

GEFÜGE- UND PHASENAUSBILDUNG IN
KLEINVOLUMIGEN VIELSTOFF-SYSTEMEN
UNTER VERSCHIEDENEN
ABKÜHLGESCHWINDIGKEITEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs für Geowissenschaften der Freien Universität
Berlin

vorgelegt von

Dipl. Geol. Ulrike Anna Corradi

Berlin, Januar 2017

1. Erstgutachter/in:

PD Dr. Lutz Hecht

Museum für Naturkunde

Leibnitz-Institut für Evolutions- und Biodiversitätsforschung

Invalidenstr. 43

10115 Berlin

2. Zweitgutachter/in:

Prof. Dr. Jürgen Villain

Hochschule Augsburg

Kompetenzzentrum Mechatronik, Fachbereich Elektrotechnik

An der Hochschule 1

86161 Augsburg

3. Drittgutachter/in:

Prof. Dr. Christiane Stephan

Freie Universität Berlin

Fachbereich Geowissenschaften

Malteserstr. 74-100

12249 Berlin

Tag der Disputation: 12.6.2017

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die anderen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommen sind, wurden durch entsprechende Angaben der Quellen kenntlich gemacht.

Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Berlin, den

Ulrike Corradi

Zusammenfassung

In der elektronischen Verbindungstechnik ist das Weichlöten eines der Verfahren, um elektronische Bauteile mit der Leiterplatte zu verbinden. Neben der Gefügeausbildung entstehen spröde intermetallische Phasen an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplattenmetallisierung bzw. Bauteilmetallisierung. Diese bestimmen wesentlich die Zuverlässigkeit einer Lötverbindung. Im Zuge der Miniaturisierung elektronischer Geräte nimmt der Anteil dieser Phasen in der Lötstelle zu und sie führen gehäuft zu Problemen. In einem komplexen System – Cu/Ni/Au-Metallisierung des Leiterplattenpads/SnAgCu-Lot mit unterschiedlichen eutektischen und naheutektischen Zusammensetzungen bilden sich CuNiAu-haltige intermetallische Phasen an der Grenze Leiterplattenpad/Lot.

Diese und die Auswirkungen im Gefüge werden in dieser Arbeit erstmals parameterübergreifend betrachtet, um Hinweise auf das Design zukünftiger Mikroelektroniken zu geben.

In der Industrie werden verschiedene Elementkombinationen anwendungsbezogen verwendet. Um das o. g. komplexe Zusammenspiel zu analysieren, wurden folgende Parameter nach industriellen Anforderungen ausgewählt:

- Variation der Abkühlgeschwindigkeiten über drei Dekaden mit dem Ziel der Erzeugung von Ungleichgewichtsgefügen ($0,1 \text{ °C/s}$, $5 \pm 2 \text{ °C/s}$, $470 \pm 85 \text{ °C/s}$)
- Variation des Lotvolumens über drei Dekaden ($0,05 \text{ mm}^3$, $1,3 \text{ mm}^3$, 31 mm^3), bei konstantem Verhältnis von Lotvolumen zu Paddurchmesser, mit dem Ziel der Extrapolation auf miniaturisierte Elektroniken
- Variation des Cu- und Ag-Gehaltes des Lotes (SnAg1Cu0,5; SnAg1Cu1,2; SnAg3Cu0,9; Sn94,5Ag5Cu0,5; Sn93,8Ag5Cu1,2), mit dem Ziel der Optimierung der Kupfer- und Silbergehalte in der Lotlegierung
- Variation der Haltezeit über der Liquidustemperatur (2s; 60s; 600s) mit dem Ziel der Optimierung der Fertigungsparameter

Die Lotvolumina wurden auf einer Musterleiterplatte mit einer Cu/Ni/Au-Beschichtung umgeschmolzen und metallographisch nach den o. g. Abkühlungsgeschwindigkeiten und an einer schnell abgekühlten Probe nach einer Alterung (Temperatur-Wechsel $150\text{°C}/-40\text{°C}$, 2000 Zyklen) analysiert. Geprüft wurde, inwieweit sich das Gefüge wieder dem Gleichgewichtszustand annähert und inwieweit die intermetallischen Phasen ihre chemische Zusammensetzung ändern.

Folgende Erkenntnisse wurden gewonnen:

- Die Gefügeausbildung (Größe der Zinndendriten) wird bei einem Lotvolumen von $0,05 \text{ mm}^3$ vor allem von der volumenbedingten Unterkühlung der Lotlegierung beeinflusst und nicht von der Abkühlungsgeschwindigkeit.
- Bei Lotvolumen größer als $1,3 \text{ mm}^3$ wird die Gefügeausbildung vor allem von den Parametern Abkühlgeschwindigkeit bzw. der Haltezeit über der Liquidustemperatur bestimmt.
- Die Zusammensetzung der Phase $\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)}\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche wird vor allem von der Legierungszusammensetzung und dabei insbesondere vom Kupfer-Gehalt beeinflusst.
- Gold, das von der Leiterplattenoberfläche in die Lötstelle diffundiert, baut sich in die o.g. intermetallische Phase volumenabhängig ein.
- Es deutet sich an, dass der Einbau von Gold in der o. g. Phase die Bildung der intermetallischen Phase Ni_3Sn_4 unterdrückt.
- Die bei den schnell abgekühlten Proben entstehenden $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ -Phasen können auch nach einer Alterung nicht in den Gleichgewichtszustand überführt werden.

Die o. g. Ergebnisse geben wichtige Hinweise, welche Parameter bei weiterer Miniaturisierung unbedingt berücksichtigt werden müssen, was bisher im komplexen Zusammenspiel der untersuchten Parameter noch nicht klar herausgearbeitet wurde. So müsste z. B. die Au-Schichtdicke auf dem Leiterplattenpad bei sehr kleinen Lotvolumina stark reduziert werden, was verbesserte bzw. neue Beschichtungstechniken oder den Einsatz von Nanowerkstoffen erfordert. Es muss berücksichtigt werden, dass sehr kleine Lotvolumina ($<1 \text{ mm}^3$) unabhängig von den technologischen Abkühlbedingungen aufgrund der feinen Gefügestruktur ein sprödes Verhalten zeigen.

Weitere Untersuchungen in Richtung Zuverlässigkeit von vollständig aufgebauten Hybriden müssten folgen, um auch diesen Bereich abzudecken.

Abstract

Soldering is one of the processes in packaging of integrated circuits to connect electronic devices with a circuit board. Brittle intermetallic phases form at the interface between solder and pad (electronic component and circuit board). These phases fundamentally determine the reliability of a solder joint. With ongoing miniaturization of electronic equipment the percentage of these phases in the solder joint rises. This leads to more/greater extend of problems. In a complex system with a Cu/Ni/Au-metallization from the circuit board pad in combination with SnAgCu-alloy (with eutectic or near eutectic composition) CuNiAu-containing intermetallic phases form at the interface solder/pad (circuit board).

These phases and their effect on the texture of the solder joint are studied in this thesis. Various parameters are covered for the first time in order to give more indication on the design of future microelectronics.

For soldering different element combinations are applied use-oriented. To be able to analyse the complex system mentioned above in all aspects, the following parameters were chosen considering industrial necessities:

- Variation of the cooling rate covering three decades with the goal to create a disequilibrium (0.1 °C/s , $5 \pm 2\text{ °C/s}$, $470 \pm 85\text{ °C/s}$).
- Variation of the solder volume over three decades ($0,05\text{ mm}^3$, $1,3\text{ mm}^3$, 31 mm^3), with constant proportion of soldervolume to diameter of the pad. Thus to achieve an extrapolation on the design of miniaturized electronics.
- Variation of the Cu- and Ag-content of the solder (SnAg1Cu0,5; SnAg1Cu1,2; SnAg3Cu0,9 (eutectic composition); Sn94,5Ag5Cu0,5; Sn93,8Ag5Cu1,2) to optimize the element concentrations of the solder alloy.
- Variation of the dwell time above liquidus temperature (2s; 60s; 600s) to improve manufacturing parameters.

The different solder volumes were remelted on a sample circuit board with a Cu/Ni/Au metallization and subsequently cooled with the cooling rates mentioned above. The samples were metallographically analysed afterwards; additionally a fast cooled sample which

was altered (temperature cycling 150 °C/-40 °C, 2000 cycles). It was investigated, if the texture of fast and normal cooled and altered samples converges to a texture similar to equilibrium. Further it was analysed, if the intermetallic phases change their chemical composition.

The following results were achieved:

- The texture (size of the tin dendrites) of a solder volume of 0,05 mm³ is primarily influenced by a volume depending undercooling of the solder alloy and not by the cooling rate.
- In a solder joint greater than 1,3 mm³ the formation of the texture is determined by the parameters cooling rate and/or dwell time above liquidus temperature.
- The composition of the phase Cu_(1-x-y), Ni_(x), Au_(y)6Sn₅ at the interface is strongly influenced by the composition of the solder alloy, especially by the copper content.
- Gold that diffuses from the pad metallisation of the circuit board in the solder is absorbed completely in the intermetallic phase mentioned above depending on the volume of the solder.
- The integration of gold in the mentioned phase seems to suppress the formation of the phase Ni₃Sn₄.
- The CuNiAuSn-Phases formed in the fast cooled samples cannot be transferred by alteration into equilibrium.

These results give important indications on which parameters have to be considered in the miniturizing process. For example should the gold layer on the pad (circuit board) be diminished using small solder volumes. This might require an improved or new coating technology or the application of nano materials. It has to be considered that very small solder volumes (<1 mm³) with a very fine texture show a brittle behaviour not depending on the technological cooling rates.

Further investigations covering complete hybrides should follow.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XIII
Abkürzungen	XV
Definitionen	XVII
1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung	11
3. Aufgabenstellung	17
4. Lot Systeme und ihre Phasen	19
4.1. Elemente und ihre Kennwerte	19
4.2. Zustandsdiagramme	21
4.2.1. Grundlagen	21
4.2.2. Ag-Cu-Sn	22
4.2.3. Au-Cu-Sn	24
4.2.4. Cu-Ni-Sn	25
4.3. Quarternäre Phasen	26
4.4. Intermetallische Phasen	27
4.4.1. Definition der intermetallischen Phasen	27
4.4.2. Laves-Phasen	28
4.4.3. Zintl-Phasen	28
4.4.4. Hume-Rothery-Phasen	29
4.4.5. Mischkristalle und Überstrukturen	29
5. Keimbildung und Gefügeausbildung in Abhängigkeit von der Unterkühlung	31
6. Kinetik des Schichtwachstums der intermetallischen Phasen	35

7. Probenherstellung und Meßmethoden	37
7.1. Aufbau der Testleiterplatte	37
7.2. Herstellung und Charakterisierung der Lotlegierungen	38
7.2.1. Auswahl der Lotlegierung	38
7.2.2. Herstellung der Lotkörper	40
7.2.3. Bestimmung der Liquidustemperatur der ausgewählten SAC-Lote	40
7.3. Herstellung der Umschmelzproben	42
7.3.1. Alterung	45
7.3.2. Messung der Temperaturprofile	45
7.4. Analytik	47
7.4.1. WDX- und EDX-Messungen	47
7.4.2. Schichtmessung	48
7.4.3. Vermessung der Armdurchmesser der Zinndendriten	49
8. Ergebnisse	51
8.1. Gefüge des Lotvolumens	51
8.1.1. Größe der β -Zinndendriten	52
8.1.2. Primäre Phasen	61
8.1.3. Gefüge der gealterten Proben	64
8.2. Schichtdicken der intermetallischen Phasen an den Grenzflächen	68
8.2.1. Schichtdickenwachstum durch Alterung der schnell abgekühlten Proben	74
8.3. Ergebnisse der Elementanalyse	79
8.3.1. CuNiAuSn-Phase an der Grenzfläche	79
8.3.2. Phasen im Lotvolumen	91
8.3.3. Phasen im Gefüge/Elementverteilung	92
8.3.4. Chemische Zusammensetzung der intermetallischen Phasen nach Temperatur-Wechsel (Alterung)	96
9. Diskussion	101
9.1. Gefügeausbildung in Abhängigkeit von der Unterkühlung	101
9.2. Phasenwachstum und Zusammensetzung	106
10. Ausblick	113
Literaturverzeichnis	117
Anhang	123

A. Ergänzende Abbildungen und Tabellen	123
A.1. Geräteliste	123
A.2. Datenblätter Legierungen	124
A.3. Stanzteile	127
A.4. DSC-Messungen	128
A.5. Gefügebilder	129
A.6. Histogramme zur Kornverteilung	153
A.7. Vergleich der Nickel- und Kupfergehalte in $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_y)_6\text{Sn}_5$. . .	162

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1.	Allgemeiner Aufbau einer Lötstelle	2
Abb. 1.2.	Lösungsgeschwindigkeit von Metallen im ruhenden Zinn-Blei Lot bei zunehmenden Temperaturen (Herrmann u. Egerer (1991))	3
Abb. 1.3.	Ausschnitt aus dem binären Zustandsdiagramm von Kupfer und Zinn. Pfeil (rot) markiert die Zusammensetzung des Lotes in der Lötstelle. K1 ist die Konode zur Temperatur T1. η - und η' stehen für die Phase Cu_6Sn_5	4
Abb. 1.4.	SEM Bilder von Cu_6Sn_5 -Phasen in einer tiefengeätzten SAC-Lötstelle, (Fa.K ² M, Pettendorf)	5
Abb. 1.5.	Dilatometerkurven von intermetallischen Phasen in einer Lötstelle (Scheel u. a., 2009). Bei der Cu_6Sn_5 -Phase tritt oberhalb der Temperatur von 186°C eine Umwandlung im Gitter statt., die eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten hervorruft. Dadurch werden in einer Lötstelle Eigenspannungen verursacht.	6
Abb. 1.6.	Ausschnitt aus dem binären Zustandsdiagramm von Nickel-Zinn. Pfeil (rot) markiert die Zusammensetzung des Lotes in der Lötstelle. K1 ist die Konode zur Temperatur T1	7
Abb. 1.7.	Ausschnitt aus dem binären Zustandsdiagramm von Gold-Zinn. Pfeil (rot) markiert die Zusammensetzung des Lotes in der Lötstelle. Detailausschnitt auf der rechten Seite ist verändert nach Vnuk u. a. (1981)	8
Abb. 1.8.	SEM Bild eines Querschnitts einer SAC Lötstelle mit plattigen Ag_3Sn Kristallen in der SAC-Lötstelle (tiefengeätzt), (Fa. K2M, Pettendorf) .	9
Abb. 1.9.	Ausschnitt aus dem ternären Sn-Ag-Cu Diagramm (Isothermalen Darstellung) von Moon u. a. (2000)	9
Abb. 2.1.	Kupferkonzentration im eutektischen Gefüge mit geringer werdendem Lotvolumen ($\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,5}$ auf Cu)	15
Abb. 4.1.	Prinzipieller Aufbau der Lötprobe	19

Abb. 4.2.	Ausschnitt der zinnreichen Ecke des ternären Ag-Cu-Sn Zustandsdiagramms (verändert aus Petzow u. Effenberg (1988)). Die roten Punkte stellen die ausgewählten Versuchslegierungen dar.	22
Abb. 4.3.	Sn-Ag-Cu Zustandsdiagramm	23
Abb. 4.4.	a) Ausschnitt der zinnreichen Ecke des ternären Sn-Ag-Cu Zustandsdiagramms. In diesem sind verschiedene Legierungszusammensetzungen markiert, deren Gefügeausbildungen in a) - d) gezeigt werden. Es sind auffichtmikroskopische Aufnahmen von Legierungen der angegebenen Zusammensetzungen.	23
Abb. 4.5.	Ausschnitt der Zinn-reichen Ecke des ternären Au-Cu-Sn-Diagramms, (verändert aus Effenberg u. a. (1988)). Die roten Punkte markieren die Versuchslegierungen, die sich hier teilweise überlappen.	25
Abb. 4.6.	Ternäres Cu-Ni-Sn Diagramm. Die roten Punkte markieren die Lage der Versuchslegierungen, die sich hier teilweise überlappen.	26
Abb. 5.1.	Änderung der freien Enthalpie ΔG bei der Bildung eines Keims als Funktion des Keimradius r^* (Böhm, 1968)	32
Abb. 5.2.	Abkühlkurve eines Metalls mit einer möglichen Unterkühlung	33
Abb. 7.1.	Nutzen mit 15 Testleiterplatten	37
Abb. 7.2.	Leiterplattenpad mit 400 nm Gold. Kupfer (rötlich), Nickel (grau), Gold (gelb). Auffichtmikroskopische Aufnahme	38
Abb. 7.3.	Liquiduslinien des Sn-Ag-Cu-Systems (Moon u. a., 2000). Die Testlegierungen sind mit roten Punkten markiert. Die grünen Punkte markieren industriell genutzte und wissenschaftlich untersuchte Legierungen.	39
Abb. 7.4.	DSC-Messkurve der Legierung Sn98,5Ag1Cu0,5	41
Abb. 7.5.	Temperaturprofile der verschiedenen Abkühlraten (Legierung SnAg1Cu0,5)	43
Abb. 7.6.	Mikroskopofen (Fa.Linkam) mit integrierter Heizplatte im Versuchsaufbau für die normale Abkühlung. Über die Plexiglasglocke (Eigenbau) wird mit kontrolliertem Durchlauf Helium auf die Probe geblasen.	44
Abb. 7.7.	Geöffneter Mikroskopofen (Fa.Linkam) mit Umschmelzprobe. Die Probe ist mit einem Thermoelement verbunden. Wärmeleitpaste (weiß) verbindet die Leiterplatte mit dem Heiztisch.	46
Abb. 7.8.	Vermessung der Dicke der intermetallischen Grenzschicht bei 1000facher Vergrößerung. Die roten Striche markieren die Höhenmessung der Schicht an der jeweiligen Stelle.	48
Abb. 7.9.	Vermessung der Zinndendriten in Anlehnung an die DIN EN ISO 643. Entlang der roten Linien im Bild erfolgte die Längenmessung der einzelnen Dendriten. Die Zahlen bezeichnen den jeweiligen Dendrit.	49

Abb. 8.1.	Gefüge einer Lötstelle (Legierung SnAg5Cu1,2). Überwiegend besteht sie aus Zinn-Dendriten mit einer dazwischen liegenden Matrix aus β -Zinn, Ag ₃ Sn und Cu ₆ Sn ₅ (eutektische Mengenverhältnisse). In dieser übereutektischen Legierung treten als große primäre Phasen Ag ₃ Sn und Cu ₆ Sn ₅ auf. Auflichtmikroskopische Aufnahme bei ungekreuzten Polarisatoren.	51
Abb. 8.2.	Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Lötvolumenta (0,05 mm ³ ; 1,3 mm ³ ; 31 mm ³) am Beispiel zweier Legierungen bei gleicher Vergrößerung (langsame Abkühlung). Deutliche Gefügeunterschiede sind bei hohem Cu- und Ag-Gehalt (primäre Phasen) und bei geringem Cu- und Ag-Gehalt (mehr Sn-Dendriten) zu erkennen.	53
Abb. 8.3.	Lötvolument 0,05 mm ² , Legierung SnAg1Cu1,2, normale Abkühlung. Auflichtmikroskopische Aufnahmen (links: einfach polarisiertes Licht, rechts: gekreuzte Polarisatoren).	54
Abb. 8.4.	Histogrammbeispiel des mittleren Armdurchmessers der Zinndendriten, Legierung SnAg1Cu0,5, Volumen 1,3 mm ³ , langsame Abkühlung . . .	55
Abb. 8.5.	Unterschiedliche Gefügeausbildung bei unterschiedlicher Abkühlungsrate und gleicher Legierung (SnAg1Cu0,5) in den Bildern a, c, e. Mit langsamerer Abkühlung (Abb. e) werden die Zinndendriten größer im Gegensatz zur sehr schnellen Abkühlung (Abb. a). Verschiedene Lotvolumina bei gleicher Legierung (Abb. b, d, f) führen zu einem ähnlichen Effekt: je kleiner das Volumen, desto feiner werden die Zinndendriten.	56
Abb. 8.6.	Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung SnAg1Cu0,5. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.	58
Abb. 8.7.	Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung SnAg1Cu1,2. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.	58
Abb. 8.8.	Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung SnAg3Cu0,9. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.	59

Abb. 8.9.	Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{0.5}$. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.	59
Abb. 8.10.	Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1.2}$. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.	60
Abb. 8.11.	Typische Ausbildung von Cu_6Sn_5 -Phasen in kleinem Volumen $0,05 \text{ mm}^3$, Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1,2}$; normale Abkühlung (auflichtmikroskopische Aufnahme)	62
Abb. 8.12.	Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Ag_3Sn -Platte in kleinem Volumen $0,05 \text{ mm}^3$, Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1,2}$; langsame Abkühlung	63
Abb. 8.13.	BSE-Aufnahme der Phase AuSn_4 im Gefüge und an der Grenzfläche; Lötolumen 31 mm^3 ; Legierung $\text{SnAg}_1\text{Cu}_{0,5}$; langsame Abkühlung	63
Abb. 8.14.	BSE-Aufnahme einer rundlichen, feinkörnigen Anlagerung von AuSn_4 an Ag_3Sn ; Lötolumen $0,05 \text{ mm}^3$; Legierung $\text{SnAg}_1\text{Cu}_{1,2}$; langsame Abkühlung	64
65figure.caption.70		
Abb. 8.16.	Gefügeausbildung im Ausgangszustand und nach Temperatur-Wechseln (TW) am Beispiel der Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1,2}$ (auflichtmikroskopische Aufnahmen).	66
Abb. 8.17.	Gefüge im Ausgangszustand und nach Temperatur-Wechseln (TW) am Beispiel der Legierung $\text{SnAg}_1\text{Cu}_{1,2}$ (lichtmikroskopische Aufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren)	67
Abb. 8.18.	Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Grenzflächenphasen im Volumen 31 mm^3 . Mit langsamer werdender Abkühlung nimmt die Schichtdicke der Phasen zu.	70
Abb. 8.19.	Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Grenzflächenphasen im Volumen $1,3 \text{ mm}^3$. Mit langsamer werdender Abkühlung nimmt die Schichtdicke der Phasen zu.	71
Abb. 8.20.	Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Grenzflächenphasen im Volumen $0,05 \text{ mm}^3$. Mit langsamer werdender Abkühlung nimmt die Schichtdicke der Phasen zu.	72
Abb. 8.21.	Schichtdickenwachstum in Abhängigkeit von Wurzel Zeit (\sqrt{t}) über Liquidus	73

Abb. 8.22.	Schichtdickenausbildung im Ausgangszustand und nach Temperatur-Wechsel am Beispiel der Legierung SnAg1Cu0,5, Volumen 1,3 mm ³ (auflichtmikroskopische Aufnahme)	74
Abb. 8.23.	Phasen an den Grenzflächen: gealterter Zustand in allen Volumina (auflichtmikroskopische Aufnahmen)	76
Abb. 8.24.	Mittelwerte der Schichtdicken nach unterschiedlichen Abkühlraten und nach Alterung in Bezug auf die verschiedenen Volumina	77
Abb. 8.25.	log d Schichtdicke (Grenzphase) - log t Zeit Diagramme zur Ermittlung des Zeitexponenten n	78
Abb. 8.26.	Gegenüberstellung der EDX und WDX- Messungen der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ an der Grenzfläche im großen Volumen (31 mm ³) (E = EDX, W = WDX)	80
Abb. 8.27.	Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ ^{*Grenz} an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im großen Volumen (31 mm ³)	81
Abb. 8.28.	Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ ^{*Grenz} an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im Volumen (1,3 mm ³)	82
Abb. 8.29.	Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ ^{*Grenz} an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im Volumen (0,05 mm ³)	83
Abb. 8.30.	Schematische Darstellung der gemittelten x-Werte gegenüber den Legierungszusammensetzungen (WDX-Messungen, Volumen 31 mm ³) . . .	85
Abb. 8.31.	Goldkonzentrationen in der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ ^{*Grenz} an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im großen Volumen (31 mm ³) im Vergleich zur Abkühlgeschwindigkeit	87
Abb. 8.32.	Goldkonzentrationen in der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ ^{*Grenz} an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im mittleren Volumen (1,3 mm ³) im Vergleich zur Abkühlgeschwindigkeit	88
Abb. 8.33.	Goldkonzentrationen in der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ ^{*Grenz} an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im kleinen Volumen (0,05 mm ³) im Vergleich zur Abkühlgeschwindigkeit	89
Abb. 8.34.	Goldkonzentrationen in der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ ^{*Grenz} im großen Volumen (31 mm ³) im Vergleich zwischen den einzelnen Lotvolumina bei langsamer Abkühlgeschwindigkeit	90
Abb. 8.35.	Elementverteilung an der Grenzfläche, schnelle Abkühlung, Legierung SnAg3Cu0,9 (WDX-Messungen)	92
Abb. 8.36.	Elementverteilung an der Grenzfläche, normale Abkühlung, Legierung SnAg3Cu0,9 (WDX-Messungen)	93

Abb. 8.37.	Elementverteilung an der Grenzfläche, langsame Abkühlung, Legierung SnAg3Cu0,9 (WDX-Messungen)	94
Abb. 8.38.	BSE-Aufnahmen von Ag ₃ Sn-Phasen an der Grenzfläche (SnAg5Cu0,5) bei unterschiedlichen Abkühlungen	95
Abb. 8.39.	WDX-Mapping an der Grenzfläche, Legierung SnAg5Cu0,5, Lotvolumen 31 mm ³ , schnelle Abkühlung	95
Abb. 8.40.	Rückstreuelektronenbild der intermetallischen Schicht an der Grenzfläche; Legierung SnAg1Cu0,5; Volumen 1,3 mm ³ ; nach Temperaturwechsel-Belastung	96
Abb. 8.41.	Goldkonzentrationen in Phase 1 (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ (schwarze Datenpunkte) und Phase 2 (gelbe Datenpunkte) in den verschiedenen Volumina nach Temperaturwechselbelastung.	99
Abb. 8.42.	Goldkonzentrationen der Phase 1 (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ im Vergleich mit der Phase (Cu, Ni, Au) ₆ Sn ₅ der langsamen Abkühlung	100
Abb. 9.1.	Unterkühlung in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit für die untersuchten Legierungen	102
Abb. 9.2.	Kritischer Keimradius in Beziehung zur Unterkühlung bei unendlichem Volumen (γ_1 Lai u. a. (1996), γ_2 Turnbull (1950), γ_3 Wronski (1967)) .	103
Abb. 9.3.	Kritischer Keimradius in Beziehung zur Unterkühlung (konstantes Volumen; schwarze Linien) verglichen mit dem durchschnittlichen Zinn-dendritenarmdurchmesser (verschiedene Volumina, alle Legierungen) .	104
Abb. 9.4.	Beeinflussung der Unterkühlung durch das Volumen an reinen Zinnproben und an SnAgCu-Legierungen	105
Abb. 9.5.	Dendritenarmdurchmesser bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten	105
Abb. 9.6.	Mittlere x-Werte der Phase ((Cu _(1-x-y) , Ni _(x) , Au _(y)) ₆ Sn ₅) in Bezug zur Kupferkonzentration in den Lotlegierungen	107
Abb. 9.7.	Veränderung des Kupfergehalts in der Lötstelle in Bezug zur Temperatur, aus Laurila u. Vuorinen (2009)	108
Abb. 9.8.	Kritischer Kupfergehalt im Verhältnis zum Silbergehalt Laurila u. Vuorinen (2009)	109
Abb. A.1.	Zusammensetzung der Legierung SnAg1Cu0,5 und SnAg1Cu1,2	124
Abb. A.2.	Zusammensetzung der Legierung SnAg5Cu0,5 und SnAg5Cu1,2	125
Abb. A.3.	Zusammensetzung der Legierung SnAg3Cu0,9	126
Abb. A.4.	Masse der Stanzteile für die Lotverbindungen	127
Abb. A.5.	Messkurven der DSC-Messungen	128
Abb. A.6.	Gefügeausbildung im großen Volumen (31 mm ³), schnelle Abkühlung .	129

Abb. A.7. Gefügeausbildung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung	130
Abb. A.8. Gefügeausbildung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung	131
Abb. A.9. Gefügeausbildung im großen Volumen (31 mm^3), normale Abkühlung	132
Abb. A.10. Gefügeausbildung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung	133
Abb. A.11. Gefügeausbildung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung	134
Abb. A.12. Gefügeausbildung im großen Volumen (31 mm^3) bei langsamer Abkühlung	135
Abb. A.13. Gefügeausbildung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung	136
Abb. A.14. Gefügeausbildung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung	137
Abb. A.15. Gefügeausbildung im großen Volumen (31 mm^3) nach Temperaturwechsel	138
Abb. A.16. Gefügeausbildung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) nach Temperaturwechsel	139
Abb. A.17. Gefügeausbildung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) nach Temperaturwechsel	140
Abb. A.18. Gefüge im großen Volumen (31 mm^3) bei schneller Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	141
Abb. A.19. Gefüge im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	142
Abb. A.20. Gefüge im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	143
Abb. A.21. Gefüge im großen Volumen (31 mm^3) bei normaler Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	144
Abb. A.22. Gefüge im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	145
Abb. A.23. Gefüge im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	146
Abb. A.24. Gefüge im großen Volumen (31 mm^3) bei langsamer Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	147
Abb. A.25. Gefüge im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	148

Abb. A.26. Gefüge im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)	149
Abb. A.27. Gefüge im großen Volumen (31 mm^3) nach Temperaturwechsel (gekreuzte Nicols-Blenden)	150
Abb. A.28. Gefüge im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) nach Temperaturwechsel (gekreuzte Nicols-Blenden)	151
Abb. A.29. Gefüge im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) nach Temperaturwechsel (gekreuzte Nicols-Blenden)	152
Abb. A.30. Histogramme zur Kornverteilung im großen Volumen (31 mm^3) bei schneller Abkühlung	153
Abb. A.31. Histogramme zur Kornverteilung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung	154
Abb. A.32. Histogramme zur Kornverteilung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung	155
Abb. A.33. Histogramme zur Kornverteilung im großen Volumen (31 mm^3) bei normaler Abkühlung	156
Abb. A.34. Histogramme zur Kornverteilung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung	157
Abb. A.35. Histogramme zur Kornverteilung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung	158
Abb. A.36. Histogramme zur Kornverteilung im großen Volumen (31 mm^3) bei langsamer Abkühlung	159
Abb. A.37. Histogramme zur Kornverteilung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung	160
Abb. A.38. Histogramme zur Kornverteilung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung	161
Abb. A.39. Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche (langsame Abkühlung, alle Volumina)	164
Abb. A.40. Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche (normale Abkühlung, alle Volumina)	165
Abb. A.41. Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche (schnelle Abkühlung, alle Volumina verglichen)	166
Abb. A.42. Goldkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte bei normaler Abkühlung (alle Volumina)	167
Abb. A.43. Goldkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte bei schneller Abkühlung (alle Volumina)	168
Abb. A.44. Nickel- und Kupferkonzentrationen in Phase 1 und 2 an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte nach Temperatur-Wechsel-Belastung . . .	169

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1.	Literaturlauswertung zu Nickel-Zinn und Kupfer-Zinn-Phasen an der Grenzfläche der Lötverbindung Ho u. a. (2007)	12
Tab. 2.2.	Abkühlraten von SAC-Loten (Literaturlauswertung)	13
Tab. 2.3.	Unterkühlungswerte von SAC-Legierungen (Literaturlauswertung)	16
Tab. 4.1.	Physikalische Kennwerte der verwendeten Elemente	20
Tab. 4.2.	Relevante Reaktionen im ternären Ag-Cu-Sn-System	24
Tab. 4.3.	Reaktionsschema von Au-Cu-Sn	25
Tab. 4.4.	Reaktionsschema von Cu-Ni-Sn	25
Tab. 4.5.	Einteilung der Metalle (Riedel, 1999)	28
Tab. 4.6.	Schematische Klassifikation der intermetallischen Phasen (Riedel, 1999)	28
Tab. 7.1.	Paddurchmesser und Lotvolumen	40
Tab. 7.2.	Gegenüberstellung der experimentell und theoretisch berechneten Liquidustemperaturen	42
Tab. 7.3.	Umschmelz- und Abkühlbedingungen	42
Tab. 7.4.	Eindringtiefe des Elektronenstrahls bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen in Gold, Kupfer und Zinn	48
Tab. 8.1.	Häufigster Wert des Dendritenarmdurchmessers (DAD) in μm in den Legierungen mit 1 Gew.% Silber.	52
Tab. 8.2.	Häufigster Wert des Dendritenarmdurchmessers (DAD) in μm in den Legierungen mit 5 Gew.% Silber	54
Tab. 8.3.	Häufigster Wert des Dendritenarmdurchmessers (DAD) in μm in den Legierungen mit 1,2 Gew.% Kupfer	55
Tab. 8.4.	Häufigster Wert des Dendritenarmdurchmessers (DAD) in μm in der eutektischen Legierung	55
Tab. 8.5.	Primäre intermetallische Phasen im Gefüge. Ag_3Sn (blau), Cu_6Sn_5 (orange), AuSn_4 (gelb)	61
Tab. 8.6.	Wachstumskonstante $k[\mu\text{m}/\sqrt{\text{s}}]$	69
Tab. 8.7.	Zeitexponent n	75

Tab. 8.8.	Zusammensetzung der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ * <i>Grenz</i> an der Grenzfläche mit WDX- und EDX-Verfahren (gemittelt)	80
Tab. 8.9.	Werte x und y der Elemente Nickel, Kupfer und Gold in der Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche im großen Volumen 31 mm^3	84
Tab. 8.10.	Werte x und y der Elemente Nickel, Kupfer und Gold in der Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ * <i>Vol</i> im großen Volumen (31 mm^3)	91
Tab. 8.11.	Übersicht zu den x und y Werten der Elemente Nickel und Gold in der Phase Cu_6Sn_5 an der Grenzfläche im großen Volumen 31 mm^3 nach Temperatur-Wechsel-Belastung	97
Tab. 9.1.	Unterkühlung der verschiedenen Legierungen (experimentelle Ergebnisse)	101
Tab. 9.2.	Kupferkonzentration (Gew.-%) im Lotvolumen nach dem Umschmelzen	109
Tab. 9.3.	Freie Gibbsche Enthalpien und Löslichkeit von Elementen in binären und ternären Phasen (Hsiao u. a., 2007)	110
Tab. 10.1.	Metallisierungen auf Bauteilen und Leiterplatten (Scheel u. a., 2009)	114
Tab. A.1.	Zusammensetzung der Phase $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ in Gew.-% (Umrechnung der x und y Werte in Gew.-%	162
Tab. A.2.	Errechnete Zusammensetzung der Phase $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Au}_{(x)})_6\text{Sn}_5$ in Gew.-%	163

Abkürzungen

Ag	Silber
Au	Gold
Cu	Kupfer
d	Schichtdicke in μm
d_0	Anfangsschichtdicke in μm zur Zeit t_0
DAD	Dendritenarmdurchmesser
E	ternäres Eutektikum
e	binäres Eutektikum
F	Anzahl der Freiheitsgrade
Gew.-%	Gewichts Prozent
G	freie Enthalpie des Gesamtsystems in J
k	Wachstumskonstante
k_0	Vorfaktor in $\frac{\mu\text{m}}{\sqrt{s}}$ für $n=0,5$
L	Liquidus
Ni	Nickel
n	Zeitexponent
n	Zahl der im System enthaltenen unabhängigen Komponenten
P	Phosphor
$p_{const.}$	konstanter Druck in N/m^2
P	Anzahl der vorliegenden Phasen
Q	Aktivierungsenergie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
R	allgemeine Gaskonstante = $8,314\text{J}/\text{mol} * \text{K}^{-1}$
r_k	kritischen Keimradius in nm
SAC	Zinn-Silber-Kupfer Legierung
Sn	Zinn
T	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
T'	Temperatur in K
T_1	Schmelztemperatur während Aufheizens in $^{\circ}\text{C}$
T_2	Maximale Temperatur während des Abkühlens in $^{\circ}\text{C}$
T_G	Gleichgewichtstemperatur in $^{\circ}\text{C}$
T_s	Solidustemperatur in $^{\circ}\text{C}$
t	Zeit in s

t_L	Zeit über Liquidus in s
t_h	Zeit oberhalb der homologen Temperatur in s
U	ternäres Peritektikum
V	Vanadium
γ	Grenzflächenenergie in $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
ΔG	Änderung der freien Enthalpie des Gesamtsystems in J
ΔG_σ	Oberflächenenergie in J/cm^2
ΔG_v	Kristallisationswärme bzw. Volumenenergie in J
ΔH	bezeichnet die Umwandlungswärme in J
ΔT	Unterkühlung (T_1-T_2) in $^\circ\text{C}$
Θ	Benetzungswinkel in $^\circ$

Definitionen

Eutektikum: Als Eutektikum wird in dieser Arbeit neben dem Phasengleichgewicht auch das sich an diesem Punkt ausscheidende, feinkristalline Kristallgemenge im Gefüge der Lötstelle bezeichnet.

Gefüge: Als Gefüge wird in der Metallkunde die Größe, die Form und die Anordnung der Körner/Phasen des metallischen Werkstoffes, unter dem Mikroskop betrachtet, bezeichnet. Ein Gefüge besteht aus gleichen (Korngrenzen) oder unterschiedlichen Phasen (Phasengrenzen), wobei eine Phase in sich chemisch und physikalisch homogen ist.

Volumen bzw. Lotvolumen: das Lotvolumen ist die umgeschmolzene Menge Lot. Das Gefüge dieses Volumens wird in dieser Arbeit an einem Schnitt durch dieses Volumen betrachtet.

1. Einleitung

In der Elektrotechnik ist das Löten eines der wichtigsten Verfahren, um Bausteine wie zum Beispiel Prozessoren oder Widerstände mit der Leiterplatte mechanisch und elektrisch zu verbinden. Ziel dabei ist es, eine möglichst zuverlässige und dauerhafte Lötstelle zu schaffen. Im täglichen Umgang mit elektronischen Geräten (z.B. Smartphones oder Computern) sind diese Verbindungen unterschiedlichen, teilweise extremen Belastungen ausgesetzt (z.B.: Temperatur-Wechsel und Stoß führen zu hohen mechanischen Spannungen).

Wie bei der Erstarrung eines Magmas werden in einer Lötstelle die ablaufenden Kristallisationsprozesse von der Abkühlgeschwindigkeit und der chemischer Zusammensetzung der Ausgangsschmelze beeinflusst. So kann z.B. Magma, je nachdem wie groß die Abkühlgeschwindigkeit ist, grobkristallin (z.B. Plutonite), fein kristallin oder glasartig (z.B. Vulkanite) erstarren. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Magmas bilden sich unterschiedliche Minerale aus. Korngröße, Mineralbestand und Gefügeausbildung haben einen direkten Einfluss auf die Festigkeit der Gesteine.

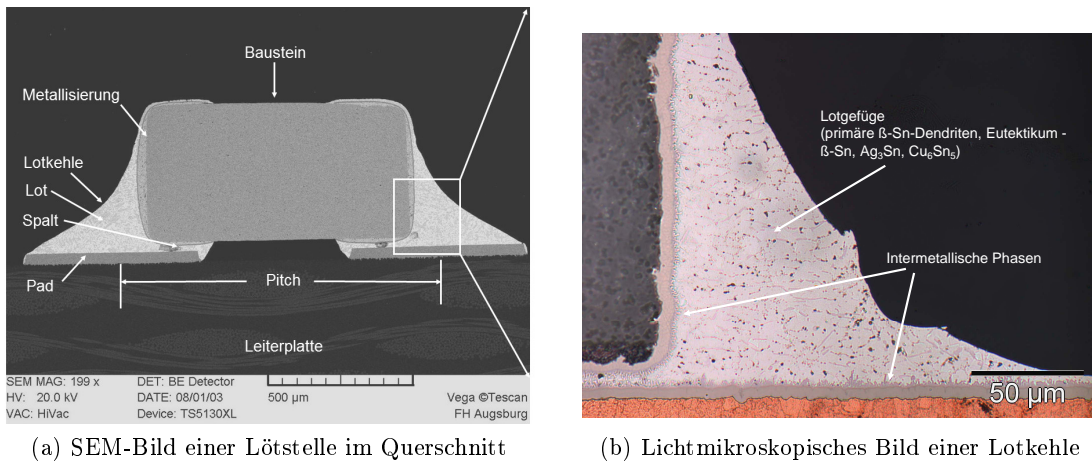
Der gleiche Effekt tritt beim Abkühlen von Metallschmelzen, z.B. Lot, auf, wobei neben der Festigkeit des Lotes auch die Zuverlässigkeit der Verbindung zwischen Lot und Leiterplatte eine Rolle spielt.

Wichtige Unterschiede bei der Abkühlung von Magma oder Lötstellen in der Elektronik sind aber:

- Bei der Abkühlung und Kristallisation eines Magmas innerhalb der Erdkruste muss der Druck berücksichtigt werden. Bei der Abkühlung einer Lötstelle wird der Druck als konstant angesehen (Atmosphärendruck).
- Bei flüssigem Magma ist die abkühlende Masse um mehrere Zehnerpotenzen größer als bei flüssigem Lot in einer Lötstelle eines elektronischen Systems. Gleichzeitig ist die konduktiv kühlende Masse (Leiterplatte) im Verhältnis zum Lotvolumen groß. Im Gegensatz zu spontanen geologischen Prozessen erstarrt ein flüssiges Lot unter kontrollierten Bedingungen vergleichsweise schnell.

- Die Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und festem Untergrund liegt bei der Erstarrung von Magma bei ca. 1200-600 °C, bei der Erstarrung eines flüssigen Lotes auf einer Unterlage dagegen nur ca. 200 °C.
- Magma besteht vorwiegend aus einer SiO₂-Schmelze mit unterschiedlichen Anteilen anderer Elemente (insbesondere Eisen und Magnesium). Lot hingegen besteht aus einer begrenzten Anzahl von Elementen (z.B. Zinn, Silber, Kupfer, Nickel). Diese Elemente reagieren mit der Unterlage, z.B. Kupfer, Nickel, Platin, unter Bildung von Phasen, z.B. intermetallische Phasen an der Grenzfläche und im Lotvolumen.

In der Löttechnik werden Phasenausscheidungen an der Grenzfläche zwischen Leiterplatte und Baustein gezielt provoziert. Diese Phasen, bzw. besser intermetallischen Phasen sorgen für die Haftung zwischen Lot, Baustein und Leiterplatte. In Abb. 1.1(a) ist der typische Aufbau einer Lötverbindung dargestellt. Auf einer Leiterplatte, die aus ei-



(a) SEM-Bild einer Lötstelle im Querschnitt

(b) Lichtmikroskopisches Bild einer Lotkehle

Abb. 1.1.: Allgemeiner Aufbau einer Lötstelle

nem Glasfasergeflecht (verantwortlich für Festigkeit und Temperaturbeständigkeit) und Epoxidharz (wirkt als Dielektrikum) besteht, befinden sich auf der Oberfläche Kontaktstellen (Pads), auf die die elektronischen Bausteine aufgelötet werden. Das Lot ist eine Legierung aus Zinn (ca. 95-99 Gew.-%), Silber (Ag)(ca. 1-4 Gew.-%) und Kupfer (Cu)(ca. 0,5- 1,2 Gew.-%). Abb. 1.1(b) zeigt beispielhaft einen Querschnitt durch eine Lötstelle. Hier sieht man an den Grenzflächen zu den Leiterplatten und Bausteinmetallisierungen dünne Schichten aus intermetallischen Phasen, die hauptsächlich mechanische Aufgaben wie Haftung, erfüllen. Aufgrund ihres strukturellen Aufbaus (keine reine metallische Bindung; spröde; geringere elektrische Leitfähigkeit) sollte der Anteil dieser intermetallischen Phasen möglichst gering sein. Je kleiner aber das Lotvolumen wird, desto größer wird der prozentuale Anteil dieser Phasen in der Lötstelle, was zu einer Verschlechterung der Zuverlässigkeit und der Lebensdauer führt. Aus metallurgischen Gründen sind diese Pads aus verschiedenen metallischen Schichten aufgebaut (Metallisierung). So verhindert z.B.

eine Nickel-Schicht die Diffusion von Kupfer in das Lot (relevant für die Phasenbildung) und eine Gold-Schicht auf dem Nickel (Ni) dessen Oxidation. Gleichzeitig verbessert das Gold (Au) die Benetzbarkeit des flüssigen Lotes auf dem Pad beim Lötprozess, wird aber gleichzeitig im Lot gelöst. Die elektronischen Bausteine sind ebenfalls metallisiert, wobei hier meistens eine Nickel- und Zinn-Schicht aus Kostengründen verwendet wird. Das Zinn (Sn) verbessert ebenfalls die Benetzbarkeit und geht beim Lötprozess vollständig in Lösung. Im Folgenden wird ausführlich auf die dabei entstehenden Phasen eingegangen. Das Gefüge der Lötstelle besteht hauptsächlich aus Zinn-Mischkristallen (β -Sn), eutektischem Gefüge (β -Sn, Cu_6Sn_5 ; Ag_3Sn) und je nach Silber- und Kupfer-Gehalt aus primären Ag_3Sn - und/oder Cu_6Sn_5 -Phasen, die ebenfalls intermetallischen Charakter haben. Um die Bildung der intermetallischen Phasen an den Grenzflächen zum Pad der Leiterplatte und zur Bausteinmetallisierung zu erläutern, wird im Folgenden ein vereinfachtes System gewählt:

- ein Lot (nur Zinn), in flüssiger Form wie beim Lötprozess z.B. bei 240 °C
- mit einem Pad, das nur aus Kupfer bzw. Nickel oder Gold) besteht

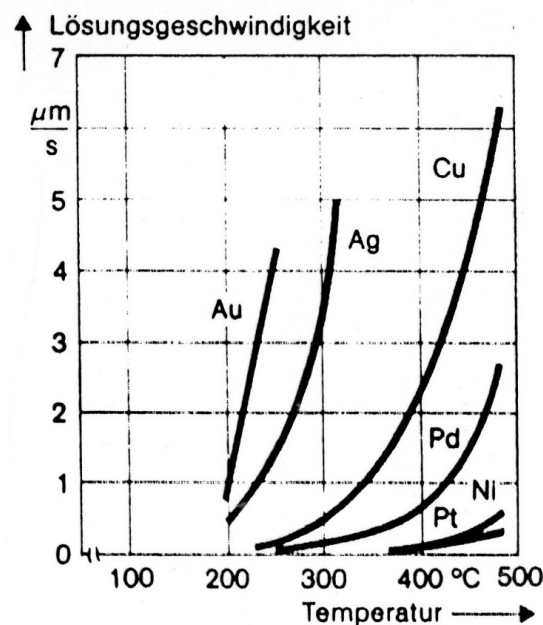


Abb. 1.2.: Lösungsgeschwindigkeit von Metallen im ruhenden Zinn-Blei Lot bei zunehmenden Temperaturen (Herrmann u. Egerer (1991))

Die Abb. 1.2 zeigt die Lösungsgeschwindigkeiten der wichtigsten Elemente in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Lösungsgeschwindigkeiten sind bei SnAgCu-Legierungen ca. doppelt so schnell (Scheel u. a., 2009). Es ist deutlich zu sehen, daß sich Gold am schnellsten löst, danach folgen Kupfer und Nickel.

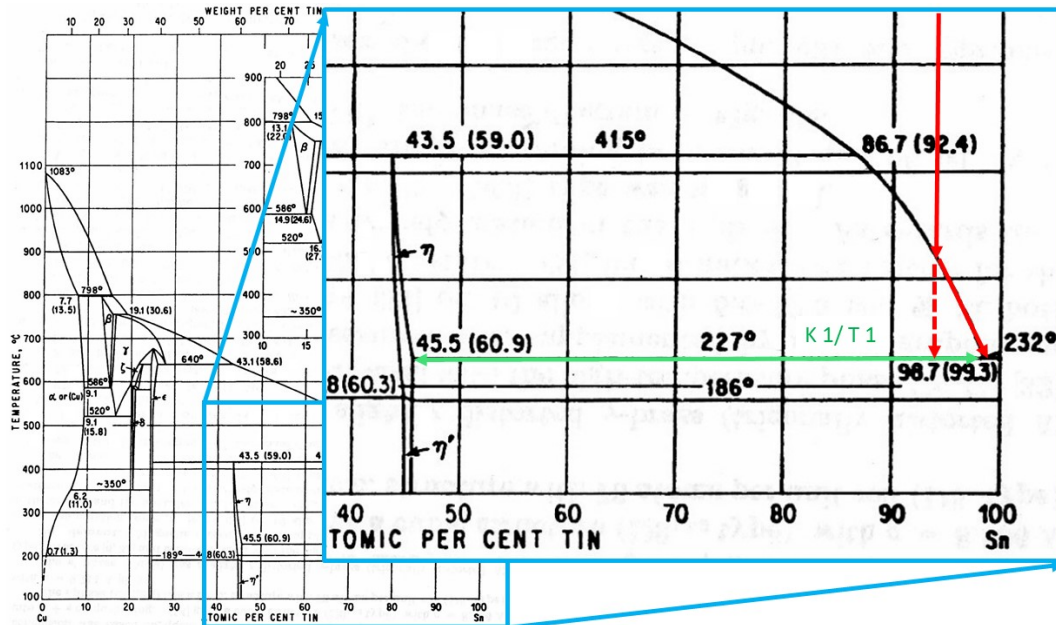


Abb. 1.3.: Ausschnitt aus dem binären Zustandsdiagramm von Kupfer und Zinn. Pfeil (rot) markiert die Zusammensetzung des Lotes in der Lötstelle. K1 ist die Konode zur Temperatur T1. η - und η' stehen für die Phase Cu_6Sn_5

Bei Umschmelztemperatur (ca. 250 °C) löst sich z.B. Kupfer im Lot und diffundiert in das flüssige Lotvolumen. Damit reichert sich vom Cu-Pad aus gesehen Kupfer im Lot an und es bildet sich ein Cu-Gradient von der Grenzfläche in das Lot aus. Wenn man annimmt, dass nach einer gewissen Zeit (Zeit < Lötzeit über der Liquidustemperatur beim Lötprozess) ca. 8 Gew.-% Cu in einer flüssigen Grenzschicht gelöst sind, kann der Abkühlungsprozess und damit die Phasenbildung an der Grenzfläche Cu/Sn anhand des Phasendiagramms Cu-Sn (Abb. 1.3) beschrieben werden. Der rote Pfeil kennzeichnet die vorliegende Zusammensetzung des Lotes an der Grenzfläche. Bei 240 °C liegt das Lot in flüssiger Form vor. Wenn jetzt abgekühlt wird, erreicht das Lot den Schnittpunkt mit der Liquidustemperaturlinie. Bei weiterer Abkühlung kommt man in das Zweiphasengebiet Cu_6Sn_5 und Zinn. Die Konode 1 (K1) zeigt für die Temperatur 1 (T1), dass sich jetzt ca. 5 % Cu_6Sn_5 gebildet haben (Gesetz der abgewandten Hebelarme), das sich auf Grund von heterogener Keimbildung (siehe Kap. 5) auf das Cu-Pad anlagert und wächst. Dabei bildet sich eine scallopartige Struktur, die o. g. Grenzschicht, aus (siehe Abb. 1.4). Bei weiterer Abkühlung reichert sich die Schmelze mit Zinn an, so dass beim Erreichen der

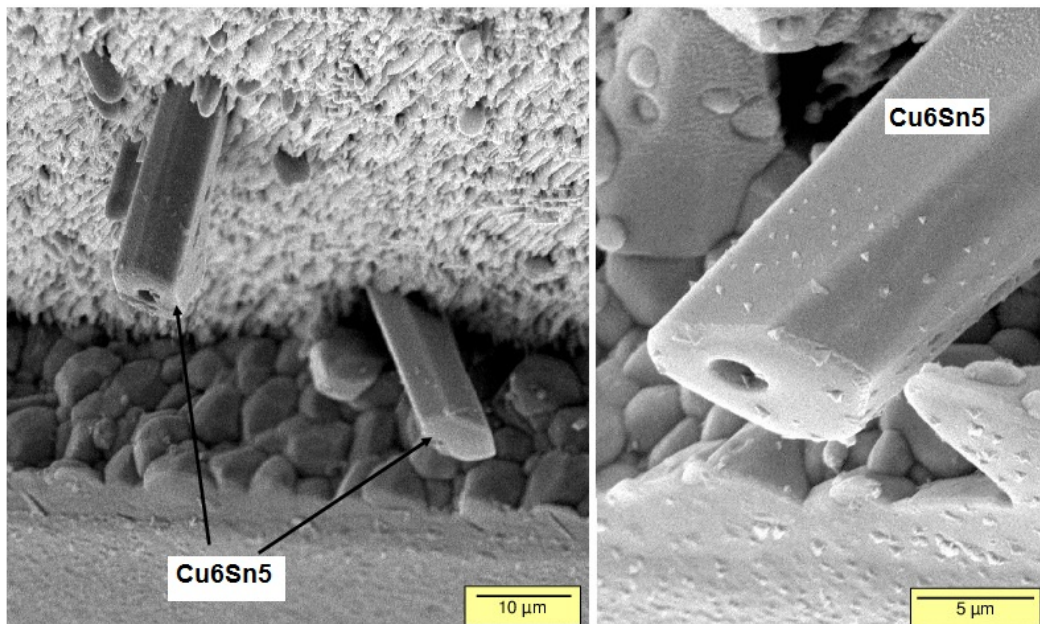


Abb. 1.4.: SEM Bilder von Cu_6Sn_5 -Phasen in einer tiefengeätzten SAC-Lötstelle, (Fa.K²M, Pettendorf)

eutektischen Temperatur (T_2) die Restschmelze die eutektische Zusammensetzung hat. Diese erstarrt in diesem Beispiel unter Bildung von Zinn-Mischkristall ($\beta\text{-Sn}$) und $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$. Bei weiterer Abkühlung wandelt sich das Cu_6Sn_5 ($\eta > 186\text{ °C}$) in die Phase $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ um (siehe Abb. 1.3 und Abb. 1.5).

Für den entsprechenden Vorgang an der Bausteinmetallisierung wird vereinfacht das NiSn-Zustandsdiagramm benutzt. Nickel löst sich beim Lötprozess (240 °C) im Zinn. In der Schmelze reichert sich dann Nickel auf z.B. 3 Gew.-% an. Erreicht die Schmelze bei der Abkühlung die Liquiduskurve (siehe Abb. 1.6) scheiden sich erste Ni_3Sn_4 -Phasen an der Grenzfläche mit einem stängeligen Wachstum aus (Konode 1 K1/T1). Ähnlich wie im Kupfer-Zinn Diagramm reichert sich die Schmelze nun mit Zinn an. Weiter abgekühlt, erstarrt die Restschmelze unter Bildung von Ni_3Sn_4 (ca. 2,5%) und Zinn-Mischkristall ($\beta\text{-Sn}$) bei der eutektischen Temperatur von 231 °C .

Da Gold als Oxidationsschutz und zur besseren Benetzbarkeit auf Nickel abgeschieden wird, soll an dieser Stelle auch die Reaktion zwischen Zinn und Gold beschrieben werden. Abb. 1.7 zeigt Ausschnitte aus dem binären Zustandsdiagramm von Zinn und Gold. Hier ist deutlich zu sehen, dass bei Raumtemperatur fast kein Gold mehr in Zinn gelöst werden kann (max. ca. 0,1 Gew.-%) Während des Umschmelzens der Lötstelle löst

sich Gold im Zinn. Durch die geringen Schichtdicken des Goldes (max. 100 nm, dünnere Schichten sind durchlässig für O_2) werden so geringe Goldmengen in großvolumige Lötstellen eingebracht, so dass das Gold vollkommen im Zinn gelöst ist und sich Zinn-Gold-Mischkristalle (β -Sn) bilden. Je kleiner aber die Lotvolumina werden, desto mehr steigt der Gold-Gehalt im Lot und es scheiden sich $AuSn_4$ -Phasen im Lot aus ($Au > 0,1$ Gew.-% bei Raumtemperatur). Gleichzeitig wird bei höheren Gold-Gehalten Gold in die intermetallischen Grenzphasen eingebaut. Dies führt zur Verminderung der Haftung dieser Phasen und damit zur Verminderung der Lebensdauer der Lötstelle.

Da die vorliegenden Zustandsdiagramme für das thermodynamische Gleichgewicht gelten, verschieben sich die Löslichkeitslinien mit steigender Abkühlgeschwindigkeit hier in Richtung zu höheren Au-Gehalten, bis gar keine Löslichkeit mehr vorliegt. Das führt zum o. g. Effekt der Bildung von $AuSn_4$ -Phasen und ein Gold-Einbau in die intermetallischen Phasen Cu_6Sn_5 und Ni_3Sn_4 tritt ein. Bei $217^\circ C$ ist die eutektische Temperatur erreicht, und die Schmelze erstarrt zu Zinn-Mischkristall (β -Sn). Ist in der Lötstelle mehr als etwa 0,2 Gew.-% Gold enthalten, wird die Löslichkeit überschritten und es kommt zur Ausscheidung von $AuSn_4$.

Nun wird üblicherweise in der Industrie nicht mit reinem Zinn (zu weich) gelötet, sondern es werden noch geringe Mengen an Silber und Kupfer zugegeben. Dies geschieht, um z.B. die Lötlegierung zu härten oder den Schmelzpunkt zu beeinflussen. In Abb. 1.9 ist die

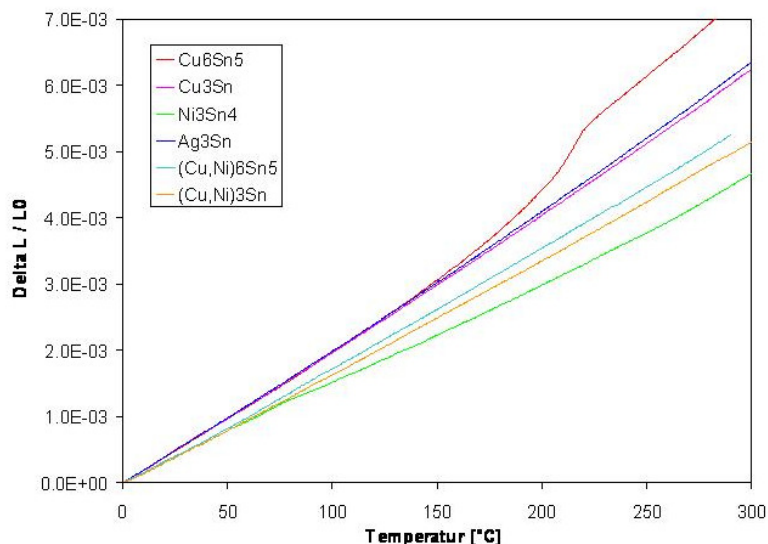


Abb. 1.5.: Dilatometerkurven von intermetallischen Phasen in einer Lötstelle (Scheel u. a., 2009). Bei der Cu_6Sn_5 -Phase tritt oberhalb der Temperatur von $186^\circ C$ eine Umwandlung im Gitter statt., die eine Änderung des Ausdehnungskoeffizienten hervorruft. Dadurch werden in einer Lötstelle Eigenspannungen verursacht.

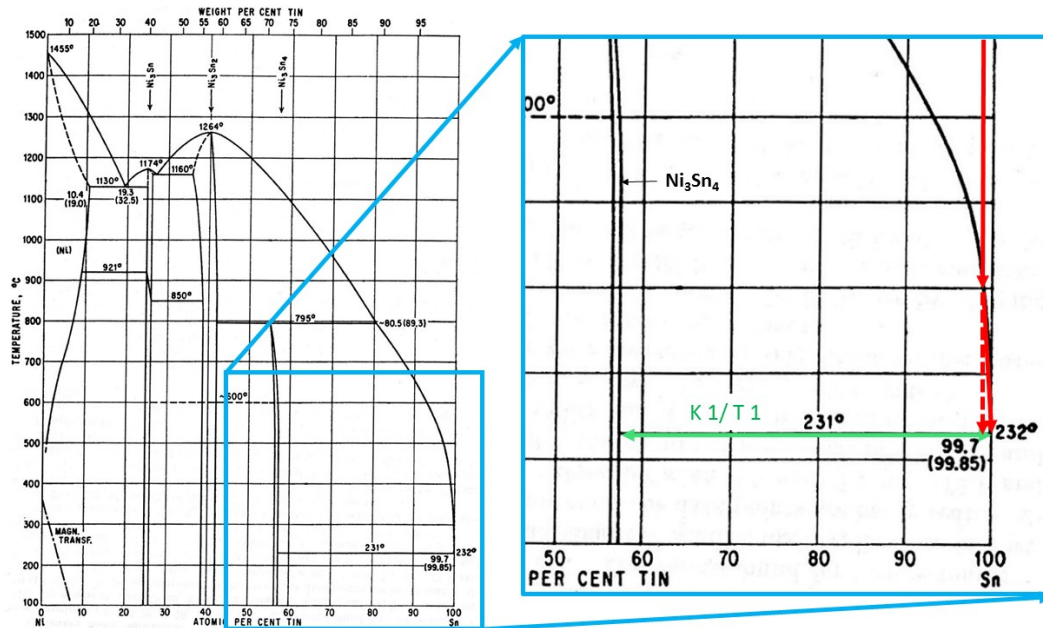


Abb. 1.6.: Ausschnitt aus dem binären Zustandsdiagramm von Nickel-Zinn. Pfeil (rot) markiert die Zusammensetzung des Lotes in der Lötstelle. K1 ist die Konode zur Temperatur T1

Zinn-reiche Ecke des ternären Zustandsdiagramms Sn-Ag-Cu in einer isothermalen Darstellung vergrößert gezeigt. Es können folgende Effekte auftreten: enthält die Legierung einen Silber Gehalt von über 3 Gew.-% Silber, dann ist die eutektische Zusammensetzung für Zinn-Silber überschritten. Im Gefüge der Legierung scheiden sich Ag_3Sn -Phasen aus. Diese haben eine plattige Ausbildung und können sich über die ganze Lötverbindung erstrecken, siehe Abb. 1.8. Erhöht man den Kupfer-Gehalt auf über 0,9 Gew.-% kommt es zur Bildung von hexagonal, länglichen Cu_6Sn_5 -Phasen im Gefüge. Große Ag_3Sn - sowie Cu_6Sn_5 - Ausscheidungen führen zu einer Beeinträchtigung der Lötstelle, denn es kann durch Belastungen (z.B. Stoß, Temperaturschwankungen) in der Lötstelle zur Kerbwirkung (Spannungsspitzen an der Grenzfläche zwischen intermetallischer Phase/Lot die dort zur Rissentstehung führen können) durch die Phasen kommen und die Lötverbindung reißt. Gleichzeitig wird die Struktur der intermetallischen Grenzphasen durch die Anwesenheit der Legierungselemente Silber und Kupfer stark beeinflusst.

Damit wird die Struktur der intermetallischen Grenzphasen und die Zuverlässigkeit der Lötstelle allgemein von folgenden Parametern beeinflusst:

1. Stofflicher Teil

- Zusammensetzung des Lotes
- Metallisierung der Grenzfläche (Baustein/Pad)

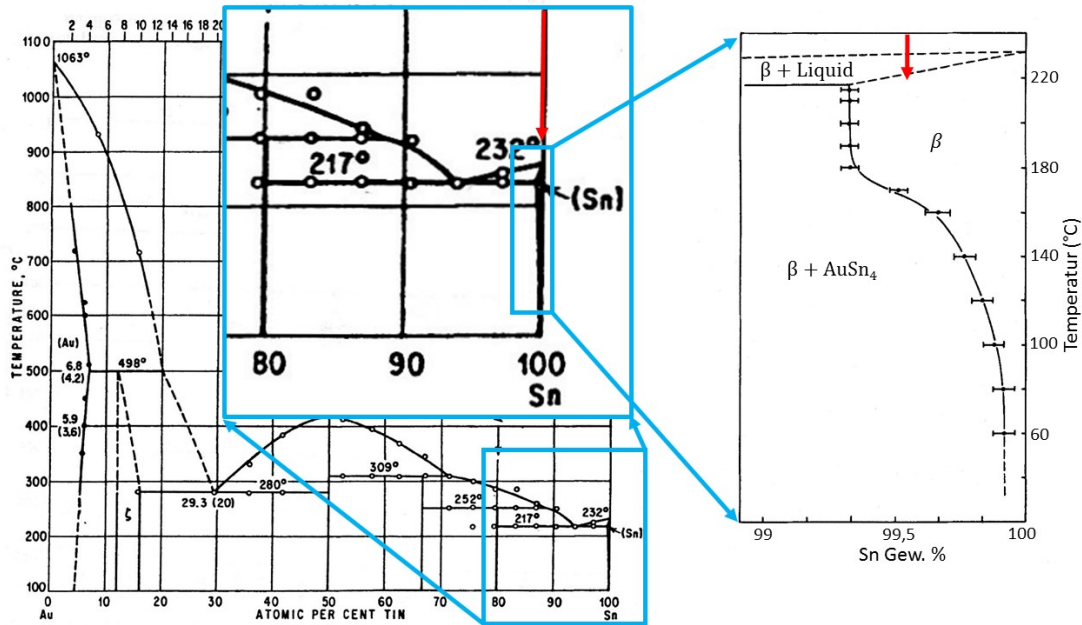


Abb. 1.7.: Ausschnitt aus dem binären Zustandsdiagramm von Gold-Zinn. Pfeil (rot) markiert die Zusammensetzung des Lotes in der Lötstelle. Detailausschnitt auf der rechten Seite ist verändert nach Vnuk u. a. (1981)

2. Physikalische Aspekte wie

- Lotvolumen
- Abkühlgeschwindigkeit

Anstoß zur nachfolgenden Arbeit war das BMBF-Vorhaben „LiVe“ (Scheel u. a., 2009), im Rahmen dessen eine bleifreie Lötlegierung auf Zinn-Silber-Kupfer-Basis (SAC) für industrielle Zwecke entwickelt werden sollte. Im Rahmen des Projektes wurden viele verschieden große Bausteine auf Testleiterplatten mit unterschiedlichen Metallisierungen gelötet, die für die Untersuchungen im Zuge der Dissertation verwendet werden konnten. Insbesondere in Lötverbindungen auf Nickel/Gold Oberflächen kam es zu vermehrtem Phasenwachstum und einem „Abschwimmen bzw. Ablösen“ der Phasen von der Grenzfläche nach Temperatur-Wechsel-Versuchen. Es gibt deutliche Hinweise darauf, dass das Volumen der Lötverbindung zu größerem Phasenwachstum führt.

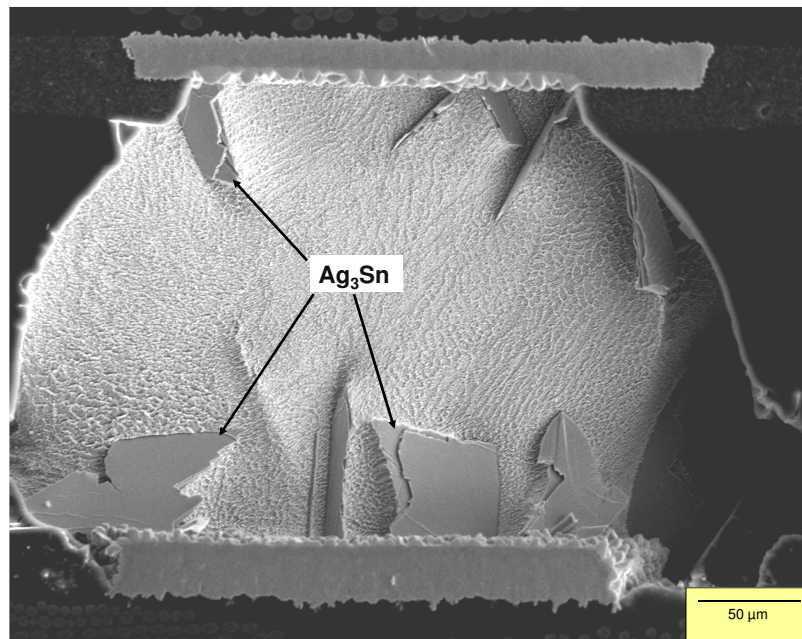


Abb. 1.8.: SEM Bild eines Querschnitts einer SAC Lötstelle mit plattigen Ag₃Sn Kristallen in der SAC-Lötstelle (tiefengeätzt), (Fa. K2M, Pettendorf)

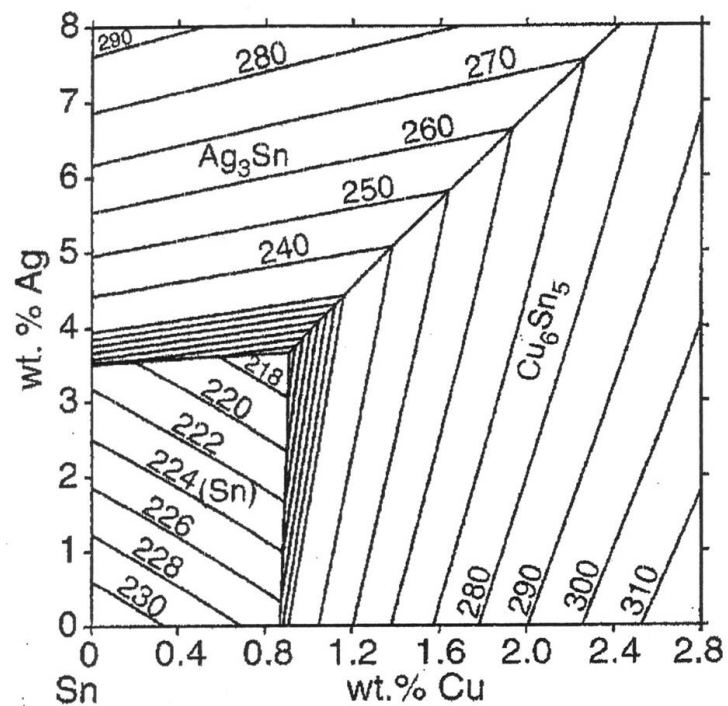


Abb. 1.9.: Ausschnitt aus dem ternären Sn-Ag-Cu Diagramm (Isothermalen Darstellung) von Moon u. a. (2000)

2. Stand der Forschung

Zunächst wird der Stand der Forschung der stofflichen Aspekte von Lötverbindungen näher beleuchtet. Den Hauptanteil der SAC-Legierungen stellt Zinn mit über 90 Gew.-%. Daher ist es wichtig, die Interaktion der Elemente in diesem Bereich des Zustandsdiagramms zu kennen. Moon u. a. (2000) haben vor ca. 15 Jahren die Zinn-reiche Ecke des Zinn-Silber-Kupfer Systems berechnet und liefern damit die theoretische Basis zu diesem System. Die Phasen an der Grenzfläche werden durch die Elementkonzentrationen in der Legierung und durch den Elementeintrag von der Nickel-/Goldmetallisierung beeinflusst. In der Arbeit von Ho u. a. (2007) haben die Autoren ca. 40 Veröffentlichungen der letzten 20 Jahre zusammengefasst, siehe Tab. 2.1. In diesen wurden unterschiedlich zusammengesetzte SAC Legierungen auf Ni-, Ni(P)-, Ni/Au- und Ni(P)/Au-Oberflächen gelötet. Eines der Ergebnisse ist, dass das Silber keinen Einfluss auf die Bildung von Nickel-Zinn und Kupfer-Zinn-Phasen an der Grenzfläche hat, ganz im Gegensatz zu Kupfer. Geringe Kupfer-Konzentrationen in der SAC-Legierung genügen, um die Phasen an der Grenzfläche zu verändern. Sobald Kupfer verfügbar ist, wird Kupfer in die Ni-Sn-Phase (Ni_3Sn_4) an der Grenzfläche eingebaut. In weiterer Konsequenz bildet sich spätestens ab einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Kupfer im Lotvolumen eine Cu-Sn-Phase (Cu_5Sn_6) mit etwas Nickel an der Grenzfläche. Geringe Legierungsabweichungen (± 2 Gew.-%) können daher zu unterschiedlichem Phasenwachstum an der Grenzfläche führen.

Laurila u. Vuorinen (2009) konnten dennoch einen Einfluss des Silbers bei Kupfergehalten von unter 0,5 Gew.-% nachweisen. Sie haben herausgefunden, dass je höher der Silberanteil ist (bis 10 Gew.-%), ein umso geringerer Kupfergehalt erforderlich ist, damit sich die Phase Cu_5Sn_6 an der Grenzfläche ausbildet.

Durch die Padmetallisierung wird in die Lötverbindung auch Gold hinzu geführt. Durch das Gold sinkt der Schmelzpunkt der Lötverbindung (Huh u. a., 2002; Park u. a., 2003). Abhängig davon wie viel Gold zugeführt wird, bestimmt durch die Dicke der Goldschicht, kann es sich vollständig lösen und es kommt zur Phasenbildung von AuSn_4 . Die Löslichkeit von Gold in SAC-Legierungen liegt bei etwa 0,2 Gew.-%, (Vnuk u. a., 1981; Park u. a., 2003). Man weiß durch die Erfahrung mit Zinn-Blei-Legierungen, dass es mit Bildung der Phase AuSn_4 (Goldgehalte von 3-5 Gew.-%) zu einer Versprödung und damit zur Schwächung der Lötstelle kommt (Klein Wassnik u. Wassink, 1991; Mei u. a., 1998; Vianco, 1999). Außer Park u. a. (2003) hat sich bisher kaum jemand damit auseinandergesetzt,

Cu (wt.%)	Ag (wt.%)	Sn (wt.%)	Base metal	Intermetallic(s)	References
0.0	3.5–3.9	Balance	Ni and Ni(P) Au/Ni and Au/Ni(P)	Ni ₃ Sn ₄ Ni ₃ Sn ₄	[26, 74–77] [20, 22, 23, 25, 28, 31, 78–85]
0.1	0	Balance	Ni	Ni ₃ Sn ₄	[86]
0.2	0–3.9	Balance	Ni and Ni(P)	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	[32, 73, 75, 87, 88]
0.3	0–3.0	Balance	Ni	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄	[86, 89]
0.4	0–3.9	Balance	Ni Au/Ni(P)	(Ni,Cu) ₃ Sn ₄ /(Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Ni,Cu) ₃ Sn ₄ /(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[75, 87–91] [33]
0.5	1.0–4.0	Balance	Ni and Ni(P) Au/Ni and Au/Ni(P) Ni and Ni(P) Au/Ni and Au/Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Ni,Cu) ₃ Sn ₄ /(Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Ni,Cu) ₃ Sn ₄ /(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[89–91] [21, 25, 34, 82, 83, 85, 92] [32, 75, 88] [21, 28, 81, 93]
0.6	0–3.9	Balance	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[73, 75, 88–91]
0.7	0–3.8	Balance	Ni and Ni(P) Au/Ni and Au/Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[27, 32, 75, 86, 87, 94, 95] [19, 28, 30, 96–101]
0.75	3.5	Balance	Au/Ni and Au/Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[102]
0.8	0–3.9	Balance	Ni and Ni(P) Au/Ni and Au/Ni(P)	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[22, 23, 81, 102] [75, 88]
0.9	0	Balance	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[25]
1.0	3.5–3.9	Balance	Ni and Ni(P) Au/Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[86] [32, 75, 87] [103]
1.5	0	Balance	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[86]
1.7	4.7	Balance	Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[103]
3.0	0–3.9	Balance	Ni Au/Ni	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅ (Cu,Ni) ₆ Sn ₅	[75, 94] [100]

Tab. 2.1.: Literatúrauswertung zu Nickel-Zinn und Kupfer-Zinn-Phasen an der Grenzfläche der Lötverbindung Ho u. a. (2007)

welche Verbindungen das Gold eingeht und welchen Effekt es auf die Lötverbindungen mit SAC hat. Einige Autoren (Lee u. Li, 2001; Shiao u. a., 2002; Li u. a., 2002; Scheel u. a., 2009) berichten, dass sie geringe Goldkonzentrationen in den Grenzflächenphasen, nach dem Löten und nach Alterung, finden, ohne dem weiter nachzugehen. Sie beschrieben diese Phase als quarternäre Phase (Cu, Ni, Au)₆Sn₅. Park u. a. (2003) konnten durch Goldzugaben zur Legierung von mehr als 0,25 Gew.-%, eine Morphologieänderung der Grenzflächenphase (Cu, Au)₆Sn₅ feststellen. Goldzugaben von bis zu 5 Gew.-% begünstigten das Wachstum von plattigen Ag₃Sn-Phasen, die nachteilig für die Stabilität der Lötverbindung sind, da sie eine Kerbwirkung haben. Die Lötverbindung reißt schneller. Strukturell werden die Phasen im Gefüge und an der Grenzfläche einerseits von der Abkühlgeschwindigkeit und andererseits vom Volumen beeinflusst. Ziel ist es, in einer Lötstelle ein möglichst feinkörniges Gefüge auszubilden, das heißt bevorzugt ein eutektisches Gefüge (Erstarrung bei eutektischer Zusammensetzung der Legierung). Dies ist in der Metallurgie als feinkristallines Gefüge mit schicht- oder lamellenförmiger Struktur definiert. Darüber hinaus sollten große Phasenausscheidungen im Gefüge vermieden bzw. möglichst klein sein. Beeinflussen kann man diesen Umstand unter anderem durch die Abkühlgeschwindigkeit. Einige wenige Gruppen haben sich bisher mit dem Einfluss der Abkühlungsrate auf die Mikrostruktur von SAC-Löten beschäftigt. Diese sind Noguchi u. a. (2001), Kang u. a. (2003), Kang u. a. (2004), Hu u. a. (2005), Müller (2014), Müller u. a. (2006), Müller u. a. (2007). Überwiegend wurden nur die Legierungen selbst (ohne Baustein/Leiterplatte) untersucht. Die von den Autoren erzielten Abkühlraten sind in

Tab. 2.2 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass nur wenige mit Abkühlraten von mehr als 1-2 °C/s gearbeitet haben, die höchste Abkühlrate betrug 30,5 °C/s.

Literatur	Abkühlrate in °C/s	Lotlegierung
(Noguchi u. a., 2001)	0,2; 0,8; 1,0; 1,6; 10,0	SnAg3,5; SnAg2,5Cu0,8
(Kang u. a., 2003)	0,6; 1,2	SnAg3,8Cu0,7; SnAg3,4Cu0,9; SnAg3,0Cu0,9; SnAg2,5Cu0,9; SnAg2,0Cu0,9
(Kang u. a., 2004)	0,5; 1,7	SnAg3,0Cu0,5; SnAg1,0Cu0,9
(LaLonde u. a., 2004)	0,35-3,0	SnAg3,8Cu0,7
(Hu u. a., 2005)	1,5; 14,0; 30,5	SnAg3,0Cu0,5
(Müller u. a., 2006)	0,005; 0,6	SnAg3,8Cu0,7; SnAg3,5Cu0,4; SnAg3,0Cu0,5; SnAg3,0Cu1,5
(Müller u. a., 2007)	0,1; 1,1; 10,9	SnAg3,8Cu0,7; SnAg3,0Cu0,5; SnAg3,5
(Darveaux u. a., 2010)	0,6-3,9	SnAg3,5; SnAg3,0Cu0,5

Tab. 2.2.: Abkühlraten von SAC-Loten (Literaturlauswertung)

Mit einer höheren Abkühlrate kommt es zu einer feinkörnigeren Gefügeausbildung. Dies ist unabhängig davon, ob nur die Lotlegierung allein oder in Kombination mit Pad und Chip erhitzt und abgekühlt wird. Hu u. a. (2005) hat nachgewiesen, dass die Abkühlrate einen signifikanten Effekt auf die sekundäre Dendritenarmbreite von β -Zinn hat, die auch ein Maß für die durchschnittliche Korngröße darstellt. Bei der Abkühlung von 30 °C/s entstehen keine sekundären Dendriten mehr. LaLonde u. a. (2004) berichten, dass unabhängig von der Abkühlrate (0,35-3,0 °C) nur bis zu 5 ± 2 Sn-Körner in einer SAC-Lötstelle entstehen (Lötvolumen $0,38 \mu\text{m}^3$).

Durch erhöhte Abkühlgeschwindigkeiten verschieben sich die Umwandlungstemperaturen zu niedrigeren Werten, da die Gleichgewichtsbedingungen nicht mehr erfüllt sind. Hier muss der Einfluss der Unterkühlung berücksichtigt werden. Unterkühlung bedeutet eine Temperaturunterschreitung unter die Solidustemperatur, durch welche es zur völligen Erstarrung der Lotschmelze kommt, siehe Kap. 5. Wird die Schmelze unterkühlt, wird der richtige Haltepunkt erst nach Unterschreiten der Erstarrungstemperatur erreicht. Das Ausmaß der Unterkühlung wird beeinflusst von der Legierungszusammensetzung, der Abkühlgeschwindigkeit und vom Volumen der Probe. In kleinen Volumen, wie die einer elektrischen Lötstelle, spielt dieser Umstand eine wesentliche Rolle. Eine langsamere Abkühlgeschwindigkeit bedeutet mehr Zeit für Wachstum von primären intermetallischen Phasen.

Gerade in SAC-Legierungen zeugen lange, die gesamte Lötstelle übergreifende, primäre

Phasen wie z.B. Ag_3Sn von einer großen Unterkühlung (Kang u. a., 2005).

Müller u. a. (2006) und Darveaux u. a. (2010) haben nachgewiesen, dass bei geringen Abkühlraten (0,005-3,9 °C/s) die Unterkühlung noch unabhängig von der Abkühlrate ist. Erstere haben Experimente an Legierungsmaterial verschiedener SAC-Legierungen durchgeführt und letztere haben Lötkekugeln (Durchmesser 890 μm) (Ball-Grid-Array-Baustein), die auf eine Kupferoberfläche gelötet wurden, untersucht. Nur bei einer sehr langsamen Abkühlung von 0,1 °C/s war die Unterkühlung deutlich geringer (Müller u. a., 2006).

Je nach dem, welche Legierung man auf welche Unterlage lötet, verändert sich die Zusammensetzung der Schmelze und mit dem Beginn der Kristallisation die Unterkühlung, da die Bildung bestimmter Phasen erleichtert wird (heterogene Keimbildung), siehe Kap. 5. Huang u. a. (2009) haben sich der Aufgabe angenommen und den Einfluss des Pads auf die Unterkühlung bei konstanter Abkühlrate von unterschiedlichen Legierungen allein und in Kombination mit einem Pad (Blech) untersucht. Unter Berücksichtigung der Legierungszusammensetzung konnten sie zeigen, dass zur Bildung der Phase Ni_3Sn_4 die geringste Unterkühlung benötigt wird; danach bildet sich in etwa gleich schnell Ag_3Sn und Cu_6Sn_5 . Erst zuletzt kristallisiert das $\beta\text{-Sn}$. Weil die Wärme schneller abgeführt werden kann, steigt mit geringer werdender Probengröße die Unterkühlung (Kinyanjui u. a., 2005; Kang u. a., 2007; Huang u. a., 2009; Zhou u. a., 2011), das heißt, dass auch das Lotvolumen in dieser Hinsicht betrachtet werden muss. Kang u. a. (2007) haben mit verschiedenen Volumina von Lotballs aus reinem Zinn experimentiert und festgestellt, dass die Unterkühlung eine inverse Proportionalität zum Lotvolumen aufweist. Arfaei u. a. (2011) haben verschieden große Lotvolumen auf verschieden große Pads gelötet. Dabei kam heraus, dass je kleiner das Pad und je größer das Lotvolumen, desto geringer ist tendenziell die Unterkühlung und umgekehrt.

Kinyanjui u. a. (2005), Müller u. a. (2007) haben eine Volumenabhängigkeit in Bezug auf die Mikrostruktur des Gefüges bewiesen. Je größer das Volumen desto größer ist das Gefüge. Bei einer Abkühlrate von 1 °C/s ermittelten Kinyanjui u. a. (2005) eine Abhängigkeit der mittleren Dendritenarmdicke von dem Lotvolumen. Mit steigendem Lotvolumen erhöht sich die Dendritenarmdicke. Zhou und Mitarbeiter (Zhou u. a., 2011) haben an Lotproben auf Kupfer gezeigt, dass mit kleiner werdendem Volumen und damit steigender Unterkühlung sich primäre Phasen wie z.B. Ag_3Sn bilden können.

Der Volumeneinfluss zeigt sich nicht nur im Gefüge im Innern der Lötstelle, sondern er hat auch einen Effekt auf die Ausbildung der Phasen an der Grenzfläche der Lötstelle. Mit Lötexperimenten von Reinzinn auf Kupfer haben Choi u. a. (2002) das Schichtdickenwachstum an der Grenzfläche untersucht. Sie stellten fest, dass je größer das Volumen in Bezug zur Kontaktfläche, desto langsamer wachsen die Phasen, bzw. je kleiner das Volumen desto größer werden die Schichtdicken, da das Zinn schneller mit Kupfer gesättigt ist (höhere Turbulenzen in einem kleinen Flüssigkeitsvolumen; $T = \text{konstant}$). Ho

u. a. (2007) haben Versuche mit verschiedenen großen SAC-Balls auf verschieden große Ni-Pads durchgeführt. Wie schon vorher erwähnt hat insbesondere das Kupfer einen Einfluss auf die Phasenbildung an der Grenzfläche. Fällt der Kupfergehalt unter ca. 0,3 Gew.-% wächst neben Cu_5Sn_6 die Phase Ni_3Sn_4 und es kann zum Ablösen der Grenzflächenphasen kommen. Abbildung 2.1 zeigt den Abfall des Kupfer-Gehaltes in Abhängigkeit vom Lotvolumen, (Scheel u. a., 2009).

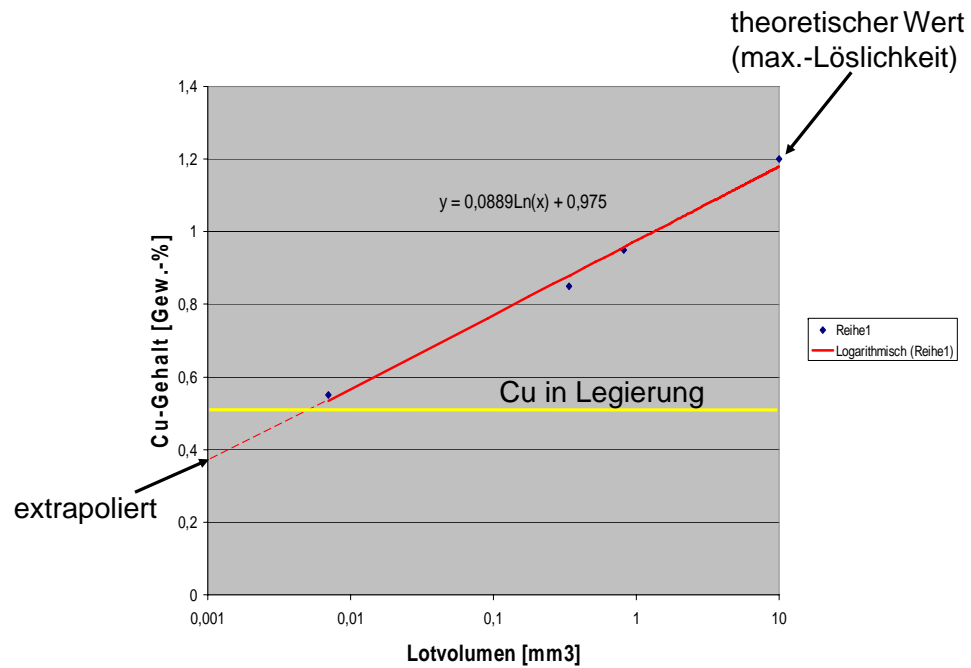


Abb. 2.1.: Kupferkonzentration im eutektischen Gefüge mit geringer werdendem Lotvolumen ($\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,5}$ auf Cu)

Lotlegierung	Unterlage	Schmelztemperatur während Heizens $T_1(^{\circ}\text{C})$	Max. Temperatur während des Kühlens $T_2(^{\circ}\text{C})$	Abkühlgeschwindigkeit ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	Unterkühlung ΔT (T_1-T_2) ($^{\circ}\text{C}$)	Probenmenge (mg)	Quelle
Sn	-	232,6	217,5	-	15,1	-	(Kang u. a., 2005)
Sn	Bulk	232,6	217,5	1; 0,3; 0,1; 0,03	25±10	1000	(Lehman u. a., 2004)
Sn	Bulk	231,5	172,1	0,1	59,4	1000	(Lehman u. a., 2003)
Sn	Bulk	231,5	152,8	1,0	78,7	1000	(Lehman u. a., 2003)
Sn	Bulk	-	-	1,0	60-80	1,67; 0,073; 0,007	(Kinyanjui u. a., 2005)
Sn	Bulk, Cu, Ni, Ag	-	-	-	34,7	5; 2,5; 0,5	(Huang u. a., 2009)
SnAg3,5Cu0,4	Bulk	217,0	-	0,005; 0,6	7±3	sehr groß	(Müller u. a., 2006)
SnAg3,0Cu0,5	Bulk	217,0	-	0,005; 0,6	7±3	sehr groß	(Müller u. a., 2006)
SnAg3,0Cu0,5	Cu	217,0	164,0	0,6-3,8	54,8±3	0,7	(Darveaux u. a., 2010)
SnAg3,0Cu0,5	Bulk, Cu	-	-	0,3	7-50,6	55,7; 278; 707	(Zhou u. a., 2011)
SnAg3,8Cu0,7	-	217,0	187,2	-	29,8	-	(Kang u. a., 2005)
SnAg3,8Cu0,7	Bulk	217,0	-	0,005; 0,6	7±3	sehr groß	(Müller u. a., 2006)
SnAg3,8Cu0,7	Bulk, Cu, Ni, Ag	-	-	-	18,4±4	5; 2,5; 0,5	(Huang u. a., 2009)
SnAg3,8Cu0,7	Bulk	216,9	-	-	28,6	11,6	(Kang u. a., 2003)
SnAg2,0Cu0,9	Bulk	216,9	-	-	29,3	11,6	(Kang u. a., 2003)
SnAg2,5Cu0,9	Bulk	216,8	-	-	34,3	11,6	(Kang u. a., 2003)
SnAg2,6Cu0,9	Bulk	217,0	182,3	0,1	34,7	1000	(Lehman u. a., 2003)
SnAg2,6Cu0,9	Bulk	217,0	162,5	1,0	54,5	1000	(Lehman u. a., 2003)
SnAg3,0Cu0,9	Bulk	216,8	-	-	21,9	11,6	(Kang u. a., 2003)
SnAg3,4Cu0,9	Bulk	217,0	-	-	18,0	11,6	(Kang u. a., 2003)
SnAg3,5Cu0,9	Bulk	216,0	185,6	0,1	30,4	1000	(Lehman u. a., 2003)
SnAg3,5Cu0,9	Bulk	216,0	182,0	1,0	34,0	1000	(Lehman u. a., 2003)
SnAg3,5Cu0,9	Bulk	-	-	1,0	35-65	1,67; 0,073; 0,007	(Kinyanjui u. a., 2005)

Tab. 2.3.: Unterkühlungswerte von SAC-Legierungen (Literaturauswertung)

3. Aufgabenstellung

Wie in Kap. 1 gezeigt, sind die intermetallischen Grenzphasen zwischen Lot und Pad- oder Bausteinmetallisierung eminent wichtig für die Haftung vom Lot auf der entsprechenden Metallisierung und damit für die Zuverlässigkeit der Lötverbindung. Der Fokus dieser Arbeit liegt deshalb in der Charakterisierung dieser Grenzflächenphasen für das technisch relevante Lotsystem Zinn/Silber/Kupfer (SAC) auf einer gängigen Padmetallisierung Cu/Ni/Au mit folgenden Parametern:

- Silber- und Kupfergehalt des Lotes (untereutektische, eutektische und übereutektische Legierungen)
- Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Phasenbildung (Unterkühlung; Erzeugung von Ungleichgewichts- und Gleichgewichtsphasen)
- Lotvolumen (Einfluß auf die Unterkühlung; Einfluß auf die Löslichkeit der Padmetallisierungselemente)
- Einbau von Gold in binäre intermetallische Sn-Phasen

Folgende Parametervarianten wurden deshalb bearbeitet:

- Abkühlgeschwindigkeiten werden über vier Dekaden variiert (0,1 °C/s, 5 °C/s, 470 °C/s), um Ungleichgewichte in den Phasen zu erzeugen. Damit liegt die größte Abkühlgeschwindigkeit um den Faktor 15 höher als die größte bisher in der Literatur erwähnte, um tendenzielle Effekte überhaupt wahrnehmen zu können.
- Variation des Lotvolumen über drei Dekaden (0,05 mm³, 1,3 mm³, 31 mm³) bei einem häufig in der Praxis verwendeten Lotvolumen-/Padflächen-Verhältnis von 0,4, um den Größeneinfluss auf die Phasenbildung, auch in Verbindung Unterkühlung, zu untersuchen. Dieser Bereich deckt die industriell gängigsten Lotvolumina ab.
- Verwendung einer 400 nm dicken Goldschicht auf dem Cu/Ni-Pad zur Erzeugung von mit Gold übersättigten intermetallischen Phasen (Standardschichtdicke 100 nm).
- Temperatur-Wechselbelastung (-40/150°C, 2000 Zyklen) für die schnell abgekühlten Proben, um ungleichgewichtige Phasen, d. h. Phasen nach extrem schneller Abkühlung, in den Gleichgewichtszustand zu überführen (Gold diffundiert aus den ternären intermetallischen Ungleichgewichtsphasen).

Diese Arbeit dient zum grundsätzlichen Verständnis, wie sich die o. g. Parameter bei der Bildung der intermetallischen Grenzphasen gegenseitig beeinflussen und bildet damit eine wichtige Basis für die Beurteilung der Zuverlässigkeit von Lotstellen und die Planung weiterer, in Zukunft notwendiger Untersuchungen.

4. Lot Systeme und ihre Phasen

4.1. Elemente und ihre Kennwerte

In der vorliegenden Arbeit spielt eine begrenzte Anzahl von Elementen eine Rolle, die miteinander unter Bildung von intermetallischen Phasen in Beziehung treten: Zinn, Silber, Kupfer, Nickel und Gold (Abb. 4.1).

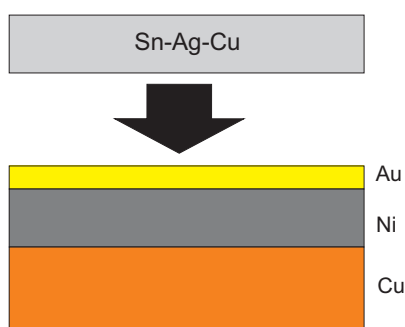


Abb. 4.1.: Prinzipieller Aufbau der Lötprobe

Die für diese Arbeit wichtigsten Kennwerte und Parameter der vorgenannten Elemente sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. In dieser Tabelle ist veranschaulicht, dass diese Elemente sich z.B. in Atomradius und Gitterstruktur teilweise nur wenig unterscheiden. Dies spielt bei der Phasenbildung und im Austausch der Elemente eine wesentliche Rolle. Neben den wichtigsten Kennwerten wird im Folgenden auch auf die funktionelle Bedeutung der Elemente in einer Lötprobe eingegangen.

- Zinn

Beim Weichlöten wird Zinn aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes von 232°C bevorzugt eingesetzt. Von Zinn existieren zwei Modifikationen: nichtmetallisches, graues Zinn (α -Sn, kubisch) und metallisches, weißes Zinn (β -Sn, tetragonal). Nur das β -Sn tritt in den Lötverbindungen auf. Die zweite Modifikation (α -Zinn) ist unter 13°C stabil. Die Umwandlung von β -Sn in α -Sn verläuft sehr träge und benötigt eine starke Unterkühlung. Die anderen Elemente bilden alle intermetallischen Phasen mit Zinn. Details dazu siehe Kapitel 4.2.

	Gold Au	Kupfer Cu	Nickel Ni	Silber Ag	Zinn Sn
Atomradius [Å]	1.44	1.28	1.24	1.44	1.62
Kristallstruktur	kfz	kfz	kfz	kfz	t
Schmelztemperatur[°C]	1.064	1.083	1.455	960	232
Wärmeausdehnungskoeffizient α [10^{-6}K^{-1}]	14,2	16,8	13,1	18,7	32,24
Wärmeleitfähigkeit λ w/mK	298	402	58,6	422	64,9
Dichte [g/cm ³]	19,3	8,9	8,9	10,5	7,3

Tab. 4.1.: Physikalische Kennwerte der verwendeten Elemente

- Gold

Gold ist ein gut plastisch verformbares Metall und hat eine hohe Leitfähigkeit. Es kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter. In Lötverbindungen wird Gold als Oxidationsschutz als 100 nm-dicke Schicht auf Nickel aufgebracht. Hauptsächlich verbessert es die Benetzung des Lotes mit der Leiterplattenmetallisierung. Gold bildet im Sn-Au System bei 70 Gew.% Zinn die η -Phase AuSn_4 . Diese Phase tritt in den Lötverbindungen auf.

- Kupfer

Besondere Eigenschaften des Kupfers sind seine hohe Bruchdehnung und die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Da es auch leicht galvanisch verarbeitet werden kann, wird es zur Verdrahtung und zum Padaufbau in Leiterplatten benutzt. Darüber hinaus erhöht ein geringer Kupferanteil in einer Legierung die Festigkeit der Lötverbindung (Mischkristallhärtung). Weiterhin bildet Kupfer mit Zinn und Nickel intermetallische Phasen, siehe Kapitel 1 und 4.2. In den Lötverbindungen tritt dann die γ -Phase Cu_6Sn_5 neben β -Sn auf. Im Schutze der Grenzschicht aus Cu_6Sn_5 kann sich während des Betriebes die ϵ -Phase Cu_3Sn bilden. Diese Phase Cu_3Sn hat einen anderen Wärmeausdehnungskoeffizient (Abb. 1.5). Dadurch kann es zu thermisch bedingten Spannungen an der Grenzfläche kommen, die letztendlich zum Riß führen kann.

- Nickel

Nickel ist sehr korrosionsbeständig gegen Seewasser, Luft und Alkalien. In der Leiterplattentechnik wird Nickel als Diffusionssperre für Kupfer in das Zinn auf die Pads abgedruckt. Sofern Nickel nicht von vornherein in einer Legierung vorhanden ist, kann es sich durch den Umschmelzprozess in der Lotlegierung lösen. Mit Zinn bildet Nickel die δ -Phase Ni_3Sn_4 . Diese Phase tritt in den Lötverbindungen vor allem an der Grenzfläche mit einem Nickel-/Goldpad auf.

- Silber

Silber ist ein weiches, dehnbares Metall. Es besitzt die höchste thermische und elektrische Leitfähigkeit aller Metalle. In SAC-Lotlegierungen wird es in Mengen von bis zu 4 Gew.% zugegeben, um den Schmelzpunkt zu senken. Darüber hinaus erhöht es die Festigkeit der Lötstelle (Scheel u. a., 2009) durch die Bildung der Phase ϵ -Phase Ag_3Sn . Denn dadurch entsteht ein Eutektikum dieser beiden Elemente bei 3,5 Gew.% Silber in Zinn sowie eine Mischkristallhärtung.

4.2. Zustandsdiagramme

4.2.1. Grundlagen

Zustandsdiagramme geben an, welche Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, Temperatur und konstantem Druck im Gleichgewicht vorliegen. Im Gegensatz zu den meisten Zustandsdiagrammen in der Geologie werden hier reine Elemente als Komponenten verwendet, da es sich um rein metallische Phasen handelt.

Dass in einem thermodynamischen Gleichgewicht nicht beliebig viele verschiedene Phasen nebeneinander vorliegen können, erklärt die Gibbssche Phasenregel für heterogene Systeme. Für Feststoffe und bei $p_{const.}$ lautet sie allgemein:

$$F = n + 1 - P$$

wobei F für die Anzahl der Freiheitsgrade steht, d.h. F bezeichnet die Zahl der veränderlichen Variablen, ohne dass sich die Anzahl der vorhandenen Phasen ändert. n ist die Zahl der im System enthaltenen unabhängigen Komponenten, P bezeichnet die Anzahl der vorliegenden Phasen. Die Zahl 1 steht für die Temperatur. Stehen in einem Zweiphasensystem zwei Aggregatzustände (z.B. fest und flüssig) im Gleichgewicht, dann reduziert sich die Zahl der Freiheitsgrade auf 1. Im Zustandsdiagramm wird dieser eine Freiheitsgrad durch eine Koexistenzlinie dargestellt; nur noch Temperatur und Konzentration sind frei wählbar. Existieren gleichzeitig drei Phasen bei einer genau festgelegten Temperatur und Konzentration, besteht kein Freiheitsgrad. Dieser Punkt in einem Zweistoffsystem wird Tripelpunkt genannt. Zum näheren Verständnis der Wechselwirkungen der Elemente in den verwendeten Lötverbindungen werden die wichtigsten ternären Zustandsdiagramme im Folgenden näher erläutert. Die binären Systeme wurden bereits in Kapitel 1 erklärt.

Im Mehrstoffsystem der Lötstelle interagieren alle Elemente miteinander. Nachgewiesenermaßen entstehen ternäre und quarternäre Phasen. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle auch die bekannten Dreistoffsysteme betrachtet.

4.2.2. Ag-Cu-Sn

Das Silber-Kupfer-Zinn Zustandsdiagramm (Petzow u. Effenberg, 1988) zeigt die Abbildung 4.2. Die verwendeten Lotlegierungen, dargestellt als rote Punkte, bestehen überwiegend aus Zinn, mit geringen Zugaben von Silber (1 und 5 Gew.%) und Kupfer (0,5; 0,9; 1,2 Gew.%), siehe Kapitel 7.2. Damit ist vor allem die zinnreiche Ecke des Zustandsdiagramms von Bedeutung. In Tabelle 4.3 sind die relevanten Reaktionen dargestellt. e_4 und e_5 bezeichnen die binären Eutektika zwischen Sn-Ag (e_4) und Sn-Cu (e_5). Bei Punkt U_7 findet eine Übergangsreaktion statt, siehe Tabelle 4.2. In der Darstellung fehlt das ternäre Eutektikum, hier bezeichnet als E_4 . Nach den theoretischen Berechnungen von Moon u. a. (2000) liegt es bei einer Temperatur von 217°C mit einer Zusammensetzung von circa 3,5 Gew.% Silber und 0,9 Gew.% Kupfer (Abb. 4.4). Die ternäre Reaktion E_5 kann aus Skalgründen in Abb. 4.2 nicht dargestellt werden. Bei dieser Reaktion handelt es sich vor allem um den Phasenübergang von η - Cu_6Sn_5 zu η' - Cu_6Sn_5 .

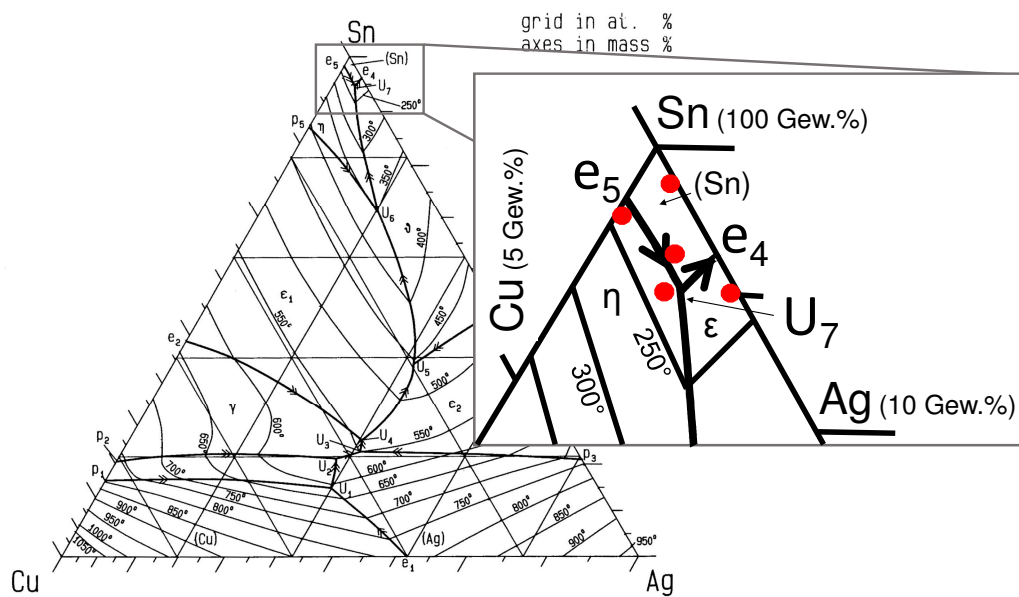


Abb. 4.2.: Ausschnitt der zinnreichen Ecke des ternären Ag-Cu-Sn Zustandsdiagramms (verändert aus Petzow u. Effenberg (1988)). Die roten Punkte stellen die ausgewählten Versuchslegierungen dar.

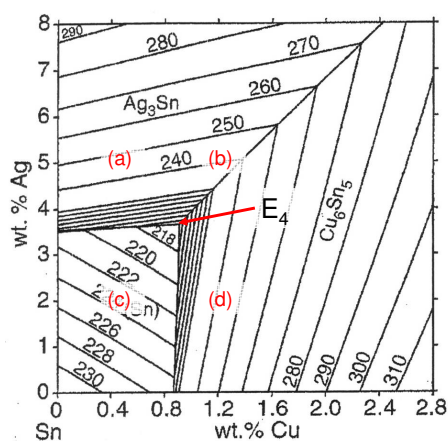


Abb. 4.3.: Sn-Ag-Cu Zustandsdiagramm

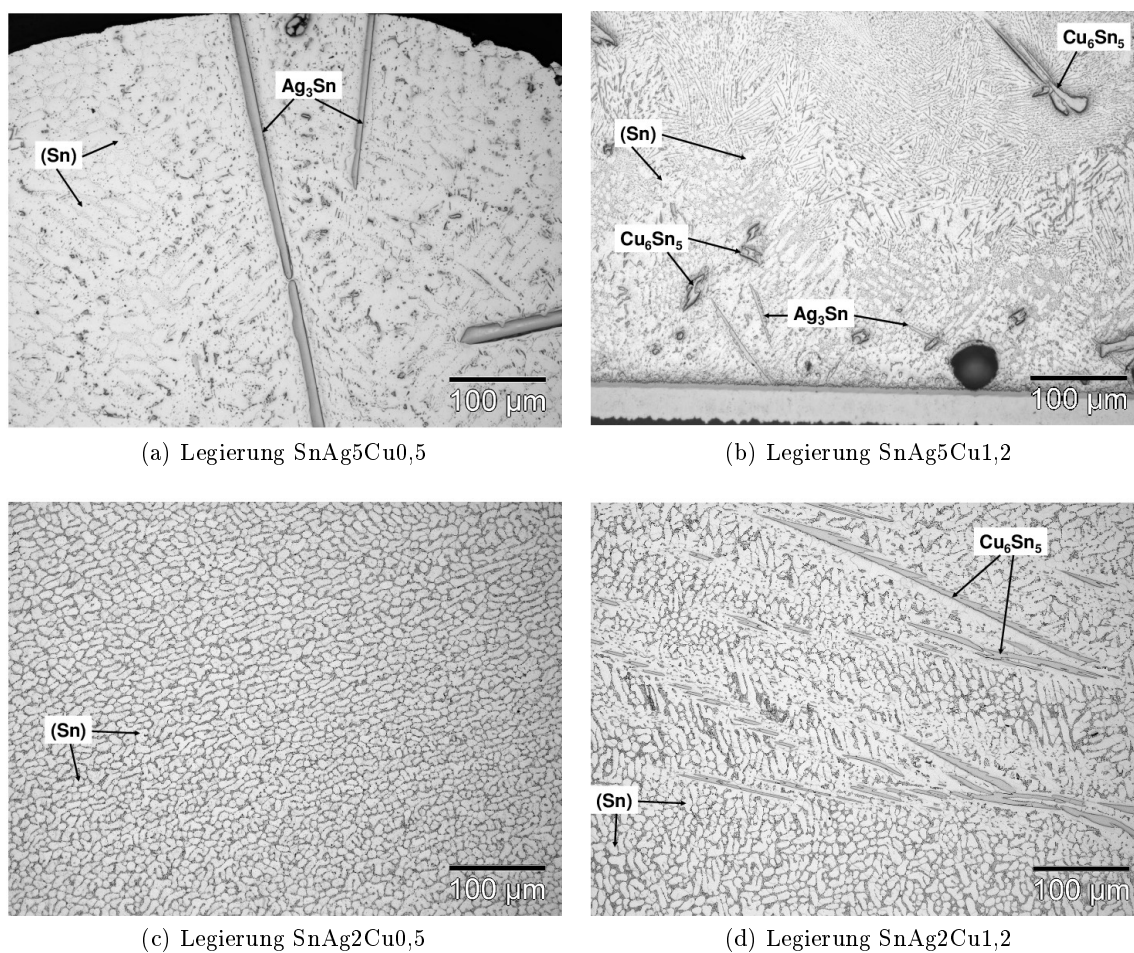


Abb. 4.4.: a) Ausschnitt der zinnreichen Ecke des ternären Sn-Ag-Cu Zustandsdiagramms. In diesem sind verschiedene Legierungszusammensetzungen markiert, deren Gefügeausbildungen in a) - d) gezeigt werden. Es sind auflichtmikroskopische Aufnahmen von Legierungen der angegebenen Zusammensetzungen.

T/°C	Reaktionstyp	Phasen
227	e ₅	$L \rightleftharpoons \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$
225	U ₇	$L + \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 \rightleftharpoons \epsilon\text{-Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$
221	e ₄	$L \rightleftharpoons \epsilon\text{-Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$
217	E ₄	$L \rightleftharpoons \epsilon\text{-Ag}_3\text{Sn} + \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$
150	E ₅	$\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 \rightleftharpoons \epsilon\text{-Ag}_3\text{Sn} + \eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$

Tab. 4.2.: Relevante Reaktionen im ternären Ag-Cu-Sn-System

Das berechnete Zustandsdiagramm in Abb. 4.3 (Isothermalen Darstellung) von Moon u. a. (2000) zeigt den zinnreichen Bereich vergrößert. Im Gleichgewicht setzt sich das Gefüge aus β -Zinn sowie Ag_3Sn - und Cu_6Sn_5 -Phasen zusammen. Das nach einer Erstarrung bestehende Gefüge einer realen Lötverbindung aus einer eutektischen Sn-Ag-Cu Legierung besteht dann aus Zinndendriten, zwischen denen netzartig kleine Ag_3Sn - und Cu_6Sn_5 -Phasen liegen. Bei Legierungen mit mehr als 3,5 Gew.% Silber und weniger als 0,9 Gew.% Kupfer bilden sich neben den primären β -Zinndendriten primäre Ag_3Sn -Phasen aus (Abb. 4.4(a)). Bei Legierungen mit weniger als 3,5 Gew.% Silber und mehr als 0,9 Gew.% Kupfer bilden sich neben den primären β -Zinndendriten primäre Cu_6Sn_5 -Phasen aus (Abb. 4.4(d)). Liegen die Silbergehalte über 3,5 Gew.% und die Kupfergehalte über 0,9 Gew.% scheiden sich beide primäre Phasen Ag_3Sn und Cu_6Sn_5 neben den β -Zinndendriten aus (Abb. 4.4(b)). Die Restschmelze erstarrt immer eutektisch.

4.2.3. Au-Cu-Sn

In diesem Zustandsdiagramm aus Effenberg u. a. (1988) ist der Bereich mit über 90 Gew.% Zinn relevant, da speziell der Einfluss von Gold auf die Bildung von mehrerelementigen Phasen betrachtet werden soll (Abb. 4.5). In Tabelle 4.2 sind die in diesem Bereich wichtigen Reaktionen zusammengefasst. Die Eutektika e₃ und e₄ bezeichnen die binären eutektischen Reaktionen zwischen Sn-Cu (e₃) und Sn-Au (e₄). Bei 211°C gibt es ein ternäres Eutektikum. Die Löslichkeit von Gold in Zinn beträgt circa 0,2-0,25 Gew.% bei Raumtemperatur (Vnuk u. a., 1981; Park u. a., 2003). Wird diese Löslichkeit überschritten, kommt es bei einem Zinn-Gehalt von 89 Gew.% zu einem binären Eutektikum (e₄), Detailansicht in Abb. 1.7. Neben β -Sn Kristallen bildet sich die Phase η -AuSn₄. Diese Phase kann in den Lötverbindungen in der Matrix auftreten, wenn auf eine NiAu-Oberfläche gelötet wird. AuSn₄ hat eine orthorhombische Struktur (Hansen u. Anderko, 1985).

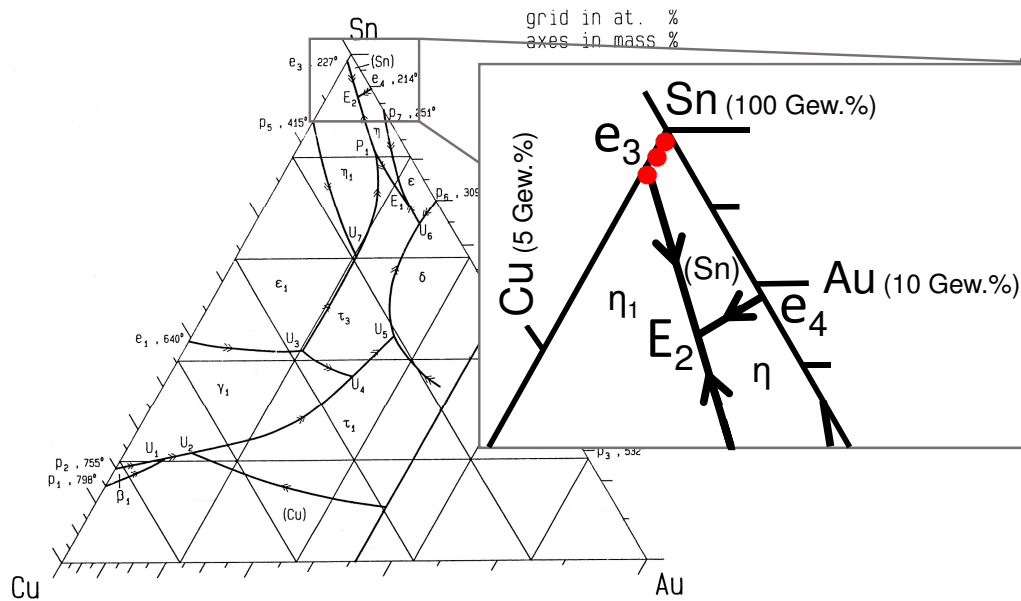


Abb. 4.5.: Ausschnitt der Zinn-reichen Ecke des ternären Au-Cu-Sn-Diagramms, (verändert aus Effenberg u. a. (1988)). Die roten Punkte markieren die Versuchslegierungen, die sich hier teilweise überlappen.

T/°C	Reaktionstyp	Phasen
227	e ₃	$L \rightleftharpoons \eta_1\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$
217	e ₄	$L \rightleftharpoons \eta\text{-AuSn}_4 + \beta\text{-Sn}$
211	E ₂	$L \rightleftharpoons \beta\text{-Sn} + \eta\text{-AuSn}_4 + \eta_1\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$

Tab. 4.3.: Reaktionsschema von Au-Cu-Sn

4.2.4. Cu-Ni-Sn

Das Zustandsdiagramm nach Villars u. a. (1997) ist vor allem für die Reaktion des Lotes mit den Metallisierungen von Bedeutung (Abb. 4.6). Die wichtigen Reaktionstypen im zinnreichen Teil sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Beim binären Eutektikum e₁₀

T/°C	Reaktionstyp	Phasen
231	e ₁₀	$L \rightleftharpoons \pi\text{-Ni}_3\text{Sn}_4 + \beta\text{-Sn}$
227	e ₁₁	$L \rightleftharpoons \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$
	U ₃	$L + \pi\text{-Ni}_3\text{Sn}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Sn} + \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$

Tab. 4.4.: Reaktionsschema von Cu-Ni-Sn

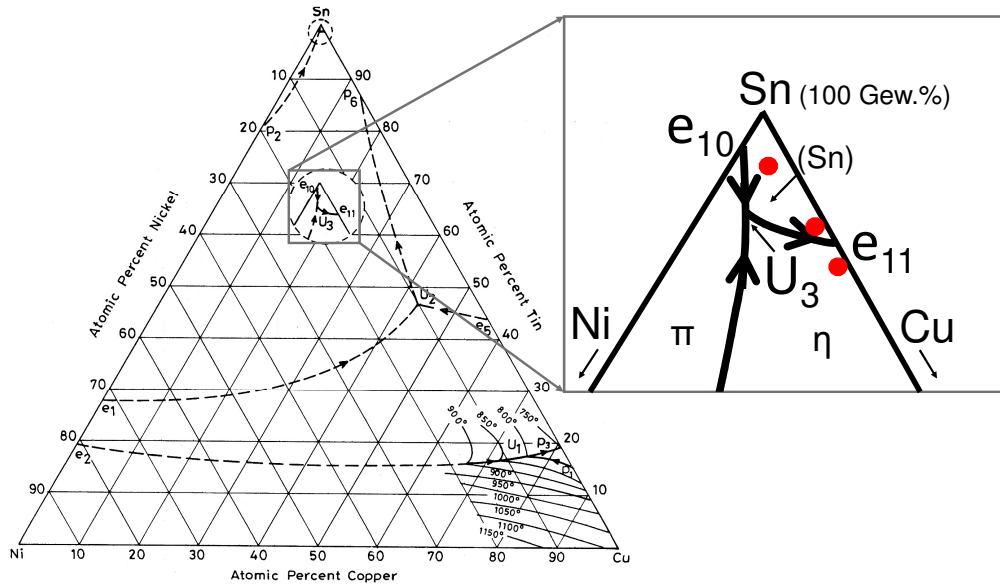


Abb. 4.6.: Ternäres Cu-Ni-Sn Diagramm. Die roten Punkte markieren die Lage der Versuchslegierungen, die sich hier teilweise überlappen.

entsteht bei einem Nickel Gehalt von über 0,2 Gew.% Nickel die δ -Phase Ni_3Sn_4 und β -Sn, siehe binäres Zustandsdiagramm in Abb. 1.6. Ni_3Sn_4 ist monoklin und kristallisiert ähnlich der CoSn-Typ (B35) Struktur (Hansen u. Anderko, 1985). Diese Phase tritt an der Grenzfläche zwischen Lot und Nickelmetallisierung auf.

Zwischen Kupfer und Zinn bildet sich ab einem Kupfergehalt von 0,7 Gew.% in Zinn die Phase Cu_6Sn_5 , siehe dazu das binäre Zustandsdiagramm (Abb. 1.3). Cu_6Sn_5 ist die η' -Phase mit einer NiAs (B8) Überstruktur (pseudo-hexagonal). Diese Phase tritt im Gefüge der Lötverbindung selbst und auch an der Grenzfläche zum Substrat auf.

4.3. Quarternäre Phasen

Nickel, Kupfer und Gold können sich gegenseitig austauschen, so dass Mischphasen entstehen können. Diese sind in der Literatur teilweise dokumentiert, siehe Kapitel 2. Es sind folgende Mischphasen möglich:

- $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$
- $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$
- $(\text{Cu},\text{Ni},\text{Au})_6\text{Sn}_5$

- $(\text{Au,Cu})\text{Sn}_4$
- $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$
- $(\text{Au,Cu,Ni})\text{Sn}_4$

Inwieweit diese Phasen auftreten, wird im Laufe der Arbeit diskutiert. Aufgrund des Gleichgewichtszustandes in den ternären Diagrammen erscheinen die mehrelementigen Phasen nicht.

4.4. Intermetallische Phasen

In der Praxis haben die intermetallischen Phasen durch Größe, Menge, Form und Zusammensetzung einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und damit auch auf die Lebensdauer der Lötstelle. Anhand der Zustandsdiagramme in den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass zwischen den Elementen binäre und ternäre Phasen und auch quarternäre Phasen auftreten, zum Beispiel Cu_6Sn_5 , $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ oder $(\text{Cu,Ni,Au})_6\text{Sn}_5$. Bei diesen Phasen handelt es sich um intermetallische Phasen. Aus diesem Grund soll der Begriff „intermetallische Phase“ kurz erklärt werden und auf deren Besonderheiten eingegangen werden.

4.4.1. Definition der intermetallischen Phasen

Eine intermetallische Verbindung ist, nach Definition, eine stöchiometrisch scharf zusammengesetzte Substanz aus metallischen Elementen. In Verbindungen zwischen Metallen ist das Gesetz der konstanten Proportionen aber häufig nicht erfüllt, das heißt die Zusammensetzung kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die Stöchiometrie in den intermetallischen Verbindungen entsteht nicht aufgrund der chemischen Wertigkeit der Bindungspartner, sondern meist aufgrund der geometrischen Anordnung der Bausteine im Gitter. Aus diesem Grund wird oft der Begriff „intermetallische Verbindung“ vermieden und stattdessen die Bezeichnung „intermetallische Phase“ verwendet. Der Begriff „intermetallische Phase“ ist eine neutrale Bezeichnung im Sinne der Thermodynamik, bei der eine Phasenbreite zulässig ist, das heißt dass ihre Zusammensetzung um die ideale Zusammensetzung mehr oder weniger stark schwanken kann (Böhm, 1968).

Je nach Stellung der Metallgruppen im Periodensystem kann man verschiedene Kombinationen von intermetallischen Verbindungstypen abgrenzen. Entscheidend für eine Verbindungsbildung sind die Valenzelektronenkonzentration, die Elektronegativität und die Atomradien der einzelnen Elemente. Nach Riedel (1999) kann man die Metalle in drei Gruppen aufteilen (Tab. 4.5). Die Gruppe T1 repräsentiert die typischen Metalle der Hauptgruppen. T2 steht für die Metalle der Nebengruppen. Zuletzt folgt die B-Gruppe

Echte Metalle											Weniger typische Metalle			
T1		T2									B			
Li	Be													
Na	Mg										(Al)			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Ga	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

Tab. 4.5.: Einteilung der Metalle (Riedel, 1999)

mit den weniger typischen Metallen. Durch diese Einteilung der Metalle ist es möglich eine Klassifikation der intermetallischen Phasen vorzunehmen. Tabelle 4.6 zeigt eine schematische Darstellung dieser Klassifikation:

Metallgruppe	T1	T2	B
T1	Mischkristalle Überstrukturen		Zintl-Phasen
T2	Laves-Phasen		Hume-Rothery-Phasen
B	-	-	Mischkristalle

Tab. 4.6.: Schematische Klassifikation der intermetallischen Phasen (Riedel, 1999)

Aufgrund der Metallkombinationen in der vorliegenden Arbeit sind verschiedene Typen intermetallischer Phasen zu erwarten. Auf die Klassifikation der intermetallischen Phasengruppen wird nachfolgend kurz eingegangen.

4.4.2. Laves-Phasen

Laves-Phasen treten sehr häufig auf und werden vor allem von Elementen der beiden T-Gruppen gebildet. Im Gegensatz zu anderen intermetallischen Verbindungen, bei denen die elektrochemischen Faktoren, beziehungsweise die Valenzelektronenkonzentration, von Bedeutung sind, spielt hier das Verhältnis der Atomradien der Elemente eine entscheidende Rolle. Das Verhältnis der Radien von r_{T1}/r_B liegt bei 1,22. Die Bindungsart ist rein metallisch ohne Tendenzen zur Atom- oder Ionenbindung. Laves-Phasen haben in der Regel eine stöchiometrische Zusammensetzung. Sie sind dicht gepackte Strukturen mit folgenden Strukturtypen: $MgCu_2$ -, $MgNi_2$ - und $MgZn_2$ (Böhm, 1968; Kleber, 1983; Müller, 1996; Riedel, 1999).

4.4.3. Zintl-Phasen

Zintl-Phasen sind Phasen, die bei der Verbindung von echten Metallen der Gruppe T1 mit weniger typischen Metallen der Gruppe B entstehen. Die Stabilität dieser Phasen ist

umso größer, je elektropositiver das Metall (aus Gruppe T1) und je elektronegativer das Element (aus Gruppe B) (Böhm, 1968; Müller, 1996). Für die verwendeten Elemente in der Lotprobe dieser Arbeit spielen die Zintl-Phasen keine Rolle.

4.4.4. Hume-Rothery-Phasen

Den strukturbestimmenden Einfluss bildet hier die Konzentration der Valenzelektronenzahl der Metalle. Die „Regel von Hume-Rothery“ zeigt, dass die weite Verbreitung der β -, γ -, ϵ -Phasen durch das Verhältnis der Zahl der Elektronen zu Zahl der Atome 3 : 3, 21 : 13 und 7 : 4 charakterisiert werden können. Für diese Phasen gilt in der Regel ein Elektron-Atom-Verhältnis von unter 1,70 für γ -Phasen und zwischen 1,48 - 1,73 für β - und ϵ -Phasen. Mögliche Strukturen, die auftreten können, sind der CsCl-Strukturtyp (auch β -Messingstruktur) oder ein komplizierter Strukturtyp mit 52 Atomen je Elementarzelle (γ -Messingstruktur) (Böhm, 1968; Kleber, 1983; Müller, 1996; Holleman u. a., 2007).

4.4.5. Mischkristalle und Überstrukturen

Elemente können sich in den Phasen austauschen und Mischkristalle bilden. Nach Holleman u. a. (2007) spielen dabei vorwiegend die Gleichheit des Formeltyps, der Gitterabstand und in den meisten Fällen der Strukturtyp eine wesentliche Rolle für die Mischkristallbildung (*Homöomorphie*). Die Wertigkeit und chemische Ähnlichkeit sind nur untergeordnet wichtig. Eine unbegrenzte Mischkristallbildung kann entstehen, wenn die Gitterabstände völlig oder praktisch gleich sind. Man spricht hier auch von einer festen Lösung. Sie tritt vor allem innerhalb der Gruppe T1 oder T2 auf. Sind die Gitterabstände größer (im Allgemeinen sind bei Zimmertemperatur Differenzen bis zu etwa 6% zulässig), kommt es zu mehr oder minder großen Mischungslücken. Bei einer „heterotypen Mischkristallbildung“ (*Heteromorphie*) zwingt eine Phase der anderen beim Einbau in sein Ionengitter ihren Strukturtyp auf (Holleman u. a., 2007). Die sich vertretenden Ionen müssen nicht immer rein statistisch auf das Gitter verteilt sein, sie können sich räumlich verteilt im Gitter anordnen. Das heißt, es kommt zur Bildung zweier stöchiometrischer Phasen, die nebeneinander stabil sind, die aber insgesamt einen Kristall beziehungsweise ein Riesenmolekül darstellen. Das Gesetz der konstanten Proportionen wird dennoch erfüllt, da es sich auf die Zusammensetzung des Moleküls bezieht, dessen stöchiometrische Zusammensetzung allein durch die Bedingung der Elektroneutralität bestimmt wird. Aus ungeordneten Mischkristallen können, abhängig von der Temperatur, Überstrukturen mit geordneten Atomanordnungen entstehen (Kleber, 1983; Müller, 1996; Riedel, 1999). Ein Beispiel für eine solche Phase mit einer Überstruktur ist die Phase η -Cu₆Sn₅.

5. Keimbildung und Gefügeausbildung in Abhängigkeit von der Unterkühlung

Die Ausbildung des Gefüges und der Phasen an der Grenzfläche zwischen Leiterplatte und Baustein hat einen wesentlichen Einfluss auf die Zuverlässigkeit einer Lötverbindung. Diese wird, neben der Legierungszusammensetzung, vor allem durch die Abkühlgeschwindigkeit/Unterkühlung und die sich damit bildende Korngröße beeinflusst. Um die Zusammenhänge zwischen Keimbildung, Unterkühlung und Abkühlgeschwindigkeit besser zu verstehen, folgt an dieser Stelle eine kurze theoretische Einführung.

Bei der Abkühlung einer Lotschmelze unter der Liquidustemperatur kommt es nicht sofort zur Kristallisation. Die dafür erforderliche Keimbildung setzt nicht bei Kristallisationstemperatur, sondern erst nach Unterkühlen der Schmelze ein. Diese Tatsache kann thermodynamisch folgendermaßen erklärt werden:

Im Allgemeinen gilt bei der Veränderung bestimmter Parameter in einem physikalischen System, wie zum Beispiel dem Druck oder der Temperatur, dass sich Phasen spontan umwandeln, sofern die freie Enthalpie G des Gesamtsystems abnimmt. Wird nun eine Schmelze unter der Liquiduskurve abgekühlt, kommt es demnach spontan zur Kristallisation, denn eine unterkühlte Phase hat eine höhere freie Enthalpie als eine stabile Phase. Es wird Kristallisationswärme beziehungsweise Volumenenergie ΔG_v für den Keim freigesetzt und geht als negativer Beitrag in die Bilanz ein. Gleichzeitig wird für die Keimbildung eine gewisse Menge an Oberflächenenergie ΔG_σ benötigt, mit der sich der Keim von der flüssigen Phase abgrenzen kann. Da die Oberflächenenergie ΔG_σ der Schmelze entzogen wird, liefert sie einen positiven Beitrag zur Änderung der freien Enthalpie. Die Gesamtänderung der freien Bildungsenthalpie entspricht somit der Summe der freigesetzten Volumenenergie und der verbrauchten Oberflächenenergie (Abb. 5.1).

$$\Delta G = \Delta G_\sigma + \Delta G_v \quad (5.1)$$

Vernachlässigt man die polyedrische Gestalt eines Kristalls und nimmt dafür eine kugelförmige Gestalt an, kann obige Gleichung entsprechend vereinfacht werden:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (5.2)$$

Dabei steht $\frac{4}{3}\pi r^3$ für das Volumen des Keimlings und $4\pi r^2$ für seine Oberfläche, γ für die Oberflächenspannung und ΔG_v für die Änderung der freien Volumenenergie in Bezug auf die Oberfläche. Im frühen Stadium der Keimbildung, also bei kleinen Radien

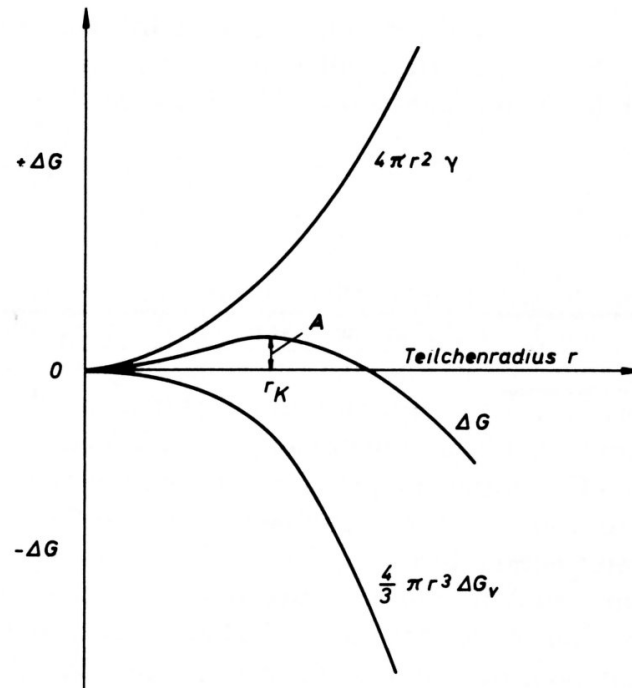


Abb. 5.1.: Änderung der freien Enthalpie ΔG bei der Bildung eines Keims als Funktion des Keimradius r^* (Böhm, 1968)

der sogenannten Vorkeime oder auch Subkeime, dominiert die Änderung der Oberflächenenergie ΔG_σ , so dass die Gesamtänderung der freien Bildungsenthalpie ΔG vorerst weiter zunimmt. In diesem instabilen Stadium können sich die Keime wieder auflösen. Nach dem Erreichen des kritischen Keimradius r_k nimmt die Gesamtenergie des Systems ab (Abb. 5.1) und die Keime, oder auch submikroskopischen Kristalle, können ohne weitere Energiezufuhr zu großen Kristallen heranwachsen. Die Keimbildungsphase ist abgeschlossen und es beginnt die Wachstumsphase. Aus nachstehender Formel 5.3 wird die Temperaturabhängigkeit des kritischen Keimradius bei unendlichem Volumen ersichtlich. Je größer die Unterkühlung ist (Abb. 5.2), desto kleiner sind die wachstumsfähigen Keime.

$$r_k = \frac{2\gamma \cdot T_G}{\Delta H \Delta T} \quad (5.3)$$

r_k steht für den kritischen Keimradius, γ ist die Grenzflächenenergie, T_G ist die Gleichgewichtstemperatur, ΔH bezeichnet die Umwandlungswärme und ΔT steht für die Un-

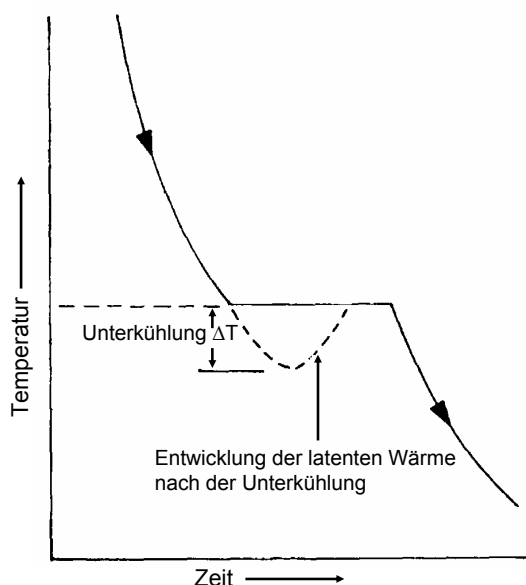


Abb. 5.2.: Abkühlkurve eines Metalls mit einer möglichen Unterkühlung

terkühlung. Die Unterkühlung wiederum ist proportional zur Abkühlgeschwindigkeit, so dass der kritische Keimradius über die Abkühlgeschwindigkeit beeinflussbar ist.

Die Gleichung 5.2 beschreibt die Grundprozesse der Keimbildung beziehungsweise der sogenannten „homogenen“ Keimbildung. In der Praxis spielt sie kaum eine Rolle, da gelöste Fremdkeime oder zum Beispiel Behälterwände nicht berücksichtigt werden. Bei der „heterogenen“ Keimbildung, die bei den meisten Phasenumwandlungen stattfindet, wird ein Teil der Oberfläche des Keimes durch Behälterwand oder, im Fall einer Lötverbindung, einer Padmetallisierung bereitgestellt. Für die Keimbildung muss dadurch weniger Grenzflächenenergie aufgewandt werden und der Keim kann leichter wachsen. Es gilt:

$$\Delta G_{het} = f \Delta G_{hom}; f \leq 1 \quad (5.4)$$

Setzt man zum Beispiel die Padmetallisierung gleich einer glatten Fläche, gilt für die Keimbildung Folgendes:

$$f = \frac{1}{4}(2 + \cos\Theta)(1 - \cos\Theta)^2 \quad (5.5)$$

Θ steht für die Benetzungswinkel. Ist dieser Winkel sehr groß geht $f \rightarrow 1$. Das bedeutet, im Beispiel einer Lotlegierung, dass das Lot nicht benetzt und eine homogene Keimbildung stattfindet. Bei einem sehr kleinen Winkel $f \rightarrow 0$ dient die gesamte Metalisierungsfläche als Keimfront. Entspricht der Winkel $\Theta = 90^\circ$ stellt sich die Gestalt des Keimes an einer geraden Fläche als Halbkugel dar. In diesem Fall muss im Vergleich zur homogenen Keimbildung nur die Hälfte an Oberflächenenergie erbracht werden. Somit

geht die heterogene Keimbildung bei geringerer Unterkühlung der Schmelze vonstattan als bei homogener Keimbildung.

Diese Betrachtung ist im Rahmen dieser Arbeit wichtig, da bekannt ist, dass neben anderen Parametern die Unterkühlung einen starken Einfluss auf die Gefügeausbildung bei den verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten hat (Böhm, 1968; Seidel u. Hahn, 2010).

6. Kinetik des Schichtwachstums der intermetallischen Phasen

Das Verständnis der Bildungsmechanismen und der Kinetik des Schichtwachstums spielt für die Planung und Materialauswahl technologischer Prozesse eine wichtige Rolle.

Das Schichtwachstum der intermetallischen Phasen kann mit folgender Gleichung charakterisiert werden:

$$d = k * t^n \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnet d die Schichtdicke in μm , k die Wachstumskonstante und t die Zeit in s ; n steht für den Zeitexponent.

Die Wachstumskonstante ist folgendermaßen definiert:

$$k = k_0 * \exp\left(-\frac{Q}{RT'}\right) \quad (6.2)$$

k_0 ist der Vorfaktor, Q ist die Aktivierungsenergie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R ist die allgemeine Gaskonstante und T' die Temperatur in Kelvin.

Damit ergeben sich die Dimensionen für den Vorfaktor k_0 und die Wachstumskonstante k , z.B. für $n = 0,5$, als $\frac{\mu\text{m}}{\sqrt{s}}$.

Es sind drei Reaktionsmechanismen möglich:

- $n=1$ impliziert in lineares Wachstum. Das Schichtdickenwachstum wird von der Reaktion zwischen Lot und Substrat bestimmt. Die Vorgänge bei der Bildung der intermetallischen Phasen sind so schnell, dass sie nicht diffusionsgesteuert sind.
- $n=0,5$ steht für ein parabolisches Wachstum. Die Diffusion der Elemente durch das Volumen bestimmt hier das Wachstum der Schichten. Für die Reaktion zwischen Lot und Substrat ist dieses Wachstum die gängigste Variante.
- $n=0,3$ steht für ein Schichtdickenwachstum dessen Reaktion durch Korngrenzdifusion bestimmt wird.

Das Wachstum der intermetallischen Schichten über Liquidus von Zinn, wird mit folgender Gleichung beschrieben (Poech, 2002):

$$d = k\sqrt{t_L} \quad (6.3)$$

Für diese Gleichung ist t_L die Zeit über Liquidus von Zinn.

Der Zeitexponent n bezeichnet die Steigung der Geraden $\log d$ (d = Schichtdicke) gegenüber $\log t$ (t = Zeit) und kann graphisch ermittelt werden, und zwar nach der Formel:

$$\log d = \log k + n \log t \quad (6.4)$$

7. Probenherstellung und Meßmethoden

7.1. Aufbau der Testleiterplatte

Ein Nutzen ist eine Leiterplatte in der elektrischen Verbindungstechnik, die mehrere Leiterplatten gleicher Bauart beinhaltet, bevor diese vereinzelt werden. Von der Firma Inboard (Karlsruhe) wurden Nutzen des Typs FR 4 mit 15 Testleiterplatte mit den Abmaßen 9,5 x 10 cm hergestellt, die anschließend vereinzelt wurden. Auf einer Seite der Leiterplatte sind kreisrunde, metallische Kontaktflächen (Pads) ausgespart. Diese Kontaktflächen haben unterschiedliche Durchmesser von 10 mm, 2 mm und 0,4 mm, siehe Abb. 7.1. Das Kupfer an den Kontaktflächen ist mit galvanisch aufgebrachtem Nickel und

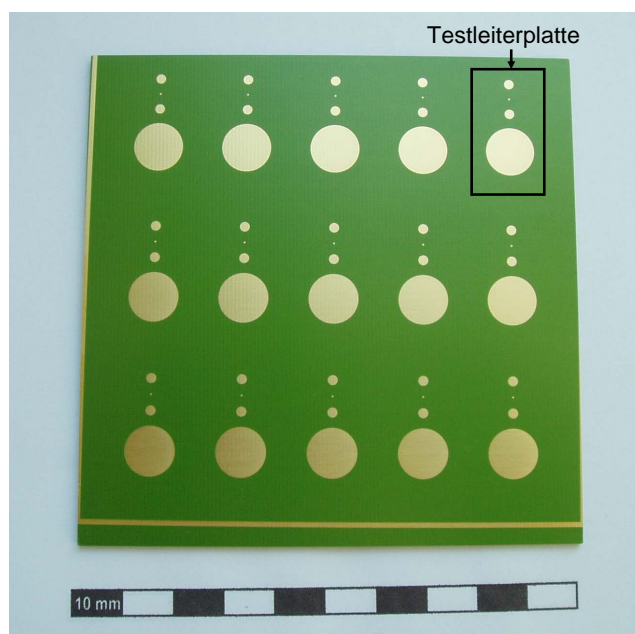


Abb. 7.1.: Nutzen mit 15 Testleiterplatten

anschließend mit galvanisch aufgebrachtem Gold beschichtet. Die Ni-Schicht beträgt 5 μm und die Dicke der Au-Schicht beträgt 400 nm, siehe Abb. 7.2. Die hohe Goldschichtdicke wurde ausgewählt, damit immer eine Übersättigung mit Gold stattfinden kann. Das Nickel darunter wird angelöst. Jeweils auf einer Padgröße (10 mm, 2 mm, 0,4 mm) wurde Lot in Form von Stanzteilen umgeschmolzen. Die Folien zur Herstellung der Stanzteile

war $400\ \mu\text{m}$ dick. Damit wurde ein in der Praxis gängiges Verhältnis von Lotvolumen zu Padfläche von 0,4 erreicht. Auf dem zweiten 2 mm Pad (Pad zwischen 10 mm und 0,4 mm) wurde ein Thermoelement aufgebracht, um eine in situ Temperaturmessung für die Umschmelzversuche durchzuführen.

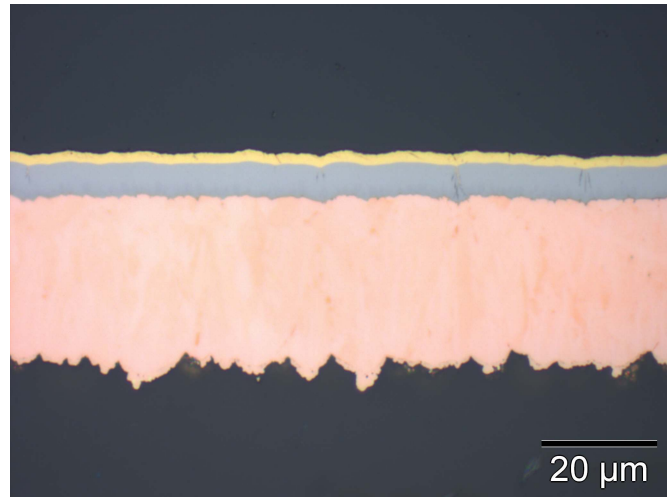


Abb. 7.2.: Leiterplattenpad mit 400 nm Gold. Kupfer (rötlich), Nickel (grau), Gold (gelb).
Auflichtmikroskopische Aufnahme

7.2. Herstellung und Charakterisierung der Lotlegierungen

7.2.1. Auswahl der Lotlegierung

In der Industrie wird eine möglichst „naheutekische“ Zusammensetzung (nahe dem Eutektikum) des Zinn-Silber-Kupfer Systems aufgrund der daraus resultierenden feinkörnigeren Gefügeausbildung ohne große Primärphasen bevorzugt. Wie in Abb. 7.3 zu sehen ist, wurde bereits mit vielen verschiedenen Legierungszusammensetzungen nahe dem ternären Eutektikum experimentiert. In der Industrie hat sich in den letzten Jahren die Zusammensetzung mit Zinn 92 Gew.-%, Silber 3 Gew.-%, Kupfer 5 Gew.-% durchgesetzt (blauer Punkt, Abb. 7.3).

Da man es durch Bausteine und Leiterplatten nicht mit einem homogenen System beim Löten zu tun hat, ist es nahezu unmöglich in der Lötverbindung eine eutektische Zusammensetzung des Systems zu erreichen bzw. beizubehalten. Die Lösung von Fremdelementen durch den Umschmelzprozess und die Größenverhältnisse der Verbindungen spielen dabei eine wesentliche Rolle. Um möglichst viele dieser naheutektischen Legierungen aus vorherigen Versuchen miteinzubeziehen, siehe Abb. 7.3, und das Feld der „zinnreichen“

Ecke abzudecken, wurden die Kupfer- und Silbergehalte entweder sehr niedrig (Ag 1 Gew.-% und Cu 0,5 Gew.-%) bzw. sehr hoch (Ag 5 Gew.-% und Cu 1,2 Gew.-%) gewählt. Diese ergeben dann entweder eine „untereutektische“ oder eine „übereutektische“ Legierung. Zusätzlich wurde noch eine „naheutektische“ Legierungszusammensetzung gewählt, (Angaben in Gew.-%):

- Sn98,5Ag1Cu0,5 (untereutektisch)
- Sn97,8Ag1Cu1,2 (übereutektisch)
- Sn96,1Ag3Cu0,9 (naheutektisch)
- Sn94,5Ag5Cu0,5 (übereutektisch)
- Sn93,8Ag5Cu1,2 (übereutektisch)

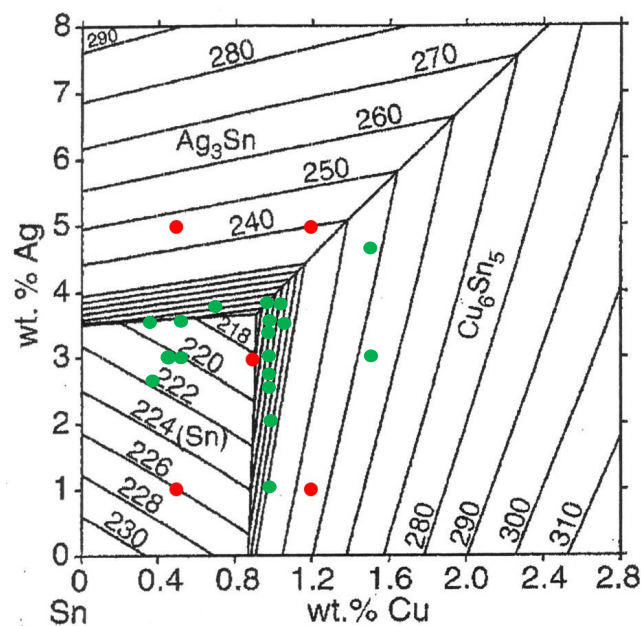


Abb. 7.3.: Liquiduslinien des Sn-Ag-Cu-Systems (Moon u. a., 2000). Die Testlegierungen sind mit roten Punkten markiert. Die grünen Punkte markieren industriell genutzte und wissenschaftlich untersuchte Legierungen.

In Abb. 7.3 sind die gewählten Legierungen in ein berechnetes Sn-Ag-Cu-Diagramm eingetragen. Das Material wurde in Form von Gussstangen von der Firma JL Goslar zur Verfügung gestellt (Analysen siehe Anhang A.2).

7.2.2. Herstellung der Lotkörper

Als Auftrag wurden aus den Gussstangen am Institut Neue Materialien Bayreuth 400 μm dicke Folien gewalzt. Aus diesen Folien wurden Teile mit 10 mm und 2 mm Durchmesser gestanzt. Die Durchmesser von 2 mm wurden an der TU Dresden hergestellt. Die Stanzteile mit dem Durchmesser von 0,4 mm wurden bei der Schweizer Firma Mécanor in Brügg (Schweiz) gefertigt. Jeweils 10 Stanzteile jeder Charge wurden gewogen, um sicher zu stellen, dass die gleiche Menge Lot umgeschmolzen wurde (Anhang A.3). Nimmt man eine zylindrische Gestalt der Stanzteile an, ergeben sich daraus folgende Lotvolumina für die verschiedenen Paddurchmesser:

Paddurchmesser (mm)	Lotvolumen (mm^3)
0,4	0,05
2,0	1,26
10	31,42

Tab. 7.1.: Paddurchmesser und Lotvolumen

Die Paddurchmesser und die Lotmenge wurden in Anlehnung an die, in der Industrie gebräuchlichen Bauteile und Lötverbindungen ausgewählt. Das Verhältnis von Lotvolumen zu Padfläche wurde konstant gehalten und beträgt 0,4.

7.2.3. Bestimmung der Liquidustemperatur der ausgewählten SAC-Lote

Das ternäre Sn-Ag-Cu-System wurde in Bezug auf thermodynamische Daten speziell der Schmelzpunkte bisher kaum experimentell untersucht. Die für das Versuchsprogramm ausgewählten Legierungen liegen außerhalb der industriell genutzten Zusammensetzungen. Um gleiche Versuchsabläufe (Temperaturrampe; Haltezeit; Abkühlgeschwindigkeit) und damit reproduzierbare Versuchsbedingungen zu realisieren, ist es unabdingbar den Schmelzpunkt der jeweiligen Legierung zu kennen. Zu diesem Zweck wurden Differential Scanning Calorimetrie-Messungen (DSC, durchgeführt von der Firma Siemens, Berlin) durchgeführt (Gerätedaten in Anhang A.1). Die ermittelten Temperaturen wurden mit theoretischen Berechnungen der Software CALPHAD (Dr. A. Dinsdale, National Physical Laboratory England) bzw. Software ThermoCal (Institut Access e.V. RWTH Aachen) verglichen.

In Abb. 7.4 ist eine typische DSC-Messkurve der Legierung Sn_{98,5}Ag₁Cu_{0,5} als Beispiel dargestellt (weitere Messkurven im Anhang A.4). Die Kurve wurde mit einer Aufheizrate von 5°C/min im Temperaturbereich von 190-250°C aufgenommen. Um die Verlässlichkeit der Messung zu überprüfen, wurde die Probe zweimal aufgeheizt. In der Kurve sind zwei separate Peaks zu erkennen, die auf einen latenten Wärmeentzug und damit auf einen

Schmelzvorgang hindeuten. Die Temperatur von 225°C ist die Liquidustemperatur dieser Phasen und damit die zu verwendende Schmelztemperatur für das Umschmelzen der Proben. Für die anderen Versuchslegierungen wurde ebenfalls über die Peaks in den DSC-Kurven die Liquidustemperaturen ermittelt. Allerdings ist in den anderen Messkurven auffällig, dass die Kurven der ersten und der zweiten Aufheizung oft nicht übereinstimmen. In diesem Fall wurde mittels der Tangenten der Peaks ein Wert extrapoliert. Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung der Kurven ist folgende: Die Proben von ca. 8 bis 9 mg wurden in Aluminiumtigeln aufgeheizt. Bei $228,3^{\circ}\text{C}$ gibt es zwischen Zinn und Aluminium ein Eutektikum. Über dieser Temperatur sind die beiden Elemente ineinander löslich, so dass sich spätestens bei der zweiten Aufheizung der Chemismus der Legierung verändert hat und sich die Messkurven verschieben.

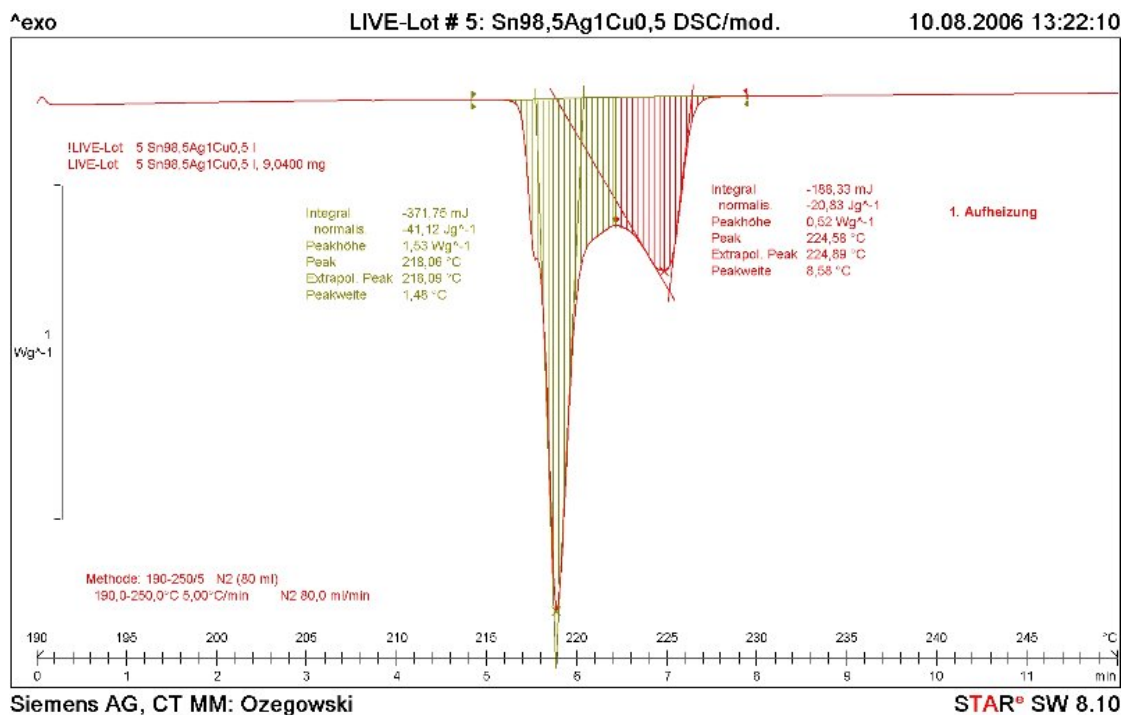


Abb. 7.4.: DSC-Messkurve der Legierung Sn98,5Ag1Cu0,5

Zur Verifizierung der DSC-Messungen wurden theoretische Berechnungen, mit Hilfe unterschiedlicher Softwareprogramme durchgeführt. Eine davon ist Calphad, die Abkürzung steht für „CALculations of PHase Diagrams“. Berechnungen der Software Thermo-Calc basieren ebenfalls auf der Calphad-Methode. Beide Programme bedienen sich thermodynamischer Datensätze, die aus Experimenten ermittelt wurden und die in verschiedenen Datenbanken zur Verfügung stehen.

	T liquidus [°C]				
	SnAg1Cu0,5	SnAg1Cu1,2	SnAg3Cu0,9	SnAg5Cu0,5	SnAg5Cu1,2
DSC 1 extrapoliert	224,9	224,8	218,9	219,7	219,8
DSC 2 extrapoliert	225,0	226,4	218,3	222,1	218,0
ThermoCal effektiv	226,0	222,8	218,0	217,5	215,8
Calphad effektiv		224,0		217,0	215,8
Mittelwert	225,3	224,5	218,4	219,1	216,8

Tab. 7.2.: Gegenüberstellung der experimentell und theoretisch berechneten Liquidustemperaturen

In der Tab. 7.2 sind die Liquidustemperaturen aus den DSC-Messungen und aus den theoretischen Berechnungen gegenübergestellt. Für die Umschmelzversuche wurde pro Legierung jeweils eine Liquidustemperatur benötigt. Aus diesem Grund wurde aus den experimentellen und theoretischen Daten der Mittelwert aus den Temperaturen gebildet und für die Versuche verwendet.

7.3. Herstellung der Umschmelzproben

Die Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit und der Haltezeit über Liquidustemperatur auf das Kristallwachstum an der Grenzfläche und das Gefüge der Lotprobe stellt einen analytischen bzw. experimentellen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Im Folgenden werden die wichtigsten experimentellen Arbeiten erläutert. Die Proben wurden mit verschiedenen Geschwindigkeiten abgekühlt, so dass ein Bereich von insgesamt 4 Dekaden abgedeckt wurde, siehe Tab. 7.3.

Abkühlung	Aufheizrate [°C/s]	Haltezeit über Liquidus [s]	Abkühlrate [°C/s]
Langsam	0,5	600	0,1
Normal	0,5	60	5 ± 2
Schnell	0,5	2	470 ± 85

Tab. 7.3.: Umschmelz- und Abkühlbedingungen

- Langsame Abkühlung

Bei der langsamen Abkühlung wurden die Proben mit einer Aufheizrate von 0,5 °C/s auf die jeweilige Löttemperatur aufgeheizt. Dann wurde die Temperatur für ca. 10 Minuten

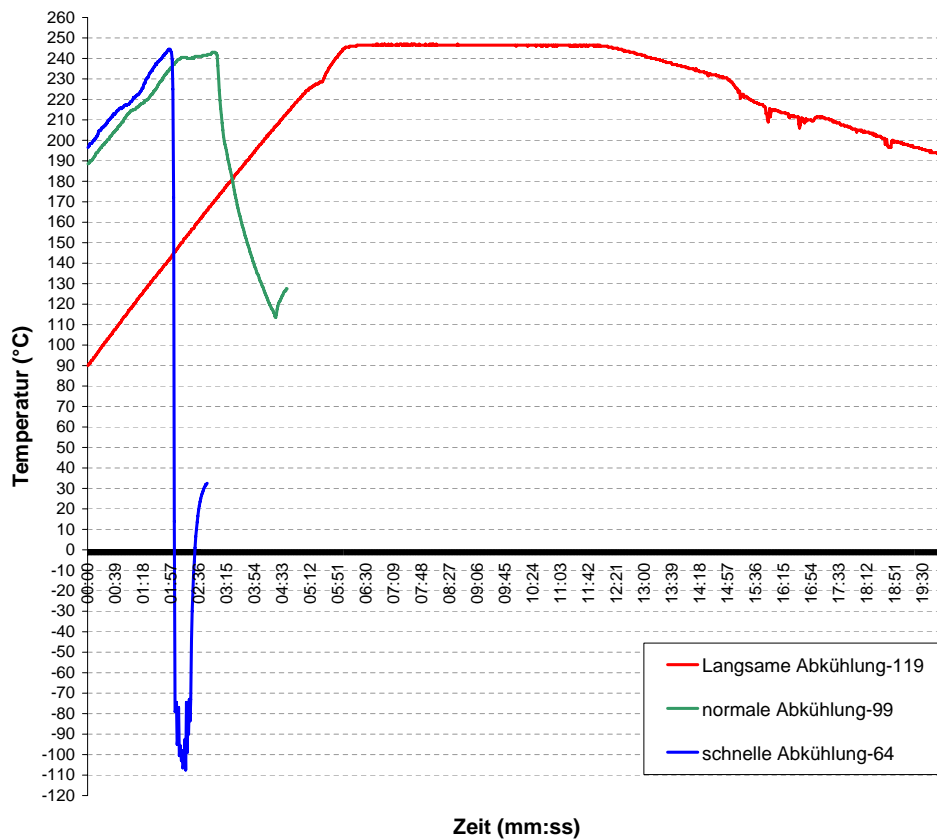


Abb. 7.5.: Temperaturprofile der verschiedenen Abkühlraten (Legierung SnAg1Cu0,5)

gehalten. Anschließend wurde die Heizplatte mit $0,1 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ geregelt herunter geregelt (Abb. 7.5). Dadurch sollte die Probe dem chemischen Gleichgewicht angenähert werden. Die Kühlung erfolgte an der Luft.

- Normale Abkühlung

Um einen nahen Bezug zu Lötprozessen in der Industrie herzustellen zu können, wurde ein typisches Heizprofil gefahren, das mit seinen Haltezeiten und Abkühlungsraten zwischen den vorher genannten Profilen liegt (siehe Tab. 7.3 „normale Abkühlung“). Ähnlich der langsamen Abkühlung wurde die Probe für die normale Abkühlung mit einer Heizrate von $0,5 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ aufgeheizt. Hatte die Heizplatte die entsprechende Temperatur erreicht, wurde die Probe für 60 s auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wurde die Heizplatte abgeschaltet und gleichzeitig Helium mit einem definierten Durchlauf von 8 l/min durch eine Glocke (Plexiglas) auf die Probe geblasen (Abb. 7.6). Helium wurde aufgrund seiner ca. 6 mal höheren Wärmeleitfähigkeit gegenüber der Luft verwendet (Helium $\lambda = 0,1567\text{W/mK}$, Luft $\lambda = 0,0262\text{W/mK}$, Haynes (2014)). Auf diese Weise

wurde eine Abkühlungsrate von $5 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C/s}$ erreicht (Abb. 7.5). War die Heizplatte auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wurde der Heliumfluß gestoppt, da die Probe unter Berücksichtigung der Unterkühlung während der Kristallbildung (siehe, Kap. 5) bei dieser Temperatur bereits erstarrt ist.

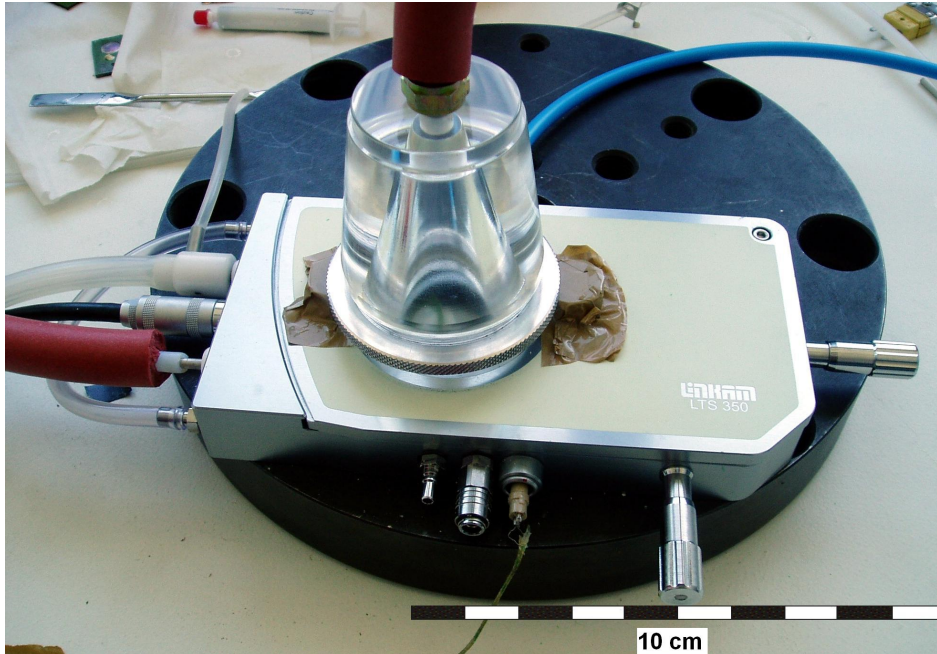


Abb. 7.6.: Mikroskopfen (Fa.Linkam) mit integrierter Heizplatte im Versuchsaufbau für die normale Abkühlung. Über die Plexiglasglocke (Eigenbau) wird mit kontrolliertem Durchlauf Helium auf die Probe geblasen.

- Schnelle Abkühlung

Um eine sehr schnelle Abkühlungsrate der Proben zu erhalten, war ein komplizierter Versuchsaufbau notwendig. Das Kühlgas Helium wurde, bevor es auf die Probe traf, durch eine Kupferspule in einem Gefäß mit flüssigem Stickstoff geleitet. Auf diese Weise wurde das Helium auf eine Temperatur von $-140 \text{ }^\circ\text{C}$ herunter gekühlt. Hatte die Probe mit der üblichen Aufheizrate von $0,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ die entsprechende Löttemperatur erreicht, wurde sofort mit dem vorgekühlten Helium die Probe zur Erstarrung gebracht. Dabei wurde das Gas mit einem Druck von $2 - 3,5 \text{ bar}$ und mittels eines Teflon-Schlauches auf die Probe geleitet. Es konnten Abkühlungsraten von $470 \text{ }^\circ\pm 85 \text{ }^\circ\text{C/s}$ erzeugt werden, siehe Abb. 7.5. Nachdem die Heizplatte auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt war, wurde der Heliumfluß gestoppt. Auf diese Weise sollte mit einer extrem schnellen Abkühlung („schnelle Abkühlung“) das Anfangsstadium der Kristallbildung festgehalten werden.

Die Umschmelzung wurden in einem Mikroskopfen (LTS-350, Fa. Linkam) mit integriertem Heiztisch durchgeführt (Abb. 7.7). Es kann ein Temperaturbereich von $-196 \text{ }^\circ\text{C}$

bis 350 °C mit diesem Heitzisch abdeckt werden. Die Temperierung erfolgt über einen Metallblock mit integrierter Kühlschlange und elektrischer Heizwicklung. Außerdem verfügt diese Kammer über gasdichte Anschlüsse zur Spülung mit Schutzgas. Mit Hilfe eines Steuergerätes und einer dazugehörigen Software auf dem PC können gezielte Rampen (eine Rampe besteht aus Heizen und Halten oder Kühlen und Halten) gefahren werden. Es sind Heiz- und Kühlraten zwischen 0,01 °C/min und 30 °C/min einstellbar, die Regelgenauigkeit beträgt $\pm 0,1$ °C (Linkam Scientific Instruments Ltd., 2001). Für die Umschmelzversuche wurde die Temperatur über Liquidus um 20 °C überschritten, damit die Proben vollständig umgeschmolzen werden.

7.3.1. Alterung

Unter „Alterung“ versteht man beschleunigte Alterungstests mit definierten Belastungen (z.B. Temperatur-Wechsel, Temperaturlagerung), um eine vergleichende Aussage hinsichtlich der Zuverlässigkeit der Lötverbindung zu treffen. Alterungsversuche dienen unter anderem auch zur Simulation der Lebensdauer von Baugruppen in der Industrie. Ein Teil der Proben wurde im Anschluss an die Umschmelzung einer Alterung unterzogen um zu sehen, ob diese Proben, die im Ungleichgewicht vorliegen, mit dem Zustand der langsam abgekühlten Proben vergleichbar sind bzw. ähnliche Vorgänge ablaufen.

Von den sehr schnell abgekühlten Proben wurde eine Serie mit allen 5 Testlegierungen, durch eine Temperatur-Wechsel-Belastung gealtert. Ein Temperaturzyklus dauerte 60 Minuten. 30 Minuten davon lagen die Proben bei 150 °C in der Heizkammer und 30 Minuten wurden die Proben bei -40 °C gekühlt. Der Wechsel von einer Kammer in die andere fand innerhalb 60 Sekunden statt. Insgesamt wurden die Proben 2000 Mal gezykelt. Die Parameter für die Alterung wurden in Anlehnung an die Ergebnisse beim BMBF-Projekt „LiVe“ (Scheel u. a., 2009) festgelegt. Es hatte sich dort herausgestellt, dass bei relativ hohen Temperaturen und hohen Zyklenzahlen Unterschiede im Gefüge der Lotverbindungen entstehen. Es soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob sich die Proben durch den erneuten Energieeintrag der Alterung dem thermodynamischen Gleichgewicht und damit den Proben der langsamen Abkühlung nähern.

Für die Auswahl der Proben wurde darauf geachtet, dass die Temperaturprofile der einzelnen Lötungen möglichst genau übereinstimmen. Abweichungen von 3 °C bei der Umschmelztemperatur wurden in Kauf genommen, da die Thermoelemente nicht immer gleich angebracht werden können.

7.3.2. Messung der Temperaturprofile

Um das Temperaturprofil auch in situ jeder Probe messen zu können, wurde mit einem Thermoelement (Ni/CrNi) zusätzlich eine Temperaturmessung durchgeführt. Durch

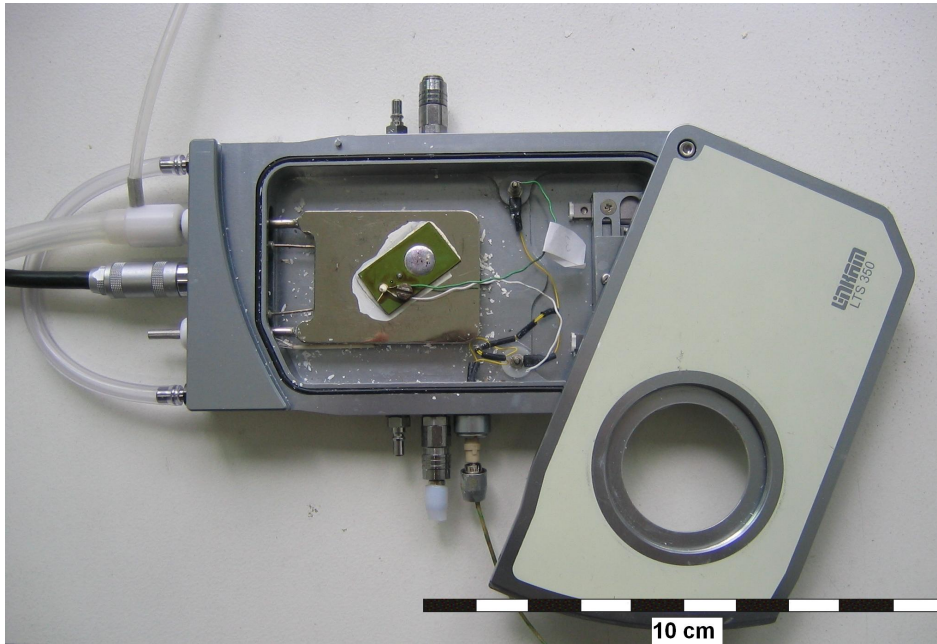


Abb. 7.7.: Geöffneter Mikroskopofen (Fa.Linkam) mit Umschmelzprobe. Die Probe ist mit einem Thermoelement verbunden. Wärmeleitpaste (weiß) verbindet die Leiterplatte mit dem Heiztisch.

einen Anschluss wurden die Thermolemente in die Heizkammer geführt. Für das Umschmelzen der Proben wurde das Thermolement mit Hilfe von Wärmeleitpaste und einer Feststellschraube mit Gewinde auf den mittleren 2 mm Pad der Leiterplatte gedrückt. Bevor die Thermolemente zum Einsatz kamen, wurden alle Thermolemente mit einer Schmelzpunktbestimmung von 99% reinem Zinn (T_S 232 °C) und mit einer Messung in Eiswasser kalibriert. Die Temperaturkurve wird von einem Thermomessgerät (Datapaq Reflow Tracker), welches mit dem Thermolement verbunden ist, aufgezeichnet. Anschließend wurden die Temperaturmessungen verglichen. Die Thermolemente zeigten eine maximale Abweichung von 1 °C.

Die verwendete Wärmeleitpaste besaß eine Wärmeleitfähigkeit von 4.2 W/(m x K). Um die spezifischen Löttemperaturen für die verschiedenen Legierungen auf der Leiterplatte zu erreichen, musste die Heizplatte um genau 28 °C höher geheizt werden. Dies gilt für alle Löttemperaturen.

Zur Benetzung des Lotes mit der Metallisierung musste Flußmittel eingesetzt werden. Das Flußmittel ist ein aktiviertes Flußmittel auf Kolophoniumbasis (FSW 26 nach DIN EN 29454). Es wird auch normalerweise beim Reflowlöten in der Industrie verwendet.

7.4. Analytik

Nach dem Umschmelzen wurden die Testleiterplatten mit Ethanol im Ultraschall gereinigt und in Epoxydharz für die Schliffherstellung eingebettet (Fa. K²M Ingenieurbüro, Pettendorf). Um die Leitfähigkeit der Schliffproben zu erhöhen, wurde dem Epoxydharz Graphitpulver beigemischt. Die fertigen Schliffe wurden nach der mechanischen Politur in der Ionenätzanlage (Met-etch, Fa. Gatan) drei Minuten unter einem Winkel von 70° unter einer Spannung 3 kV ionenpoliert. Für die Untersuchungen in der Mikrosonde (MfN Berlin) mussten die Proben mit 2 - 3 nm Kohlenstoff bedampft werden.

7.4.1. WDX- und EDX-Messungen

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der intermetallischen Phasen an Grenzfläche und im Lotvolumen wurden wellenlängendispersive (WDX, MfN Berlin) und energiedispersive Röntgenspektrometer (EDX, HS Augsburg) in Verbindung mit unterschiedlichen Rasterelektronenmikroskopen eingesetzt. Aufgrund geometrischer Gegebenheiten der Rasterelektronenmikroskope und der physikalischen Funktionsweise der Spektrometer wurden die Proben bei der Analyse unter jeweils anderen Bedingungen gemessen. Die Gerätespezifikationen sind im Anhang A.1 zu finden. Beide Verfahren kamen zum Einsatz. Insbesondere die sehr dünnen intermetallischen Schichten (ca. 300 nm) der schnell abgekühlten Proben wurden mit höher auflösenden Feldemissionsgeräten gemessen.

Beide Messverfahren (EDX und WDX) analysieren die charakteristische Röntgenstrahlung, die als Wechselwirkung zwischen dem Primärelektronenstrahl und der Elektronenhülle der Atome der Probe entsteht (Braggsche Gleichung). Dabei werden die Elektronen kurzfristig auf ein höheres Energieniveau angehoben. Es entstehen Lücken, die durch Elektronen aus anderen Schalen wieder gefüllt werden. Mit dem Platzwechsel einhergehend kommt es zu einer Energieänderung, welche sich durch die Emission eines Röntgenquants bemerkbar macht.

Die Energie ist mit der Frequenz wie folgt verknüpft: $E=h*\nu$; E steht für die Energie, h für das Plancksche Wirkungsquantum und ν für die Frequenz. Die dadurch entstehende Strahlung ist charakteristisch für jedes Element und wird als charakteristisches Röntgenspektrum bezeichnet.

Beim energiedispersiven Verfahren findet an einem Halbleiterkristall (Si) ein Ionisierungsprozess durch die einfallenden Röntgenquanten statt. Die durch die Ionisierung entstehenden Elektronen können als Spannungsimpuls gemessen werden. Diese Impulse sind direkt proportional zur Energie des Röntgenquants, so dass man anhand des Betrags der einzelnen Impulse das gesamte Spektrum bestimmten Elementen zuweisen kann. Die Trennschärfe ist beim WDX-Verfahren höher als beim EDX-Verfahren. Eine wesentliche

Rolle in Bezug auf die Qualität der Ergebnisse spielt dabei die Eindringtiefe der Elektronen in die Probe. Wie aus Tabelle 7.4 zu ersehen ist, wird die Eindringtiefe durch die Beschleunigungsspannung beeinflusst. Beim WDX-Verfahren wurde bei 7 kV Beschleunigungsspannung gemessen und beim EDX-Verfahren mit 20kV.

Elemente	20 kV EDX	7 kV WDX
Au	L_{α} 0,4 μm	L_{α} 0,0 μm
	M_{α} 0,6 μm	M_{α} 0,1 μm
Cu	K_{α} 1,1 μm	K_{α} 0,0 μm
	L_{α} 1,3 μm	L_{α} 0,2 μm
Sn	L_{α} 1,5 μm	L_{α} 0,2 μm

Tab. 7.4.: Eindringtiefe des Elektronenstrahls bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen in Gold, Kupfer und Zinn

Vor den Messungen wurden beide Analyseverfahren kalibriert. Das EDX-Spektrometer wird standardmäßig mit dem Element Kobalt kalibriert. Danach wurden die jeweiligen Elemente Zinn, Silber, Gold, Kupfer, Nickel auf einem Standardhalter eingemessen und überprüft. Beim WDX-Verfahren wurde jedes der fünf Spektrometer auf eines der jeweiligen Elemente kalibriert.

7.4.2. Schichtmessung

Um eine Korrelation des Schichtdickenwachstums in Abhängigkeit zu der Zeit über Liquidus zu erstellen, wurden die Schichtdicken vermessen und statistisch ausgewertet. Dafür

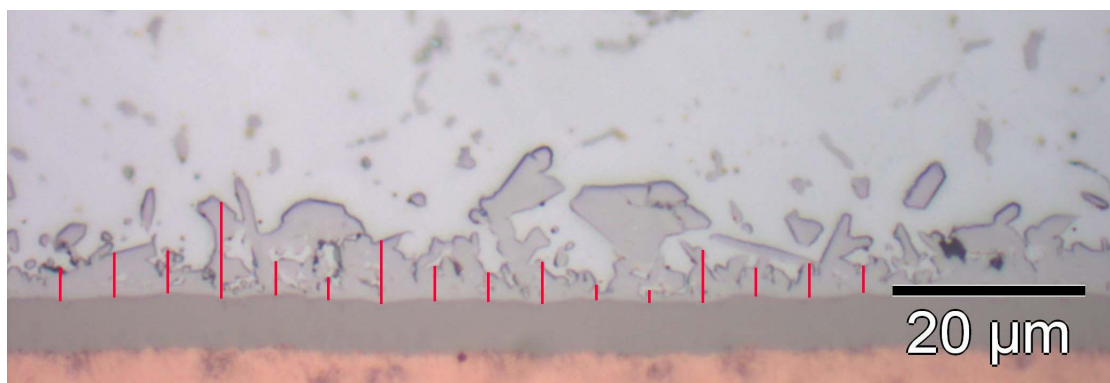


Abb. 7.8.: Vermessung der Dicke der intermetallischen Grenzschicht bei 1000facher Vergrößerung. Die roten Striche markieren die Höhenmessung der Schicht an der jeweiligen Stelle.

wurde jede intermetallische Grenzschicht mit Hilfe der Software AnalySIS (Fa. Olympus) bei 1000facher Vergrößerung in equidistanten Schritten manuell vermessen (siehe rote

Striche Abb. 7.8). Anschließend wurden der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt. Es wurden je Probe mindestens 40 Messungen auf $0,1 \mu\text{m}$ genau durchgeführt. Bei der Vermessung der Schicht wurde darauf geachtet, dass die intermetallische Phase eine Haftung zum Substrat aufweist. An der Grenzschicht angelagerte Phasen wurden nicht berücksichtigt.

7.4.3. Vermessung der Armdurchmesser der Zinndendriten

Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit und des Volumens auf den mittleren Durchmesser der Arme der Zinndendriten festzustellen, wurden diese vermessen. Für die Messungen wurde das Linienschnittverfahren in Annäherung an die DIN EN ISO 643 verwendet. Das Linienschnittverfahren findet hauptsächlich bei gestreckten Körnern Anwendung. Die Schliffebene, an denen das Linienschnittverfahren angewendet wurde, lagen immer mittig zum Lotvolumen und senkrecht zur Leiterplattenoberfläche. Die Schnittlinien in der Schliffebene wurden in unterschiedlichen Winkeln angelegt (siehe Abb. 7.9), um eine repräsentative Dendritenarmdurchmesserverteilung zu erreichen. Insgesamt wurden 100

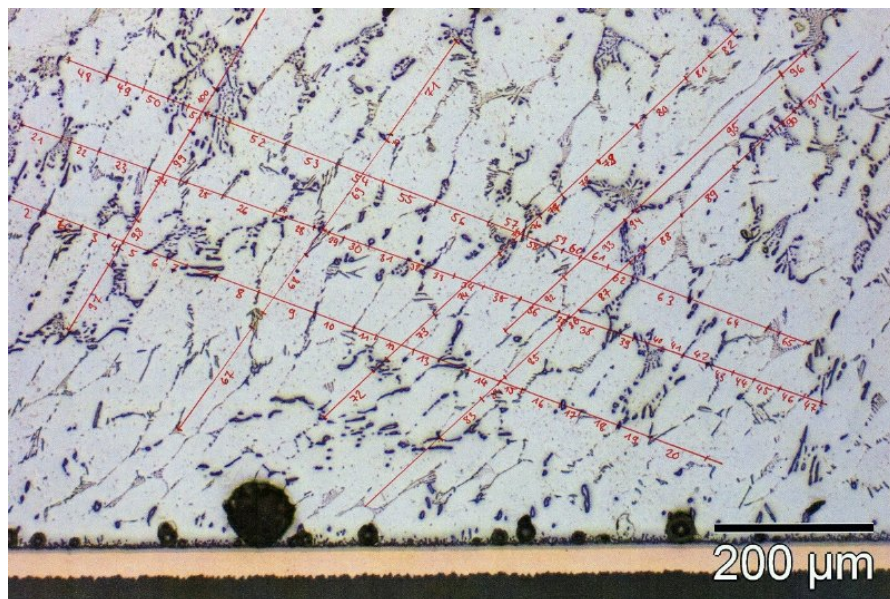


Abb. 7.9.: Vermessung der Zinndendriten in Anlehnung an die DIN EN ISO 643. Entlang der roten Linien im Bild erfolgte die Längenmessung der einzelnen Dendriten. Die Zahlen bezeichnen den jeweiligen Dendrit.

Körner pro Probe ausgewertet. Die Gesamtlänge der Linien dividiert, durch die Anzahl aller geschnittenen Körner, ergibt den mittlere Durchmesser in μm . Bei den gemessenen Werten handelt es sich nicht um die tatsächliche Korngröße, sondern um die sichtbaren „Anschnitte“ der β -Zinndendriten. Die eigentlichen Körner werden im polarisierten Licht eines Lichtmikroskops sichtbar und sind deutlich größer, denn der überwiegende

Anteil der Anschnitte ist gleich orientiert, d.h. sie gehören zu ein und demselben Korn (Abb. 8.3 (b)). Die Messbereiche lagen immer in den Bereichen, in denen keine primären Phasen und Verarmungszonen auftraten. Ebenfalls wurde nicht in der Nähe der Grenzfläche gemessen.

8. Ergebnisse

8.1. Gefüge des Lotvolumens

Im einfach polarisiertem Licht betrachtet (Abb. 8.1), bestehen die Proben für alle Legierungen aus Zinn-Dendriten in einer Matrix aus Phasen in „eutektischen“ Mengenverhältnissen, d.h. β -Zinn und Ag_3Sn und Cu_6Sn_5 . Abhängig von der Legierungszusammensetzung sind große primäre Phasen im Gefüge enthalten (Abb. 8.2). Dies ist der Fall, wenn die Legierung einen Silbergehalt von 3,5 Gew.% und/oder einen Kupfergehalt von 0,9 Gew.% überschreitet und damit „übereutektisch“ wird, siehe Kapitel 7.2.1.

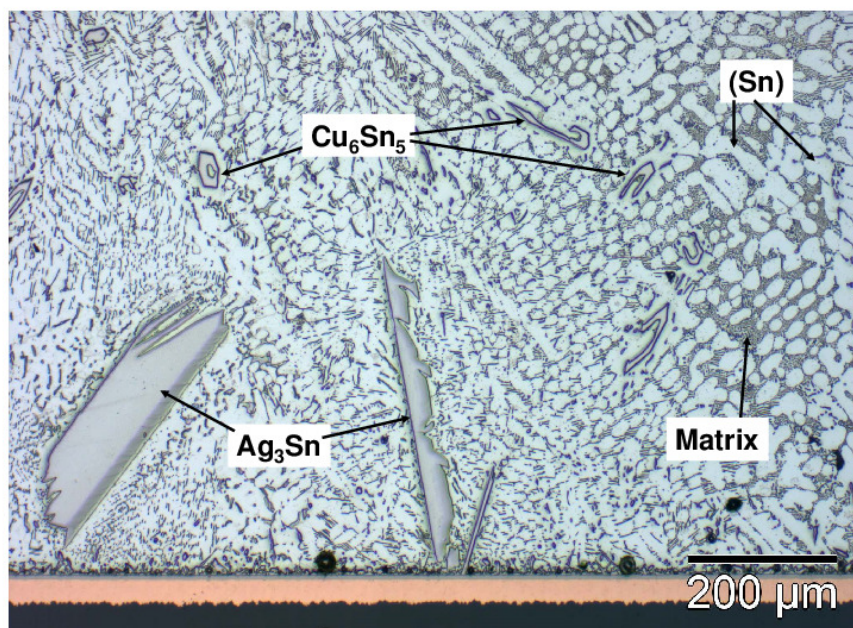


Abb. 8.1.: Gefüge einer Lötstelle (Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1,2}$). Überwiegend besteht sie aus Zinn-Dendriten mit einer dazwischen liegenden Matrix aus β -Zinn, Ag_3Sn und Cu_6Sn_5 (eutektische Mengenverhältnisse). In dieser übereutektischen Legierung treten als große primäre Phasen Ag_3Sn und Cu_6Sn_5 auf. Auflichtmikroskopische Aufnahme bei ungekreuzten Polarisatoren.

Bei gekreuzten Polarisatoren (Abb. 8.3 (b)) ist die eigentliche Korngröße des β -Zinns zu erkennen. In einem Lotvolumen sind in der Regel 1-4 Körner vorhanden.

Die Menge der Körner in einem Lotvolumen wird durch die Legierungszusammensetzung, Lotvolumenunterschiede oder Abkühlungsgeschwindigkeiten nicht beeinflusst.

8.1.1. Größe der β -Zinndendriten

Für die Auswertung wurde der mittlere Armdurchmesser der Zinndendriten mit Hilfe des Linienschnittverfahrens in Annäherung an die DIN EN ISO 643 ermittelt. Eine genaue Beschreibung ist Kapitel 7.4.3 zu finden.

Von jeder Probe wurde anhand von Schlibfbildern (Abb. 8.5) ein Histogramm des mittleren Armdurchmessers der Zinndendriten erstellt. In Abb. 8.4 ist exemplarisch für die SAC-Legierung SnAg1Cu0,5 und das Volumen 1,3 mm³ die Verteilung der Dendritenarmdurchmesser (DAD) dargestellt (vollständige Diagramme im Anhang A.6). Überwiegend sind die Dendriten rundlich, ellipsenförmig oder stengelig ausgebildet (Abb. 8.5(a)). Dabei kommt es immer wieder zu einer asymmetrischen Verteilung der Zinn-Dendriten. Um Tendenzen ablesen zu können, wurde der häufigste Wert der Dendritenarmdurchmesser in Abhängigkeit vom Volumen, der Legierung und der Abkühlgeschwindigkeit ausgewertet (Abb. 8.4 und Tabelle 8.1-8.4).

Daraus lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

Lotvolumen (mm ³)	1 Gew.% Ag	schnelle Abkühlung DAD [μm]	normale Abkühlung DAD [μm]	langsame Abkühlung DAD [μm]
0,05	SnAg1Cu0,5	3	3	9
	SnAg1Cu1,2	3	5	3
1,3	SnAg1Cu0,5	7	7	9
	SnAg1Cu1,2	5	5/11	7
31	SnAg1Cu0,5	7	21	35
	SnAg1Cu1,2	7	21	29

Tab. 8.1.: Häufigster Wert des Dendritenarmdurchmessers (DAD) in μm in den Legierungen mit 1 Gew.% Silber.

- Die höchsten, verwendeten Kupfer- und Silberkonzentrationen (1,2 Gew.-% Kupfer und 5 Gew.-% Silber, übereutektisch) führen tendenziell zu kleineren Durchmessern der Zinndendritarme. Dies gilt vor allem für die großen (31 mm³) und mittleren (1,3 mm³) Volumen (Tab. 8.2, 8.3). Das heißt, dieser Effekt überlagert sich mit einem Volumeneinfluss.



Abb. 8.2.: Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Löt volumina ($0,05 \text{ mm}^3$; $1,3 \text{ mm}^3$; 31 mm^3) am Beispiel zweier Legierungen bei gleicher Vergrößerung (langsame Abkühlung). Deutliche Gefügeunterschiede sind bei hohem Cu- und Ag-Gehalt (primäre Phasen) und bei geringem Cu- und Ag-Gehalt (mehr Sn-Dendriten) zu erkennen.

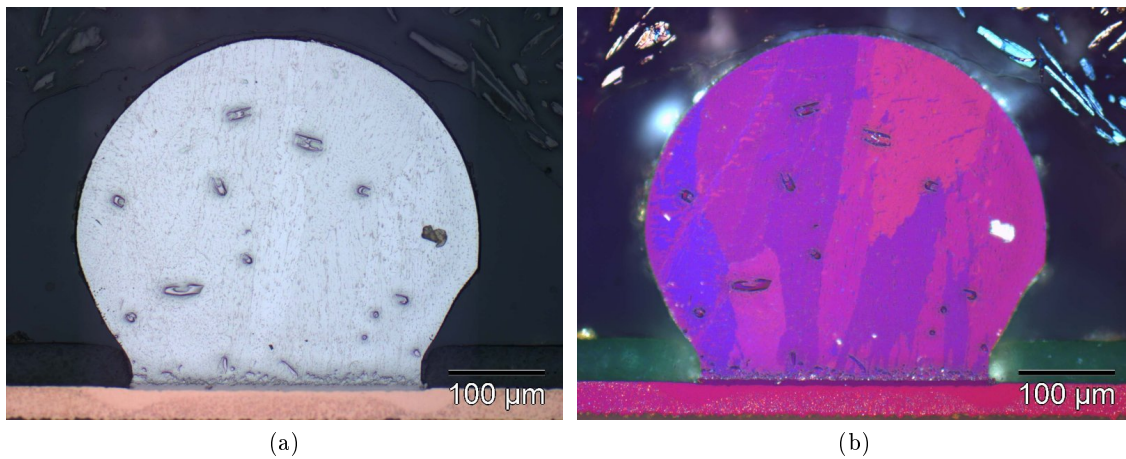


Abb. 8.3.: Löt volumen $0,05 \text{ mm}^2$, Legierung SnAg1Cu1,2, normale Abkühlung. Aufsicht-mikroskopische Aufnahmen (links: einfach polarisiertes Licht, rechts: gekreuzte Polarisatoren).

Lotvolumen (mm^3)	5 Gew.% Ag	schnelle Abkühlung DAD [μm]	normale Abkühlung DAD [μm]	langsame Abkühlung DAD [μm]
0,05	SnAg5Cu0,5	7	9/17	29
	SnAg5Cu1,2	3	3	9
1,3	SnAg5Cu0,5	3	8	13
	SnAg5Cu1,2	3	5	9
31	SnAg5Cu0,5	3	3	3
	SnAg5Cu1,2	3	5	3

Tab. 8.2.: Häufigster Wert des Dendritenarmdurchmessers (DAD) in μm in den Legierungen mit 5 Gew.% Silber

- Auffallend wenig schwanken die Werte des DAD der naheutektischen Legierung (SnAg3Cu0,9) insbesondere im großen Volumen 31 mm^3 (Tab. 8.4). Die Nähe zum eutektischen Punkt ist vermutlich der Grund dafür, dass sich ein relativ gleichkörniges Gefüge ausgebildet hat (schnelle, mehr oder weniger gleichzeitige Keimbildung und kurze Kristallwachstumsphase). Bei der Bildung dieser primären Phasen kommt es um sie herum zu einer Verarmung der Legierungselemente und zu verhältnismäßig großen β -Zinnkristallen. Bei der Vermessung der β -Zinnkristalle wurden diese direkt an Primärphasen anliegenden Kristalle ignoriert. Der übrige Teil des Lotvolumens nähert sich von der Zusammensetzung her der eutektischen Zusammensetzung.

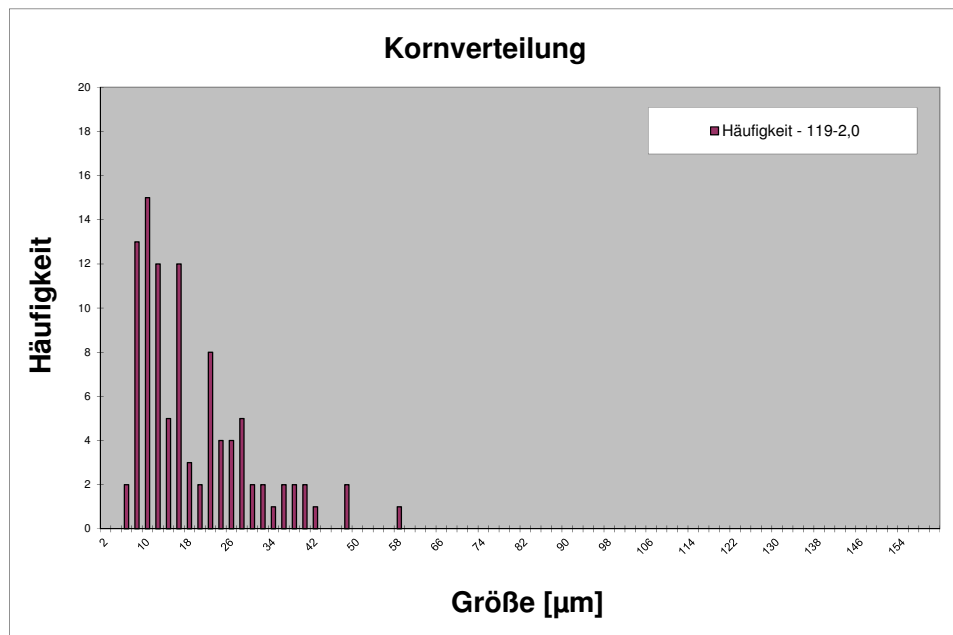


Abb. 8.4.: Histogrammbeispiel des mittleren Armdurchmessers der Zinndendriten, Legierung SnAg1Cu0,5, Volumen 1,3 mm³, langsame Abkühlung

Lotvolumen (mm ³)	1,2 Gew.% Cu	schnelle Abkühlung DAD [µm]	normale Abkühlung DAD [µm]	langsame Abkühlung DAD [µm]
0,05	SnAg1Cu1,2	3	5	3
	SnAg5Cu1,2	3	3	9
1,3	SnAg1Cu1,2	5	5/11	7
	SnAg5Cu1,2	3	5	9
31	SnAg1Cu1,2	7	21	29
	SnAg5Cu1,2	3	5	3

Tab. 8.3.: Häufigster Wert des Dendritenarmdurchmessers (DAD) in µm in den Legierungen mit 1,2 Gew.% Kupfer

Lotvolumen (mm ³)	schnelle Abkühlung DAD [µm]	normale Abkühlung DAD [µm]	langsame Abkühlung DAD [µm]
0,05	5	11	13
1,3	3	7	5
31	3/4	3	13

Tab. 8.4.: Häufigster Wert des Dendritenarmdurchmessers (DAD) in µm in der eutektischen Legierung

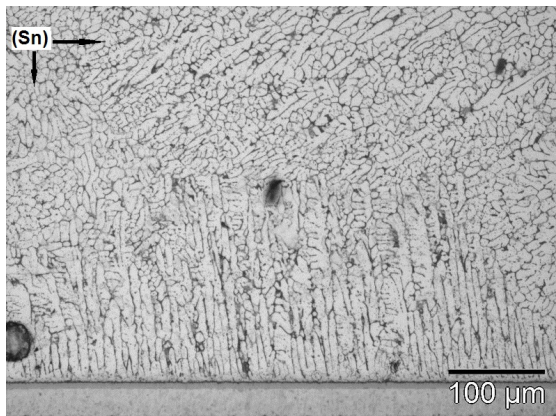
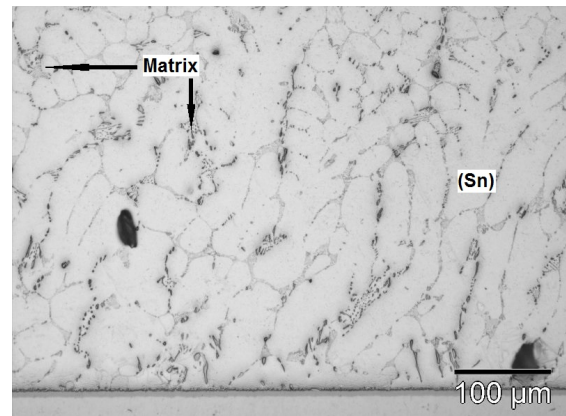
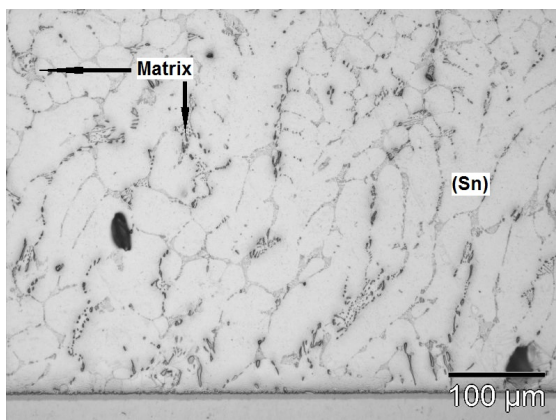
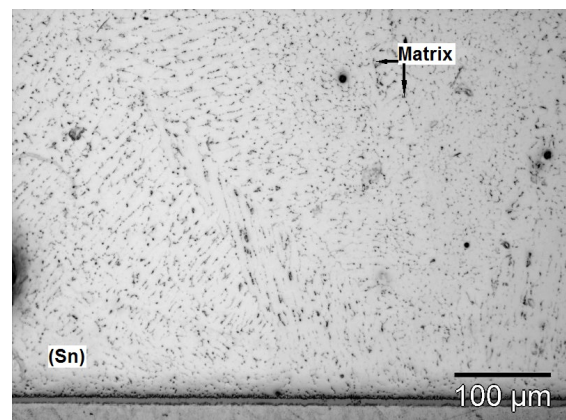
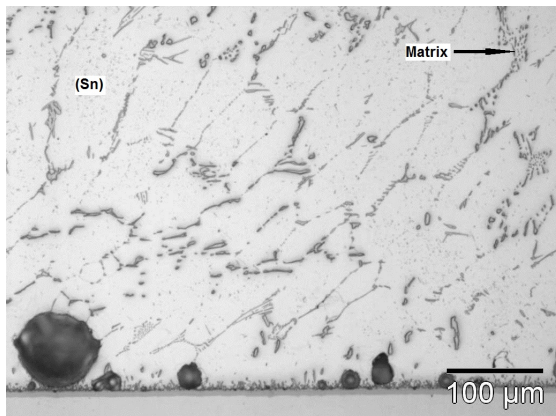
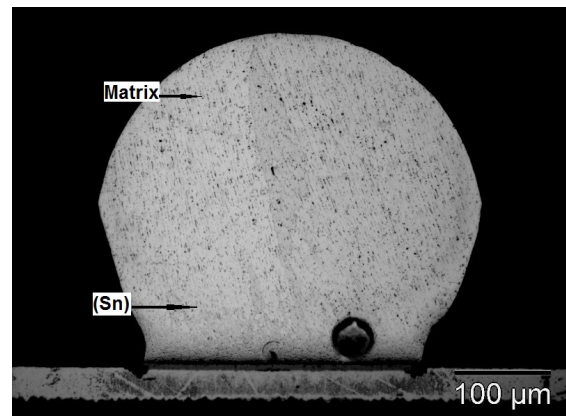
(a) Löt volumen 31 mm³, schnelle Abkühlung(b) Löt volumen 31 mm³, normale Abkühlung(c) Löt volumen 31 mm³, normale Abkühlung(d) Löt volumen 1,3 mm³, normale Abkühlung(e) Löt volumen 31 mm³, langsame Abkühlung(f) Löt volumen 0,05 mm³, normale Abkühlung

Abb. 8.5.: Unterschiedliche Gefügebildung bei unterschiedlicher Abkühlungsrate und gleicher Legierung (SnAg1Cu0,5) in den Bildern a, c, e.

Mit langsamerer Abkühlung (Abb. e) werden die Zinndendriten größer im Gegensatz zur sehr schnellen Abkühlung (Abb. a). Verschiedene Lotvolumina bei gleicher Legierung (Abb. b, d, f) führen zu einem ähnlichen Effekt: je kleiner das Volumen, desto feiner werden die Zinndendriten.

- Je größer das Volumen der Lötverbindung ist, umso gröber sind die β -Zinndendriten (Abb. 8.2). Noch deutlicher ist das in Abb. 8.5(b), (d), (f) zu erkennen. Hier sind die drei Volumina 31 mm^3 , $1,3 \text{ mm}^3$ und $0,05 \text{ mm}^3$ bei gleicher Legierung und gleicher Abkühlungsrate dargestellt. Eine Auswertung der Histogramme fasst diesen Effekt in Zahlen, siehe Tab. 8.1-8.4. Der Dendritenarmdurchmesser nimmt bei kleineren Volumina ab und verändert sich im kleinsten Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) auch durch unterschiedliche Konzentrationen der Legierungselemente nicht. Dieser Effekt überlagert sich mit dem Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Um den Einfluss des Volumens und der Abkühlgeschwindigkeit der einzelnen Legierungen deutlicher darzustellen, wird für jede Legierung und Abkühlbedingung der häufigste Wert des Dendritenarmdurchmessers über das Lotvolumen aufgetragen (Abb. 8.6 bis Abb. 8.10). Daraus ergeben sich folgende Ergebnisse:

- Je kleiner das Volumen, desto kleiner ist der größte Häufigkeitswert des Dendritenarmdurchmessers. Das deutet darauf hin, dass die Unterkühlung ΔT dort am größten ist.
- Bei der eutektischen ($\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,9}$) und der übereutektischen ($\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1,2}$) Legierung ist nur ein sehr geringer Volumeneinfluss auf den häufigsten Wert des Dendritenarmdurchmessers zu bemerken (Abb. 8.8 und Abb. 8.10).
- Bei den übrigen Legierungen ($\text{SnAg}_1\text{Cu}_{0,5}$; $\text{SnAg}_1\text{Cu}_{1,2}$; $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{0,5}$) ist der Volumeneinfluss deutlicher, wobei der häufigste Wert des Dendritenarmdurchmessers der schnellen und langsamen Abkühlung legierungsunabhängig ist, siehe Abb. 8.6, 8.7, 8.9.

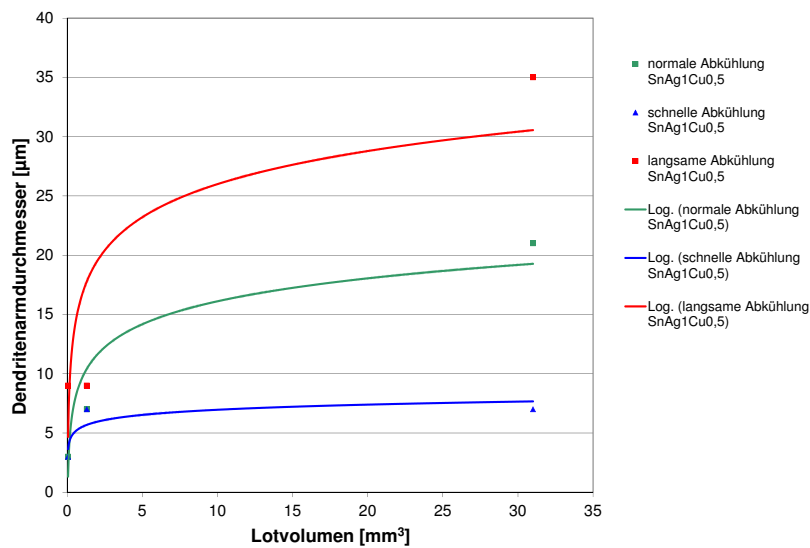


Abb. 8.6.: Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung SnAg1Cu0.5. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.

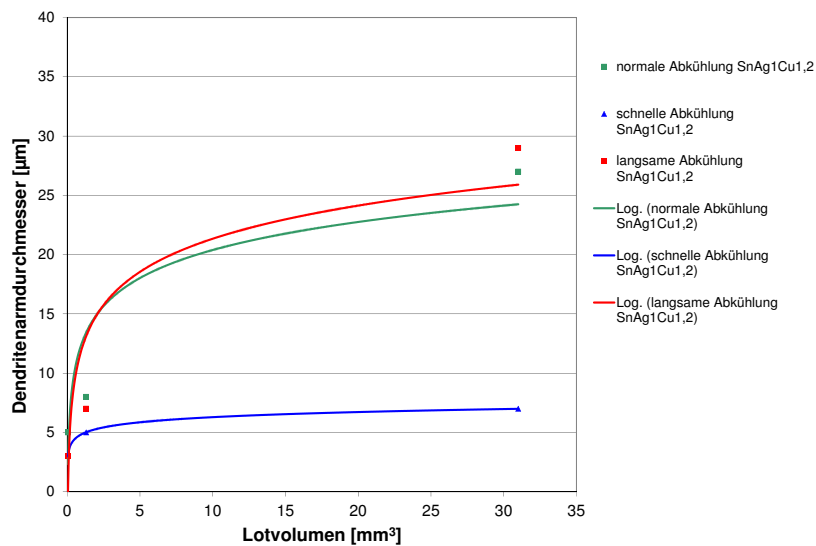


Abb. 8.7.: Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung SnAg1Cu1.2. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.

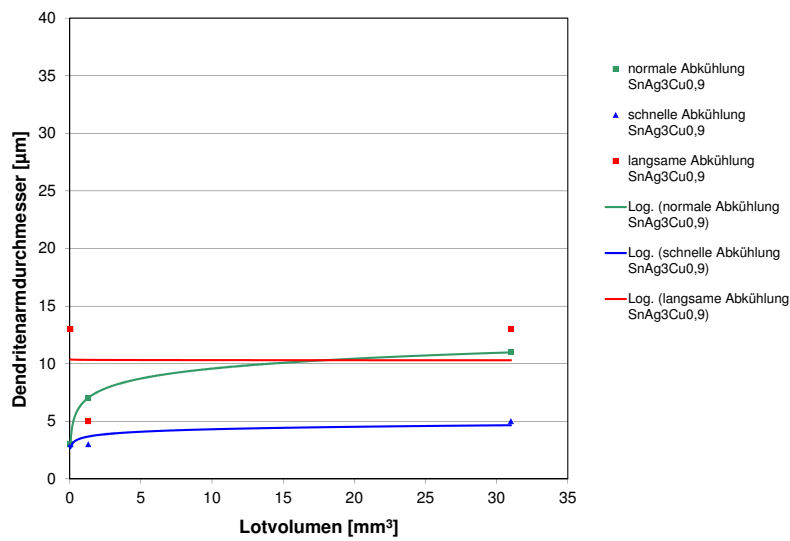


Abb. 8.8.: Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung SnAg3Cu0.9. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.

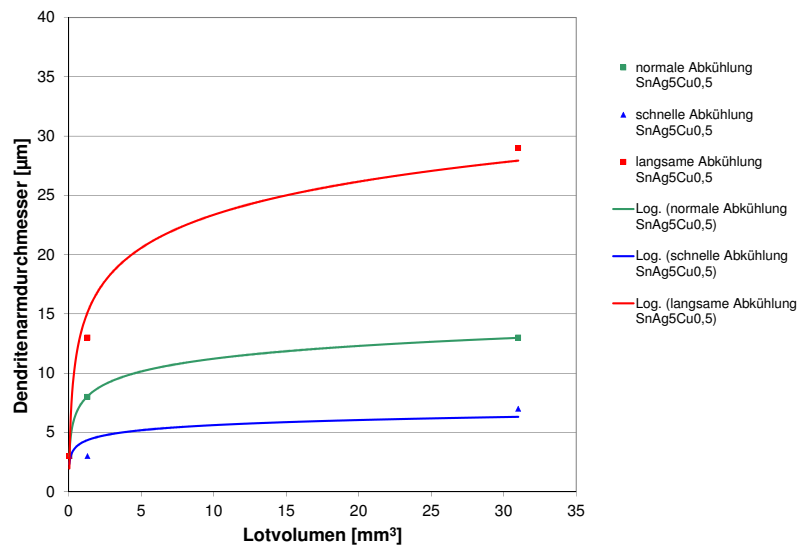


Abb. 8.9.: Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung SnAg5Cu0.5. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.

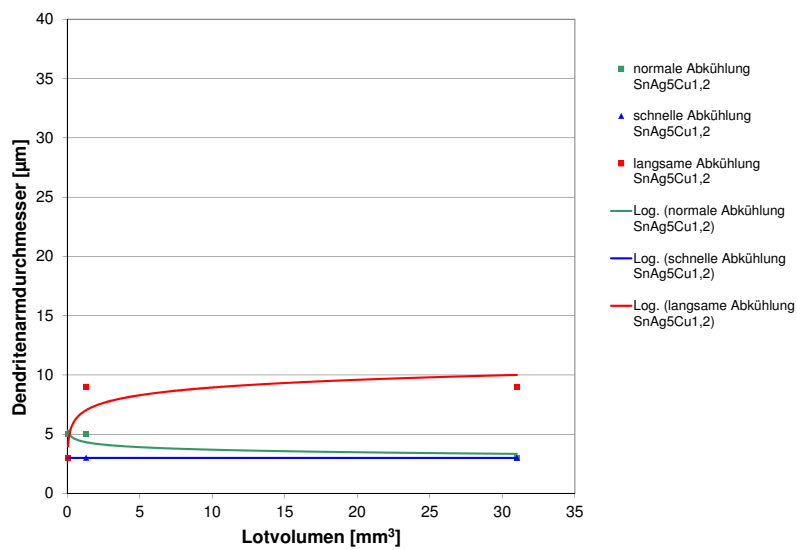


Abb. 8.10.: Häufigster Dendritenarmdurchmesser in μm in Beziehung zum Lotvolumen und zur Abkühlgeschwindigkeit; Legierung SnAg5Cu1.2. Die Werte der Dendritenarmdurchmesser stammen aus den Tabellen 8.1 - 8.4; sie stellen die Maxima des häufigsten Wertes des Dendritenarmdurchmessers dar.

8.1.2. Primäre Phasen

Je nach Legierungszusammensetzung bzw. der Konzentration der Elemente in der Lötstelle kommt es zur Bildung folgender Phasen: Cu_6Sn_5 , Ag_3Sn und AuSn_4 . Zusätzlich wird die Entstehung der Phasen durch die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst. Eine Übersicht der vorhandenen Phasen ist in Tabelle 8.5 dargestellt.

Legierungen		SnAg1Cu0,5			SnAg1Cu1,2			SnAg3Cu0,9			SnAg5Cu0,5			SnAg5Cu1,2		
		0,05	1,3	31	0,05	1,3	31	0,05	1,3	31	0,05	1,3	31	0,05	1,3	31
Schnelle Abkühlung	Ag_3Sn															
	Cu_6Sn_5															
	AuSn_4															
Normale Abkühlung	Ag_3Sn															
	Cu_6Sn_5															
	AuSn_4															
Langsame Abkühlung	Ag_3Sn															
	Cu_6Sn_5															
	AuSn_4															

Tab. 8.5.: Primäre intermetallische Phasen im Gefüge. Ag_3Sn (blau), Cu_6Sn_5 (orange), AuSn_4 (gelb)

Primäre Cu_6Sn_5 -Phasen haben je nach Anschnitt eine sechseckige, hufeisenförmige oder auch H-förmige Ausbildung (Abb. 8.11). Diese Phase scheidet sich in den übereutektischen Legierungen mit 0,9 und 1,2 Gew.-% Kupfer in fast allen Volumina aus, da die Löslichkeit für Kupfer überschritten ist (Abb. A.6 - A.14 im Anhang). Bei schneller Abkühlung bleiben sie bei einer Länge unter $25 \mu\text{m}$, bei normaler Abkühlung werden sie bis zu $50 \mu\text{m}$ lang, bei langsamer Abkühlung bis $200 \mu\text{m}$. An der unterschiedlichen Größe der Phasen lässt sich der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Bildung der Phasen erkennen. Daher ist vermutlich die Bildung von Cu_6Sn_5 bei der schnellen Abkühlung in der Legierung SnAg3Cu0,9 unterdrückt; zusätzlich bedingt durch den geringeren Kupfergehalt im Vergleich zu den Legierungen mit 1,2 Gew.-% Kupfer. Interessanterweise

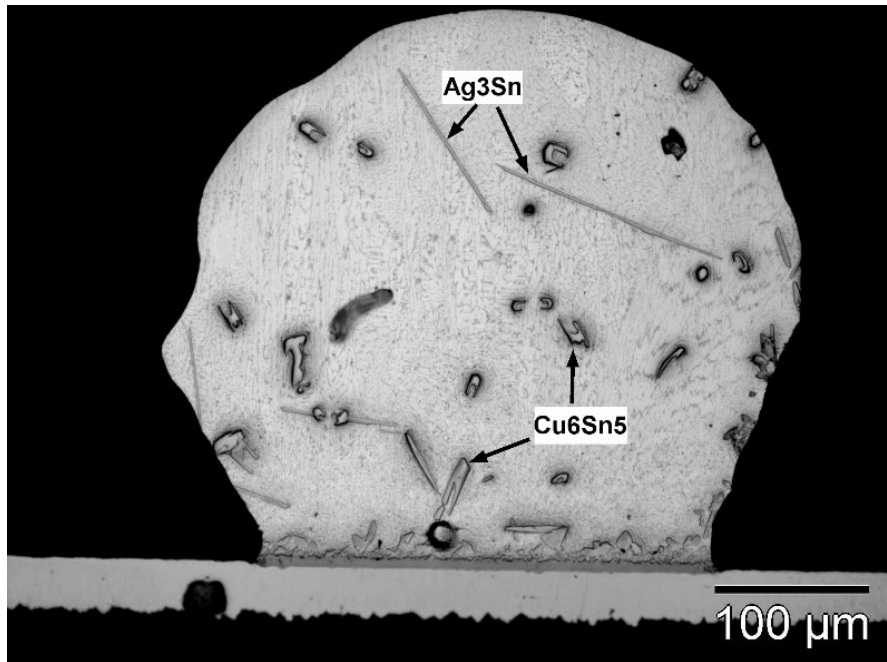


Abb. 8.11.: Typische Ausbildung von Cu_6Sn_5 -Phasen in kleinem Volumen $0,05 \text{ mm}^3$, Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1,2}$; normale Abkühlung (auflichtmikroskopische Aufnahme)

scheiden sich kleine ($<10 \mu\text{m}$) Cu_6Sn_5 -Phasen bei normaler Abkühlgeschwindigkeit in allen Volumen der Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{0,5}$ aus. Bei langsamer Abkühlung sind sie nicht mehr zu finden.

Ag_3Sn bildet längliche, plattige Phasen (Abb. 8.12) von bis zu mehreren $100 \mu\text{m}$ Länge. Bereits ab 3 Gew.-% Silber in der Lotlegierung können Ag_3Sn -Phasen auftreten (Kang u. a., 2004). In den Proben selbst ist diese Phase erst in den Legierungen mit 5 Gew.-% Silber und nur bei normaler und langsamer Abkühlung zu finden. Bei einer schnellen Abkühlungsrate wird die Bildung unterdrückt.

Durch die Verwendung von Gold im Leiterplattenaufbau wird im Zuge der Umschmelzung Gold im Lotvolumen gelöst (Kap. 7.1). Zinn bildet mit Gold die Phase AuSn_4 (Kap. 4.2.3). Aufgrund der optischen Eigenschaften und ihrer geringen Größe ist sie im Lichtmikroskop kaum zu erkennen und wurden daher mit Hilfe des Rückstreuoelektronenbildes im Rasterelektronenmikroskop sichtbar gemacht. Diese Phase ist meist sehr klein (d.h. unter $5 \mu\text{m}$) und rundlich ausgebildet. Bei der langsamen Abkühlung kommt es hin und wieder zur Ausbildung von feinen idiomorphen Nadeln (Abb. 8.13). Im überwiegenden Teil der Fälle lagert sich die Phase AuSn_4 im Lotvolumen an der Phase Ag_3Sn an (siehe Abb. 8.14). Sie bilden eine Vergesellschaftung, bedingt durch die ähnliche Kristallstruktur, welche eine heterogene Keimbildung befördert. An der Grenzfläche ist die AuSn_4 -Phase auch an Cu_6Sn_5 angelagert.

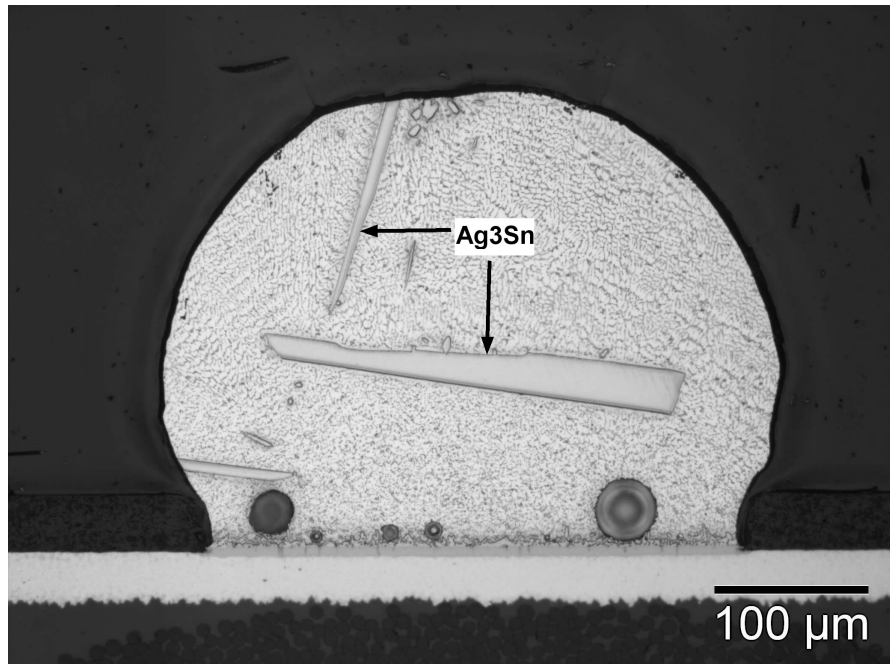


Abb. 8.12.: Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Ag₃Sn-Platte in kleinem Volumen 0,05 mm³, Legierung SnAg₅Cu_{1,2}; langsame Abkühlung

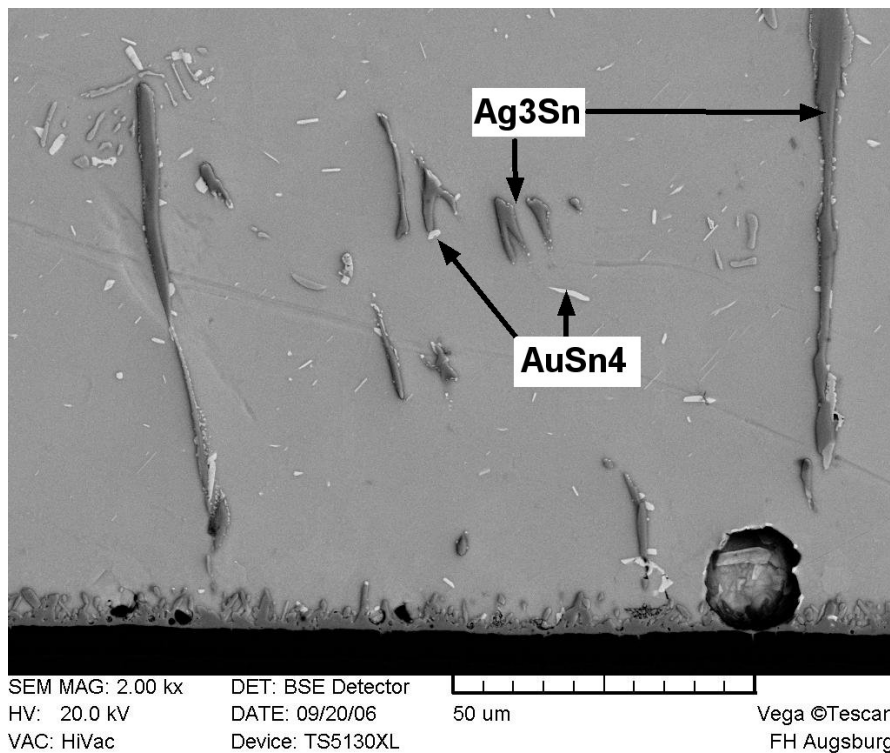


Abb. 8.13.: BSE-Aufnahme der Phase AuSn₄ im Gefüge und an der Grenzfläche; Lötvo-
lumen 31 mm³; Legierung SnAg₁Cu_{0,5}; langsame Abkühlung

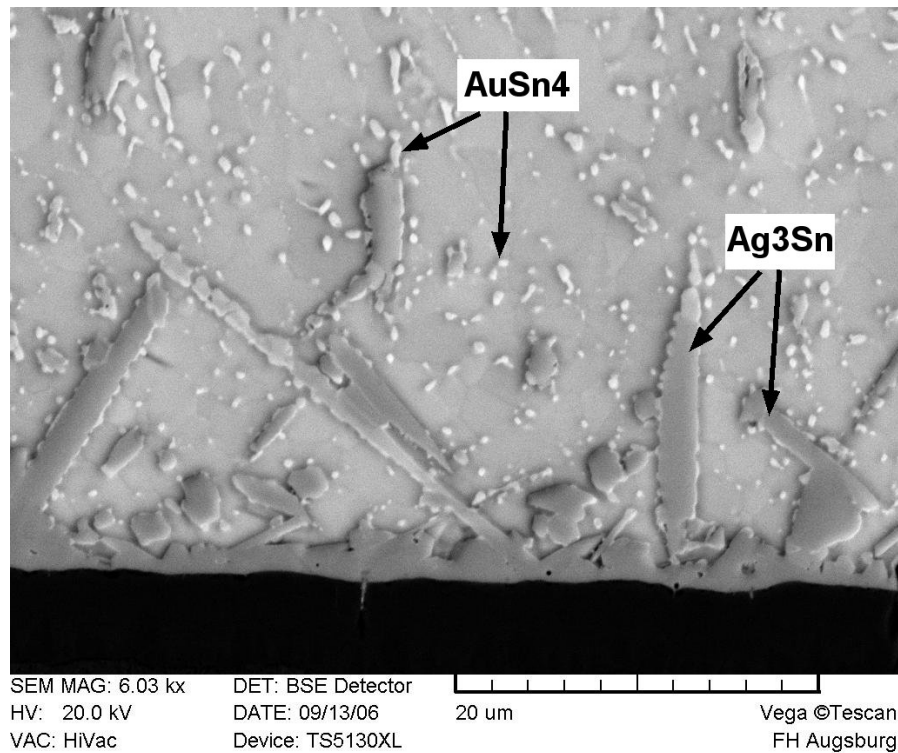


Abb. 8.14.: BSE-Aufnahme einer rundlichen, feinkörnigen Anlagerung von AuSn_4 an Ag_3Sn ; Löt volumen $0,05 \text{ mm}^3$; Legierung SnAg1Cu1,2 ; langsame Abkühlung

8.1.3. Gefüge der gealterten Proben

Gealtert wurden Proben der schnellen Abkühlung (siehe Alterungsbedingungen in Kap. 7.3.1), um dem Gleichgewichtszustand näher zu kommen. Der Ausgangszustand befindet sich im starken Ungleichgewicht und besteht aus einem sehr feinkörnigen Gefüge aus Zinndendriten und dazwischen liegendem Eutektikum (Abb. 8.15(a), (c), (e) und Abb. 8.16(a), (c), (e)). Abhängig von der Menge des Silber- und Kupfergehaltes treten hier primäre Phasen nur in der Nähe der Grenzfläche bzw. in sehr geringer Größe im Lotvolumen auf. Vergleicht man das Gefüge der Proben im Ausgangszustand und nach der Alterung, fallen folgende Besonderheiten auf:

Die im Ausgangszustand idiomorphe Ausbildung der intermetallischen Phasen verschwindet. Sie sind nach der Alterung abgerundet bis rundlich ausgebildet (Abb. 8.15 und 8.16). Die Zinndendriten sind verschwunden und die intermetallischen Phasen wachsen durch die vorher zwangsgelösten freien Kupfer- und Silberatome bevorzugt an den Korngrenzen (Abb. 8.17).

In Bezug auf die drei verschiedenen Volumina lässt sich kein Unterschied im Gefüge entdecken. In den jeweiligen Proben sind die üblichen legierungsabhängigen Merkmale vorhanden.

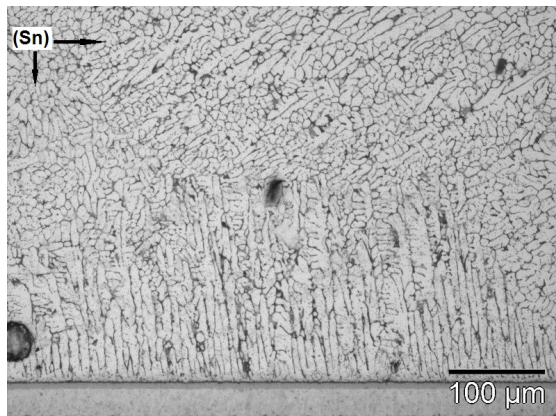
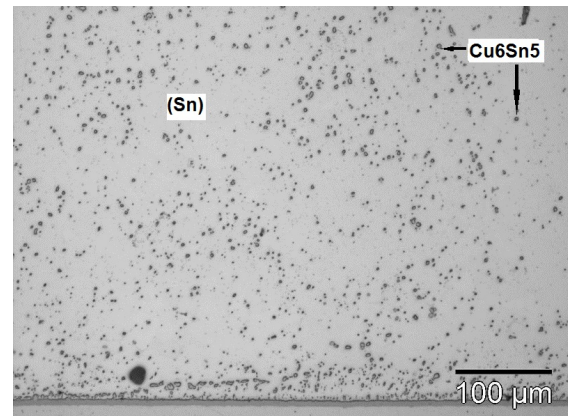
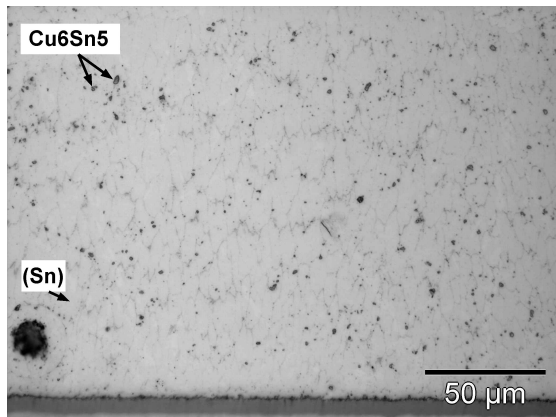
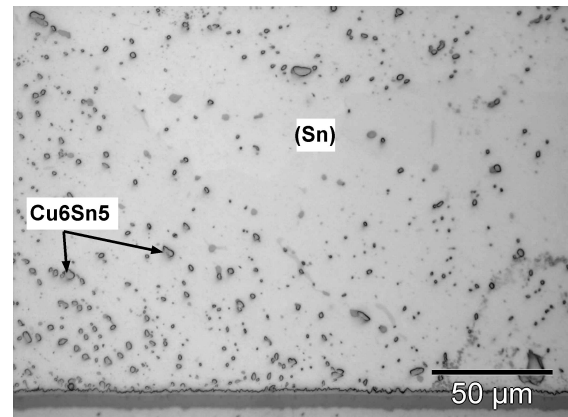
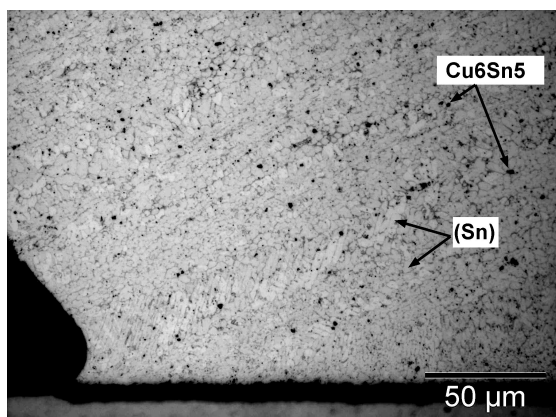
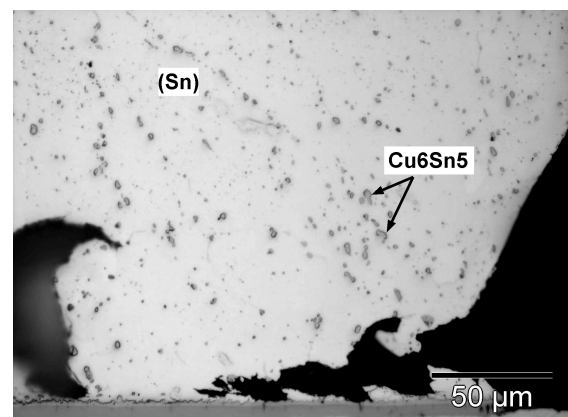
(a) Löt volumen 31 mm³ a schnelle Abkühlung(b) Löt volumen 31 mm³, TW(c) Löt volumen 1,3 mm³, schnelle Abkühlung(d) Löt volumen 1,3 mm³, TW(e) Löt volumen 0,05 mm³, schnelle Abkühlung(f) Löt volumen 0,05 mm³, schnelle TW

Abb. 8.15.: Gefügeausbildung im Ausgangszustand (a), (c), (e) und nach Temperatur-Wechseln (TW,(b), (d), (f)) am Beispiel der Legierung SnAg1Cu0,5. Das Gefüge besteht aus Sn-Mischkristallen und einem feinkörnigen eutektischen Gefüge.

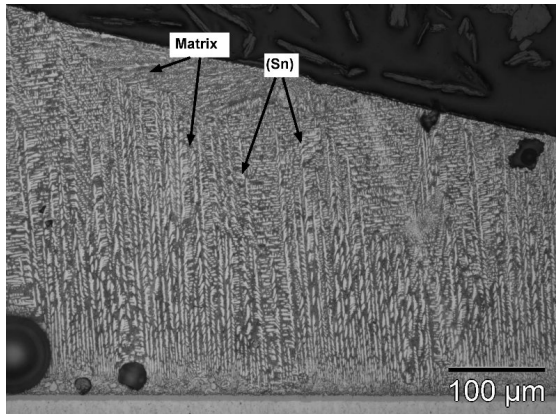
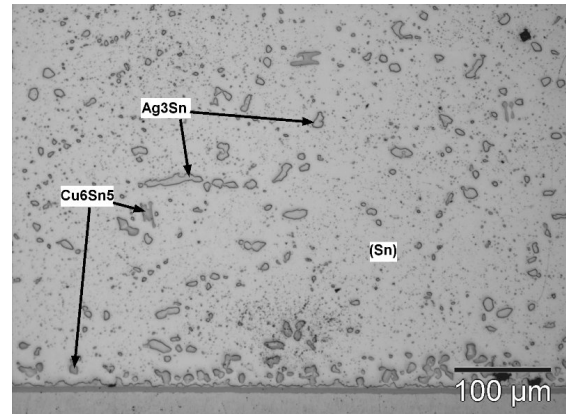
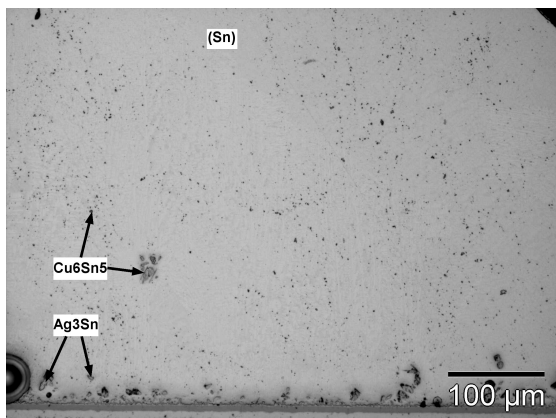
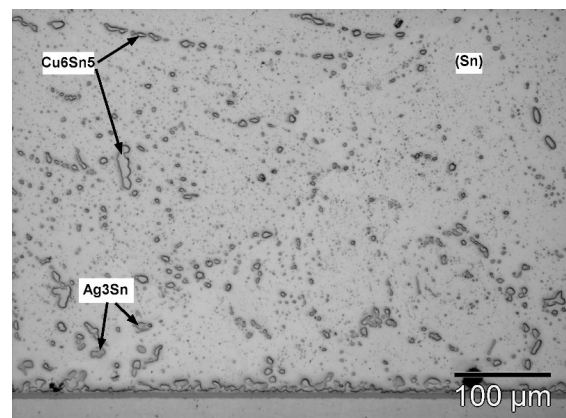
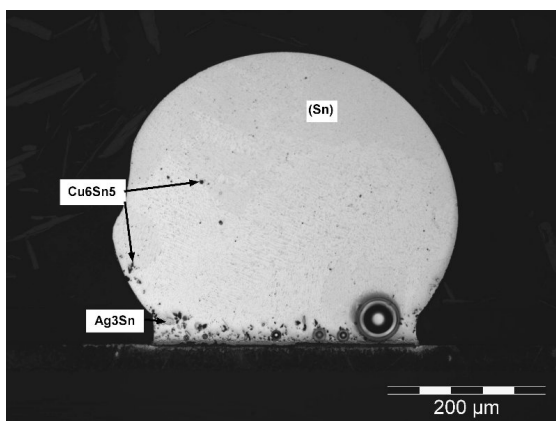
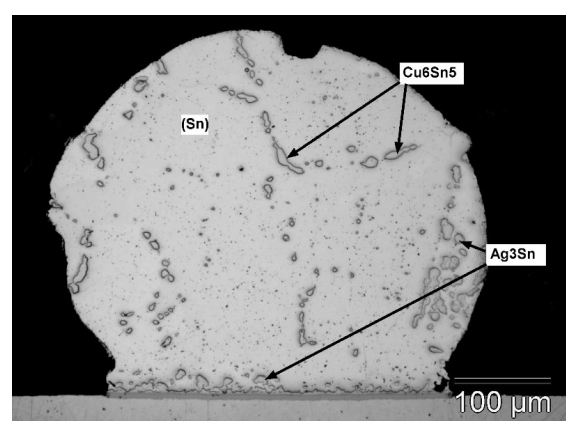
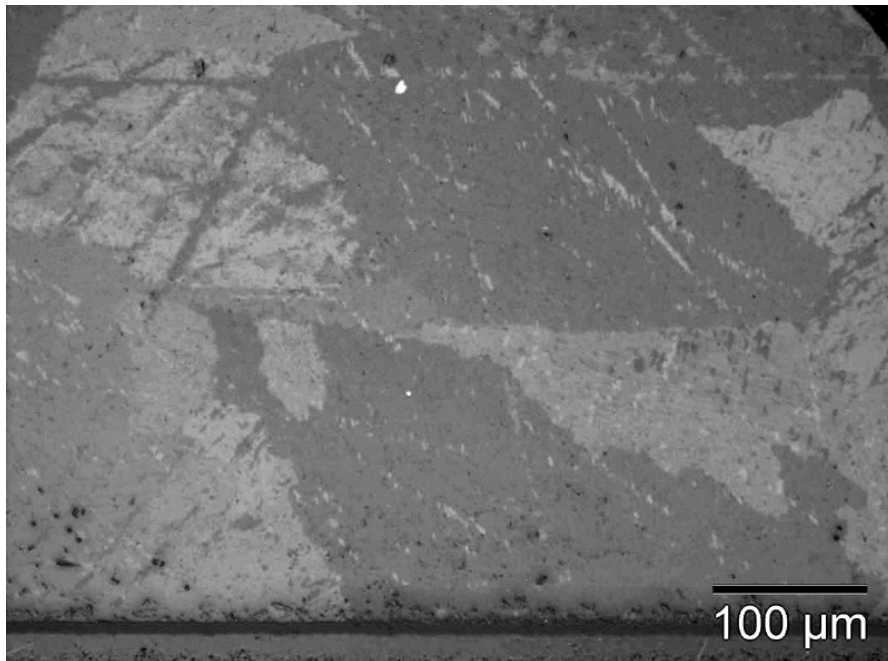
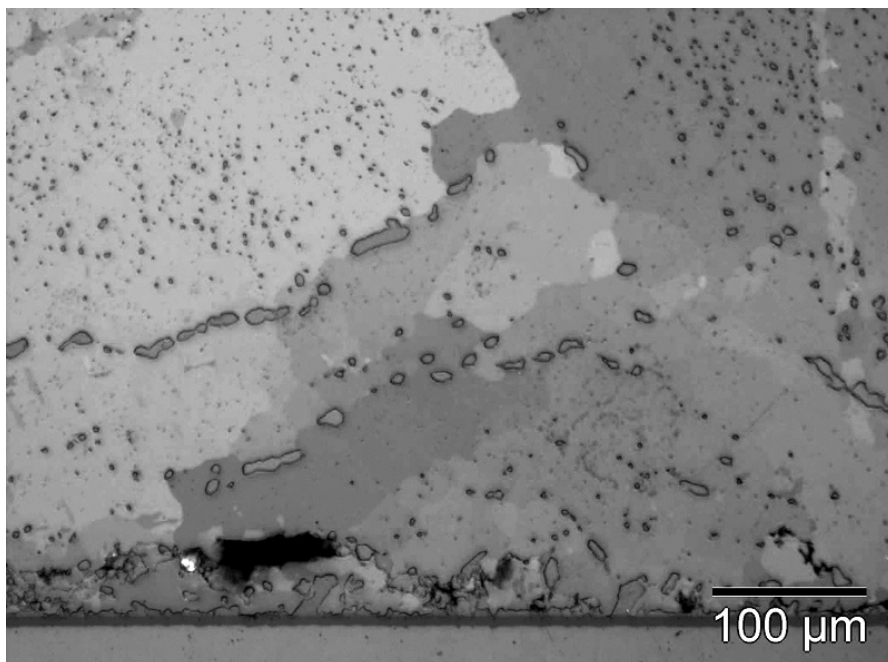
(a) Löt volumen 31 mm³, schnelle Abkühlung(b) Löt volumen 31 mm³, TW(c) Löt volumen 1,3 mm³, schnelle Abkühlung(d) Löt volumen 1,3 mm³, TW(e) Löt volumen 0,05 mm³, schnelle Abkühlung(f) Löt volumen 0,05 mm³, TW

Abb. 8.16.: Gefügeausbildung im Ausgangszustand und nach Temperatur-Wechseln (TW) am Beispiel der Legierung SnAg₅Cu_{1,2} (auflichtmikroskopische Aufnahmen).



(a) Löt volumen 31 mm³, schnelle Abkühlung



(b) Löt volumen 31 mm³, TW

Abb. 8.17.: Gefüge im Ausgangszustand und nach Temperatur-Wechseln (TW) am Beispiel der Legierung SnAg1Cu1,2 (lichtmikroskopische Aufnahmen bei gekreuzten Polarisatoren)

8.2. Schichtdicken der intermetallischen Phasen an den Grenzflächen

An der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte bildet sich beim Umschmelzprozess eine Schicht aus intermetallischen Phasen. Die Dicke dieser Schicht ist abhängig von der Zeit über Liquidus und dem Energieeintrag. Sie fällt dementsprechend kleiner oder größer aus. Zur Auswertung der Schichtdicken wurden die Schichten an den Grenzflächen jeder Legierung und der verschiedenen Volumen vermessen (Kap. 7.4.2).

EDX- und WDX-Messungen haben ergeben, dass es sich bei den Phasen an den Grenzflächen um $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ und $(\text{Cu,Ni,Au})_6\text{Sn}_5$ -Phasen handelt (Kap. 8.3). Angelagert an diese Phasen liegen manchmal vereinzelt AuSn_4 -Phasen. Bei Legierungen mit 5 Gew. % Silber und 1,2 Gew. % Kupfer liegen an der Grenzschicht zusätzlich Cu_6Sn_5 - und Ag_3Sn -Phasen an (Abb. 8.18, 8.19, 8.20). All diese angelagerten Phasen wurden bei den Schichtmessungen nicht berücksichtigt. Die Phasen an den Grenzflächen sind bei allen Legierungen und allen Lotvolumina sehr unregelmäßig und stengelig ausgebildet. Betrachtet man das Schichtdickenwachstum (Abb. 8.21) unter verschiedenen Parametern, lässt sich folgendes zusammenfassen:

Die Legierungszusammensetzung bewirkt keinen deutlichen Unterschied im Wachstum der Schichtdicken, insbesondere wenn man die Standardabweichungen der Mittelwerte mit einbezieht. Je länger die Zeit über Liquidus ist, desto unregelmäßiger und stengeliger werden die Phasen. Bei der Schichtdickenauswertung führt das zu einer großen Schwankungsbreite. Außerdem zeichnet sich ab, dass je kürzer die Zeit über Liquidus ist, desto geringer fallen auch die Schichtdicken aus.

Die Abbildungen 8.18, 8.19, 8.20 zeigen alle Schichten an den Grenzflächen. In Bezug auf die unterschiedlichen Lotvolumina kann tendenziell gesagt werden, dass je größer und übereutektischer das Lotvolumen ist, desto unregelmäßiger ist die kristalline Ausbildung der intermetallischen Schichten. Dieser Effekt schlägt sich in den Streuungen der Schichtdicken nieder. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, dass bei der Abkühlung der Probe das große Volumen langsamer erstarrt ist - sich dadurch mehr Zeit über der Liquidustemperatur befunden hat - und damit mehr Zeit für ein Phasenwachstum vorhanden war.

Unter der Annahme, dass das Wachstum der oben genannten intermetallischen Phasen dem Wurzel-Zeitgesetz genügt (Poech, 2002), kann aus den Steigungen der Diagramme (Schichtdicke über \sqrt{t} ; Abb. 8.21) die Wachstumskonstante k des Schichtdickenwachstums der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ (Kapitel 8.3) an der Grenzfläche für die untersuchten Legierungen ermittelt werden, siehe Tabelle 8.6.

Die Werte aus der Literatur sind ähnlich der ermittelten Ergebnisse der Wachstumskonstante der eutektischen Legierung $\text{SnAg}_3\text{Cu}_0,9$ (Mittelwert $0,11 \mu\text{m}/\sqrt{s}$). So haben Islam

Volumen	SnAg1Cu0,5	SnAg1Cu1,2	SnAg3Cu0,9	SnAg5Cu0,5	SnAg5Cu1,2
0,05 mm ³	0,12	0,04	0,13	0,11	0,07
1,3 mm ³	0,12	0,12	0,10	0,09	0,09
31 mm ³	0,11	0,12	0,10	0,14	0,06

Tab. 8.6.: Wachstumskonstante $k[\mu\text{m}/\sqrt{s}]$

u. Chan (2005) Lötversuche mit der eutektischen Legierung SnCu0,7 und unterschiedlich langen Umschmelzzeiten auf eine NiAu-Oberfläche (UBM) durchgeführt. Sie arbeiteten mit einem Paddurchmesser von 6,5 mm der im Bereich des Lotvolumens 31 mm³ liegt. Die ermittelte Wachstumskonstante der angegebenen Schichtdicken k beträgt 0,10 $\mu\text{m}/\sqrt{s}$. Bei entsprechenden Untersuchungen von Li u. a. (2004) auf einer Cu-Oberfläche (UBM) wurde eine Wachstumskonstante von k von 0,12 $\mu\text{m}/\sqrt{s}$ der eutektischen Legierungszusammensetzung SnAg3,5Cu0,7 ermittelt.

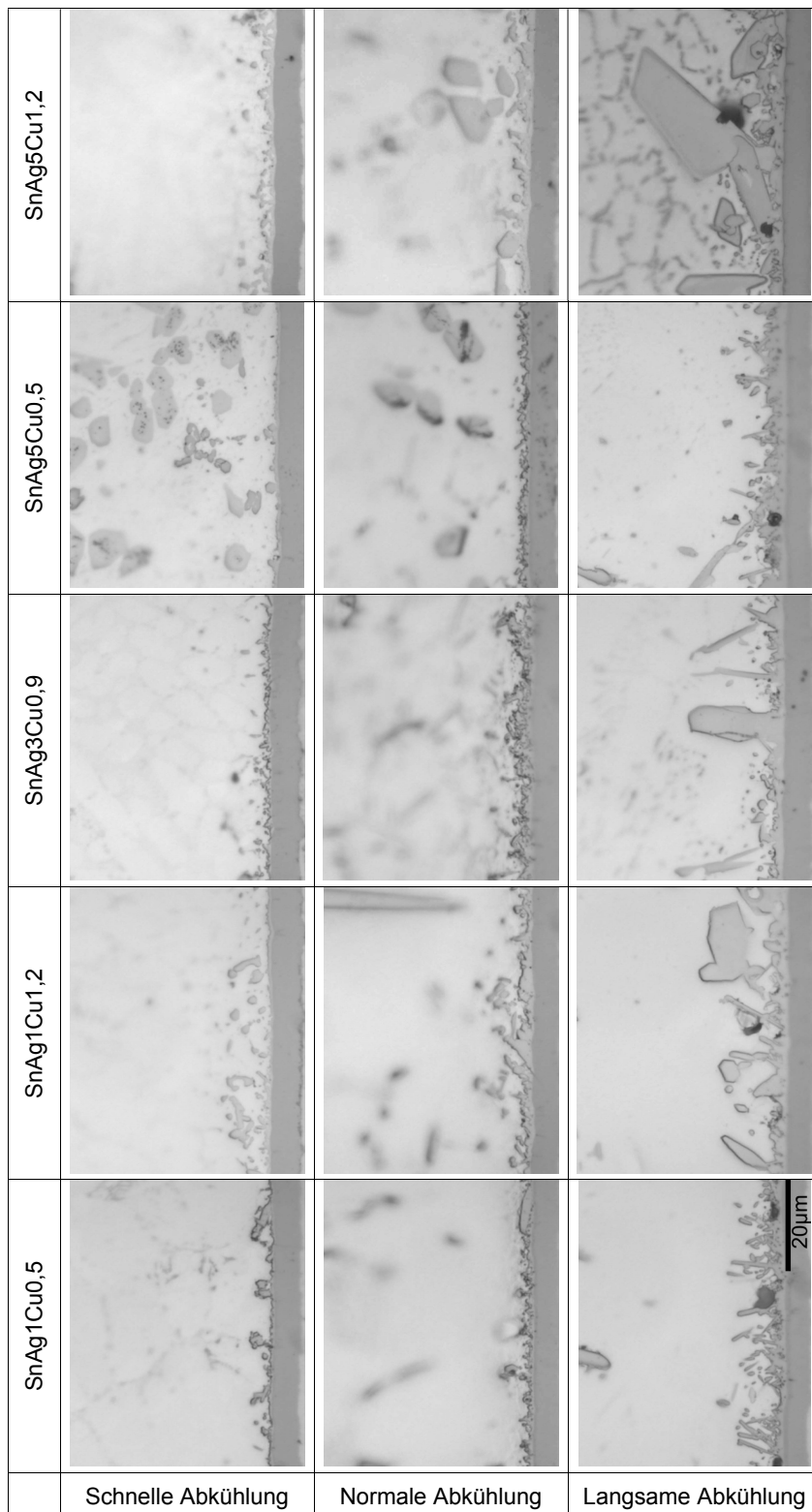


Abb. 8.18.: AUFICHTMİKROSKOPISCHE AUFNAHMEN DER GRENZFLÄCHENPHASEN IM VOLUMEN 31 mm^3 . MIT LANGSAMER WERDENDER ABKÜHLUNG NIMMT DIE SCHICHTDICKE DER PHASEN ZU.

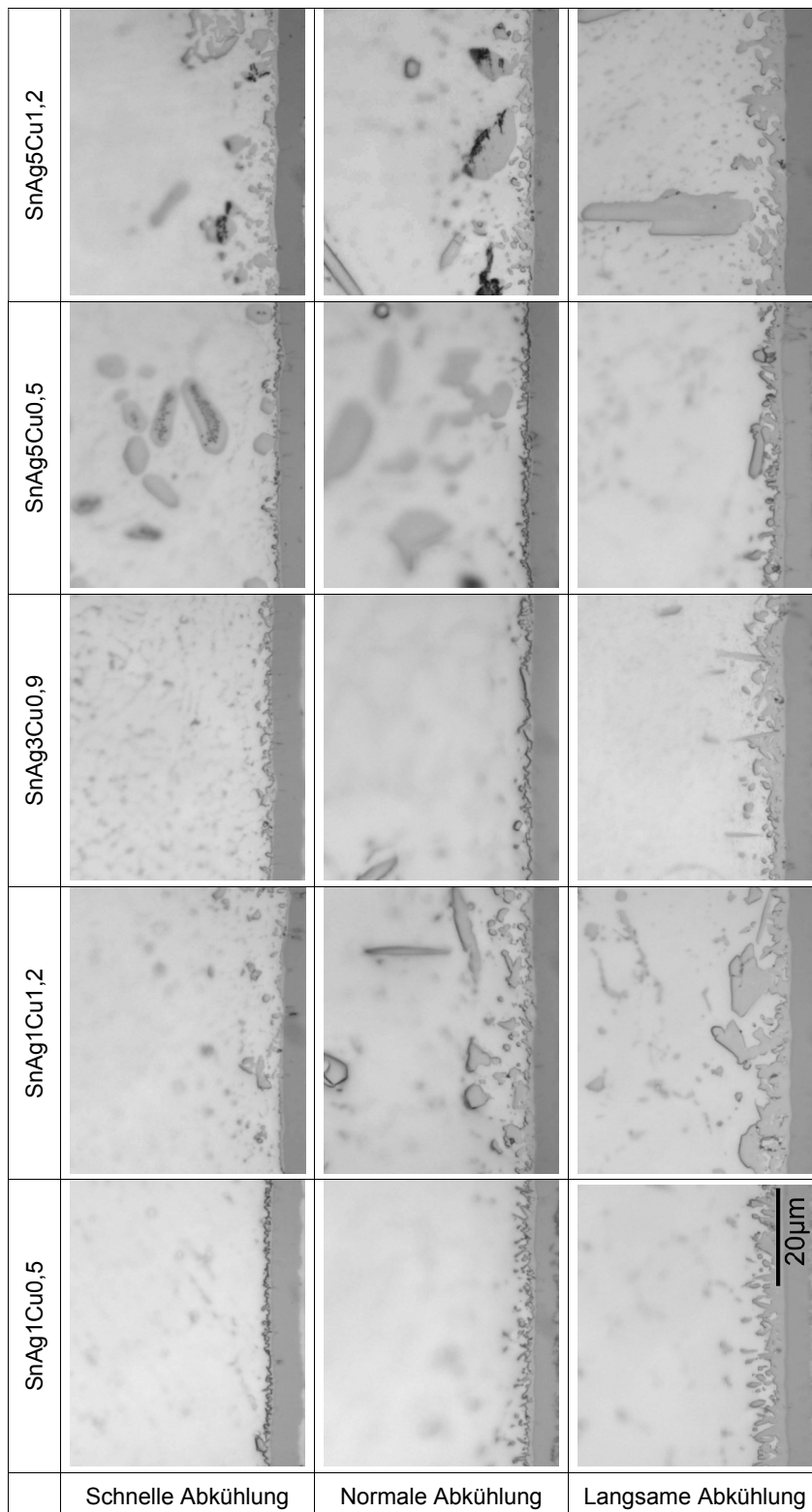


Abb. 8.19.: Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Grenzflächenphasen im Volumen $1,3 \text{ mm}^3$. Mit langsamer werdender Abkühlung nimmt die Schichtdicke der Phasen zu.

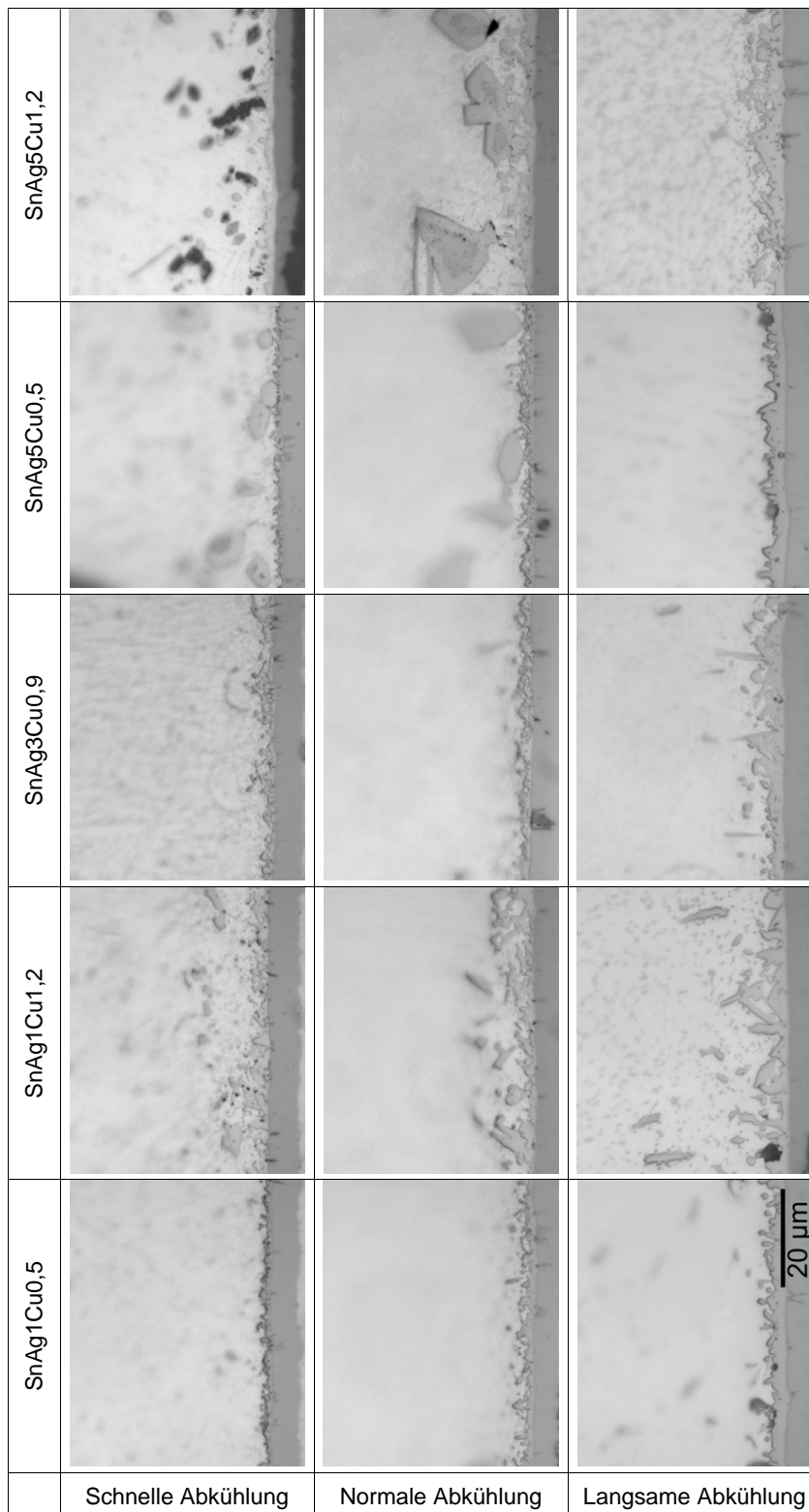
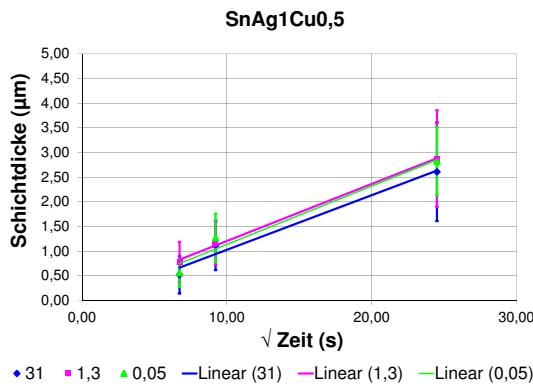
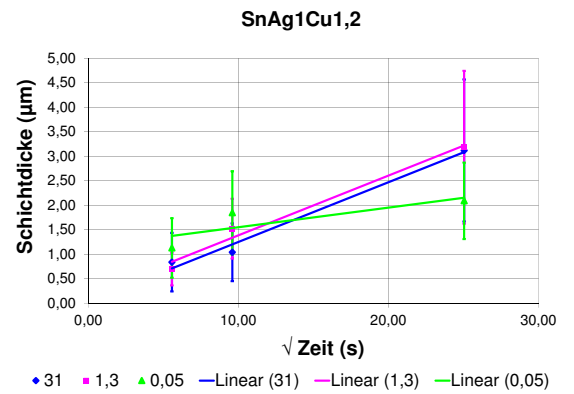


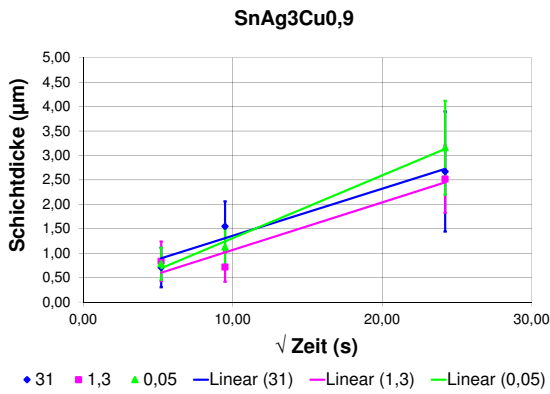
Abb. 8.20.: AUFICHTMİKROSKOPISCHE AUFNAHMEN DER GRENZFLÄCHENPHASEN IM VOLUMEN $0,05 \text{ mm}^3$. MIT LANGSAMER WERDENDER ABKÜHLUNG NIMMT DIE SCHICHTDICKE DER PHASEN ZU.



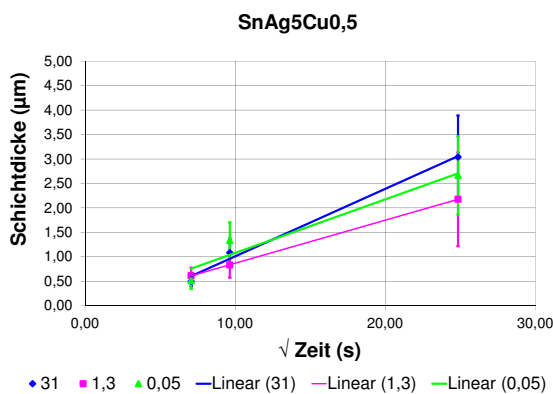
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



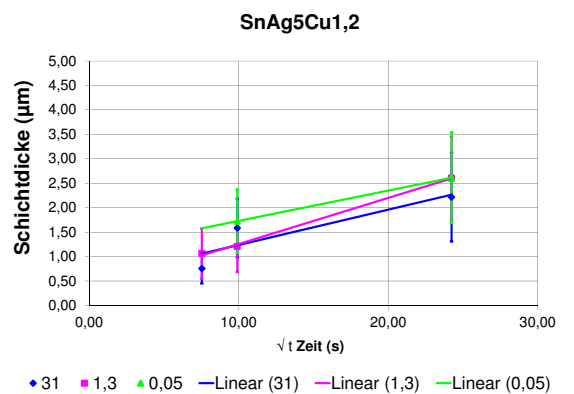
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9



(d) Legierung SnAg5Cu0,5



(e) Legierung SnAg1Cu0,5

Abb. 8.21.: Schichtdickenwachstum in Abhängigkeit von Wurzel Zeit (\sqrt{t}) über Liquidus

8.2.1. Schichtdickenwachstum durch Alterung der schnell abgekühlten Proben

Wie schon im vorangegangenen Kapitel 8.1.3 erwähnt, wurden nur die schnell abgekühlten Proben einer Alterung unterzogen um, zu prüfen, in wieweit sich die Proben dem Gleichgewichtszustand nähern. Bei den normal und langsam abgekühlten Proben kann davon ausgegangen werden, dass sie sich nahe dem Gleichgewicht befinden. Die intermetallische Grenzschicht ist bei den Proben nach Temperatur-Wechsel im Vergleich zu den Proben im Ausgangszustand grobkörniger ausgebildet, alle stengeligen Phasen sind verschwunden bzw. zu einer teilweise durchgehenden Schicht agglomeriert (Beispiel in Abb. 8.22). Bei der eutektischen und den untereutektischen Legierungen sind deutlich mehr Körner der intermetallischen Phase direkt an der Grenzfläche und kurz oberhalb davon zu erkennen (Abb. 8.23). Durch den Energieeintrag der Temperatur-Wechsel haben die Schichtdicken an der Grenzfläche deutlich zugenommen. In Abbildung 8.24 sind die Mittelwerte der Schichtdicken in Bezug auf die drei Volumina aufgetragen. Die Schichtdicken nach Temperatur-Wechsel liegen wie erwartet tendenziell im Bereich der langsamen Abkühlung.

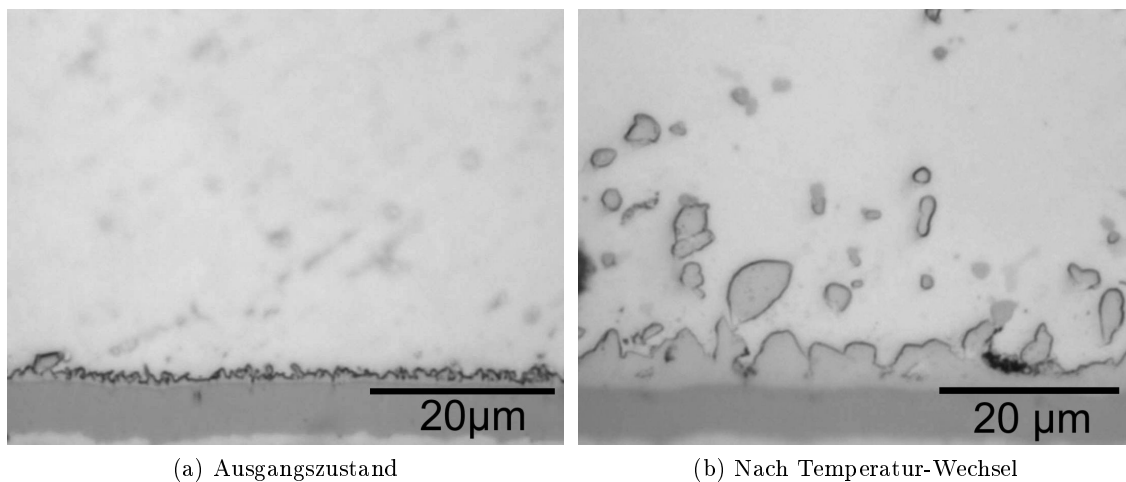


Abb. 8.22.: Schichtdickenausbildung im Ausgangszustand und nach Temperatur-Wechsel am Beispiel der Legierung SnAg1Cu0,5, Volumen 1,3 mm³ (auflichtmikroskopische Aufnahme).

Um den Reaktionsmechanismus in Bezug auf das Schichtdickenwachstum näher zu charakterisieren, wurde in Anlehnung an die Formel 6.4 der Zeitexponent n über die Steigung graphisch ermittelt, siehe Diagramme in Abb. 8.25 und Tabelle 8.7. Als Zeiten wurde die Zeit über Liquidus bei der Erstellung der Proben und die aufaddierten Zeiten der positiven Temperatur-Wechsel über Raumtemperatur aufgetragen. Die Werte für n liegen

zwischen 0,2 und 0,4 und deuten damit auf ein korngrenzendiffusionsgesteuertes Wachstum der Grenzphasen hin.

Volumen	SnAg1Cu0,5	SnAg1Cu1,2	SnAg3Cu0,9	SnAg5Cu0,5	SnAg5Cu1,2
0,05 mm ³	0,4	0,1	0,3	0,4	0,3
1,3 mm ³	0,4	0,4	0,3	0,4	0,2
31 mm ³	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3

Tab. 8.7.: Zeitexponent n

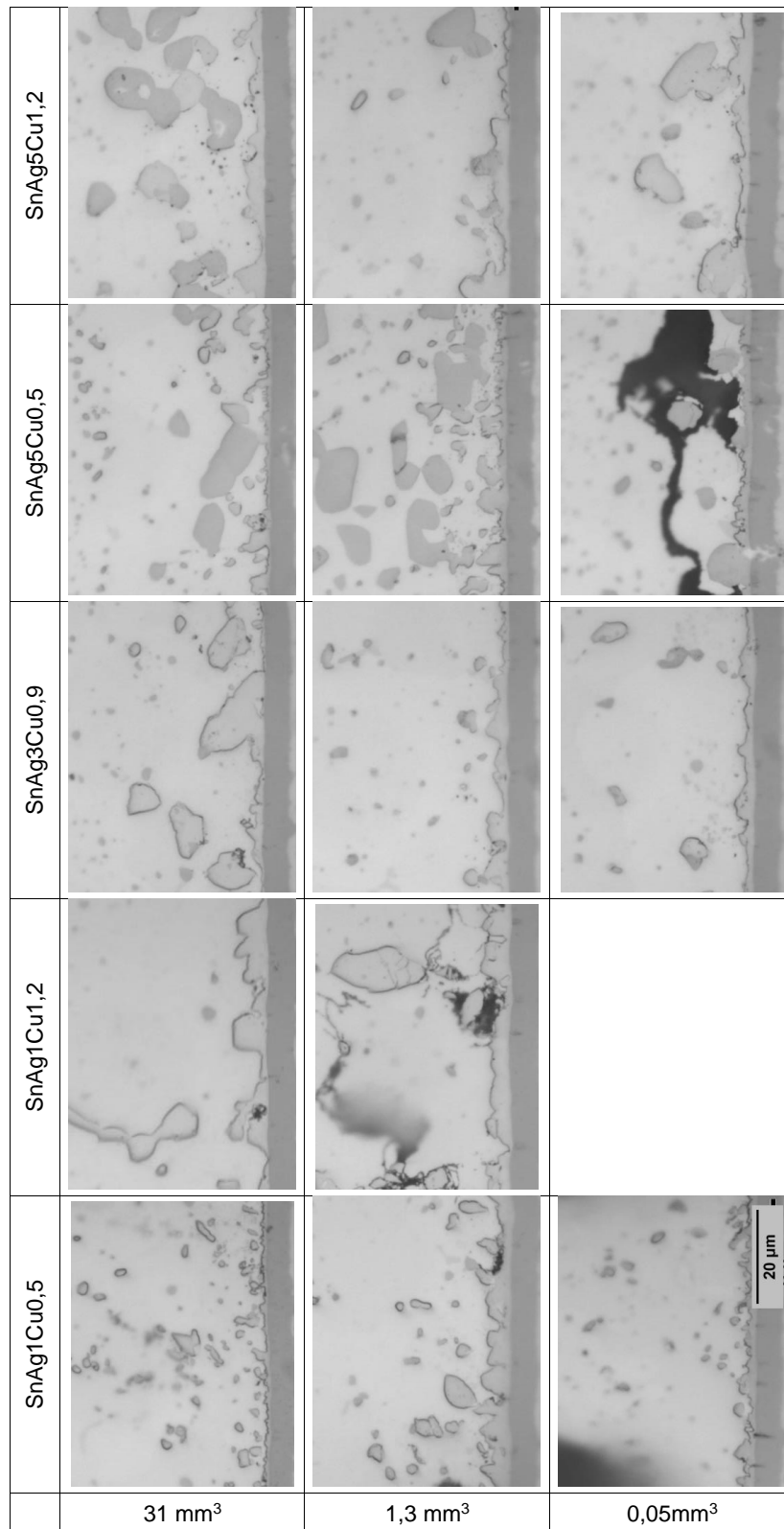
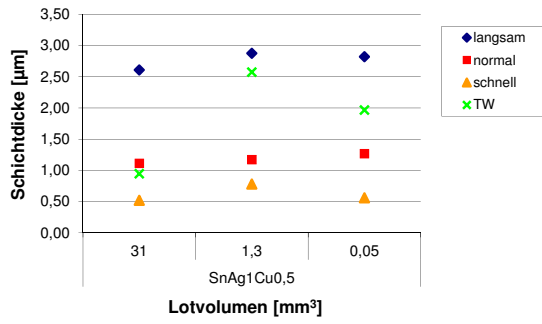
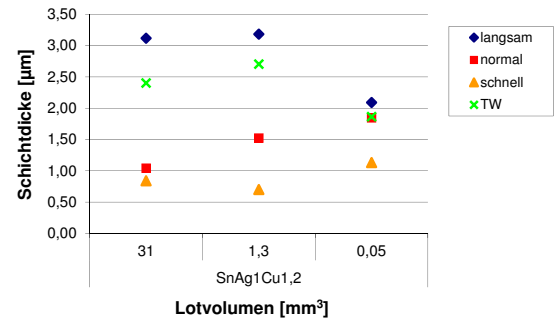


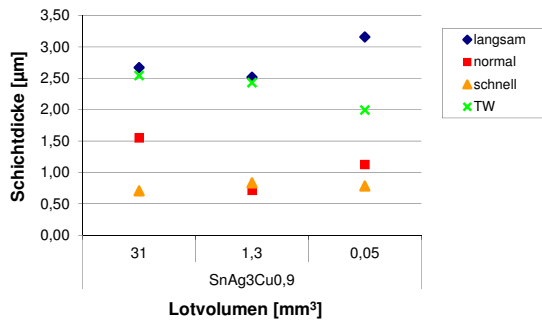
Abb. 8.23.: Phasen an den Grenzflächen: gealterter Zustand in allen Volumina (auflichtmikroskopische Aufnahmen)



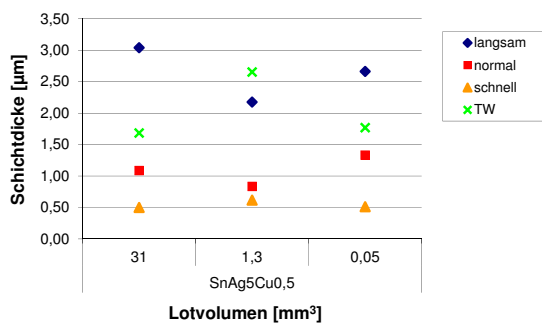
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



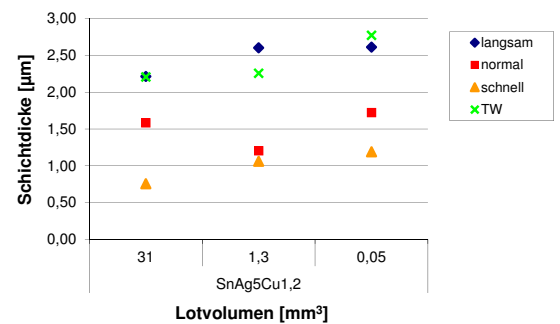
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

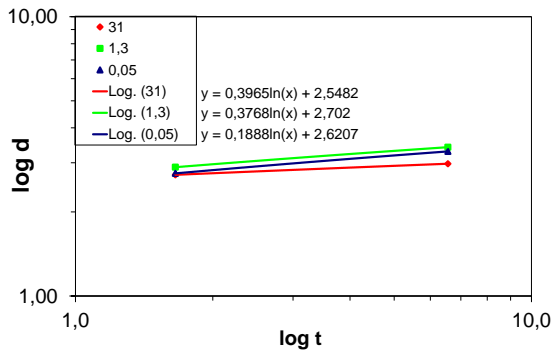


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

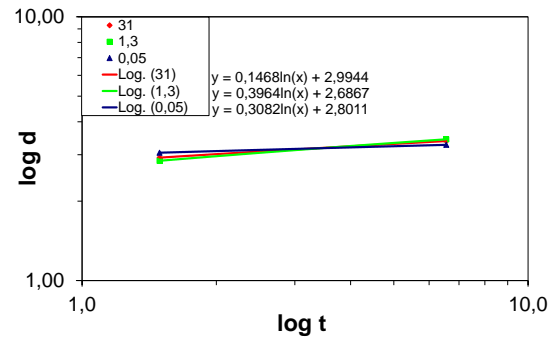


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

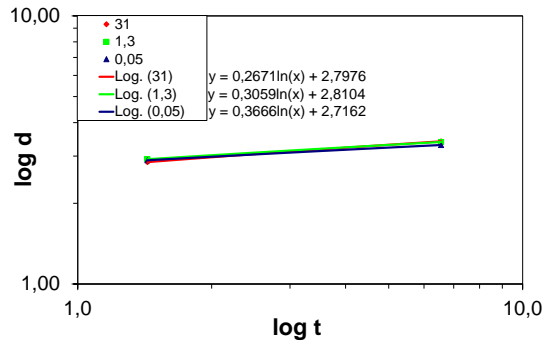
Abb. 8.24.: Mittelwerte der Schichtdicken nach unterschiedlichen Abkühlraten und nach Alterung in Bezug auf die verschiedenen Volumina



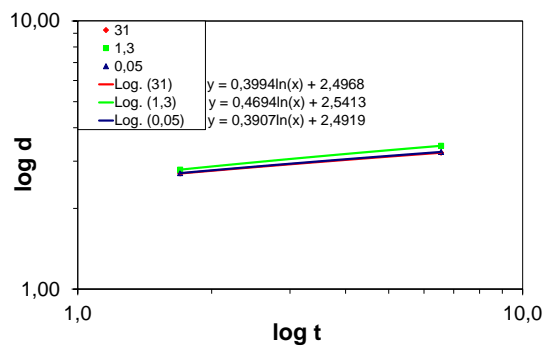
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



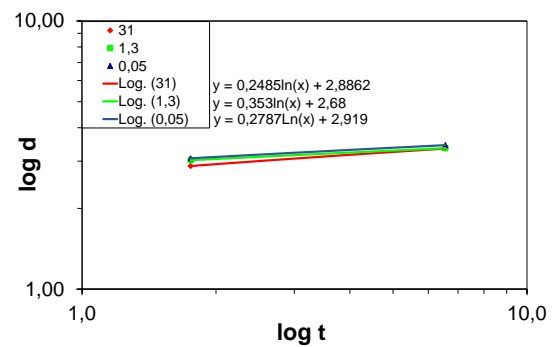
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9



(d) Legierung SnAg5Cu0,5



(e) Legierung SnAg5Cu1,2

Abb. 8.25.: $\log d$ Schichtdicke (Grenzphase) - $\log t$ Zeit Diagramme zur Ermittlung des Zeitexponenten n

8.3. Ergebnisse der Elementanalyse

8.3.1. CuNiAuSn-Phase an der Grenzfläche

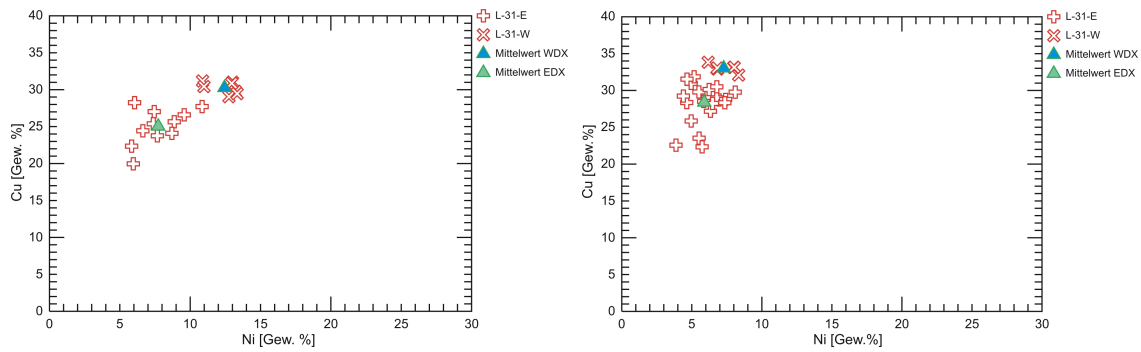
In allen Proben wurden die an der Grenzfläche zwischen Lotvolumen und Leiterplatte kristallisierenden Phasen mittels EDX und WDX untersucht. Mit Hilfe der Messungen sollte festgestellt werden, inwiefern die Zusammensetzung der Phasen durch die Legierungszusammensetzung, die Abkühlgeschwindigkeit und das Volumen des Lotkörpers beeinflusst wird. Punktmessungen ergaben, dass in der Hauptphase an der Grenzfläche Kupfer, Nickel, Gold und Zinn enthalten ist. Dabei liegen ähnlichen Konzentrationen von Kupfer und Zinn vor. Rechnerisch handelt es sich dabei um die Phase Cu_6Sn_5 , die unterschiedliche Konzentrationen an Nickel und Gold enthält. Diese Phase wird am besten mit der Formel $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ beschrieben. Aufgrund sehr ähnlicher Eigenschaften und deren vollständiger Löslichkeit können sich Nickel, Kupfer und Gold gut austauschen, (vgl. Kap. 4.4.5). Weitere Phasen wurden an den Grenzflächen der bearbeiteten Proben nicht identifiziert, das heißt, unabhängig von Legierungszusammensetzung und Abkühlgeschwindigkeit bildet sich immer die gleiche Phase an der Grenzfläche. Auf eine Kationendarstellung wurde verzichtet, da es nicht bekannt ist, wo sich die einzelnen Cu-, Ni-, Au-, Sn-Atome im Gitter befinden (Nagy u. a., 2015).

Zum besseren Verständnis soll an dieser Stelle kurz auf die Nomenklatur der Messpunkte in den nachfolgenden Diagrammen eingegangen werden:

Die Bezeichnungen „S“ (schnell), „N“ (normal) und „L“ (langsam) beziehen sich auf die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten und damit einhergehend auf die unterschiedlichen Haltezeiten über Liquidus (Kapitel 7.3). Die nachfolgenden Zahlen „0,05“, „1,3“ und „31“ stehen für das Lotvolumen in mm^3 (Kapitel 7.1). Die Bezeichnungen „E“ und „W“ beziehen sich auf das EDX (energiedispersive)- und das WDX (wellenlängendispersive)-Messverfahren (Kapitel 7.4.1).

Für die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Phasen wurden zwei röntgenspektrale Verfahren eingesetzt: WDX und EDX. Mit beiden Verfahren wurden in den Proben Punktmessungen, Linescans und Mappings durchgeführt (Kapitel 7.4.1). Die nachfolgenden Ergebnisse stammen vorerst nur von Punktmessungen. Anhand von zwei Proben, die mit beiden Verfahren gemessen wurden, werden die EDX- und WDX-Messungen gegenüber gestellt. Die energiedispersiven Messungen wurden bei 20kV Spannung gemessen, die wellenlängendispersiven Messungen wurden bei 7 kV Spannung durchgeführt. Durch die geringere Spannung von 7 kV gegenüber 20 kV ergibt sich eine geringere Eindringtiefe bei den WDX-Messungen. Folgende Beobachtungen konnten gemacht werden:

Die Streuungen bei den WDX-Messungen sind gegenüber den EDX-Messungen geringer. Darüber hinaus wird mit dem WDX-Verfahren mehr Kupfer, mehr Nickel und weniger



(a) Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$, Legierung $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,9}$ (b) Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$, Legierung $\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1,2}$

Abb. 8.26.: Gegenüberstellung der EDX und WDX- Messungen der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche im großen Volumen (31 mm^3) (E = EDX, W = WDX)

Zinn gemessen. Vergleicht man beispielsweise die Messpunkte beider Diagramme in der Abb. 8.26 miteinander sind genau diese genannten Effekte zu sehen: größere Streuungen bei den EDX-Messungen. Beim WDX-Verfahren wird ca. 5 Gew.-% mehr Kupfer und ungefähr 4 Gew.-% mehr Nickel gemessen, obwohl es sich um dieselbe Probe handelt.

Die Goldgehalte unterscheiden sich bei beiden Verfahren kaum (Tabelle 8.8). In dieser Tabelle werden die Mittelwerte der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$, gemessen mit WDX und EDX, angegeben. Silber war in dieser Phase nicht vorhanden.

Legierung		Gew.-%	Ni	Cu	Sn	Au
SnAg ₃ Cu _{0,9}	WDX (Mittelwert)		12,44	30,25	56,32	1,27
	WDX (Standardabweichung)		0,97	0,76	0,55	0,46
	EDX (Mittelwert)		7,73	25,02	65,89	1,37
	EDX (Standardabweichung)		1,55	2,34	3,61	1,07
SnAg ₅ Cu _{1,2}	WDX (Mittelwert)		7,47	33,04	57,22	1,21
	WDX (Standardabweichung)		0,83	0,55	0,31	0,21
	EDX (Mittelwert)		5,68	28,78	64,31	1,23
	EDX (Standardabweichung)		1,47	2,72	2,83	0,53

Tab. 8.8.: Zusammensetzung der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ an der Grenzfläche mit WDX- und EDX-Verfahren (gemittelt)

In den Lotlegierungen wurden die Silber- und Kupfergehalte variiert, um zu sehen, ob sie die Zusammensetzung der Phasen beeinflussen. Silber wird nicht in die Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ eingebaut, dagegen aber das Kupfer. Zuerst wird das Nickel- und Kupfer-Verhältnis in der Phase betrachtet. In den Abb. 8.27, 8.28, 8.29 sind die Nickel- und Kupfergehalte dieser Grenzflächenphase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ in den drei Volumina nach unterschiedlichen Abkühlungsraten gegenübergestellt.

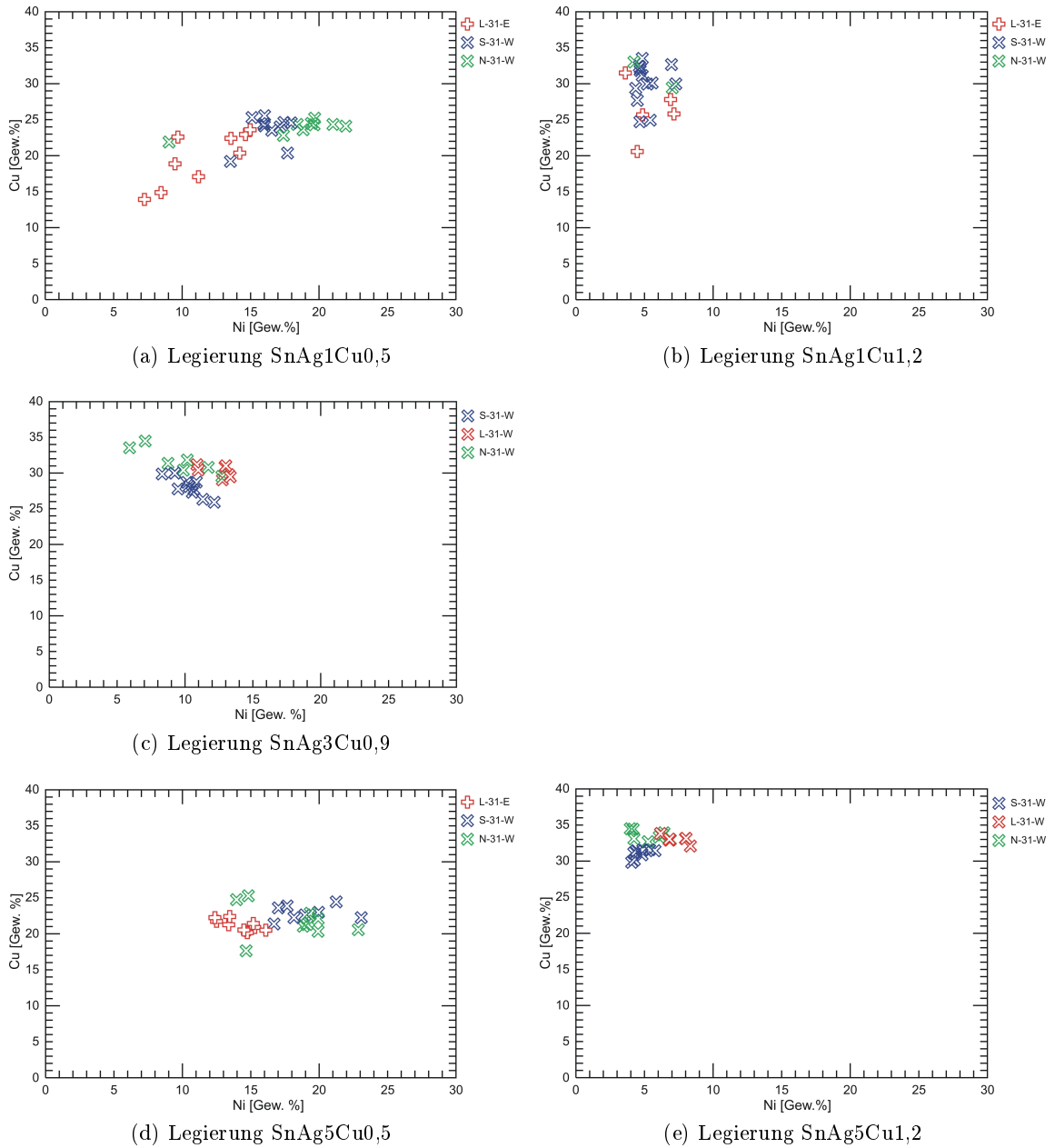


Abb. 8.27.: Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ **Grenz* an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im großen Volumen (31 mm^3)

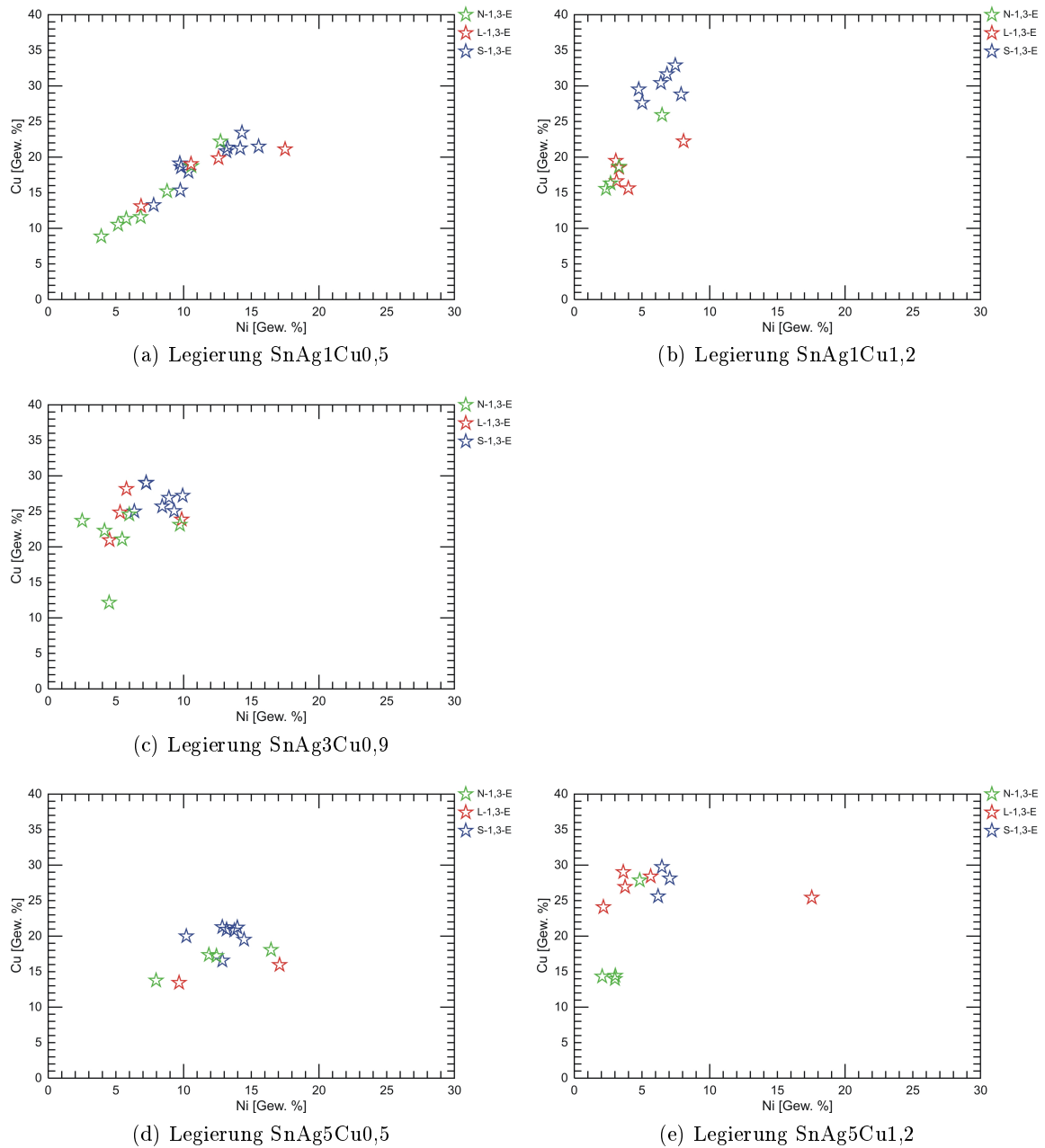


Abb. 8.28.: Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ *Grenz an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$)

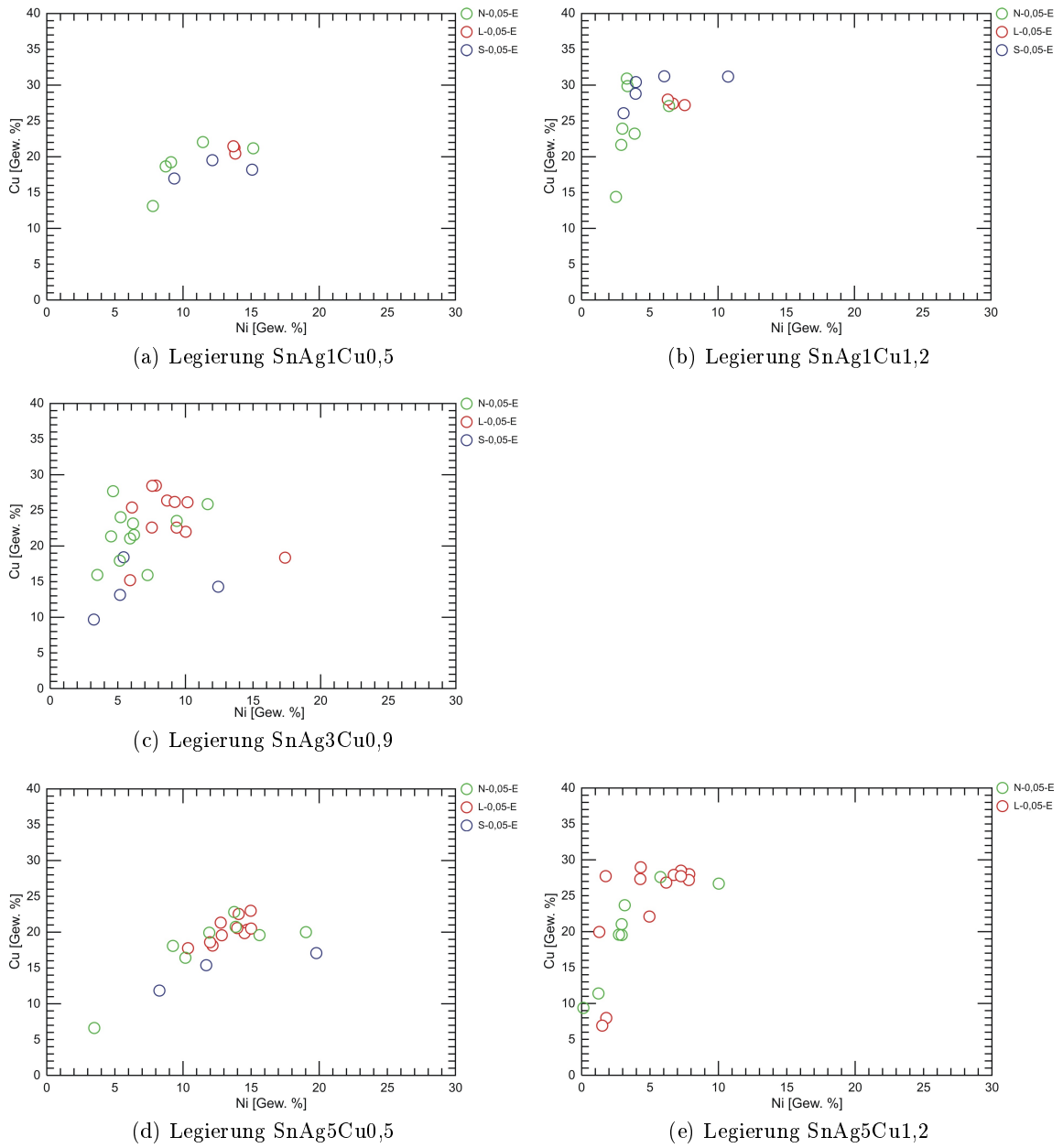


Abb. 8.29.: Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ *Grenz an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$)

Trotz gewisser Streuungen zeichnen sich bestimmte Tendenzen im Kupfer und Nickel-Verhältnis in der Phase ab, die auf eine Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung hinweisen. Diese Tendenz ist in allen Volumina gleich (vgl. Anhang A.7, A.39, A.40, A.41).

In den Legierungen mit 0,5 Gew.-% Kupfer, SnAg1Cu0,5 und SnAg5Cu0,5, Abb. 8.27 (a), (d) enthält die Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ teilweise bis zu 10 - 15 Gew.-% mehr Nickel als die kupferreicheren Legierungen mit 1,2 Gew.-% Kupfer bei allen Abkühlgeschwindigkeiten. Dies heißt aber auch, dass die Zusammensetzung der Phase in Bezug auf die Kupfer und Nickel-Verhältnisse nicht durch die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst wird.

Als Beispiel werden in Tabelle 8.9 die sich aus den WDX-Messungen ergebenden Werte für x und y für die Grenzphase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ im großen Volumen (31 mm³) zusammengefasst. Im Anhang in Tab. A.1 werden die sich aus diesen x und y ergebenden Zusammensetzungen der Phase in Gew.-% aufgeführt.

In Abb. 8.30 wurden die Schwankungsbereiche der x-Werte aus Tab. 8.9 in einem Diagramm eingetragen. Ein veränderter Silbergehalt der Legierung hat keinen Einfluss auf die x-Werte. Nur die Standardabweichung ist bei weniger Silber in der Legierung etwas höher. Deutlich wird dagegen, wie mit zunehmendem Kupfer-Gehalt in der Lotlegierung weniger Nickel in der $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ -Phase enthalten ist (Abb. 8.27, 8.28, 8.29). Das heißt, je mehr Kupfer von der Legierung von vornherein angeboten wird, desto mehr Kupfer wird in diese Phase eingebaut bzw. desto weniger Kupferatome werden gegen andere ausgetauscht. Es ist demnach eine deutliche Legierungsabhängigkeit in Bezug auf Kupfer vorhanden. Diese ist unabhängig vom Volumen und ist unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit.

Legierungen	schnelle Abkühlung [470°C/s]		normale Abkühlung [5°C/s]		langsame Abkühlung [0,1°C/s]	
	x	y	x	y	x	y
SAg1Cu0,5	0,4-0,5	0,02-0,03	0,5-0,6	0,01	0,2-0,4	0,01
SAg1Cu1,2	0,1-0,2	0,02-0,04	0,1-0,3	0,04-0,08	0,1-0,2	0,01-0,03
SAg3Cu0,9	0,2-0,3	0,01	0,2-0,3	0,01-0,02	0,3-0,4	0,01-0,02
SAg5Cu0,5	0,5-0,6	0,01-0,02	0,5-0,6	0,02-0,03	0,4	0,01
SAg5Cu1,2	0,1	0,01-0,02	0,1-0,2	0,01-0,02	0,2	0,01-0,02

Tab. 8.9.: Werte x und y der Elemente Nickel, Kupfer und Gold in der Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche im großen Volumen 31 mm³

Ein Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Phase zeigt sich vor allem in der Goldaufnahme.

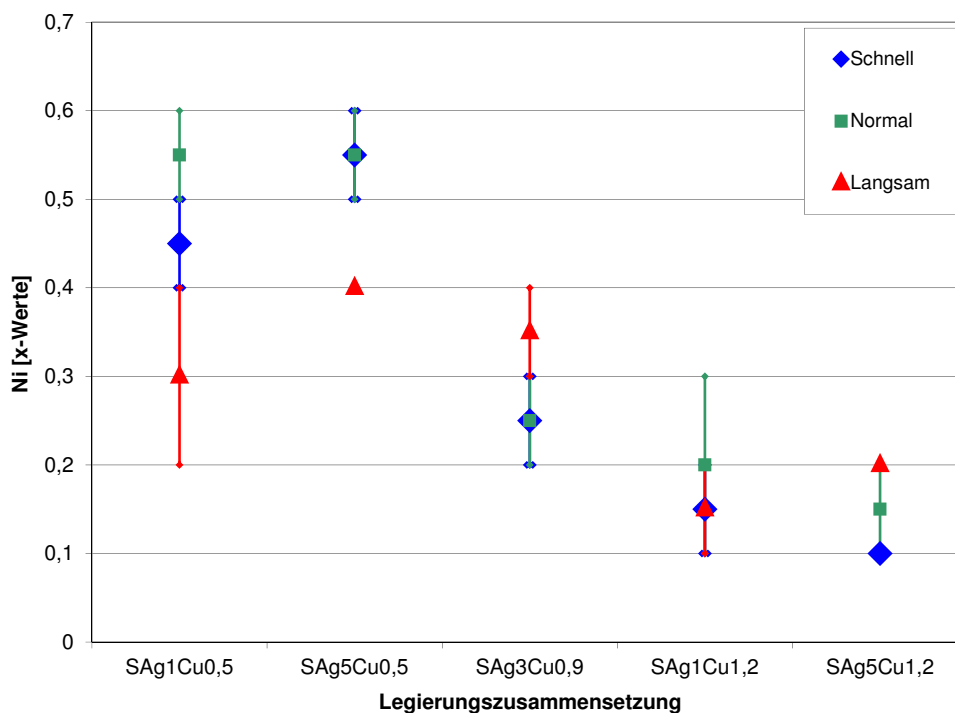


Abb. 8.30.: Schematische Darstellung der gemittelten x-Werte gegenüber den Legierungszusammensetzungen (WDX-Messungen, Volumen 31 mm³)

Durch die Padmetallisierung wird beim Umschmelzprozess Gold in die Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ *Grenz aufgenommen. Der Anteil liegt überwiegend zwischen 1 und 5 Gew.-% Gold und entspricht in den meisten Fällen somit y Werten von 0,01 - 0,05 (vgl. Tabelle 8.9). In den Diagrammen von Abb. 8.31, 8.32, 8.33 sind die Goldgehalte der Volumina in Bezug auf die Abkühlgeschwindigkeit zu sehen. Im großen Volumen 31 mm³ nimmt die Goldkonzentration in den Phasen mit langsam werdender Abkühlgeschwindigkeit tendenziell ab. Im mittleren Volumen 1,3 mm³ verläuft diese Tendenz ähnlich. Beim kleinen Volumen 0,05 mm³ hingegen nimmt die Goldkonzentration in der Phase bei schnelleren Abkühlgeschwindigkeiten zu. Das heißt, es ist eine Volumenabhängigkeit vorhanden.

In den Diagrammen Abb. 8.34 sind die Goldgehalte in den unterschiedlichen Volumina in Bezug auf die langsame Abkühlgeschwindigkeit dargestellt. Die Goldgehalte nehmen mit zunehmendem Volumen ab. Bei der normalen und der schnellen Abkühlung ist dieser Effekt nicht so eindeutig (vgl. Diagramme A.42, A.43). Hier nehmen die Goldgehalte mit zunehmendem Volumen eher zu oder bleiben gleich. Der Gold-Gehalt wird daher von zwei Faktoren beeinflusst: dem Volumen und der Abkühlgeschwindigkeit.

Resumé:

- Die Nickel- und Kupfergehalte in der Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ sind legierungsabhängig. Je mehr Kupfer in der Legierung vorhanden ist, desto mehr wird auch in die Phase eingebaut. Im Umkehrschluss heißt dies, dass mehr Nickel in der Phase ist, wenn wenig Kupfer durch die Legierung angeboten wird.
- Ein veränderter Silbergehalt in der Legierung, die Abkühlgeschwindigkeit und das Volumen haben auf das Kupfer und Nickel-Verhältnis in der Phase keinen Einfluss.
- Der Goldanteil in der Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ dagegen ist tendenziell unabhängig von der Legierungszusammensetzung, aber abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und vom Volumen. Mit langsamerer Abkühlgeschwindigkeit nimmt der Goldgehalt im großen und mittleren Volumen ab oder bleibt gleich. Im kleinen Volumen nimmt der Goldanteil mit langsamerer Abkühlgeschwindigkeit zu.

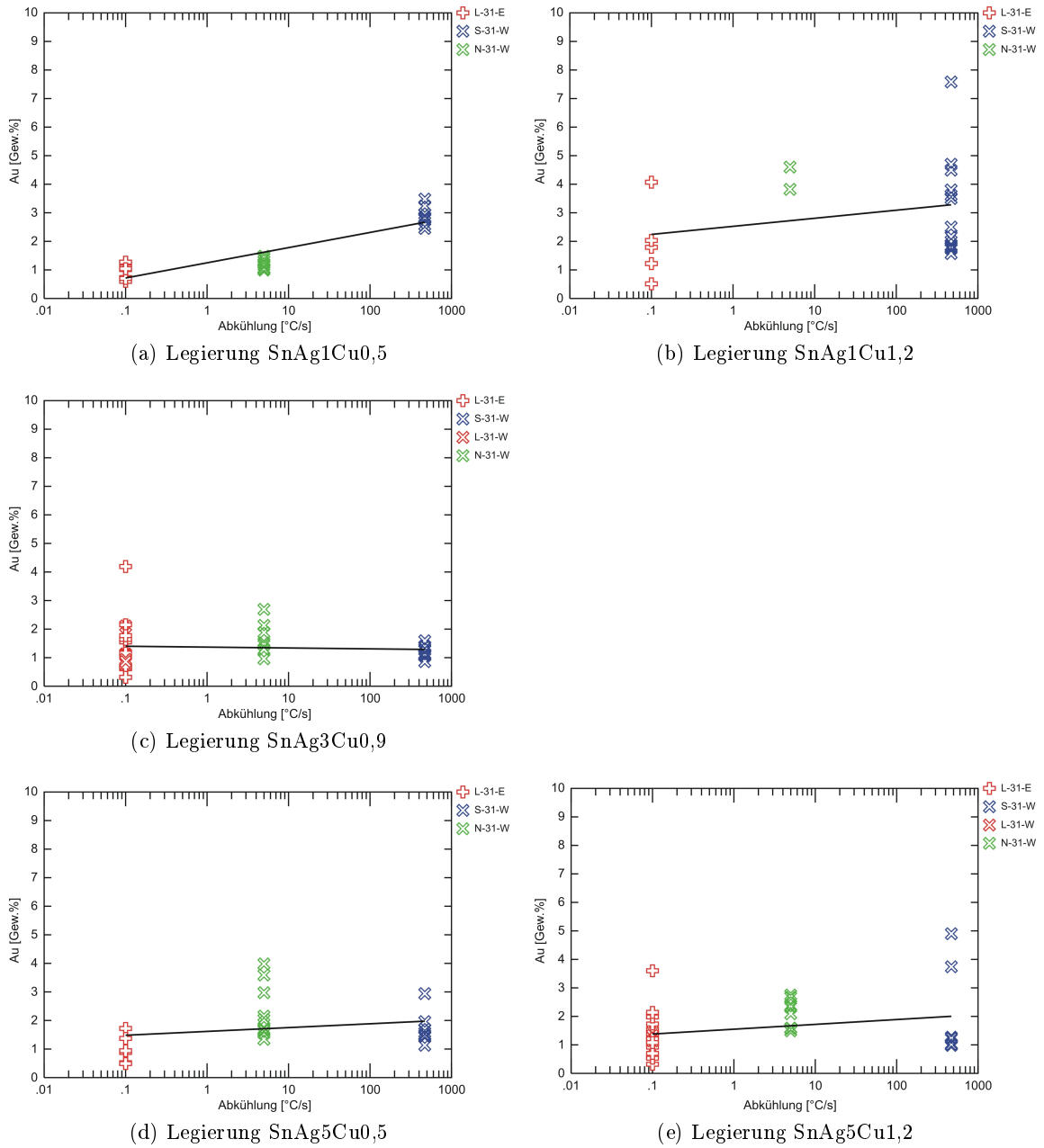


Abb. 8.31.: Goldkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ *Grenz an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im großen Volumen (31 mm^3) im Vergleich zur Abkühlgeschwindigkeit

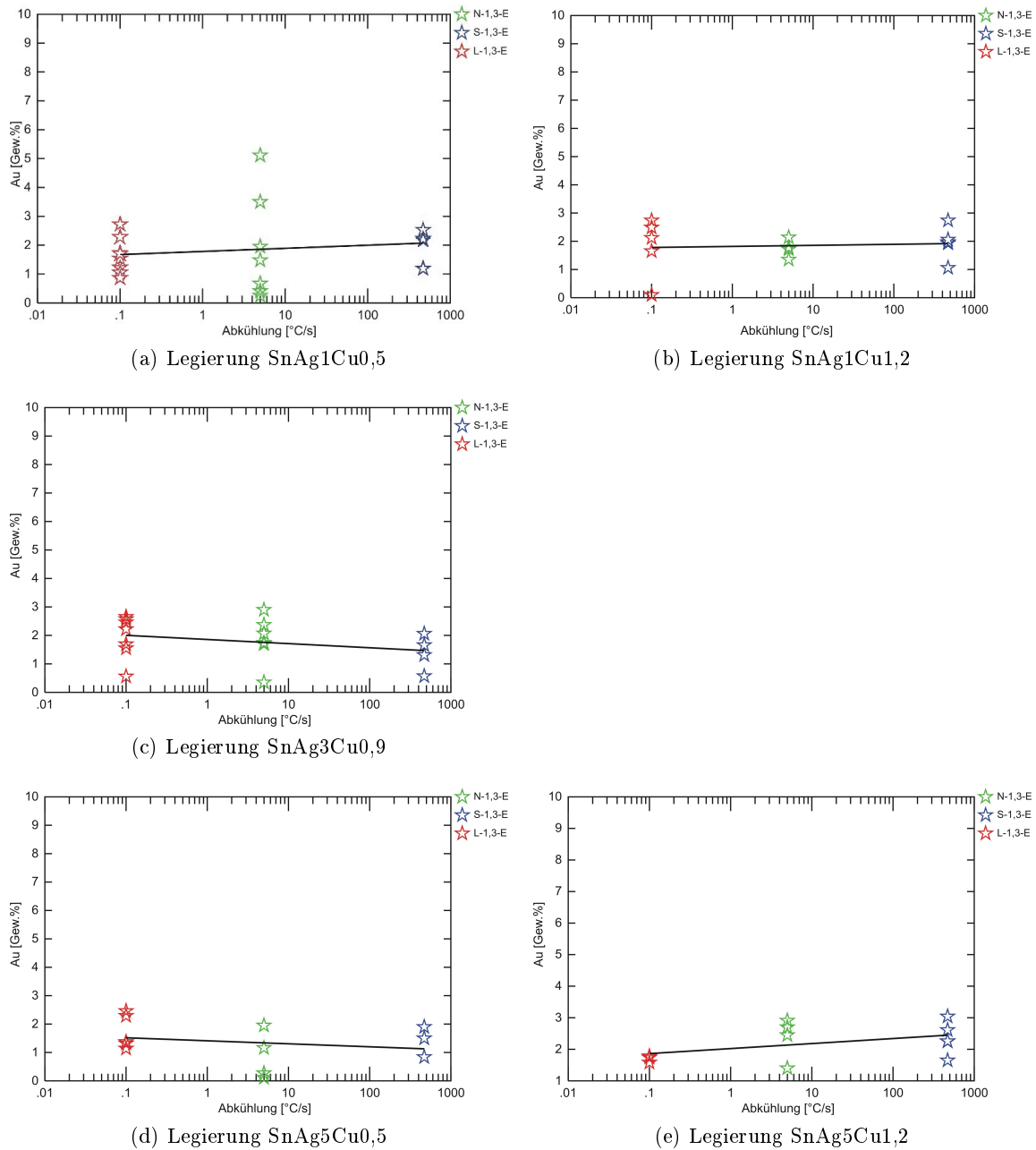


Abb. 8.32.: Goldkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ *Grenz an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) im Vergleich zur Abkühlgeschwindigkeit

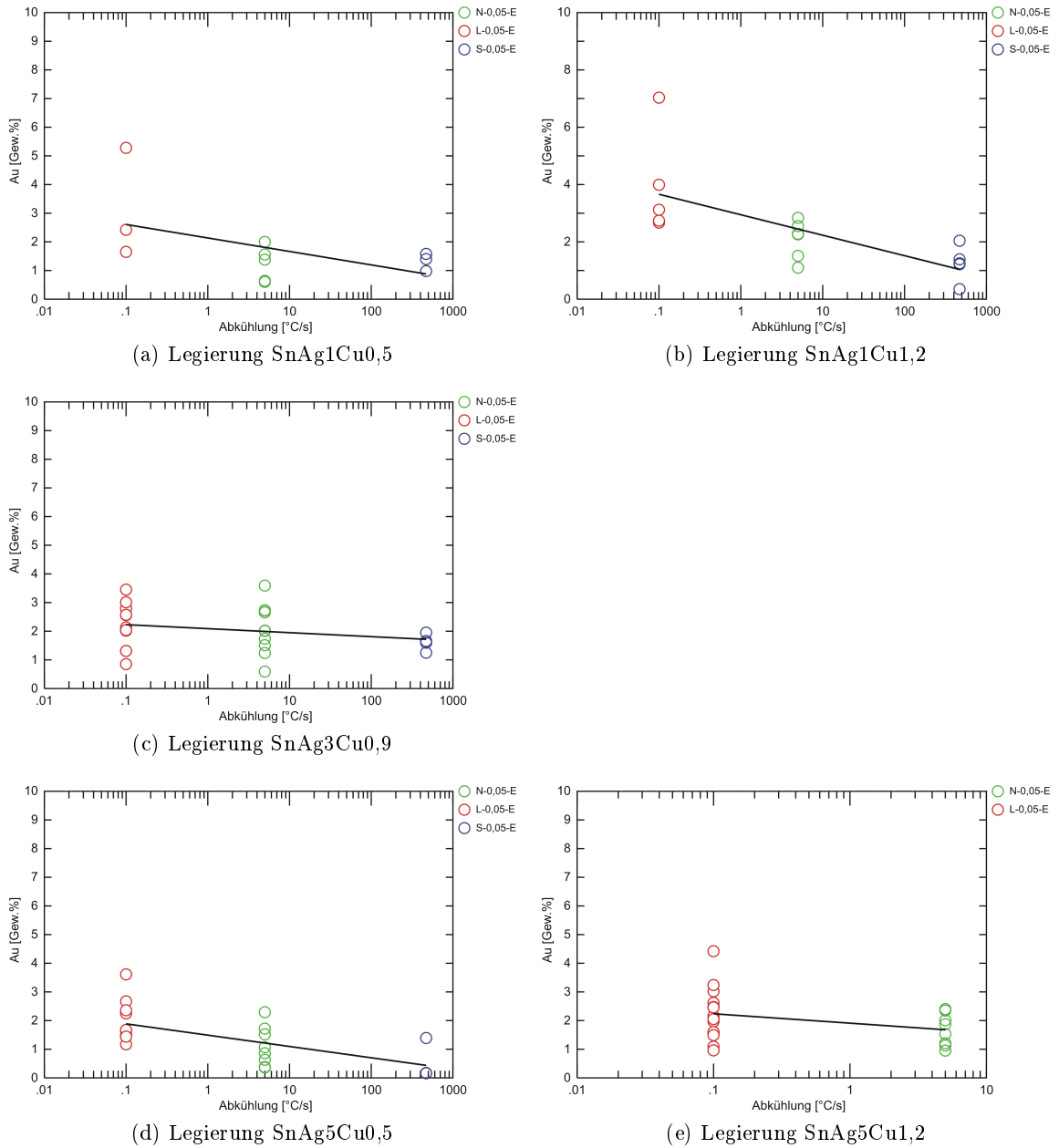


Abb. 8.33.: Goldkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ *Grenz an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) im Vergleich zur Abkühlgeschwindigkeit

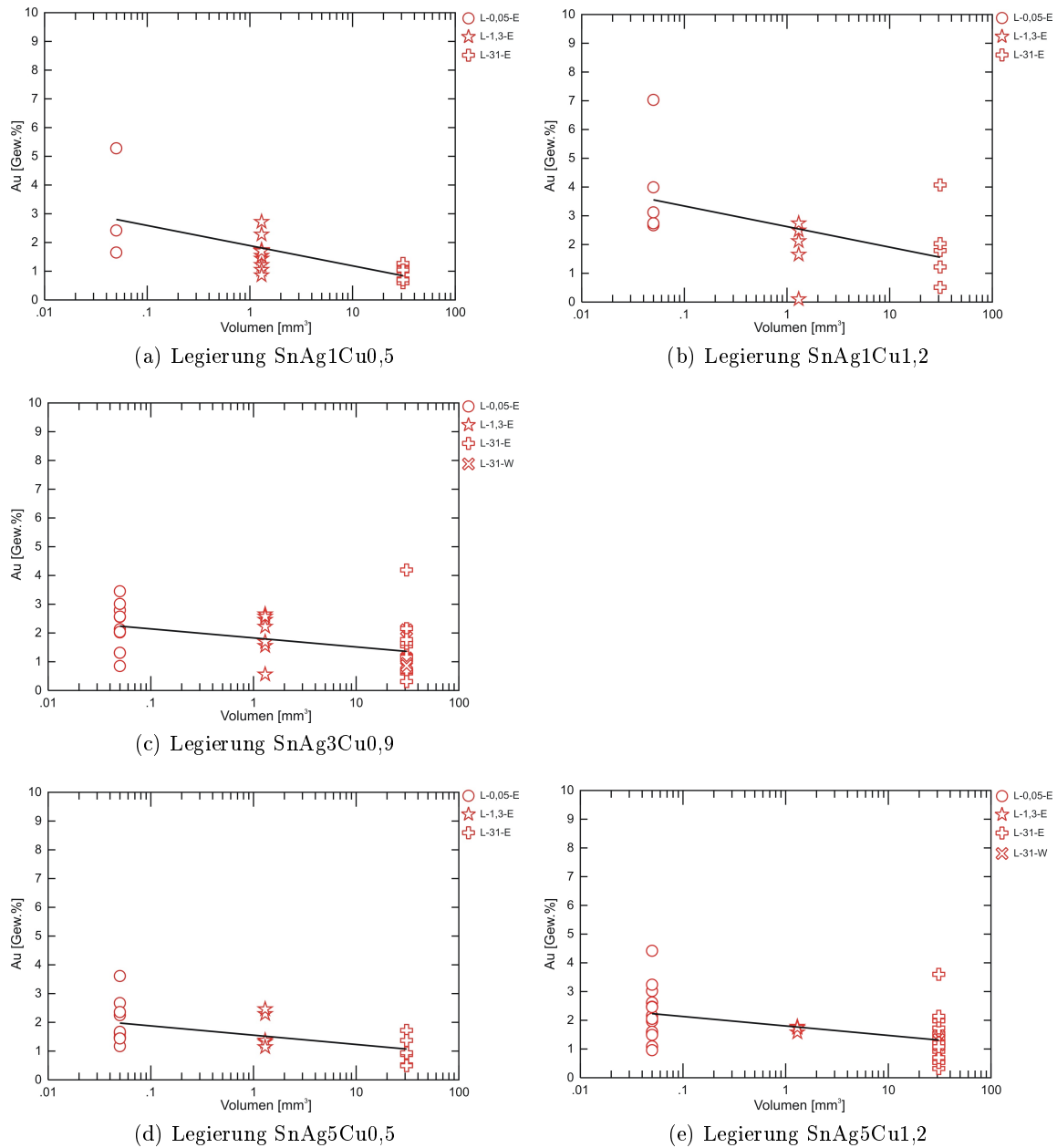


Abb. 8.34.: Goldkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ **Grenz* im großen Volumen (31 mm^3) im Vergleich zwischen den einzelnen Lotvolumina bei langsamer Abkühlgeschwindigkeit

8.3.2. Phasen im Lotvolumen

Im Gefüge des Lotvolumens tritt ebenfalls die Phase Cu_6Sn_5 als Primärphase mit unterschiedlichen Nickel und Gold Konzentrationen auf. Hier bezeichnet als die Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Vol}$. Im Vergleich zu derselben Phase an den Grenzflächen ist die Konzentration des Kupfers tendenziell höher, außer bei der eutektischen Legierung $\text{SnAg}_3\text{Cu}_0,9$ (Tabelle 8.10). Für die Legierungen mit 0,5 Gew.-% Kupfer schwankt der Wert x zwischen 0,2 - 0,4; für die Legierungen mit 1,2 Gew.-% Cu beträgt der Wert x = 0,1. Die Zusammensetzung der Phasen in Bezug auf die Nickel und Kupfer Gehalte ist daher, wie an der Grenzfläche, legierungsabhängig. Der durchschnittliche Goldanteil von 1 - 5 Gew.-% ist mit den Mengen in den Phasen an der Grenzfläche vergleichbar, d.h. $y = 0,01 - 0,05$. Ferner ist genau wie an den Grenzflächen zu beobachten, dass mit langsamerer Abkühlgeschwindigkeit weniger bis gar kein Gold in diese Phase eingebaut wird.

Legierungen	schnelle Abkühlung [470°C/s]		normale Abkühlung [5°C/s]		langsame Abkühlung [0, 1°C/s]	
	x	y	x	y	x	y
SAg1Cu0,5	0,3	0,02	0,3	0,02	0,2-0,3	0,03
SAg1Cu1,2	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01
SAg3Cu0,9	0,3	0,01	0,3	0,01	0,3	0,01
SAg5Cu0,5	0,4	0,02	0,4	0,02	0,2-0,3	0-0,02
SAg5Cu1,2	0,1	0,01	0,1	0,02	0,1-0,2	0,01-0,02

Tab. 8.10.: Werte x und y der Elemente Nickel, Kupfer und Gold in der Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{*Vol}$ im großen Volumen (31 mm³)

Dies bedeutet, dass eine langsame Abkühlung bewirkt, dass weniger Gold in den Phasen zwangsgelöst ist und sich dadurch die Phase AuSn_4 bilden kann.

In allen Proben mit langsamer Abkühlung wurde anhand von EDX-Messungen eine weitere Phase $(\text{Cu}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ differenziert, die auf den ersten Blick im Rückstreuelektronenbild der Phase AuSn_4 ähnelt. Neben den Goldgehalten von 20 - 30 Gew.-% beinhaltet diese Phase auch 10 - 20 Gew.-% Kupfer. Damit handelt es sich rein rechnerisch um die Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Au}_{(x)})_6\text{Sn}_5$. In dieser Phase wurde kein Nickel nachgewiesen.

Gold bildet mit den Elementen Kupfer und Zinn intermetallische Phasen im Lot. Es entsteht die Phase AuSn_4 und dieselbe Phase mit Kupfer $(\text{Cu}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$. Diese Phase ist mit Hilfe des Rückstreuelektronenbildes in jeder Probe im Gefüge zu erkennen; jedoch von einander nur mit Hilfe von Analyseverfahren zu unterscheiden. Beide Ausbildungen entstehen bei der sehr schnellen Abkühlung. Die stöchiometrische Zusammensetzung von AuSn_4 beträgt 29 Gew.-% Gold und 71 Gew.-% Zinn. Ist in dieser Phase Kupfer enthalten, liegen die Werte für Kupfer zwischen 9 und 20 Gew.-% Kupfer. Bei Legierungen mit

1,2 Gew.-% zulegiertem Kupfer variiert der Kupfergehalt $(\text{Au}_{(1-x)}, \text{Cu}_{(x)})\text{Sn}_4$, d.h. die Aufnahme von Kupfer in diese Phase ist legierungsabhängig. Eine Volumenabhängigkeit konnte nicht nachgewiesen werden. Unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit bildet das Silber mit Zinn immer die Phase Ag_3Sn mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von 73 Gew.-% Silber und 27 Gew.-% Zinn.

8.3.3. Phasen im Gefüge/Elementverteilung

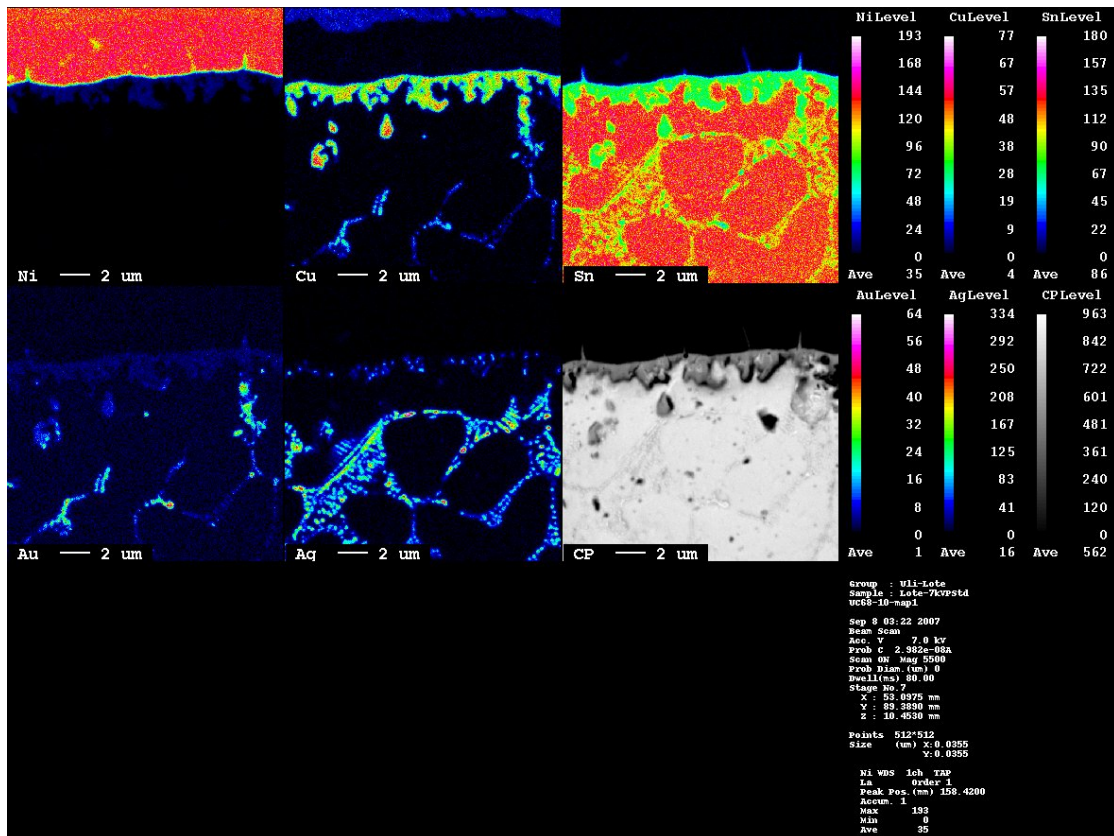


Abb. 8.35.: Elementverteilung an der Grenzfläche, schnelle Abkühlung, Legierung $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,9}$ (WDX-Messungen)

Um die Phasenbildung an der Grenzfläche besser zu verstehen, muss das Gesamtsystem der Lotverbindung betrachtet werden. Das heißt, es werden Informationen darüber benötigt, inwiefern die Elementverteilung im Lot durch die Abkühlgeschwindigkeit und das Volumen beeinflusst wird. Aus diesem Grunde wurden im großen Volumen (31 mm^3) aller Proben Mappings über Bereiche der Grenzfläche und des Lotes mit dem WDX-Verfahren durchgeführt. Dabei spielen vor allem die Elemente Nickel, Kupfer und Gold eine Rolle, da sie die Zusammensetzung der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche bestimmen. Als Beispiel soll an der naheutektischen Legierung $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,9}$ die Elementverteilung im Grenzbereich nach unterschiedlichen Abkühlraten erläutert werden.

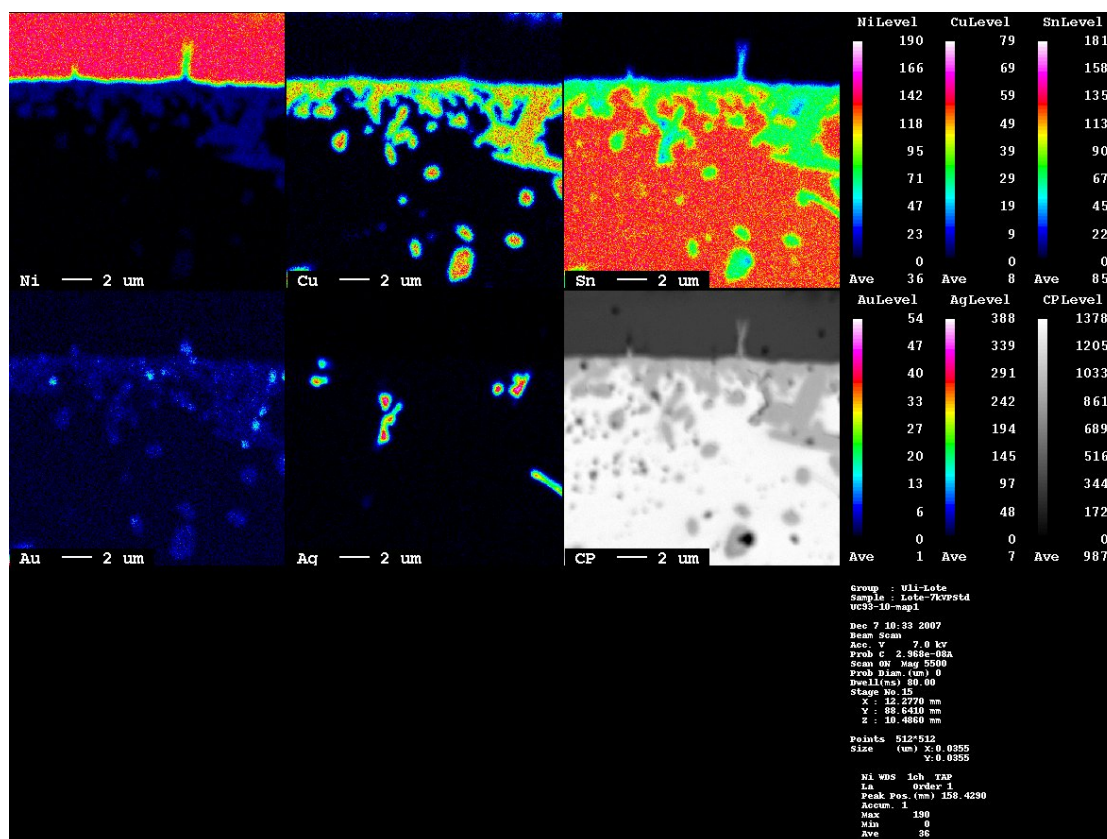


Abb. 8.36.: Elementverteilung an der Grenzfläche, normale Abkühlung, Legierung SnAg3Cu0,9 (WDX-Messungen)

Betrachtet man zuerst Nickel, ist bei einer schnellen Abkühlung zu sehen, dass es nur in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$ direkt an der Grenzfläche enthalten ist (Abb. 8.35). Bei der normalen und langsamen Abkühlgeschwindigkeit (Abb. 8.36 und 8.37), ist Nickel auch in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5^{*Vol}$ zu finden. Diese deckt sich von der Zusammensetzung mit derselbigen an der Grenzfläche (auf Basis der Erkenntnisse in Kap. 8.3.1). Im β -Sn ist Nickel nicht eingebaut worden.

Die Kupfergehalte unterscheiden sich bei den unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten nicht. Es bildet sich die Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5^{*Vol}$ bei der normalen und langsamen Abkühlung. Im β -Sn ist Kupfer nicht gelöst.

Bei der schnellen Abkühlung (Abb. 8.35) bildet sich die Phase $(\text{Cu, Au})_6\text{Sn}_5$ und AuSn_4 (Kapitel 8.3.2).

Silber bildet mit Zinn die Phase Ag_3Sn . Erwähnenswert ist hier eine Beobachtung in den Legierungen mit 5 Gew.-% Silber. Die Phase Ag_3Sn bildet sich bei schneller Abkühlgeschwindigkeit in der Nähe der Grenzfläche. In manchen dieser Phasen ist eine Zonierung zu erkennen (vgl. Abb. 8.38(a)), welche bei langsamer Abkühlung in diesen Phasen nicht auftritt (Abb. 8.38(b)). Diese Zonierung ist vermutlich bedingt durch win-

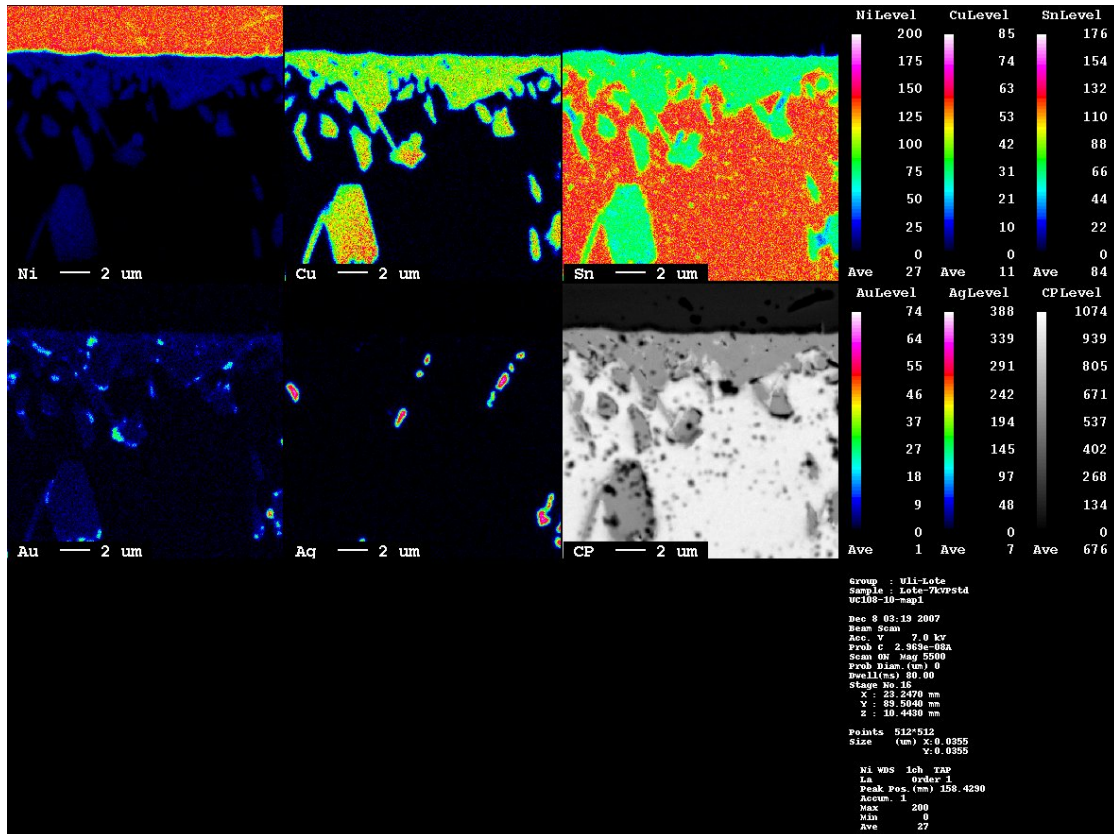


Abb. 8.37.: Elementverteilung an der Grenzfläche, langsame Abkühlung, Legierung SnAg₃Cu_{0,9} (WDX-Messungen)

zige Cu₆Sn₅-Phasen, die den Ag₃Sn-Phasen als Keime dienen (Mapping Abb. 8.39). Hier ist eine Anhäufung des Kupfers im Innern der Phase Ag₃Sn zu erkennen. Durch die pseudo-hexagonale Kristallstruktur von Cu₆Sn₅ kann sich die rhombische Phase Ag₃Sn mit einer Überstruktur der hexagonal-dichtesten Packung daran aufbauen.

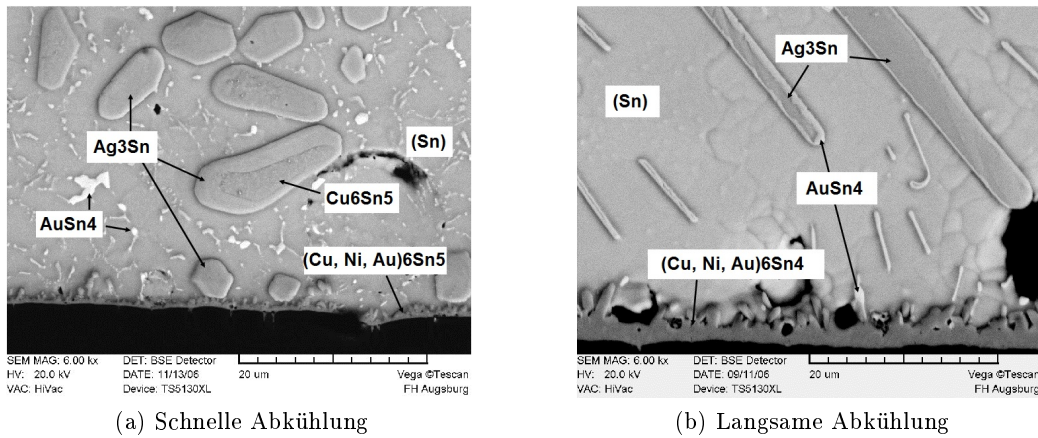


Abb. 8.38.: BSE-Aufnahmen von Ag_3Sn -Phasen an der Grenzfläche ($SnAg_5Cu_{0,5}$) bei unterschiedlichen Abkühlungen

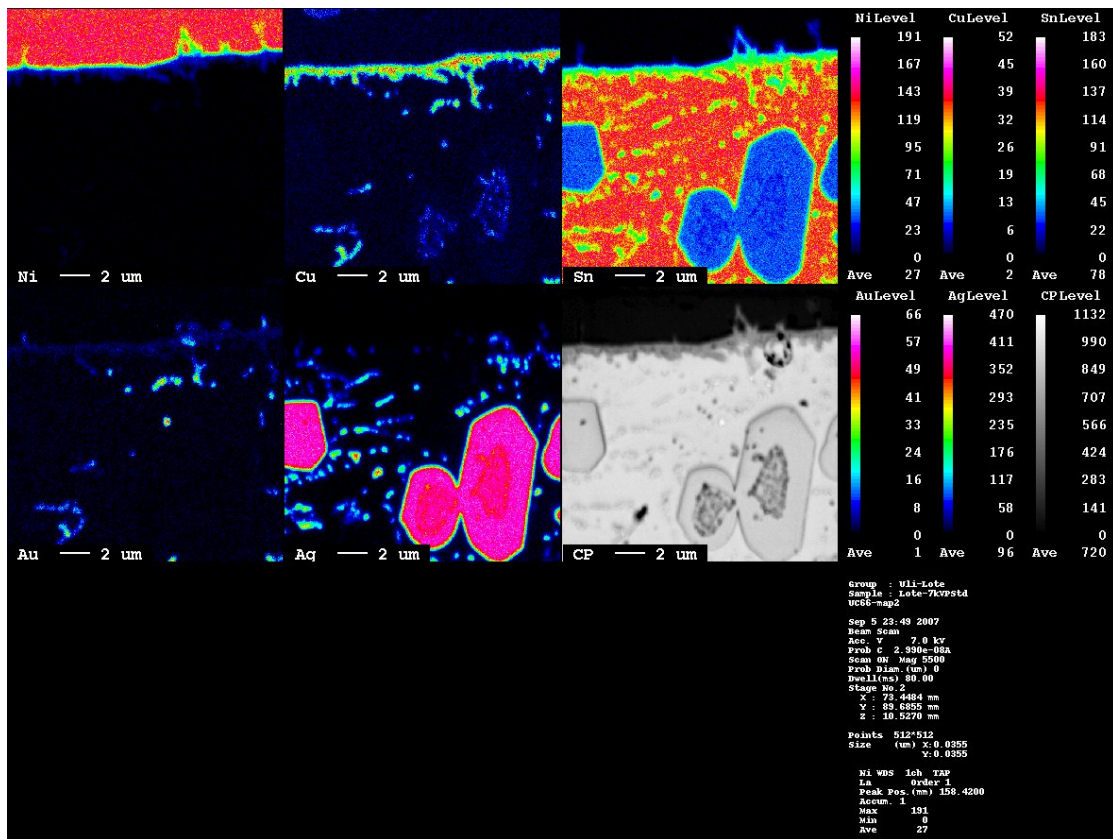


Abb. 8.39.: WDX-Mapping an der Grenzfläche, Legierung $SnAg_5Cu_{0,5}$, Lotvolumen 31 mm^3 , schnelle Abkühlung

8.3.4. Chemische Zusammensetzung der intermetallischen Phasen nach Temperatur-Wechsel (Alterung)

Durch die Temperatur-Wechsel kommt es zu einem erneuten Energieeintrag in die Lötverbindung, wodurch sie sich dem chemischen Gleichgewicht zwischen ihren Phasen nähert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden schnell abgekühlte Proben einer Temperatur-Wechselbelastung von 2000 Zyklen bei -40 °C bis 150 °C ausgesetzt (Kapitel 7.3.1). Massive Gefügeveränderungen sind ein erster Hinweis darauf, dass es zu einer Rekristallisation und Elementumverteilung in der Lötstelle kommt. Die intermetallische Schicht an der Grenzfläche wächst zu ähnlicher Stärke an wie bei langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit (Kapitel 8.2). Eine erste Vermutung legt nahe, dass sich die Zusammensetzung der Schicht der mit langer Haltezeit über Liquidus angleicht. Durch den Energieeintrag der Temperatur-Wechselbelastung können die Elemente leichter durch das Lot und die Grenzschicht diffundieren und die bereits existierenden Grenzflächenphasen wachsen.

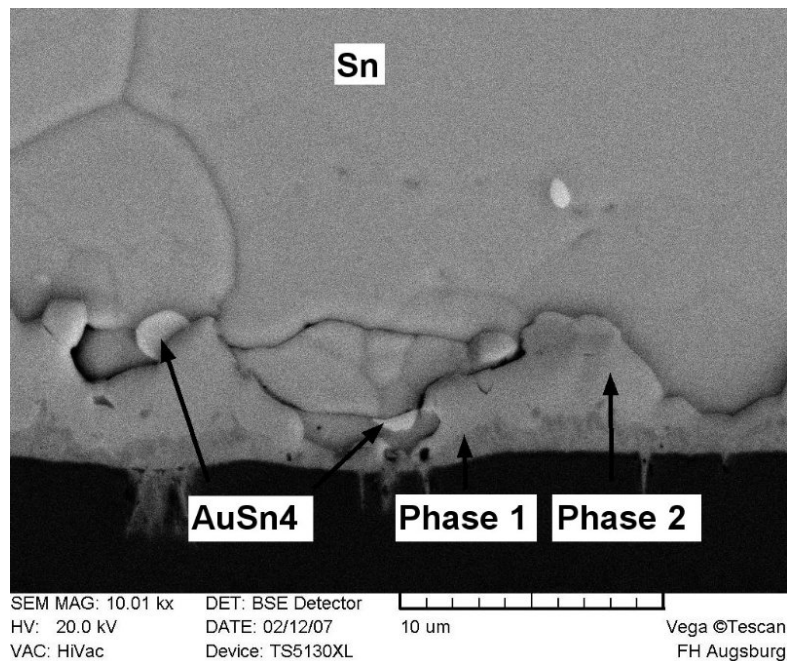


Abb. 8.40.: Rückstreuelektronenbild der intermetallischen Schicht an der Grenzfläche; Legierung SnAg1Cu0,5 ; Volumen $1,3\text{ mm}^3$; nach Temperatur-Wechselbelastung

Betrachtet man die Cu_6Sn_5 -Grenzschicht im Rückstreuelektronenbild, (Abb. 8.40) fällt auf, dass diese Schicht aus zwei Phasen besteht. Sie werden, wie im Bild gezeigt, im folgenden Text als Phase 1 (dunkelgrau) und Phase 2 (hellgrau) bezeichnet. Durch die Analyseverfahren WDX und EDX hat sich herausgestellt, dass es sich aufgrund des ähnlichen Zinngehalts (ca. 60-70 Gew.-%) beide Male um die Basisphase Cu_6Sn_5 handelt, die

genauer mit der Formel $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ beschrieben wird. Allerdings ergeben sich für die beiden Phasen unterschiedliche Elementkonzentrationen. Die sich aus der Zusammensetzung der Phasen ergebenden x und y Werte sind in Tab. 8.11 aufgelistet. Beide Phasen unterscheiden sich kaum in ihren x -Werten, die vor allem die Kupfer- und Nickelkonzentration bestimmen. Für Phase 1 und Phase 2 gilt, dass der Kupfer- bzw. Nickelgehalt in der Phase legierungsabhängig ist (siehe Kapitel 8.3.1). Das heißt, dass bei den Legierungen mit 0,5 Gew.-% Kupfer tendenziell weniger Kupfer vorhanden ist (ca. 0,5 - 4 Gew.-% weniger), dafür mehr Nickel. Die übereutektischen Legierungen mit 1,2 Gew.-% Kupfer dagegen haben mehr Kupfer in diesen Phasen eingebaut.

Der Goldgehalt dagegen ist nicht primär legierungsabhängig, sondern ist von Phase 1 zu Phase 2 unterschiedlich. In der Phase 1 liegt der Goldgehalt überwiegend bei 2 - 12 Gew.-%. Eine Ausnahme bildet die Legierung $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,9}$ mit Goldgehalten von bis zu 18 Gew.-% (vgl. Messpunkte (schwarz) in den Diagrammen von Abb. 8.41).

Legierungen	Phase 1		Phase 2	
	x	y	x	y
$\text{SnAg}_1\text{Cu}_{0,5}$	0,3-0,4	0,06-0,09	0,1-0,2	0,13-0,21
$\text{SnAg}_1\text{Cu}_{1,2}$	0,1-0,2	0,03-0,06	0,1	0,1-0,15
$\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,9}$	0,1-0,2	0,08-0,1	0,1	0,08-0,1
$\text{SnAg}_5\text{Cu}_{0,5}$	0,3	0,04-0,1	0,3-0,4	0,1-0,15
$\text{SnAg}_5\text{Cu}_{1,2}$	0,1-0,2	0,08-0,1	0,1-0,2	0,09-0,1

Tab. 8.11.: Übersicht zu den x und y Werten der Elemente Nickel und Gold in der Phase Cu_6Sn_5 an der Grenzfläche im großen Volumen 31 mm^3 nach Temperatur-Wechsel-Belastung

Die Goldgehalte von Phase 2 liegen, im Gegensatz zu Phase 1, deutlich höher mit 17-25 Gew.-% (vgl. gelbe Datenpunkte in den Diagrammen von Abb. 8.41). Eine sich dadurch ergebende Separation der Phase 1 und Phase 2 ist besonders deutlich bei den Legierungen mit 0,5 Gew.-% Kupfer (Entmischung). Offenbar fällt dieser Ausgleich bei einem Angebot von über 0,9 Gew.-% Kupfer geringer aus, so dass es in Bezug auf den Goldgehalt zu einer Überschneidung der Phasen kommen kann, wie z.B. bei Legierung $\text{SnAg}_3\text{Cu}_{0,9}$ (Abb. 8.41(c)). Vergleicht man die Goldgehalte der Phasen 1 und 2 innerhalb der verschiedenen Volumina, fallen ähnliche Tendenzen wie bei den unbelasteten Proben auf. Auch hier scheint der Goldgehalt mit kleinerem Volumen an der Grenzfläche zuzunehmen, und dies vor allem bei den Legierungen mit 0,5 Gew.-% Kupfer.

Um herauszufinden, ob sich durch die Temperatur-Wechselbelastung die Lötverbindung mehr dem Gleichgewicht genähert hat, wurde die Phase 1 mit geringerem Goldgehalt mit der Grenzflächenphase der langsamen Abkühlung verglichen. Dabei ist der Gleichgewichtszustand als die reine Phase Cu_6Sn_5 anzusehen, die eine Zusammensetzung von 39

Gew.-% Kupfer und 61 Gew.-% Zinn hat. In Abb. 8.42 sind die Messungen der Werte der Phase 1 nach Temperatur-Wechsel-Belastung, und mit roten Datenpunkten die Grenzflächenphase aus der langsamen Abkühlung zu sehen. Mit 5 - 15 Gew.-% mehr Gold liegt die Phase 1 noch deutlich über der langsamen Abkühlung. Daraus ergibt sich, dass die schnell abgekühlten Proben nach Temperatur-Wechsel-Belastung weiter vom chemischen Gleichgewicht entfernt sind, als die langsam abgekühlten Proben, d.h. der stöchiometrischen Zusammensetzung der Phase Cu_6Sn_5 .

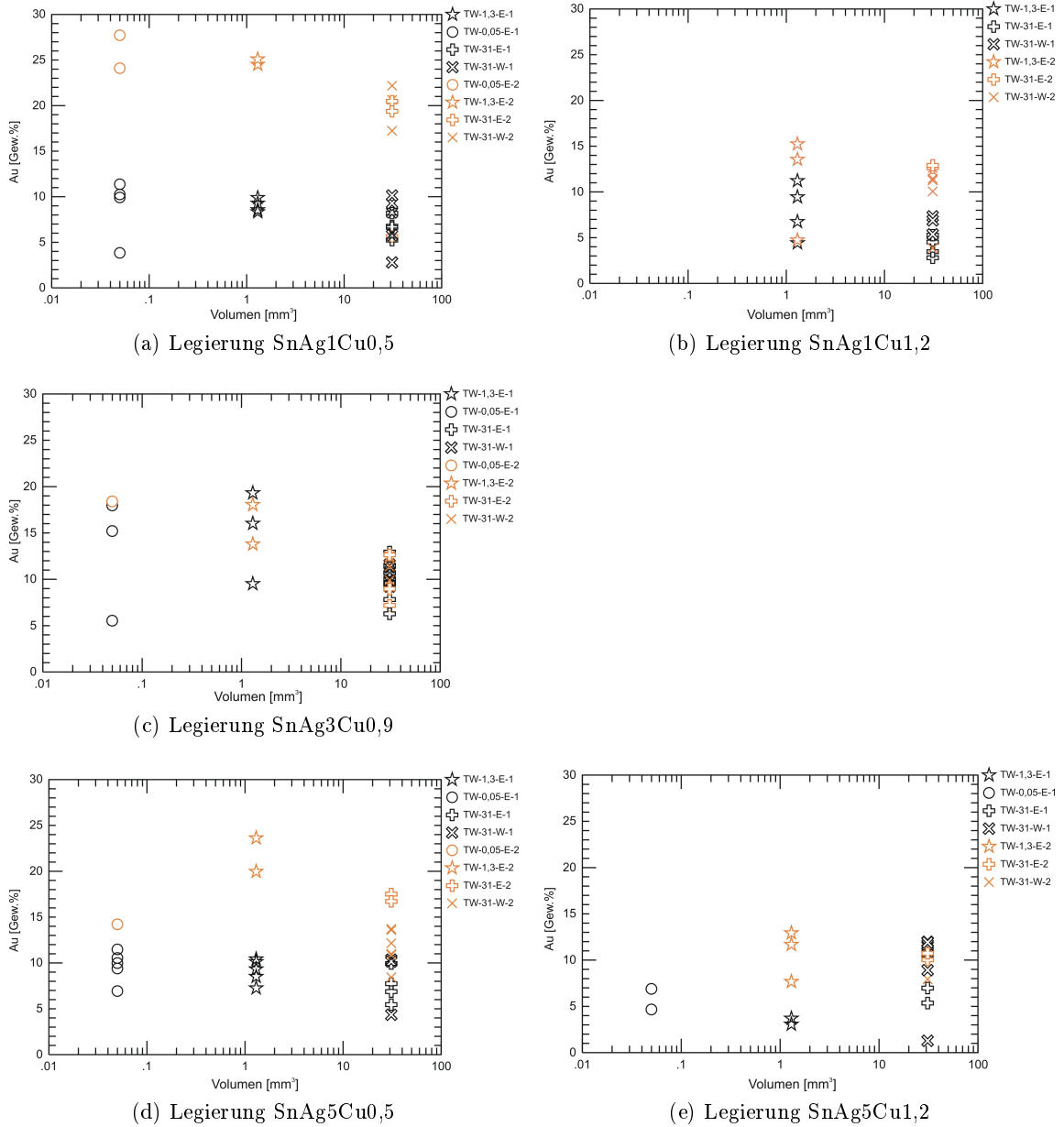


Abb. 8.41.: Goldkonzentrationen in Phase 1 (Cu, Ni, Au)₆Sn₅ (schwarze Datenpunkte) und Phase 2 (gelbe Datenpunkte) in den verschiedenen Volumina nach Temperaturwechselbelastung.

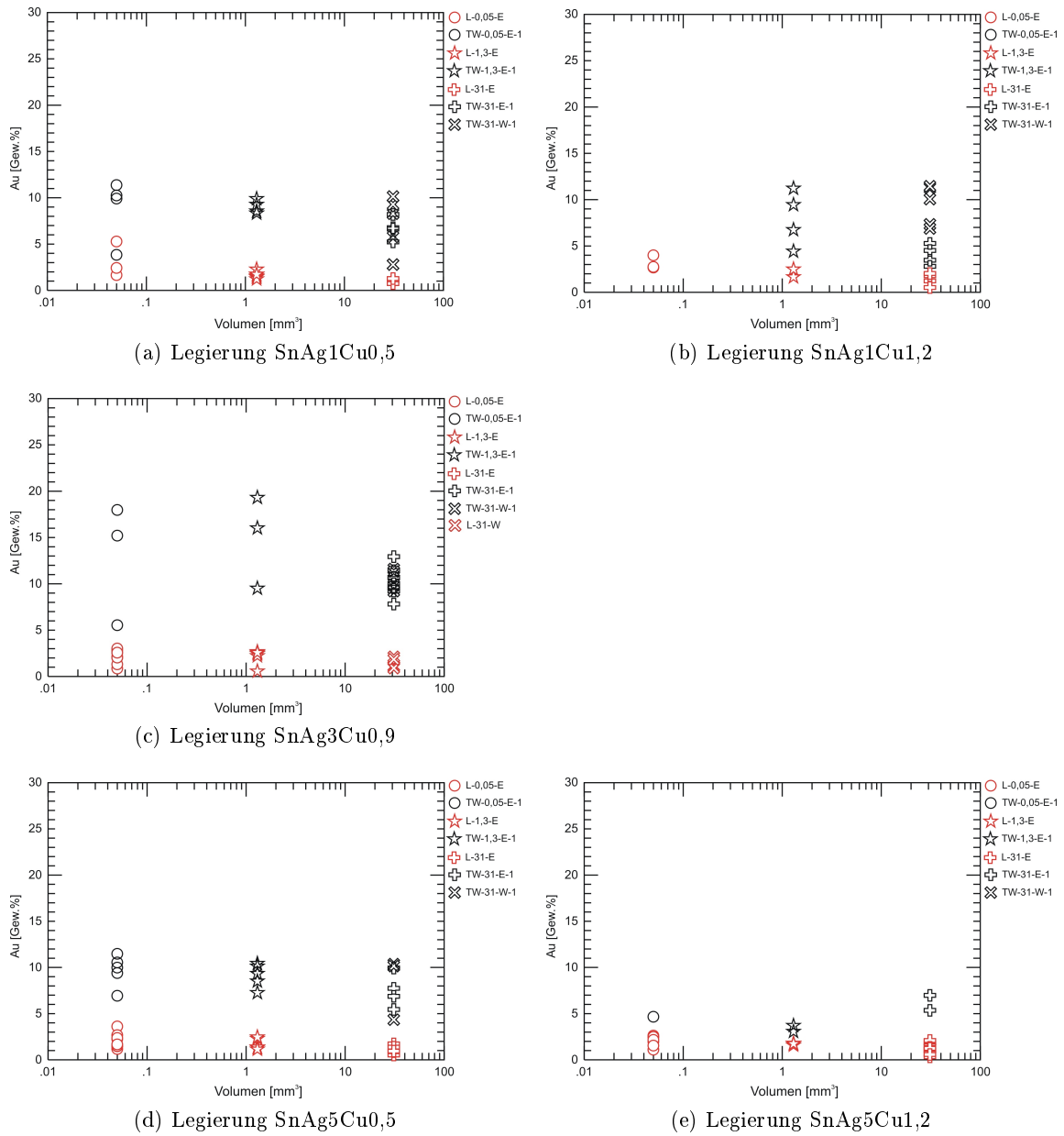


Abb. 8.42.: Goldkonzentrationen der Phase 1 $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ im Vergleich mit der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ der langsamen Abkühlung

9. Diskussion

In diesem Kapitel werden folgende Schwerpunkte diskutiert:

- Gefügeausbildung in Abhängigkeit von der Unterkühlung
- Phasenwachstum und Zusammensetzung

Bei allen Punkten wird das Zusammenwirken zwischen Legierungszusammensetzung, Volumen und Abkühlgeschwindigkeit berücksichtigt.

9.1. Gefügeausbildung in Abhängigkeit von der Unterkühlung

Die Ausbildung des Gefüges (Dendritenarmdurchmesser) in Zinn-Silber-Kupfer Legierungen wird neben der Legierungszusammensetzung vor allem durch die Abkühlgeschwindigkeit und das Volumen bestimmt (Kap. 8.1.1). In den verwendeten Legierungen sind über 90 Gew.-% Zinn enthalten, daher wurde anhand der Gleichung 5.3 (Kap. 5) der kritische Keimradius des Zinns bei unterschiedlicher Unterkühlung berechnet. Bei einer Unterkühlung von 20 °C ergab sich ein Wert von etwa 3,16 nm. Aus den Aufheiz- und Abkühlkurven der Lötungen konnten die Unterkühlungswerte für die einzelnen Legierungen für die langsame (0,1 °C/s) und normale (5 °C/s) Abkühlrate bestimmt werden (Tab. 9.1).

	Unterkühlung [°C]				
	SnAg1Cu0,5	SnAg1Cu1,2	SnAg3Cu0,9	SnAg5Cu0,5	SnAg5Cu1,2
langsame Abkühlung (0,1°C/s)	16	22	11	16	13
normale Abkühlung (5°C/s)	27	41	52	33	26

Tab. 9.1.: Unterkühlung der verschiedenen Legierungen (experimentelle Ergebnisse)

Trägt man diese Werte logarithmisch in einem Diagramm auf (Abb. 9.1), kann man über eine potenzielle Annäherungskurve die Unterkühlung bei schneller Abkühlrate von 470 °C/s nur abschätzen. Da die meisten thermodynamischen Gleichungen potenzielle Kurven sind, wurde eine potenzielle Abhängigkeit berechnet. Für die Unterkühlung ergibt sich aus der potenziellen Näherungskurve ein Wert von ca. 88 °C ± 20 °C. Auf ähnliche

Werte kommt Kang u. a. (2007) mit Messungen an reinem Zinn. Bei diesen wurde mit sehr kleinen Lotvolumina und einer Abkühlgeschwindigkeit von $0,1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ eine Unterkühlung von ca. $78 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Deshalb ist anzunehmen, dass die hier ermittelten Werte realistische Größenordnungen widerspiegeln. Das heißt konkret, die Unterkühlung steigt mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit an, aber nicht linear.

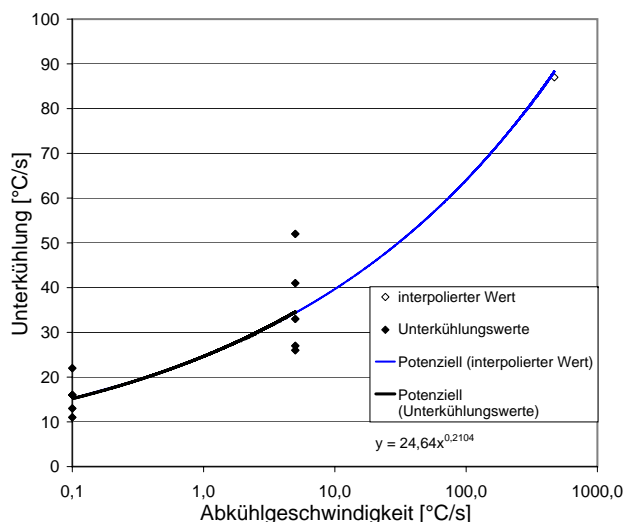


Abb. 9.1.: Unterkühlung in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit für die untersuchten Legierungen

Durch das Zunehmen der Unterkühlung wird gleichzeitig der kritische Keimradius beeinflusst. In Abb. 9.2 wird gezeigt, wie sich dieser in Bezug zur Unterkühlung verändert. Dabei bezeichnet γ den Wert für die spezifische Grenzflächenenergie.

Die Werte wurden aus der Literatur entnommen ($\gamma_1 = 4,8$ Lai u. a. (1996), $\gamma_2 = 5,45$ Turnbull (1950), $\gamma_3 = 6,22$ Wronski (1967)). Die kritischen Keimradien wurden anhand der Gleichung 5.3 in Kapitel 5 berechnet. Aus der Abb. 9.2 wird klar, dass sich mit steigender Unterkühlung die Größe des kritischen Keimradius verringert, er sich aber ab einer Unterkühlung von ca. $30 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$ kaum mehr verändert.

Was passiert aber, wenn man das Volumen stetig verringert, wie verhält sich dann der kritische Keimradius und die Unterkühlung? In Abbildung 9.3 wird (ähnlich vorheriger Abb. 9.2) die Abhängigkeit vom kritischen Keimradius gegenüber der Unterkühlung gezeigt. Dem gegenüber gestellt ist der häufigste Zinndendritenarm-Durchmesser aller Legierungen in Abhängigkeit von der Unterkühlung für unterschiedliche Volumina. Die Unterkühlungswerte stammen dabei aus den Temperaturkurven beim Umschmelzprozess (Tabelle 9.1). Die Unterkühlung für die schnelle Abkühlung wurde anhand einer potenziellen Abhängigkeit der Werte berechnet (siehe vorheriger Abschnitt). Es wird deutlich,

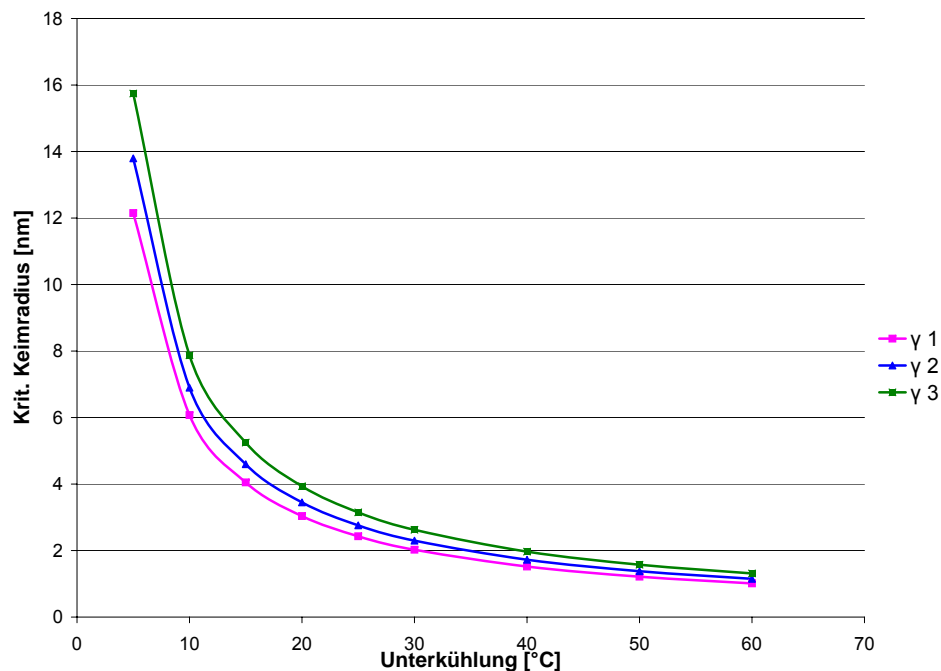


Abb. 9.2.: Kritischer Keimradius in Beziehung zur Unterkühlung bei unendlichem Volumen (γ_1 Lai u. a. (1996), γ_2 Turnbull (1950), γ_3 Wronski (1967))

dass mit kleiner werdendem Volumen der Durchmesser der Zinndendritenarme kleiner wird. Dies wiederum ist bedingt durch den kritischen Keimradius. Das heißt, mit kleiner werdendem Volumen wird auch der kritische Keimradius kleiner. Durch ein kleiner werdendes Volumen steigt ebenfalls die Unterkühlung (Kap. 2). Kang u. a. (2007) gehen so weit und sagen, dass die Unterkühlung invers proportional zum Lotvolumen ist. Kinyanjui u. a. (2005) und Kang u. a. (2007) haben diesen Volumeneffekt an reinen Zinnproben zeigen können (Abb. 9.4). Kinyanjui u. a. (2005) und Huang u. a. (2009) haben auch SnAgCu-Legierungen untersucht. In Abbildung 9.4 sind diese Ergebnisse für reines Zinn und die SnAgCu-Legierungen dargestellt. Unter ca. 1 mm^3 Volumen des Lotes steigt die Unterkühlung deutlich an und es kommt dadurch zu einer feinkörnigeren Ausbildung des Gefüges. Im Umkehrschluss kann man sagen, dass die Unterkühlung für Lotvolumina größer 1 mm^3 nicht vom Lotvolumen sondern von anderen Faktoren, wie z.B. der Abkühlgeschwindigkeit oder der Haltezeit über Liquidus, bestimmt wird.

Dies wird in Abbildung 9.5 ein weiteres Mal verdeutlicht. Hier sind die häufigsten Dendritenarmdurchmesser des Zinns mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten gegenüber dem Lotvolumen aufgetragen. Ein Vergleich mit Literaturwerten von Kinyanjui u. a. (2005) bestätigt die eigenen Messungen für die normale Abkühlgeschwindigkeit (5 °C/s).

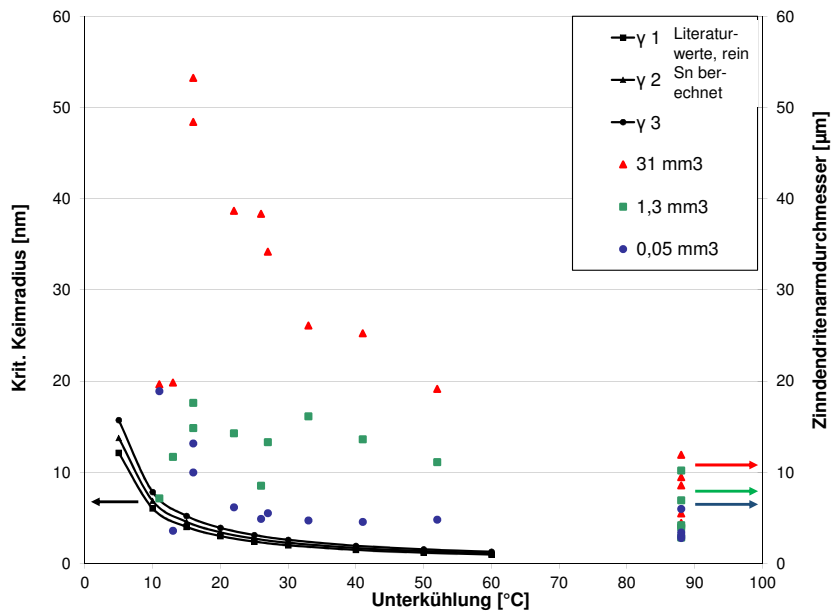


Abb. 9.3.: Kritischer Keimradius in Beziehung zur Unterkühlung (konstantes Volumen; schwarze Linien) verglichen mit dem durchschnittlichen Zinndendritenarmdurchmesser (verschiedene Volumina, alle Legierungen)

Bei langsamerer Abkühlung ($0,1 \text{ } ^\circ\text{C/s}$) steigen die Dendritenarmdurchmesser mit zunehmendem Volumen potenziell an. Dagegen setzten die Werte der schnellen Abkühlung ($470 \text{ } ^\circ\text{C/s}$) eine gewisse Linearität im Bezug zu den kleinen Volumina fort, so dass hier keine drastischen Veränderungen im Dendritenarmdurchmesser zu erwarten sind.

Das heißt, wenn die Lotvolumina in der Praxis immer kleiner werden, entsteht in diesen ein immer feineres Gefüge. Dieses feinere Gefüge führt tendenziell nach der Hall-Patch-Beziehung (Streckgrenze ist umgekehrt proportional zum Korndurchmesser; gilt für globale Körner) zu einer Versprödung der Lötstelle und damit zu möglichen Ausfällen durch Rißbildung.

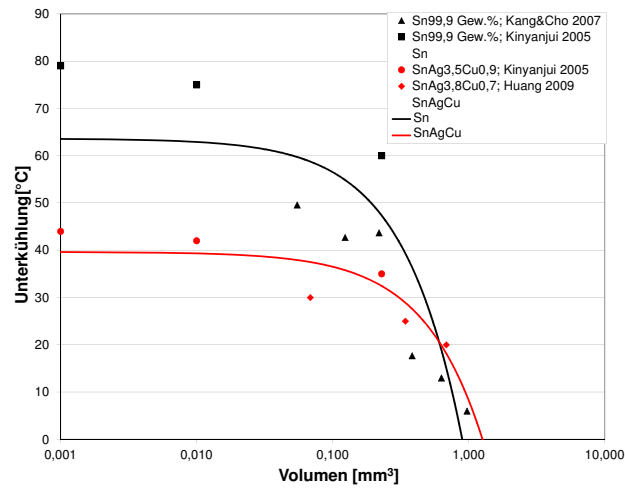


Abb. 9.4.: Beeinflussung der Unterkühlung durch das Volumen an reinen Zinnproben und an SnAgCu-Legierungen

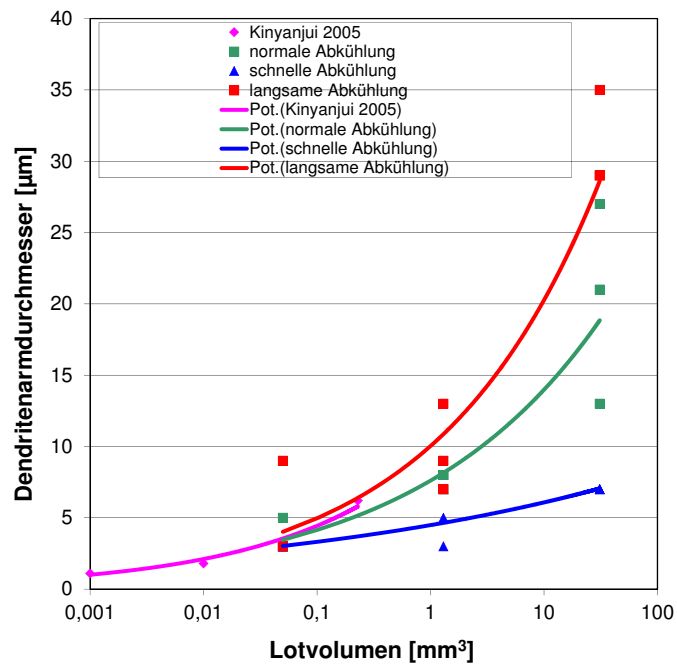


Abb. 9.5.: Dendritenarmdurchmesser bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten

9.2. Phasenwachstum und Zusammensetzung

Die Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ bildet sich an der Grenzfläche zwischen Lotvolumen und Leiterplatte.

Die Kinetik der Phasenbildung an der Grenzfläche nach Temperatur-Wechsel wird überwiegend von Korngrenzendiffusion bestimmt, wie anhand der Werte für den Zeitexponent n zu sehen ist (Kapitel 8.2.1). Es deutet sich an, dass ein höherer Silbergehalt die Korngrenzendiffusion verstärkt. In dieser Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ tauschen sich Kupfer, Nickel und Gold gegenseitig aus, so dass die eigentliche Phase an der Grenzfläche mit folgender Formel beschrieben werden kann: $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$.

Insbesondere die Kupfer- und Nickelkonzentrationen (x) in dieser Phase sind legierungsabhängig, aber unabhängig von der Abkühlrate und vom Volumen der Lotverbindung (Tab. 8.9 in Kap. 8.3). Die Goldkonzentration ist dagegen volumenabhängig und abhängig von der eingebrachten Gesamtenergie (Basis: Zeit über Liquidus und Zeit über Raumtemperatur bei Temperatur-Wechsel), wird aber von der Legierungszusammensetzung des Lotes nicht beeinflusst.

In Abbildung 9.6 sind die mittleren x -Werte (Ni-Werte) in Bezug zur Kupferkonzentration aufgetragen. Man sieht deutlich die lineare Abhängigkeit in der Zusammensetzung der Phase in Bezug auf den Kupfergehalt von Lotlegierungen mit mehr als 0,4 Gew.-% Kupfer. Das bedeutet, je höher der Kupfergehalt in der Lotlegierung, desto größer ist der Kupfergehalt in der $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ -Phase. Messungen anderer Autoren Ho u. a. (2002), Nishiura u. a. (2002), Lee u. a. (2004) von der gleichen bzw. ähnlichen Phase (mit und ohne Gold) an der Grenzfläche (SnAgCu auf NiAu) reihen sich in diese Ergebnisse ein (Abb. 9.6).

Es deutet sich an, dass der Silbergehalt der Lotlegierung keinen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der quarternären Phase hat (Abb. 9.6), da sich bei hohem Silbergehalt im Lot primäres Ag_3Sn zwischen Liquidus und Solidus ausscheidet und kein Silber in die anderen intermetallischen Phasen eingebaut wird. Die Schichtdicken wachsen mit einem erhöhten Energieeintrag, bedingt durch eine langsame Abkühlung oder durch die nachträgliche Temperatur-Wechsel-Belastung der schnell abgekühlten Proben und es kommt zu einer Änderung der Kupfer- und Nickelgehalte in der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5^{*Grenz}$. Was nun, wenn sich zudem das Lotvolumen und das Verhältnis von Lotvolumen zu Padfläche verändert? Dadurch müsste es ebenfalls zu Konzentrationsverschiebungen der Elemente kommen, was in weiteren Untersuchungen geklärt werden müsste. (Choi u. a., 2002) haben Versuche an Kupferkugeln (Durchmesser 889 μm) mit verschiedenen dicken Zinnschichten (40 μm , 10 μm , 5 μm) durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, dass je dünner die Zinnschicht wird, desto größer werden die Schichtdicken aus Cu_6Sn_5 . Darüber hinaus konnten die Autoren nachweisen, dass je größer das Volumen des Zinns

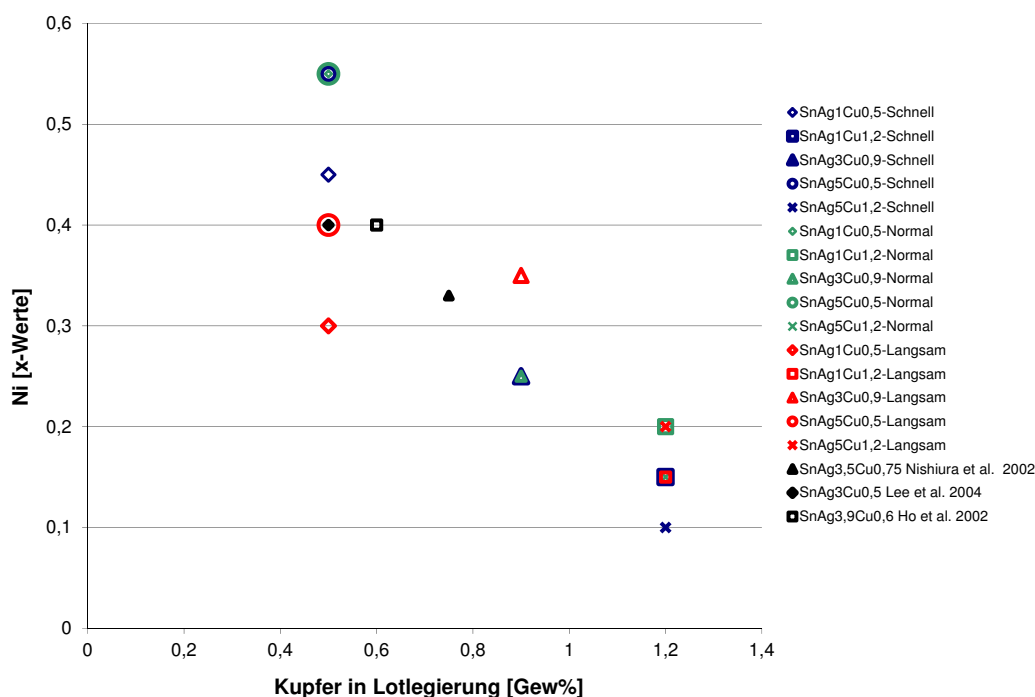


Abb. 9.6.: Mittlere x-Werte der Phase $((\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_x, \text{Au}(y))_6\text{Sn}_5)$ in Bezug zur Kupferkonzentration in den Lotlegierungen

in Bezug zur Kontaktfläche ist, desto langsamer wachsen diese Phasen. Die Begründung liegt vermutlich darin, dass das Zinn bei kleineren Volumina schneller mit Kupfer gesättigt ist und damit für das Wachstum der Phasen zur Verfügung steht. In dieser Arbeit bleibt das Verhältnis von Lotvolumen zu Padoberfläche konstant bei etwa 0,4 (siehe Kap. 7.1), so dass die Schichtdicken der Phase Cu_6Sn_5 bei gleichen Abkühlungsraten und unterschiedlichen Volumina in etwa gleich ansteigen (Kap. 8.2).

Schon Ho u. a. (2007) sagen, dass mit zunehmendem Wachstum der intermetallischen Phasen in der Lötstelle, die Elementkonzentrationen in der Legierung verschoben werden. Wird auf eine Nickel-Oberfläche mit einer SnAgCu-Legierung gelötet, dann bildet sich an der Grenzfläche die Phase $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ mit etwas Nickel, solange der Kupfergehalt über 0,4 Gew.-% liegt. Liegt oder fällt er unter 0,3 Gew.-% ist die Phase $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ thermodynamisch nicht länger stabil. Es bildet sich $(\text{Ni}_{(1-x)}, \text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$. In Abbildung 9.7 ist dargestellt, wie sich mit zunehmender Löttemperatur der kritische Kupfergehalt der Legierungszusammensetzung zugunsten der Bildung der Phase $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ verschiebt.

Die Entstehung von $(\text{Ni}_{(1-x)}, \text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ ist unerwünscht, da es zum Abschwimmen der Phase $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ kommen kann und damit die Zuverlässigkeit und Lebensdauer

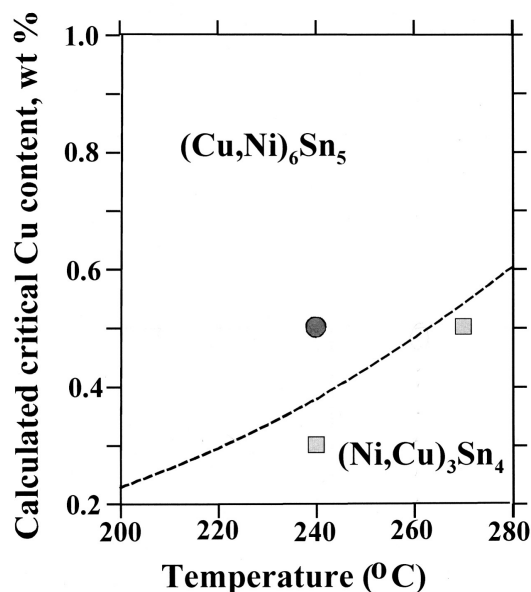


Abb. 9.7.: Veränderung des Kupfergehalts in der Lötstelle in Bezug zur Temperatur, aus Laurila u. Vuorinen (2009)

er der Lötstelle abnimmt. Der Grund liegt in der unterschiedlichen Gitterstruktur der Phasen, $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ ist monoklin und $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ ist pseudohexagonal. Je kleiner das Volumen der Lötverbindung und je dicker die intermetallische Schicht an der Grenzfläche ist, desto größer ist der Abfall der Kupferkonzentration im Lotvolumen. Ho u. a. (2007) berechnen mit Gleichung 9.1 die Abnahme des Kupfergehaltes in der Legierung mit dem Wachstum der Phasen an der Grenzfläche unter Berücksichtigung des Verhältnisses von Lotvolumen zu Kontaktfläche. Die Kupferatome in den intermetallischen Phasen im Lot wurden vernachlässigt:

$$W_{\text{Cu}} - W_{\text{Cu}}^0 \cong -40 \frac{d_{\text{pad}}^2}{d_{\text{joint}}^3} T_{\text{IMC}} (\text{Gew.} - \%) \quad (9.1)$$

W_{Cu} und W_{Cu}^0 stehen für die Kupferkonzentration (Gew.-%) in der SnAgCu Legierung vor dem Umschmelzen und die verbleibende Kupferkonzentration nach dem Umschmelzen. d_{pad} und d_{joint} bezeichnen die Durchmesser (in μm) des Pads und des Lotballs. T_{IMC} repräsentiert die Dicke der intermetallischen Schicht an der Grenzfläche. Anhand dieser Gleichung 9.1 wurden die verbleibenden Kupferkonzentrationen in den Lotverbindungen der Lotlegierungen mit 0.5 und 0.9 Gew.-% Kupfer berechnet.

In Tabelle 9.2 wurde der verbleibende Kupfergehalt in Gew.-% in den verschiedenen Lotvolumina berechnet. Nur bei der langsamen Abkühlung fällt der Kupfergehalt im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) unter 0,3 Gew.-%, so dass es zu der Phasenbildung von Ni_3Sn_4 kom-

		W_{Cu}^0 [Gew.-%]								
		SnAg1Cu0,5			SnAg5Cu0,5			SnAg3Cu0,9		
		31 mm ³	1,3 mm ³	0,05 mm ³	31 mm ³	1,3 mm ³	0,05 mm ³	31 mm ³	1,3 mm ³	0,05 mm ³
Schnelle	Ab-	0,498	0,484	0,444	0,498	0,488	0,449	0,897	0,883	0,822
kühlung										
Normale	Ab-	0,496	0,477	0,373	0,496	0,483	0,367	0,894	0,886	0,787
kühlung										
Langsame	Ab-	0,490	0,442	0,218	0,488	0,456	0,234	0,894	0,886	0,787
kühlung										
Temperatur-		0,496	0,449	0,303	0,493	0,447	0,323	0,890	0,851	0,701
Wechsel										

Tab. 9.2.: Kupferkonzentration (Gew.-%) im Lotvolumen nach dem Umschmelzen

men müsste. In den untersuchten Proben sind keine Hinweise auf diese Phase zu sehen. Laurila u. Vuorinen (2009) sagen, dass alle in ein System eingebrachten Elemente einen Einfluss auf die sich bildenden Phasen haben. Sie haben den kritischen Kupfergehalt für die Bildung der Phase $(Cu_{(1-x)}, Ni_{(x)})_6Sn_5$ oder der Phase $(Ni_{(1-x)}, Cu_{(x)})_3Sn_4$ in Abhängigkeit der Löttemperatur und in Abhängigkeit des Silbergehalts berechnet (Abb. 9.8). Je

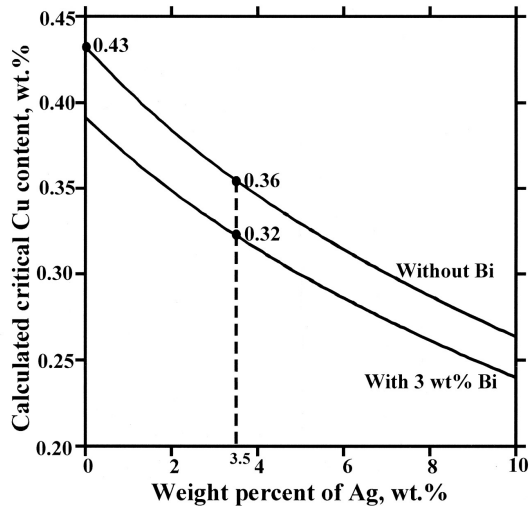


Abb. 9.8.: Kritischer Kupfergehalt im Verhältnis zum Silbergehalt Laurila u. Vuorinen (2009)

höher die Umschmelztemperatur und umso weniger Silber in der Legierung vorhanden ist, desto höher ist der kritische Kupfergehalt. Im Falle der Legierung SnAg1Cu0,5 befinden sich die Kupfergehalte nahe der Grenze zum krit. Kupfergehalt, so dass sich Ni_3Sn_4 bilden kann. Bei der Legierung SnAg5Cu0,5 liegt der Kupfergehalt bei der normalen Abkühlung

und bei den gezykelten Proben über dem kritischen Wert. Der Einfluss des Goldes ist in den Berechnungen noch nicht berücksichtigt und soll im Anschluss diskutiert werden.

Dass Gold in die Grenzflächenphase eingebaut werden kann, wurde schon durch frühere Arbeiten anderer Autoren erkannt (Lee u. Li, 2001), (Li u. a., 2002), (Shiau u. a., 2002), (Paik u. a., 2004). In welchen Mengen und inwieweit dies durch die Legierungszusammensetzung beeinflusst wird, dazu findet man in der Literatur kaum Anhaltspunkte. Hsiao u. a. (2007) haben sich mit der Thermodynamik der auftretenden Phasen im Sn-Ag- und Sn-Ag-Cu-System in Verbindung mit einer Ni/Au-Padoberfläche beschäftigt. Um ihre Ergebnisse zu verdeutlichen, muss eine kurze Erläuterung zum Sn-Ag-System in Verbindung mit Ni/Au vorweg genommen werden.

Bei wenig Kupfer (<0,3 Gew.-%) in der Legierung bildet sich an der Grenzfläche die Phase Ni_3Sn_4 . Abhängig von der eingebrachten Goldmenge, löst es sich in Zinn, und in geringen Mengen in Ni_3Sn_4 (Tab. 9.3). Es bilden sich die Phasen AuSn_4 bzw. $(\text{Ni,Au})_3\text{Sn}_4$. Sobald die kritische Kupferkonzentration in der Legierung überschritten ist (siehe Abschnitt 9.2), bildet sich Cu_6Sn_5 , $(\text{Cu,Au})_6\text{Sn}_5$ und $(\text{Cu,Ni,Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche. Die Cu_6Sn_5 Phase kann anscheinend durch ihre flexible Struktur (Larson u. a., 1994) besonders gut Fremdelemente einbauen, wie die Löslichkeiten von Nickel mit etwa 14 Gew.-% und Gold mit ca. 39 Gew.-% (Tab. 9.3) zeigen. Die Berechnungen von Hsiao u. a. (2007) haben gezeigt, dass Gold tendenziell zuerst in der Phase $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Ni}_{(x)})_6\text{Sn}_5$ aufgenommen wird und sich erst dann die Phase AuSn_4 , aufgrund der niedrigeren freien Enthalpie, bildet. Es entsteht bevorzugt die Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$, da dadurch ein höherer Grad der Ordnung im System erreicht wird.

Phasen	freie Gibbssche Enthalpie ΔG (kJ/mol)	Max. Löslichkeit von Atomen (Gew.-%) bei 150°C
AuSn_4	-22,49	
Cu_6Sn_5	-19,26	
Ni_3Sn_4	-35,14	
$(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$		14(Ni)
$(\text{Cu, Au})_6\text{Sn}_5$	-31,72	39,5(Au)
$(\text{Ni,Au})_3\text{Sn}_4$	-38,27	9,1(Au)
$(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$	-25,02	6,2(Ni)
$(\text{Au,Cu})\text{Sn}_4$	-32,01	5,9(Cu)

Tab. 9.3.: Freie Gibbssche Enthalpien und Löslichkeit von Elementen in binären und ternären Phasen (Hsiao u. a., 2007)

Aus diesem Grund bildet sich wahrscheinlich keine Ni_3Sn_4 -Phase in den oben genannten kritischen Volumina (Tab. 9.2), weil in der Verbindung sehr viel Gold und Kupfer enthalten ist. Bedingt durch die vorliegende Goldschichtdicke auf den Pads ergibt sich für die untersuchten Lotvolumina eine Goldkonzentration von 0,27 Gew.-% Gold. Nach Un-

tersuchungen von Vnuk u. a. (1981) und Park u. a. (2003) liegt die maximale Löslichkeit von Gold im β -Zinnmischkristall bei 0,1-0,25 Gew.-% Gold bei Raumtemperatur (Abb. 1.7). Über dieser Konzentration kommt es zu einer quarternär-eutektischen Reaktion. In den untersuchten Proben übersteigt der Goldgehalt die maximale Löslichkeit im β -Zinn in allen Lotvolumen, so dass sich in jedem Fall AuSn_4 im Gefüge ausscheidet (siehe Gefügeuntersuchungen, Kap. 8.1 Tab. 8.5).

Anhand der WDX- und EDX-Messungen der Phase $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{\text{Grenz}}$ zeigten sich gewisse Tendenzen für den Goldgehalt in Bezug auf das Lotvolumen:

Im großen Volumen (31 mm^3) und im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) ist mit zunehmender Zeit über Liquidus weniger bzw. gleichbleibend Gold in den Phasen enthalten. Beim kleinsten Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) dagegen nimmt der Goldgehalt zu. Bei langsamer Abkühlung gibt es eine volumenbedingte große Unterkühlung, d.h. die Kristallisation von Zinn startet bei tieferen Temperaturen und Gold hat die Möglichkeit in die Phase Cu_6Sn_5 aufgenommen zu werden. Die Löslichkeit von Gold in der $(\text{Cu}_{(1-x-y)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5^{\text{Grenz}}$ -Phase ist günstig, damit sich keine Ni_3Sn_4 -Phase bildet. Für die Praxis würde es bedeuten, dass man auf der untersuchten Metallisierung Cu/Ni/Au zur Unterdrückung der schädlichen Ni_3Sn_4 -Phase Gold anbieten sollte. Das bedeutet aber eine Verteuerung des Produktes und es besteht die Gefahr, dass sich zusätzlich AuSn_4 -Phasen im Lotvolumen bilden, die wiederum besonders bei kleinen Volumina versprödet wirken.

In der elektronischen Verbindungstechnik bedeutet ein homogenes Gefüge in einer Lötstelle bessere mechanische Eigenschaften und eine hohe Zuverlässigkeit. Aus diesem Grunde wird bereits beim Herstellungsprozess versucht die Gefügebildung zu beeinflussen.

Die o. g. Ergebnisse geben wichtige Hinweise, welche Parameter bei weiterer Miniaturisierung unbedingt berücksichtigt werden müssen, was bisher im komplexen Zusammenspiel der untersuchten Parameter nicht so klar herausgearbeitet wurde. So müsste z. B. die Goldschichtdicke auf dem Leiterplattenpad bei sehr kleinen Lotvolumina stark reduziert werden, was verbesserte bzw. neue Beschichtungstechniken oder den Einsatz von Nanowerkstoffen erfordert. Es muss berücksichtigt werden, dass sehr kleine Lotvolumina ($<1 \text{ mm}^3$) unabhängig von den technologischen Abkühlbedingungen aufgrund der feinen Gefügestruktur ein sprödes Verhalten zeigen. Hier könnten andere metallurgische Maßnahmen, z. B. eine Unterdrückung der Rekristallisation durch dispergierte Phasen zum Einsatz kommen.

10. Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Phasenbildung an einer Grenzfläche (Leiterplatte/Lotlegierung) unter dem Einfluss der Parameter Abkühlgeschwindigkeit, Lotvolumen, Lotlegierung und Alterungseinfluss untersucht. Diese Betrachtungen stellen nur einen kleinen Teilbereich im Zusammenspiel verschiedenster Faktoren in einer vollständig aufgebauten elektronischen Baugruppe dar. Die teilweise extrem gewählten Versuchsbedingungen (z.B. Abkühlgeschwindigkeit, Lotlegierungen und Goldschichtdicke auf der Leiterplatte) dienen dem Zweck der Verdeutlichung der Ergebnisse und der Interpolation von eigenen Beobachtungen unter Einbeziehung von Einzelergebnissen anderer Autoren.

Im Allgemeinen wird darauf geachtet, dass das Lot möglichst feinkörnig in einem eutektischen Gefüge erstarrt, d.h. dass die Zusammensetzung nahe der eutektischen Zusammensetzung ist. In Bezug auf die Zusammensetzung der Lotlegierung konnte bestätigt werden, dass eine naheutektische bzw. untereutektische Zusammensetzung der Lotlegierung vorteilhaft ist. Einerseits erreicht man dadurch ein besonders homogenes Gefüge. Andererseits verhindern Kupfer und ein geringer Silber- und Goldgehalt (Goldeintrag durch die Padmetallisierung der Leiterplatte) die Bildung der ungewollten Phase Ni_3Sn_4 , wie in dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte. So wäre im Anschluss z. B. der wichtige Aspekt zu untersuchen, inwieweit sich geringste Goldschichten oder andere Schichtaufbauten auf der Leiterplattenmetallisierung auf die Phasenbildung an der Grenzfläche auswirken.

Um im Gesamtsystem (Leiterplatte/Lot/Baustein) diese Phasenbildung zu verstehen, müssten ähnliche Versuche an komplett aufgebauten Lötstellen erfolgen. Dadurch erhöhen sich die Menge der beeinflussenden Parameter allein über einen weiteren Elementeintrag durch die Metallisierung eines Bauteils. Die Vielfalt der Metallisierung der Bausteine und der Leiterplattenpads ist sehr hoch. Die gängigsten sind in Tab. 10.1 zusammengestellt:

Für die elektronischen Bausteine werden aus Kostengründen meistens eine Nickel- und Zinnschicht verwendet. Die Schichtfolgen dieser Metallisierung ergeben sich durch verschiedene Anforderungen, z.B. kann eine einzelne Schicht als Diffusionsperre (z.B. Nickel), als Oxidationsschutz für eine weitere Schicht (z.B. OSP-Organic Solderability Preservative) oder für eine bessere Benetzung nötig werden (z.B. Gold). Andere Parameter, die auf die Gefügeausbildung einen Einfluss haben, sind die Löttemperatur und Abkühlgeschwindigkeit der Lötstelle. Für das Löten von elektronischen Baugruppen werden op-

Metallisierung Bauteile	Metallisierung Leiterplatte
Zinn auf Nickel	Kupfer-Zinn
Zinn auf Kupfer	Kupfer-Nickel-Gold
Nickel-Paladium-Gold	Kupfer-Nickel-Palladium-Gold
Silber-Paladium	Kupfer OSP(Organic Solderability Preservative)
	Kupfer-Silber

Tab. 10.1.: Metallisierungen auf Bauteilen und Leiterplatten (Scheel u. a., 2009)

timierte Lötprofile verwendet, die den Grenzen der Anlagen und Baugruppe angepasst sind. Üblicherweise liegt die Aufheizrate bei 2 °C/s bis, mit Abstufungen, die maximale Temperatur von etwa 20 °C über der Liquidustemperatur des Lotwerkstoffes erreicht ist. Danach folgt eine gewisse Haltezeit über Liquidus von bis zu 90 s bevor die Baugruppe abgekühlt wird, da ansonsten die elektrischen Bausteine beschädigt werden. Dabei darf die Temperatur nicht länger als 10 s über 260 °C liegen. Die Abkühlgeschwindigkeit liegt üblicherweise bei 0,5-6 °C/s (spannungsarmer Zustand). Durch diesen kontrollierten Energieeintrag werden die Gefüge- und Grenzflächeneigenschaften der Endlötverbindung bestimmt, denn während des Lötens finden innerhalb der Lötverbindung neben Diffusion auch ein Materialaustausch durch Konvektion statt. Material wird von den Metallisierungen der Bauteile und Pads der Leiterplatte abgelegt und mit dem Lotwerkstoff vermischt. Ergebnisse zur Abkühlgeschwindigkeit haben gezeigt, dass sich nur bis zu einem gewissen Grad die Feinkörnigkeit des Gefüges steigern lässt. Durch eine steigende Abkühlungsrate wird der kritische Keimradius zu kleineren Keimradien hin beeinflusst. Dieser ändert sich ab einer Temperatur um die 30-35 °C kaum mehr. Daher ist eine Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit im Umschmelzprozess bei Baugruppen nur bedingt sinnvoll.

Ausschlaggebend bei der Beeinflussung von Gefügeparametern ist das Volumen einer Lötstelle. Wie zu Anfang erwähnt, werden die Lötstellen in der Elektrotechnik immer kleiner. Wo man vor 20 Jahren bei einem BGA (Ball Grid Array) einen Lötstellendurchmesser von 500 µm hatte, werden solche Verbindungen heute mit 100 µm Durchmesser abgedeckt (ITR, 2013). Im Rahmen der Ergebnisse dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass sich das Gefüge erst ab einem Volumen von 1 mm³ durch z.B. die Abkühlgeschwindigkeit beeinflussen lässt. Ist das Lotvolumen kleiner, dominiert die steigende Unterkühlung den kritischen Keimradius.

Das Verhältnis von Lotvolumen zu Paddurchmesser wurde in dieser Arbeit konstant belassen. Da beobachtet wurde, dass die intermetallischen Phasen an der Grenzfläche anteilmäßig zunehmen oder sich gar Phasen ausscheiden, die vorher in einem größeren Volumen mit gleichem Stoffsystem nicht vorhanden waren, wären umfangreiche Untersuchungen in diesem Themenbereich zu empfehlen. Weitere Untersuchungen in Richtung

Zuverlässigkeit von vollständig aufgebauten Hybriden müssten folgen, um auch diesen technologischen Bereich abzudecken.

Literaturverzeichnis

[ITR 2013] <http://www.itrs.net/reports.html>

[Arfaei u. a. 2011] ARFAEI, B. ; TASHTOUSH, T. ; KIM, N. ; WENTLENT, L. ; COTTS, E. ; BORGESSEN, P.: Dependence of SnAgCu Solder Joint Properties on Solder Microstructure. In: *IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2011*. Piscataway, NJ : IEEE, 2011. – ISBN 978-1-61284-498-5, S. 125–132

[Böhm 1968] BÖHM, H.: *Einführung in die Metallkunde*. Mannheim and Speyer and Reutlingen : Bibliographisches Institut AG, 1968

[Choi u. a. 2002] CHOI, W. K. ; KANG, S. K. ; SHIH, D. Y.: A Study of the Effects of Solder Volume on the Interfacial Reactions in Solder Joints Using the Differential Scanning Calorimetry Technique. In: *J. Electron. Mater.* Vol.31 (2002), Nr. 11, S. 1283–1291

[Darveaux u. a. 2010] DARVEAUX, R. ; REICHMAN, C. ; AGRAWAL, P.: Solidification Behavior of Lead Free and Tin Lead Solder Bumps. In: *Proceedings*. Piscataway, NJ : IEEE, 2010. – ISBN 978-1-4244-6412-8, S. 1442–1447

[Effenberg u. a. 1988] EFFENBERG, G. ; ALDINGER, F. ; PRINCE, A.: A comprehensive compendium of evaluated constitutional Data and Phase Diagrams: Au-B-Co to Au-Ga-Si. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.): *Ternary Alloys* Bd. Bd. 12. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1988, S. 401–410

[Hansen u. Anderko 1985] HANSEN, M. (Hrsg.) ; ANDERKO, K. (Hrsg.): *Constitution of binary alloys*. 2. ed. /. New York : Genium Publ. [u.a.], 1985. – ISBN 0-931690-18-8

[Haynes 2014] HAYNES, W. M. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94th. Taylor & Francis, 2014-2015

[Herrmann u. Egerer 1991] HERRMANN, G. ; EGERER, K.: *Handbuch der Leiterplattentechnik: Band 2: Neue Verfahren, neue Technologien*. Bd. Bd. 2. 1. Aufl. Saulgau/Württ. : Eugen G. Leuze, 1991. – ISBN 3-87480-056-3

- [Ho u. a. 2002] HO, C. E. ; LIN, Y. L. ; KAO, C. R.: Strong Effect of Cu Concentration on the Reaction between Lead-Free Microelectronic Solders and Ni. In: *Chem. Mater.* Vol. 14 (2002), Nr. 3, S. 949–951
- [Ho u. a. 2007] HO, C. E. ; YANG, S. C. ; KAO, C. R.: Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders. In: *J. Mater. Sci.: Mater Electron* 18 (2007 // 2006), Nr. Vol. 18, No. 1-3, S. 155–174. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-006-9031-5>. – DOI 10.1007/s10854-006-9031-5
- [Holleman u. a. 2007] HOLLEMAN, Arnold F. ; WIBERG, Egon ; WIBERG, Nils: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Berlin, New York : de Gruyter, 2007. – ISBN 978–3–11–017770–1
- [Hsiao u. a. 2007] HSIAO, L.-Y. ; JANG, G.-Y. ; WANG, K.-J. ; DUH, J.-G.: Inhibiting AuSn₄ Formation by Controlling the Interfacial Reaction in Solder Joints. In: *Journal of Electronic Materials* (2007), Nr. Vol. 36, No. 11, S. 1476–1482. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-007-0282-6>. – DOI 10.1007/s11664-007-0282-6. – ISSN 0361–5235
- [Hu u. a. 2005] HU, Q. ; LEE, Z.-S. ; ZHAO, Z.-L. ; LEE, D.-L.: Study of Cooling Rate on Lead-free Soldering Microstructure of Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder. In: *International Conference on Asian Green Electronics* (2005), S. 156–160
- [Huang u. a. 2009] HUANG, Y.-C. ; WU, K.-S. ; CHEN, S.-W.: Size and substrate effects upon undercooling of Pb-free solders. In: *IEEE* (2009), S. 662–665
- [Huh u. a. 2002] HUH, S.-H. ; KIM, K.-S. ; SUGANUMA, K.: Effect of Au addition on Microstructural and Mechanical Properties of Sn-Cu Eutectic Solder. In: *Materials Transactions* Vol. 43 (2002), Nr. 2, S. 239–245
- [Islam u. Chan 2005] ISLAM, M. N. ; CHAN, Y. C.: Interfacial reactions of Sn–Cu solder with Ni/Au surface finish on Cu pad during reflow and aging in ball grid array packages. In: *Materials Science and Engineering* (2005), Nr. B 117, S. 246–253
- [Kang u. a. 2007] KANG, S. K. ; CHO, M. G. ; LAURO, P. ; SHIH, D.-Y.: Critical Factors Affecting the Undercooling of Pb-free, Flip-Chip Solder Bumps and In-situ Observation of Solidification Process. In: *IEEE Electronic Components and Technology Conference* (2007), S. 1597–1603
- [Kang u. a. 2003] KANG, S. K. ; CHOI, W. K. ; SHIH, D.-Y. ; HENDERSON, D. W. ; GOSSELIN, T. ; SARKHEL, A. ; GOLDSMITH, C. ; PUTTLITZ, K. J.: Ag₃Sn Plate Formation in the Solidification of Near-Ternary Eutectic Sn-Ag-Cu. In: *JOM* (2003), S. 61–65

- [Kang u. a. 2004] KANG, S. K. ; LAURO, P. ; SHIH, D. Y. ; HENDERSON, D. W. ; NARTEÖP, J. ; GOSSELIN, T. ; CAIN S. R. ; GOLDSMITH, C. ; PUTTLITZ, K. ; HWANG, T. K. ; CHOI, W. K.: The Microstructure, Thermal Fatigue, and Failure Analysis of Near-Ternary Eutectic Sn-Ag-Cu Solder Joints: Special Issue on Lead-Free Solder in Electronics. In: *Materials Transactions* 45 (2004), Nr. 3, S. 695–705
- [Kang u. a. 2005] KANG, S. K. ; LAURO, P. A. ; SHIH, D. Y. ; HENDERSON, D. W. ; PUTTLITZ, K. J.: Microstructure and mechanical properties of lead-free solders and solder joints used in microelectronic applications. In: *IBM J. RES. & DEV* 49 (2005), Nr. 4/5, S. 607–620
- [Kinyanjui u. a. 2005] KINYANJUI, R. ; LEHMANN, L. P. ; ZAVALIJ, L. ; COTTS, E.: Effect of sample size on the solidification temperature and microstructure of SnAgCu near eutectic alloys. In: *J. Mat. Res.* 20 (2005), Nr. 11, S. 2914–2918. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.20050361>. – DOI 10.1557/JMR.20050361
- [Kleber 1983] KLEBER, W.: *Einführung in die Kristallographie*. 15. Berlin : VEB Verlag Technik Berlin, 1983
- [Klein Wassnik u. Wassink 1991] KLEIN WASSNIK, Reinard J. ; WASSINK, Reinard J.: *Weichlöten in der Elektronik*. 2. Aufl. Saulgau/Württ. : Leuze, 1991. – ISBN 3–87480–066–0
- [Lai u. a. 1996] LAI, S. L. ; GUO, J. Y. ; PETROVA, V. ; RAMANATH, G. ; ALLEN, L. H.: Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements. In: *Physical Review Letters* 77 (1996), Nr. 1, S. 99–102
- [LaLonde u. a. 2004] LALONDE, A. ; EMELANDER, D. ; JEANNETTE, J. ; LARSON, C. ; RIETZ, W. ; SWENSON, D. ; HENDERSON, D. W.: Quantitative Metallography of beta-Sn Dendrites in Sn-3.8Ag-0.7Cu Ball Grid Array Solder Balls via Electron Backscatter Diffraction and Polarized Light Microscopy. In: *J. Electron. Mater.* (2004), Nr. Vol.33, No. 12, S. 1545–1549
- [Larson u. a. 1994] LARSON, Ann-Kristin ; STENBERG, Lars ; LIDIN, Sven: The Superstructure of Domain-Twinned n'-Cu₆Sn₅. In: *Acta Cryst.* (1994), Nr. B 5, S. 636–643
- [Laurila u. Vuorinen 2009] LAURILA, T. ; VUORINEN, V.: Combined Thermodynamic-Kinetic Analysis of the Interfacial Reactions between Ni Metallization and Various Lead-Free Solders. In: *Materials Science and Engineering* (2009), Nr. Vol. 2, S. 1796–1834. <http://dx.doi.org/10.3390/ma20>. – DOI 10.3390/ma20

- [Lee u. Li 2001] LEE, K. Y. ; LI, M.: Formation of Intermetallic Compounds in SnPbAg, SnAg, and SnAgCu Solders on Ni/Au Metallization. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* (2001), Nr. Vol. 32A, S. 2666–2668
- [Lee u. a. 2004] LEE, M. ; HWANG, Y. ; PECHT, M. ; PARK, J. ; KIM, Y. ; LIU, W.: Study of Intermetallic Growth on PWBs Soldered with Sn3.0Ag0.5Cu. In: *IEEE Electronic Components and Technology Conference* (2004), S. 1338–1346
- [Lehman u. a. 2004] LEHMAN, L. P. ; ATHAVALE, S. N. ; FULLEM T. Z. ; GIAMIS, A. C. ; KINYANJUI, R. K. ; LOWENSTEIN, M. ; MATHER, K. ; PATEL, R. ; RAE, D. ; WANG, J. ; XING, Y. ; ZAVALIJ, L. ; BORGESSEN, P. ; COTTS, E. J.: Growth of Sn and Intermetallic Compounds in Sn-Ag-Cu Solder. In: *J. Electron. Mater.* (2004), Nr. Vol.33, No.12, S. 1429–1439
- [Lehman u. a. 2003] LEHMAN, L. P. ; KINYANJUI, R. K. ; ZAVALIJ, L. ; ZRIBI, A. ; COTTS, E. J.: Growth and Selection of Intermetallic Species in Sn-Ag-Cu No-Pb Solder Systems based on Pad Metallurgies and Thermal Histones. In: *IEEE Electronic Components and Technology Conference* (2003), S. 1215–1221
- [Li u. a. 2004] LI, G. Y. ; CHEN, B. L. ; TEY, J. N.: Reaction of Sn-3.5Ag-0.7Cu-xSb Solder With Cu Metallization During Reflow Soldering. In: *IEEE Trans. Electronics Packaging Manufact.* 27 (2004), Nr. 77
- [Li u. a. 2002] LI, M. ; LEE, K. Y. ; OLSEN, D.R. ; CHEN, W. T. ; TAN, B. T. ; MHAISALKAR, S.: Microstructure, Joint Strength and Failure Mechanisms of SnPb and Pb-Free Solders in BGA Packages. In: *IEEE Trans. Electronics* (2002), Nr. Vol. 25, No. 3, S. 185–191
- [Linkam Scientific Instruments Ltd. 2001] LINKAM SCIENTIFIC INSTRUMENTS LTD.: *CI 94 Manual User's Guide*. Waterfield and Tadworth, 2001
- [Mei u. a. 1998] MEI, Z. ; KAUFMANN, M. ; ESLAMBOLCHI, A. ; JOHNSON, P.: Brittle interfacial fracture of PBGA packages soldered on electroless nickel/immersion gold. In: *Proc. 48th Electron. Comp. Technol. Conf., Seattle* (1998), S. 952–961
- [Moon u. a. 2000] MOON, K. W. ; BOETTINGER, U. K. ; KATTNER, U. R. ; BIANCANIELLO, F. S. ; HANDWERKER, C. A.: Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder Alloys. In: *J. Electron. Mater.* (2000), Nr. Vol. 29, S. 1122–1236
- [Müller u. a. 2007] MÜLLER, M. ; WIESE, S. ; ROELLIG, M. ; WOLTER, K.-J.: Effect of Composition and Cooling Rate on the Microstructure of SnAgCu-Solder Joints. In: *IEEE Electronic Components and Technology Conference* (2007), S. 1579–1588

- [Müller u. a. 2006] MÜLLER, M. ; WIESE, S. ; WOLTER, K.-J.: Influence of Cooling Rate and Composition on the Solidification of SnAgCu Solders. In: *IEEE Electronics Systemintegration Technology Conference* (2006), S. 1303–1311
- [Müller 2014] MÜLLER, Maik: *Die Erstarrungsmikrostruktur kleinvolumiger, bleifreier Lotkontakte*. Dresden, TU Dresden, Dissertation, 2014
- [Müller 1996] MÜLLER, Ulrich: *Anorganische Strukturchemie*. 3., überarb. und erw. Aufl. Stuttgart : Teubner, 1996 (Teubner-StudienbücherChemie). – ISBN 3–519–23512–9
- [Nagy u. a. 2015] NAGY, E. ; KRISTALY, F. ; GYENES, A. ; GACSI, Z.: Investigation of intermetallic compounds in Sn-Cu-Ni Lead-Free Solders. In: *Archives of Metallurgy and Materials* (2015), Nr. Vol. 60, S. 1511–1515
- [Nishiura u. a. 2002] NISHIURA, M. ; NAKAYAMA, A. ; SAKATANI, S. ; KOHARA, Y. ; UENISHI, K. ; KOBAYASHI, K. F.: Mechanical Strength and Microstructure of BGA Joints Using Lead-Free Solders. In: *Materials Transactions* 43 (2002), Nr. 8, S. 1802–1807
- [Noguchi u. a. 2001] NOGUCHI, K. ; IKEDA, M. ; SHIMIZU, I. ; KAWAMURA, Y. ; OHNO, Y.: Effect of Cooling Rate on Microstructure and Strength Properties of Tin-Silver-Copper Solder Ball Bonding. In: *Materials Transactions* (2001), Nr. Vol.42, No. 5, S. 761–768
- [Paik u. a. 2004] PAIK, K.-W. ; JEON, Y.-D. ; CHO, M.-G.: Interfacial Reactions and Bump Reliability of Various Pb-Free Solder Bumps on Electroless Ni-P UBMs. In: *IEEE Electronic Components and Technology Conference* (2004), S. 675–682
- [Park u. a. 2003] PARK, Jae-Yong ; KABADE, Rajendra ; KIM, Choong-Un ; CARPER, Ted ; DUNFORD, Steven ; PULIGANDLA, Viswanadham: Influence of Au addition on the phase equilibria of near-eutectic Sn-3.8Ag-0.7Cu Pb-free solder alloy. In: *Journal of Electronic Materials* (2003), Nr. Vol.32, No.12, 1474–1482. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-003-0117-z>. – DOI 10.1007/s11664-003-0117-z. – ISSN 0361–5235
- [Petzow u. Effenberg 1988] PETZOW, G. ; EFFENBERG, G.: A comprehensive compendium of evaluated constitutional Data and Phase Diagrams: Ag-Al-Au to Ag-Cu-P. In: EFFENBERG, G. (Hrsg.): *Ternary Alloys* Bd. Bd. 2. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1988, S. 38–47
- [Poech 2002] POECH, M.-H.: Schädigungsmechanismen in Lötverbindungen bei erhöhter Temperatur. In: *VTE* (2002), Nr. 1, S. 12–18
- [Riedel 1999] RIEDEL, Erwin: *Anorganische Chemie*. 4. Aufl. Berlin : de Gruyter., 1999. – ISBN 3–11–016602–X

- [Scheel u. a. 2009] SCHEEL, W. (Hrsg.) ; WITTKKE, K. (Hrsg.) ; NOWOTNIK, M. (Hrsg.): *Aufbau- und Verbindungstechnik in der Elektronik - Aktuelle Berichte*. Bd. 8: *Materialmodifikation für geometrisch und stofflich limitierte Verbindungsstrukturen hochintegrierter Elektronikbaugruppen "LiVe"*. 1. Templin : Dr. Markus A. Detert, 2009
- [Seidel u. Hahn 2010] SEIDEL, W. W. ; HAHN, F.: *Werkstofftechnik: Werkstoffe-Eigenschaften-Prüfung-Anwendung*. 8. neu bearbeitete Auflage. München : Carl Hanser, 2010 (Lehrbücher der Technik). – ISBN 978-3-446-42064-9
- [Shiau u. a. 2002] SHIAU, L. C. ; HO, C. E. ; KAO, C. R.: Reactions between Sn-Ag-Cu lead-free solders and the Au/Ni surface finish in advanced electronic packages. In: *Soldering and Surface Mount Technology* (2002), Nr. Vo.14, No.3, S. 25–29. <http://dx.doi.org/10.1108/09540910210444692>. – DOI 10.1108/09540910210444692
- [Turnbull 1950] TURNBULL, D.: Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals. In: *J. Appl. Phys.* (1950), Nr. 21, S. 1022
- [Vianco 1999] VIANCO, Paul T.: *Soldering handbook*. 3. ed. Miami, Fla. : American Welding Soc., 1999. – ISBN 0-87171-618-6
- [Villars u. a. 1997] VILLARS, P. ; PRINCE, A. ; OKAMOTO, H.: *Handbook of ternary alloy Phase diagrams*. Bd. Bd. 8. 2. Aufl. ASM International, 1997
- [Vnuk u. a. 1981] VNUK, F. ; AINSLEY, M. H. ; SMITH, R. W.: The solid solubility of silver, gold and zinc in metallic tin. In: *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* (1981), Nr. 16, S. 1171–1176
- [Wronski 1967] WRONSKI, C. R. M.: The size dependence of the melting point of small particles of tin. In: *Br. J. Appl. Phys.* (1967), Nr. 18, S. 1731
- [Zhou u. a. 2011] ZHOU, M.-B. ; XIAO, M. ; ZHANG, X.-P.: Size Effect on the Intermetallic Compound Coalescence in Sn-Ag-Cu Solder and Sn-Ag-Cu/Cu Solder Joints. In: BI, Keyun (Hrsg.): *12th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP), 2011*. Piscataway, NJ : IEEE, 2011. – ISBN 978-1-4577-1769-7, S. 248–253

A. Ergänzende Abbildungen und Tabellen

A.1. Geräteliste

DSC-Differential Scanning Calorimetrie
DSC 821e/700 mit N₂-Kühlung
Temperaturgenauigkeit: $\pm 2^\circ\text{C}$ Fa. Mettler Toldedo

Elektronenoptische Geräte


Tescan Vega XM
Wolframkathode
mit energiedispersiver Mikrosonde (EDX)
Verwendete Hochspannung: 20 kV
Standort: Hochschule Augsburg

Tescan Mira
Feldemissionskathode
mit Electron Backscatter Detector (EBSD)
Standort: Hochschule Augsburg, Firma EOS Dortmund

JEOL JXA-8500F Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)
Feldemissionskathode (Schottky-Feldemitter)
mit 5 wellendispersiven Spektrometern
Verwendete Hochspannung: 7 kV
Standort: Museum für Naturkunde, Berlin

A.2. Datenblätter Legierungen

www.jlgoslar.de



JL Goslar GmbH, Postfach 21 29, 38611 Goslar

FH Augsburg
FB Elektrotechnik
Baumgartenstraße 16
86161 Augsburg

**ABNAHMEPRÜFZEUGNIS / CERTIFICATE OF CONFORMANCE
EN 10204 - 3.1 B**

Ihre Bestellnr. / your order no.: Muster
Unsere Auftrags-Nr. / our order no.: 7291824 Pos. 90 - 110

Liefermenge / orderquantity: 8,000 kg
Bezeichnung / description: ELSOLD - Weichlot / soft solder

Dreikantstangen / triangle bars: 8 x 10 mm
Länge / length: 400 mm

Wir bestätigen, dass das gelieferte Erzeugnis - entsprechend Ihren Bestellvorschriften und Zeichnungen - hergestellt und geprüft wurde. Die Ergebnisse stammen von Proben, welche aus den Lieferungen selbst entnommen wurden.
We certify that the material specified hereon has been inspected, tested and it conforms in all respects with the requirement of your purchase order. The following results, we have found by analysing samples which were taken directly out of the delivery.

Analyse / analysis:	Pos. 90 Sn96,8 Ag2 Cu1,2			Pos. 100 Sn98,5 Ag1 Cu0,5			Pos. 110 Sn97,8 Ag1 Cu1,2		
		2,12 %	1,07 %		1,38 %	0,57 %		0,89 %	1,40 %
Ag									
Cu									
Sn	Rest / remainder		Rest / remainder			Rest / remainder			Rest / remainder
Pb	0,053 %		0,054 %			0,056 %			0,0120 %
Sb	0,0110 %		0,0120 %			0,0080 %			0,0080 %
Bi	0,0070 %		0,0070 %			0,0030 %			0,0030 %
As	< 0,0050 %		< 0,0050 %			< 0,0002 %			< 0,0002 %
Fe	0,0030 %		0,0030 %			0,0005 %			0,0005 %
Cd	< 0,0002 %		< 0,0002 %			< 0,0002 %			< 0,0002 %
Zn	0,0005 %		0,0004 %			0,0005 %			0,0005 %
Al	< 0,0002 %		< 0,0002 %			< 0,0002 %			< 0,0002 %
Ni	0,0005 %		< 0,0005 %			0,0005 %			0,0005 %
In	0,0030 %		0,0030 %			0,0030 %			0,0030 %
Chargennr. / chargeno.:	4946533		4946531			4946534			

Goslar, 06.12.2004

Im Schleeke 108
D-38640 Goslar
Telefon (+49 53 21) 754-0
Telefax (+49 53 21) 754-333
e-mail: info@jlgoslar.de

JL Goslar GmbH
Sitz Goslar
Amtsgericht Goslar
HRB 2208
Ust-MfNr. DE 811158385

Geschäftsführer
Dirk Mälzer, Königstein
Eberhard Riedl, Goslar

Commerzbank Goslar
(BLZ 268 400 32) 7 142 300

Hamburgische Landesbank
(BLZ 200 500 00) 134 767

Stadtsparkasse Goslar
(BLZ 268 500 51) 3 0016 661





Abb. A.1.: Zusammensetzung der Legierung SnAg1Cu0,5 und SnAg1Cu1,2

www.jlgoslar.de

 **JL Goslar**

JL Goslar GmbH, Postfach 21 29, 38611 Goslar

FH Augsburg
FB Elektrotechnik
Baumgartenstraße 16
86161 Augsburg

**ABNAHMEPRÜFZEUGNIS / CERTIFICATE OF CONFORMANCE
EN 10204 - 3.1 B**

Ihre Bestellnr. / your order no.: Muster
Unsere Auftrags-Nr. / our order no.: 7291824 Pos. 120 + 50


Liefermenge / orderquantity: 2.000 kg
Bezeichnung / description: ELSOLD - Weichlot / soft solder

Dreikantstangen / triangle bars: 8 x 10 mm
Länge / length: 400 mm

Wir bestätigen, dass das gelieferte Erzeugnis - entsprechend Ihren Bestellvorschriften und Zeichnungen - hergestellt und geprüft wurde. Die Ergebnisse stammen von Proben, welche aus den Lieferungen selbst entnommen wurden.
We certify that the material specified hereon has been inspected, tested and it conforms in all respects with the requirement of your purchase order. The following results, we have found by analysing samples which were taken directly out of the delivery.

	<u>Pos. 120 Sn94,5 Ag5 Cu0,5</u>	<u>Pos. 50 Sn93,8 Ag5 Cu1,2</u>
Analyse / analysis:	Ag 4,99 %	4,99 %
	Cu 0,58 %	1,41 %
	Sn Rest / remainder	Rest / remainder
	Pb 0,066 %	0,064 %
	Sb 0,0110 %	0,0120 %
	Bi 0,0060 %	0,0080 %
	As < 0,0050 %	< 0,0050 %
	Fe 0,0040 %	0,0030 %
	Cd < 0,0002 %	< 0,0002 %
	Zn 0,0007 %	0,0008 %
	Al < 0,0002 %	< 0,0002 %
	Ni < 0,0005 %	0,0006 %
	In 0,0020 %	0,0030 %
Chargenr. / chargeno.:	4946530	4946532

Goslar, 06.12.2004



Im Schleeke 108 D-38640 Goslar Telefon (+49 53 21) 754-0 Telefax (+49 53 21) 754-333 e-mail: info@jlgoslar.de	JL Goslar GmbH Sitz Goslar Amtsgericht Goslar HRB 2208 Ust-ID-Nr. DE 811158385	Geschäftsführer Dipl. Mälzer, Königstein Eberhard Rieß, Goslar	Commerzbank Goslar (BLZ 268 400 32) 7 142 300	Stadtsparkasse Goslar (BLZ 268 500 51) 3 0016 661
		Hamburgische Landesbank (BLZ 200 500 00) 134 767		

Abb. A.2.: Zusammensetzung der Legierung SnAg₅Cu_{0,5} und SnAg₅Cu_{1,2}

Cookson Electronics Assembly Materials			Testreport		
Order confirmation number		Lot number		Article name / number	
752669 SP		166202 / 165796		Linten 54735	
Batch number flux	Quantity	Product specification		Customer	
	0,5 kg	No specification available See remarks		AFT Duitsland	
Material analysis		Quantity inspected	Melting temperature (°C)		
Sn	0,84	R 30 g			
Sb	0,018	Internal flux %	Fluxtype	External flux %	Halide content %
Pb	0,011				
Cu	0,84	Width (mm)	Inside diam (mm)	Thickness/height (mm)	Weight (mg)
Zn	< 0,001	26,00		0,10	
Fe	0,002	26,02		0,10	
As	0,002				
Ni	< 0,001				
Bi	0,003				
Cd	< 0,001				
Ag	2,89				
Al	< 0,001				
In	0,004				
Remarks					
Sample for testing only					
According to specification		Date	Tested by	Signed	
See remarks		02. Nov 04	A. Bierman	QC4	

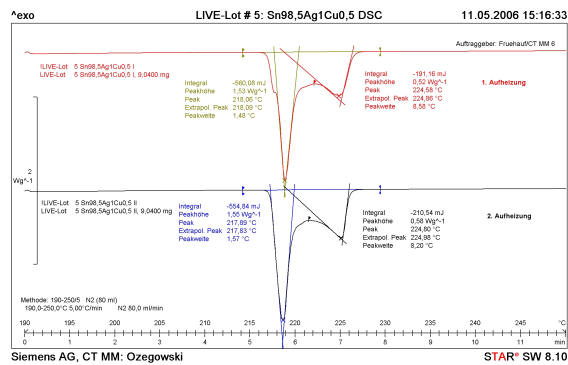
Abb. A.3.: Zusammensetzung der Legierung SnAg3Cu0,9

A.3. Stanzteile

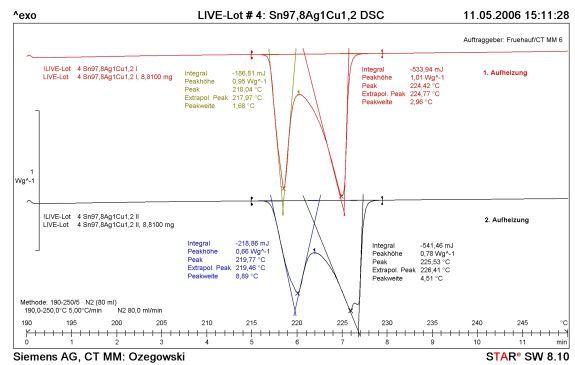
SnAg1Cu0.5	Gewicht (g)	SnAg1Cu0.5	Gewicht (g)	SnAg1Cu1.2	Gewicht (g)	SnAg3Cu0.9	Gewicht (g)
400 µm / Durchmesser 10 mm	0.247730	400 µm / Durchmesser 2 mm	0.238700	400 µm / Durchmesser 2 mm	0.008880	400 µm / Durchmesser 10 mm	0.236650
	0.246680		0.245420		0.009000		0.235630
	0.245110		0.239850		0.009160		0.228920
	0.247320		0.248790		0.008630		0.242170
	0.245810		0.239120		0.008810		0.225630
0.244500	0.242090	0.008950	0.243870				
0.245390	0.243340	0.008910	0.229790				
0.244410	0.241160	0.009340	0.231720				
0.249570	0.237120	0.008620	0.232650				
Mittelwert	0.246268	Mittelwert	0.241663	Mittelwert	0.008900	Mittelwert	0.23393
Standardabw.	0.0016	Standardabw.	0.0035	Standardabw.	0.002	Standardabw.	0.0057
SnAg5Cu0.5	Gewicht (g)	SnAg5Cu0.5	Gewicht (g)	SnAg5Cu1.2	Gewicht (g)	SnAg5Cu1.2	Gewicht (g)
400 µm / Durchmesser 10 mm	0.239210	400 µm / Durchmesser 2 mm	0.245380	400 µm / Durchmesser 2 mm	0.008180	400 µm / Durchmesser 2 mm	0.008180
	0.236530		0.244420		0.007980		0.007980
	0.237810		0.242780		0.007920		0.007920
	0.239550		0.244600		0.007750		0.007750
	0.238690		0.244250		0.008000		0.008000
0.235920	0.244160	0.008020	0.008020				
0.245140	0.244950	0.008110	0.008110				
0.239920	0.245630	0.008030	0.008030				
0.240760	0.246320	0.008080	0.008080				
0.239460	0.244590	0.008160	0.008160				
Mittelwert	0.239299	Mittelwert	0.244708	Mittelwert	0.008023	Mittelwert	0.008023
Standardabw.	0.0025	Standardabw.	0.0010	Standardabw.	0.001	Standardabw.	0.001

Abb. A.4.: Masse der Stanzteile für die Lotverbindungen

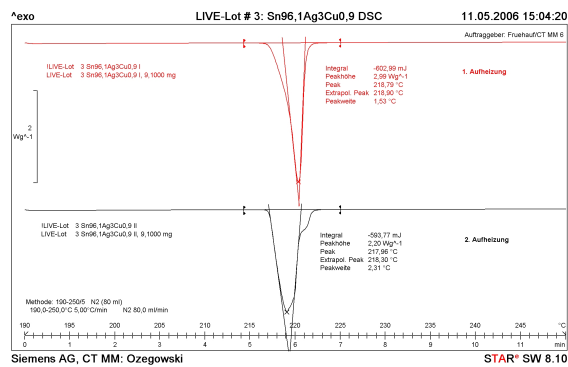
A.4. DSC-Messungen



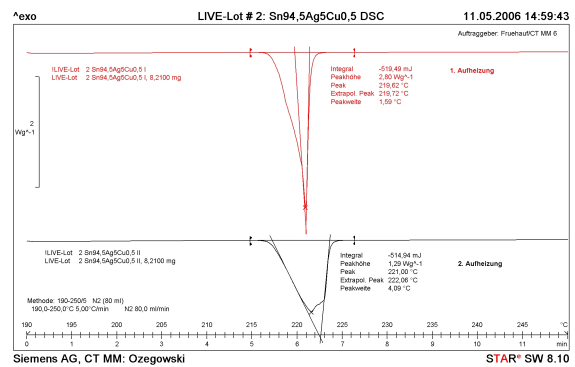
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



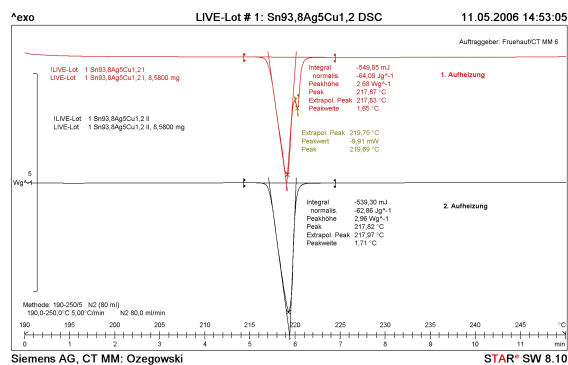
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9



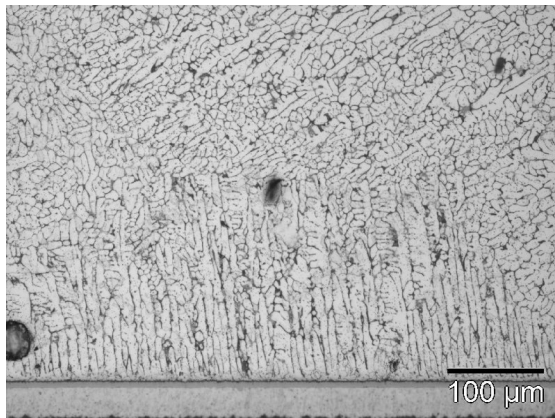
(d) Legierung SnAg5Cu0,5



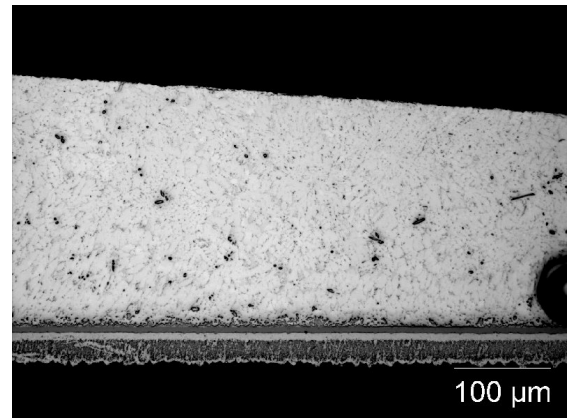
(e) Legierung SnAg5Cu1,2

Abb. A.5.: Messkurven der DSC-Messungen

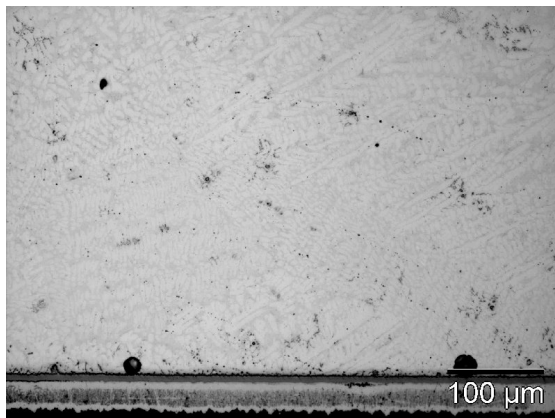
A.5. Gefügebilder



(a) Legierung SnAg1Cu0,5



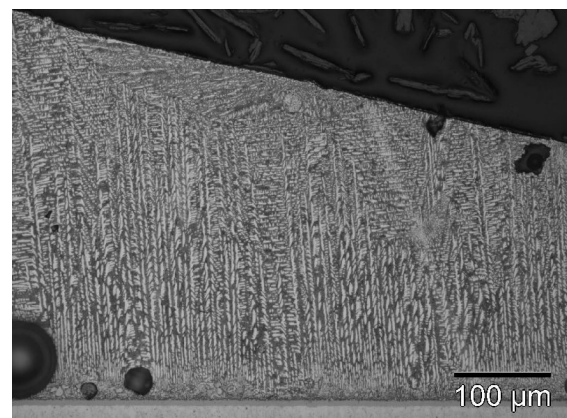
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

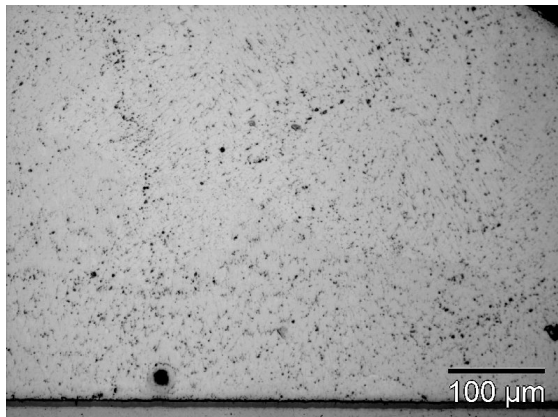


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

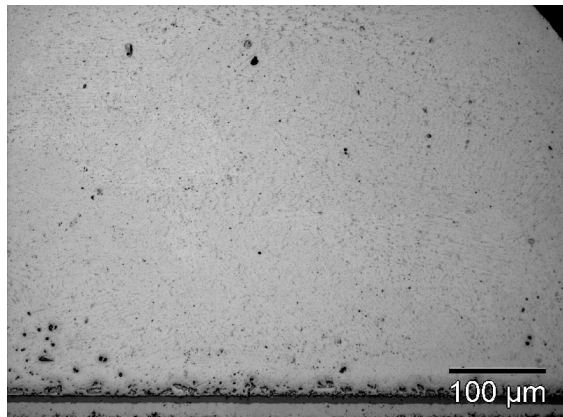


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

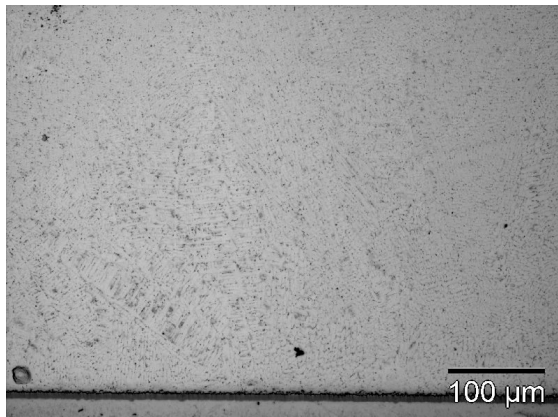
Abb. A.6.: Gefügeausbildung im großen Volumen (31 mm^3), schnelle Abkühlung



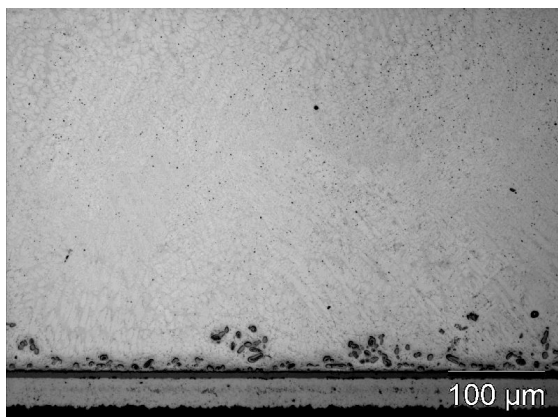
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



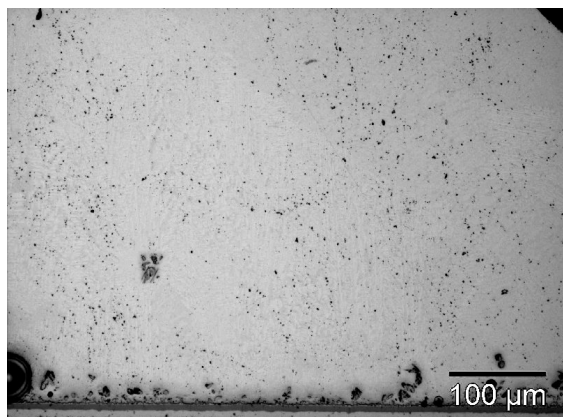
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

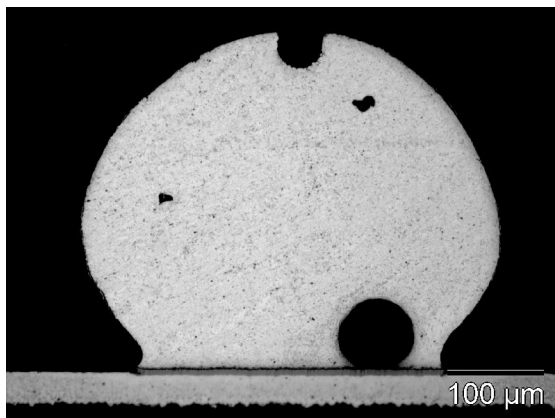


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

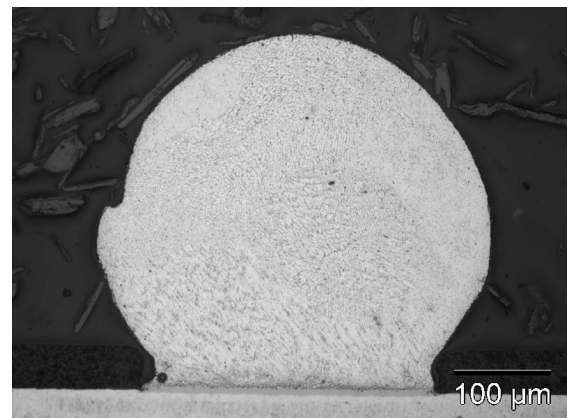


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

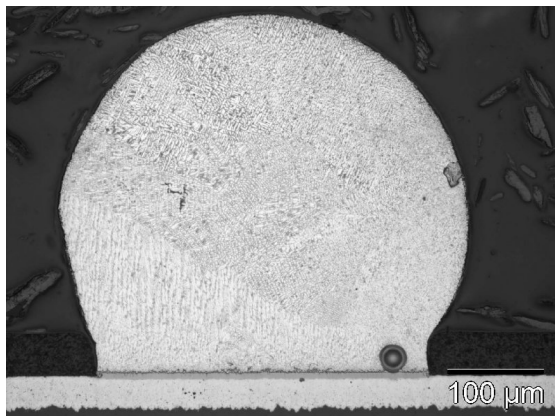
Abb. A.7.: Gefügeausbildung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung



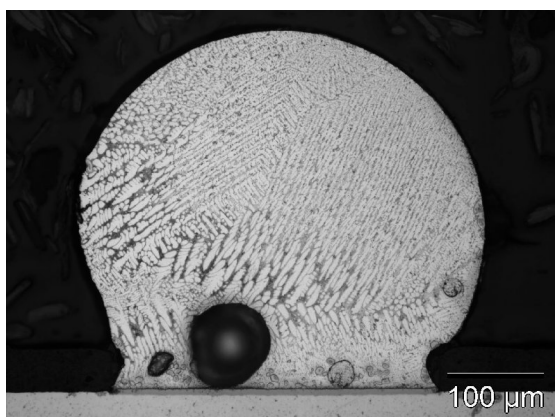
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



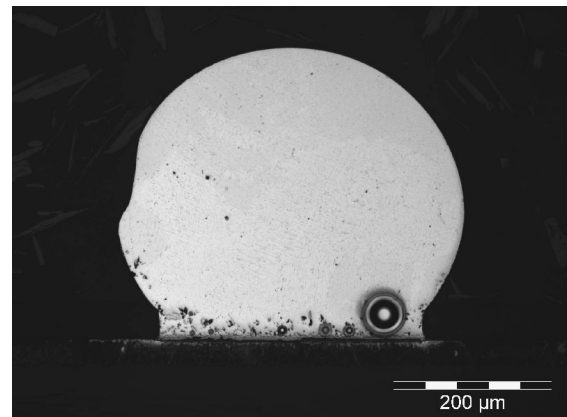
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9



(d) Legierung SnAg5Cu0,5

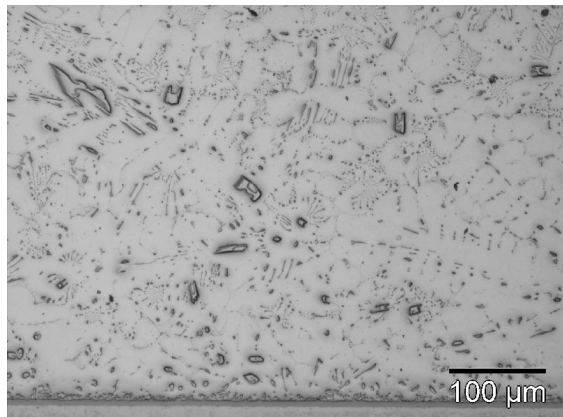


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

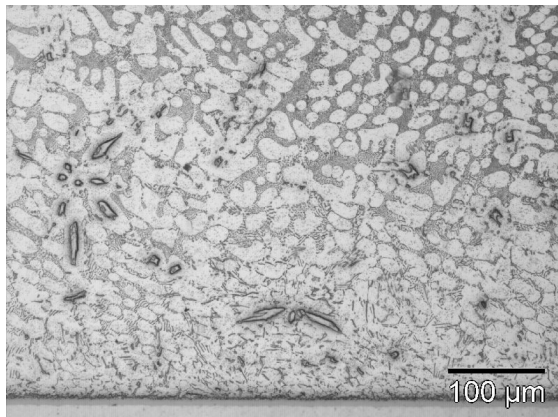
Abb. A.8.: Gefügebildung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung



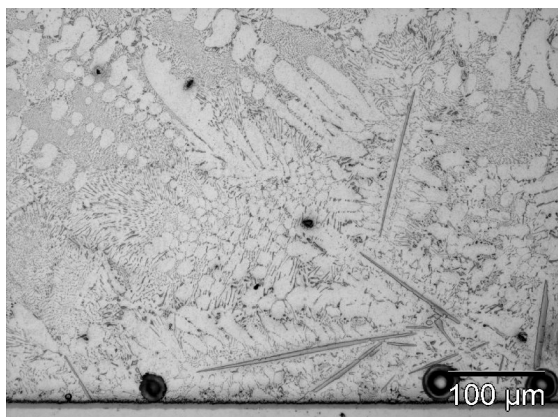
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



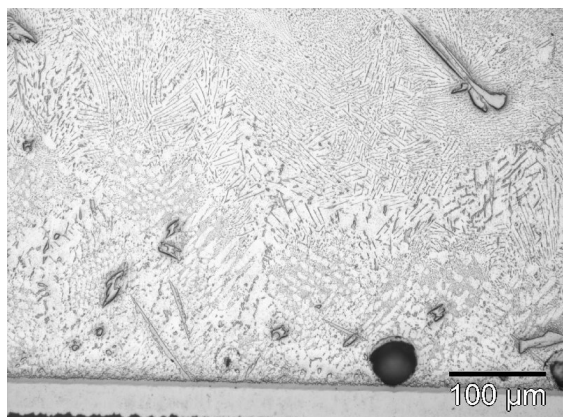
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

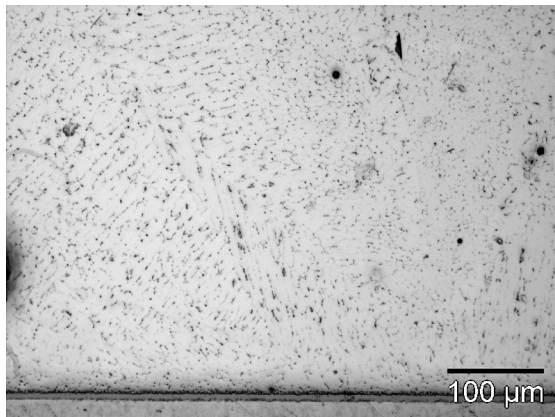


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

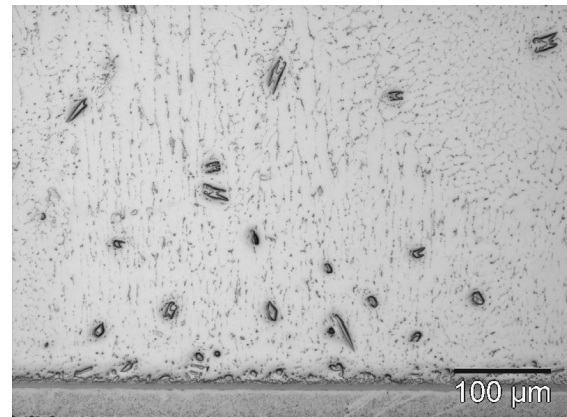


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

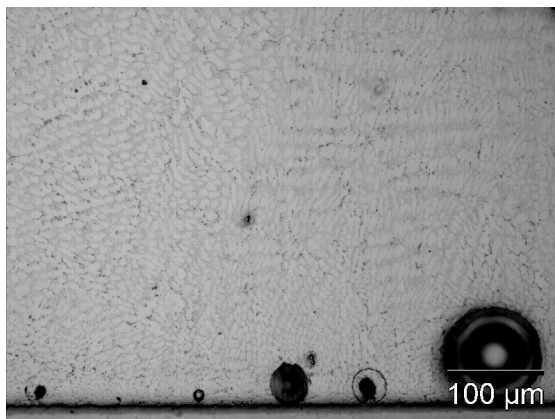
Abb. A.9.: Gefügeausbildung im großen Volumen (31 mm³), normale Abkühlung



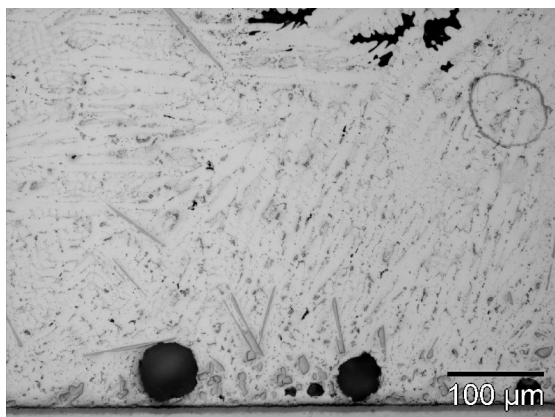
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

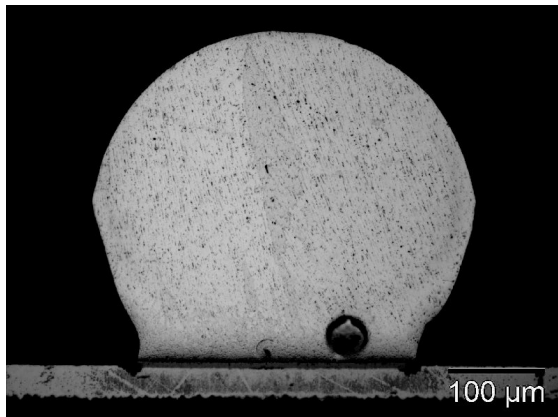


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

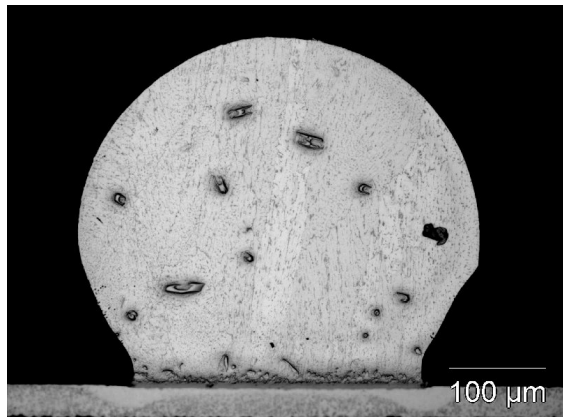


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

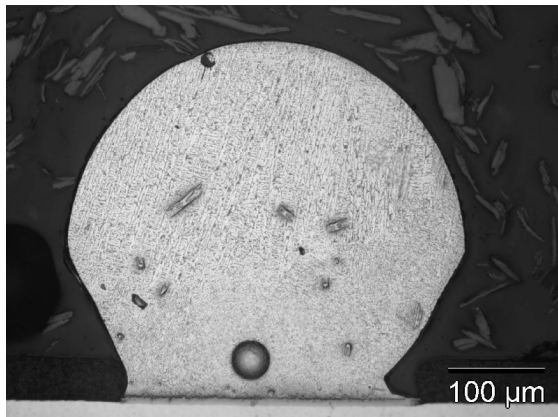
Abb. A.10.: Gefügeausbildung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung



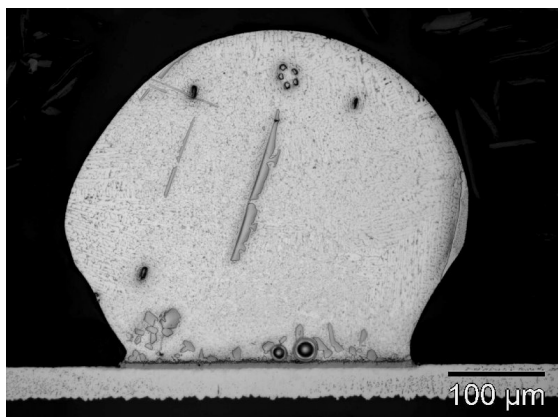
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



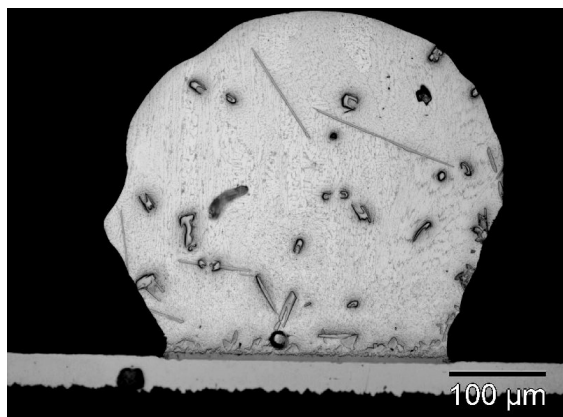
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

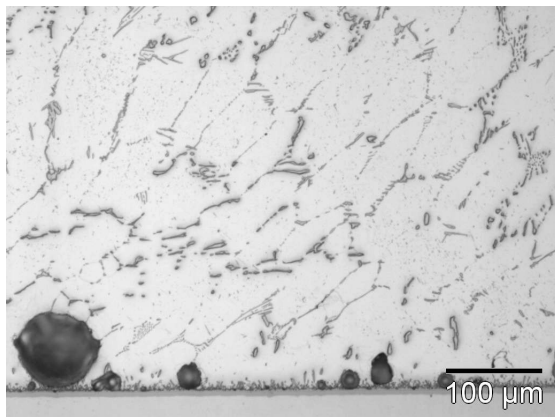


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

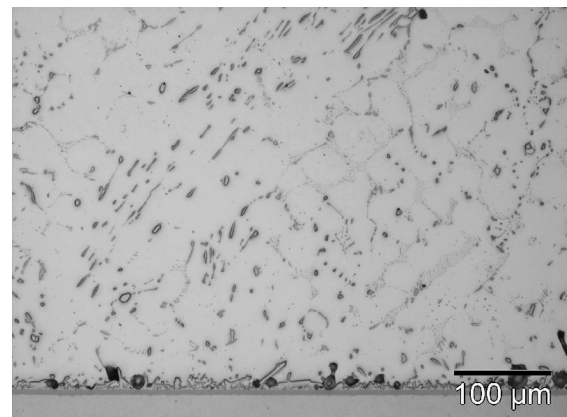


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

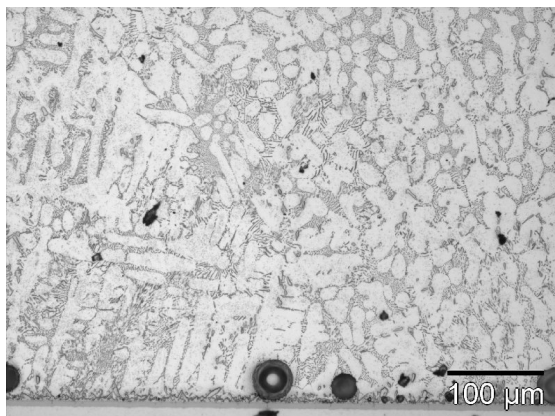
Abb. A.11.: Gefügeausbildung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung



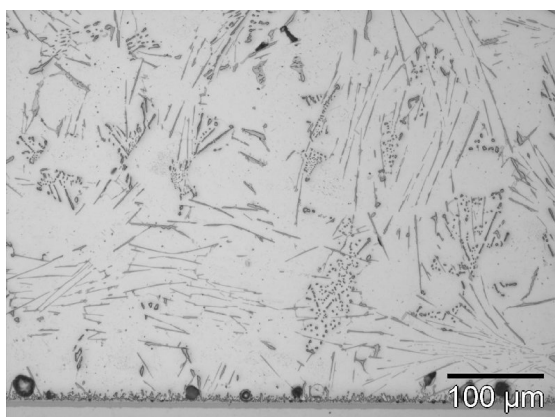
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



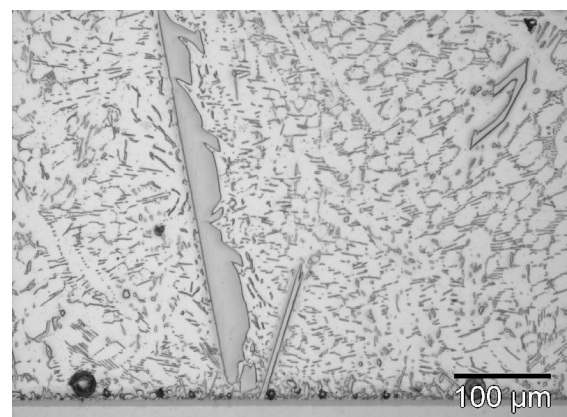
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

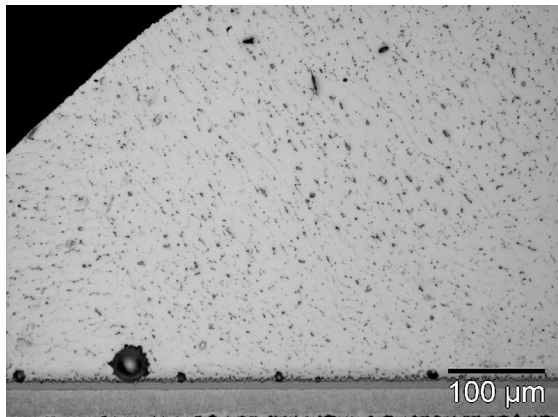


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

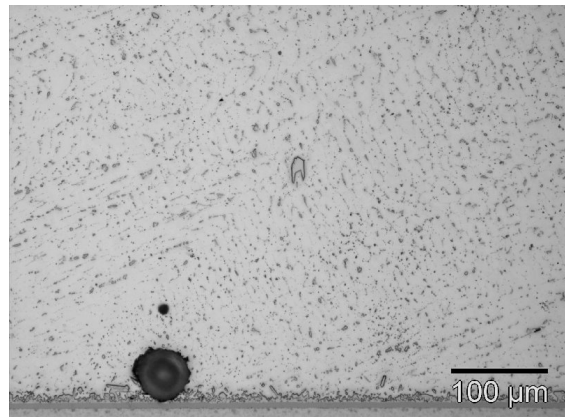


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

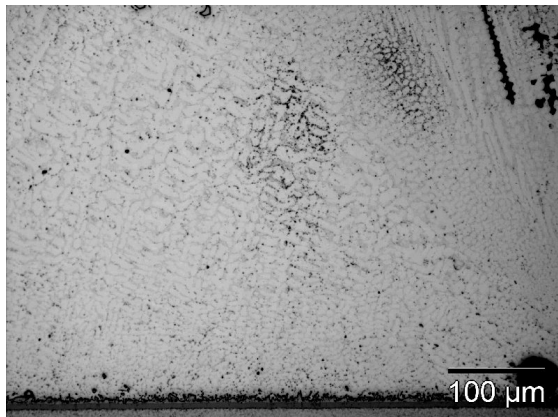
Abb. A.12.: Gefügebildung im großen Volumen (31 mm^3) bei langsamer Abkühlung



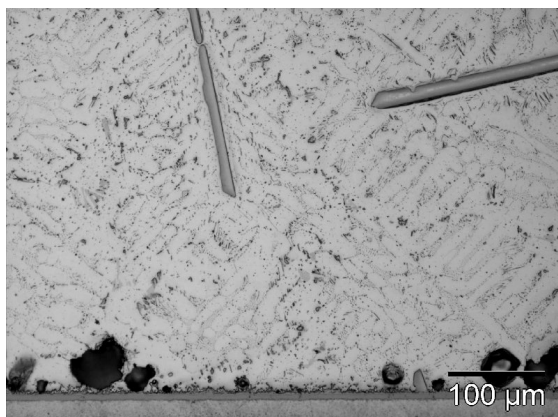
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



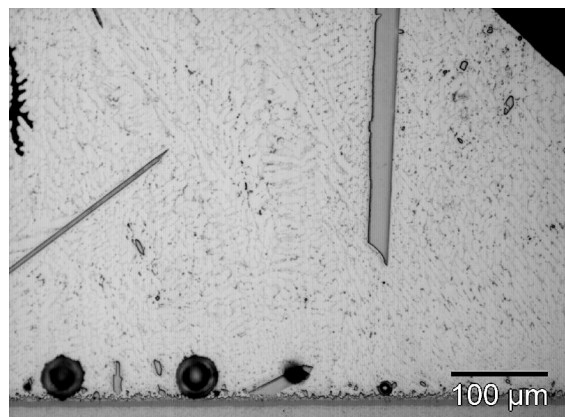
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

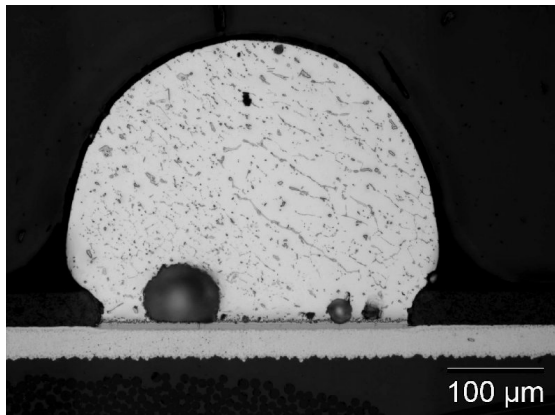


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

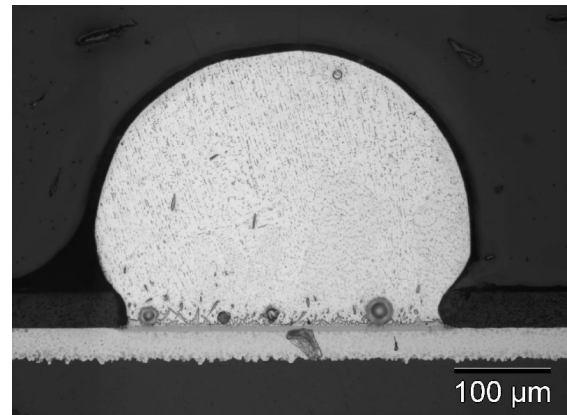


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

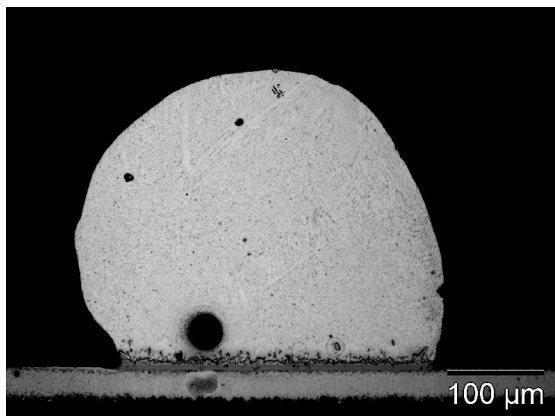
Abb. A.13.: Gefügeausbildung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung



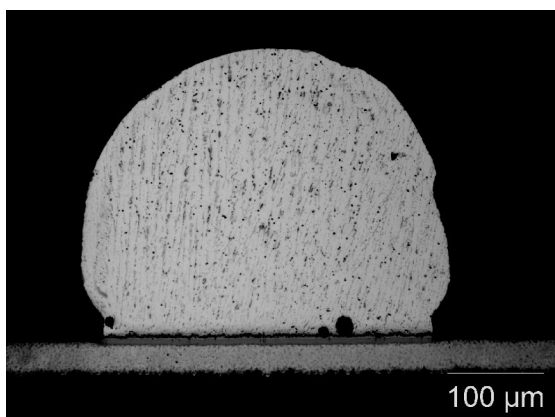
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



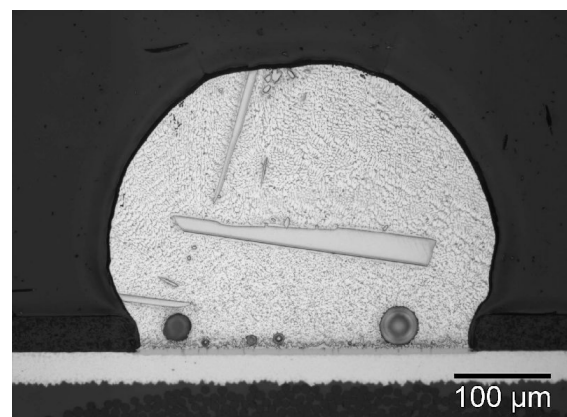
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

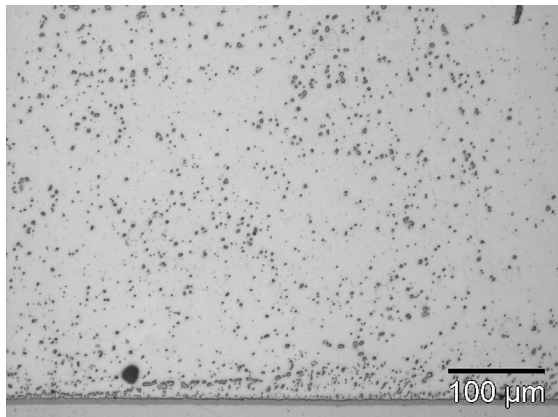


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

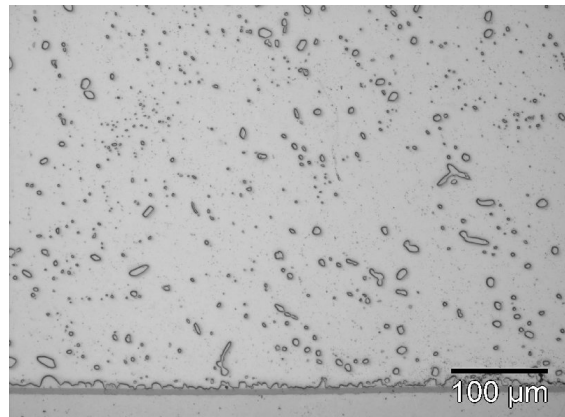


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

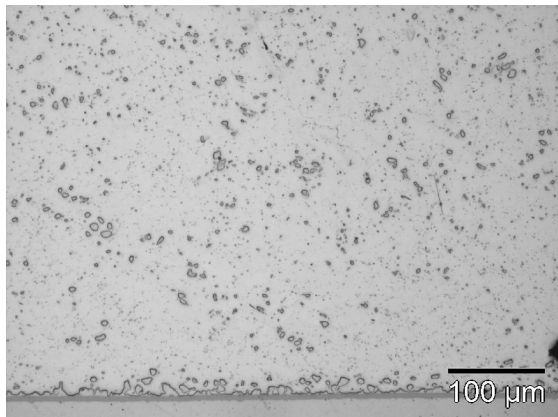
Abb. A.14.: Gefügeausbildung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung



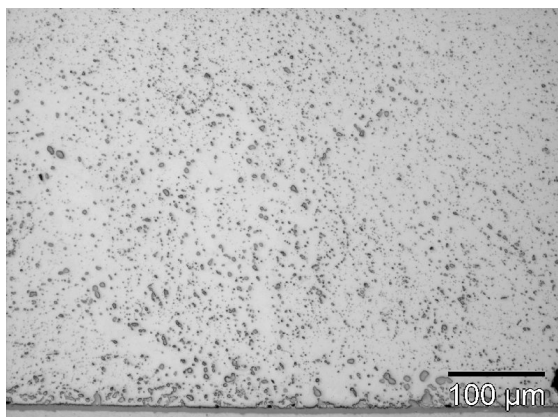
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



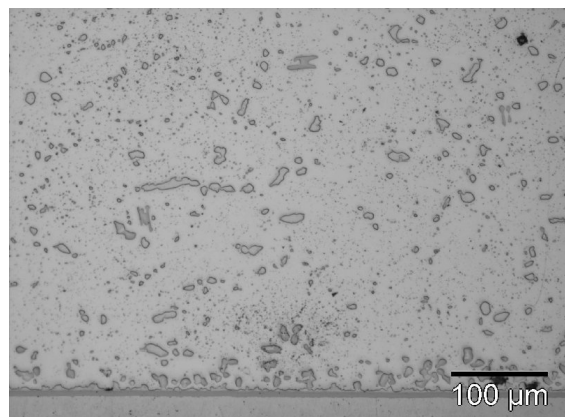
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

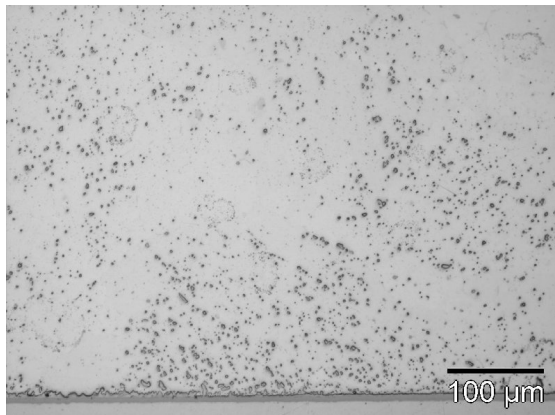


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

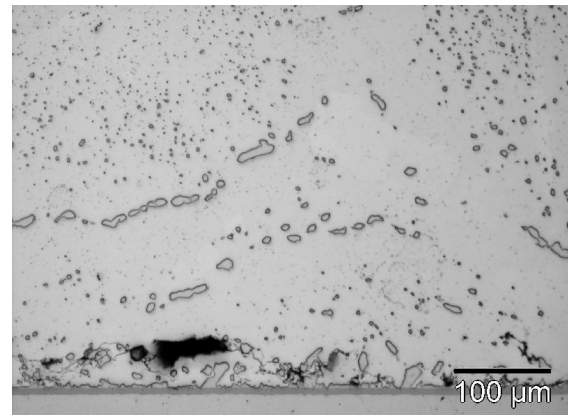


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

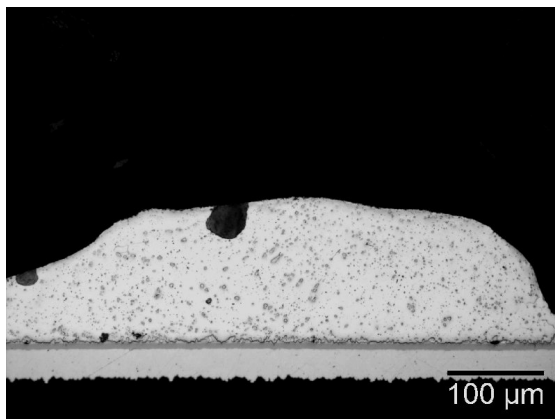
Abb. A.15.: Gefügeausbildung im großen Volumen (31 mm³) nach Temperaturwechsel



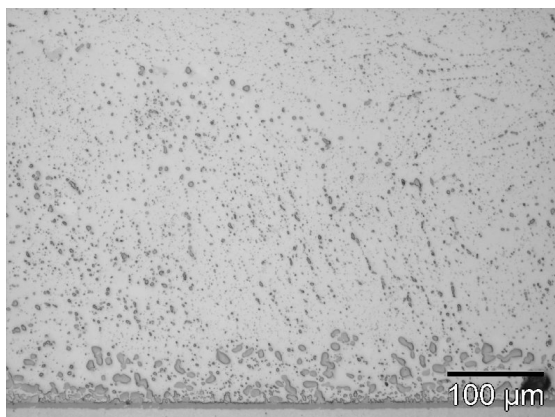
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



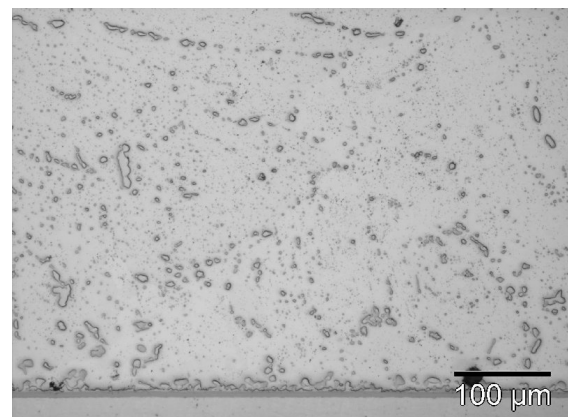
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

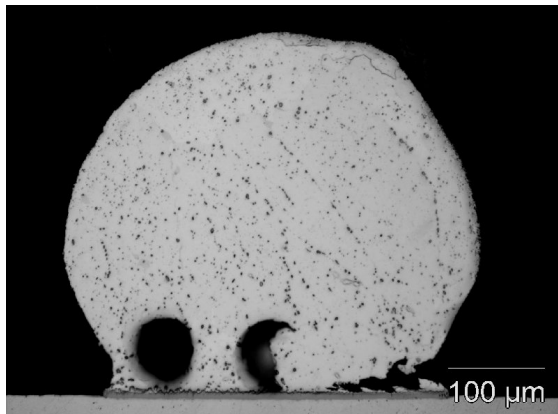


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

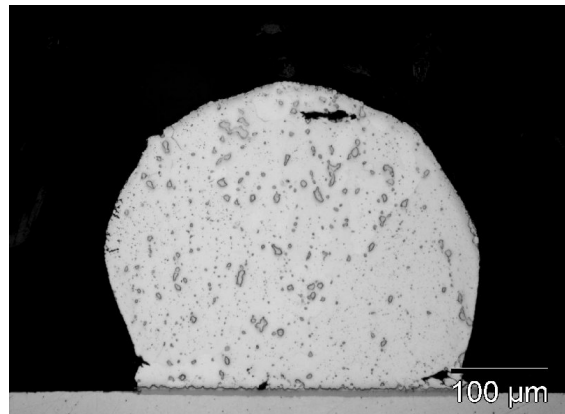


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

Abb. A.16.: Gefügeausbildung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) nach Temperaturwechsel

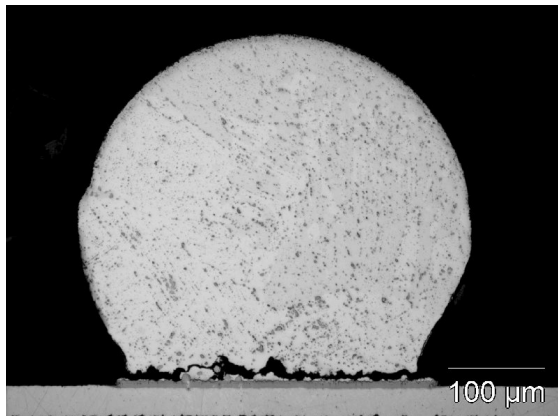


(a) Legierung SnAg1Cu0,5

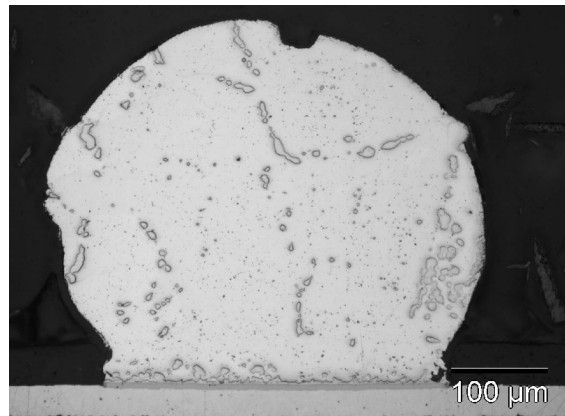


(b) Legierung SnAg1Cu1,2

(c) Legierung SnAg3Cu0,9

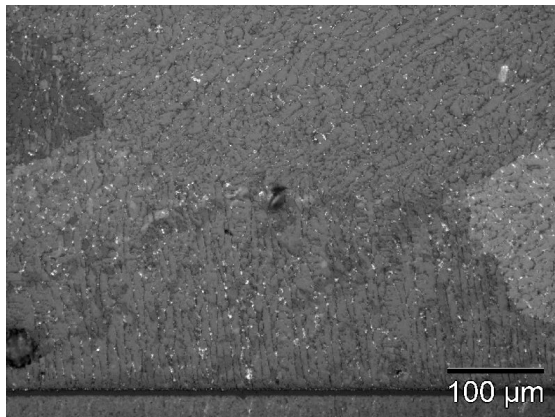


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

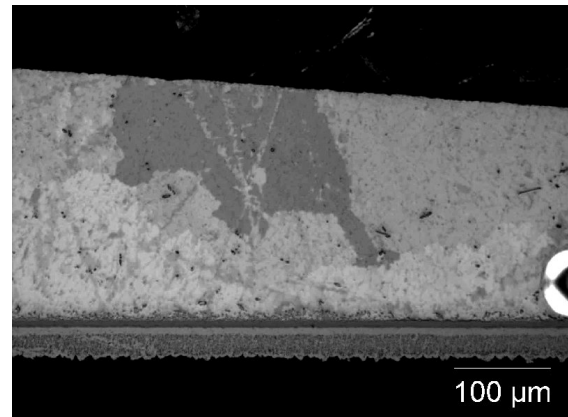


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

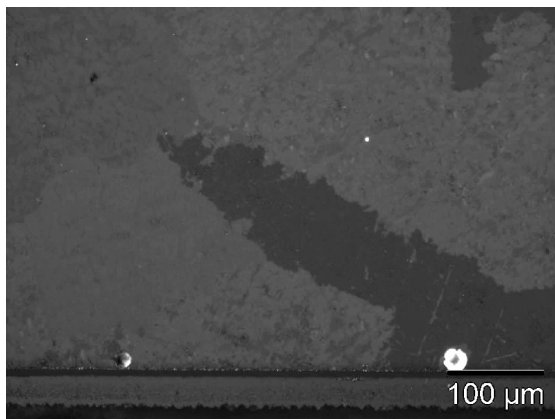
Abb. A.17.: Gefügeausbildung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) nach Temperaturwechsel



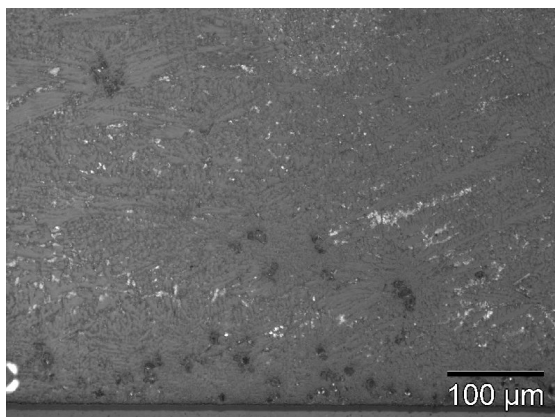
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



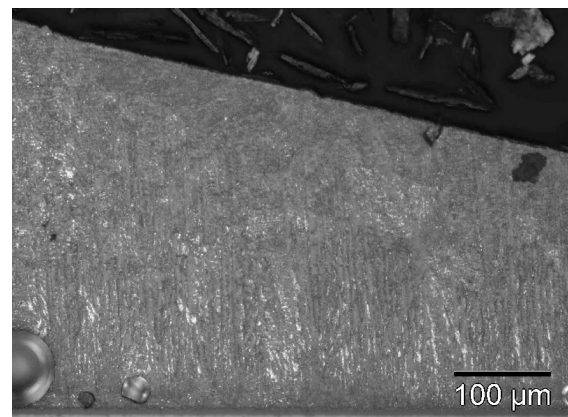
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

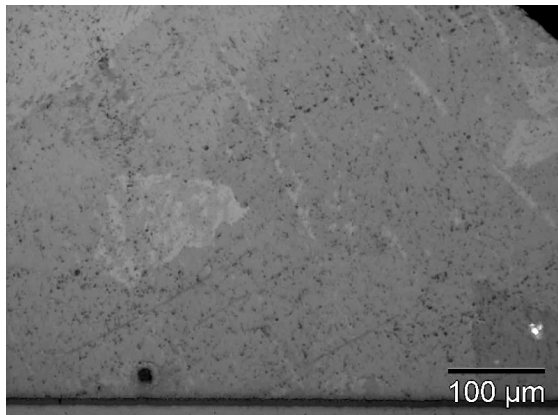


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

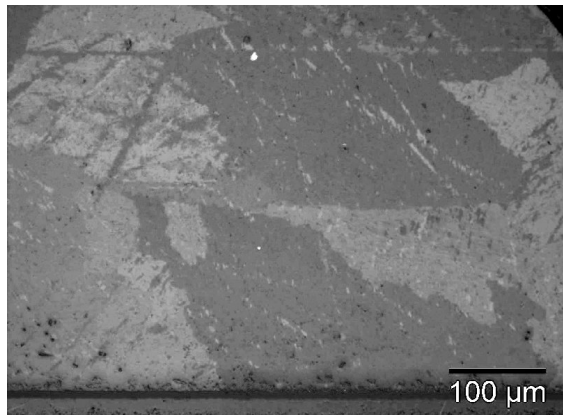


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

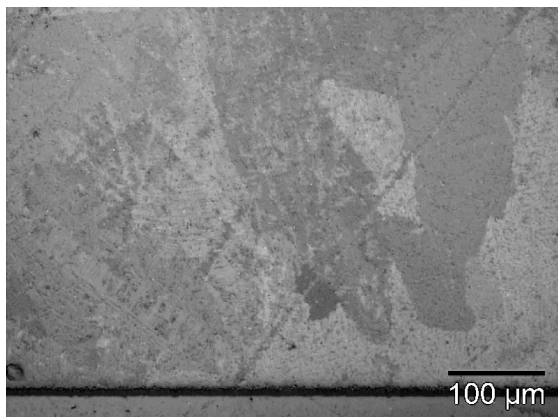
Abb. A.18.: Gefüge im großen Volumen (31 mm^3) bei schneller Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



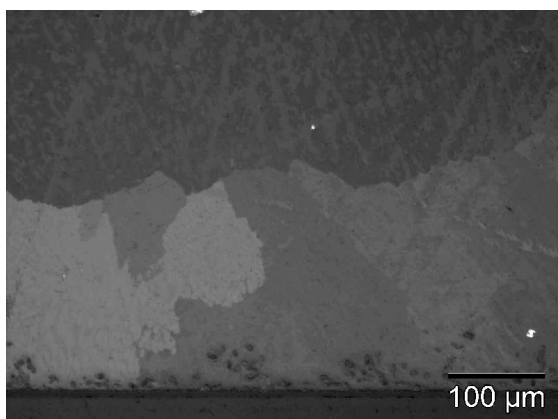
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



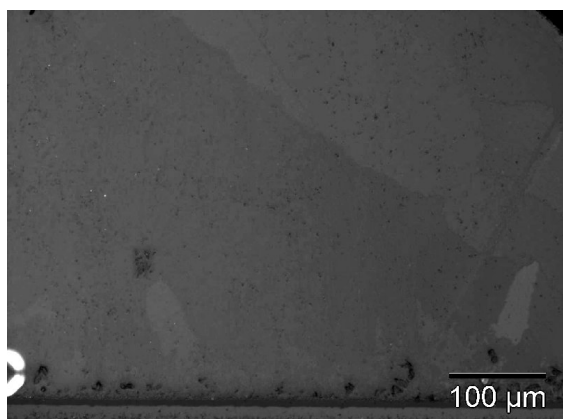
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

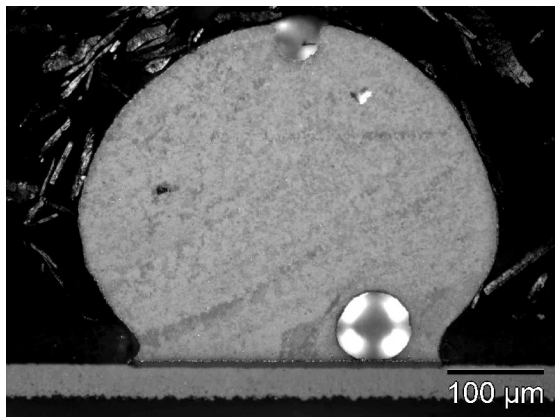


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

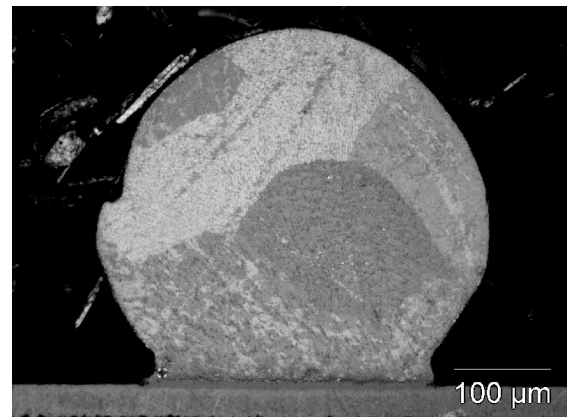


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

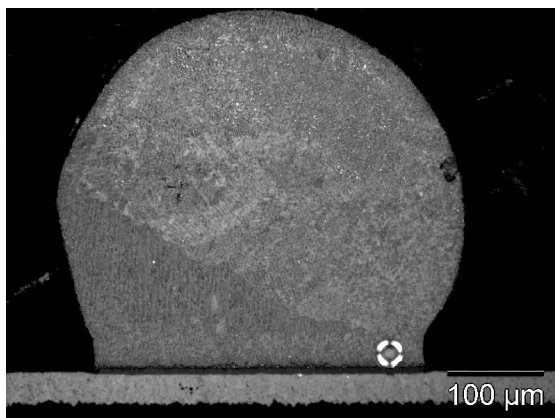
Abb. A.19.: Gefüge im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



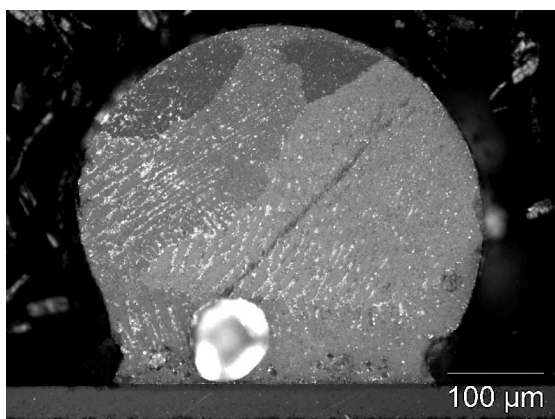
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



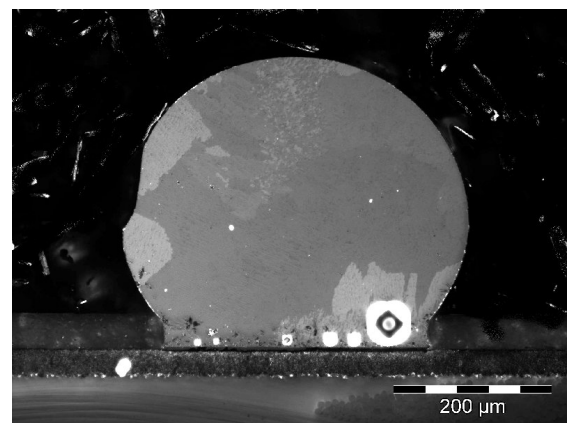
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

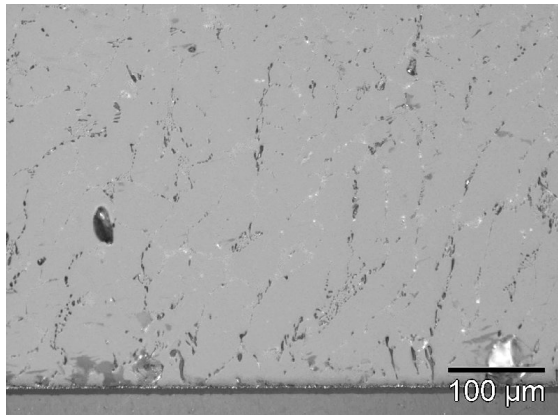


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

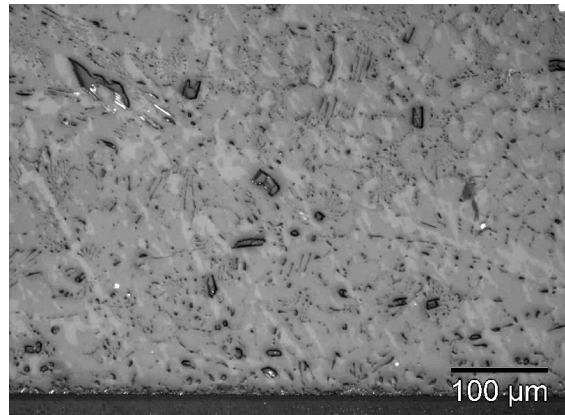


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

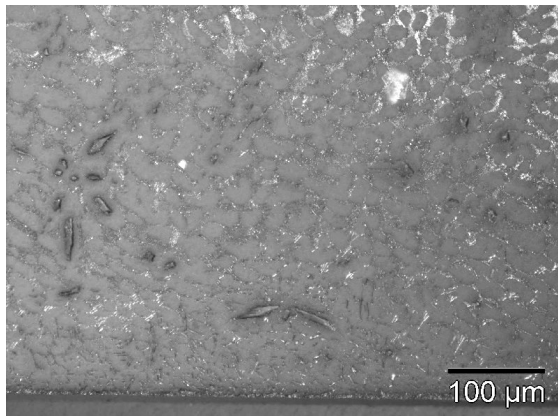
Abb. A.20.: Gefüge im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



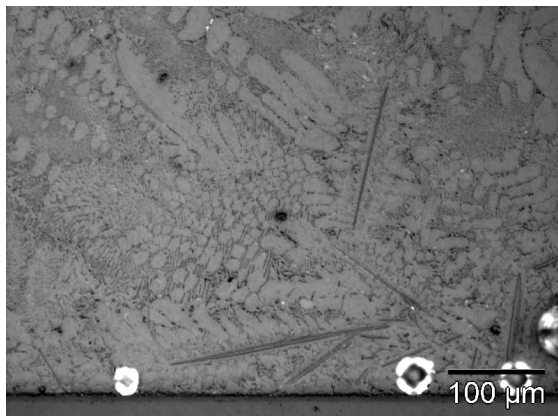
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



(b) Legierung SnAg1Cu1,2



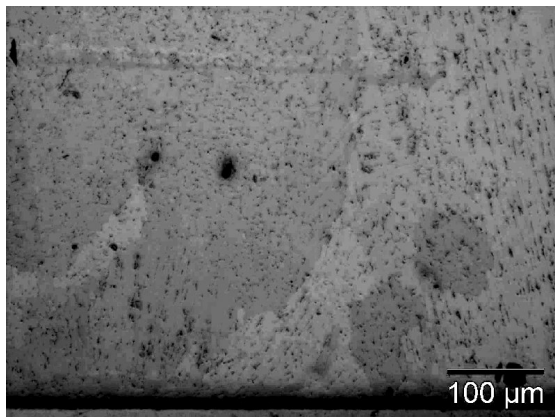
(c) Legierung SnAg3Cu0,9



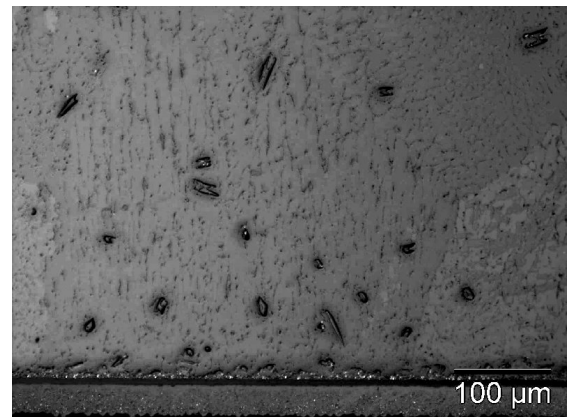
(d) Legierung SnAg5Cu0,5

(e) Legierung SnAg5Cu1,2

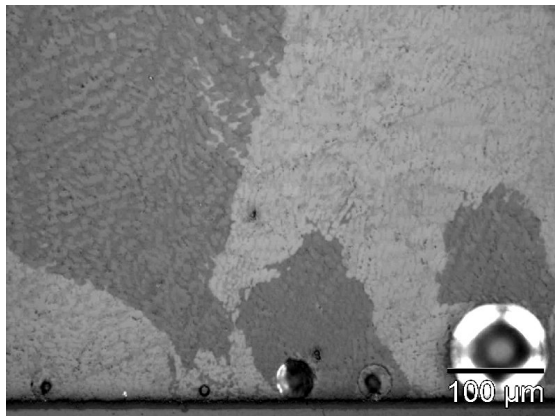
Abb. A.21.: Gefüge im großen Volumen (31 mm^3) bei normaler Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



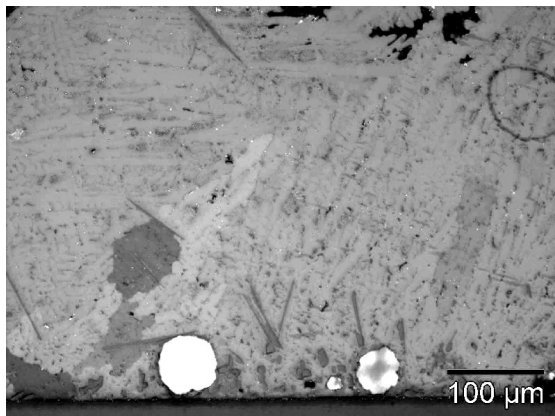
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



(b) Legierung SnAg1Cu1,2



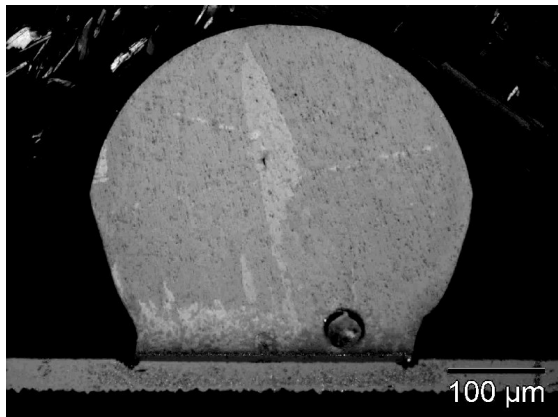
(c) Legierung SnAg3Cu0,9



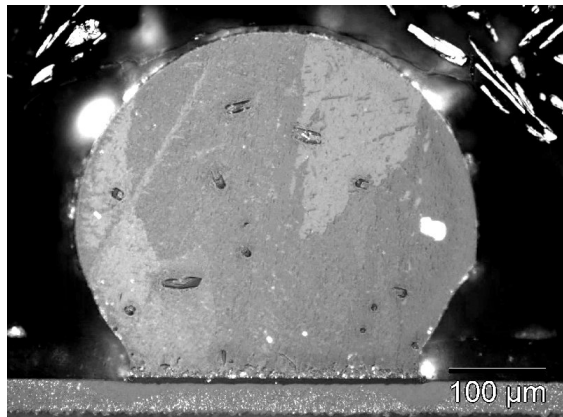
(d) Legierung SnAg5Cu0,5

(e) Legierung SnAg5Cu1,2

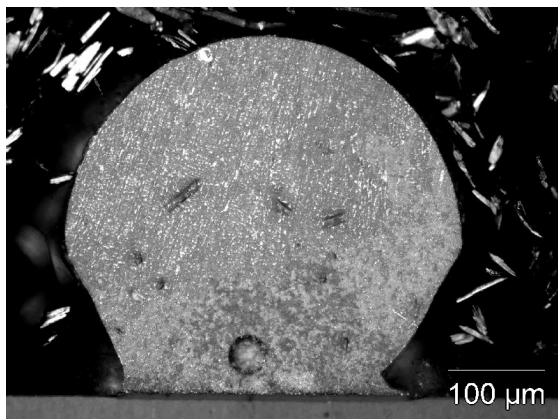
Abb. A.22.: Gefüge im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



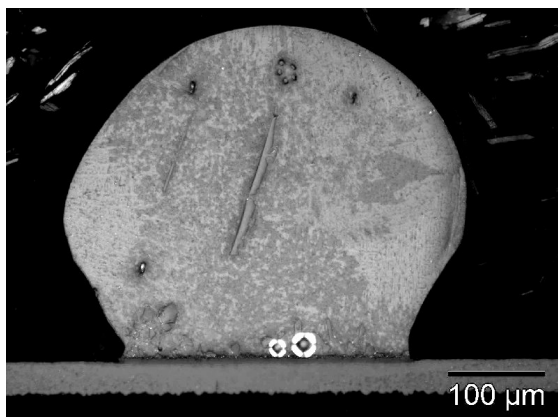
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



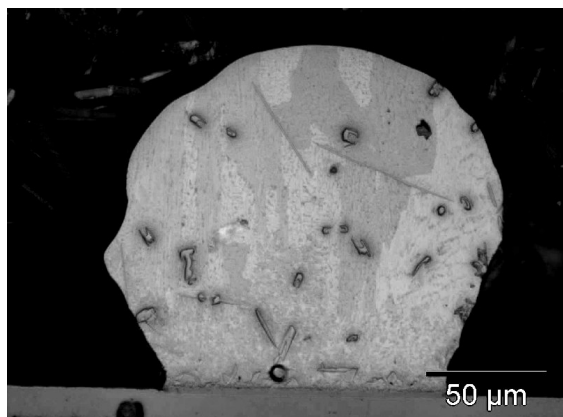
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

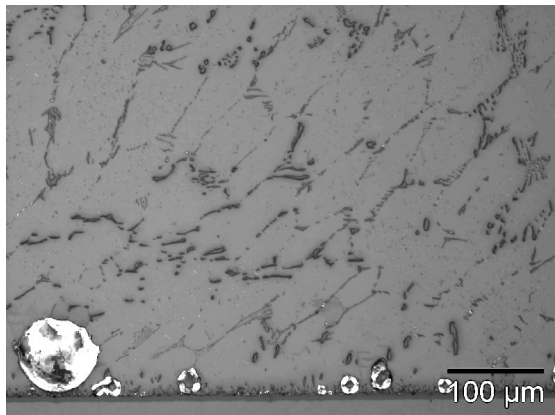


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

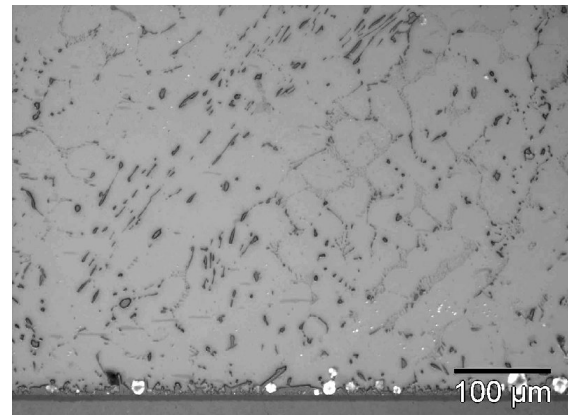


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

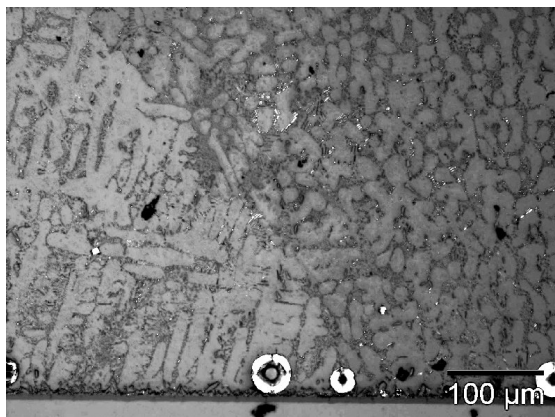
Abb. A.23.: Gefüge im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



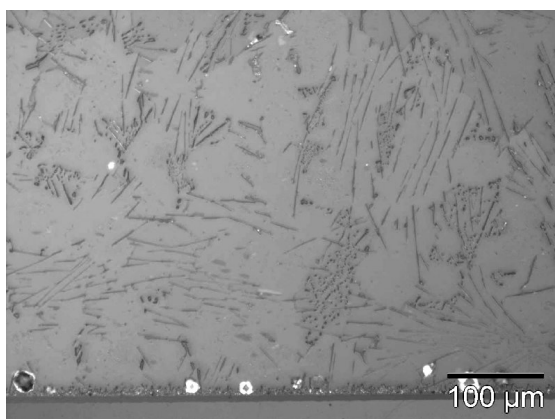
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



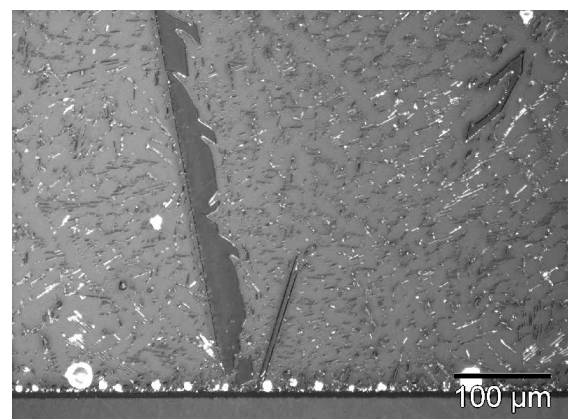
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

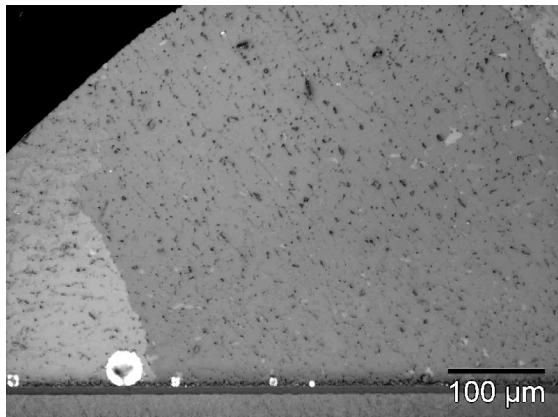


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

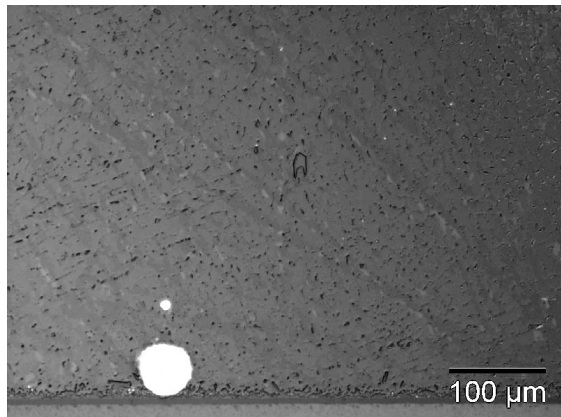


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

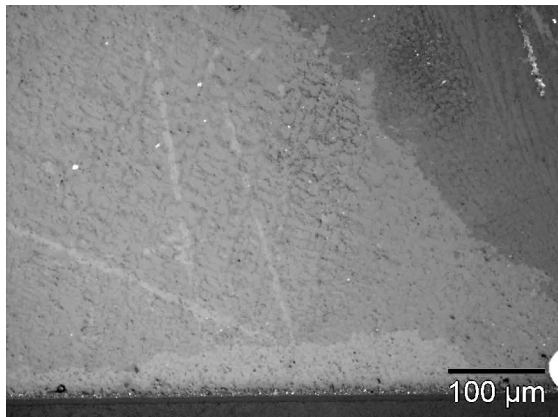
Abb. A.24.: Gefüge im großen Volumen (31 mm^3) bei langsamer Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



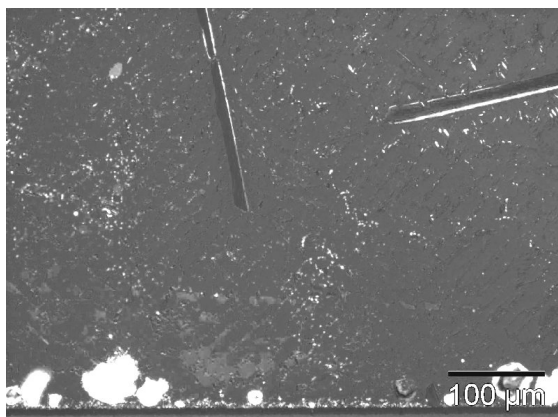
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



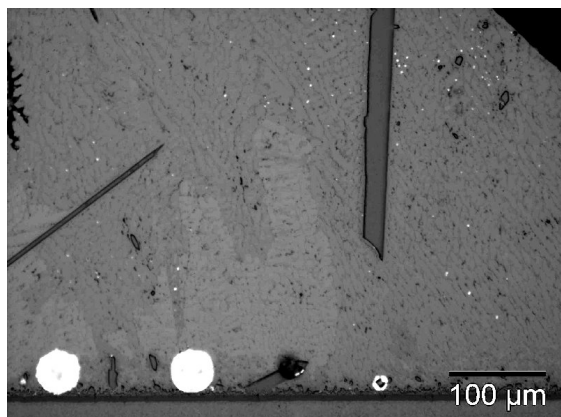
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

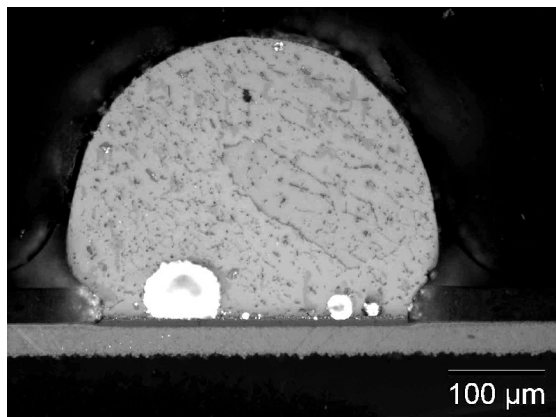


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

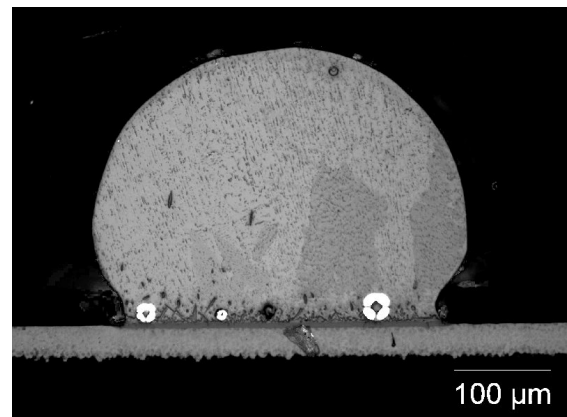


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

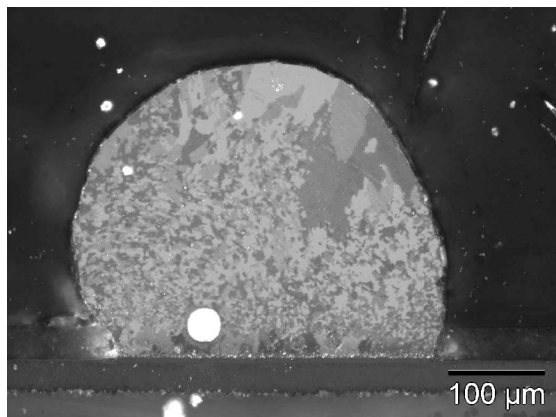
Abb. A.25.: Gefüge im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



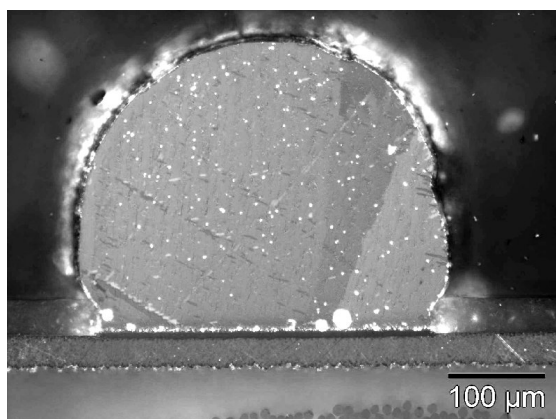
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



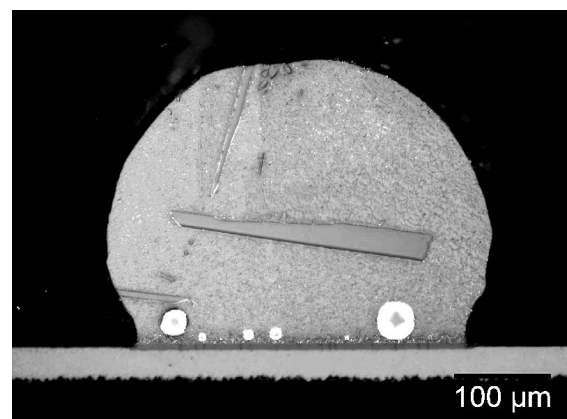
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

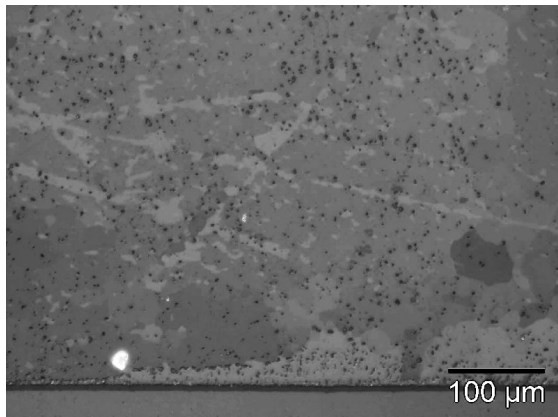


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

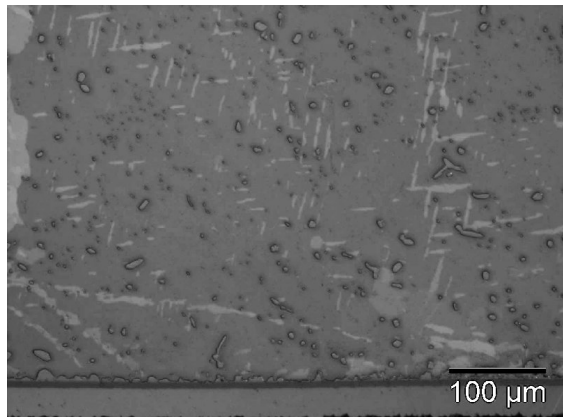


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

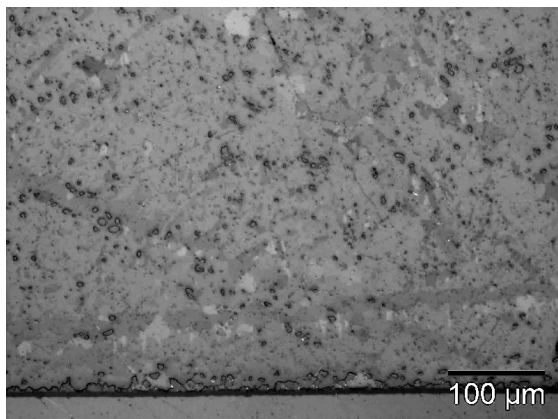
Abb. A.26.: Gefüge im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung (gekreuzte Nicols-Blenden)



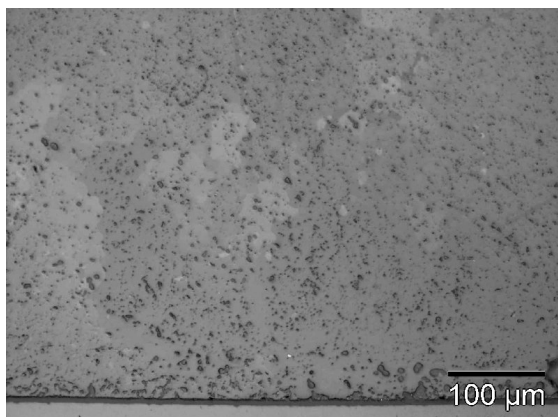
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



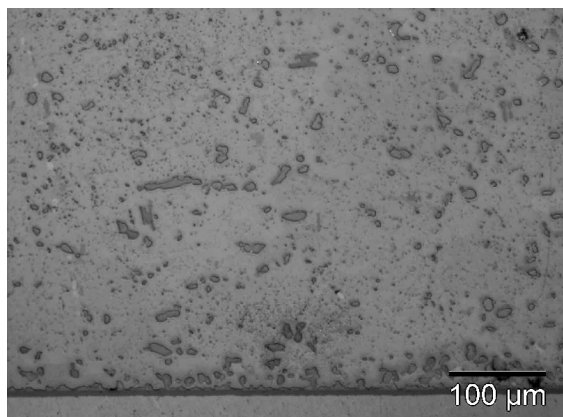
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

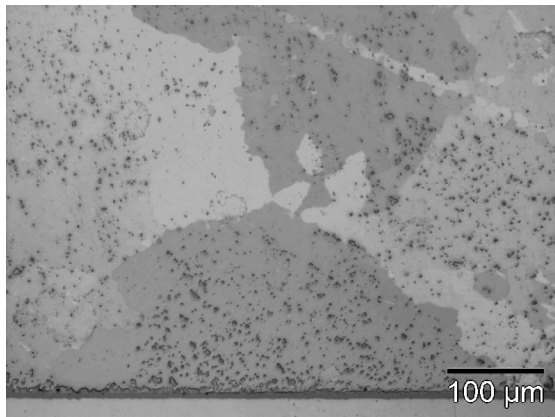


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

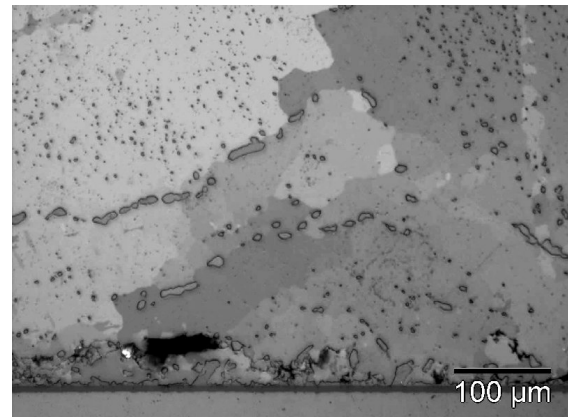


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

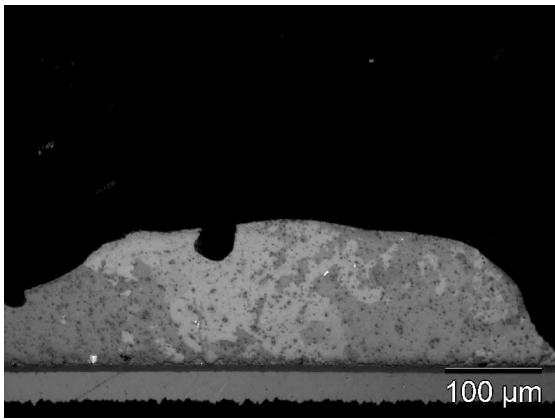
Abb. A.27.: Gefüge im großen Volumen (31 mm^3) nach Temperaturwechsel (gekreuzte Nicols-Blenden)



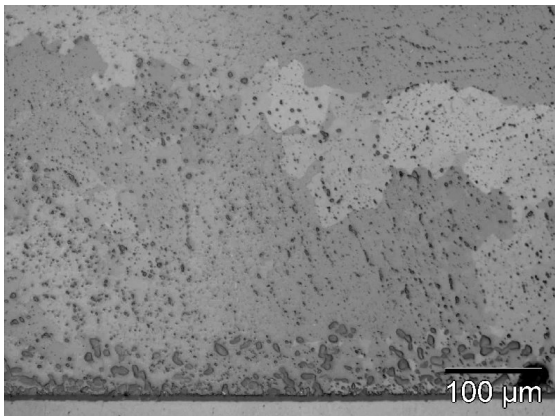
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



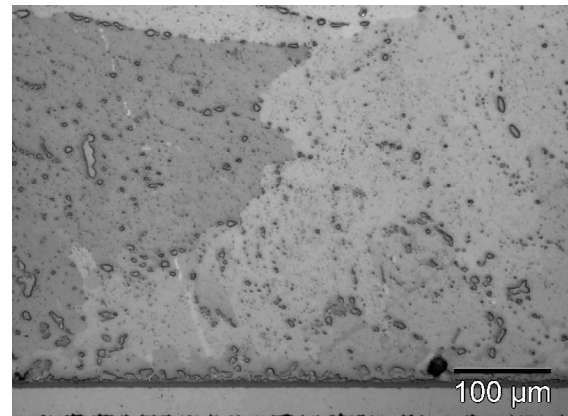
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

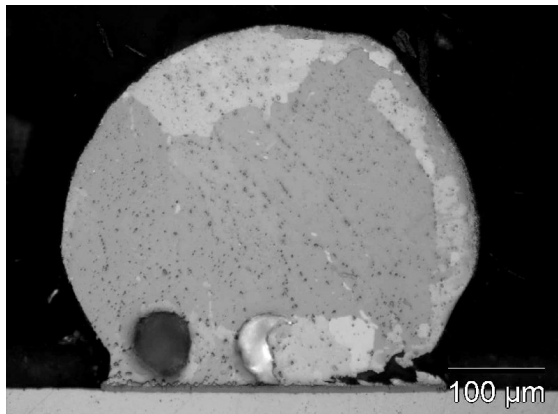


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

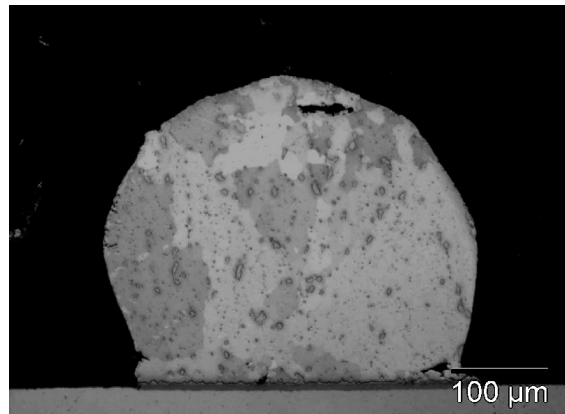


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

Abb. A.28.: Gefüge im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) nach Temperaturwechsel (gekreuzte Nicols-Blenden)

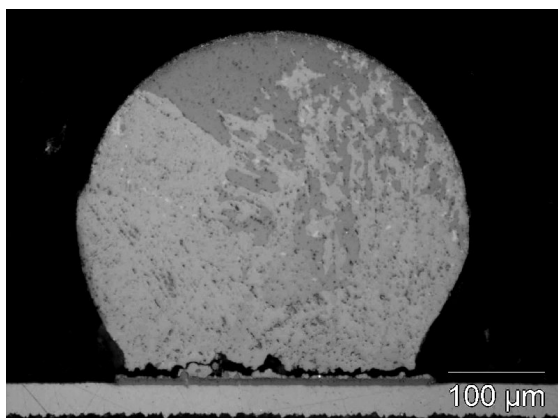


(a) Legierung SnAg1Cu0,5

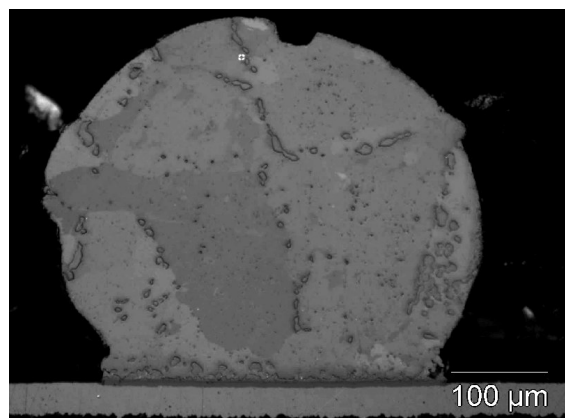


(b) Legierung SnAg1Cu1,2

(c) Legierung SnAg3Cu0,9



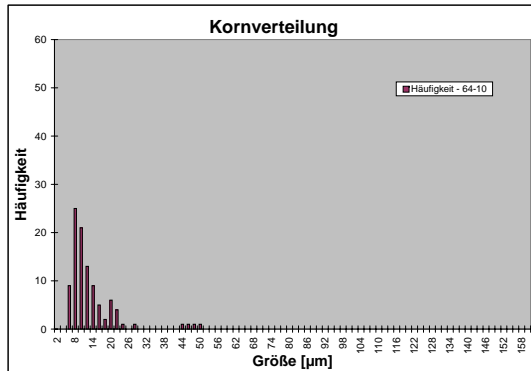
(d) Legierung SnAg5Cu0,5



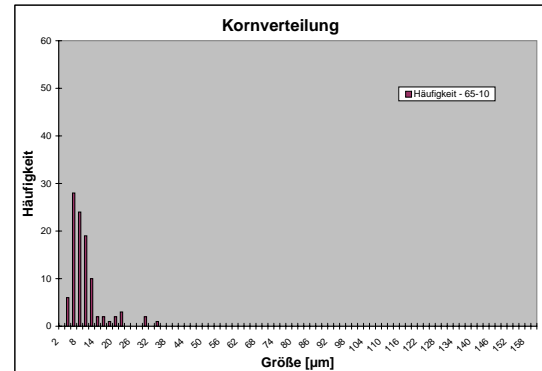
(e) Legierung SnAg5Cu1,2

Abb. A.29.: Gefüge im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) nach Temperaturwechsel (gekreuzte Nicols-Blenden)

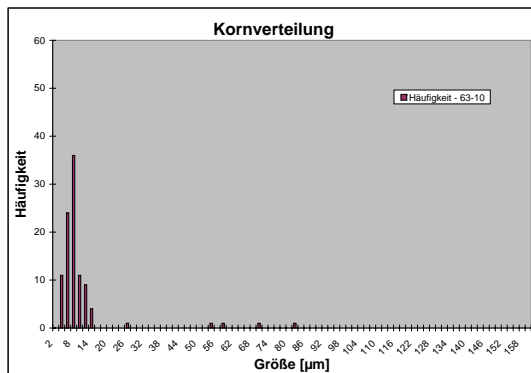
A.6. Histogramme zur Kornverteilung



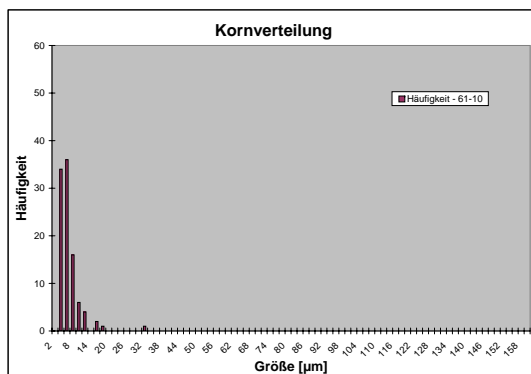
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



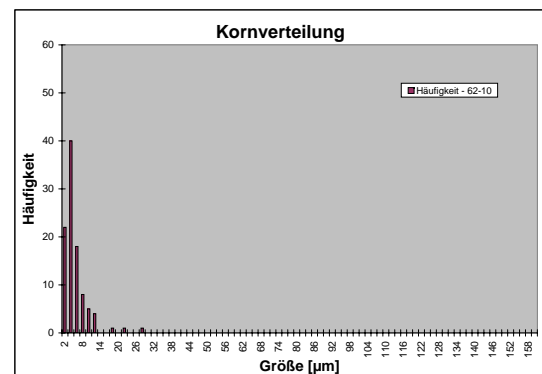
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

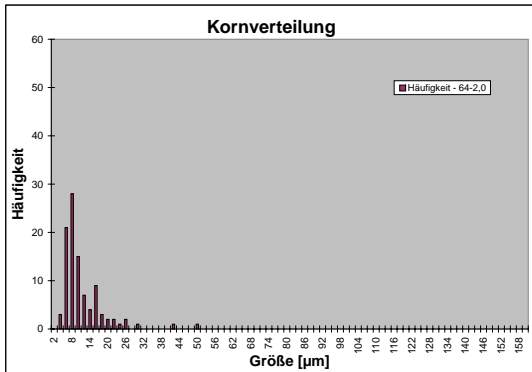


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

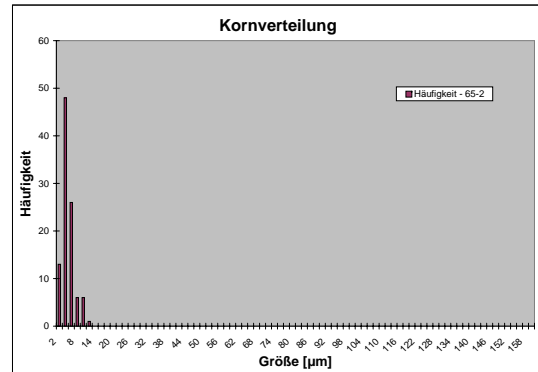


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

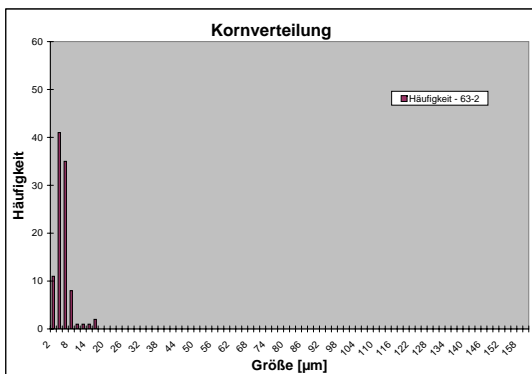
Abb. A.30.: Histogramme zur Kornverteilung im großen Volumen (31 mm³) bei schneller Abkühlung



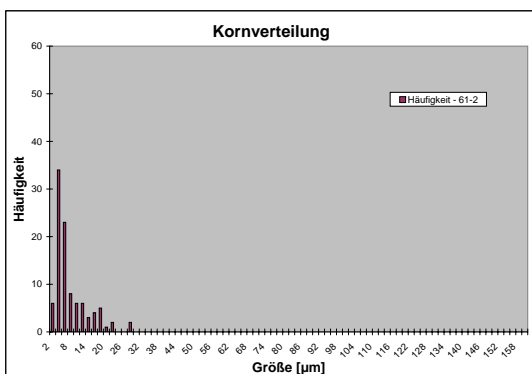
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



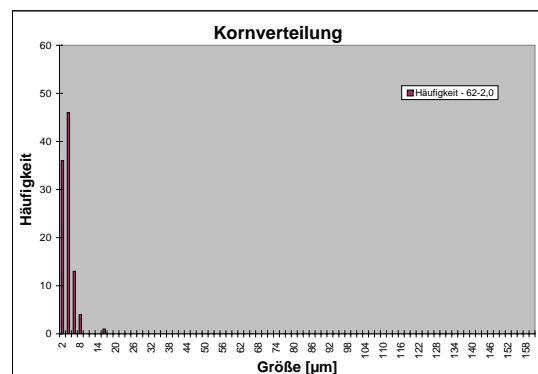
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

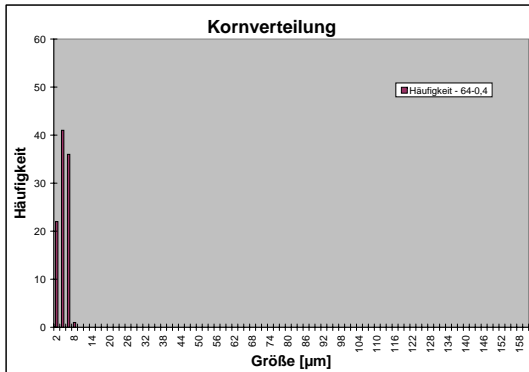


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

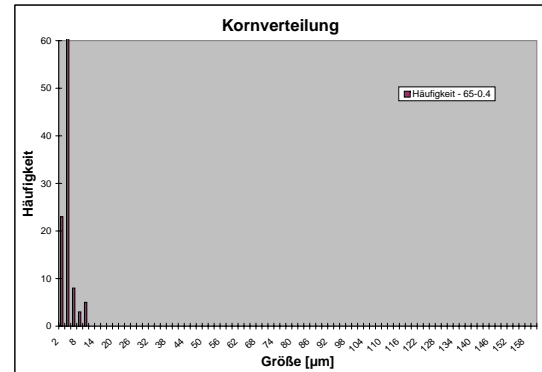


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

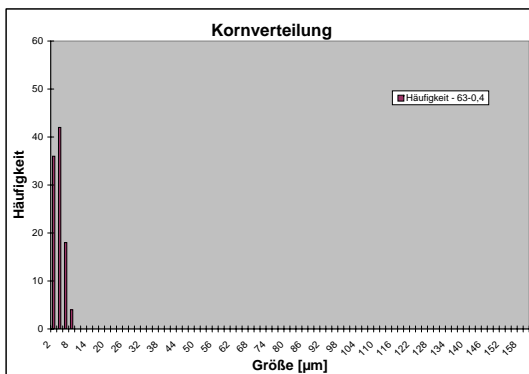
Abb. A.31.: Histogramme zur Kornverteilung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung



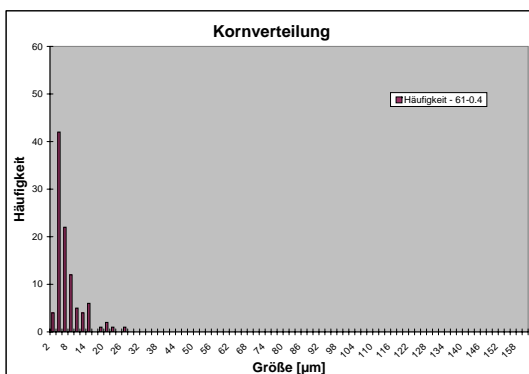
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



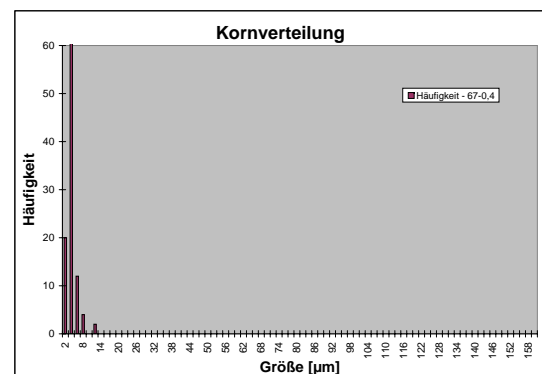
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

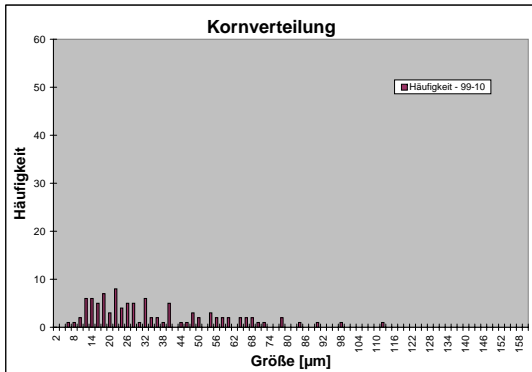


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

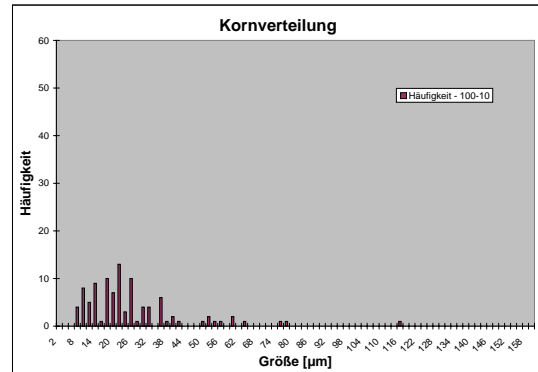


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

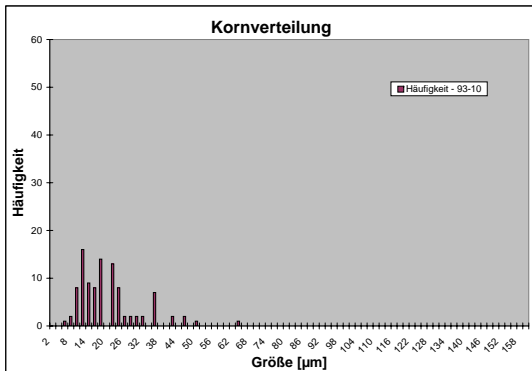
Abb. A.32.: Histogramme zur Kornverteilung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei schneller Abkühlung



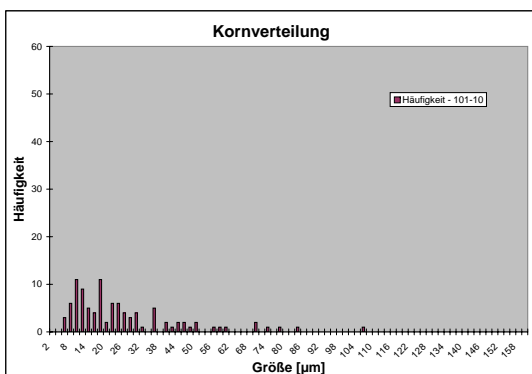
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



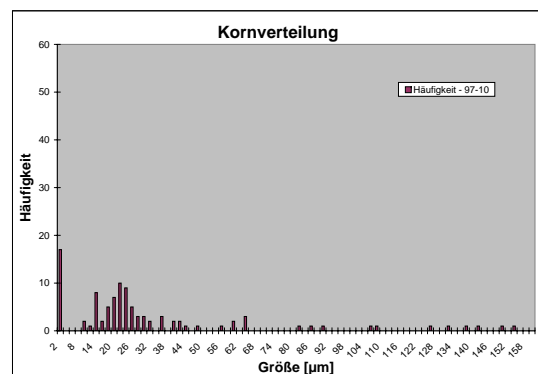
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

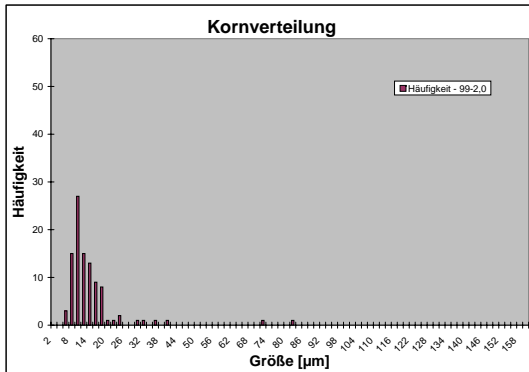


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

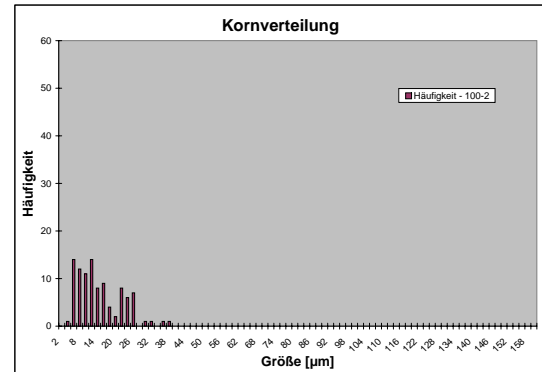


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

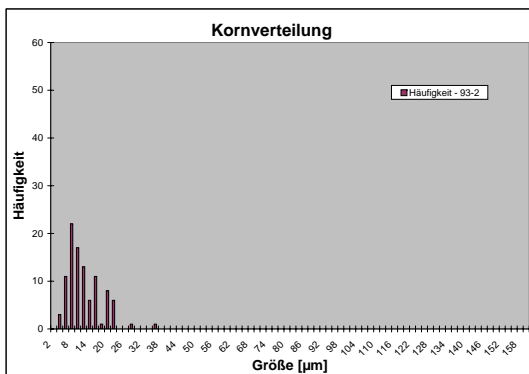
Abb. A.33.: Histogramme zur Kornverteilung im großen Volumen (31 mm^3) bei normaler Abkühlung



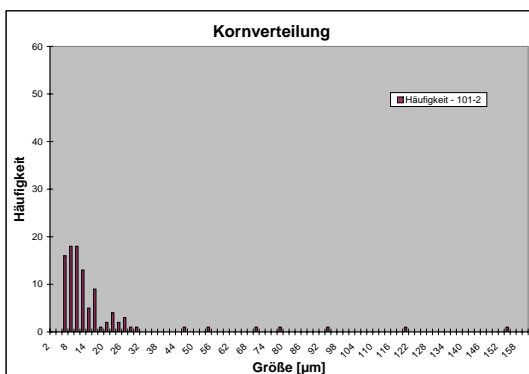
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



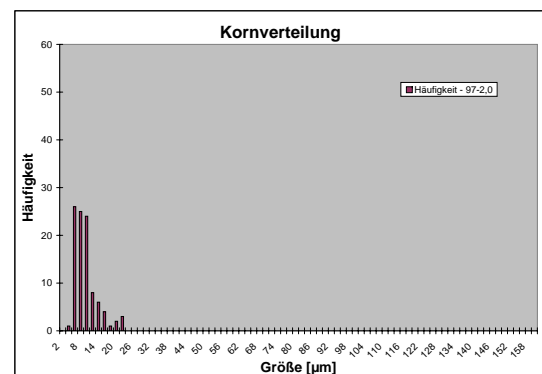
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

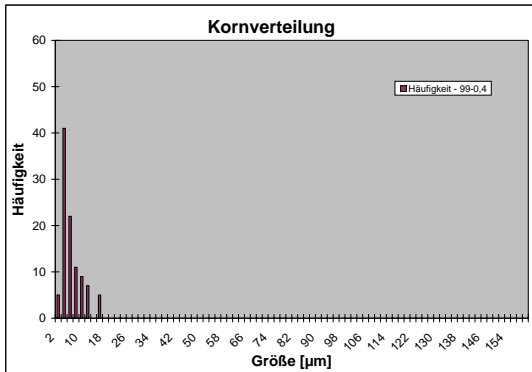


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

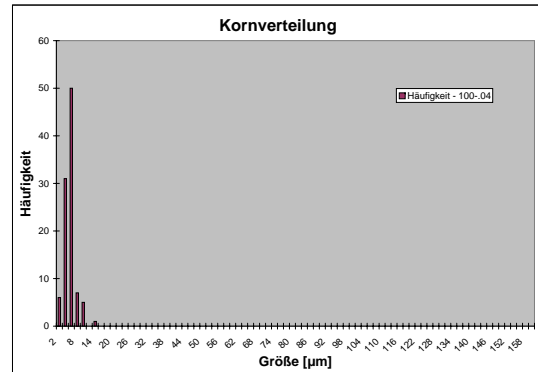


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

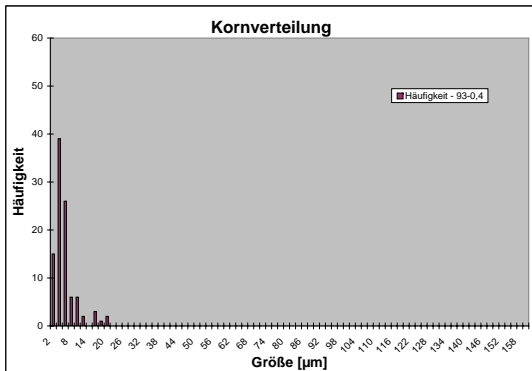
Abb. A.34.: Histogramme zur Kornverteilung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung



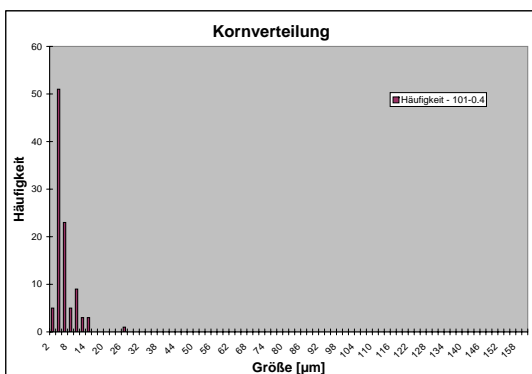
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



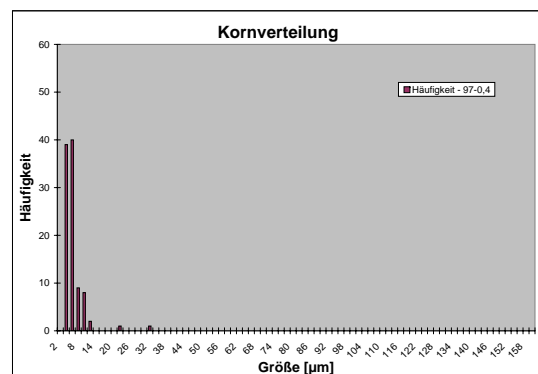
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

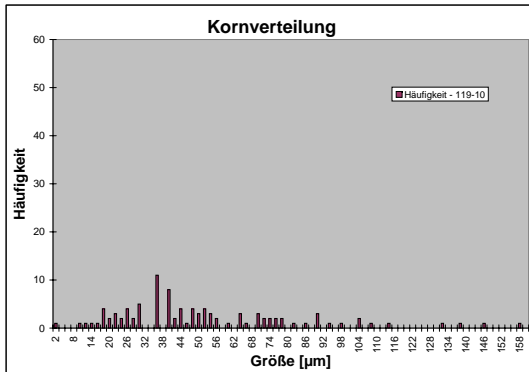


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

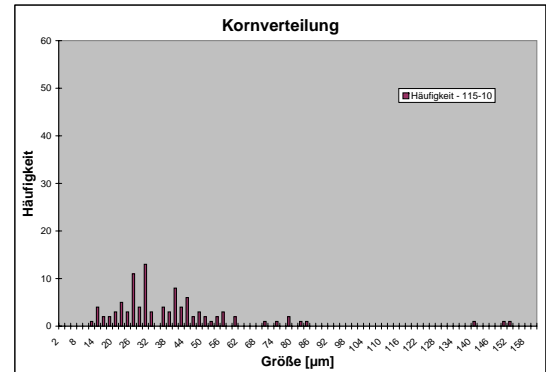


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

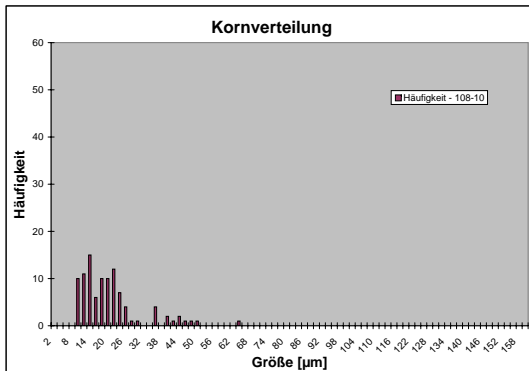
Abb. A.35.: Histogramme zur Kornverteilung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei normaler Abkühlung



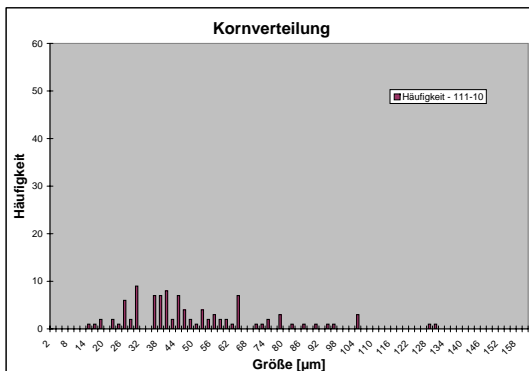
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



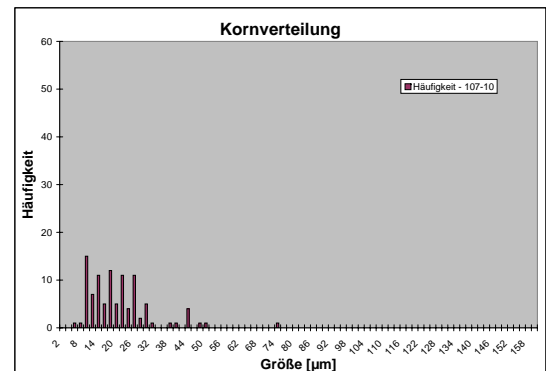
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

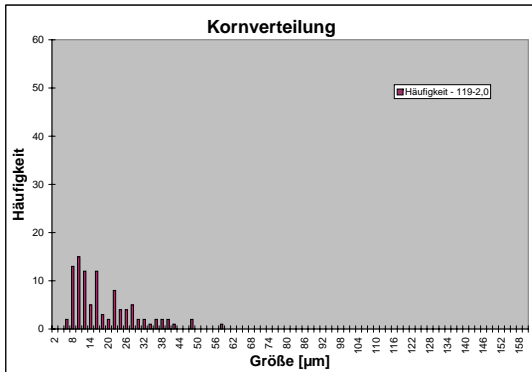


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

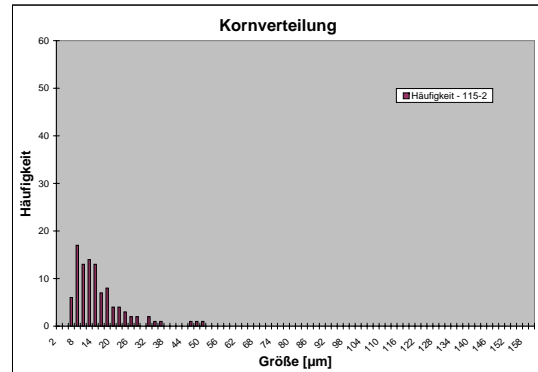


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

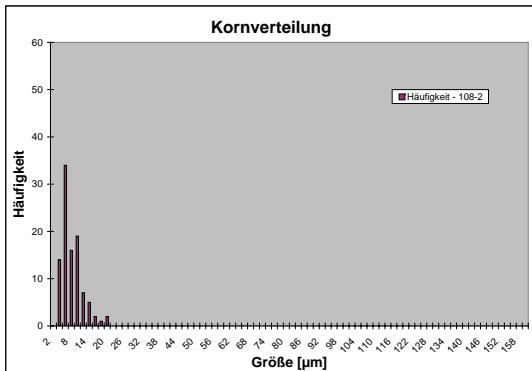
Abb. A.36.: Histogramme zur Kornverteilung im großen Volumen (31 mm^3) bei langsamer Abkühlung



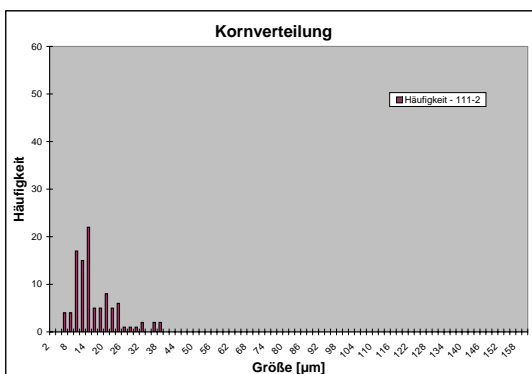
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



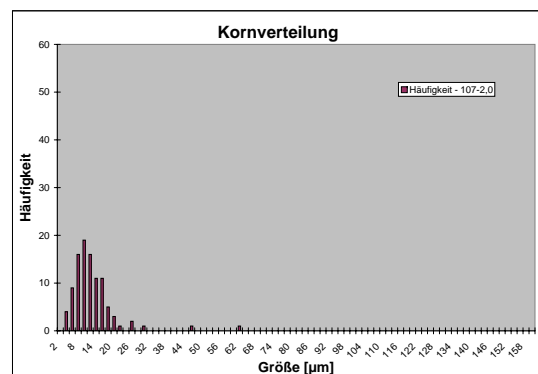
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9

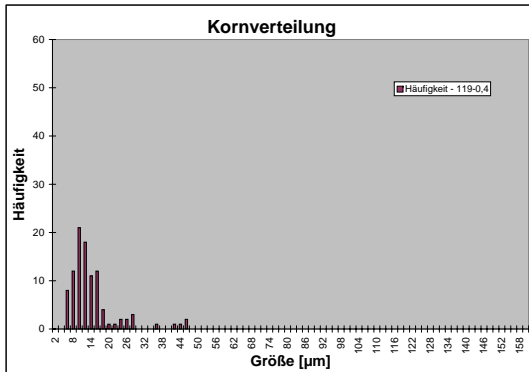


(d) Legierung SnAg5Cu0,5

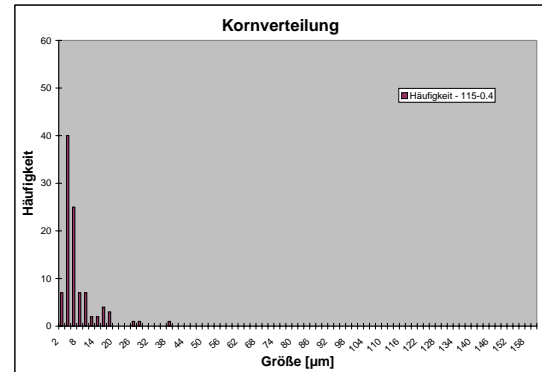


(e) Legierung SnAg5Cu1,2

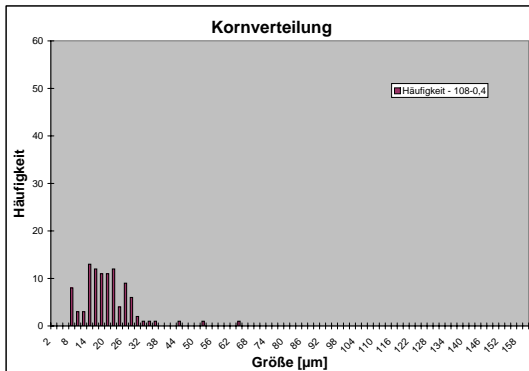
Abb. A.37.: Histogramme zur Kornverteilung im mittleren Volumen ($1,3 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung



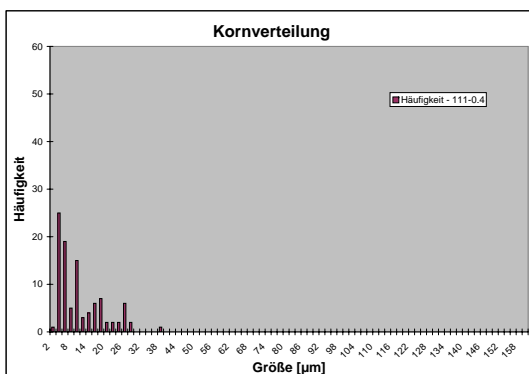
(a) Legierung SnAg1Cu0,5



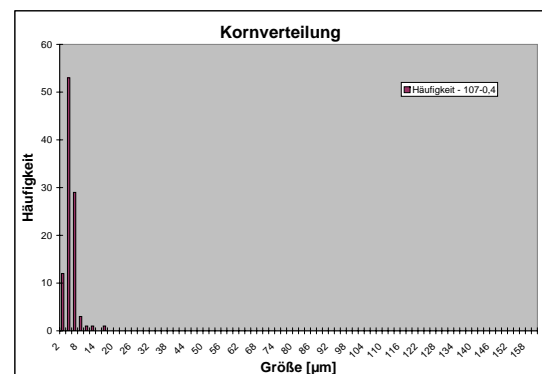
(b) Legierung SnAg1Cu1,2



(c) Legierung SnAg3Cu0,9



(d) Legierung SnAg5Cu0,5



(e) Legierung SnAg5Cu1,2

Abb. A.38.: Histogramme zur Kornverteilung im kleinen Volumen ($0,05 \text{ mm}^3$) bei langsamer Abkühlung

A.7. Vergleich der Nickel- und Kupfergehalte in $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_y)_6\text{Sn}_5$

x	y	Cu [Gew. - %]	Ni [Gew. - %]	Au [Gew. - %]	Sn [Gew. - %]
0,1	0,01	34,55	3,61	1,20	60,63
0,2	0,01	30,76	7,23	1,21	60,80
0,3	0,01	26,94	10,88	1,21	60,97
0,4	0,01	23,10	14,55	1,21	61,14
0,5	0,01	19,24	18,24	1,22	61,31
0,6	0,01	15,35	21,95	1,22	61,48
0,1	0,02	33,89	3,58	2,39	60,14
0,2	0,02	30,12	7,18	2,40	60,31
0,3	0,02	26,33	10,79	2,40	60,47
0,4	0,02	22,52	14,43	2,41	60,64
0,5	0,02	18,69	18,09	2,42	60,81
0,6	0,02	14,84	21,77	2,42	60,97
0,1	0,03	33,24	3,55	3,56	59,66
0,2	0,03	29,50	7,12	3,57	59,82
0,3	0,03	25,73	10,71	3,57	59,98
0,4	0,03	21,95	14,31	3,58	60,15
0,5	0,03	18,15	17,94	3,59	60,31
0,6	0,03	14,33	21,59	3,60	60,48
0,1	0,04	32,59	3,52	4,70	59,18
0,2	0,04	28,88	7,06	4,72	59,34
0,3	0,04	25,15	10,62	4,73	59,50
0,4	0,04	21,40	14,20	4,74	59,66
0,5	0,04	17,62	17,80	4,75	59,83
0,6	0,04	13,83	21,41	4,77	59,99

Tab. A.1.: Zusammensetzung der Phase $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Ni}_{(x)}, \text{Au}_{(y)})_6\text{Sn}_5$ in Gew.-% (Umrechnung der x und y Werte in Gew.-%)

x	Cu [Gew. - %]	Au [Gew. - %]	Sn [Gew. - %]
0,1	32	11	56
0,2	27	21	52
0,3	22	29	49
0,4	18	36	46
0,5	14	43	43
0,6	10	49	41

Tab. A.2.: Errechnete Zusammensetzung der Phase $(\text{Cu}_{(1-x)}, \text{Au}_{(x)})_6\text{Sn}_5$ in Gew.-%

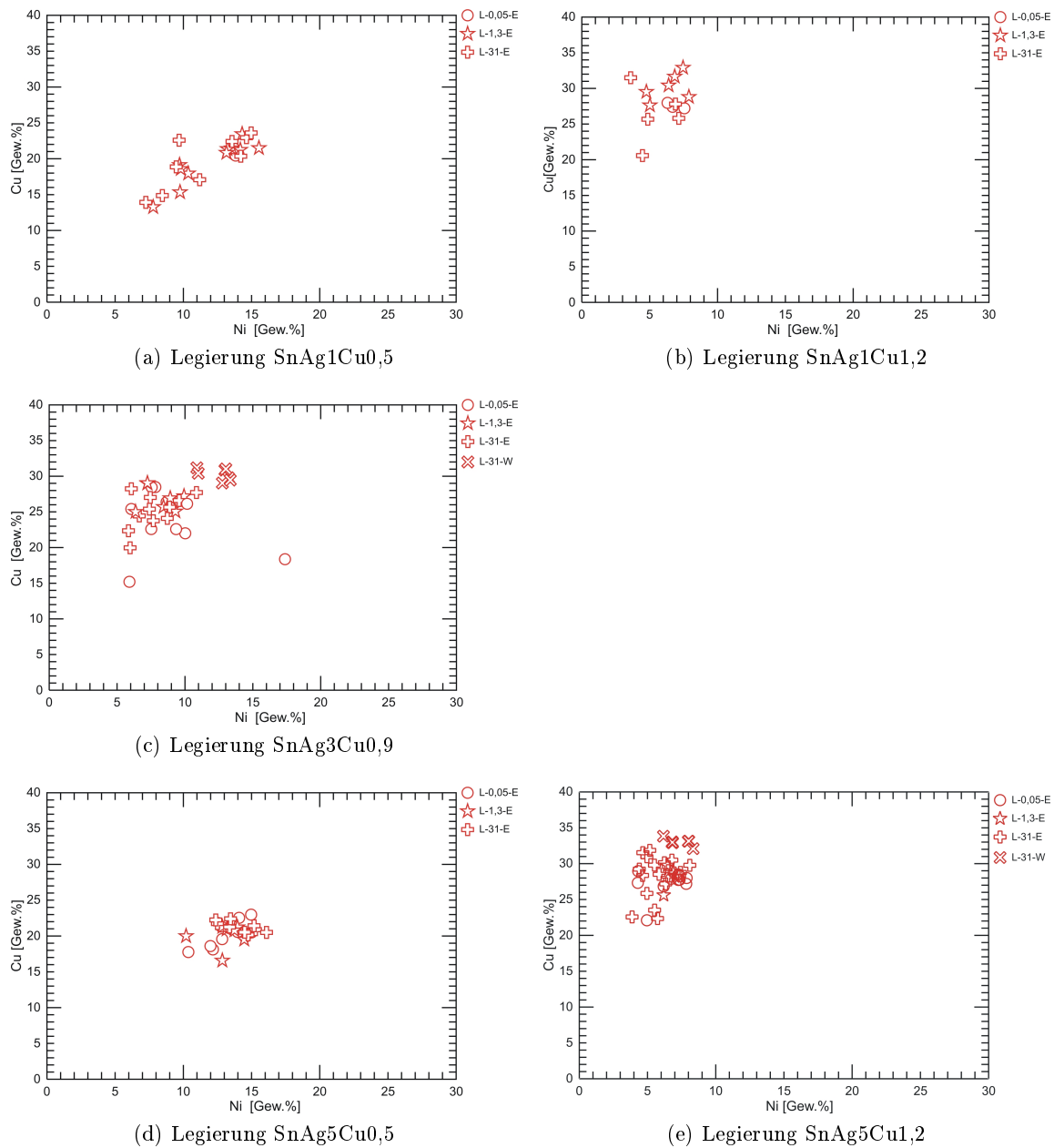


Abb. A.39.: Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche (langsame Abkühlung, alle Volumina)

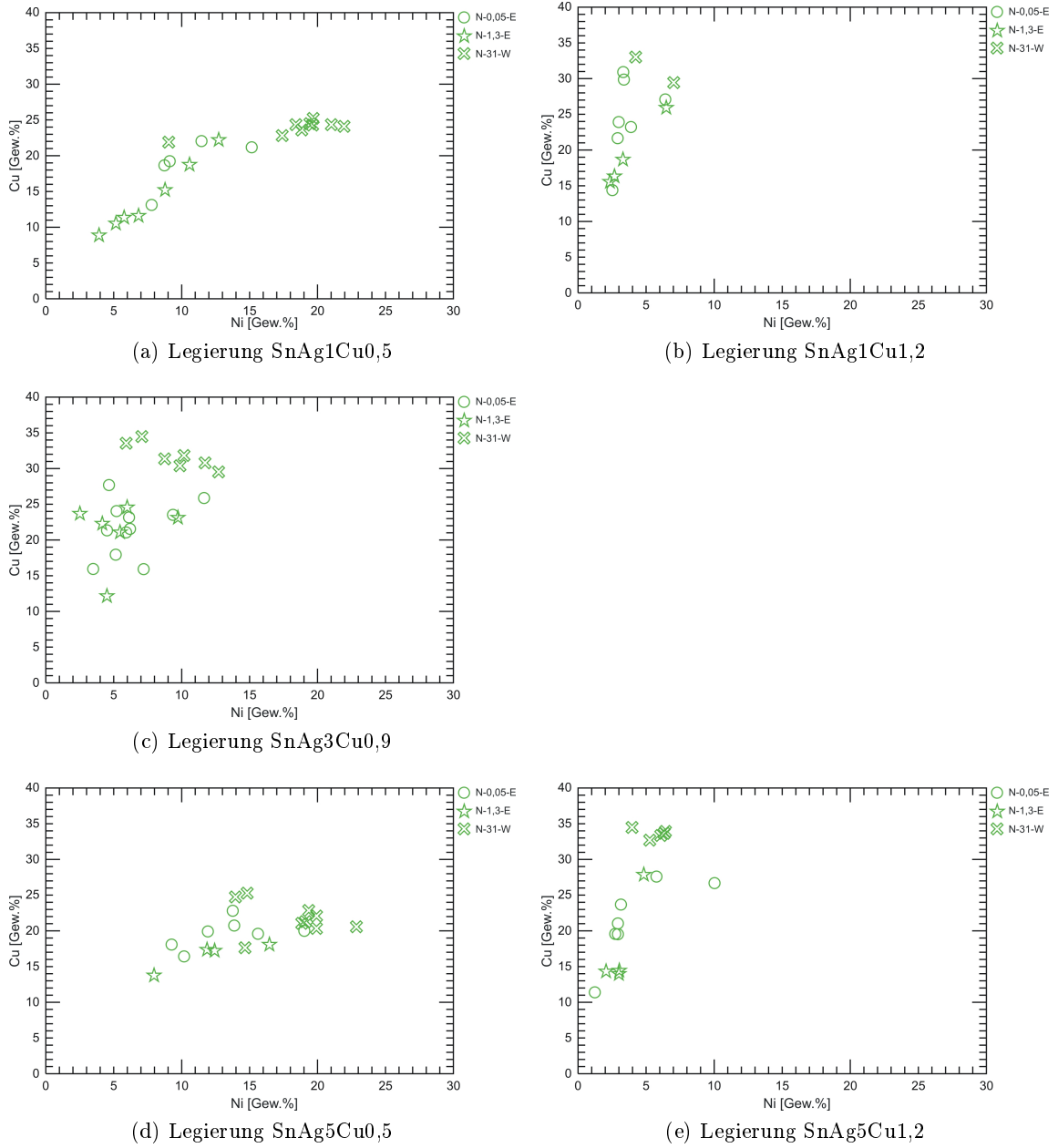


Abb. A.40.: Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche (normale Abkühlung, alle Volumina)

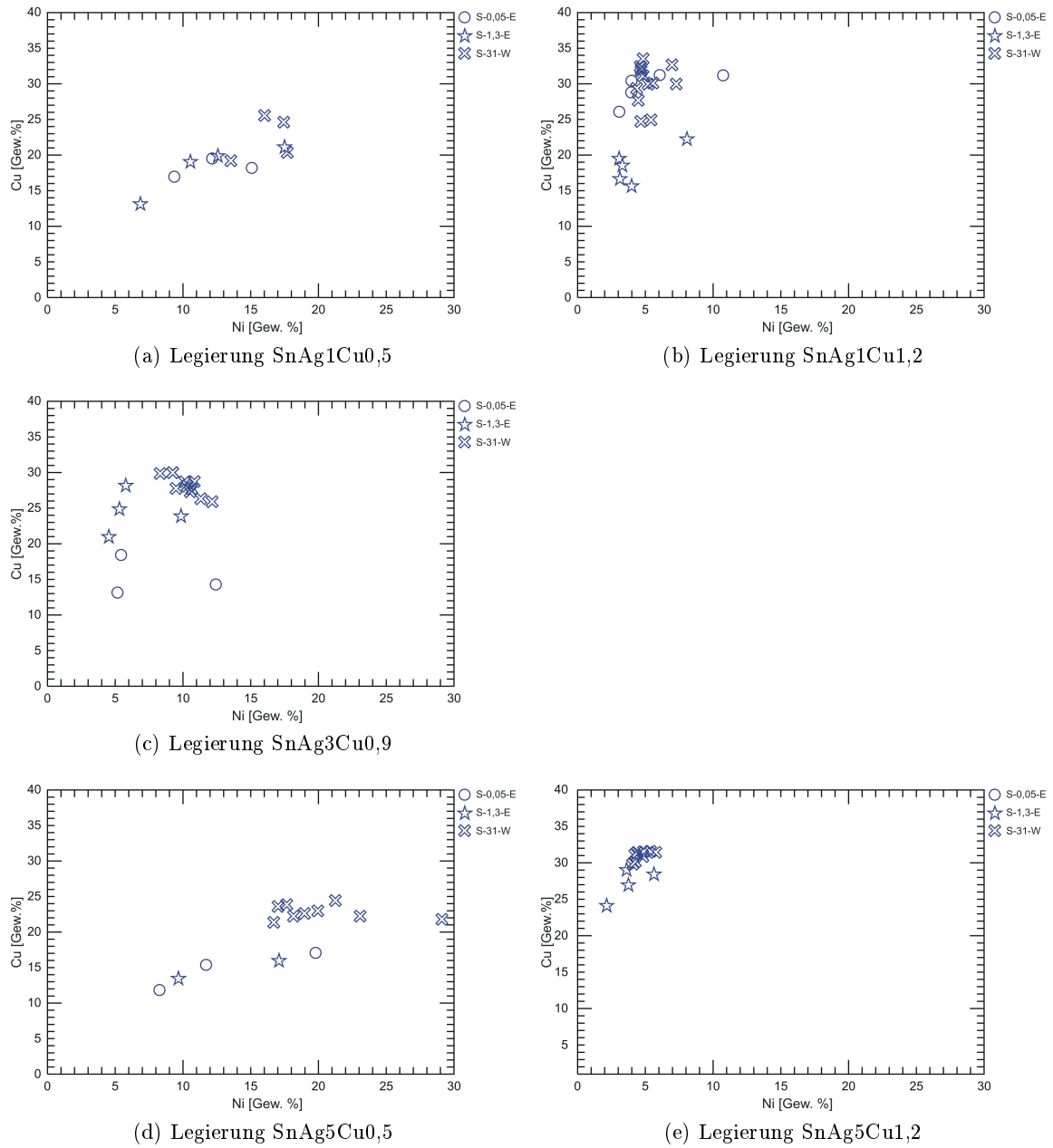


Abb. A.41.: Nickel- und Kupferkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu, Ni, Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche (schnelle Abkühlung, alle Volumina verglichen)

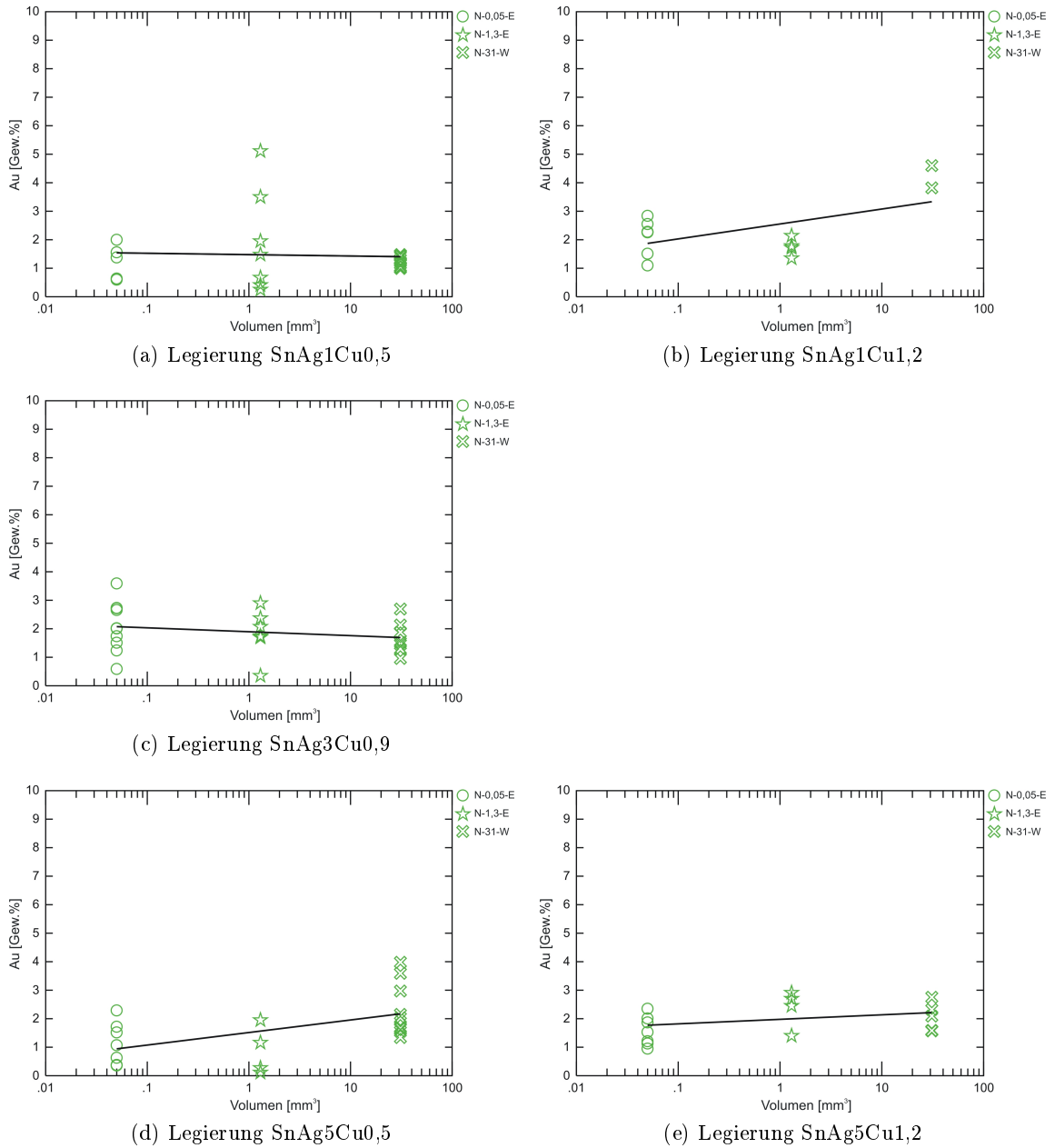


Abb. A.42.: Goldkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte bei normaler Abkühlung (alle Volumina)

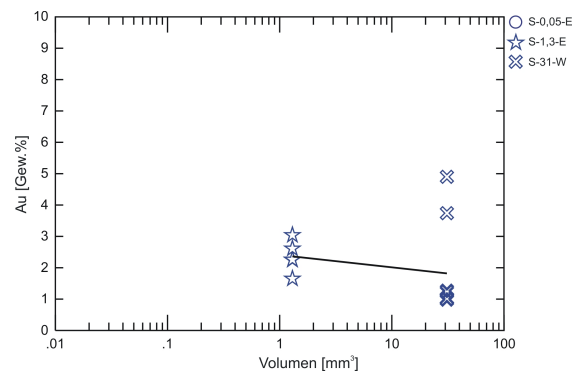
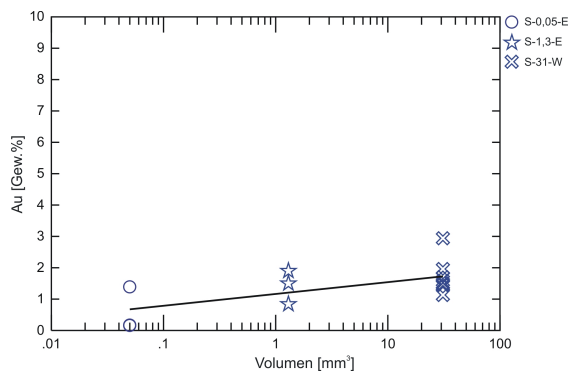
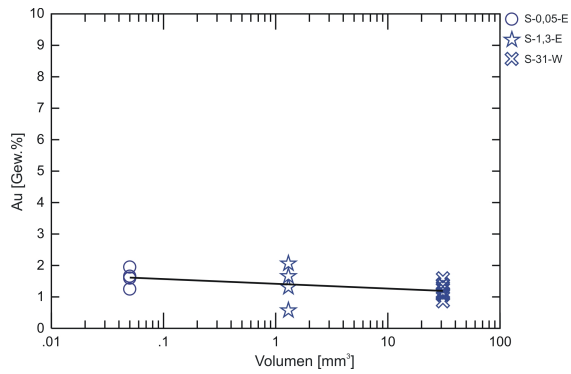
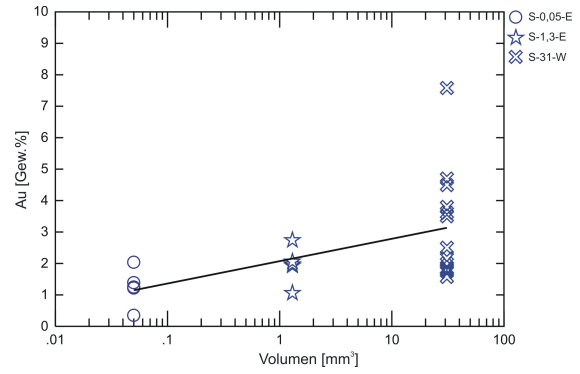
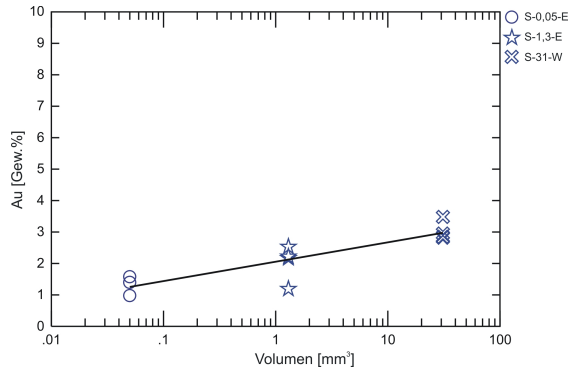


Abb. A.43.: Goldkonzentrationen in der Phase $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Au})_6\text{Sn}_5$ an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte bei schneller Abkühlung (alle Volumina)

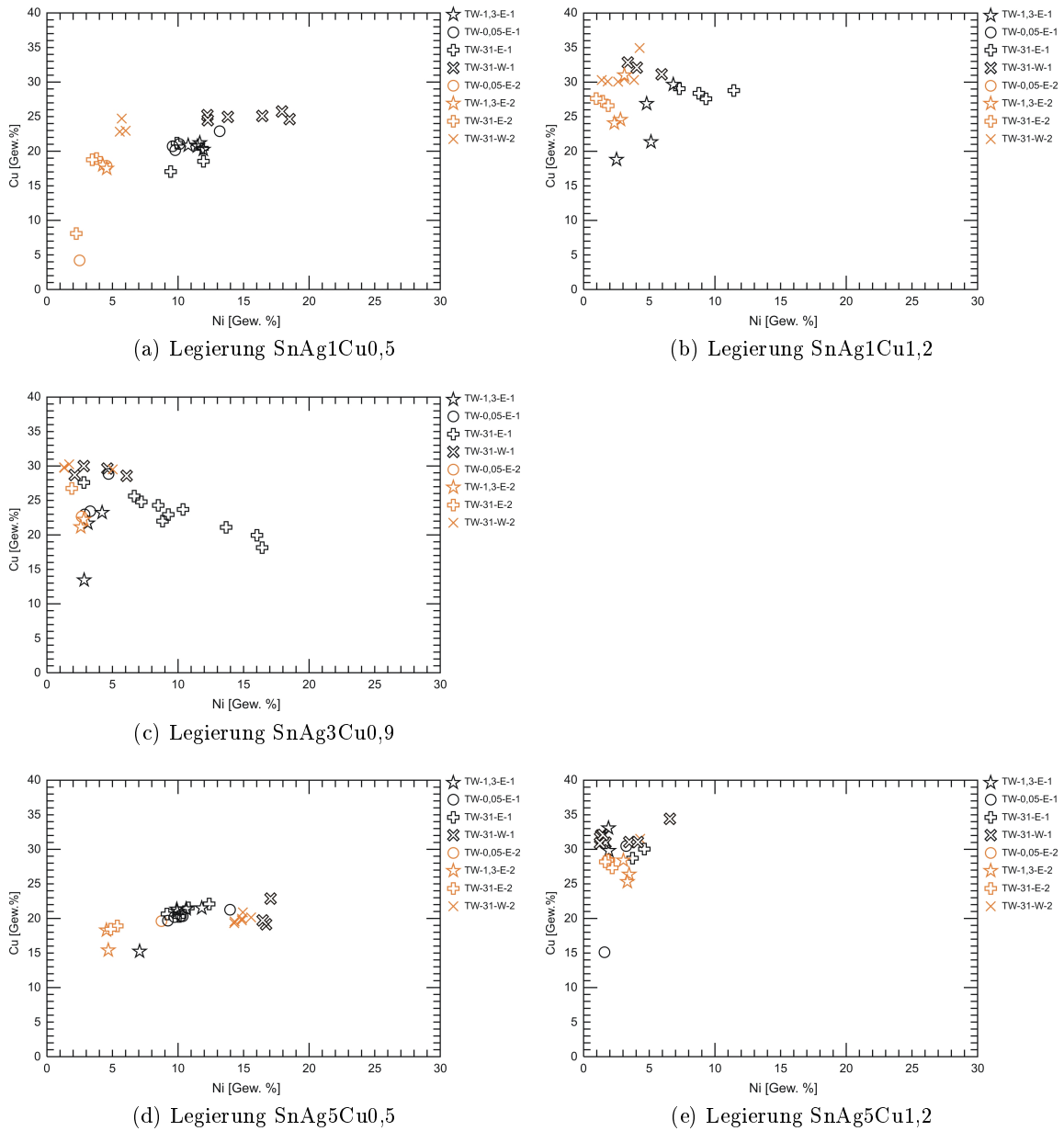


Abb. A.44.: Nickel- und Kupferkonzentrationen in Phase 1 und 2 an der Grenzfläche zwischen Lot und Leiterplatte nach Temperatur-Wechsel-Belastung

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die auf irgendeine Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere bei:

- *Prof. Dr. Jürgen Villain* für die hervorragende Betreuung, seine schier endlose Geduld und seine immer offene Tür bei Problemen aller Art. Danke für die Freundschaft.
- *Dr. Lutz Hecht* für die Möglichkeit diese Arbeit mit ihm durchführen zu können und für die Möglichkeit an der Mikrosonde am Museum für Naturkunde arbeiten zu dürfen. Ein Dankeschön für die Diskussionen und die vielen konstruktiven Ratschläge.
- den Beteiligten des BMBF-Forschungsprojektes „LiVe“ insbesondere *Prof. Hans-Jürgen Albrecht*, der es mir im Rahmen des Projektes ermöglichte meinen eigenen Fragestellungen nachgehen zu können.
- *Dr. Simona Klima* für die Hilfe bei chemischen Fragen und der Unterstützung bei den Messungen. Sie war bis zum Ende eine große Motivation für mich.
- *Jürgen Pahl* für die vielen, vielen Umschmelzversuche und seine fröhliche Art, trotz der Schwierigkeiten die immer wieder aufgetreten sind.
- *Frau Kerstin Müller und Herr Dr. Klaus Müller* von K²M für Präparation der Schliffe und die wissenschaftliche Unterstützung mit Forschungsergebnissen und Literatur.
- *Dr. Sebastian Maier* für die gemeinsame Zeit in Augsburg und die Unterstützung und Ermutigung die Arbeit in L^AT_EX zu schreiben.
- *Dr. Bernd Neumann* für die Möglichkeit in Dortmund eine Woche an den Geräten arbeiten zu dürfen und die guten Ratschläge zur Verbesserung der Messergebnisse.
- *Kirsten Born* für die Unterstützung mit Messungen an den Geräten im Naturkundemuseum in Berlin.
- meiner Nichte *Miriam Schenk* für ihre Adleraugen bei der Deutschkorrektur.

- *meinen Eltern* für die vielen Babysitterdienste und die dadurch gewonnene Zeit.
- meinem Mann *Juan* für die ∞ -Geduld und sein Vertrauen, dass ich es eines Tages zu Ende bringe.