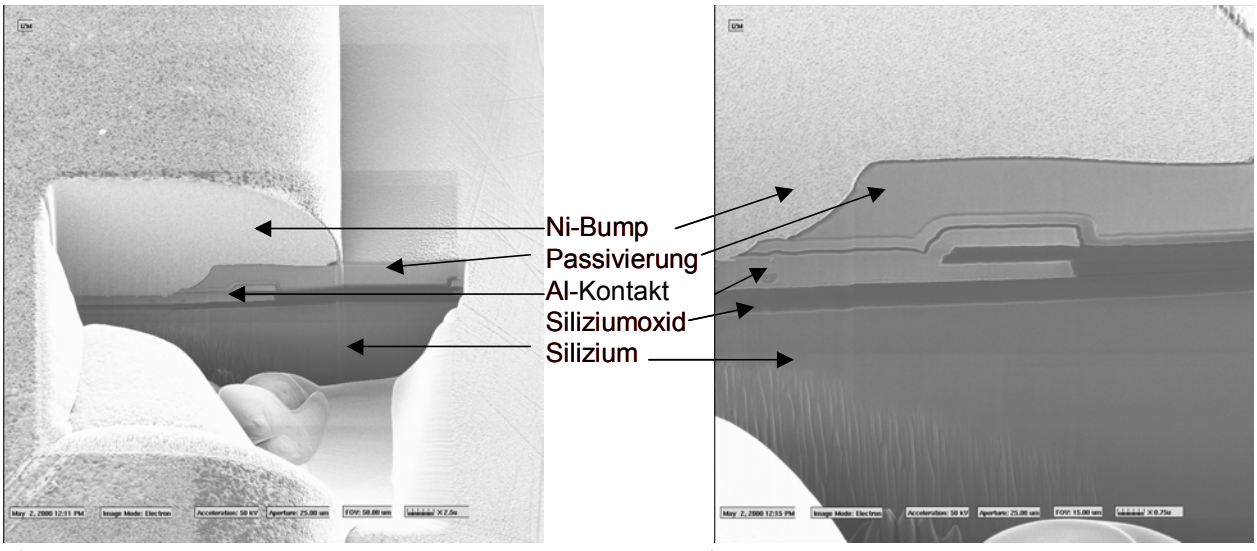


Bild 10: Nickelbump im Querschliff 20 µm



a) b

Bild 11: mittels Feldionenätzen (FIB) präparierter Nickelbump
a) Überblick über den geschnittenen Bereich; b) Randbereich des Nickelbumps

Der Chemismus der Nickel-Phosphor-Abscheidung beruht auf einem Zusammenwirken mehrerer Teilprozesse, die sich vereinfacht nach den entstehenden Reaktionsprodukten unterscheiden lassen:

- Oxidation des Hypophosphits bzw. Phosphinats
- Reduktion von Nickel
- Reduktion von Wasserstoff
- Reduktion von Phosphor

Um den Mechanismus der chemischen Nickel-Phosphor-Abscheidung zu erklären, existieren verschiedene Modelle, die sich überwiegend auf Adsorptionsprozesse und die Bildung katalytisch wirkender Produkte beziehen. Allerdings können damit Art und Reihenfolge der Teilschritte nicht umfassend erklärt werden.

Einige Modelle wie die Mischpotenzialtheorie /132,141,142/ oder der Hydrid-Ion-Mechanismus nach Lukes /143/ und die erweiterte Modelle nach Holbrook und Twist /144/ erklären verständlich den Zusammenhang zwischen Nickelabscheidung und Wasserstoffentwicklung. Die Phosphorreduktion wird als Parallelreaktion zur Wasserstoffentwicklung angesehen.
Salvago und Cavalotti gehen in /145/ auf den Gesamtprozess ein und entwickelten die Metallhydroxid-Theorie /146,147/.

$$Ni(OH)_{2ad} + H_2PO_{2ad}^- \rightarrow Ni(OH)_{ad} + H_2PO_{3ad}^- + H_{ad} \quad (1)$$

$$Ni(OH)_{ad} + H_2PO_{2ad}^- \rightarrow Ni + H_2PO_{3ad}^- + H_{ad} \quad (2)$$

Zwar wird hierbei nicht auf die Unabhängigkeit der Teilreaktionen eingegangen wie in der Arbeit von van den Meerakker /148/. Sie kann aber die in den praktischen Untersuchungen von Bielinski /149/ beobachtete Phosphorschwankung durch die konkurrierenden Reaktionen der Nickelionenhydrolyse und der Nickelreduktion erklären. Diese Vorstellung wird von Gorbunova und Sadakov /132,150/ unterstützt.

Aus der Literatur gehen zwei Wege zur Oxidation des Phosphinats und somit zur Nickelreduktion hervor, die wie folgt beschrieben werden:

a) durch Umwandlung des Phosphinats zu Orthophosphit

$$2\ H_2PO_{2ad}^- \rightarrow P + H_2PO_{3ad}^- + H_2O + e^- \quad (3)$$

b) durch Umwandlung des Phosphinats durch Reaktion mit Wasserstoff

$$H_2PO_{2ad}^- + H_{ad} \rightarrow P + H_2O + OH^- \quad (4)$$

Es ergibt sich unter Einbeziehung der Umwandlung des Phosphinats zu Orthophosphit folgende Gesamtreaktion für die Ni/P-Abscheidung /151/:

$$Ni^{2+} + 2\ H_2PO_2^- + 2\ H_2O \leftrightarrow Ni + 2H_2 + H_2PO_3^- \quad (5)$$

$$3\ H_2PO_2^- \leftrightarrow H_2PO_3^- + 2P + 2OH^- + H_2O \quad (6)$$

Pietsch /151/ erarbeitet aus experimentellen Erfahrungen zur Mikroanalyse ein Schichtbildungsmodell, ohne auf die ursächlichen chemischen Reaktionen einzugehen. Hier wurde ein für Nickel-Phosphor-Schichten charakteristischer lamellarer Aufbau sowie ein alternierender Phosphorgehalt in Wachstumsrichtung detektiert. Diese Ergebnisse wurden von Kreye /98/, Müller /99/ und Schenzel /100/ bestätigt und sind als Indizien für die Abhängigkeit und gegenseitige Beeinflussung der Teilreaktionen bei der chemischen Abscheidung zu verstehen.

Die Mikrostruktur der Ni/P-Legierung steht im engen Zusammenhang mit der durchschnittlichen Phosphorkonzentration der abgeschiedenen Schichten. Für geringe Phosphorgehalte im Bereich 1-3 Gew.-% P wurde ein kristalliner Schichtaufbau, für mittlere Phosphorgehalte (5-8 Gew.-% P) ein nanokristalliner und für hohe Phosphorgehalte (9-13 Gew.-% P) ein amorpher Schichtaufbau von /98-100, 152-157/ bescheinigt. Durch ein gezieltes Nickelionen/Hypophosphit-Verhältnis sowie durch Variation der Badparameter Temperatur und pH-Wert kann der Phosphorgehalt in der Abscheideschicht variiert werden. Riedel verweist in /114/ auf den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Phosphorgehalt (Bild 12).

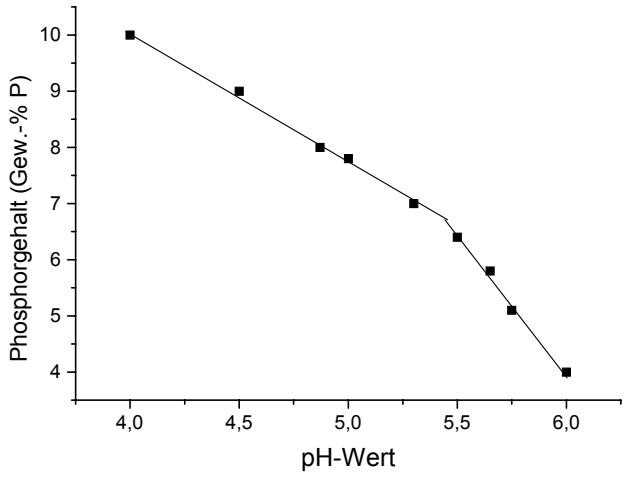


Bild 12: Zusammenhang pH-Wert und Phosphorgehalt in der Ni/P-Schicht nach Riedel /114/

Alle vorgestellten Abscheidemodelle beziehen sich auf die rein autokatalytische Nickel-Phosphor-Abscheidung auf großflächigen Substraten, wobei kein Modell die Art und Reihenfolge der Einzelschritte vollständig erklärt. Für die chemische Nickelabscheidung auf Mikrostrukturen gibt es bisher noch kein Modell. In den Untersuchungen von van der Putten /134/ wird auf die chemische Abscheidung kleinster Strukturen eingegangen und ein Zusammenhang mit einem nicht linearen Massetransport von Reaktionsmedien diskutiert. Im Kapitel 4 „Mikrostruktur nach der Abscheidung“ wird darauf Bezug genommen.

f) Immersionsvergoldung

Zum Zwecke des Oxidationsschutzes, d.h. zum Erhalt der Lötfähigkeit, werden die Nickelbumps nach der chemischen Nickelabscheidung mit einer dünnen Goldschicht versehen. Werden die Nickelbumps ohne diese Goldschicht als Unterbumpmetallisierung benutzt, findet keine ausreichende Benetzung durch das Lot statt, da marktübli-

che Flussmittel die Oxidhaut des Nickels nicht lösen können. Die Goldschicht hat weiterhin den Vorteil, dass diese in Reaktion mit Zinnloten eine höhere Benetzbarkeit als Nickel hat und somit benetzungsfördernd wirkt.
Nach der chemischen Vernickelung werden die Wafer in destilliertem Wasser gereinigt und noch nass in das Goldbad getaucht. Das Goldbad enthält Goldionen in einer Kalium-Natrium-Komplexverbindung mit ca. 2-4 g/l Au. Ein Reduktionsmittel wird nicht verwendet, so dass es sich um einen reinen Immersionsprozess handelt, bei dem sich Nickel und Gold austauschen. Aufgrund dessen ist die Abscheiderate sehr gering und liegt bei ca. 150 nm/h. Die übliche Goldschicht für einen anschließenden Belotungsprozess liegt bei ca. 50-80 nm für eine Kontaktflächengröße von 100x100 µm². Diese Schicht reicht aus, um einen ausreichenden Langzeitoxidationsschutz zu gewährleisten und die Zuverlässigkeit der späteren Weichlotverbindung nicht durch spröde Zinn-Gold-Verbindungen wie $AuSn_4$ oder $AuSn_2$ zu beeinträchtigen.
Die meisten handelsüblichen Bäder sind zyanidhaltig. Aus Gründen der Prozesssicherheit und Umweltschutzes ist die TU Berlin dazu übergegangen, ein handelsübliches zyanidfreies Goldbad zu verwenden.

Der Erhalt der Lötfähigkeit durch den Oxidationsschutz kann allerdings nicht unbegrenzt garantiert werden. Durch Interdiffusion gelangt Nickel in die Goldschicht und Gold in die Nickelschicht. Da die Goldschichtdicke sehr gering ist, kann nach einiger Zeit das Nickel durch die Goldschicht an die Atmosphäre gelangen und dort oxidieren, so dass der Oxidationsschutz der Goldschicht aufgehoben ist. In der Arbeit von Spann /158/ wird speziell auf die Interdiffusion von Nickel und Gold für Schichtaufbauten der Mikrosystemtechnik eingegangen. Bei den für die Aufbau- und Verbindungstechnik typischen Temperaturen liegt der Interdiffusionskoeffizient zwischen 10^{-15} cm²/s (100 °C) und 10^{-11} cm²/s (300 °C). Aus der Praxis ist ein ausreichender Oxidationsschutz und damit der Erhalt der Lötbarkeit bei einer Goldschichtdicke von 0,07 µm (gemessen an einer 1 mm² großen Messstruktur) bis zu einem Jahr Lagerung an Luft gegeben. Laut binärem Phasendiagramm nach /69/ ist das Au-Ni-System ein Substitutionsmischkristallsystem mit ausgeprägter Mischungslücke im festen Zustand. Dies bedeutet, dass bei Interdiffusion Nickel und Gold nebeneinander vorliegen und keine intermetallischen Verbindungen bilden.

4 Untersuchung der Mikrostruktur und Eigenschaften der Nickelbumps nach der Abscheidung und nach unterschiedlichen Temperatureinwirkungen

4.1 Programm zur Untersuchung von unbeloteten Nickelbumps

Ziel der Untersuchungen an unbeloteten Nickelstrukturen ist es, den Zustand nach der chemischen Vernickelung zu charakterisieren und den Einfluss des Phosphors auf die Mikrostruktur zu beschreiben. Dafür wurden verschiedene, sich ergänzende Untersuchungsmethoden eingesetzt. Zur Aufnahme von Phosphorkonzentrationsprofilen dienten rasterelektronische Untersuchungen (REM) an Querschliffen verbunden mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Röntgendiffraktometrie (XRD) und thermische Methoden (Wärmestromkalorimetrie und thermomechanische Analyse) kamen zum Einsatz, um die Mikrostruktur von Ni/P-Schichten zu analysieren.

Ausgewählte Eigenschaften der Ni/P-Bumps wurden nach kurzer Temperatureinwirkung sowie nach langer Temperatureinwirkung analysiert. Sogenannte kurze Temperatureinwirkungen sind thermische Prozesse bis zu einer Stunde. Diese treten bei der Kontaktierung und Verarbeitung von nackten Chips auf. Als typisches Beispiel kann der Lötprozess genannt werden. Typisch ist hier eine vergleichsweise hohe Temperatur über 200 °C. Lange Temperatureinwirkungen bis zu mehreren tausend Stunden sind im Betrieb des elektronisches Bauteils zu finden. Die Temperaturen sind niedriger als bei der Kurzzeittemperaturbelastung und liegen derzeit im Bereich bis 175 °C.

In Bild 13 ist das Untersuchungskonzept für unbelotete Nickelbumps dargestellt.

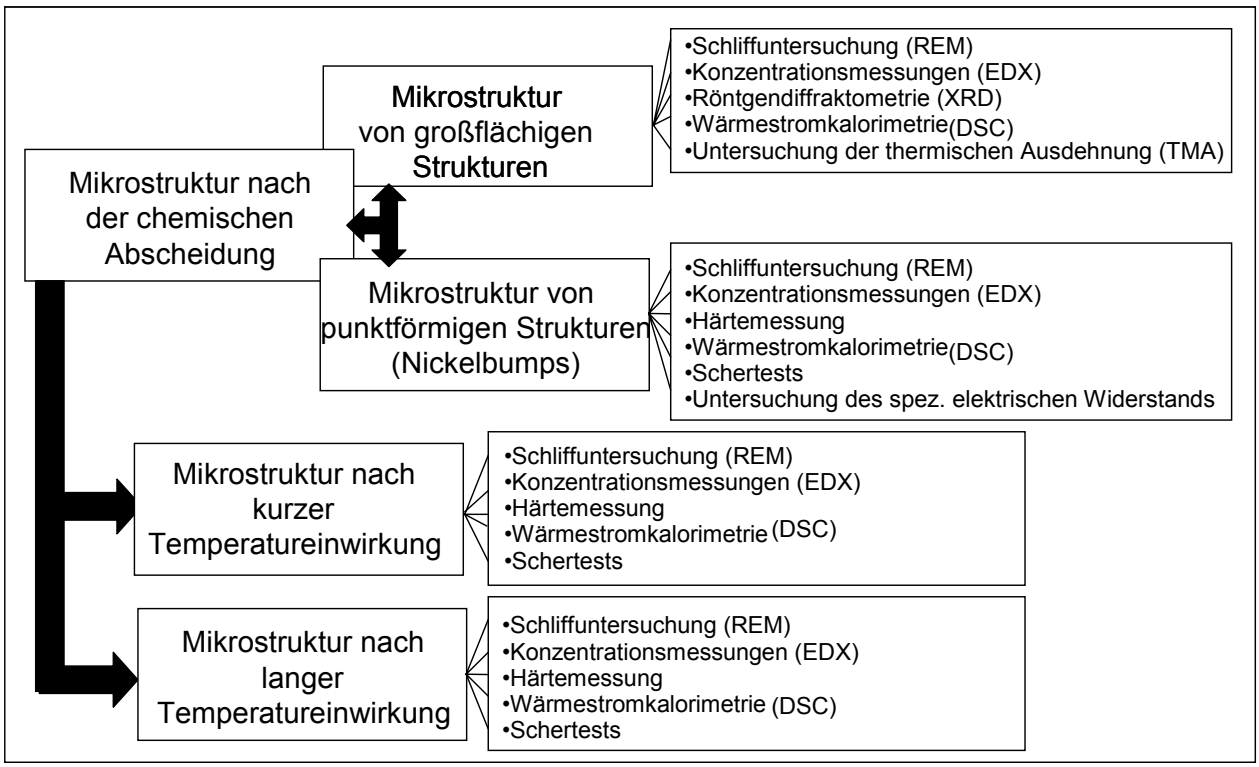


Bild 13: Untersuchungskonzept für unbelotete Nickelstrukturen

4.2 Mikrostruktur nach der chemischen Abscheidung

4.2.1 Herstellung amorpher Strukturen

Seit den ersten Untersuchungen von Klement, Willens und Duwez /159/ an Au-Si-Legierungen ist bekannt, dass eine Reihe von eutektischen Metall-Metalloid-Verbindungen glasartige Atomanordnungen hervorbringen können. Derartige Legierungen sind hauptsächlich auf Pd-, Al-, Zr- oder Ni-Basis und können durch Schmelzabschrecken mit extrem hohen Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich 10^6 K/s, dem sogenannten Melt-Spinning-Verfahren, erzeugt werden /159, 160/. Weitere Verfahren zur Herstellung amorpher Schichten sind Kondensation auf gekühlten Substraten, Laserbeschuss oder Katodenzerstäubung /161/. Aber auch bei chemischer und galvanischer Abscheidung z.B. von Ni-P-, Fe-P-, Pd-P- oder Ni-B-Verbindungen oder bei ternären Verbindungen wie Ni-W-P, Ni-Cu-P, Ni-Mo-P oder Ni-Sn-P können glasartige Strukturen entstehen. Als Beispiel ist die eutektische Zusammensetzung Ni-P mit 11 Gew.-% P (19 At.-% P) zu nennen /162-168/.

Zur Strukturbildung amorpher Schichten existieren mehrere Modellvorstellungen. Ein Strukturmodell nimmt für amorphe Metalle eine nanokristalline Struktur an. Es stützt sich auf die Tatsache, dass die amorphe Erstarrung als Grenzfall mit extrem hoher Keimbildungs- und einer gegen Null gehenden Kristallwachstumsrate angesehen wird /169/. Diese Vorstellung kann gut mit den Modellen zur chemischen Abscheidung korreliert werden, bei der permanent Atome als submikroskopische Kristallgebilde (Keime) angelagert werden. Aufgrund der geringen Temperaturen bei der chemischen Abscheidung (typischerweise 70-90 °C) ist das Keimwachstum nur begrenzt möglich /151/. In Untersuchungen von Metha /170/ ist mittels Auswertung nach Kissinger /171/ die Aktivierungsenergie für das Keimwachstum bestimmt worden. Die Aktivierungsenergie liegt bei 2,25 eV und ist damit vergleichsweise hoch.

Mit Hilfe des Simulationsmodells von Bernal, bei dem die amorphe Struktur als eine dichte regellose Packung harter Kugeln beschrieben wird, ist die Interpretation der Struktureigenschaften unabhängig von ihrer Herstellung möglich. Es wird hierbei auch vom DRPHS-Modell gesprochen (Dense Random Packing of Hard Spheres). Diese Kugelpackung kann als ein Ensemble von verschiedenen Polyedern mit größeren Hohlräumen verstanden werden, in denen kleinere Metalloidatome wie Phosphor oder Bor Platz finden. Es wurde berechnet, dass zur Auffüllung aller Hohlräume des DRPHS-Modells etwa 21 At.-% Metalloidatome benötigt werden. Das erklärt auch, weshalb bei etwa 20 At.-% Metalloidanteil in den meisten Zweikomponentensystemen amorphe Erstarrungen besonders günstig verlaufen und die thermodynamisch beständigsten Legierungen erzeugt werden können. Wenn in diesem Bereich ein tiefschmelzendes Eutektikum vorliegt, wie im Falle Ni-P, ist diese Zusammensetzung für eine amorphe Struktur geradezu prädestiniert /159, 161/.

Bei der chemischen Abscheidung von phosphorreichen Nickel-Phosphor-Schichten liegt der mittlere Phosphorgehalt im Bereich des Eutektikums bei ca. 11 Gew.-% P (19 At.-% P). Bei Kombination der verschiedenen Modellvorstellungen zur amorphen Strukturbildung kann theoretisch davon ausgegangen werden, dass diese Zusammensetzung röntgenamorph ist. Aufgrund der jahrelangen Nutzung der chemischen Nickelabscheidung als Oberflächenschutz im Maschinen- und Flugzeugbau existieren zahlreiche Untersuchungen zur Mikrostruktur und Strukturbeeinflussung von großflächigen Abscheideschichten. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde für phos-

phorreiche Ni/P-Legierungen (8-13 Gew.-% P) eine röntgenamorphe Struktur bestätigt. Zur Steigerung der Verschleiß- und Korrosionsschutzfunktion werden derartige Nickel-Phosphorschichten nach der Abscheidung zusätzlich wärmebehandelt. Der Effekt des Verschleiß- und Korrosionsschutzes beruht auf einer Ausscheidung von Nickel- und Ni_3P-Kristalliten aus einer übersättigten Nickelmischkristallmatrix oder einer amorphen Ni/P-Matrix /98-100, 172-177/.

Der amorphe Zustand ist ein metastabiler Zustand, der durch thermische Aktivierung beeinflusst werden kann. Ab einer bestimmten thermischen Aktivierungsenergie Q kommt es zur Kristallisation, im Falle von Ni-P zur Kristallisation von Ni-Mischkristall und Ni_3P /156-163/. Auch andere, meist metastabile Ni/P-Verbindungen wie Ni_5P_2 oder Ni_7P_3 werden in der Literatur genannt /175/. Das binäre Gleichgewichtsdiagramm von Nickel und Phosphor ist in Bild 14 dargestellt.

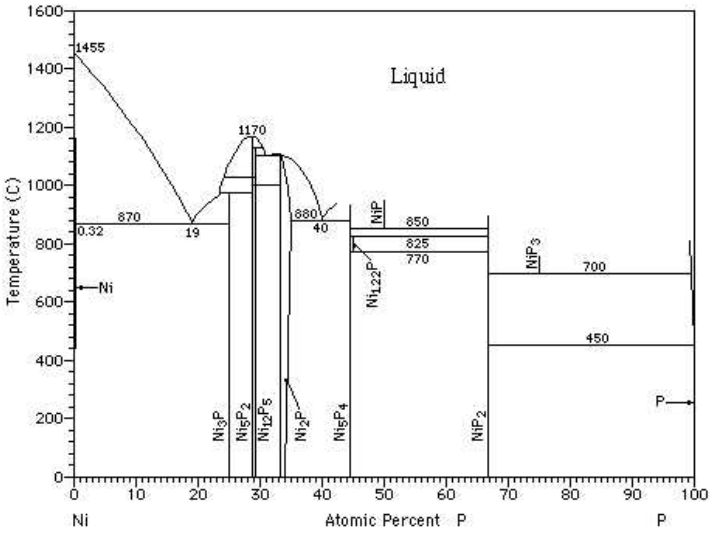


Bild 14: binäres Phasendiagramm Nickel-Phosphor /69/

4.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)

4.2.2.1 REM-Untersuchungen an ganzflächigen Ni/P-Schichten

Bei ganzflächig abgeschiedenen Ni/P-Legierungen auf verschiedenen Substraten (Baustahl, austenitischer Stahl, Messing, Titan und Aluminium) gibt es unterschiedliche Aussagen über den Beginn des amorphen Bereichs. In einigen Arbeiten wird von einem mittleren Phosphorgehalt von 11 Gew.-% P (19 At.-% P) ausgegangen /173/. Diese Legierungszusammensetzung fällt in den Bereich des Eutektikums auf der Nickelseite des Nickel-Phosphor-Phasendiagramms. In anderen Veröffentlichungen wurden auch bei Legierungen mit 2-8 Gew.-% P amorphe Strukturanteile neben nanokristallinen, mit Phosphor übersättigten Nickelmischkristallen, beobachtet /98/. Neben den amorphen Strukturanteilen attestierten Kreye und Müller auch einen lamellaren Aufbau, begründet durch Phosphorschwankungen in Wachstumsrichtung /98/. Diese sind nach dem Anätzen im Rasterelektronenmikroskop sichtbar. Die Phosphorschwankungen wurden mittels Feldionenmikroskopie gekoppelt mit Atomsondenanalyse untersucht. Hierbei wurde für eine 30 µm dicke Ni/P-Schicht mit 1,7 Gew.-% P festgestellt, dass die Phosphorschwankungen innerhalb der Ni/P-Schicht zwischen 0-7 Gew.-% P liegen. In einem Bereich von 50 Atomlagen wurden bis zu 35

Lagen mit unterschiedlicher Phosphorkonzentration beobachtet. Die im Rasterelektronenmikroskop sichtbaren Lamellen setzen sich aus weiteren, noch kleineren Lamellen zusammen. Die Lamellenausbildung scheint nicht vom Substrat und von der Aktivierung abzuhängen und für die autokatalytische Nickel-Phosphor-Abscheidung charakteristisch zu sein. Während Kreye und Müller Stahl und Messing als Abscheidesubstrat verwendeten, zeigen andere Untersuchungen an Aluminium vergleichbare Ergebnisse /98, 99,178/. Literaturvergleiche belegen, dass die Mikrostruktur von der Art und der Aktivierung des Substrates unabhängig ist /98-100/. Allerdings wird durch die Verwendung unterschiedlicher Elektrolyte mit Schwermetall- und Schwefelstabilisatoren eine starke Ausprägung der Lamellen festgestellt. Bei stabilisatorfreien Bädern sind die Lamellen nur sehr schwach ausgebildet /178/.

Für Mikrostrukturuntersuchungen wurde ein oxidierter 100 mm-großer Siliziumtestwafer benutzt, der ganzflächig mit Aluminium mittels Sputterverfahren beschichtet wurde. Dieser wurde in 10x10 mm² großen Waferstücken[1] gesägt und anschließend vernickelt. Der gesamte Vernickelungsprozess einschließlich Reinigung und Zinkataktivierung wurde nach Standardparametern der TU Berlin /48, 139, 140/ in der TU-eigenen Vernickelungsanlage durchgeführt.

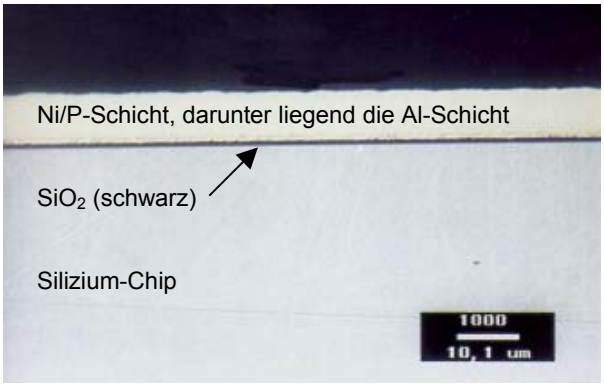


Bild 15: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Ni/P-Schicht

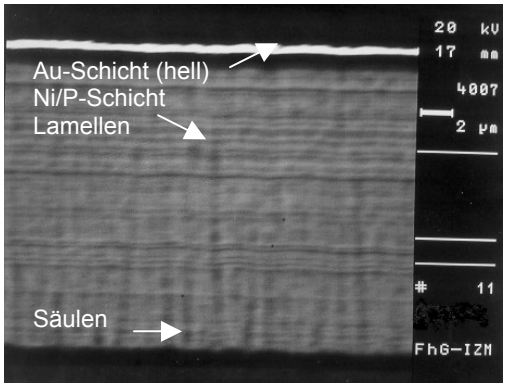


Bild 16: REM-Aufnahme einer geätzten Ni/P-Schicht

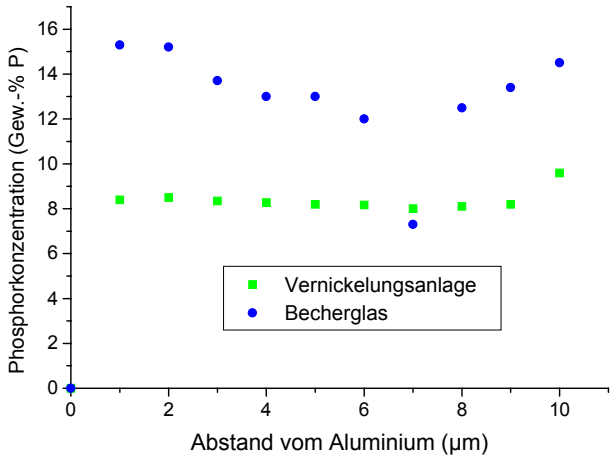


Bild 17: Phosphorkonzentration als Funktion der Konvektionsbedingungen (Standardverfahren in TU-eigener Nickelanlage und Abscheidung im Becherglas)

[1] 100 mm² große Aluminium-Flächen stehen für ganzflächige Abscheidesubstrate

In Bild 15 ist die lichtmikroskopische Aufnahme der Ni/P-Abscheideschicht auf einem Al/Si-Schichtverbund zu erkennen. Die Schicht ist homogen und porenfrei und zeigt keinerlei Struktur. Erst nach dem metallografischen Ätzen mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Essigsäure nach /179/ kann die Abscheidestruktur sichtbar gemacht werden (Bild 16). Auffällig ist die lamellare Struktur, die als Indiz für unterschiedliche Phosphorkonzentrationen interpretiert wird /178/. Bei dem chemischen Nickelbad wurde eine Schwefelverbindung als Stabilisator verwendet. Einige vertikale Säulen sind erkennbar, die von Kreye und anderen Autoren als Wachstumsfehler bezeichnet werden /98-100, 178/.

Ausgehend von der Grenzfläche Al/Ni-P wurde an der in Bild 16 gezeigten Ni/P-Schicht im Abstand von 1 µm eine Phosphorkonzentrationsmessung durchgeführt und ein Phosphorkonzentrationsprofil über dem Schichtquerschnitt erstellt. Der Phosphorgehalt wurde mittels energiedispersiver Röntgenanalyse bei 20 KV am Querschliff gemessen. Ein solches Konzentrationsprofil wurde an drei verschiedenen Stellen der Ni/P-Schicht aufgenommen und die Werte für die jeweiligen Positionen gemittelt. Der durchschnittliche Phosphorgehalt dieser Schicht beträgt 8,4 Gew.-% P (14,8 At.-% P) und steigt vom Aluminium ausgehend auf 9,3 Gew.-% P (16,3 At.-% P). Der mittlere Phosphorgehalt ist in Bild 17 als Funktion des Abstands von der Aluminiumschicht aufgetragen. In Untersuchungen von Lin und Lai wird ebenfalls ein vom Aluminium ausgehend und nach außen steigender Phosphorgehalt verzeichnet /180/. Bei einer chemischen Nickelabscheidung gleichartiger flächiger Strukturen auf Al/Si-Waferstücken im Becherglas mit Magnetrührung und Plattenheizung wurde ein höherer mittlerer Phosphorgehalt von 13,5 Gew.-% P (22,9 At.-% P) mit wesentlich größerer Konzentrationsschwankung von 2,5 Gew.-% P (3,8 At.-% P) gemessen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass für den Massetransport von Reaktionsmedien wie Nickelionen und Hypophosphit die Konvektion eine entscheidende Rolle spielt. Diese Hypothese wird von Sevugan und Selvan unterstützt /181/.

4.2.2.2 REM-Untersuchungen an Ni/P-Bumps

Bei sehr kleinen Abscheideschichten wie Bondinseln oder Kontaktlöchern (Vias) auf integrierten Schaltungen liegt aufgrund der Strukturierung im Elektrolyten ein nicht linearer Massentransport von Reaktionsmedien vor /134/. Daraus resultiert eine etwas veränderte Mikrostruktur nach der Abscheidung im Vergleich zu ganzflächigen Schichten.
Nach der Vernickelung von Aluminium-Bondinseln hat die so gewonnene Kontaktmetallisierung ein pilzförmiges Aussehen. Eine Vorstellung über den Verlauf der Ni/P-Abscheidung bei Inselstrukturen bietet das Bild 18. Zunächst findet ähnlich der Vernickelung von großflächigen Proben ein linearer Massetransport von Reaktionsmedien statt. Ist der Bereich zur Passivierungsöffnung ausgefüllt, erfolgt eine nicht lineare Diffusion von Reaktionsmedien zur Substratoberfläche. Der Aufbau der Ni/P-Bumps findet nicht nur in vertikaler Richtung, sondern auch in horizontaler Richtung statt, wodurch das pilzförmige Aussehen hervorgerufen wird. Die Abscheidungsrate ist dann sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung gleich. Der Ni/P-Bump liegt nur auf der Passivierung auf, ohne mit dieser eine stoffliche Verbindung einzugehen. Das bedeutet, dass die Adhäsion des Nickelbumps allein durch die Al/Ni-P-Grenzfläche bestimmt wird. Dies kann durch Scheruntersuchungen belegt werden.

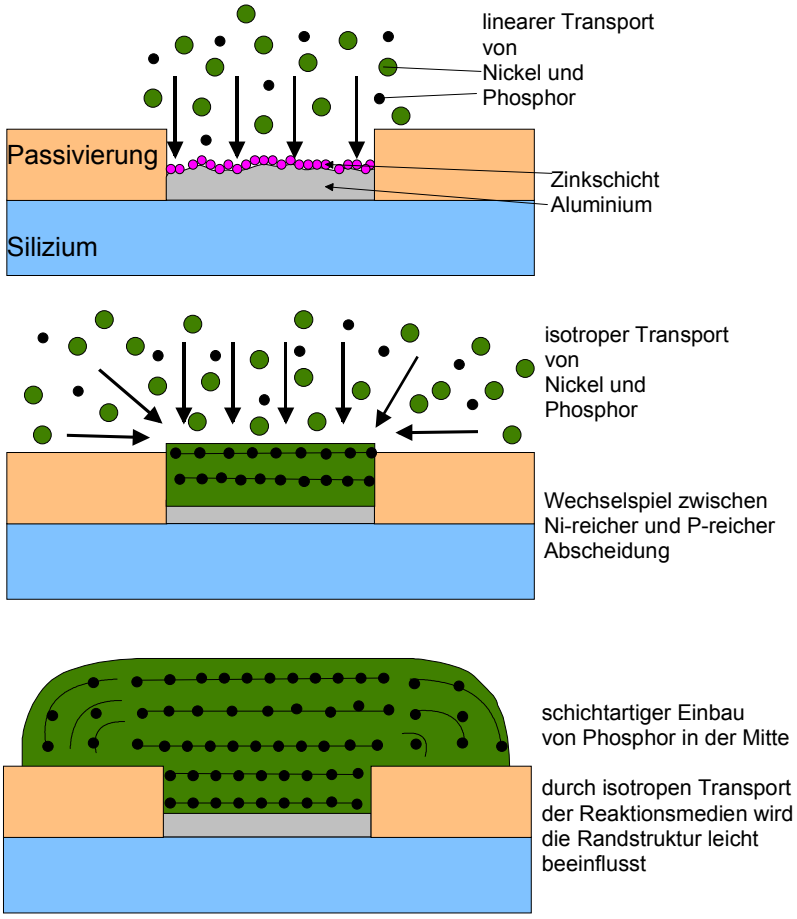
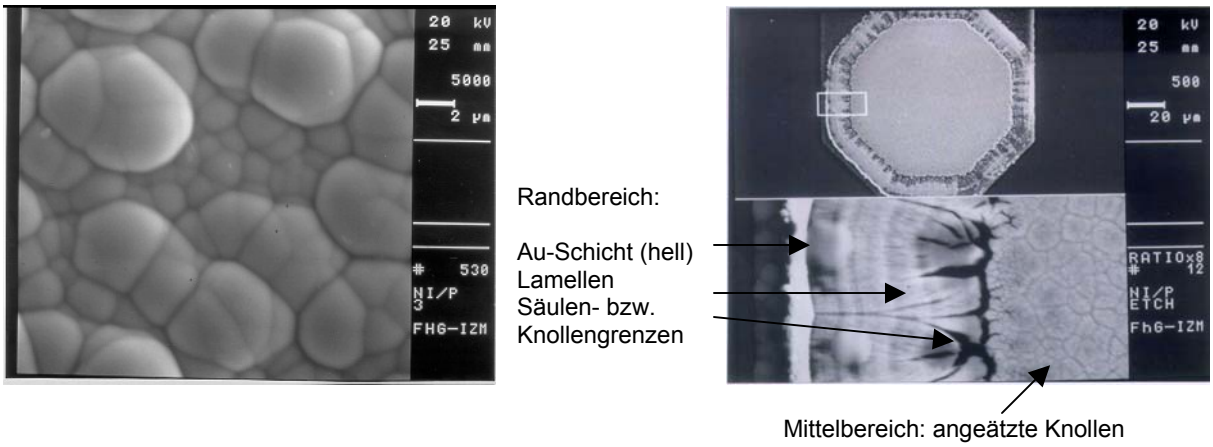


Bild 18: schematische Darstellung der Vernickelung von Mikrostrukturen wie Al-Kontaktinseln

In Bild 19 a ist die knollenartige Oberfläche des Mittelbereichs eines Ni/P-Bumps abgebildet. Nach dem metallografischen Ätzen nach /179/ eines Ni/P-Bumps können in der Draufsicht zwei Bereiche unterschieden werden. In der zweigeteilten rasterelektronischen Aufnahme in Bild 19 b wird ersichtlich, dass sich die Wachstumsrichtung vom Mittelbereich aus zum Rand hin um 90 ° dreht. Während im Mittelbereich die Wachstumssäulen (Knollen) angeschliffen und angeätzt wurden, liegen im Randbereich längs angeschnittene Wachstumssäulen vor.



a) b)

Bild 19: REM-Aufnahme von der Draufsicht auf einen Ni/P-Bump im ungeätzten und geätzten Zustand
a) Draufsicht auf eine Nickelbumpoberfläche b) Nickelbump, geschliffen und geätzt

Im Mittelbereich sind die Zentren der Wachstumssäulen dunkler, d.h. stärker angeätzt als die Randzonen. Auch die Grenzen der Wachstumssäulen sind sehr stark angeätzt. Dies könnte auf eine unterschiedliche Phosphorverteilung in der Wachstumssäule hindeuten, was durch das phänomenologische Modell von Pietsch /151/ zum Schichtwachstum bestätigt wird. Die phosphorreicheren Zonen sind elektrochemisch edler. Die Ätzlösung greift daher diese Bereiche schlechter an. Das metallografische Anätzen selbst kann als Korrosion verstanden werden. Für Korrosionsschutzschichten werden daher auch phosphorreiche Ni/P-Legierungen empfohlen /100, 178/.

Im geätzten Querschliff (Bild 20) zeigt sich im Mittelbereich ein vertikales Säulenwachstum. Die Änderung der Wachstumsrichtung im Seitenbereich um 90° kann anhand der Ätzstruktur nachvollzogen werden.

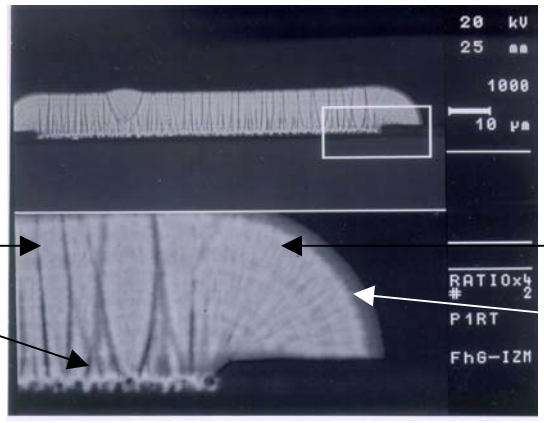


Bild 20: REM-Aufnahme eines geätzten Ni/P-Bumps im Querschliff (nach der Abscheidung)

Der Phosphorgehalt nimmt im Mittelbereich ausgehend vom Aluminium zu. Bei großflächigen Proben war das ebenfalls der Fall und wird auch von Lin und Lai /180/ beschrieben. In der Nähe des Aluminiums (1 µm entfernt siehe Bild 21) wurde ein Phosphorgehalt von 7,1 Gew.-% P (12,7 At.-% P) und 16 µm vom Aluminium entfernt ein Phosphorgehalt von 8,25 Gew.-% P (14,6 At.-% P) gemessen. Der mittlere Phosphorgehalt beträgt in der Mitte des Bumps 7,3 Gew.-% P (13,0 At.-% P) und nimmt zum Randübergangsbereich auf 6,0 Gew.-% P (10,5 At.-% P) ab. Im Randbereich kann nur ein mittlerer Phosphorgehalt von 5,5 Gew.-% P (10,0 At.-% P) ermittelt werden, dessen Verlauf von innen mit 4,1 Gew.-% P (7,5 At.-% P) zum Rand hin auf 6,0 Gew.-% P (10,9 At.-% P) zunimmt. Die Zunahme der Phosphorkonzentration kann nicht ohne weitere Untersuchungen begründet werden. Zwar kommt es durch den Ionenaustausch zwischen Nickel und Gold bei der Immersionsvergoldung zu einer „Lösung“ des Nickels unter Anreichung des Phosphors, dies spielt sich aber im Grenzbereich Nickel/Gold ab. Es muss auch bedacht werden, dass lediglich 0,08 µm Goldschicht abgeschieden werden. Dieser Grenzflächenbereich ist mit der EDX-Technik nicht zu analysieren.

Insgesamt ist in Bild 21 erkennbar, dass der Phosphorgehalt bei Ni/P-Bumps im Vergleich zur flächigen Abscheidung bei Ni/P-Schichten im Durchschnitt 1 Gew.-% P geringer ist. Aussagen zur Atomanordnung können die EDX-Ergebnisse aber nicht liefern, da aufgrund der Messmethode die laterale Auflösung mit ca. 1 µm zu groß ist.

Nach einer Wärmebehandlung von einer Stunde bei 400 °C ergibt sich das in Bild 22 dargestellte Ätzbild eines Ni/P-Bumps.

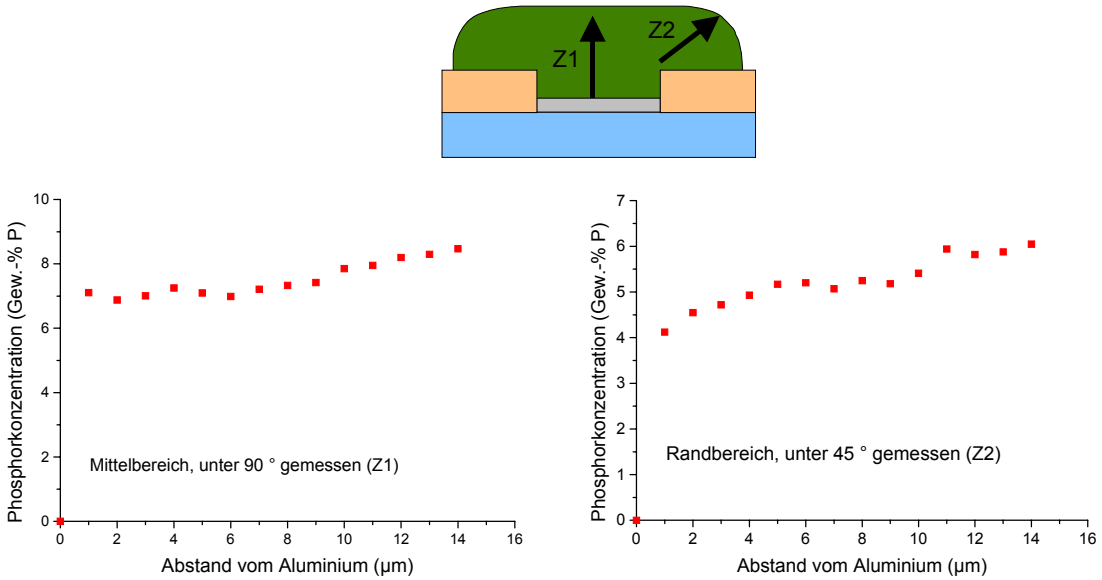


Bild 21: EDX-Ergebnisse der Phosphor-Konzentrationsmessung im Ausgangszustand

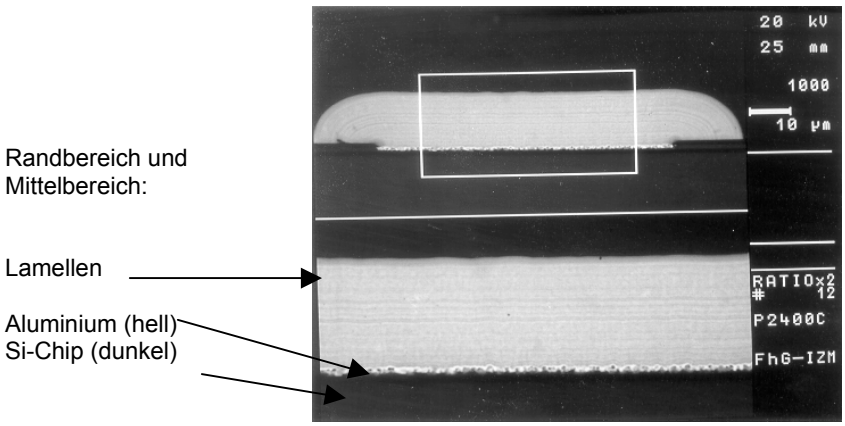


Bild 22: Ätzbild eines Ni/P-Bumps im Querschliff nach einer Stunde bei 400 °C

Im Gegensatz zum Ätzbild eines Ni/P-Bumps im Ausgangszustand (Bild 20) ist nach einer Wärmebehandlung von einer Stunde bei 400 °C nur noch eine leichte Lamellenstruktur zu erkennen. Auch die Säulengrenzen können durch das Ätzmittel nicht mehr sichtbar gemacht werden. Dieses Ergebnis stützt die Hypothese, dass sich die Lamellen und Säulen bzw. Säulengrenzen durch unterschiedliche Phosphorkonzentrationen ergeben. Durch die Wärmebehandlung kann es zur Phosphordiffusion und somit zum Konzentrationsausgleich sowohl zwischen den Lamellen als auch zwischen Säulen und Säulengrenzen kommen. Bei der Atomsondenanalyse an Ni/P-Schichten nach einer Wärmebehandlung bei 300 °C konnten die Autoren Kreye, Müller und Lang /178/ eine Vergröberung der Lagen mit unterschiedlichem Phosphorgehalt feststellen, welche auf Ausgleichsvorgänge im Schichtsystem zurückzuführen ist. Bei Aufnahme des Phosphorkonzentrationsprofils nach der Wärmebehandlung von einer Stunde bei 400 °C (Bild 23) ergaben sich kaum Unterschiede zum Ausgangszustand. Im Mittelbereich der Ni/P-Bumps wurde ein mittlerer Phosphorgehalt von 7,5 Gew.-% P (13,3 At.-% P) gemessen. Dieser entspricht dem Wert vor der Wärmebehandlung. In der Nähe der Aluminiumschicht lag der Phosphorgehalt bei 7,5 Gew.-% P (13,3 At.-% P) und nahm zum Rand auf 8,0 Gew.-% P (14,9 At.-% P) zu. Ein mini-

maler Phosphorgehalt von 6,9 Gew.-% P (12,3 At.-% P) wurde im Bereich 5,0 µm vom Aluminium aus gemessen. Die Schwankungen im Phosphorgehalt von ca. 1 Gew.-% P werden als gering und typisch für eine chemische Nickelabscheidung angesehen. Im Randbereich lag der mittlere Gehalt an Phosphor bei 5,2 Gew.-% P (9,3 At.-% P). Hier konnte eine Zunahme der Phosphorkonzentration von 4,0 Gew.-% P (7,3 At.-% P) auf 6,2 Gew.-% P (11,2 At.-% P) verzeichnet werden. Die Schwankungen der Phosphorkonzentration sind sowohl in der getemperten als auch in der ungetemperten Probe zu finden.

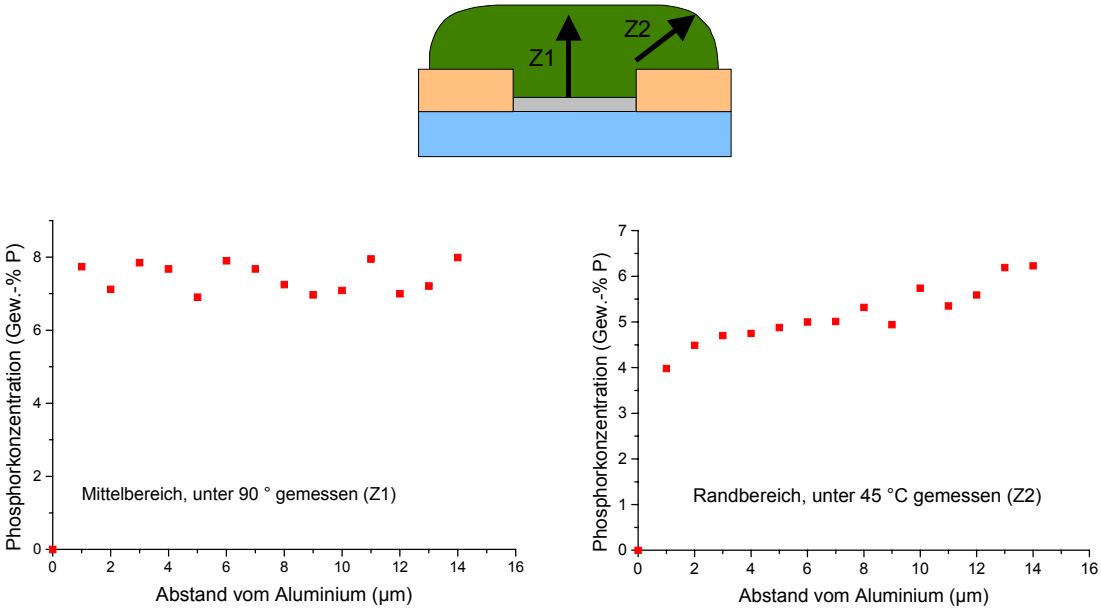


Bild 23: Phosphorkonzentrationsprofil von wärmebehandelten Nickelbumps

Die Ergebnisse der Phosphorprofilmessung verdeutlichen, dass die Kristallisation und der Phosphorkonzentrationsausgleich zwischen Säulen (Knollen) und Säulengrenzen (Knollengrenzen) in so kleinen Strukturbereichen ablaufen, dass diese mittels EDX-Messung nicht registriert werden können.

4.2.3 Untersuchungen von Ni/P-Strukturen mittels Röntgendiffraktometrie

Ganzflächige Ni/P-Schichten (10x10 mm²) wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht, um Aussagen über den Strukturzustand nach der Abscheidung zu erhalten. Ni/P-Bumps können für diese Untersuchungen wegen ihrer geringen Größe nicht benutzt werden. Die Probe, die eine Ni/P-Schichtdicke von 50 µm hatte, wurde mit monochromatischer Kupfer-Strahlung (Cu-K_α-Strahlung) mit einer Wellenlänge von 0,154 nm untersucht. Das Prinzip der Untersuchung ist in /182, 183/ erklärt. In Bild 24 ist das Röntgendiffraktogramm der Probe zu sehen.

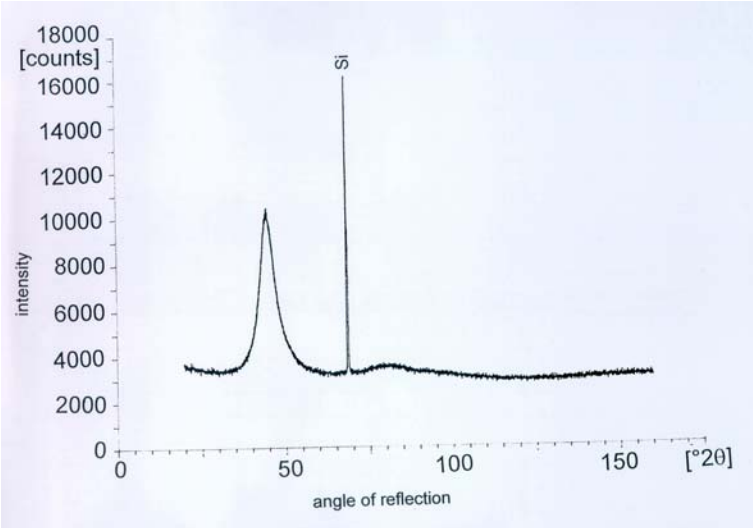


Bild 24: Röntgendiffraktogramm einer Ni/P-Schicht nach der Abscheidung hergestellt mittels Vernickelungsprozess der TU-Berlin, Darstellung der Intensität (eng. intensity) als Funktion des Beugungswinkels (engl. angle of reflection)

Im Röntgendiffraktogramm in Bild 24 ist eine verbreiterte Interferenzlinie zu erkennen, die sich von 37 Grad bis 55 Grad erstreckt. Diese Peakverbreiterung kann durch die geringe Korngröße hervorgerufen werden, da sich ab einer Korngröße von ca. 0,2 µm eine Linienverbreiterung im Röntgendiffraktogramm einstellt. Neben dem Einfluss der Kristallitgröße auf die Linienverbreiterung kann diese auch durch das Vorhandensein von inneren Spannungen sowie durch Geometrie- und Messeinflüsse verursacht werden. Bei Vernachlässigung des Spannungsbeitrages und der Mess- und Geometrieeinflüsse kann nach Scherrer mittels Formel (7), die Kristallitgröße bestimmt werden /183/.

$$\beta = \lambda / \cos \varphi * D_k \qquad (7)$$

mit

β Halbwertsbreite (Bogenmaß der Beugungswinkelskala 2φ ergibt sich mit 0,1046)
λ Wellenlänge der Cu-Strahlung
φ Glanzwinkel (ergibt sich mit 45 °)
D_k Kristallitgröße

Angewendet auf das Röntgendiffraktogramm der Ni/P-Schicht im Ausgangszustand ergibt sich eine durchschnittliche Kristallitgröße von 2 nm ohne Berücksichtigung des Spannungsbeitrages. Kreye gibt für einen mittleren Phosphorgehalt zwischen 8-9 Gew.-% P ebenfalls ca. 2 nm als Kristallitgröße an /98/. Der diskrete Peak bei 68 Grad rührt vom Silizium her, das als Untergrundmaterial verwendet wurde. Aus diversen Arbeiten ist bekannt, dass bei der chemischen Nickelabscheidung Abscheideeigenspannungen in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt auftreten /114, 126, 152/. Es kann davon ausgegangen werden, dass die reale Kristallitgröße wahrscheinlich größer als 2 nm ist.

Mit dieser Kristallitgröße und der in der Literatur /98, 177/ angegebenen Relation zwischen mittlerem Phosphorgehalt und Mikrostruktur kann auch bei dieser Probe

von einer röntgenamorphen Mikrostruktur ausgegangen werden. Die geringe Kristallitgröße ist aber kein direkter Beweis für das Vorhandensein einer amorphen Struktur.

Ein amorpher Zustand bedeutet, dass keine Fernordnung über größere Bereiche vorliegt, die röntgenografisch ermittelt werden kann und sich in diskreten Peaks für die entsprechenden kristallografischen Ebenen widerspiegelt. Wie erwähnt, kann durch thermische Aktivierung eine Kristallisation hervorgerufen werden. Um dies zu überprüfen, wurde eine weitere Probe aus der gleichen Abscheidungscharge und mit den gleichen Dimensionen eine Stunde bei 400 °C ausgelagert und daran ebenfalls eine röntgendiffraktometrische Untersuchung nach den gleichen Randbedingungen wie bei der vorhergehenden Probe durchgeführt. Das Röntgendiffraktogramm ist in Bild 25 wiedergegeben. Neben einem kleinen diskreten Peak für das Untergrundmaterial Silizium bei 68 °sind zahlreiche weitere Peaks zu erkennen, die nach der Auswertung unter Zuhilfenahme der ASTM-Kartei Nickelmischkristall und Ni_3P zugeordnet werden können. Die Korngrößen wurden nach Gleichung 7 mit 14 nm für Ni_3P und 29 nm für Ni-Mischkristall ermittelt. Auch bei dieser Korngrößenberechnung nach der Kristallisation der Ni/P-Legierung wurde der Spannungsbeitrag sowie der Einfluss der Probengeometrie und der Messfehler vernachlässigt.

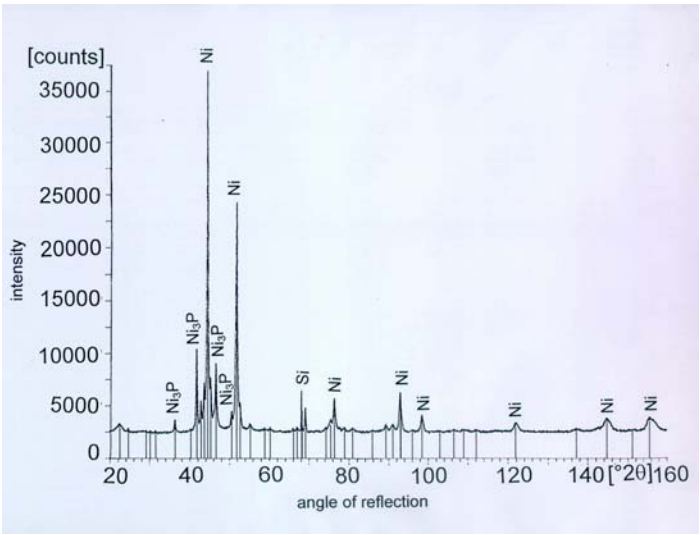


Bild 25: Röntgendiffraktogramm der Ni/P-Schicht nach 1 Stunde Wärmebehandlung bei 400°C
Darstellung der Intensität (eng. intensity) als Funktion des Beugungswinkels (engl. angle of reflection)

Durch die Veränderung des Röntgendiffraktogramms nach der Wärmebehandlung kann von einer Kristallisation durch thermische Aktivierung ausgegangen werden. Dies gilt als Indiz der amorphen Struktur des Ausgangszustands nach der chemischen Abscheidung.

4.2.4 Untersuchungen von Ni/P-Strukturen mittels thermischer Analyse

4.2.4.1 Differenzwärmestromkaloriemetrie (DSC) an ganzflächigen Ni/P-Schichten

Um Aussagen über den Kristallisationsverlauf bei Ni/P-Proben zu erhalten, wurden diese mittels Differenzwärmestromkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry (DSC)) untersucht. Bei dieser Methode werden eine Probe und eine Referenzprobe einem gemeinsamen Temperatur-Zeit-Profil unterworfen und die Heizleistung gemessen, die benötigt wird, um beide Proben auf dem gleichen Temperaturniveau zu halten. Das Messprinzip ist in /184, 185/ näher beschrieben. Für die DSC-Untersuchungen wurden Proben auf ganzflächig mit Aluminium belegten Silizium-Wafern erzeugt. Das Silizium-Untergrundmaterial wurde vor der DSC-Messung entfernt. Durch Abscheideeigenspannungen löst sich bei Wafern die Ni/P-Schicht im Randbereich und lässt sich mechanisch leicht vom Silizium trennen. So wurden Ni/P-Proben für die DSC-Messung erzeugt, die eine 3x3mm² große Fläche und eine Schichthöhe von 30 µm hatten. Für ein größeres Probenvolumen wurden im Probentopf mehrere Schichten übereinander gelegt. Das Probengewicht lag bei 1,6 mg. Das zur Untersuchung verwendete Temperaturintervall lag zwischen 30 und 450 °C. Es wurde eine Aufheizrate von 20 K/min gewählt, um Effekte wie Glasumwandlung aufzuzeigen, die mit geringen Aufheizraten nicht sichtbar gemacht werden können /155, 161, 162, 175, 184/. Es wurde ein DSC-Gerät der Firma Perkin-Elmer (DSC7) verwendet. Das DSC-Diagramm der Probe nach der Abscheidung ist in Bild 26 zu erkennen.

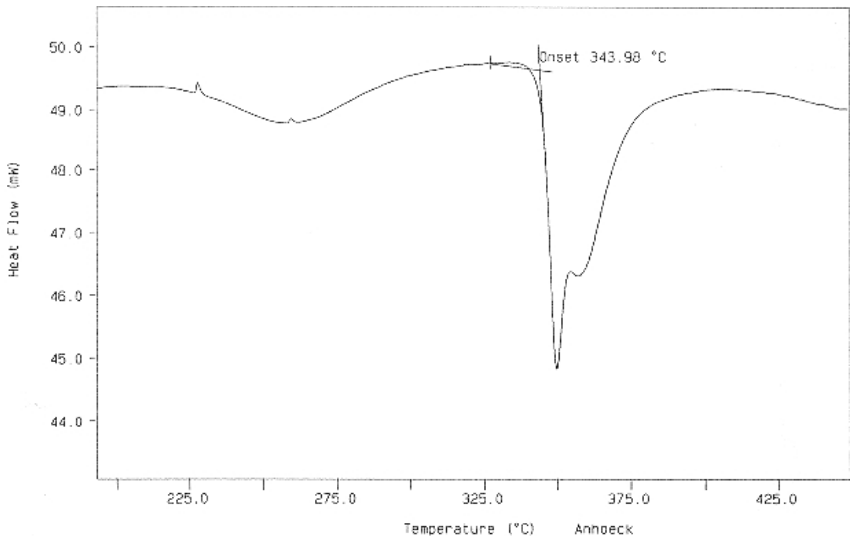


Bild 26: DSC-Diagramm einer Ni/P-Schicht, die nach dem Standardverfahren der TU Berlin erzeugt wurde; Darstellung des Wärmestroms (engl. heat flow) als Funktion der Temperatur (engl. temperature)

Im Temperaturbereich 220-270 °C ist eine exotherme Wärmetönung zu erkennen, die als Relaxation bezeichnet wird /161/. In diesem Temperaturbereich finden erste Ordnungsvorgänge statt, wobei allerdings die röntgenamorphe Atomanordnung erhalten bleibt. Während der Relaxation wird freies Volumen abgebaut. Dadurch entsteht ein Zustand höherer Ordnung, wodurch Energie freigesetzt wird, welche die exotherme Wärmetönung hervorruft /161/. Bei Untersuchungen mittels Feldionenmikroskopie gekoppelt mit Atomsondenanalyse konnte gezeigt werden, dass bei nanokristallinen Ni/P-Legierungen neben den nanokristallinen Bereichen aus Nickelmischkristallen auch amorphe Bereiche zwischen den Kristalliten vorliegen. Während

der Relaxation werden freie Volumina in den amorphen Bereichen abgebaut und eine Phosphordiffusion ermöglicht. Der Phosphorgehalt nimmt in den Nickelmischkristallen ab und in den amorphen Gebieten zu, was einer Entmischung gleichkommt /98/. Bei Untersuchungen an Ni-Pd-P-Legierungen konnte dieser Effekt ebenfalls registriert werden /162/.

Im DSC-Diagramm (Bild 26) existieren zwei weitere exotherme Wärmetönungen im Bereich 343-380 °C, die laut diverser Veröffentlichungen der Kristallisation von Nickelmischkristall und Ni_3P zuzuordnen sind /161, 162, 165, 175, 176, 180/. Eine Glasübergangstemperatur konnte mittels DSC-Analyse nicht beobachtet werden. Bei DSC-Untersuchungen an Ni/P-Schichten mit 20 At.-% Phosphor, die durch Schmelzabschrecken an der TU Chemnitz hergestellt wurden, wurde eine Glasübergangstemperatur bei 315 °C und lediglich ein einzelner Kristallisationspeak bei 363 °C registriert. Das DSC-Diagramm dieser Probe ist im Anhang in Bild A6 wiedergegeben. Es wurden die gleichen DSC-Parameter wie für die chemisch abgeschiedenen Ni/P-Schichten genutzt.

4.2.4.2 DSC-Untersuchungen an Ni/P-Bumps

Durch Scherung mittels Schermeißel wurden von 30 Chips der Größe 10x10 mm² mit ganzflächig angeordneten Bumpreihen alle Nickelbumps abgeschert und eine DSC-Analyse von mehreren tausend Ni/P-Bumps angefertigt. Die Ni/P-Bumps haben durch den Standardnickelbumpingprozess auch eine Goldendschicht. Wie im Fall von Ni/P-Schichten bleibt durch die Scherung ein Teil des Aluminiums am Ni/P-Bump hängen, so dass nicht von reinen Ni/P-Strukturen ausgegangen werden kann. Die Masse der gescherten Bumps betrug 3,07 mg. Die Messungen wurden mit 20 K/min im Temperaturintervall 30-400 °C durchgeführt. Neben den Effekten wie Relaxation und Kristallisation traten auch andere Wärmetönungen wahrscheinlich durch die Reaktion zwischen Ni-P und Au bzw. Al auf. Deswegen wurden die Bereiche der Relaxation (Bild 27) und Kristallisation (Bild 28) im Detail dargestellt.

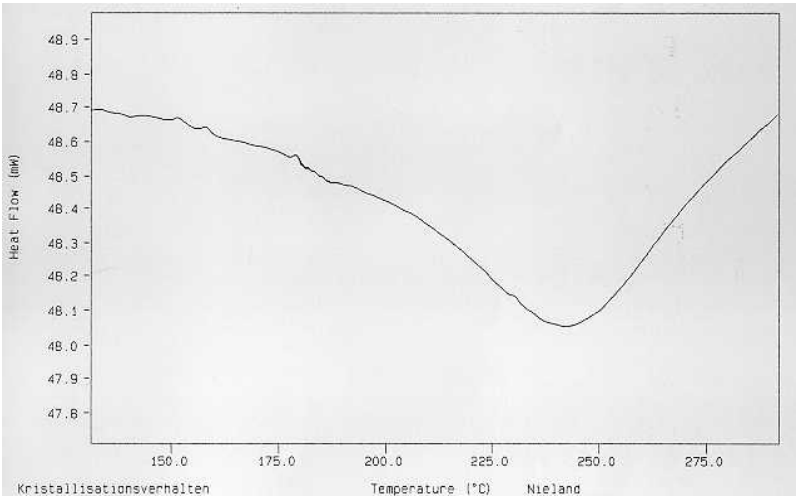


Bild 27: Relaxationseffekte bei Ni/P-Bumps; Darstellung des Wärmestroms (engl. heat flow) als Funktion der Temperatur (engl. temperature)

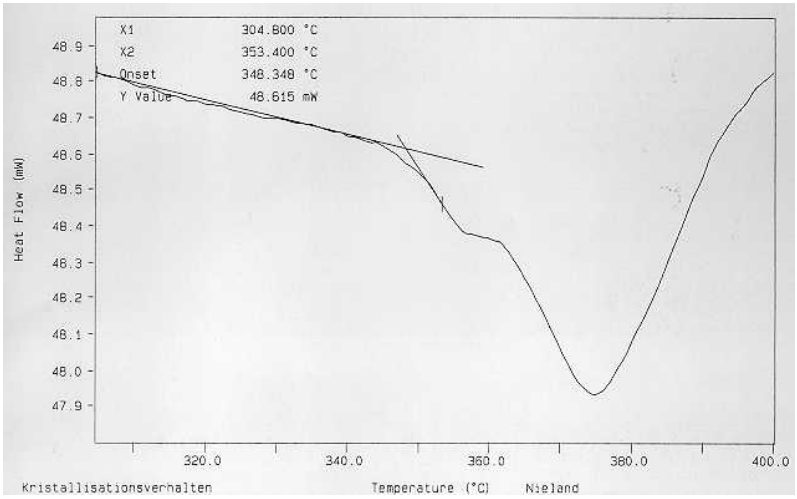


Bild 28: Kristallisation bei Ni/P-Bumps; Darstellung des Wärmestroms (engl. heat flow) als Funktion der Temperatur (engl. temperature)

Die für amorphe Atomanordnungen typischen Effekte Relaxation und Kristallisation traten bei Ni/P-Bumps ebenfalls auf. Es kann deshalb zumindest von amorphen Strukturanteilen ausgegangen werden. Der Relaxationsbereich beginnt schon bei ca. 150 °C. Zwei Kristallisationspeaks, die sich überlappen, sind zu erkennen. Der Kristallisationsbeginn wurde mit 348 °C ermittelt. Nach Lanzoni kann das Vorhandensein von zwei Kristallisationspeaks auf große Schwankungen im Phosphorgehalt hindeuten /186/. Bei Betrachtung der EDX-Ergebnisse und der DSC könnten nanokristalline und amorphe Bereiche nebeneinander existieren. Mit Hilfe der von Kreye /98/ angegebenen Beziehung zwischen Phosphorgehalt, Relaxations- und Kristallisationsbeginn ergibt sich ein Phosphorgehalt von 7,5 Gew.-% P.

4.2.5 Untersuchung von Ni/P-Strukturen mittels thermomechanischer Analyse

Mit Hilfe der thermomechanischen Analyse (TMA) kann die lineare Längenausdehnung als Funktion der Temperatur untersucht werden. Neben Aussagen zum Kristallisationsverhalten kann mit diesem Verfahren auch der lineare Ausdehnungskoeffizient ermittelt werden, der für die Aufbau- und Verbindungstechnik elektronischer Komponenten durch die Kombination verschiedener Materialien eine wichtige Größe ist. Bei dem Gerät TMA/DMA 7 der Firma Perkin-Elmer drückt ein Stempel mit einer definierten statischen Kraft von 100 mN auf die Probenoberfläche, während diese ein definiertes Temperatur-Zeit-Profil durchfährt. Dehnt sich die Probe aus, wirkt eine Gegenkraft auf den Stempel, so dass dieser vertikal verschoben wird. Die genaue Vorgehensweise ist von Hemminger und Camenga /184/ beschrieben. Wichtig ist hierbei, dass eine ausreichende Dicke der Probe vorhanden ist. Da die abgeschiedenen Ni/P-Schichten nur wenige Mikrometer dick sind, eignen sich diese für TMA-Messungen nicht. Hierfür wurden Proben verwendet, die bei der chemischen Nickel-Phosphor-Abscheidung als „Abfall“ im Bad anfallen. Kleine Badverunreinigungen wie Zinkkörner oder der Wannenboden selbst können als Keime wirken, wo sich kleine Ni/P-Körner bilden. Diese haben die gleiche Zusammensetzung wie die eigentlichen Schichtprodukte auf Aluminium, wachsen aber völlig isotrop und haben, je nachdem wie lange diese im Bad verweilen, einen Durchmesser bis zu einigen Zentimeter (Anhang Bild A7). Nur durch die Verwendung solcher Körner ist eine TMA-Analyse

möglich. Vor der Messung wurde das Korn auf beiden Seiten plan geschliffen, damit der Stempel planparallel aufliegt.

Das TMA-Diagramm ist in Bild 29 zu sehen. Ähnlich der DSC-Analyse können auch hier die Effekte Relaxation und Kristallisation unterschieden werden. Mit der Relaxation ist der Abbau von „freien Volumina“ verbunden, so dass im TMA-Diagramm eine deutliche Schrumpfung des Ni/P-Korns zu verzeichnen ist. Der Beginn wurde mit der TMA-Analyse aber schon bei ca. 190 °C gemessen und erstreckt sich bis ca. 260 °C. Die prozentuale Schrumpfung des Ni/P-Korns beträgt 0,06 % für die Relaxation.

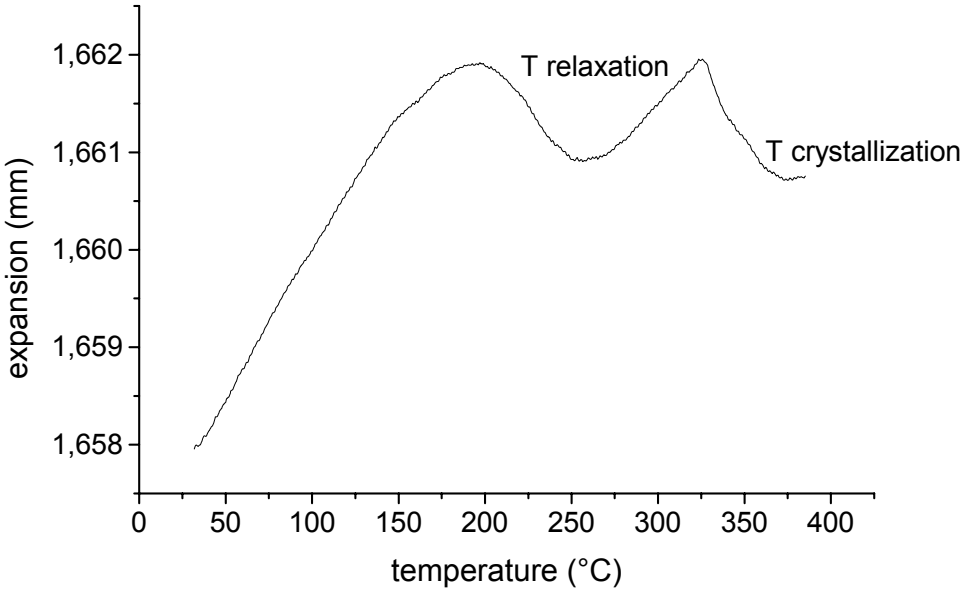


Bild 29: TMA-Diagramm des im Anhang in Bild A7 gezeigten Ni/P-Korns; Darstellung der linearen Ausdehnung (engl. expansion) als Funktion der Temperatur (engl. temperature) mit den typischen Effekten Relaxation (engl. relaxation) und Kristallisation (engl. crystallization)

Bei der Kristallisation kommt es zu einer vollkommenen Umordnung der Atome hin zur Fernordnung. Dadurch kann ein weiteres Mal Volumen reduziert werden. Die Volumenreduktion durch Kristallisation beginnt bei 325 °C und erstreckt sich bis ca. 375°C. Erst danach erfolgt eine weitere Längenausdehnung. Der prozentuale Anteil an Volumenreduktion beträgt 0,07 %. Der lineare Ausdehnungskoeffizient zwischen 30 °C und 150 °C wurde mit $17*10^{-6}$ K^{-1} berechnet.
Durch das dreidimensionale Wachstum des Ni-P-Korns liegt allerdings eine andere Wachstumsstruktur als bei Ni/P-Schichten auf Aluminium bzw. als bei Ni/P-Bumps auf Aluminiumkontaktflächen vor. Die mittels TMA bestimmten Werte können nur als Richtwerte für das Verhalten von Ni/P-Schichten gelten.

Kreye diskutiert dilatometrische Untersuchungen an Ni/P-Legierungen mit 5,8 Gew.-% P (Bild 30), die mit den vorgestellten TMA-Werten bezüglich der Größenordnung gut übereinstimmen. Für die Relaxation wird hier eine prozentuale Schrumpfung von 0,03 % und für die Kristallisation von 0,04 % angegeben /98/. Ausgehend von den dilatometrischen Messungen an Ni/P-Legierungen mit unterschiedlichen Phosphorgehalten wurde auch ein Zusammenhang zwischen den Relaxationstemperaturen, Kristallisationstemperaturen und mittleren Phosphorgehalten erarbeitet /98/, der in

Bild 31 dargestellt ist. Mit den Temperaturen T_1=190 °C und T_2=330 °C ergibt sich für die untersuchten Ni/P-Körner ein mittlerer Phosphorgehalt von 10 Gew.-% P.

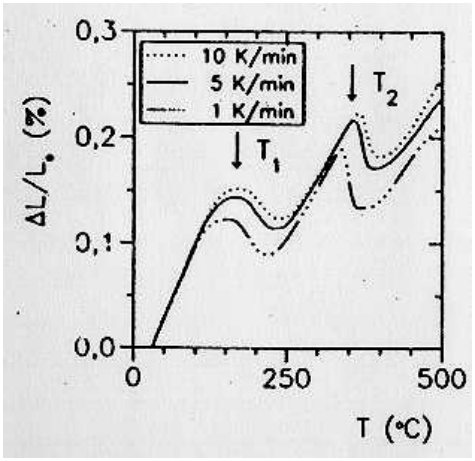


Bild 30: Dilatometermessung einer Ni/P-Legierung mit 5,8 Gew.-% P /98/

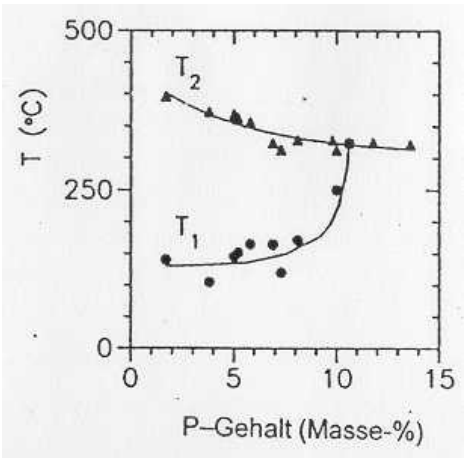


Bild 31: Zusammenhang zwischen den Umwandlungstemperaturen und dem mittleren Phosphorgehalt nach /98/

4.2.6 Scherfestigkeit von Nickelbumps nach der Abscheidung

Die Scherfestigkeit der Nickelbumps auf einer Aluminium-Kontaktinsel stellt eine außerordentlich wichtige Größe für die praktische Anwendung dar und kann durch einen Schertest bestimmt werden. Die Scherfestigkeit gibt eine Aussage über die Qualität der chemischen Abscheidung, insbesondere über die vorherige Reinigung und Zinkataktivierung. Beim Schertest fährt ein Schermeißel in einer definierten Höhe über ein Objekt und schert dieses von dem darunterliegenden Substrat. Dabei wird die Kraft gemessen, die dafür notwendig ist. Mit der Haftfläche und der gemessenen Kraft ergibt sich die Scherfestigkeit. Die genaue Vorgehensweise beim Schertest ist in /187/ beschrieben. Eine schematische Darstellung des Schertests ist in Bild 32 dargestellt.

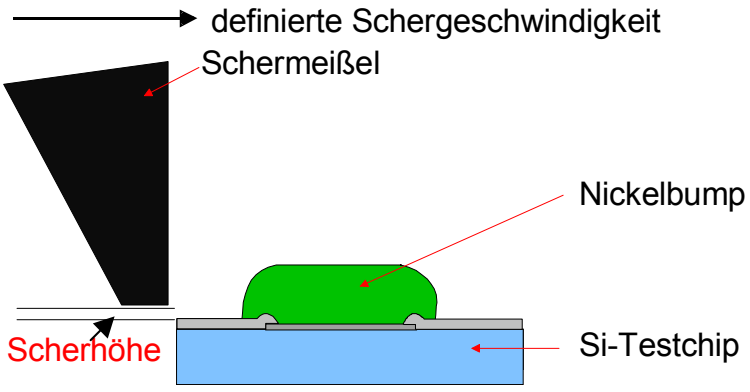


Bild 32: schematische Darstellung des Schertests an unbeloteten Nickelbumps

Da die Ni/P-Bumps ein pilzförmiges Aussehen haben, ist eine Mindestdicke von 10 µm über der Passivierung notwendig, um eine Scherung auszuführen (Bild 32). Durch die bisherigen Erfahrungen wurde eine Mindestscherfestigkeit für Ni/P-Bumps von 100 MPa festgelegt. Typische Scherwerte liegen im Bereich von 150 MPa /140/.

Bei den durchgeführten Schertests (vernickelter TU-Testchips mit 10 µm Ni/Au Höhe) betrug die Scherhöhe 2 µm und die Schergeschwindigkeit 25 µm/s. Die Kontaktfläche der verwendeten Testchips betrug 80x80 µm². Zur Charakterisierung des Zustands nach der Abscheidung wurden vom verwendeten Testchip 30 Nickelbumps geschert. Die mittlere Scherfestigkeit wurde mit 139 MPa ermittelt, was über dem geforderten Wert von 100 MPa liegt. Der kleinste Scherwert lag bei 132 MPa. Die Spanne zwischen kleinsten und größten Scherwert lag bei 19 MPa.

Neben der Scherfestigkeit spielt der Schermodus eine wichtige Rolle. Bei Standardkontaktinseln (z.B. 1 µm AlSi1) liegt die Scherung im Bereich des Aluminiums, wobei ein Teil des Aluminiums am abgescherten Bump haften bleibt (Bild 34). Bei Betrachtung der Scherflächen (Bild 35) wird klar, dass die Adhäsion nur durch die Reaktion zwischen Aluminium und der Ni/P-Legierung zustande kommt. Im Bereich der Passivierung liegt der Ni/P-Bump nur auf der Passivierung auf, ohne mit dieser eine stoffliche Verbindung einzugehen. Nach dem Schertest ist die Passivierung meist zerbrochen (Bild 35). Es ist allerdings auch Kraft notwendig, um die Passivierungsfläche zu zerbrechen. Dieser Wert liefert somit auch einen Beitrag zur Mindestscherfestigkeit.

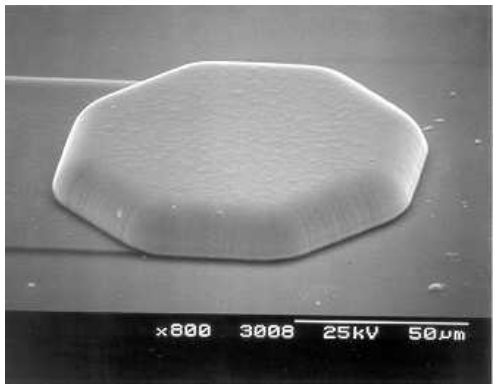


Bild 33: typischer Bump für Schertests mit einer Bumphöhe von 10 µm bei einer Al-Kontaktinselfläche von 80x80 µm²

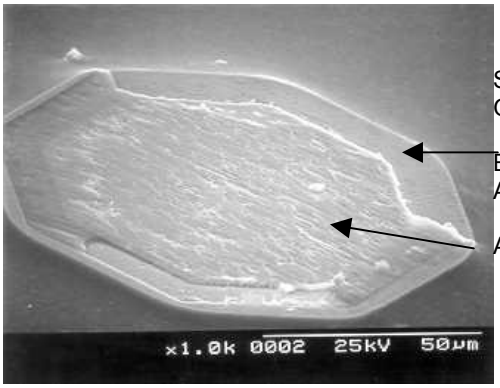


Bild 34: Scherfläche auf dem Chip

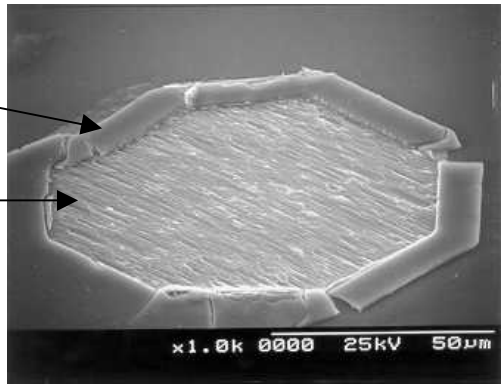


Bild 35: Ni/P-Bump nach Scherung mit Blick auf die Scherfläche

4.2.7 Untersuchung der Härte von Ni/P-Bumps

Durch den Einbau von Phosphor werden die mechanischen Eigenschaften der Ni/P-Schicht beeinflusst. Merkel und Thomas geben für reines Nickel eine Brinellhärte von 90-185 HB an /188/. Bei den untersuchten Ni/P-Schichten und Ni/P-Bumps konnte

wegen der geringen Schichtdicke keine Härtemessung nach Brinell, sondern nur eine Mikrohärtemessung nach Vickers mit Diamantpyramide nach DIN EN ISO 6507 /189/ durchgeführt werden. Zuvor wurde durch leichtes Polieren die Goldschicht von den Nickelbumps entfernt. Nach der chemischen Abscheidung hat eine 30 µm Ni/P-Schicht eine mittlere Härte 680 HV0,01. Die Eindringtiefe der Diamantpyramide betrug 1,7 µm. Nach einer Wärmebehandlung von einer Stunde bei 400 °C konnte eine mittlere Härte von 932 HV0,01 gemessen werden.

4.2.8 Untersuchung des spezifischen elektrischen Widerstands

Neben den mechanischen Eigenschaften wie Härte ist auch der spezifische elektrische Widerstand stark vom Phosphorgehalt abhängig. In diversen Veröffentlichungen ist der Zusammenhang zwischen mittlerem Phosphorgehalt und spezifischem elektrischem Widerstand dargelegt /98, 114, 177/. Für Kanigen-Überzüge werden Werte um 60 µΩcm angegeben. Riedel verweist in /114/ auf Untersuchungen vor und nach der Wärmebehandlung. Bei unbehandelten Ni/P-Schichten mit 7 Gew.-% P ergab sich ein spezifischer elektrischer Widerstand von 73 µΩcm. Nach einer Temperung bei 600 °C wurde ein spezifischer elektrischer Widerstand von 20 µΩcm angegeben. Der spezifische elektrische Widerstand von reinem Nickel liegt nach Thomas und Merkel /188/ bei 7 µΩcm.
Einige Autoren haben festgestellt, dass der spezifische elektrische Widerstand nicht nur vom Phosphorgehalt, sondern auch von anderen eingebauten Elementen wie Wasserstoff und von den organischen Bestandteilen des Elektrolyten abhängt /174, 176/.

Bei Vierpunktmessungen an mäanderförmigen Messstrukturen, die auf einer Kunststoffoberfläche mittels Nickelbumpingprozess der TU Berlin erzeugt wurden, konnte für Ni/P-Schichten (mittlerer Phosphorgehalt 8,4 Gew.-% P) einen spezifischen elektrischen Widerstand von 90 µΩcm ermittelt werden. Dieser Wert korreliert nach Kreye /98/ und Osaka /176/ gut mit den EDX-Messungen zur Bestimmung des Phosphorgehalts.

4.2.9 Zusammenfassende Bewertung des Ausgangszustands

Zusammenfassend ist festzugestellt, dass ein geringer Unterschied in der Abscheidestruktur zwischen Ni/P-Schichten und Ni/P-Bumps besteht. Es wurde aufgezeigt, dass die mit dem Verfahren der TU Berlin erzeugten Ni/P-Bumps aus zwei Bereichen, dem Mittelbereich und dem Randbereich, bestehen. Der Mittelbereich der Ni/P-Bumps ist bezüglich der Schichteigenschaften mit Ni/P-Schichten vergleichbar. Die durchschnittliche Phosphorkonzentration der Mittelbereiche der Ni/P-Bumps ist ca. 1 Gew.-% geringer als die von Ni/P-Schichten. Aufgrund der verwendeten Parameter bei der EDX-Messung und einem sehr wahrscheinlich ungleichmäßig eingebauten Phosphor kann der ermittelte Wert für die Phosphorkonzentration nur als Anhaltspunkt genutzt werden. Mit der EDX-Methode kann die Mikrostruktur der Ni/P-Bumps nicht bestimmt werden. Es kann über eine Fläche von ca. 1 µm bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV integral die Phosphorkonzentration gemessen werden. Mit Hilfe dieser Phosphorkonzentration kann indirekt auf die Mikrostruktur geschlossen werden.

Mittels Röntgendiffraktometrieanalyse an Ni/P-Schichten im Zustand nach der chemischen Abscheidung konnte eine röntgenamorphe Mikrostruktur bestätigt werden. Das Röntgendiffraktogramm zeigte eine für den röntgenamorphen Zustand typische Peakverbreiterung. Eine Wärmebehandlung von einer Stunde bei 400 °C reicht aus, um den metastabilen, amorphen Zustand in den stabilen, kristallinen Zustand zu überführen. Zahlreiche Peaks für Nickel und die Verbindung Ni_3P konnten im Röntgendiffraktogramm beobachtet werden. Dies Änderung der Peakformen in den Röntgendiffraktogrammen vor und nach der Wärmebehandlung lassen den Schluss zu, dass die Probe nach der chemischen Abscheidung im amorphen Zustand vorlag.

Bei den thermoanalytischen Untersuchungen können Phasenumwandlungspunkte direkt als Wärmetönungen gemessen werden. Dies erlaubt konkrete Aussagen zur Mikrostruktur. Mittels DSC wurden sowohl für ganzflächige Ni/P-Schichten als auch für Ni/P-Bumps Wärmetönung für Relaxation und Kristallisation detektiert, die für das Vorhandensein amorpher Bereiche sprechen. Ein Vergleich der Kristallisationswärmen einer schmelzabgeschreckten, amorphen Ni/P-Probe mit chemisch abgeschiedenen Ni/P-Proben zeigt geringere Wärmetönungen der chemisch abgeschiedenen Probe. Allerdings lag der Phosphorgehalt der schmelzabgeschreckten Probe bei 11,5 Gew.-% P (20 At.-% P) also höher als bei den chemisch abgeschiedenen Proben. Bei einem durchschnittlichen Phosphorgehalt von 8,4 Gew.-% P liegt eine untereutektische Ni/P-Legierung vor. Die eutektische Zusammensetzung, die den amorphen Zustand stabilisiert, fehlt hier. Dadurch ist die Kristallisationswärme geringer. Aufgrund des Vorhandenseins eines einzelnen Kristallisationspeaks bei der schmelzabgeschreckten Probe und zweier Peaks sowohl bei chemisch abgeschiedenen Ni/P-Schichten als auch bei Ni/P-Bumps liegt es nahe, von einer ungleichmäßigen Phosphorverteilung bei chemisch abgeschiedenen Proben auszugehen. Die bei der Querschliffanalyse beobachten Lamellen können laut Literaturangaben Ausdruck für einen schichtartigen, ungleichmäßigen Phosphoreinbau während der chemischen Ni/P-Abscheidung sein.

Bei Ni/P-Bumps ist die gemessene Kristallisationswärme geringer als bei Ni/P-Schichten. Werden die Literaturangaben zur Mikrostruktur mit den EDX-Konzentrationsprofilen von der Bumpmitte und dem Bumprand korreliert, kann davon ausgegangen werden, dass die Ni/P-Bumps zumindest teilamorph sind. Die Phosphorkonzentration liegt im Grenzbereich zwischen nanokristallin und amorph. Da aber mittels DSC eine Kristallisation gemessen wurde, resultiert diese aus einer Umwandlung der amorphen oder teilamorphen Bereiche.
Die anderen Untersuchungsergebnisse für Härte, spezifischen elektrischen Widerstand und Haftfestigkeit lassen keine Aussagen zur Mikrostruktur zu. Diese bringen zwar für die Aufbau- und Verbindungstechnik wichtige Eigenschaften, aber keine relevanten Aussagen zur exakten Bestimmung der Mikrostruktur.
Die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchung und der Eigenschaftsbestimmung von Ni/P-Strukturen nach ihrer chemischen Abscheidung sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Verfahren Eigenschaft	Ni/P-Schichten	Ni/P-Bumps	andere Strukturen	amorph ja/nein
REM	Lamellen deuten auf unterschiedlichen P-Einbau hin	Lamellen deuten auf unterschiedlichen P-Einbau hin Unterschied Mitte/Rand	-	keine Aussage
EDX	8,4 Gew.-% P	Bumpmitte: 7,5 Gew.-% P Bumprand: 5,5 Gew.-% P	-	laut Literatur 5-8 Gew.-%P nanokristallin ab 8 Gew.-% P amorph
XRD	Peakerweiterung nach Abscheidung diskrete Peaks nach 1 h bei 400 °C	-	-	Ni/P-Schichten sind amorph
DSC	Relaxation 220-270°C Kristallisation: 344 °C keine Glastemperatur Kristallisationswärme: 47,8 J/g	Relaxation ab 150 °C Kristallisation: 348 °C keine Glastemperatur Kristallisationswärme: 35,2 J/g	schmelzabgeschreckte $Ni_{80}P_{20}$-Probe keine Relaxation Kristallisation 363 °C Glastemp.: 315°C Kristallisationswärme: 73,3 J/g	Ni/P-Schichten sind amorph, Ni/P-Bumps haben auch amorphe Anteile
TMA	-	-	Ni/P-Körner: Volumenschrumpf bei Relaxation und Kristallisation	Ni/P-Körner sind amorph oder haben amorphe Anteile
Härte	-	680 HV0,01	-	keine Aussagen
Haftfestigkeit	-	139 MPa	-	keine Aussagen
elektr. Widerstand	-	-	mäanderförmige Ni/P-Strukturen: 90 µΩcm, typisch für 8-9 Gew.-% P	keine Aussagen

Tab.7: Übersicht über die Ergebnisse der Untersuchung des Abscheidezustands bei Ni/P-Strukturen

4.3 Mikrostruktur von Ni/P-Bumps nach kurzer Temperatureinwirkung

4.3.1 Thermoanalytische Untersuchungen

Im Bereich der Aufbau- und Verbindungstechnik von ungehäusten Siliziumchips kommen kurze Temperatureinwirkungen bei fast allen Prozessen vor, besonders beim Löten, Kleben, beim Umschmelzen von Lotpaste nach Schablonendruck, beim Aushärten von unterfülltem Harz und beim Verkapseln. Diese Temperaturbelastungen liegen im Bereich von Minuten bis zu Stunden. Durch Kombination von Prozessen treten Temperatureinwirkungen auch mehrmals hintereinander auf. Beim Flipchiplöten kommt es zu mehreren nacheinanderfolgenden Temperatureinwirkungen, z.B. beim Umschmelzen der Lotpaste nach dem Schablonendruck, gefolgt vom eigentlichen Lötprozess nach dem Plazieren des Chips auf dem Schaltungsträger so-

wie beim Aushärten des unterfüllten Harzes. Die Tabelle 8 zeigt typische Temperaturwerte für Prozesse der Aufbau- und Verbindungstechnik, speziell für Schablonendruck und Flipchiplöten in Abhängigkeit von typischen Materialien.

Prozess	**Material**	**typische Maximaltemperatur (°C)**	**typische Dauer der Temperatureinwirkung (min)**
Umschmelzen der Lotpaste nach Schablonendruck	PbSn63	230	15 (0,5 min bei Maximaltemperatur)
	SnAg3,5	260	15 (0,5 min bei Maximaltemperatur)
	PbSn5	350	15 (0,5 min bei Maximaltemperatur)
Umschmelzen nach galvanischer Abscheidung	AuSn20	320	15 (0,5 min bei Maximaltemperatur)
Löten	PbSn63	230	15 (0,5 min bei Maximaltemperatur)
	SnAg3,5	260	15 (0,5 min bei Maximaltemperatur)
	AuSn20	320	15 (0,5 min bei Maximaltemperatur)
	PbSn5	350	15 (0,5 min bei Maximaltemperatur)
Kleben	Epoxid	200	30
Unterfüllen/Aushärten des Harzes	Epoxid	150	30
Verkapseln/ Spritzpressen	Epoxid	100 170	60 10

Tab. 8: typische Temperatureinwirkungen bei Verfahren der Aufbau- und Verbindungstechnik ungehäuster Siliziumchips

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich wird, liegen die Temperatureinwirkungen bei der Herstellung von Lotdepots sowie beim Löten selbst über dem Relaxationsbeginn bei chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps, bei dem erste Ordnungs- und Diffusionsvorgänge stattfinden. Besonders bei Verwendung von Hochtemperaturloten wie AuSn20 und PbSn5 liegen Umschmelz- und Löttemperatur sehr nahe am Kristallisationsbereich der Ni/P-Legierung. Hierbei stellt sich die Frage, ob die kurze Temperatureinwirkung ausreicht, eine Kristallisation zu initiieren, da die Haltezeit bei Maximaltemperatur nur wenige Sekunden beträgt. In Bild 36 ist ein typisches Umschmelzprofil für PbSn5-Lotpaste dargestellt.

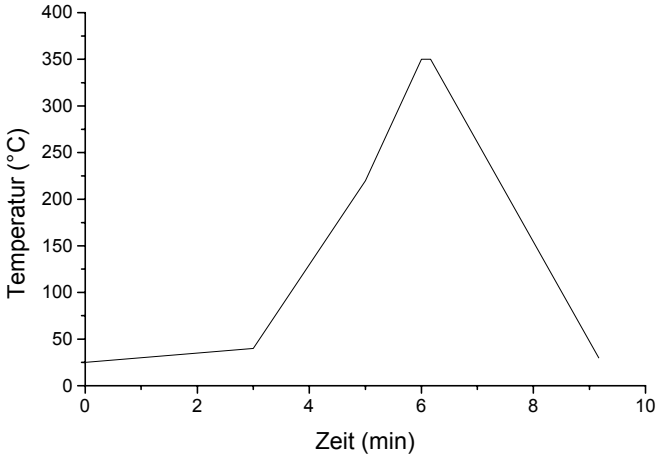


Bild 36: Umschmelz- und Lötprofil für eine PbSn5-Lotpaste

Zur Untersuchung der Mikrostruktur nach Durchfahren von Lötprofilen wurde ein ganzflächig mit Aluminium beschichteter Si-Wafer nach dem Standardvernickelungsverfahren der TU Berlin hergestellt und Proben von 3x3 mm² Fläche und einer Nickelschicht von 30 µm erzeugt. Diese stammen aus dem Randbereich des Wafers, wo sich die Ni/P-Schicht leicht vom Silizium ablösen kann. Pro Parameter wurden so viele Proben zusammengestellt, dass das Gewicht bei 1,5-1,6 mg lag. Diese Proben durchfuhren im Umschmelzofen einmal bis viermal definierte Umschmelz- und Lötprofile[2]. Danach wurden diese Proben mittels DSC-Analyse untersucht und die Kristallisationswärme gemessen. Die Kristallisationswärme ist die gesamte Fläche des Kristallisationspeaks bezogen auf das Einwaagegewicht. Da im Ausgangszustand (siehe Bild 26) zwei Kristallisationspeaks zu erkennen sind, die sich überlappen, wurde der Flächeninhalt beider Kurven als Ausgangskristallisationswärme zugrunde gelegt. In der Tabelle 9 sind die gemessenen Kristallisationswärmen nach definierter Temperatureinwirkung aufgelistet.

Profil	**Anzahl der Vorgänge**	**maximale Temperatur (°C)**	**Kristallisations-wärme (J/g)**	**prozentualer Anteil an Ausgangskristallisations-wärme (%)**
Ausgang	0		47,8	100
PbSn63	1	230	31,8	66,5
	2	230	31,8	66,5
	3	230	27,3	57,0
	4	230	27,3	57,0
AuSn20	1	320	27,8	59,0
	2	320	22,5	47,0
PbSn5	1	350	12,2	25,0
	2	350	6,9	14,0

Tab. 9: Ergebnisse der Bestimmung der Kristallisationswärmen mittels DSC nach kurzer Temperatureinwirkung

[2] Umschmelzprofil und Lötprofil sind meist gleich für eine definierte Lotzusammensetzung

In Bild 37 sind die DSC-Kurven von Ni/P-Schichten nach der Abscheidung und nach einmaligem und zweimaligem Durchfahren (engl. reflow) des PbSn5-Profils zu erkennen. Sowohl diese Darstellung als auch die Ergebnisse von Tabelle 9 machen deutlich, dass schon während des Umschmelzens der Lotpaste die Ni/P-Bumps die erste Strukturbeeinflussung erfahren. Besonders bei der Verwendung von Hochtemperaturloten wie PbSn5 kann davon ausgegangen werden, dass eine amorphe Struktur nach dem Löten kaum noch vorhanden ist. Beim Standardlot PbSn63 hingegen kann nach dem Löten noch von einer Mischstruktur ausgegangen werden. Der Relaxationsbereich konnte bei keiner der wärmebehandelten Proben beobachtet werden.

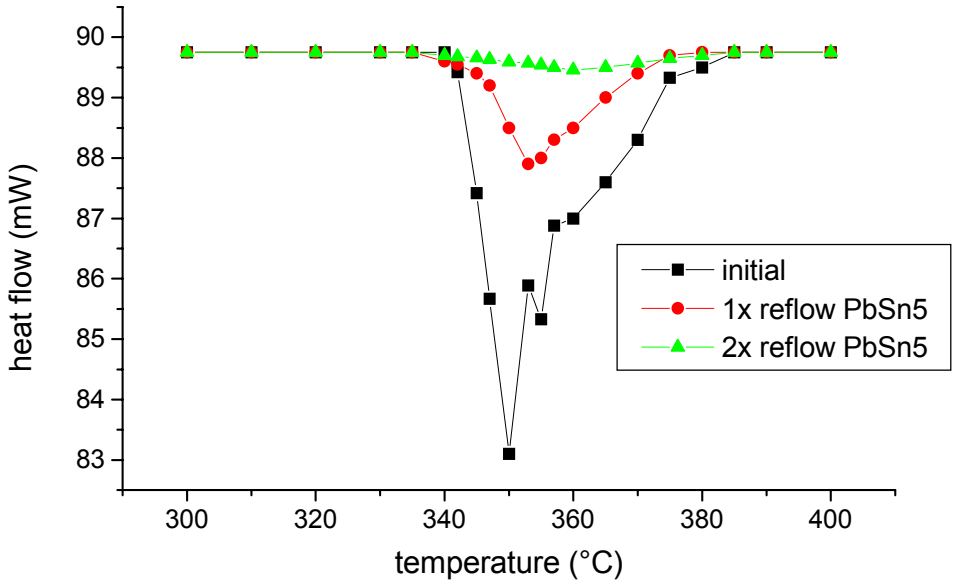


Bild 37: DSC-Kurven von Ni/P-Schichten im Ausgang (engl. initial) und nach Wärmebehandlung mit PbSn5-Profil (engl. reflow); Darstellung des Wärmestromes (engl. heat flow) als Funktion der Temperatur (engl. temperature)

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Querschliffen

Parallel zu den DSC-Untersuchungen wurde von jeder Probe ein Querschliff angefertigt und dieser nach /179/ angeätzt. Neben den für die thermische Analyse verwendeten Ni/P-Schichten wurden auch Testchips mit 25 µm Ni/Au Bumps dem PbSn5-Profil unterzogen und als Querschliffe präpariert.
Bei allen Proben, auch denen, die mit dem PbSn5-Profil wärmebehandelt wurden, konnten noch Lamellenstrukturen beobachtet werden. In Bild 38 ist das Ätzbild eines Ni/P-Bump nach einmaligem Umschmelzen mit dem PbSn5-Profil wiedergegeben. Zum besseren Erkennen ist der Mittelbereich dieses Bumps in Bild 39 vergrößert dargestellt. Durch einen Spalt zwischen der Ni/P-Schicht und der Einbettmasse wurde die weiche Goldschicht während des Polierens verdrängt und sieht daher wesentlich dicker aus als ursprünglich mit 80 nm chemisch abgeschieden. Hierbei handelt es sich aber um ein Präparationsartefakt.

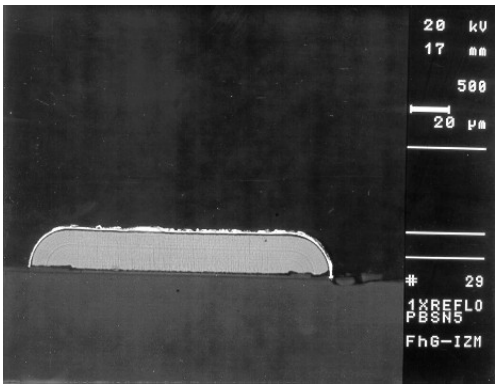


Bild 38: Ätzbild eines Ni/P-Bumps nach einmaligem Umschmelzen mit einem PbSn5-Lötprofil

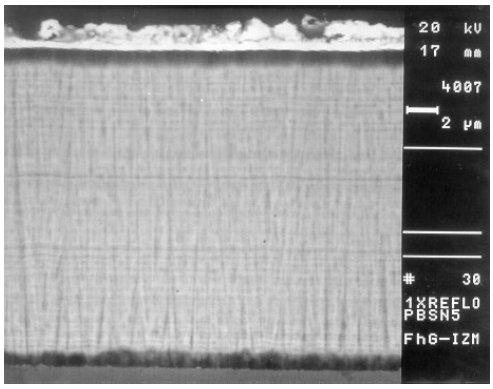


Bild 39: Ätzbild des Mittelbereichs des in Bild 38 gezeigten Ni/P-Bumps

Bei Vergleich der Ergebnisse der DSC-Untersuchung und der vorliegenden Ätzbildern nach einmaliger Wärmebehandlung mit dem PbSn5-Profil wird klar, dass Kristallisation und Lamellenrückbildung nicht in direkter Verbindung stehen. Dieser Sachverhalt lässt die Vermutung zu, dass sich die Kristallisation, d.h. die Bildung von Nickelmischkristallen und Ni_3P-Kristalliten in weitaus kleineren Strukturbereichen vollzieht, als es mit dem Elektronenrastermikroskop sichtbar gemacht werden kann. Nach einer Wärmebehandlung von einer Stunde bei 400 °C konnte bei unveränderter Ätztechnik die Lamellenausbildung nur noch sehr schwach und die Säulen nicht mehr beobachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass Ausgleichsvorgänge stattgefunden haben. Die Untersuchungen an strukturgeätzten Ni/P-Bumps nach der Wärmebehandlung mit dem PbSn5-Profil zeigen, dass die thermische Aktivität, wie sie durch das PbSn5-Profil hervorgerufen wird, nicht ausreicht, um derartige Ausgleichvorgänge zu initiieren.
Bezogen auf die Untersuchung der intermetallischen Phasenbildung und der Diffusion zwischen Ni/P-Bumps und Lot kann festgestellt werden, dass schon bei der Erstellung der Diffusionsproben durch Schablonendruck und anschließendem Umschmelzprozess ein Teil des amorphen Strukturanteils umgewandelt wurde.

4.3.3 Härte von Ni/P-Bumps nach kurzer Temperatureinwirkung

Wie schon in Kapitel 4.2 erläutert, kommt es bei entsprechender thermischer Aktivierung zur Kristallisation von Nickelmischkristallen und Ni_3P bzw. anderen, meist metastabilen Ni/P-Phasen. Mit der Kristallisation und damit mit der Strukturänderung sind auch Änderungen in den Eigenschaften, z.B. der Härte verbunden. Das Ausmaß der Eigenschaftsänderung, d.h. die Härteänderung, hängt vom Maß der Kristallisation ab und somit wiederum vom Phosphorgehalt und der Atomanordnung im Ausgangszustand.
Die Eigenschaften von chemisch abgeschiedenen Nickelbumps wurden durch verschiedene Verfahren untersucht, um so auf die Struktur zu schließen. Es kann davon ausgegangen werden, dass hier eine Mischstruktur aus nanokristallinen und amorphen Anteilen vorliegt. Diverse Arbeiten verweisen auf eine Härtesteigerung nach Kristallisation der amorphen Strukturanteile bzw. der amorphen Matrix. Die Ausgangshärte ist stark vom Phosphorgehalt abhängig. Die Autoren Kreye, Müller sowie Schenzel /98-100/ geben für chemisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Schichten mit 9-12 Gew.-% P eine Vickershärte von 600 HV0,05 und Riedel /114/ für Ni/P-Überzüge mit 6-7 Gew.-% P ein Härteintervall von 500-700 HV0,05 an. Im Anhang in

Bild A8 ist die Knoophärte HK0,05 in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur für eine Ni/P-Legierung mit 7-9 Gew.-% P dargestellt. Die Wärmebehandlungsdauer betrug jeweils eine Stunde. Es kann festgestellt werden, dass die größte Härtesteigerung im Bereich der Kristallisation liegt, da hier sehr kleine Teilchen mit hohem Spannungsfeld vorliegen. Bei Auslagerungen über 400 °C nimmt die Härte wieder ab.

Bei Verfahren der Aufbau- und Verbindungstechnik kommt es zur Strukturbeeinflussung und damit zur Veränderung der Eigenschaften. Mittels Härtemessung kann diese Veränderung verfolgt werden. Hierfür wurden Testchips mit 30 µm Nickelbumps definierten Temperaturprofilen unterworfen. Danach wurde die Goldschicht durch leichtes Polieren entfernt. Entsprechend DIN EN ISO 6507 /189/ wurde eine Mikrohärtemessung (mindestens 15 Härtemessungen pro Parameter) durchgeführt. In der Tabelle 10 sind die mittleren Härtewerte in Abhängigkeit vom Lötprofil dargestellt. Als Belastung wurde eine Kraft von 0,1 N (0,01 kp) gewählt.

Profil	**Anzahl der Wärmebehandlungen**	**maximale Temperatur (°C)**	**mittlerer Härte HV 0,01**
Ausgang	0	-	680
PbSn63	1	230 (0,5 min)	678
	2	230 (0,5 min)	691
	3	230 (0,5 min)	690
AuSn20	1	320 (0,5 min)	735
	2	320 (0,5 min)	774
PbSn5	1	350 (0,5 min)	817
	2	350 (0,5 min)	848

Tab. 10: Härtewerte von Nickelbumps in Abhängigkeit von ihrer Temperaturbeeinflussung

Aus Tabelle 10 wird ersichtlich, dass eine Wärmebehandlung bei 230 °C, wie sie für ein Lötprofil des PbSn63-Lotes üblich ist, noch keine wesentliche Härtesteigerung hervorruft. Bei höheren Temperaturen wie 320 °C (AuSn20-Profil) oder 350 °C (PbSn5-Profil) kann eine Härtesteigerung gemessen werden. Für eine ausgeprägte Härtezunahme um fast den doppelten Wert, wie im Anhang in Bild A8 dargestellt (eine Stunde bei 400 °C), reicht die Temperatureinwirkung jedoch nicht aus.

4.3.4 Scherfestigkeit von Ni/P-Bumps nach kurzer Temperatureinwirkung

Für die Zuverlässigkeit von Ni/P-Bumps ist die Haftfestigkeit zwischen dem Ni/P-Bump und der Aluminiumkontaktfläche außerordentlich wichtig. Daher wurden nach Temperaturbeeinflussung Schertests an Ni/P-Bumps auf TU-Testchips mit einer Höhe von 10 µm und einer Grundfläche von 80x80 µm² durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.

Profil	Anzahl der Wärmebe-handlungen	maximale Temperatur (°C)	mittlere Scherfes-tigkeit (MPa)	Mindest-scherfestigkeit (MPa)
Ausgang	0	0	139	132
PbSn63	1	230 (0,5 min)	145	136
	2	230 (0,5 min)	149	136
AuSn20	1	320 (0,5 min)	172	137
	2	320 (0,5 min)	171	138
PbSn5	1	350 (0,5 min)	146	129
	2	350 (0,5 min)	197	132

Tab. 11: Scherfestigkeit von Ni/P-Bump nach verschiedenen Wärmebehandlungen

Eine Wärmebehandlung wirkt sich offensichtlich positiv auf die Haftfestigkeit zwischen Aluminium und Ni/P-Bumps aus. Je höher die Umschmelztemperatur des verwendeten Lötprofils desto höher lag auch die Haftfestigkeit. Ein Grund wird in der Interdiffusion von Nickel und Aluminium gesehen /104-109/.

4.4 Mikrostruktur von Ni/P-Bumps nach langer Temperatureinwirkung

Neben der Temperatur hat auch die Zeit einen Einfluss auf Phasenumwandlungsprozesse. Für diffusionskontrollierte Prozesse ergibt sich für die Zeitabhängigkeit eine Wurzelfunktion /169/.
Bezogen auf die mechanischen Eigenschaften zeigt Riedel /114/, dass eine Nickel-Bor-Schicht (Nibordurnickel) einen Härteverlust von über 600 kp/mm² nach einer Wärmebehandlung von 35 Wochen bei 350 °C erfährt. Ähnliches lässt sich für Ni/P-Legierungen annehmen, da strukturelle Parallelen zwischen Ni/P-Legierungen und Ni/B-Legierungen zu finden sind /114/.
In der Aufbau- und Verbindungstechnik kommen Langzeittemperaturbeanspruchungen beim Einsatz von elektronischen Bauteilen bei höheren Betriebstemperaturen vor. Typische Temperaturen für Hochtemperaturbauteile liegen bei 125-150 °C /29-31/. Aus diesem Grund wurden die Eigenschaften von Ni/P-Bumps nach Langzeittemperaturauslagerung von 150 °C bis zu 2500 Stunden untersucht.

4.4.1 Thermische Analyse von Ni/P-Strukturen nach langer Temperatureinwirkung

Für DSC-Untersuchungen wurden Ni/P-Schichten wie in Abschnitt 4.2 beschrieben auf ganzflächig mit Aluminium beschichteten Siliziumtestwafern hergestellt. Aus dem Randbereich wurden Ni/P-Teststücke vom Silizium abgezogen und in 3x3 mm²-großen Stücken geschnitten. Es folgte eine Wärmebehandlung von 1000 Stunden bei 150 °C. Mehrere dieser Teststücke wurden im DSC-Topf übereinandergelegt, bis sich ein Gewicht von 1,6 mg ergab. Es wurde eine DSC-Messung, wie in Abschnitt 4.2 erläutert, durchgeführt. Die Kristallisationswärme wurde mit 26,7 J/g gemessen und entspricht damit noch 56 % der Ausgangswärme. Dieses Ergebnis zeigt, dass eine längere Lagerung bei 150° C ebenfalls eine Teilkristallisation der amorphen Bereiche in den Ni/P-Bumps bewirkt. Bei der Betrachtung und Diskussion des Diffusionsgeschehens zwischen Ni/P-Bumps und Lot muss dieser Umstand berücksichtigt werden.

4.4.2. Härte von Ni/P-Bumps nach langer Temperatureinwirkung

Zur Untersuchung des Zeiteinflusses auf die Härte wurden Nickelbumps bei 150 °C bis zu 2500 Stunden getempert. Anschließend erfolgte eine leichte Politur, um die Goldschicht von den Nickelbumps zu entfernen. Die Härtemessung wurde nach DIN EN ISO 6507 /189/ durchgeführt. Folgende durchschnittliche Härtewerte von jeweils 10 Härtemessungen konnten festgestellt werden (Tabelle 12):

Lagerungstemperatur (°C)	Temperzeit (h)	mittlere Härte HV 0,01
Ausgang	0	680
150 °C	500	695
150 °C	1000	721
150 °C	2500	775

Tab. 12: Härtewerte von Nickelbumps in Abhängigkeit von ihrer Temperdauer bei 150 °C

4.4.3 Scherfestigkeit von Ni/P-Bumps nach langer Temperatureinwirkung

Für die Anwendung von Ni/P-Bumps in Hochtemperaturmodulen ist die Stabilität der Ni-Al-Grenzfläche sehr wichtig. Strukturveränderungen an dieser Stelle wirken sich auf die Haftfestigkeit der Nickelbumps auf den Aluminiumkontaktflächen aus. Es wurden daher Scherversuche an langzeitgetemperten Ni/P-Bumps durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 13 dargestellt.

Temperatur (°C)	Temperdauer (h)	mittlere Scherfestigkeit (MPa)	Mindestscherfestigkeit (MPa)
Ausgang	0	139	132
150	500	163	145
	1000	177	152
	2500	172	159
200	500	152	150
	1000	168	150
	2500	172	154
250	500	153	144
	1000	174	150
	2500	172	151

Tab. 13: Scherfestigkeit von Ni/P-Bump nach verschiedenen Langzeittemperungen

Eine Langzeittemperung wirkt sich haftfestigkeitssteigernd aus. Als Grund dafür wird eine Interdiffusion zwischen Aluminium und Ni/P-Bumps angesehen /102-106/. Die Scherung erfolgte wie im Ausgangszustand an der Grenzfläche zwischen dem Aluminium und dem Ni/P-Bump. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Grenzfläche zwischen Aluminium und dem Ni/P-Bump im Rahmen der hier diskutierten Versuche zeitstabil ist.

4.4.4 Schliffuntersuchung von Ni/P-Bumps nach langer Temperatureinwirkung

Um Aussagen über die Strukturbeeinflussung durch lange Temperatureinwirkung zu machen, wurden Testchips mit 15 µm hohen Nickelbumps ohne zusätzliche Goldschicht nach der Langzeittemperung als Querschliffe präpariert und metallografisch

angeätzt. In den Bildern 40 und 41 sind Vergrößerungen des Mittel- und Randbereiches eines Nickelbumps nach 2500 h langer Lagerung bei 250 °C dargestellt.

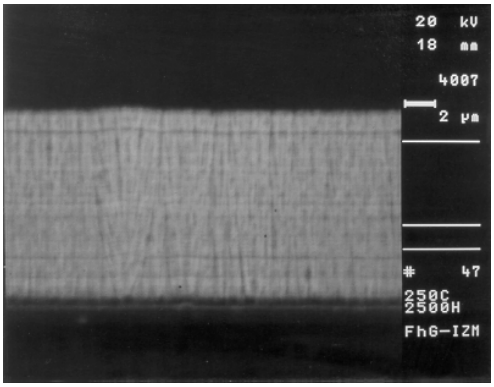


Bild 40: Mittelbereich eines langzeitgetemperten Ni/P-Bumps

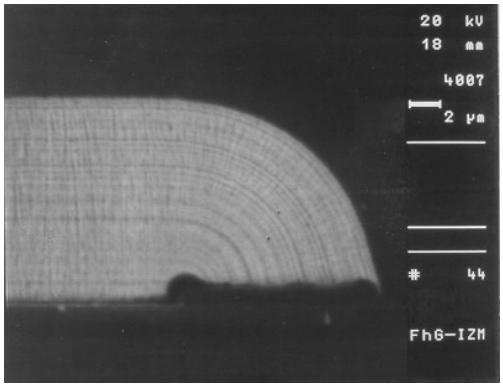


Bild 41: Randbereich des in Bild 40 gezeigten Ni/P-Bumps

Das Ätzbild nach Langtemperaturlagerung bei 250 °C unterscheidet sich kaum vom Ätzbild des Ausgangszustandes nach der chemischen Abscheidung. Anhand der Bilder 40 und 41 wird die Vermutung gestärkt, dass Kristallisation und Lamellen- bzw. Säulenrückbildung nicht in Verbindung stehen. Eine Lagerung bei 250 °C bringt keinen Lamellenausgleich. Die thermische Aktivierung bei 250 °C reicht nicht aus, um derartige Strukturänderungen zu initiieren.

4.5 Zusammenfassende Betrachtung der Strukturbeeinflussung

Vor allem die thermoanalytischen Untersuchungen gestatten konkrete Aussagen über die Strukturbeeinflussung bei Ni/P-Strukturen während einer Temperatureinwirkung. Hier konnte eine Teilkristallisation sowohl nach dem Durchfahren des Lötprofils für das PbSn63-Lot als auch nach 1000 Stunden bei 150 °C nachgewiesen werden. Liegen die Ni/P-Bumps im beloteten Zustand vor, wird ein Teil der amorphen Bereiche durch die thermische Aktivierung während der Belotung umgesetzt. Je höher der Schmelzpunkt des Lotes, desto höher liegt die Löt- bzw. Umschmelztemperatur, desto weniger amorphe Anteile verbleiben nach der Belotung. Für Hochtemperaturlote wie PbSn5 spielt die amorphen Ni/P-Struktur auf das intermetallische Phasenwachstum der Nickel-Zinn-Phasen keine Rolle mehr, da der amorphe Anteil, der nach einer Belotung verblieben ist, während der Hochtemperaturlagerung mit Temperungsbedingungen über 150 °C umgesetzt wird.
Anwendungsrelevante Eigenschaften wie spezifischer elektrischer Widerstand und Scherfestigkeit der Ni/P-Bumps auf dem Aluminium bringen keine Aussagen zur Mikrostruktur, sind aber wichtig für die Funktion und Zuverlässigkeit. Der spezifische elektrische Widerstand verringert sich mit fortschreitender Kristallisation, was ein besseres elektrisches Leitungsverhalten bewirkt. Die Scherfestigkeit der Ni/P-Bumps auf den Aluminiumbondinseln erhöht sich mit jeder Wärmebehandlung.

5 Untersuchung der Phasenbildung und des Phasenwachstums zwischen chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und Lot

Im Abschnitt 2 wurden einige Literaturergebnisse zur Phasenbildung zwischen Ni-Metallisierungen bzw. Ni/P-Metallisierungen und Lot diskutiert. Schon bei der Literaturrecherche wurde festgestellt, dass zahlreiche Faktoren die Phasenbildung und das Phasenwachstum von intermetallischen Nickel-Zinn-Phasen beeinflussen. Hierfür sind u.a. zu nennen /5, 6, 19, 21, 30, 35, 47, 51, 52, 190-192/:

- Lotzusammensetzung (speziell Zinngehalt)
- Metallisierungszusammensetzung (speziell Phosphorgehalt, Goldschicht)
- Lotform (Lotpaste, Lotband bzw. Preform, Lotkugel)
- Lotvolumen (Lotbump, Lotkappe, flächiger Lotauftrag)
- Dotierungsstoffe im Lot
- Belotungsverfahren
- Umschmelz- bzw. Lötparameter
- Flussmittel

Im Vorfeld der Hauptuntersuchungen zum isothermen Phasenwachstum von Ni/P-Bumps und Lotdepots mit unterschiedlichen Zinngehalten wird der Einfluss der Belotungsverfahren und Umschmelzbedingungen sowie die Wirkung von unterschiedlichen Flussmittels auf die Phasenbildung diskutiert.

5.1 Hauptuntersuchungsprogramm

Für die Hauptversuche zur Phasenwachstumskinetik wurden Testwafer mit einer chemisch abgeschiedenen Ni/P-Metallisierung versehen. Für die chemische Abscheidung der Unterbumpmetallisierung kam das Standardverfahren der Technischen Universität Berlin zur Anwendung. Die so erhaltenen Ni/P-Bumps hatten eine mittlere Dicke von 6 µm und mit einer Goldendschicht von 0,08 µm bei einer Kontaktfläche von 80x80 µm². Lotpasten mit Legierungszusammensetzungen PbSn63, PbSn5 und SnAg3,5 wurden mittels Schablonendruck aufgebracht und mit den entsprechenden Standardprofilen umgeschmolzen. Die Zusammensetzung der Lotpaste wurde vor dem Druck mittels DSC-Analyse auf Reinheit (Schmelzpunktgenauigkeit) sowie mögliche Dotierungsstoffe mittels EDX-Analyse untersucht. Die PbSn63-Paste wurde von der Firma Heraeus geliefert und die SnAg3,5-Paste sowie die PbSn5-Paste von der Firma Indium. In allen Fällen wurden sogenannte „no clean“ Pasten verwendet.

PbSn63-Lotpaste: Handelsname DSC 09-419, Schmelzpunkt: 183 °C
PbSn5-Lotpaste: Handelsname ind. no171, Schmelzpunkt: 315 °C
SnAg3,5-Lotpaste: Handelsname ind. no121, Schmelzpunkt: 221 °C

Die laut Hersteller angegebenen Dotierungsstoffe lagen unter der Nachweisgrenze, die mittels EDX-Analyse erzielt werden kann.

Da jeweils nur ein Wafer pro Lotlegierung verwendet wurde, stand der Einkammer-Umschmelzofen SRO702 der Firma ATV zum Umschmelzen der Lotpasten zur Verfügung. Der erreichte Lotkugeldurchmesser nach dem Umschmelzen der Lotpaste lag bei ca. 90 µm. Nach dem Wafersägen und Vereinzeln der Chips starteten die Ex-

perimente zur isothermer Lagerung bei verschiedenen Temperaturen (85°C-250°C). Als typische Lagerungszeiten wurden 125 h, 250 h, 500 h, 1000 h und 2000 h gewählt. Vereinzelt wurde die Lagerungsdauer auch erhöht wie bei den Proben Ni-P/PbSn63 bei 150 °C. Hier lag die maximale Lagerungszeit bei 10500 Stunden. Für jede Kombination von Lagerungstemperatur und Lagerungszeit waren je zwei Proben (Chips) vorgesehen. Von je einem Chip wurde ein metallografischer Querschliff präpariert, wobei bis zur Mitte der Lotkugeln geschliffen wurde, und der Schliff anschließend poliert wurde. Für die Schichtdicken- und Phasenanalyse stand ein Rasterelektronenmikroskop DSM960 Firma Zeiss (REM) zur Verfügung, wobei die Messgrößen Ni/P-Schichtdicke und die Schichtdicken der intermediären Reaktionsschichten bei zehntausendfacher Vergrößerung im Rückstreuelektronenmodus (BSE) ausgemessen wurden. Aus den so erhaltenen Werten für die Schichtdicken konnten sowohl der Mittelwert als auch der kleinste und größte Wert entnommen werden. Zur Phasenidentifikation und Konzentrationsmessung diente eine energiedispersive Röntgenanalyse mittels Auswerte-Software ISIS 2000 der Firma Oxford Instruments. Je Lagerungsparameter wurden die Schichtdicken von mindestens 8 Bumps an drei verschiedenen Stellen in der Nickelbumpmitte und drei verschiedenen Stellen am Nickelbumprand gemessen und aus 25 Messwerten für Mitte und Rand ein Mittelwert gebildet. Die Bestimmung der Randschichtdicke der Nickelbumps ist problematisch, da nicht gewährleistet werden konnte, dass bei der Schliffpräparation auch bei allen Nickelbumps der Rand in der gleichen Ebene getroffen wurde. Trotzdem wurde die Phasenbildung und das Phasenwachstum für den Randbereich der Ni/P-Bumps untersucht, um Anhaltspunkte für den Einfluss des Phosphors auf die Phasenbildung zu gewinnen. Im Abschnitt 6 wird ein Phasenbildungsmodell vorgestellt, das den Einfluss des Phosphors auf die Nickelbumpstruktur und auf die intermetallische Phasenbildung einbezieht.
Der zweite Chip pro Lagerungsparameter diente als Sicherheit, um gegebenenfalls Messungen wiederholen zu können.

Bei der Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot diente eine höhere Anzahl von Messwerten (50 Messwerte für die Bumpmitte und den Bumprand für die 150 °C-Temperung) zur Verringerung der Messfehlerquote. Das Prinzip der Schichtdickenbestimmung verdeutlicht die Darstellung in Bild 42.

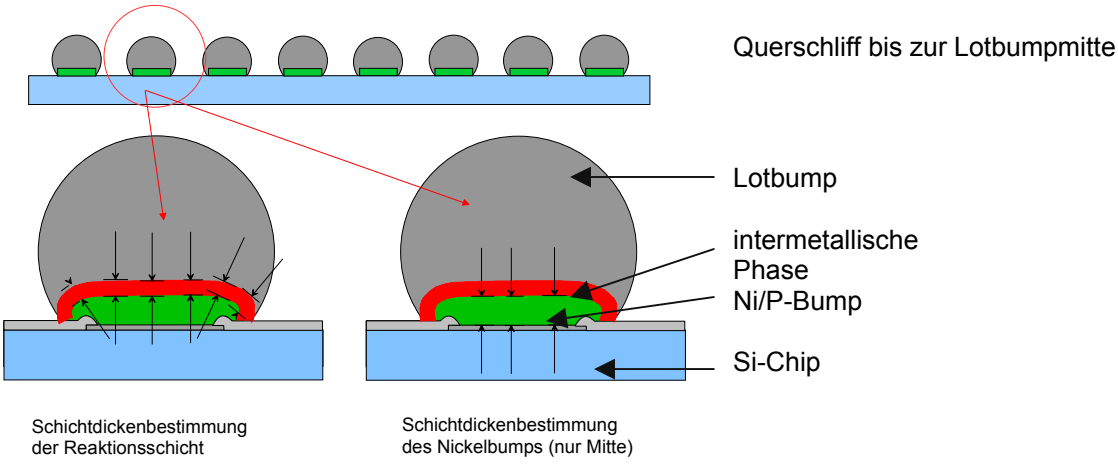


Bild 42: Prinzip der Schichtdickenbestimmung bei beloteten Nickelbumps

Das Untersuchungskonzept für belotete Nickelbumps ist in Bild 43 zu erkennen.

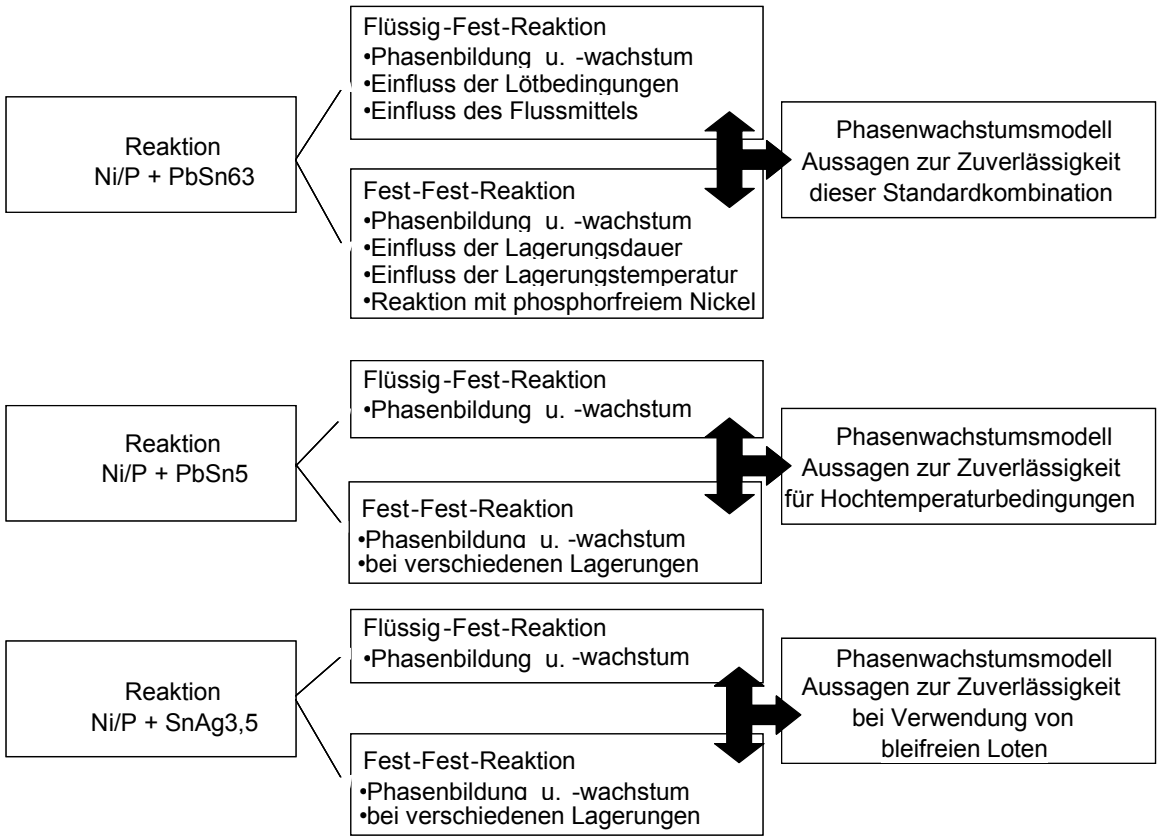


Bild 43: Untersuchungskonzept für belotete Nickelbumps

5.2 Reaktion von Ni/P-Bumps mit dem Lotmaterial

5.2.1 Reaktion zwischen Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot

5.2.1.1 Lotzusammensetzung

PbSn63 mit 63 Gew.-% Sn (73,9 At.-% Sn) ist das Standardlot in der Aufbau- und Verbindungstechnik. Es wird sowohl für die Oberflächenmontage gehäuster Bauteile als auch für die Flipchipkontaktierung ungehäuster Chips benutzt. Es handelt sich um eine eutektische Legierung, die sich aus den Phasen Zinn-Mischkristall und Blei-Mischkristall zusammensetzt. Der eutektische Punkt, der dem Schmelzpunkt der Legierung entspricht, liegt bei 183 °C. Das binäre Gleichgewichtsdiagramm Pb-Sn ist in Bild 44 dargestellt. Laut Literaturangabe /69/ kann bei Raumtemperatur der β-Zinnmischkristall (tetragonal flächenzentriert) 0,25 At.-% Pb lösen, der Bleimischkristall (kubisch flächenzentriert) kann 1,75 At.-% Sn lösen.

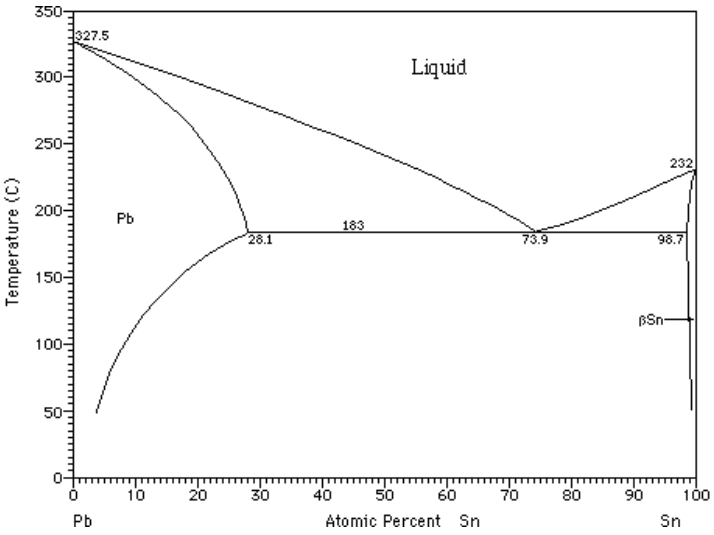


Bild 44: Binäres Gleichgewichtsdiagramm Blei-Zinn /69/

Bei der Kombination Ni/P-Au-Metallisierung und PbSn-Lot können die Lotbestandteile Sn und Pb mit den verschiedenen Metallisierungsbestandteilen Au, Ni und P reagieren. Binäre Kombinationen wie Au-Sn, Au-Pb, Ni-Sn, Ni-Pb, P-Sn, P-Pb, aber auch Kombinationen der Metallisierungsbestandteile wie P-Ni, Au-P bzw. Au-Ni können sich bilden. Es ist auch nicht auszuschließen, dass Reaktionen mit mehr als zwei Reaktionspartnern stattfinden. Aus diesen Reaktionen können sich Mischkristalle, Kristallgemische oder intermediäre Phasen bilden. Einige dieser Reaktionen sind aus thermodynamischen Gründen favorisiert wie Au-Sn, Ni-Sn und Ni-P /42, 45, 47, 50, 77, 111, 155/.

5.2.1.2 Einfluss des Belotungsprozesses auf die Phasenbildung

Wie im Abschnitt 2 beschrieben ist, existieren verschiedene Belotungsverfahren für die Halbleiterseite. Bei Belotung durch Aufdampfen (z.B. C4-Prozess von IBM) können hochreine Stoffe wie Zinn und Blei abgeschieden werden. Bei der Legierung z.B. PbSn63 werden die Legierungsbestandteile schichtartig aufgebracht, wie in Bild 45 gezeigt wird /35/.

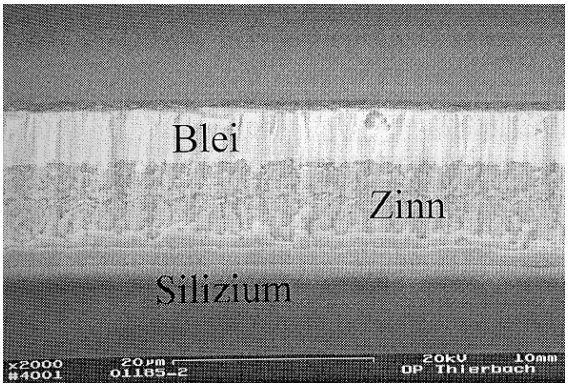


Bild 45: aufgedampfte Schichten von Zinn und Blei zur Erzielung der Legierung PbSn63 /35/

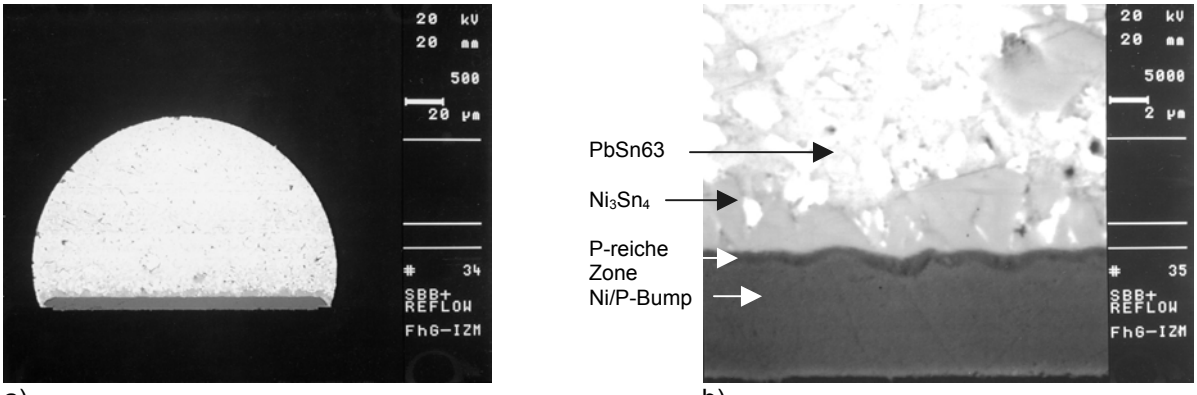
Erst durch einen nachfolgenden Umschmelzprozess (engl. Reflow) entsteht die eigentliche Legierung und der kompakte Lotbump.

Auch bei der galvanischen Lotabscheidung erfolgt nach Entfernung der Lackmaske ein Reflowprozess. Hierbei bilden sich aus den säulenförmigen Lotdepots kompakte Lotkugeln /35/.

Bei der Lotpastenapplikation wird der kompakte Lotbump ebenfalls mittels Reflowprozess erzeugt. Allerdings besteht die Lotpaste aus mehreren Hauptbestandteilen wie Lotpartikeln und Flussmitteln. Das Lot selbst weist neben den eigentlichen Lotbestandteilen auch Dotierungsstoffe auf.

Die Ausbildung der intermetallischen Phasen zwischen der Unterbumpmetallisierung und dem Lotbump wird bei Belotungsprozessen wie Aufdampfen, galvanischer Lotabscheidung und Lotpastendruck besonders durch den Reflowprozess bestimmt. Bei Verwendung gleicher Lotlegierungen (unter Vernachlässigung der anderen Pastenbestandteile und Dotierungsstoffe der Lotpaste), gleicher Unterbumpmetallisierung und gleicher Umschmelzparameter sollten sich keine, mittels EDX-Analyse messbaren Unterschiede in der intermetallischen Phasenbildung ergeben.

Anders verhält es sich, wenn schon während der Belotung eine thermische Aktivierung erfolgt und dann ein zusätzlicher Umschmelzprozess zur Verbesserung der Haftung des Lotes auf der UBM durchgeführt wird. Durch mehrmaliges Aufschmelzen des Lotes ist die Phasenbildung signifikanter als beim Lotpastendruck mit anschließendem Reflow. Dies kann beim sogenannten Solder Ball Placement beobachtet werden, bei dem kompakte Lotkugeln mittels Laserimpuls auf metallisierte Kontaktanschlüsse „angelötet“ werden. Durch einen zusätzlichen Umschmelzprozess kann die „Anlötung“ verbessert werden. Das Verfahren ist in /35/ beschrieben. In Bild 46 a ist eine PbSn63-Lotkugel auf einem 6 µm Ni/P-Bump im Querschliff zu erkennen. Das Bild 46 b zeigt eine Aufnahme der Grenzfläche Ni/P-Bump/PbSn63-Lot. Während der zweimaligen Reaktion von flüssigen Lot und der festen Unterbumpmetallisierung haben sich zwei Schichten gebildet. Eine als Ni_3Sn_4 identifizierte Phase liegt nicht als kompakte Schicht, sondern in Form einzelner Körner zwischen dem Lot und der Unterbumpmetallisierung vor. Darunter befindet sich eine dunkle, phosphorreiche Zone.



a) b)

Bild 46: Lotverbindung PbSn63 auf einem 6 µm Ni/P-Bump nach dem Solder Ball Placement mit zusätzlichem Reflowprozess;
a) Übersicht; b) Detailaufnahme der Bumpmitte

5.2.1.3 Lotpasten

Bei einer Lotpaste handelt es sich um eine homogene und stabile Mischung aus Lotpulver und flüssigen Bestandteilen wie Flussmittel, Aktivatoren und Thixotropiermittel. Je nach Partikelgröße kommen entsprechend dem Anwendungsbereich (SMD-Bereich, Waferebene) und je nach Hersteller verschiedene Pastentypen zur Anwendung. Für die Waferebene mit einem Kontaktmittenabstand von 200-300 µm sind Typ-5-Pasten bzw. Typ-6-Pasten (je nach Hersteller) mit einer Partikelgröße von 10 µm und einer Partikelverteilung von 5-15 µm geeignet. Die Herstellung des Lotpulvers kann mittels Sprüh- und Schleuderzerstäubung unter Schutzgas erfolgen /190/. Durch die Herstellung bedingt, ergeben sich bei den Lotpartikeln keine hochreinen Verbindungen. Lau /191/ gibt an, dass für die Lotlegierung PbSn63 der Zinngehalt zwischen 62,5 Gew.-% Sn und 63,5 Gew.-% Sn liegen muss. Neben Blei als zweiter Hauptbestandteil der Legierung PbSn63 können auch andere Elemente wie Antimon (bis 0,5 Gew.-% Sb), Bismuth (bis 0,25 Gew.-% Bi), Silber (bis 0,1 Gew.-% Ag), Kupfer (bis 0,08 Gew.-% Cu) und geringe Spuren von Eisen, Zink und Aluminium als feste Komponenten der Lotpaste beigemengt sein /190/.

Das Flussmittel ist der zweite wichtige Bestandteil der Lotpaste und entscheidend darüber, wie die geforderten Eigenschaften bezüglich Druckbarkeit und Lötbarkeit ausfallen. Die Hauptfunktion des Flussmittels ist es, Oxide auf den Anschlussflächen und den Lotpartikeln chemisch zu beseitigen, damit das Lot die Anschlussflächen benetzt. In der Tabelle 14 sind die Funktionen der flüssigen Bestandteile einer Lotpaste aufgelistet /190/.

Zusammensetzung	**Typische Bestandteile**	**Funktion**
Flussmittel	Kolophonium und kolophoniumähnliche Bestandteile	Lötbarkeit Druckbarkeit Klebrigkeit
Aktivator	Glutaminsäure Hydrochlorid	Aktivierungsbeständigkeit
Thixotropiermittel	Bienenwachs, Öl-Hybride	Thixotropiebeständigkeit Druckbarkeit Konturenstabilität
Lösungsmittel	Höhere Alkohole, Glykolether	Klebrigkeit Viskosität

Tab. 14: Überblick über die flüssigen Lotpastenbestandteile und ihre Funktion /190/

Die Flussmittelsorten sind nach dem American Military Standard (MIL) eingeteilt /191/:

RMA: Rosin mildly activated (mild-aktiviertes Flussmittel auf Kolophoniumbasis)
RA: Rosin activated (aktiviertes Flussmittel auf Kolophoniumbasis)
R: Rosin (Flussmittel auf Kolophoniumbasis)

Während des Umschmelzens der Lotpaste verflüchtigen sich die flüssigen Bestandteile und das Lotpulver schmilzt auf. Aufgrund der Oberflächenspannung des Gesamtsystems und des damit energetisch günstigeren Zustandes bildet sich aus vielen kleinen flüssigen Lotkugeln eine einzige, flüssige Lotkugel, die dann bei der Abkühlung als kompakte Lotkugel erstarrt. Die verflüchtigten Bestandteile, vor allem das Flussmittel, können sich auf der Wafer- oder Substratoberfläche niederschlagen.

Dies kann für nachfolgende Prozesse wie z.B. Unterfüllen des Flipchips mit Epoxidharz nachteilig sein. An den mit Flussmittel verunreinigten Stellen ist die Haftung des Epoxids herabgesetzt, so dass die Wirkung des Unterfüllers nicht vollständig gewährleistet werden kann und die Zuverlässigkeit eines solchen Aufbaus vermindert ist. Durch ständig steigende Zuverlässigkeitsanforderungen nimmt der Trend zum Einsatz sogenannter „no clean“-Pasten zu. Das dabei verwendete Flussmittel verdampft während des Reflowprozesses nahezu vollständig. Die Pasten mit RMA-Flussmittel gehören zu dieser Kategorie. Allerdings geht hierbei die Definition nach MIL nicht weit genug. Nach DIN 8511 sind Flussmittel auf der Basis natürlicher Harze (Kolophonium) oder modifizierter natürlicher Harze mit entsprechenden Aktivatoren wie Glutaminsäure als „no clean“ spezifiziert /190/. Die Flussmittel zum Löten können neben denen auf Kolophonium-Basis auch synthetischer Natur sein. Aussagen zur Zusammensetzung sind in /192/ veröffentlicht.

Angaben zum Einfluss des verwendeten Flussmittels auf die Benetzung des Lotes sowie die intermetallische Phasenbildung sind im Abschnitt 5.2.1.6 näher beschrieben.

5.2.1.4 Bildung intermediärer Phasen durch Flüssig-Fest-Reaktion von Ni/P-Bumps mit PbSn63-Lot

Die erste Reaktion zwischen Lot und Metallisierung findet während des Umschmelzens der nassen Lotpaste statt. Die Umschmelzbedingungen werden nach technologischen Gesichtspunkten festgelegt und richten sich im Fall der Verwendung von Lotpaste zum einen nach dem Schmelzpunkt der verwendeten Lotlegierung und zum anderen nach dem verwendeten Flussmittel. Generell liegt die Maximaltemperatur 20-40 °C über dem Schmelzpunkt des Lotes. Lau /191/ empfiehlt eine Haltezeit von 30-50 Sekunden bei Maximaltemperatur. Für die Ausbildung eines feinkörnigen Eutektikums sollte die Abkühlrate nicht unter 3 K/min liegen /191/. Die verschiedenen flüssigen Bestandteile wie Aktivatoren, Fluss- und Lösungsmittel etc. sollen während des Umschmelzens verdampfen. Je nach Art der flüssigen Pastenbestandteile gibt es im Umschmelzprofil Bereiche, in denen diese Bestandteile aktiv werden und sich verflüchtigen. Im Bereich I verflüchtigen sich die Lösungsmittel, die meist auf Alkohol-Basis sind. Im Bereich II wird das Flussmittel aktiv und reagiert sowohl mit den Lotpastenpartikeln als auch mit der Metallisierungsoberfläche. Dadurch sollen Oxide und Kontaminationen auf chemischem Wege beseitigt werden. Ab dem Schmelzpunkt des Lotes (bei PbSn63 183 °C) liegt das Lot in flüssiger Form vor und benetzt unter Bildung der Ni_3Sn_4-Phase die Unterbumpmetallisierung /42, 191/. Die Dauer eines solchen Umschmelz- und Lötprozesses hängt von den Umschmelzparametern ab. Im Anhang in Bild A9 ist ein allgemeines Umschmelzprofil für eine PbSn63-Lotpaste mit den Bereichen I und II dargestellt.

Bei den hier vorgestellten Experimenten wurde ein Ein-Kammer-Ofen SRO702 der Firma ATV verwendet, bei dem der gesamte Umschmelzprozess für die PbSn63-Paste (Heraeus DSC 09-419) ca. 15 Minuten Zeit in Anspruch nimmt. Die Zeit, in der das Lot im flüssigen Zustand ist und mit der Metallisierung reagieren kann, liegt hier bei 3 Minuten. Bei Durchlauföfen kann zwar der gesamte Umschmelzprozess länger dauern, aber die Reaktionszeit zwischen flüssigem Lot und fester Metallisierung muss nicht automatisch länger sein. In Bild 47 ist das verwendete Umschmelzprofil für die eutektische Blei-Zinn-Lotpaste dargestellt. Die Maximaltemperatur beträgt

230 °C, die Haltezeit bei Maximaltemperatur 0,5 min und die Zeit, in der das Lot im flüssigen Zustand vorliegt 3,0 min.

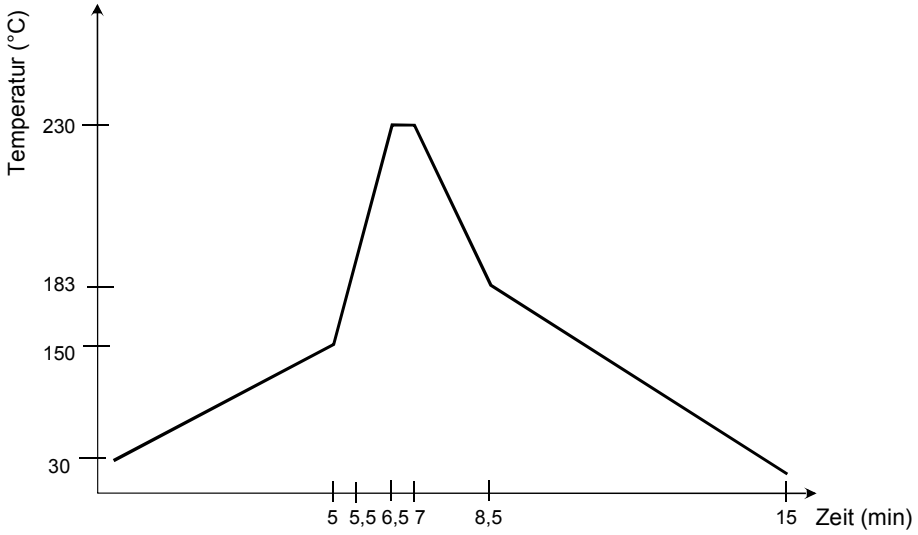


Bild 47: Diagramm des verwendeten Umschmelzprofils für die PbSn63-Lotpaste (SRO702 Firma ATV)

Nach der ersten Flüssig-Fest-Reaktion, zu der es während des Umschmelzen der Lotpaste kommt, ist in der rasterelektronischen Übersichtsaufnahme noch keine kompakte intermetallische Phase zu erkennen. Eine solche Übersichtsaufnahme eines PbSn63-Lotbump auf einem Ni/P-Bump im Zustand nach dem Umschmelzen der Lotpaste ist in Bild 48 a zu sehen. Zur Erzielung eines deutlicheren Unterschiedes zwischen Lot und Reaktionszone wurde das Lot mit einer Ätzlösung aus Salpetersäure und Essigsäure[1] angeätzt. Das Lot wird durch den Ätzangriff abgetragen, wodurch die chemisch edleren intermediären Phasen und der Ni/P-Bump als Relief stehen bleiben. Einzelne Dendriten und Körner können bis zu 3 µm ins das Lot hineinreichen (Bild 48 b). Die Zusammensetzung dieser Körner und der dickeren Dendriten kann durch EDX-Messung ermittelt werden. Sie entspricht laut binärem Phasendiagramm Ni-Sn der Stöchiometrie Ni_3Sn_4 mit ca. 45 At.-% Ni und ca. 55 At.-% Sn. Es konnten keine weiteren Elemente wie Au, Pb oder P in der Phase gemessen werden. Die bei unbeloteten Nickelbumps im Ätzbild festgestellten Säulengrenzen wurden hier nicht beobachtet.

Das Bild 48 c zeigt die schematische Darstellung des Zustands nach der Flüssig-Fest-Reaktion. Eine mit Bild 48 c korrespondierende REM-Aufnahme des Bereiches der Bumpmitte wird in Bild 48 d gezeigt. Ein etwas dunklerer Saum ist zwischen der dendritischen Phase und dem Ni/P-Bump in Bild 48 d zu erkennen. Die Durchschnittsdicke dieses Saumes beträgt 0,4 µm in der Bumpmitte. Einigen Publikationen zeigen, dass es sich um eine Ni/P-Phase der Stöchiometrie Ni_3P handelt /42-45/. Die Zusammensetzung der Schicht kann bei dieser Schichtdicke noch nicht durch eine EDX-Messung mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Eine mittels EDX-Analyse gemessene, höhere Phosphorkonzentration in diesem Bereich bestärkt aber die Annahme, dass es sich um eine Ni/P-Phase handelt. Vereinzelt können Poren in diesem phosphorreichen Saum beobachtet werden, die durch den Kirkendall-Effekt hervorgerufen sind.

[1] 50 ml 12% HNO_3:50 ml 30 % CH_3COOH, ca. 70 s nach Petzow /179/

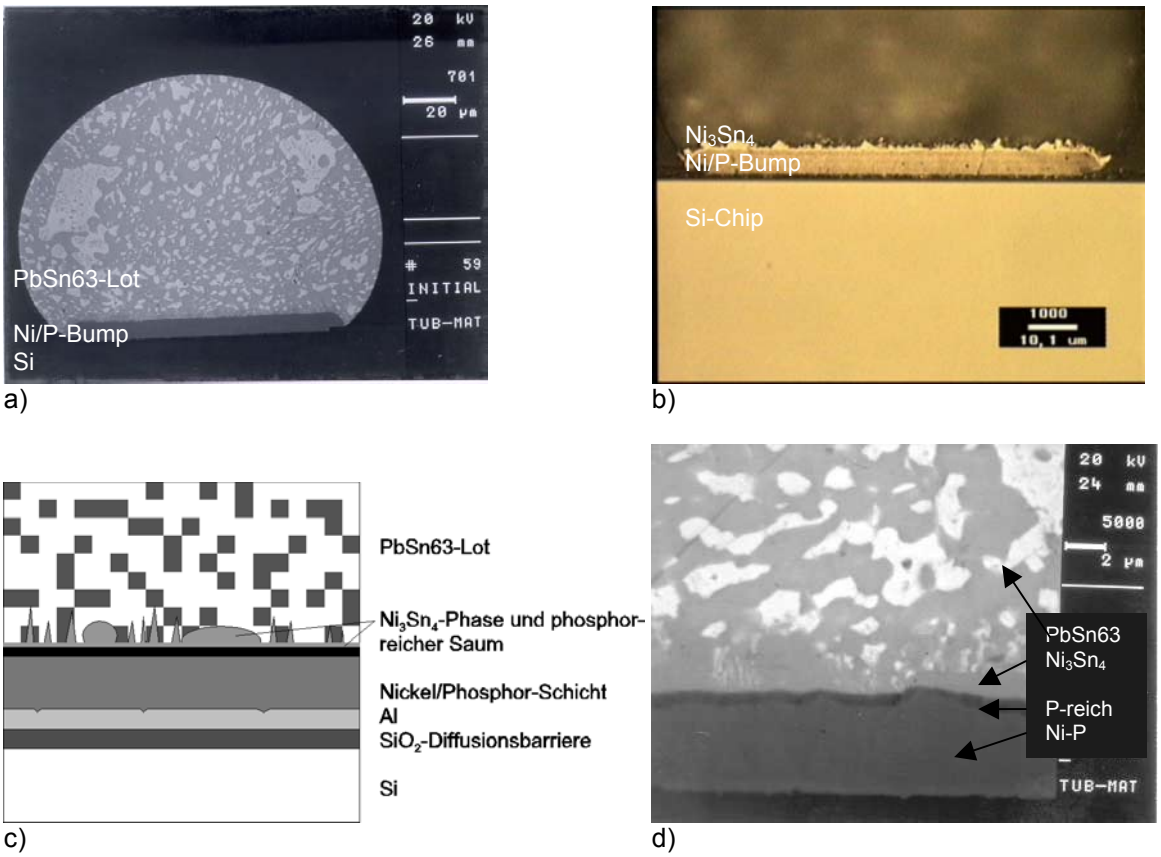
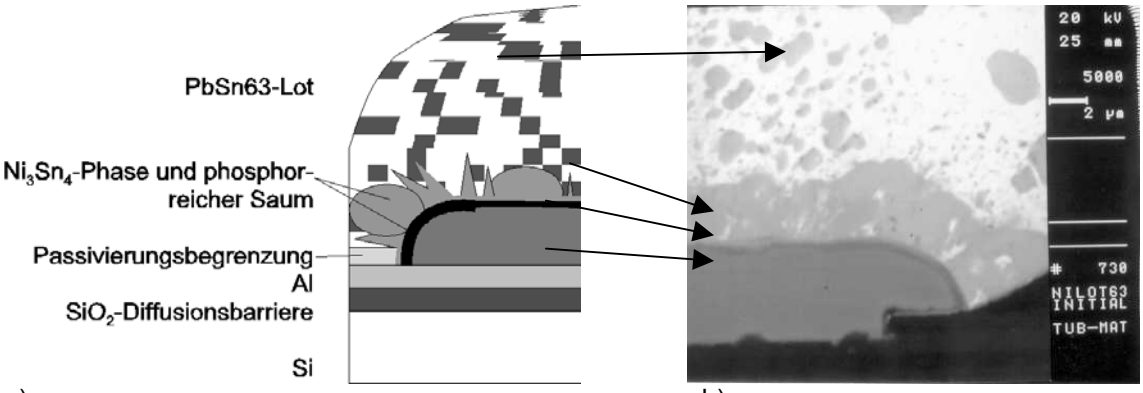


Bild 48: Kombination Ni/P-Bump/PbSn63-Lot, nach Umschmelzen der PbSn63-Lotpaste
a) Übersichtsaufnahme PbSn63-Lot auf Ni-P; b) lichtmikroskopische Aufnahme des geätzten Ni/P-Bumps nach der Belotung; c) schematische Darstellung der beloteten Ni/P-Metallisierung in der Bumpmitte; d) REM-Aufnahme des Mittelbereiches des beloteten Ni/P-Bumps

Die unterschiedliche Phosphorverteilung im Ni/P-Bump macht sich besonders bei der Reaktion mit dem flüssigen Lot bemerkbar. Im unbeloteten Zustand hatten die Ni/P-Bumps im Randbereich ca. 5,5 Gew.-% P (10,0 At.-% P) Phosphorgehalt gegenüber dem Mittelbereich mit 7,5 Gew.-% P (13,3 At.-% P). Im Randbereich ist die Reaktionsstruktur deutlicher ausgeprägt. Die Dendriten haben Längen bis zu einigen Mikrometern. Die Zusammensetzung der Ni_3Sn_4-Phase wird mit energiedispersiver Röntgenanalyse bestätigt. Unterhalb dieser Reaktionsstruktur wurde ein dunkler Saum an der Grenze zum Ni/P-Bump beobachtet. In den Seitenbereichen liegt hier eine etwas dickere Schicht von ca. 0,6 µm vor. Der Phosphorsaum kann auch den ganzen Ni/P-Bumprand umziehen. Im Abschnitt 4 wurde festgestellt, dass der Ni-Bumprand nur auf der Passivierung aufliegt, ohne mit dieser eine chemische Reaktion einzugehen. Deshalb ist es möglich, dass zwischen der Passivierung und dem Bump Diffusionspfade für eine Oberflächendiffusion von Lotmaterial oder Metallisierungsmaterial vorliegen. Die schematische Reaktionsstruktur mit einer korrespondierenden REM-Aufnahme des Randbereiches ist in den Bildern 49 a und 49 b zu finden.



a) b)

Bild 49: Darstellung des Zustands nach dem Umschmelzens der PbSn63-Lotpaste im Bumprandbereich
a) schematische Darstellung; b) REM-Aufnahme des Randbereichs

5.2.1.5 Einfluss der Umschmelzparameter auf die Phasenbildung

Zur Untersuchung des Einflusses der Umschmelztemperatur auf die Phasenbildung wurden PbSn63-belotete Nickelbumps diversen Umschmelzprofilen mit drei verschiedenen Maximaltemperaturen von 230°C, 280 °C und 350 °C mit einer Haltzeit bei Maximaltemperatur von 0,5 min unterzogen. Anschließend wurden von diesen beloteten Nickelbumps Querschliffe angefertigt und diese wie im Abschnitt 5.1 beschrieben, untersucht. Die Dicken der Ni_3Sn_4-Phase und der Phosphoranreicherung sowie der Restnickelbumpdicke wurden bestimmt.

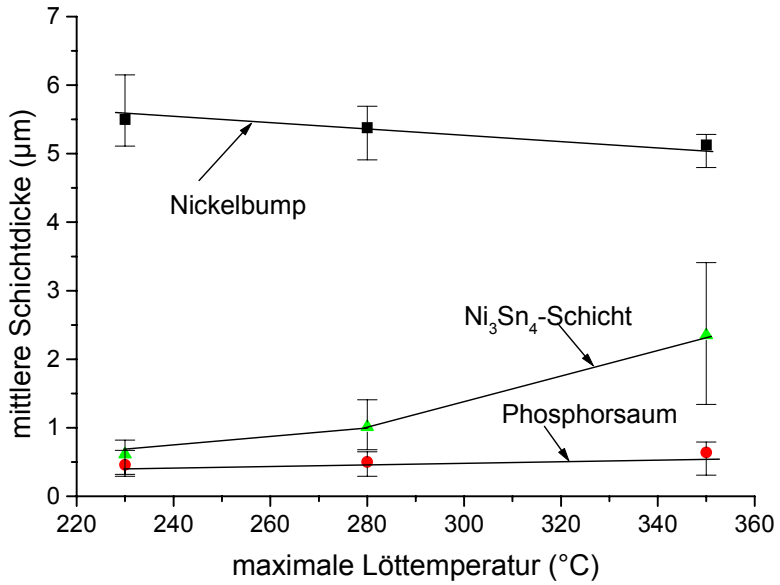


Bild 50: Einfluss der Löttemperatur auf das Wachstum der Reaktionsschichten und das Ablegieren des Nickelbumps

In der Grafik (Bild 50) ist ersichtlich, welchen Einfluss die Löttemperatur vor allem auf die Dicke der Ni_3Sn_4-Schicht hat. Bei Verwendung einer Löttemperatur von 350 °C nimmt diese Schicht auf 2,35 µm zu, so dass nicht mehr zwischen den Dendriten bzw. Körnern unterschieden werden kann. Die Schichtdickenzunahme der Ni_3Sn_4-Phase verhält sich entsprechend der Formel 8:

$$k_{(Ni3Sn4)} \sim e^{\frac{Qp}{RT}} \qquad (8)$$

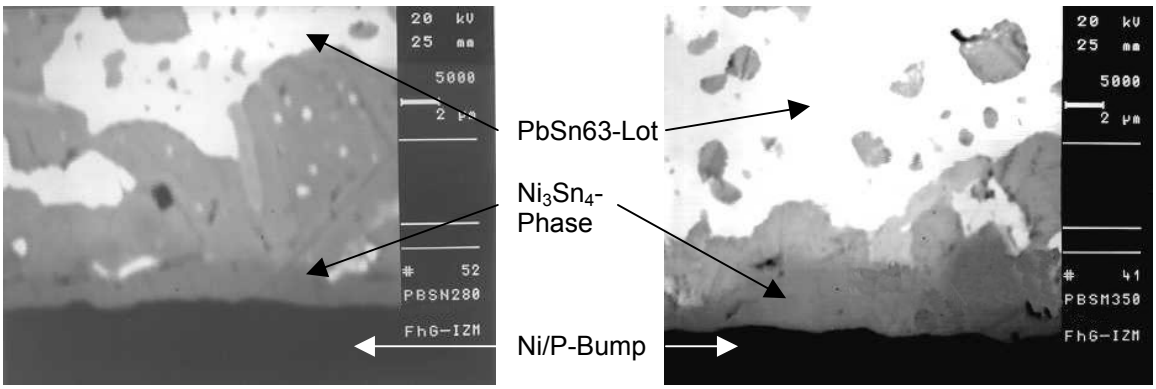
mit

k: Wachstumsrate der Ni_3Sn_4-Phase
Q_p: thermische Aktivierungsenergie für die Bildung der Ni_3Sn_4-Phase
R: Gaskonstante
T: absolute Temperatur

Die Nickelbumps nehmen von anfänglich 6 µm nur leicht ab. Nach Aufbringen der Lotpaste und dem Umschmelzen bei 230 °C beträgt die durchschnittlich Nickelbumpdicke noch 5,5 µm in der Bumpmitte. Bei 350 °C-Maximallöttemperatur hat diese eine Durchschnittsdicke von 5,13 µm. Bader gibt in /94/ Lösungsraten u.a. von reinem Nickel, Kupfer, Palladium, Gold in flüssigem PbSn60-Lot an. Hierbei zeigt sich, dass die Lösungsrate exponentiell mit der Temperatur des flüssigen Pb-Sn-Lotes zunimmt. Nickel weist im Vergleich zu Kupfer, Palladium und Gold für alle untersuchten Temperaturbereiche die geringste Lösungsrate auf.

Bei der Ausprägung des Phosphorsaums gibt es bei höherer Umschmelztemperatur kaum einen Zuwachs. Bei 350 °C Umschmelztemperatur konnte eine mittlere Schichtdicke von 0,64 µm gemessen werden. Die mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführte Schichtdickenmessung ist für technologische Zwecke ausreichend, lässt aber keine Aussagen zur Schichtdickenzunahme im Nanometerbereich zu. Die Anzahl an Poren, die in der phosphorreichen Zone nach Umschmelzen der Lotpaste bei 230 °C vereinzelt beobachtet wurden, nimmt zu, wenn die Umschmelztemperatur erhöht wird.

In den Bildern 51 a und 51 b sind repräsentative REM-Aufnahmen für die Phasenbildung bei unterschiedlichen Umschmelztemperaturen dargestellt.



a) b)

Bild 51: PbSn63 Lot auf Ni/P-Bumps, Bereich der Bumpmitte, nach verschiedenen Umschmelztemperaturen (gleiche Vergrößerung)
a) Maximaltemperatur 280 °C, b) Maximaltemperatur 350 °C

Mittels der gemessenen Schichtdicken der Ni_3Sn_4-Phase und der verbliebenen Nickelbumpdicke kann zunächst kein Zusammenhang zwischen der Schichtdickenzunahme der Ni_3Sn_4-Phase, der Ablegierrate der Ni/P-Bumps und der Schichtdickenzunahme des Phosphorsaums festgestellt werden. Hier liegt gemäß Massenerhaltungssatz scheinbar ein Widerspruch vor. Wird davon ausgegangen, dass das aus

dem Nickelbump diffundierte Nickel allein zum Aufbau der Ni_3Sn_4-Phase verwendet wird, müsste für die Ablegierrate eine exponentielle Temperaturabhängigkeit wie beim Verhalten der Ni_3Sn_4 beobachtet werden. Dies bestätigt sich nicht. Auch können die Molvolumina für die Ni_3Sn_4-Phase und die Ni/P-Struktur nicht einbezogen werden, da Literaturangaben zum Molvolumen der Ni/P-Legierung nicht vorliegen. Das Molvolumen der Ni/P-Legierung hängt auch von der Phosphorkonzentration ab. Da sich die Phosphorkonzentration bei Diffusion von Nickel und unter Annahme des Verbleibs von Phosphor im Ni/P-Bumps permanent erhöht, ändert sich das Molvolumen entsprechend. Auch Angaben über die Dichte ρ der Ni_3Sn_4-Phase und die der Ni/P-Legierung mit 7,5 Gew.-% P erbringen keine Erklärung, da sie fast den gleichen Wert haben /78, 114/:

ρ (NiP mit 7,5 Gew.-% P) = 8,2 g/cm³
ρ (Ni_3Sn_4) = 8,4 g/cm³

Die Dichte der Ni/P-Legierung sinkt mit zunehmenden Phosphorgehalt linear und liegt für 14 Gew.-% P bei 7,6 g/cm³ /114/.

Es muss beim Vergleich der Wachstumsrate der Ni_3Sn_4-Phase und der Ablegierrate des Ni/P-Bumps berücksichtigt werden, dass die Ni_3Sn_4-Phase zunächst nicht als kompakte Schicht vorliegt und bei der Schichtausbildung einige Körner bevorzugt wachsen. Dies äußert sich zum einen im Messfehler der Schichtdickenmessung als auch in der Zunahme der Abweichung der minimalen und maximalen Ni_3Sn_4-Schichtdicke vom Durchschnittswert.

Der Sachverhalt der unterschiedlichen Schichtdickenänderungen kann auch zum Beispiel durch die Erhöhung des Leervolumens bei der Nickel-Phosphor-Legierung erklärt werden. Voraussetzung für das Zutreffen des Sachverhaltes ist, dass die thermische Aktivität für die Nickeldiffusion geringer ist als die für das Ausheilen der Leerstellen. Verbleibt der Phosphor im Ni/P-Bump, kommt es zur Anreicherung von Phosphor. Der Phosphor stabilisiert zunehmend die amorphe Struktur.

5.2.2.6 Einfluss des Flussmittels auf die Phasenbildung

Sowohl bei den hier untersuchten Loten mit eutektischer Blei-Zinn-Legierungszusammensetzung als auch mit PbSn5- und SnAg3,5-Zusammensetzung wurde die Belotung des Ni/P-Bumps durch Schablonendruck von Lotpaste durchgeführt. Die verwendeten Lotpasten sind handelsübliche Pasten mit einer Lotpartikelverteilung von 5-15 µm. Genauere Angaben über Einzelbestandteile des Flussmittels wurden von den Herstellern der Pasten nicht gemacht. In allen Fällen wurden sogenannte „no clean“ Pasten verwendet.

An dieser Stelle wird darauf verwiesen, dass sich die hier vorgestellten Untersuchungen ausschließlich auf die Reaktion von chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps (Prozess der TU Berlin) und den hier verwendeten Lotpastentypen beziehen. Die Phasenbildung kann von weiteren Faktoren wie Lotkorngröße, Flussmittel, Lotnebenbestandteilen wie Kupfer, Belotungsprozessführung, Oberflächenrauheit der Metallisierung, Art der Metallisierung etc. beeinflusst werden /193, 194/.

Die Phasenbildung tritt während der Benetzung der Ni/P-Bumps durch das Lot bzw. die Lotpaste auf. Es existiert eine Reihe von theoretischen und experimentellen Modellen zur Beschreibung des Benetzungsverhaltens von Metallen /192, 195-197/. Auf der Halbleiterseite allerdings bestehen die Besonderheiten in der Verwendung sehr geringer Volumen für Lot und geringer Flächen der zu benetzenden Metallisierungen. Das Benetzungsverhalten kann daher von dem kompakter Werkstoffe auf großflächigem Untergrundmaterial abweichen. Modelle und Untersuchungen, die die Gegebenheiten dünner Schichten und Schichtverbunde berücksichtigen, sind z.B. in den Arbeiten /198-200/ zu finden.
Tritt eine ideale Benetzung der Metallisierung durch das Lot auf, findet diese im chemischen Gleichgewicht und ohne intermetallische Phasenbildung statt.
Bei der Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit kommt es zur Ausbildung eines charakteristischen Kontaktwinkels, dem Benetzungswinkel. Dabei wird aufgrund des Aufhebens der ursprünglichen Oberflächenanteile des Festkörpers Energie freigesetzt. Unter gleichzeitiger Bildung einer gemeinsamen Grenzfläche und Vergrößerung der Oberfläche der Flüssigkeit wird wiederum Energie verbraucht. Die Energiefreisetzung ist dabei die treibende Kraft für die Benetzung. Unter den Bedingungen des thermo-dynamischen Gleichgewichts (d.h. fehlender Stofftransport) kann mittels Ansatz der Benetzung im Dreiphasensystem fest/flüssig/gasförmig die Young´sche Gleichung Verwendung finden. Ausführliche Arbeiten zur Benetzungsproblematik sind in der Literatur zu finden /193, 200-202/.

In der Praxis wird eine gute Benetzung durch einen Benetzungswinkel kleiner 30° charakterisiert. In den meisten Fällen tritt eine Benetzung kombiniert mit irreversiblen Effekten wie Adsorption, Diffusion oder chemischer Reaktion auf. Im Falle der Phasenbildung wird die Benetzung von der Phasenwachstumsrate bestimmt. Eine Beschreibung der Vorgänge während der Benetzung kann sehr komplex sein. Ansätze zur Beschreibung des Benetzungsverhaltens bei mikroelektronischen Kontaktsystemen bieten z.B. die Autoren Preuß /193/, Delannay /201/ und Aksay /202/.

Zur Evaluierung des Zusammenhangs zwischen Flussmittelfunktion und intermetallischer Phasenbildung wurde ein Versuch durchgeführt. Die Wirkung von verschiedenen Flussmitteln auf den Benetzungswinkel und die Ausbildung der Ni_3Sn_4-Phase wurde dabei untersucht. Aluminiumteststücke mit einer Fläche von 10x10 mm² wurden mit einer chemisch abgeschiedenen Ni-P/Au-Metallisierung versehen. Es wurde diese Probenform gewählt, da Lot nur schwer auf Einzelchips appliziert werden kann, da Standardtechnologien wie Lotgalvanik oder Schablonendruck das Vorhandensein ganzer Wafer voraussetzen. Lotapplikation auf vereinzelte Chip kann nur mittels Studbumptechnik oder Solder-Ball-Placement-Technik ermöglicht werden /35/. Hierbei kann der Einfluss des Flussmittels auf die Phasenbildung durch Überlagerung mit anderen Parametern verfälscht werden.

PbSn63-Lotpaste (DSC09-419 Fa. Heraeus) wurde mit einem definierten Volumen auf ein vernickeltes Teststück appliziert und mittels Profil (Bild 47) umgeschmolzen (Probe 1). Drei Lotpastenproben (Pastenvolumen wie bei Probe 1) wurden auf eine inerte Oberfläche aufgebracht und umgeschmolzen, so dass diese als kompakte Lotkugeln vorlagen. Dann wurden diese Lotkugeln auf der Ni-P/Au-Metallisierung platziert und Flussmittel dazugegeben (Proben 2-3). Für zwei Lotkugeln wurden zwei verschiedenen Flussmittel (RMA 7 und Glycerin) verwendet. Eine PbSn63-Lotkugel wurde ohne Flussmittel umgeschmolzen (Probe 4).

Probe 1: Flussmittel aus „no-clean“ Lotpaste DSC09-419 Fa. Heraeus
Probe 2: Flussmittel RMA7 der Firma Alpha Metals
Probe 3: Flussmittel Glycerin der Firma Merck
Probe 4: ohne Flussmittel

Die Auswertung erfolgte durch optisches Ausmessen des Benetzungswinkels. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengestellt. Die Phasenbildung zwischen dem PbSn63-Lot und der Ni/P-Schicht wurde mittels Rasterelektronenmikroskop beobachtet. In den Bildern 52-55 sind die rasterelektronenmikroskopischen Detailaufnahmen des Grenzbereiches Lot/Metallisierung wiedergegeben.

Lotform auf der Ni/P-Metallisierung	**Flussmittel**	**Benetzungswinkel (°)**
PbSn63-Lotpaste (Probe 1)	Flussmittel aus PbSn63-Lotpaste	3
PbSn63-Kugel (Probe 2)	RMA7	9
PbSn63-Kugel (Probe 3)	Glycerin	19
PbSn63-Kugel (Probe 4)	ohne Flussmittel	39

Tab. 15: Benetzungswinkel als Funktion des Flussmittels

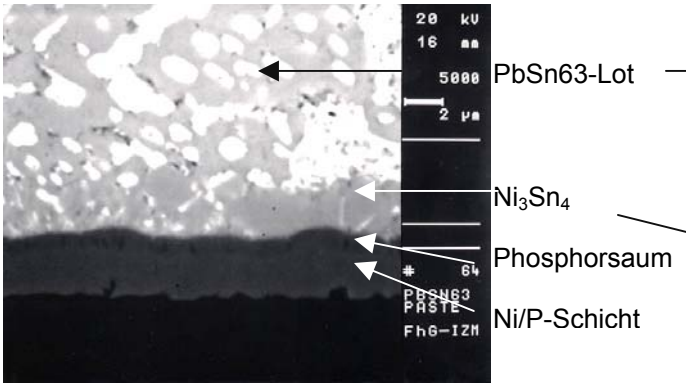


Bild 52: Reaktion Ni-P/PbSn63
Probe 1 mit Lotpaste DSC09-419

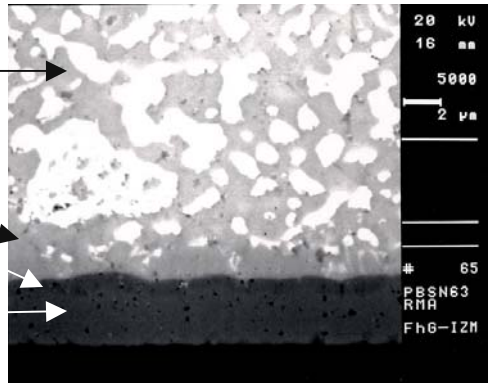


Bild 53: Reaktion Ni-P/PbSn63
Probe 2 mit RMA7-Flussmittel

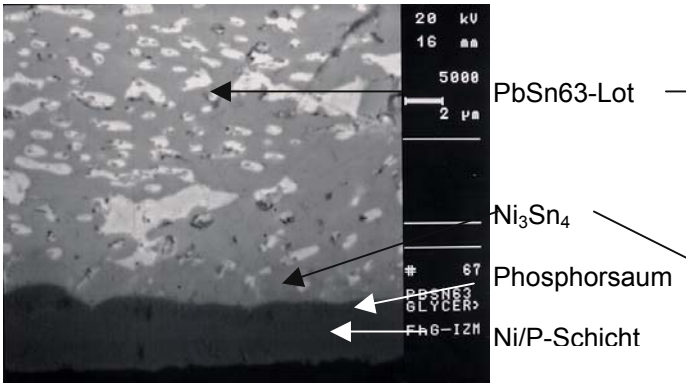


Bild 54: Reaktion Ni-P/PbSn63
Probe 3 mit Glycerin als Flussmittel

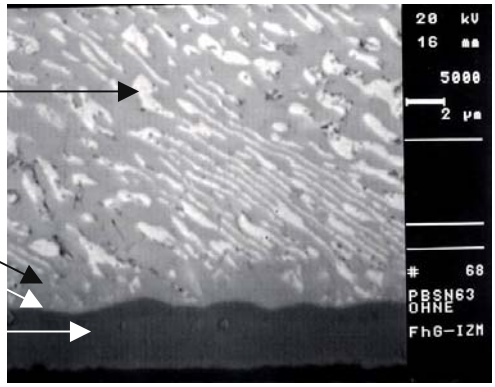


Bild 55: Reaktion Ni-P/PbSn63
Probe 4 ohne Flussmittel

Wie die Tabelle 15 zeigt, spielt für die Benetzung die Art des benutzten Flussmittels eine Rolle. Wird eine gute Benetzung mit einem Benetzungswinkel kleiner 30° gleichgesetzt, zeigt sich, dass die Benetzung ohne zusätzliches Flussmittel (Probe 4) unzureichend ist. Das Flussmittel in der Lotpaste bewirkt den kleinsten Benetzungs-

winkel mit 3°, ein leicht aktivierendes Flussmittel auf Kolophoniumbasis wie RMA7 einen Benetzungswinkel von 9° und Glycerin, das eigentlich kein kommerzielles Flussmittel ist, immerhin einen Benetzungswinkel von 19°.

Die REM-Untersuchung der Querschliffe (siehe Bilder 52-55) ergab bezüglich der intermetallischen Phasenbildung der Ni_3Sn_4-Phase keine wesentlichen Unterschiede. In allen betrachteten Fällen hat sich die Ni_3Sn_4-Phase in einer Dendriten/Körner-Mischform ausgebildet. Zwischen den einzelnen Körnern und Dendriten befindet sich Lot, so dass sich bei keiner der vier Proben eine kompakte Schicht ausgebildet hat. Mittels REM-Analyse lässt sich kein Zusammenhang zwischen Benetzung und Phasenbildung erkennen.

5.2.1.7 Wachstum intermediärer Phasen durch isotherme Lagerung für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot

Der Zustand nach dem Umschmelzen der Lotpaste auf den Ni/P-Bumps wird als Ausgangsbasis für die Untersuchung des Phasenwachstums bei der Hochtemperaturlagerung angesehen. Wie festgestellt wurde, gibt es zwischen den Bereichen Nickel-Bumpmitte und Nickel-Bumprand bezüglich der Ausbildung der Reaktionsschichten Unterschiede. Hauptsächlich wurde das Phasenwachstum für die Ni-Bumpmitte quantifiziert. Es wurde für das Phasenwachstum von folgenden Randbedingungen ausgegangen:

Bumpmitte:	mittlerer Ni/P-Bumpdicke:	5,50 µm
	phosphorreicher Saum:	0,39 µm
	kompakte Ni_3Sn_4-Schicht:	0,55 µm
	Ni_3Sn_4-Körner und Dendriten:	bis 3 µm

Isotherme Lagerungen der Kombination Ni-P/PbSn63 wurden bei vier verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Lagerungszeiten von 125 Stunden bis 10500 Stunden durchgeführt. Am Beispiel der Lagerungstemperaturen 150 °C und 175 °C soll die Phasenbildung und das Phasenwachstum für die Kombination Ni-P/PbSn63 beschrieben werden. Die diskutierte rasterelektronischen Aufnahmen und Phasenwachstumsdiagramme wurden ebenfalls für die Temperaturen 85 °C und 125 °C erstellt. Da es aber erst bei höhere Temperatur zu merklichem Phasenwachstum kommt, wird auf die ausführliche Vorstellung der Ergebnisse für 85 °C und 125 °C verzichtet. Jedoch werden die grafischen Darstellungen der Schichtdickenanalyse nach Lagerung bei 85 °C und 125 °C im Anhang in den Bildern A10 und A11 gezeigt. Rasterelektronische Aufnahmen der Kombination Ni-P/PbSn63 nach isothermer Lagerung von 300 Stunden und 3000 Stunden bei 125 °C sind im Anhang in den Bildern A12 und A13 zu finden.

a) Lagerung bei 150 °C

Die längste Lagerungsdauer lag bei der Temperatur 150 °C vor und betrug insgesamt 10 500 Stunden.

Nach einer Lagerungszeit von 125 Stunden bei 150 °C hat sich aus den Ni_3Sn_4-Dendriten eine kompakte Schicht gebildet, die eine Dicke in der Bumpmitte im Durchschnitt von 1,5 µm hat. Nach einer Temperungsdauer von 10 500 Stunden be-

trug die Schichtdicke der Ni_3Sn_4-Phase im Mittel 3,6 µm. Die Zusammensetzung wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse ermittelt und entspricht der Stöchiometrie von Ni_3Sn_4. Die Elemente Phosphor und Blei wurden in dieser Schicht nicht gemessen. Vereinzelt wurden Ni-Sn-Körner beobachtet, die sich farblich etwas von der kompakten Ni-Sn-Schicht abhoben. Mittels EDX wurde bei diesen Körnern ein Goldanteil von 10 At.-% Au nachgewiesen. Während des Umschmelzens der Lotpaste löst sich die Goldschicht der Nickelbumps im Lot auf. Auch ein Teil des Nickels löst sich, während das Lot im flüssigen Zustand verweilt. Bei der Erstarrung scheiden sich das gelöste Gold und Nickel zusammen mit Zinn direkt über der Ni_3Sn_4-Phase (ohne Gold) aus, da an diesen Stellen besonders günstige Keimbildungsbedingungen vorliegen.

Wie in Bild 56 gezeigt wird, haben sich bei 150 °C die Phasenwachstumsverhältnisse der Ni_3Sn_4-Phase im Bumpmittenbereich und -randbereich angeglichen. Zur technologischen Bestimmung der Wachstumsrate der Ni_3Sn_4-Phase bzw. der Ablegierrate wird eine Wurzel-Zeit-Abhängigkeit zugrunde gelegt. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte kein signifikanter Unterschied in den Wachstumsraten $k_{(Ni3Sn4,\ Bumpmitte)}$ und $k_{(Ni3Sn4,\ Bumprand)}$ beobachtet werden. Die Ni_3Sn_4-Phase wächst mit 0,038 µm/√h in beiden Bumpbereichen. Die großen Unterschiede zwischen kleinstem und größtem Wert für die jeweilige Schichtdicke ist ein Indiz dafür, dass sich die Schicht kolumnar zusammengesetzt hat und einzelne Bereiche, z.B. die ehemaligen Dendritenspitzen, bevorzugt wachsen.

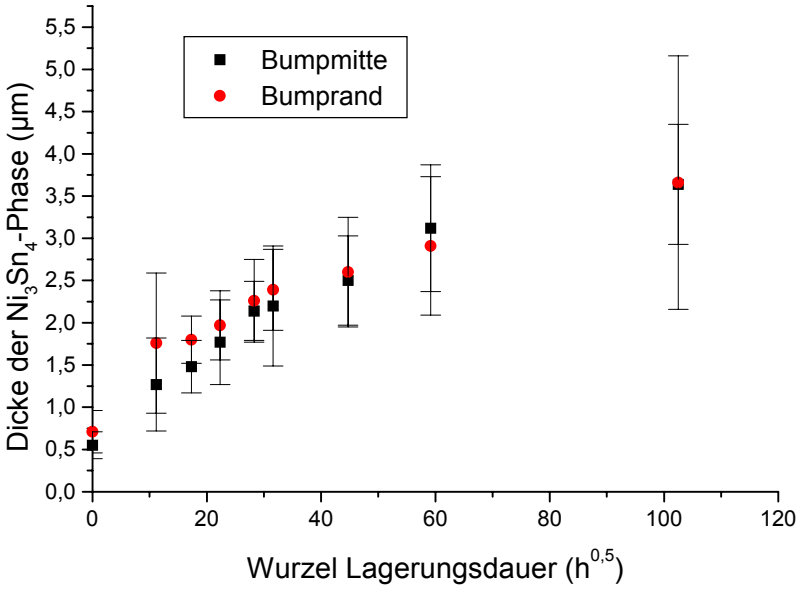
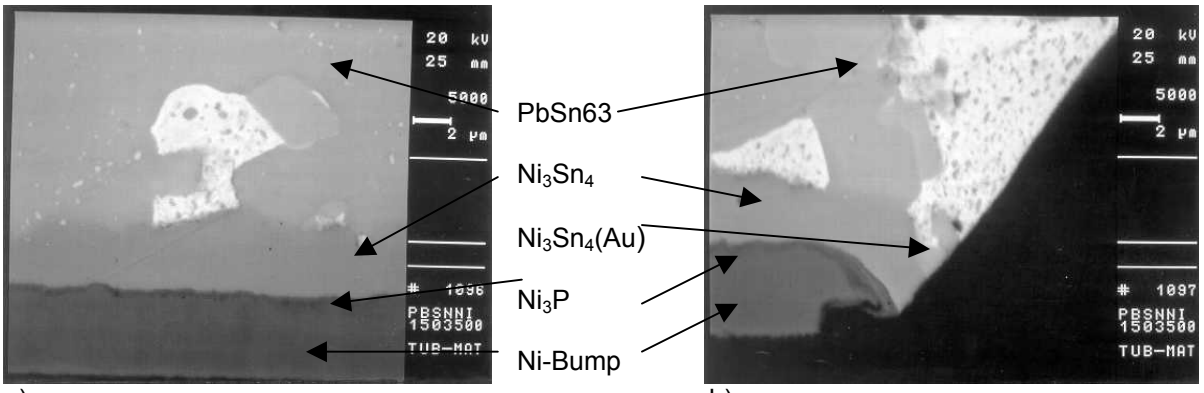


Bild 56: Schichtdickenmessung der Ni_3Sn_4-Phase nach Lagerung bei 150 °C in beiden Nickelbumpbereichen

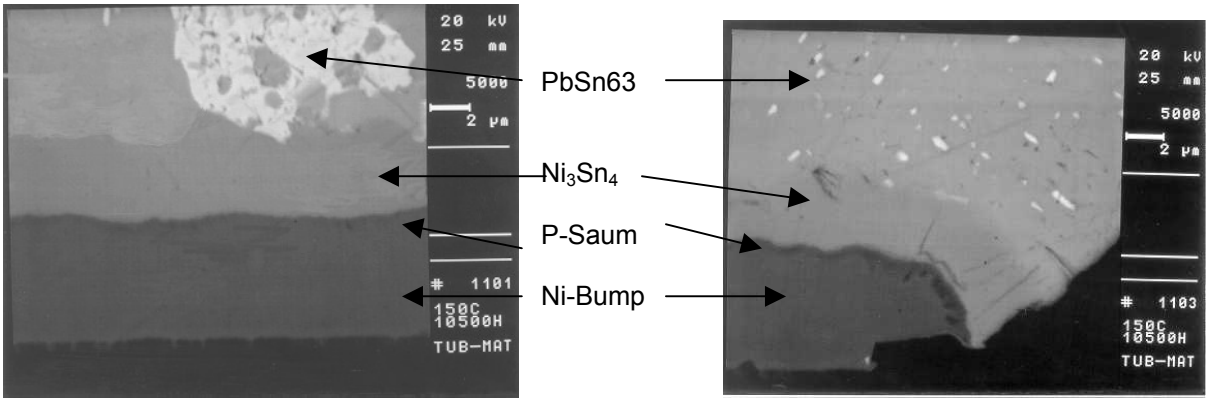
Das Erscheinungsbild des Phosphorsaums unterhalb der Ni_3Sn_4-Phase ändert sich bei 150 °C im Bereich Bumpmitte und Bumprand gegenüber geringeren Lagerungstemperaturen sowie gegenüber den Proben nach Temperung bei 85 °C und 125 °C nicht. Im Bereich der Bumpmitte liegt der phosphorreiche Saum auch nach einer Lagerung von über 10 000 h konstant bei ca. 0,4 µm. Im Bumprandbereich ist eine Zunahme von 0,55 µm nach dem Umschmelzen der Lotpaste auf 1,02 µm nach einer Lagerung von 10 500 h bei 150 °C zu verzeichnen (Bilder 57 und 58). Die Phasenzusammensetzung kann ab einer Schichtdicke von ca. 1 µm mit akzeptabler Genauig-

keit mittels EDX-Analyse bestimmt werden. Es ergab sich meist eine Zusammensetzung entsprechend der Stöchiometrie Ni_3P. Der als Phosphorsaum bzw. phosphorreiche Saum definierte Bereich kann nun als Ni_3P-Phase bezeichnet werden. Die Wachstumsrate $k_{(Ni3P,\ Bumprand)}$ wurde mit 0,0039 µm/√h berechnet (Bild 59).



a) b)

Bild 57: PbSn63 auf Ni-P, nach 3500 Stunden bei 150 °C
a) Bumpmitte; b) Bumprand



a) b)

Bild 58: Kombination Ni-P/PbSn63 , nach 10500 Stunden bei 150 °C
a) Bumpmitte, b) Bumprand

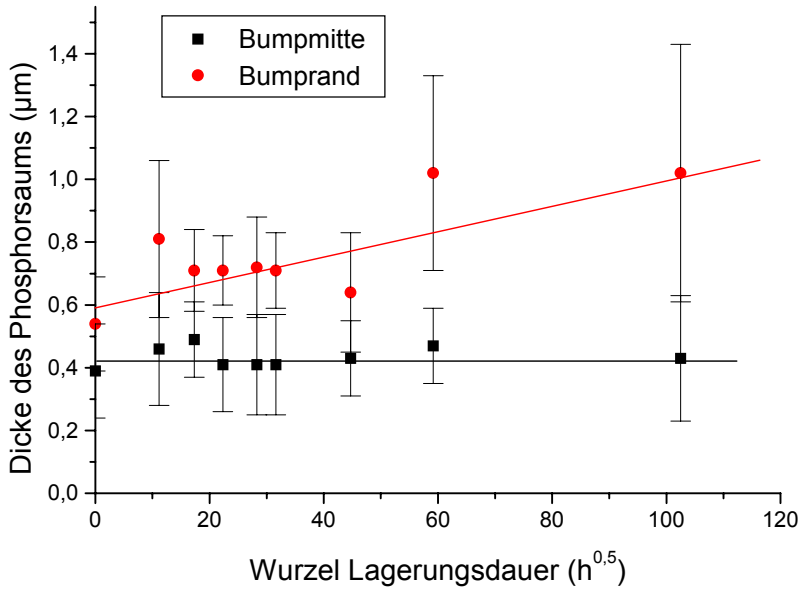
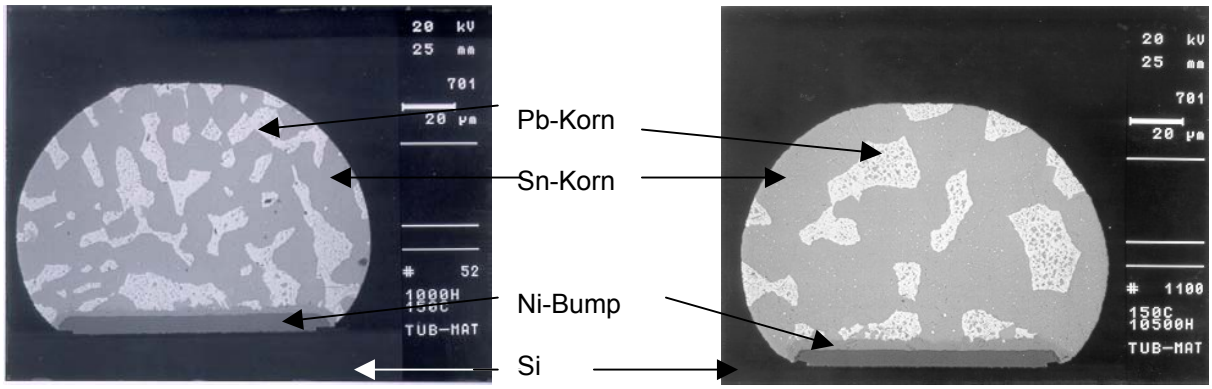


Bild 59: Schichtdickenbestimmung beim Phosphorsaum nach Lagerung bei 150 °C

Die gemessene Ablegierrate für Ni/P-Bump beträgt 0,01 µm/√h. Dieser Wert ist gering gegenüber der Ni_3Sn_4-Schichtdickenzunahme.

Ein bleireicher Saum bei den Lotbumpstrukturen konnte nicht beobachtet werden. Dies ist aber auch nicht zwingend für eine intermetallische Ni-Sn-Phasenbildung erforderlich. Das zum Phasenwachstum verbrauchte Zinn kann auch aus den Bleimischkristallen kommen. Eine Vergröberung des PbSn-Eutektikums aufgrund der Ostwaldreifung konnte festgestellt werden (Bild 60). Es konnten dunkle Zinnausscheidungen in den hellen Bleikörnern und vereinzelt helle Bleiausscheidungen in den dunkleren Zinnkörnern beobachtet werden. Hieran lässt sich erkennen, dass sich das System in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts bewegt und sich zwangsgelöste Elemente aus den Mischkristallen ausscheiden.



a) b)

Bild 60: Übersichtsaufnahme eines PbSn63belotete Ni/P-Bumps,
a) nach 1000 h bei 150 °C; b) nach 10500 h bei 150 °C

Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung als Funktion der Wurzel der Lagerungsdauer sind in Bild 61 zusammengefasst.

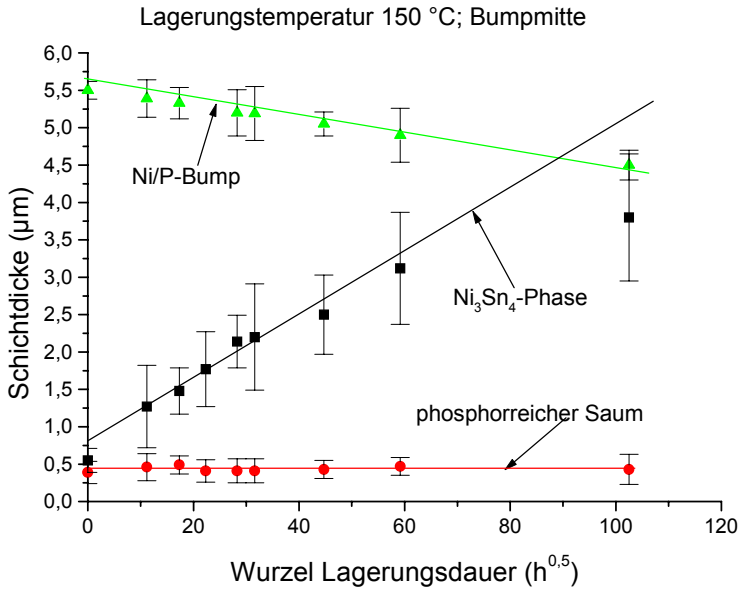


Bild 61: Zusammenfassung der Schichtdickenbestimmung in der Bumpmitte bei 150 °C-Lagerung

b) Lagerung bei 175 °C

Eine Lagerungstemperatur von 175 °C ist ungewöhnlich hoch, da diese nahe an den Schmelzpunkt des PbSn-Eutektikums mit 183 °C reicht.

Bezogen auf das Wachstum der Ni_3Sn_4-Phase zeigt sich hier besonders der Einfluss der Temperatur. Die Phasenwachstumsrate $k_{(Ni3Sn4)}$ ist mit 0,118 µm/√h für beide Bumpbereiche sehr hoch (Bild 62). Schon nach 125 h bei 175 °C ist eine Phasendicke von über 3 µm erreicht, wie bei 150 °C nach einer Lagerungsdauer von 10500 Stunden. Nach 2000 Stunden bei 175 °C konnten im Bereich der Nickelbumpmitte und auch des Bumprandes Ni_3Sn_4-Schichten von über 6 µm gemessen werden. Im Bumprand deutet dies auf ein Wachstum in horizontale Richtung hin, obwohl in diesem Randbereich das gesamte Zinn schon verbraucht ist. Zinnatome zum Aufbau der Ni_3Sn_4-Phase können über Oberflächendiffusion zum Bumprand gelangt sein.

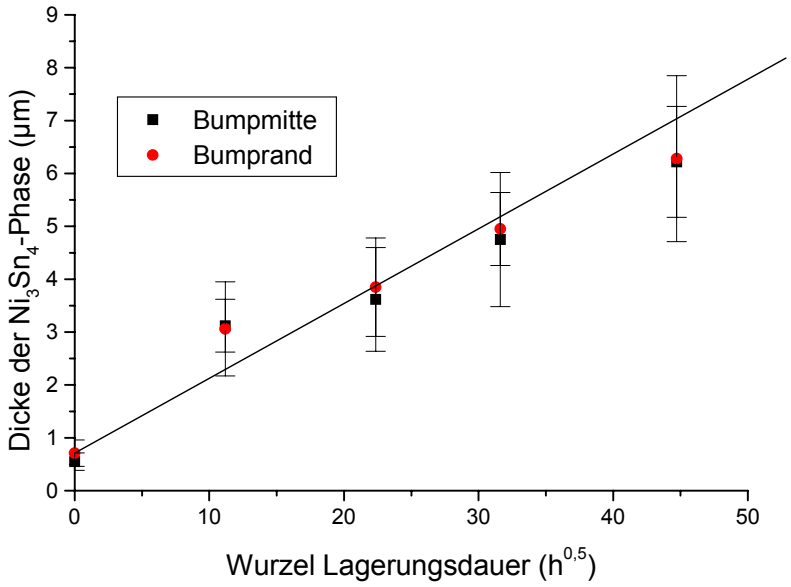


Bild 62: Abhängigkeit der Dicke der Ni_3Sn_4-Schicht von der Lagerungsdauer bei 175 °C

Schon bei einer Temperung bei 150 °C war eine tendenzielle Zunahme des Phosphorsaums (Stöchiometrie Ni_3P) im Randbereich zu verzeichnen, während die Schicht in der Bumpmitte konstant blieb. Durch Erhöhung der Lagerungstemperatur auf 175 °C ist ein deutliches Phasenwachstum der Ni_3P-Phase im Randbereich zu beobachten, wie die Grafik in Bild 63 verdeutlicht. Nach 2000 h ist fast der gesamte ehemalige Bumprand zu Ni_3P-Phase mit einer durchschnittlichen Dicke von 3,0 µm umgewandelt. Die Phasenwachstumsrate $k_{(Ni3P,\ Bumprand)}$ wurde mit 0,051 µm/√h bestimmt. Die Phase Ni_3P wächst bei 175 °C auch im Bereich der Bumpmitte. Die Dickenschwankungen sind allerdings so groß, dass zwar eine Wachstumsrate $k_{(Ni3P,\ Bumpmitte)}$ mit 0,008 µm/√h angegeben werden kann, allerdings nur als Abschätzung. Die Phase Ni_3P braucht eine sehr hohe thermische Aktivierungsenergie zum Phasenwachstum im Vergleich zur Ni_3Sn_4-Phase.

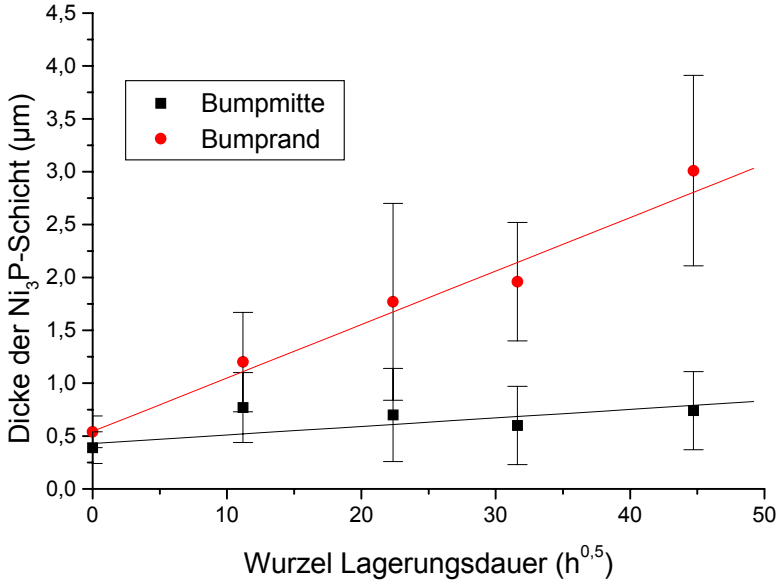
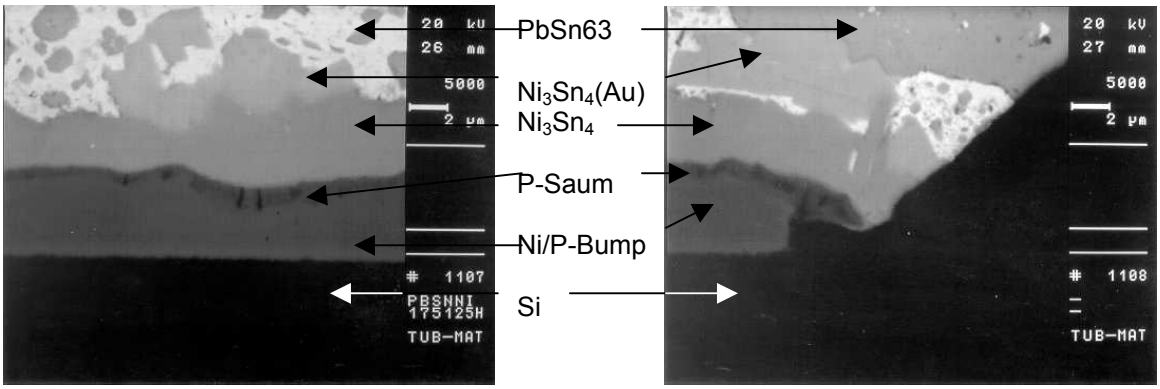


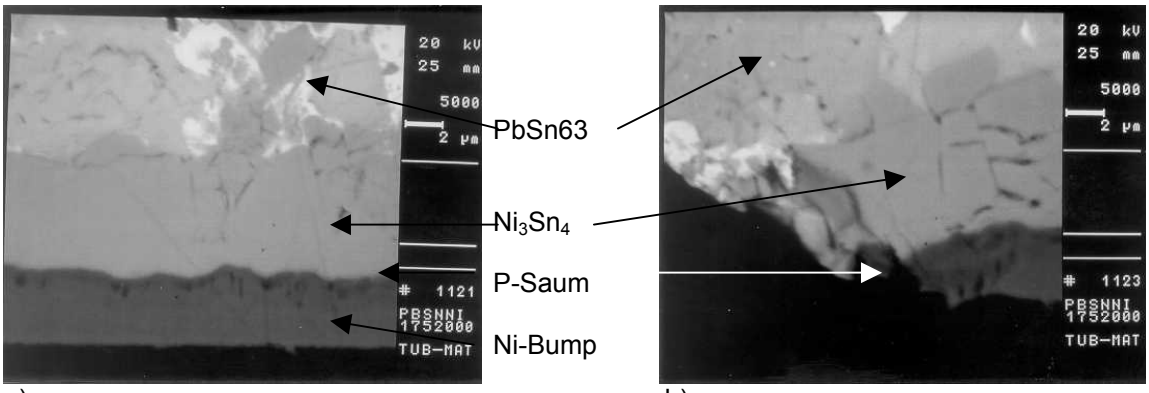
Bild 62: Unterschied des Wachstums der Ni_3P-Schicht zwischen Bumpmitte und -rand bei 175 °C



a) b)

Bild 63: Kombination Ni-P/PbSn63 nach 125 Stunden Lagerung bei 175 °C
a) Bumpmitte; b) Bumprand

Das Bild 63 a zeigt, dass der Ni/P-Bump nicht gleichmäßig ablegiert, sondern dass einige Stellen besonders stabil sind, während sich an anderen Stellen des Nickelbumps die Dicke reduziert hat. An diesen Stellen minimaler Nickelbumpdicke ist die Ni_3P-Phasendicke besonders ausgeprägt. Hier wird der Zusammenhang zwischen Nickeldiffusion und Bildung des Ni_3P-Saums deutlich. Im Saum können einzelne Poren beobachtet werden.
Der Randbereich der Ni/P-Bumps legiert schneller ab als der Mittelbereich, was im Bild 63 b gezeigt wird. Deutlich wird dieser Sachverhalt bei Betrachtung der REM-Aufnahmen nach Lagerung von 2000 Stunden bei 175 °C (Bild 64). Der eigentliche Randbereich der Ni/P-Bumps ist nicht mehr vorhanden.



a) b)

Bild 64: PbSn63 auf Ni-P nach 2000 h bei 175 °C
a) Mittelbereich; b) Randbereich

Die Ablegierungsrate der Ni/P-Bumps ist mit 0,0258 µm/√h berechnet worden. Diese ist ungewöhnlich hoch und bedeutet, dass nach einer Lagerungsdauer von 2000 h bei 175 °C nur noch eine Restbumpdicke von 4,5 ± 0,40 µm vorliegt. Von ursprünglich 5,5 ± 0,1 µm sind an einigen Stellen fast 1,5 µm Ni-Schicht ablegiert. Zusammengefasst sind die Ergebnisse der Schichtdickenmessung nach verschiedenen Lagerungszeiten bei 175 °C in Bild 65 dargestellt.

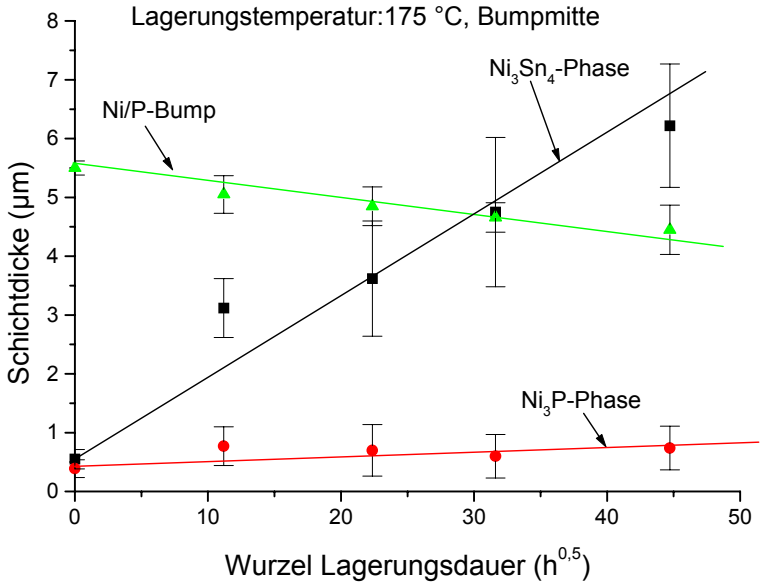


Bild 65: Schichtdickenverhältnisse als Funktion der Lagerungszeiten bei 175 °C für die Ni-Bumpmitte

5.2.1.8 Zusammenfassung der Schichtdickenuntersuchung für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot bei Lagerungstemperaturen 85°C-175 °C

Alle Ergebnisse der ermittelten Wachstumsraten und Ablegierraten für die betrachteten Temperaturbereiche sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Schicht	Temperatur [°C]	$k_{(Mitte)}$ [µm/√h]	$k_{(Rand)}$ [µm/√h]
Ni_3Sn_4	85	0,028 ab 1000 h	0,026 ab 125 h
	125	0,033	0,034
	150	0,038	0,038
	175	0,118	0,118
Ni_3P	85	kein messbares Wachstum	kein messbares Wachstum
	125	kein messbares Wachstum	kein messbares Wachstum
	150	kein messbares Wachstum	0,004
	175	0,008	0,051
Ablegieren Ni/P-Bump	85	-0,002	
	125	-0,004	
	150	-0,010	
	175	-0,026	

Tab. 16: Zusammenfassung der ermittelten Wachstumsraten und Ablegierraten für die Kombination Ni-P/PbSn63-Lot im Temperaturbereich 85-175 °C

Zeit- und temperaturabhängiges Verhalten der Ni_3P-Phase

Die Ni_3P-Phase hat sich während des Umschmelzens der PbSn63-Lotpaste in der Reaktion zwischen Lot und Ni/P-Bump gebildet. Die Schichtdicke der Ni_3P-Phase wurde mit 0,39 µm nach der Belotung einschließlich Umschmelzen der Lotpaste bestimmt. Die Zusammensetzung dieser Phase mittels EDX-Messung konnte erst nach der Schichtdickenzunahme ermittelt werden. Eine Phasenidentifikation anhand der Stöchiometrie mittels EDX-Analyse war erst nach einer Lagerung bei 150 °C möglich. Allerdings bestätigen andere Untersuchungen mittels TEM-Untersuchungen in /87/, dass es sich im Zustand nach der Belotung um die Ni_3P-Phase handelt. Es wurde festgestellt, dass die Ni_3P-Phase im Randbereich der Nickelbumps eine größere Schichtdicke aufweist als in der Bumpmitte.

Wie in der Tabelle 16 gezeigt wird, kann für die intermediäre Phase Ni_3P bis 150 °C im Bereich der Bumpmitte kein messbares Phasenwachstum festgestellt werden. Die thermische Aktivierungsenergie zum Phasenwachstum muss daher höher sein als die der Ni_3Sn_4-Phase.

Die Phosphorkonzentrations- bzw. Geometrieunterschiede zwischen Nickelbumpmitte und Nickelbumprand wirken sich auf das Phasenwachstum der Ni_3P-Phase aus. Im Randbereich der Nickelbumps beginnt das Wachstum der Ni_3P-Phase schon bei 150 °C. Die Wachstumsrate liegt bei 0,004 µm/√h und steigt auf 0,051 µm/√h bei Erhöhung der Lagerungstemperatur auf 175 °C an.

Im Bereich der Bumpmitte kann eine merkliche Schichtdickenzunahme der Ni_3P-Schicht erst nach Lagerungen bei 175 °C beobachtet werden. Ein Grund dafür kann in der unterschiedlichen Mikrostruktur der Ni-Bumpbereiche liegen, die als idealisiert nanokristallin für den Nickelbumprandbereich und amorph für die Nickelbumpmitte angenommen wird. Ein weiterer Grund für die höhere Wachstumsrate im Bumprandbereich ist auch das Vorhandensein von zwei Diffusionsrichtungen.

Aus den unterschiedlichen Wachstumsraten in der Nickelbumpmitte und im Randbereich kann kein Kopplungseffekt von Ni_3P mit der Ni_3Sn_4-Phase abgeleitet werden, da die Ni_3Sn_4-Phase ab 150 °C die gleichen Wachstumsraten für Bumpmitte und Bumprand aufweist.

Zeit- und temperaturabhängiges Verhalten der Ni_3Sn_4-Phase

Die Phase Ni_3Sn_4 entsteht während der Flüssig-Fest-Reaktion von PbSn63-Lotpaste und Ni/P-Metallisierung während der Belotung in dendritischer und körniger Struktur. Diese Phase liegt nach der Erstarrung des Lotes nicht in schichtartiger Form vor. Eine thermische Aktivierung, wie sie bei einer isothermen Lagerung bei 85 °C erreicht wird, bewirkt zwar eine Dickenzunahme einzelner Körner nach einer bestimmten Lagerungsdauer, aber keine Ausbildung einer kompakten Schicht. Die Zeit bis zur messbaren Dickenzunahme der Ni_3Sn_4-Körner ist für die Nickelbumpmitte und den Randbereich der Ni/P-Bumps unterschiedlich. Die Anlieferung von Nickel, dass zur Dickenzunahme der Ni_3Sn_4-Phase benötigt wird, erfolgt im Randbereich der Ni/P-Bumps schneller als in der Bumpmitte.

Eine isotherme Lagerung bei 125 °C reicht aus, um eine kompakte Ni_3Sn_4-Schicht zu erzeugen. Diese Schicht wächst hinreichend diffusionskontrolliert entsprechend parabolischem Zeitgesetz. Bei isothermer Lagerung bei 150 °C und 175 °C kann kein Unterschied zwischen dem Ni_3Sn_4-Phasenwachstum im Nickelbumprandbereich und der Nickelbumpmitte beobachtet werden.

Zeit- und temperaturabhängiges Verhalten der Ablegierung des Ni/P-Bumps

Für die isothermen Lagerungen im Temperaturbereich zwischen 85 °C und 175 °C erfolgte die Ablegierung entsprechend der Wurzel-Zeit-Beziehung. Allerdings kann keine gleichmäßige Ablegierung der Ni/P-Bumps beobachtet werden. Es existieren bevorzugte Stellen, die schneller ablegieren als andere. Dies macht sich besonders bei hoher Ablegierrate bei 175 °C bemerkbar.

Darstellung der ermittelten Wachstums- und Ablegierraten im Arrhenius-Diagramm

In Bild 66 ist die Darstellung der Wachstumsraten im Arrheniusdiagramm wiedergegeben und die Temperaturabhängigkeit des Phasenwachstums bzw. Ablegierungsverhaltens abgeleitet. Eine Herleitung der Arrheniusbeziehung aus den errechneten Phasenwachstumsraten ist im Abschnitt 6.5 zu finden. Diese Angaben sollten eher als Abschätzung angesehen werden.

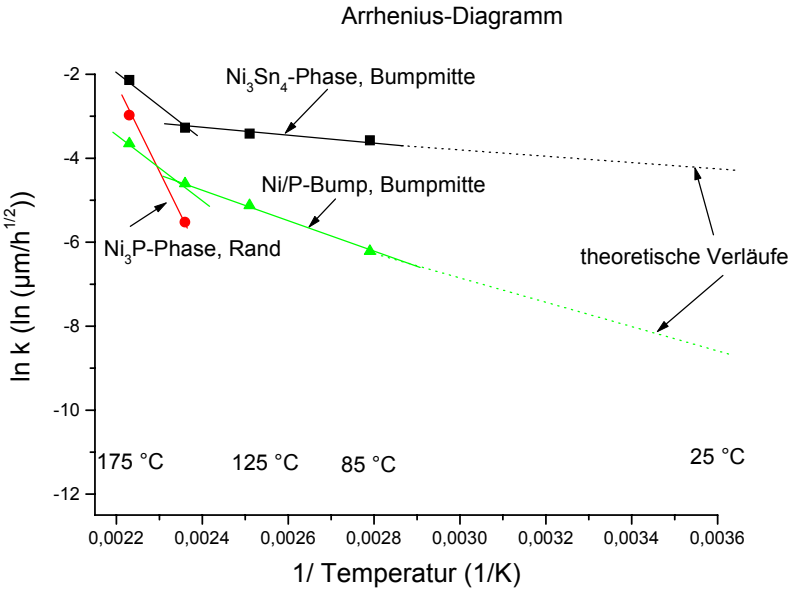


Bild 66: Temperaturabhängigkeit des Phasenwachstums und der Ablegierung für das System Ni-P/PbSn63 (Arrhenius-Plot)

Die aus der Grafik in Bild 66 abgeleiteten Werte für die Aktivierungsenergien sind in Tabelle 17 aufgelistet. Das thermische Aktivierungsverhalten zur Phasenbildung ändert sich ab einer Temperatur von 150 °C. Da allerdings nur eine höhere Lagerungstemperatur über 150 °C gewählt wurde, kann über den Verlauf der Arrheniusfunktion nur spekuliert werden. Zwar sind für die Komponenten Ni/P-Bump (Ablegierrate), Ni_3P-Phase und Ni_3Sn_4-Phase (jeweils Phasenwachstum) der Verlauf der Arrheniusfunktion als Geraden dargestellt worden, es ist aber auch ein anderer Verlauf denkbar. Durch die Benutzung einer Geradenfunktion ist es möglich, die Aktivierungsenergien abzuschätzen. Für den Temperaturbereich 85 °C-150 °C kann für den Zinntransport eine Korngrenzendiffusion angenommen werden /203/. Die Veränderung der Verläufe im Arrheniusdiagramm ist ein Indiz auf eine Änderung des Diffusionsmechanismus für den Nickeltransport. Ein Grund für die Änderung des Diffusionsmechanismus kann eine Teilkristallisation sein, da bei kaloriemetrischen Untersuchungen an unbeloteten Ni/P-Strukturen nach langen Lagerungen bei 150 °C eine geringere Kristallisationswärme festgestellt wurde als bei nichtausgelagerten Ni/P-Strukturen. Dadurch kommt es einerseits zu einer höheren Ablegierrate für die Ni/P-Bumps und andererseits zum erhöhten Wachstum der Ni_3Sn_4-Phase sowie zum Einsetzen des Wachstums der Ni_3P-Phase. Denkbar ist auch eine Kopplung des Wachstums von Ni_3Sn_4 und Ni_3P, die einer gewissen thermischen Aktivierung bedarf. Dadurch kann die Ablegierrate der Ni/P-Bumps auch steigen, da mehr Nickel zum Phasenwachstum beider Phasen benötigt wird. Bei Betrachtung der Ergebnisse für die Aktivierungsenergien muss berücksichtigt werden, dass diese auf der Grundlage einer „technologischen“ Wachstums- bzw. Ablegierrate mit idealisierter Wurzel-Zeit-Abhängigkeit (n=0,5) entstammen. Abweichungen vom idealen Wert 0,5 wurden nicht betrachtet.

Mit Hilfe des Arrheniusdiagramms ist es auch möglich, auf das Verhalten bei niedrigeren Temperaturen z.B. 25 °C zu schließen. Deswegen wurden die Verläufe für das Ni_3Sn_4-Phasenwachstum und die Ablegierung der Nickelbumps als gepunktete Linien

weitergezogen. Das intermetallische Phasenwachstum ist insgesamt gering und kann unter Zugrundelegung der Abschätzung mittels Arrheniusfunktion mit 0,015 µm/√h berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit ist gering, was sich in einem flachen Anstieg im Arrheniusdiagramm widerspiegelt.

Das Ablegierverhalten der Nickelbumps ist im Vergleich zum intermetallischen Phasenwachstum stärker von der Temperatur abhängig. Die theoretische Ablegierrate bei 25 °C wurde mit 0,00016 µm/√h (gerundet auf 0,0002 µm/√h) abgeschätzt. Das bedeutet, dass sich die Schichtdicke des Ni/P-Bumps bei einer 10000-stündigen Lagerung bei 25 °C um 0,016 µm verringert würde.

Schicht	**Bumpbereich**	**Temperaturbereich**	**λ (Anstieg der Gerade)**	**Q_p (kJ/mol)**	**Q_p (eV)**
Ni_3Sn_4	Mitte	85-150 °C	-639,6	5	0,05
		150-175 °C	-8715,4	72	0,74
Ni_3P	Rand	150-175 °C	-19576,9	163	1,65
Ni/P-Bump	Mitte	85-150 °C	-3760,6	31	0,32
		150-175 °C	-7359,9	61	0,62

Tab. 17: Bestimmung der Aktivierungsenergien mit Hilfe des Arrheniusdiagramms

Zusammenhang zwischen Zunahme der Ni_3Sn_4-Phase und der Ablegierrate der Ni/P-Bumps

Das Wachstum der Phase Ni_3Sn_4 kommt durch den Einbau von Nickel und Zinn zustande. Allerdings sind die ermittelten Ablegierraten wesentlich geringer als die Wachstumsraten für Ni_3Sn_4. Aber das Verhältnis von Ni_3Sn_4-Phasenwachstumsrate und Nickelablegierrate ist nicht für jede Lagerungstemperatur gleich.

85 °C	$k(Ni_3Sn_4)/k(Ni/P\text{-}Bump)$	= 14
125 °C	$k(Ni_3Sn_4)/k(Ni/P\text{-}Bump)$	= 8,25
150 °C	$k(Ni_3Sn_4)/k(Ni/P\text{-}Bump)$	= 3,8
175 °C	$k(Ni_3Sn_4)/k(Ni/P\text{-}Bump)$	= 4,5

Ansatz zur Erklärung der Diskrepanz bei den Wachstums- bzw. Ablegierraten ist in der Tatsache zu sehen, dass die Ni_3Sn_4-Phase zunächst in nadelartiger Form vorliegt und erst allmählich zu einer kompakten Schicht zusammenwächst. Bei 85 °C Temperung nehmen die Nadeln sowohl an Länge als auch an Breite zu. Dadurch kommt es scheinbar zum Schichtwachstum. Tatsächlich findet jedoch nur ein Längenwachstum der Nadeln statt. Mit zunehmender Lagerungstemperatur bildet sich aus der nadelartigen „Schichtstruktur“ eine kompakte Schicht. Es nähert sich das Verhältnis von Ablegierrate zu Phasenwachstumsrate dem Wert 4. Bei einer Temperatur bei 175 °C kann ein verstärktes Phasenwachstum der Schicht als auch wieder einzelner Körner beobachtet werden. Dadurch nimmt die Diskrepanz wieder zu.

Ein weiterer Grund kann die Zunahme der Leervolumina im amorphen Ni/P-Verbund sein. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass die aus dem Ni/P-Bump diffundierten Nickelatome nur zum Aufbau der Ni_3Sn_4-Phase dienen. Die diffundierten Nickelatome hinterlassen im Ni/P-Verbund freie Plätze, die nicht aufgefüllt werden. Dadurch erhöht sich das Leervolumen des Ni/P-Verbunds. Die zum Aufbau der Ni_3Sn_4-Schicht genutzten Nickelatome werden in das basisflächen-zentrierte, mo-

nokline Gitter eingebaut. Die aus dem Lot zur Ni_3Sn_4-Phase kommenden Zinnatome sitzen hierbei an den Eckpunkten des monoklinen Gitters, während Nickel an den Basisflächen positioniert ist. Zwar existieren im realen Ni_3Sn_4-Gitter auch Leerstellen, aber es ist anzunehmen, dass es ungleich weniger sind als im amorpher Ni/P-Verbund. Es konnten hierzu keine Angaben zum Molvolumen des Ni/P-Verbund in der Literatur gefunden werden. Bei Betrachtung der Molvolumina muss auch die Phosphorkonzentrationsabhängigkeit einbezogen werden, da bei Annahme des Verbleibs des Phosphors im Ni/P-Bump die Phosphorkonzentration ständig zunimmt. Trifft diese Begründung zu, muss die thermische Aktivierung zur Nickeldiffusion geringer sein als die zur Relaxation. Mit steigender Lagerungstemperatur nähert sich das Verhältnis der Ni_3Sn_4-Phasenwachstumsrate und der Nickelablegierrate an. Bei 150 °C ist das Verhältnis 3,8. Hier kann schon ein Großteil des Leervolumens relaxiert sein.

Bei einer Lagerung von 175 °C ändert sich der Verlauf des Ni_3Sn_4-Phasenwachstums und der Ablegierung des Ni/P-Bumps. Hier könnten sich die beschriebenen Effekte mit anderen Mechanismen überlagern, da diese Lagerungstemperatur sehr nahe am Schmelzpunkt des Lotes liegt.

5.2.1.9 Einfluss der Metallisierungszusammensetzung auf die Phasenbildung zwischen Nickel und PbSn63-Lotpaste

Neben dem Einfluss der Belotungstechnik und der Umschmelztemperatur übt auch die Art der Nickelmetallisierung einen Einfluss auf die intermetallische Phasenbildung aus. Wie im Abschnitt 4 diskutiert wurde, bewirkt der Einbau von Phosphor eine Veränderung der Mikrostruktur bis hin zum Aufheben der kristallinen Struktur. Dadurch ändert sich der Diffusionsmechanismus von Nickel im Nickel-Phosphor-Verbund.

Zur Untersuchung des Einflusses der Metallisierung auf die Phasenbildung wurden Testwafer mit einer galvanischen Nickelschicht (5 µm) versehen. Aufgrund des verwendeten Nickelelektrolyten sind die Nickelschichten phosphorfrei. Testproben mit einer ca. 10x10 mm² großen Fläche wurden hergestellt und darauf Lotpaste der Legierung PbSn63 (DSC09-419 Fa. Heraeus) appliziert. Das Umschmelzen der Lotpaste erfolgte mit dem Umschmelzprofil für PbSn63 mit einer Maximaltemperatur von 230 °C (0,5 min Haltezeit), dass in Bild 47 vorgestellt wurde. Nach dem Umschmelzen der Lotpaste erfolgte die isotherme Lagerung der Proben bei drei verschiedenen Lagerungstemperaturen (85 °C, 125 °C, 150 °C). Je eine Probe wurde als metallografischer Schliff präpariert. Diese Schliffe wurden pro Lagerungsparamter wie im Abschnitt 5.1 beschrieben mittels REM und EDX ausgewertet und die Schichtdicke der Reaktionsschichten gemessen. Bei der Reaktion zwischen der Ni-Metallisierung und dem Lot fand nur eine Reaktion zwischen Nickel und Zinn zunächst unter Bildung der Ni_3Sn_4-Phase statt. Wie bei der Reaktion chemisch Ni/P-Metallisierung und PbSn63-Lot lag auch bei dieser Kombination eine dendritenartige Form der Ni_3Sn_4-Phase vor, die sich bei Lagerung schnell zu einer kompakten Schicht ausbildet. Bei einer Lagerungstemperatur von 125 °C konnte nach 500 Stunden auch eine zweite Reaktionsschicht zwischen der Ni_3Sn_4-Phase und der Nickelschicht beobachtet werden. Im Vergleich zur Kombination Ni-P/PbSn63 ergaben sich, wie das Bild 67 zeigt, für alle Lagerungstemperaturen wesentlich höhere Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phase. Allerdings wurden in diesem Diagramm jeweils die gesamte Schichtdicke beider Phasen als Funktion der Wurzel Lagerungszeit aufgetragen. Für die Lage-

rungstemperatur 85 °C ergab sich eine Wachstumsrate $k_{(Ni3Sn4)}$ von 0,078 µm/√h, die ca. dreimal so hoch ist wie die korrespondierende Wachstumsrate für die Kombination Ni-P/PbSn63. Mit zunehmender Lagerungstemperatur steigt auch hier die Wachstumsrate für die Phase Ni_3Sn_4. Bei 125 °C beträgt diese 0,17 µm/√h. Sie liegt damit ca. sechsmal höher als die entsprechende Wachstumsrate für die Kombination Ni-P/PbSn63.

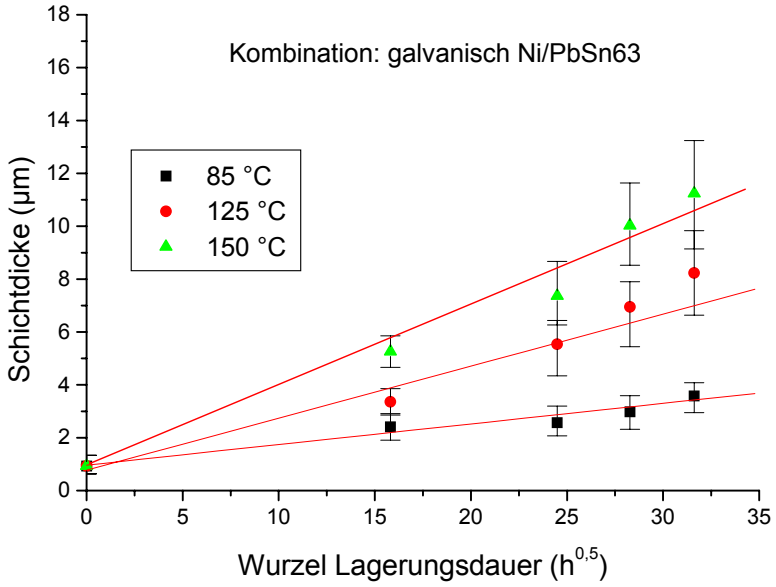


Bild 67: Gesamtschichtdicke beider Reaktionsschichten als Funktion der Zeit für die Kombination galvanisch abgeschiedene Nickelschicht und PbSn63-Lot

Bei einer Lagerungstemperatur von 150 °C kann ein deutliches Wachstum beider Reaktionsschichten verzeichnet werden. Nach einer Lagerungsdauer von 500 Stunden konnte die zweite Phase mittels EDX analysiert werden. Es ergab sich eine Zusammensetzung entsprechend der Stöchiometrie Ni_3Sn_2. Das Phasenwachstum beider Phasen bei 150 °C ist in Bild 68 dargestellt. Die Wachstumsraten wurden mit $k_{(Ni3Sn4)}$ gleich 0,25 µm/√h und $k_{(Ni3Sn2)}$ gleich 0,07 µm/√h ermittelt. Auch anhand dieser Werte zeigt sich, dass Nickel im Falle Nickelmetallisierung ohne Phosphor wesentlich schneller diffundieren kann.
Neben dem phosphorbedingten Struktureffekt zur Inhibierung der Nickeldiffusion ins Lot fehlt auch bei galvanischen Nickelschichten die diffusionshemmende Wirkung des phosphorreichen Saums unterhalb der intermetallischen Reaktionsschichten, der eine zusätzliche Diffusionsbarriere für den Nickeltransport ins Lot darstellt.

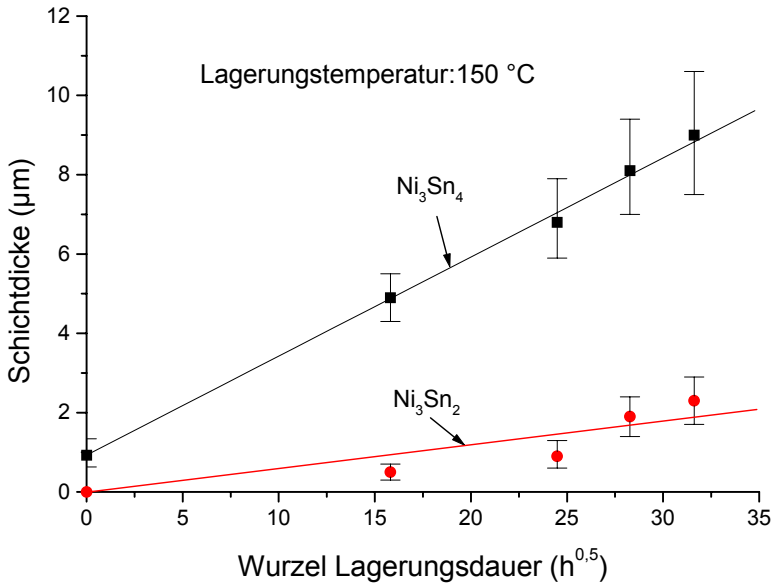


Bild 68: Schichtdickenanalyse der Phasen Ni_3Sn_4 und Ni_3Sn_2 für verschiedene Lagerungszeiten bei 150 °C

Bereits in der Übersichtsaufnahme bei eintausendfacher Vergrößerung (Bild 69) können nach einer Lagerung von 1000 Stunden bei 150 °C die intermetallischen Ni-Sn-Phasen der Stöchiometrien Ni_3Sn_4 und Ni_3Sn_2 identifiziert werden.

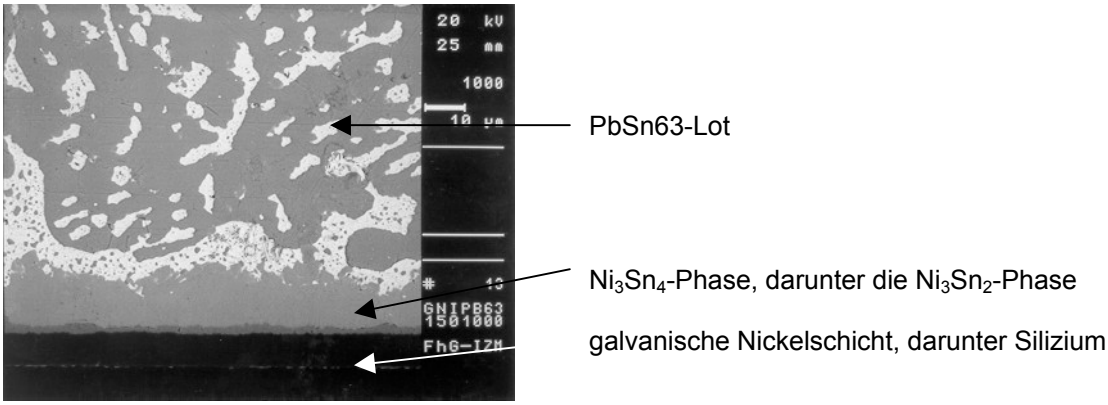


Bild 69: PbSn63-Lot auf galvanisch abgeschiedener Ni-Schicht (ohne Phosphor), nach 1000 Stunden bei 150 °C

Gegenüberstellung der Wachstumsraten bei PbSn63/Ni-P und PbSn63/Ni

Anhand der Bilder 67-69 zeigt sich ein rapides Phasenwachstum für die Kombination PbSn63 (Lotpaste) und galvanisch abgeschiedener Nickelmetallisierung ohne messbarem Phosphorgehalt. Die Tabelle 18 bietet einen Vergleich der errechneten Wachstumsraten für das Phasenwachstum der Ni_3Sn_4-Phase für die Kombination PbSn63/galvanisch Nickel mit den Werten bei Verwendung einer Nickel-Phosphor-Metallisierung und PbSn63-Lot.

Temperatur	PbSn63/chemisch Ni-P (µm/√h)	PbSn63/galvanisch Ni (µm/√h)
85 °C	0,028	0,078
125 °C	0,033	0,170
150 °C	0,038	0,250

Tab. 18: Vergleich der Phasenwachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phase bei Verwendung einer Ni/P-Metallisierungen und einer phosphorfreien Metallisierung

Werden die Wachstumsraten der Kombination PbSn63/galvanisch abgeschiedenes Nickel im Arrheniusdiagramm eingetragen und die Aktivierungsenergie für das Phasenwachstum der Ni_3Sn_4-Phase abgeschätzt, ergibt sich diese mit 0,25 eV. Im Vergleich dazu ergab der Abschätzung für die Kombination PbSn63/Ni-P nur 0,05 eV.

Für die praktische Anwendung dieser Kombinationen in Lotkontaktsystemen bedeutet das Ergebnis, dass bei hohen Betriebstemperaturen wie sie bei der Motorraum-Elektronik im Automobilbau zu erwarten sind, bei der Kombination PbSn63/Ni mit besonders hohen Phasenwachstumsraten und hohen Ablegierungsraten der Metallisierung zu rechnen ist. Die thermische Stabilität einer solchen metallurgischen Kombination ist daher geringer als die Kombination Ni-P/PbSn63. Bei der Kombination PbSn63/Ni-P ist die thermische Aktivierungsenergie zum Phasenwachstum geringer und somit der Einfluss der Temperatur auf das Phasenwachstum kleiner als bei galvanisch abgeschiedener Nickelmetallisierung und PbSn63-Lot.

5.2.2 Reaktion zwischen Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot

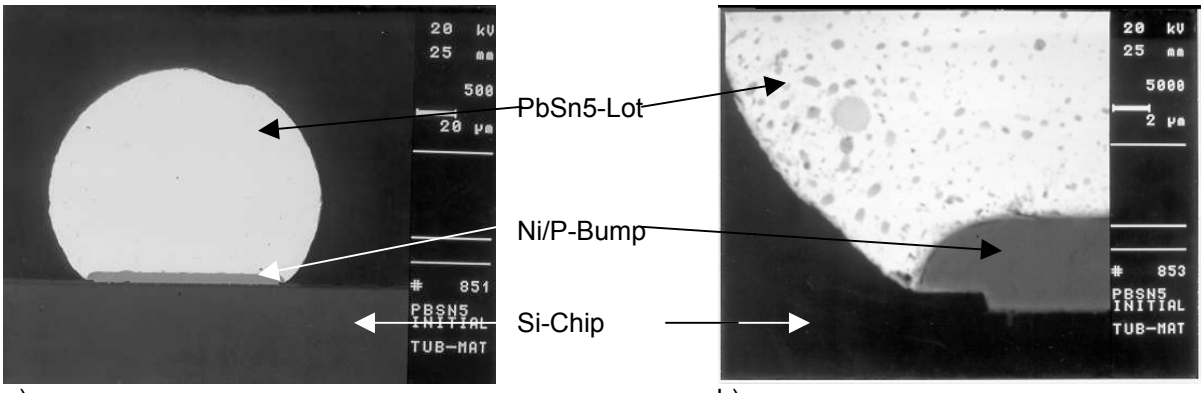
Die Zusammensetzung der Lotlegierung PbSn5 entspricht einer übereutektischen bleireichen Pb-Sn-Legierung. Die Legierungsbestandteile sind laut binären Gleichgewichtsdiagramm Bleimischkristall und Blei-Zinn-Eutektikum, wobei hauptsächlich Bleimischkristall vorliegt. Bei PbSn5-Lot liegt nur ein sehr geringer Anteil an Zinn von 5 Gew.-% Sn vor, das zur intermetallischen Phasenbildung zur Verfügung steht. Dadurch wird eine geringere Ausbildung der intermetallischen Phase und ein geringeres Phasenwachstum als bei PbSn63-Lot auf Ni/P-Bumps erwartet. Durch den hohen Bleigehalt hat diese Legierung einen Schmelzpunkt von 315 °C.

5.2.2.1 Bildung intermediärer Phasen durch Flüssig-Fest-Reaktion von Ni/P-Bumps mit PbSn5-Lot

Der Umschmelzprozess wird hier üblicherweise bei Temperaturen von 350 °C durchgeführt. Ein für diese Legierung typisches Umschmelz- und Lötprofil ist im Abschnitt 4 in Bild 36 dargestellt.

Der Querschliff im Zustand nach Umschmelzen der PbSn5-Paste zeigt in der rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (Bild 70 a) keine Reaktionsschicht. Erst bei sehr hoher Vergrößerung kann ein Reaktionsbereich beobachtet werden (Bild 70 b). Die aus der Reaktion zwischen dem Ni/P-Bump und dem PbSn63-Lot entstandenen phosphorreiche Zone ist auch bei der Kombination PbSn5-Lot auf Ni/P-Metallisierung wiederzufinden. Das Bild 70 b zeigt, dass die Dicke des Phos-

phorsaums unterhalb der Reaktionsschicht sehr gering ist. Die Schichtdicke wurde mit 0,1 µm abgeschätzt.

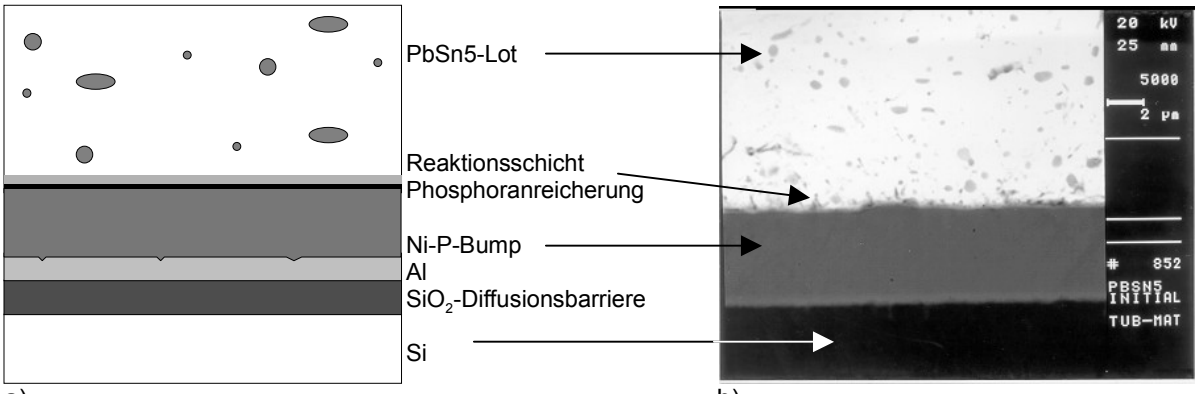


a) b)

Bild 70: PbSn5-Lot auf Ni/P-Bumps im Zustand nach dem Umschmelzen der Lotpaste
a) Übersicht; b) Randbereich

Die Reaktionsphase ist als kompakte, sehr feine Schicht ausgebildet, deren Schichtdicke mit 0,2 µm abgeschätzt wurde. Die Zusammensetzung der Reaktionsphase kann bei dieser geringen Schichtdicke noch nicht mittels EDX-Analyse bestimmt werden. Die Reaktionsschicht ist so gering, dass zwischen dem Bereich der Bumpmitte und des Bumprandes keine messbaren Unterschiede ermittelt werden konnten.

In Bild 71 sind die schematische Darstellung des PbSn5-beloteten Ni/P-Bumps im Mittelbereich und eine mit diesem Bereich korrespondierende REM-Aufnahme nach einmaligem Umschmelzen der PbSn5-Lotpaste dargestellt.



a) b)

Bild 71: Struktur von PbSn5-beloteten Ni/P-Bumps nach dem ersten Umschmelzen (Mittelbereich)
a) schematische Darstellung; b) REM-Aufnahme

Die intermetallische Phasenbildung ist bei einer Umschmelztemperatur von 350 °C sehr gering, so dass bei eine Erhöhung auf 370°C oder 400 °C keine wesentliche Schichtdickenzunahme wegen des geringen Zinngehaltes zu erwarten sind. Daher wurde auf weitere Untersuchungen zum Einfluss der maximalen Umschmelztemperatur auf die Phasenbildung verzichtet.

5.2.2.2 Wachstum intermediärer Phasen durch isotherme Lagerung für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot

Für die Untersuchung des Wachstums der intermediären Reaktionsphasen wurde PbSn5-Lotpaste (ind. 171 der Firma Indium) auf 6 µm Ni/P-Bump appliziert und bei 350°C mit dem in Bild 36 angegebenen Lötprofil umgeschmolzen. Der Zustand nach dem Umschmelzen der Lotpaste auf den Ni/P-Bumps wird als Ausgangszustand für die Untersuchung des Phasenwachstums bei Hochtemperaturlagerung angesehen. Wie festgestellt werden konnte, gibt es zunächst zwischen den Bereichen Bumpmitte und Bumprand bezüglich der Ausbildung der Reaktionsschichten keine messbaren Unterschiede. Es wird bei der Verifizierung des Phasenwachstums in der Bumpmitte von folgenden Randbedingungen ausgegangen:

mittlere Ni/P-Bumpdicke:	5,90 µm
phosphorreicher Saum:	0,10 µm
kompakte Reaktionsschicht:	0,20 µm

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes der PbSn5-Legierung von 315 °C findet ein solches Lot als Kontaktierungsmedium auch bei Betriebstemperaturen über 150 °C Anwendung. Deswegen sind Lagerungstemperaturen auch über 150 °C sinnvoll. Es erfolgten isotherme Lagerungen bei 125 °C, 150 °C, 200 °C und 250 °C.

Gegenüber dem Ausgangszustand trat bei isothermer Lagerung bei 125 °C lediglich ein geringfügiges Wachstum der Reaktionsphase zwischen Lot und Ni/P-Bump auf, so dass nur für Temperaturen über 125 °C, d.h. für 150 °C, 200 °C und 250°C die Ergebnisse der Schichtdickenanalyse ausführlich diskutiert werden. Im Anhang in Bild A14 sind eine REM-Aufnahme der Grenzfläche Ni-P/PbSn5-Lot nach 2000 Stunden Lagerung bei 125 °C sowie in Bild A15 die grafische Darstellung der Schichtdickenanalyse nach Temperung bei 125 °C zu finden.

a) Lagerung bei 150 °C

Wie schon nach dem Umschmelzen der Lotpaste beobachtet wurde, ist aufgrund des niedrigen Zinngehaltes die Phasenausbildung im Vergleich zu PbSn63-Lot sehr gering. Eine Lagerungstemperatur von 150 °C reicht aus, um ein messbares Phasenwachstum der Reaktionsschicht zu bewirken. Aber erst nach einer Lagerungsdauer von 2000 Stunden war die Reaktionsschicht mit einer Dicke von 0,90 µm mit hinreichender Genauigkeit mittels EDX-Analyse messbar. Hier wurde eine Ni-Sn-Phase mit ca. 10 At.-% Goldanteil bei 56 At.-% Sn identifiziert. Die Zusammensetzung entspricht der Stöchiometrie $Au_1Ni_2Sn_4$. Derartige Zusammensetzungen wurden auch schon bei einigen Querschliffen von PbSn63-beloteten Ni/P-Bumps beobachtet. Der Goldanteil kann nur aus der Goldschicht zum Oxidationsschutz der Ni/P-Bumps resultieren. Während des Umschmelzens wird die Goldschicht vollständig im flüssigen Lot gelöst. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich auch ein Teil des Nickel im Lot löst. Erstarrt das Lot, kommt es wegen des sehr geringen Lösungsvermögens von Gold und Nickel im Zinn- und im Blei-Mischkristall zur Ausscheidung dieser Elemente. Die feste Ni/P-Oberfläche bietet günstige Keimbildungsbedingungen zur Ausscheidung von intermetallischen Phasen. Während bei der Reaktion zwischen der Ni/P-Metallisierung und dem PbSn63-Lot aufgrund des höheren Zinnangebots neben der Ausscheidung der Au-Sn-Ni-Phase auch noch eine Reaktion zwischen Nickel und Zinn an der Grenzfläche Lot/Ni/P-Metallisierung abläuft, findet diese Reaktion bei

PbSn5-Lot nicht nachweisbar statt, so dass hier nur die auskristallisierte Au-Ni-Sn-Phase beobachtet wurde.

Laut isothermem Schnitt des ternären Au-Ni-Sn-Diagramms bei Raumtemperatur /113/ in Bild 72 zeigt die Phase Ni_3Sn_4 einen großen Löslichkeitsbereich für Gold bis 18 At.-% Au an. Es kann sich bei der identifizierten Reaktionsschicht für die Kombination Ni-P/PbSn5 also um die intermetallische Phase Ni_3Sn_4 mit gelöstem Gold handeln. Es ist zu vermuten, dass die Goldatome hierbei auf den Nickelplätzen sitzen, da der Zinngehalt konstant bei 56 At.-% Sn bleibt.

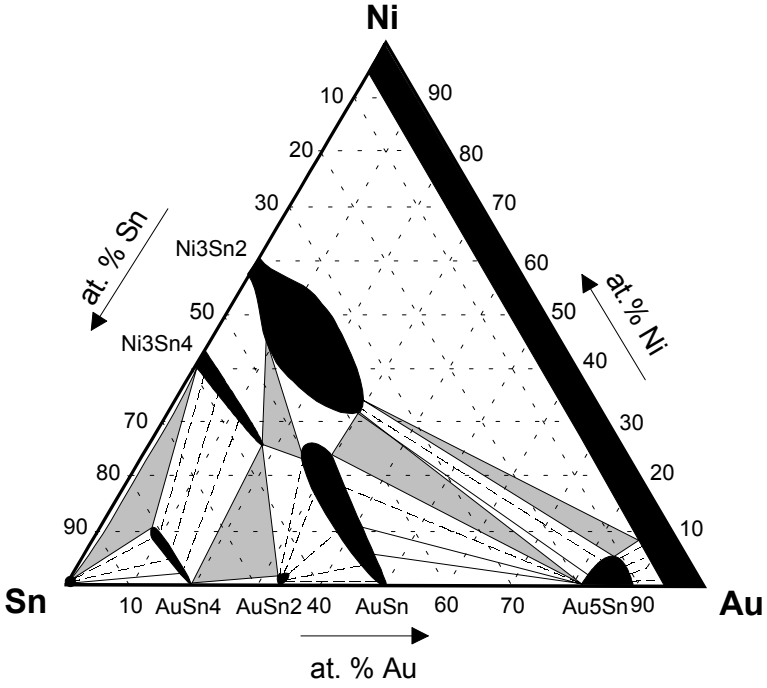
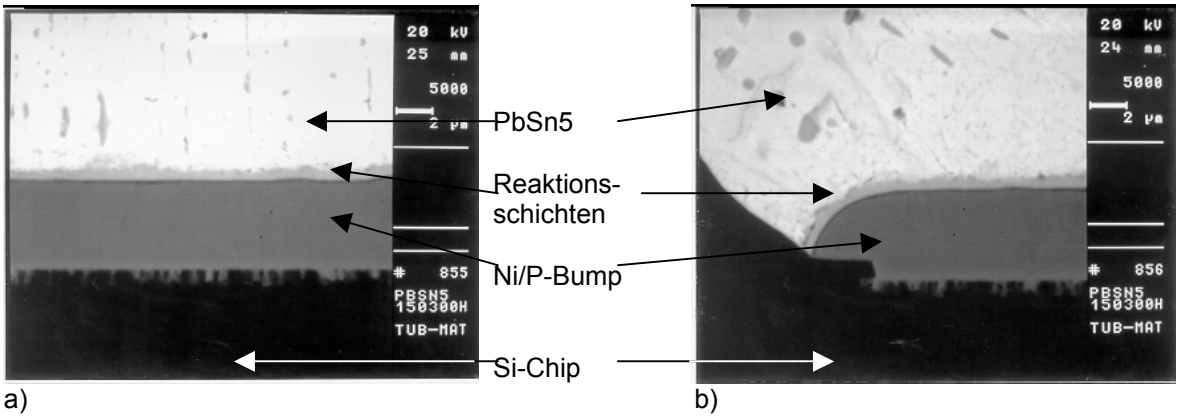


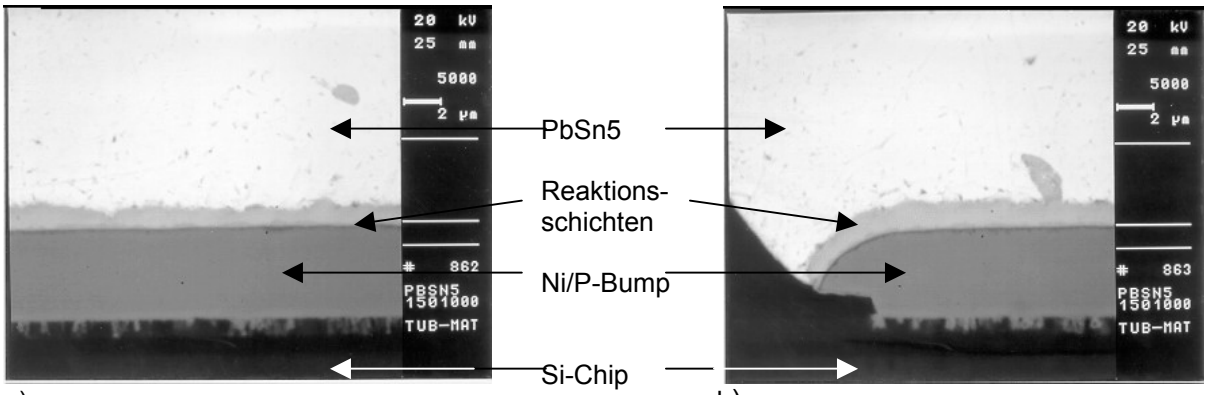
Bild 72: isothermer Schnitt bei Raumtemperatur des ternären Au-Ni-Sn-Diagramms /113/

Die Wachstumsrate der Au-Ni-Sn-Schicht nach Lagerung bei 150 °C ist gering und wurde mit $k_{(Au1Ni2Sn4)}$ 0,020 µm/√h berechnet. Die Bilder 73 und 74 zeigen REM-Aufnahmen von Querschliffen nach einer Lagerung von 300 Stunden bei 150 °C bzw. 1000 Stunden bei 150 °C.



a) b)

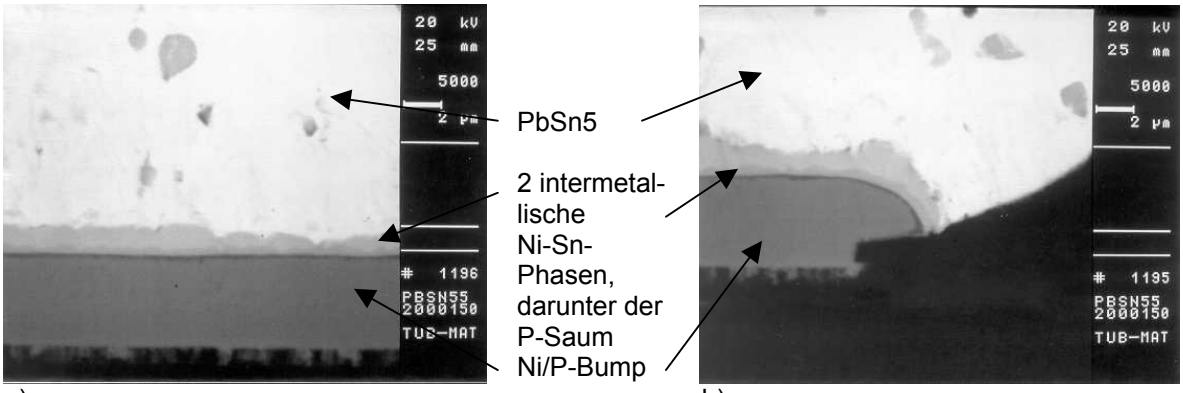
Bild 73: PbSn5-Lot auf Ni/P-Bumps, nach 300 Stunden Lagerung bei 150 °C
a) Bumpmitte; b) Bumprand



a) b)

Bild 74: PbSn5 auf Ni/P-Bumps, nach 1000 Stunden Lagerung bei 150 °C
a) Bumpmitte; b) Bumprand

Nach einer Temperung von 1000 h bei 150 °C ist eine zweite intermetallische Phase zwischen Ni_3Sn_4(Au) und der Ni/P-Metallisierung sichtbar (Bild 75). Diese Phase wächst auch diffusionskontrolliert mit Wurzel-Zeit-Abhängigkeit, was die Grafik in Bild 76 verdeutlicht. Allerdings ist die Schichtdicke zu gering (unter 1 µm), um eine EDX-Messung durchzuführen.



a) b)

Bild 75: PbSn5 auf Ni/P-Bumps, nach 2000 Stunden Lagerung bei 150 °C
a) Bumpmitte; b) Bumprand

Die Ablegierrate der Ni/P-Bumps ist sehr gering und wurde mit –0,0047 µm/√h berechnet (Bild 77).

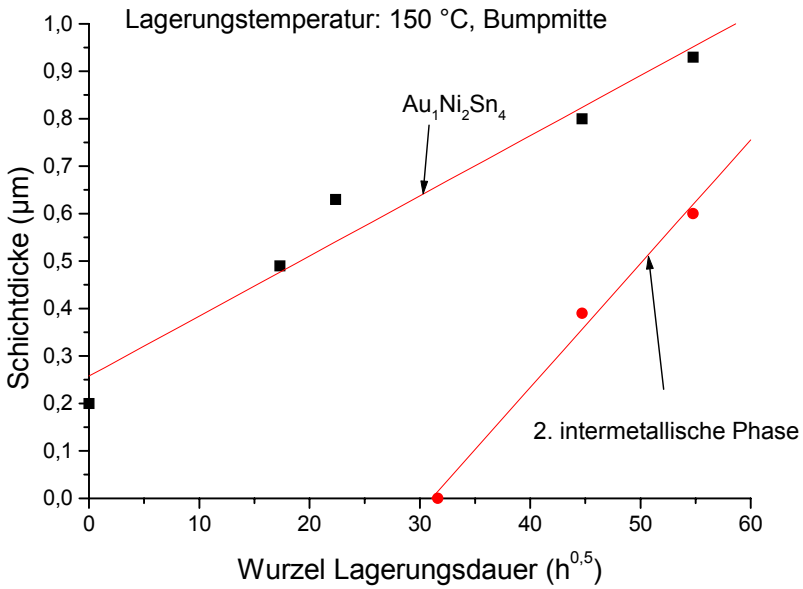


Bild 76: Wachstum der intermetallischen Phasen als Funktion der Lagerungsdauer bei 150 °C

Zwischen dem Mittel- und Randbereich kann auch nach langer Lagerungsdauer kein Unterschied bezüglich des Wachstums der Reaktionsschichten festgestellt werden.

Die Grafik in Bild 77 gibt die Zusammenfassung der Ergebnisse der Schichtdickenmessung im Bereich der Bumpmitte bei 150 °C für das System Ni/P-Bump/PbSn5-Lot wieder. Im Vergleich zu den korrespondierenden Grafiken für die Kombination Ni/P-Bump/PbSn63-Lot kann erkannt werden, dass die Reaktion zwischen Ni-Sn deutlich geringer ausfällt als bei PbSn63.

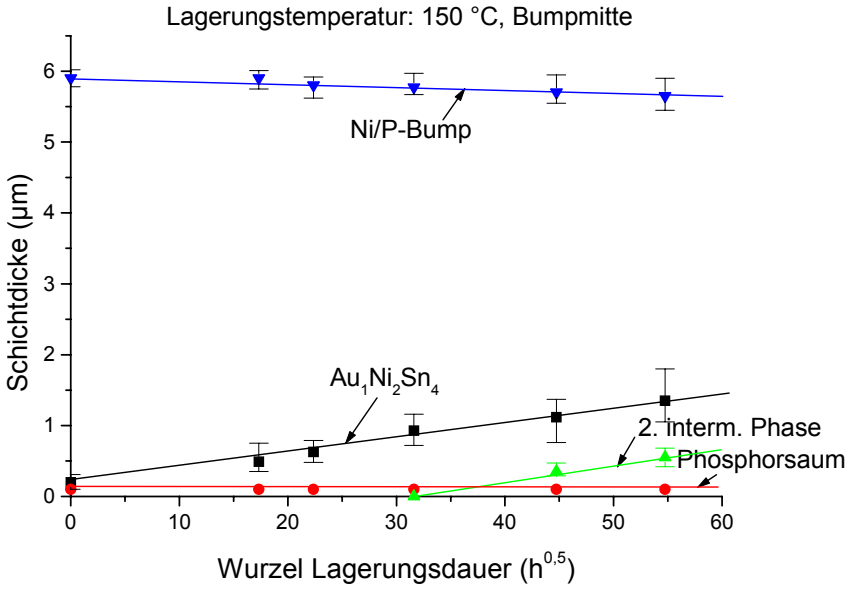
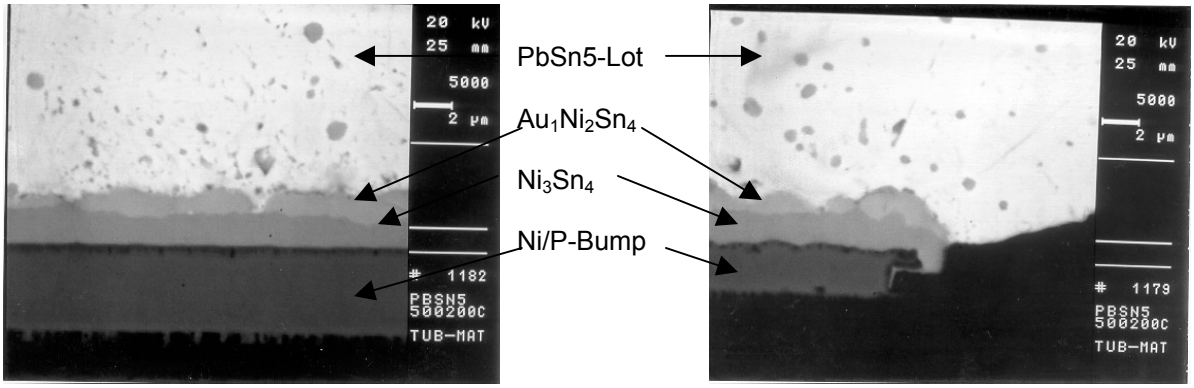


Bild 77: Zusammenfassung der Schichtdickenmessung für die Lagerung von PbSn5-beloteten Ni/P-Bumps bei 150 °C

b) Lagerung bei 200 °C

Bei einer Lagerungstemperatur von 200 °C wächst hauptsächlich die zweite Reaktionsphase, die sich zwischen der $Au_1Ni_2Sn_4$-Schicht und der phosphorreichen Zone befindet. Nach 500 h bei 200 °C ist die Schichtdicke ausreichend, um die Zusammensetzung zu messen. Es wurde die Stöchiometrie der Ni_3Sn_4-Phase detektiert, ohne messbare Anteile von Phosphor, Blei und Gold. Diese Phase hebt sich durch eine sichtbare Phasengrenze von der Phase mit der Stöchiometrie $Au_1Ni_2Sn_4$ ab (Bild 78). Hier liegt ein Widerspruch zwischen den Diffusionsergebnissen und dem isothermen Schnitt in Au-Ni-Sn-Diagramm (Bild 72) vor. Da eine definierte Phasengrenze zwischen Ni_3Sn_4 ohne Goldanteil und Ni_3Sn_4 mit Goldanteil beobachtet wurde, kann es sich nicht um ein und dieselbe Phase handeln. Der isotherme Schnitt des ternären Phasendiagramms Au-Ni-Sn muss daher korrigiert werden.



a) b)

Bild 78: PbSn5 auf Ni/P-Bumps, nach 500 h bei 200 °C
a) Bumpmitte; b) Bumprand

Mit Zunahme der Lagerungszeit liegt die Phase mit der Stöchiometrie $Au_1Ni_2Sn_4$ nicht weiter als kompakte Schicht vor, sondern formt sich aufgrund der Ostwald-Reifung zu einzelnen Körner um. Der Goldanteil nimmt von 10 At.-% Au auf 13 At.-% Au zu. In Bild 78 ist der Beginn des Schichtzerfalls der $Au_1Ni_2Sn_4$-Phase nach einer Temperung von 500 Stunden bei 200 °C zu erkennen.

Nach einer Lagerungsdauer von 3000 Stunden bei 200 °C ist die Dicke des Phosphorsaums unterhalb der Ni_3Sn_4 so dick, dass eine EDX-Messung möglich ist. Hier wurde eine Zusammensetzung mit 23 At.-% P gemessen, die der Stöchiometrie Ni_3P entspricht.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Schichtdickenmessung nach Lagerung von PbSn5-beloteten Ni/P-Bumps bei 200 °C (Bild 79) wird klar, dass auch bei dieser Kombination eine höhere Lagerungstemperatur zur Erhöhung der Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phase und der Ni_3P-Phase sowie zur Erhöhung der Ablegierrate der Ni/P-Bumps führt. Die Phase $Au_1Ni_2Sn_4$ liegt, wie erwähnt, nicht mehr als kompakte Schicht vor und ist deshalb nicht in der Grafik in Bild 79 eingezeichnet. Die Wachstumsrate $k_{(Ni3Sn4,\ Bumpmitte)}$ für die Ni_3Sn_4-Phase wurde mit 0,055 µm/√h berechnet.
Schon die Untersuchungen bei der Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot zeigten, dass die Ni_3P-Schicht eine sehr hohe Aktivierungsenergie zum Phasenwachstum aufweist. Erst bei Temperaturen über 150 °C ist ein messbares Wachstum zu verzeichnen. Auch bei der Kombination Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot führt eine Lagerung bei Temperaturen über 150 °C zum Wachstum der Ni_3P-Schicht. Die Wachstumsrate $k_{(Ni3P,\ Bumpmitte)}$ der Ni_3P-Phase wurde mit 0,013 µm/√h errechnet.

Die Ablegierrate der Ni/P-Bumps, die bei der 150 °C-Lagerung noch sehr gering war, steigt auf $k_{(Ni/P\text{-}Bump,\ Bumpmitte)}$ –0,018 µm/√h.

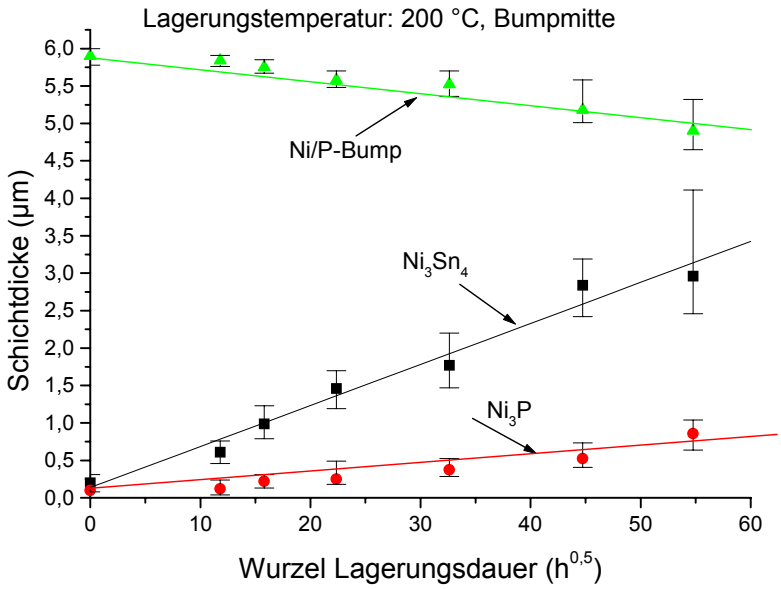
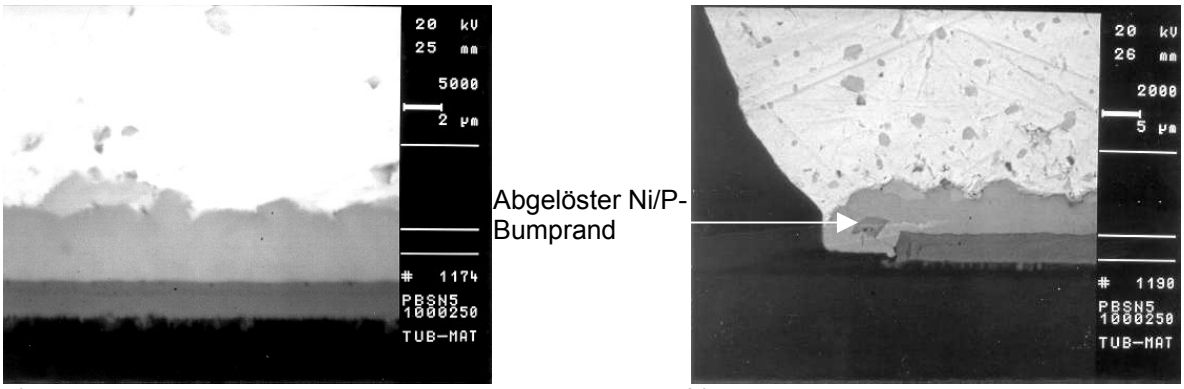


Bild 79: Verhalten der Schichten bei Ni-P/PbSn5 als Funktion der Lagerungsdauer bei 200 °C

c) Lagerung bei 250 °C

Eine Erhöhung der Lagerungstemperatur auf 250 °C führt zur weiteren Zunahme der Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phase und der Ni_3P-Phase, die mit $k_{(Ni3Sn4,\ Bumpmitte)}$ 0,106 µm/√h und $k_{(Ni3P,\ Bumpmitte)}$ 0,028 µm/√h errechnet wurden. Durch die hohe Aktivierungsenergie für das Phasenwachstum der Ni_3P-Phase nimmt die Wachstumsrate dieser Phase gegenüber der Lagerung bei 200 °C um fast den Faktor 2 zu. Die Ablegierrate für die Ni/P-Bumps erhöht sich um Faktor 5 auf –0,095 µm/√h. Wie die Bilder 80 a und 80 b von PbSn5-beloteten Ni/P-Bumps nach Lagerung von 1000 Stunden bei 250 °C zeigen, existiert die $Au_1Ni_2Sn_4$-Phase nur noch in Form von einzelnen Körnern zwischen der Ni_3Sn_4-Schicht und dem Lot. Die Goldkonzentration hat sich weiter erhöht und liegt bei ca. 15-20 At.-% Au bei konstantem Zinngehalt. Es ergibt sich damit die Stöchiometrie $Au_2Ni_1Sn_4$.

Die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen bei der 250 °C-Lagerung sind in Bild 81 zu sehen. Auch nach einer Lagerung von 500 h liegt noch eine mittlere Ni/P-Bumpdicke von 2 µm vor. Durch das relativ starke Phasenwachstum ist der Randbereich der Bumps stark angegriffen, wie in Bild 80 b gezeigt wird.



a) b)

Bild 80: PbSn5-Lot auf Ni/P-Bumps, nach Lagerung von 1000 Stunden bei 250 °C
Ni/P-Bumps bei höheren Temperaturen
a) Bumpmitte; b) Bumprand

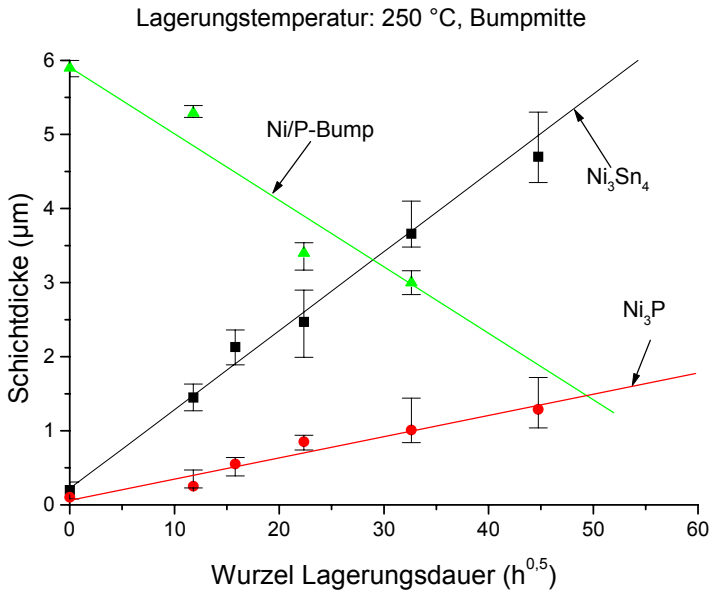


Bild 81: Darstellung der Schichtdickenmessung der Kombination Ni-P/PbSn5 bei 250 °C

5.2.2.3 Zusammenfassung der Schichtdickenbestimmung für die Kombination Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot bei Lagerungstemperaturen 125 °C-250 °C

In Tabelle 19 sind die ermittelten Wachstumsraten für die identifizierten Phasen $Au_1Ni_2Sn_4$, Ni_3Sn_4 und Ni_3P sowie die kalkulierten Ablegierraten der Ni/P-Bumps für die Kombination mit PbSn5-Lot in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur zusammengefasst. Aus den Werten der berechneten Raten können Relationen zwischen den intermetallischen Phasen $Au_1Ni_2Sn_4$ und Ni_3Sn_4 und zwischen dem Ablegieren des Ni/P-Bumps und dem Phasenwachstum der intermetallischen Phasen erstellt werden.

Die Ni_3Sn_4-Phase bildet sich erst bei der 150 °C-Lagerung. Beim Übergang zu höheren Lagerungstemperaturen wächst diese Phase auf Kosten der $Au_1Ni_2Sn_4$-Phase, die dann nicht mehr als kompakte Schicht vorliegt.

Das Verhältnis aus Wachstumsrate der $Au_1Ni_2Sn_4$-Phase und der Ablegierrate der Nickelbumps entspricht dem Wert 3,6. Das heißt, dass $Au_1Ni_2Sn_4$ fast viermal so schnell wächst wie der Nickelbump abnimmt.

Ab einer Lagerungstemperatur von 200 °C wächst nur noch die Ni_3Sn_4-Phase. Werden die Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phase und die Ablegierraten der Ni/P-Bumps für 200 °C und 250 °C ins Verhältnis gesetzt, nähern sich die Raten dem Wert 1.

Schicht	**Temperatur [°C]**	**$k_{(Mitte)}$ [µm/√h]**
$Au_1Ni_2Sn_4$	125	0,011
	150	0,021
	200	kein messbares Schichtwachstum
	250	kein messbares Schichtwachstum
Ni_3Sn_4	125	noch nicht vorhanden
	150	0,025
	200	0,055
	250	0,106
Ni_3P	125	kein messbares Schichtwachstum
	150	kein messbares Schichtwachstum
	200	0,013
	250	0,020
Ablegieren Ni/P-Bump	125	-0,003
	150	-0,005
	200	-0,018
	250	-0,095

Tab. 19: Zusammenfassung der Phasenkinetik für die Kombination Ni-P/PbSn5

In Bild 82 sind Phasenwachstumsraten und die Ablegierraten im Arrheniusdiagramm eingezeichnet, um somit die Temperaturabhängigkeiten der Wachstumsraten der intermediären Phasen sowie der Ablegierraten der Ni/P-Bumps für die betrachteten Lagerungstemperaturen abzuschätzen. In der Tabelle 20 sind die mittels Arrhenius-Beziehung ermittelten Geradenanstiege λ und die Aktivierungsenergien für die einzelnen Komponenten zusammengestellt.

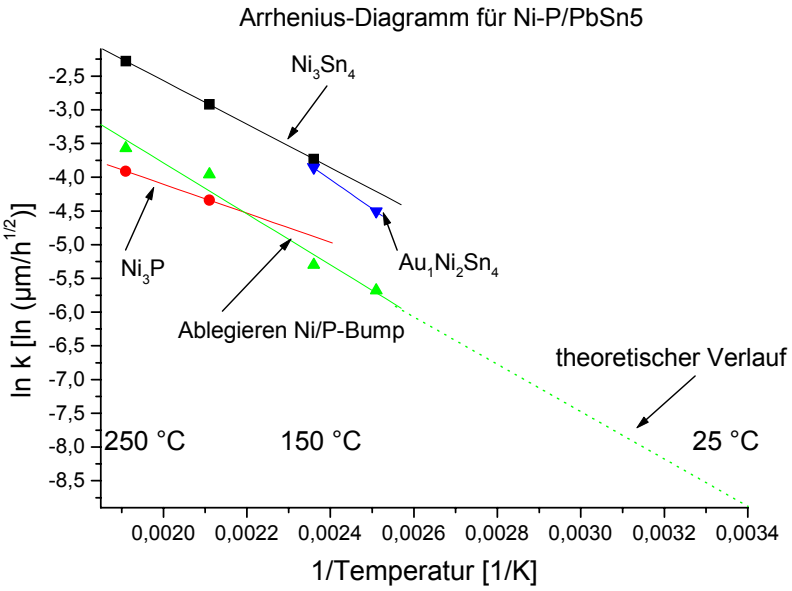


Bild 82: Arrhenius-Diagramm für die Kombination Ni/P-Bump/PbSn5-Lot

Schicht	**Bumpbereich**	**Temperaturbereich**	**λ (Anstieg der Gerade)**	**Q_p (kJ/mol)**	**Q_p (eV)**
Ni_3Sn_4	Mitte	150°C-250 °C	-3222,9	39	0,39
Ni_3P	Mitte	200°C-250 °C	-2150,0	26	0,25
Ni-Bump	Mitte	125°C-250 °C	-3778,8	46	0,47
$Au_1Ni_2Sn_4$	Mitte	125 °C-150 °C	-4333,3	52	0,53

Tab.20: Ergebnisse der Abschätzung der Aktivierungsenergien für Ni-P/PbSn5

Durch die wesentlich höheren Lagerungstemperaturen sind die ermittelten Aktivierungsenergien für Phasenbildung und Ablegierung geringer als die für das PbSn63-System. Für die Abschätzung der Ablegierrate der Ni/P-Bumps bei 25 °C ergibt sich wie bei dem System Ni-P/PbSn63 eine Wert von 0,0002 µm /√h. Eine ausführliche Diskussion erfolgt im Abschnitt 5.3.

5.2.3 Reaktion zwischen Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot

5.2.3.1 Lotzusammensetzung SnAg3,5

Das binäre Gleichgewichtsdiagramm Silber-Zinn ist in Bild 83 zu sehen. Das SnAg3,5-Lot hat einen Schmelzpunkt von 221 °C und ist eine eutektische Legierung aus Sn-Mischkristall und Ag_3Sn-Phase. Der Gewichtsanteil an Zinn beträgt 96,5 Gew.-% Sn (96,2 At.-% Sn). Theoretisch kann davon ausgegangen werden, dass die Phasenbildung bei Verwendung von bleifreien, zinnreichen Loten signifikanter ausfällt, da mehr Zinn zur Phasenbildung zur Verfügung steht als beispielsweise bei Blei-Zinn-Loten. Deswegen spielen die Umschmelzparameter eine noch wichtigere Rolle als bei zinnärmeren Loten.

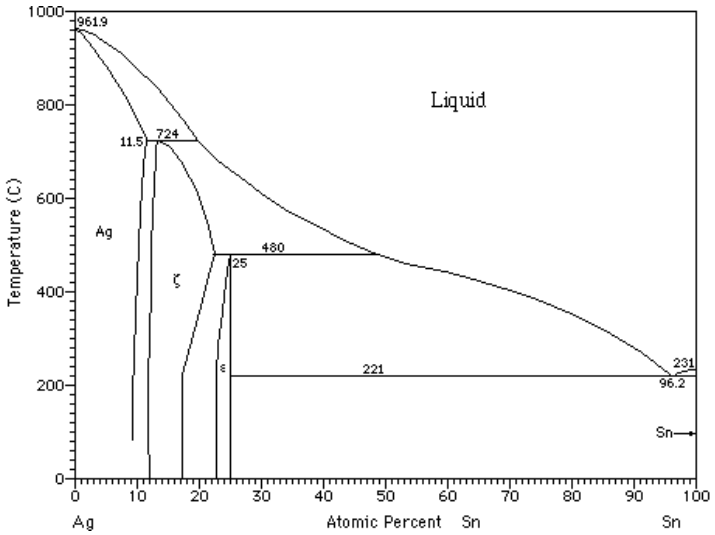
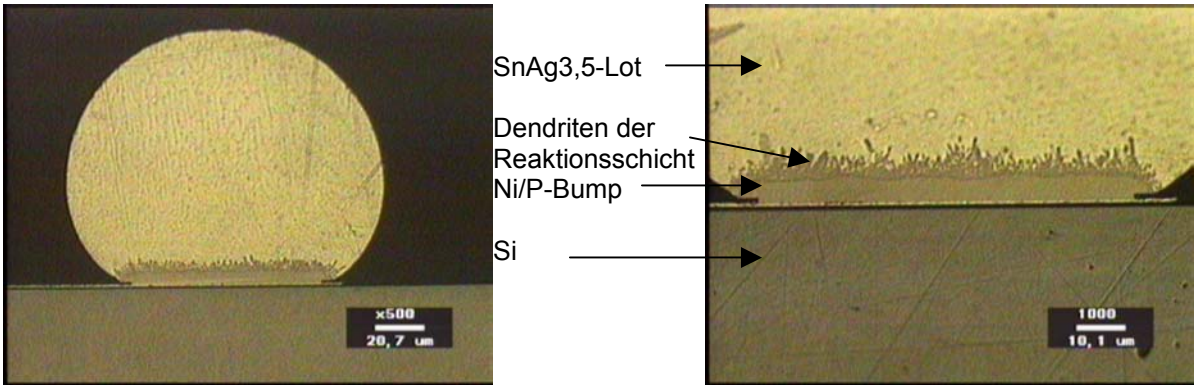


Bild 83: binäres Gleichgewichtsdiagramm Ag-Sn /69/

5.2.3.2 Bildung intermediärer Phasen durch Flüssig-Fest-Reaktion von Ni/P-Bumps mit SnAg3,5-Lot

Unter Benutzung des Standardumschmelzprofils für SnAg3,5 mit einer Maximaltemperatur von 260 °C (Haltezeit 0,5 min) ist eine Reaktionsphase in dendritischer Ausbildung zu erkennen. Im Lichtmikroskop ist diese Reaktionsschicht von der Lotmatrix unterscheidbar. Bei hohen Vergrößerungen sind einige Dendriten deutlicher sichtbar. Die Zusammensetzung einzelner Dendriten entspricht der Stöchiometrie Ni_3Sn_4. Der Hauptbereich kann jedoch der Stöchiometrie $NiSn_3$ zugeordnet werden. Diese Zusammensetzung wird in der Literatur erwähnt. Einige Autoren sprechen von einer metastabilen Phase, die im Gleichgewichtsdiagramm Nickel-Zinn nicht eingezeichnet ist. Strukturuntersuchungen, die auf eine eigenständige Phase hinweisen, wurden nicht veröffentlicht /91, 102/. Allerdings kann eine Phasengrenze zum Lot hin beobachtet werden, so dass es sich durchaus um eine eigenständige Phase handeln kann. Die Bildung einer metastabilen Phase kann damit begründet werden, dass sich die Reaktion zwischen Nickel und der SnAg3,5-Lotpaste so heftig und schnell vollzieht, dass die Reaktionszeit für eine ausreichende Nickeldiffusion nicht ausreicht, um die stabile Ni_3Sn_4-Phase zu bilden. Die Dendritenlänge kann mehrere Mikrometer betragen, so dass die Dendriten fingerartig in das Zinn-Silber-Lot reichen. Der Silberanteil des Lotes scheint auf die Phasenbildung keinen Einfluss zu haben. Dieser liegt

gebunden als intermetallische Ag_3Sn-Ausscheidung im Lot vor. Das Bild 84 zeigt einen Lotbump mit der Zusammensetzung SnAg3,5 auf einen Ni/P-Bump in der lichtmikroskopischen Aufnahme.

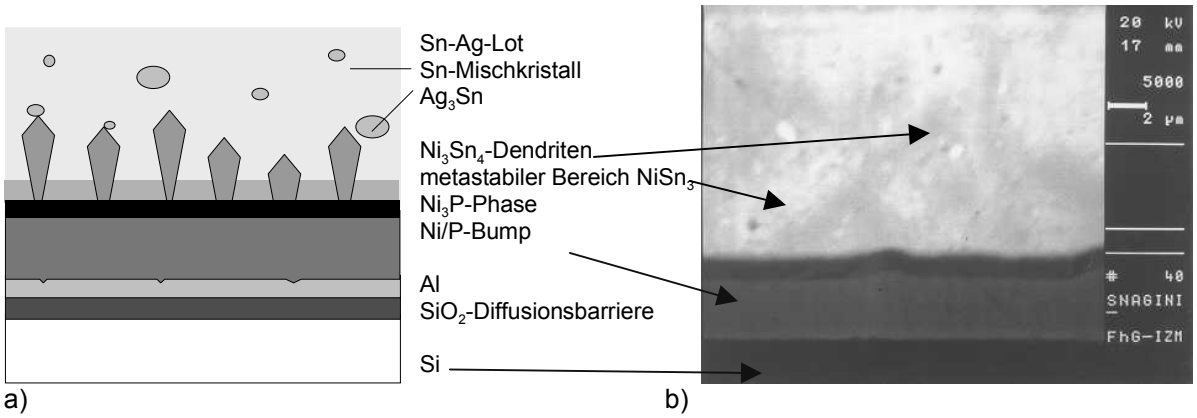


a) b)

Bild 84: SnAg3,5-Lot auf Ni/P-Bumps, Zustand nach dem Umschmelzen der Lotpaste
a) Überblick; b) Bereich der Reaktion

Der Phosphorsaum ist wesentlich ausgeprägter als bei den Proben mit PbSn-Loten. Eine mittlere Dicke von 0,74 µm wurde gemessen. Allerdings konnten starke Schwankungen dieses phosphorreichen Saumes mit sehr geringen Dicken um 0,49 µm und großen Schichtdicken über 1 µm verzeichnet werden. An den ausgeprägten Stellen im Bereich 1 µm ist eine EDX-Messung möglich. Hier wurde die Zusammensetzung entsprechend der Stöchiometrie Ni_3P ermittelt. Diese Schicht ist vereinzelt mit Poren durchsetzt, die sich aufgrund des Kirkendall-Effekts gebildet haben.

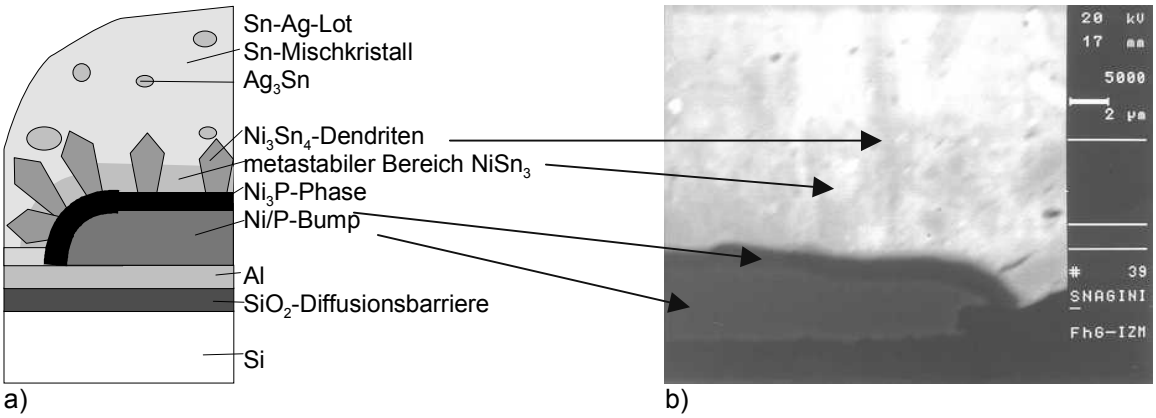
Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Nickelbumpdicke und der Phosphorsaumdicke beobachtet werden. An den Stellen, an denen noch besonders viel Restnickelbumpdicke gemessen wurde (5,9 µm), war der Phosphorsaum gering (unter 0,5 µm). Jedoch dort, wo eine geringe Nickelbumpdicke um 4,2 µm gemessen wurde, war der Phosphorsaum besonders ausgeprägt und hatte Dicken über 1 µm. In Bild 85 a wird eine schematische Darstellung des Zustands nach der Belotung in der Bumpmitte und das dazugehörige REM-Foto (Bild 85 b) gezeigt.



a) b)

Bild 85: Zustand von SnAg3,5-beloteten Ni/P-Bumps nach der Belotung im Bereich der Bumpmitte
a) schematische Darstellung; b) REM-Foto

Im Randbereich fällt auf, dass der Phosphorsaum stark ausgeprägt ist und in der Größenordnung von 1 µm liegt. Die Dendritenlängen der Ni_3Sn_4-Phase sind ähnlich ausgebildet wie im Mittelbereich. In Bild 86 ist der Zustand nach dem Umschmelzen der Lotpaste bei 260 °C im Randbereich wiedergegeben.



a) b)

Bild 86: SnAg3,5-Lot auf Ni/P-Bumps, Zustand nach der Belotung, Randbereich
a) schematische Darstellung; b) REM-Foto

5.2.3.3 Einfluss der Umschmelzparameter auf die Phasenbildung für die Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot

Da bei zinnreicheren Loten die Phasenbildung und damit die Flüssig-Fest-Diffusion im System Ni-P/zinnreiches Lot offensichtlich höher ist bei als zinnärmeren Loten, sind die Löt- und Umschmelzbedingungen, vor allem die Maximaltemperaturen als besonders kritisch einzuschätzen. Es ist bekannt, dass bei diffusionskontrollierte Phasenwachstum exponentiell mit der Temperatur steigt.

Belotete 6 µm Nickelbumps mit ca. 90 µm Lotballdurchmesser wurden Wärmebehandlungen (Umschmelzprofilen) mit drei verschiedenen Temperaturen (260 °C, 280 °C und 350 °C, jeweils 0,5 min Haltezeit) unterzogen. Anschließend wurden von diesen beloteten Nickelbumps Querschliffe angefertigt und diese, wie im Abschnitt 5.1 beschrieben, untersucht. Die Dicke der Ni-Sn-Phasen (als eine Schicht betrachtet), die Dicke der Phosphoranreicherung und der Restnickelbumpdicke wurden ausgemessen. Diese Ergebnisse sind als Funktion der Temperatur in Bild 87 dargestellt.

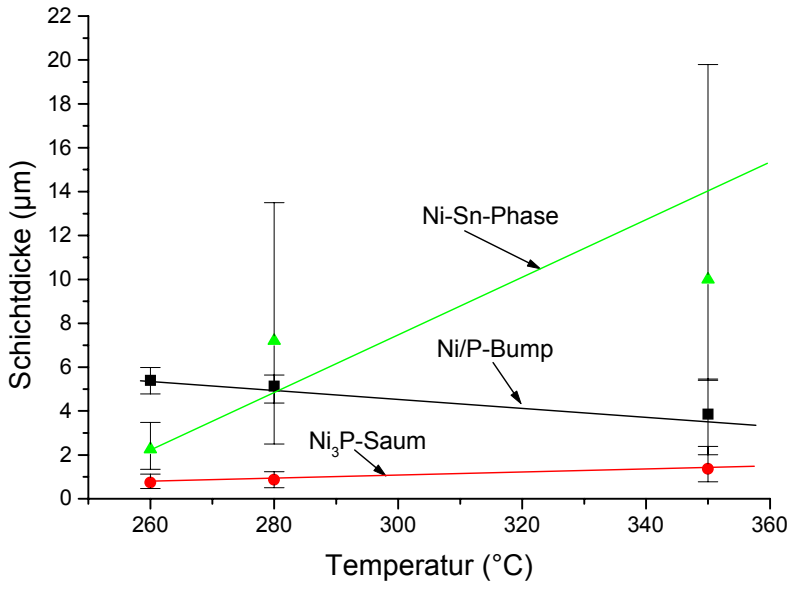
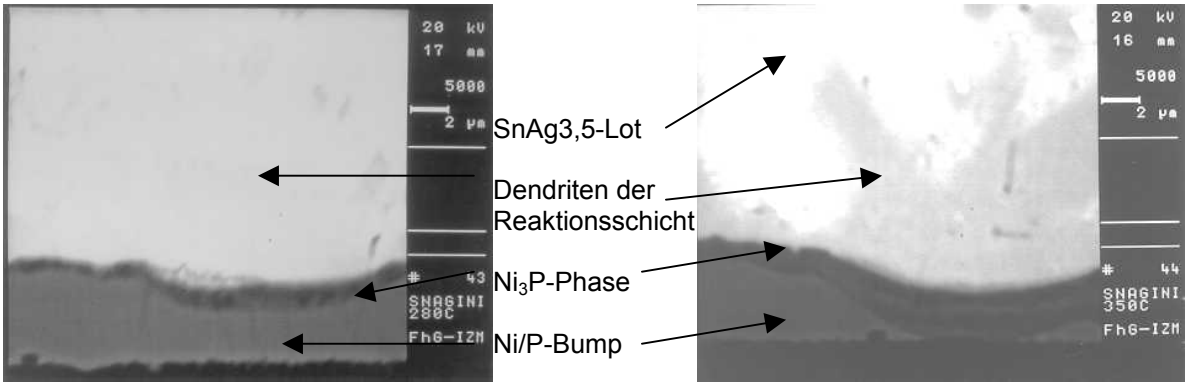


Bild 87: Einfluss der Temperatur auf das Ablegierung des Nickelbumps und die Dicke der Ni_3P-Phase

In Bildern 87, 88 a und 88 b ist ersichtlich, welchen Einfluss die Löttemperatur auf die Dickenabnahme des Ni/P-Bumps und auf die Zunahme der Ni_3P-Phase und der Ni-Sn-Phase hat. Gegenüber den Untersuchungen des Einflusses der Löttemperatur bei PbSn63-Lot ist eine Zunahme der Ni_3P-Schicht deutlich zu beobachten. Bei einer Löttemperatur von 350 °C umfasst diese Phase eine mittlere Dicke von ca. 1,4 µm gegenüber 0,7 µm im Zustand nach dem Umschmelzen der Lotpaste.
Die Ablegierrate der Ni/P-Bumps ist ebenfalls stärker als bei der Reaktion mit PbSn63-Lot. Ein exponentielles Ablegierverhalten konnte allerdings nicht festgestellt werden. Das Ablegieren der Ni/P-Bumps und die Dickenzunahme der Ni_3P stehen offen-sichtlich nicht in direktem Zusammenhang. Das diffundierte Nickel wird eher zur Reaktion mit Zinn, d.h. zur Bildung und Wachstum der $NiSn_3$- und der Ni_3Sn_4-Phase genutzt als zur Dickenzunahme der Ni_3P-Phase.
Die Dicke der Ni_3Sn_4-Phase als Funktion der Löttemperatur ist nur schwer darzustellen. Nach dem Umschmelzen der SnAg3,5-Lotpaste bei einer Standardlöttemperatur von 260 °C liegt die Phase Ni_3Sn_4 in Form von Dendriten in einer metastabilen $NiSn_3$-Matrix vor. Bei Verwendung von höheren Löt- bzw. Umschmelztemperaturen nimmt vor allem der Ni_3Sn_4-Anteil zu. Bei einer Löttemperatur von 350 °C kann nur noch die Ni_3Sn_4-Phase detektiert werden. An einigen Stellen des Ni/P-Bumps kann diese bevorzugt wachsen. Die Dendritenlänge kann bis zu 20 µm betragen. An anderen nicht so günstigen Stellen liegt eine Schichtdicke von ca. 5 µm vor. Eine zweite intermetallische Phase hat sich bei einer Löttemperatur von 350 °C zwischen der Ni_3Sn_4-Phase und der Ni_3P-Phase gebildet. Hierbei könnte es sich um die Ni_3Sn_2-Phase handeln. Die Schichtdicke war allerdings zu gering, um die Zusammensetzung mittels EDX-Analyse zu messen.



a) b)

Bild 88: SnAg3,5-Lot auf Ni/P-Bump, Bumpmitte, nach verschiedenen Löttemperaturen
a) Maximaltemperatur 280 °C; b) Maximaltemperatur 350 °C

5.2.3.4 Wachstum intermediärer Phasen durch isotherme Lagerung bei der Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot

Der Zustand nach dem Umschmelzen der SnAg3,5-Lotpaste auf den Ni/P-Bumps wird als Ausgangszustand für die Untersuchung des Phasenwachstums bei Hochtemperaturlagerung angesehen. Wie festgestellt werden konnte, gibt es zunächst zwischen den Bereichen Bumpmitte und Bumprand bezüglich der Ausbildung der Reaktionsschichten nur geringe Unterschiede. Es wird für das Phasenwachstum im Bereich der Bumpmitte von folgenden Bedingungen ausgegangen:

Bumpmitte:	mittlerer Ni/P-Bumpdicke:	5,40 µm
	phosphorreicher Saum:	0,74 µm
	Reaktionsschicht ($NiSn_3$+Ni_3Sn_4):	3,89 µm

In Abschnitt 2 wird erwähnt, dass mit dem Übergang zu bleifreien Loten diese auch für den Hochtemperaturbereich, d.h. für Betriebtemperaturen über 150 °C, Anwendung finden sollen. Daher sind Lagerungstemperaturen auch über 150 °C sinnvoll. Isotherme Lagerungen bei folgenden Temperaturen von 85 °C, 125 °C, 150 °C, und 200°C wurden durchgeführt. Auf eine ausführlich Diskussion der Schichtdickenanalyse bei 85°C und 125°C wird verzichtet, da ein merkliches Phasenwachstum erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Es werden nur die Ergebnisse für 150 °C und 200°C vorgestellt. Im Anhang in den Bildern A16 und A17 sind die grafischen Darstellungen der Schichtdickenanalyse für Temperungen bei 85 °C bzw. 125 °C zu finden. Eine REM-Aufnahme der Kombination Ni-P/SnAg3,5 nach 2000 Stunden bei 85 °C wird im Anhang in Bild A18 gezeigt.

a) Lagerung bei 150°C

Ein Wachstum der Ni_3Sn_4-Phase konnte ab einer Lagerungsdauer von 300 h bei 150°C detektiert und daraus eine mittlere Wachstumsrate $k_{(Ni3Sn4,\ Mitte)}$ von 0,044 µm/√h errechnet werden. Für das Phasengemisch aus $NiSn_3$ und Ni_3Sn_4 ergab sich eine Wachstumsrate von 0,21 µm/√h bis 500 Stunden. Die metastabile Phase $NiSn_3$ nimmt zunächst stark an Phasendicke zu und ist ab ca. 500 Stunden mittels EDX nicht mehr messbar. Es kann nur noch die Phase Ni_3Sn_4 identifiziert werden. Dieses „Auflösungs- bzw. Umwandlungsverhalten“ der $NiSn_3$-Phase ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich hierbei um eine metastabile Phase handelt.
Die gemessene Ablegierrate der Ni/P-Bumps $k_{(Ni\text{-}Bump,\ Mitte)}$ wurde mit –0,034 µm/√h bestimmt. Der Zustand nach einer Lagerung von 2000 Stunden bei 150 °C in der Bumpmitte sowie im Randbereich sind in den Bildern 89 a und 89 b wiedergegeben.

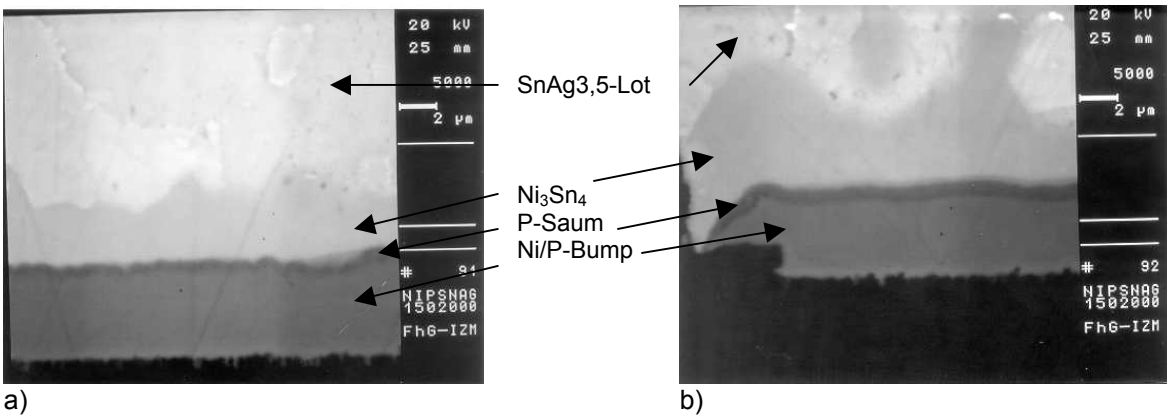


Bild 89: Zustand der Kombination SnAg3,5-Lot auf Ni/P-Bumps nach 2000 h bei 150 °C
a) Bumpmitte; b) Bumprand

Der Phosphorsaum im Mittelbereich der Ni/P-Bumps liegt wie bei den 125 °C-Lagerungen konstant bei ca. 0,74 µm. Im Randbereich konnte eine geringfügig größere Schichtdicke mit durchschnittlich 0,75 µm gemessen werden, die über die gesamte Lagerungsdauer von 2000 h konstant blieb. Eine mittlere Phosphorkonzentration von 19 At.-% P konnte in dieser Schicht mittels EDX-Analyse gemessen werden.

Eine Zusammenfassung der Schichtdickenmessung für die Lagerungen bei 150 °C ist in der Grafik in Bild 90 wiedergegeben.

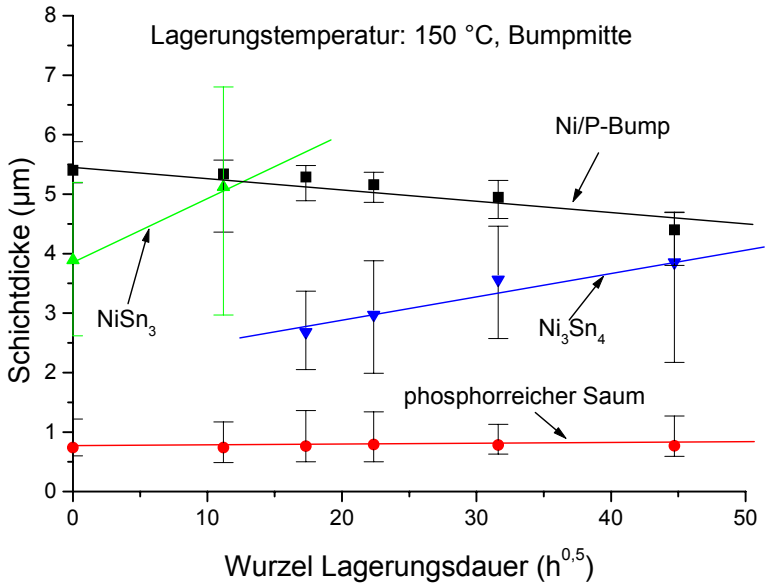
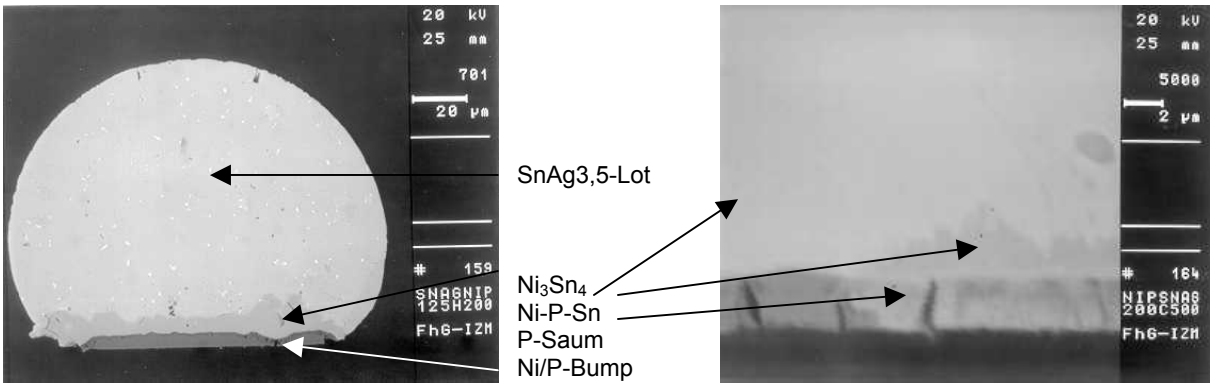


Bild 90: Zusammenfassung der Schichtdickenanalyse für Lagerung von SnAg3,5-Lot auf Ni/P-Bumps bei 200 °C

b) Lagerung bei 200 °C

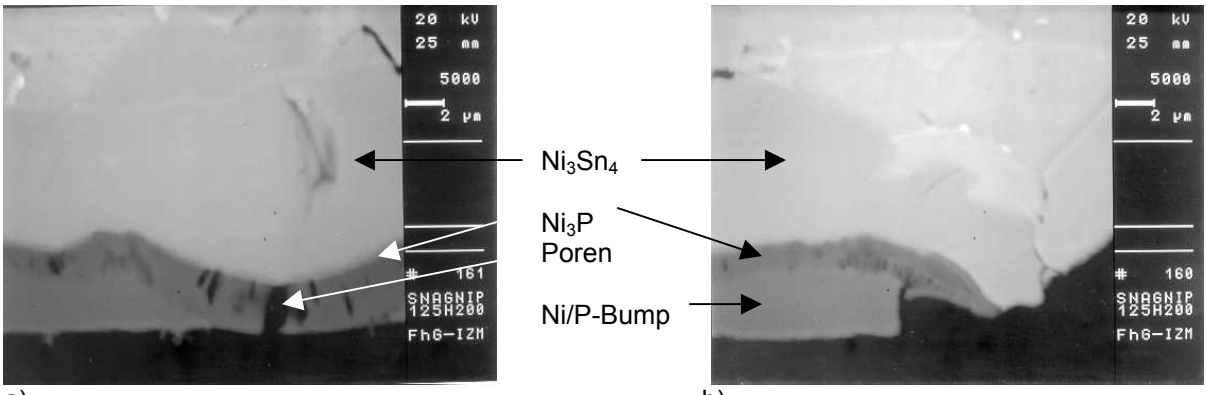
Eine Erhöhung der Lagerungstemperatur auf 200 °C führt zu einer erhöhten Wachstumsgeschwindigkeit der Ni_3Sn_4-Phase. Nach einer Lagerungsdauer von 500 Stunden kann die Phase Ni_3Sn_4 bis zu 15 µm in das SnAg3,5-Lot hineinreichen (Bilder 91 a und 91 b). Die Wachstumsrate $k_{(Ni3Sn4,\ Bumpmitte)}$ der Ni_3Sn_4-Phase ist mit 0,171 µm/√h die höchste bei den untersuchten Systemen. Die metastabile $NiSn_3$-Phase ist schon nach einer Lagerungsdauer von 125 Stunden nicht mehr detektierbar. In der Bumpmitte nimmt die mittlere Schichtdicke des Phosphorsaumes bis zu einer Lagerungsdauer von 300 Stunden zu. An einigen Stellen konnten Ni_3P-Schichtdicken bis zu 2,5 µm gemessen werden. Die gemessenen Phosphorkonzentrationen lagen zwischen 19-22 At.-% P. Ein Zinnanteil bis 3 At.-% Sn kann ebenfalls im Phosphorsaum detektiert werden. Eine weitere Phase konnte zwischen der Ni_3P-Phase und der Ni-Sn-Phase beobachtet werden, deren Schichtdicke allerdings noch zu gering ist, um eine EDX-Analyse mit hinreichender Genauigkeit durchführen zu können. Allerdings konnte röntgenografisch ermittelt werden, dass sich diese Phase aus den Elementen Nickel, Phosphor und Zinn zusammensetzt.



a) b)

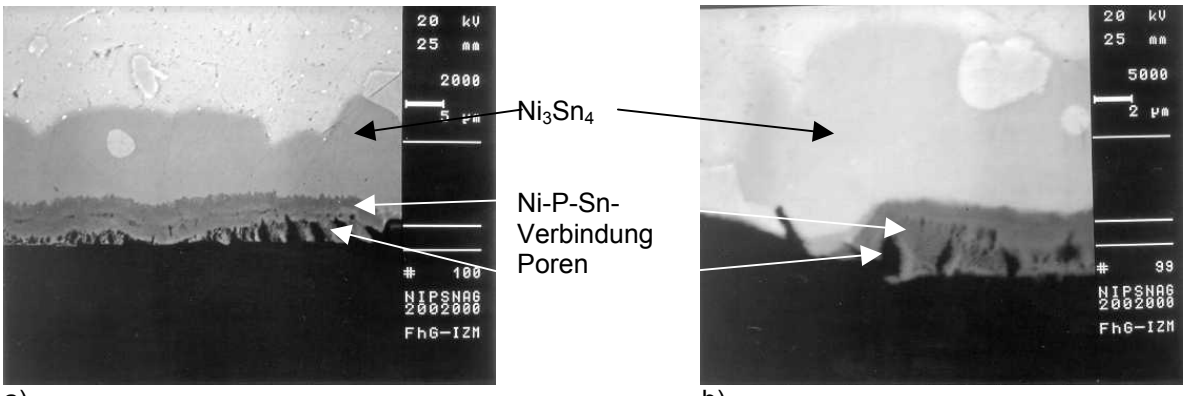
Bild 91: REM-Aufnahmen SnAg3,5-Lot auf Ni/P-Bumps, nach 125 h und 500 h bei 200 °C
a) Überblickaufnahme nach 125 h, b) Detailaufnahme der Bumpmitte nach 500 h

Ab einer Lagerungsdauer von 500 Stunden bei 200 °C liegt kein kompakter Ni/P-Bump mehr vor. An energetisch günstigen Stellen hat sich der Ni/P-Bump vollständig umgewandelt. Es können mehrere Schichten beobachtet werden, die zur Stöchiometrie Ni_3P als auch zu einem ternären Gemisch aus Nickel, Phosphor und Zinn gehören. Ein ternäres Ni-P-Sn-Diagramm konnte in der Literatur nicht gefunden werden, so dass hier keine Aussagen über dieses Gemisch gemacht werden können. Der Zustand nach einer Lagerung von 2000 Stunden ist in den Bildern 92 a und 92 b dargestellt.



a) b)

Bild 92: SnAg3,5 auf Ni/P-Bumps, nach 125 Stunden Lagerung bei 200 °C
a) Mittelbereich; b) Randbereich



a) b)

Bild 93: Überblick SnAg3,5 auf Ni/P-Bumps, nach 2000 Stunden Lagerung bei 200 °C
a) Mittelbereich, b) Randbereich

Wie in Bild 93 erkennbar ist, wird der Randbereich vollständig aufgelöst. Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung für die Lagerung bei 200 °C sind in Bild 94 zu sehen. Ab einer Lagerungsdauer von 500 Stunden konnten wegen der Auflösung des eigentlichen Ni/P-Bumps sowie die Umsetzung der Ni_3P-Phase die Dicke der Ni/P-Bumps sowie der Ni_3P-Phase nicht mehr bestimmt werden. Der theoretische Verlauf wurde jeweils mit gepunkteten Linien weitergeführt.

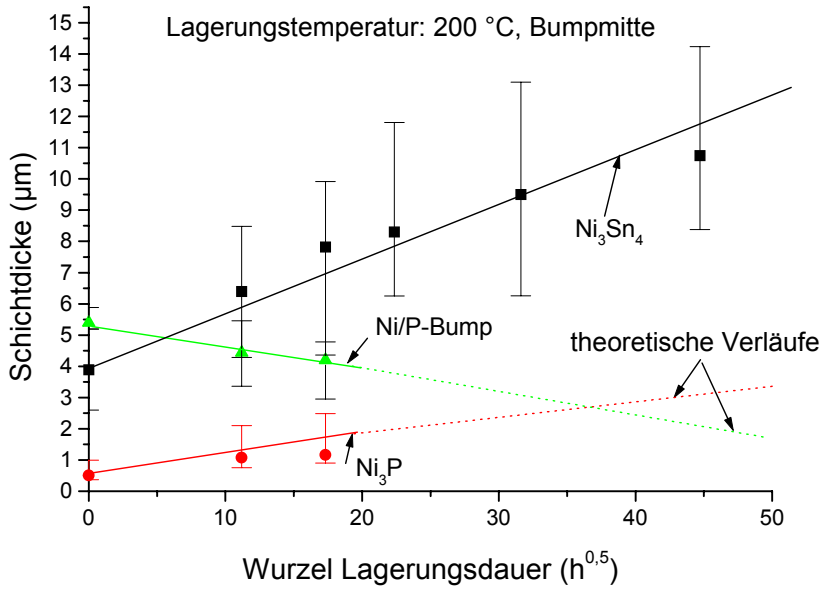


Bild 94: Zusammenfassung der Schichtdickenanalyse bei 200 °C (SnAg3,5 auf Ni/P-Bumps)

5.2.3.5 Zusammenfassung der Schichtdickenbestimmung für die Kombination Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot bei Lagerungstemperaturen 85°C-200 °C

Die Tabelle 21 bietet einen Überblick über die kalkulierten Wachstumsraten und Ablegierraten für die untersuchten Lagerungsbedingungen für die Kombination SnAg3,5-Lot auf Ni/P-Bumps.

Schicht	**Temperatur [°C]**	**$k_{(Mitte)}$ [µm/√h]**
Ni_3Sn_4	85	noch nicht vollständig ausgeprägt
	125	0,039
	150	0,044
	200	0,171
Ni_3P	85	kein messbares Schichtwachstum
	125	kein messbares Schichtwachstum
	150	kein messbares Schichtwachstum
	200	0,043
Ablegieren Ni/P-Bump	85	-0,015
	125	-0,021
	150	-0,034
	200	ungleichmäßig

Tab. 21: Überblick über Ablegier- und Wachstumsraten bei verschiedene Lagerungstemperaturen für SnAg3,5-belotete Ni/P-Bumps

Das Arrheniusdiagramm, mit dessen Hilfe die Temperaturabhängigkeit der Ablegierraten und Phasenwachstumsraten abgeschätzt werden kann, ist in Bild 95 wiedergegeben.

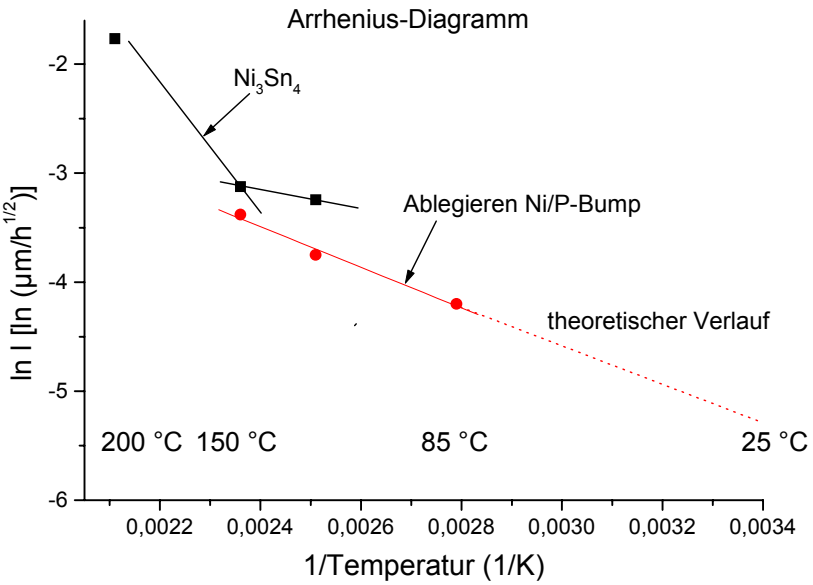


Bild 95: Arrheniusdiagramm für die Kombination SnAg3,5-Lot auf Ni/P-Bumps

Ähnlich wie bei dem Arrhenius-Diagramm für die Kombination Ni-P/PbSn63 (Bild 66) kann auch für die Kombination Ni-P/SnAg3,5 in Bild 96 ab 150 °C eine Veränderung im Verlauf für die Ni_3Sn_4-Phase beobachtet werden. Durch die stellenweise vollständige Auflösung des Ni/P-Bumps bei isothermer 200°C-Lagerung ist keine direkte Kopplung zwischen dem veränderten Verhalten der Ni_3Sn_4-Phase und des Ni/P-Bumps für Temperaturen über 150 °C erkennbar.
Die unter Zuhilfenahme der Arrhenius-Beziehung abgeschätzten Aktivierungsenergien für die ermittelten Kenngrößen sind in der Tabelle 22 zusammengestellt.

Schicht	**Bumpbereich**	**Temperaturbereich**	**Geraden-stieg λ**	**Q_p (kJ/mol)**	**Q_p (eV)**
Ni_3Sn_4	Mitte	85 °C-150 °C	-806,7	10	0,10
Ni_3Sn_4	Mitte	150 °C-200 °C	-5428,0	56	0,57
Ni/P-Bump	Mitte	85 °C-150 °C	-1864,0	22	0,22

Tab. 22: berechnete Aktivierungsenergien aus der Arrhenius-Beziehung für Ni-P/SnAg3,5

Durch den hohen Zinngehalt sind die ermittelten Aktivierungsenergien für Phasenbildung und Ablegierung geringer als die für die untersuchten Pb-Sn-Kombinationen. Der theoretischer Wert für die Ablegierrate der Ni/P-Bumps bei 25 °C ergibt sich daher auch mit 0,005 µm/√h, was ca. eine Größenordnung geringer ist als bei den Kombinationen mit bleihaltigen Loten. Eine Diskussion folgt im Abschnitt 5.3.

5.3 Vergleich der Phasenbildung in Abhängigkeit von der Lotlegierung

Die im Abschnitt 5.2 beschriebenen Experimente zur Phasenbildung und Schichtdickenanalyse bei beloteten Nickelbumps wurden mit drei verschiedene Lotpastenzusammensetzungen durchgeführt. Die drei Lote haben unterschiedliche Zinngehalte und unterschiedliche Schmelzpunkte, so dass sie nur indirekt miteinander verglichen werden können. Es ist beim Vergleich der Lote zu beachten, dass die Lote PbSn63 und SnAg3,5 eine eutektische Zusammensetzung aufweisen, bei der das Zinn als Zinnmischkristall vorliegt, während bei der Legierung PbSn5 nur ein sehr geringer Teil Eutektikum neben Bleimischkristall als Hauptbestandteil vorhanden ist.

- PbSn63 mit 63 Gew.-% Sn, Schmelzpunkt 183 °C, eutektische Zusammensetzung
- PbSn5 mit 5 Gew.-% Sn, Schmelzpunkt 315 °C, hauptsächlich Pb-Mischkristall
- SnAg3,5 mit 96,5 Gew.-% Sn, Schmelzpunkt 221 °C, eutektische Zusammensetzung

5.3.1 Vergleich des Zustands nach der Belotung

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Lotlegierungen wirkt sich in zwei Richtungen auf die Phasenbildung aus. Zum einen hat der unterschiedliche Zinngehalt einen Einfluss auf die Phasenbildung, da sich die Ni_3Sn_4-Phase auch durch Einbau des Zinns in die Phase bildet. Zum anderen liegen aufgrund der Zusammensetzung auch unterschiedliche Schmelzpunkte vor. Deswegen wurden für die Lote typische Umschmelzprofile benutzt. Zum Vergleich können die Daten bei gleicher Umschmelztemperatur (350 °C) genutzt werden. In der Tabelle 23 sind die Werte für die Ni_3Sn_4-Phasendicke, Ni_3P-Phasendicke und Nickelbumpdicke für die drei Lote zusammengefasst.

Lot	**Ni_3Sn_4 (µm)**	**Ni_3P (µm)**	**Nickelbump (µm)**
PbSn5	0,20	0,10	5,90
PbSn63	2,30	0,80	5,13
SnAg3,5	10,5	1,40	4,10

Tab. 23: Vergleich der Phasenbildung bei gleicher Umschmelztemperatur für verschiedene Lote

Bei gleichen Umschmelzbedingungen bewirkt die Zunahme des Zinngehalts einen exponentiellen Anstieg der Ni_3Sn_4-Phase, während die Ni_3P-Phase nur leicht zunimmt. Die Ablegierrate der Ni/P-Bumps sinkt mit abnehmenden Zinngehalt. Der Zusammenhang zwischen den ermittelten Schichtdicken und den Lotzusammensetzungen bei einer Umschmelztemperatur von 350 °C wird in Bild 96 gezeigt.

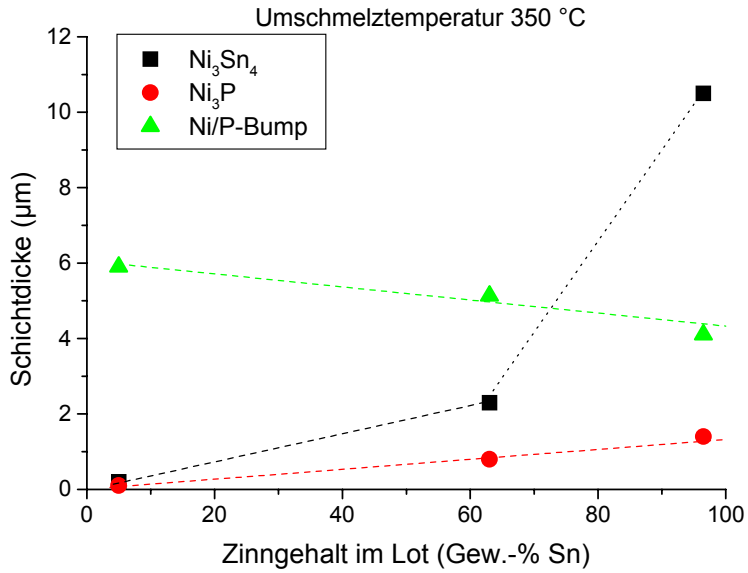


Bild 96: Zusammenhang zwischen Phasenbildung und Zinngehalt bei Umschmelztemperatur 350 °C

Auch das Erscheinungsbild der intermediären Phasen ist nicht bei allen Loten gleich. Die Ausbildung der Ni_3P-Phase war bei allen untersuchten Loten vorhanden, aber die Schichtdicke war unterschiedlich und stieg mit zunehmendem Zinngehalt.
Unterschiede in der Ausbildung der Ni_3Sn_4-Phase in Abhängigkeit vom Zinngehalt wurden ebenfalls beobachtet. Während sich bei Ni-P/PbSn5 eine ternäre, kompakte Schicht der Stöchiometrie $Au_1Ni_2Sn_4$ gebildet hat, war dies bei Ni-P/PbSn63 und Ni-P/SnAg3,5 nicht der Fall. Hier zeigte sich jeweils eine dendritische Form der Ni_3Sn_4-Phase. Bei der Kombination Ni-P/PbSn63 konnte nur die Stöchiometrie Ni_3Sn_4 detektiert werden. Bei der Kombination Ni-P/SnAg3,5 lag eine Mischform aus Ni_3Sn_4 und einer metastabilen Verbindung der Stöchiometrie $NiSn_3$ vor.

5.3.2 Vergleich des Zustands nach isothermer Lagerung

Aufgrund der unterschiedlichen Schmelzpunkte waren die isothermen Lagerungsbedingungen für die untersuchten Kombinationen nicht gleich. Lediglich die Ergebnisse der Lagerungen bei 125 °C und 150 °C können daher betrachtet werden, da diese für alle drei Kombinationen vorliegen. Für die Lagerung bei 125 °C sind die Ergebnisse der Phasenwachstumsraten und Ablegierraten für die Nickelbumpmitte in Tabelle 24 dargestellt.

Lot	**k(Ni_3Sn_4) (µm/√h)**	**k(Ni_3P) (µm/√h)**	**k(Nickelbump) (µm/√h)**
PbSn5	nur $Au_1Ni_2Sn_4$	-	-0,003
PbSn63	0,033	-	-0,004
SnAg3,5	0,039	-	-0,021

Tab. 24: Vergleich der Wachstums- und Ablegierraten bei der 125 °C-Lagerung für die verschiedene Lote auf Ni/P-Bumps

Bei Erhöhung der isothermen Lagerungstemperatur ergeben sich die Werte (Tabelle 25) für die Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phasen und Ablegierraten der Ni/P-Bumps.

Lot	k (Ni_3Sn_4) (µm/√h)	k(Ni_3P) (µm/√h)	k(Nickelbump) (µm/√h)
PbSn5	0,025	-	-0,005
PbSn63	0,038	-	-0,010
SnAg3,5	0,044	-	-0,034

Tab. 25: Vergleich der Wachstums- und Ablegierraten bei der 150 °C-Lagerung für die verschiedene Lote auf Ni/P-Bumps

Die Werte in Tabelle 25 sind in Bild 97 grafisch dargestellt.

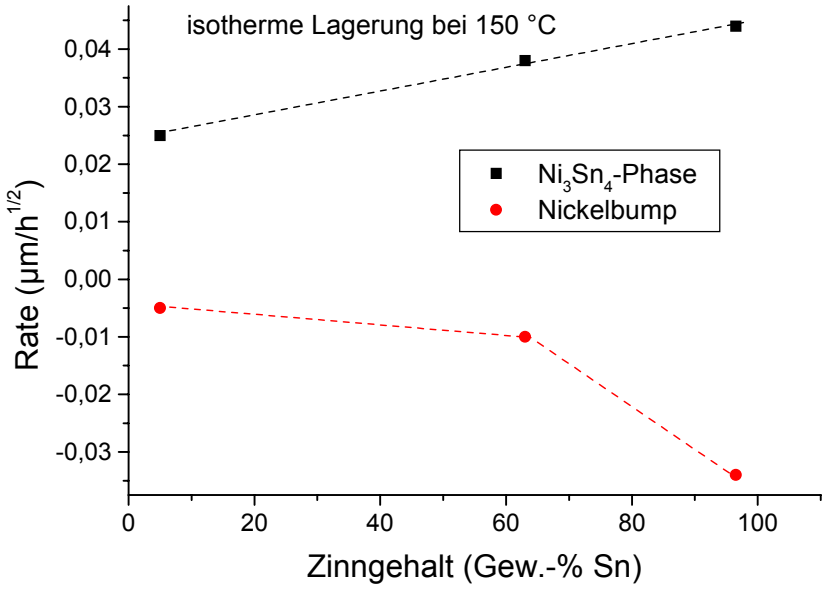


Bild 97: Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phasen und Ablegierraten der Ni/P-Bumps als Funktion des Zinngehalts für eine isotherme Lagerung bei 150 °C

Mittels der Grafik in Bild 97 ist der Einfluss des Zinngehaltes im Lot auf das Wachstum der Ni-Sn-Phasen und die Ablegierung der Ni/P-Bumps ersichtlich. Während die Phasenwachstumsrate der Ni-Sn-Phasen linear ansteigt, zeigt die Ablegierrate der Ni/P-Bumps einen Abfall im Verlauf.

6 Phasenwachstumsmodelle

6.1 Modell für den Zusammenhang zwischen Mikrostruktur der Ni/P-Bumps und der Bildung von Nickel-Zinn-Phasen

Wie die Ergebnisse in Abschnitt 5 zeigen, wird das aus dem Ni/P-Bump diffundierte Nickel zum Aufbau intermetallischer Nickel-Zinn-, bzw. im Falle der PbSn5-Lotlegierung einer ternären Gold-Nickel-Zinn-Legierung verbraucht. Grund für die Bildung der intermetallischen Phasen liegt in der geringen Löslichkeit von Nickel in Zinn (0,005 At.-% bei 25 °C) sowie in der ausgeprägten Neigung von Zinn mit Übergangsmetallen wie Nickel, Kupfer und Gold intermetallische Phasen zu bilden /69/. Zur Bildung der intermetallischen Phasen an der Grenzfläche Ni/P-Bump und Lot können zwei Beiträge angenommen werden. Durch die Diffusion von Metallisierungsatomen ins flüssige Lot entstehen an der Grenzfläche Metallisierung/Lot zum einen dendritenartige Gebilde. Zum anderen kristallisieren die im Lot gelösten Nickel und Goldatome während des Erstarrungsprozesses zusammen mit Zinn unter Bildung von Ni-Sn- bzw. Au-Ni-Sn-Phasen oberhalb der Reaktionsschicht.

Die Ausbildung der intermetallischen Ni-Sn-Phase hängt von verschiedenen Einflussfaktoren ab. Zunächst wurden die Löt- bzw. Umschmelzbedingungen diskutiert. Hier zeigte sich, dass vor allem die Umschmelztemperatur einen maßgeblichen Einfluss hat. Dieser Sachverhalt verdeutlicht, dass es sich bei der Phasenbildung um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt und die Phasenwachstumsrate exponentiell mit der Temperatur steigt.
Bei Variation des Zinngehaltes zeigte sich, dass die Triebkraft zur Phasenbildung und zur Diffusion vom Zinnangebot im Lot abhängt.
Anhand der Daten für das Phasenwachstum der Ni_3Sn_4-Phase bei beloteten Ni/P-Bumps kann die Aussage getroffen werden, dass das Phasenwachstum im Vergleich zu anderen Phasen wie Cu_3Sn (Tabelle 1) oder $PdSn_4$ /71/ bei gleicher Lagerungstemperatur sehr langsam verläuft. Einige Literaturwerte (Tabellen 2 und 3) für die Kombination Ni-P/Lot sind höher als die in Abschnitt 5 angegebenen Daten. Es bleibt künftigen Arbeiten vorbehalten zu klären, ob die ermittelten Wachstumsraten auf die alleinige Wirkung des Phosphors zurückzuführen sind. Wenn das so ist, kann die Vorstellung vertreten werden, dass durch die phosphorbedingte Strukturbeeinflussung der Ni/P-Schicht Änderungen im Diffusionsmechanismus bewirkt werden. Durch die Einstellung des Phosphorgehaltes kann dann die intermetallische Phasenbildung direkt gesteuert werden. Bei einem Phosphorgehalt von 1-3 Gew.-% P ergibt sich laut Riedel /114/ und anderen Autoren /98-100/ eine mikrokristalline Struktur. Idealisiert betrachtet, verläuft hier der Materietransport über den Leerstellenmechanismus durch die Kristallite (Volumendiffusion). Bei Erhöhung des Phosphorgehalts auf 5-7 Gew.-% P wirkt der Phosphor als „Kornfeiner“, so dass sich nanokristalline Ni/P-Schichten ergeben. Die Aktivierungsenergie zum Massetransport über das Volumen ist wesentlich höher als die zur Diffusion über die Korngrenzenbereiche, vor allem bei Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt.[1] Deshalb dominiert hier der Korngrenzenmechanismus. Ab einer Phosphorkonzentration von 8 Gew.-% P liegt die Ni/P-Legierung nach der chemischen Abscheidung im amorphen Zustand vor. Hier existieren keine Korngrenzen als Diffusionspfade. Aufgrund der diffusen Struktur ist es wahrscheinlich, dass der Massetransport immer wieder „ins Stocken“ gerät und an

[1] z.B. bei Auslagerung bei 150 °C, Schmelzpunkt der Legierung NiP5-7:ca. 1200 °C

anderen Stellen mit größerem Leervolumen wieder einsetzt. Dieser Vorgang ist temperaturabhängig und somit abhängig von der Viskosität, wenn der amorphe Bereich als erstarrte Flüssigkeit betrachtet wird. Das quasi simultane Bewegen ganzer Atomketten wurde ebenfalls als Diffusionsmechanismus genannt. Die Aktivierungsenergie zur Diffusion im Amorphen ist ungleich höher als im Kristallinen /161/.

Je nach Diffusionsmechanismus wird mehr oder weniger Nickel zum Aufbau der intermetallischen Phase transportiert, so dass sich ein vom Phosphorgehalt abhängiges Phasenwachstum ergibt. Ausgehend von dieser Modellvorstellung ist die intermetallische Phase bei einer amorphen Ni/P-Struktur am geringsten ausgeprägt. Bei nanokristallinen Ni/P-Schichten wird bei Annahme des Modells die Phasenbildung am höchsten sein. Ni/P-Schichten mit mikrokristallinem Aufbau nehmen bezüglich der Phasenbildung von Ni_3Sn_4 eine Mittelstellung ein. Dieses vereinfachte Modell ist in Bild 99 dargestellt.

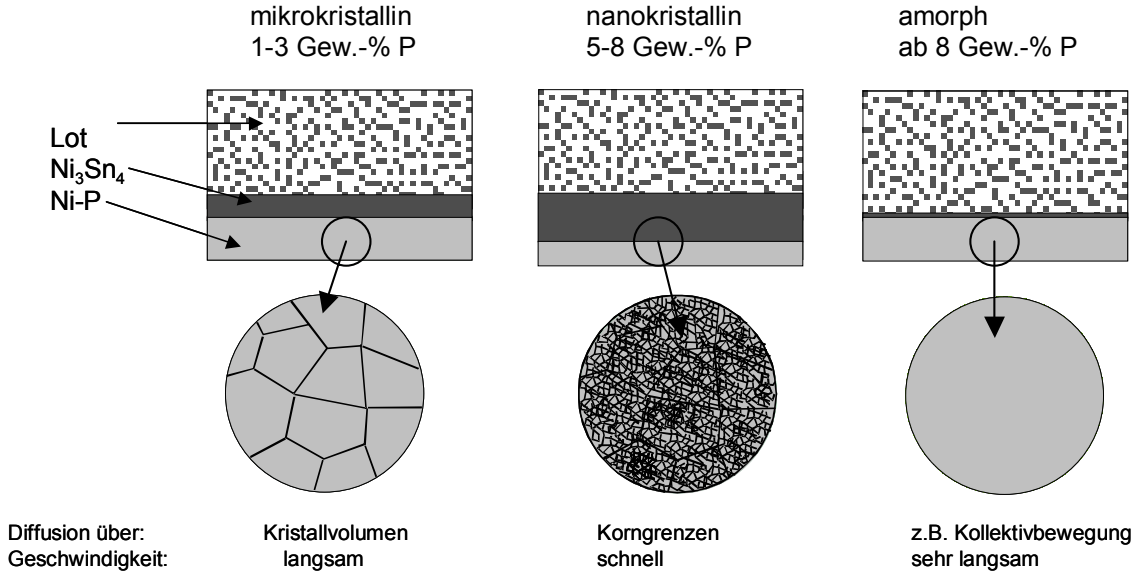


Bild 99: Modellvorstellung des Zusammenhangs zwischen Phosphorgehalt, Mikrostruktur der Ni/P-Schichten und der Nickeldiffusion

In den bisherigen Arbeiten zur Phasenbildung bei Kombination von Loten und Ni/P-Metallisierungen wurde die phosphorkonzentrationsbedingte Mikrostruktur der Ni/P-Metallisierung in die Phasenwachstumskinetik nicht einbezogen. Unter Zugrundelegung dieses Modells kann die intermetallische Phasenbildung und das Phasenwachstum für die Kombination Ni-P/Lot besser verstanden werden und Ergebnisse aus Veröffentlichungen besser in Relation gebracht werden.

6.2 Phasenwachstumsmodell für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot

Das erarbeitete Phasenwachstumsmodell entspricht einer vereinfachten schematischen Darstellung der Ereignisse im Bumpmittenbereich während der Belotung und der Hochtemperaturlagerung. Es umfasst den Massetransport von Nickel und Phosphor im Ni/P-Bump bzw. von Nickel und Zinn zur Bildung einer intermetallischen Phase. Die im Abschnitt 5 diskutierten Ergebnisse zur Phasenwachstumskinetik so-

wie der Konzentrationsmessungen sind im Phasenwachstumsmodell verarbeitet und werden mit der Vorstellung über den möglichen Verlauf verknüpft. Bei der Konzentrationsmessung wurden die Elemente Gold und Blei nicht berücksichtigt, da sie für die Phasenbildung eine untergeordnete Rolle spielen. Die Konzentrationsmessungen in verschiedenen Zuständen sind im Anhang in den Bildern A19-A23 zu finden.

Zusammenfassend kann das Phasenwachstum im System Ni-P/PbSn63 bei isothermer Lagerung, z.B. bei 150 °C, wie das Modell in Bild 100 zeigt, verstanden werden. Nach der Belotung liegt die Ni_3Sn_4-Phase in Form von Körnern und Dendriten vor. Bei isothermer Lagerung bildet sich bei ausreichender thermischer Aktivierung z.B. bis 125 h bei 150 °C aus den Dendriten und Körnern eine kompakte Schicht, die dann proportional einer Wurzel-Zeit-Abhängigkeit für diffusionskontrolliertes Phasenwachstum zunimmt.

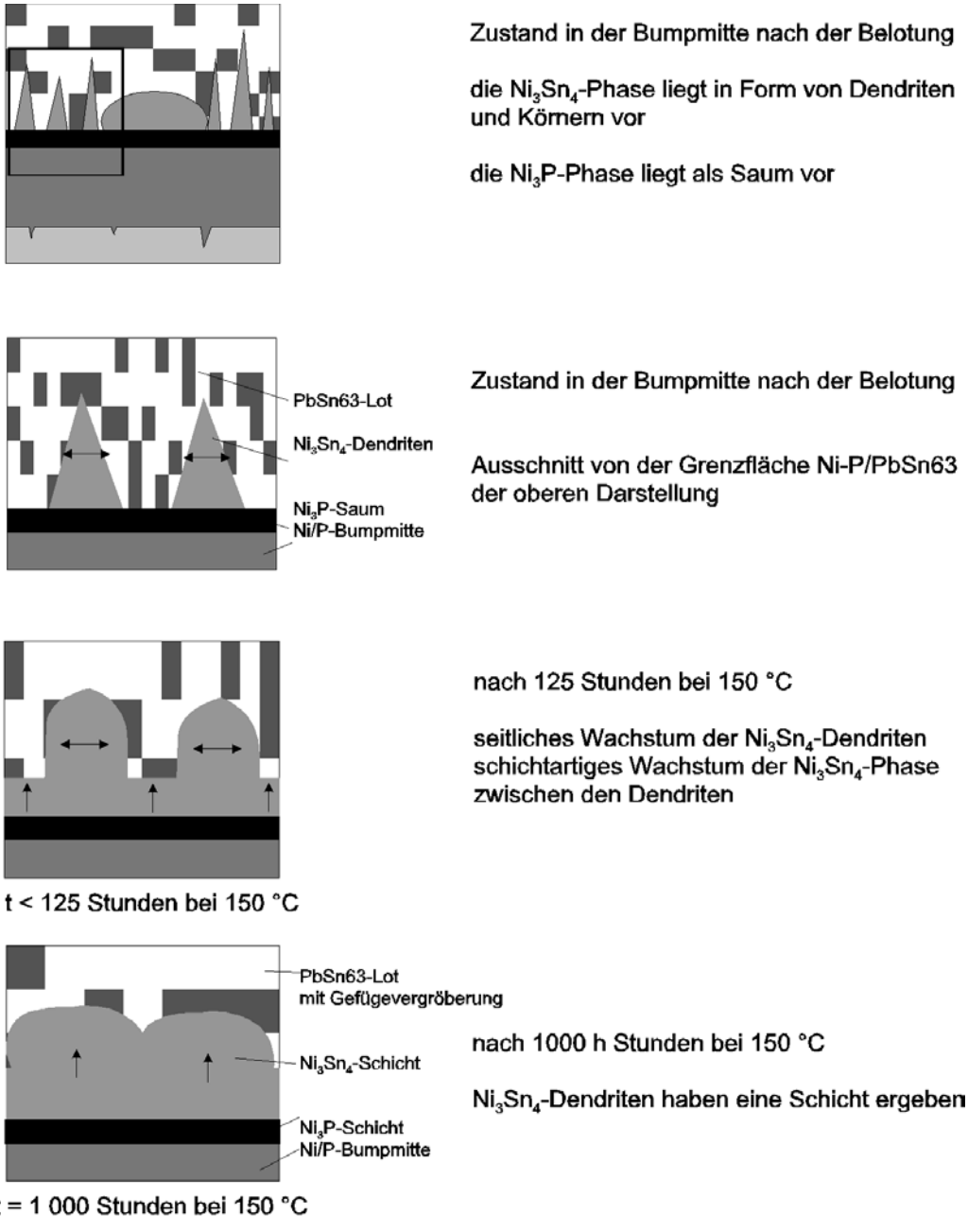


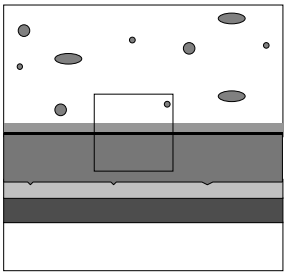
Bild 100: vereinfachte Darstellung des Phasenwachstums im System Ni-P/PbSn63

6.3 Phasenwachstumsmodell für die Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot

Bei Veränderung der Lotzusammensetzung bei Pb-Sn-Loten hin zu geringeren Zinngehalten steigt zum einen der Schmelzpunkt des Lotes an. Zum anderen verändert sich die Gefügezusammensetzung. Die Lotlegierung PbSn5 mit 5 Gew.-% Sn hat einen Schmelzpunkt von 315 °C und besteht hauptsächlich aus Pb-Mischkristallen, die bei Raumtemperatur 1,75 At.-% Sn lösen können.
Durch den geringen Zinngehalt steht sowohl während der Flüssig-Fest-Reaktion als auch während der Fest-Fest-Reaktion zwischen Ni/P-Bump und Lot weniger Zinn zur Bildung der Ni_3Sn_4-Phase zur Verfügung. Anders als bei PbSn63-Lot ist nach der Belotung keine Ni_3Sn_4-Phase mittels REM zu detektieren, obwohl die Umschmelztemperatur mit 350 °C wesentlich höher liegt als bei PbSn63. Wie bei Proben der Kombination Ni-P/PbSn63 konnte eine ternäre Verbindung aus Gold, Nickel und Zinn beobachtet werden. Diese ternäre Phase liegt bei den PbSn63-Proben als Dendriten oder Körner vor, die sich an der Ni_3Sn_4-Phase ausgeschieden haben. Bei den PbSn5-Proben hingegen hat sich die Au-Ni-Sn-Phase als kompakter Saum gebildet. Die Erstarrungsform bei den PbSn63-Proben ist ein Indiz dafür, dass sich diese Au-Ni-Sn-Phase dadurch bildet, dass Gold und Nickel während der Belotung im Lot gelöst werden und bei Abkühlung aus der Schmelze als Au-Ni-Sn-Phase erstarrt, da weder Blei noch Zinn über größere Löslichkeiten für Gold und Nickel verfügen. An der Grenzfläche Ni-P/Lot liegen zur Kristallisation dieser Phase günstige Keimbildungsbedingungen vor. Bei isothermer Lagerung bis 150 °C Lagerungstemperatur wächst diese Phase. Die Löslichkeit an Nickel und Zinn in dieser Phase ist begrenzt, da sich nach isothermer Lagerung von 1000 °C bei 150 °C unterhalb dieser Phase an der Grenzfläche zum Ni/P-Bump eine zweite Phase, nämlich die Ni_3Sn_4-Phase bildet. Beide Phasen wachsen zunächst bei weiterer Lagerungsdauer. Bei Erhöhung der Lagerungstemperatur wächst die Ni_3Sn_4-Phase bevorzugt unter Konsumierung des Nickels aus der Au-Ni-Sn-Phase. Der Goldanteil in der ternären Phase nimmt zu, der Nickelanteil nimmt ab, der Zinnanteil nimmt hingegen nur leicht ab, so dass sich die Stöchiometrie von $Au_1Ni_2Sn_4$ zu $Au_2Ni_1Sn_4$ ändert. Durch den Effekt der Ostwald-Reifung sind nach weiterer Lagerung bei 200 °C nur noch einzelne Körner der Au-Ni-Sn-Phase zu beobachten.

Durch die höheren Lagerungstemperaturen bedingt, kann die Ni_3P-Phase zum Phasenwachstum aktiviert werden. Ein direkter Kopplungseffekt zwischen dem Wachstum der Ni_3P-Phase und der Ni_3Sn_4-Phase kann anhand der experimentellen Ergebnisse nicht beobachtet werden.

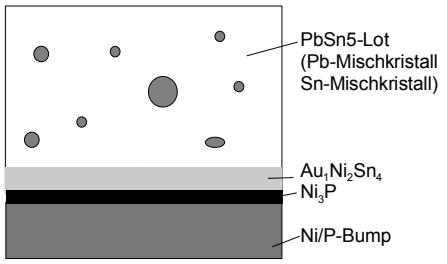
Das temperaturabhängige Phasenwachstum für die Kombination von chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot ist schematisch in Bild 101 dargestellt.



Zustand in der Bumpmitte nach der Belotung

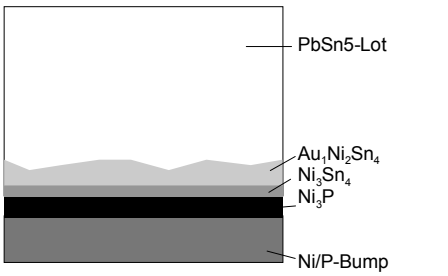
die intermetallische Phase liegt in Form einer $Au_1Ni_2Sn_4$-Schicht vor

die Ni_3P-Phase liegt als Saum vor



Zustand in der Bumpmitte nach der Belotung

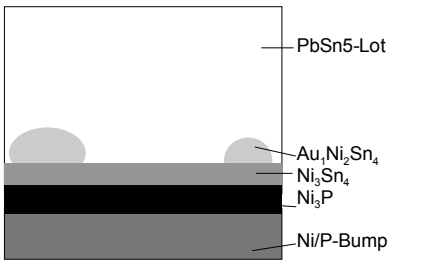
Ausschnitt von der Grenzfläche Ni-P/PbSn5 der oberen Darstellung



t = 2000 Stunden bei 150 °C

nach 2000 Stunden bei 150 °C

Wachstum der Ni_3Sn_4-Schicht an der Grenzfläche $Au_1Ni_2Sn_4$ und Ni_3P



t = 500 Stunden bei 200 °C

nach 500 h Stunden bei 200 °C

Ni_3Sn_4-Schicht wächst auf Kosten der $Au_1Ni_2Sn_4$-Phase

Ni_3P-Schicht nimmt zu

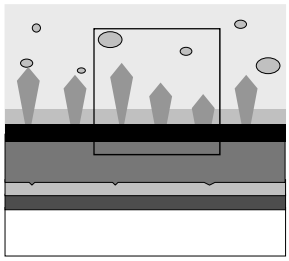
Bild 101: vereinfachte Darstellung des Phasenwachstums im System Ni-P/PbSn5

6.4 Phasenwachstumsmodell für die Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot

Durch den hohen Zinngehalt bedingt, konnte bei der Kombination Ni-P/SnAg3,5 eine rapide Phasenbildung während des Umschmelzens der Lotpaste beobachtet werden. Neben der Phasenbildung durch Fest-Flüssig-Reaktion kann auch ein Teil der Phase durch Erstarrung aus der Schmelze entstanden sein. Im Bereich der intermetallischen Reaktionsschicht können mittels EDX-Messungen zwei Phasen Ni_3Sn_4 und eine Phase der Stöchiometrie $NiSn_3$ detektiert werden. In einigen Veröffentlichungen wurde letztere Zusammensetzung als metastabile Phase interpretiert. Die Auflösung dieser Phase bei isothermer Lagerung spricht dafür, dass es sich um eine metastabi-

le Verbindung handelt. Durch die Anreicherung von Nickel im intermetallischen Reaktionsbereich nimmt der Anteil an Ni_3Sn_4-Phase zu, ohne dass ein merkliches, eindimensionales Phasenwachstum beobachtet werden konnte. Ähnlich wie bei den PbSn63-Proben verbreitern sich die Ni_3Sn_4-Dendriten bis schließlich eine kompakte Ni_3Sn_4-Schicht entstanden ist.

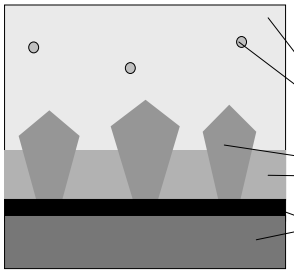
Die Ni_3P-Schicht ist nach dem Umschmelzen der SnAg3,5-Lotpaste ausgeprägter als bei den untersuchten Kombinationen mit Pb-Sn-Loten. Das in Bild 102 gezeigte Modell für die Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot gibt eine vereinfachte Vorstellung des Phasenwachstums wieder.



Zustand in der Bumpmitte nach der Belotung

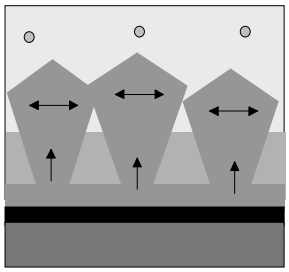
die Ni_3Sn_4-Phase liegt in Form von Dendriten in einer $NiSn_3$-Matrix vor

die Ni_3P-Phase liegt als Saum vor



Zustand in der Bumpmitte nach der Belotung

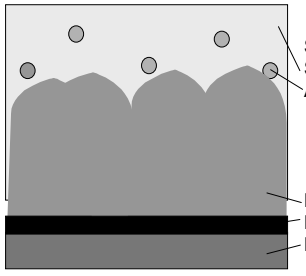
Ausschnitt von der Grenzfläche Ni-P/SnAg3,5 der oberen Darstellung



t= 500 Stunden bei 150 °C

nach 500 Stunden bei 150 °C

seitliches Wachstum der Ni_3Sn_4-Dendriten
schichtartiges Wachstum der Ni_3Sn_4-Phase zwischen den Dendriten
$NiSn_3$-Phase wandelt sich langsam um



t= 2000 Stunden bei 150 °C

nach 2000 h Stunden bei 150 °C

Ni_3Sn_4-Dendriten haben eine Schicht ergeben

Bild 102: vereinfachte Darstellung des Phasenwachstums im System Ni-P/SnAg3,5

7 Anwendungsrelevante Aspekte der Ergebnisse zur Phasenwachstumskinetik bei beloteten Ni/P-Bumps

7.1 Phosphor im Nickelbump

Aufgrund der verwendeten Chemikalien wie z.B. Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel und der Badführung kommt es bei der chemischen Vernickelung von Aluminiumbondinseln auf Halbleiterwafern neben Nickel zum Mitabscheiden von Phosphor. Die so erzeugte Ni/P-Legierung weist Phosphorgehalte von 7-9 Gew.-% P auf. Der Phosphor wirkt sich auf Struktur und somit auch auf die mechanischen Eigenschaften z.B. Härte, elektrischen Eigenschaften wie spezifischer elektrischer Widerstand aus. Untersuchungen zur Bestimmung der Mikrostruktur und ausgewählter Eigeschaften sind im Abschnitt 4 vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass es abscheidungsbedingt Strukturunterschiede zwischen ganzflächigen Ni/P-Schichten und den sogenannten Nickelbumps gibt. Die Nickelbumps haben ein pilzförmiges Aussehen und können in zwei Bereiche (Randbereich und Mitte) unterteilt werden. Bezüglich des Phosphorgehaltes (7-9 Gew.-% P) und der Abscheidestruktur ist die Nickelbumpmitte ganzflächigen Ni/P-Schichten ähnlich. Der Nickelbumprand weist einen geringeren Phosphorgehalt von ca. 5 Gew.-% P auf.

Für die Verwendung von Nickelbumps als Unterbumpmetallisierung wirkt sich der Phosphorgehalt nicht nachteilig aus. Zwar kann eine Kristallisation der amorphen Bereiche nach typischen Prozessen der Aufbau- und Verbindungstechnik wie z.B. Lötprozesse und nach Langzeittemperungen beobachtet werden. Diese haben haben keine negativen Auswirkungen auf wichtige Eigenschaften wie Scherfestigkeit der Nickelbumps auf den Aluminiumkontaktinseln. Es konnte sogar eine Verbesserung der Scherfestigkeit beobachtet werden.

Der Einfluss des Phosphors auf die Reaktion von Nickelbumps und Lot wurde diskutiert. Hierbei wurde die Mikrostruktur der Nickelbumps, die Nickeldiffusion und die Ni-Sn-Phasenbildung korreliert und ein Phasenbildungsmodell erstellt. Dieses Modell bezieht allerdings die Bildung anderer intermediärer Phasen wie die Ni_3P-Bildung nicht mit ein. Diese Ni_3P-Phase konnte unterhalb der Nickel-Zinn-Phase beobachtet werden und stellt eine zusätzliche Diffusionsbarriere für die Nickelatome dar. Auch der Zinngehalt im Lot spielt einen wesentliche Rolle für die Phasenbildung und wurde bei dem vorgestellten Modell nicht einbezogen. Trotzdem schaftt dieses Modell ein Grundverständnis der Phasenbildung für das System Ni/P-Bump/Lot in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt. Bisher widersprüchliche Literaturangaben lassen sich somit in Relation bringen und erklären.

Ein weiteres Ergebnis der vorgestellten Untersuchungen im Abschnitt 5 zeigt anhand von Konzentrationsprofilmessungen, dass Phosphor nicht nachweisbar in das Lot oder in die Ni_3Sn_4-Phase diffundiert, sondern im Ni/P-Bump verbleibt. Hierfür spricht auch die Bildung der Ni_3P-Phase unterhalb der Nickel-Zinn-Phase. Dadurch kommt es zur Phosphoranreicherung im Nickelbump, was zusätzlich im Anhang in den Bildern A24 und A25 anhand von Phosphorkonzentrationsmessungen verdeutlicht wird. Eine Gefahr der Phosphorversprödung des Lotes kann somit widerlegt werden.

Insgesamt betrachtet kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungen keinen nachteilige Wirkung des Phosphors sowohl im Nickelbump als auch für die Reaktion des Lotes gesehen werden.

7.2 Zuverlässigkeit der Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn63-Lot

Für die Kombination Ni/P-Bump und PbSn63-Lot kann in Bezug auf die Ablegierung der Unterbumpmetallisierung und die Haftfestigkeit des Lotes auf der Nickel-UBM eine hohe Zuverlässigkeit bis 150 °C experimentell bestätigt werden. Der Phosphor lagert sich schon bei der Reaktion von flüssigen PbSn63-Lot und festen Ni/P-Schicht während der Belotung unterhalb der Reaktionsschicht an, die als Ni_3Sn_4-Phase identifiziert wurde.

Für die Phasenbildung spielen Parameter wie die maximale Umschmelz- bzw. Löttemperatur und die Prozessdauer eine wichtige Rolle. Die Dicken der Ni_3Sn_4-Phase und des phosphorreichen Saums sowie die Ablegierraten steigen mit zunehmender Umschmelztemperatur. Die Zeitabhängigkeit des Phasenwachstums wird mittels einer Wurzelfunktion beschrieben. Hohe Umschmelz- bzw. Löttemperaturen werden daher als kritischer angesehen als längere Umschmelz- bzw. Lötzeiten bei niedrigen Temperaturen.

Für verschiedene Hochtemperaturlagerungsbedingungen wurde die Phasenwachstumskinetik untersucht. Die Reaktion von phosphorhaltigen und nichtphosphorhaltigen Ni-Schichten mit PbSn63-Lot wurde verglichen. Hierbei zeigte sich, dass einerseits der Phosphor im Ni/P-Bump verbleibt und andererseits diffusionshemmend auf die Nickeldiffusion wirkt. In allen Fällen lagen die Wachstumsraten für die Ni_3Sn_4-Phase wesentlich unter der mit nichtphosphorhaltigen Nickelschichten erreichten Wachstumsraten. Diese Ergebnisse sind um Größenordnungen geringer als vergleichbare mit der Kombination Kupfer-Metallisierung/PbSn63-Lot. Erst bei Auslagerung nahe dem Schmelzpunkt des PbSn63-Lotes kommt es zu signifikantem Phasenwachstum. Der Randbereich der Ni/P-Bumps wird stark angegriffen. Hier macht sich die durch den geringeren Phosphorgehalt bedingte Mikrostruktur gegenüber dem aus hauptsächlich amorphen Anteilen bestehenden Mittelbereich negativ bemerkbar.

Ein im Abschnitt 6.2 vorgestelltes Phasenwachstumsmodell gestattet eine vereinfachte Vorstellung der Reaktion der Nickelbumps mit PbSn63-Lot bei Hochtemperaturlagerungen.

7.3 Zuverlässigkeit der Kombination von Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot

Hochtemperaturlagerungen auch bei Temperaturen über die für die Aufbau- und Verbindungstechnik üblichen Werte von 150 °C wurden für die Kombination von 5 µm hohen Ni/P-Bumps und PbSn5-Lot durchgeführt. Hier zeigte sich für diese Kombination eine sehr hohe Reaktionsbeständigkeit bis 150 °C. Bei Auslagerungen bei einer Temperatur von 200 °C wurde ein stärkeres Ablegieren des Ni/P-Bumps unter Wachstum der Ni_3Sn_4-Phase wie auch des phosphorreichen Saumes, der als Ni_3P-Phase identifiziert wurde, beobachtet. Besonders kritisch ist der Randbereich des Ni/P-Bumps. Für Dauertemperaturen im Bereich 150 °C-175 °C z.B. beim Einsatz im Automobilbau ist die in dieser Arbeit untersuchte Kombination PbSn5 auf Ni/P-Bumps durchaus denkbar, wenn die Standardnickelbumpdicke entsprechend der Ablegierrate erhöht wird, z.B. auf Werte von mindestens 10 µm.

Durch die geringe Reaktionssschichtdicke nach dem Umschmelzen der PbSn5-Lotpaste spielt die Goldschicht der Ni/P-Bumps eine wichtige Rolle für die intermetallische Phasenbildung. Eine ternäre Au-Ni-Sn-Schicht wurde als Reaktionsschicht zwischen den Ni/P-Bumps und dem PbSn5-Lot identifiziert. Ein im Abschnitt 6.3 vorgestelltes Phasenbildungsmodell verdeutlicht die Vorgänge der Phasenbildung und des Phasenwachstums während der Hochtemperaturlagerung.

7.4 Zuverlässigkeit der Kombination von Ni/P-Bumps und SnAg3,5-Lot

Da bei zinnreicheren Loten für die Bildung und das Wachstum der Ni_3Sn_4-Phase mehr Zinn zur Verfügung steht, lagen die Wachstumsraten $k_{(Ni\text{-}Sn\text{-}Phase)}$ für die untersuchten Temperaturbereiche bei der Kombination Ni-P/SnAg3,5 immer über denen mit zinnärmeren PbSn-Loten. Auffällig war die Bildung einer metastabilen $NiSn_3$-Phase zwischen Ni_3Sn_4-Dendriten nach der Belotung.

Die richtige Wahl der Umschmelz- und Lötparameter, besonders der maximalen Umschmelz- bzw. Löttemperatur ist hier entscheidend für die Phasenbildung und damit für die Zuverlässigkeit. Hier sollten längere Zeiten bei niedrigen Löttemperaturen im Bereich von 250 °C-260 °C gegenüber höheren Umschmelz- bzw. Löttemperaturen verbunden mit kürzeren Profilzeiten bevorzugt werden.

Durch thermische Aktivierung setzte sich die metastabile $NiSn_3$-Phase durch Anreichung mit Nickel zu Ni_3Sn_4 um. Ein Phasenwachstumsmodell im Abschnitt 6.4 veranschaulicht diese Vorgänge. Die Wachstumsraten der Ni_3Sn_4-Phase für Temperungen bei 125 °C und 150 °C sind in Anbetracht des hohen Zinngehaltes relativ gering. Allerdings nimmt ab einer Temperatur von 150 °C das Phasenwachstum der Ni_3Sn_4-Phase wie auch der Ni_3P-Phase durch Konsumierung des Nickel aus dem Ni/P-Bump signifikant zu. Dadurch kam es zur vollständigen Umwandlung und Auflösung des ursprünglichen Ni/P-Bumps in beiden Bumpbereichen durch Bildungen einer unbekannten Ni-P-Sn-Phase.

Die in dieser Arbeit untersuchte bleifreie Kombination chemischer Ni/P-Bump und schablonengedrucktes SnAg3,5-Lot sollte wegen des hohen Phasenwachstums und der damit verbundenen hohen Ablegierrate der Unterbumpmetallisierung nicht bei Temperaturen über 150 °C eingesetzt werden. Andere übliche Metallisierungen wie Gold oder Kupfer sind aufgrund des noch stärkeren Phasenwachstums noch weniger für dieses Lot geeignet. Für einen Dauerbetrieb bei höheren Temperaturen muss in jeden Fall die Dicke der Ni/P-Bumps entsprechend der geplanten Lebensdauer des Lotkontaktes erhöht werden. Die Bumphöhe kann dabei mit Hilfe der Ablegierrate bestimmt werden.

Literaturangabe

1 D.W. Bergman:”Global Status of lead-free market trends and legislation in the elctronic industry”
3.Annual Semiconductor Packaging Symp. (Semicon West 2000), 2000, S. A1-A39

2 A.Z. Miric:”Bleifreie Lotlegierungen”
VTE 11(1999)5, S. 259-269

3 D. Schreiner:“Solder Materials”
Supplement to SMT (1998)7, S. 12-15

4 K. Gaffney; J. Poarch; D.Delaney:”Lead-free flip chip process development”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 129-133

5 M. Detert; T. Herzog; K.-J. Wolter; T. Zerna:“Screen printing placement and joining technologies with lead-free joining materials“
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 125-128

6 K. Seelig; J. Peek:”Step Soldering Aids “intrusive” Reflow”
www.aimsolder.com/techarticles/reflow.htm, Stand 08.10.1999

7 T. K. Hwa:“Pb free solder in Electronic packaging“
IME Singapore “News Link” 7(2000)3, S. 7-9

8 K.G. Snowdon; C.G. Tanner; J.R. Thompson:“Lead free soldering electronic interconnect: current status and future developments”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 1416ff

9 K. Seelig; D. Suraski:“The status of lead free solder alloys”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 1405ff

10 A.Z.Mric; A. Grusd: “Bleifreie Lotlegierungen”
Sonderdruck aus „productronic“ (1997) 11, S. 34-43

11 S.K. Kang; J. Horkans; et al:” Pb-free solder alloys for flip chip applications”
Proc. of 1999 Electronic Comp. and Techn. Conf (49th ECTC), S. 283-287

12 G. Baynham; D.F. Baldwin; et al:“Flip chip processing of lead-free solders and halogen free high density microvia substrates”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 1101ff

13 B. Huang; N.-C. Lee:“Lead free alternatives: an analysis of performance characteristics“
Proc. of 3. Intern. Conf. MicroMat2000, Berlin, S. 930 ff

14 F. Hua; Z. Mei; J. Glazer:“Eutectic Sn-Bi as an alternative to Pb-free solders“
Proc. of 1998 Electronic Comp. and Techn. Conf (48th ECTC), S. 277-283

15 S. Choe; W.W. So; C.C. Lee:“Low temperatur flux less bonding technique using In-Sn composite”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 114-118

16 L.E.Felton; C.H. Raeder; D.B. Knorr:“The properties of tin-bismuth alloy solder“
Journ. of Material (1993)7, S. 29-35

17 A. Preuß; B. Adolphi, W. Werner:“Benetztungsverhalten von eutektischem InSn-Lot“
Z. Metallkunde 85(1994)11, S. 796-800

18 A. Gemmler; W. Heck; M. Jordan; F. Sommer:“Entwicklung and Engineering bleifreier Lote für Mikrokontakte in der Flip-Chip-Technologie“
Werkstoffwoche´98, Band 1, Symp. 1; S. 41-46, Wiley-VCH, Weinheim

19 A.Butterfield; V. Visintainer; V. Goudarzi:” Lead free solder paste flux evaluation and implementation in personal communication devices”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 1420ff

20 J. S. Hwang: “Solder Materials”
Supplement (The Building Block) to SMT (1998)7, S. 16-19

21 T.A. Nguty; S. Budiman, D. Rajkumar; e t al:” Understanding the process window for printing lead-free solder pastes”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 1426ff

22 M. Hannemann; R. Schmidt:“Galvanic deposition of lead-free solders- investigations by the example of SnAg-alloys“
MicroMat’95, Berlin, 1995, Nov. 28-29

23 A. Arbor: „NCMS lead-free solder project final report“
www.ncms.org/3portfolio/1projectportfolio/pubs.htm, Stand 07/1997

24 T. Hayashi:“Research and developments in lead-free solder plating in Japan“
Proc. of SUR/FIN´99, S. 499-515

25 S. Arai; T. Watanabe:
“Microstructure of Sn-Ag alloys electrodeposited from pyrophosphate-iodide solution”
Mat. Trans. JIM 39(1998)4, S. 439-445

26 H. Ezawa; M. Miyata; S. Homna; et al.:”Eutectic Sn-Ag solder bump process for ULSI flip chip technology”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 1095ff

27 J. S. Hwang: „Promising lead-free solder alloys”
SMT (1999)10, S. 18-20

28 D.R. Frear; W.B. Jones, J.W. Morris, Z. Mei:”Alloy design options for improvement of the thermomechanical fatigue life of solder joints”
AMD-Vol.131/EEP-Vol.1, Manufac. Processes and Mat. Challenges in Microelectronic Packaging- ASME (1991), S. 1-9

29 G. Whitten:"Lead-free solder implementation for automotive electronics"
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 1410ff

30 E. Jung; K. Heinricht; J. Kloeser; et al:" Alternative solders for flip chip applications in the automotive environment"
Proc. of 1998 Electronic Comp. and Techn. Conf (48th ECTC), S. 82-91

31 M. H. Poech; T. Ahrens:"Möglichkeiten und Grenzen der Entwicklung von Weichlotlegierungen für Betriebstemperaturen bis über 200 °C"
DVS-Berichte, Band 182, (1996), S. 56-63

32 L. Dietrich, G. Engelmann; O. Ehrmann; H. Reichl: „Gold and gold-tin wafer bumping by electrochemical deposition"
Proc. of the 3. European Conf. on Electronic Pakaging Techn. (EuPac'98), Nürnberg, 1998, June 15-17,

33 G. Herrmann: *Handbuch der Leiterplattentechnik*
Band 3; Eugen Leuze Verlag, Salgau, 1993

34 M. Hannemann et al: *Lötbare Oberflächen für Leiterplatten*
1. Auflage, 1999, Eigenverlag TGBZ D. Zajitschek, Steinheim/Main

35 H. Reichl: *Direktmontage- Handbuch über die Verarbeitung ungehäuster IC´s*
Springer-Verlag, 1998

36 www.fabtech.org/features/tap/acticle.02.289.html, Stand 26.06.2001

37 J. Wolf; G. Chmiel; J. Simon; H. Reichl:" Solderbumping- a comparison of different technologies"
1994 ITAP & Flip Chip Proceedings, S. 105-110

38 L. Dietrich; J. Wolf; O. Ehrmann; H. Reichl: „Wafer bumping technique using electroplating for high-dense chip Packaging"
Intern. Symp. on Electronic Packag. Technology (ISEPT`98), 1998, Beijing, China, 1998

39 S. Watanabe; Y. Ihara; Y. Kitahara; T. Kobayashi; S. Wakabayashi:"Solder bump fabrication on wafers by electroplating process"
Proc. IEMT/IMC, 1997, S.110-115

40 K.-L. Lin; Y.C. Liu:
"Reflow and Properties of Al/Cu/Electroless Nickel/Sn-Pb solder Bumps"
IEEE Trans. on Advanced packaging 22(1999)4, S. 568-574

41 Z. Mei; P. Johnson; M. Kaufmann; A. Eslambolchi:
„Effect of electroless Ni/immersion Au plating parameters on PBGA solderjoint attachment reliability"
Proc. of IEEE Electronic Comp. And Technol. Conf. 1999, Las San Jose, 1999, S.125-134

42 J. Kloeser; et al:"Fine pitch stencil printing on Pb/Sn and lead-free solders for flip chip technology"
Proc. of 1997 Electronic Comp. and Techn. Conf (47th ECTC), S. 41 ff

43 K.-L. Lin; Y.-C Liu:"Manufacturing of Cu/electrolessNickel/Sn-Pb flip chip solder bumps"
IEEE Trans. on Adv. Packaging 22(1999)4, S. 575ff

44 K.-L. Lin; J.-T. Chang:
„The elemental interaction in the electrodeposited Pb-Sn/electrolessNi-P deposit/Al multilayer upon heat treatment"
Acta Metallurgica et Materialia 30 (1994), S. 559-564

45 S.-Y Jang; K.W. Paik: "Comparison of electroplated eutectic Sn/Bi and Pb/Sn solder bumps on varius UBM systems"
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Techn. Conf (50th ECTC), S. 64-68

46 www.ksw-microtec.de/home/content/d03.html Stand 06.07.2001

47 E. Jung; P. Kasulke; R. Giebler; et al:„The influence of NiSn intermetallics on the performance of flip chip contacts using a low cost electroless nickel bumping approach"; Fraunhofer IZM Proceedings; 95/96; 1996; Seite 36.2 – 36.12

48 A. Ostmann, J. Kloeser, H. Reichl:"Implementation of a Chemical Wafer Bumping Process",
Proc. IEPS Conference, San Diego 1996, pp.354-366

49 J. Kloeser, A. Ostmann, J. Gwiasda, F. Bechthold, E. Zakel, H. Reichl:"Low cost flip chip technologies based on chemical nickel bumping and solder printing"
Proc. 29th Intern. Symp. On Microelectronics, Minneapolis, Oct. 6-10, 1996

50 J. Kloeser; E. Jung; K. Heinricht ;et al: „Reliability investigations of Sn/Pb and lead free solders for flip chip technology"
Proceedings of Pan Pacific Microelectronics Symposium and Tabletiop Exhibition, Mauna Lani (USA); Feb. 10-13; 1998; Seite 49.0- 49.10

51 H. Mishina; H. Okada; H. Nakamura:"A new technology of sceen printing method to solder bump forming application"
Proc. IMC, 1996, Seiten 231-236

52 A.F.J. Baggermann: *Technology and Reliability of TAB and Flip-Chip Interconnects*
Dissertation, Philips Electronics N.V., 1998

53 Y.C. Chan; P.L. Tu; C.W. Tang; K.C. Hung; J.K.L. Lai: "Reliability studies of μBGA solder joints-effect of Ni-Sn intermetallic compound"
IEEE Trans. on Advanced Packaging 24(2001)1, S. 25-31

54 P. Backus; K. Johla; D. Metzger; H.J. Schreier: "Investigations on brittle fracture of BGA Assemblies on electroless Nickel/Immersion Gold Surface Finishes"
Trans IMF,78(2000)2, S. B12-B14

55 H.K. Kim; K.N.Tu:"Kinetic analysis of solder reaction between eutectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening"
Proc. of the American Physical Soc. 53(1996)23, 16027-16034

56 P.E. Davis; M.E. Warwick; P.J. Kay:
"Intermetallic compound growth and solderability"
Plating and Surface Finishing 69(1982)9, S. 72-76

57 P.T. Vianco; A.C. Kilgo; R. Grant: "Intermetallic compound layer growth by solid state reactions between 58Bi-42-Sn solder and copper"
Journal of Electronic Materials, Vol. 24, No. 10, 1995; S. 1493–1505

58 D.S. Dunn; T.F. Marinis; W.M. Sherry; C.J. Willians:
"Dependence of Cu/Sn and Cu/60Sn-40Pb solder joints strength on diffusion controlled growth of Cu3Sn and Cu6Sn5"
Electronic Packaging Materials Science/ Mat. Research Soc. Symp. Proc. (1985), S. 129ff

59 P.T. Vianco; P.F. Hlava; A.C. Kilgo:
"Intermetallic compound layer formation between copper and hot-dipped 100In, 50In-50Sn, 100Sn and 63Sn37Pb coatings"
Journal of Electronic Materials 23(1994)7, S. 582-594

60 S. Däbritz; D. Bergner; V. Hoffmann:
„Phase growth between copper and different tin solders"
Defect and Diffusion Forum 143-147(1997), S. 579-584

61 A.C.K. So; Y.C. Chan; J.K.L. Lai:
"Aging studies of Cu-Sn Intermetallic compounds in annealed surface mount solder joints"
Transaction on components, packaging and manuf. Technology part B, 20 (1997)2, S. 161-166

62 R.O. Carlson; H.H. Glascock; H.H. Webster, C.A. Neugebauer: "Thermal Expansion Mismatch in Electronic Packaging"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 40 (1985), S. 177 ff

63 S.-W. Chen; Y.-W. Yen:
„Interfacial reaction of Ag-Sn/Cu couples"
Journal of Electronic Materials 28(1999)11, S. 1203-1208

64 C.R. Kao:
"Microstructures developed in solid-liquid reactions: using Cu-Sn reaction, Ni-Bi reaction and Cu-In reaction as example"
Materials Science and Engineering A238 (1997), S. 196-201

65 T. Lui; D. Kim; D. Leung:"High Sn solder reaction with Cu metallization"
Scripta Materialia 35 (1996)1; S. 65-69

66 E. Zschech:*Bondkontakte*; Akademie-Verlag, Berlin, 1990

67 B. Michel; T. Winkler; J. Auersperg; H. Reichl:“Mechanical Stresses and the Reliability of Microsystems“
9th Mediterranean Electronical Conf. (MELECON’98), Tel Aviv (Israel), May 18-20, 1998

68 J. Wilde:“Influence of Packaging Materials on the Solder Joint Reliability of Chip Scale Package Assemblies”
Proc. Intern. Symp. On Advanced Packaging Materials, Chateau Elan, Braselton, Georgia, USA, 14-17. März, 1999, S. 144-149

69 T.B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*
2. ed. Vol 1-3, ASM International, 1990

70 G. Grossmann; L. Weber:”Metallurgical Considerations for Accelrates testing of soft solder joints”
IEEE Transa. on Comp., Packaging and Manuf. Technol. Part C, 20(1997)3, S. 213-218

71 H. Oppermann, R. Kalicki, S. Anhöck, et al.: „Reliability investigations of hard core solder bumps using mechanical palladium bumps and SnPb solder”
Proceedings of the 3rd 1999 IEMT/IMC Symposium on „Microelectronics Packaging Innovation for the New Century“, April 21-23, 1999, Sonic-City – Omiya, Tokyo, Japan. pp 386-391

72 A. Zribi; R.R. Chromik; R. Presthus; J. Clum et al.: “Solder Metallisation Interdiffusion in Microelectronic Interconnects”
Proc. of 1999 Electronic Comp. and Techn. Conf (49 th ECTC), S. 451-457

73 P. S. Teo; Y.-W. Huang; C.H. Tung; Micheal Raj Marks; T. B. Lim:
“Investigations of Under Bump Metallization Systems for Flipchip Assembly”
Proc. of 2000 Electronic Comp. and Technol. Conf. 2000 (50 Th ECTC), Las Vegas, 2000, S. 33-39

74 S. Jang; K.W. Paik: “Eutectic Sn/Pb solder Bump and Under Bump Metallurgy: Interfacial Reactions and Adhesion”
Soldering and Surface Mount Technology; 10/3; 1998; S. 29-37

75 D.R. Frear; W.B. Jones, J.W. Morris, Z. Mei:”Alloy design options for improvement of the thermomechanical fatigue life of solder joints”
AMD-Vol.131/EEP-Vol.1, Manufac. Processes and Mat. Challenges in Microelectronic Packaging- ASME (1991), S. 1-9

76 J. Kloeser; E. Zakel; F. Bechthold; H. Reichl:“Reliability investigations on fluxless flip chip interconnections on green tape ceramic substrates“
Proc. of 1995 Electronic Comp. and Techn. Conf (45th ECTC),

77 C.W. Allen; M.R. Fulcher; A.S. Rai et al:“A study of intermetallic compound development in Nickel-Tin interfacial zones”
Mat. Res.Soc. Symp.Proc. Vol.40, 1985, S. 139ff

78 W. K. Choi; H.M. Lee:
"Effect of the Nickel layer thickness and soldering time on the intermetallic compound formation at the interface between molten Sn-Ag3,5 and Ni/Cu substrates"
Jour. of Electronic Materials; Vol. 28 (1999)11, S. 1251-1256

79 C. Zhang; J.-K. Lin; L. Li:"Thermal fatigue properties of lead-fee solders on Cu and NiP under bump metallurgies"
Proc. of 2001 Electronic Comp. and Techn. Conf (49 th ECTC), electronic version

80 D. Olsen; R. Wright; H. Berg:
"Effects of intermetallics on the reliability of tin coated Cu, Ag and Ni parts"
Proc. Of the 13th ann. Reliability Physics Symp. 1975, S. 80-86

81 K. Tateyama; S. Honma; H. Yamada; et al: "Barrier Metals for Use With High Melting Point Solder Bumps in Flip-Chip Interconnection"
Proceedings of the 9th International Microelectronics Conference; Omiya (Japan); April 24-26; 1996; S. 318-323

82 W. K. Choi; H.M.Lee:
"Effect of the Nickel layer thickness and soldering time on the intermetallic compound formation at the interface between molten Sn-Ag3,5 and Ni/Cu substrates"
Jour. of Electronic Materials; Vol. 28 (1999)11, S. 1251-1256

83 P.W. Dehaven: „The reaction kinetics of liquid 60/40 Sn/Pb with copper and nickel: a high temperature x-ray diffraction study"
Electronic Packaging Material Science, 1985, S. 123-128

84 H.N. Keller:
„Solder connection with a Ni barrier"
IEEE Transaction on components, hybrids and manuf. Technology CHMT-9(1986)4, S. 433-439

85 P.J. Kay; C.A. Mackay:
"The growth of intermetallic compounds on common basis materials coated with tin and tin-lead alloys"
Trans. Inst. Mat. Fin., Vol. 54 (1976), S. 68 ff

86 C.-Y. Lee; K.-L. Lin: „Bonding fracture mechanisms betwen Sn-Pb solder and electroless nickel-alloy deposits"
Advances in Electronic Packaging 1995. Proc. of the Internat. Electr. Packaging Conf. Interpack'95; Vol. XVI+1320, S. 1081-1099

87 J.W. Jang; P.G. Kim; K.N. Tu; D.R. Frear; P. Thompson:"Solder reaction-assisted crystallization of electroless Ni-P under bump metallization in low cost flip chip technology"
J. of Applied Physics 85(1999)12; S. 8456-8463

88 R. Rörgren; P.-E. Tegehall, P. Carsson: „Reliability of BGA Packages in an automotive environment"
http://extra.ivf.se/ngl/E-BGA/ChapterE3.htm, Stand 09.01.2002

89 www.empf.org/html/empfasis.htm; Stand 01.12.1999

90 B. Houghton:"Results of BGA tensile testing with alternative PWB finishes"
www. pcfab.com/db_area/archive/2001/0110/houghton.html; Stand 19.12.2001

91 C.-Y. Lee; K.-L. Lin:"The interaction kinetics and compound formation between electroless Ni-P and solder"
Thin Solid Films 249(1994), S. 201-206

92 T.Y. Pan; H.D. Blair; J.M. Nicholson; S.-W. Oh:"Intermetallic compound formation of Sn/Pb, Sn/Ag and Sn solders on Ni substrates from the molten stage and its growth during aging"
Advances in Electronic Packaging 19-2(1997), S. 1347-1355

93 H.D. Blair; T.-Y. Pan; J.M. Nicholson:
„Intermetallic compound growth on Ni, Au/Ni, and Pd/Ni substrates with Sn/Pb; Sn/Ag, and Sn solders"
Proc. Of IEEE Electronic Comp. And Technol. Conf. 1998, S.259-267

94 W.G. Bader: "Dissolution of Au, Ag, Pd,Pt,Cu and Ni in a Molten Tin-Lead Solder"
Welding Research Supplment; 1969; S. 551-557

95 S.K. Kang; D.Y. Shih; K. Fogel; P. Lauro et al:"Interfacial reaction studies on lead(Pb)-free solder alloys"
Proc. of 2001 Electronic Comp. and Techn. Conf (51 th ECTC), electronic version

96 W.J. Tomlinson; H.G. Rhodes:
"Kinetics of intermetallic compound growth between Nickel, electroless Ni-P, electroless Ni-B and tin at 453-493 K"
Journal of Materials Science 22(1987), S. 1769-1772

97 www.ipc.bas.bg/SEL_PUB2.html; Stand 19.12.2001

98 H. Kreye; F. Müller; K. Lang; et al: Struktur und Umwandlungsverhalten von nanokristallinen Nickel-Phosphor-Legierungen
Z. Metallk. 86(1995)3, S. 184-189

99 F. Müller: *Herstellung, Mikrostruktur und Eigenschfaten von außenstromlos abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten mit naonokristallinem Aufbau*
Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 427, VDI-Verlag, 1995

100 H.-G. Schenzel; H. Kreye: Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von chemisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten
Galvanotechnik 81(1990)5, S. 1655-1658

101 www.finishing.com/1600-1799/1698.html; Stand 19.12.2001

102 www.finishing.com/3000-3199/3045.html; Stand 19.12.2001

103 K.L. Lin; C.-L. Chen:„The interactions between In-Sn solders and an electroless Nickel deposit upon heat treatment"
Journal of Materials Science: Materials in Electronics 7(1996), S. 397-401

104 S. Storchheim; J.L. Zambrow; H.H. Hausner:"Solid State bonding of Aluminum to Nickel"
Journal of Metals (1954)2, S. 269 ff

105 F.M. d'Heurle; R. Ghez: "Reactive diffusion in a prototype system: nickel-aluminum, I. non-constant diffuion coefficient"
Thin Solid Fims (1992)215, S.19-25

106 M.M.P. Janssen; G.D. Rieck:"Reactive diffuion and Kirkendall effect in the nickel-aluminum system"
Transaction of the Metallurgical Soc. Vol. 239 (1967), S. 1372 ff

107 L.S. Castlemann; L.L. Seigle:„Layer growth during interdiffusion in the Aluminum-Nickel Alloy system"
Transaction of the Metallurgical Soc. Vol. 212 (1958), S. 589 ff

108 J.C. Liu; J.W. Mayer; J.C. Barbour:"Kinetics of $NiAl_3$ and Ni_2Al_3 phase growth of lateral diffusion couples"
Journal of Applied Physics 64 (1988)2; S.656 ff

109 P.G. Kim; K.N. Tu:"Morphology of wetting reaction of eutectic SnPb solder on Au foils"
J. Appl. Physics 80(1996)7, S. 3822-3827

110 S.J. Muckett; M.E. Warwick; P.E. Davis: "Thermal Aging Effects Between Thick-Film Metallisations and Reflowed Solder Creams"
Plating and Surface Finishing; January 1986; S. 42-50

111 A. Fox; M.E. Davis; P.R. White; et al: "The effect of gold-tin intermetallic compound an the low cycle fatigue behavior of copper alloys C72700 and C17200"
IEEE transactions on components, hybrids and manufacturing technology; Vol. 9; No. 3; 1986; S. 272-278

112 A.M. Minor; J.W. Morris: "Growth of a Au-Sn Intermetallic Compound on Solder-Substrate Interface after Aging"
Metallurical and Materials Transactions A; Vol 31A; 2000; S. 798-800

113 S. Anhoeck, H. Oppermann, et al:"First investigations.of Au/Sn alloys on different end-metallizations"
Third European Conference on Electronic Packaging Technology (Eupac 98), Nürnberg, 15-17 June, 1998, S. 43

114 Wolfgang Riedel:*Funktionelle chemische Vernickelung*
Eugen Leuze Verlag, Saulgau, 1989

115 www.mvt.be/Frames/FrameBody/GR.html; Stand 27.11.00

116 www.thomasregister.com/olc7electro-coating/kani.html; Stand 27.11.00

117 www.hasylab.desy.de/facility/experimental_stations/E1_FLIPPER_II.html; Stand 27.11.00

118 esapub.esrin.esa.it/bulletin/bullet89/chamb89.htm; Stand 27.11.00

119 www.chrome-plating.com/kani.htm; Stand 12.12.2001

120 D. W. Baudrand: Trends in Electroless Nickel Plating... and a look at the future
Plating and Surface Finishing 1983, 12, S. 24-26

121 S. John; N.V. Shanmugham; B.A. Shenoi: Low Temperature Autocatalytic (Electroless) Nickel Plating Process
Metal Finishing 4/1982, S. 47-52

122 A.T. El-Mallah; M.H. abbas; M.M. Nasser et al: Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorous-Boron Alloys; Part II: Some Practical Aspects
Metal Finishing 7/1993; S. 47-50

123 W. Machu; S. El-Gendi:„Einfluß von Schwermetallsalzen auf den Glanz und die Abscheidungsgeschwindigkeit bei der stromlosen Abscheidung von Nickel“
Metalloberfläche, Jahrgang 13; Heft 4, 1959; S. 97-103

124 H. Wiegand; K. Schwitzgebel:“Eigenspannungen, Kristallitgröße und Textur in galvanischen und chemischen Nickelschichten und ihr Zusammenhang mit mechanischen und technologischen Werkstoffkennwerten“
Metall, Jahrgang21; Heft 10, 1967; S. 1027-1037

125 M.E. Browning: *Plating and Electroplating*
in Metals Handbook-ASM, Vol. 5

126 G. Schmidt; H. Resch:“Untersuchung zur kontinuierlichen Korrektur der wichtigsten Bestandteile bei der chemischen Vernickelung“
Fertigungstechnik und –betrieb Jahrgang 28, Heft 10, 1978, S. 624-625

127 V. Holpuch; J.Vitek:“Fluoroboratelektrolyt für die kathodische Abscheidung einer Ni-P-Legierung“
Galvanotechnik; Jahrgang 81; Heft 9, 1990, S. 3112-3116

128 B. Lelental:”Catalysis in Nickel Electroless Plating”
Journal of Electrochemical Soc. Jahrgang 122, 1975, S. 486-490

129 J.W. Severin; R. Hokke; H. van der Wel; G. de With:”A Study in Surface Chemistry during the Initial Stage of Electroless Ni(P) Deposition on Alumina”
J. Electrochem. Soc. Vol. 140, Heft 3, 1993, S. 682-687

130 www.icinterconnect.com/Products&Services/E-Ni/nickel.htm, Stand 16.07.2001

131 A.Wichmann:“Leiterplattenoberfläche chemisch Nickel/Gold“
Galvanotechnik 85 (1993)6, S. 2013-2019

132 K.M. Gorbunova; A.A. Nikiforona:“The electrochemical characteristics of nickel during its reduction by hypophosphite”
Zach. Met. 1(1965), S. 63-69

133 R.J. Klein Wassink: *Weichlöten in der Elektronik*
Eugen Leuze Verlag, Salgau, 1984

134 A.M.T. van der Putten; J.W.G. de Bakker:”Geometrical Effects in the Electroless Metallization of Fine Metal Patterns”
J. Electrochem. Soc. Vol. 140, Heft 8, 1993, S. 2221-2228

135 H. Honma; H. Watanabe; T. Kobayashi:”Direct Nickel Plating on Aluminum Substrate for Microbump Formation”
J. Electrochem. Soc. Vol. 141, Heft 7, 1994,S. 1791-1795

136 M.H. Watanabe:”Fabrication of nickel microbumps on aluminum substrateusing electroless nickel plating”
Proc. of the Printed Circuit World Convention VII, Basel Mai 1996, S. 231-236

137 H. Deng; P. Moller:”Effect of the substrate surface morphology on the porosity of electroless Nickel coatings”
Trans. Inst. Metal Finishing 71(1993)4, S. 142-148

138 http://www.caswellplating.com/frames.php?bottom=/zincate.htm, Stand 11.01.2002

139 http://www.pb.izm.fhg.de/avt/generator.fcg?LOC=/050_download/EN_Present_electro01&LANG=ENGLISCH&STYLE=ST_DEFAULT, Stand 09.01.2002

140 http://www.pb.izm.fhg.de/avt/generator.fcg?LOC=/050_download/EN_Speci_electro01&LANG=ENGLISCH&STYLE=ST_DEFAULT, Stand 09.01.2002

141 M. Paunovic: “Kinetics and Mechanism of electroless metal deposition”
http://www.research.ibm.com/journal/rd/425/osullivan.txt, Stand 01.01.2002

142 M. Paunovic:”Electrochemical Aspects of electroless Nickel Deposition”
Plating and Surface Finishing, Feb. 1983; S. 62-66

143 D.A. Luke:”Nickel-Phosphorus electrodeposits”
Trans IMF 64(1986), S. 99-104

144 K.A. Holbrook; P.J. Twist:
Plating 56(1969), S.523ff

145 G. Salvago; P.L. Cavallotti:”Characteristics of the Chemical Reduction of Nickel Alloys with Hypophosphite”
Plating; 1972; Heft 7; S. 665-671

146 P. Cavallotti; G. Salvago:”Studies on chemical reduction of Nickel and cobalt by hypophosphite, part II: characteristics of the process”
Electrochim. Metal. III, Vol. 3 1968, S. 239-266

147 O.O. Schaus; R.J. Gale; W. H. Gauvin:”Nickel Plating Baths, part I: study of the cathode Reactions”
Plating Jahrgang 8; 1971; S. 801-804

148 J.E.A.M. van den Meerakker
J. Appl. Electrochem. 11(1981), S. 395 ff

149 J. Bielinski:“Chemisch Nickel: Untersuchungen zur Optimierung von Lösungen zur chemischen Vernickelung; Teil 3: Wirkmechanismus der inhibierenden Zusätze“
Metalloberfläche 38(1984)1, S. 20-26

150 K.M. Gorbunova; A.A. Nikiforona: *Physicochemical Principles of Nickel Plating*
Akademiya Nauk SSSR; Institut Fizicheskoi Khimii; übersetzt und publiziert von Israel Program for Scientific Translations Jerusalem 1963

151 K.-H. Pietsch: *Untersuchungen zum Wachstum und zur anodischen Auflösung von chemisch reduktiv abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten*
Dissertation, Berlin, 1992

152 H. Kreye; H.-G. Schenzel; J. Vanhumbeeck; G. Ide:“Elektrolytisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierungen“
Metalloberfläche 44(1990)2, S. 63-66

153 H.-G. Schenzel; H. Kreye:“Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von chemisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten“
Galvanotechnik 81(1990)5, S. 1655-1658

154 N. M. Martyak; J.E. McCaskie:“Die Electrochemie von Lösungen für das chemische Vernickeln“
Galvanotechnik 88 (1997)7, S. 2222-2228

155 N. Krasteva; V. Fotty; S. Armyanov:”Thermal Stability of Ni-P and Ni-Cu-P amorphous alloys”
J. Electrochem. Soc. 141(1994)10, S. 2864-2867

156 R. Oberle:”Influence of Nucleation on the Crystallization Behavior of Electroless Nickel-Phosphorous Alloys”
Symp. on Electrochemical Synthesis and Modification of Materials,1997, S. 457-462

157 H. Kreye; R. Gutmann:“Ni-P Mikrostruktur und Verschleißbeständigkeit von Nickel-Phosphor-Schichten mit niedrigem Phosphorgehalt“
Metalloberfläche 47 (1993)8, S. 387-391

158 T. Spann: *Ein Beitrag zur Beschreibung von Diffusionprozesses in den Dünnschichtsystemen Cu/Ni/Au und CuSn6/Ni/Au*
Diss. TU Bergakademie Freiberg, 1996

159 W. Klement; R.H. Willens, P. Duwez:
Nature; 187(1960), S. 869 ff

160 R. Willnecker, K. Wittmann, G.P. Görler:
Jour. Non-cryst. Solids 156-158(1993), S. 450 ff

161 S. Steeb: *Glasartige Metalle*
Kontakt&Studium, Band 290, Werkstoffe; Expert-Verlag 1990

162 J. Jing; U. Gonser; H.-G. Wagner:“Differential-scanning calorimetry and Mössbauer study of phase separation in amorphous Ni-Pd-P alloys“
Z. Metallkunde 78(1987)11; S. 767-769

163 H. Sawai; T. Kanamori; I. Koiwa; el al:“A study on the low energy consumption thermal head using electroless Ni-W-P alloy films as heating resistors“
J. Electrochem. Soc. 137(1990)11; S. 3653-3659

164 K. Masui:“Heat induced structural changes in electroless Ni-B alloys“
Metal Finishing (1986)9; S. 33-35

165 H. Xie; B.Zhang; Q. Yang:“Preparation, structure and corrosion properties of electroless amorphous Ni-Sn-P alloys“
Trans. IMF 77(1999)3; S. 99ff

166 H. Matsuda; S. Yae; T. Iwagishi; H. Matsuo:“Development of electrolessly deposited nano Fe-P Films“
Trans. IMF 76 (1998)6, S. 241-243

167 N. Krasteva; V. Fotty; S. Armyanov: “Thermal stability of Ni-P and Ni-Cu-P amorphous alloys“
J. Electrochem. Soc. 141(1994)10; S. 2864-2867

168 P. Chaudhari; D.Turnbull: “Structure and properties of metallic glasses”
Science 199(1978)1, S. 11-21

169 W. Schatt: *Einführung in die Werkstoffwissenschaften*; 6. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig; S.111 ff

170 S.C. Mehta; D.A. Smith; U. Erb:„Study of grain growth in electrodeposited nanocrystalline nickel-1.2 wt.-% phosphorus alloys“
Materials Science and Engineering A204 (1995); S. 227-232

171 H.E. Kissinger: „Variation of Peak Temperature with Heating rate in Differential Thermal Analysis“
Journal of research of the National Bureau of Standards 57(1956)4, S. 217ff

172 H. Kreye; R. Gutmann: „Ni-P: Mikrostruktur und Verschleißbeständigkeit von Nickel-Phosphor-Schichten mit niedrigem Phosphorgehalt“
Metalloberfläche 47(1993)8; S. 387-391

173 N.M. Martyak; S. Wetterer; L. Harrison; M. McNeil:“Annealing Behavior of electroless nickel coatings“
Metal Finishing (1994)6; S. 111-116

174 E. Wachtel; I. Bakonyi; J. Bahle et al:“Magnetic susceptibility and DSC study of the crystallization of melt-quenched Ni-P amorphous alloys“
Materials Science Eng. A133(1991), S. 196 ff

175 Z.F. Dong; Y.H. Ma; K. Lu: „Crystallization Process and thermal stabiliteis of the melt-spun amorphous $Ni_{100-x}P_x$ (x=16,0-20,0 at.-%) alloys“
Scripta Metallurgica et Materials 31(1994)1; S. 81-86

176 T. Osaka; M. Usuda; I. Koiwa; H. Sawai: „Effect of phosphorous content on the magnetic and electric properties of electroless Ni-P- film after heat treatment“
Jap. Jour. of Applied Physics 27(1988)10; S. 1885-1889

177 H. Kreye; H.-G. Schenzel; J.C. Puippe; et al
Metalloberfläche 44(1990), S. 63-66

178 H. Kreye, H.-H. Müller, T. Petzel: „Aufbau und thermische Stabilität von chemisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten“
Galvanotechnik 77(1986)3, S.561-567

179 G. Petzow: *Metallographisches Ätzen*; Gebr. Bornträger, Berlin/Stuttgart, 1976

180 K.-L. Lin; P.-J. Lai:“The crystallization of an electroless Ni-P-deposit“; Jour. Electrochem. Soc. 136(1989)12, S. 3802 ff

181 K. Sevugan; M. Selvam; K.N. Srinivasan; et al:“ Effect of Agitation in Electroless Nickel deposition“
Plating and Surface Finishing(1993)3; S. 56-58

182 W. Kleber et al: *Einführung in die Kristallographie*
Verlag Technik GmbH, 1990, 17. Auflage

183 H. Schumann: *Metallographie*; 13. Auflage, Deutascher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991, S.158 ff

184 W.F. Hemminger; H.K. *Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse*
Springer Verlag, 1989

185 DIN 51007 „Differenzthermoanalyse“, Juni 1994

186 E. Lanzoni; G. Poli; G. Centi:“Influence of composition on the thermal behavior of the chemically deposited nickel-phosphorous alloys“
J. Thermal Analysis 29(1984), Seiten 701-710

187 DIN 8526 „Prüfung von Weichlotverbindungen, Scherbeanspruchung“

188 K.-H. Thomas; M.Merkel: *Taschenbuch der Werkstoffe*
4. Auflage; Fachbuchverlag Leipzig, 1994

189 DIN EN ISO 6507-3 “Härteprüfung nach Vickers”

190 N.N.: “Hochleistungslotpasten für Sceenprint; fine-und superfinepitch SMD-technik“
http://www.mbr.ch/almit_aufsatz-paste.htm, Stand 05.06.2001

191 J.H.Lau: *Solder Joint Reliability*
Van Nostrand Reinhold, 1991, New York

192 R.J. Klein Wassink: *Soldering in Electronics*
2. ed.; Electrochemical Publ. Ltd., 1989

193 A. Preuß: *Untersuchungen zum flussmittelfreiem Benetzen von eutektischem Zinn-Blei-Lot auf Kupferdünnschichten*
Dissertation TU Dresden, 1992

194 A. Bondi: “The speading of liquid metals on solid surfaces” in
Surface chemistry of high-energy substances”
Shell development Comp., California, 1952, S.417

195 M. Frohberg: *Thermodynamik für Metallurgen und Werkstofftechniker*
Verlag für Grundstoffind. Leipzig, 1980

196 K. Hauffe: *Reaktion in und an festen Stoffen*
Springer Verlag Berlin, 1955

197 N. F. Laschko; S.W. Laschko: *Metallurgische Prozesse beim Löten*
(kontaktnuije metallurgitscheskije prozessui pri paikje)
Verlag Metallurgija, Moskau, 1977

198 H. Krautz: *Untersuchungen zur Phasenbildung im Dünnschichtsystem Kupfer-Aluminium*
Diss. TU Dresden, 1990

199 J. V. Naidich: „The wettability of solids by liquid metals“ in
Progress in surface and membrane science, 14(1981), Academic Press

200 L. Kowalke: *Ausgewählte werkstoffwissenschaftliche Aspekte des Kontaktsystems Cu/Au-LSn5 unter Berücksichtigung der Anforderungen der Flip-Chip-Kontaktierung*
Diss. TU Dresden, 1986

201 F. Delannay et al.
J. Mat. Sci. 22(1987)1

202 I.A. Aksay:
J. Phys. Chemistry 72(1974) S. 1178ff

Anhang

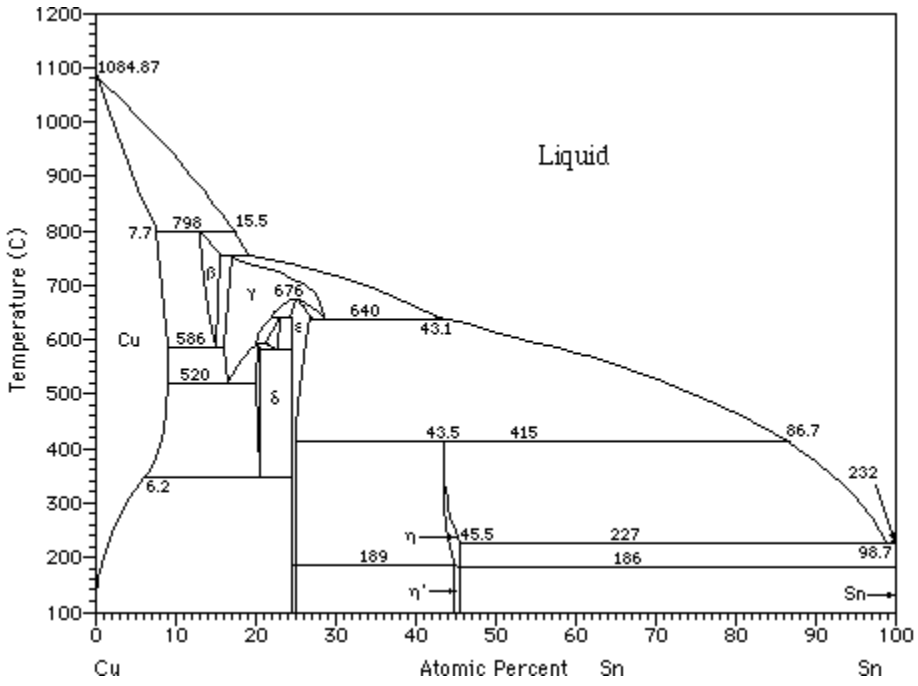


Bild A1: binäres Phasendiagramm Kupfer-Zinn /69/

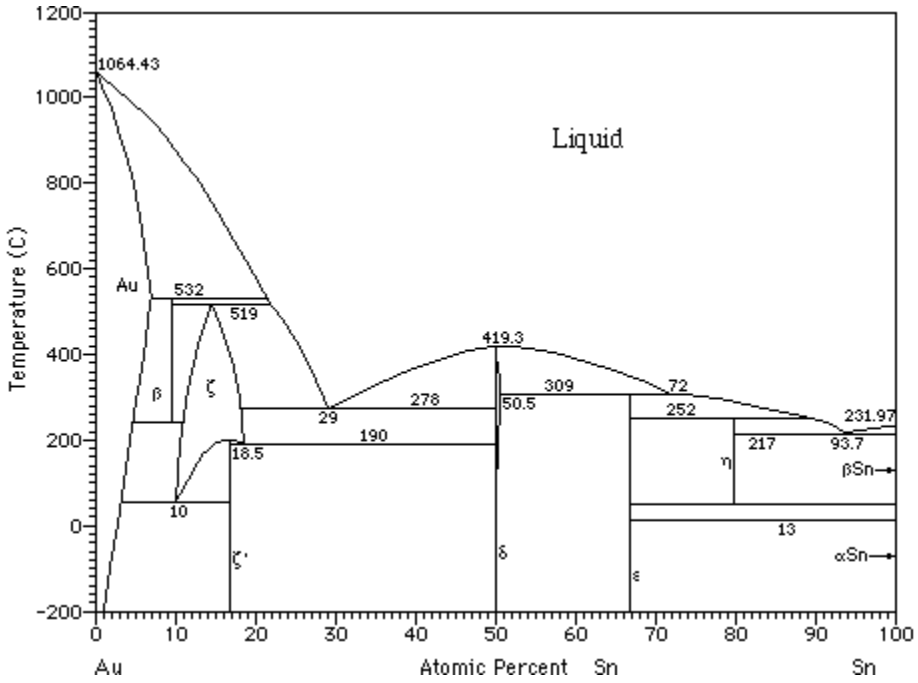
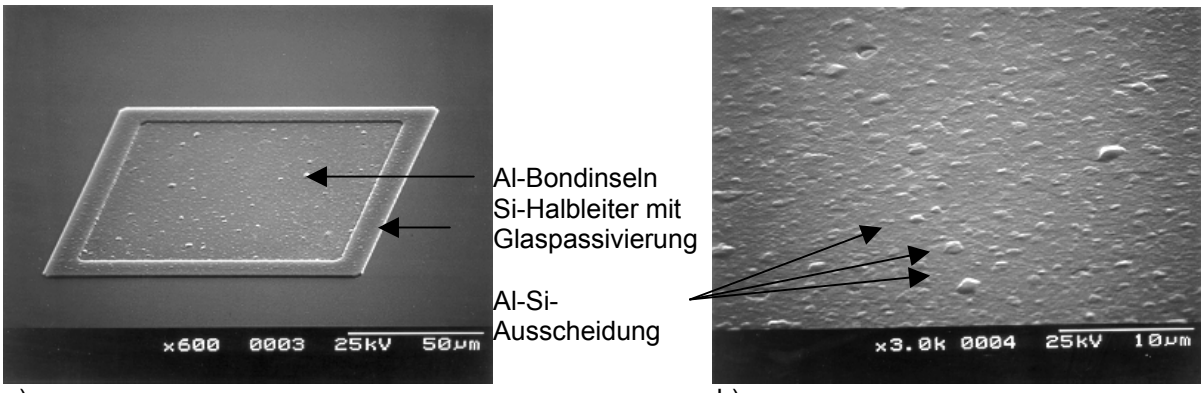
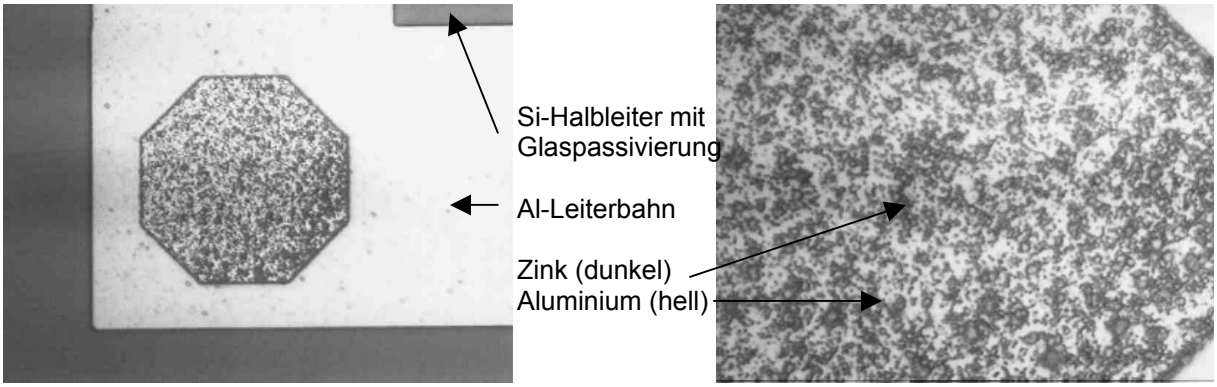


Bild A2: binäres Phasendiagramm Gold-Zinn /69/



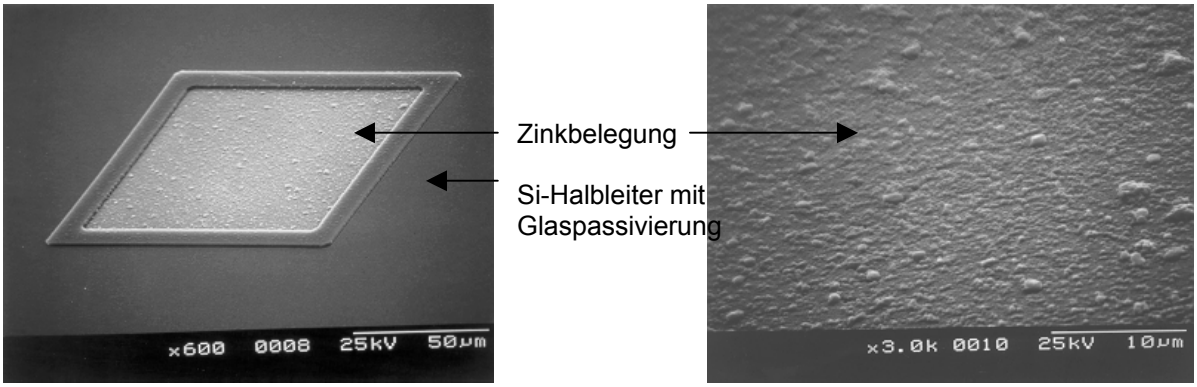
a) b)

Bild A3: REM-Aufnahme Aluminium-Kontaktfläche
a) Übersicht, b) Detailaufnahme



a) b)

Bild A4: nicht ausreichende Zinkbelegung bei einer Aluminium-Kontaktfläche
a) Überblick; b) Detailaufnahme



a) b)

Bild A5: REM-Aufnahmen der zinkataktivierten Aluminium-Oberfläche
a) Übersicht; b) Detailaufnahme der Oberfläche

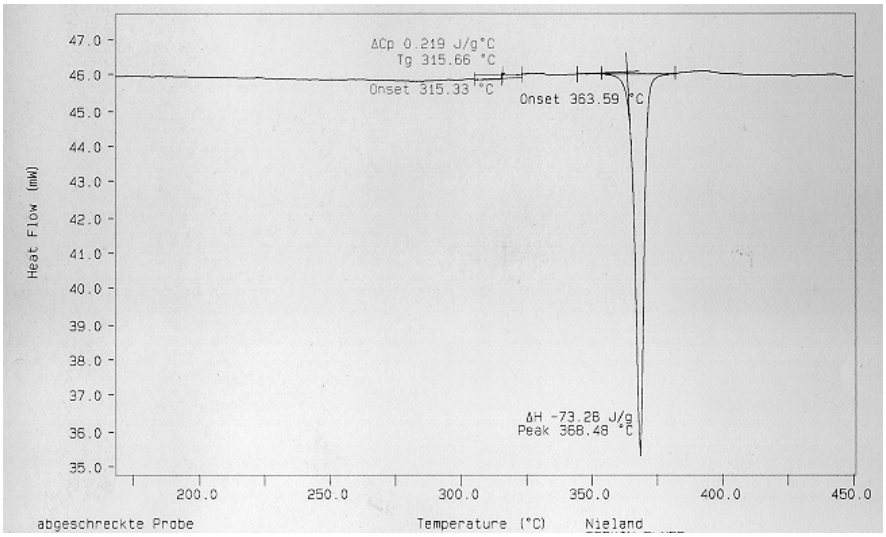


Bild A6: DSC-Diagramm einer $Ni_{80}P_{20}$-Legierung; Darstellung des Wärmestroms (engl. heat flow) als Funktion der Temperatur (eng. temperature)
(Herstellung durch Schmelzabschreckung an der TU Chemnitz, Fachbereich Physik)

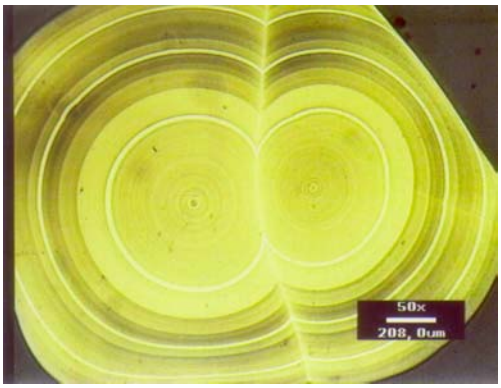


Bild A7: Ni/P-Korn, geätzt, für TMA-Messung

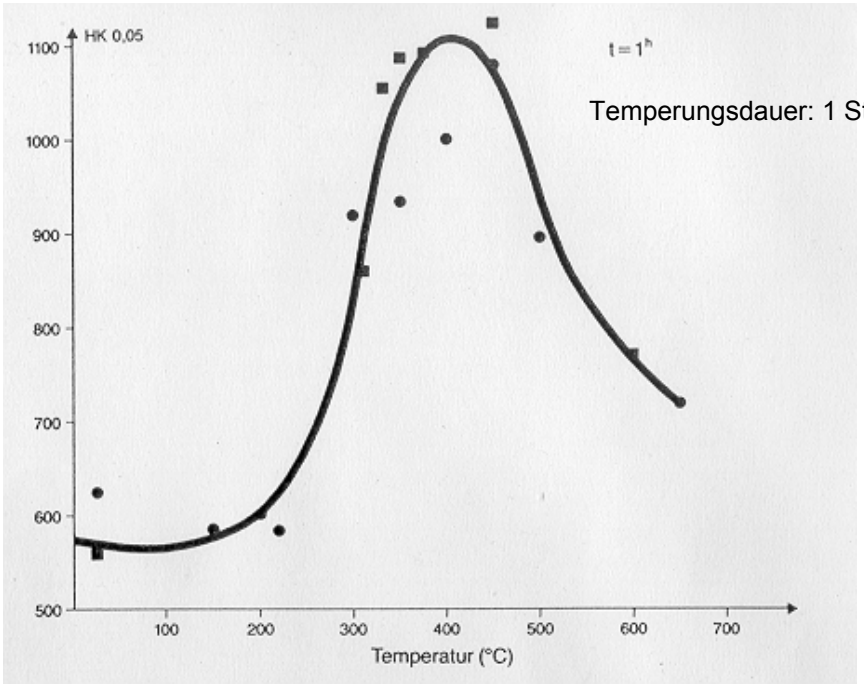


Bild A8: Mikrohärte nach Knoop von getemperten Ni/P-Schichten mit 7-9 Gew.-% P nach Riedel /114/

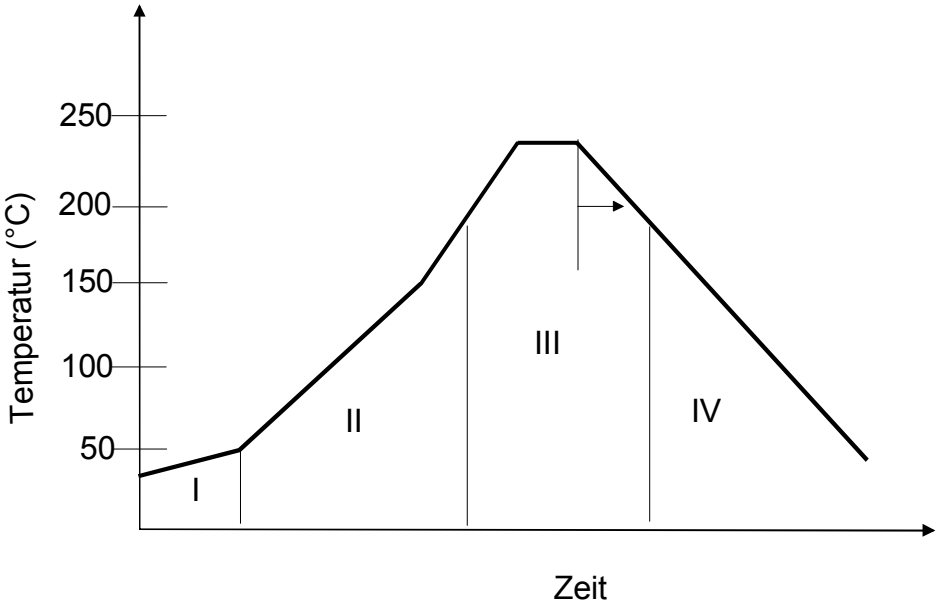


Bild A9: typisches Umschmelzprofil für eine PbSn63-Lotpaste nach /191/

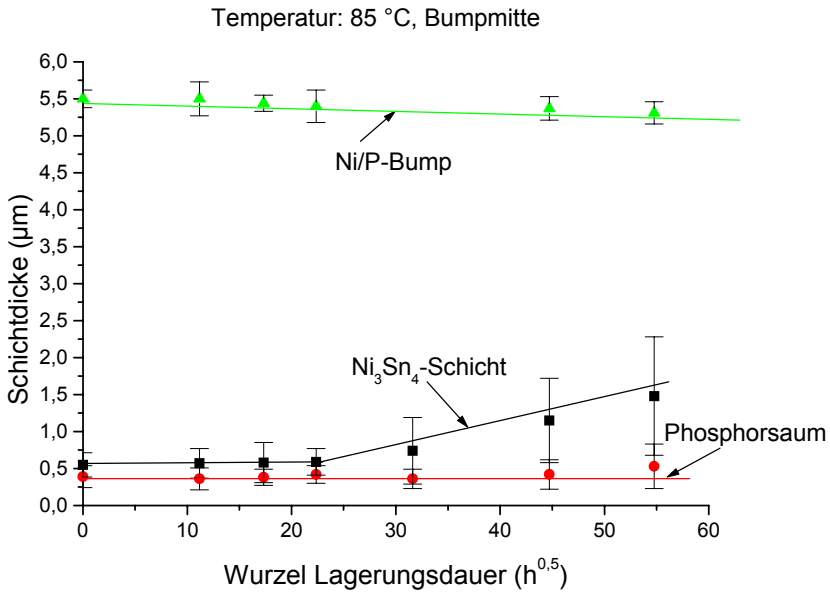


Bild A10: Schichtdickenanalyse nach Lagerung bei 85 °C für die Kombination Ni-P/PbSn63

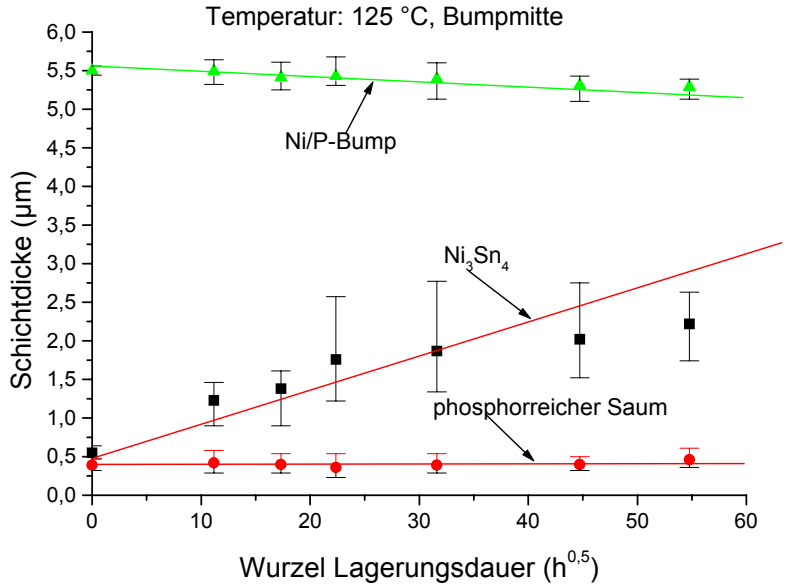
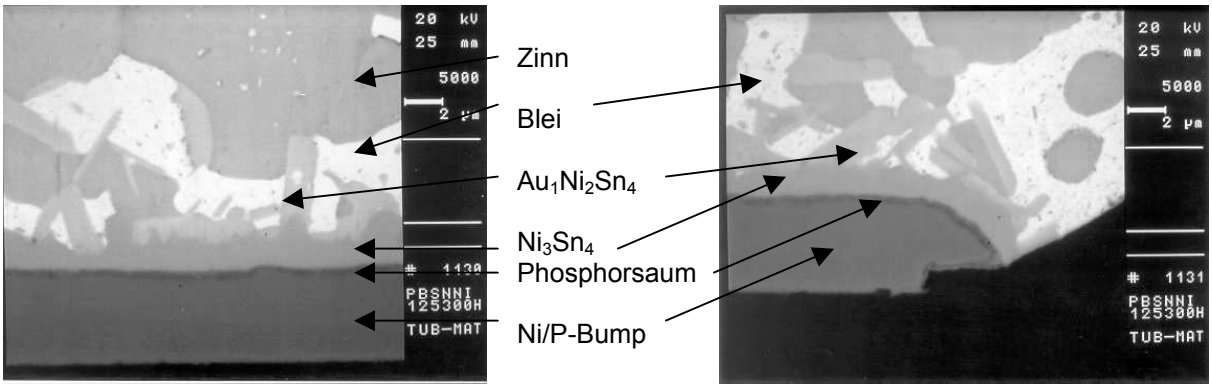
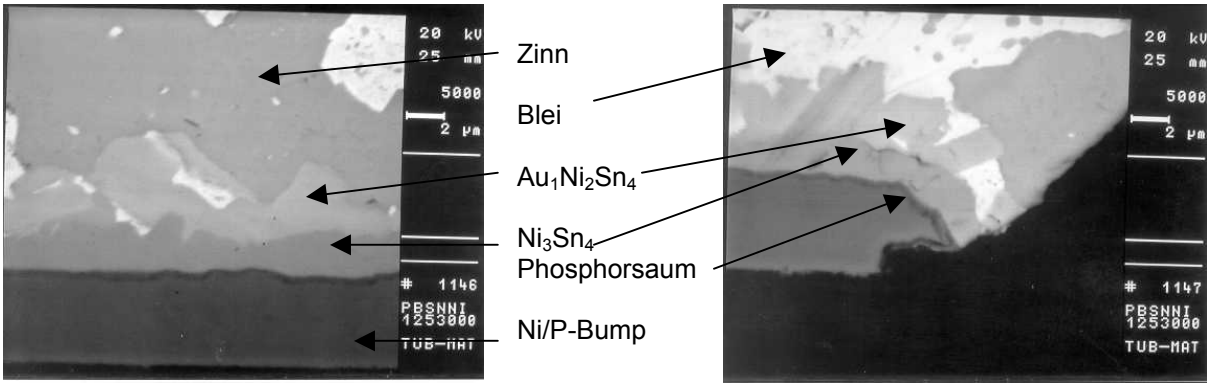


Bild A11: Schichtdickenanalyse nach Lagerung bei 125 °C für die Kombination Ni-P/PbSn63



a) b)

Bild A12: Kombination Ni-P/PbSn63 nach einer Temperung von 300 Stunden bei 125 °C
a) Bereich der Bumpmitte; b) Bereich des Bumprandes



a) b)

Bild A13: Kombination Ni-P/PbSn63 nach einer Temperung von 3000 Stunden bei 125 °C
a) Bereich der Bumpmitte; b) Bereich des Bumprandes

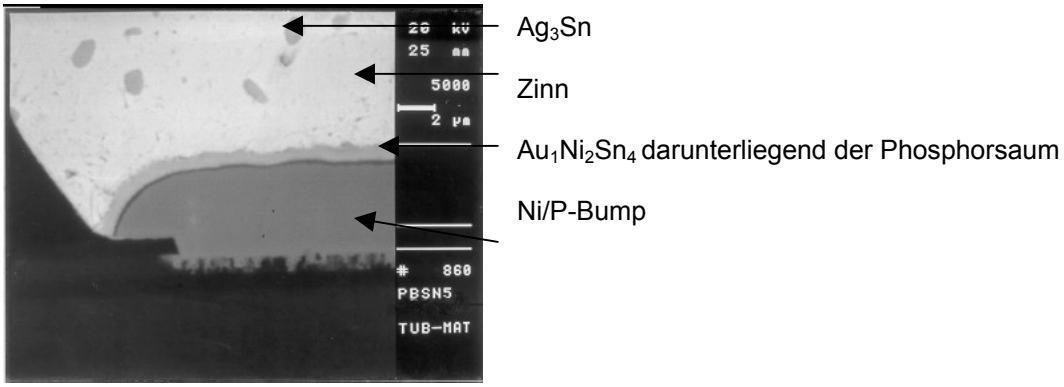


Bild A14: Kombination Ni-P/PbSn5 nach einer Temperung von 2000 Stunden bei 125 °C

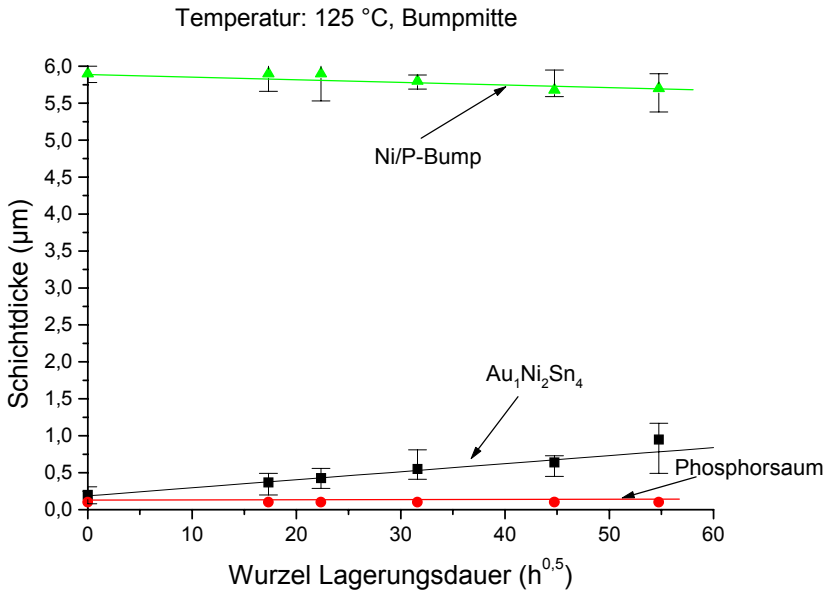


Bild A15: Schichtdickenanalyse nach Lagerung bei 125 °C für die Kombination Ni-P/PbSn5

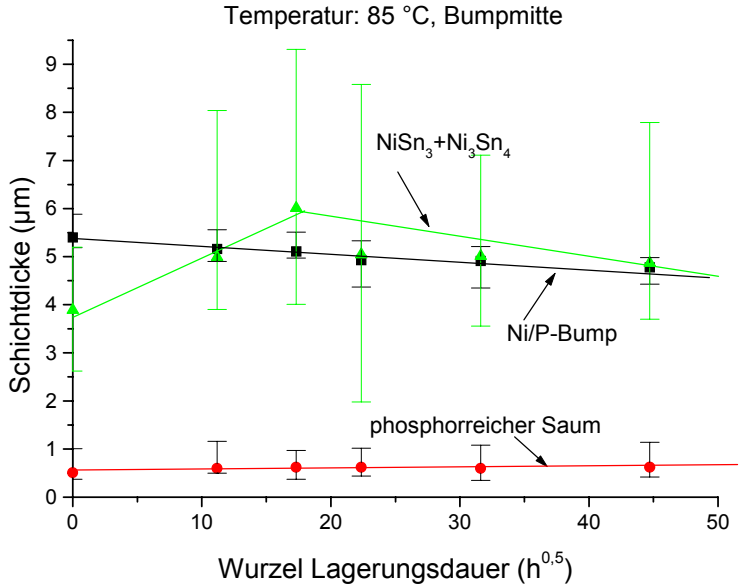


Bild A16: Schichtdickenanalyse nach Lagerung bei 85 °C für die Kombination Ni-P/SnAg3,5

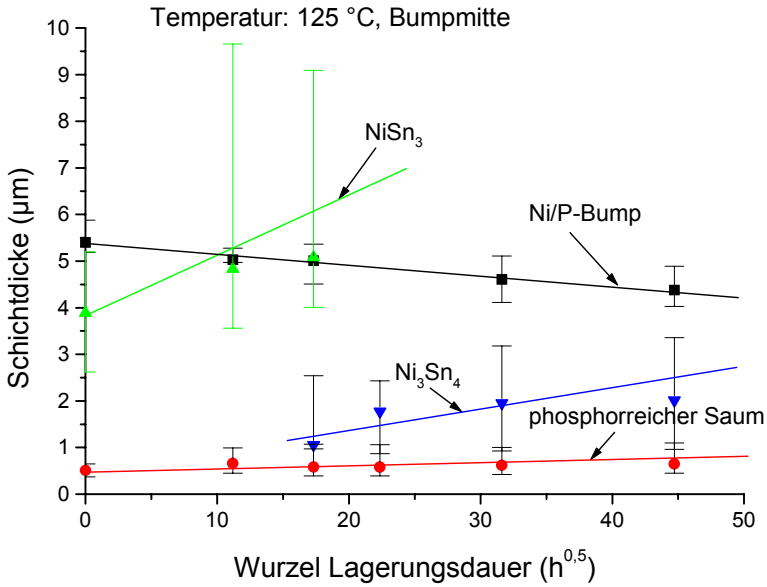
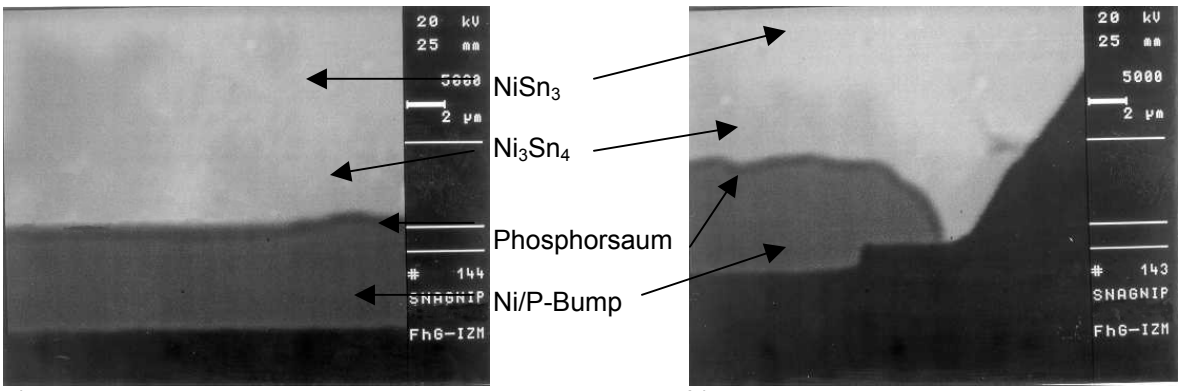


Bild A17: Schichtdickenanalyse nach Lagerung bei 125 °C für die Kombination Ni-P/SnAg3,5



a) b)

Bild A18: Kombination Ni-P/SnAg3,5 nach einer Temperung von 2000 Stunden bei 85 °C
a) Bereich der Bumpmitte; b) Bereich des Bumprandes

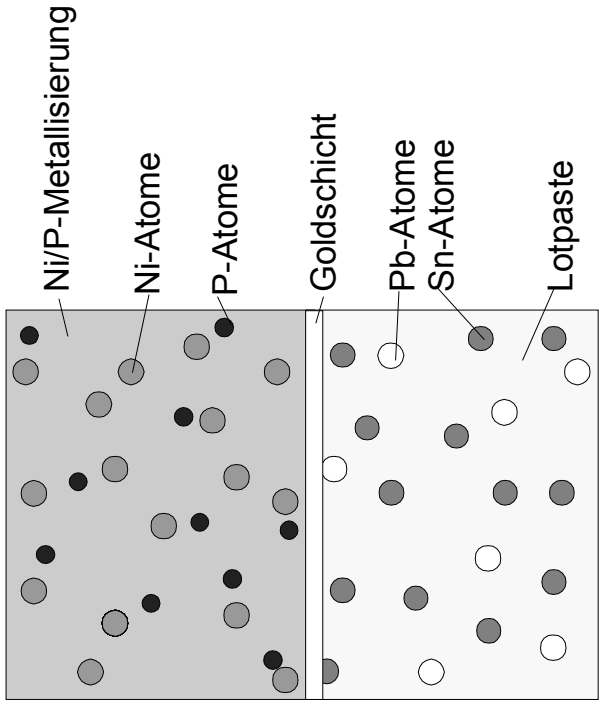
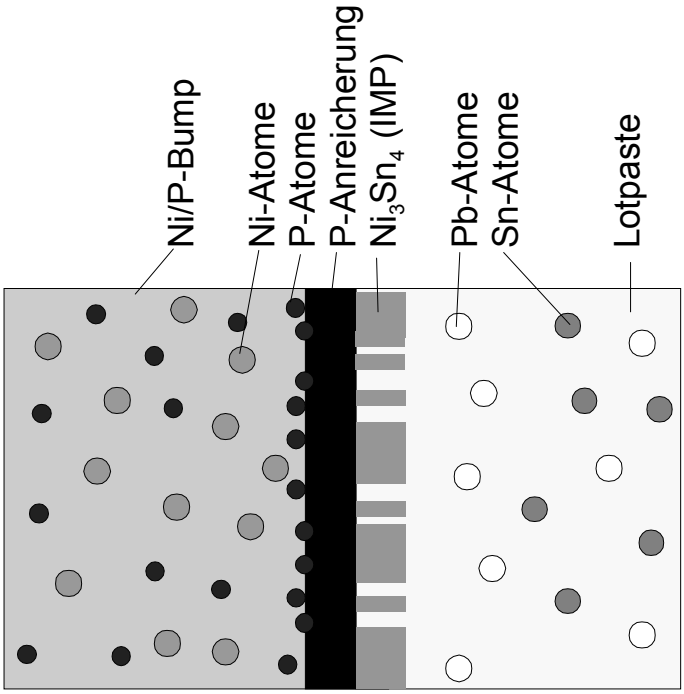


Bild A19: Zustand vor Umschmelzen der Lotpaste
(schematische Darstellung und Konzentrationsmessung)



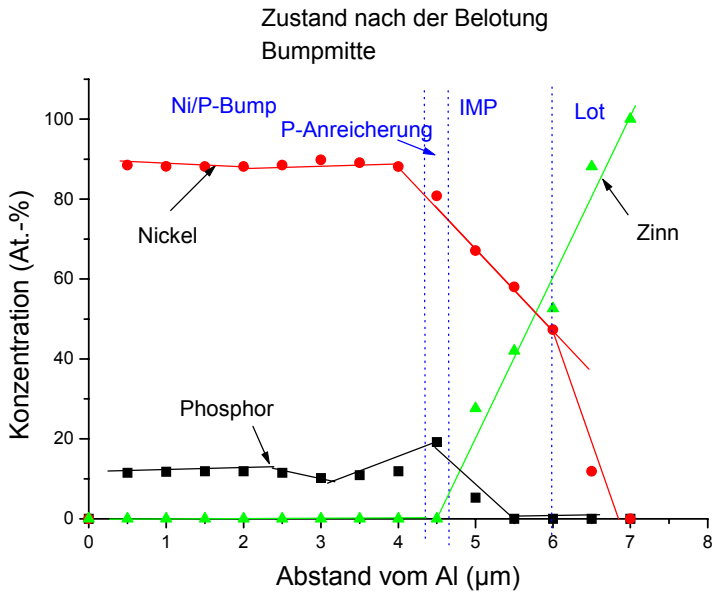
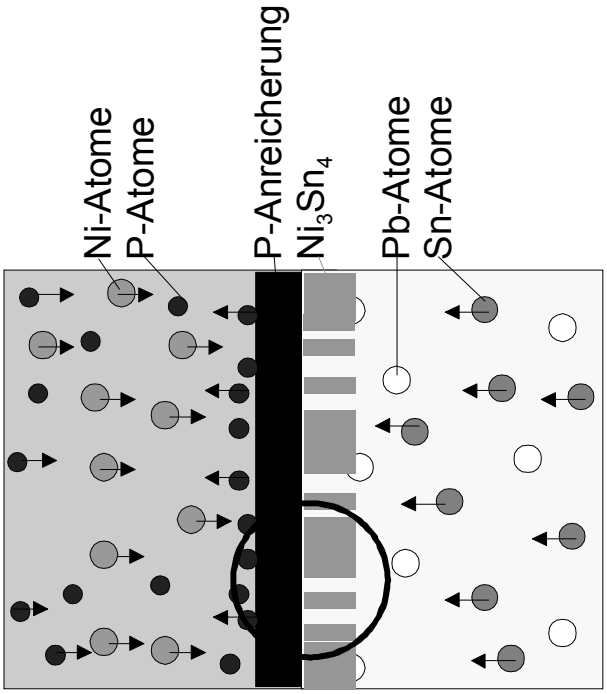
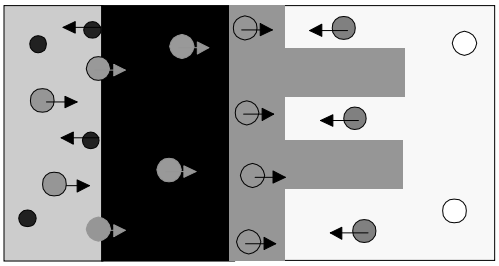


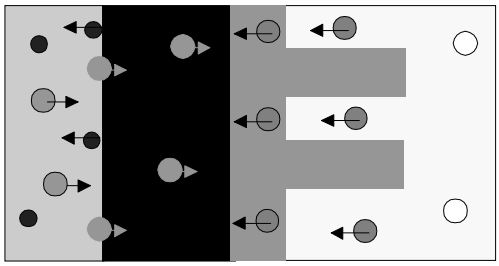
Bild A20: Zustand nach der Belotung, Korrelation von schematischer Darstellung und Konzentrationsprofilmessungen, für einmaliges Umschmelzen der Lotpaste



a)



b)



c)

Bild A21: schematische Darstellung des Diffusionsgeschehens an der Grenzfläche Ni-P/Lot
a) Darstellung der Grenzfläche Ni-P/Lot; b) Darstellung der Diffusion der Nickelatome durch die Ni_3Sn_4-Phase; c) Darstellung der Diffusion der Zinnatome durch die Ni_3Sn_4-Phase

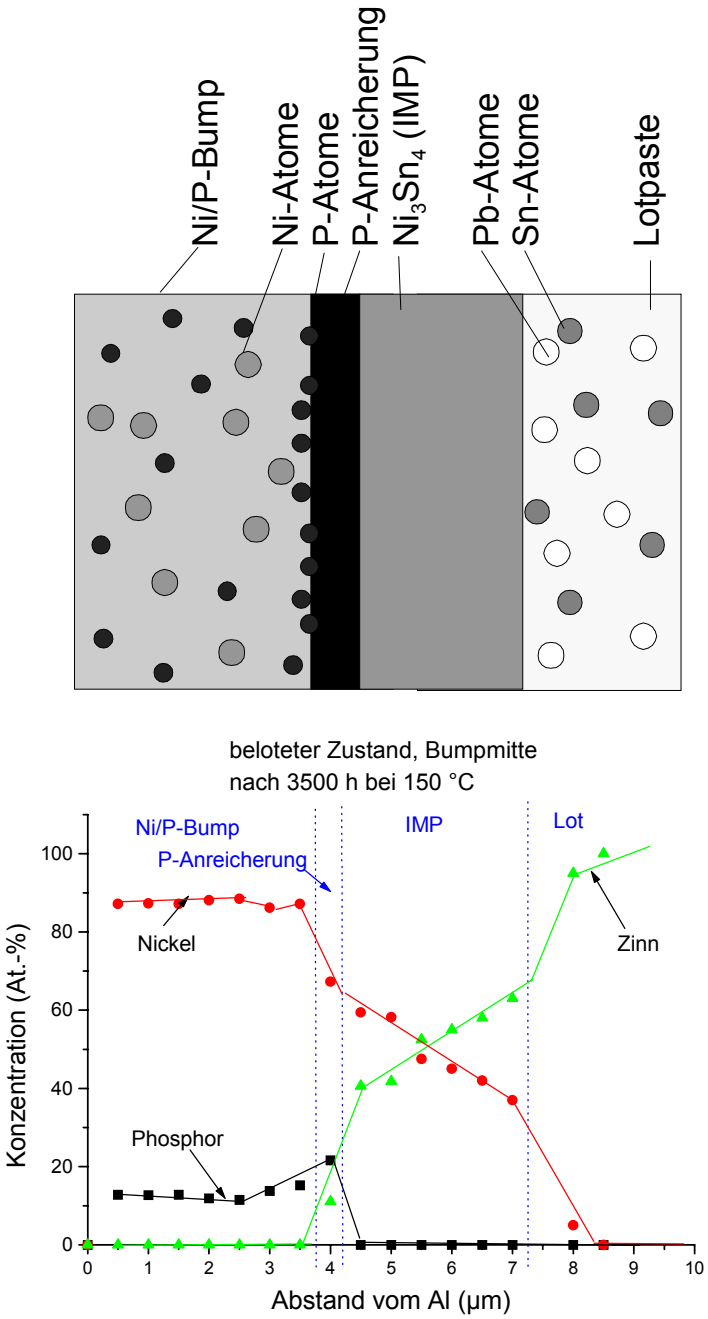


Bild A22: Zustand nach 3500 h Lagerungsdauer bei 150 °C
(Korrelation von schematischer Darstellung des Zustands und Konzentrationsprofilaufnahme)

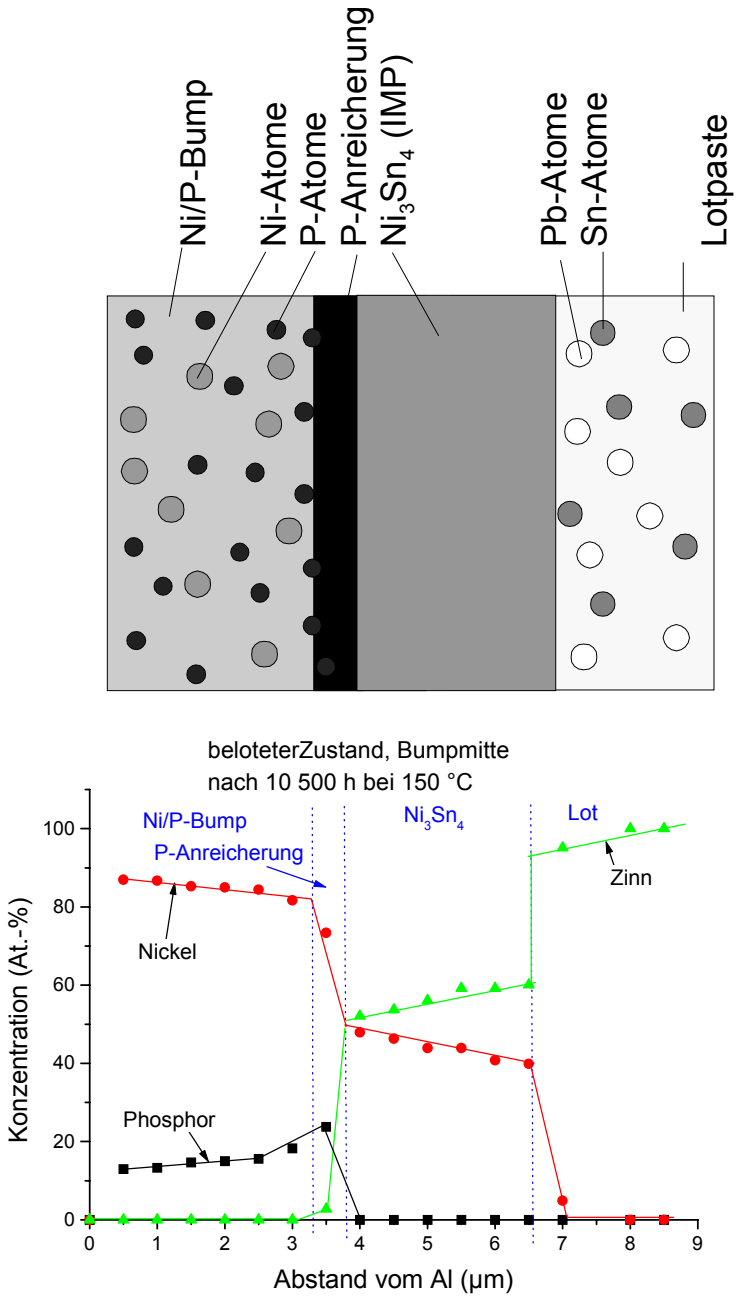


Bild A23: Zustand 10500 Stunden Lagerung bei 150 °C
(schematische Darstellung und dazugehörige Konzentrationsmessungen)

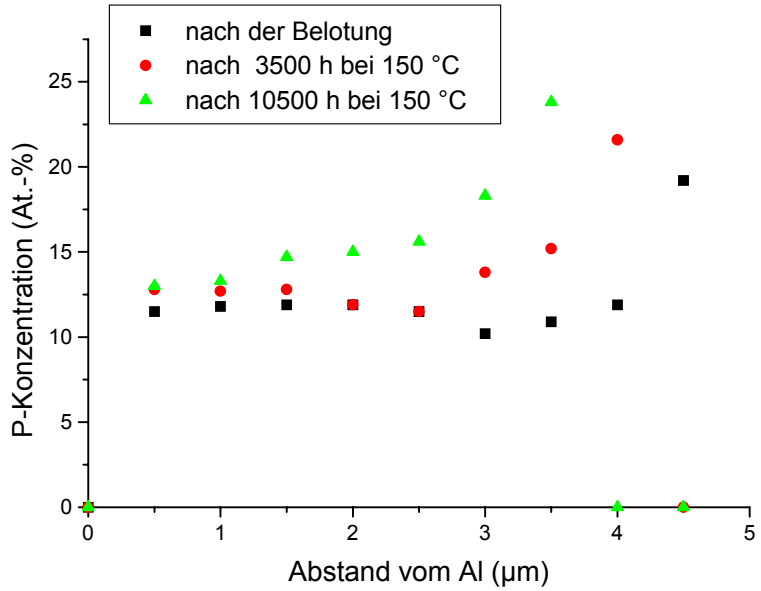


Bild A24: Phosphorkonzentrationsprofile für die Kombination Ni-P/PbSn63 nach verschiedenen Lagerungszeiten bei 150 °C

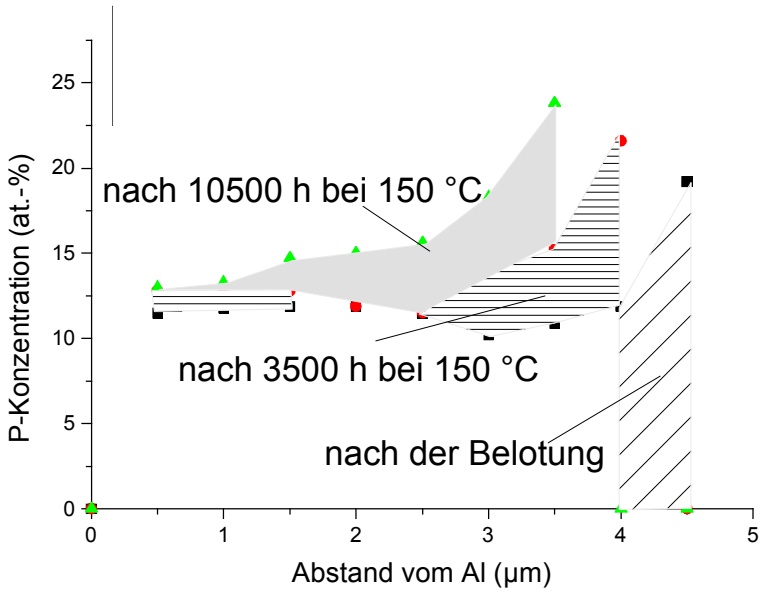


Bild A25: Darstellung des Verlaufs aus Bild A24 mit eingezeichneten Flächeninhalten (alle drei Flächeninhalte haben, grafisch abgeschätzt, den gleichen Flächeninhalt)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Forschungsschwerpunkt Mikroperipherik der Technischen Universität Berlin im Ergebis einer engen Zusammenarbeit der Wissenschaftler und Ingenieure der Technischen Universität Berlin, Forschungsschwerpunkt Mikroperipherik und dem Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration Berlin entstanden.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Reichl danke ich besonders für seine wesentliche Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse während ihrer Durchführung. Sein Rat und seine wertvollen Diskussionen haben entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bergmann und Herrn Prof. Dr. rer nat. Günther Frohberg danke ich für ihr Interesse an der Arbeit sowie für die Übernahme der Gutachterfunktionen.

Mein Dank gilt auch Herrn Dipl.-Phys. Andreas Ostmann, der als mein Gruppenleiter mir den Freiraum schuff, um die Mehrzahl der Experimente mit meiner Projektarbeit zu verknüpfen.

Es ist mir ein Bedürfnis, einigen Kollegen besonders für ihre zahlreichen Hinweise, Diskussionen und Zuarbeiten zu danken:

Bei Frau Ellen Auserwald und Herrn Dr. Bernd Kämpfe bedanke ich mich für die Zuarbeit zur Röntgendiffraktometrie.
Frau Bing Han danke ich ganz besonders für die Erstellung des Großteils der Querschliffe sowie deren Vorbereitung für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.
Herrn Hermann Oppermann gilt mein Dank für die kritische Durchsicht der Arbeit und Diskussion der Ergebnisse.

Frau Ida Marbach, Infineon Regensburg, möchte ich meinen Dank aussprechen für die FIB-Aufnahmen der Ni/P-Bumps.
Herrn Selcuk Mentese, TU Chemnitz, danke ich ganz herzlich für die Bereitstellung der schmelzabgeschreckten Ni80P20-Proben für die DSC-Untersuchungen.
Bei Herrn Dr. Mathias Procop, Bundesanstalt für Materialprüfung und –foschung Berlin, möchte ich mich ebenfalls für die EDX-Messungen an beloteten und unbeloteten Ni/P-Bumps bedanken, die meine EDX-Messungen bestätigten.

Mein Dank gilt auch meiner Familie, die mich in den letzten vier Jahren immer wieder ermutigt hat, die Arbeit fertigzustellen. Ein besonderes Dankeschön gebührt meinem Schwiegervater, Herrn Heinrich Nieland, sowie meinem Ehemann, Herrn Carsten Nieland; für die mehrfache Durchsicht und kritische Diskussion der Thesen und Erklärungen.