Untersuchungen zum Phasenwachstum und deren Einfluss auf die mechanische Beständigkeit in niedriglegierten Zinn-Silber Loten mit Mikrozusätzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Anna Kopczynski
geb. Steenmann
aus Goch

Düsseldorf, Februar 2024

Kooperativ erstellt mit der Hochschule Düsseldorf
und der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Thomas Licht

2. Prof. Dr. Klaus-Dieter Schierbaum

Tag der mündlichen Prüfung:

16.04.2024

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich besonders meinem Mann Leschek danken, der durch seine neugierigen Fragen einen großen Teil zum Fortschritt meiner Arbeit beigetragen hat. Danke, dass du auch in den orientierungslosen Zeiten mir immer wieder geholfen hast den roten Faden zu finden.

Dankeschön an meine Familie und Freunde, für eure ständige Ermutigung und Unterstützung meine Träume umzusetzen. Ohne euch wäre diese Reise nicht nur um einiges einsamer, sondern auch weniger erfolgreich gewesen. Ihr seid der Ursprung meiner Erfolge.

Meinem Professor Dr. Thomas Licht danke ich für die inspirierende Anleitung und dass er immer auf meine Entscheidungen vorbereitet war. Du hast durch wertvolle Ratschläge und viel investierte Zeit meine akademische sowie persönliche Entwicklung geprägt und damit meinen Horizont erweitert.

Für die geteilten Erfahrungen, die mir unnötige Arbeit erspart haben, möchte ich Jessi, Benni und Jürgen danken. Es war eine tolle Zusammenarbeit, aus der ich viel mitnehmen und auch zu allgemeinen Themen Einiges lernen konnte.

Ich bin dankbar, dass ich mich in dieser Zeit nicht nur fachlich, sondern auch menschlich entwickeln und meine Stärken entdecken konnte.

KURZFASSUNG

Diese Arbeit befasst sich mit den Herausforderungen der Leistungselektronik im Bereich der Aufbau- und Verbindungstechnik für langlebige und zuverlässige Lötstellen. Diese müssen mit ansteigendem Fortschritt und neuen Halbleitermaterialien höheren Leistungsdichten standhalten und mehr Prozesswärme abführen. Weiterhin ist die Möglichkeit Elektronik unproblematisch auszutauschen begrenzt und erfordert daher langlebige und zuverlässige Lösungen. Dazu werden auf Grundlage von bereits etablierten Lotzusammensetzungen deren Inhaltsstoffe analysiert, und die Auswirkungen einzelner Mikrozusätze (Antimon, Nickel, Wismut) im Zinn-Silber-Kupfer Lot durch erstellte Lötstellen bewertet.

Zusätzlich werden die Langzeitauswirkungen des Phasenwachstums verdeutlicht, wozu jeweils die Haltezeit und Spitzentemperatur des Lötprozesses variiert werden. Aus den jeweiligen Änderungen der drei variablen Größen (Lotzusammensetzung, Haltezeit und Spitzentemperatur) ergibt sich eine breite Interpretationsmatrix. Anschließend werden die erzeugten Lötverbindungen auf ihre mechanische Belastbarkeit in Zug- und Scherversuchen ausgewertet, um die Effekte des Phasenwachstums im Zusammenhang mit der mechanischen Beständigkeit zu bewerten. Um diese Auswirkungen in vollem Umfang zu verdeutlichen wird eine Modellbildung genutzt, die auf grundlegenden Diffusionsmechanismen beruht. Hierdurch werden die Unterschiede im Phasenwachstum und deren Effekt auf die mechanischen Eigenschaften der geänderten Lotzusammensetzungen greifbar.

Weiterhin wird ein neuartiger Ansatz erarbeitet, Lot in dünnen Schichten direkt auf dem Bauteil abzuscheiden. Dazu wird der bereits in der Industrie genutzte Prozess der Rückseitenmetallisierung erweitert. Dieser Lotmaterialentwurf wird in Scherversuchen optimiert und verglichen.

Abstract

This research addresses challenges of power electronics in the field of assembly and interconnection technology for durable and reliable solder joints. In response to increasing technological advances, these compounds must be able to withstand higher power densities and more process heat without the possibility of being replaced easily. Consequently, we analyse the ingredients of established solder compositions and evaluate the effects of individual micro-additives (antimony, nickel, bismuth) in tin-silver-copper solder.

In addition, we investigate the long-term effects of phase growth by varying the holding time and peak temperature of soldering processes. A broad interpretation matrix results from the respective changes in the three variable parameters (solder composition, holding time and peak temperature). Subsequently, the generated solder joints undergo tests for their mechanical strength. Tensile and shear tests allowing us to evaluate the effects of phase growth in relation to mechanical durability. We elucidate these effects in their full complexity by modelling them based on diffusion mechanisms. Providing a visualization of the differences in phase growth and their effect on the mechanical properties of the modified solder compositions.

Additionally, we are developing a new approach to deposit solder in thin metal layers directly on the component. For this purpose, the backside metallisation process, which is already used in industrial applications, needs to be extended. We examine this solder material design optically, optimise and compare it in shear tests to assess its efficiency.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

_____ _____

Ort, Datum Unterschrift

INHALT

1 Einleitung 1

Einordnung und Aufbau der Arbeit 2

2 Grundlagen 5

2.1 Löten 5
Reflow-Lötprofil 7

2.2 Diffusion 9
2.2.1 Fremddiffusion 12
2.2.2 Fehlstellenmechanismen Kirkendall-Effekt 13

2.3 Phasenbildung 14
Mehrkomponentige Phasendiagramme 16

2.4 Lot und Zusatzmaterialien 19
2.4.1 Bestandteile des Lotes 19
2.4.2 Lot Optimierung 21

2.5 Wachstum dünner Schichten 22
2.5.1 Physikalische Gasphasenabscheidung PVD 23
2.5.2 Wachstum und Schichteigenschaften 24

2.6 Zug- und Scherversuche 27
2.6.1 Zugversuche 27
2.6.2 Scherversuch 29

3 Experimentelles 31

3.1 Auswahl der Lote und Untersuchungsmethoden 31
3.2 Lötmatrix mit Zeit- und Temperaturvariation 32
3.3 Lotproben für Scherversuche und Phasenauswertung 32
3.4 Zugprobenerstellung 33
3.4.1 Erstellung der Form 34

3.5 Lotherstellung mittels Schichtabscheidung 36

4 Ergebnisse und Diskussion 39

4.1 Phasenauswertung 39
SaC als Referenz 40
Bismut 41
Nickel 42
Antimon 43
Kombination der Mikrozusätze 43
Überblick 44

4.2 Phasenauswertung im Rasterelektronenmikroskop 45
Diskussion 50

4.3 Lotherstellung aus dünnen Schichten 51
Lot auf Si-Chip 51

Lot auf Cu-Dummy 53
Überblick 54
Diskussion 55

4.4 Schertests 55
SaC als Referenz 57
Bismut 57
Nickel 58
Antimon 59
Kombination der Mikrozusätze 60
Überblick 61
Diskussion 62

4.5 Zugversuche 63
E-Modul 63
Maximale Zugkraft F_{max} 64
Gleichmaßdehnung A_g 64
Bruchdehnung A_B 65
Überblick 67
Diskussion 68

5 Modellbildung 69

5.1 Modell 69
5.2 Diskussion der Phasenbildung von SaC und Sb-haltigen Loten 71
SaC als Referenz 71
Sb-haltige Lote 74

5.3 Diskussion der mechanischen Eigenschaften von SaC und Sb-haltigen Loten 76
E-Modul 76
Maximale Zugkraft F_{max} 77
Scherkraft 77
Diskussion 78

6 Zusammenfassung und Ausblick 80
7 Abbildungsverzeichnis 83
8 Tabellenverzeichnis 86
9 Publikationen der Autorin 87
10 Literaturverzeichnis 88
Anhang A - Technische Zeichnung 93
Anhang B - Phasenauswertung 94
Anhang C - Scherkraftauswertung 98
Anhang D - Modelle 102

1 Einleitung

Elektronikanwendungen werden verbreiteter eingesetzt und in der Unterhaltungs- und Consumer-Elektronik sowie in alltäglichen Anwendungen bedeutender. Ein alltägliches Beispiel für den Anstieg des Elektronikanteils ist die Automobilindustrie, da der Halbleiteranteil der Elektronik im Verbrenner-Auto seit 1995 von 4,8 % bis 2005 auf ca. 8 % angestiegen ist [1]. Durch die aktuell zusätzlich wachsende Zahl an Elektro-Autos erhöht sich der Halbleiteranteil weiter [2]. Auch die Anforderungen an die verbaute Elektronik ändern sich, da die Einführung des Elektromotors einen höheren Leistungsbedarf als bisher bedeutet. Mit diesen Anforderungen befassen sich im Bereich der Aufbau- und Verbindungstechnik, speziell in der Leistungselektronik, Forschungsarbeiten. Durch diese Arbeiten werden Lötverbindungen mit Bezug auf die Anforderungen der Elektromobilität oder auch der Energiewende optimiert, indem Lote leistungsfähiger, zuverlässiger und langlebiger entwickelt werden.

Jahrelang werden Lote schon als zuverlässige Kontaktierung in Elektronikanwendungen genutzt. Jedoch schreibt der gesetzliche Rahmen ab 2005 die Umstellung der Elektronik auf bleifreie Lote durch die RoHS-Richtlinie (RoHS: Restriction of Harzadous Substances, deutsch: Verbot gefährlicher Materialien) [3] vor. Seitdem hat Zinn-Silber-Kupfer Lot (SnAgCu, SAC) in unterschiedlichen Legierungen das bleihaltige Lot in der Leistungselektronik abgelöst. Durch diese neuen Zusammensetzungen ändern sich jedoch der Schmelzpunkt der Legierung, die Verarbeitbarkeit und die mechanische Beständigkeit. Diesen Herausforderungen begegnet die Aufbau- und Verbindungstechnik unter anderem mit unterschiedlichen Zusatzmaterialien zur Sn-Basis im Lot. Durch diese Anpassungen wird eine hohe Zuverlässigkeit und somit Langlebigkeit der Bauteile bei guter Wärmeleitfähigkeit erreicht. Hierdurch erhöht sich auch die mögliche schaltbare Leistung im Bauteil und die Bauteilgröße kann reduziert werden. Dies wiederum erhöht die mögliche Leistungsdichte des Bauteils.

Neue Halbleitermaterialien wie Siliziumkarbid oder Galliumnitrid ermöglichen höhere Leistungsdichten und Betriebstemperaturen der Leistungsbauteile als bisher mit Silizium (Si). Weiterhin erhöht die voranschreitende Miniaturisierung die Leistungsdichte zusätzlich. Die damit einhergehende Erwärmung der Bauteile benötigt gut elektrisch- und thermisch-leitfähige Verbindungen. Vor allem die Aufbau- und Verbindungstechnik wird vor die Herausforderung gestellt, eine langlebige Verbindung zu erzeugen, die hohen Betriebstemperaturen standhält und mit einer guten Wärmeleitfähigkeit überzeugt. Diese Stabilität wird in erster Linie durch die Schmelztemperatur des Lötmaterials oder durch die Umschmelztemperatur der endgültigen Lötverbindung bestimmt. Neben neueren Konzepten, zum Beispiel Sintern oder Leitkleben, ist Löten die meistgenutzte Verbindungstechnik, da die Vorteile der geringen Herstellungskosten mit großer Stückzahl bei gleichbleibenden Verbindungseigenschaften überwiegen. [4–6]

Durch die steigenden Anforderungen werden Lote ständig weiterentwickelt und die Vorteile der dünnen Verbindungsschichten beispielsweise von Sinterverbindungen adaptiert. Die Diffusionslote [7], auch bekannt als Transient Liquid Phase Bonding (TLPB) [8] oder Solid Liquid Interdiffusion Bonding (SLID) [9], erhöhen die Umschmelztemperatur

der Lötstelle gezielt durch eine Umwandlung der Lötstelle in höher schmelzende intermetallische Phasen. Da Lot schlechter Wärme leitet als die metallischen Fügepartner der Lötstelle, kann durch eine Reduzierung der Lotschichtdicke der Anteil an höherschmelzenden intermetallischen Phasen am Lötstellenvolumen erhöht werden. Die besser wärmeleitenden IMP können die thermische Leitfähigkeit der gesamten Lötstelle verbessern.

Diese Verbesserung legt die Überlegung nahe, die Lotschicht zu reduzieren und nur so dick zu machen, dass die Oberflächenunebenheiten der Fügepartner einer Lötstelle ausgeglichen werden und eine Verbindung im Lötprozess entstehen kann. Da elektrische Bauteile zur weiteren Kontaktierung eine Metallisierung erhalten, kann in dem Prozessschritt direkt mit den gleichen Technologien und Anlagen eine Lotschicht aus dünnen Metallschichten auf dem Bauteil abgeschieden werden. Der Schritt, vor dem Löten Lot aufzutragen oder zu platzieren, entfällt und verhindert Fehlerquellen im Auftragungsprozess. Durch dieses Verfahren kann das Bauteil komfortabler positioniert und kontaktiert werden. Zusätzlich lassen sich die Lötverbindungen durch die Abscheidung des Lotes direkt auf dem Chip unter anderem durch Erzeugen von höherschmelzenden und besser thermisch sowie elektrisch leitfähigen intermetallischen Phasen verbessern.

Um die Verbesserungen und Beständigkeit der Lötverbindungen beurteilen und Ausfallgründe sowie Fehlermechanismen ableiten zu können, haben sich in der Aufbau- und Verbindungstechnik Testverfahren etabliert. Unter anderem werden die gelöteten Verbindungen in Schertests auf ihre mechanische Stabilität getestet und die Phasenbildung und ggf. auffallende Fehlermechanismen durch Querschliffe beurteilt. Das reine Lotmaterial wird als Zugprobe in Zugversuchen untersucht, um die mechanische Beständigkeit und Verformbarkeit zu beurteilen.

Einordnung und Aufbau der Arbeit

In einigen Forschungsprojekten wird das etablierte SnAgCu Lot beispielsweise durch Mikrozusätze an die Ansprüche und Einsatzgebiete angepasst. Eine Forschungsarbeit, die sich mit der Optimierung von Lot durch Mikrozusätze beschäftigt, ist das BMBF-Projekt „InnoLot“ [10], welches drei weitere Zusätze im SAC Lot kombiniert. Die Bestandteile des InnoLot sind Kupfer (Cu), Silber (Ag), Nickel (Ni), Antimon (Sb) und Bismut (Bi), die in einer Zinn (Sn)-Matrix verarbeitet sind [11]. Der Schmelzpunkt liegt je nach Legierung zwischen 206 °C und 218 °C [12]. Die maximale Betriebstemperatur bei der das Bauteil eingesetzt werden kann, kann dadurch bei bis zu 165 °C liegen [13]. Dies wird von der Forschungsarbeit von Steen und Toleno [14] veranschaulicht, in der die maximale Betriebstemperatur der Löttemperatur gegenüber gestellt wird (Abbildung 1.1).

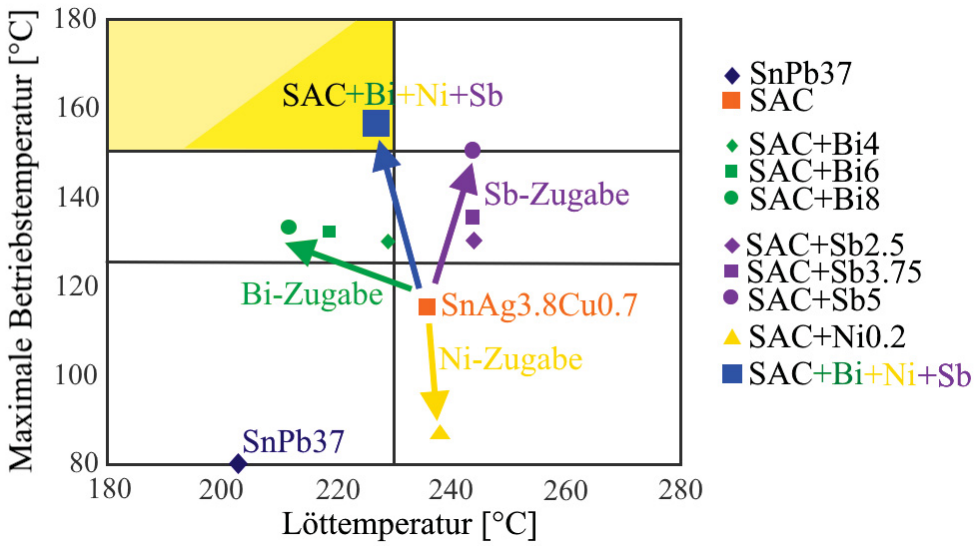


Abbildung 1.1: Maximale Betriebstemperatur gegenüber der Löttemperatur von Loten und die Veränderung durch Additive. Eigene Darstellung nach [14]

Dabei ist die Löttemperatur die Schmelztemperatur des Lotmaterials mit einem Aufschlag von 20-50 K, bei der die Lötverbindung im Prozess erstellt wird. Ohne zusätzliche Inhaltsstoffe bietet SAC Lot gegenüber dem herkömmlichen Bleilot (SnPb37) eine Erhöhung der Betriebstemperatur und somit eine Verbesserung. Allerdings müssen auch die Löttemperaturen zur Verarbeitung erhöht werden. Die Zugabe von Ni zu SAC verringert die Betriebstemperatur, jedoch nicht die Löttemperatur. Die alleinige Zugabe von Sb erhöht die Betriebstemperatur bei einer leichten Erhöhung der Löttemperatur. Eine Bi-Zugabe verringert wiederrum die Löttemperatur bei einer leichten Erhöhung der Betriebstemperatur. Durch die Kombination der Zusätze Bi, Ni, und Sb im SAC lässt sich die angestrebte Optimierung des Lotes (gelbe Ecke) erreichen.

Weiterhin beschäftigen sich die Arbeiten von Herbholz [4], Gyenes et al. [11], Miric [13], Steen und Toleno [14], Krammer et al. [15] und Zhong et al. [16] mit dem Vergleich von InnoLot in Bezug auf die optische Analyse und thermische sowie mechanische Stabilität in thermozyklischen Versuchen. In der Arbeit von Wang et al. [17] werden durch die Zugabe von Ni, Sb und Bi die intermetallische Verbindungsschicht beobachtet und Rückschlüsse auf thermozyklische Testzeiten und Rissbildung gezogen. Weitere Arbeiten befassen sich auch mit Nickel-haltigen Loten [18], hoch Bismut-haltigen Loten [19, 20] oder anderen Zusätzen wie Zink oder Indium [21, 22].

Steen und Toleno [14] betrachten durch Zugversuche die Auswirkungen der einzelnen Zusätze Ni, Bi und Sb im hochsilberhaltigen SnAg3.8Cu0.7 (SAC), ähnlich wie [11]. Jedoch wird bei diesen Arbeiten kein Bezug auf das Phasenwachstum in Kombination mit Scher- und Zugversuchen genommen. Diese Lücke wird durch die vorliegende Arbeit geschlossen und die Auswirkungen von Mikrozusätzen in niedrigsilberhaltigem SnAg0.4Cu.0.5 Lot (SaC) werden demonstriert. Der Zusammenhang zwischen Phasenwachstum und mechanischer Stabilität des Lotes erfolgt mit Hilfe von Scher- und Zugversuchen in Anlehnung an Lefranc et al. [23].

Dazu werden in dieser Arbeit nach dem Grundlagen-Kapitel (Kapitel 2) mit den wesentlichen Erklärungen der genutzten Begrifflichkeiten für ein fundamentales Verständnis zunächst die Auswahl und Erstellung der Proben (Kapitel 3) und deren unterschiedliche

Auswertungen mit Ergebnissen (Kapitel 4) beschrieben. Kapitel 3 erläutert die Lotprobenauswahl sowie die unterschiedlichen Auswerteverfahren und Kapitel 4 veranschaulicht die Ergebnisse mit anschließender Diskussion. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf niedrigsilberhaltigem SaC, da die Auswirkung der Mikrozusätze in dem niedriglegierten Basislot deutlicher zu erkennen sind und mit dieser grundlegenden Forschung ein Beitrag zum Verständnis von verändertem Phasenwachstum durch Mikrozusätze im SaC Lot erbracht werden soll. Die Ergebnisse aus Zug- und Scherversuchen des niedrig Ag-haltigen SaC werden mit Sb, Bi und Ni legierten SaC Loten und kombinierten Mikrozusätzen verglichen, um ein breiteres Verständnis zu liefern, das auch das optisch beobachtete Phasenwachstum mit einschließt. Die Einflüsse der einzelnen und kombinierten Mikrozusätze werden über veränderte Haltezeiten und die Spitzentemperaturen ausgewertet und geben einen Überblick des jeweiligen Lotverhaltens. Allgemeine Vorhersagen über den Einfluss von Mikrozusätzen in Loten sollen dadurch verständlicher werden. Weiterhin wird auch die Entwicklung zu immer dünneren Loten durch die eigene Erstellung von Lot direkt auf dem Si-Chip behandelt, in das die Erfahrungen aus den zuvor untersuchten Loten mit Mikrozusätzen eingeflossen sind. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen Phasenwachstum und mechanischen Eigenschaften des Lotes verdeutlicht und eine Modellbildung abgeleitet, die einen Überblick des veränderten Phasenwachstums und der Auswirkungen auf die mechanische Stabilität der Lötstelle in Kapitel 5 gibt. Nach einer Modellfindung für das Phasenwachstum des Referenzlots wird das Modell auf die weiteren Lote angewendet und die unterschiedlichen Parameter beurteilt. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die Auswirkungen von Antimon als einzelne Zugabe sowie als kombinierter Mikrozusatz auf die maximale Zug- und Scherkraft und das E-Modul im Modell dargestellt und verglichen. Zum Abschluss der Arbeit sind die Erkenntnisse der vorherigen Kapitel in Kapitel 6 zusammengefasst und erläutert.

Alle ausgewerteten Daten sind visualisiert im entsprechenden Anhang zu finden. Die Rohdaten können auf Anfrage eingesehen werden.

2 Grundlagen

Um die zuvor erwähnten Auswirkungen der verschiedenen Lotzusätze auf die mechanischen Eigenschaften zu beurteilen, werden im Folgenden die Grundlagen zum Löten, der damit einhergehenden Diffusion sowie der Phasenbildung im Allgemeinen und im Lötprozess erläutert. Anschließend wird ein Einblick in das Lot als Fügewerkstoff mit den in dieser Arbeit genutzten Zusatzmaterialien gegeben und das Abscheiden dünner Schichten mit der vorherrschenden Dynamik erklärt. Welche in dieser Arbeit für einen Lotentwurf direkt auf dem Si-Chip, im Rahmen einer neuartigen Rückseitenmetallisierung, genutzt wird. Abschließend werden die zerstörenden Prüfverfahren, Zug- und Scherversuch, eingeführt, mit denen die mechanische Beständigkeit der Lote untersucht wird.

2.1 Löten

Löten lässt sich in Weichlöten (bis 450 °C) und Hartlöten (ab 450 °C) einteilen. Speziell das Weichlöten wird seit Jahren zum Erstellen von elektrischen, thermisch-leitfähigen und mechanischen Verbindungen in der Elektronik genutzt. Durch eine übliche Betriebstemperatur bei 300 °C wird die thermische Belastung der Bauteile geringgehalten, während großflächige Verbindungsflächen auch in Massenfertigung erstellt werden können. Die duktilen Lote verbinden verschiedene Metallpaarungen und können die unterschiedlichen Temperaturausdehnungskoeffizienten ausgleichen. Das niedrig schmelzende Lot verbindet elektrische Bauteile mit einer Leiterplatte oder Substrat als Trägermaterial der elektrischen Schaltung. Dazu kann mit unterschiedlichen Verfahren gelötet werden [24]:

- Von Hand mit einem Lötkolben
  Das alt bewährte Verfahren wird auch heute noch in der Elektronikfertigung besonders für Einzelanfertigungen oder Prototypen genutzt.
- Wellenlöten
  Das für die Massenfertigung entwickelte Verfahren nutzt eine stationäre, flüssige Lotwelle, worüber die Platine mit durchgesteckten Bauteilen geführt wird. So werden Lot und Wärme gleichzeitig eingebracht. Heutige Formen des Wellenlötens erfolgen meist mit einer Doppel- oder langgezogenen Welle, da Wellenform und Führung der Leiterplatte einen großen Einfluss auf die Lötstelle haben.
- Reflow-Löten
  Mit diesem Lötverfahren können große Stückzahlen in geringer Zeit erstellt werden. Besonders für surface mounted devices (SMD) ist dieses Verfahren verbreitet. Die Lotaufbringung erfolgt vor der Erwärmung und Bauteilplatzierung. Diese Prozesse finden nacheinander im Durchlaufprinzip auf Transportbändern in speziellen Anlagen statt. Die Aufheizung der Lötstellen kann entweder über die gesamte Leiterplatte (von unten oder aus allen Richtungen) oder nur an gezielten Stellen erfolgen.
- Vakuumlöten
  Diese Sonderlösung wird bei großen Lötbereichen oder hohen Anforderungen an eine defektfreie Lötung verwendet. Die Prozesskammer wird komplett evakuiert

und nach dem Prozess wieder mit Druck beaufschlagt, während das Lot komplett flüssig ist. So entstehen keine Hohlräume durch Ausgasungen im Lot.

- Dampfphasenlöten
  Besonders temperaturempfindliche Bauteile können über Dampf gleichmäßig erwärmt werden. Durch den gleichmäßigen, allseitigen Temperatureintrag kann nah am Schmelzpunkt des Lotes gearbeitet werden.

Das geschmolzene Lot erzeugt eine Verbindung zwischen Bauteil und Leiterplatte durch die Bildung von intermetallischen Phasen (IMP). Diese Lötstelle hat nicht nur die Aufgabe den elektrischen Strom zu leiten und das Bauteil mechanisch zu fixieren, sondern auch die bei Nutzung im Bauteil entstehende Wärme abzuleiten. Bei richtiger Auslegung der Fügestellen und Einsatz eines korrekten Verfahrens ergeben sich Lötstellen, die zuverlässig sind und einen vernachlässigbaren Kontaktwiderstand bei ausreichender Festigkeit haben [24]. Um diese zuverlässige Lötstelle zu bilden, müssen die Oberflächen der Fügepartner sauber und frei von Oxiden sein. Da Oxide durch die Handhabung der Teile an Luft (Reaktion mit Sauerstoff) entstehen, muss im Lötprozess eine Reduzierung des Sauerstoffs, auch Aktivierung der Oberfläche genannt, stattfinden. Diese kann durch Löten in vollständiger Wasserstoff Atmosphäre oder durch Zugabe von Gasen, wie Ameisensäure (HCOOH) oder Formiergas (H_2N_2), erfolgen. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von Flussmittel, das die Oxidhaut aufbricht und vom Lot verdrängt werden kann. So werden die Benetzungseigenschaften des Lotes verbessert, sodass beide Metallpartner durch das Lot verbunden werden und eine chemische sowie physikalische Verbindung durch die Bildung einer intermetallischen Phase entstehen kann. [24]

Neben dem manuellen Arbeiten mit dem Lötkolben ist industriell mehr Automatisierung, Prozessstabilität und Durchsatz gefordert. Daher haben sich Reflow-Prozesse aufgrund ihrer Vorzüge in Bezug auf Kosten, Leistung, Stabilität, Prozessführung und Bedienkomfort etabliert. Für Kleinserien und hybride Aufbauten eignet sich das Reflow-Löten über Konvektion in Öfen, in denen sich die Prozessparameter und Gase gut einstellen und kontrollieren lassen. Besonders in der hier betrachteten Leistungselektronik werden hohe Anforderungen an eine defektfreie großflächige Lötung gestellt, da hohe Ströme bei geringen Bauteilgrößen Wärme erzeugen, die möglichst gut abgeleitet werden muss. Für diese Anwendungen hat sich das Reflow-Löten mit Lotpaste oder walzplattierten Lotzuschnitten (Preform) etabliert. Bei diesem Prozess sind folgende Schlüsselparameter zu beachten [25]:

- Vorheiztemperatur
- Vorheizzeit/-rate
- Spitzentemperatur
- Verweilzeit bei Spitzentemperatur
- Abkühlrate

Die wünschenswerte Vorheizrate liegt laut Harper [25] bei 1 K/s, wobei die in der Industrie verwendeten Lötprofile etwa 1 - 2 K/s aufheizen, da dies ein Kompromiss aus zuverlässiger Lötstelle und Zeitersparnis ist. Der Vorheizprozess in Kombination mit Flussmittel trägt nicht nur zur Wirksamkeit der Benetzung bei, sondern auch zur metallurgischen Reaktion zwischen Lot, Bauteil und Substrat. Weiterhin ist die spezifische Temperatur der Aktivierungsmaterialien zu erreichen, bei denen die chemische Reaktion der Oberflächenaktivierung ablaufen kann. Dieser Vorgang wird zur Reinigung der Oberflächen benötigt und beeinflusst so maßgeblich das Lötergebnis. Eine zu hohe Vorheizrate kann Benetzungsfehler

oder Spritzen des Lotes verursachen, das je nach Anwendung kritische Verbindungen an ungewünschten Stellen verursachen kann. Bei einem unzureichenden Vorwärmprozess können durch ein Aktivierungsdefizit eine ungleichmäßige Lötung oder verbleibende Rückstände auf der zu lötenden Oberfläche auftreten. Anschließend wird die Spitzentemperatur mit einer Rate von 1,2 - 4 K/s erreicht. Dieser schnellere Anstieg soll die Temperaturbelastungen verringern und der Überhitzung der Bauteile durch lange Temperatureinwirkung vorbeugen. Die Spitzentemperatur sollte etwa 20 - 50 K über der Schmelztemperatur des Lotes liegen. Eine Ausnahme bildet hierbei das Löten in der Dampfphase. Neben der Spitzentemperatur beeinflusst auch die Verweilzeit bei dieser die Benetzungseigenschaften. Je länger die Verweilzeit bei Spitzentemperatur ist, desto größer ist die Ausbildung intermetallischer Phasen (IMP). Dieser Zusammenhang gilt auch für eine Erhöhung der Spitzentemperatur. Spitzentemperatur und Verweilzeit werden so angeglichen und an die zu lötenden Materialien angepasst, dass eine gute Benetzung erfolgt. Zu lange Verweilzeiten und zu hohe Spitzentemperaturen können zu einer thermischen Schädigung der Bauteile führen.

Die resultierende Mikrostruktur des Lotes hängt direkt mit der Abkühlrate zusammen und wirkt sich auf die Lötstelle aus. Variationen in der Mikrostruktur beeinflussen die grundlegenden metallurgischen Eigenschaften der Lötstelle, welche sich besonders in der Zuverlässigkeit von Langzeitanwendungen auswirken. Bei einer Abkühlrate von 3 K/s wird den Bauteilen, der Leiterplatte und dem Lot ein gleichmäßiges Abkühlen ermöglicht, so dass besonders bei Baugruppen mit stark unterschiedlichen Temperaturausdehnungskoeffizienten keine Spannungen entstehen [26]. Je schneller abgekühlt wird, desto feinere Mikrostrukturen bilden sich. Ist die Abkühlrate langsam genug (0,5 K/s [26]), besteht die Mikrostruktur im Lot normalerweise aus charakteristischen lamellaren Kolonien. Mit zunehmender Abkühlrate degenerieren diese immer mehr, bis sie schließlich verschwinden. [24, 25]

Reflow-Lötprofil

Das Reflow-Lötprofil gibt die Beziehung zwischen Temperatur und Zeit im Prozess des Reflow-Lötens an. Um Parameter nach den zuvor genannten Kriterien für eine zuverlässige Lötung optimal einzustellen, müssen auch die zu lötenden Materialien, das Lötgut und Gegebenheiten des Lötofens berücksichtigt werden. Die aktuellen Prozessbedingungen werden bestimmt durch: [25]

- die Umgebungstemperatur
- beladene Masse
- Masse und Material des Lötgutes
- die Einstellung des Ofens
    - Aufheiz- und Abkühlrampen
    - Gase und Drücke
    - Spitzentemperatur und Haltezeiten
- Effizienz der Wärmeübertragung

Die Lötungen dieser Arbeit wurden mit dem Reflow-Ofen SRO-704 von ATV Technologie GmbH durchgeführt. Zur exemplarischen Erläuterung des Lötprofils wird das in

Abbildung 2.1 abgebildete Lötprofil über 10 Minuten Verweildauer bei der Spitzentemperatur von 400 °C genutzt. Das Lötprofil ist in insgesamt 13 Schritte eingeteilt, wobei Schritt 1-7 zu der Vorheizphase, 8 sowie 9 zu der Verweilzeit bei Spitzentemperatur und Schritt 10 sowie 11 zu der Abkühlphase nach [25] gehören. Das Lötgut befindet sich in der Kammer des Lötofens und liegt auf einer Graphit-Platte, die von unten durch acht einzelne 750 W Quarzglas-Röhren leicht erhitzt wird, während die Kammer evakuiert wird (Schritt 1). In Schritt 2 wird die Kammer mit Stickstoff (N_2) geflutet und anschließend in Schritt 3 erneut vakuumiert sowie auf ca. 80 °C erhitzt. Im vierten Schritt wird Formiergas (H_2N_2) als Prozessgas in die Kammer geleitet und das Lötgut auf ca. 240 °C erhitzt. Durch die Wärme aktiviert sowie reinigt das Prozessgas die zu lötende Oberfläche und reduziert mögliche Oxide. Die Temperatur wird in Schritt 5 gehalten, während weiterhin H_2N_2 eingeleitet wird. Die Benetzbarkeit wird verbessert und anschließend werden die Gase wieder aus der Prozesskammer durch den Vakuumschritt 6 entfernt. Hierdurch werden alle Verunreinigungen und reduzierte gasförmig-gebundene Oxide, die sich in der Kammer befunden haben, entfernt. In Schritt 7 wird die Spitzentemperatur über eine angemessene Heizrate erreicht. Mit Erreichen der Spitzentemperatur werden mögliche Gase, die durch die erneute Wärmezufuhr austreten können, mit einem Vakuumschritt 8 entfernt. Schritt 9 gibt die Verweildauer bei Spitzentemperatur an und wird in dieser Arbeit variiert. Dieser Schritt dauert 9, 19 und 39 Minuten und ergibt mit dem vorherigen Schritt 8 eine Verweildauer bei Spitzentemperatur von 10, 20 oder 40 Minuten. Die Auswirkungen dieser Änderung bei einer gleichbleibenden Spitzentemperatur werden erfasst und in Kapitel 4 ausgewertet. Zudem wird in Kapitel 4 die Änderung der Spitzentemperatur analysiert. Dazu wird in Schritt 8 und 9 die Spitzentemperatur von 400 °C auf 350 °C oder 300 °C geändert, und bei konstanter Verweildauer kann die Auswirkung der Temperatur ermittelt werden. Wird eine niedrigere Spitzentemperatur gewählt, so verkürzt sich dementsprechend auch die Aufheizzeit in Schritt 7. Mit Schritt 10 beginnt die Abkühlphase, welche durch Einleiten von N_2 eine niedrige Abkühlrate mit 0,24 K/s erzielt. Diese ist in Schritt 11 auf 0,42 K/s erhöht und bildet einen Kompromiss aus Zeitersparnis und Erhalt der metallurgischen Eigenschaften der Lötstelle beim Erstarren. Zur Überwachung der Temperatur befindet sich ein Thermoelement unter der Graphit-Heizplatte, eines in der Prozesskammer und ein weiterer Temperatursensor kann frei auf dem Lötgut platziert werden, um die aktuell anliegende Temperatur im Prozess zu vermessen.

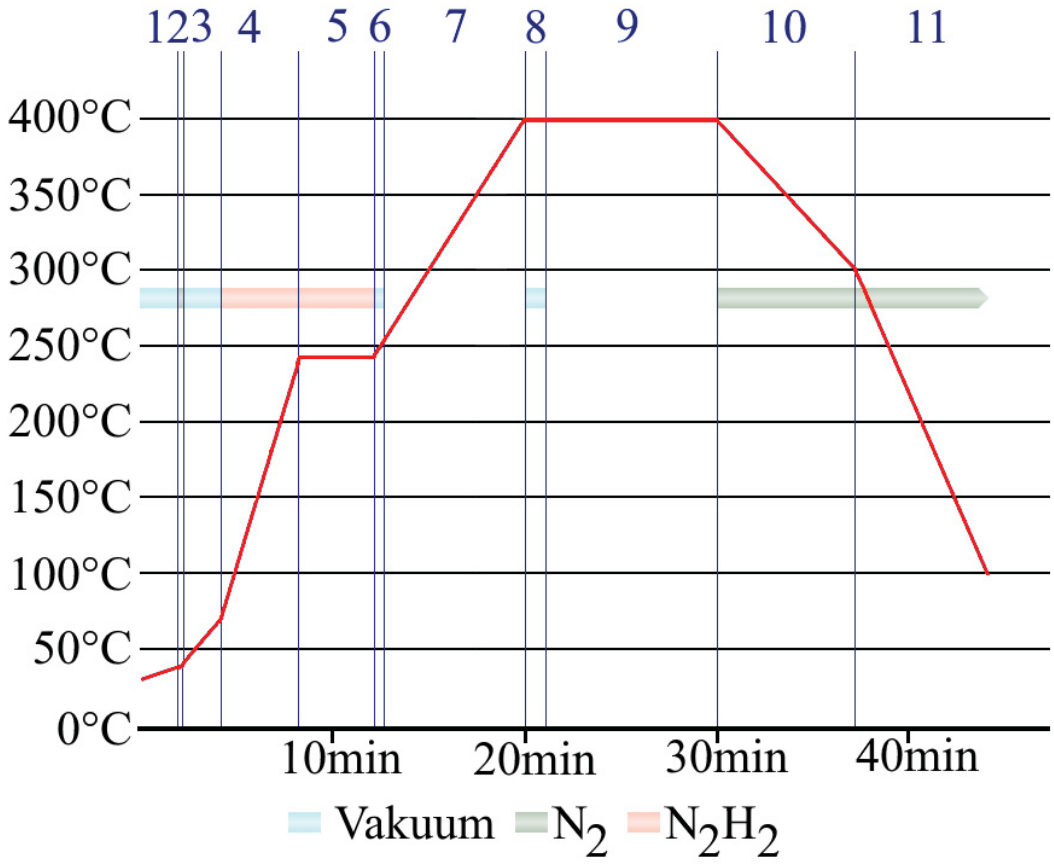


Abbildung 2.1: Verwendetes Lötprofil, beispielhaft für 400 °C Spitzentemperatur über 10 min Verweilzeit mit eingeleiteten Gasen und Temperaturverlauf

2.2 DIFFUSION

Der Begriff Diffusion (aus dem lateinischen diffundere, diffusum; ausgießen, ausströmen, sich verbreiten) bezeichnet jeden Ausgleichsprozess, der mit einem Masse oder Ladungstransport verbunden ist. Hierbei kommen Teilchen (Atome, Moleküle, Aerosol- und Kolloidteilchen, Ionen und Ladungsträger) auch gegen einwirkende Kraftfelder, durch ihre Wärmebewegung, auf unregelmäßigen Zickzackwegen von höheren Teilchendichten zu niedrigeren Teilchendichten oder Konzentrationen, so dass ein Dichte- oder Konzentrationsausgleich erfolgt. Zwei Gase diffundieren ineinander, bis die Teilchen jeder Sorte gleichmäßig im Raum verteilt sind. Etwa 10^5mal langsamer verläuft die Diffusion bei Berührung von zwei unterschiedlich konzentrierten Flüssigkeiten des gleichen Stoffs. Noch langsamer erfolgt die Diffusion in Festkörpern, als Oberflächendiffusion oder an der Grenze zweier Phasen als Grenzflächendiffusion. Die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten entstehen dadurch, dass leichtere Teilchen, wegen ihrer im Mittel größeren thermischen Geschwindigkeit, schneller diffundieren. Weitere wichtige Diffusionsmechanismen im Festkörper sind die Korngrenzen- und Volumendiffusion, die im weiteren Verlauf erläutert werden. [27]

Seit mehreren tausend Jahren ist die Diffusion maßgeblich für das Verständnis der Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften von Materialien. Sie beschreibt Vorgänge

in natürlich vorkommenden und synthetischen Materialien und bildet somit die Grundlage der heutigen technologischen Entwicklungen und Innovationen. Während die verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Materialien durch die Diffusion beeinflusst werden, beeinflussen diese auch die Diffusion selbst. Mit den Anfängen der Diffusion im Metallhandwerk der Antike, erarbeitete Adolf Fick daraus im frühen neunzehnten Jahrhundert - ca. 1855 - einen weiteren großen Meilenstein der Diffusion. Die ursprüngliche Formulierung von Ficks Diffusionsgesetzen dient noch heute als Grundlage für weitere Beschreibungen und Theorien. Erst 1896 entdeckte W. C. Roberts-Austen die Diffusion in Festkörpern (Gold in Blei). Bis heute hat die Diffusion eine große technologische Bedeutung bei der Bauteilherstellung, Materialauswahl und dem Schaltungsentwurf. Die Forschung zur Diffusion in den letzten hundert Jahren ist reich an Beispielen aus der Industrie wie z.B. Sintern, Energieerzeugung, Beleuchtung, Metallumformung, Luft- und Raumfahrt, Leistungselektronik, Informationstechnologie und viele mehr. [28]

Im Festkörper vermischen sich die Stoffe anders als in einem Gas, einer Schmelze oder einer Flüssigkeit. Daher gibt es Unterschiede bei den Diffusionsmechanismen im Festkörper [29]. Diese Bewegung basiert jedoch nicht auf einer äußeren Krafteinwirkung, sondern beruht auf einer regellosen Bewegung der Teilchen, Atome und Moleküle. Ein Konzentrationsunterschied von Atomen oder Molekülen führt zu einem Teilchenfluss, der einen Konzentrationsausgleich verursacht [30]. Der durch den Konzentrationsunterschied hervorgerufene Materialtransport bei der Diffusion kann als Materialfluss J durch eine Fläche A angesehen und durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben werden [31]:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (2\text{-}1)$$

Der Materialfluss J wird als Teilchenänderung dN pro Zeiteinheit dt durch die betrachtete Einheitsfläche A beschrieben. Er kann aber auch als Konzentrationsänderung ∂c über den Weg ∂x multipliziert mit dem Diffusionskoeffizienten D, als Proportionalitätskonstante dargestellt werden (Abbildung 2.2). Der Diffusionsstrom ist nur bei konstantem Konzentrationsgefälle konstant. Da dieses durch die Diffusion ausgeglichen wird, ändert sich auch der Diffusionsstrom stetig [30]. Aufgrund des Verlaufs der Diffusion von hochkonzentrierten zu niedrigkonzentrierten Bereichen, ist der Diffusionskoeffizient mit einem negativen Vorzeichen versehen. [31]

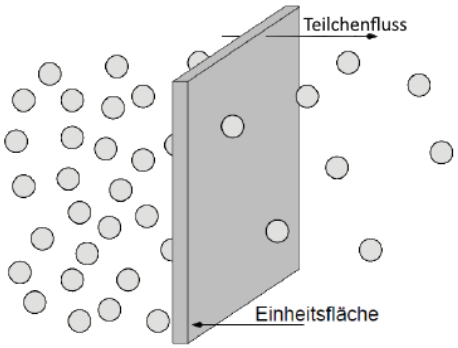


Abbildung 2.2: Bildliche Beschreibung der Diffusion nach [30]

Wird der dreidimensionale Kristall betrachtet, verhält sich die Diffusionskonstante wie ein Tensor zweiter Stufe, da an jedem Punkt die Ströme in die drei weiteren Richtungen angegeben werden. Dadurch lautet das Ficksche Gesetz [30]:

$$\vec{j}_D = -\begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} \vec{\nabla} x \qquad (2\text{-}2)$$

Dieser Tensor der Diffusionskonstante gibt die einzelnen Diffusionskonstanten der Ströme an jedem Punkt in jede weitere Richtung an. Durch die symmetrische Struktur in den betrachteten Kristallen kann die Diffusionskonstante jedoch stark vereinfacht werden. Für die kubische Struktur ergibt sich: [30]

$$D_{kubisch} = -\begin{vmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{vmatrix} \qquad (2\text{-}3)$$

So kann im Falle von kubischen Materialien von einer einfachen Diffusionskonstante *D* ausgegangen werden. Für andere Materialien ist der Tensor komplizierter und ist wie in *(2-2)* zu betrachten [30]. Nach dieser Vereinfachung kann mit Hilfe der Statistik die Diffusionskonstante in kubischen Kristallen bestimmt werden *(2-4)*.

$$D = \lambda^2 \Gamma / 6 \qquad (2\text{-}4)$$

Bei dieser Annahme beschreibt Γ die Anzahl der atomaren Sprünge der diffundierenden Kristallbausteine je Zeiteinheit und λ die zurückgelegte Distanz im kubischen Kristall. Bei der Selbstdiffusion über die Wanderung von Fehlstellen gilt

$$\Gamma = z \cdot c \cdot w, \qquad (2\text{-}5)$$

wobei z die Koordinationszahl, c die Konzentration der diffundierenden Fehlstellen und w die Anzahl der Sprünge einer Fehlstelle pro Zeiteinheit (Eigenfehlstellen) ist [29].

Gegenüber dem Kristallvolumen kommen in realen Festkörpern vermehrt andere Diffusionswege mit stark erhöhtem Diffusionskoeffizienten vor:

- Korngrenzendiffusion
  Die Diffusion entlang der Korngrenze erleichtert die Teilchenbewegung und erhöht damit den Diffusionskoeffizienten. Dies ist durch die Störung des regelmäßigen Kristallaufbaus zu erklären und äußert sich meist in einer Verminderung der Aktivierungsenergie der Diffusion im Festkörper. Die Korngrenzendiffusion spielt deshalb besonders bei niedrigen Temperaturen eine Rolle. [29]
- Pipe-Diffusion
  Bei einer Störung der Periodizität eines Kristallgitters (Versetzung) entsteht eine aufgelockerte Gitterstruktur im Zentrum der Versetzung. Bei einer Diffusion entlang dieser Versetzung erhöht sich die Diffusionskonstante. Bei einer Kleinwinkelkorngrenze, als Versetzungsart, ist die Pipe-Diffusion mit der Korngrenzendiffusion identisch. [29]
- Oberflächendiffusion
  Dies ist die Diffusion von Oberflächenatomen oder Leerstellen an der Oberfläche des Festkörpers. An der Oberfläche ist die Teilchenbewegung erhöht, wodurch eine

geringere Aktivierungsenergie nötig ist und den Diffusionskoeffizienten erhöht. Durch die andere Geometrie an der Oberfläche gegenüber dem Kristallvolumen ändert sich *(2-4)* zu *(2-6*), um den Diffusionskoeffizienten statistisch zu beschreiben. [29]

$$D = \alpha\lambda^2\Gamma \qquad (2\text{-}6)$$

Diese Grenzflächen im Sinne von Korngrenzen, Phasengrenzen oder Oberflächen sind Störungen des idealen Kristallaufbaus. An diesen Grenzflächen herrschen verminderte Bindungsenergien und die Diffusion verläuft typischerweise ein bis zwei Größenordnungen schneller als im Volumenkristall.

$$D_{Oberfläche} > D_{Phasengrenze} > D_{Korngrenze} > D_{Volumenkristall}$$

Da der Flächenanteil von Korn- und Phasengrenzen an der Querschnittsfläche eines Festkörpers sehr gering ist, wirken diese sich kaum auf den gemessenen Diffusionskoeffizienten aus. [31]

Ein weiterer zu betrachtender Aspekt ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante. Aufgrund der thermischen Aktivierung ist der Diffusionskoeffizient D temperaturabhängig und folgt dem Arrhenius-Gesetz [29, 30]:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (2\text{-}7)$$

Mit der materialspezifischen Konstante D_0, der Aktivierungsenergie Q, der Gaskonstante R und der absoluten Temperatur in Kelvin T kann der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient $D(T)$ bestimmt werden [29, 30].

2.2.1 Fremddiffusion

Wohingegen bei der Selbstdiffusion die Bewegung im reinen Material betrachtet wird, erfolgt beim Kontakt von zwei oder mehr Materialien die Fremddiffusion, auch Gegendiffusion genannt. Bei dieser diffundiert ein weiterer Werkstoff als Fremdstoff in ein Material [29]. Fremdatome, die im Atomaufbau im Zwischengitter eingebaut sind, können direkt von einem Zwischengitterplatz zum nächsten diffundieren. Ist das Fremdatom auf einem regulären Gitterplatz eingebunden, kann die Diffusion nur durch einen Austausch des Kristallbausteins (Platzwechsel) oder durch Wanderung an atomaren Fehlstellen erfolgen (siehe Abbildung 2.3). [28, 29, 31]

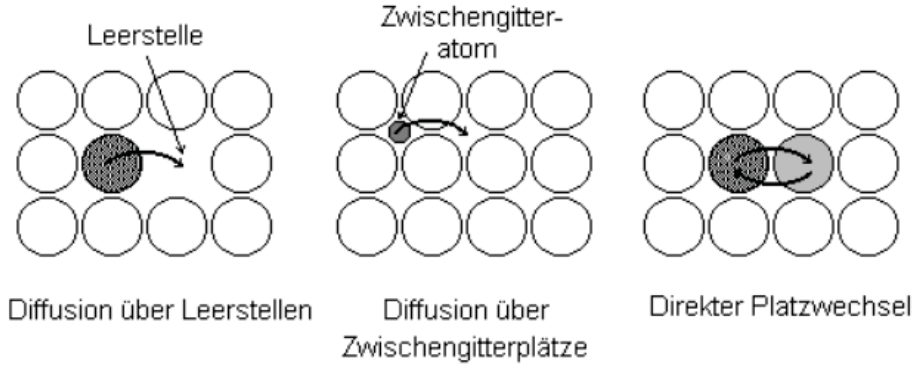


Abbildung 2.3: Diffusionsarten im Kristall [31]

Diese Mechanismen werden bezeichnet als:

- Leerstellendiffusion (Abbildung 2.3 Links)
  In eine bestehende Leerstelle bewegt sich ein Gitterbaustein, wodurch eine benachbarte Leerstelle entsteht [29, 31].
- Zwischengitterdiffusion (Abbildung 2.3 Mitte)
  Bei dieser Diffusion können Zwischengitteratome einfach von einem Zwischengitterplatz zum nächsten oder über den Umweg des regulären Gitterplatzes wandern. Hier diffundiert ein Gitterbaustein auf einen Zwischengitterplatz und ein benachbartes Zwischengitteratom füllt diesen regulären Gitterplatz auf. [29, 31]
- Direkter Platzwechsel (Abbildung 2.3 Rechts)
  Die Diffusionsbewegung nach diesem Mechanismus läuft durch eine Rotation von zwei oder mehr Atomen um ein gemeinsames Zentrum ohne einen Defekt ab. Dieser Mechanismus ist in den meisten Feststoffen allerdings energetisch ungünstig. [29, 31]

Welcher Mechanismus am häufigsten auftritt, hängt von der Konzentration und Beweglichkeit der Fehlstellen im jeweiligen Material ab, wodurch die Diffusionskonstante beeinflusst wird [29].

2.2.2 Fehlstellenmechanismen Kirkendall-Effekt

Häufig werden in der Technik unterschiedliche Metalle miteinander kontaktiert. Dies ruft an der Kontaktfläche Konzentrationsunterschiede hervor. Um diese Unterschiede auszugleichen, werden bei der Diffusion von zwei Metallen unterschiedlich viele Atome eines Kontaktpartners in den Kontaktbereich des anderen Kontaktpartners transportiert. Nach Kontakt wird der anfängliche Konzentrationsunterschied ausgeglichen. Es diffundieren zum Beispiel mehr Atome von Gold in den Bereich des Silbers und somit wird mehr Material von Gold bewegt als Silbermaterial. In diesem Fall wird für die jeweiligen Metalle ein eigener Diffusionskoeffizient angegeben. Da beide Metalle mit unterschiedlicher Beweglichkeit diffundieren, verschiebt sich die Fläche zur höherdiffundierenden Seite, der Goldseite. Mit der Verschiebung dieser Kontaktebene und deren Beschreibung haben sich Boltzmann und Matano beschäftigt [28]. Dieser Effekt wurde Ende der 1930er Jahre von Ernest Kirkendall (1914–2005) entdeckt, jedoch erst ca. 1950 allgemein anerkannt und nach ihm benannt. Der Effekt bestätigt, dass die Diffusion in Festkörpern hauptsächlich durch Wanderung über Leerstellen und Zwischengitterplätze, jedoch kaum durch direkte Platzwechselmechanismen erfolgt. Beim Einsatz von geschweißten oder gesinterten Werkstoffen unter hohen Temperaturen ist der Kirkendall-Effekt besonders zu berücksichtigen, da sich bei stark unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der zusammengefügten Materialien nach längeren Diffusionszeiten Löcher oder Wülste bilden können, bis hin zur Trennung der Verbindung an der ursprünglichen Kontaktfläche. [31]

2.3 PHASENBILDUNG

Werden zwei Metalle in Kontakt gebracht, diffundieren diese mehr oder weniger schnell ineinander. Beim Löten wird dieser Prozess durch Temperatureintrag beschleunigt und das Lot über seine Schmelztemperatur erhitzt, wodurch zusätzlich die erhöhte Diffusion in der Flüssigphase (Schmelze) ausgenutzt wird. Bei dieser Mischung können intermetallische Phasen (IMP) entstehen. Diese Phasenbildung ist essentiell zum Erstellen einer Lötstelle. Dabei sind die Eigenschaften von reinem Zinn (Sn) als Hauptbestandteil des Lotes zu beachten. Es hat je nach Temperatur und Druck im festen Zustand unterschiedliche Kristallstrukturen. Die Umwandlung vom technisch relevanten β-Zinn in α-Zinn wird Zinn-Pest genannt und ist mit einem Volumensprung bei Temperaturen unterhalb von 13 °C verbunden. Um dies zu unterdrücken, wird bei technisch genutzten Loten Silber (Ag) oder Kupfer (Cu) dem Sn zulegiert. [4, 32, 33]

Beim Weichlöten bildet Sn mit den meisten relevanten Elementen ein eutektisches System mit unterschiedlich großer Löslichkeit. Beispiele hierfür sind Silber (Ag), Kupfer (Cu), Bismut (Bi) und Nickel (Ni) [4]. Das binäre Cu-Sn-System ist nicht nur beim Weichlöten von Kupfer-Bauteilen mit Sn-haltigen Schmelzloten zu beachten, sondern spielt auch beim innovativen Diffusionslöten [7] wie solid liquid interdiffusion (SLID) bonding [9] oder transient liquid phase bonding (TLPB) [8, 34] eine zentrale Rolle.

Abbildung 2.4 zeigt das binäre Phasendiagramm mit der prozentualen Mischung der Materialien in Gewichtsprozent (weight percent, wt%) (100 wt% Cu, 0 wt% Sn links und 0 wt% Cu, 100 wt% Sn rechts) auf der x-Achse und der Temperatur auf der y-Achse. Neben der kompletten Flüssigphase L und der reinen Cu-Phase sind die typischen Phasen Cu_6Sn_5 (η) und Cu_3Sn (ε) erkennbar. Diese IMP haben beim Weichlöten eine technische Relevanz, da die anderen Phasen sich erst bei Temperaturen oberhalb 350 °C bilden. Die Cu_6Sn_5-Phase hat die Besonderheit, dass bei 186 °C bis 189 °C ein Ordnungs-Unordnungsübergang vorliegt. Oberhalb dieser Temperatur ist die η-Phase geordnet, alle Atome sitzen streng auf ihren Gitterplätzen. Unterhalb dieser Temperatur hat die η'-Phase eine statistische Besetzung der Gitterplätze durch beide Atomsorten. Diese Phasenumwandlung geht mit einem Volumensprung einher. [4]

Für den Lötprozess beinhalten die Phasendiagramme wichtige Informationen über Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten, Grenzflächenreaktionen und Vorhersagen zu Phasenumwandlungen sowie reaktive Phasenbildungen an den Lötstellen [35]. Aus Abbildung 2.4 lässt sich ableiten, dass die Cu_6Sn_5-Phase zuerst in der Nähe der Grenzschicht von Cu Substrat zu Sn-haltigem Lot durch Diffusion von Cu und Sn gebildet wird [8]. Diese Phase wächst schneller und ist der Hauptbestandteil des intermetallischen Schichtaufbaus. In der Nähe des Cu bildet sich die relativ homogene und langsam wachsende Cu_3Sn-Phase. [36]

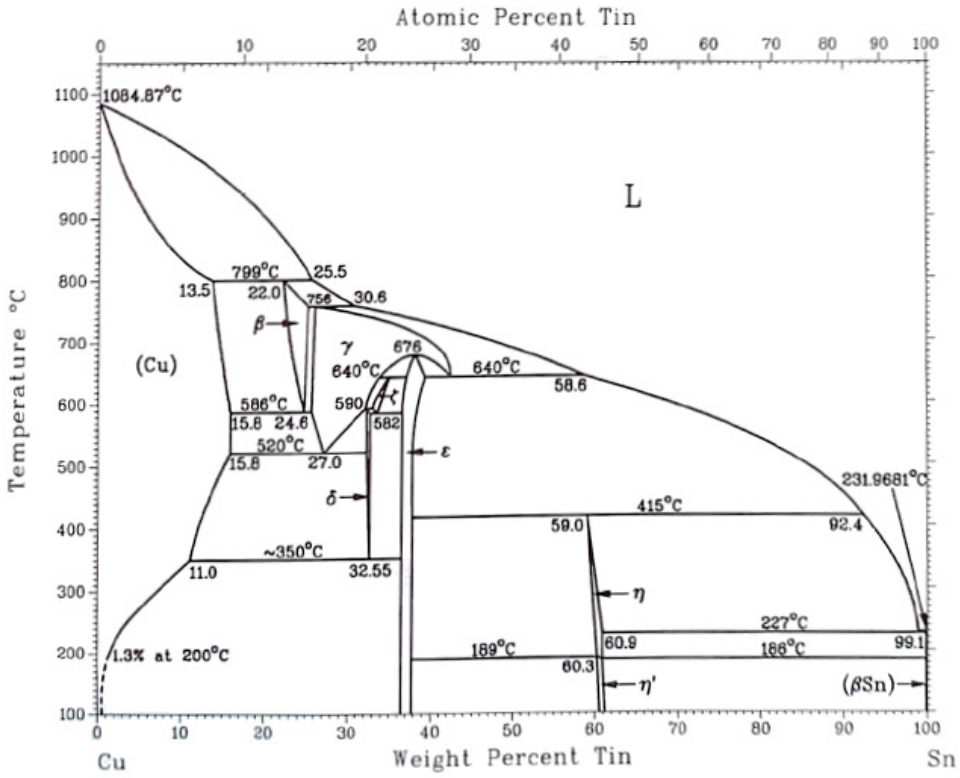


Abbildung 2.4: Binäres Phasendiagramm von Kupfer (Cu) und Zinn (Sn) [8]

Für diese Arbeit genutzte Metalle im Lot sind neben Sn, Ag und Cu auch Nickel (Ni), Antimon (Sb) und Bismut (Bi). Ähnlich wie Sn-Cu verhält sich auch das binäre Phasendiagramm von Ag-Sn (Abbildung 2.5) und Ni-Sn (Abbildung 2.6).

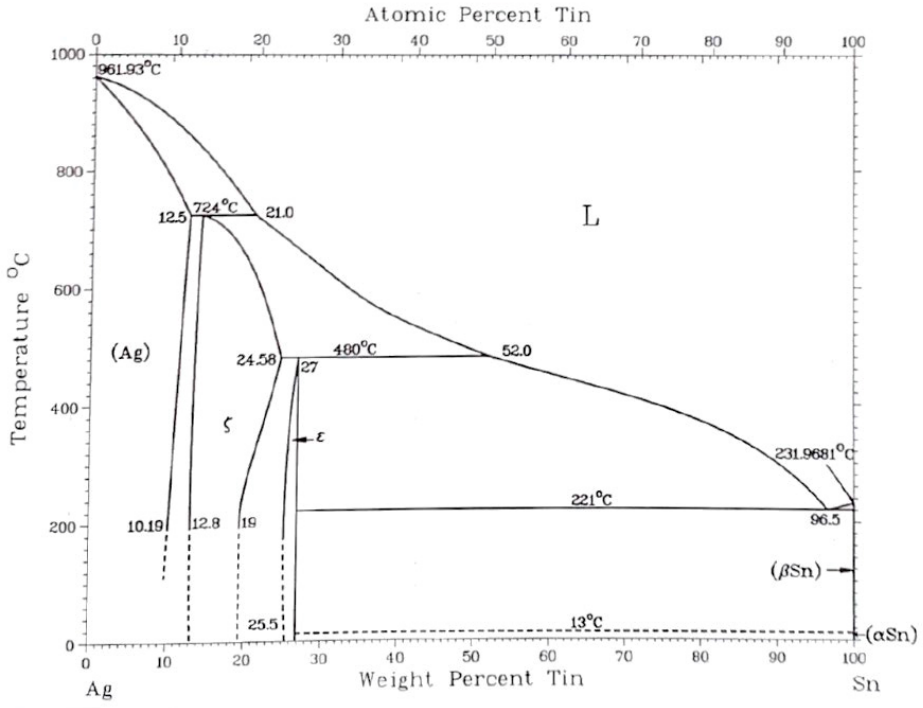


Abbildung 2.5: Binäres Phasendiagramm von Silber (Ag) und Zinn (Sn) [8]

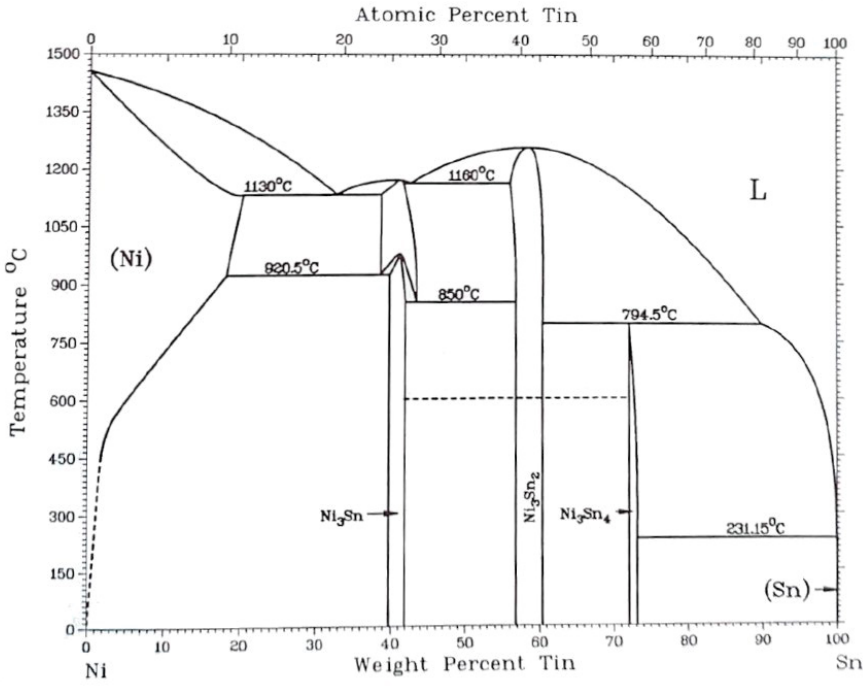


Abbildung 2.6: Binäres Phasendiagramm von Nickel (Ni) und Zinn (Sn) [8]

Im Lötprozess bis maximal 400 °C können sich laut der Phasendiagramme die Phasen Ni_3Sn, Ni_3Sn_2, Ni_3Sn_4 oder Ag_4Sn, Ag_3Sn bilden. Relevant sind jedoch nur die Ag_3Sn- und Ni_3Sn_4-Phase, da nach Zhang et al. [37] auch nach langer isothermer Alterung keine anderen Phasen beobachtet werden können. Bi und Sn wiederum sind ineinander mischbar und bilden keine intermetallische Phase, aufgrund der Größenunterschiede der Atome [4]. Eine Besonderheit bildet die Zugabe von Antimon (Sb) zu Sn. Das System ist ein Peritektikum, wobei Sn die niedrigschmelzende Komponente ist und so durch die Zugabe von Sb zum Lot der Schmelzbereich erhöht werden kann [4].

Mehrkomponentige Phasendiagramme

Neben den binären Phasendiagrammen müssen bei mehrkomponentigen Lötverbindungen auch ternäre Phasendiagramme wie in Abbildung 2.7 betrachtet werden. In **a** ist das Phasendiagramm einer Kombination aus Sn-Ag-Cu zur einfacheren Veranschaulichung bei konstanter Temperatur von 240 °C gezeigt. Die Liquidusprojektion in **b** verdeutlicht, welche Phasen sich bei welcher Materialzusammensetzung bilden. Hieraus ist erkennbar, dass keine ternäre Verbindung gebildet wird, sondern nur binäre Phasen entstehen. Die Reaktionsprodukte sind ε-Cu_3Sn, η-Cu_6Sn_5 und ε-Ag_3Sn im Temperaturbereich zwischen 70 °C und 360 °C. [38]

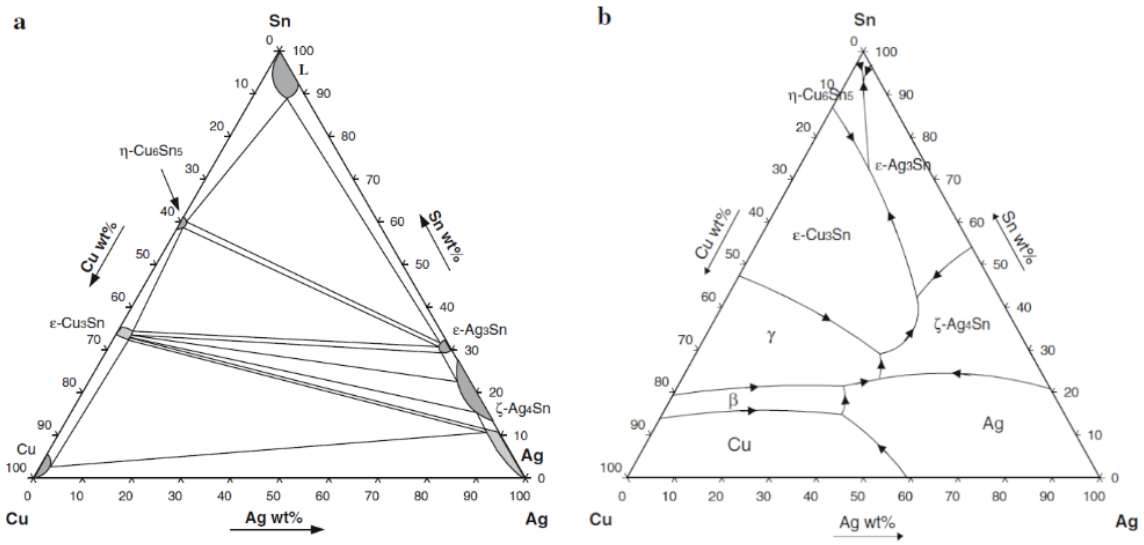


*Abbildung 2.7: Ternäres Sn-Ag-Cu Phasendiagramm mit dem isothermen Schnitt bei 240 °C in **a** und der Liquidusprojektion in **b** [38]*

Da in dieser Arbeit teilweise mehr als drei Metalle im Lötvorgang beteiligt sind, soll auch das quartäre Phasendiagramm wie in Abbildung 2.8 am Beispiel von Sn-Ag-Cu-Ni beachtet werden, da dies eine häufige Kombination von Materialien in der Leistungselektronik ist und unter anderem in dieser Arbeit bewertet wird. Oftmals werden vernickelte Kupfer-Oberflächen mit dem weitverbreiteten SnAgCu Lot gelötet. In Abbildung 2.8 **a** werden die isothermen Phasengleichgewichte sowie in **b** die Liquidusprojektion unter Zuhilfenahme eines Tetraeders abgebildet. Abbildung 2.8 **c** und **d** bilden die 95 at% Sn-Isoplethenschnitte der 250°C-Phasengleichgewichte bzw. die Liquidusprojektion ab. Durch diese Veranschaulichung wird deutlich, dass die Cu_6Sn_5-Phase und die Ni_3Sn_4-Phase vernachlässigbares Ag enthalten, während die Ag_3Sn-Phase vernachlässigbar Cu und Ni enthält. Weiterhin bilden Cu und Ni einen kontinuierlichen CuNi-Mischkristall, sodass Cu_3Sn und Ni_3Sn einen $(CuNi)_3Sn$-Mischkristall bilden können. Es ist auffällig, dass die binären Verbindungen sehr gut löslich sind, da Cu und Ni auf ihrem kristallographischen Gitterplatz ausgetauscht werden können. Daher liegt die Cu_6Sn_5-Ni_3Sn_4-Ecke des Vierphasentetraeders sehr nah an der Sn-Cu-Ni-Seite, wodurch die Ag_3Sn-Ecke fast auf der Sn-Ag-Ni Seite liegt. [35] Diese CuNi-Phasen mit Sn sind jedoch die einzigen mehrphasigen Verbindungen in dem mehrkomponentigen Lot.

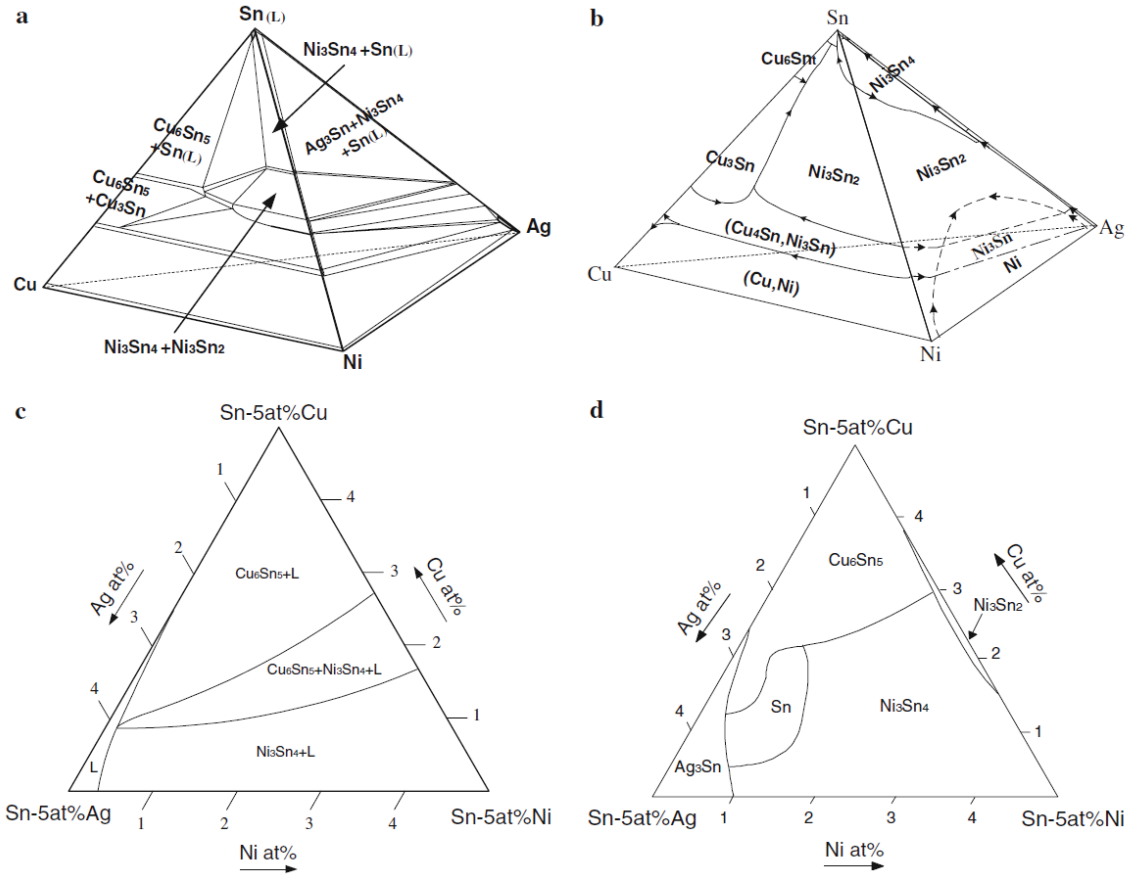


*Abbildung 2.8: Quartäres Phasendiagramm des Sn-Ag-Cu-Ni-Systems: **a** zeigt den isothermen Tetraeder bei 250 °C, **b** die Liquidusprojektion, **c** den Isoplethenschnitt des isothermen 95 at% Sn-haltigen Sn-Ag-Cu-Ni-Systems bei 250 °C und **d** diesen als Liquidusprojektion [35]*

Mit diesen Erkenntnissen und dem Wissen, dass Bi keine intermetallischen Phasen mit den im Lot vorhandenen Metallen bildet und im mehrkomponentigen Lot der Hauptbestandteil Sn mit geringen Mengen an Sb, Ag und Ni vorhanden ist, lassen sich die möglichen Phasenbildungen bis 400 °C einschränken auf:

- Ag_3Sn
- Cu_3Sn
- Ni_3Sn
- Cu_6Sn_5
- Ni_3Sn_2
- Ni_3Sn_4

Wobei Cu und Ni durch die Löslichkeit auf dem gleichen kristallographischen Gitterplatz die CuNi-Mischphasen bilden.

Eine alternative und theoretische Möglichkeit die Phasenbildung in mehrkomponentigen Lötverbindungen vorherzusagen, die in dieser Arbeit jedoch nicht genutzt wurde, ist die Berechnung über CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram; deutsch: Berechnung von Phasendiagrammen) oder andere Software wie JMatPro®, Pandat® oder Thermocalc® [4]. Die theoretischen Grundlagen dafür sind schon über vierzig Jahre durch Kaufman und

Bernstein [39] bekannt. Die Datenbanken entsprechen jedoch noch nicht denen der Stahllegierungen. Dies liegt zum einen daran, dass Lotlegierungen komplexere Systeme mit einer höheren Anzahl von Phasen sind und zum anderen weniger Nutzer die Daten durch weitere Messungen verbessern. [4, 35]

2.4 LOT UND ZUSATZMATERIALIEN

Das Weichlöten ist eine der ältesten Verbindungstechnologien und auch heute noch, trotz Alternativen wie Sintern oder Leitkleben, das dominierende Fügeverfahren. Die Anforderungen an die Lötstelle sind speziell in der Aufbau- und Verbindungstechnik und vor allem im Bereich der Leistungselektronik besonders. Durch die hohen Ströme in Leistungselektronikanwendungen müssen Lötstellen zuverlässig sein und einen vernachlässigbaren Kontaktwiderstand bei ausreichender Festigkeit aufweisen. Etabliert ist Lote als Paste oder dünnen walzplattierten Lotzuschnitten (Preform) vor dem Lötprozess zwischen den Fügepartnern aufzubringen, wodurch eine hohe Stückzahl an zuverlässigen Lötstellen mit gleichen Eigenschaften erstellt werden können. Durch immer neue Herausforderungen und die Weiterentwicklung der heutigen und zukünftigen Technik sind die Lote größer werdenden thermischen Belastungen ausgesetzt. Auch durch immer kleiner werdende Chipflächen und neue Chipmaterialien (beispielhaft Galliumnitrid oder Siliziumkarbid) werden höhere Strom- sowie Wärmeleitfähigkeiten erwartet, und Lotmaterialien müssen immer wieder an die jeweiligen Anwendungen angepasst und weiterentwickelt werden. Durch thermische Belastungen im Lötprozess, aber auch während der Lagerung, bildet sich die Mikrostruktur der Lote um und verändert die mechanischen Eigenschaften der Lötstelle. Um diese möglichst positiv zu beeinflussen, beschäftigen sich Forschungsprojekte und auch diese Arbeit mit dem Verständnis und der Vorhersage der Zuverlässigkeit durch Mikrozusätze in Loten. [17, 23, 25]

2.4.1 Bestandteile des Lotes

Als Basiselement hat Zinn den größten Anteil am Lot mit einer Schmelztemperatur von 231,97 °C [40]. Jahrelang wurde es als binäres System mit Blei vielfältig eingesetzt. Zum Schutz von Umwelt und Gesundheit wurde Blei jedoch ab 2005 in Elektro- und Elektronikgeräten verboten und reduziert. Nach der Umstellung der bleihaltigen Lote auf bleifreie Lote, hervorgerufen durch die EG-Richtlinie 2002/95/EG und deren Neufassung [3], werden in Deutschland hauptsächlich SnAg3.5, SnCu0.7 oder SnAg3.8Cu0.7 Lote genutzt. Weiterentwicklungen der bleifreien SnAgCu Lote sind niedrig Ag legierte SnAg0.4Cu0.5 Lote mit Mikrozusätzen, beispielhaft Nickel (Ni), Antimon (Sb) oder Bismut (Bi), die in dieser Arbeit betrachtet werden. [41]

Die einzelnen Zusätze haben unterschiedliche Einflüsse auf das Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten der Lote sowie auf die mechanischen Eigenschaften nach der Lötung.

2.4.1.1 Silber (Ag)

Der Schmelzpunkt von Ag liegt mit 961,93 °C relativ hoch, wird jedoch ca. 3,5 wt% zu Zinn gemischt, ergibt sich ein eutektisches SnAg3.5 Lot mit einer Schmelztemperatur

T_m von 221 °C [40]. Während des Lötprozesses bildet sich die IMP Ag_3Sn und verteilt sich ungleichmäßig im Lot. Diese Verfestigung der IMP trägt zur Stabilisierung des Lotes bei [42]. Die Ausscheidung von Ag_3Sn verstärkt die Korngrenzen des Sn und unterdrückt Gleitverformungen. Daher weisen Sn-Ag basierte Lote eine hohe Anfangszugfestigkeit auf. Im Gebrauch werden unter thermischer Belastung zunächst die Korngrenzen des Sn brüchig, da die Ag_3Sn-Phase diese vergröbert. Durch die thermische Belastung vergrößern sich die Sn-Körner und es entstehen aufgrund des Gleitmechanismus Risse in den Korngrenzen. Anschließend kommt es zu intergranularen Brüchen. Ag freie oder niedrig Ag legierte Lote weisen eine schlechte Benetzung und mechanische Festigkeit auf [43]. Liegt der Ag-Gehalt bei reinem SnAg Lot unter 0,5 wt%, ist die Haftfestigkeit nicht wesentlich verbessert und über 2,9 wt% reduziert sich diese aufgrund der Ausscheidung von Ag_3Sn wieder [18]. Das SnAg3.5 Lot wird jedoch aufgrund des niedrigeren Schmelzpunktes und eutektischen Erstarrungsmechanismus industriell weit verbreitet genutzt. [44, 45]

2.4.1.2 Kupfer (Cu)

Mit einer Schmelztemperatur von 1084,87 °C ist Cu ein weit über Sn schmelzendes Element. Jedoch kann auch hier durch die Zugabe von ca. 0,9 wt% die Schmelztemperatur des Lotes durch Ausnutzen des eutektischen Punktes auf 227 °C gesenkt werden [40]. Während des Lötprozesses bildet sich Cu_6Sn_5 und verteilt sich vom Cu ausgehend im Lot. Diese Verfestigung trägt zur Stabilisierung des Lotes bei [42]. Für eine verbesserte Haftfestigkeit des SnCu Lotes sollte der Cu-Gehalt zwischen 0,5 - 2 wt% liegen [18]. In einem tertiären Lot aus SnAgCu reduziert sich wiederum die Haftfestigkeit ab einem Gesamtgehalt an Ag und Cu über 3,39 wt%, aufgrund der Ausscheidung von Ag_3Sn, Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn [18, 45]. Industriell werden jedoch auch Lote mit höherem Gesamtanteil an Ag und Cu verwendet, wie zum Beispiel SnAg3.8Cu0.7, da eine eutektische Mischung die Löttemperatur senkt und verbesserte Erstarrungseigenschaften mitbringt.

2.4.1.3 Nickel (Ni)

Ni (T_m=1455 °C) [40] als Zusatzmaterial erhöht die Festigkeit der Legierung durch die Bildung von IMP und sorgt für eine bessere Benetzung des Lotes auf der zu lötenden Oberfläche. In Sn-basiertem Lot befinden sich Cu und Ni auf dem gleichen kristallographischen Gitterplatz und sind unbegrenzt ineinander löslich [46]. So bilden sich während des Lötprozesses $(CuNi)_6Sn_5$ und $(CuNi)_3Sn$-Phasen, die zur mechanischen Stabilisierung des Lotes beitragen. [13, 42, 47]

Eine Ni-Schicht kann als Sperrschicht über dem Cu dienen und reduziert die Diffusion von Cu in die Lötmatrix. Wird diese Lötstelle mit SnAg Lot gelötet, bildet sich nach Wang et al. [17] eine Ni_3Sn_4-Phase, die die zuverlässige mechanische Verbindung der SnAgCu-Lötung verbessert. Die Wachstumsrate der Ni_3Sn_4-Phase ist allerdings geringer als die von Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn [17]. Dieser Vorgang wird von Herbholz [4] ausführlicher beschrieben: An der Cu- und Ni-Grenzfläche bildet sich auf beiden Flächen eine Cu_6Sn_5-Phase. Ursache hierfür ist die Unterdrückung der Keimbildung der Ni_3Sn_4-Phase [48, 49]. Jedoch reichert sich Ni in der Cu_6Sn_5-Phase am Ni-Kontakt an und bildet eine niedrig Ni-haltige $(CuNi)_6Sn_5$-Phase. Im weiteren Lötprozess bildet sich dort eine $(CuNi)_3Sn_4$-Phase und die niedrig Ni-haltige $(CuNi)_6Sn_5$-Phase wandelt sich in eine $(CuNi)_6Sn_5$-Phase mit

einem erhöhtem Ni-Gehalt um. So entsteht eine intermetallische Doppelschicht aus $(CuNi)_3Sn_4$ und $(CuNi)_6Sn_5$. Am unbeschichteten Cu-Kontakt bildet sich eine intermetallische Doppelschicht aus Cu_3Sn und Cu_6Sn_5. So stabilisiert Ni die Hochtemperaturmodifikation der Cu_6Sn_5-Phase, da es die Ordnungs-Unordnungsumwandlung der Phase unterdrückt. [4]

2.4.1.4 Antimon (Sb)

Sb schmilzt bei einer Temperatur von 630,76 °C und erhöht leicht die Schmelztemperatur in der Lotlegierung [40, 44]. Während bisher IMP im Sn die Festigkeit des Lotsystems erhöht haben, ist Sb löslich in Sn und bildet beim Verfestigen der Legierung eine Mischkristallbildung. Diese ist auch bei hohen Temperaturen stabil und verbessert so die mechanischen Eigenschaften [11, 13] sowie die Hitze- und Ermüdungsbeständigkeit [44]. Wenn der Sb-Anteil die Löslichkeitsgrenze im festen Zustand überschreitet, bildet sich eine intermetallische SnSb-Ausscheidung. Das binäre SnSb Lot wird dann durch den Verbundverfestigungsmechanismus verfestigt, bei dem der Mischkristall- und Ausscheidungsmechanismus kombiniert werden. Die Mischkristallverfestigung verzerrt das Kristallgitter, indem ein Atom des Sn Gitters durch Sb ersetzt wird. Dies verstärkt den Kristall, indem die zur Versetzung benötigte Energie erhöht wird [44]. Ein hoher Sb-Gehalt führt beim Löten der Legierung jedoch zu einer geringeren Benetzbarkeit, die durch die leichte Oxidation von Sn noch verstärkt wird [12]. Unter anderem wird Sb dem Lot beigemischt, da es die Kohäsion verringert und in SnAg Loten die Ag_3Sn-Phasen vergröbert. [18]

2.4.1.5 Bismut (Bi)

Bi schmilzt bei 271,44 °C, löst sich in Sn ohne Bildung von IMP [40] und verringert die Schmelztemperatur. Weiterhin verbessert Bi so auch die mechanischen Eigenschaften der Legierung [11, 13]. Insbesondere bei einem Gehalt von 3 wt% Bi ist eine Erhöhung der Festigkeit erkennbar. Dies ist auf eine mikrostrukturelle Verfeinerung zurückzuführen, da sich Bi an den Korngrenzen anreichert und einen Widerstand gegen Versetzungsgleiten bildet. [17]

Bei einer Sn-Bi-Cu-Lötstelle verbessert die Vergröberung der Bi-Phase nahe der Grenzfläche die mechanischen Eigenschaften und das Cu_6Sn_5- sowie Cu_3Sn-Wachstum an der Grenzfläche kommt vermehrt vor [17]. Während des Lötvorgangs werden Bi- und Sn-Phasen in lokalen Bereichen flüssig. Diese durch Bi ausgelösten lokalen Flüssigphasen führen zu einem großen Materialtransport in kurzer Zeit. Bi fungiert als Katalysator, da die lokale flüssige Phase eine deutlich erhöhte Diffusion gegenüber der Diffusion in einer vollständig festen Phase ermöglicht. Dies lässt sich aus dem binären Phasendiagramm ableiten, da die Grenzfläche zwischen der Bi- und der Sn-Phase bei Temperaturen oberhalb 138 °C lokal flüssig ist [4]. Bi ist in Ag, Cu und Ni nicht löslich, sodass es im Lötprozess zu einer lokalen Anreicherung vor der Wachstumsfront der Cu_6Sn_5-Phase kommt. [4, 20, 50]

2.4.2 Lot Optimierung

Um das Lot beständiger gegen mechanische Belastungen zu machen und gleichzeitig eine hohe Temperaturbeständigkeit bei einer geringen Löttemperatur zu erlangen, haben viele Forschungsarbeiten Zusätze im Lot untersucht. Erste Vergleiche wie von Lefranc et

al. [23] zwischen bleihaltigem Lot und SnAgCu Lot zeigen das Potential der SnAgCu Legierung. Der Vorteil der Phasenbildung von Ag und Cu mit Sn und der damit verbesserten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sowie der mechanischen Festigkeit wird von der niedrigen Löttemperatur durch das Ausnutzen des eutektischen Punktes abgerundet, und erklärt den weit verbreiteten Einsatz dieses Lotes. Weitere Arbeiten befassen sich damit, das SnAgCu Lot durch Zulegierungen von Antimon (Sb) [44] Zink oder Mangan [17] weiter zu optimieren. Die Zugabe von Sb erhöht das Phasenwachstum, jedoch auch die Löttemperatur und kann die Benetzung verschlechtern. Die Zugabe von niedrig schmelzenden Bi und Ni für eine verbesserte Benetzung können die Zugabe von Sb wieder ausgleichen, so dass die positiven Eigenschaften der Materialien genutzt werden können. Mit dieser Lotzusammensetzung befassen sich, neben dieser Arbeit, Miric [13], Steen und B. Toleno[14], Zhong et al. [16] und das BMBF-Verbundprojekt „InnoLot“ [10].

2.5 WACHSTUM DÜNNER SCHICHTEN

In mikroelektronischen Anwendungen werden dünne Schichten verschiedener Art als Haftvermittler und Diffusionsbarriere zwischen zwei reagierenden Schichten aufgebracht. In den Anfangsjahren der Mikroelektronik (1960er Jahre) wurden vor allem Gold, Palladium oder eine Doppelschicht aus Titan und Palladium zwischen den Gold- und Silizium-Kontakten verwendet [28]. In der Leistungselektronik dient die Metallisierung als Kontaktierungsmöglichkeit zum Schaltungsaufbau und es werden deutlich andere Ansprüche an die Schichten gestellt, als vergleichsweise in der Signalverarbeitung [25]. Spannungen, Ströme und die mit dem Strom einhergehende Joule‘sche Erwärmung müssen in der Leistungselektronik optimal geleitet und abgeführt werden. Diese Anforderungen werden durch die Materialauswahl und Abmessungen der Strukturen erzielt, um Schichten mit guter elektrischer und thermischer Leitfähigkeit herzustellen [25].

Für die Herstellung der dünnen Schichten werden die Materialeigenschaften auf atomarer oder molekularer Ebene ausgenutzt, um die chemischen und mechanischen Eigenschaften der Schichten neben der chemischen Zusammensetzung auch durch die gebildete Mikrostruktur festzulegen [51]. Diese wird wiederum stark von den thermodynamischen und kinetischen Prozessen der Beschichtungsverfahren beeinflusst [52]. Mögliche Verfahren zur Erstellung der metallischen Schichten sind nach Westkämper et al. [53]:

- Chemische Gasphasenabscheidung
  Die chemische Reaktion von Gasen auf der Reaktionsoberfläche wird als chemische Gasphasenabscheidung beschrieben. Die Gase, die in die Prozesskammer geleitet werden, reagieren mit dem beheizten Substrat und führen zu einer Beschichtung der Oberfläche.
- Physikalische Gasphasenabscheidung
  Die Abscheidung dünner Schichten erfolgt durch das Verdampfen eines Feststoffes, der sich auf dem Substrat niederschlägt.
- Flüssigphasen oder Galvanische Abscheidung
  Unter die Abscheidung einer Schicht aus der flüssigen Phase fällt die elektrochemische Abscheidung. In der Regel werden Metalle als elektrisch leitfähige Schichten auf einem Substrat abgeschieden.

Aus den verschiedenen physikalischen und chemischen Beschichtungsverfahren ergeben sich eine Vielzahl von Parametern, die im Prozess zur Einstellung der Schichteigenschaften, wie Dicke, Struktur und thermischer sowie elektrischer Widerstand, genutzt werden können. Jedoch können auch Defekte entstehen, die in ihrer zeitlichen Entwicklung - von Beginn der Beschichtung bis zum Ende des Bauteileinsatzes - zu Korrosion, Kriechen oder Ermüdung der Schicht führen können. Die Morphologie der Schicht ist entscheidend für das Verhalten im technischen Einsatz. [52]

In der Dünnschichttechnologie werden meist drei Materialschichten auf dem Substrat abgeschieden. Die unterste Schicht dient als Haftvermittler für eine gute Anbindung zum Substrat und als Sperrschicht gegen Diffusion. Die mittlere Schicht bildet die Schnittstelle zwischen der unteren Sperrschicht sowie der oberen Leiterschicht und fungiert als Haftung für die Leiterschicht sowie als Diffusionsbarriere. Die Leiterschicht, als dritte Schicht, bildet den Kontakt zur weiteren Anbindung des Bauteils. Der Vorteil dieser Beschichtungstechnik ist, dass das gesamte Substrat mit mehreren Metallschichten beschichtet und anschließend durch Fotoätzprozesse strukturiert werden kann. Hierdurch können viele schmale und definierte Strukturen mit geringem Zeitaufwand auf Waferlevel erzeugt werden. [25]

In dieser Arbeit wird die physikalische Gasphasenabscheidung (englisch: physical vapour deposition (PVD)) genutzt und daher ausführlich betrachtet.

2.5.1 Physikalische Gasphasenabscheidung PVD

Die PVD-Methode wird zum Abscheiden dünner und harter Schichten genutzt, die mit anderen Abscheidemethoden erschwert abzuscheiden sind. Zu den Anwendungen der PVD gehören Halbleiterbauelemente, Schneid- und Bohrwerkzeuge, optische Beschichtungen für Displays sowie dekorative Beschichtungen für Schmuck. [51]

Zu den Arten der PVD gehört neben dem Elektronenstrahlverdampfen, thermischen oder elektrischen Verdampfen auch das Kathodenstrahlverdampfen (Sputtern). Welches Verfahren genutzt wird, hängt vom abzuscheidenden Material ab. Sputtern bildet die Hauptmethode, um dünne Schichten auf Substraten abzuscheiden. Beim Magnetron-Sputtern, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, wird ein Plasma durch Zünden eines Lichtbogens im Niederdruckvakuum (im durchgeführten Prozess etwa 0,5 Pa bis 50 Pa) erzeugt. Durch den Einsatz von Magneten wird das Plasma in der Nähe des abzuscheidenden Trägermaterials (Target) konzentriert. Dies beschleunigt den Abscheideprozess. Das zum Aufbauen des Plasmas genutzte Edelgas ist Argon, da es nicht mit dem Targetmaterial reagiert. Das Substrat und das Target werden so im Plasma platziert, dass am Substrat Erdpotential und am Trägermaterial ein hohes Potential als Wechselspannung anliegen. Die Gasionen im Plasma werden von dem hohen Potential angezogen, bis sie mit dem Targetmaterial kollidieren und mikroskopisch große Partikel mit genügend kinetischer Energie lösen, um die Distanz zum Substrat zurückzulegen und dort zu haften. [25]

Werden der Sputteratmosphäre weitere reaktive Gase hinzugefügt (z.B. O_2, N_2), können deren Atome in den wachsenden Film integriert werden, auch reaktives Sputtern genannt [25]. Werden Gasflüsse oder Sputterleistung verändert, können Verbindungen unterschiedlicher Stöchiometrie aus einem Target abgeschieden werden. Wobei die Abscheidung

gemischter Systeme, als Beispiel Legierungen und mehrlagige Schichten, beim Sputtern durch Nutzung mehrerer Targets ermöglicht wird [54].

2.5.2 Wachstum und Schichteigenschaften

Beim Sputter-Prozess werden anhand der Energie der herausschlagenden Partikel, dem Teilchenstrom und der Substrattemperatur die Wachstumsrate und die Eigenschaften der abgeschiedenen Dünnschicht beeinflusst [54]. Dabei wird im Allgemeinen zwischen dem Schichtwachstum auf flachen und gestuften Oberflächen unterschieden. Dabei kann eine gestufte Oberfläche als eine Reihe von flachen Terrassen betrachtet werden, die durch Stufen von atomarer Höhe getrennt sind. Das Wachstum auf diesen Oberflächen erfolgt entweder über den Stufenfluss, bei dem Atome in Richtung einer Stufe diffundieren, bevor sie auf ein anderes Atom treffen, oder über Inselbildung und Wachstum, bei dem sich Inseln bilden und auf der Terrasse wachsen. [55]

Die typischen Prozesse, die beim Abscheiden von dünnen Schichten durch Sputtern auftreten können, sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Die vom Target herausgelösten Atome werden auf einer defektfreien Substratoberfläche abgeschieden (**a**). Dabei wird der Abscheidefluss (oder in älterer Literatur: Abscheiderate) in Monolagen pro Sekunden angegeben. Sobald die Atome als Adatome auf der Oberfläche haften, können sie diffundieren (**b**). Durch diese Oberflächendiffusion wird ein Teil der Teilchenenergie abgebaut. Adatome können sich mit anderen Adatomen zusammen zu größeren Inseln formieren (**c**) oder an bestehende Inseln anlagern (**d**). Adatome, die an einer Insel angelagert sind, können sich von der Inselkante lösen (**e**) oder auch entlang der Inselkante diffundieren (**f**). Die Ablagerung von Adatomen auf Inseln und die entsprechenden zuvor beschriebenen Prozesse werden mit **g** und **h** veranschaulicht. Zusätzlich können einige Adatome bei hohen Temperaturen wieder verdampfen oder sich ablösen (**i**). In der Regel bewegen sich die Adatome so weit, bis sie eine stabile Insel bilden, sich an vorhandene Inseln oder Adatome anlagern oder wieder von der Oberfläche desorbieren. In Abhängigkeit der Teilchenenergie, des Einfallswinkels und der Reaktivität der Substratoberfläche führen die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adatomen zu unterschiedlichen Arten des Schichtwachstums. [52, 55]

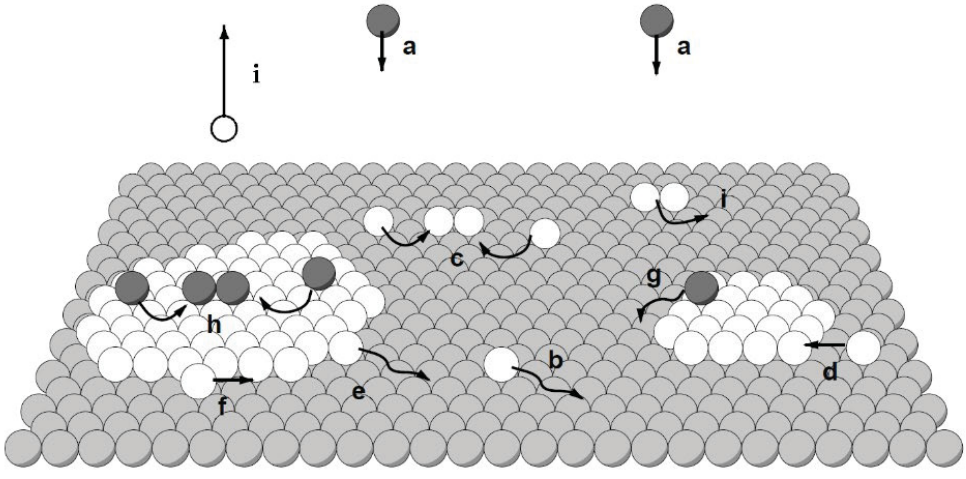


Abbildung 2.9: Typische atomare Prozesse während des Schichtwachstums [55]

Die Arten des Schichtwachstums lassen sich in Frank-van-der-Merwe- (Lagenwachstum), Volmer-Weber- (Inselwachstum) und Stranski-Krastanov-Wachstum (Lagen- und Inselwachstum) einteilen. Beim Stranski-Krastanov-Wachstum bilden sich zunächst eine oder mehrere Schichten (Benetzungsschicht), gefolgt von der Bildung von 3D-Inseln. Welche Wachstumsart überwiegt, hängt von der Energiebilanz zwischen dem Substrat, den Schichten und der Grenzfläche ab. [52, 55]

Im Laufe der Beschichtung bildet sich eine vollständige Bedeckung des Substrats durch zusammenwachsende Inseln. Eine ideale Beschichtung ist ein glatter Film mit einer geringen Anzahl von Korngrenzen und einer glatten Oberfläche, da Korngrenzen Inhomogenitäten in der dünnen Schicht darstellen. Diese Inhomogenitäten haben einen negativen Einfluss auf die Transporteigenschaften und somit die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Schicht. [56]

Für die sich bildende Schicht durch die Abscheidung metallischer Werkstoffe durch Sputtern wurde von Thornton ein Strukturzonenmodell auf der Grundlage von Movchan und Demchishin [57] (Abbildung 2.10) entwickelt. Die Schichtmorphologie ändert sich abhängig von der Substrattemperatur T_S im Verhältnis zur Schmelztemperatur des Targetmaterials T_m in Kelvin (T_S/T_m homologe Temperatur) und dem Argonpartialdruck P_{Ar} beim Sputtern. [58].

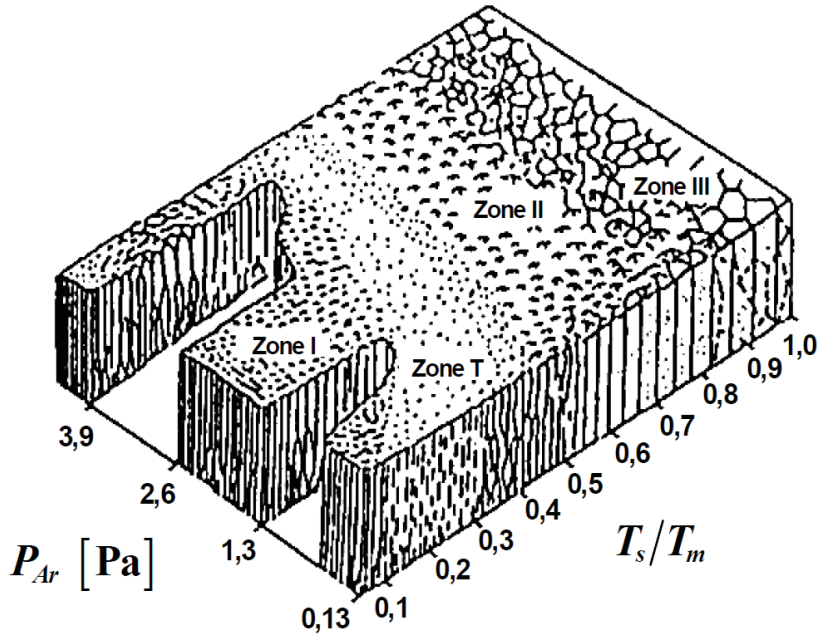


Abbildung 2.10: Strukturzonenmodell bei der Dünnschichtabscheidung [58]

Bei niedrigen homologen Temperaturen und Argonpartialdrücken entstehen nadelförmige kolumnare Kristalle mit kuppelartiger Spitze. Die innere Struktur dieser in Zone I dargestellten porösen Schicht weist eine hohe Versetzungsdichte auf. Durch die niedrigen Substrattemperaturen ist die Oberflächendiffusion zu gering, um Substratrauheiten und Abschattungen auszugleichen. Bei leicht erhöhter Temperatur entstehen dichtere Reihen mit schwach abgezeichneten Körnern (Zone T, Übergangszone). Mit weiter steigender Substrattemperatur entstehen säulenartige Körner (Zone II), die durch ausgeprägte, dichte und interkristalline Grenzen getrennt sind. Durch die höhere Temperatur wird die Oberflächendiffusion erleichtert und die Anzahl der Adatome und somit auch die Zahl der Inseln auf

der Substratoberfläche verringert, wobei der Inseldurchmesser mit der Beschichtungstemperatur wächst. In Zone III bildet sich bei noch höheren Temperaturen die endgültige Schichtmorphologie aus, welche maßgeblich von der Volumendiffusion bestimmt wird. Es entsteht ein dichtes grobkörniges Gefüge, bei dem die einzelnen Körner gleichmäßig aufgerichtet sind. Der schräge Verlauf der Zonen deutet eine zeitliche Abhängigkeit der Rekristallisation an. Da diese ein Inselbildungsprozess ist, kann sie bereits während der Abscheidung ablaufen. Durch anschließende Temperaturschritte nach dem Sputtern lassen sich die Schichten weiter umformen und polykristalline Schichten können sich zu einkristallinen Schichten umwandeln [59]. Diese Strukturzonenmodelle zeigen zwar wie das Schichtwachstum durch Änderung von Prozessgasdruck und Temperatur geändert werden kann, lassen allerdings keine quantitative Aussage über thermomechanische Eigenschaften der Schichten zu. [52]

Die Grundlegende Einteilung der Wachstumszonen nach Movchan und Demchishin [57] lässt sich übersichtlich darstellen und macht die Auswirkungen der Substrattemperatur T_S deutlich:

- Zone I kolumnar porös $T_S < 0{,}3\ T_m$
- Zone II kolumnar dicht $0{,}3\ T_m < T_S < 0{,}5\ T_m$
- Zone III granular $0{,}5\ T_m < T_S$

Als Beispiel wird der unterschiedliche Abscheidemechanismus von Cu und Sn (mit T_S bei Raumtemperatur) verdeutlicht, dies entspricht ca. 300K.

$$T_mCu = 1358K;\ 0{,}3 \cdot T_mCu = 407{,}4K;\ 0{,}5 \cdot T_mCu = 679K$$

$300K < 407{,}4K$

$T_S < 0{,}3 \cdot T_mCu$ → Zone I kolumnar poröses Wachstum

$$T_mSn = 505K;\ 0{,}3 \cdot T_mSn = 151{,}5K;\ 0{,}5 \cdot T_mSn = 252{,}5K$$

$252{,}5K < 300K$

$0{,}5 \cdot T_mSn < T_S$ → Zone III granulares Wachstum

Bei Beschichtungsbedingungen mit niedriger Mobilität der Adatome, wie beispielhaft in Zone I bei niedrigen homologen Temperaturen, entsteht eine porenreiche Schichtstruktur. Neben Poren sind Fremdatome, Gitterfehlanpassungen, Rekristallisation, Versetzungen und Kleinwinkelkorngrenzen mögliche Fehlstellen im atomaren Schichtaufbau. Besonders polykristalline Schichten zeigen eine hohe Konzentration an Kleinwinkelkorngrenzen. [52]

Die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten variieren in den jeweiligen Wachstumszonen und können bewusst bei der Abscheidung einer Schichtabfolge genutzt werden. Das grob granular aufgewachsene Sn bietet im Abscheideprozess die Möglichkeit zur Vermischung mit der darauffolgenden abgeschiedenen Materialschicht. Diese Gelegenheit wird in der vorliegenden Arbeit genutzt um ein Lotmaterial zu erstellen, bei dem Zusatzmaterialien auf granular gewachsenen Sn abgeschieden werden. Das so abgeschiedene Lot benötigt eine geringere Aktivierungsenergie und ermöglicht eine schnelle Verbindungsbildung.

2.6 ZUG- UND SCHERVERSUCHE

Lote sind als Fügepartner hohen mechanischen und thermischen Belastungen ausgesetzt, da unter anderem zwischen Bauteil und Bodenplatte ein unterschiedlicher Temperaturkoeffizient herrscht, den das Lot bei ständigen Temperaturwechseln ausgleichen muss. Wobei der Längenausdehnungskoeffizient (α) von Lot bei $22 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} liegt und zum Beispiel die Längenausdehnung der Fügepartner von Silizium zu Cu, zu Keramik oder Leiterplatte ausgleichen muss (vgl. Tabelle 2-1) [60]. Um die mechanische Beständigkeit des Lotes zu untersuchen, werden in dieser Arbeit Zug- und Scherversuche genutzt.

Tabelle 2-1: Beispiele für unterschiedliche Längenausdehnungskoeffizienten α von Fügepartnern in Lötstellen

Material	***α***	
SnAg3.5 Lot	$30 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	[61]
Silizium Si	$2 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	[62]
Kupfer Cu	$16 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	[60]
Leiterplatte (FR4)	$13\text{-}17 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	[60]
Keramik Al_2O_3	$7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	[60]

2.6.1 Zugversuche

In diesen Versuchen der Werkstofftechnik werden Festigkeits- und Verformungskenngrößen des Werkstoffs bei Zugbeanspruchung aufgenommen. Zur Versuchsdurchführung wird eine genormte meist stabförmige Zugprobe des Werkstoffs in die Spannvorrichtung der Zugprüfmaschine eingespannt. Der obere Spannkopf steigt im Versuch langsam aufwärts und setzt die Zugprobe einer wachsenden Zugkraft aus. Die einwirkende Zugkraft und die Verlängerung der Probe werden fortlaufend gemessen. Durch den Bezug auf die Anfangslänge der Probe kann die Dehnung in % bestimmt werden. Zusätzlich wird die Krafteinwirkung auf den Querschnitt der Probe Spannung in N/mm² dargestellt. [27]

Das Verhältnis von Spannung zu Dehnung lässt Rückschlüsse auf das Verhalten des Werkstoffs, in dieser Arbeit auf das Lot, in der Langzeitanwendung zu [23]. Durch die Betrachtung des Spannungs-Dehnungs-Diagramms lässt sich erkennen, wie elastisch, stark oder spröde ein Werkstoff ist [63]. Die Ergebnisse des Zugversuchs hängen dabei stark von der Probenform und dem Material ab. Dazu wurden die Proben, in dieser Arbeit, orientiert an *DIN 50125:2016-12* [64] hergestellt (vgl. Abbildung 2.11).

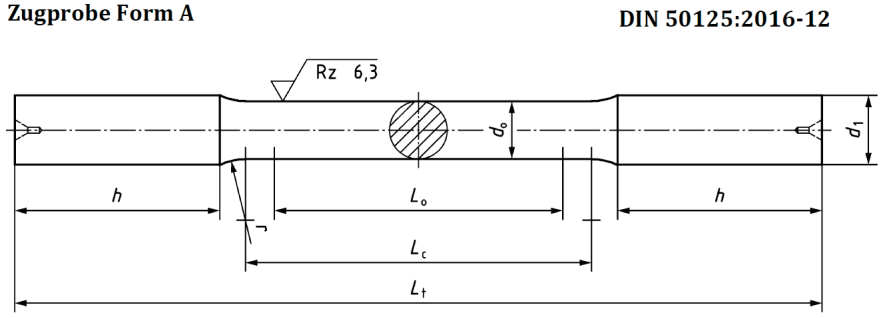


Abbildung 2.11: Zugprobe der Form A nach der DIN 50125:2016-12 [64]

Die im Zugversuch aufgezeichnete Krafteinwirkung und Verlängerung der Probe, werden zur Ermittlung der Werkstoffkennwerte in Bezug auf die Anfangslänge sowie den Probenquerschnitt umgerechnet und im Spannungs-Dehnungs-Diagramm, beispielhaft in Abbildung 2.12, dargestellt. Phase A zeigt die elastische Verformung mit einer Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung, welche auf dem Hookeschen Gesetz beruht. Hieraus kann das Elastizitätsmodul oder kurz E-Modul berechnet werden, welches auf dem Streckgrenzen-Effekt beruht, bei dem vorhandene Versetzungen durch Fremdatome blockiert sind. Durch diese Blockierung ist der Widerstand und somit die erforderliche Spannung zur Weiterbewegung der Versetzungen erhöht [65]. Der Verlauf im ersten Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve beschreibt die Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung im linear elastischen Bereich ohne Querschnittsverformung der Probe; diese Eigenschaft wird Steifigkeit genannt [65]. Ein steiler Anstieg der Kurve indiziert einen steifen Werkstoff und ein flacherer Verlauft ein elastischeres Material [63]. Das E-Modul gibt Aufschluss darüber, wie steif oder elastisch das Material ohne Verformung ist, da es mit dem gradlinigen Teil der Kurve endet. Wird dieser Punkt überschritten, beginnt die plastische Verformung der Probe und sie geht nicht mehr auf ihre Anfangslänge zurück [27, 63, 66].

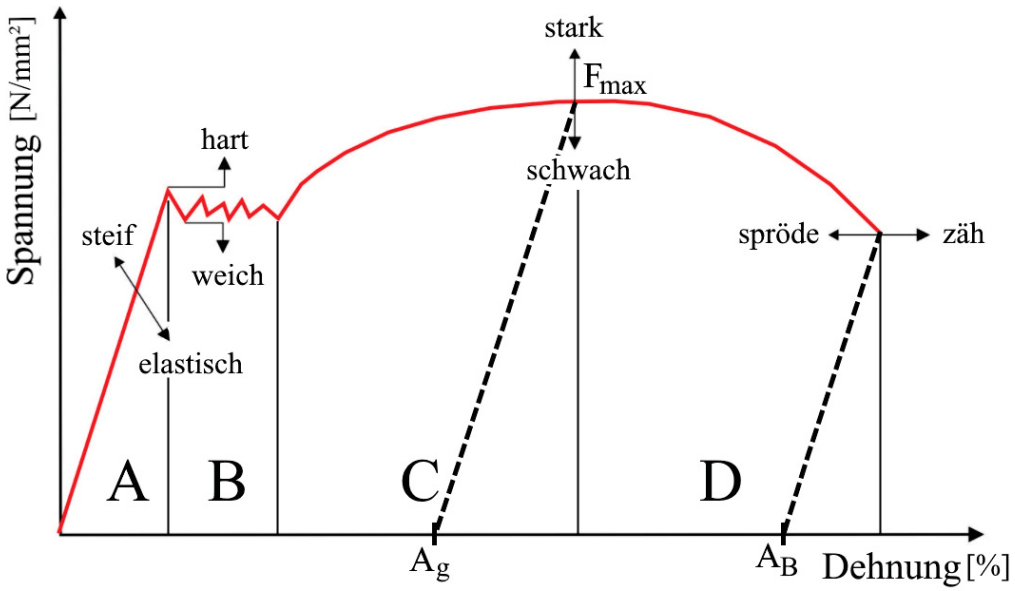


Abbildung 2.12: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Zugversuchs unterteilt in verschiedene Verformungszonen. Eigene Darstellung nach [63]

Auf Zone A folgt die Fließzone B, in der eine geringe Erhöhung der Spannung Versetzungen losreißt und das Material zu fließen beginnt [65]. Es kommt zu ersten plastischen Verformungen, die mit einem Stabilitätsverlust des Materials einhergehen [63]. Bei weiter steigender Krafteinwirkung beginnen die im Material vorhandenen Kristallfehler (Versetzungen) zu wandern. Dies führt zu weiteren Stabilitätsabfällen, so dass Spannung und Dehnung sich unregelmäßig zueinander verhalten [63]. Dieser Vorgang der Weiterbewegung der Versetzungen erfolgt nicht zeitgleich an der gesamten Probe, sondern setzt sich von Korn zu Korn fort. Der jetzt erfolgende horizontale Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve kennzeichnet die Ausbreitung des zuvor genannten Vorganges über die gesamte Ver-

suchslänge der Probe. Dieser Dehnungsbereich bei konstanter Spannung wird als Lüdersdehnung bezeichnet [65]. Dadurch entsteht der charakteristische, wellenförmige Kurvenverlauf [63].

Anschließend verfestigt sich das Material in Zone C durch stehende Versetzungen im Kristallgitter, die die vorher noch gleitenden Versetzungen in ihrer Bewegung behindern. Jede weitere plastische Verformung benötigt eine immer größere Kraft, bis das materialspezifische Maximum erreicht ist. Am Maximum dieser Kurve lässt sich die maximale Zugkraft F_{max} und somit die Stärke des Materials ablesen. [63, 65]

An diesem Punkt ist auch die Gleichmaßdehnung *Ag* abzulesen. Bis zum Erreichen von F_{max} wird die Probe gleichmäßig verlängert, ohne eine Einschnürung des Probenquerschnittes zu erfahren; dies entspricht der nichtproportionalen Dehnung der Probe. [27, 63]

Nach Überschreitung des Kraftmaximums folgt die Einschnürung in Zone D. Im Kristallgitter der Zugprobe haben sich so viele Versetzungen gebildet, dass diese nicht mehr zu einer Verfestigung führen, sondern zur Bildung von Hohlräumen beitragen. Die Hohlräume und Einschnürungen führen zu einer Verminderung des Materialquerschnittes. Die steigende Spannung wirkt auf einen immer kleiner werdenden Querschnitt. Ist die Einschnürung so stark fortgeschritten, dass das Material die Spannung nicht mehr halten kann, reißt die Probe an der schwächsten Stelle. [27, 63, 65]

Die Gesamtdehnung der Probe am Ende des Versuchs setzt sich aus einem plastischen und einem elastischen Anteil zusammen. Die plastische Verformung kennzeichnet sich als Bruchdehnung A_B und ist um den elastischen Anteil kürzer als die Gesamtdehnung. A_B wird bestimmt, indem nach dem Bruch die Anfangslänge der Probe L_0 von der gesamten Messlänge L_U abgezogen und auf die Anfangslänge L_0 normiert wird. Es ergibt sich dann: [66]

$$A_B = \frac{L_U - L_0}{L_0} \cdot 100\ (in\ \%) \qquad (2\text{-}8)$$

2.6.2 Scherversuch

Wie der Zugversuch gehört auch der Scherversuch zu der zerstörenden Werkstoffprüfung. Im betrachteten Fall wird eine Probe auf einen geeigneten Untergrund gelötet und anschließend durch die Schervorrichtung (Meißel) mit gleichbleibender Geschwindigkeit abgelöst. Dazu wird der Untergrund eingespannt und die Probe durch den parallel stehenden Schermeißel auf gleichbleibender Höhe und Schergeschwindigkeit gelöst. Die Krafteinwirkung erfolgt bei diesen Versuchen rechtwinklig zur Verbindungsschicht. Der Verlauf der ansteigenden Scherspannung wird über die Zeit aufgenommen. [67]

Abbildung 2.13: Exemplarischer Verlauf des Kraft-Zeit-Diagramms beim Scherversuch

Die in Abbildung 2.13 zum Ablösen benötigte maximale Kraft F_{max} wird während des Versuchs gemessen und mit Bezug auf die verlötete Fläche A, die benötigte Schubspannung

$$\tau = \frac{F_{max}}{A} \tag{2-9}$$

zur Zerstörung der Lötstelle errechnet. Nach Ablösung der Probe kann anhand der Scherfläche die Rissbildung beurteilt werden. In welcher Verbindungsschicht die Lötverbindung gerissen ist, wird als Fehlermechanismus oder Fehlercode vermerkt und lässt eine Einschätzung der Robustheit der Verbindungsstelle zu. Unter Berücksichtigung des Fehlermechanismus ermöglicht die Schubspannung eine Beurteilung der Lötverbindungen hinsichtlich der Qualität und des Ausfallgrundes. [67]

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die Auswahl der Lotmaterialien sowie die Untersuchungsmethoden zur Bewertung des Phasenwachstums und der mechanischen Beständigkeit des Lotes vorgestellt. Die ausgewählten Lotzusammensetzungen werden mit variierenden Haltezeiten und Spitzentemperaturen gelötet, um anschließend optische Phasenauswertungen und Schertests durchzuführen. Zusätzlich werden aus dem reinen Lotmaterial Zugproben erstellt und das Konzept der eigenen Loterstellung aus dünnen Metallschichten erklärt.

3.1 Auswahl der Lote und Untersuchungsmethoden

Die Aufbau- und Verbindungstechnik steht ständig vor neuen Herausforderungen. Denn nicht nur seit der RoHS Verordnung [3] von 2005 müssen Lote sich anpassen. Auch die immer leistungsstärkeren Bauteile fordern zuverlässige Lötverbindungen, die besonders in der Leistungselektronik, Elektromobilität und Energiewende beständig und langlebig sein müssen. Diese Lötverbindungen bestehen in der Leistungselektronik typischerweise aus Si-Chips und Kupfer-beschichtetem (DCB) Keramiksubstrat. Diese mechanische Verbindung muss gut elektrisch sowie thermisch leitfähig sein, damit die im Bauteil durch Schaltvorgänge entstandene Verlustwärme optimal abgeführt werden kann. Dazu wird neben dem etablierten SnAg3,5-3,8Cu0,5-0,7 Lot immer wieder niedrig Ag-haltiges SnAg0,4Cu0,5 (in dieser Arbeit als SaC bezeichnet) Lot mit Mikrozusätzen verändert und weiterentwickelt. Eine dieser Weiterentwicklungen aus dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekt InnoLot [10] enthält Bi, Ni und Sb in Kombination als Zusätze zu hochsilberhaltigem SAC Lot. Diese Kombination zeigte in dem Forschungsprojekt viele positive Eigenschaften im Hinblick auf Verarbeitung und Langzeitbeständigkeit des Lotes. Um dies detaillierter zu verstehen und bestimmte Eigenschaften auf einzelne Zusätze zurück zu führen, bildet die SaC-Legierung mit 0,5 wt% Cu sowie 0,4 wt% Ag aufgefüllt mit Sn die Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

Mit einzelnen Zulegierungen von Ni, Sb und Bi werden die Eigenschaften des Lotes untersucht und im Vergleich zu SnAgBiSb und SAC-BiNiSb betrachtet. Die Legierungen sind so ausgelegt, dass sich der Gewichtsprozentgehalt (wt%) der Zusatzmetalle über und unter dem Gehalt des SAC-BiNiSb (angelehnt an InnoLot) befindet. Hierdurch soll eine Auswirkung der einzelnen Materialien auf das Lotverhalten nachgewiesen werden. Zusätzlich lässt sich durch das SnAgBiSb Lot der kombinatorische Einfluss von Bi und Sb untersuchen. Die einzelnen Legierungen der zu untersuchenden Proben sind wie folgt benannt und im Weiteren farblich unterschieden:

• SnAg0.4Cu0.5	SaC	(Orange)
• SnAg0.4Cu0.5Ni0.1	Ni0.1	(Gelbgrün)
• SnAg0.4Cu0.5Ni0.2	Ni0.2	(Gelb)
• SnAg0.4Cu0.5Sb1	Sb1	(Magenta)
• SnAg0.4Cu0.5Sb3	Sb3	(Lila)
• SnAg0.4Cu0.5Bi2	Bi2	(Hellgrün)

- SnAg0.4Cu0.5Bi6 Bi6 (Grün)
- SnAg4Cu0.7Ni0.1Sb1.5Bi3 SAC-BiNiSb (Blau)
- SnAg0.5Bi3Sb5 SnAgBiSb (Grau)

Die Mikrolegierungen werden einzeln untersucht, aber auch in der Kombination SAC-BiNiSb und SnAgBiSb und insgesamt mit SaC verglichen. Die verschiedenen Lote werden über unterschiedliche Zeiten und Temperaturen in verschiedenen Aufbauten gelötet, um anschließend das Phasenwachstum, die Scherkraft und das Zugverhalten zu beurteilen und zu vergleichen. Die dazu verwendeten Untersuchungsmethoden sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

Tabelle 3-1: Angewendete Untersuchungsverfahren und Informationsgehalt

Untersuchungsmethode	***Informationsgehalt***
Optische Untersuchung der Schliffpräparation	Quantitative Phasenauswertung *Fläche der Phase in [Pixel²/µm²]*
Röntgenspektroskopie (EDX) der Schliffpräparation im Rasterelektronenmikroskop (REM)	Qualitative Phasenauswertung *Chemische Zusammensetzung der Phasen [wt%]*
Scherversuch	Mechanische Beständigkeit der Lötstelle *Festigkeit als flächennormierte maximale Scherkraft [N/mm²]*
Zugversuch mit Zugkurve	Mechanische Beständigkeit des Lotmaterials *Festigkeit als maximale Zugkraft [kN],* *Elastizität als E-Modul [GPa]* *Plastische Verformung als Bruchdehnung [%]* *Elastische Verformung als Gleichmaßdehnung [%]*

3.2 LÖTMATRIX MIT ZEIT- UND TEMPERATURVARIATION

Im Allgemeinen basiert die Dynamik der Phasenbildung auf Diffusionsmechanismen und ist dementsprechend temperatur- und zeitabhängig. Werden diese Parameter variiert, so lässt sich die Abhängigkeit und der Zusammenhang der Mikrozusätze, Spitzentemperatur und Haltezeit untersuchen. Die zuvor genannten Lotvariationen werden über 10 min, 20 min und 40 min Haltezeit sowie Spitzentemperaturen von 300 °C über 350 °C bis 400 °C gelötet. Hierfür wird das in Kapitel 2.1 eingeführte Lötprofil mit der dort beschriebenen Aktivierung auf die jeweilige Haltezeit und Spitzentemperatur angepasst und genutzt. Durch diese Variation entsteht eine Matrixform der Lötparameter die alle Scher- und Zugproben sowie Proben für die Phasenauswertung durchlaufen.

3.3 LOTPROBEN FÜR SCHERVERSUCHE UND PHASENAUSWERTUNG

Die Lötmatrix wird unter anderem an zugeschnittenen Kupferplättchen (Cu-Dummies) von ca. 5x5 mm durchgeführt. Von jeder Lotvariante werden sechs dieser Cu-Dummies auf ein kupferbeschichtetes (englisch: direct copper bonded, DCB) Keramiksubstrat gelötet. In der Ofenkammer können pro Lötfahrt drei Substrate auf einer Bodenplatte als

thermische Masse platziert werden um eine Modullötung in der Industrie nachzuempfinden. Veranschaulicht in Abbildung 3.1 mit zusätzlicher Platzierung des Temperatursensors an der linken Seite. Des Weiteren werden jeweils zwei Dummies für die Phasenauswertung präpariert (grüne Markierung) und die restlichen vier für Scherversuche (lila Markierung) genutzt. Insgesamt ergeben sich für beide Versuche 6 Dummies für 9 Lotvarianten mit 9 möglichen Lötparametern und somit insgesamt 486 Proben.

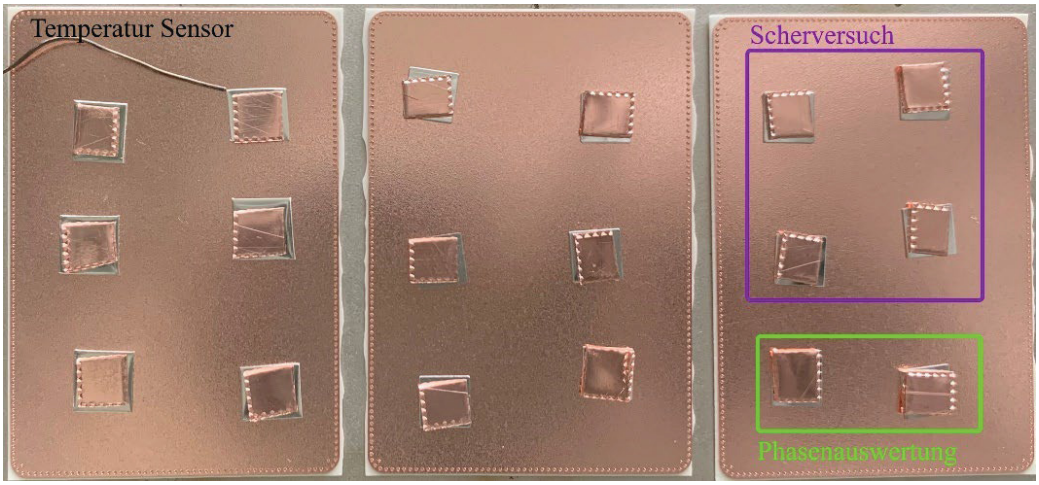


Abbildung 3.1:Drei Substrate mit Cu-Dummies sowie Lot bestückt und aufgelegtem Temperatursensor, eingeteilt in Dummies zum Scherversuch (lila) und zur Phasenauswertung (grün)

Durch die variierenden Temperaturen und Zeiten kann die entsprechende Abhängigkeit von Spitzentemperatur, Haltezeit und Mikrozusatz deutlich gemacht werden. Die Auswertung zum Langzeitverhalten im elektrischen Betrieb wird in Kapitel 4.1 und 4.3 erörtert. Weiterhin gibt die mechanische Analyse Aufschluss über die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften als Funktion der Spitzentemperatur und Haltezeit (Kapitel 5).

3.4 ZUGPROBENERSTELLUNG

Da die Zugproben Aufschluss über die Auswirkung der Variation von Löttemperatur, Verweildauer und Lotzusammensetzung geben sollen, wird die Lotmatrix komplett durchgeführt. Um die Probenanzahl zu verringern wurden nur SaC, SnAgBiSb, SAC-BiNiSb und die hochlegierten Proben mit einzelnen Mikrozusätzen Bi6, Sb3, Ni02 gelötet. Durch Lötungen der Bi2 Proben wird verifiziert, dass die höher legierten Mikrozusätze im SaC mehr Auswirkung bei einem ähnlichen Verhalten zeigen. Daher werden jeweils 6 Zugproben von den 7 zuvor aufgezählten Lotlegierungen in den 9 Lötprofilen gelötet. Somit werden 6 gleiche Proben von 63 Variationen und insgesamt 378 Zugproben erstellt. Die bei unterschiedlichen Parametern erstellten Proben werden unter gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur (RT) an einer Zugprüfmaschine von Zwick-Roell der Prüfung nach DIN EN ISO 6892-1 „Zugversuch an metallischen Werkstoffen“ [68] unterzogen. Abbildung 3.2 zeigt die Probe vor und nach dem Zugversuch.

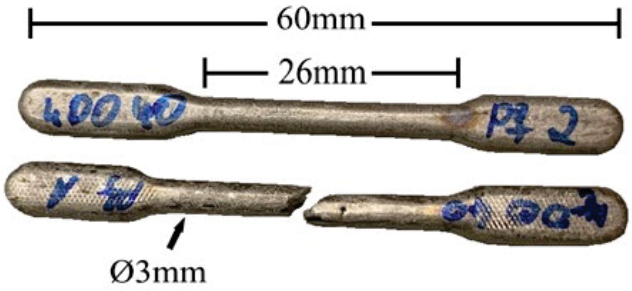


Abbildung 3.2: Zugprobe vor (oben) und nach (unten) dem Zugversuch [69]

Für die Herstellung der Proben wird die Form in einer Kupferbodenplatte erstellt. Diese dient zusätzlich als thermische Masse im Lötprozess, da diese zu Vergleichszwecken auch unter den Lötungen mit DCB Keramiksubstraten liegt und den Lötaufbau einer Modullötung in der Industrie nachbildet. Auch für die Zugversuche wird das SaC Lot als Basis genutzt um die Auswirkungen, der Mikrozusätze Sb, Bi und Ni sowie deren Kombination, auf die Zugkraft in Kapitel 4.5 zu validieren.

3.4.1 Erstellung der Form

Die Form zum Erstellen der Proben wird in eine Kupferbodenplatte gefräst. Es werden 6-knochenförmige Mulden, angelehnt an Abbildung 2.11 im Kapitel 2.6.1 Grundlagen zum Zugversuch, in das Kupfer gefräst und anschließend mit Titancarbonnitrid (TiCN) beschichtet. Durch diese Beschichtung lässt sich die Probe nach der Lötung aus der Form nehmen, ohne dass sie eine Verbindung mit dem Kupfer gebildet hat. Zur leichteren Entformung der Proben wird die Form mit einem 5 ° angeschrägten Bohrer erstellt und so eine Kante zum leichten entnehmen der Lotproben geschaffen. Zur Verfügung stehen vernickelte Kupferbodenplatten mit den Außenmaßen 127 x 137 mm. Um eine möglichst homogene thermische Masse und geringen Einfluss der benachbarten Lotprobe im Lötprozess zu imitieren, werden 6 Aussparungen in die Bodenplatte gefräst (Abbildung 3.3). Nach mehreren Probestücken und Optimierungsdurchläufen ist eine Form mit abgerundeten Einspannflächen entstanden (Anhang A). Diese Abweichung von der DIN 50125 ist jedoch gering und wirkt sich nicht auf die Prüffläche aus.

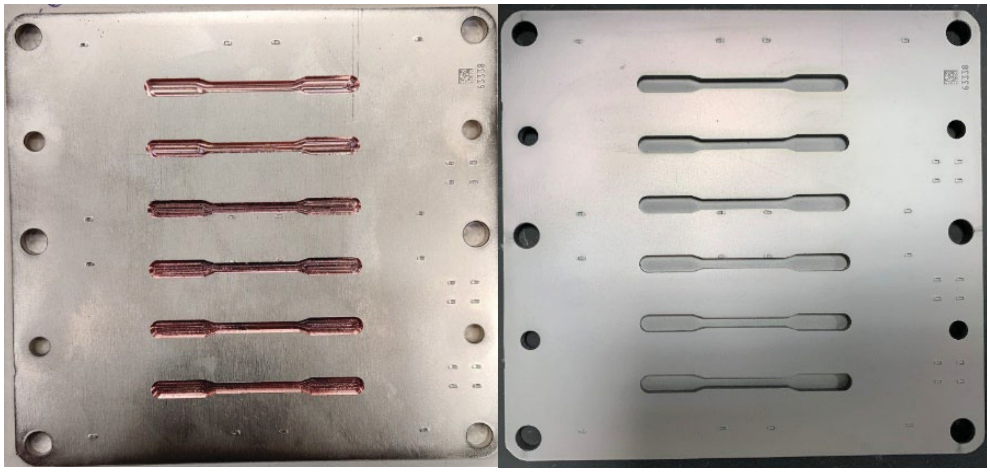


Abbildung 3.3: Gefräste Kupferbodenplatte mit Nickelschicht (links) und mit zusätzlicher Titancarbonnitrid (TiCN)-Schicht (rechts)

Die verschiedenen Lote werden über unterschiedliche Zeiten und Temperaturen zu knochenähnlichen Zugproben wie in Abbildung 3.2 gelötet. Die Proben formen sich durch Aufschmelzen von Lotpreforms in den Ausfräsungen der Kupferbodenplatte, während des zuvor eingeführten Lötprozesses, angelehnt an Lefranc et al. [23]. Abbildung 3.4 zeigt die zurecht geschnittenen Preforms, sortiert nach gleichem Gewicht, in den Ausfräsungen der nitrierten Bodenplatte.

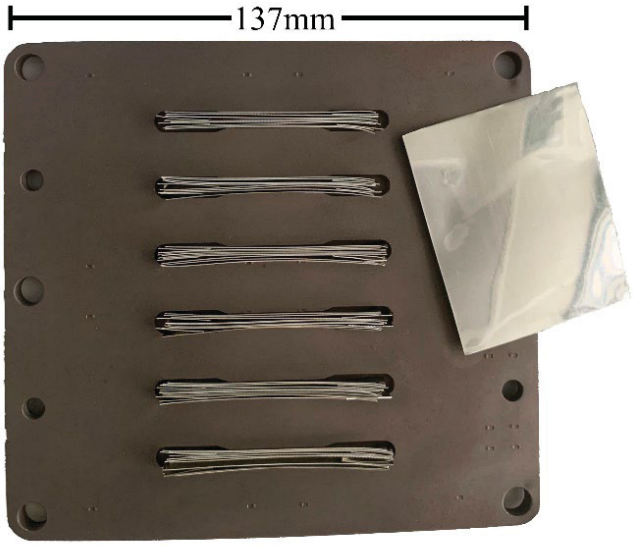


Abbildung 3.4: Zurecht geschnittene und einsortierte Lotzuschnitte in den gefrästen und nitrierten Formen der Bodenplatte vor dem Lötprozess [69]

Die gelöteten und entnommenen Zugproben werden nach Position in der Form beschriftet. Abbildung 3.5 zeigt die gelöteten Zugproben in der Form mit bereits entnommenen und beschrifteten Zugproben im Hintergrund.

Abbildung 3.5: Zugproben im Herstellungsprozess

Neben den Ergebnissen zu Phasenwachstum (Kapitel 4.1) und Scherfestigkeit (Kapitel 4.3) einer Lötstelle mit Kupfer als Fügepartner, lässt sich aus diesen Proben die Zugfestigkeit der Lote ohne Fügepartner (Kapitel 4.5) ermitteln. Das reine Lot als Zugprobe wird auf seine Festigkeit, Elastizität und Verformbarkeit untersucht.

3.5 LOTHERSTELLUNG MITTELS SCHICHTABSCHEIDUNG

Jedes elektrische Bauteil benötigt zur thermischen, mechanischen und elektrischen Anbindung der Komponenten eine Verbindung der beiden Fügepartner. Dazu kann neben Leitkleben und Sintern auch Lot verwendet werden. Besonders Bauteile wie SiC- oder GaN-Chips haben, durch ihre Fähigkeit hohe Stromdichten zu schalten, eine hohe Anforderung an eine fehlerfreie und zuverlässige Lötverbindung. Neben den in dieser Arbeit untersuchten konventionellen Loten für Chip zu Substrat Lötverbindungen, die als Preform vorliegen und durch die Mikrozusätze leistungsfähiger und zuverlässiger gestaltet werden, ist eine weitere Überlegung Lot direkt auf dem Chip abzuscheiden. Dieser neue Ansatz, Lot mittels Dünnschichtabscheidung direkt auf dem Bauteil aufzubauen, hat den Vorteil das Bauteil einfacher positionieren sowie kontaktieren und damit Fehler vermeiden zu können. Dazu befasst sich dieses Kapitel mit dem Konzept eines solchen Lotes und deren Umsetzung.

Heutige Lötverbindungen in der Leistungselektronik werden durch Lotpaste oder Preforms erzeugt, die auf die Lötstelle platziert werden um nach dem Positionieren des Chips im Lötprozess die Lötstelle zu bilden. Um diesen Schritt einzusparen soll das Lot

direkt auf dem Chip abgeschieden werden, sodass vor dem Löten nur das Bauteil platziert werden muss (vgl. Abbildung 3.6).

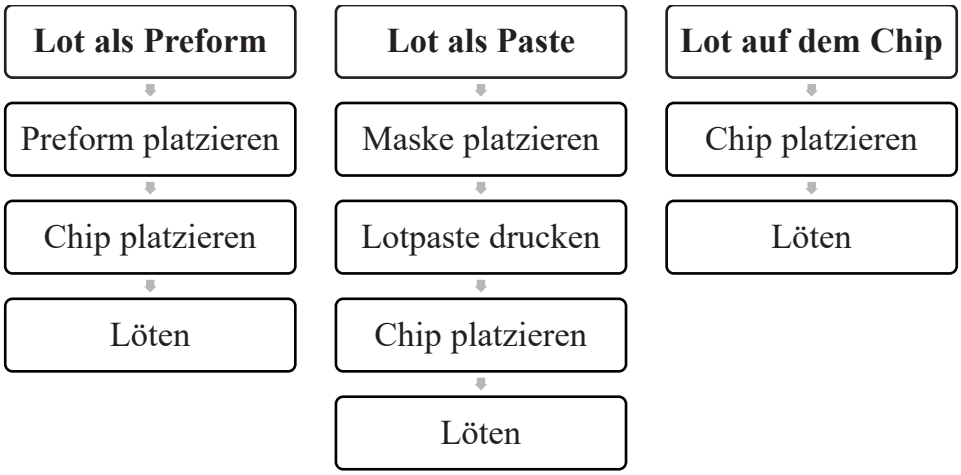


Abbildung 3.6: Überblick drei verschiedener Lotaufbringungen im Prozess

Die Lötverbindung soll auf industrieübliche Lötparameter von 300 °C Spitzentemperatur ausgelegt und in dieser Arbeit für 2 Minuten Haltezeit gelötet werden. Dazu wird die Erzeugung dünner Schichten mittels Sputterprozessen direkt auf dem Bauteil genutzt. Diese dünnen Schichten ermöglichen die Bildung von intermetallischen Phasen (IMP) im Lötprozess. Durch Ausnutzung des als solid liquid interdiffusion (SLID) bonding oder transient liquid phase bonding (TLPB) bekannten Effekts, wird die Diffusionsdynamik genutzt, um eine hochschmelzende und zuverlässige Lotschicht zu erzeugen. Angelehnt an das industriell weitverbreitete und etablierte SnAg0.4Cu0.5 (SaC) Lot, soll der Lotaufbau auf dem Chip hauptsächlich aus Sn bestehen, da Cu in ausreichender Menge aus dem Substrat in das Lot diffundiert. Ag wird als abschließende Schicht auf der Sn-Schicht abgeschieden und reduziert beispielsweise die Oxidation bei Lagerung. Durch die dünne (ca. 40 nm) Ag-Schicht, die auf der granularen Oberfläche des Sn abgeschieden wird, entsteht eine natürliche Vermischung von Ag in Sn. Diese erstellte Mischung ergibt SnAg1.8 mit 1,8 wt% Ag-Anteil im Lot. Der Si-Chip wird zuvor verchromt, um eine Haftschicht und Diffusionsbarriere ähnlich zu industriellen Rückseitenmetallisierungen zu erstellen. Mit dem anschließend abgeschiedenen Lotaufbau wird der Chip auf einem Cu-Substrat platziert und bei ca. 300 °C über 2 Minuten, mit 0,8 hPa Druck von oben beaufschlagt, gelötet. In die ca. 3 µm abgeschiedene Lotschicht diffundiert Cu und setzt Sn zu IMP um, wodurch die höherschmelzenden Cu_3Sn und Cu_6Sn_5 Phasen entstehen.

Nach einer Chrombeschichtung des Wafers als Diffusionsbarriere und Haftschicht wird der Lotaufbau abgeschieden. Für die Erzeugung der dünnen Schichten wurde der Abscheidemechanismus der einzelnen Materialien nach Movchan und Demchishin [57] nachgewiesen, um ein Konzept für einen Lotaufbau zu erarbeiten. Alle Parameter und die einzelnen Abscheidemechanismen sind Tabelle 3-2 zu entnehmen.

Tabelle 3-2: Materialzugehörige Parameter und Abscheidemechanismen beim Sputtern

Material	Magnetronsputter Konditionen				
	Druck	***Temperatur***	***Wachstums-rate***	***Gas***	***Abscheide-mechanismus***
Zinn Sn	0,5·- 50 Pa	Umgebungs-temperatur	1.4nm/s	N_2/Ar	Zone III Granular
Silber Ag	0,5·- 50 Pa	Umgebungs-temperatur	0.8nm/s	N_2/Ar	Zone I Kolumnar porös
Chrom Cr	0,5·- 50 Pa	Umgebungs-temperatur	0.6nm/s	N_2/Ar	Zone I Kolumnar porös
Kupfer Cu	0,5·- 50 Pa	Umgebungs-temperatur	0.3nm/s	N_2/Ar	Zone I Kolumnar porös
Bismuth Bi	0,5·- 50 Pa	Umgebungs-temperatur	1.9nm/s	N_2/Ar	Zone III Granular
Antimon Sb	0,5·- 50 Pa	Umgebungs-temperatur	0.4nm/s	N_2/Ar	Zone II Kolumnar dicht

Neben der Abscheidung des SnAg Lots sollen zusätzlich die positiven Eigenschaften von Bi und Sb genutzt werden. Die Erhöhung der mechanischen Stabilität des Lotes wird durch Sb [18, 44] und das veränderte Phasenwachstum durch Bi [17] erreicht. Dazu werden Schichtaufbauten auf dem Si-Chip aus Cr-Haftschicht, Sn, Bi und abschließender Ag-Schicht sowie Cr, Sn, Sb und Ag abgeschieden (vgl. Abbildung 3.7), sodass sich ein Verhältnis von SnBi6Ag1.8 und SnSb3Ag1.8 ergibt. Die drei erstellten Varianten werden bei ca. 300 °C über 2 Minuten Haltezeit gelötet und währenddessen mit einem unidirektionalen Druck von 0,8 hPa beaufschlagt. Anschließend werden die Lotaufbauten einem Schertest unterzogen und mikroskopisch ausgewertet.

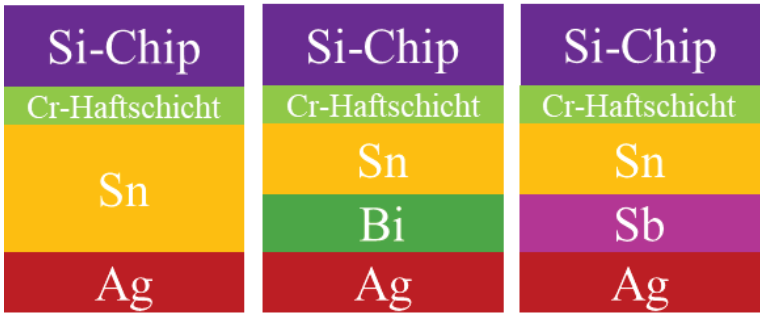


Abbildung 3.7: Schematischer Lotaufbau der drei unterschiedlichen Varianten auf dem Si-Chip

4 Ergebnisse und Diskussion

Die gelöteten Cu-Dummies auf dem Keramik-Kupfer-Substrat werden teilweise (zwei von sechs Dummies) für die Phasenauswertung unter dem optischen Mikroskop präpariert und in Einzelfällen auch im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) bewertet. Der Wissensgewinn aus diesen Untersuchungen findet anschließend Anwendung für den Entwurf des Lotaufbaus direkt auf dem Si-Chip. Welcher mittels Dünnschichtabscheidung erstellt und optisch sowie in Schertests untersucht wird. An den restlichen vier Cu-Dummies werden Scherversuche durchgeführt, um die mechanische Stabilität der Lötverbindung zu beurteilen. Die Auswertung erfolgt, normiert auf das SaC Lot, für die einzelnen Mikrozusätze und der Kombination der Zusätze. Weiterhin werden die erstellten Zugproben auf ihre Elastizität, Kraftaufnahme und Sprödigkeit untersucht. Hierbei werden die Lotvarianten hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften gegenübergestellt und im zusammenfassenden Überblick verglichen. Abschließende Diskussionen erläutern die gewonnenen Erkenntnisse am Ende der Kapitel.

4.1 Phasenauswertung

Jede Lotzusammensetzung soll unter den gleichen Bedingungen ausgewertet werden. Dafür werden Kupferzuschnitte als Dummy auf Kupfer-Keramik-Substrate (DCB Substrate) gelötet. So findet die Lötverbindung zwischen den zwei Kupferschichten statt. Von den sechs gelöteten Cu-Dummies werden zwei für die Phasenauswertung genutzt. Der polierte Querschliff dieser Lötverbindung ist in Abbildung 4.1a zu erkennen.

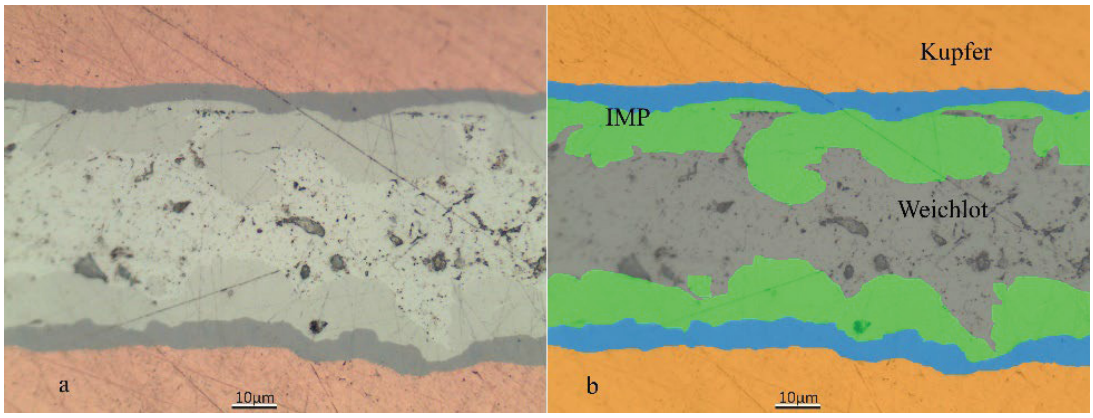


Abbildung 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahme einer SaC Lötstelle über 40 min Haltezeit bei einer Spitzentemperatur von 350 °C (a) mit zugehöriger Auswertung der Phasenbildung (b). Die farbigen Bereiche zeigen intermetallische Phasen (IMPs) in grün und blau, Weichlot auf Zinnbasis in grau und Kupferbereiche in orange

In Abbildung 4.1b sind die durch den Lötvorgang bei 350 °C Spitzentemperatur über 40 min Haltezeit entstandenen IMP grün (Cu_6Sn_5) und blau (Cu_3Sn) im SaC Lot eingefärbt. Zwischen den IMP bleibt das zinnbasierte Restlot zurück, während an den Rändern der Abbildung das Kupfer des DCB Keramiksubstrats und des Dummies in orange eingefärbt ist. Durch diese Auswertung kann die Phasenbildung allgemein zu den verschiedenen Lötzeiten und Temperaturen verglichen werden. Die gebildeten Phasen werden in gleichgroßen

Bildausschnitten markiert und die Pixel aller einzelnen Phasen mit Hilfe einer Bildbearbeitungssoftware zur gesamten Phase in Pixeln addiert, um eine Flächenauswertung der gebildeten Phase zu erhalten. Die Summe der einzelnen Phasen in Pixel wird durch den Faktor $15{,}9\,\frac{Pixel^2}{\mu m^2}$ dividiert, um das Phasenwachstum im µm² zu erhalten. Diese Zusammenfassung der Phasen zu einer Phase, lässt die Auswirkungen auf die gesamte Phasendynamik besser beurteilen, ohne den Einfluss der einzelnen Elemente und Phasenbildungen überzubewerten. Durch die gleich großen Bildausschnitte der Lötstelle bleibt das Phasenwachstum als Pixelanzahl vergleichbar und gibt Aufschluss über die Fläche der Phase im Lotvolumen. Pro gelötetem Cu-Dummy werden zwei Positionen ausgewertet, so ergeben sich je Lotzusammensetzung vier Werte. Die erzeugten SaC Werte werden als Referenz für die weiteren Lote genutzt. Die Werte der jeweiligen Haltezeit und Spitzentemperatur werden auf die zugehörige SaC Referenz normiert. Somit können die Auswirkungen der einzelnen Mikrozusätze verdeutlich werden. Der gesamte Anteil der Phase im Lot beeinflusst die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Lötstelle. Der Einfluss der Mikrozusätze auf das gesamte Phasenwachstum gibt Aufschluss über das Langzeitverhalten der Lote.

Im Folgenden werden die Auswirkungen der Zusätze und deren Kombination dargestellt und nacheinander erläutert. Dazu wird teilweise nur ein Auszug der Daten genutzt, um die Übersichtlichkeit der Darstellung zu erhalten. Die gesamte Phasenauswertung der Mikrozusätze findet sich in Anhang B - Phasenauswertung.

SaC als Referenz

Die von allen Haltezeiten und Spitzentemperaturen aufgenommenen Werte für das SaC Lot werden aus vier Messungen gemittelt (Abbildung 4.2) und als Referenz für die nachfolgenden Darstellungen der Phasenbildung durch die Mikrozusätze genutzt.

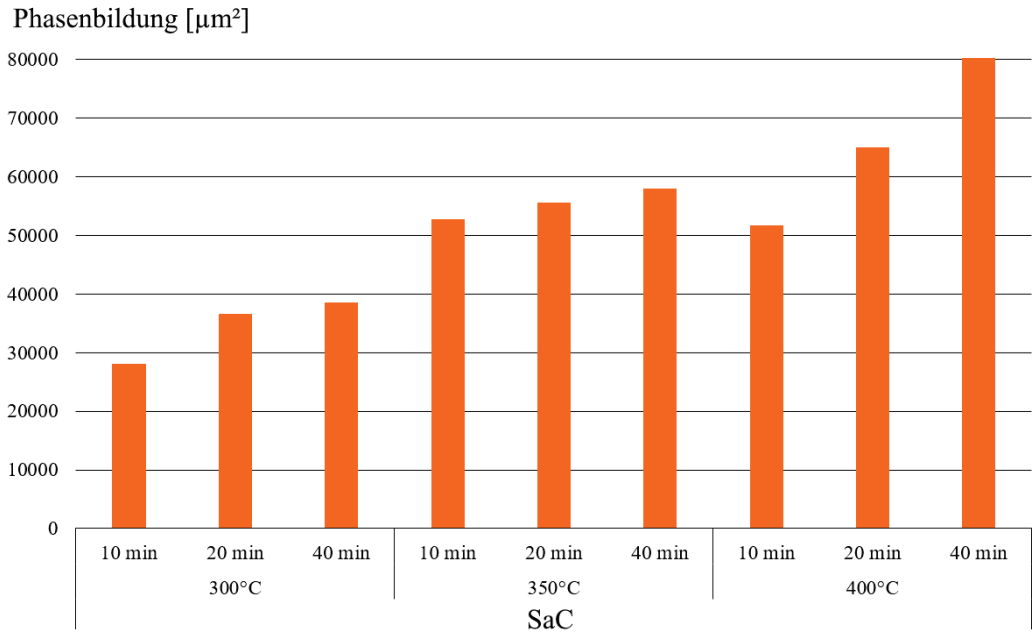


Abbildung 4.2: Phasenbildung von SaC über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen

Wie erwartet steigt die Phasenbildung mit zunehmender Haltezeit bei gleicher Spitzentemperatur an. Auch über die Erhöhung der Spitzentemperatur nimmt die Phasenbildung zu. Jedoch scheint die Phasenbildung bei 350 °C besonders erhöht und der Anstieg durch verlängerte Haltezeiten ist bei 300 °C und 400 °C deutlicher erkennbar. Ein geringeres Phasenwachstum würde bei 350 °C und 10 min, sowie 350 °C und 20 min im Bezug auf die vergleichbaren Werte bei 400 °C erwartet werden. Dieses Verhalten der Referenz ist bei der Auswertung der weiteren Daten zu beachten.

Bismut

Bei der Auswertung wird deutlich, dass Bi als Mikro-Legierung im SaC Lot eine Reduzierung des Phasenwachstums hervorruft. Dazu sind in Abbildung 4.3 die Werte der Bi2 und Bi6 Proben gegenübergestellt. Da besonders bei hohen Spitzentemperaturen und langen Haltezeiten diese Auswirkung deutlich wird, sind die Werte der 350 °C und 400 °C sowie 20 min und 40 min Lötungen gewählt worden. Erkennbar ist die deutlich geringere Phasenbildung durch die erhöhte Bi-Konzentration der Bi6 Probe. Jedoch ist auch bei der Bi2-Probe schon eine Reduzierung der Phasenbildung erkennbar. Weiterhin lässt sich die Verringerung der Phasenbildung im Gegensatz zum SaC durch längere Haltezeiten erkennen.

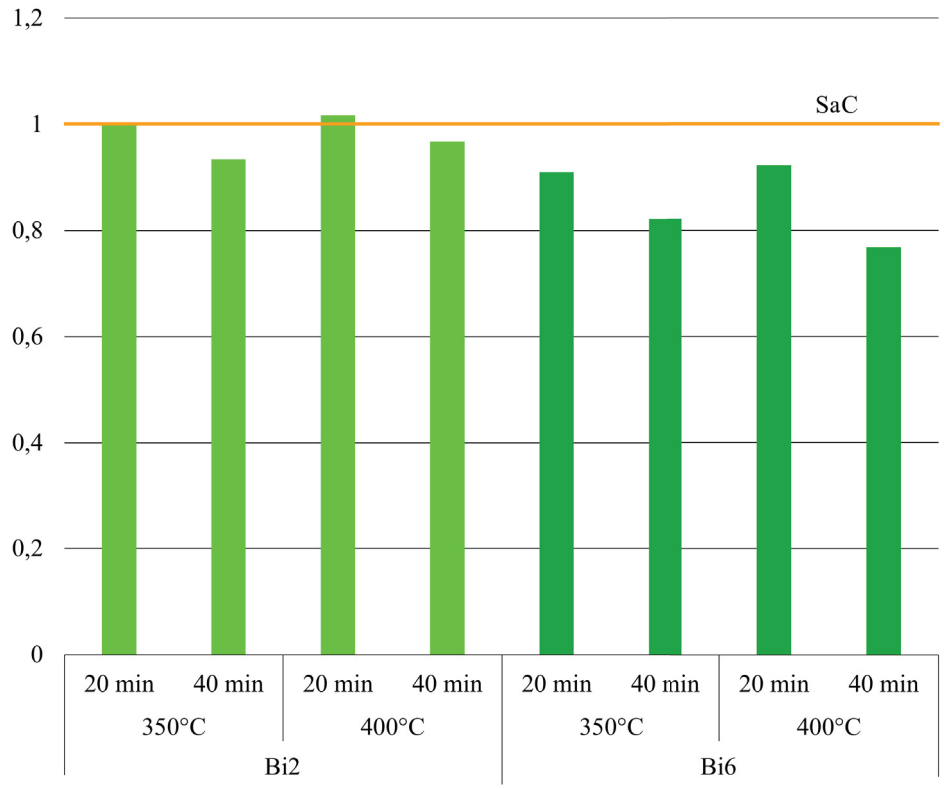


Abbildung 4.3:Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Phasenbildung von Bi2 (hellgrün) und Bi6 (grün) variiert über 20 und 40 min Haltezeit, sowie 350 °C und 400 °C Spitzentemperatur

Nickel

Im Gegensatz zu Bi vergrößert die Zugabe von Ni das Phasenwachstum. In Abbildung 4.4 wird deutlich, dass bis auf die Ausnahme der 20 min; 350 °C Lötung, das Phasenwachstum der Ni0.2 Probe durchgehen erhöht ist. Dieses Verhalten ist auch bei der geringeren Konzentration von Nickel (Ni0.1 vgl. Anhang B - Phasenauswertung) schon erkennbar, doch bei Ni0.2 deutlicher und somit hier veranschaulicht.

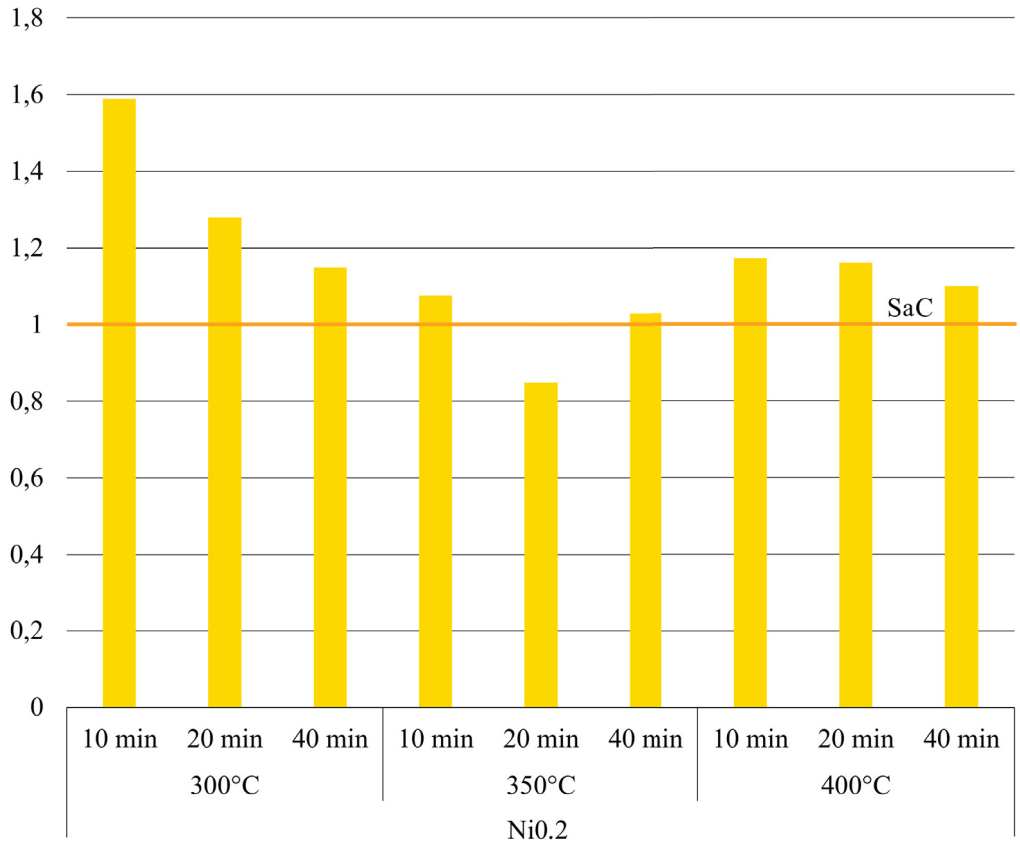


Abbildung 4.4: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Phasenbildung von Ni0.2 variiert über10, 20 und 40 min Haltezeit, sowie 300 °C, 350 °C und 400 °C

Zusätzlich ist ein Abfall der Phasenbildung mit längeren Haltezeiten erkennbar und besonders bei 300 °C Spitzentemperatur verdeutlicht. Das Phasenwachstum von SaC als Referenz, vergrößert sich mit steigender Spitzentemperatur und Haltezeit. Bei 300 °C und 10 min Haltezeit ist es am geringsten sowie bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min am größten. Der Einfluss von Ni auf das Phasenwachstum ist bei geringen Temperaturen und Haltezeiten am offensichtlichsten und bei höheren Spitzentemperaturen sowie längeren Zeiten weniger ausgeprägt. Die Löslichkeit von Ni in Cu und das damit einhergehende erhöhte Phasenwachstum, scheint sich besonders in den Anfängen der Phasenbildung auszuwirken. Durch den niedrigen Ni-Gehalt der untersuchten Lote überwiegt, besonders bei zunehmenden Spitzentemperaturen und längeren Haltezeiten, dann das durch Cu getriebene Phasenwachstum. Der Effekt ist über alle Spitzentemperaturen und Haltezeiten, mit Ausnahme der 350 °C; 20 min Lötung, erkennbar. Diese Abweichung lässt sich durch die bereits höhere Phasenbildung der SaC Referenz bei 350 °C und 10 sowie 20 min Haltezeit

erklären, wodurch die erhöhte Phasenbildung durch die Ni-Zugabe geringer auszufallen scheint.

Antimon

Die vermeintlich geringer ausfallende Phasenbildung bei 350 °C und 10 sowie 20 min Haltezeit zeigt auch die Auswertung der Sb1 Proben (Abbildung 4.5). Jedoch ist die Auswirkung der Sb-Zugabe gering und zeigt eine ähnliche Phasenbildung wie die SaC Referenz.

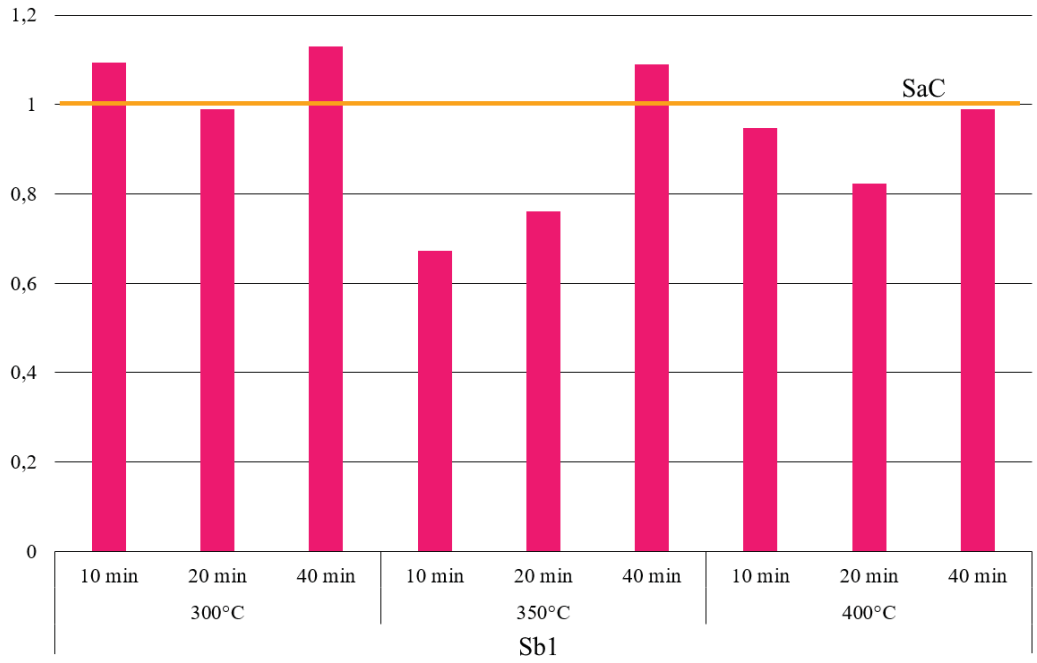


Abbildung 4.5: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Phasenbildung von Sb1 variiert über10, 20 und 40 min Haltezeit, sowie 300 °C, 350 °C und 400 °C

Kombination der Mikrozusätze

Während die Zugabe von Sb kaum eine Veränderung des Phasenwachstums erzeugt, lässt sich der Einfluss der Mikrolegierungen in Kombination deutlich erkennen. Der Einfluss von Bi im SnAgBiSb Lot (grau) in Abbildung 4.6 ist durch das verringerte Phasenwachstum ersichtlich. Das erhöhte Phasenwachstum der SAC-BiNiSb Proben (blau) wird durch den Ni-Anteil verursacht. Jedoch lassen sich nach einer Röntgenanalyse im REM mit EDX auch vermehrt Silberphasen, durch den höheren Ag-Anteil im Lot, nachweisen.

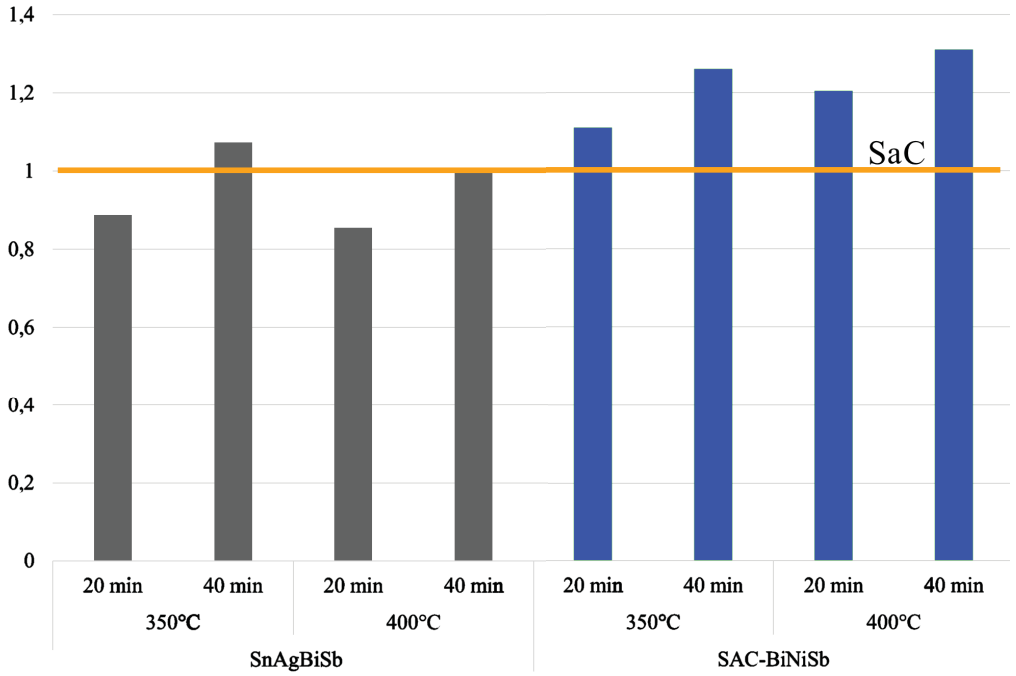


Abbildung 4.6: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Phasenbildung von SnAgBiSb (grau) und SAC-BiSbNi (blau) variiert über 20 und 40 min Haltezeit sowie 350 °C und 400 °C Spitzentemperatur

Überblick

Zusammengefasst lassen sich die Werte zum unterschiedlichen Phasenwachstum, bezogen auf SaC als Referenzlot der einzelnen Lotzusammensetzungen in Tabelle 4-1 darstellen. Neben den vergleichbaren Mittelwerten sind auch die maximalen und minimalen IMP mit den zugehörigen Lötparametern dargestellt. SaC bei 300 °C und 10 min Haltezeit hat halb so viel Phasenwachstum wie der Durchschnittswert über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen und bei 400 °C; 40 min tritt ungefähr doppelt so viel IMP auf. Dies verdeutlicht das linear ansteigende Phasenwachstum von SaC über längere Haltezeiten und das exponentielle Wachstum mit Erhöhung der Spitzentemperatur. Die zuvor beschriebenen Effekte der Mikrozusätze auf das Phasenwachstum lassen sich in dieser Darstellung wiederfinden.

Tabelle 4-1: Überblick der Phasenbildung bezogen auf SaC als Referenz mit maximalen und minimalen Werten der IMP-Bildung sowie zugehörigen Lötparametern und dem Durchschnittswert über alle Spitzentemperaturen und Haltezeiten

Lot	***Minimum***	***Durchschnittliche Phasenbildung Ø Σ(T, t)***	***Maximum***
SaC (Referenz)	0,54 *300 °C, 10 min*	**1,00**	1,55 *400 °C, 40 min*
Bi2	0,63 *350 °C, 10 min*	1,04	1,47 *300 °C, 10 min*
Bi6	0,71 *300 °C, 40 min*	0,93	1,15 *350 °C, 10 min*

Lot	*Minimum*	*Durchschnittliche Phasenbildung Ø Σ(T, t)*	*Maximum*
Ni01	0,74 *350 °C, 10 min*	1,02	1,32 *400 °C, 10 min*
Ni02	0,85 *350 °C, 20 min*	1,16	1,59 *300 °C, 10 min*
Sb1	0,86 *400 °C, 20 min*	0,94	1,13 *300 °C, 40 min*
Sb3	1,11 *350 °C, 20 min*	1,07	1,47 *300 °C, 20 min*
SnAgBiSb	0,68 *350 °C, 10 min*	1,00	1,26 *300 °C, 20 min*
SAC-BiNiSb	1,11 *350 °C, 20 min*	1,30	1,51 *400 °C, 10 min*

Das veränderte Phasenwachstum durch die Mikrozusätze ändert auch die metallurgische Zusammensetzung der Lötstelle und deren Gefüge. Dies hat wiederum Einfluss auf die elektrische sowie thermische Leitfähigkeit und die mechanische Beständigkeit der Lötstelle. Eine Verringerung der einzelnen Phasengröße mit Abscheidungen an den Phasenkanten verstärkt das Lot [44]. Um diese Effekte nachzuweisen, werden die Lotzusammensetzungen im Folgenden ausführlich untersucht.

4.2 PHASENAUSWERTUNG IM RASTERELEKTRONENMIKROSKOP

Für die Phasenauswertung der Lote wurde die Lötstelle aus Lot und zwei Kupferoberflächen mit den verschiedenen Lotvarianten gelötet, getrennt, eingebettet und poliert. Nach der lichtmikroskopischen Auswertung zur Bestimmung des gebildeten Phasenanteils, werden die Proben

- SaC bei 400 °C über 40 min Haltezeit,
- Bi6 bei 400 °C über 40 min Haltezeit,
- Sb3 bei 400 °C über 40 min Haltezeit,
- SnAgBiSb bei 400 °C über 40 min Haltezeit und
- SAC-BiNiSb bei 400 °C über 40 min Haltezeit

zusätzlich im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. Dafür wird zuerst die Analyse beim SaC Lot durchgeführt. Die möglichen Phasen beschränken sich auf Sn-, Ag- und Cu-Phasen [40]. In das Lotgefüge hinein vergrößert lassen sich die Ag- (blau) und Cu- (grün) haltigen Phasen in Abbildung 4.7 erkennen. Durch den geringen Ag-Anteil im Lot erscheinen nur wenige Ag Phasen in der Auswertung.

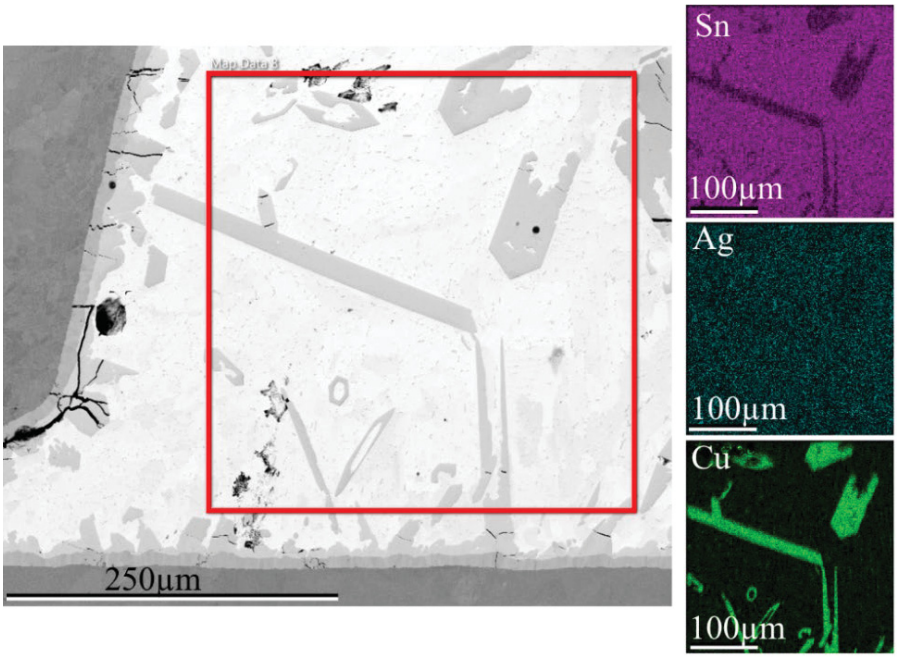


Abbildung 4.7:REM Bild im Lotgefüge am Rand der Lötstelle (Lotkehle) einer SaC Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min Haltezeit mit der EDX-Auswertung der rot umrandeten Fläche zu Sn- (lila), Ag- (blau) und Cu- (grün) haltigen Phasen und Ausscheidungen im Lot

Wie Takaoka und Maegawa [18], Novikov und Nowottnick [19], An und Wu [42] sowie Morozumi et al. [44] beschreiben, verteilt Ag sich im gesamten zinnhaltigen Lot und bildet zusätzlich eine feste Phase mit Sn zu Ag_3Sn. Diese verteilt sich ungleichmäßig in Nadel- oder Plättchen-Form im Lot. Weiterhin ist bei allen Lötstellen die Cu_6Sn_5-Phase, genau wie die höher kupferhaltige Cu_3Sn-Phase, an der Kontaktschicht der Lötpartner aus Cu und Lot erkennbar. Durch die Diffusion von Cu aus den Lötpartnern in das Lot, bilden sich diese beiden Phasen an der Kontaktschicht vermehrt aus.

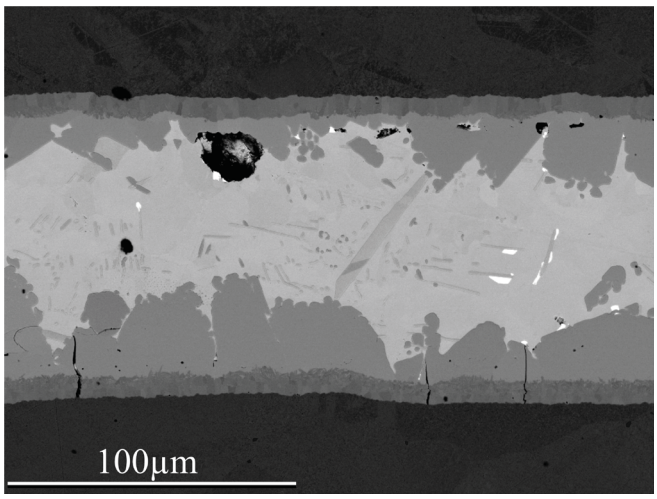


Abbildung 4.8: REM Bild einer SAC-BiNiSb Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min Haltezeit

Bei SAC-BiNiSb Lötungen (Abbildung 4.8) lässt sich neben den Cu-Phasen auch die Ag-Phase deutlich erkennen, da hier der Ag-Anteil mit 4 wt% zum SaC Lot stark erhöht ist. Neben diesen Phasen verdeutlicht Abbildung 4.9 die Verteilung von Bi und Sb durch farbliche Markierungen. Ni löst sich in den wachsenden Cu-Phasen, so dass dort $(CuNi)_xSn_x$-

Phasen entstehen. Bei vergrößerter Auswertung lässt sich die Sb-Phase abbilden, welche ähnlich wie Bi in den Korngrenzen angelagert ist.

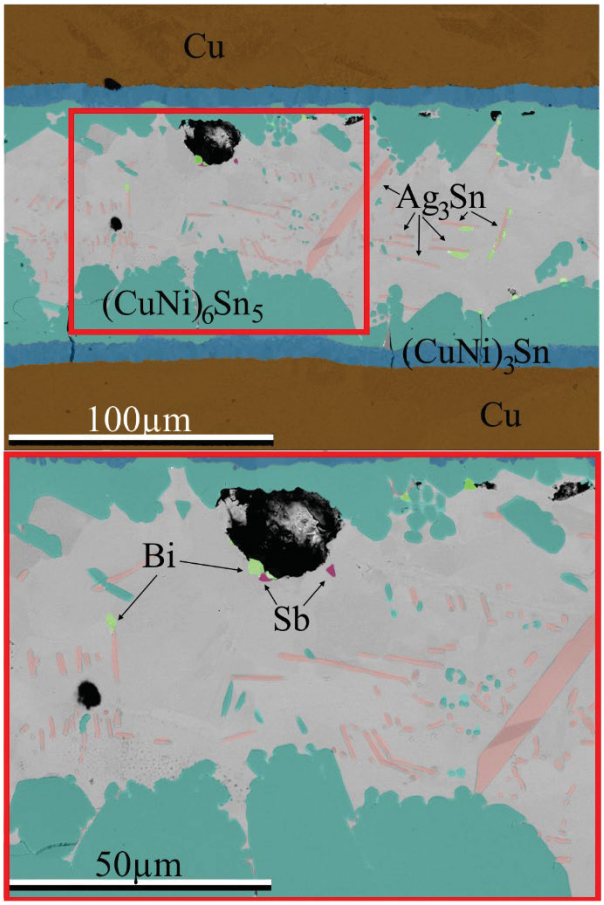


Abbildung 4.9: EDX-Auswertung der vorherigen SAC-BiNiSb Aufnahme mit markierten Phasen: Cu (orange), $(CuNi)_3Sn$ (blau), $(CuNi)_6Sn_5$ (grün), Ag_3Sn (rot), Bi (hellgrün) und Sb (lila) [69]

Ohne enthaltenes Cu im SnAgBiSb Lot diffundiert Cu jedoch durch die Fügepartner in das Lot und kann an der Verbindungsschicht sowie auch im Lot als Cu_6Sn_5 (blau) in Abbildung 4.10 nachgewiesen werden. Weiterhin sind die Bi- (grün) Sb- (lila) und Ag- (rot) haltigen Phasen deutlich erkennbar.

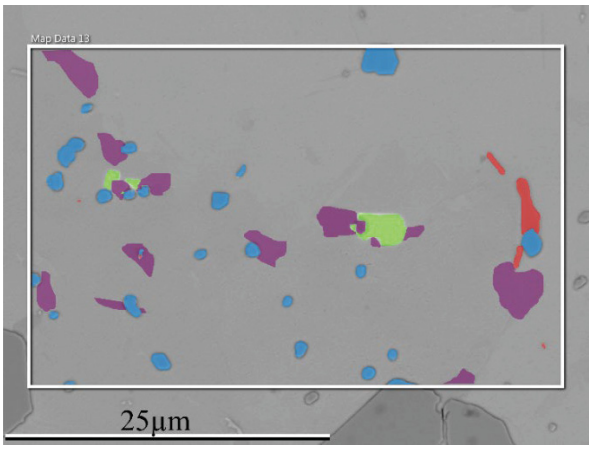


Abbildung 4.10: REM Aufnahme einer SnAgBiSb Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min mit der EDX-Auswertung zu Bi- (hellgrün), Sb- (lila), Ag- (rot) und Cu-Phasen (blau)

An der in Abbildung 4.11 analysierten Lötstelle des Sb3 Lotes aus SaC mit 3 wt% Sb als Lotzusatz ist erkennbar, dass sich das Sb- (lila) und Ag-haltige Phasen (rot) im Gefüge verteilen.

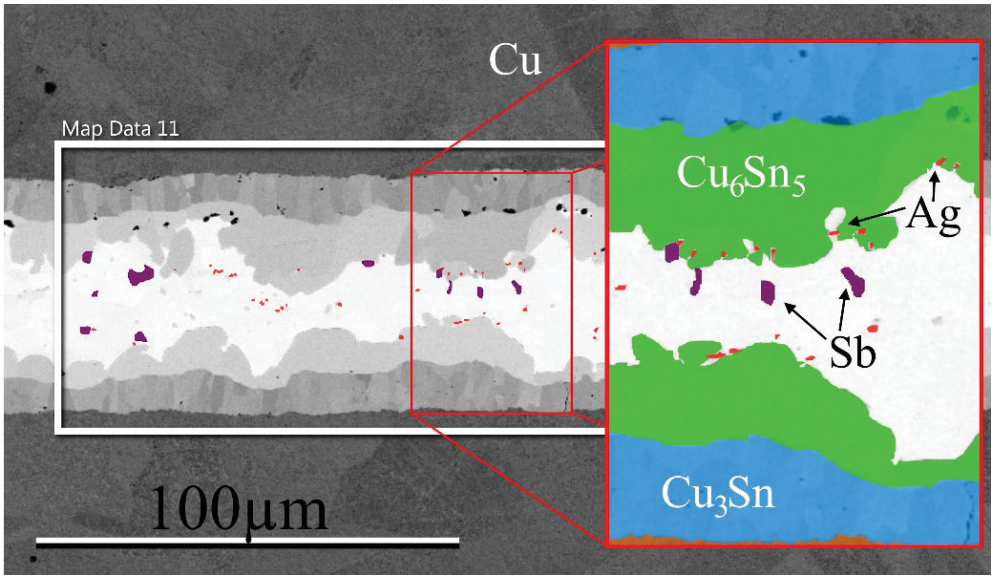


Abbildung 4.11: REM Aufnahme einer Sb3 Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min mit der EDX-Auswertung zu Ag (rot), Sb (lila) sowie den Phasen Cu_3Sn (blau) und Cu_6Sn_5 (grün)

Bei der Auswertung der Bi6 Lotzusammensetzung wird deutlich, dass sich Bi im äußeren Bereich der Lötstelle an den Korngrenzen des Cu_6Sn_5 anlagert (Abbildung 4.12). Die Cu_6Sn_5-Phase ist verkleinert, wohingegen die Cu_3Sn-Phase größer ist. Cu_6Sn_5 ist fast komplett in Cu_3Sn umgebildet worden.

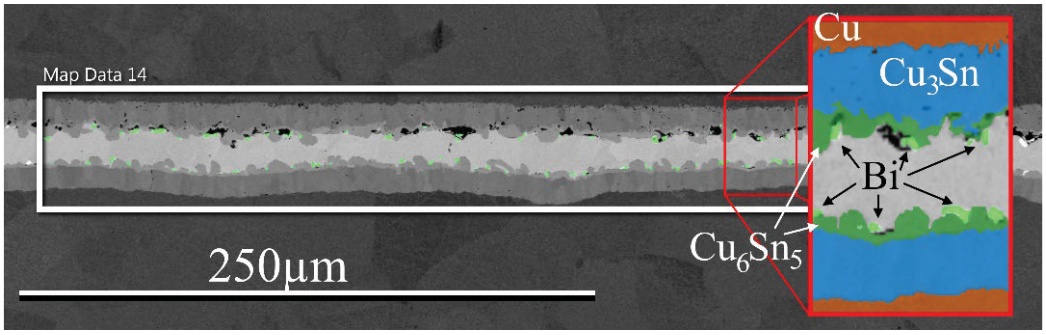


Abbildung 4.12: REM Aufnahme einer Bi6 Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min mit der EDX-Auswertung zu Bi (hell grün) mit Vergrößerung und markierten Phasen Cu (orange), Cu_3Sn (blau) und Cu_6Sn_5 (grün)

Auffällig sind die schwarzen Hohlräume, besonders am oberen Rand der Lötstelle. Dies kann auf die verkippt eingebettete Lötstelle zurückgeführt werden. Durch die Verkippung sammelt sich das Poliermittel vor den festeren Cu-haltigen Phasen und poliert die weniger festen Phasen oder das Restlot schneller weg. Dies kann auch bei anderen Proben, die verkippt eingebettet und poliert wurden beobachtet werden.

Werden die Lötstellen der einzelnen Lotzusammensetzungen (Abbildung 4.13) gegenübergestellt, werden Unterschiede deutlich. Bei gleicher Vergrößerung lässt sich das durch Cu getriebene unterschiedliche Phasenwachstum von Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn beurteilen. Die beim SaC Lot erkennbaren Hohlräume werden auf die spröden Phasen zurückgeführt, die im Prozess des Trennens brechen und durch die Polierschritte nicht vollständig beseitigt

werden können. Werden diese vernachlässigt, ist ein voluminöses rundes Phasenwachstum zu erkennen, ähnlich wie es beim Sb3 Lot auftritt. Beim SAC-BiNiSb Lot wächst die Cu_3Sn-Phase, durch den erhöhten Ni-Gehalt ausgeprägter und weniger homogen in die Cu_6Sn_5 Schicht. Ein kantiges Phasenwachstum bildet sich auch im SnAgBiSb Lot. Da die Lötstellen ohne Gewicht oder Abstandshalter gelötet wurden, haben die Querschliffe unterschiedliche Dicken. Dieser Umstand beeinflusst das Phasenwachstum jedoch erst im Falle von zusammenwachsenden Phasen der Ober- und Unterkante und lässt sich nur bei einer geringen Anzahl von Proben beobachten.

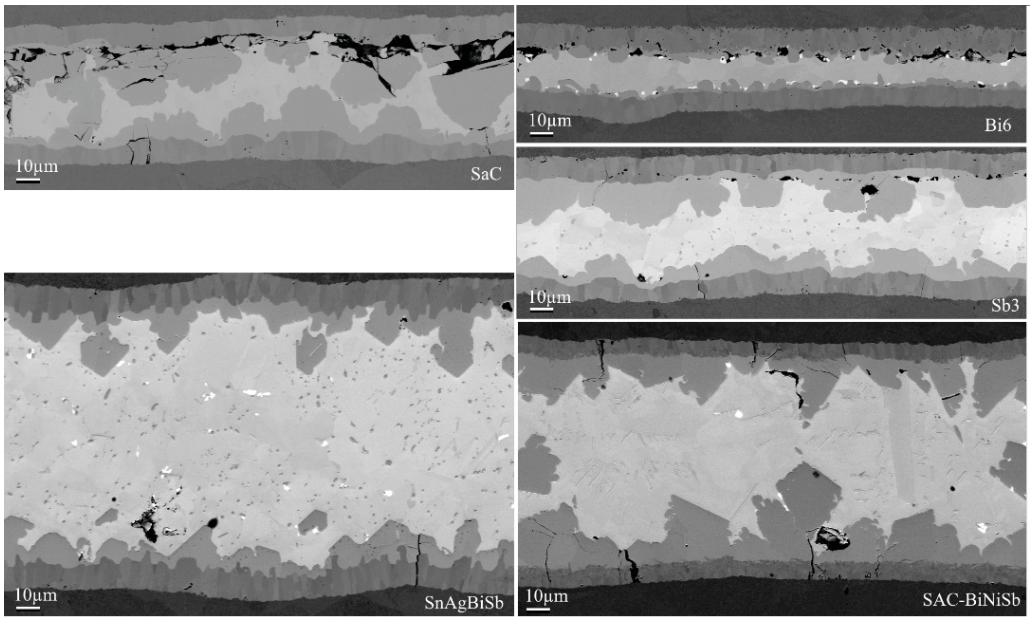


Abbildung 4.13: REM Aufnahmen der Lötspalte der einzelnen Lotzusammensetzungen bei 400 °C Spitzentemperatur und 40 min Haltezeit

Bei der Betrachtung des Lotgefüges an den Rändern der Lötstelle wird eine weitere Beobachtung deutlich. Die Cu_6Sn_5-Phasen lösen sich von der Diffusionsquelle, dem Fügepartner aus Cu und diffundieren in das Lot. Dabei bilden sich meist sechseckige Ringe aus, die sich teilweise erst mit weiterer Diffusion von Cu schließen [69]. Es lässt sich beobachten, dass diese Cu_6Sn_5-Ringe vorerst zur Diffusionsquelle hin offen sind (Abbildung 4.14). Auch sind diese Phasen beim Bi6 Lot, durch die Eigenschaft von Bi die Phasenbildung zu hemmen, weniger ausgeprägt als bei den anderen Loten.

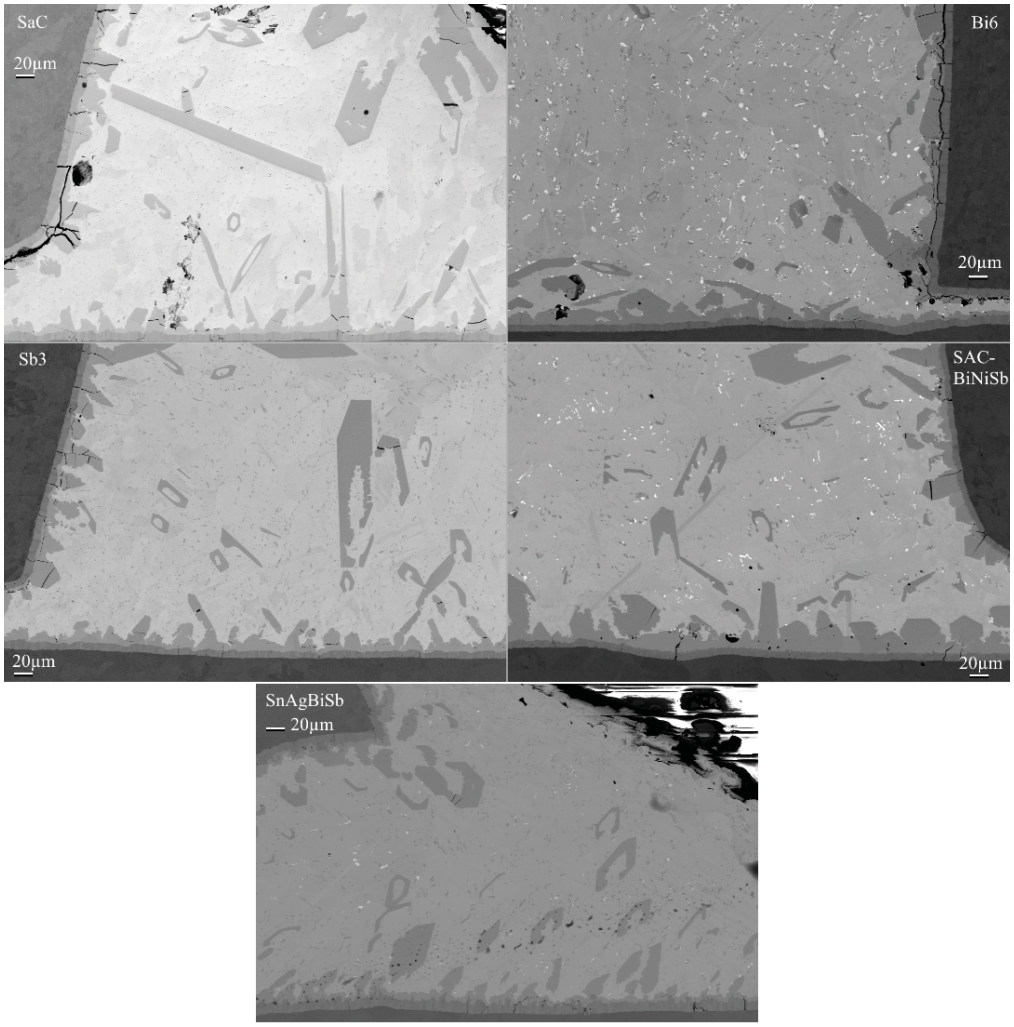


Abbildung 4.14: Überblick der Lotkehlen einzelner Lotzusammensetzungen, gelötet bei 400 °C Spitzentemperatur und 40 min Haltezeit

Diskussion

Bi hemmt durch seine Anlagerung vor der Cu_6Sn_5-Phase deren Ausbreitung. Der weiterhin stattfindende Diffusionsmechanismus bildet Cu_6Sn_5 zu Cu_3Sn um, wodurch Cu_6Sn_5 wesentlich dünner und die Cu_3Sn-Phase wesentlich dicker wird. Dies bestätigt die Beschreibung von Wang et al. [17], dass Bi sich in den Korngrenzen anlagert und das Phasenwachstums eindämmen kann. Durch diese Untersuchungen kann die Annahme von Novikov und Nowottnick [19], dass CuSn-Phasen als Keim für Bi Ausfällungen dienen, gestützt werden. Allerdings ist erkennbar, dass Bi auch an den Ag-Phasen nachgewiesen werden kann und generell andere Phasen als Beginn der Ausfällung nutzt. Die unterdrückende Wirkung von Bi auf das Phasenwachstum ist in Zahlenwerten und optisch erkennbar. Das Wachstum der Cu_6Sn_5-Phase ist reduziert und wird durch weiter diffundierendes Cu in eine dickere Cu_3Sn-Phase umgewandelt. Bei vergrößerter Auswertung lässt sich die Sb-Phase abbilden, welche ähnlich wie Bi in den Korngrenzen angelagert ist. Dieses Verhalten entspricht auch der Beschreibung von Morozumi et al. [44]. Ein anderes Verhalten des Phasenwachstums wird durch eine Ni-Zugabe erreicht. Besonders bei geringen Haltezeiten und niedrigen Spitzentemperaturen ist das Phasenwachstum in Bezug auf die SaC Lötungen stark erhöht. Diese Eigenschaft verringert sich mit zunehmender Spitzentemperatur und

Haltezeit. Dieses Verhalten lässt sich auf die von Kruppa [47] beschriebene gute Löslichkeit von Ni und Cu und dessen Phasen zurückführen. Kaum eine Erhöhung oder Verringerung des Phasenwachstums wird durch die Zugabe von Sb erzeugt.

Durch die detaillierten Untersuchungen der Lötstellen im REM kann die Phasenbildung nachvollzogen und mit Hilfe der ermittelten Zahlenwerte zum Phasenwachstum Mechanismen abgeleitet werden, die das Phasenwachstum im Lötprozess beschreiben.

4.3 LOTHERSTELLUNG AUS DÜNNEN SCHICHTEN

Die Überlegung die Vorteile von dünnen Lotschichten mit durchlegierten Phasen aus Kapitel 3.5 auszunutzen und umzusetzen beinhaltet die Herstellung von Lot auf dem Si-Chip aus einer Abfolge von dünnen Schichten. Diese Loterzeugung durchläuft in der Entwicklung mehrere Iterationen und geht mit Schertests, mikroskopischen Bewertungen und Phasenauswertungen ständig einher. Erste Umsetzungen befassen sich mit SnAg1.8 mit 1,8 wt% Ag-Anteil. Nach erfolgreichen Lötungen werden die Proben Schertests unterzogen und die Phasenbildung durch einzelne Verbindungsstellen veranschaulicht. Anschließend wurden dem SnAg Lot jeweils Bi und Sb beigesetzt. Diese Lotaufbauten werden auf Si-Chips und Cu-Dummies abgeschieden, anschließend bei 300 °C für 2 min gelötet und daraufhin getestet. Einen Überblick der Versuchsaufbauten und Abscheidungsreihenfolgen der dünnen Schichten gibt Abbildung 4.15.

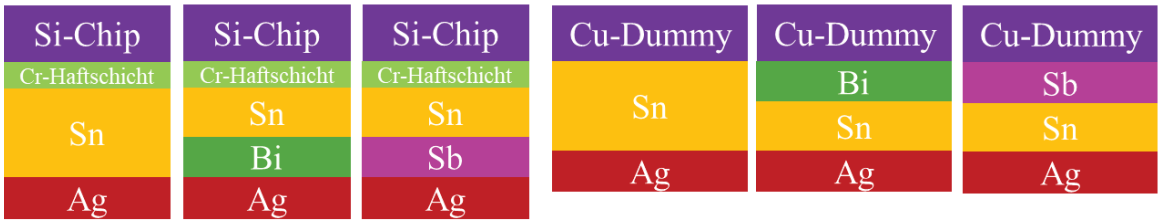


Abbildung 4.15: Schematischer Versuchsüberblick der abgeschiedenen Lotvarianten auf Si-Chips und Cu-Dummies

Lot auf Si-Chip

Erste Versuche wurden mit SnAg Lot auf einem verchromten Si-Chip durchgeführt. Abbildung 4.16 zeigt die Lötstelle nach Entfernung des Chips im REM.

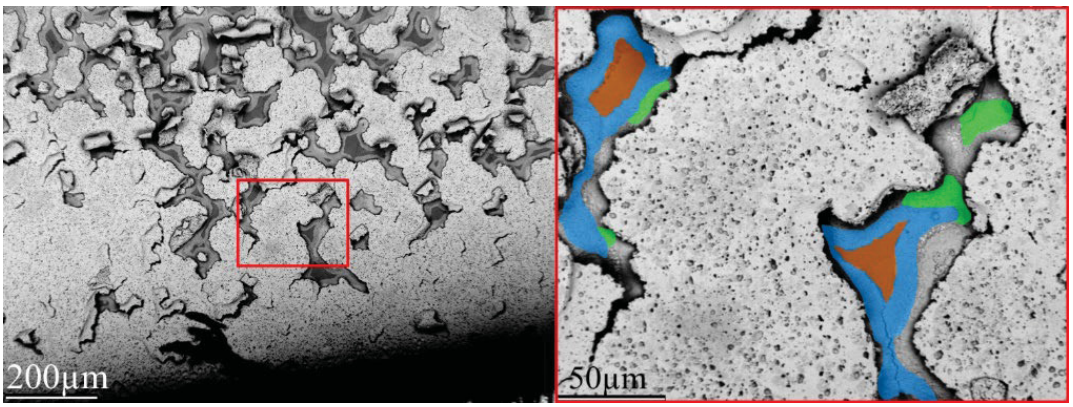


Abbildung 4.16: Zurückgebliebenes Lot auf dem DCB Keramiksubstrat nach Lötung und Entfernung des Si-Chips mit farblich markiertem Cu (orange) und Cu_3Sn- (blau) sowie Cu_6Sn_5-Phasen (grün) [70]

Zu erkennen ist das zurückgebliebene SnAg1.8 Lot, das sich teilweise durch diffundierendes Cu aus dem kupferbeschichteten Keramiksubstrat zu den typischen Cu_3Sn- und Cu_6Sn_5-Phasen umsetzt. Diese Phasen verdeutlichen die Anbindung der Lotschicht durch IMP. Die unterste Cu-Schicht des DCB Keramiksubstrats ist noch zu erkennen, wodurch die einzelnen IMP, allerdings auch eine unzureichende Benetzung des abgeschiedenen Lotes deutlich wird. Durch die Zugabe von Sb oder Bi soll die Benetzung im Weiteren verbessert werden, da niedrigschmelzendes Bi die Diffusion erleichtert und Sb die Kohäsion im Lot herabsetzt.

Mit 6 wt% Bi im Lotaufbau, wird mit SnBi6Ag1.8 eine Verbesserung der Benetzung erzielt. Erkennbar ist dies in Abbildung 4.17 durch das vollständig bedeckte DCB Keramiksubstrat mit zurückgebliebenem Lot nach dem Scherversuch. Neben der flächig gelöteten Verbindungsstelle sind in der Vergrößerung der Lötstelle (roter Kasten) einzelne Flächen zu erkennen, an denen die Phasenbildung begonnen hat. In hellen Bereichen ist neben Sn auch die Cu_6Sn_5- und Cu_3Sn-Phase zu erkennen, an deren Keimstellen sich gehäuft Bi-Phasen anreichern.

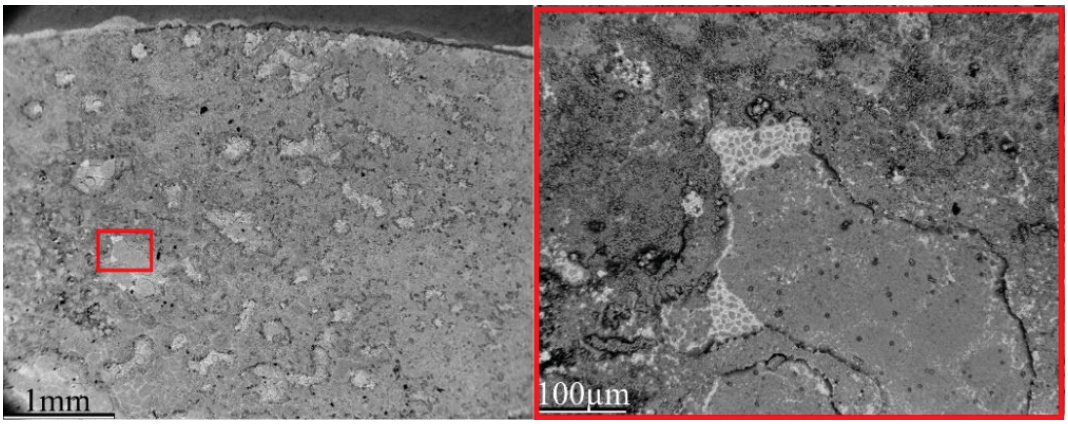


Abbildung 4.17: Lötstelle auf DCB Keramiksubstrat nach Ablösen des Si-Chips (links) und SnBi6Ag1.8 Lot mit Vergrößerung des Gefüges (rechts) [69]

Auch durch 3 wt% Sb kann die Benetzbarkeit erhöht werden, sodass sich eine flächige Verbindung nach dem Löten mit SnSb3Ag1.8 ausbildet. In Abbildung 4.18 auf der linken Seite sind der abgelöste Si-Chip und das mit Lot bedeckte DCB Substrat nach dem Schertest im REM (Chip links oben, DCB Substrat links unten) dargestellt.

Die hellen Bereiche auf dem Chip (Abbildung 4.18 oben links) sind Cr und wenige Rückstände des Lotes, in den dunklen Bereichen liegt das Si(O) frei. Da das Lot nach dem Lötvorgang komplett auf dem DCB Keramiksubstrat haftet, wurde die Verbindung in der Cr-Haftschicht zerstört. Auf der Verbindungsgegenseite (darunter) ist das größtenteils zu IMP umgebildete Lot zuerkennen. In der Vergrößerung auf der rechten Seite im roten Kasten sind unter dem körnig aussehenden Restlot unterschiedliche IMP zuerkennen.

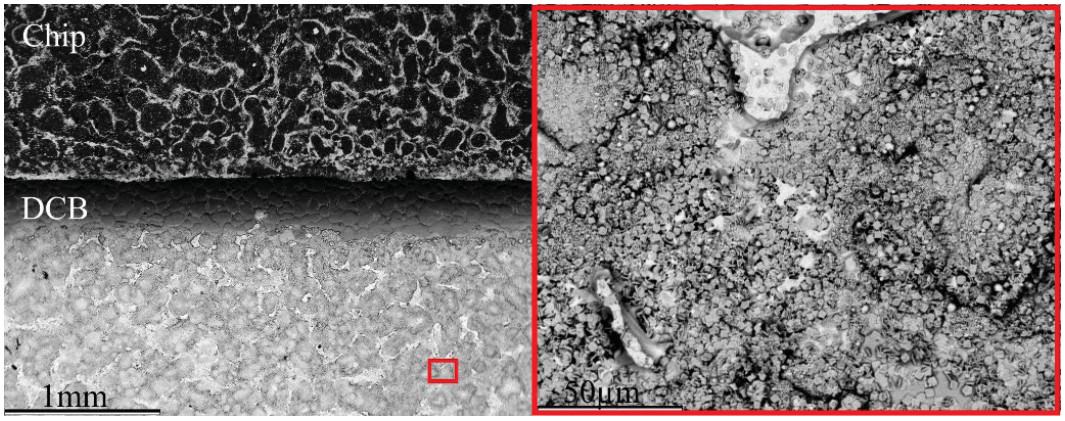


Abbildung 4.18: Überblick der Lötstelle nach Ablösen des Chips (oben links) sowie DCB Keramiksubstrat (unten links) mit SnSb3Ag1.8 Lot und Vergrößerung des Lotgefüges (rechts) [70]

Lot auf Cu-Dummy

Um die Zerstörung in der Cr-Schicht zu vermeiden, werden die Lote nicht nur auf dem Si-Chip, sondern auch auf einem Cu-Dummy abgeschieden. Nach ersten Versuchen verursacht das granulare Wachstum von Sn jedoch eine erhöhte Diffusion, welche die Phasenbildung mit Cu vor dem eigentlichen Lötprozess bei Raumtemperatur und ohne Lagerungszeit stattfinden lässt. Durch die entstandenen hochschmelzenden Cu_xSn_x-Phasen, die während des Lötprozess nicht aufschmelzen, findet keine Anbindung an das DCB Substrat statt. Anhand der Schliffpräparation in Abbildung 4.19 ist das komplett durch Cu zu IMP umgewandelte Sn teilweise mit Ag Partikel bedeckt zu erkennen.

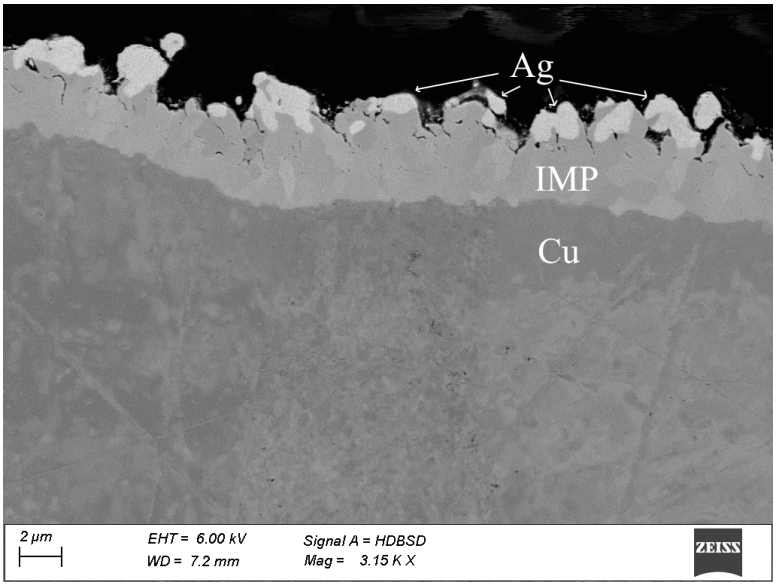


Abbildung 4.19: REM Aufnahme der Schliffpräparation eins Cu-Dummies mit SnAg1.8 Lot

Um die Diffusion vor dem Lötprozess zu hemmen wird die Abscheidereihenfolge so angepasst, dass jeweils Bi sowie Sb als diffusionshemmende Schicht zwischen Cu und Sn-Schicht fungieren. Da beide Metalle bei den verwendeten Lötparametern keine IMP mit Cu

bilden, soll die Bi- sowie Sb-Schicht den Kontakt zwischen Cu und Sn im Lötprozess verzögern. Die Zusammensetzung der Lote bleibt jedoch wie zuvor SnBi6Ag1.8 und SnSb3Ag1.8. Diese Aufbauten werden weiterhin bei ca. 300 °C über 2 Minuten Haltezeit mit 0,8 hPa Druck gelötet. Nach Schertests lässt sich in Abbildung 4.20 ein unterschiedliches Bild der Phasenbildung zwischen Sb-haltigem und Bi-haltigem Lot erkennen. Ähnlich wie bei den zuvor gelöteten Si-Chips bleibt bei SnBi6Ag1.8 mehr Restlot übrig, während bei SnSb3Ag1.8 eine gleichmäßige aber ausgeprägtere Phasenbildung stattfindet.

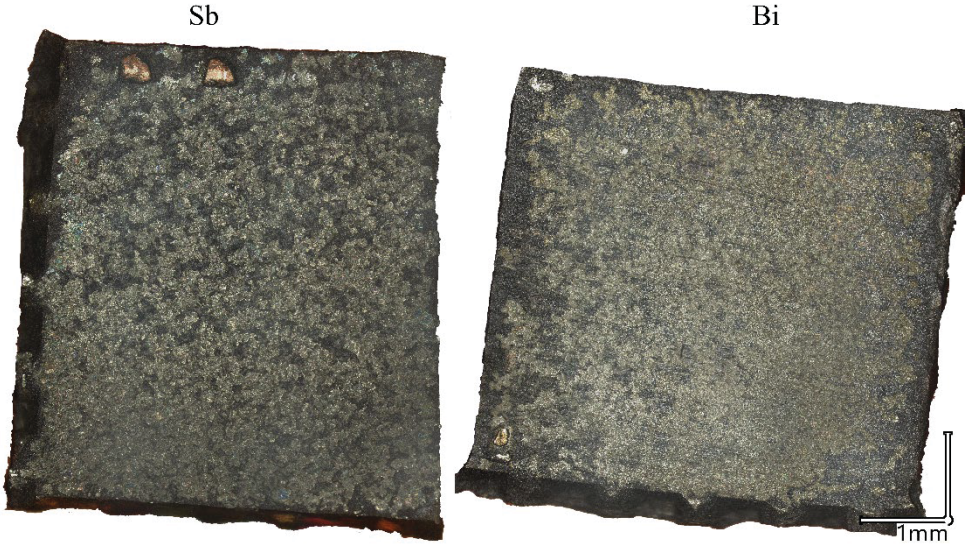


Abbildung 4.20: Abgelöste Cu-Dummies nach Lötung mit SnSb3Ag1.8 (links) und SnBi6Ag1.8 (rechts) [70]

Überblick

Die zuvor beschriebenen Beobachtungen werden durch die Ergebnisse der Schertests, in Tabelle 4-2 dargestellt, unterstützt. Die niedrigen Scherkräfte bei SnAg1.8 und SnBi6Ag1.8 verdeutlichen, dass die Schicht im granular abgeschiedenen und nicht zu IMP umgebildeten Sn gerissen ist. Auch im abgeschiedenen Lot auf dem Cu-Dummy ist die Variante von SnSb3Ag1.8 gerissen. Die Scherwerte sind wesentlich höher als die der anderen Varianten. Auch auf dem Si-Chip weist das SnSb3Ag1.8 höhere Scherwerte auf. Bei diesem Versuch ist die Verbindung jedoch in der Cr-Haftschicht gerissen. Dies verdeutlich die gute mechanische Verbindung des Lotes.

Tabelle 4-2: Scherkraft der Lotvarianten im Vergleich auf Si-Wafer und Cu-Dummy [70]

Lotart	**Kraft [N/mm²]**	
	Auf Si-Wafer	***Auf Cu-Dummy***
SnAg1.8	0,33 (Bruch im Lot)	-
SnBi6Ag1.8	0,34 (Bruch im Lot)	0,82 (Bruch im Lot)
SnSb3Ag1.8	3,38 (Bruch im Chrom)	3,27 (Bruch im Lot)

Diskussion

Zusammenfassend tragen Bi und Sb als Zusatz im Lot zu einer verbesserten Benetzung bei. Die Annahme, dass Sb die Kohäsion im Lotgefüge und Bi, durch seinen geringen Schmelzpunkt und der damit früher vorherrschenden Flüssigphase, die Benetzbarkeit des Lotes erhöht, wurden ausgenutzt. Zusätzlich erhöht Sb die Scherkraft der Lötverbindung maßgeblich. Dieses erhöhte Kraft zum Scheren wird durch die in Arbeiten von Zhong et al. [16] und Morozumi et al. [44] beschriebene geänderte Mikrostruktur der Verbindungen erreicht.

Durch diese Erkenntnisse kann Lot direkt auf dem Bauteil abgeschieden und damit der Prozess der Rückseitenmetallisierung optimaler genutzt werden. Die Erstellung einer Lötverbindung ist mit weniger Schritten und geringerem Fehlerpotential als bisher umsetzbar. Elektrische Bauteilekönnen durch dieses Verfahren zuverlässiger erstellt werden. Mit einer Anpassung der Haftschicht kann dieses Verfahren ein verbessertes Äquivalent zu Lotpasten oder Preforms werden. Weiterhin birgt dieses Vorgehen viel Potential um verschiedene Lotzusammensetzungen für industrielle Anwendungen zu optimieren. Durch die einstellbaren Schichteigenschaften der unterschiedlichen Metalle können je nach Schichtabfolge auch die Eigenschaften des resultierenden Lotes verändert werden. Dies bietet die Möglichkeit neben einer weniger fehleranfälligen Lotvariante auch die Lotschicht leistungsfähiger zu entwickeln und für Hochtemperatur- und Leistungsanwendungen anzupassen.

4.4 SCHERTESTS

Um die Festigkeit der Lötstelle mit konventionellen und mikrolegierten Loten bewerten zu können werden die Schertests von jeweils 4, unter gleichen Bedingungen erstellten, Cu-Dummies am Condor-Sigma Pull- und Scher-Tester von xyzTec durchgeführt. Hierzu wird der Schermeißel mit einer Geschwindigkeit von 200 µm/s in der Scherhöhe von 20 µm über dem DCB Keramiksubstrat am Cu-Dummy eingesetzt und die einzelnen Proben unter gleichen Bedingungen vermessen. [71]

Der Aufbau aus Keramiksubstrat und Cu-Dummies, mit den ungefähren Abmessungen 5 x 5 mm, ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Zusätzlich sind die Cu-Dummies auf ihre genaue Fläche vermessen worden (grüne Fläche als Auswertung in Abbildung 4.21) um die Schubspannung zum Trennen der Verbindung vergleichen zu können. Die einzelnen mit gleichem Lot gelöteten Dummies werden seitlich abgeschert und dabei die Kraftaufnahme gemessen. Abbildung 4.22 zeigt beispielhaft das Scherkraft-Diagramm einer Sb1 Lötverbindung bei 350°C Spitzentemperatur über 10 min Haltezeit.

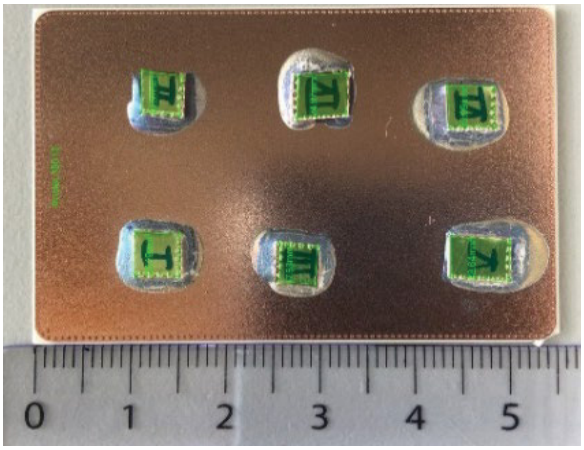


Abbildung 4.21: DCB Keramiksubstrat mit gelöteten und vermessenen Kupfer-Dummies [71]

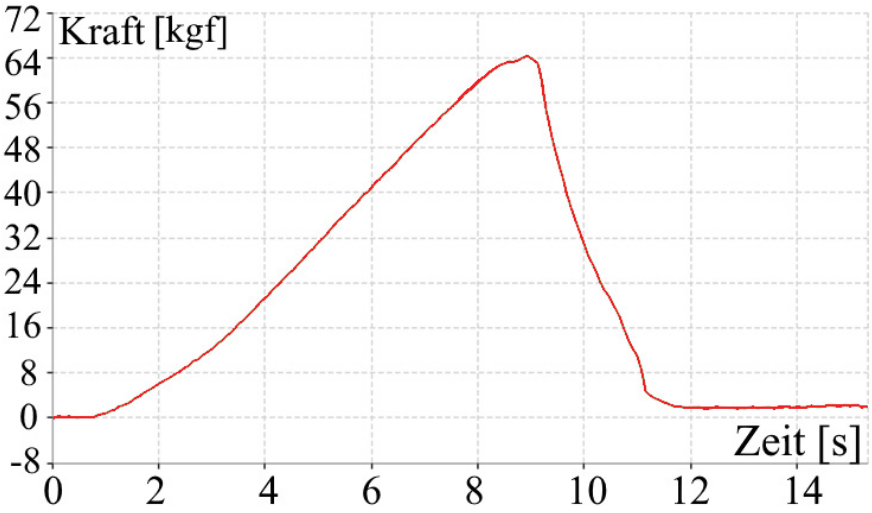


Abbildung 4.22: Scherkraft-Diagramm von Sb1 Lot bei 350 °C Spitzentemperatur über 10 min Haltezeit [71]

Die Scherwerte aller Lotzusammensetzungen, die zuvor bei verschiedenen Haltezeiten und Spitzentemperaturen erstellt wurden, werden auf die Scherwerte der zugehörigen SaC Werte als Referenz bezogen. Hierdurch werden die Auswirkungen der einzelnen Mikrozusätze zum SaC Lot deutlich. Im Folgenden wird nur ein Ausschnitt der Daten zur Verdeutlichung der Auffälligkeiten gezeigt, die gesamte Darstellung der Scherkräfte in Bezug auf SaC findet sich im Anhang C - Scherkraftauswertung.

SaC als Referenz

In Abbildung 4.23 sind die, aus jeweils vier Proben gemittelten Scherkräfte der SaC Lötungen von 300 °C über 350 °C zu 400 °C mit jeweils 10, 20 und 30 min Haltezeit dargestellt.

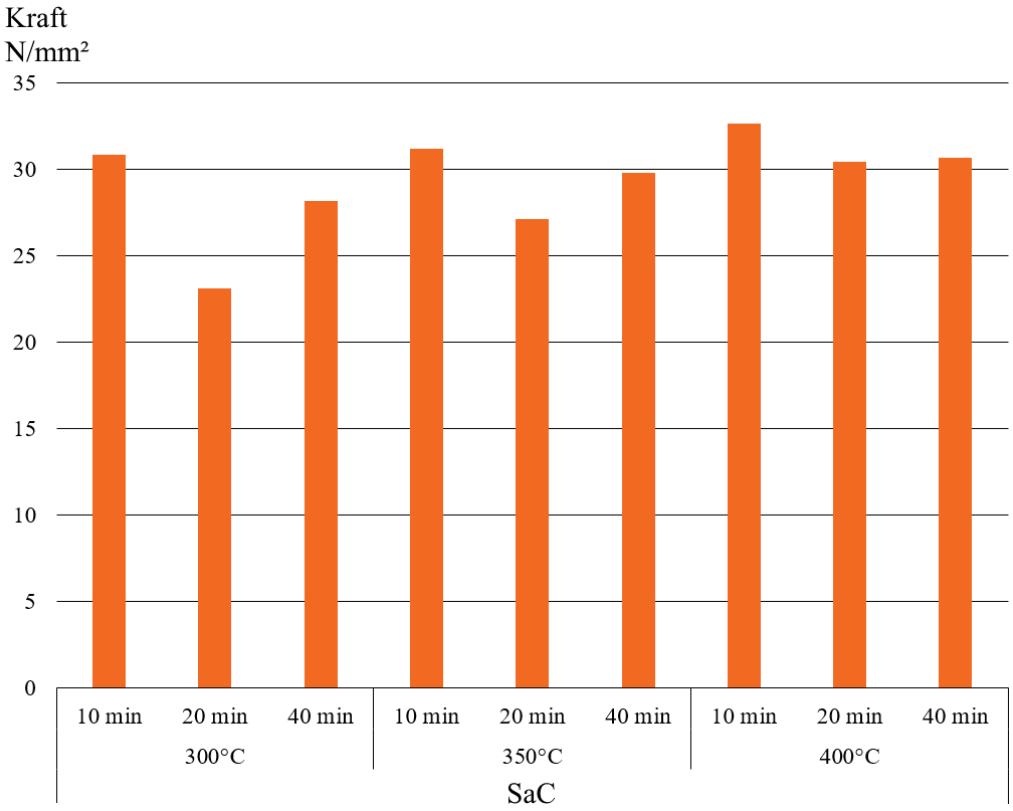


Abbildung 4.23: Die Scherkraft von SaC über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen als Referenzwert

Über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen ist kein Anstieg oder Abfall der Scherkraft von SaC erkennbar. Betrachtet man jede Spitzentemperatur für sich, ist die Scherkraft der 10 min Lötungen am höchsten mit einem Abfall zur 20 min Lötung. Diese weist die geringsten Scherkräfte auf und die Werte der 40 min Lötungen sind wieder erhöht, jedoch geringer als die der 10 min Lötungen. Insgesamt sind die Abweichungen ehr gering.

Bismut

Beide Bi Proben weisen ein ähnliches Verhalten auf, daher ist in Abbildung 4.24 die Bi6 Lotvariante bezogen auf SaC als Referenz dargestellt. Die Scherkraft steigt mit zunehmender Spitzentemperatur leicht an und zeigt Ausreißer nach oben bei den 20 min Lötungen. Dieses Verhalten lässt sich auf die geringeren Scherwerte der SaC Referenz bei den 20 min Lötungen zurückführen. Davon abgesehen erhöht die Bi-Zugabe zu SaC die Scherkraft bei höheren Spitzentemperaturen gering und verringert sie sogar bei den 300 °C Lötungen.

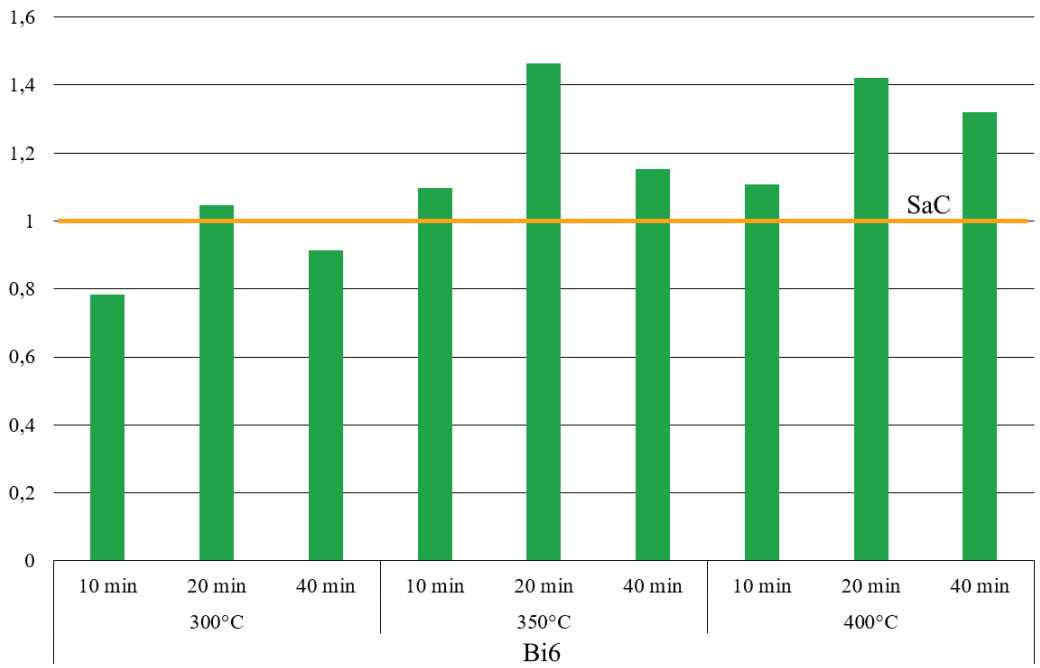


Abbildung 4.24: Scherwerte von Bi6 normiert auf SaC als Referenz über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen

Nickel

Ähnlich wie die Zugabe von Bi erhöht eine Ni-Zugabe zum SaC Lot die Scherkraft nur gering bei 350 °C und 400 °C Lötungen und verringert diese bei 300 °C. Zusätzlich fällt unter der Berücksichtigung der erhöhten Werte bei 20 min auf, dass bei 300 °C die Scherkraft über die Erhöhung der Haltezeit abfällt, wohingegen die Scherwerte über längere Haltezeiten bei 350 °C sowie 400 °C leicht ansteigen. Auch in diesem Fall verhält sich das Ni0.1 Lot sehr ähnlich zum Ni0.2 Lot.

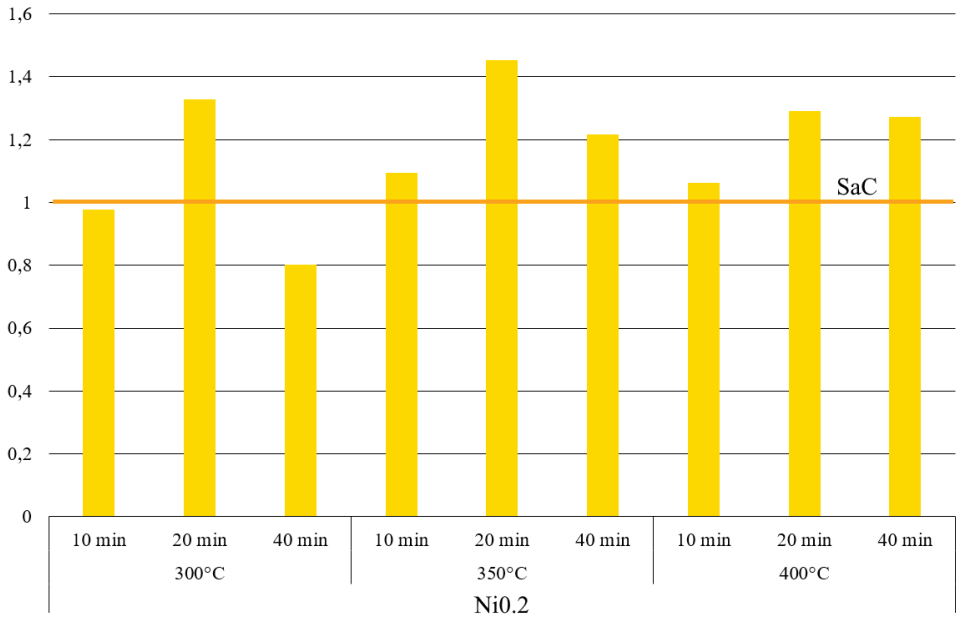


Abbildung 4.25: Scherwerte von Ni0.2 normiert auf SaC als Referenz über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen

Antimon

Durch die Zugabe von Sb zum SaC Lot wird die Scherkraft besonders bei Lötungen ab 350 °C verbessert. Dieses Verhalten über alle Spitzentemperaturen und Haltezeiten ist in Abbildung 4.26 visualisiert.

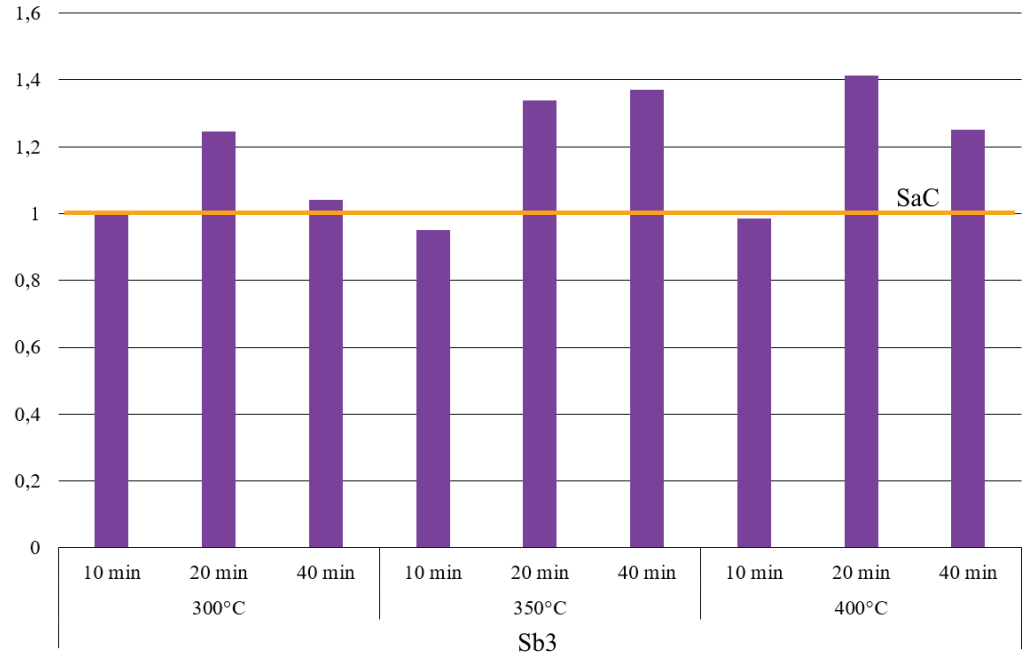


Abbildung 4.26: Scherwerte von Sb3 normiert auf SaC als Referenz über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen

Besonders bei längeren Haltezeiten (zum Beispiel 40 min) sind die Auswirkungen der Sb-Zugabe am deutlichsten erkennbar. Darum visualisiert Abbildung 4.27 die Auswirkung der längsten Haltezeit über die verschiedenen Spitzentemperaturen beim Lötprozess. Zum Vergleich der Auswirkungen durch den unterschiedlichen Sb-Anteil sind Sb1 und Sb3 gegenübergestellt worden.

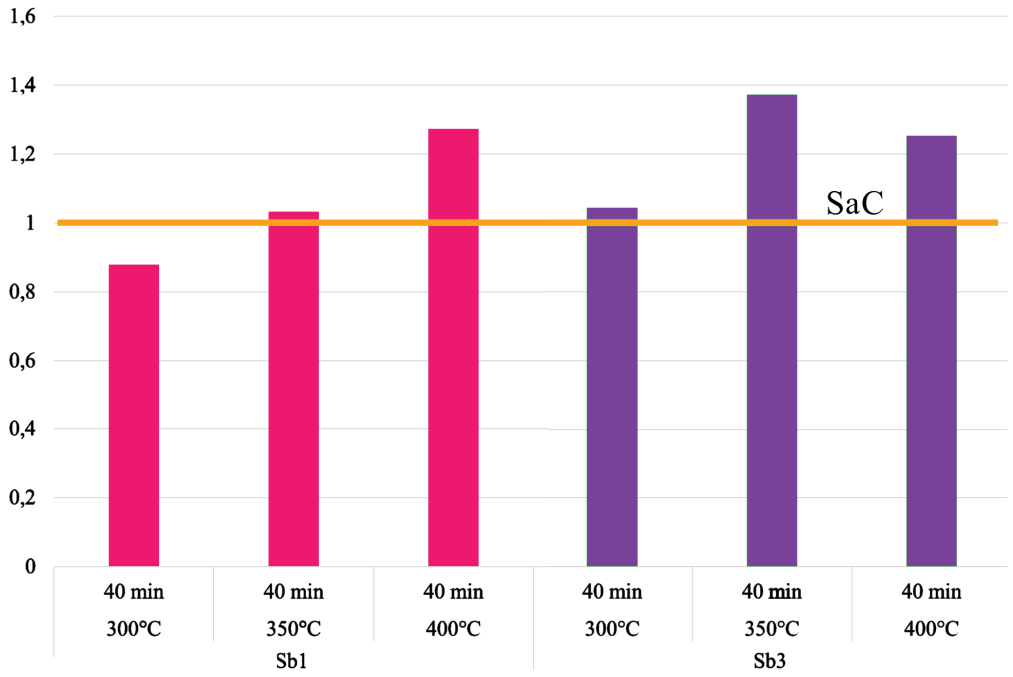


Abbildung 4.27: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Scherkraft von Sb1 (Magenta) und Sb3 (Lila) variiert über 40 min Haltezeit, sowie 300 °C, 350 °C und 400 °C

Die Scherkraft der Sb1 Lötungen bei 40 min Haltezeit erhöht sich mit Erhöhung der Spitzentemperatur. Bei den höher legierten Sb3 Lötungen ist diese Erhöhung nur von 300 °C auf 350 °C erkennbar. Bei der Erhöhung der Spitzentemperatur zu 400 °C fällt die Scherkraft in Bezug auf SaC wieder ab. Allgemein ist aus den Daten zu Sb in Anhang C - Scherkraftauswertung kaum eine Verringerung der Scherkraft im Bezug auf SaC zu erkennen. Dieses Verhalten ist anders als bei einer Bi- oder Ni-Zugabe zum SaC Lot.

Kombination der Mikrozusätze

Nach den einzelnen Mikrozusätzen sind in Abbildung 4.28 die Lote mit kombinierten Zusätzen dargestellt. Die Werte von SnAgBiSb und SAC-BiNiSb im Schertest sind bis auf drei Ausnahmen durchgehend höher als die SaC-Referenz. Das Verhalten der beiden Lotvarianten ist jedoch unterschiedlich und wird bei längeren Haltezeiten (20 min, 40 min) und höheren Spitzentemperaturen (350 °C, 400 °C) deutlich.

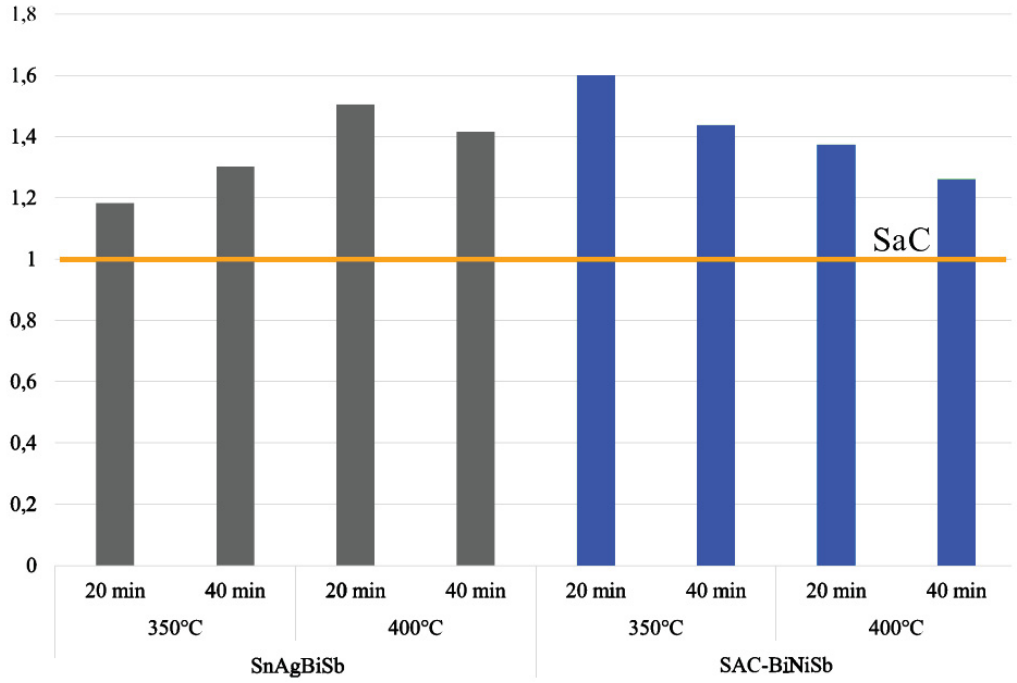


Abbildung 4.28: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Scherkraft von SnAgBiSb (Grau) und SAC-BiNiSb (Blau) variiert über 20 und 40 min Haltezeit, sowie 350 °C und 400 °C Spitzentemperatur

Während bei SAC-BiNiSb (Blau) die Scherfestigkeit bei 20 min Haltezeit und 350 °C Spitzentemperatur sehr hoch ist und mit zunehmender Spitzentemperatur und Haltezeit immer mehr abnimmt, tritt dieses Verhalten bei SnAgBiSb erst bei 40 min Haltezeit und 400 °C Spitzentemperatur auf.

Überblick

Zusammengefasst sind die Scherwerte der einzelnen Lotzusammensetzungen, ähnlich wie zuvor für das Phasenwachstum, in Tabelle 4-3 dargestellt. Durch die Darstellung der minimalen und maximalen Scherkräfte ist eine relativ gleichbleibende Scherkraft von SaC ersichtlich. Außerdem wird ein positiver Einfluss der Mikrozusätze deutlich, da diese die Scherkraft bei höheren Spitzentemperaturen und längeren Haltezeiten verbessern. Eine Ausnahme ist die Zugabe von Sb, die im Gegensatz zu Bi und Ni die Scherkraft auch bei geringen Spitzentemperaturen von 300 °C und kurzen Haltezeiten von 10 min verbessert.

Tabelle 4-3: Überblick der Scherkraft bezogen auf SaC als Referenz mit maximalen und minimalen Werten sowie zugehörigen Lötparametern und dem Durchschnittswert über alle Spitzentemperaturen und Haltezeiten

Lot	***Minimum***	***Durchschnittliche Scherkraft Ø Σ(T, t)***	***Maximum***
SaC (Referenz)	0,79 *300 °C, 20 min*	**1,00**	1,11 *400 °C, 10 min*
Bi2	0,68 *350 °C, 10 min*	1,16	1,43 *350 °C, 40 min*

Lot	*Minimum*	*Durchschnittliche Scherkraft Ø Σ(T, t)*	*Maximum*
Bi6	0,85 *300 °C, 10 min*	1,11	1,46 *350 °C, 20 min*
Ni01	1,00 *300 °C, 10 min*	1,16	1,47 *300 °C, 20 min*
Ni02	0,80 *300 °C, 40 min*	1,15	1,45 *350 °C, 20 min*
Sb1	0,88 *300 °C, 40 min*	1,15	1,44 *350 °C, 20 min*
Sb3	0,95 *350 °C, 10 min*	1,16	1,41 *400 °C, 20 min*
SnAgBiSb	0,96 *300 °C, 40 min*	1,21	1,51 *400 °C, 20 min*
SAC-BiNiSb	0,92 *300 °C, 10 min*	1,14	1,60 *350 °C, 20 min*

Diskussion

Im Gegensatz zu Bi und Ni führt eine Sb-Zugabe allgemein zu einer verbesserten Scherkraft der Lötverbindungen. Dies ist auf den von Morozumi et al. [44] beschriebenen Verbundverfestigungsmechanismus durch Sb zurück zu führen, bei dem Sb durch Ausscheidungen und Mischkristallbildung das Kristallgitter verzerrt, wodurch die mechanische Stabilität des Lotes erhöht wird. Durch die Erhöhung der Spitzentemperatur in den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen können sich durch den Zusatz von Sb schneller Mischkristalle und Ausscheidungen bilden. Hierdurch werden beim niedriglegierten Sb1 Lot verbesserte Scherwerte erreicht. Beim höherlegierten Sb3 Lot führt dies bei 300 °C und 350 °C zu höheren Scherwerten gegenüber Sb1. Jedoch führt bei 400 °C der höhere Anteil von Sb zu einer Verschlechterung der Scherkraft, da wie von Takaoka und Maegawa [18] beschrieben, eine zu hohe Anzahl an Ausscheidungen und Versetzungen die Zugfestigkeit herabsetzt.

Dieser Effekt der verringerten Scherkraft lässt sich auch bei SAC-BiNiSb durch die vermehrte Phasenbildung erklären. Durch das erhöhte Phasenwachstum, getrieben durch Ni und einen höheren Ag-Anteil ist die Phasenbildung im Lot deutlich erhöht und dadurch sinkt die Scherkraft mit steigende Spitzentemperatur und Haltezeit.

Diese Untersuchungen ergänzen das Verständnis zur mechanischen Stabilität von Lötverbindungen abhängig von Mikrozusätzen, da wie Miric [13] zeigt anhand dieser Methodik die Verbindungen geeignet auf ihre mechanische Beständigkeit in Anwendungen untersucht werden können. Die Erkenntnisse zu den einzelnen Zusätzen und deren Kombination ermöglichen es Lote mechanisch stabiler und langlebiger zu entwerfen.

4.5 ZUGVERSUCHE

Nach der Erstellung der Zugproben, beschrieben in Kapitel 3.4, werden Spannungs-Dehnungs-Diagramme aufgenommen um die Festigkeit und Verformbarkeit der unterschiedlichen Lotzusammensetzungen zu bewerten. Unter anderem sind die Werte für:

- das E-Modul,
- die maximale Zugkraft F_{max},
- die Gleichmaßdehnung A_g und
- die Bruchdehnung A_B

aufgenommen worden. All diese Eigenschaften sind ausschlaggebend für die mechanische Stabilität sowie Zuverlässigkeit des Lotes und beeinflussen das Leistungsvermögen der Lote in möglichen Einsatzgebieten.

E-Modul

Um die Steifigkeit der Lote vergleichen zu können, sind die Werte der E-Module der verschiedenen Lote, Spitzentemperaturen und Haltezeiten in Abbildung 4.29 dargestellt. SaC (orange) weist das geringste E-Modul auf und ist somit ehr elastisch und verformt sich schneller als andere Lote. Durch die Zugabe von 0,2 wt% Ni (gelb) und 3 wt% Sb (lila) wird das E-Modul jeweils erhöht, die Zugabe von Sb bewirkt eine deutlichere Erhöhung, besonders bei geringeren Temperaturen. Eine starke Erhöhung des E-Moduls und somit der Steifigkeit, wird durch die Zugabe von 6 wt% Bi (grün) zum SaC Lot erzeugt. Auch das SAC-BiNiSb Lot (blau) hat ein durchgehen höheres E-Modul als die SaC Referenz, jedoch geringer als Bi6. Das SnAgBiSb Lot (grau) ist am steifsten und somit in der Lage eine hohe Spannung ohne Beschädigung auszuhalten.

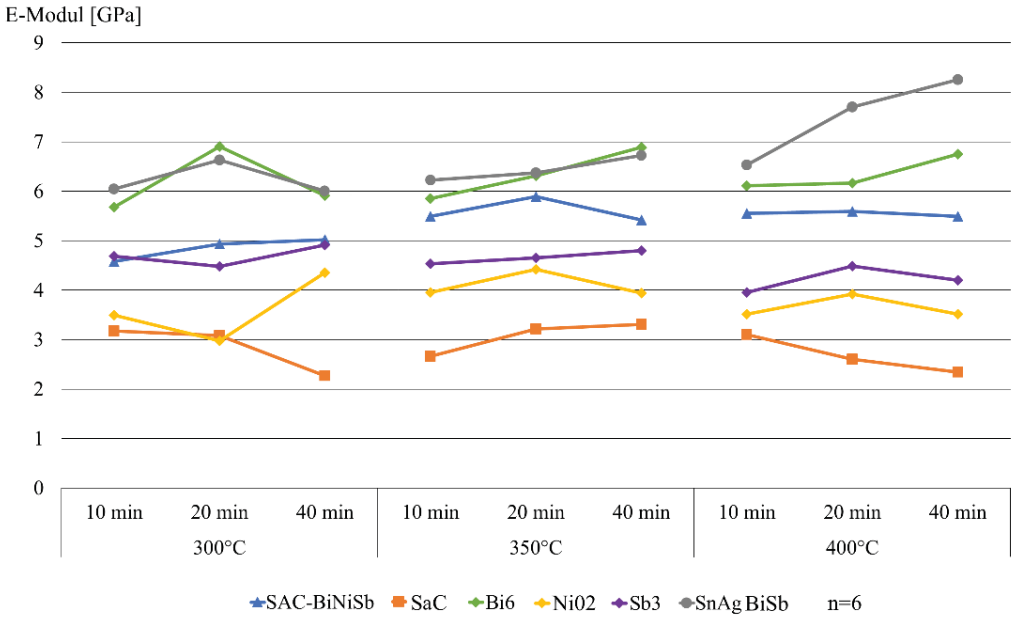


Abbildung 4.29: E-Modul der SaC (orange), Bi6 (grün), Ni02 (gelb), Sb3 (lila), SAC-BiNiSb (blau) und SnAgBiSb (grau) Lote im Vergleich über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen [69]

Maximale Zugkraft F_{max}

Die weitere Bewertung der Lote zielt auf die maximale Belastbarkeit ab. Nachdem in Phase B des Spannungs-Dehnungs-Diagramms (vgl. Abbildung 2.12 in Kapitel 2.6.1 Zugversuche) die Versetzungen über die gesamte Probe gewandert sind steigt die Spannung in Phase C bis zum Erreichen des Maximums an. Abbildung 4.30 stellt die maximale Kraft F_{max} der Lote gegenüber. Das SaC Lot (orange) ohne Mikrozusätze hat konstante, jedoch niedrige maximale Zugkräfte. Mit einer Zugabe von 0,2 wt% Ni (gelb) wird nur ein leicht verändertes Verhalten in den heißeren und längeren Lötparametern erzeugt. Bi6 (grün) und Sb3 (lila) erzeugen eine deutlich verbesserte maximal Kraft im Zugversuch, wobei Bi6 durchgehend höhere Werte aufweist.

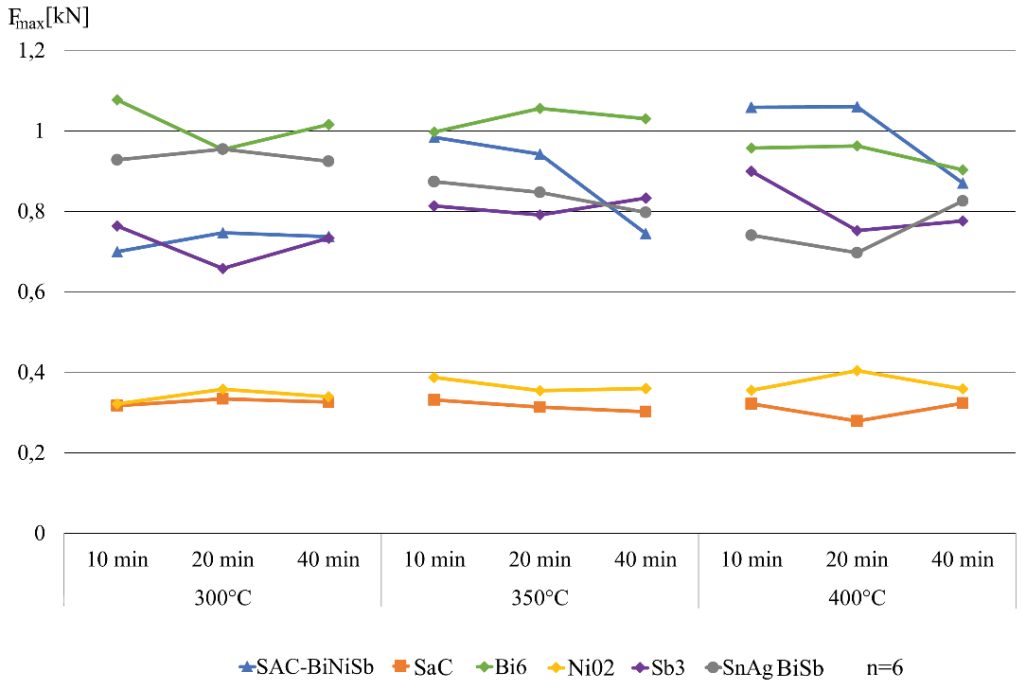


Abbildung 4.30: Maximale Kraft F_{max} der SaC, SAC-BiNiSb- und SnAgBiSb Lote im Vergleich über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen [69]

Das SAC-BiNiSb Lot (blau) und das SnAgBiSb Lot (grau) haben beide eine erhöhte Maximalkraft. Wobei SnAgBiSb bei niedrigen Löttemperaturen höhere Kräfte aushält, über längere Haltezeiten die Belastbarkeit jedoch sinkt und erst bei 400 °C und 40 min steigt F_{max} wieder an. Anders verhält sich das SAC-BiNiSb Lot. Die Maximalkraft steigt bei 300 °C Spitzentemperatur gering über längere Haltezeiten an, jedoch fällt F_{max} bei 350 °C und 400 °C Lötungen über längere Haltezeiten ab. Bei 300 °C ist das SnAgBiSb Lot stärker, wohingegen das SAC-BiNiSb Lot bei höheren Temperaturen aber kürzeren Haltezeiten bessere F_{max} Werte aufweist.

Gleichmaßdehnung A_g

Um die plastische Verformung und gleichmäßige Dehnung des Lotes, ohne Einschnüren der Zugprobe bis zur Höchstkraft zu bewerten, wird die Gleichmaßdehnung A_g verglichen. Das SaC Lot als Referenz erzeugt über alle Spitzentemperaturen und Haltezeiten

gleichmäßige aber ehr niedrige Werte, die durch eine Zugabe von Ni wenig verbessert werden. Auch eine Bi-Zugabe verursacht ein ähnliches Verhalten zu SaC. Die Zugabe von Sb erzeugt jedoch wesentlich höhere Werte, die mit Ausnahme der 10 min, 400 °C Proben weit höhere Werte als die anderen Lote aufweisen. Die Streuung der 10 und 20 min, 400 °C Messungen sind vergleichbar zu den anderen Messpunkten. Mögliche Ursachen für ein abnormales Verhalten bei 400 °C, können durch die Betrachtung der Versuche zum Scherverhalten und Phasenwachstum ausgeschlossen werden. Weiterhin sind die Proben im regelmäßigen Durchlauf ohne Unterbrechungen oder Änderungen am Versuchsaufbau durchgeführt worden. Diese niedrigen Werte zeigen jedoch eine frühere Verformung der Zugprobe an als die restlichen Messpunkte für Sb3.

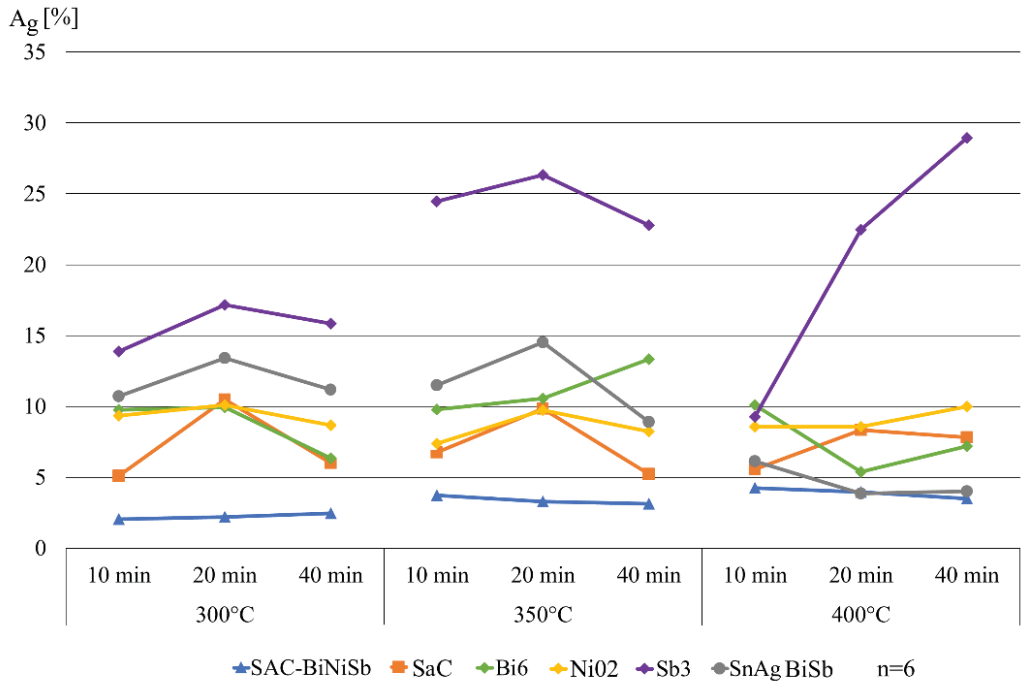


Abbildung 4.31: Gleichmaßdehnung A_g der SaC, SAC-BiNiSb- und SnAgBiSb Lote im Vergleich über alle Lötzeiten und Temperaturen

Allgemein werden durch die Sb-Zugabe mit höheren Spitzentemperaturen auch höhere Gleichmaßdehnungen erzeugt. Die Zugproben können länger ohne Einschnürungen gezogen werden, bis die maximale Kraft erreicht ist. Die Kombination aus Bi und Sb, hat überwiegend bei niedrigen Spitzentemperaturen gute A_g -Werte. Diese verringern sich jedoch ab 350 °C, 40 min und sind bei 400 °C unter den Werten der SaC Referenz. Ähnlich schlechte Werte hat SAC-BiNiSb über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen. Wodurch eine frühe Verformung angezeigt wird und auf ein sprödes Lot hindeutet.

Bruchdehnung A_B

Die Bruchdehnung A_B setzt sich aus der Gleichmaßdehnung A_g und der sogenannten Einschnürdehnung zusammen. Abbildung 4.32 zeigt die Werte der Bruchdehnung aller Lote über die unterschiedlichen Lötparameter. Eine Zugabe von 0,2 wt% Ni (gelb) erhöht die Werte der Bruchdehnung geringfügig, wobei eine Sb-Zugabe von 3 wt% (lila) wesentlich höhere Werte erzeugt. SAC-BiNiSb zeichnet sich durch seine niedrigen Werte als konstant spröde Lotzusammensetzung aus. Durch eine Zugabe von 6 wt% Bi (grün) zum SaC

Lot lässt sich eine Verringerung der A_B-Werte erkennen. Dies ist besonders bei einer Spitzentemperatur von 400 °C auffällig. Auch das SnAgBiSb Lot hat ein ähnlich gutes Verhalten wie das SaC Lot und ist entsprechend zäh, jedoch erfolgt bei 400 °C ein deutlicher Einbruch und das Lot wird ähnlich spröde wie SAC-BiNiSb. Während Bi das Lot spröder macht, gleicht die Sb-Zugabe dies durch Zähigkeit aus. Bei hohen Spitzentemperaturen überwiegt das Verhalten der Bi-Zugabe.

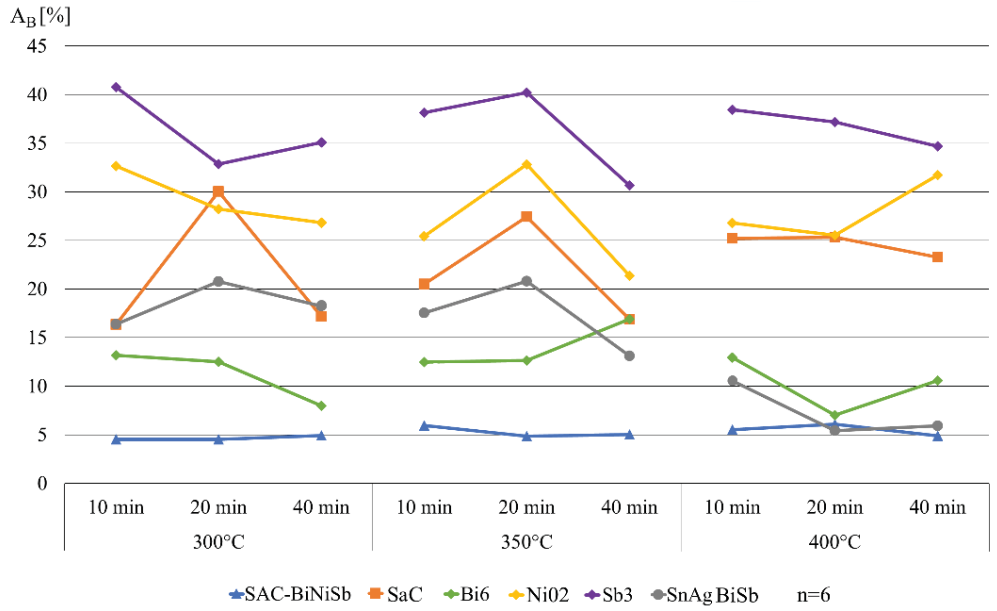


Abbildung 4.32: Bruchdehnung A_B der SaC, SAC-BiNiSb- und SnAgBiSb Lote im Vergleich über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen [69]

Die Bruchdehnung A_B der Lote kann auch optisch nach dem Zugversuch dargestellt werden. Dazu bildet Abbildung 4.33 die unterschiedlichen Zusatzmaterialien und Proben von Sb3, Ni02 und Bi6 übereinander nach dem Zugversuch ab. Als Ausgangsform dient die noch nicht geprüfte Referenz einer Ni02 Zugprobe (Ref.) zum Vergleich der unter gleichen Bedingungen getesteten Zugproben.

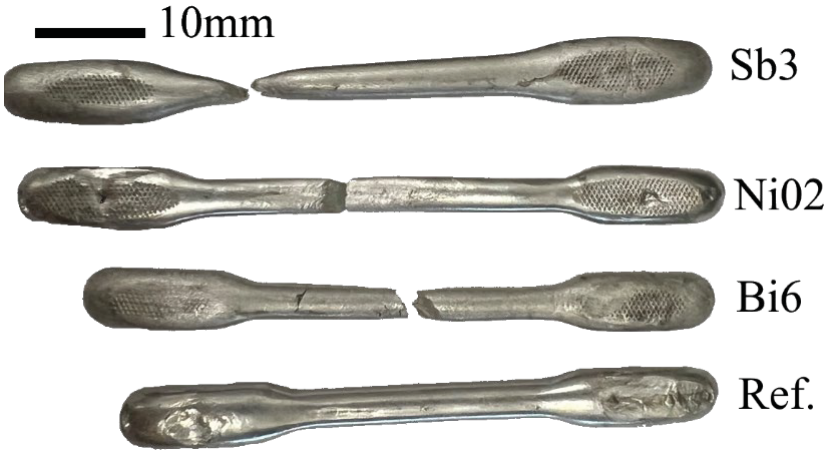


Abbildung 4.33: Zugproben von Ni02 ungeprüft und Bi6, Ni02 sowie Sb3 nach Zugversuch unter gleichen Bedingungen gelötet

Das unterschiedliche Verhalten der Lote je nach Zusatzmaterial ist in diesem Vergleich veranschaulicht. Bi6 ist im Vergleich zur Ausgangslänge kaum verlängert und weist einen glatten Bruch auf. Erste kleine Versetzungen nahe der Bruchstelle zeigt Ni02 mit einer wesentlichen Verlängerung der Probe, die auf ein zähes Verhalten hinweist. Dieses zähe Verhalten zeigt auch Sb3, wobei hier die Bruchstelle verjüngt ist.

Überblick

Die Beobachtungen der einzelnen Parameter lassen sich in Abbildung 4.34 gut erkennen. Exemplarisch werden die Spannungs-Dehnungs-Kurven einzelner Zugproben der verschiedenen Lote bei 350 °C Spitzentemperatur über 20 min Haltezeit verglichen. Die Unterschiede von F_{max} und A_B sind in der Höhe und Länge der Kurve ersichtlich. Ausgehend von SaC (orange) macht eine Zugabe von Ni (gelb) eine verlängerte Kurve, die für ein zäheres Lot spricht. Bei ähnlicher Zähigkeit im Vergleich zu SaC erhöht die Sb-Zugabe die Zugkurve und macht das Lot stärker. Wird nur Bi (grün) hinzugefügt, wird die Kurve kürzer aber auch wesentlich höher und verdeutlicht ein spröderes sowie stärkeres Lot als SaC. In SnAgBiSb wird die Kombination aus einer hohen Maximalkraft durch Bi und einer gesteigerten Elastizität durch Sb deutlich. SAC-BiNiSb weist den kürzesten Kurvenverlauf auf und hat eine hohe Kraftaufnahme, bricht jedoch schneller.

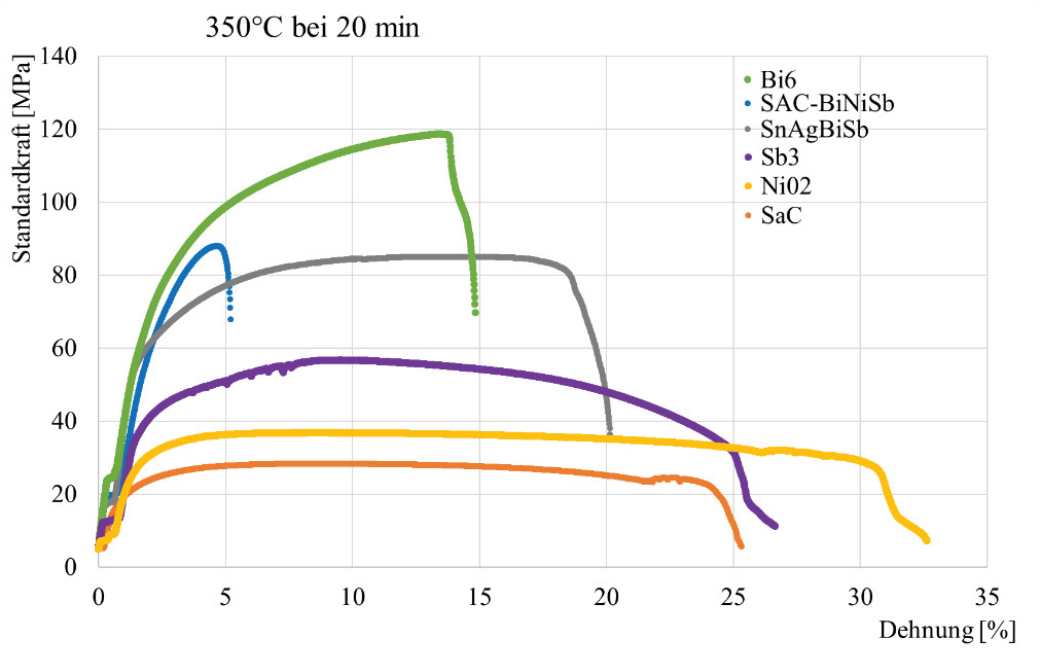


Abbildung 4.34: Spannungs-Dehnungskurven der Lote im Vergleich bei 350 °C Spitzentemperatur über 20 min Haltezeit [69]

Eine Zugabe von Ni macht das Lot deutlich elastischer und zäher. Die Eigenschaft das Lot zäher zu machen, kann auch bei Sb nachgewiesen werden. Weiterhin macht es das Lot widerstandsfähiger und stärker. Eine große Erhöhung der maximalen Kraftaufnahme kann durch die Zugabe von Bi erzeugt werden, jedoch wird das Lot etwas spröder. Im SnAgBiSb Lot sind die Vorteile der Bi- und Sb-Zugabe vereint. Das Lot hat eine geringere Bruchdehnung, dies deutet auf starke, aber eher spröde Lote hin. Die Sprödigkeit verschlechtert sich

jedoch erst bei hohen Spitzentemperaturen deutlich. Daher kann SnAgBiSb höheren mechanischen Belastungen standhalten. Diese erhöhte Kraftaufnahme zeigt auch SAC-BiNiSb. Besonders bei hohen Spitzentemperaturen erzielt es gesteigerte F_{max}-Werte, durch das von Ni unterstützte erhöhte Phasenwachstum. Jedoch macht das Phasenwachstum, welches mit linear steigender Spitzentemperatur ungefähr exponentiell zunimmt, das Lot auch extrem spröder.

Diskussion

Das E-Modul kann in allen untersuchten Loten im Vergleich zum SaC Lot verbessert werden. Bi trägt auch zur Erhöhung der maximalen Kraftaufnahme bei und macht das Lot elastischer. Auch Sb unterstützt diese Eigenschaften und hält das Lot zusätzlich zäh. Die Zugabe von Ni zum reinen SaC Lot macht dieses zwar zäher, jedoch nicht widerstandsfähiger gegen Zugspannung in Bezug auf das E-Modul oder F_{max}. Die Kombination der Mikrozusätze in SAC-BiNiSb macht das Lot sehr spröde und verschlechtert allgemein das Verhalten im Zugversuch im Gegensatz zu SnAgBiSb. Dies korreliert mit dem zuvor untersuchten erhöhten Phasenwachstum durch Ni. Das E-Modul der steiferen Lote nimmt mit längerer Haltezeit und steigender Spitzentemperatur zu, wohingegen das E-Modul bei den elastischeren Loten mit zunehmender Spitzentemperatur sinkt. Zusammenfassend bewirkt ein erhöhtes Phasenwachstum auch eine erhöhte maximale Kraftaufnahme des Lotes. Jedoch verursacht ein zu hohes Phasenwachstum sprödes Lot und führt zu einem Verlust an Verformbarkeit und Elastizität. Für die Abschätzung des Verhaltens der Lote im industriellen Einsatz sind diese Erfahrungen zur maximale Kraftaufnahme und der elastischen sowie plastischen Verformung ausschlaggebend um die Lote auf die gezielten Anforderungen zuschneiden zu können.

5 Modellbildung

Zu Beginn dieses Kapitels wird ein, auf Diffusionsvorgängen beruhendes, Modell zum zeit- und temperaturabhängigen Phasenwachstum aus der Literatur eingeführt. Die Grenzen und Anwendungsbereiche des Modells werden diskutiert und die Anwendbarkeit auf die vorliegenden Daten zum Phasenwachstum geprüft. Exemplarisch wird das Phasenwachstum von SaC und Sb-haltigen Loten modelliert und erläutert. Weiterhin wird das Modell mit Anpassungen auf die erhobenen Daten zum E-Modul, der maximalen Zugkraft und der Scherkraft erweitert. Das unterschiedliche Verhalten der Sb-haltigen Lote und SaC wird verdeutlicht und erörtert.

5.1 Modell

Bei Lötverbindungen ist die Kinetik der Phasenbildung während der Interdiffusion bei Fest-Flüssig-Diffusionspaaren besonders relevant um die metallurgischen Eigenschaften der Lötstellen zu beschreiben. Während des Lötprozesses bilden sich intermetallische Phasen (IMP) aus. Die Bildung und Anlagerung von IMP beeinflusst unter anderem die mechanische Festigkeit der Lötstelle und verändert sich nach der Lötung durch natürliche Diffusionsmechanismen weiter. Dieser unvermeidbare Vorgang wird durch den Wärmeeintrag im Gebrauch oder von Schaltvorgängen in elektrischen Bauteilen beschleunigt. Daher ist die zeitabhängige Phasenbildung und deren Modellierung Bestandteil vieler wissenschaftlicher Arbeiten und Untersuchungen. Mei et al. [72] untersuchen die intrinsische Sn-Cu Diffusion und die temperaturabhängige Diffusionskonstante mit den zugehörigen Aktivierungsenergien im Phasenmodell. Dabei werden die auf dem Fickschen Diffusionsgesetz (Kapitel 2.2 Diffusion) basierenden Diffusionswege im Verhältnis zueinander untersucht. Dieses wird von Schaefer et al. [36] aufgegriffen und weiterentwickelt um ein ausführliches zeit- und temperaturabhängiges Wachstumsmodell der Sn_6Cu_5-Phase zu erarbeiten. Huh et al. [20] beschäftigt sich mit dem Einfluss von Bi als Zusatz in SnAg3.5 Lot und kann eine hemmende Wirkung auf das Cu_3Sn Phasenwachstum mit einem vergrößerten Cu_6Sn_5 Phasenwachstum feststellen. Dieses Verhalten stellt Huh et al. im Verhältnis über den zeitlichen Verlauf in Lagerungstests bei 150 °C und 180 °C dar. Das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen liegt auf dem Wachstum der IMP nach dem Lötvorgang, da deren Wachstum die mechanischen Eigenschaften durch ein geändertes Gefüge mit unterschiedlicher thermischer- und elektrischer Leitfähigkeit weiterhin verändert. In Anlehnung daran werden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zum allgemeinen Wachstum von IMP und dessen Veränderung durch Mikrozusätze während des Lötvorgangs getätigt. Weiterhin wird die Löttemperatur und Haltezeit im Lötprozess variiert, um die zeit- und temperaturabhängige Phasenbildung sowie geänderten mechanischen Eigenschaften zu beobachten. Die gewählten hohen Spitzentemperaturen und langen Haltezeiten sind an die Lötprozesse in der Leistungselektronik angelehnt, da Lötstellen durch den modularen Aufbau diese Prozesse oft mehrfach durchlaufen. Um das Wachstum der Phasen in diesen Lötprozessen abschätzen zu können, werden die Untersuchungen von Schaefer et al. [36] adaptiert und auf die vorliegenden Messdaten angewendet.

Das mathematische Modell von Schaefer et al. zur Vorhersage des Phasenwachstumes beschränkt sich auf die intermetallische Cu_6Sn_5 Verbindungsschicht beim Löten von SnPb36Ag2 Lot auf Kupfer als größten Bestandteil der intermetallischen Schicht. Die Kinetik der Korngrenzendiffusion zeigt sich über verschiedene Zeiten und Temperaturen in unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Lötstelle. Die ausgeprägte wellenförmige Struktur der Cu_6Sn_5-Phase mit dazwischen liegenden Kanälen, in denen die Diffusionsstrecke verkürzt wird, verursacht eine unterschiedliche Diffusionskinetik. Durch diesen Rilleneffekt ist der Diffusionsweg durch die Schicht entlang der Korngrenzen kürzer. Dies unterscheidet sich von Standard-Diffusionsmodellen, die davon ausgehen, dass der Diffusionsweg gleich der durchschnittlichen Schichtdicke ist. Der zeitabhängige Diffusionsweg $x(t)$ lässt sich mittels der Diffusionskonstante k und dem Wachstumsexponenten n berechnen:

$$x(t) = k \cdot t^n \qquad (5\text{-}1)$$

Durch die geometrischen Effekte der Korngrenzenrillung bildet sich die ungleichmäßige Schichtdicke, welche das zeitabhängige Schichtwachstum von Standardmäßigen $n = 0{,}5$ [73] auf $n = 0{,}37$ bis $n = 0{,}21$ verzögert. [36]

Die Wachstumsraten aus Schaefer et al. [36] folgen einer Arrhenius-Abhängigkeit im Bereich von 189 °C bis 310 °C und werden mit den Erkenntnissen aus den Arbeiten von Mei et al. [72] und Huh et al. [20] kombiniert. Das Schichtwachstum $X(t,T)$ wird über die Zeit t und Temperatur T wie folgt dargestellt:

$$X(t,T) = k_0 \, e^{\frac{-A}{RT}} t^n \qquad (5\text{-}2)$$

Die Zeitabhängigkeit ist durch den Parameter n bewertet. k_0 spiegelt die Diffusionsgeschwindigkeit wieder und A beinhaltet die benötigte Aktivierungsenergie der Phasenbildung. Diesen Ansatz nutzen auch andere Arbeiten wie von Flanders et al. [73] und Tu et al. [74]. Schaefer et al. erzielt die besten Ergebnisse für die Nachbildung von SnPb36Ag2 Lötungen mit $R = 8{,}314 \frac{J}{mol\,K}$ und den Parametern $n = 0{,}25$, $k_0 = 17{,}5 \frac{\mu m}{min^{0{,}25}}$ und $A = 9{,}0 \frac{kJ}{mol}$. Jedoch verringert sich der Wachstumsexponent in den Experimenten von Schaefer et al. im Vergleich zum Modell, da die IMP dicker wird und die Kornvergröberung fortschreitet, nimmt der Beitrag der Diffusion an der Korngrenze ab. Der vorherrschenden Transportmechanismus wechselt von der Korngrenzendiffusion zur Volumendiffusion und führt zu einem niedrigeren Wachstumsexponenten, der den letzten Teil der Wachstumskurve abflachen lässt. Weiterhin werden Diffusionskoeffizienten genutzt, die die zeitlich veränderliche Phasenzusammensetzung nicht abbilden können. Diese Vorgaben machen das Modell besonders bei langen und heißen Lötungen ungenau. [36]

5.2 DISKUSSION DER PHASENBILDUNG VON SAC UND SB-HALTIGEN LOTEN

Trotz der Ungenauigkeiten des Modells durch gröbere Phasen bei langen und heißen Lötungen bildet das Modell die vorherrschende Korngrenzendiffusion gut ab. Für die Betrachtung der in dieser Arbeit erstellten Lötungen ist zu beachten, dass der Beitrag der Korngrenzendiffusion mit zunehmender Haltezeit und Spitzentemperatur abnimmt und die Volumendiffusion überwiegen kann. Besonders zu beachten ist der Beitrag der Aktivierungsenergie bei diesem Modell. Für jede gebildete Phase wäre eine unterschiedliche Aktivierungsenergie zu betrachten. Im Gesamtsystem hängt diese zeitlich von der aktuell vorliegenden Phasenzusammensetzung ab, die wiederum von der Lotmaterial- und Fügepartnerzusammensetzung abhängig ist [75]. Für das Modell werden durch die, in Bezug auf Schaefer et al. geänderte Lotzusammensetzung, abweichende A erwartet. Weiterhin wird eine gesamte Aktivierungsenergie, welche die aktuell vorliegenden IMP in dem Lötaufbau zu der Spitzentemperatur und Haltezeit abbildet, erarbeitet. Diese Komplexität spiegelt sich auch im Wachstumsexponenten der IMP wieder. Durch die Zugabe der Mikrozusätze kann in diesem Modell lediglich ein Überblick des geänderten Phasenwachstums veranschaulicht werden, da durch die Zugabe des Abbildungsraumes der Parameter des Modells noch umfangreicher wird. Zwar verändern die Mikrozusätze die anfängliche Phasenbildung und damit die möglichen Korngrenzen und Anzahl. Allerdings ist keine explizite Aussage zu der bei hohen Temperaturen und langen Haltezeiten dominierenden Volumendiffusion möglich. Die sehr geringe Konzentration der Mikrozusätze verursacht kleine Veränderungen, die in den kombinierten Aktivierungsenergien und Wachstumskoeffizienten nur unzureichend abbildbar sind. Jedoch lassen sich Veränderungen veranschaulichen, die eine Abschätzung der Auswirkung durch Mikrozusätze im Lot möglich machen.

SaC als Referenz

Der beschriebene Ansatz wird für die in dieser Arbeit erzeugten Messwerte des SaC Lotes genutzt. Dafür werden die Auswertungen der Phasenbildung aus Kapitel 4.1 der vergleichbaren Bildausschnitte verwendet. Das SaC Lot dient dabei als Referenz zum Vergleich des Phasenwachstums der unterschiedlichen Lotvarianten untereinander. In MatLab werden die Daten im Curve Fitter durch eine Ebene angenähert, die iterativ an die Messergebnisse angepasst wird. Die optimierten Parameter der Ebene ergeben sich zu:

$$n = 0{,}2181$$

$$k_0 = p = 1{,}141 \cdot 10^6 \frac{\mu m^2}{min^n}$$

$$A = 19{,}52 \frac{kJ}{mol}$$

Der ermittelte Wert für n befindet sich am unteren Ende des von Schaefer et al. genannten Bereich von 0,21 bis 0,37 und verdeutlicht eine ähnliche Zeitabhängigkeit. Die starke Abweichung von k_0 ist durch die Betrachtung des flächigen Phasenwachstums im µm² aus den aufsummierten Pixeln begründet, da Schaefer et al. [36] den eindimensionalen Diffusionsweg betrachten. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit für das zweidimensional betrachtete Phasenwachstum die neue Variable p eingeführt. Die Aktivierungsenergie A wird durch die von Schaefer et al. beschriebenen Diffusionsmechanismen beeinflusst. Diese hängt von der unterschiedlichen Lotvariante und den möglichen gebildeten Phasen ab und bezieht sich in diesen Versuchen auf die gesamte Phasenbildung. Die Haltezeit, in der das

Lot flüssig ist, wurde ähnlich wie in der Arbeit von Schaefer et al. variiert, jedoch über einen längeren Zeitraum und bei höheren Spitzentemperaturen. Diese Anforderungen ergeben sich aus der geänderten Lotzusammensetzung und den heutzutage in der Industrie üblichen Lötparametern. Dadurch ist *A* von vielen Variablen abhängig, die sich vor allem mit der Lotzusammensetzung und Lötparametern verändern.

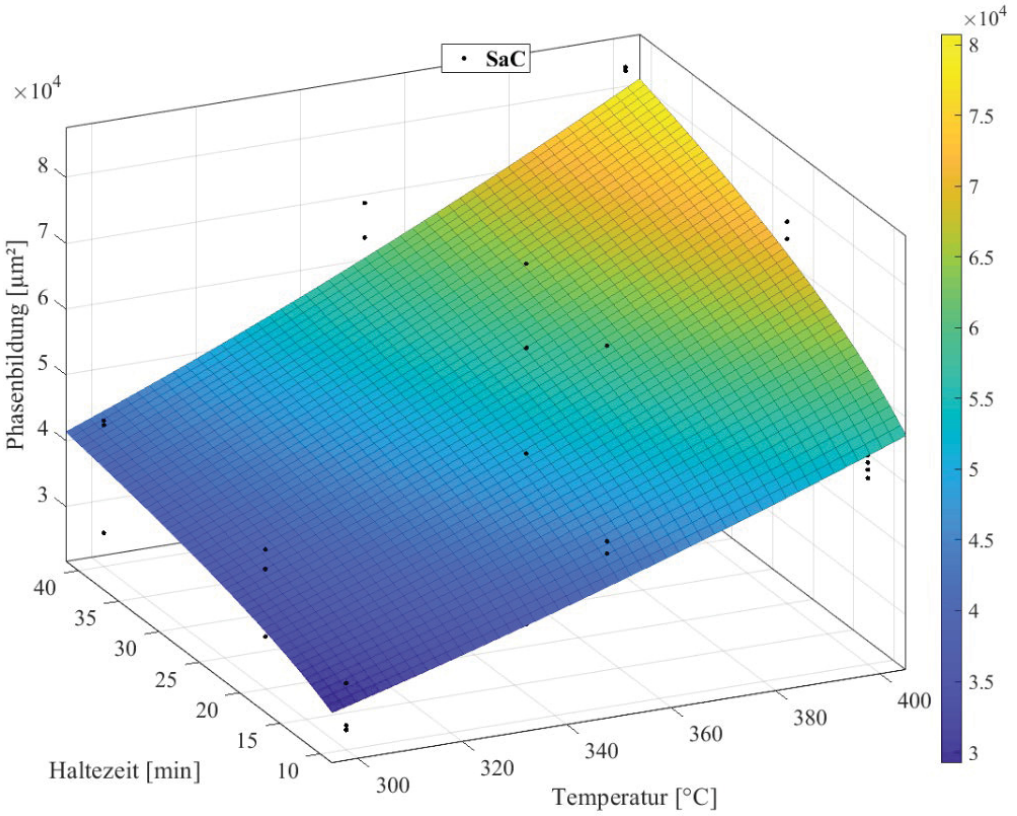


Abbildung 5.1: Phasenbildung von SaC Lot mit optimierter Ebene über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen

In Abbildung 5.2 sind die Abweichungen der einzelnen Messwerte von der Ebene gezeigt. Die Streuung der Werte bei 20 min und 350 °C sowie 400 °C werden durch IMP erzeugt, die fehlerhaft in die betrachtete Fläche poliert wurden. Diese tritt bei abgelösten oder im Sägeprozess gebrochenen Lötstellen auf. Dieser Fehlermechanismus tritt willkürlich auf und verursacht auch einzelne Ausreißer bei 10 min und 350 °C sowie 40 min und 300 °C. Jedoch werden diese erkannt und das Modell nähert das Phasenwachstum gut an.

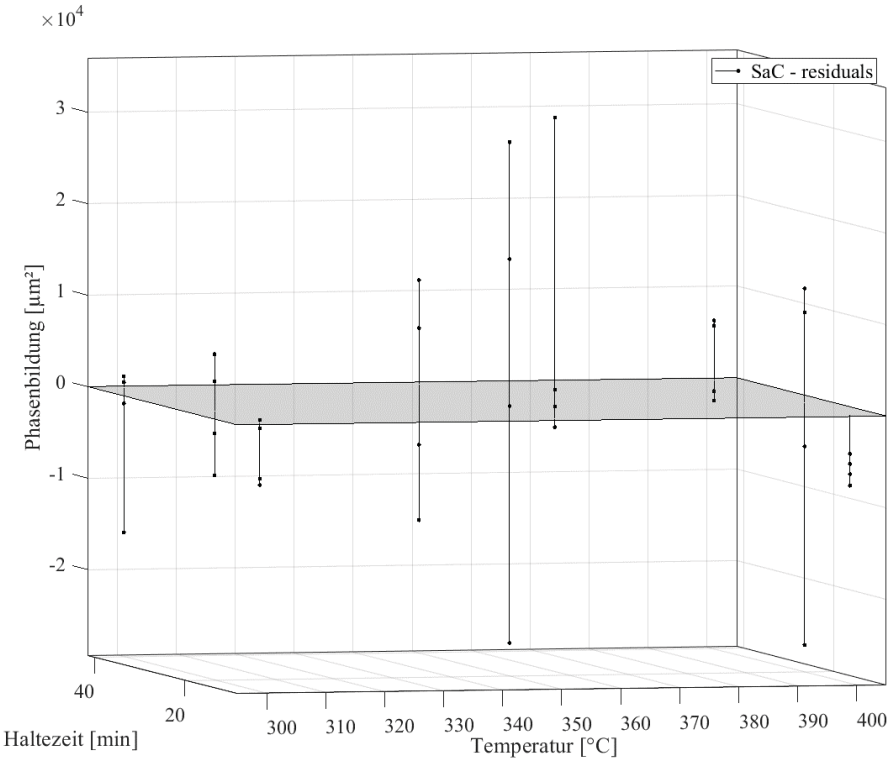


Abbildung 5.2: Abweichungs-Diagramm der einzelnen SaC Lötungen

Die Parameter von Gleichung *(5-2)* wurden für jede Lotvariante optimiert und die Ebene an die empirisch ermittelten Werte angepasst (siehe Tabelle 5-1). Als Indikator für die Übereinstimmung des Modells wird R^2 als Bestimmtheitsmaß betrachtet. Es gibt an, wie sehr eine abhängige und eine unabhängige Variable miteinander korrelieren und liegt zwischen 0,0 und 1,0 [73]. Je näher R^2 an 1,0 liegt, desto stärker korreliert die Beziehung und das Modell passt zu den ermittelten Werten. Dieser Wert verdeutlich die Schwierigkeit des Modells die Vielzahl an unterschiedlichen Aktivierungsenergien in einer Variablen abzubilden. Die R^2-Werte liegen jedoch im mittleren bis oberen Bereich und verdeutlichen eine gute bis ausreichende Korrelation zwischen dem Modell und den ermittelten Daten.

Tabelle 5-1: Parameter zur Nachbildung des Phasenwachstums der unterschiedlichen Lotvarianten

Lot	*n*	*p [µm²/min^n]*	*A [kJ/mol]*	*R^2*
SaC	0,218	$1{,}14 \cdot 10^6$	19,52	0,5965
Bi2	0,203	$0{,}63 \cdot 10^6$	16,12	0,5655
Bi6	-0,026	$1{,}76 \cdot 10^6$	18,39	0,5369
Ni01	0,176	$1{,}53 \cdot 10^6$	20,37	0,8229
Ni02	0,152	$1{,}05 \cdot 10^6$	17,42	0,6183
Sb1	0,379	$0{,}37 \cdot 10^6$	16,56	0,8174
Sb3	0,175	$0{,}28 \cdot 10^6$	11,35	0,4435
SnAgBiSb	0,326	$0{,}34 \cdot 10^6$	15,12	0,7901
SAC-BiNiSb	0,192	$1{,}81 \cdot 10^6$	20,21	0,7716

Durch diese Darstellung wird im Parameter A die erhöhte Aktivierungsenergie der Ni-haltigen Lote deutlich, welche bei Ni02 jedoch wieder reduziert ist. Die anderen Proben weisen geringere A auf, welche besonders bei Sb3 und SnAgBiSb verringert sind. Der Wachstumskoeffizient p als Skalierungsfaktor der beschriebenen Ebene verdeutlicht das unterschiedliche Verhalten im Phasenwachstum der Sb-haltigen Lote. Im Vergleich zu SaC, mit einem Wachstumskoeffizienten im mittleren Bereich der hier dargestellten Lotzusammensetzungen, fällt p bei Sb1 und Sb3 deutlich geringer aus. Dies trifft auch auf die Kombination von Sb und Bi im SnAgBiSb Lot zu. Mit zusätzlichem Ni und dem höheren Ag-Gehalt ist der Wachstumskoeffizient von SAC-BiNiSb jedoch gegenüber SaC erhöht. Bei diesem Lot überwiegt der phasenwachstumserhöhende Einfluss von Bi mit Ni in Kombination mit dem höheren Ag-Gehalt im Lot. Weiterhin weist Bi6 im Modell nahezu keine Zeitabhängigkeit auf. Die restlichen Lote verhalten sich ähnlich zum SaC, wobei auch hier die Ni-haltigen Lote etwas geringere Werte für n aufweisen. Jedoch fallen speziell Sb1 und SnAgBiSb durch erhöhte n-Werte und ein damit stärkeres zeitabhängiges Phasenwachstum auf. Weiterhin wurde das erarbeitete Modell in der gemeinsamen Arbeit von Richter et al. [75] auf Lötungen mit unterschiedlich vernickelten Substraten angewendet. Wodurch besonders die Variation der Modellparameter nur durch die unterschiedliche Substratbearbeitung verdeutlicht wird.

Sb-haltige Lote

Zusätzlich zum SaC Lot werden die Sb-haltigen Lote genauer betrachtet und die Auswirkungen durch die Zugabe von Sb im Modell zum Phasenwachstum veranschaulicht. Wie aus Tabelle 5-1 zu entnehmen ist, fällt die Aktivierungsenergie von Sb3 ähnlich zu SaC aus, jedoch ist der Wachstumskoeffizient sowie die Zeitabhängigkeit wesentlich geringer. Diese Parameter lassen sich in Abbildung 5.3 im Modell des Phasenwachstums im Vergleich zu Abbildung 5.1 erkennen. Der Verlauf des Modells ist mit zunehmender Temperatur ähnlich, jedoch steigt das Phasenwachstum durch n bei kurzen Haltezeiten schneller auf den Endwert als bei SaC. Weiterhin sind mehr gebildete Phasen vorhanden, die durch p erkennbar mit zunehmender Temperatur und längerer Haltezeit weniger schnell anwachsen als im SaC Lot.

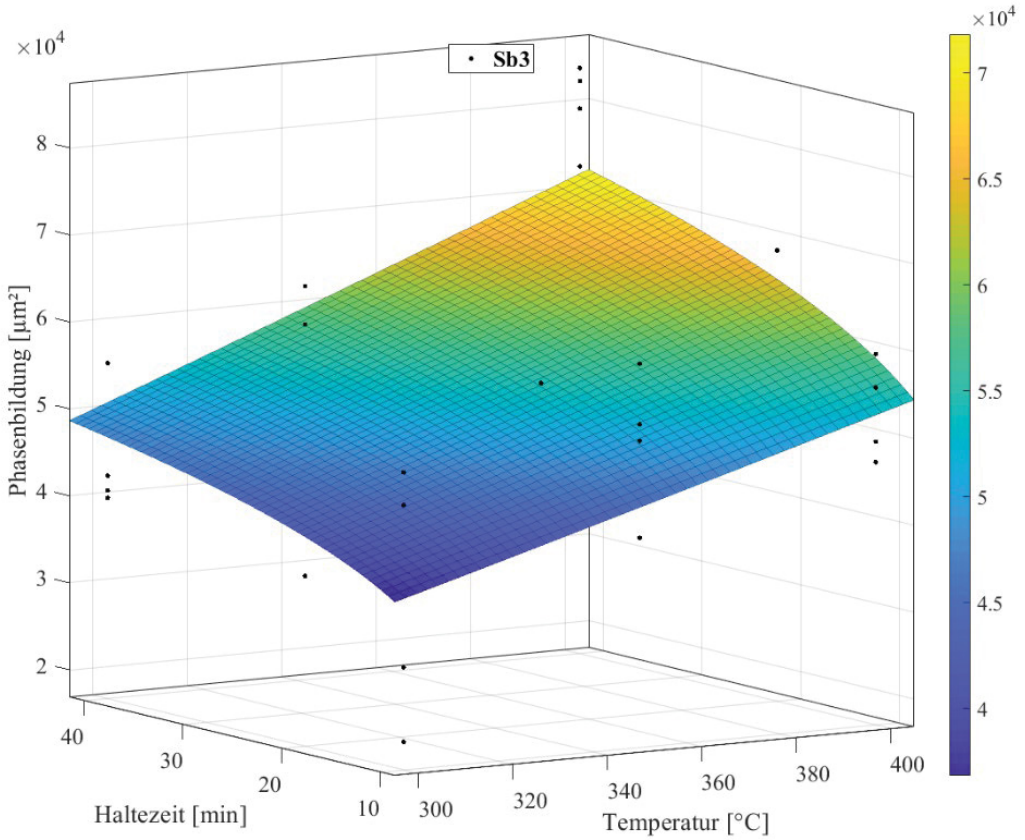


Abbildung 5.3: Modell zur Phasenbildung von Sb3 Lot mit optimierter Ebene über verschiedene Haltezeiten und Spitzentemperaturen

Bei der Gegenüberstellung der kombinierten Mikrozusätze in Abbildung 5.6 lässt sich beim SnAgBiSb Lot ein ähnliches zeit- und temperaturabhängiges Verhalten zu SaC ablesen. Das reduzierte Phasenwachstum der einzelnen Zusätze ist in Kombination weniger ausgeprägt. Im SAC-BiNiSb erhöht sich der Ag-Gehalt in Kombination mit Ni und bildet mehr Phase. Diese Phasenbildung verläuft allerdings weniger zeitabhängig als bei SaC und SnAgBiSb.

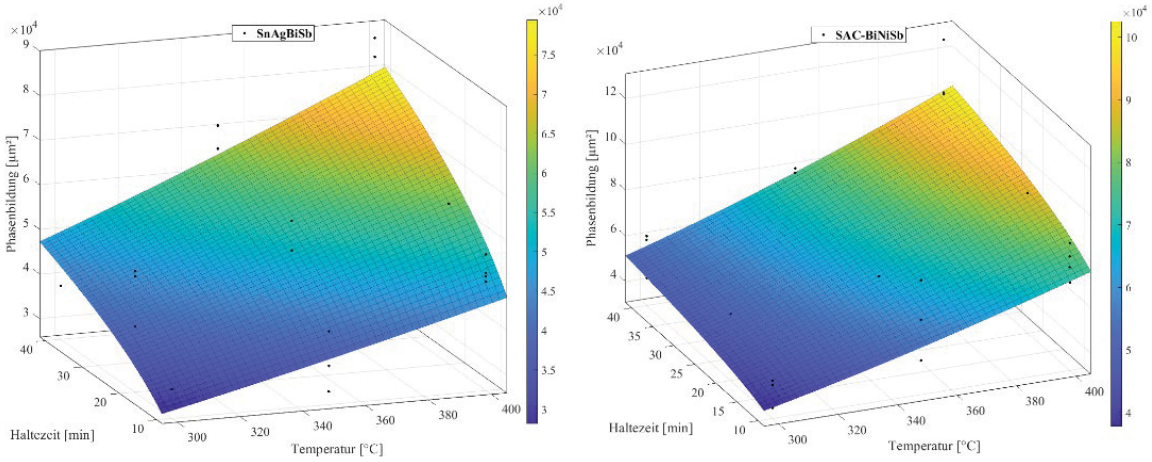


Abbildung 5.4: Phasenbildung der Sb-haltigen Lote mit kombinierten Mikrozusätzen im Modell über verschiedene Haltezeiten und Spitzentemperaturen

5.3 DISKUSSION DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON SAC UND SB-HALTIGEN LOTEN

Durch die geänderte Phasenbildung ändert sich auch das Gefüge, die Anzahl der Phasen sowie Korngrenzen der Lötstelle und beeinflusst die mechanischen Eigenschaften. Eine feinere Phasenbildung wirkt positiv auf die mechanische Stabilität der Lötstelle [44, 76]. Dieser Effekt soll an den vorliegenden Proben untersucht werden. Dazu wird das bisher vorgestellte Modell (Formel*(5-2)*) auf die Daten aus dem Scher- und Zugversuch erweitert, um das zeit- und temperaturabhängige Verhalten zu untersuchen.

E-Modul

Um die mechanischen Eigenschaften des Lotmaterials ohne Cu als zusätzlichen Fügepartner zu bewerten sind die Modelle für das E-Modul und die maximale Kraftaufnahme für SaC und die Sb-haltigen Lote erstellt worden. In der Gegenüberstellung der Modelle zum E-Modul in Abbildung 5.5 zeigt das SaC Lot eine geringe Abhängigkeit der Spitzentemperatur und Haltezeit, nimmt jedoch mit zunehmender Spitzentemperatur und längeren Haltezeiten geringfügig ab. Sb3 verursacht eine Erhöhung des E-Moduls und verändert den Verlauf der Ebene mit fallenden Werten für das E-Modul bei kürzeren Haltezeiten und höheren Spitzentemperaturen. Bei SnAgBiSb hingegen fällt das E-Modul von hohen Spitzentemperaturen und langen Haltezeiten zu kürzeren und kühleren Lötungen ab. Einen ähnlichen, jedoch weniger haltezeitabhängigen Verlauf weist SAC-BiNiSb mit insgesamt etwas geringeren Werten für das E-Modul als SnAgBiSb auf.

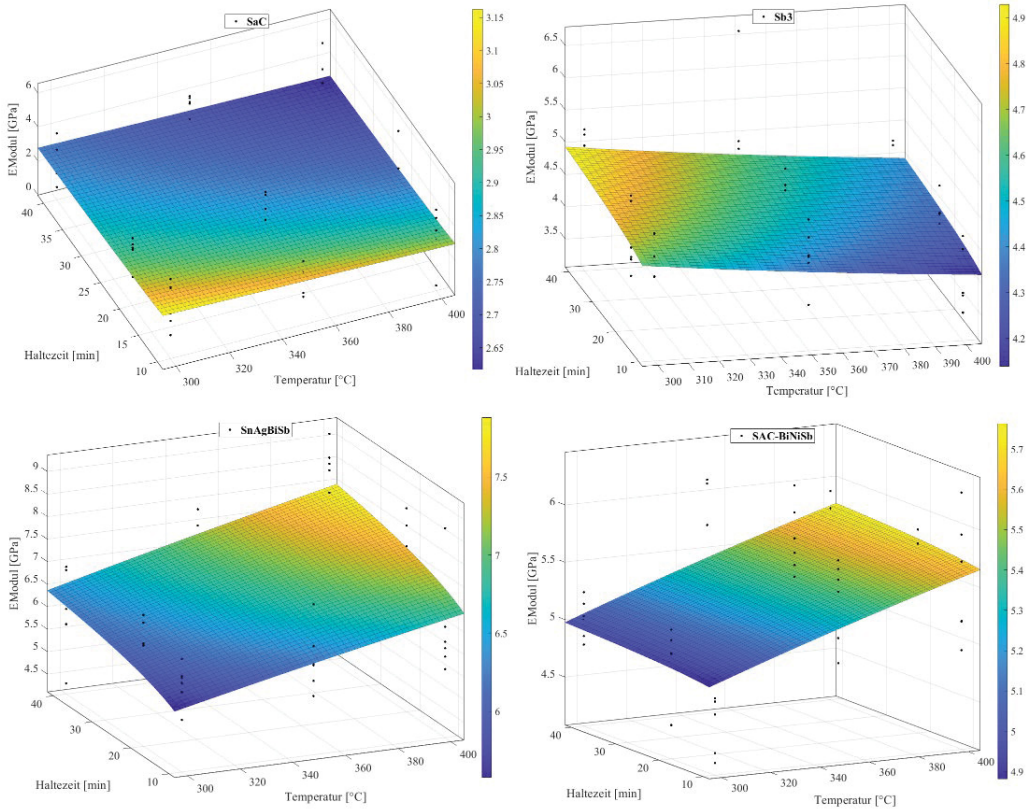


Abbildung 5.5: Gegenüberstellung der Modelle zum E-Modul von SaC, Sb3, SnAgBiSb und SAC-BiNiSb

Maximale Zugkraft F_{max}

Die maximale Zugkraft von SaC fällt nur leicht mit zunehmender Spitzentemperatur und längeren Haltezeiten im Lötprozess ab. Durch die Zugabe von Sb3 erhöht sich die Zugkraft mit einem veränderten Verlauf des Modells. Die höchste Zugkraft weisen die Proben von Sb3 bei heißen und kurzen Lötungen auf. Mit zunehmender Haltezeit und geringerer Spitzentemperatur fällt F_{max} gleichmäßig ab. Dieser Einfluss ist bei dem kombinierten SnAgBiSb Lot nicht zu erkennen. Der Verlauf der maximalen Kraftaufnahme ist ähnlich zu SaC mit erhöhten Werten bei niedrigen Spitzentemperaturen und einem Abfall von F_{max} bei höheren Spitzentemperaturen. Die Werte sind jedoch deutlich höher und weisen kaum eine zeitliche Abhängigkeit auf. Das SAC-BiNiSb ähnelt dem Verlauf von Sb3 mit hohen Zugkräften bei hohen Spitzentemperaturen und kurzen Haltezeiten hin zu niedrigeren Kräften bei niedrigen Spitzentemperaturen und langen Haltezeiten. Die Zugkräfte von SAC-BiNiSb fallen am höchsten aus.

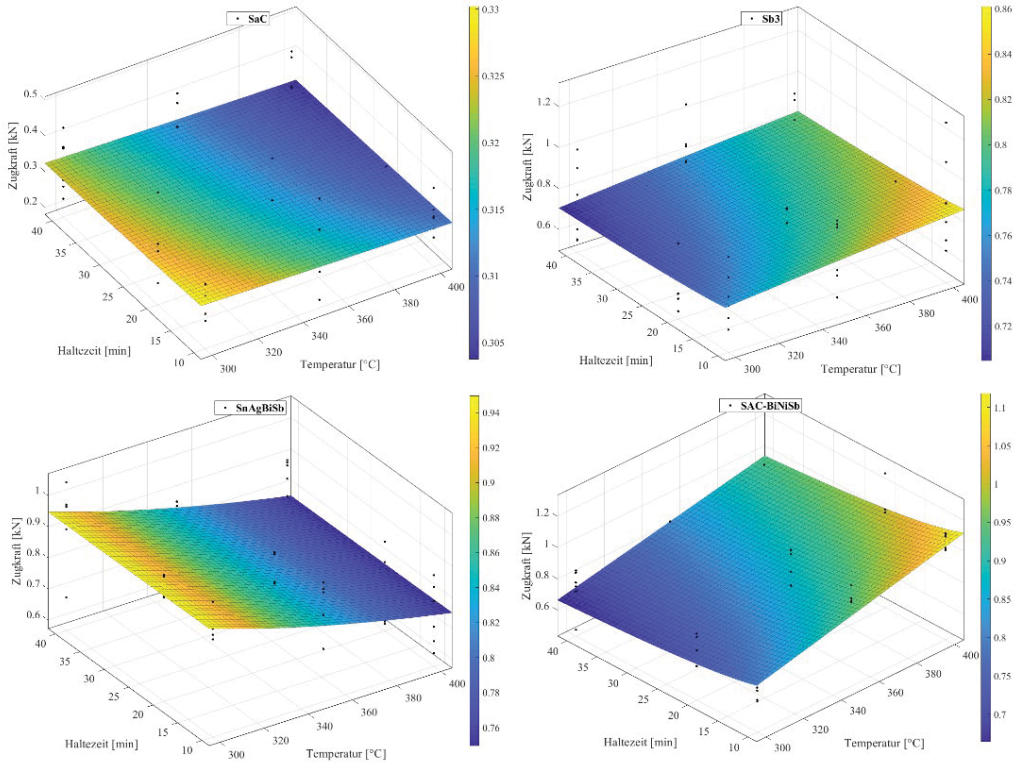


Abbildung 5.6: Gegenüberstellung der Modelle zur maximalen Zugkraft von SaC, Sb3, SnAgBiSb und SAC-BiNiSb

Scherkraft

Eine erhöhte Scherkraft der Sb-haltigen Lote spiegelt sich in der Gegenüberstellung in Abbildung 5.7 wider. Die Scherkräfte von Sb3, SnAgBiSb und SAC-BiNiSb sind gegenüber SaC erhöht und steigen mit zunehmender Löttemperatur und Haltezeit an. SaC weist nahezu keine Temperaturabhängigkeit auf. Die Scherkräfte sind bei 10 min Haltezeit erhöht und fallen bei längeren Zeiten schnell ab. Die Lotzusammensetzungen mit kombinierten Mikrozusätzen haben einen ähnlichen Verlauf zu Sb3, mit erkennbaren Einflüssen durch Bi und Ni bei höheren Spitzentemperaturen. Bei SAC-BiNiSb fallen die Scherwerte jedoch bei kürzeren Haltezeiten leicht ab.

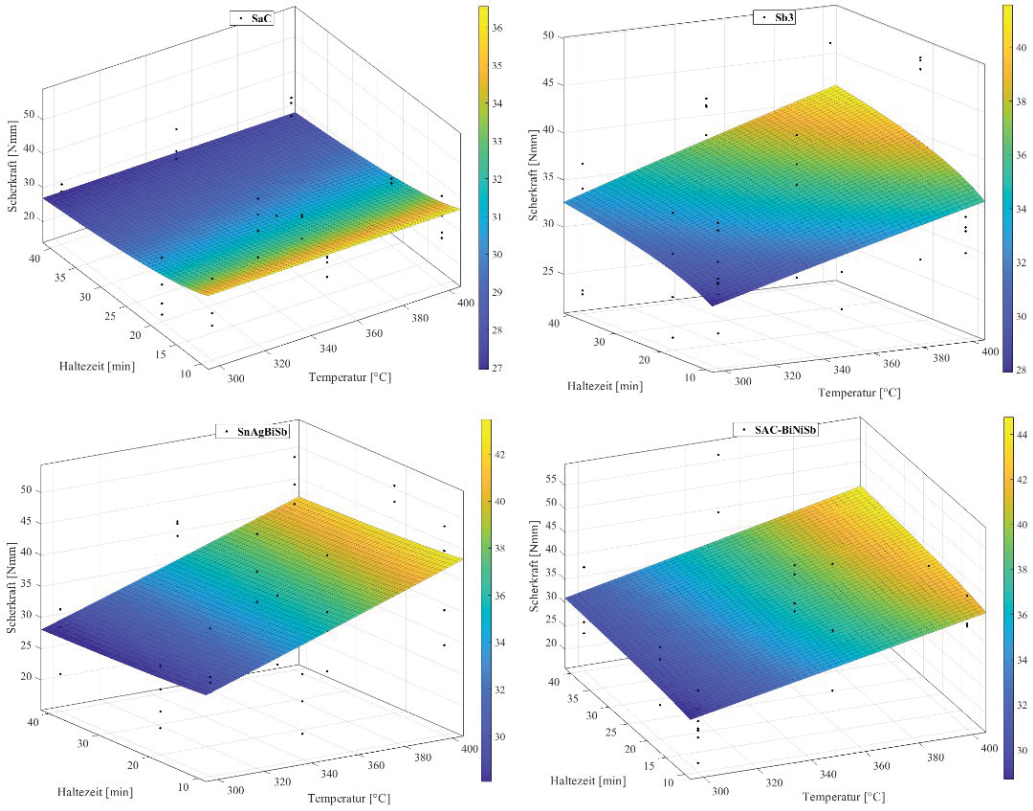


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der Modelle zur Scherkraft von SaC, Sb3, SnAgBiSb und SAC-BiNiSb

Diskussion

Der von Schaefer et al. [36] genutzte Ansatz zum zeit- und temperaturabhängigen Phasenwachstum ist durch den Übergang von der Korngrenzendiffusion zur Volumendiffusion bei langen Haltezeiten und hohen Spitzentemperaturen ungenau. Auch die Betrachtung mehrerer Phasenbildungen im gesamten Lotsystem macht die Aussagekraft der Aktivierungsenergie komplexer. Die Möglichkeit das Model zu erweitern um diese Ungenauigkeiten besser abbilden zu können, verkompliziert die Formeldarstellung. Jede mögliche gebildete Phasenkombination würde einen eigenen Term der temperatur- und zeitabhängigen Diffusion benötigen. Zusätzlich müssten die verschiedenen Diffusionsarten unterschiedlich dargestellt werden. Dadurch können die Daten ohne Vereinfachungen an vielen Stellen, die wiederum neue Ungenauigkeiten herbeiführen, nicht nachgebildet werden. Dementsprechend lässt die aus Schaefer et al. adaptierte Modellbildung hinreichend genaue Rückschlüsse zu den Auswirkungen durch Mikrozusätze im SaC Lot zu. Weiterhin können die im Lot kombinierten Zusätze direkt als kombinierte Aktivierungsenergie der Lotzusammensetzung ausgewertet werden.

In den Arbeiten von Morozumi et al. [44] und Lee et al. [77] wird ein verändertes Phasenwachstum durch die Zugabe von Sb beschrieben. Durch die Ablagerung der Sb Ausscheidungen in den Korngrenzen und an Phasenkanten verlangsamt die hochschmelzende SnSb-Phase die Diffusion und dadurch das Wachstum der Phasen. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Sb-haltigen Proben ist die Verringerung von Ag_3Sn sowie der Sn_xCu_x-Phasen auffällig. Zusätzlich kann in den optischen Untersuchungen aus Kapitel 4.2 Sb an den Phasenkanten nachgewiesen werden. Somit wird der von Morozumi et al. und Lee et al. beschriebene Mechanismus zum verringerten Phasenwachstum belegt. Weiterhin

beschreiben Morozumi et al. die Mischkristallverfestigung in Sb-haltigen Loten, welche zu einer Verzerrung des Kristallgitters von Sn führt, indem ein Teil des Kristallgitters durch Sb ersetzt wird. Die erforderliche Energie zum Versetzen des Kristalls, wird dadurch erhöht und die Verbindung verstärkt [44]. Die gesteigerte Kraftaufnahme wird in dieser Arbeit auch im Modell zur Scherkraft und maximalen Kraftaufnahme im Zugversuch deutlich. Diese ist in allen Sb-haltigen Loten höher als bei SaC. Diese positiven Eigenschaften können auch in den Loten mit kombinierten Mikrozusätzen nachgewiesen werden. Es wird deutlich, dass Sb die Aktivierungsenergie der Lotzusammensetzung verringern kann und das Phasenwachstum abhängig von der Temperatur gleichmäßiger macht. Als Schlussfolgerung modifiziert dieses geänderte Phasenwachstum die mechanischen Eigenschaften des Lotes und verstärkt es gegen auftretende Verspannungen.

Durch das ausgewertete unterschiedliche Verhalten der Lote lassen sich die Auswirkungen der einzelnen Lotzusätze im Lot veranschaulichen. SaC Lot mit seinen kaum löttemperatur- und haltezeitabhängigen mechanischen Eigenschaften, die sich in E-Modul, Zug- und Scherkraft wiederspiegelt, kann durch die Zugabe von Mikrozusätzen noch verstärkt werden.

Sb reduziert die Temperaturabhängigkeit des Phasenwachstums gegenüber reinem SaC Lot und festigt das Lotmaterial, jedoch mit einem Abfall des hohen E-Moduls mit zunehmender Spitzentemperatur und geringeren Haltezeiten. Zug- und Scherkraft des Sb3 Lotes steigen mit zunehmenden Haltezeiten und Spitzentemperaturen weiterhin an.

Durch die Kombination mit Bi zum SnAgBiSb Lot wird ein ähnliches Phasenwachstum zu Sb3 erzeugt, jedoch ändert sich das Verhalten des E-Moduls komplett und erzeugt ein mit steigender Spitzentemperatur und Haltezeit steiferes Lot mit steigendem E-Modul. Ein unterschiedliches Verhalten in Zug- und Scherkraft ist zu beobachten und zeigt eine verringerte Zugkraft mit erhöhter Temperatur und Haltezeit, allerdings eine steigende Scherkraft.

Im SAC-BiNiSb ist nicht nur der weitere Mikrozusatz Ni kombiniert, sondern auch der Ag-Gehalt im Lot erhöht. Hierdurch ist das Phasenwachstum im Bezug auf SaC wesentlich erhöht, allerdings weniger haltezeitabhängig. Diese minimale Abhängigkeit zeigt sich auch im E-Modul, dieses steigt gering mit höheren Spitzentemperaturen. Die Zugkraft steigt mit zunehmenden Spitzentemperaturen und kürzeren Haltezeiten, wohingegen die Scherkraft kaum haltezeitabhängig ist und mit höheren Spitzentemperaturen zunimmt.

Diese Betrachtung verdeutlicht, dass ein Einfluss der Mikrozusätze durch das Modell veranschaulicht werden kann und die geänderte Phasenbildung in veränderten mechanischen Eigenschaften resultiert. Durch das von den Mikrozusätzen im SaC Lot geänderte Gefüge und gesteigerte Phasenwachstum kann die mechanische Festigkeit der Lötstelle erhöht werden. Jedoch verhalten sich E-Modul-Scher- und Zugkraft oft unterschiedlich zueinander und in Bezug auf das Phasenwachstum. Bei diesen Beobachtungen ist allerdings die unterschiedliche Erzeugung der Messwerte mit in Betracht zu ziehen. Die Werte der Zugversuche (E-Modul und F_{max}) wurden am reinen Lotmaterial aufgenommen, wohingegen die Phasenauswertung und Scherversuche an der Lötstelle aus Lot und Kupfer als Fügepartner ermittelt wurden. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten kann der zukünftige Lotentwurf anwendungsspezifisch je nach Kombination der Zusatzmaterialien für konkrete Applikationen erfolgen. Jedoch empfiehlt sich eine Ni-Zugabe nur in sehr geringen Mengen um die Sprödigkeit des Lotes zu verringern. Die Mischung von Sb und Bi ist hingegen empfehlenswert, da sich insgesamt die positiven Eigenschaften in der mechanischen Beständigkeit ergänzen und im Phasenwachstum ausgleichen. Bei der Beimischung sollte weiterhin das Eutektikum bedacht und keine zu großen Ausfällungen ermöglicht werden [18, 45].

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit erzeugten, ausgewerteten und vorgestellten Kennwerte der unterschiedlichen Lotvarianten und deren Vergleich lassen Rückschlüsse über die Auswirkungen der einzelnen Mikrozusätze und deren Kombination im SaC Lot zu. Das niedrig Ag-haltige SaC Lot dient in diesen Untersuchungen als Referenz, zu der die Mikroadditive Bi, Ni und Sb gegeben wurden. Die Auswirkungen der einzelnen Zusätze wurden an niedrig und hoch additiv-legierten SaC+X Lötungen untersucht. Weiterhin wurden die Additive zu hoch Ag-haltigem SAC-BiNiSb und SnAgBiSb kombiniert, um auch die Auswirkung der Elemente in Kombination auszuwerten. Betrachtet werden die Phasenbildung und deren Einfluss durch das geänderte Lotgefüge auf die mechanischen Eigenschaften wie Scherkraft, Zugkraft, E-Modul und Bruchfestigkeit.

Ni erhöht die Scherkraft nicht wesentlich, wohingegen die Bildung von IMP gesteigert wird. Ni lagert sich in Cu_xSn_x-Phasen, durch die Verwendung des gleichen kristallographischen Gitterplatzes wie Cu, an. Diese Eigenschaft lässt sich besonders im Vergleich der Proben mit kurzer Haltezeit beobachten, da diese im Gegensatz zum SaC ein erhöhtes Phasenwachstum aufweisen. Durch den niedrigen Ni-Gehalt im Lot wirkt sich dieser Effekt der schnell ablaufenden Diffusion bei langen Haltezeiten weniger aus. Die Zugkraft erhöht Ni nur wenig, macht das Lot allerdings wesentlich zäher.

Bi erhöht die Scherkraft gegenüber der SaC Lötverbindung und steigert die maximale Zugkraft wesentlich, wobei das Lot weniger spröde wird. Durch die Anlagerung von Bi vor wachsenden Phasengrenzen, besonders an den Cu_xSn_x-Phasen, reduziert sich das Phasenwachstum. Diese Wirkung kann in REM Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie nachgewiesen und Bi Ablagerung im Lot veranschaulicht werden. Da die Cu_6Sn_5-Phase sich durch die Bi-Zugabe wesentlich langsamer ausbreitet und Cu weiterhin nach diffundiert, bildet sich eine dickere Cu_3Sn Schicht aus. Diese kann durch ihre Steifigkeit die Lötstelle anfälliger für Brüche an der Phasenkante machen, verbessert allerdings die thermische und elektrische Leitfähigkeit der Lötstelle [8, 78].

Sb erhöht die Scherkraft der Lötverbindung durch SnSb-Ausscheidungen ohne wesentlich erhöhtes allgemeines Phasenwachstum. Die Zugkraft des reinen Lotmaterials wird nach Lötungen etwas erhöht, wobei das Lot geringfügig zäher wird.

Bi und Sb in Kombination erhöhen die Scherkraft stark und verringern das Phasenwachstum in Lötungen mit Cu als Fügepartner. Zusätzlich erhöht sich auch die Zugkraft des Lotes, jedoch nicht so deutlich wie durch eine reine Bi-Zugabe, wobei die zähe Eigenschaft des Lotes durch die Zugabe von Sb im Vergleich zum SaC Lot weniger verringert wird.

Bi, **Ni und Sb** in Kombination erhöhen die Scherkraft und das Phasenwachstum in Lötungen mit Cu als Fügepartner sowie die Zugkraft des reinen Lotmaterials. Bi erhöht die maximale Zugkraft wesentlich, jedoch dämpft die Zugabe von Ni die Kraftaufnahme. Das Lot wird sehr spröde und Ni kann die Einflüsse von Bi und Sb auf die Zähigkeit nicht ausgleichen. Während es in Lötverbindungen mit Cu das Phasenwachstum zusätzlich erhöht und das Lot, genau wie eine Bi-Zugabe, spröder werden lässt. Unter dieser Berücksichtigung ist dieses Verhalten im Zugversuch vergleichbar mit der Scherkraft.

Die Auswirkungen der einzelnen Mikrozusätze sind unterschiedlich und in Kombination ist die Abschätzung sehr komplex. Die Auslegung neuer Lotmaterialien erfordert

daher fähige Kenntnis und Bedacht, damit Zusätze im Lot die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Lötstelle entwickeln, die für eine langlebige und zuverlässige Anwendung notwendig sind.

Diese Beobachtungen werden durch die Modellbildung für SaC und die Sb-haltigen Lote gefestigt, da die Visualisierung über den gesamten gemessenen Spitzentemperatur- und Haltezeitbereich die Auswirkungen der Mikrozusätze zeigt. Durch die Ergebnisse dieser Arbeit wird deutlich, dass Mikrozusätze im SaC Lot nicht nur höhere Betriebstemperaturen bei niedrigen Löttemperaturen (vom BMBF-Verbundprojekt „InnoLot“ [10] sowie Steen und Toleno [14] beschrieben) erzielen, sondern es wird auch nachgewiesen, dass die mechanische Stabilität durch Sb und Bi wesentlich verbessert werden kann. Die Untersuchungen der Phasenbildung und durch deren Nachweis in den Korngrenzen der Lötverbindung, kann diese Arbeit den Bezug zu einer erhöhten Stabilität ziehen. Zusätzlich erkennt diese Arbeit, dass ein zu hohes Phasenwachstum das Lot spröde macht und zu einem Verlust an Verformbarkeit und Elastizität führt. Für ein tieferes Verständnis der Phasendynamik kann zusätzlich das Ablöseverhalten der Cu_6Sn_5-Phase (vgl. Kapitel 4.2) beobachtet werden. Die 6-eckige Phase löst sich in den untersuchten Schliffbildern offen ab und diffundiert von der Kupferseite weg in das Lotvolumen (Abbildung 4.14), um sich dort zu einer geschlossenen 6-eckigen Form anzuordnen. Die Auswertung dieser Ablösungen mit Hilfe des vorgestellten Modells können die Untersuchungen zum Phasenwachstum der Cu_6Sn_5-Phase unterstützen, und die Komplexität der Aktivierungsenergie reduzieren. Weiterhin ist es möglich, für ein allumfängliches Verständnis der Mikrozusätze, die niedriglegierten Zugproben von Sb1 und Ni0,1 zu erstellen und die Bruchkante der Zugproben sowie deren Schliffe optisch zu untersuchen.

Die in dieser Arbeit getätigten Untersuchungen verdeutlichen allerdings auch die Komplexität eines langlebigen und zuverlässigen Lotes. Daher verfolgt diese Arbeit den Ansatz, das Lot durch die Verringerung der Lotdicke mechanisch stabiler und langlebiger zu machen. Das **Konzept für eigens hergestelltes Lot**, das direkt im Zuge der Rückseitenmetallisierung aus dünnen Schichten auf dem Bauteil aufgebracht werden kann, wurde in dieser Arbeit als Dünnschichtabfolge direkt auf dem Si-Chip aufgebracht. Der Aufbau ist ca. 3 µm dick, um die Unebenheiten der Oberfläche auszugleichen. Im Lötvorgang bei 300 °C über 2 min Haltezeit lassen sich Lötverbindung durch das eigens erstellte SnAg1.8 Lot erzeugen. Diese wurden, bezogen auf die Scherfestigkeit der Lötstelle, durch die Zugabe von Bi und Sb verbessert. Besonders bei der Abscheidung des SnAg1.8 Lotes auf Cu-Dummies verhindern schnellbildende IMP im Lötprozess die Anbindung der Fügepartner. Bi und Sb fungieren als eine Art Diffusionsbarriere und verringern die schnelle Phasenbildung, getrieben durch Cu. Ni wäre aus diesem Grund ungeeignet, da es in vorangegangenen Versuchen die Phasenbildung beschleunigt hat.

Die erzeugte Lötverbindung nutzt die hochschmelzenden IMP, die sich während des Lötvorgangs bilden, um die Umschmelztemperatur und damit die maximale Betriebstemperatur der Lötstelle zu erhöhen. Durch die bessere thermische Leitfähigkeit der IMP wird der Einsatz für Hochtemperatur- und Leistungsanwendungen ermöglicht. In der praktischen Anwendung hat diese Technik, Lot direkt auf dem Chip abzuscheiden, weitere Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren, da der Prozessschritt des Auftragens von Lot in Form von Lotpaste oder Preforms entfällt. Der Chip kann sich nicht zum Lot verschieben,

und die Haltbarkeit des abgeschiedenen Lotes ist potenziell länger als die von Lotpaste. Da es anders als Lotpaste keine organischen Substanzen enthält, welche über die Lagerdauer entweichen und die Prozessierbarkeit verändern oder sogar unmöglich machen. Mit dem hier vorgestellten und optimierten abgeschieden Lot auf dem Chip können Lötfehler reduziert und vermieden werden. Hierdurch können einerseits die Fertigungsausbeute erhöht, und andererseits sowohl die Langlebigkeit als auch die Nachhaltigkeit der Bauteile verbessert werden. Weitere Forschung könnte den Lotaufbau auf dem Chip optimieren und vor allem die Adhäsionsschicht als Schwachstelle des gesamten Aufbaus verbessern. Der initiale Lotaufbau kann durch eine kooperative Arbeit mit Industriepartnern verbessert und an die industriellen Bedingungen angepasst werden.

Weiterhin ist bei der Untersuchung der dünn abgeschiedenen Schichten im REM mit EDX bei einzelnen Elementen eine Verdichtung oder Umordnung der Schicht erfolgt. Die Energie des abtastenden Elektronenstrahls mit 10 keV ermöglicht es den zuvor festgesetzten Teilchen weiter zu diffundieren, und eine dichtere Schicht als bei der Abscheidung zu bilden. Dies kommt bei REM/EDX Untersuchungen von dünnen Schichten oftmals vor und wurde daher in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Für zukünftige Arbeiten besteht das Potential, den Lotaufbau durch diese Verdichtung zu optimieren und in Untersuchungen die Phasenbildung sowie die Schichtabscheidung besser nachzuvollziehen.

Die in dieser Arbeit erfolgte Grundlagenforschung ermöglicht es, die Bildung und Anlagerung von intermetallischen Phasen besser zu verstehen und Lote weiterzuentwickeln. Mit den aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen lassen sich die Loteigenschaften durch die bestimmte und ausgewogene Zugabe von Mikrozusätzen optimieren und Lote zukünftig jeweils an spezielle Anforderungen anpassen. Lote können auf unterschiedliche Anwendungen assimiliert werden und steigern so die Langlebigkeit von Lötverbindungen und somit auch von elektrischen Bauteilen. Weiterhin wird die fortschrittliche Möglichkeit, Lot mittels Dünnschichtabscheidung als innovative Rückseitenmetallisierung aufzubringen, vorangetrieben. Diese Methode birgt die Opportunität, durch Fehlerminimierung im Lötprozess die Fertigungsausbeute der elektrischen Bauteile zu erhöhen, und zuverlässigere Lötverbindungen herzustellen. Zudem wird die Weiterentwicklung von Lötverbindungen für die kommende Generation neuer Halbleitermaterialien, wie Siliziumkarbid oder Galliumnitrid, ermöglicht. Durch leistungsstärkere Lote können sowohl höhere Leistungsdichten abgeführt, als auch höhere Betriebstemperaturen der Halbleiter realisiert werden. Allgemein trägt diese Arbeit dazu bei, Lötstellen zu verbessern und heutige Anforderungen im Bereich der Leistungselektronik zu erreichen, um unter anderem den schnell anwachsenden Markt der Energiewende, Elektro- und Automobilindustrie zu unterstützen. Zusätzlich können durch diese Forschung leistungsstärkere Lötverbindungen erstellt werden, mit denen nicht nur die Leistungsdichte des Bauteils erhöht wird, sondern auch die Fertigungsausbeute vergrößert und die Leistungselektronik langlebiger und nachhaltiger gestaltet werden kann. Dieser Einfluss der Aufbau- und Verbindungstechnik zeichnet sich nicht nur in der Leistungselektronik ab, sondern regt auch den Fortschritt der Energiewende und erneuerbaren Energien an.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Maximale Betriebstemperatur gegenüber der Löttemperatur von Loten und die Veränderung durch Additive. Eigene Darstellung nach [14] 3
Abbildung 2.1:Verwendetes Lötprofil, beispielhaft für 400 °C Spitzentemperatur über 10 min Verweilzeit mit eingeleiteten Gasen und Temperaturverlauf 9
Abbildung 2.2: Bildliche Beschreibung der Diffusion nach [30] 10
Abbildung 2.3: Diffusionsarten im Kristall [31] 12
Abbildung 2.4: Binäres Phasendiagramm von Kupfer (Cu) und Zinn (Sn) [8] 15
Abbildung 2.5: Binäres Phasendiagramm von Silber (Ag) und Zinn (Sn) [8] 15
Abbildung 2.6: Binäres Phasendiagramm von Nickel (Ni) und Zinn (Sn) [8] 16
*Abbildung 2.7: Ternäres Sn-Ag-Cu Phasendiagramm mit dem isothermen Schnitt bei 240 °C in **a** und der Liquidusprojektion in **b** [38]* 17
*Abbildung 2.8: Quartäres Phasendiagramm des Sn-Ag-Cu-Ni-Systems: **a** zeigt den isothermen Tetraeder bei 250 °C, **b** die Liquidusprojektion, **c** den Isoplethenschnitt des isothermen 95 at% Sn-haltigen Sn-Ag-Cu-Ni-Systems bei 250 °C und **d** diesen als Liquidusprojektion [35]* 18
Abbildung 2.9: Typische atomare Prozesse während des Schichtwachstums [55] 24
Abbildung 2.10: Strukturzonenmodell bei der Dünnschichtabscheidung [58] 25
Abbildung 2.11: Zugprobe der Form A nach der DIN 50125:2016-12 [64] 27
Abbildung 2.12: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Zugversuchs unterteilt in verschiedene Verformungszonen. Eigene Darstellung nach [63] 28
Abbildung 2.13: Exemplarischer Verlauf des Kraft-Zeit-Diagramms beim Scherversuch 30
Abbildung 3.1:Drei Substrate mit Cu-Dummies sowie Lot bestückt und aufgelegtem Temperatursensor, eingeteilt in Dummies zum Scherversuch (lila) und zur Phasenauswertung (grün) 33
Abbildung 3.2: Zugprobe vor (oben) und nach (unten) dem Zugversuch [69] 34
Abbildung 3.3: Gefräste Kupferbodenplatte mit Nickelschicht (links) und mit zusätzlicher Titancarbonnitrid (TiCN)-Schicht (rechts) 35
Abbildung 3.4: Zurecht geschnittene und einsortierte Lotzuschnitte in den gefrästen und nitrierten Formen der Bodenplatte vor dem Lötprozess [69] 35
Abbildung 3.5: Zugproben im Herstellungsprozess 36
Abbildung 3.6: Überblick drei verschiedener Lotaufbringungen im Prozess 37
Abbildung 3.7: Schematischer Lotaufbau der drei unterschiedlichen Varianten auf dem Si-Chip 38
Abbildung 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahme einer SaC Lötstelle über 40 min Haltezeit bei einer Spitzentemperatur von 350 °C (a) mit zugehöriger Auswertung der Phasenbildung (b). Die farbigen Bereiche zeigen intermetallische Phasen (IMPs) in grün und blau, Weichlot auf Zinnbasis in grau und Kupferbereiche in orange 39
Abbildung 4.2: Phasenbildung von SaC über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen 40
Abbildung 4.3:Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Phasenbildung von Bi2 (hellgrün) und Bi6 (grün) variiert über 20 und 40 min Haltezeit, sowie 350 °C und 400 °C Spitzentemperatur 41
Abbildung 4.4: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Phasenbildung von Ni0.2 variiert über10, 20 und 40 min Haltezeit, sowie 300 °C, 350 °C und 400 °C 42
Abbildung 4.5: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Phasenbildung von Sb1 variiert über10, 20 und 40 min Haltezeit, sowie 300 °C, 350 °C und 400 °C 43

Abbildung 4.6: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Phasenbildung von SnAgBiSb (grau) und SAC-BiSbNi (blau) variiert über 20 und 40 min Haltezeit sowie 350 °C und 400 °C Spitzentemperatur 44
Abbildung 4.7:REM Bild im Lotgefüge am Rand der Lötstelle (Lotkehle) einer SaC Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min Haltezeit mit der EDX-Auswertung der rot umrandeten Fläche zu Sn- (lila), Ag- (blau) und Cu- (grün) haltigen Phasen und Ausscheidungen im Lot 46
Abbildung 4.8: REM Bild einer SAC-BiNiSb Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min Haltezeit 46
Abbildung 4.9: EDX-Auswertung der vorherigen SAC-BiNiSb Aufnahme mit markierten Phasen: Cu (orange), $(CuNi)_3Sn$ (blau), $(CuNi)_6Sn_5$ (grün), Ag_3Sn (rot), Bi (hellgrün) und Sb (lila) [69] 47
Abbildung 4.10: REM Aufnahme einer SnAgBiSb Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min mit der EDX-Auswertung zu Bi- (hellgrün), Sb- (lila), Ag- (rot) und Cu-Phasen (blau) 47
Abbildung 4.11: REM Aufnahme einer Sb3 Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min mit der EDX-Auswertung zu Ag (rot), Sb (lila) sowie den Phasen Cu_3Sn (blau) und Cu_6Sn_5 (grün) 48
Abbildung 4.12: REM Aufnahme einer Bi6 Lötung bei 400 °C Spitzentemperatur über 40 min mit der EDX-Auswertung zu Bi (hell grün) mit Vergrößerung und markierten Phasen Cu (orange), Cu_3Sn (blau) und Cu_6Sn_5 (grün) 48
Abbildung 4.13: REM Aufnahmen der Lötspalte der einzelnen Lotzusammensetzungen bei 400 °C Spitzentemperatur und 40 min Haltezeit 49
Abbildung 4.14: Überblick der Lotkehlen einzelner Lotzusammensetzungen, gelötet bei 400 °C Spitzentemperatur und 40 min Haltezeit 50
Abbildung 4.15: Schematischer Versuchsüberblick der abgeschiedenen Lotvarianten auf Si-Chips und Cu-Dummies 51
Abbildung 4.16: Zurückgebliebenes Lot auf dem DCB Keramiksubstrat nach Lötung und Entfernung des Si-Chips mit farblich markiertem Cu (orange) und Cu_3Sn- (blau) sowie Cu_6Sn_5-Phasen (grün) [70] 51
Abbildung 4.17: Lötstelle auf DCB Keramiksubstrat nach Ablösen des Si-Chips (links) und SnBi6Ag1.8 Lot mit Vergrößerung des Gefüges (rechts) [69] 52
Abbildung 4.18: Überblick der Lötstelle nach Ablösen des Chips (oben links) sowie DCB Keramiksubstrat (unten links) mit SnSb3Ag1.8 Lot und Vergrößerung des Lotgefüges (rechts) [70] 53
Abbildung 4.19: REM Aufnahme der Schliffpräparation eins Cu-Dummies mit SnAg1.8 Lot 53
Abbildung 4.20: Abgelöste Cu-Dummies nach Lötung mit SnSb3Ag1.8 (links) und SnBi6Ag1.8 (rechts) [70] 54
Abbildung 4.21: DCB Keramiksubstrat mit gelöteten und vermessenen Kupfer-Dummies [71] 56
Abbildung 4.22: Scherkraft-Diagramm von Sb1 Lot bei 350 °C Spitzentemperatur über 10 min Haltezeit [71] 56
Abbildung 4.23: Die Scherkraft von SaC über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen als Referenzwert 57
Abbildung 4.24: Scherwerte von Bi6 normiert auf SaC als Referenz über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen 58
Abbildung 4.25: Scherwerte von Ni0.2 normiert auf SaC als Referenz über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen 58

Abbildung 4.26: Scherwerte von Sb3 normiert auf SaC als Referenz über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen 59
Abbildung 4.27: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Scherkraft von Sb1 (Magenta) und Sb3 (Lila) variiert über 40 min Haltezeit, sowie 300 °C, 350 °C und 400 °C 60
Abbildung 4.28: Die ausgewertete und auf SaC Lot normierte Scherkraft von SnAgBiSb (Grau) und SAC-BiNiSb (Blau) variiert über 20 und 40 min Haltezeit, sowie 350 °C und 400 °C Spitzentemperatur 61
Abbildung 4.29: E-Modul der SaC (orange), Bi6 (grün), Ni02 (gelb), Sb3 (lila), SAC-BiNiSb (blau) und SnAgBiSb (grau) Lote im Vergleich über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen [69] 63
Abbildung 4.30: Maximale Kraft F_{max} der SaC, SAC-BiNiSb- und SnAgBiSb Lote im Vergleich über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen [69] 64
Abbildung 4.31: Gleichmaßdehnung A_g der SaC, SAC-BiNiSb- und SnAgBiSb Lote im Vergleich über alle Lötzeiten und Temperaturen 65
Abbildung 4.32: Bruchdehnung A_B der SaC, SAC-BiNiSb- und SnAgBiSb Lote im Vergleich über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen [69] 66
Abbildung 4.33: Zugproben von Ni02 ungeprüft und Bi6, Ni02 sowie Sb3 nach Zugversuch unter gleichen Bedingungen gelötet 66
Abbildung 4.34: Spannungs-Dehnungskurven der Lote im Vergleich bei 350 °C Spitzentemperatur über 20 min Haltezeit [69] 67
Abbildung 5.1: Phasenbildung von SaC Lot mit optimierter Ebene über alle Haltezeiten und Spitzentemperaturen 72
Abbildung 5.2: Abweichungs-Diagramm der einzelnen SaC Lötungen 73
Abbildung 5.3: Modell zur Phasenbildung von Sb3 Lot mit optimierter Ebene über verschiedene Haltezeiten und Spitzentemperaturen 75
Abbildung 5.4: Phasenbildung der Sb-haltigen Lote mit kombinierten Mikrozusätzen im Modell über verschiedene Haltezeiten und Spitzentemperaturen 75
Abbildung 5.5: Gegenüberstellung der Modelle zum E-Modul von SaC, Sb3, SnAgBiSb und SAC-BiNiSb 76
Abbildung 5.6: Gegenüberstellung der Modelle zur maximalen Zugkraft von SaC, Sb3, SnAgBiSb und SAC-BiNiSb 77
Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der Modelle zur Scherkraft von SaC, Sb3, SnAgBiSb und SAC-BiNiSb 78

8 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Beispiele für unterschiedliche Längenausdehnungskoeffizienten α von Fügepartnern in Lötstellen *27*
Tabelle 3-1: Angewendete Untersuchungsverfahren und Informationsgehalt *32*
Tabelle 3-2: Materialzugehörige Parameter und Abscheidemechanismen beim Sputtern *38*
Tabelle 4-1: Überblick der Phasenbildung bezogen auf SaC als Referenz mit maximalen und minimalen Werten der IMP-Bildung sowie zugehörigen Lötparametern und dem Durchschnittswert über alle Spitzentemperaturen und Haltezeiten *44*
Tabelle 4-2: Scherkraft der Lotvarianten im Vergleich auf Si-Wafer und Cu-Dummy [70] *54*
Tabelle 4-3: Überblick der Scherkraft bezogen auf SaC als Referenz mit maximalen und minimalen Werten sowie zugehörigen Lötparametern und dem Durchschnittswert über alle Spitzentemperaturen und Haltezeiten *61*
Tabelle 5-1: Parameter zur Nachbildung des Phasenwachstums der unterschiedlichen Lotvarianten *73*

9 Publikationen der Autorin

[69] **A. Steenmann**, J. Richter und T. Licht, "Micro-additives and their impact on tensile and fracture performance of solder," Microelectronics Reliability, S. 115107, 2023, doi: 10.1016/j.microrel.2023.115107.

Mein Eigenanteil an dieser Veröffentlichung ist die Erhebung der Daten, nach der bereits von Frau Richter erarbeiteten Methodik zum Löten. Die Auswertung der Daten in den verschiedenen Testszenarien sowie die schriftliche Aufarbeitung und Erstellung der Abbildungen sowie Tabellen. Schlussfolgerungen wurden durch Austausch mit Jessica Richter in Abstimmung mit Thomas Licht erstellt.

[70] **A. Steenmann**, B. Schellscheidt und T. Licht, "On-Chip Solder with High Melting Phases by Thin Film Deposition," Beitrag in The annual IMAPS Nordic microelectronics and Packaging conference NordPac2023, Oslo, Norwegen, 2023.

Mein Eigenanteil an dieser Publikation erstreckt sich auf die Erhebung der Daten, nach der bereits von Benjamin Schellscheidt erarbeiteten Methodik zum Schertest, sowie die Auswertung der Daten und Erstellung der Abbildungen und Tabellen. Die Erarbeitung und Formulierung wurden mit Thomas Licht abgestimmt.

[71] **A. Steenmann**, B. Schellscheidt und T. Licht, "Influence of Micro-Additives on Lead-Free Solder Joints," EMPC2021, Jg. 2021.

Mein Eigenanteil an der Publikation erstreckt sich auf die Erhebung der Daten, deren Auswertung und die Erstellung mit Abbildungen und Tabellen. Die schriftliche Aufarbeitung wurde von mir im Austausch mit Benjamin Schellscheidt und Thomas Licht erstellt.

[75] J. Richter, **A. Kopczynski**, B. Schellscheidt und T. Licht, "Nickel as Phase Growth Accelerator in Ternary Solder Systems," CIPS Düsseldorf, Jg. 2024.

Mein Eigenanteil an der Veröffentlichung erstreckt sich auf die Erhebung der Modelle basierend auf den Daten von Jessica Richter. Bei der Formulierung sowie Erstellung der Abbildungen und Tabellen habe ich Jessica Richter zu 30% unterstützt. Die schriftliche Aufarbeitung und Schlussfolgerungen wurden von uns im Austausch mit Benjamin Schellscheidt und Thomas Licht erstellt.

[78] **A. Steenmann**, J. Richter, B. Schellscheidt und T. Licht, "TLPB Improves Solder Connections by On Chip Creation of Intermetallic Phase Precursors," in 2019 22nd European Microelectronics and Packaging Conference & Exhibition (EMPC): Technical papers, Pisa, Italy, 2019, S. 1–5, doi: 10.23919/EMPC44848.2019.8951761.

Mein Eigenanteil an der Veröffentlichung ist die Erhebung der Daten (gemeinsam mit Jessica Richter), die Auswertung der Daten sowie die Erstellung der Abbildungen und Tabellen. Die Erarbeitung und Formulierung wurden mit Thomas Licht abgestimmt und durch Benjamin Schellscheidt und Jessica Richter unterstützt.

10 LITERATURVERZEICHNIS

[1] T. Foj. "Technische und wirtschaftliche Lösungskonzepte der Langzeitversorgung von Halbleitern in der Automobilindustrie."

[2] S. Zeitung. "Industrie - Experten erwarten Chipmangel bis mindestens 2024."

[3] "Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment," *Official Journal of the European Union*, Jg. 1.7.2011.

[4] T. Herbholz, "Untersuchungen zu Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Zinn-Basislotlegierungen für Hochtemperaturelektronikanwendungen,"

[5] C. Ehrhardt, M. Hutter, H. Oppermann und K.-D. Lang, "Verbindungstechnologien für Baugruppen bei erhöhten Betriebstemperaturen," *Mikroverbindungstechnik, Jahrbuch, 2014/2015*, S. 100–114.

[6] J. Trodler, "Bleifreies Weichlöten in der Leistungselektronik für den Second Level Attach," *Mikroverbindungstechnik, Jahrbuch, 2015/2016*, S. 226–239.

[7] N. Oeschler, K. Guth und A. Heinrich, "Diffusionslöten: Technologie für hochzuverlässige Chip-Substrat-Verbindungen," *Mikroverbindungstechnik, Jahrbuch*, Jg. 2013/2014, S. 114–122, 2014.

[8] K. Bobzin *et al.,* "Transient Liquid Phase Bonding," *Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005*.

[9] K. E. Aasmundtveit, T. A. Tollefsen, T.-T. Luu und Duan, Ani Hoivik, Nils, "Solid-Liquid Interdiffusion (SLID) bonding - Intermetallic bonding for high temperature applications," in *European Microelectronics Packaging Conference (EMPC) 2019*.

[10] bmb+f und Mocrotech gmbh, "InnoLot - Umweltgerechte Systemlösung für die Anwendung von innovativen Weichloten für hochbeanspruchte Elektronikbaugruppen: BMBF-Verbundprojekt," (Zusammenfassung), Jg. 2004.

[11] A. Gyenes, M. Benke, N. Teglas, E. Nagy und Z. Gacsi, "Investigation of Multicomponent Lead-Free Solders," *Archives of Metallurgy and Materials*, Jg. 62, Nr. 2, S. 1071–1074, 2017, doi: 10.1515/amm-2017-0156.

[12] A. Morozumi, S. Soyano und Y. Takahashi, "United States Patent No.: US 7.816,249 B2: Method for Producing a Semiconductor Device using a Solder Alloy," 2010.

[13] A.-Z. Miric, "New Developments in High-Temperature, High-Performance Lead-Free Solder Alloys," *SMTA international Conference, Orlando, FL*, Okt. 2010.

[14] H. Steen und B. Toleno, "Development of a Lead-Free Alloy for High-Reliability, High-Temperature Applications," *IPC APEX EXPO Proceedings*, 2009.

[15] O. Krammer, T. Hurtony und A. Hadarits, "Investigating the Activation Energy of Intermetallic Layer Growth in SAC305 and Innolot Alloys," *2017 IEEE 23rd International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*, 2017.

[16] Y. Zhong, W. Liu, C. Wang, X. Zhao und J. Caers, "The influence of strengthening and recrystallization to the cracking behavior of Ni, Sb, Bi alloyed SnAgCu solder

during thermal cycling," *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 652, S. 264–270, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.10.072.

[17] J. Wang, S. Xue, P. Zhang, P. Zhai und Y. Tao, "The reliability of lead-free solder joint subjected to special environment: a review," *Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019*, Jg. 30, Nr. 10, S. 9065–9086, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01333-w.

[18] H. Takaoka und K. Maegawa, "United States Patent No.: 6,139,979: Lead-free solder and soldered article," 2000.

[19] A. Novikov und M. Nowottnick, "Composite Soldering Materials Based on BiSnAg for High-Temperature Stable Solder Joints," *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging*, Jg. 19, Nr. 4, 2022, doi: 10.4071/001c.57716.

[20] J.-Y. Huh, S.-U. Han und C.-Y. Park, "Effect of Bismuth on the Growth Kinetics of Intermetallic Compounds in Sn-3.5Ag Solder Joints: A Growth Kinetic Model," *METALS AND MATERIALS International*, Vol. 10, 2004, Art. Nr. No. 2.

[21] E. Riedel, "Europäische Patentschrift EP 1429889 B1: Bleifreies Weichlot, insbesondere Elektroniklot," 2002.

[22] P. Lambracht, "Materialwissenschaftliche Aspekte bei der Entwicklung bleifreier Lotlegierungen," 2002.

[23] G. Lefranc, T. Licht und G. Mitic, "Properties of solders and their fatigue in power modules," *Microeletronics Reliability*, Nr. 42, S. 1641–1646, 2002.

[24] R. J. Klein Wassink, "Weichlöten in der Elektronik," 1986.

[25] C. A. Harper, "Electronic packaging and interconnection handbook," 1997.

[26] H. Bartling und K.-J. Lang, "Weitere Hinweise zum bleifrei Reflow-Löten von LEDs," (Application Note No.AN021), 2018.

[27] F.A. Brockhaus GmbH, *Brockhaus-Enzyklopädie, A - Z*. Mannheim, 1993.

[28] D. Gupta, "Diffusion Processes in Advanced Technological Materials," ISBN: 3-540-21938-2, 2005.

[29] Spektrum, "Diffusion in Festkörpern,"

[30] Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, "Diffusion,"

[31] R. Schwarzer, "Diffusion in Festkörpern: Fortgeschrittenen-Praktikum in Physik,"

[32] R. C. Lasky, "Tin Pest: Elusive Threat in Lead-Free Soldering?," *J Fail. Anal. and Preven.*, Jg. 10, Nr. 6, S. 437–443, 2010, doi: 10.1007/s11668-010-9391-2.

[33] W. Peng, "An investigation of Sn pest in pure Sn and Sn-based solders," *Microelectronics Reliability*, Jg. 49, Nr. 1, S. 86–91, 2009, doi: 10.1016/j.microrel.2008.11.001.

[34] J. Wilde, "Performance – Vergleich von TLP-Bonding, Sintern, Kleben und Löten," *Jahrbuch Mikroverbindungstechnik 2015/2016*, 178 ff.

[35] S.-W. Chen, C.-H. Wang, S.-K. Lin und C.-N. Chiu, "Phase diagrams of Pb-free solders and their related materials systems," *Lead-Free Electronic Solders*, Jg. 38, Nr. 24, S. 19–37, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-48433-4_2.

[36] M. Schaefer, R. A. Fournelle und J. Liang, "Theory for intermetallic phase growth between cu and liquid Sn-Pb solder based on grain boundary diffusion control," *J. Electron. Mater.*, Jg. 27, Nr. 11, S. 1167–1176, 1998, doi: 10.1007/s11664-998-0066-7.

[37] L. Zhang, C. He, Y. Guo, J. Han, Y. Zhang und X. Wang, "Development of SnAg-based lead free solders in electronics packaging," *Microelectronics Reliability*, Jg. 52, Nr. 3, S. 559–578, 2012, doi: 10.1016/j.microrel.2011.10.006.

[38] Y.-W. Yen und S.-W. Chen, "Phase equilibria of the Ag–Sn–Cu ternary system," *J. Mater. Res.*, Jg. 19, Nr. 8, S. 2298–2305, 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.0296.

[39] L. Kaufman und H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams With special reference to refractory metals*. United States: Academic Press Inc, 1970.

[40] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 1986.

[41] H. Schimanski, S. Schröder und M. Poech, "Erhöhung der Lötsicherheit beim Einsatz mikro- und niedrig Ag-legierter Lote in der Fertigung elektronischer Baugruppen," *Jahrbuch Mikroverbindungstechnik 2016/2017*, S. 140–149, 2016.

[42] B. An und L. Wu, "Evaluation of Wettability of Composite Solder Alloy Reinforced with Silver and Copper Particles," *8th International Conference on Electronic Packaging Technology*, 2007.

[43] A. Sharma, H. Yu, I. S. Cho, H. Seo und B. Ahn, "ZrO2 Nanoparticle Embedded Low Silver Lead Free Solder Alloy for Modern Electronic Devices," *Electron. Mater. Lett.*, Jg. 15, Nr. 1, S. 27–35, 2019, doi: 10.1007/s13391-018-0089-z.

[44] A. Morozumi, H. Hokazano, Y. Nishimura, E. Mochizuki und Y. Takahashi, "Influence of Antimony on Reliability of Solder Joints Using Sn-Sb Binary Alloy for Power Semiconductor Modules," *Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging*, Jg. Vol. 8, No. 1, 2015, 2015.

[45] I. E. Anderson, F. G. Yost, J. F. Smith, C. M. Miller und R. L. Terpstra, "United States Patent No.:5,527,628: PB-FREE SN-AG-CU TERNARY EUTECTIC SOLDER," 1996.

[46] G. Ghosh, "Copper - Nickel- Tin," *Landolt-Börnstein New Series IV 11C3 Non-Ferrous Metal Systems Part 3*, 2007.

[47] W. Kruppa, "Mikrolegierte bleifreie Lote - Die Mischung macht's," (Baugruppenfertigung) *productronic 5*, 2006.

[48] K.-N. Tu, "Solder Joint Technology - Materials, Properties, and Reliability," 2007.

[49] S. J. Wang und C. Y. Liu, "Study of Interaction between Cu-Sn and Ni-Sn Interfacial Reactions by Ni-Sn3.5Ag-Cu Sandwich Structure," *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 32, 2003, Art. Nr. No. 11.

[50] J. Zhao, C. Cheng, L. Qi und C. Chi, "Kinetics of inter-metallic compound layers and shear strength in Bi-bearing SnAgCu/Cu soldering couples," *Journal of Alloys and Compounds*, 473:382-388, 2009.

[51] A. Odiyo, A. Kuronen und K. Nordlund. "Molecular Dynamics Simulation of Copper Deposition by Ion Beam Assisted Deposition and Physical Vapour Deposition Technique."

[52] B. Gottwald, "Grundlegende Ansätze zur Modellierung und Simulation von Beschichtungsprozessen am Beispiel von PVD-Kupfer," 2006, doi: 10.18419/opus-4085.

[53] E. Westkämper, H.-J. Warnecke und B. Gottwald, "Einführung in die Fertigungstechnik," 2001.

[54] E. E. Lorenz und J. Schuster, "Atomistische Modellierung und Simulation des Filmwachstums bei Gasphasenabscheidungen," 2015.

[55] C. Ratsch und J. A. Venables, "Nucleation theory and the early stages of thin film growth," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Jg. 21, Nr. 5, S96-S109, 2003, doi: 10.1116/1.1600454.

[56] G. Hlawacek und C. Teichert, "Nucleation and growth of thin films of rod-like conjugated molecules," *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, Early Access. doi: 10.1088/0953-8984/25/14/143202.

[57] B. A. Movchan und A. V. Demchishin, "Structure and Properties of Thick Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxides, and Zirconium Dioxide in Vacuum," *Fiz. Metal. Metalloved. 28: 653-60 (Oct 1969)*, 1969.

[58] J. A. Thornton, "Structure-Zone Models Of Thin Films," S. 95–105, doi: 10.1117/12.941846.

[59] H. Göttsche, "Über die Orientierung dünner Aufdampfschichten von Metallen: Eine Untersuchung mit Elektroneninterferenzen," *Zeitschrift für Naturforschung A*, Jg. 11, Nr. 1, S. 55–68, 1956, doi: 10.1515/zna-1956-0110.

[60] W. Li, "FR4 PCB: The FR4 Thermal Conductivity Guide for Your Circuit Board," *MOKO Technology*, 25. Februar 2020.

[61] J. Dolkemeyer, "Aufbau- und Löttechniken für die Montage von Festkörperlasern," 2011.

[62] LUMITOS AG. "Ausdehnungskoeffizient."

[63] Rime GmbH. "Spannungs-Dehnungs-Diagramm."

[64] DIN 50125. "Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben."

[65] M. Heitkemper, T. Spirowski, I. Tikhovsky und S. Weiß, "Praktikum Grundlagen der Werkstofftechnik," *Institut für Technologien der Metalle, Universität Duisburg-Essen*.

[66] K. Schiebold, *Zerstörende Werkstoffprüfung: Metallographische Werkstoffprüfung und Dokumentation der Prüfergebnisse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 2018.

[67] DIN EN 62137-1-2 - 2008-02. "Oberflächenmontage-Technik - Verfahren zur Prüfung auf Umgebungseinflüsse und zur Prüfung der Haltbarkeit von Oberflächen-Lötverbindungen - Teil 1-2: Scherfestigkeitsprüfung (IEC 62137-1-2:2007); Deutsche Fassung EN 62137-1-2:2007."

[68] DIN EN ISO 6892-1: Zugversuch Metall. "DIN EN ISO 6892-1: Zugversuch Metall."

[69] A. Steenmann, J. Richter und T. Licht, "Micro-additives and their impact on tensile and fracture performance of solder," *Microelectronics Reliability*, S. 115107, 2023, doi: 10.1016/j.microrel.2023.115107.

[70] A. Steenmann, B. Schellscheidt und T. Licht, "On-Chip Solder with High Melting Phases by Thin Film Deposition," *Beitrag in The annual IMAPS Nordic microelectronics and Packaging conference NordPac2023*, Oslo, Norwegen, 2023.

[71] A. Steenmann, B. Schellscheidt und T. Licht, "Influence of Micro-Additives on Lead-Free Solder Joints," *EMPC2021*, Jg. 2021.

[72] Z. Mei, A. J. Sunwoo und J. W. Morris, "Analysis of low-temperature intermetallic growth in copper-tin diffusion couples," *Metall Mater Trans A*, Jg. 23, Nr. 3, S. 857–864, 1992, doi: 10.1007/BF02675563.

[73] D. R. Flanders, E. G. Jacobs und R. F. Pinizzotto, "Activation energies of intermetallic growth of Sn-Ag eutectic solder on copper substrates," *J. Electron. Mater.*, Jg. 26, Nr. 7, S. 883–887, 1997, doi: 10.1007/s11664-997-0268-4.

[74] P. Tu, Y. Chan, K. Hung und J. Lai, "Growth kinetics of intermetallic compounds in chip scale package solder joint," *Scripta Materialia*, Jg. 44, Nr. 2, S. 317–323, 2001, doi: 10.1016/S1359-6462(00)00590-X.

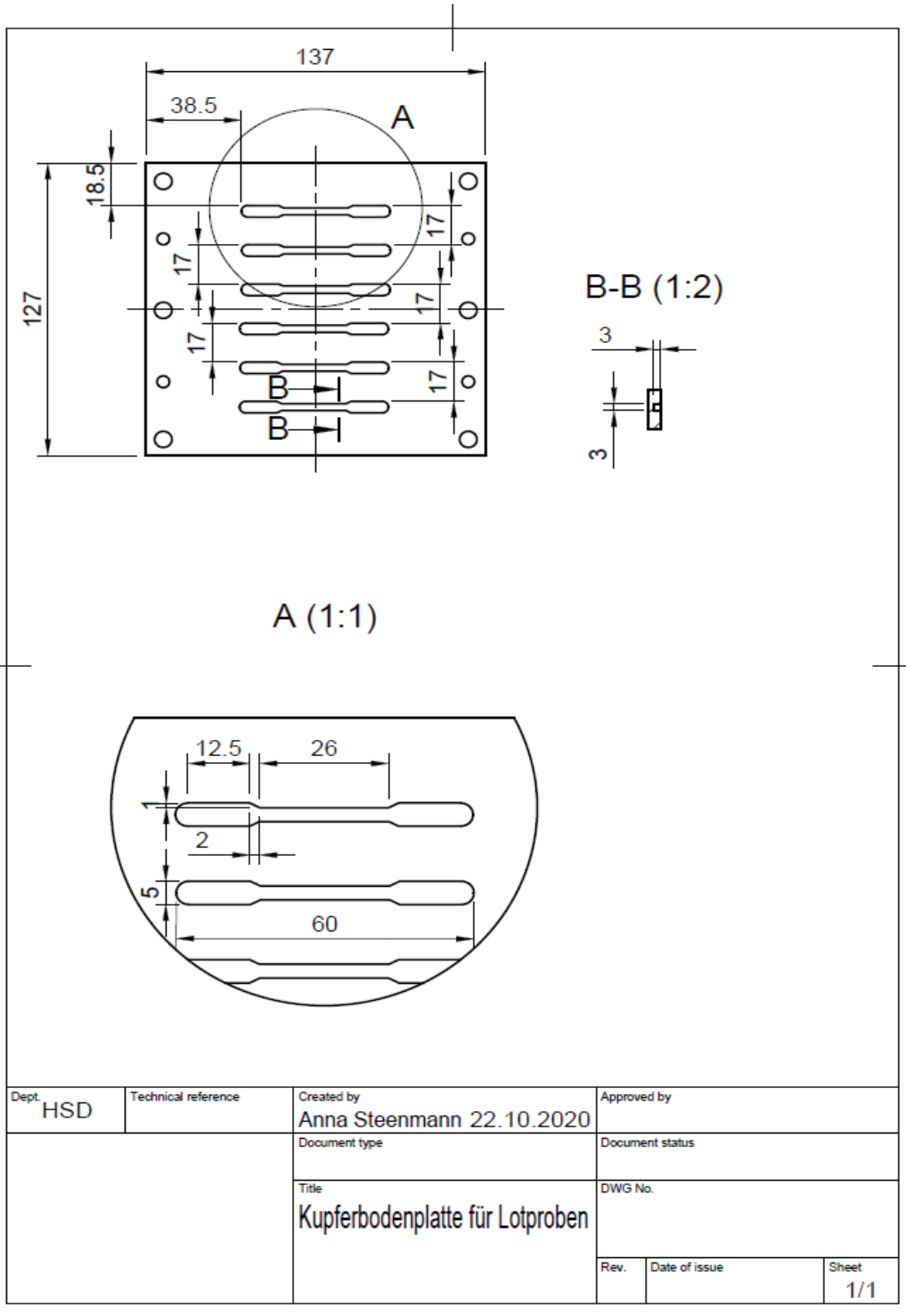
[75] J. Richter, A. Kopczynski, B. Schellscheidt und T. Licht, "Nickel as Phase Growth Accelerator in Ternary Solder Systems," *CIPS Düsseldorf*, Jg. 2024.

[76] J. Peng, R. C. Wang, H. S. Liu und J. Y. Li, "Mechanical reliability of transient liquid phase bonding of Au–Sn solder with Ni(Cu) substrates," *J Mater Sci: Mater Electron*, Jg. 29, Nr. 1, S. 313–322, 2018, doi: 10.1007/s10854-017-7918-y.

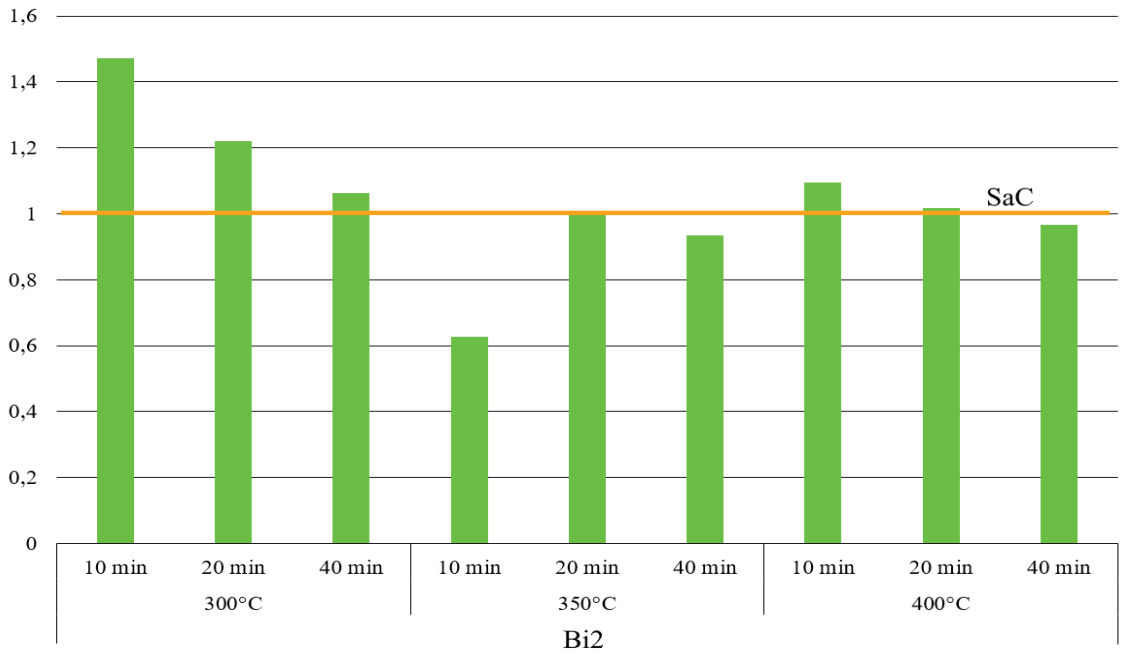
[77] H.-T. Lee, S.-Y. Hu, T.-F. Hong und Y.-F. Chen, "The Shear Strength and Fracture Behavior of Sn-Ag-xSb Solder Joints with Au/Ni-P/Cu UBM," *J. Electron. Mater.*, Jg. 37, Nr. 6, S. 867–873, 2008, doi: 10.1007/s11664-008-0396-5.

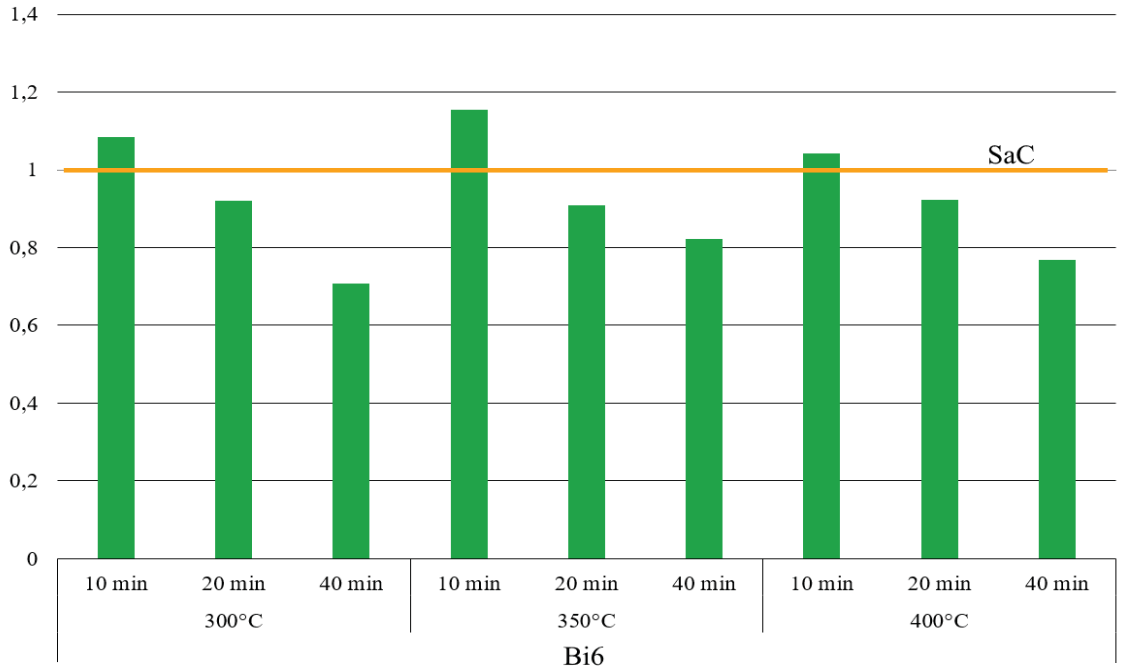
[78] A. Steenmann, J. Richter, B. Schellscheidt und T. Licht, "TLPB Improves Solder Connections by On Chip Creation of Intermetallic Phase Precursors," in *2019 22nd European Microelectronics and Packaging Conference & Exhibition (EMPC): Technical papers*, Pisa, Italy, 2019, S. 1–5, doi: 10.23919/EMPC44848.2019.8951761.

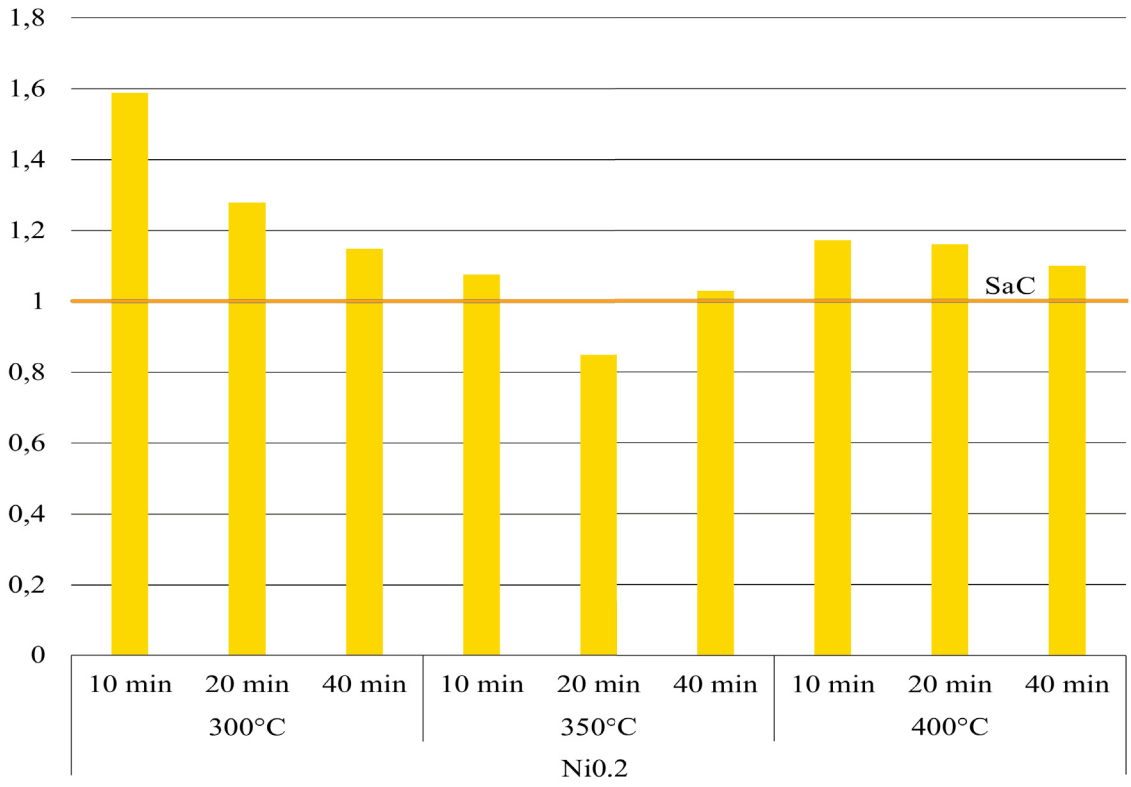
ANHANG A - TECHNISCHE ZEICHNUNG

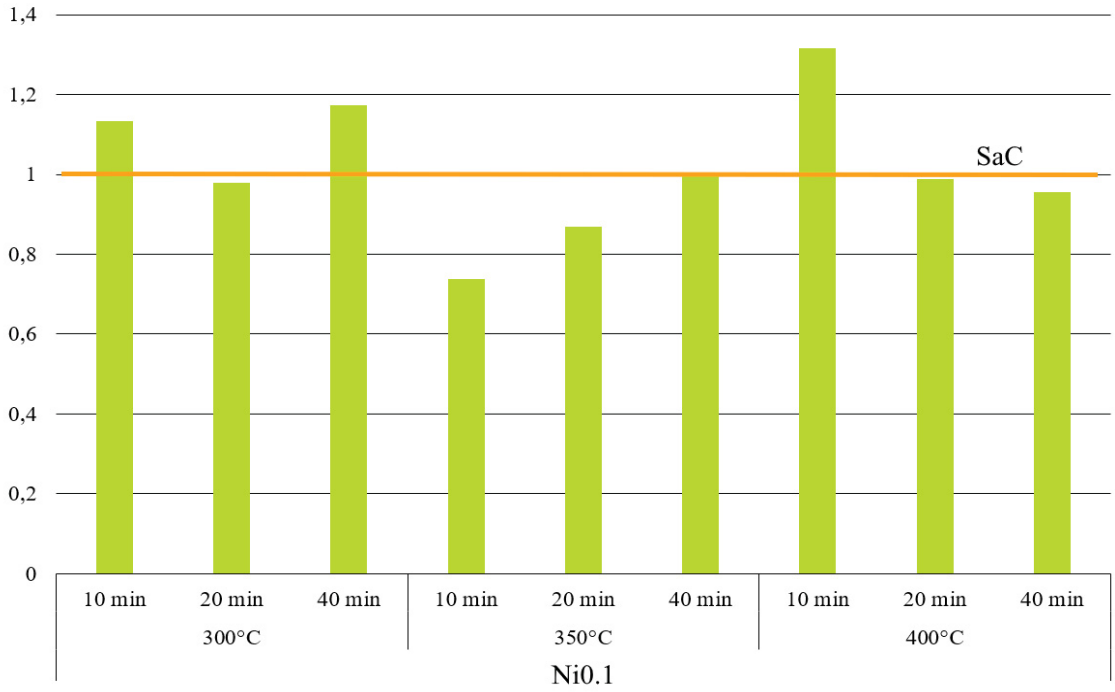


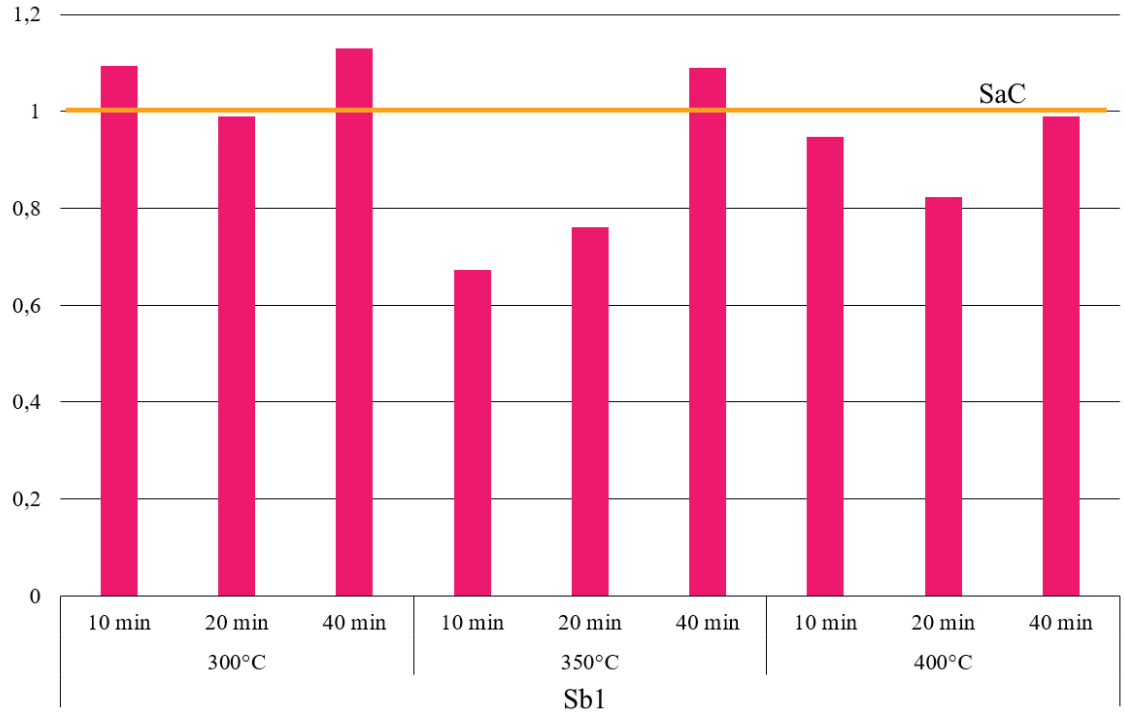
ANHANG B - PHASENAUSWERTUNG

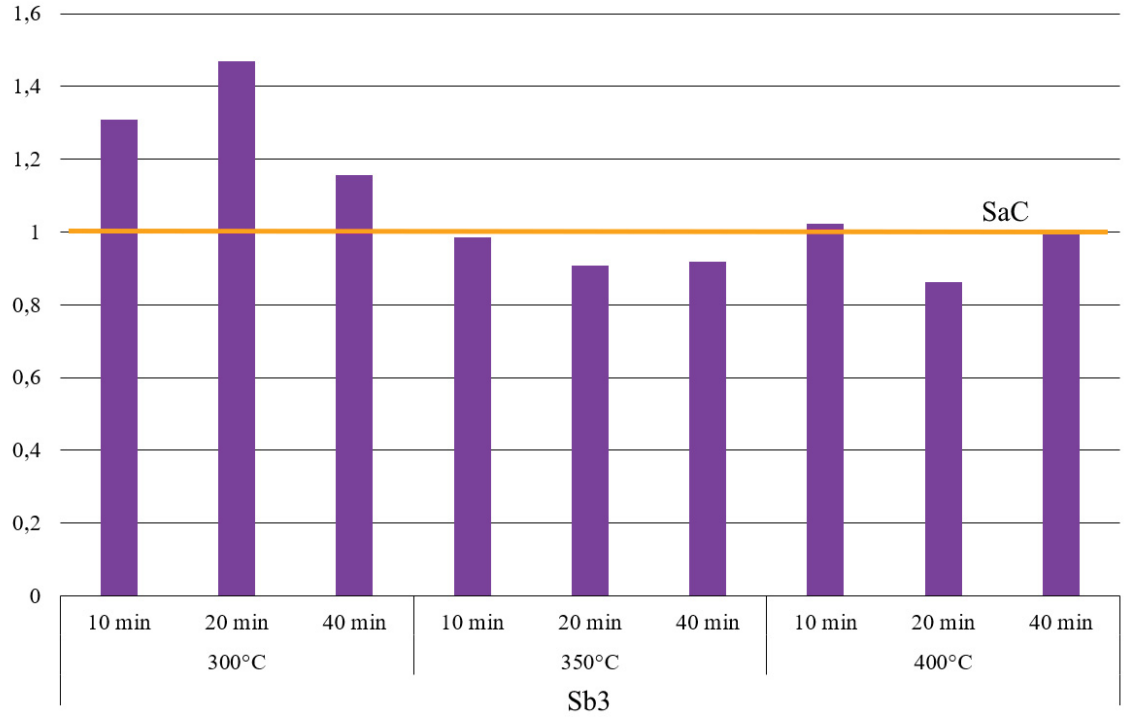


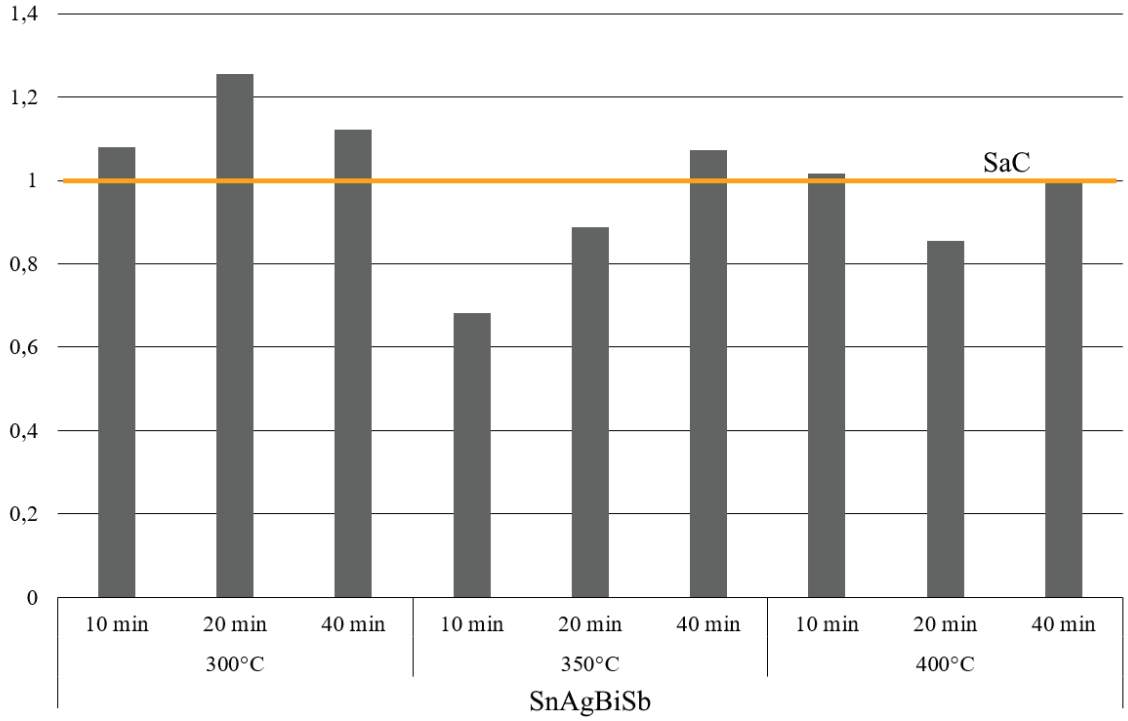


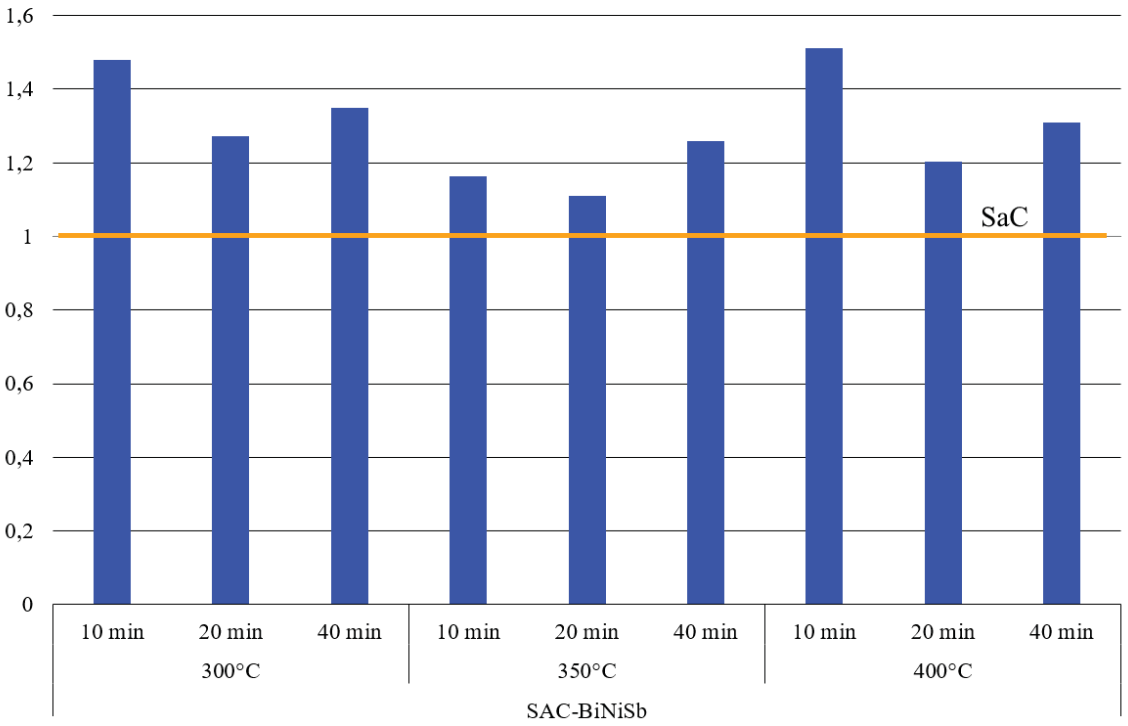

1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
Ni0.2


1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
Ni0.1

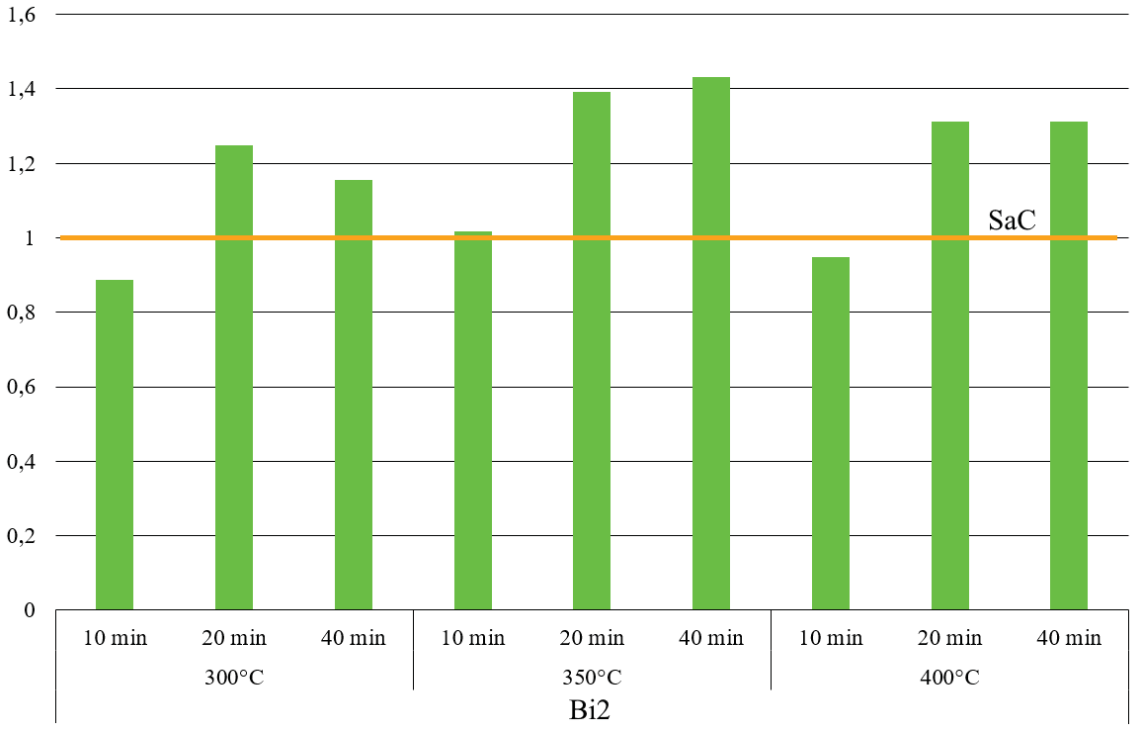

1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
Sb1

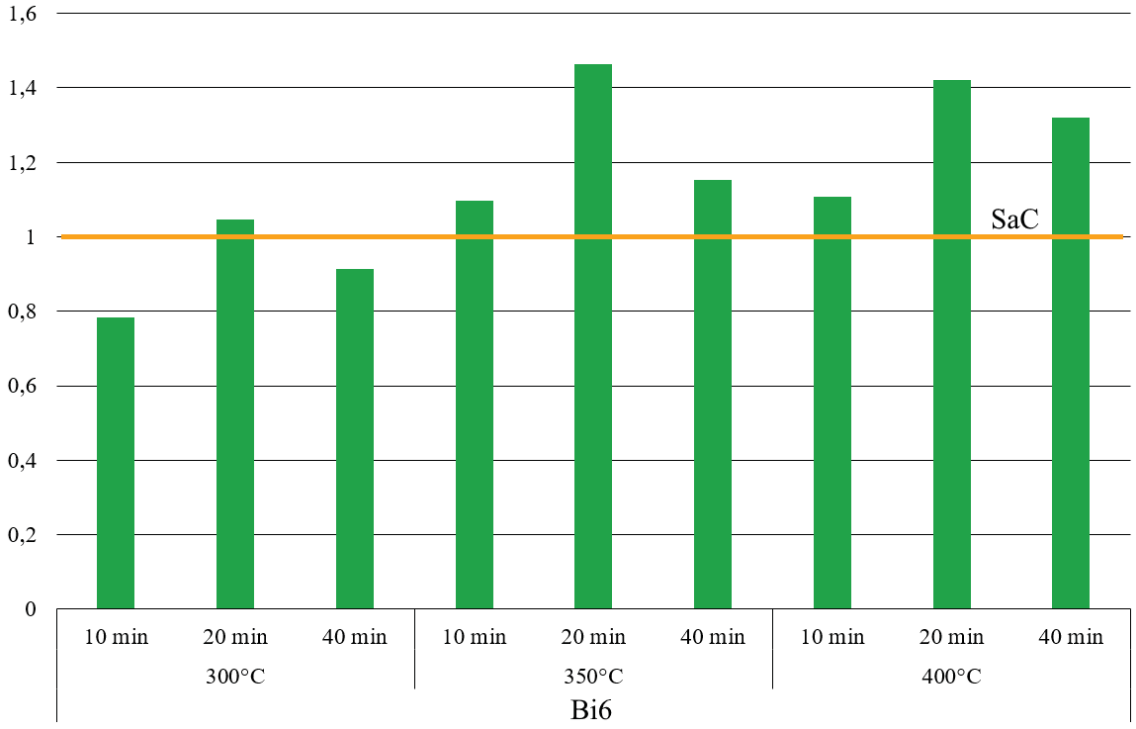

1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
Sb3

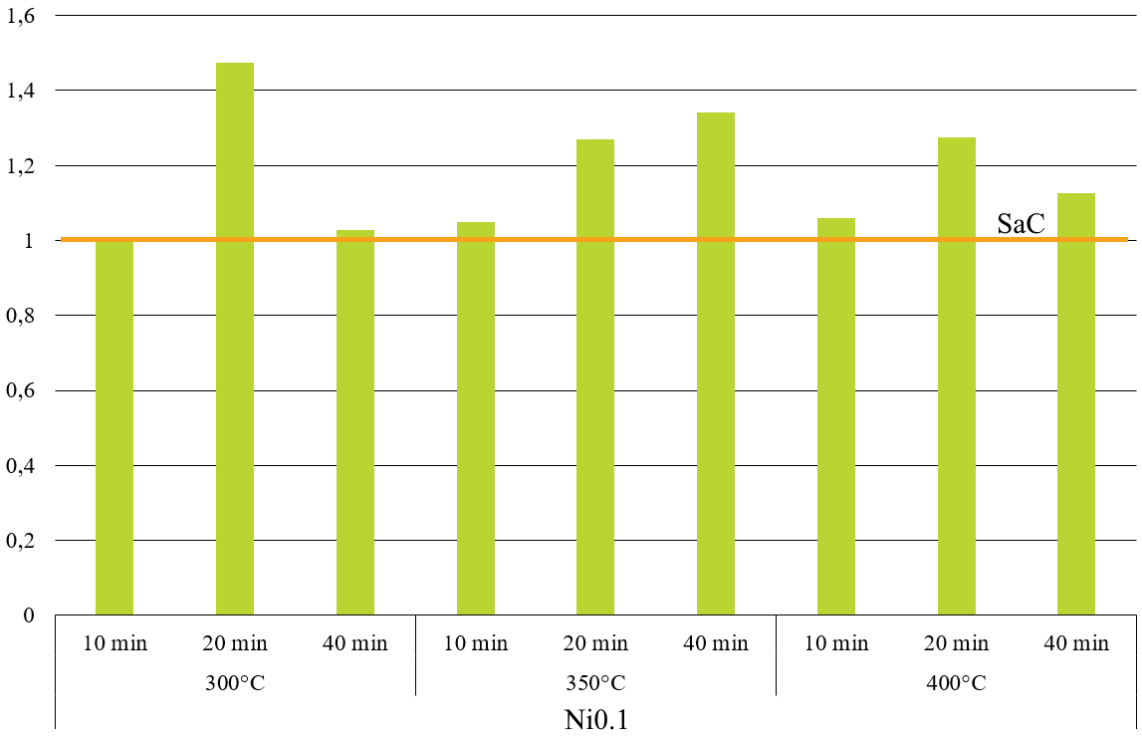

1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
SnAgBiSb

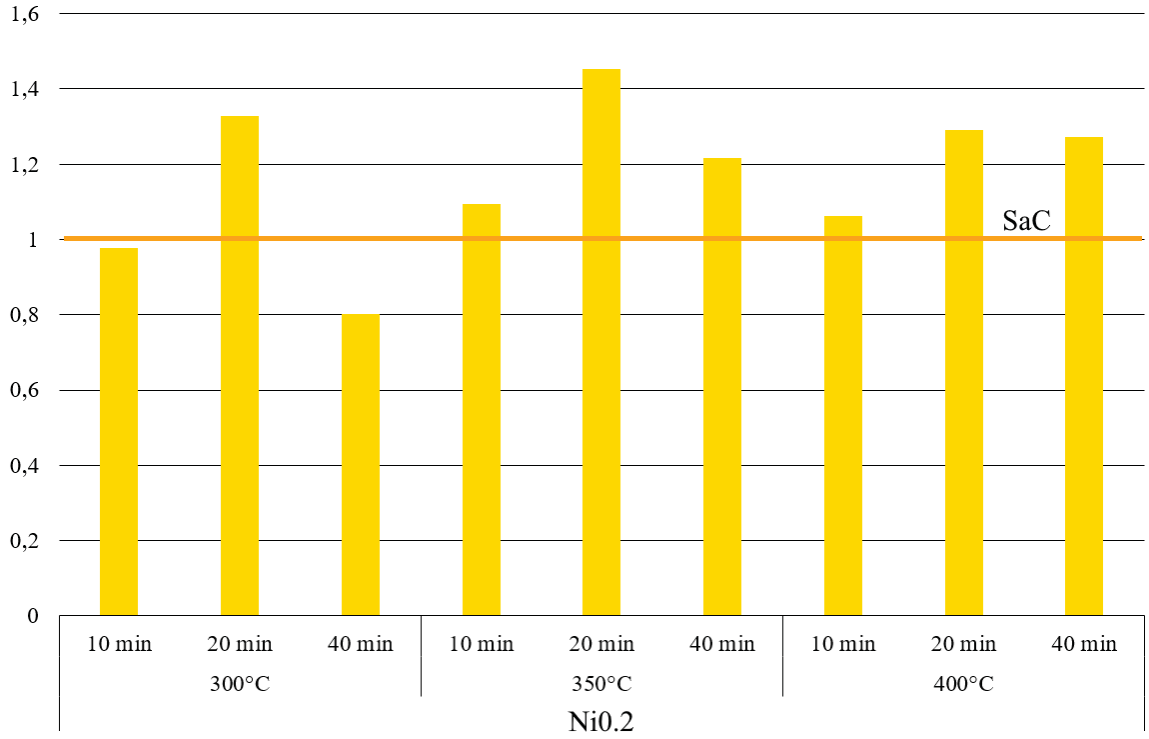

1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
SAC-BiNiSb

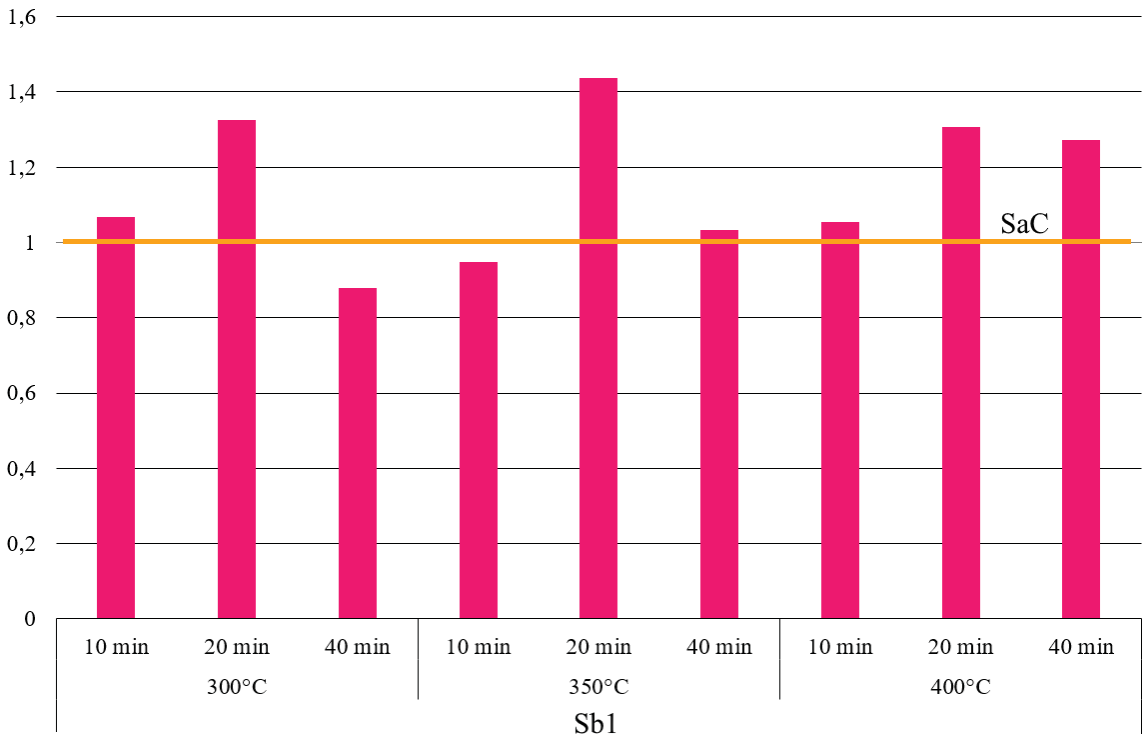
ANHANG C - SCHERKRAFTAUSWERTUNG

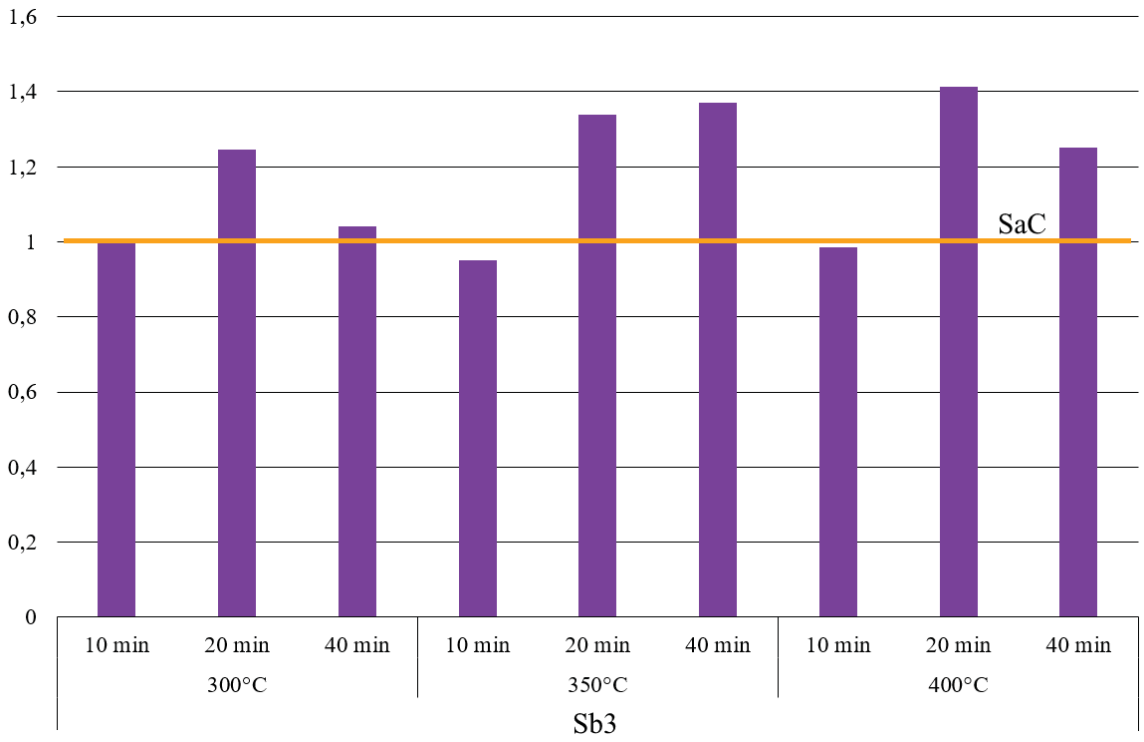


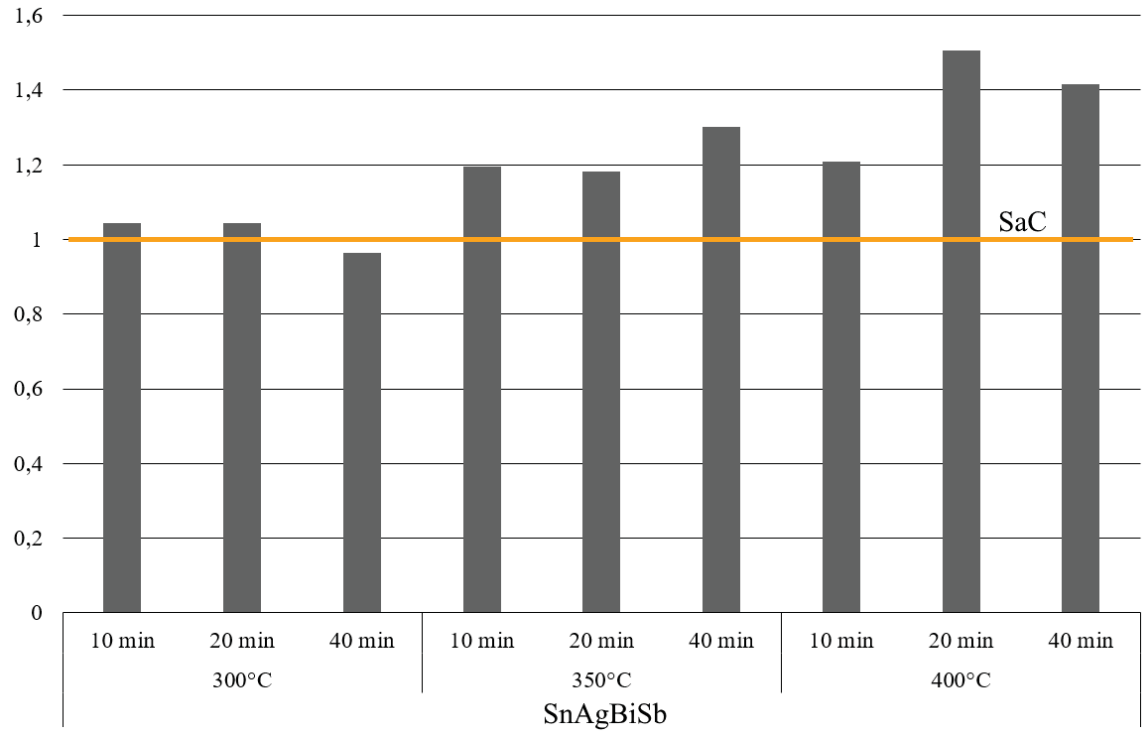


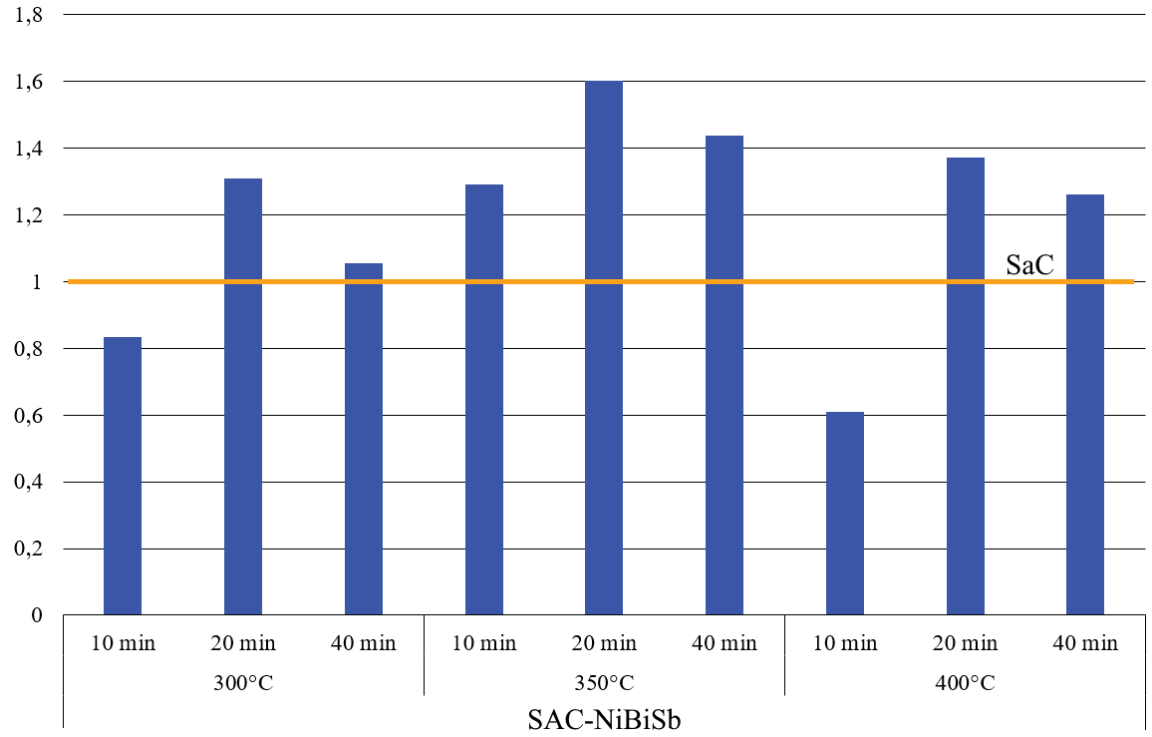

1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
Ni0.1


1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
Ni0.2


1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
Sb1

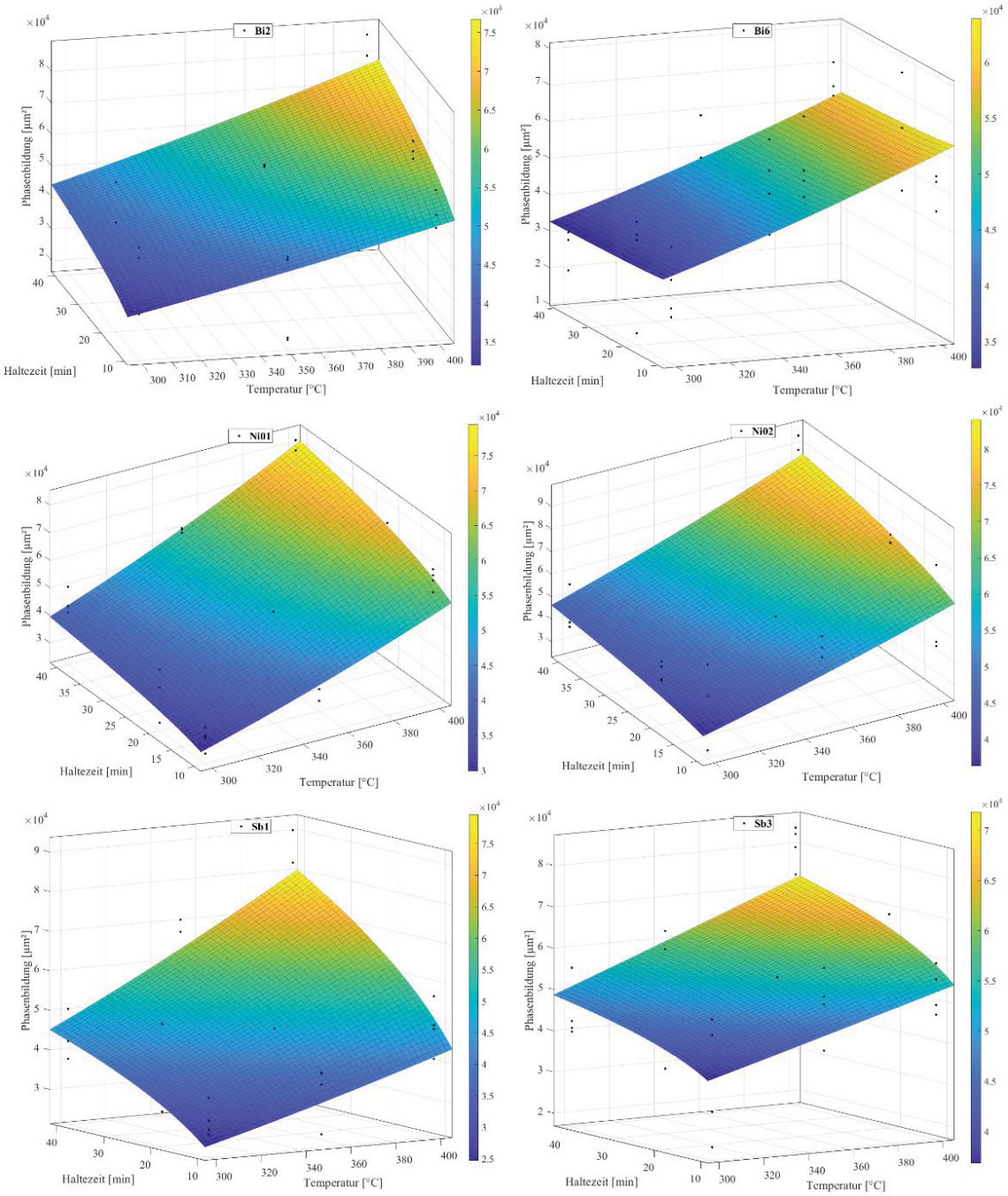

1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
Sb3


1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
SnAgBiSb

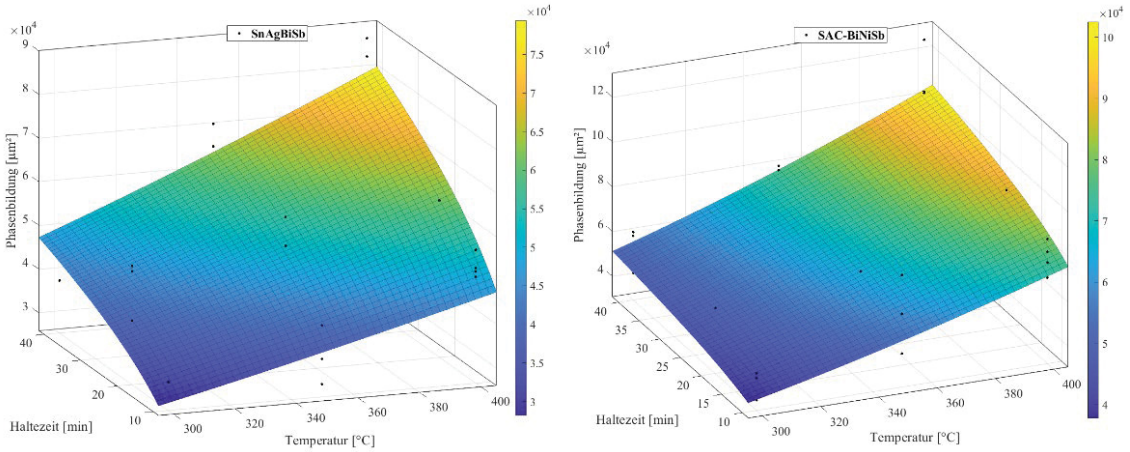

1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
SaC
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
10 min
20 min
40 min
300°C
350°C
400°C
SAC-NiBiSb

ANHANG D - MODELLE

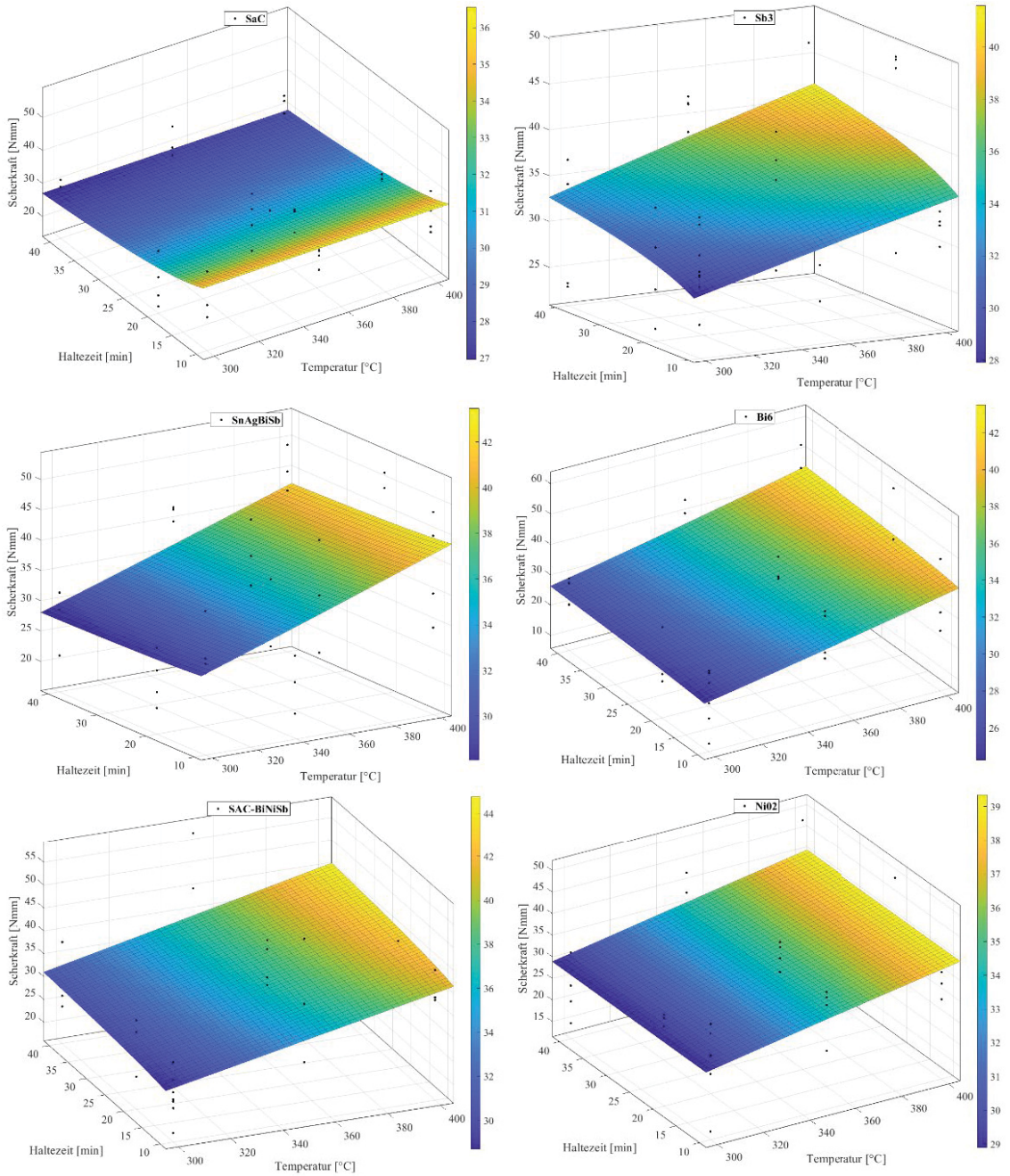
Phasenbildung der Additive



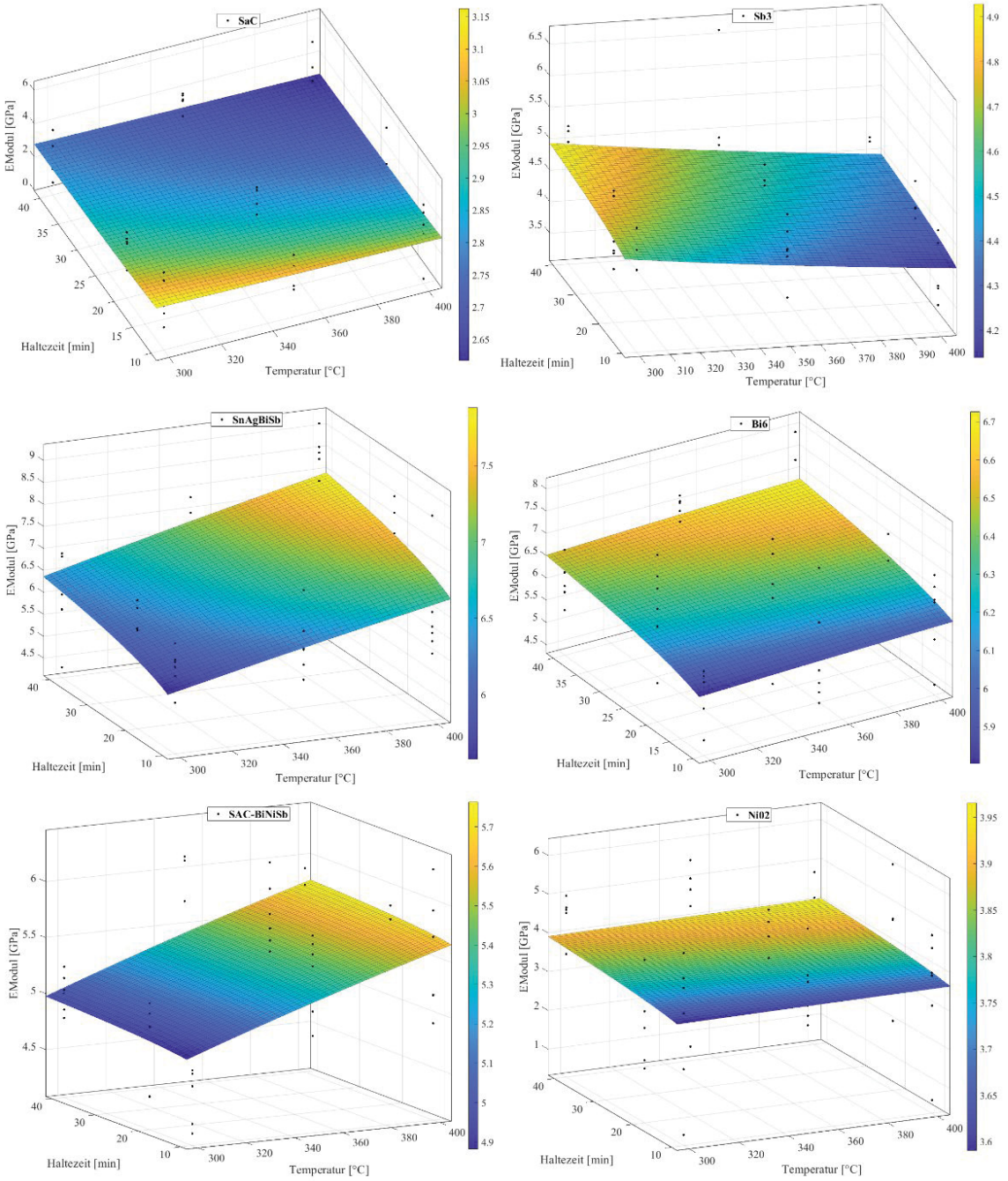
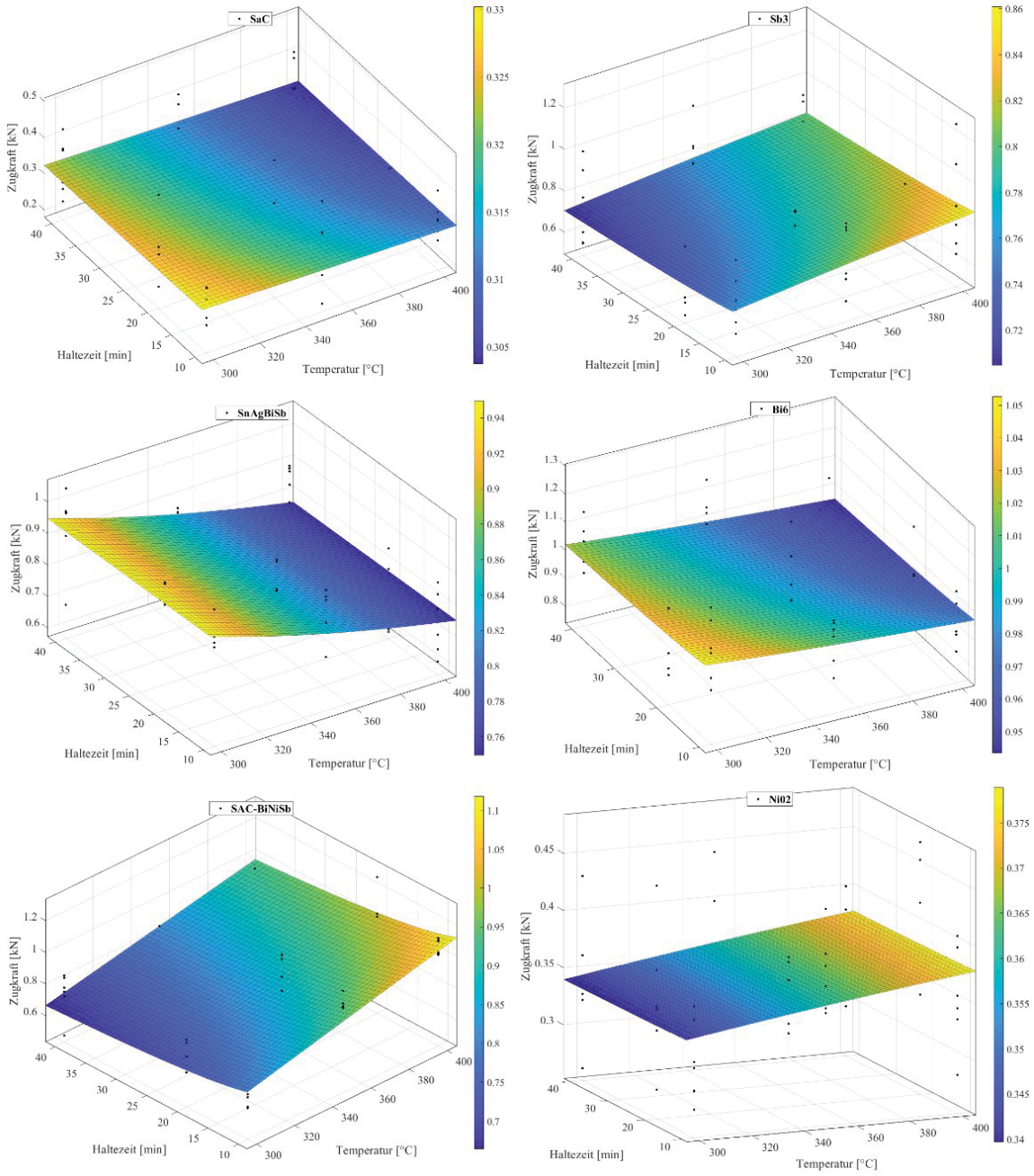
Phasenbildung der kombinierten Additive



Scherkraft von SAC, den hochlegierten und kombinierten Additiven



E-Modul von SAC, den hochlegierten und kombinierten Additiven



Maximale Zugkraft von SAC, den hochlegierten und kombinierten Additiven