

**Intermetallische Phasenbildung in den Systemen
Silber-Zinn und Nickel-Zinn**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von
Heidi Willing

Saarbrücken
2021

Tag des Kolloquiums: 18.11.2021
Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Jörn Walter
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich
Prof. Dr. mont. Christian Motz
Vorsitz: Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch
Akad. Mitarbeiter: Dr. Michael Roland

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	vii
Abkürzungen und Symbole	viii
Kurzzusammenfassung	ix
Abstract	x
1 Zielsetzung und Stand der Technik.....	1
1.1 Projekt „Sicherheit von Windkraft- und Photovoltaik-Anlagen“	1
1.2 Präzisierung der Aufgabenstellung	2
1.3 Stand der Technik.....	2
1.3.1 Sicherungen.....	2
1.3.2 Beschichtungen stromführender Verbindungen	5
2 Grundlagen	7
2.1 Leitfähigkeit in Metallen	7
2.2 Alterungsmechanismen in elektrischen Betriebsmitteln.....	8
2.2.1 Fremdschichtbildung.....	9
2.2.2 Kraftabbau	10
2.2.3 Elektromigration.....	10
2.2.4 Reibverschleiß.....	10
2.2.5 Interdiffusion mit intermetallischer Phasenbildung (IMP).....	10
2.3 Diffusion	11
2.3.1 Diffusionsmechanismen.....	11
2.3.2 Fick'sche Gesetze	11
2.3.3 Diffusion in polykristallinen Festkörpern	12
2.3.4 Diffusion mit intermetallischer Phasenbildung	13
2.3.5 Einflussfaktoren auf die Diffusion	14
2.4 Intermetallische Phasen.....	15
2.4.1 Definition und Arten von intermetallischen Phasen IMP	15
2.4.2 Hume-Rothery-Phasen	16
2.4.3 System Silber-Zinn	18
2.4.4 System Nickel-Zinn	19
2.5 Elektrochemische Abscheidung	21
2.5.1 Prinzip der elektrochemischen Abscheidung	21
2.5.2 Faraday'sche Gesetze	21
2.5.3 Elektrokristallisation	23
2.5.4 Elektrodenpotential und Polarisation	24
2.5.4.1 Nernst'sche Gleichung	24
2.5.4.2 Inhibition.....	25
2.5.5 StromdichteVerteilung	25

2.5.6	Wachstumsformen elektrochemisch abgeschiedener Schichten	27
2.5.6.1	Feldorientierter Isolationstyp (FI)	27
2.5.6.2	Basisorientierter Reproduktionstyp (BR).....	27
2.5.6.3	Feldorientierter Texturtyp (FT)	27
2.5.6.4	Zwillings-Übergangstyp (Z)	27
2.5.6.5	Unorientierter Dispersionstyp (UD)	27
3	Experimentelles.....	29
3.1	Verwendete Geräte.....	29
3.2	Methoden	30
3.2.1	Simulation	30
3.2.2	Magnetronputtern.....	30
3.2.3	Röntgendiffraktometrie	31
3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit EDX und EBSD	33
3.2.5	GDOES-Analyse.....	33
3.2.6	Röntgenfluoreszenzanalyse	34
3.3	Verwendete Elektrolyte	35
3.3.1	Silberelektrolyt	35
3.3.2	Zinnelektrolyt	35
3.3.3	Nickelelektrolyt.....	35
3.4	Probenarten	36
3.5	Herstellung von IMP-Proben auf inerten Glassubstraten.....	37
3.5.1	Simulation der Schichtdickenverteilung	37
3.5.2	Silber-Zinn-Proben.....	39
3.5.2.1	Beschichtungsablauf Screeningversuche	39
3.5.2.2	Probenherstellung für elektrische Messungen	41
3.5.3	Nickel-Zinn-Proben	42
3.5.3.1	Beschichtungsablauf Screeningversuche	42
3.5.3.2	Probenherstellung für elektrische Messungen	43
3.5.4	Wärmebehandlung	44
3.5.5	Chemische Nachbehandlung.....	45
3.6	Herstellung von beschichteten Blechproben (Ni-Sn)	46
4	Ergebnisse	47
4.1	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen (XRD).....	47
4.1.1	Proben auf Glassubstraten	47
4.1.1.1	Vorbemerkungen.....	47
4.1.1.2	System Ag-Sn	48
4.1.1.2.1	Untersuchungen zur Bildungskinetik	48
4.1.1.2.2	Differenzierung zwischen Ag_3Sn und Ag_4Sn	49

4.1.1.2.3 Screening-Proben.....	49
4.1.1.2.4 Proben für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften.....	50
4.1.1.3 System Ni-Sn	52
4.1.1.3.1 Untersuchungen zur Bildungskinetik	52
4.1.1.3.2 Screening-Proben.....	52
4.1.1.3.3 Proben für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften.....	53
4.1.2 Schmelzleiter (Ag-Sn).....	53
4.1.3 Schraubenverbindungen mit Stromschienen (Ag-Sn und Ni-Sn)	54
4.1.4 Beschichtete Aluminiumbleche (Ni-Sn)	57
4.1.5 Zusammenfassung	58
4.2 Metallkundliche Untersuchungen.....	59
4.2.1 Proben auf Glassubstraten	59
4.2.1.1 System Ag-Sn	59
4.2.1.1.1 Elektrochemische Abscheidung von Ag und Sn (Variante 1).....	59
4.2.1.1.2 PVD-Abscheidung von Ag und Sn (Variante 2).....	61
4.2.1.1.3 Elektrochemische Abscheidung Ag und Sn-Überschuss (Variante 3) bzw. Kombination PVD Ag und ECD Sn-Überschuss (Variante 4)	62
4.2.1.2 System Ni-Sn	64
4.2.1.2.1 Elektrochemische Abscheidung Ni und Sn (Variante 1).....	64
4.2.1.2.2 Elektrochemische Abscheidung Sn und Ni (Variante 2).....	64
4.2.1.2.3 PVD-Abscheidung Sn und Ni (Variante 3).....	64
4.2.1.2.4 Elektrochemische Abscheidung Ni und Sn-Überschuss (Variante 4).....	65
4.2.2 Schmelzleiter	66
4.2.2.1 Identifizierung der Phasen	66
4.2.2.2 Bestimmung der Wachstumskonstanten.....	67
4.2.2.3 Wachstum bei längerer Auslagerung @ 180°C	70
4.2.2.4 Vergleich mit Literaturwerten	72
4.2.3 Beschichtete Aluminiumbleche (Ni-Sn)	74
4.2.3.1 Identifizierung der Phasen	74
4.2.3.2 Bestimmung der Wachstumskonstanten	76
4.2.4 Stromschienen (Nickel-Zinn)	79
4.2.4.1 Bestimmung der Wachstumskonstanten	80
4.2.4.2 Vergleich mit Literaturwerten	81
4.2.4.3 GDOES-Analyse von beschichteten Blechen und Stromschienen	82
4.2.5 Zusammenfassung	84
4.3 Elektrische Charakterisierung der Proben	87
4.3.1 Silber-Zinn	87
4.3.2 Nickel-Zinn.....	88

4.3.3	Vergleich mit Literaturwerten	89
4.3.4	Vergleich mit anderen Systemen	90
4.3.5	Langzeitversuche	90
4.3.6	Zusammenfassung	91
5	Abschätzung des Langzeitverhaltens	92
5.1	Widerstandsänderung innerhalb des Schmelzleiters durch IMP-Bildung	92
5.2	Widerstandsänderung bei Stromschienepaarungen	93
6	Diskussion	97
7	Zusammenfassung und Ausblick	99
8	Abbildungsverzeichnis	103
9	Tabellenverzeichnis	108
10	Literaturverzeichnis	109
11	Anhang	115
11.1	Veröffentlichungen	115
11.2	Fehlerbetrachtung	116

Danksagung

Ich möchte mich zuallererst bei Professor Mücklich bedanken, der so freundlich war, mich trotz meines fortgeschrittenen Alters als Doktorandin zu betreuen. Trotz mancher externen Widrigkeiten in diesen (Pandemie-)Zeiten wurde ich stets ausgesprochen freundlich und sehr wohlwollend in der Fortschreibung meiner Arbeit unterstützt.

Weiter bedanke ich mich ganz herzlich bei allen Kolleginnen und Kollegen am fem (Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie), die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Mit zahlreichen Kolleginnen und Kollegen arbeite ich nun schon seit vielen, vielen Jahren zusammen und es hat immer Spaß gemacht! Speziell bedanken möchte ich mich bei Dr. Andreas Richter, Rita Bretzler, Dr. Ann-Kathrin Egetenmeyer, Dr. Renate Freudenberger, Dr. Alexander Heiß, Kayla Johnson, Herbert Kappl, Kerstin Petrikowski und Margit Protschka.

Der größte Dank aber gebührt meinem Chef, unserem Institutsleiter Dr. Andreas Zielonka. All die Jahre, die ich bereits am fem bin, haben Sie mir immer mehr zugetraut als ich selbst und mich immer wieder ermuntert, mich weiterzuentwickeln!

Ein ganz großes Dankeschön möchte ich auch nach Dresden schicken. Mit den Kolleginnen und Kollegen vom Institut für elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik an der TU Dresden arbeite ich seit vielen Jahren innerhalb einer mittlerweile ganzen Reihe von Forschungsprojekten eng und vertrauensvoll zusammen. Speziellen Dank möchte ich an Dr. Marcella Oberst, Prof. Dr. Stephan Schlegel, Dr. Stephanie Pfeifer und Prof. Dr. Steffen Großmann richten. Ich hoffe auf viele weitere gemeinsame Projekte!

Schließlich danke ich meiner Familie, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Was die Ausrichtung dieser Arbeit betrifft, so schlagen mehrere „Herzen“ in meiner Brust. Zum einen die Elektrochemie / Galvanotechnik, mit der ich mich seit vielen Jahren am fem in vielfältiger Weise beschäftigen darf. Andererseits die Werkstoffkunde, die ich im Verlauf meines beruflichen Werdegangs an der Bergakademie in Freiberg / Sachsen kennengelernt und schätzen lernen sollte. Das dritte Themengebiet ist der langjährigen, intensiven und überaus angenehmen Zusammenarbeit mit den Forschungspartnern am IEEH in Dresden geschuldet, und zwar die thematische Einbindung in elektroenergetische Anwendungen. Ich habe versucht, diesem inhaltlichen „Spagat“ in dieser Arbeit Rechnung zu tragen, wobei manche Themengebiete nur angerissen werden konnten.

Abkürzungen und Symbole

α	griechischer Buchstabe <i>alpha</i> , wird verwendet für den Temperaturkoeffizienten des spezifischen elektrischen Widerstands
Ag	Silber (Argentum)
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
at%	Atomprozent
Bi	Bismut
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BR-Typ	Basisorientierter Reproduktionstyp
Cu	Kupfer (Cuprum)
D	Diffusionskoeffizient
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (Electron Backscatter Diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
η	griechischer Buchstabe <i>eta</i> , wird für Überspannung / Polarisation verwendet, aber auch für IMP in der Hume-Rothery-Phasenabfolge
fem	Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie
FI-Typ	Feldorientierter Isolationstyp
FT-Typ	Feldorientierter Texturtyp
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)
IEEH	Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik
HB	Brinellhärte
hdp	hexagonal dichteste Kugelpackung
HK	Knoop-Härte
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
IMP	Intermetallische Phase(n)
In	Indium
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
MK	Mischkristall
n	Wachstumsexponent
Ni	Nickel
PV	Photovoltaik
PVD	Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition)
ρ	griechischer Buchstabe <i>rho</i> , wird verwendet für die Dichte sowie für den spezifischen elektrischen Widerstand
RT	Raumtemperatur
σ	griechischer Buchstabe <i>sigma</i> , wird verwendet für die spezifische elektrische Leitfähigkeit
Sn	Zinn (Stannum)
t	Zeit
T	Temperatur
tetr.	tetragonal
θ	griechischer Buchstabe <i>theta</i> , wird verwendet für Ein- und Ausfallwinkel bei der Röntgendiffraktometrie bzw. für die Debye-Temperatur
TUD	Technische Universität Dresden
UD-Typ	Unorientierter Dispersionstyp
VEK	Valenzelektronenkonzentration
wt%	Gewichtsprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z-Typ	Zwillings-Übergangs-Typ
Zn	Zink

Kurzzusammenfassung

Bei den in der Elektrotechnik typischen Materialkombinationen Silber-Zinn (Ag-Sn) oder Nickel-Zinn (Ni-Sn) kann es infolge von Diffusionsprozessen im festen Zustand zur Ausbildung und zum Wachstum von intermetallischen Phasen (IMP) kommen. Eine genaue Bestimmung der Eigenschaften der IMP ist im Materialverbund nicht möglich, weshalb diese in isolierter Form vorliegen müssen. Die Aufgabenstellung war es, die in den Systemen Ag-Sn und Ni-Sn bei $<200^{\circ}\text{C}$ stabil auftretenden IMP zu identifizieren, selektiv herzustellen und physikalisch zu charakterisieren. Die Herstellung erfolgte, indem Doppellagen Ag-Sn bzw. Ni-Sn elektrochemisch auf zuvor metallisierten Glassubstraten abgeschieden und anschließend wärmebehandelt wurden. Nach der strukturellen XRD-Charakterisierung wurden der spezifische elektrische Widerstand und der Temperaturbeiwert bestimmt. Parallel dazu wurden die Wachstumskonstanten der IMP im Materialverbund ermittelt. Dadurch konnte abgeschätzt werden, wie groß der Einfluss der gebildeten IMP auf das Langzeitverhalten von elektrischen Betriebsmitteln ist. Berechnungen sowie experimentelle Langzeitversuche an verschiedenen Proben aus der Praxis haben übereinstimmend gezeigt, dass der Einfluss der IMP auf den elektrischen Widerstand als eher gering anzusehen ist. Hervorzuheben ist, dass bei höheren Temperaturen nach einem bestimmten Auslagerungszeitraum die Wachstumskonstanten kleiner werden und dass die Wachstumskonstanten von den verwendeten Ausgangsmaterialien abhängen.

Abstract

For some material combinations typical in electrical engineering, e.g. silver-tin (Ag-Sn) or nickel-tin (Ni-Sn), due to solid state diffusion processes, the formation and growth of intermetallic phases (IMPs) may occur. An exact determination of the properties of the IMPs is only possible when they are available in an isolated form. The objective of this work was to identify stable IMPs in the Ag-Sn and Ni-Sn systems $< 200^\circ\text{C}$, to selectively synthesize them and to physically characterize them. The synthesis was performed by electrochemically depositing double layers of Ag-Sn or Ni-Sn on previously metallized glass substrates followed by a heat treatment. The heat-treated IMP samples were structurally characterized by means of X-ray diffraction analysis, followed by the determination of electrical resistivity and the corresponding temperature coefficient. The growth constants of the IMPs were determined within bimetallic industrial samples. The data obtained allows to estimate the influence of IMP formation on the long-term behavior of electrical components. Both calculations and long-term experimental tests on several types of industrial samples consistently displayed that the influence of IMPs on electrical resistance is rather small. It should be emphasized that at higher temperatures the growth constants become smaller after a certain ageing period and that growth constants are dependent on starting materials.

1 Zielsetzung und Stand der Technik

1.1 Projekt „Sicherheit von Windkraft- und Photovoltaik-Anlagen“

Die hier vorgestellte Arbeit entstand im Rahmen des IGF-Vorhabens 17 EWBG der Forschungsvereinigung Edelmetalle + Metallchemie, welches über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde [1]. Das Forschungsprojekt mit dem Titel „Zuverlässigkeit und Sicherheit von Betriebsmitteln in Niederspannungsverteilstationen für die Anwendung im Bereich der Windkraft- und Photovoltaikanlagen“ wurde gemeinsam von den Forschungseinrichtungen Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie (fem) und dem Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik (IEEH) an der Technischen Universität Dresden (TUD) bearbeitet. Ziel des Projekts war es, die in Betriebsmitteln der Elektrotechnik auftretenden Materialpaarungen Silber-Zinn (Ag-Sn) bzw. Nickel-Zinn (Ni-Sn) hinsichtlich ihres Langzeitverhaltens zu untersuchen. Dabei lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf den bei diesen Systemen auftretenden intermetallischen Phasen (IMP). Am fem wurden die IMP gezielt phasenrein hergestellt und strukturell untersucht, wogegen an der TUD deren elektrische Charakterisierung erfolgte. Parallel dazu wurden Langzeitversuche an anwendungsnahen Probekörpern durchgeführt und daraus Wachstumskonstanten für die Phasenbildung ermittelt. Im Fokus der hier vorgestellten Arbeit stehen die Eigenschaften intermetallischer Phasen (IMP) von Zinn mit Silber bzw. mit Nickel. Das Wachstum dieser IMP aufgrund betriebsbedingter Temperaturbelastungen ist für Anwendungen in Ganzbereichssicherungen in Windkraft- und Photovoltaikanlagen (Ag-Sn) sowie als Beschichtungen in Niederspannungsverteilungen (Ni-Sn) von Bedeutung, was im Folgenden näher erläutert wird. Das System Silber-Zinn ist für Sicherungen relevant; hier beruht das Funktionsprinzip der Überlastabschaltung auf einer IMP-Bildung zwischen Lot (Zinn) und Schmelzleiter (Silber). Während des Betriebs, das heißt, bei Belastung mit Bemessungsstrom, ist deren Bildung allerdings unerwünscht, da dies zur vorzeitigen Alterung der Sicherung und damit zu einer Gefährdung des sicheren Betriebs solcher Anlagen führen kann. Die Kombination Nickel-Zinn tritt in der Praxis häufig in der Elektroenergietechnik auf, wo Zinn aufgrund seiner guten Kontakt-eigenschaften als Beschichtung für Kabelschuhe oder Stromschienen aus Aluminium verwendet und Nickel als diffusionshemmende Zwischenschicht eingesetzt wird. Bereits bei typischen Betriebstemperaturen von etwa 115°C wird eine IMP-Bildung beobachtet. Auch in diesem Fall kann durch den höheren Widerstand der IMP eine vorzeitige Alterung auftreten, die den sicheren Betrieb elektrischer Anlagen gefährdet. Für die beiden Materialpaarungen Ag-Sn (Sicherungen) und Ni-Sn (Beschichtungen) sind die elektrischen Eigenschaften und die Bildungskinetik der IMP bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur von Zinn bisher wenig untersucht. Insbesondere in Hinblick auf steigende zulässige Grenztemperaturen und die immer kompaktere Bauweise vor allem von Niederspannungsschaltanlagen sollten diese Eigenschaften untersucht, und somit die Zuverlässigkeit innerhalb von Anlagen im Bereich der Windkraft- und Photovoltaikanlagen erhöht werden. Die IMP der untersuchten Systeme Ag-Sn und Ni-Sn können im Verbund – also innerhalb des Verbindungselements – nicht physikalisch charakterisiert werden. Dazu ist eine isolierte Darstellung der Phasen erforderlich. Eine geeignete Darstellungsweise dieser Phasen, die eine nachfolgende physikalische Charakterisierung gestattet und die auch auf andere Systeme übertragbar ist, ist Gegenstand dieser Arbeit.

1.2 Präzisierung der Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, die bei den Materialpaarungen Silber-Zinn (Ag-Sn) bzw. Nickel-Zinn (Ni-Sn) auftretenden intermetallischen Phasen IMP zu identifizieren und diese anschließend gezielt isoliert und phasenrein herzustellen und strukturell bzw. elektrisch zu charakterisieren. Für die IMP-Herstellung war eine Vorgehensweise analog zu vorangegangenen eigenen Arbeiten zu den Systemen Al-Cu und Al-Ag angedacht [79], wo Doppel- oder Mehrlagen der Ausgangsmetalle elektrochemisch und / oder mittels Sputterprozessen auf metallisierte Glasträger abgeschieden und anschließend wärmebehandelt wurden. Die Sollschichtdicken der hergestellten IMP liegen dabei im Bereich von etwa 2-3 µm, um einerseits für die strukturelle Untersuchung die gesamte Probendicke erfassen zu können sowie um andererseits noch für die anschließende elektrische Vermessung handelbar zu sein. An den so hergestellten Proben sollte der spezifische elektrische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient bestimmt werden. Parallel dazu sollten anhand von Auslagerungsversuchen verschiedener praxisrelevanter Proben die Wachstumskonstanten für die IMP-Bildung bestimmt werden. Diese zweigleisige Herangehensweise hatte bereits in einem Vorläuferprojekt erfolgreich bewährt [79], um das Langzeitverhalten ausreichend genau vorhersagen zu können. Durch die isolierte Darstellung einzelner IMP können deren Eigenschaften, speziell der elektrischen, zuverlässig bestimmt werden. Auf der anderen Seite kann durch die Beobachtung der realen Bildungs- und Wachstumsvorgänge festgestellt werden, welche Phasen sich im Vergleich zu den in den Zustandsdiagrammen verzeichneten Phasen bilden und mit welcher Geschwindigkeit. Anhand der gewonnenen Daten aus der gezielten IMP-Herstellung einerseits und der Untersuchung von praxisrelevanten Proben andererseits sollen Rückschlüsse auf das Langzeitverhalten dieser Systeme gezogen werden können, was für die praktische Auslegung elektrotechnischer Betriebsmittel von hohem Interesse ist.

1.3 Stand der Technik

Die hier betrachteten IMP der binären Systeme Ag-Sn und Ni-Sn entstehen in unterschiedlichen Betriebsmitteln der Niederspannungstechnik – zum einen in Ganzbereichssicherungen und zum anderen in stromtragenden Verbindungen – und wirken sich auf unterschiedliche Weise aus. Bei Ganzbereichssicherungen etwa soll eine nennenswerte Reaktion zwischen Lot und Schmelzleiter erst im Überlastfall erfolgen, d.h. beim etwa 1,6-fachen des Bemessungsstroms. Die IMP-Bildung ist also ein gewollter Vorgang; nur während des Normalbetriebs sollte der Schmelzleiterwiderstand nicht auf unzulässige Werte infolge IMP-Bildung ansteigen. In stromtragenden Verbindungen dagegen ist eine IMP-Bildung unerwünscht, da dies eine Erhöhung des Verbindungswiderstands und damit hohe Temperaturen bei Strombelastung zur Folge hat [1].

1.3.1 Sicherungen

Elektrische Betriebsmittel werden durch Sicherungen vor Kurzschluss- und Überlastströmen geschützt. Die Sicherung als solche ist bereits seit Jahrzehnten eine zuverlässige und preiswerte Überstromschutzeinrichtung. Durch die immer kompaktere, gekapselte und kleinräumige Bauweise elektrischer Anlagen, vor allem im Bereich regenerativer Energieerzeugungsanlagen, wie z. B. bei Photovoltaik (PV)-, Biogas- oder Windkraftanlagen, werden die Sicherungen dabei zunehmend bis zu ihrem Bemessungsstrom belastet. Vor allem Siche-

rungen für PV-Anlagen sind während sonnenintensiver Phasen stark davon betroffen. In den aktuellen Normen zu Sicherungen wird bisher nicht zwischen herkömmlichen Sicherungen für Kabelabgänge oder Sicherungen für PV-Module unterschieden [2],[3]. Durch die höhere Belastung sowie die teilweise Erhöhung der zulässigen Grenztemperaturen ist die Temperatur an den Sicherungen und damit vor allem an den Schmelzleitern deutlich höher als zuvor. Dadurch wird die Alterung der Sicherungen beschleunigt, was zu einer geringeren Lebensdauer, zu Fehlenschaltungen oder zu Schaltversagen führen kann. Die Lebensdauer von PV-Modulen bzw. -anlagen und damit auch der eingesetzten Sicherungen beträgt in der Praxis bis zu 20 Jahre. Durchschnittlich werden in einer 500 MW Solar-Energie-Anlage etwa 1000 Inverter eingesetzt, die von jeweils 6 - 18 Sicherungen geschützt werden. Jährlich fallen ca. 5 % der Sicherungen aus, ohne dass es zu einem Fehler kam (Fehlenschaltung), wobei eine einzelne Sicherung einen Verlust zwischen 100 und 250 € pro Tag bedeutet [4]. Der jährliche zusätzliche Aufwand pro 500 MW installierter Leistung beträgt demnach etwa 100.000 €. Darin nicht berücksichtigt sind Kosten für Wartungs- bzw. Reparaturpersonal, Umsatzausfälle und eventuell beschädigte benachbarte Anlagenteile. Die reinen Erzeugungskosten von Elektroenergie durch Solaranlagen liegen bereits über dem Preis für konventionelle Energien wie Kohle oder Atomkraft und belasten neben den Anlagenbetreibern ebenfalls die Verbraucher. Die Forschung arbeitet nach wie vor daran, diesen Wettbewerbsnachteil auszugleichen und durch neue Technologien und Konzepte Solarenergie preiswerter und damit für den Mittelstand sowie Privatpersonen attraktiver zu gestalten [5]. Die Erhöhung der Zuverlässigkeit und Sicherheit durch eine Vermeidung von Sicherungsausfällen stellt hierbei ebenfalls ein Potential zur Kostenoptimierung dar. Die prinzipielle Funktion einer Sicherung besteht darin, im Kurzschluss¹ und / oder Überlastfall² den Strompfad zuverlässig durch Aufschmelzen der Leiterbahn zu unterbrechen. Bei Teilbereichssicherungen werden die aus Kupfer oder Silber bestehenden Schmelzleiter an mehreren Stellen durch Aussparungen im Material eingeengt. Durch das Einengen des Stromes werden künstlich Stellen hoher Stromdichte erzeugt, die im Kurzschlussfall zum Hot-Spot werden und aufschmelzen. Je nach Einsatzzweck und Hersteller unterscheiden sich die Anzahl und die Form der Engstellen. Für PV-Anlagen werden meist Silberschmelzleiter eingesetzt, da aufgrund der gegenüber Kupfer geringeren Schmelztemperatur (Ag: 962°C, Cu: 1083°C) der Abschaltvorgang frühzeitiger einsetzt.

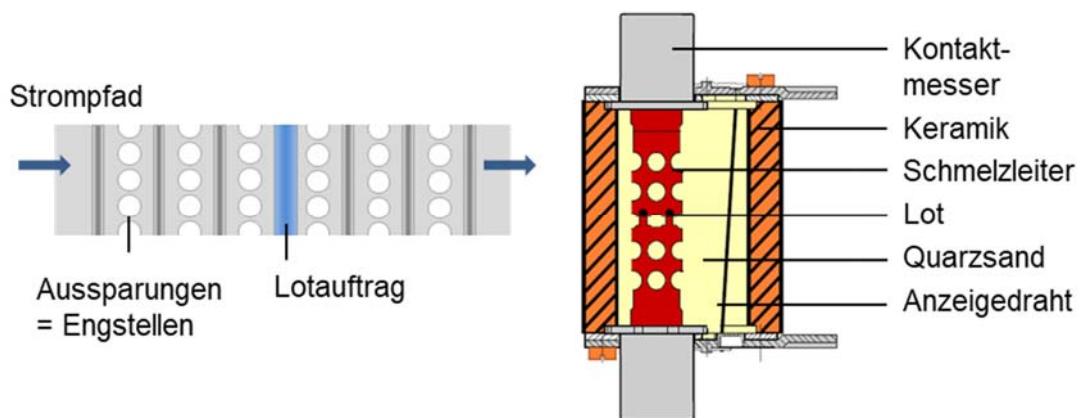


Abbildung 1: Schematisch: Schmelzleiter mit Engstellen und Lotdepot (links); Komponenten in einem Sicherungseinsatz (rechts, [8])

¹ Kurzschlussfall: Strom i.d.R. $> 6-7 *$ Bemessungsstrom

² Überlastfall: Strom i.d.R. $\geq 1,6 *$ Bemessungsstrom

Ganzbereichssicherungen müssen im Vergleich zu den Teilbereichssicherungen nicht nur Kurzschlussströme, sondern auch Überlasten, also kleinere Überströme bei niedrigeren Temperaturen, schalten können. Um ein Aufschmelzen auch bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen, wird an der wärmsten Stelle des Schmelzleiters, meist in der Mitte, ein Metall mit sehr niedriger Schmelztemperatur, z. B. ein zinnhaltiges Weichlot, aufgebracht. Bei steigender Temperatur reagiert das Weichlot mit dem Schmelzleiter unter Bildung intermetallischer Phasen. Da diese in der Regel eine geringere elektrische Leitfähigkeit als die Reinmetalle aufweisen, steigen die erzeugte Verlustleistung und damit die Temperatur weiter an. Wird schließlich der Schmelzpunkt des Lotwerkstoffs erreicht, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Festzustand um ein Vielfaches [6],[7]. Ist die erzeugte Verlustleistung hoch genug, wird der gesamte Leiter an der Lotauftragsstelle in eine flüssige Legierung umgewandelt. Es zündet ein einzelner Lichtbogen, der in beide Richtungen des Schmelzleiters weiterbrennt. Wird bei Belastung mit Wechselstrom der Nulldurchgang erreicht, erlischt der Lichtbogen selbstständig. Die Schmelzwärme des umgebenden Sandes kühlte den Lichtbogenkanal in dem Maße, dass bei wiederkehrender Spannung keine erneute Zündung erfolgt [7],[8]. Untersuchungen an Sicherungseinsätzen, die in einem Niederspannungskabel-Verteilschrank (NKVS) an Sammelschienen mit der höchsten zugelassenen Grenztemperatur von 140°C angeschlossen waren, zeigen, dass sich bei Sicherungen im eingebauten Zustand bereits ohne Strombelastung am oberen Sicherungsmesser eine Temperatur von ca. 95°C einstellt und bei Bemessungsstrom sogar auf 220°C ansteigen kann [9]. Im Inneren der Sicherung, vor allem am Schmelzleiter, sind die Temperaturen wesentlich höher. Erfolgt die Interdiffusion aufgrund der erhöhten Umgebungs- oder Anschlusstemperaturen bereits bei Bemessungsstrom, altert die Sicherung frühzeitig. Dies ist unerwünscht und kann zu Fehlenschaltungen oder Schaltversagen führen. Aufgrund der Verordnung zur Verwendung bleifreier Lote (RoHS) kann auch für Ganzbereichssicherungen das bisher verwendete bleihaltige Lot nicht mehr verwendet werden. Stattdessen existierten in der Vergangenheit eine Vielzahl von Alternativloten mit Legierungselementen wie z.B. Bismut (Bi), Indium (In), Zink (Zn), Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Nickel (Ni). Von den vielen Varianten haben sich inzwischen als alternative Lotzusammensetzungen vor allem Sn-Cu, Sn-Ag-Cu, Sn-Cu-Ni und Sn-Ag etabliert. Bei der Qualifizierung geeigneter Lote standen dabei vor allem in der Leiterplattenherstellung die den Lötprozess betreffenden Parameter wie Schmelzpunkt, Benetzbarkeit und Anbindung an das Lötgut, Erstarrungsverhalten, mechanische Festigkeit oder Whiskerbildung im Vordergrund [10],[11],[12]. Die Zuverlässigkeit der alternativen Lote ist bisher noch nicht abschließend für alle Anwendungsfälle nachgewiesen, da genaue Abweichungen in vielen Eigenschaften im Vergleich zum bleihaltigen Lot noch nicht bekannt sind. Zudem liegt der Schmelzpunkt der meisten alternativen Lote höher als der von bleihaltigen Loten. Der Auftrag von Zinnlot auf die Engstelle eines Schmelzleiters in einer Sicherung wurde bei den oben genannten Untersuchungen neuartiger Lote bisher nicht berücksichtigt. Der Lötvorgang selbst findet oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes statt, weshalb die Diffusionseigenschaften für Temperaturen unter dem Schmelzpunkt, also im festen Zustand, nur unzureichend bekannt sind. Für einen zuverlässigen Schaltvorgang von Sicherungen im Überlastfall müssen frühzeitige Fehlauslösungen oder ein Schaltversagen aufgrund einer zu hohen thermischen Beanspruchung vermieden werden. An Cu-Schmelzleitern durchgeführte Untersuchungen ergaben einen negativen Einfluss der gebildeten IMP auf das Schaltverhalten bei großen Fehlerströmen [13], indem es aufgrund der während der Alterungsprozesses bereits gebildeten IMP zu einer Verzögerung im Schaltverhalten kam. Ein ähnliches Verhalten ist auch für die Silberschmelzleiter zu erwarten. Um Grenzen hinsichtlich Temperatur und Belastungsdauer festzulegen, bei denen das Abschalten noch innerhalb der geforderten Zeiten erfolgt, müssten Schaltversuche mit den entsprechenden Schmelzleiter-

Lot-Kombinationen durchgeführt werden [14]. Entsprechend sollen die Eigenschaften der Sn-Ag-IMP genauer untersucht werden. Dabei sind neben der Temperatur des Schmelzleiters vor allem die Wachstumskonstante sowie der spezifische elektrische Widerstand und dessen Temperaturbeiwert ausschlaggebend. Bei Kenntnis der IMP-Dicke nach einer bestimmten Zeit t und einer bestimmten Temperatur T und des spezifischen elektrischen Widerstands kann abgeschätzt werden, wie stark die Wärmeverlustleitung und damit die Temperatur ansteigen und nach welcher Betriebszeit ein kritischer Wert erreicht wird. Entsprechend können Einsatzzeiten und verbindliche Grenztemperaturen festgelegt werden. Dadurch können das Ausfallrisiko, Wartungskosten sowie Kosten durch damit verbundene Folgeschäden reduziert werden.

1.3.2 Beschichtungen stromführender Verbindungen

Stromführende Verbindungen sind in verschiedenen elektrischen Netzen in einer großen (Viel-)Zahl vorhanden und haben die Aufgabe, Betriebsmittel und Komponenten miteinander zu verbinden, z. B. im Energieversorgungsnetz oder im Bordnetz von Fahrzeugen. Dabei stellen die Verbindungsstellen eine Unterbrechung des homogenen Leiters im Strompfad dar und unterliegen während des Betriebes verschiedenen Alterungsprozessen – beispielsweise der IMP-Bildung. Da die IMP im Regelfall höhere spezifische Widerstände als die Reinmetalle besitzen, erhöhen sich auch der Verbindungswiderstand, die Verlustleistung der Verbindung und damit die Temperatur im Vergleich zum homogenen Leiter. Dadurch beschleunigen sich die Prozesse und die Temperatur an den Verbindungsstellen steigt weiter an, bis im Extremfall angrenzende Betriebsmittel beschädigt oder in ihrer Funktion gestört bzw. die Verbindung selbst zerstört und damit der Strompfad unterbrochen werden kann.

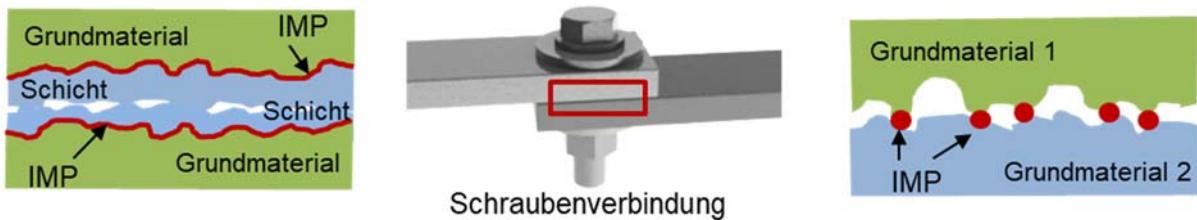


Abbildung 2: Orte der Entstehung von IMP in einer Schraubenverbindung; innerhalb eines Kontaktelements zwischen Substrat und Schicht (links) bzw. zwischen zwei Kontakt-elementen (rechts)

Als Leitermaterialien werden hauptsächlich Aluminium und Kupfer eingesetzt, die häufig vor der Montage z. B. mit Zinn oder Silber beschichtet werden. Durch die sich daraus ergebende höhere Beständigkeit, die verminderte Neigung zur Oxidation bzw. Fremdschichtbildung und die damit verbesserten Kontakt-eigenschaften werden in der Normung für beschichtete Geräteanschlüsse höhere Grenztemperaturen als für blanke Materialien zugelassen [15],[16]. Kabelschuhe bzw. Kabelgarnituren im Nieder- und Mittelspannungsbereich sind in der Regel verzinkt, Geräteanschlüsse bestehen oft aus versilbertem Kupfer. Wird an einen solchen Geräteanschluss z. B. eine verzinnte Stromschiene oder ein Kabelschuh geschraubt, entsteht durch die Kombination Silber-Zinn eine Materialpaarung, bei der IMP in den Mikrokontakten entstehen können. In dem für Anwendungen der Elektroenergietechnik interessanten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (RT) und 200°C sind im System Ag-Sn zwei IMP möglich, über deren elektrische Eigenschaften und Wachstumsgeschwindigkeiten bei Temperaturen unter 200°C bisher wenig bekannt ist. Die Kombination Nickel-Zinn dagegen tritt häufig auf, wenn beim Beschichten zwischen Grundmaterial und Deckschicht noch eine haftvermittelnde bzw. diffusionshemmende Zwischenschicht aufgebracht wird. Laut Phasen-

diagramm existieren im System Ni-Sn vier stabile intermetallische Phasen bei Temperaturen $< 200^{\circ}\text{C}$, wobei in der Literatur hauptsächlich die Entstehung der Ni_3Sn_4 -Phase beschrieben wird. Auch über metastabile Phasen wird berichtet, die bei voranschreitender Alterung in Ni_3Sn_4 umgewandelt werden [17]. Sowohl in der Materialpaarung Ag-Sn als auch Ni-Sn diffundiert das Zinn mit höherer Geschwindigkeit als das jeweils andere Material, wodurch es zur Bildung von Hohlräumen kommen kann (Kirkendall-Löcher), die die mechanischen Eigenschaften der Lotverbindungen deutlich verschlechtern [18],[19]. Bei der Paarung Ni-Sn verringert sich das Volumen des Metalls bei der Bildung von Ni_3Sn_4 um ca. 11% [20]. Dies wirkt sich ebenfalls negativ auf die mechanische Stabilität aus. Wie bereits im System Ag-Sn wurde auch der Großteil der Untersuchungen im System Ni-Sn an Phasen durchgeführt, die aus Loten im flüssigen Zustand hergestellt wurden. Durch die verschiedenen Zusammensetzungen der Lote und dem Einsatz unterschiedlicher Substrate ergeben sich variierende Eigenschaften der Phasen [21].

2 Grundlagen

2.1 Leitfähigkeit in Metallen

Die elektrische Leitfähigkeit eines Materials ist abhängig von der Anzahl n , Ladung q und Beweglichkeit μ der Ladungsträger pro Volumeneinheit und dem temperaturabhängigen Produkt aus Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit direkt proportional.

$$\sigma(T) = q * n(T) * \mu(T) \quad (1)$$

Die Leitfähigkeit in kristallinen Festkörpern ist ein symmetrischer Tensor 2. Stufe, also abhängig von der kristallografischen Richtung. Bei kubischen Kristallen ist die Leitfähigkeit isotrop, jedoch bei hexagonalen oder tetragonalen Kristallen in a- bzw. c-Richtung verschieden. Theoretisch ist die Leitfähigkeit bei einem ideal gebauten Kristall am absoluten Nullpunkt unendlich, in Realstrukturen ist jedoch die strenge Periodizität der Gitterbausteine durch Defekte gestört. Der elektrische Widerstand ρ – also der Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit $\rho = 1 / \sigma$ – wird auf zwei Effekte zurückgeführt: auf die mit zunehmender Temperatur steigenden Gitterschwingungen der Atomrumpfe (Phonenen) sowie auf Gitterbaufehler wie Leerstellen, Versetzungen, Korngrenzen und Verunreinigungen. Extrapoliert man bei tiefen Temperaturen durchgeführte Restwiderstandsmessungen auf den absoluten Nullpunkt, können Rückschlüsse auf die vorhandene Menge an Gitterbaufehlern gezogen werden (Abbildung 3 links). Der Gesamtwiderstand ergibt sich aus der Regel von Matthiessen aus dem Anteil durch thermische Gitterschwingungen ρ_G (materialspezifisch, abhängig von Kristallstruktur und Elektronenkonfiguration) und dem Anteil durch Gitterbaufehler ρ_Z (abhängig von z.B. Herstellungsart, Verformungsgrad, etc.) (Abbildung 3, [22]):

$$\rho = \rho_G + \rho_Z \quad (2)$$

Unterhalb der für jedes Metall charakteristischen Debye-Temperatur θ steigt der Widerstand proportional etwa $T^3 - T^5$ an, oberhalb von θ nimmt er näherungsweise linear zu gemäß

$$\rho_T = \rho_{293K} * (1 + \alpha * \Delta T) \quad (3)$$

mit

ρ_T = spezifischer Widerstand bei einer bestimmten Temperatur T (K), $\mu\Omega\text{cm}^3$

ρ_{293K} = spezifischer Widerstand bei 293 K (20°C), $\mu\Omega\text{cm}$

α = Temperaturkoeffizient in 1/K

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen betrachteter Temperatur und 293 K

Für die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands ergibt sich für mittlere Temperaturen in Abhängigkeit des Fremdatomzusatzes (bzw. der Gitterstörungen) eine Schar paralleler Geraden mit identischer Steigung (Abbildung 3 rechts).

³ Die SI-Einheit für den spezifischen elektrischen Widerstand ist $\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, es werden in der Praxis und in der Literatur aber auch andere Einheiten verwendet, wie z.B. Ωm oder wie in dieser Arbeit $\mu\Omega\text{cm}$.

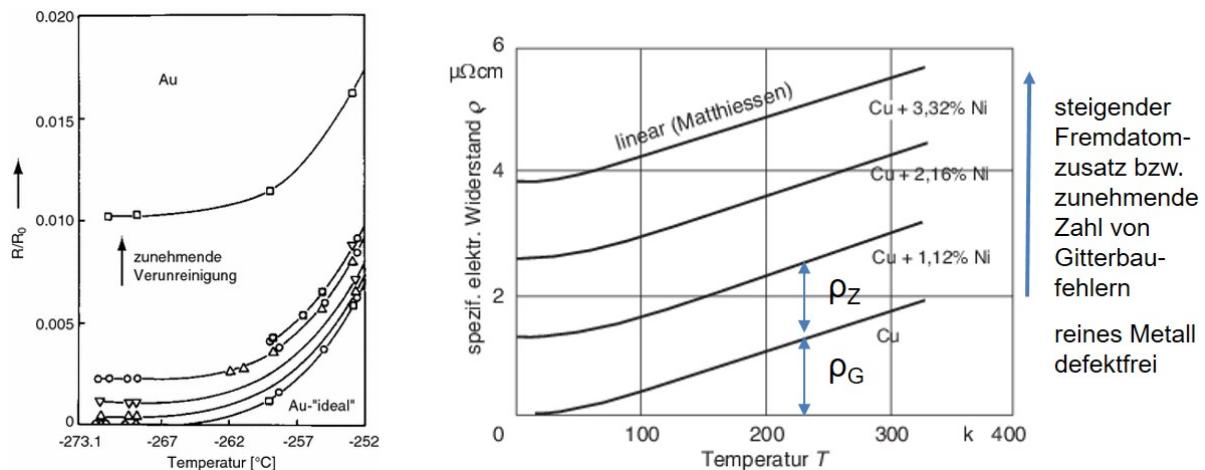


Abbildung 3: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstands von Au-Proben unterschiedlicher Reinheit in der Nähe des absoluten Nullpunkts (links); Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstands von Cu-Proben unterschiedlicher Reinheit (Fremdatome) im linearen Bereich (oberhalb Debye-Temperatur) [22], [23]

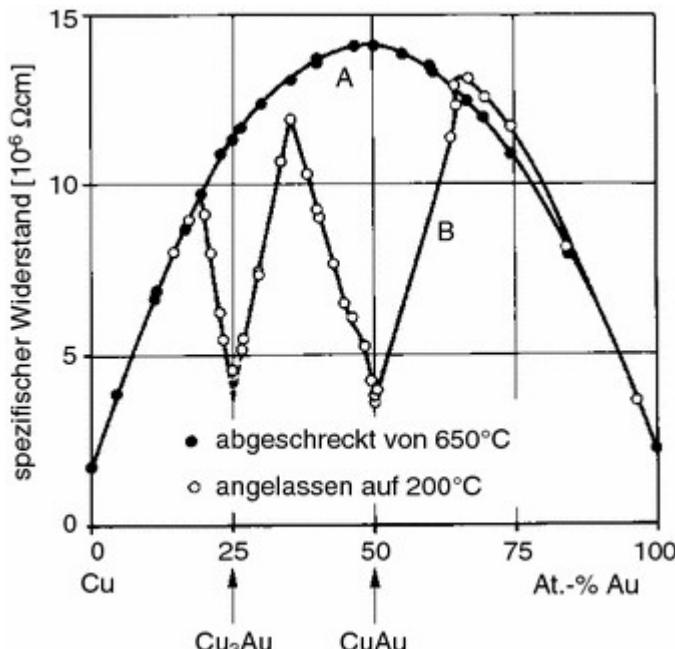


Abbildung 4: Verlauf des elektrischen Widerstands über die Zusammensetzung im System Cu-Au; im abgeschreckten Zustand (•) bzw. nach Anlassen und Ausbildung der geordneten Phasen Cu₃Au und CuAu (○), [29], [98]

Für einige Metalle liegt der Temperaturkoeffizient bei Raumtemperatur etwa bei 0,004 1/K. In binären Systemen mit Mischkristallbildung erhöht sich der Widerstand in der Regel auf beiden Seiten des Phasendiagramms linear mit zunehmender Konzentration des Legierungselementes und durchläuft im Bereich mittlerer Konzentrationen ein Maximum. Treten in einem Zustandsdiagramm IMP auf bzw. ergeben sich Ordnungseinstellungen, können sich je nach Ausmaß der Ordnungseinstellung bei entsprechender thermischer Auslagerung deutlich niedrigere Widerstände ergeben als für analoge Zusammensetzungen mit statistischer Atombesetzung der Gitterplätze, wie beispielsweise aus dem System Gold-Kupfer bekannt ist [29].

2.2 Alterungsmechanismen in elektrischen Betriebsmitteln

In elektrischen Betriebsmitteln treten verschiedene Alterungsmechanismen auf, einzeln oder auch parallel ablaufend:

- Fremdschichtbildung
- Kraftabbau
- Elektromigration
- Reibverschleiß
- Interdiffusion (je nach System mit IMP-Bildung)

Diese Alterungsprozesse führen in der Regel zu einer Zunahme des Verbindungswiderstands, gefolgt von einer höheren Verlustleistung und der Zunahme der Temperatur an den Verbindungsstellen, was im Extremfall bis zum Ausfallen der Verbindung führen kann. Zeitlich lässt sich der Alterungsprozess bis zum Ausfall in vier Phasen einteilen [24]:

- Formierung
- relative Ruhe
- beschleunigte Alterung
- Ausfall

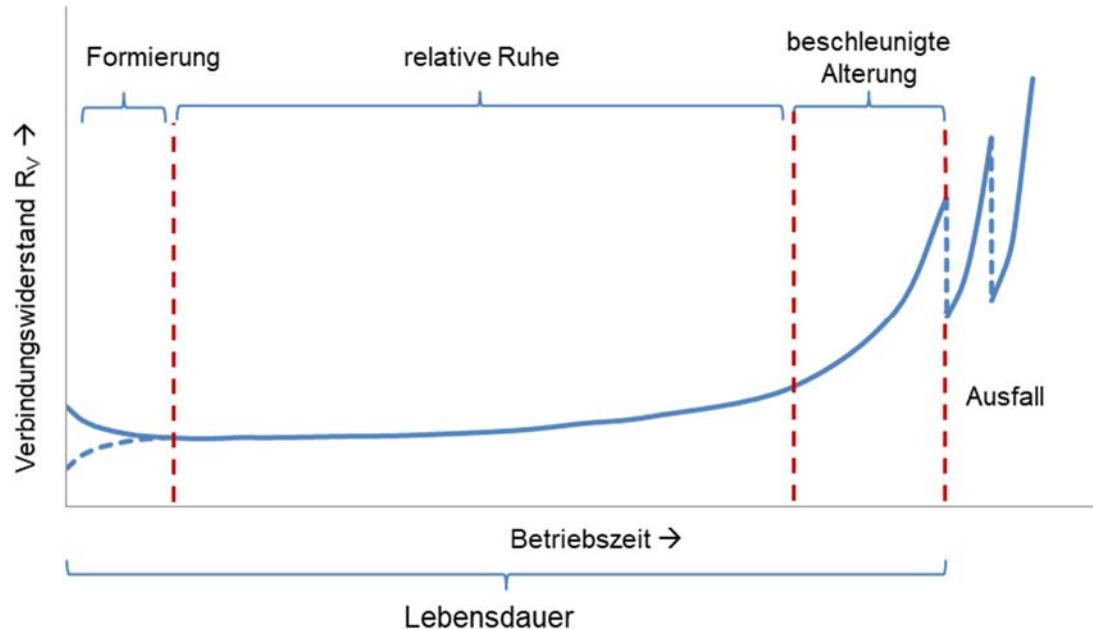


Abbildung 5: Ablauf der Alterung elektrischer Kontakte und Verbindungen [24]

In der **Formierungsphase** (mehrere 100 bis 1000 Stunden) erfolgt der Ablauf der primären, schnellen Alterungsmechanismen. Je nach Werkstoff geht dies mit einer Vergrößerung oder Verkleinerung des Kontaktwiderstands einher. In der **Phase der relativen Ruhe** (mehrere 1000 bis 10.000 Stunden) laufen die langsameren, sekundären Alterungsmechanismen ab, wobei sich der Verbindungswiderstand sehr langsam vergrößert. In der darauffolgenden **Phase der beschleunigten Alterung** ist der Verbindungswiderstand soweit angestiegen, dass sich auch die Verbindungstemperatur erhöht hat. Dies wiederum beschleunigt den Ablauf der Alterungsprozesse, erhöht den Kontaktwiderstand und führt in der Folge zu einer weiteren Temperaturerhöhung. Zum **Ausfall** kommt es, wenn die Schmelztemperatur der Verbindung erreicht ist. Die verschiedenen Alterungsmechanismen werden nachstehend kurz erläutert.

2.2.1 Fremdschichtbildung

An den Oberflächen metallischer Leitermaterialien können sich je nach Metall und Umgebungsbedingungen Fremdschichten bilden, wobei am weitaus häufigsten eine Reaktion mit Luftsauerstoff auftritt (Oxidation). Die gebildeten Fremdschichten besitzen in der Regel eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit als das Reinmetall, was eine Zunahme des Verbindungswiderstands an den Berührungsstellen zur Folge hat. Speziell bei Aluminium sind bereits dünne Oxidschichten kritisch. Dies wurde beispielsweise ausführlich in einem früheren gemeinsamen Forschungsprojekt von fem und TUD untersucht [26]-[28]. Als Abhilfemaß-

nahmen werden die Kontaktflächen häufig mit gegenüber Fremdschichtbildung weniger anfälligen Metallen beschichtet.

2.2.2 Kraftabbau

Zur Erzeugung der erforderlichen Kontaktkraft in einer kraftschlüssigen Verbindung (bspw. Schraubenverbindung zweier Stromschielen) werden die Kontakttelemente bei der Montage elastisch verformt. Je nach Materialeigenschaften und Umgebungsbedingungen wird über die Zeit ein Teil der elastischen in plastische Verformung umgewandelt (Spannungsrelaxation, Kriechen), was zu einer Abnahme der Kontaktkraft führen kann. In der Folge kann sich der Verbindungswiderstand erhöhen.

2.2.3 Elektromigration

Unter Elektromigration wird die gerichtete Materialwanderung infolge hoher Stromdichten verstanden. Im Mikrokontakt kann dies zu einer Materialanhäufung (sog. hillocks) bzw. -schwund (sog. voids) führen, wodurch die Stromtragfähigkeit beeinträchtigt werden kann. Einflussfaktoren sind Temperatur und Gitterbaufehler.

2.2.4 Reibverschleiß

Dieser Mechanismus tritt vorwiegend bei Steckverbindungen auf, bei denen die Kontaktpartner Relativbewegungen ausgesetzt sind, z.B. Vibrationen im Betrieb oder während der Steckzyklen. Infolge dieser Verschiebungen werden die Kontakte vollständig oder partiell gelöst und wieder neu gebildet, oft begleitet von einer Anlagerung des Abriebs in den Mikrokontakten.

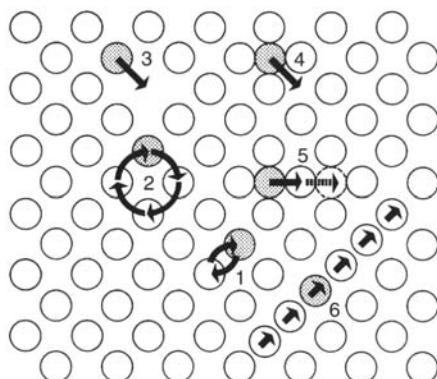
2.2.5 Interdiffusion mit intermetallischer Phasenbildung (IMP)

Interdiffusionsprozesse mit intermetallischer Phasenbildung treten nur bei Kontakten aus unterschiedlichen Materialien auf (Bimetallverbindungen) und sind anhängig von der jeweiligen Materialpaarung. Anhand des Phasendiagramms der betrachteten Materialpaarung lässt sich ableiten, ob eine lückenlose Mischbarkeit der Komponenten vorliegt, oder ob intermetallische Phasen auftreten. Die IMP besitzen meist einen deutlich höheren spezifischen elektrischen Widerstand als die reinen Metalle und sind weniger duktil, so dass die Kontakte bei Relativbewegungen leicht aufbrechen können. Die IMP-Bildung im betrachteten Anwendungsfall basiert auf Festkörperdiffusion; es erfolgt ein wechselseitiger Stofftransport zwischen den beiden Metallen. Die Grundlagen der ablaufenden Diffusionsvorgänge werden im nachfolgenden Kapitel behandelt.

2.3 Diffusion

2.3.1 Diffusionsmechanismen

Unter Diffusionsvorgängen in Festkörpern versteht man die thermisch aktivierte, makroskopisch statistische (regellose) Bewegung von diffundierenden Spezies wie Atomen, Ionen oder anderen Gitterbausteinen. Ist genügend Aktivierungsenergie verfügbar, können Platzwechselvorgänge entweder substitutionell oder interstitiell erfolgen. Substitutionelle Platzwechselvorgänge können beispielsweise über Leerstellen stattfinden, auch ein Ringtausch, ein direkter Platztausch mit Nachbaratomen sowie eine Wanderung über Crowdionen (Zwischengitteratom in einer dichtgepackten Atomreihe) sind theoretisch möglich. Eine interstitielle Diffusion über Zwischengitterplätze ist insbesondere für Einlagerungsmischkristalle bekannt, beispielsweise die Diffusion von Kohlenstoff in Eisen. Betrachtet man für alle theoretisch möglichen Varianten die zugehörigen Gesamtaktivierungsenergien, für Bildung und Wanderung, so ist die Wanderung über Leerstellen die energetisch günstigste Variante (siehe Abbildung 6, [29]).



	Wanderung, eV	Bildung, eV	Summe, eV
(1)	8,0	-	8,0
(2)	k.A.		
(3)	1,0	1	2,0
(4)	0,6	3,4	4,0
(6)	0,2	3,4	3,6

Abbildung 6: Diffusionsmechanismen (Selbstdiffusion) und ihre Aktivierungsenergien: (1) Platztausch von Nachbaratomen, (2) Ringtausch, (3) Leerstellenmechanismus, (4), (5) direkter bzw. indirekter Zwischengittermechanismus, (6) Crowdion [29]

2.3.2 Fick'sche Gesetze

Eine mathematische Beschreibung der Diffusionsvorgänge ist in den Fick'schen Gesetzen zusammengefasst. Die Dichte J des Diffusionsstromes ist definiert als Anzahl N der Teilchen, die pro Zeiteinheit t durch eine bestimmte Flächeneinheit (Einheitsquerschnitt A) fließen, definiert und ist proportional zum Konzentrationsgradienten (1. Fick'sches Gesetz):

$$J = N/(A \cdot t) = -D \cdot \partial c / \partial x \quad (4)$$

Das Minuszeichen gibt die Diffusionsrichtung an, diese erfolgt aus Bereichen höherer Konzentrationen in Bereiche niedrigerer Konzentrationen.

Der Diffusionsprozess ist nicht nur zeit- und temperaturabhängig, sondern in vielen Fällen auch ortsabhängig. Verfolgt man den Konzentrationsverlauf entlang des Diffusionsweges nach einer bestimmten Zeit, oder bestimmt man den zeitlichen Konzentrationsverlauf an einer bestimmten Stelle, erhält man das 2. Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

Der Proportionalitätsfaktor D wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet und gibt an, mit welcher Geschwindigkeit die Diffusionsprozesse bei einer bestimmten Temperatur ablaufen. Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Temperatur kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (6)$$

mit

D_0 = Frequenzfaktor [cm²/s, m²/s].

Q = Aktivierungsenergie [kJ/mol]

R = allgemeine Gaskonstante 8.314 J/mol

T = Temperatur [K]

Man unterscheidet nach der Art der diffundierenden Gitterbausteine und der Zusammensetzung der Gittermatrix zwischen Selbstdiffusion, Fremddiffusion und chemischer Diffusion. Bei der chemischen Diffusion wird unter dem Einfluss eines chemischen Potentials (Konzentrationsunterschied) der thermisch aktivierte, makroskopisch statistischen Bewegung eine Driftbewegung überlagert, die in Richtung der an den Atomen angreifenden Kraft erfolgt (Richtung des Konzentrationsgefälles). Dabei wird der chemische Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Gesamterscheinung verwendet [30].

2.3.3 Diffusion in polykristallinen Festkörpern

In polykristallinen Festkörpern können die Platzwechselvorgänge im Volumen oder entlang von Grenzflächen ablaufen; entsprechend spricht man von Volumen- bzw. Grenzflächendiffusion. Bei letzterer differenziert man wiederum zwischen äußeren (Oberflächendiffusion) und inneren Oberflächen (Diffusion an Korngrenzen, Phasengrenzen, Versetzungen). Da diese Grenzflächen stärker gestörte Bereiche darstellen bzw. die Bewegung der Atome dort weniger eingeschränkt ist, ist hier die Diffusionsgeschwindigkeit vor allem bei tieferen Temperaturen um ein Vielfaches größer als bei der Volumendiffusion [22]. In Abbildung 7 links ist am Beispiel von Silber der Diffusionskoeffizient D für einen Ein- bzw. Polykristall über die Temperatur 1/T aufgetragen. Der Anteil der Korngrenzendiffusion zum Gesamtdiffusionsstrom beim Polykristall wird bei niedrigeren Temperaturen deutlich [31],[32]. Betrachtet man für ein bestimmtes System den Einfluss unterschiedlicher Korngrößen auf die Diffusionsgeschwindigkeit, so ergibt sich eine Geradenschar mit der Steigung der Korngrenzendiffusion, mit steigenden Werten für D bei abnehmender Korngröße (Abbildung 7 rechts). Dies ist insfern nachvollziehbar, als mit abnehmender Korngröße der Anteil an zur Verfügung stehenden Diffusionspfaden zunimmt.

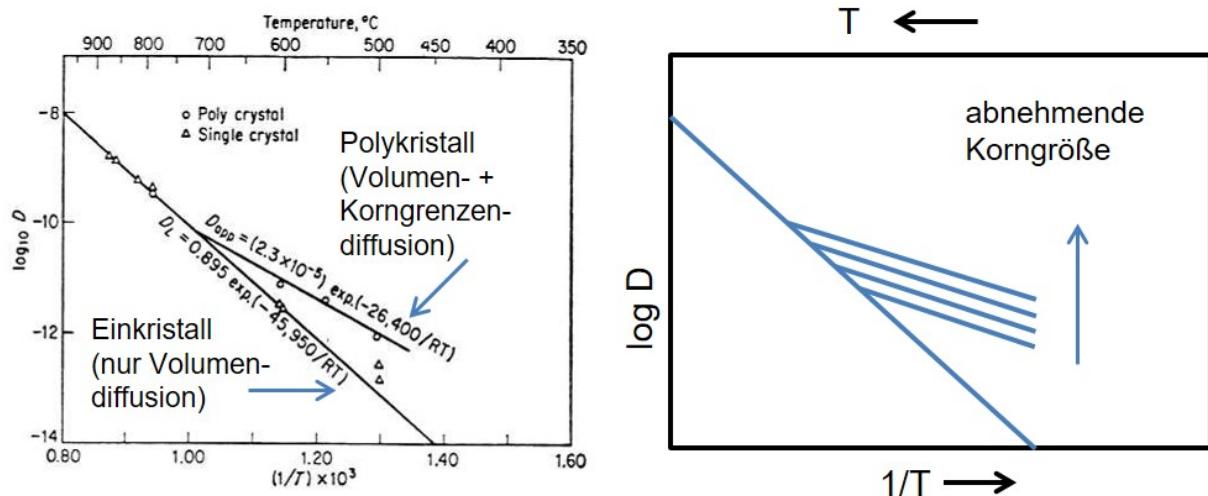


Abbildung 7: linkes Bild: Diffusionskoeffizienten für Silber in Ein- und Polykristallen [31], rechtes Bild: schematische Darstellung des Korngrößeneinflusses auf D (nach [33])

2.3.4 Diffusion mit intermetallischer Phasenbildung

Betrachtet man Diffusionsvorgänge mit IMP-Bildung, so ist das jeweilige Phasendiagramm maßgeblich für das resultierende Konzentrations-Weg-Profil bzw. für das Auftreten bestimmter Phasenbereiche.

Abbildung 8 zeigt am Beispiel eines binären Systems A-B mit 2 Randphasen α und δ sowie 2 IMP β und γ den Zusammenhang zwischen Phasendiagramm, Konzentrations-Weg-Profil und den auftretenden Phasenbereichen einer Diffusionsprobe für eine definierte Diffusions-temperatur T_D [34].

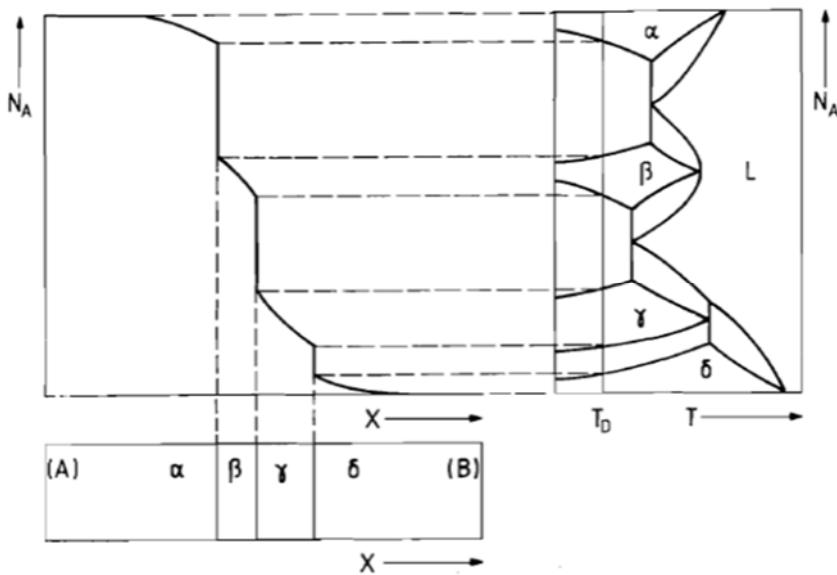


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Phasendiagramm (rechts oben), Konzentrations-Weg-Kurve (links oben) und dem Auftreten verschiedener Phasenbereiche (unten) einer Diffusionsprobe [34]

Nach einer Inkubationszeit t_{ink} für den Beginn der IMP-Bildung (Keimbildungsprozess) erfolgt das IMP-Wachstum einem exponentiellen Zeitgesetz, allgemein formuliert

$$d(t) = k_{IMP} * (t - t_{ink})^n \quad (7)$$

mit

k_{IMP} = Wachstumskonstante

t_{ink} = Inkubationszeit für Keimbildung

n = Wachstumsexponent

Je nach dominierendem Diffusionsmechanismus kann der Exponent n unterschiedliche Werte annehmen. Am bekanntesten ist das parabolische Wachstumsverhalten mit $n = 0,5$, welches vorwiegend über Volumendiffusion stattfindet. Das parabolische Wachstumsgesetz geht auf Tammann zurück, der diese Gesetzmäßigkeit aus Versuchen zur Verzunderung (Oxidation) von Metallocerflächen ableitete [35]. Gleicher folgt auch aus der Einstein-Smoluchowski-Gleichung bzw. aus der mittleren quadratischen Teilchenverschiebung [36]. Kleinere Werte von n lassen auf einen zunehmenden Anteil von Korngrenzendiffusion schließen. Ab $n = 0,3$ geht man von reiner Korngrenzendiffusion aus. Zur Bestimmung des Exponenten n eignet sich die grafische Ermittlung aus der Geradensteigung von d über t in logarithmischer Auftragung [37]-[39], zitiert in [40].

2.3.5 Einflussfaktoren auf die Diffusion

Die Geschwindigkeit, mit der Diffusionsprozesse ablaufen, hängt von mehreren Faktoren ab [41]:

- Art der diffundierenden Atome
- Temperatur
- Konzentrationsgradienten
- Kristallstruktur
- Korngröße
- Verunreinigungen, Legierungselemente, Leerstellen, Versetzungen
- Kaltverformung

Die größten Einflussfaktoren stellen die Temperatur und die Art der diffundierenden Spezies dar. Betrachtet man Systeme mit stark unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der beteiligten Partner, so kann es infolge des Kirkendall-Effekts zu Porenbildung auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente kommen aufgrund des entgegengesetzt stattfindenden Leerstellenstroms. Liegt ein äußerer Druck an wie beispielsweise in verschraubten Stromschienen, so kann die Porenbildung unterdrückt werden. So kommt einerseits zwar die Diffusion nicht zum Stillstand, andererseits wird dadurch die Gefahr verringert, die elektrische Kontaktierung ganz oder teilweise zu verlieren.

2.4 Intermetallische Phasen

2.4.1 Definition und Arten von intermetallischen Phasen IMP

Bei vielen in der Elektrotechnik vorkommenden binären Materialkombinationen existiert keine lückenlose Mischbarkeit der Einzelkomponenten, sondern man beobachtet im Zustandsdiagramme das Auftreten einer oder mehrerer IMP. Charakteristisch für IMP sind ihre wertigkeitsfremde Zusammensetzung sowie ihre endlichen Homogenitätsbereiche. Das Auftreten von IMP in einem binären System kann verschiedene Ursachen haben und wird nachstehend näher erläutert [29]. Je nach zugrundeliegenden Charakteristika wie Valenzelektronenkonzentration, Elektronegativität, Atomradien, Kristallaufbau unterscheidet man neben anderen folgende Arten von IMP:

- Hume-Rothery-Phasen sind Phasen maximaler Elektronendichte, deren Stabilität von der Valenzelektronenkonzentration abhängt (siehe separates Unterkapitel)
- Zintl-Phasen sind wertigkeitsbestimmte Phasen; die beteiligten Komponenten weisen große Elektronegativitätsunterschiede auf, die Verbindungen besitzen ionogene Anteile und sind streng stöchiometrisch zusammengesetzt
- Laves-Phasen sind Phasen hoher Raumerfüllung; kennzeichnend sind hohe Koordinationszahlen, Atomradienverhältnisse von meist $\sqrt[3]{2}$ (1,225), sehr geringe Duktilität und hohe elektrische Leitfähigkeit
- Geordnete Substitutionsmischkristalle treten bei manchen Systemen (z.B. Au-Cu) bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen und Temperaturen auf; bei sehr langsamer Abkühlung ordnen sich die Komponenten auf bestimmten Plätzen im Kristallgitter an und bilden ein Übergitter; im Vergleich zur ansonsten statistischen Anordnung weisen Ordnungsphasen geringere Duktilität und höhere elektrische Leitfähigkeit auf

Ob und in welchem Löslichkeitsbereich eine IMP in einem binären System auftreten kann, ergibt sich aus der Lage ihrer freien Enthalpiekurve mittels Tangentenkonstruktion [29].

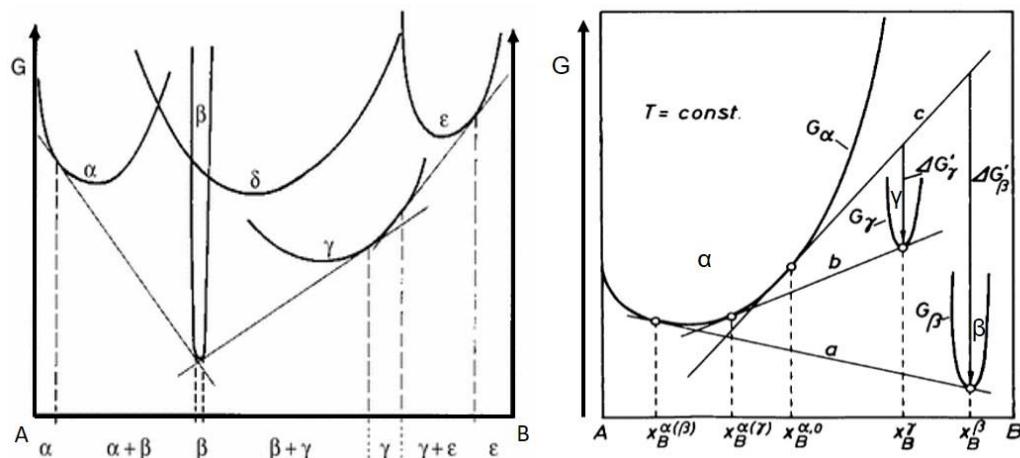


Abbildung 9: Lage der freien Enthalpiekurven und Tangentenkonstruktionen; links: für die IMP α , β , γ , δ und ϵ eines Systems A-B [29]; rechts: für die stabile Ausgangsphase und die beiden möglichen weiteren Phasen β (stabile Endphase) und γ (metastabile Phase) [42]

Am Beispiel eines binären Systems A-B in Abbildung 9 links können theoretisch die IMP α , β , γ , δ und ϵ vorkommen. Nach Anlegen der Tangenten ist ersichtlich, dass α , γ und ϵ jeweils nicht in der stabilsten bzw. stöchiometrischen Zusammensetzung auftreten und sich δ überhaupt nicht bildet [29]. In der Praxis existieren jedoch in manchen Systemen auch Phasen, die in einem stabilen Gleichgewicht nicht vorliegen würden (wie beispielsweise δ in Abbildung 9 links), sogenannte metastabile Phasen. Im Beispiel in Abbildung 9 rechts [42] kann

die γ -Phase nicht stabil vorliegen, da im Vergleich der freie Enthalpiegewinn für die Bildung der β -Phase deutlich höher liegt. Neben dem Enthalpiegewinn für die Phasenbildung ist für die energetische Bilanzierung auch der für die Keimbildung aufzubringende Grenzflächenenthalpie zu berücksichtigen. Letztere ist unter anderem abhängig von der Strukturdifferenz der aneinander grenzenden Phasen bzw. bei zwei festen Phasen auch von der Orientierungsdifferenz an der gemeinsamen Grenze sowie von der Lage der Phasengrenze. Darüber hinaus können die für die Keimbildung aufzubringenden Gitterverzerrungen einen erheblichen Enthalpieaufwand zur Folge haben. Sind also beispielsweise aus dem Beispiel in Abbildung 9 rechts die Phasen α und γ enger strukturell verwandt als α und β und wird dadurch der Aufwand an Grenzflächen- und Verzerrungsenergie für die Keimbildung sehr viel geringer, kann eine Keimbildung von γ schneller eintreten als die der thermodynamisch stabileren Phase β . Die so entstandene metastabile Phase kann bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunkts prinzipiell sehr lange existieren, ohne in die stabile Phase überzugehen. Ein bekanntes Beispiel ist die metastabile Phase Zementit Fe_3C aus dem Fe-C-System, welche erst nach sehr langen Glühzeiten bei hohen Temperaturen in Grafit und Eisen zerfällt [22].

2.4.2 Hume-Rothery-Phasen

Gemäß der Untersuchungen von Hume-Rothery existieren zahlreiche IMP zwischen Legierungspartnern ungleicher Valenz A-B, bei denen beginnend bei der reinen Komponente A mit der kleineren Wertigkeit immer bestimmte Phasenfolgen α , β , ..., η auftreten. Dabei weisen die Phasen in verschiedenen Systemen immer dieselbe Abfolge von Gitterstrukturen auf (kfz, krz, kubisch komplex, hdp), wobei die Existenzbereiche der jeweiligen Phasen von den beteiligten Partnern abhängig sind. Im System Kupfer-Zink beispielsweise liegt die nachstehende Phasenfolge vor [29]:

Tabelle 1: Phasenfolge im System Kupfer-Zink [29]

Phase	Zusammen-setzung	Struk-tur	Struk-turtyp	VEK	Bemerkungen
α	Cu-MK	kfz	Cu	bis 1,4	
β β'	CuZn	krz	W	1,5 (21/14)	beim Abkühlen meist Bildung geordneter β'
γ	Cu_5Zn_8	kubisch		1,615 (21/13)	Elementarzelle EZ mit 52 Atomen
δ		kubisch			EZ mit 52 Atomen, meist nur bei hohen T
ζ	tritt nicht auf	kubisch	β -Mn	1,5 (21/14)	
ϵ	CuZn_3	hdp	Mg	1,75 (21/12)	
η	Zn-MK	hdp		bis 2,0	

Die Stabilität der Phasen ist vorwiegend von der Valenzelektronenkonzentration (VEK) abhängig, die sich wie folgt berechnen lässt:

$$\text{VEK} = C_A * N_{VA} + (1 - C_A) * N_{VB} \quad (8)$$

mit

C_A, C_B = Konzentration Komponente A, B (mit $C_A + C_B = 1$)

N_{VA}, N_{VB} = Anzahl Valenzelektronen in Komponente A, B⁴

Unter Wertigkeit ist hier die Anzahl der Valenzelektronen zu verstehen, die abgegeben werden können. Gemäß dem Pauli-Prinzip müssen Elektronen, die zu einer Legierung hinzukommen, höherenergetische Zustände einnehmen. Wird eine gewisse kritische VEK erreicht, nimmt die Energie zur Aufnahme weiterer Elektronen stark zu. Diese kritische Elektronendichte ist von der Kristallstruktur abhängig und steigt von kfz- über krz- zur hdp-Struktur. Dies erklärt die für verschiedene binäre Systeme analoge strukturelle IMP-Abfolge bei zunehmendem Legierungsanteil von Komponente B.

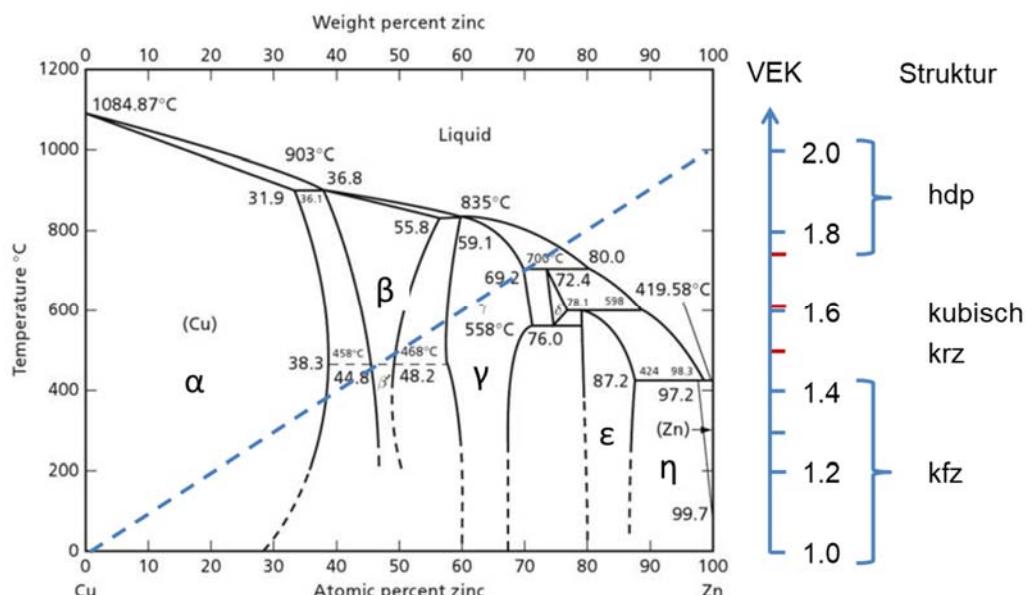


Abbildung 10: Phasendiagramm Kupfer-Zink mit Zusammenhängen zwischen Zusammensetzung, Valenzelektronenkonzentration und Gitterstruktur [43]

Beim Vergleich verschiedener Hume-Rothery-Systeme können neben der VEK der gebildeten IMP auch Unterschiede hinsichtlich Atomgröße und Elektronegativität eine Rolle spielen. Differieren die Atomradien um 15% oder mehr, so wird die α -Phase bereits bei geringen B-Zusätzen instabil.

Elektronegativitätsunterschiede der beteiligten Partner hingegen wirken sich eher stabilisierend aus, da die Verbindungen neben dem metallischen Charakter auch ionogene Anteile aufweisen.

⁴ folgende Wertigkeiten werden eingesetzt: 0 (Null) für Pt-Metalle, Fe, Co und Ni, 1 für Ag, Cu und Au; 2 für Zn, Cd; 3 für In, Bi, Al; 4 für Sn.

2.4.3 System Silber-Zinn

Das Phasendiagramm in Abbildung 11 zeigt, dass im System Silber-Zinn generell nur zwei IMP entstehen, die auch bei Temperaturen kleiner 200°C auftreten. Es handelt sich um die $\text{Ag}_3\text{Sn}(\epsilon)$ - und die $\text{Ag}_4\text{Sn}(\zeta)$ -Phase.

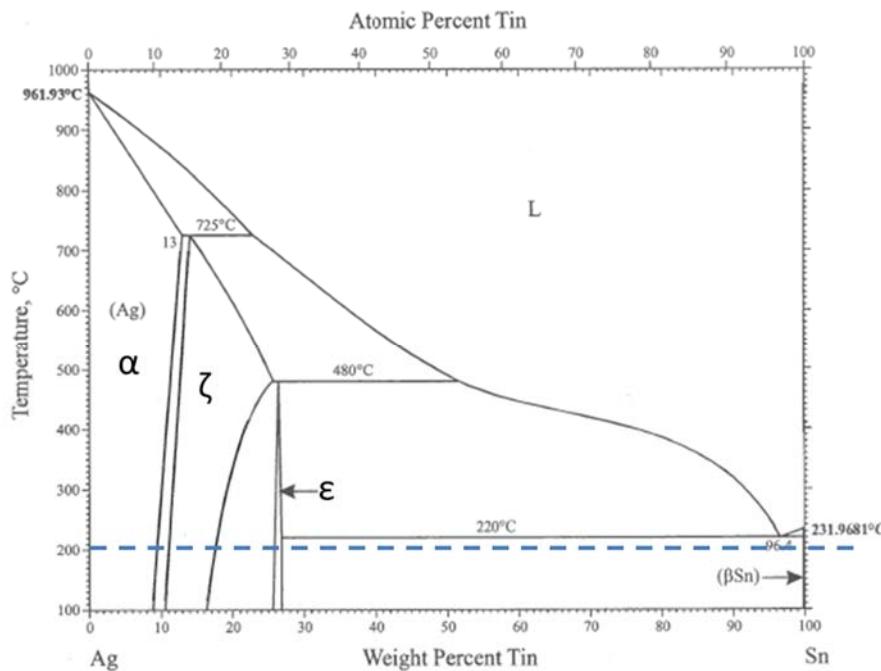


Abbildung 11: Phasendiagramm Silber-Zinn [44]

In Tabelle 2 sind die Homogenitätsbereiche sowie einige aus der Literatur bekannten Eigenschaften der IMP zusammengefasst.

Tabelle 2: Homogenitätsbereiche und physikalische Eigenschaften der Phasen im System Ag-Sn [44]-[53]

Eigenschaft	Sn	Ag	Ag_3Sn	Ag_4Sn
Homogenitätsbereich bei niedrigen T, at% Sn	100	0-8,2	23,7-25,2	9,6-15,2
Homogenitätsbereich bei niedrigen T, wt% Sn	100	0-9	25,5-27,0	10,5-16,5
Pearson Symbol	tl4	cF4	oP8	hP2
Raumgruppe	I41/amd	Fm3m	Pmmn	P63/mmc
Strukturtyp	β -Sn	Cu	Cu_3Ti (geordnet)	hdp-Mg (statisch verteilt)
Dichte ρ, g/cm³	11,3	10,5	9,63	
Spezifischer elektrischer Widerstand ρ_{20}, $\mu\Omega\text{cm}$	12	1,65	15-25 (abhängig von T beim Aushärteten)	
Temperaturbeiwert α, K⁻¹	0,0045	0,004		
Thermische Leitfähigkeit λ, W/mK	64	418	44,84	
Härte	4 HB	25 HB	138 HK	
E-Modul, GPa	40	75	78,9 77,06	
Schmelztemperatur T_m, °C	232	960	480	724

2.4.4 System Nickel-Zinn

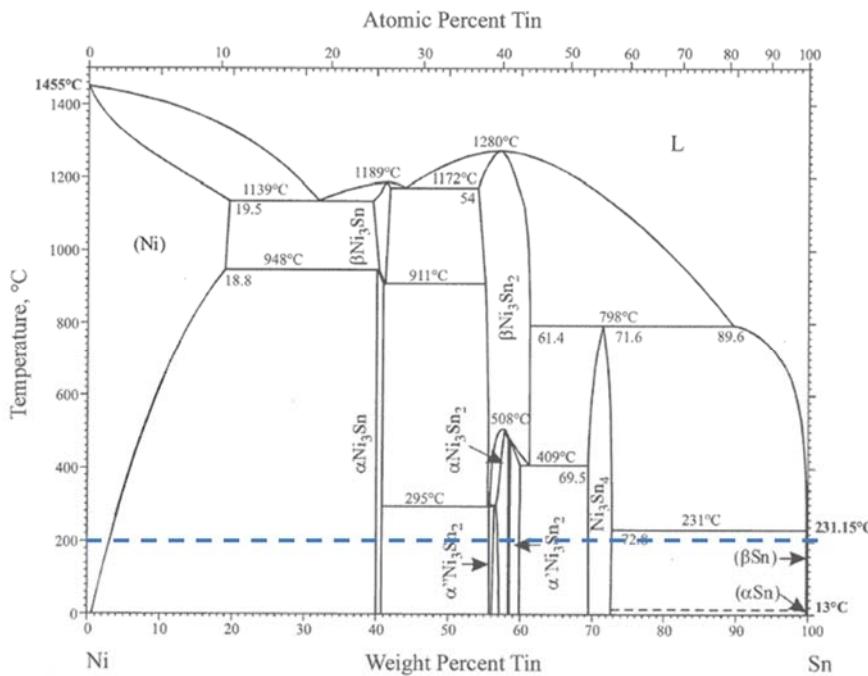


Abbildung 12: Phasendiagramm Nickel-Zinn [54]

Aus dem Ni-Sn-Phasendiagramm in Abbildung 12 ist ersichtlich, dass bei Temperaturen $\leq 200^\circ\text{C}$ folgende IMP auftreten können: Ni_3Sn (α), Ni_3Sn_2 (α''), Ni_3Sn_2 (α') und Ni_3Sn_4 . Die Homogenitätsbereiche der IMP bei niedrigen Temperaturen zusammen mit einigen strukturellen Angaben sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Homogenitätsbereiche und physikalische Eigenschaften der Phasen im System Ni-Sn [54]-[63]

Eigenschaft	Sn	Ni	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	Ni_3Sn_4
Homogenitätsbereich bei niedrigen T, at% Sn	100	0-1,5	24,9-25,6 38,3-39,0	41,2-41,7 55,7-56,4 (α'')	53,0-53,7 69,5-72,8
Homogenitätsbereich bei niedrigen T, wt% Sn	100	0-3,0	40-40,9	58,6-60,1 (α')	
Pearson Symbol	tl4	cF4	hP8		mC14
Raumgruppe	I41/amd	Fm3m	P63mmc	Cmcm	C2/m
Strukturtyp	$\beta\text{-Sn}$	Cu	Ni_3Sn		
Dichte δ, g/cm³	11,3	8,8	-	9,10	8,64 8,65
Spezifischer elektrischer Widerstand ρ_{20}, $\mu\Omega\text{cm}$	12	8	-	-	28,5
Temperaturbeiwert α, K⁻¹	0,0045	0,005	-	-	-
Thermische Leitfähigkeit λ, W/mK	64	70	-	-	19,6
Härte	4 HB	70 HB	-	-	365 kg/mm ² (HV) 514 (HK) 6,3 GPa
E-Modul, GPa	40	210	-	-	133,3

Eigenschaft	Sn	Ni	Ni_3Sn	Ni_3Sn_2	Ni_3Sn_4
					145,8 140,3 119...152
Schmelztemperatur T_m, °C	231	1455	911	295 508	798

2.5 Elektrochemische Abscheidung

Im Rahmen der Arbeit wurden die gezielt herzustellenden IMP überwiegend mittels elektrochemischer Verfahren dargestellt⁵. Dazu wurden Doppelagen aus den Einzelkomponenten abgeschieden, also Silber und Zinn beziehungsweise Nickel und Zinn. Die Abscheidung dieser Schichten erfolgte aus einem Eigenansatz (Nickel) bzw. aus kommerziellen Elektrolyten (Zinn und Silber).

2.5.1 Prinzip der elektrochemischen Abscheidung

Bei der elektrochemischen Abscheidung wird die zu beschichtende, elektrisch leitfähige Probe in eine Lösung (Elektrolyt) getaucht, die gelöste Metallionen des abzuscheidenden Metalls enthält. Diese Probe stellt die Kathode dar, auf deren Oberfläche die Reduktion der Metallionen zum Metall stattfindet. Die mit der Kathode leitend verbundene Gegenelektrode (Anode) besteht entweder aus dem Beschichtungsmetall (lösliche Anode) oder aus einem inerten Material (unlösliche Anode). Im Falle löslicher Anoden wird das Anodenmetall oxidiert, bei unlöslichen Anoden werden Elektrolytbestandteile (meist Wasser) oxidiert. Die elektrochemische Abscheidung kann auf zwei Arten durchgeführt werden, entweder galvanostatisch oder potentiostatisch. Im ersten Fall wird ein äußerer Strom angelegt, der über die gesamte Abscheidezeit konstant bleibt. Ist stets eine ausreichende Menge der abzuscheidenden Spezies an der Kathodenoberfläche vorhanden, bleibt die Abscheidegeschwindigkeit über die Zeit konstant. Bei der potentiostatischen Abscheidung wird eine Sollspannung zwischen Kathode und einer Referenzelektrode vorgegeben und der zugehörige Strom stellt sich ein. Für technische Anwendungen bzw. bei Verwendung eines kommerziellen Elektrolyten wird in den meisten Fällen die galvanostatische Abscheidung angewendet [64].

2.5.2 Faraday'sche Gesetze

Die Vorgänge bei der elektrochemischen Abscheidung sind mit einem Stoffumsatz n verbunden, welcher proportional zur geflossenen Ladungsmenge Q ist (1. Faraday'sches Gesetz):

$$n \sim Q \quad (9)$$

$$Q = I \cdot t$$

$$n \sim I \cdot t$$

Die zugehörige Proportionalitätskonstante F ist die Faraday-Konstante, ermittelt vom Namensgeber Michael Faraday, indem er die zur Abscheidung von 1 Mol Silber benötigte Ladungsmenge von 96485 C/mol experimentell bestimmte. Die Faraday Konstante gibt also die zur Abscheidung eines Mols eines einwertigen Stoffes (wie Silber) benötigte Ladungsmenge an und setzt sich aus der Elementarladung e ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C) und der Avogadro-Konstante N_A ($6.02214076 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$) zusammen:

$$F = Q_1 / \text{mol} = e \cdot N_A \quad (10)$$

⁵ Zu Referenzzwecken wurden auch Proben ganz oder teilweise mittels Sputterverfahren hergestellt (siehe Kapitel „Herstellung von IMP-Proben auf inerten Glassubstraten“)

Die Berücksichtigung von Stoffen beliebiger Wertigkeiten (z) erfolgt im 2. Faraday'schen Gesetz, wonach die durch eine Ladungsmenge Q abgeschiedene Masse m eines Stoffes proportional zur Atommasse M und umgekehrt proportional zur Wertigkeit z ist [64]-[66]:

$$Q = n * z * F \quad (11)$$

$$n = Q / (z * F) = I * t / (z * F)$$

$$m = M * n = M * I * t / (z * F)$$

Aus der letzten Gleichung kann für einen bestimmten Stoff entnommen werden, welche Masse während einer bestimmten Elektrolysedauer und einem bestimmten Strom abgeschieden wird. Stellt man nach der Zeit t um, lässt sich die benötigte Zeit zur Abscheidung einer bestimmten Masse bestimmen. Da häufig nicht Massen, sondern Schichtdicken maßgeblich sind, kann unter Berücksichtigung der jeweiligen Dichte ρ des betrachteten Stoffes und der Oberfläche A der zu beschichtenden Probe die Schichtdicke d bzw. die für eine bestimmte Schichtdicke erforderliche Abscheidezeit t ermittelt werden.

$$\rho = m / V$$

$$V = A * d$$

$$m = \rho / (A * d)$$

$$d = m / (\rho * A)$$

$$d = M * I * t / (z * F * \rho * A) \quad (12)$$

Diese Berechnungen gelten jedoch nur, wenn die Stromausbeute η bei 100% liegt, das heißt, wenn der geflossene Strom zu 100% für die kathodische Metallabscheidung (bzw. anodische Metallauflösung) verbraucht wird [64]. Liegt die Stromausbeute unter 100%, finden (meist unerwünschte) Nebenreaktionen statt wie beispielsweise die Mitabscheidung von Wasserstoff.

Die Stromausbeute η ist also der prozentuale Anteil des Gesamtstroms zu sehen für die Metallabscheidung:

$$\eta = 100\% * m_{\text{prakt}} / m_{\text{theor}} \quad (13)$$

Berücksichtigt man die Stromausbeute in Gleichung 9, erhält man

$$d = M * I * t * \eta / (z * F * \rho * A) \quad (14)$$

2.5.3 Elektrokristallisation

Bei der Elektrokristallisation laufen auf der Substratoberfläche (Kathode) Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse ab (Abbildung 13). Dazu ist es erforderlich, dass die Metallionen aus dem Elektrolyten über Konvektion, Migration und Diffusion zur elektrochemischen (Nernst'schen) Doppelschicht an der Grenzfläche Elektrolyt / Kathode gelangen. Beim Übergang durch die Helmholtz'sche Doppelschicht, die kondensatorähnlich aufgebaut ist, streifen die Metallionen ihre Hydrathülle ab und werden schließlich entladen. Nach dieser Durchtrittsreaktion können die reduzierten Metallionen über die Bildung sogenannter ad-Atome in das Kristallgitter eingebaut werden. Dies kann unmittelbar an der Durchtrittsstelle erfolgen – sofern dort eine Aktiv- oder Wachstumsstelle vorliegt – ansonsten erfolgt der Einbau nach entsprechender Oberflächendiffusion an einer Wachstumsstelle. Das diffundierende ad-Atom muss unmittelbar vor dem Einbau in das Kristallgitter den Adsorptionsfilm auf der Kathode bzw. Sorbate wie adsorbierte Wassermoleküle oder grenzflächenaktive Inhibitoren verdrängen. Der Prozess der Keimbildung kann auf vier Arten erfolgen mit zunehmender Keimbildungsarbeit: als null-, ein-, zwei- oder dreidimensionale Keimbildung. Als Keim wird hierbei eine Ansammlung von ad-Atomen bezeichnet, der unter Abnahme der freien Enthalpie weitere Atome aufnehmen kann. Als nulldimensionale Keime sind ad-Atome zu verstehen, die sich an einer Aktivstelle auf der Oberfläche anlagern. Eindimensionale Keime bestehen aus ad-Atomen, die an monoatomare Stufen angelagert sind. Bei zweidimensionalen Keimen sind die Atome flächig angeordnet, wobei ein gewisser Orientierungszusammenhang mit dem Substrat besteht (Epitaxie). Dreidimensionale Keime schließlich stellen räumliche Aggregate von ad-Atomen dar ohne Bezug zur Substratoorientierung [65],[66].

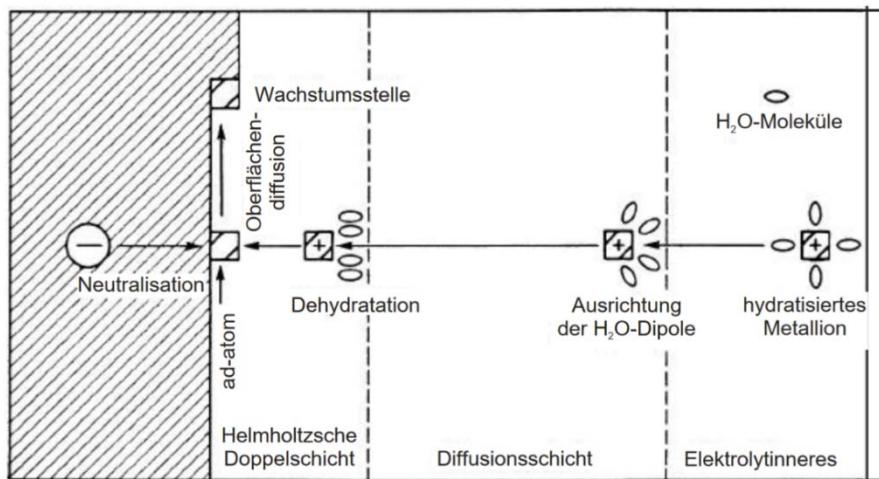


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der elektrochemischen Metallabscheidung [64]

2.5.4 Elektrodenpotential und Polarisation⁶

2.5.4.1 Nernst'sche Gleichung

Das Gleichgewichtspotential einer Elektrode ist von der Aktivität der an der Reaktion beteiligten Ionen abhängig und wird durch die Nernst'sche Gleichung wiedergegeben [64],[66]:

$$E_0 = E^0 + R * T / (z * F) * \ln (a_{ox} / a_{red}) \quad (15)$$

Hierbei ist E^0 das Normalpotential, R die allgemeine Gaskonstante ($8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T die Temperatur in Kelvin, z die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faradaykonstante und a_{ox} bzw. a_{red} die Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies.

In der Praxis unterscheiden sich die Werte zwischen der theoretischen Zersetzungsspannung und der praktisch aufzubringenden Spannung zur Realisierung der elektrochemischen Abscheidung (Stromfluss) meist. Diese Differenz wird als Polarisation η (Überspannung) verstanden und stellt praktisch eine Art Aktivierungsenergie für den Ablauf des elektrochemischen Prozesses dar. Die Gesamtpolarisation kann als Summe aller den elektrochemischen Prozess hemmenden Vorgänge verstanden werden und setzt sich aus folgenden Teilprozessen zusammen [64].

$$\eta = E - E_0 = \eta_D + \eta_R + \eta_{Diff} + \eta_K + \eta_W \quad (16)$$

mit

- η_D : Durchtrittspolarisation → Hemmung der Elektroden-Redoxreaktion beim Phasenübergang flüssig-fest
- η_R : Konzentrationspolarisation → Konzentrationsunterschiede zwischen Elektrode und mittlerer Elektrolytzusammensetzung durch Hemmungen bei Transportvorgängen, zusammengesetzt aus Reaktionspolarisation η_R (vor- und nachgelagerte Reaktionen wie Austritt aus dem Komplex, Abstreifen der Hydrathülle) und Diffusionspolarisation η_{Diff} (durch An- und Abtransport der Ionen zur/von der Elektrodenoberfläche)
- η_K : Kristallisationspolarisation → Aktivierungsenergie zum Einbau der Atome in das Kristallgitter)
- η_W : Widerstandspolarisation → Ohm'sche Widerstände im gesamten System

Der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung und der Abscheidebedingungen auf die Polarisationsneigung und das entstehende Gefüge ist in Abbildung 14 zusammengefasst [67].

⁶ Die Begriffe Polarisation und Überspannung werden in der Literatur häufig gleichwertig verwendet. Streng genommen bezeichnet die Polarisation die Differenz zwischen dem Potential der Versuchselektrode bei Stromfluss und im stromlosen Zustand (Ruhepotential). Bei der Überspannung als Sonderfall wird die Differenz zwischen dem Potential bei Stromfluss und dem Gleichgewichtspotential (reversibler Stromfluss) betrachtet. [72]

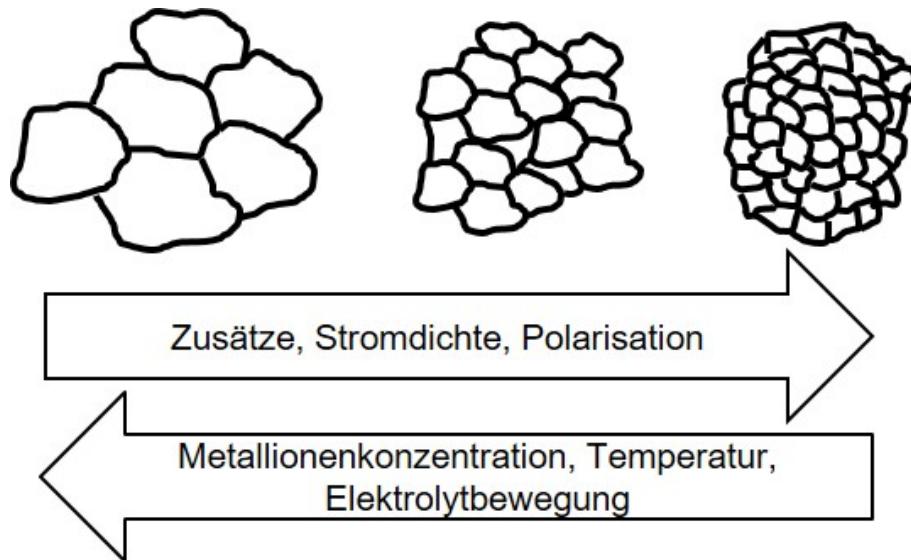


Abbildung 14: Einflussgrößen auf Polarisationsneigung und entstehendes Gefüge [67]

2.5.4.2 Inhibition

Als Inhibition wird nach [68] die Hemmung der Metallreduktion bzw. die Erhöhung der kathodischen Polarisation durch adsorbierte und / oder elektrostatisch angezogene Substanzen auf der Elektrodenoberfläche definiert. Im Gegensatz zu Passivschichten belegen Inhibitoren nicht die gesamte Oberfläche und sind auch nicht statistisch verteilt, sondern bevorzugen aktive Wachstumsstellen. Als Inhibitoren können im Prinzip alle Bestandteile des Elektrolyten fungieren, also Kationen, Anionen, Lösungsmitteldipole, Verunreinigungen, Additive und während der Elektrolyse entstehende Reaktionsprodukte. Die Inhibitorempfindlichkeit verschiedener Metalle kann stark variieren. Werden dem Elektrolyten Additive wie Glanzzusätze, Netzmittel oder Einebner zugegeben, können die kinetischen Bedingungen des Keimbildungsprozesses und somit auch des Wachstumsverhaltens beeinflusst werden.

2.5.5 Stromdichteverteilung

In den meisten Anwendungsfällen ist eine möglichst homogene Schichtdickenverteilung auf der Probenoberfläche erwünscht. Maßgeblich hierfür ist die Stromdichteverteilung, die man wiederum in primäre, sekundäre und tertiäre Stromdichteverteilung unterteilen kann [64],[65]. Für die primäre Stromdichteverteilung (Verteilung der Feldlinien) sind ausschließlich geometrische Faktoren maßgeblich, wie z.B. die Positionierung von Kathode und Anode(n), die Kathoden- und Anodenform oder die Geometrie des Abscheidebehälters. Einige Beispiele sind in Abbildung 15 dargestellt.

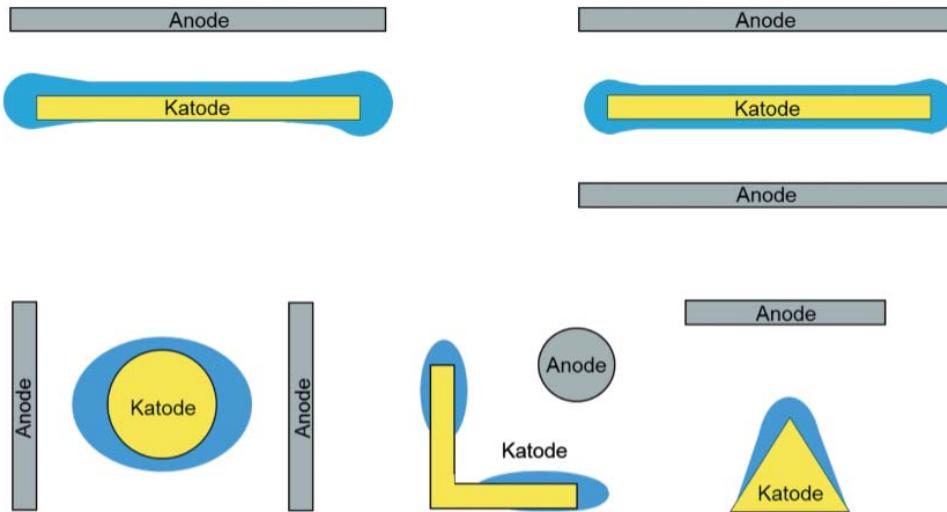


Abbildung 15: Schichtdickenverteilung (blau) auf der Kathode (gelb) als Funktion der primären Stromdichteverteilung [69]

Die sekundäre Stromdichteverteilung ergibt sich aus dem Zusammenwirken zwischen der primären Stromdichteverteilung und den elektrochemischen Eigenschaften, speziell der Polarisationsneigung, eines Elektrolyten. Die Fähigkeit, eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung über die Probenoberfläche zu erzielen, wird als (Makro-)Streufähigkeit bezeichnet und wird durch eine hohe Polarisation bei der Abscheidung begünstigt. Tendenziell führen höhere Komplexbildnergehalte und höhere Stromdichten zu einer Erhöhung der Polarisation; steigende Temperatur und Relativbewegung führen zu einer Verminderung der Polarisation [64].

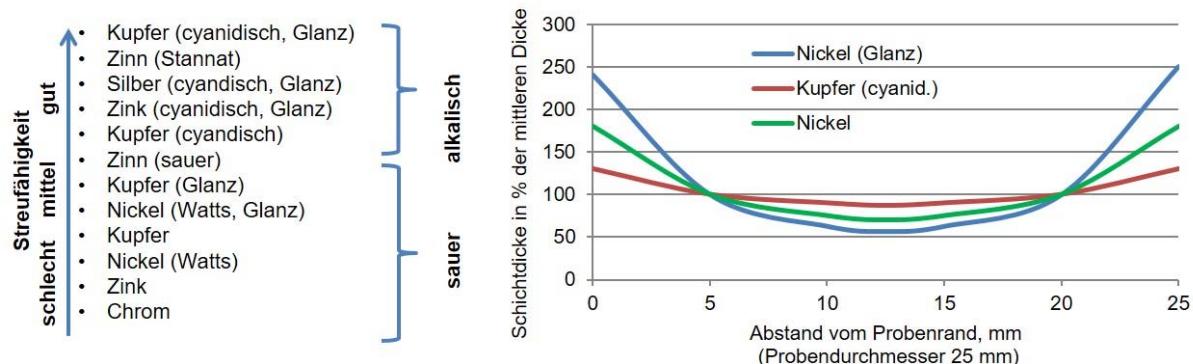


Abbildung 16: linke Seite: Streufähigkeit unterschiedlicher Elektrolyte nach Mohler bzw. Raub in [64], rechte Seite: Niederschlagsverteilung auf einer Kreisfläche mit 25 mm Durchmesser [64]

Generell zeichnen sich komplexbildner- und glanzbildnerhaltige Elektrolyte durch eine gute Streufähigkeit aus [66]. Die tertiäre Stromdichteverteilung schließlich hängt neben den o.g. Einflussfaktoren von Konzentrations- und Dichteunterschieden ab und ist somit eine stofftransportabhängige Größe. Sie wird auch als Mikrostreufähigkeit eines Elektrolyten bezeichnet.

2.5.6 Wachstumsformen elektrochemisch abgeschiedener Schichten

Elektrochemisch abgeschiedene Schichten lassen sich in verschiedene Wachstumsformen einteilen. Eine grundlegende Systematisierung in Abhängigkeit vom Inhibitionsgrad wurde von Fischer [68] vorgenommen. Gemäß Liebscher [71] und Kanani [66] kann die Unterteilung auch in Abhängigkeit der (messbaren) Gesamtpolarisation vorgenommen werden, stellvertretend für die Kristallisationspolarisation η_K . Maßgeblich ist hier der Vorgang der Keimbildung bei der Elektrokristallisation, deren Geschwindigkeit wiederum von der Kristallisationspolarisation abhängt. Die verschiedenen Wachstumsformen werden nachstehend kurz erläutert.

2.5.6.1 Feldorientierter Isolationstyp (FI)

Dieser Wachstumstyp tritt bei sehr geringer Polarisation (<10 mV) auf. Es werden nur eindimensionale Keime gebildet, die in Form isolierter Kristallite entlang der elektrischen Feldlinien wachsen, teilweise mit dendritischen Verzweigungen. Diese Abscheidungen dieses Wachstumstyps treten häufig bei niedrig schmelzenden Metallen wie Zinn oder Blei ohne entsprechende Additive auf und sind technisch unbrauchbar.

2.5.6.2 Basisorientierter Reproduktionstyp (BR)

Bei Polarisationen zwischen 10-100 mV kann neben der eindimensionalen auch eine zweidimensionale Keimbildung stattfinden, was ein flächiges Wachstum gestattet. Häufig tritt dieser Wachstumstyp auf, wenn Substrat- und Schichtwerkstoff ähnliche Kristallgitter besitzen. Das Kristallitwachstum der Schicht findet dann als fortgesetztes Wachstum der Kristallite des Basismaterials statt, weshalb die Schicht häufig substratähnliche Eigenschaften und eine hohe Haftfestigkeit aufweist.

2.5.6.3 Feldorientierter Texturtyp (FT)

Zwischen 100-150 mV beginnt die Ausbildung dreidimensionaler Keime, deren Orientierung dem elektrischen Feld folgt. Bedingt durch die hohe Anisotropie der Kristallite und die Einlagerung von Fremdstoffen weisen die abgeschiedenen Schichten hohe Eigenspannungen auf und sind für technische Anwendungen nur bedingt geeignet. Dieser Wachstumstyp tritt häufig bei der Abscheidung aus zusatzfreien Elektrolyten auf.

2.5.6.4 Zwillings-Übergangstyp (Z)

Der Zwillings-Übergangstyp stellt eine Mischform aus BR- und FT-Typ dar und tritt bei ausreichend hohen Polarisationen für die Bildung zweidimensionaler Kristallkeime in Zwillingslage auf. Die plastische Verformbarkeit der Schichten ist oft eingeschränkt.

2.5.6.5 Unorientierter Dispersionstyp (UD)

Bei sehr hoher Polarisation >200 mV werden sehr kleine Keime gebildet, die unorientiert aufwachsen. Die Eigenschaften der Schichten können hart, verschleißfest und glänzend sein, wodurch sie technisch vielseitig einsetzbar sind.

Vergleicht man verschiedene Metalle und deren auftretende Wachstumsformen aus unterschiedlichen Elektrolytsystemen (z.B. aus einfachen oder komplexen Ionen, mit und ohne Zusatz von Inhibitoren), gelangt man zu folgender Systematik: Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt weisen eine geringe Inhibitorempfindlichkeit auf und kristallisieren vorwiegend im FI-Typ bzw. bei starker Inhibition im BR-Typ. Beispiele hierfür sind Zinn (Sn), Bismut (Bi) oder Blei (Pb). Mit steigendem Schmelzpunkt bzw. zunehmender Inhibitorempfindlichkeit treten der BR-Typ und der FT-Typ stärker hervor. Als Metalle mit mittlerer Inhibitorempfindlichkeit sind Zink (Zn), Silber (Ag) und Antimon (Sb) zu nennen. Bei hohem Schmelzpunkt

liegt eine hohe Inhibitorempfindlichkeit vor. Bei hoher Inhibition erscheint der FT- bzw. UD-Typ, wie zum Beispiel bei Kupfer (Cu), Nickel (Ni) oder Eisen (Fe). Zur Veranschaulichung siehe Tabelle 4 und Abbildung 17.

Struktur	Metall	Wachstumsformen				Schmelztemp., K
		einfache Ionen	komplexe Ionen	einfache Ionen + Inhibitor	komplexe Ionen + Inhibitor	
tetr.	Sn	FI	(FI) BR	(FI) BR	BR	505
hdp	Zn	(FI) BR	(BR) FT	FT	FT (UD)	692
kfz	Ag	FI (BR)	FT (UD)	BR (FT)	(FT) UD	1234
kfz	Cu	BR (FT)	(FT) UD	FT (UD)	FT (UD)	1356
kfz	Ni	(BR) FT	-	FT, UD	-	1726
krz	Fe	(BR) FT	-	FT, UD	-	1803

Tabelle 4: Wachstumsformen von Schichten aus wässrigen Elektrolyten nach [68]

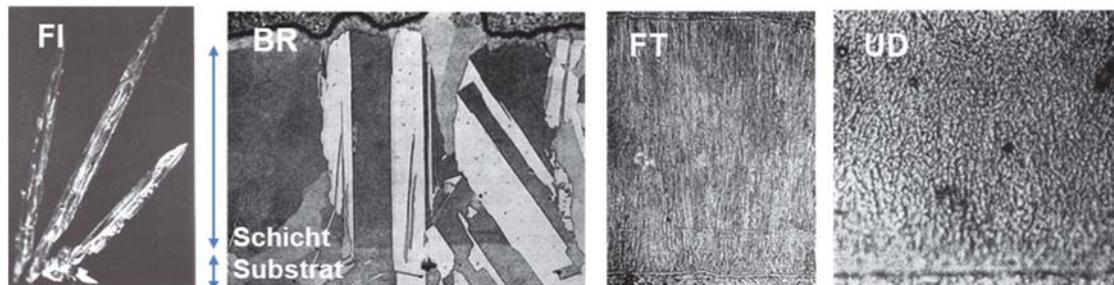


Abbildung 17: Wachstumstypen elektrochemisch abgeschiedener Schichten nach [68]

In den nach dem Autor benannten gleichnamigen Winand-Diagrammen sind die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Gefügetypen nach Fischer in Abhängigkeit vom Inhibitionsgrad und dem Quotienten aus Stromdichte und Metallionenkonzentration aufgetragen (vereinfachte Darstellung siehe Abbildung 18, [73]).

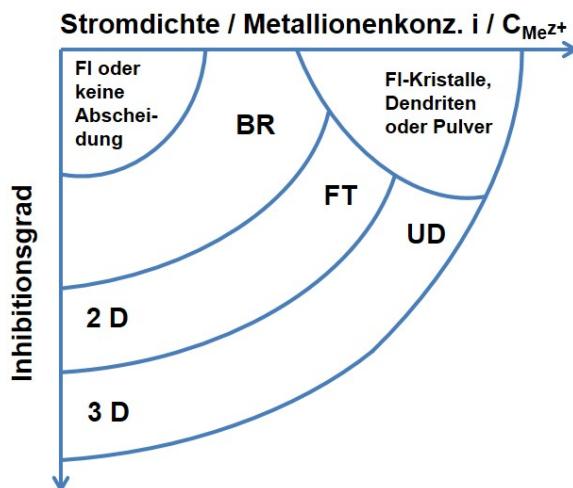


Abbildung 18: Schematische, vereinfachte Darstellung der Wachstumsformen galvanischer polykristalliner Schichten in Abhängigkeit vom Inhibitionsgrad und dem Quotienten aus Stromdichte und Metallionenkonzentration nach [73]

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Geräte

Folgende Geräte wurden im Rahmen der Arbeit zur Herstellung und Charakterisierung der Proben verwendet:

Tabelle 5: Verwendete Geräte zur Herstellung und Charakterisierung der Proben

Methode	Gerät	Probentyp
Simulation Schichtdickenverteilung	Cell Design 2000 LChem Inc.	Proben auf Glassubstraten
Magnetronputtern		Proben auf Glassubstraten
Aufbringen der Metallisierung		Proben auf Glassubstraten
Aufbringen von Mono- und Bilayerschichten (Referenzproben)		Proben auf Glassubstraten
Wärmebehandlung	Vakuumofen	Proben auf Glassubstraten
Röntgendiffraktometrie		
Phasenanalyse	D8 Discover DaVinci von Bruker AXS GmbH in Bragg-Brentano-Geometrie, 1D Lynxeye XE-T-Detektor, Cu K α -Strahlung	alle Probenarten
Pulverdiffraktometrie	D8 Discover Series II von Bruker AXS GmbH in Bragg-Brentano-Geometrie, 1D Lynxeye Detektor, Cu K α -Strahlung	Blechproben Ni-Sn
ortsauflöste Messung, in situ Messung bei bestimmter Temperatur	D8 Discover Series II in GADDS-Konfiguration (General Area Detector Diffraction System), Vantec V-500-Detektor, Cu K α -Strahlung	alle Probenarten
Rasterelektronenmikroskopie (REM)		
REM/EDX	Zeiss Gemini REM 300	alle Probenarten
EBSD-Untersuchungen	Zeiss FIB Auriga 60	alle Probenarten
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	Fischer	Stromschienen
Glimmentladungsspektroskopie (GDOES-Analyse)	Spectrum	Blechproben, Stromschienen Ni-Sn

3.2 Methoden

3.2.1 Simulation

Die Software Cell Design 2000® von LChem Inc. ermöglicht die Modellierung elektrochemischer Zellen und wird für die Beschreibung der Stromdichteverteilung und der erwarteten Schichtdickenverteilung auf einer Kathode im galvanischen Prozess verwendet [74].

Beim Cell Design-Programm wird ein zweidimensionaler Schnitt von den geometrischen Gegebenheiten in der Abscheidezelle erzeugt. Unterschieden werden leitfähige Bereiche (Elektroden: Anode, Kathode) und isolierende Bereiche (Behälterwandung, Blenden). Liegen keine Elektrolytdata wie Austauschstromdichte, Leitfähigkeit, Durchtrittsfaktor, etc. vor, können lediglich Aussagen zur primären Stromdichteverteilung getroffen werden. Sind dagegen für das zu betrachtende System Elektrolytparameter in der Datenbank hinterlegt, kann die sekundäre Stromdichteverteilung berechnet werden. Weitaus interessanter ist die Möglichkeit, die theoretische Schichtdickenverteilung entlang der Kathode (also dem zu beschichtenden Substrat) anzugeben. Dabei ist es möglich, dem Substrat einen bestimmten Anfangswiderstand zuzuweisen, entsprechend den unterschiedlichen Materialien und Schichtdicken der Metallisierung zu Beginn der Abscheidung.

3.2.2 Magnetronputtern

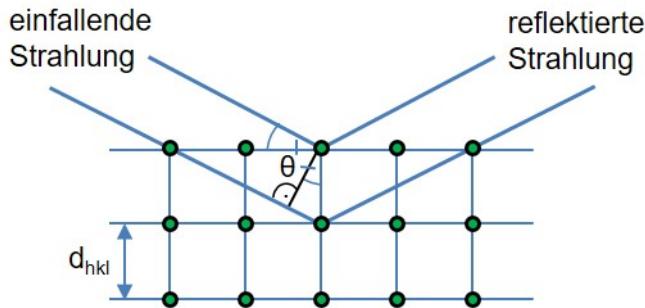
Die Herstellung der Metallisierungsschichten sowie von Referenzproben im Vergleich zur rein elektrochemischen IMP-Probenherstellung erfolgte durch Magnetronputtern. Allgemein bedeutet Sputtern (oder Ionenzerstäubung) das Abdampfen von Atomen und Atomclustern in einem elektrischen Feld von der als Minuspol geschalteten Oberfläche eines Stoffes - Target genannt - unter Bestrahlung mit beschleunigten Ionen. Beim Einsatz von Sputterverfahren als Beschichtungsmethode werden unter Beteiligung eines Niederdruckplasmas im Vakuum dünne Schichten hergestellt, wobei speziell beim Magnetronputtern das Niederdruckplasma durch eine Mikrowellenquelle erzeugt wird. Der Sputtervorgang beginnt mit einem elastischen Stoß zwischen einem beschleunigten Ion (Argon) und den Atomen des Targetmaterials (hier: Silber, Nickel bzw. Zinn). Ein oder mehrere Atome werden aus dem Target herausgelöst, das Ion wird neutralisiert. Die vom Target emittierten Atome kondensieren auf dem Substrat und bilden eine dünne Schicht. Beim Magnetronputtern wird in der Nähe des Targets ein parallel dazu gerichtetes Magnetfeld und senkrecht dazu ein elektrisches Feld erzeugt. Elektronen in der Nähe des Targets werden so zu einer spiralförmigen Bewegung entlang der Targetoberfläche gezwungen. Die Erzeugung von Ionen wird dadurch stark erhöht und auf einen Bereich nahe der Targetoberfläche beschränkt. Auf diese Weise kann selbst bei Ar-Drücken um 10^{-2} Pa eine große Anzahl an Ionen erzeugt werden. Der geringe Druck reduziert gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit, dass die gesputterten Atome an den Ionen der Gasentladung gestreut werden [75].

Folgende Materialien und Parameter wurden verwendet:

- Target: Rundkathoden mit 75 mm Durchmesser, Typ LH-PK75
- Reinheit: 99.9% für Ag und Sn, 99.98% für Ni
- Abstand zum Substrat: 40 mm
- Restdruck vor Beginn der Abscheidung: 5×10^{-6} mbar
- Arbeitsdruck: 5×10^{-3} mbar
- Arbeitsgas: Argon 5.0

3.2.3 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie wird die Beugung von Röntgenstrahlung an kristallinen Materialien für die Analyse genutzt. Die einfallende Strahlung wird an den Atomen (oder Ionen) des Kristallgitters elastisch gestreut, und zwar durch Wechselwirkung mit den Elektronen der Gitterbausteine. Nach dem Modell von Bragg wird der Beugungsvorgang als eine Art Reflexion der Röntgenstrahlung an Netzebenen betrachtet. Dabei sind Netzebenen parallele Ebenen des Kristallgitters, die mit Atomen besetzt sind und jeweils identische Abstände d zueinander besitzen. Bei den an einer Netzebenenschar reflektierten Teilwellen der einfallenden Röntgenstrahlung tritt Interferenz auf, da eine konstante Phasendifferenz vorliegt. Diese Interferenz ist dann konstruktiv, wenn bei einem bestimmten Winkel θ die Phasendifferenz ΔG zweier Teilwellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ darstellt und kann durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben werden [76]:



$$2 * d * \sin \theta = n * \lambda \quad (17)$$

Abbildung 19: Bragg'sche Reflexion an Kristallgitterebenen

Bei der Aufzeichnung eines Röntgendiffraktogramms wird die am Detektor registrierte gebeugte Röntgenstrahlung in Form von Reflexen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel registriert. Die Identifizierung der in einer Probe enthaltenen Phasenbestandteile, sprich die **qualitative Phasenanalyse**, erfolgt durch Abgleich der Lage der Probenreflexe mit den in entsprechenden Datenbanken hinterlegten Angaben. Ein Standardwerk hierfür ist der **Powder Diffraction File**, in dem für eine Vielzahl kristalliner Substanzen die d -Werte der reflektierenden Netzebenen und die relativen Intensitäten der Reflexe bezogen auf den stärksten Reflex angegeben sind. Im System Ag-Sn liegt die Besonderheit vor, dass sich die Strukturen der IMP Ag_3Sn und Ag_4Sn nicht ohne weiteres unterscheiden lassen. Beide Strukturen zeigen identische Reflexlagen mit Ausnahme von Überstrukturreflexen mit geringer Intensität. Die **Rietveld-Methode**, die auf dem mathematischen Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate basiert, gestattet die Aufteilung sich im Diffraktogramm überlappender Reflexe und der anschließenden Zuordnung zur zugehörigen Phase. Die Methode arbeitet, indem schrittweise Verfeinerungen durchgeführt werden, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm erreicht ist. Wichtig ist, dass im Vorfeld der Analyse ein Strukturmodell der Phasenbestandteile vorliegt [77].

Liegen stark texturierte Proben vor, wie beispielsweise im Falle der metastabilen Ni-Sn-Phase, kann im Extremfall nur ein einzelner Reflex auftreten, was eine Identifikation verhindert. Abhilfe kann die Präparation einer Pulverprobe schaffen, die mittels **Pulverdiffraktometrie** untersucht wird, um eine größere Anzahl von Reflexen zu erhalten. Ist der Phasenbestand innerhalb einer Probe nicht gleichmäßig verteilt, so besteht die Möglichkeit, eine **ortsauflöste Messung** durchzuführen. In der GADDS-Konfiguration (General Area Detector Diffraction System) können Phasenzusammensetzungen in verschiedenen Probenbereichen ermittelt werden. Dabei wird ja nach geometrischen Gegebenheiten anhand eines zweidimensionalen Flächendetektors ein bestimmter, für die Analyse relevanter Winkelbereich, erfasst. Durch Applikation einer Heizkammer kann mit der gleichen Messanordnung **Hochtemperaturdiffraktometrie** (bis 900°C) betrieben werden, was für die Registrierung von Phasenumwandlungen in Abhängigkeit der Temperatur von Interesse ist. Die für die

unterschiedlichen Fragestellungen gewählten Gerät- und Messparameter sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Anordnungen und Geräteparameter für die Röntgendiffraktometrie

Parameter	Phasenanalyse	Pulverdiffraktometrie	ortsauflöste Messung, in situ-Messung (T)
Diffraktometer	D8 Discover DaVinci	D8 Discover Series II	D8 Discover Series II
Röntgenröhre	Cu K α 40kV/40mA	Cu K α 40kV/40mA	Cu K α 40kV/40mA
Goniometerradius	410 mm	410 mm	410 mm
Messbereich	10-110° 2 Θ	10-110° 2 Θ	10-110° 2 Θ
Schrittweite	0,02° 2 Θ	0,02° 2 Θ	0,02° 2 Θ
Zählzeit	0,5 s	0,5 s	0,5 s
Optik Primär-strahl	Divergenzblende 0,6° Sollerblende 2,5°	Divergenzblende 0,6° Sollerblende 2,5°	0,5mm Kollimator und Ringblende
Optik Sekundär-strahl	Streustrahlblende 9,0 mm Detektoreintrittsblende 9,0 mm Sollerblende 2,5°	Streustrahlblende 9,0 mm Detektoreintrittsblende 9,0 mm Sollerblende 2,5°	Streustrahlblende 9,0 mm Detektoreintrittsblende 9,0 mm Sollerblende 2,5°
Detektor	Lynxeye XE-T 1D High Resolution Mode	Lynxeye XE-T 1D High Resolution Mode	GADDS-Konfiguration (General Area Detector Diffraction System), Van- tec V-500-Detektor
Sonstiges			Heizkammer DHS-900 (Fa. Anton Paar), Vakuum 10 ⁻⁴ mbar an Pumpenein- gang, Heizrate 20 Kmin ⁻¹

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit EDX und EBSD

Beim Auftreffen eines fokussierten Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche dringen die Elektronen in die Probe ein und treten mit den Probenatomen in Wechselwirkung, wo sie elastisch (ohne Energieverlust) oder inelastisch (mit Energieverlust) gestreut werden. Der Probenbereich, indem die Elektronen abgebremst werden, hat eine birnenförmige Gestalt (Eindringbirne). Zur Informationsgewinnung können folgende aufgrund der inelastischen Wechselwirkungen entstehenden Signale herangezogen werden:

- Sekundärelektronen
- RückstreuElektronen
- Absorbierte Elektronen
- Röntgenbremsstrahlung
- Charakteristische Röntgenstrahlung
- Kathodolumineszenzstrahlung
- Auger-Elektronen (nur bei im Ultrahochvakuum arbeitenden Geräten)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie rastert der Elektronenstrahl die zu untersuchende Probenoberfläche ab. Ein gewisser Anteil der auftreffenden Primärelektronen wird von der Probe absorbiert, während der Rest die Probe wieder verlässt. Über entsprechende Detektoren wird die „Probenantwort“ (also die von der Probe emittierten Signale) ortsaufgelöst registriert und verstärkt. Freigesetzte Sekundärelektronen besitzen eine geringe Energie von < 100 eV, stammen aus oberflächennahen Bereichen von etwa 1-10 nm und eignen sich zur Abbildung von Objektoberflächen (**Topografiekontrast**). Die Energie von RückstreuElektronen liegt im Bereich der Primärelektronenenergie, hängt von der Ordnungszahl Z ab und lässt Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung der Probe zu (**Ordnungszahl- oder Kompositionskontrast**). Von der Probe emittierte Röntgensignale lassen sich entweder mit wellenlängendispersiven (WDS oder WDX) oder energiedispersiven Spektrometern (EDS oder EDX) analysieren. Bei der **EDX-Analyse** kann eine Elementanalyse in Abhängigkeit der Energie vorgenommen werden, wobei hier die Auflösung geringer ist als mit der WDX-Analyse [76]. Dabei kann die Analyse punktförmig (unter Beachtung der Eindringbirne), linienförmig als Linescan oder flächig als Elementmapping erfolgen. Eine Möglichkeit zur strukturellen Untersuchung bietet die **EBSD-Analyse** (Electron Backscatter Diffraction). Ähnlich wie bei der Röntgendiffraktometrie wird ein Beugungsbild erzeugt, welches mithilfe eines Phosphorschirms detektiert wird. Wichtige Voraussetzungen für eine erfolgreiche Durchführung der Analyse sind sehr glatte Probenoberflächen und eine sehr schonende Präparation, z.B. mit Stickstoffkühlung. Ferner müssen die Strukturdaten der Phasenbestandteile im Vorfeld der Analyse bekannt sein.

3.2.5 GDOES-Analyse

Die optische Emissionsspektroskopie in der Glimmanregung (englisch: **Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy GDOES**) dient zur qualitativen und quantitativen Analyse der Elementzusammensetzung metallischer Festkörper. Der Durchmesser der zur analysierenden Fläche ist mit 2 mm relativ groß, jedoch liegt die Tiefenauflösung bei nur etwa 10 nm, weshalb diese Methode für die Untersuchung galvanischer Schichten hervorragend geeignet ist. Die zu untersuchende Probe wird als Kathode geschaltet und ein über eine Teflondichtung genau definierter Probenbereich mittels Unterdruck an die Probenkammer angesaugt. Zwischen Probe und der in kurzem Abstand (< 0,2 mm) gegenüberliegenden zylindrischen Anode wird ein Edelgasplasma (meist Argon) gezündet. Die Edelgasionen werden durch die

eingestellten Entladungsspannungen (bis >1000 V) beschleunigt und treffen mit hoher Geschwindigkeit auf der Kathode auf, wo sie Atome aus der Probenoberfläche herausschlagen (Kathodenerstörung). Durch Wechselwirkungen mit dem Plasma emittieren die Atome elektromagnetische Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Wellenlängenbereich. Im nachgeschalteten optischen Spektrometer erfolgt die spektrale Zerlegung der Strahlung, die schließlich mit Sekundärelektronenvervielfachern verstärkt wird. Die Wahl elementcharakteristischer Spektrallinien für die Auswertung erlaubt eine qualitative Analyse. Wird mit geeigneten Standardproben kalibriert, kann eine quantitative Analyse erfolgen. Der große Vorteil speziell für die Schichtanalyse besteht darin, dass der Abtrag flächig erfolgt und so ein Tiefenprofil erhalten wird [76].

3.2.6 Röntgenfluoreszenzanalyse

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie lassen sich zerstörungsfrei Elementzusammensetzungen, Schichtdicken sowie Flächenbelegungen bestimmen. Durch Röntgenstrahlen erfolgt eine Probenanregung und Elektronen aus dem Inneren werden entfernt. Diese Elektronenlöcher werden anschließend durch Zurückfallen von Elektronen aus höheren Energieniveaus aufgefüllt. Die überschüssige Energie wird in Form elementcharakteristischer Fluoreszenzstrahlung emittiert und detektiert. Durch Bestimmung der Energie und Intensität dieser Strahlung können qualitative und quantitative Aussagen getroffen werden. Eine qualitative Bestimmung kann hierbei bei Messungen im Vakuum ab dem Element Natrium und außerhalb des Vakuums ab Phosphor erfolgen. Die Detektion leichterer Elemente ist aufgrund Adsorption der emittierten Strahlung von der Umgebung nicht möglich. Für eine quantitative Bestimmung der Flächenbelegung oder Schichtdicke müssen als Referenz Kalibrierproben bekannten Gehalts bzw. Schichtdicken vermessen werden.

3.3 Verwendete Elektrolyte

Die für die IMP-Probenherstellung verwendeten Elektrolyte sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Für die IMP-Probenherstellung verwendete Elektrolyte

Element	Elektrolyt	Hersteller	Stromdichte, A/dm ²	Temperatur, °C
Silber	Arguna ET ® cyanidisch	Umicore Electroplating	1,0	Raumtemperatur (RT)
Nickel	Sulfamatelektrolyt	Eigenansatz	3,0	65
Zinn	Solderon St-200 ® auf Methansulfonsäurebasis	Dupont	3,0	30

Im Hinblick auf die Zielsetzung, möglichst gleichmäßige Einzelschichten der Kombinationen Silber-Zinn und Nickel-Zinn elektrochemisch abzuscheiden und dadurch einen homogenen Phasenbestand über die Probenoberfläche zu erhalten, kann über die eingesetzten Elektrolyte bzw. die zu erwartenden Schichteigenschaften zusammenfassend folgendes ausgesagt werden:

3.3.1 Silberelektrolyt

Der verwendete kommerzielle Silberelektrolyt ist ein alkalisch-cyanidischer Elektrolyt, aus dem Schichten mit hoher Stromausbeute (ca. 100%) und hoher Reinheit (>99,9% Ag) abgeschieden werden. Silber besitzt eine mittlere Inhibitorempfindlichkeit, eine sehr gute Streufähigkeit und die zu erwartende Wachstumsform aus dem cyanidischen Komplex ist vom FT- bzw. UD-Typ. Der spezifische elektrische Widerstand ist niedrig: 1,65 $\mu\Omega\text{cm}$ (Vollmaterial), 1,92 $\mu\Omega\text{cm}$ (Schicht, nach Abscheidung) bzw. 1,72 $\mu\Omega\text{cm}$ (Schicht, nach Auslagerung), weshalb von einem niedrigen Eigenwiderstand auch bei geringen Schichtdicken der Metallisierungsschicht auszugehen ist.

3.3.2 Zinnelektrolyt

Die aus dem kommerziellen methansulfonsauren Zinnelektrolyten abgeschiedenen Schichten sind ebenfalls sehr rein (>99,8% Sn), die Stromausbeute liegt bei 95-100%. Die Inhibitorempfindlichkeit von Zinn ist gering, die Streufähigkeit mittelmäßig. Der spezifische elektrische Widerstand liegt bei 12 $\mu\Omega\text{cm}$ (bulk); an galvanischen Schichten konnte kein Widerstandswert bestimmt werden, da sich die Schichten vom Substrat ablösten. Die Korngrößen der abgeschiedenen Schichten liegen im Bereich 4-5 μm .

3.3.3 Nickelelektrolyt

Die Stromausbeute bei der Nickelabscheidung ist hoch (95-99%), die Streufähigkeit gering. Der spezifische elektrische Widerstand liegt bei etwa 7,0 $\mu\Omega\text{cm}$ (bulk und Schicht, gemessen). Demnach kann sich bei sehr geringer Metallisierungsdicke der Eigenwiderstand der Schicht auf die Schichtverteilung auswirken.

3.4 Probenarten

Folgende Probenarten wurden hergestellt bzw. betrachtet und untersucht:

Tabelle 8: Hergestellte bzw. untersuchte Probenarten

Probentyp	System	Herstellung	Wärmebehandlung	Untersuchung
Glassubstrate 	Ag-Sn	x	Ag ₃ Sn: einstufig (180°C) Ag ₄ Sn: zweistufig (180°C + 400°C)	Struktur (XRD, REM), elektrische Eigen-schaften
	Ni-Sn	x	Ni ₃ Sn ₄ : zweistufig (180°C + 400°C)	
Aluminiumbleche 	Ni-Sn	x	105°C 140°C	Phasenbildung, Wachstumskonstanten (XRD, REM, EBSD), elektr. Langzeitverhal-ten
Schmelzleiter 	Ag-Sn		140°C 180°C	Phasenbildung, Wachstumskonstanten (XRD, REM, EBSD), elektr. Langzeitverhal-ten
Schraubenverbindungen mit Stromschienen 	Ag-Sn			Phasenbildung (XRD), elektrisches Langzeit-verhalten
	Ni-Sn			

3.5 Herstellung von IMP-Proben auf inerten Glassubstraten

Die Herstellung der phasenreinen IMP-Proben erfolgte in Anlehnung an frühere Untersuchungen zu den Systemen Aluminium-Kupfer und Aluminium-Silber [79]. Als Ausgangsmaterial wurden handelsübliche Glasobjektträger verwendet, die mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) mit einer metallischen Startschicht versehen wurden. Anschließend wurden Doppelschichten (auch Bilayer genannt) von Silber und Zinn bzw. Nickel und Zinn mittels elektrochemischer Abscheidung aufgebracht mit Gesamtschichtdicken von etwa 2 - 3 µm. Dieser Dickenbereich stellt eine Kompromisslösung dar: dünnere Schichten können nur schwierig elektrisch vermessen werden, dickere Schichten werden bei der strukturellen Untersuchung nicht vollständig durchstrahlt. Die Umwandlung in die entsprechenden intermetallischen Phasen erfolgte durch eine anschließende Wärmebehandlung der Doppelschichten.

3.5.1 Simulation der Schichtdickenverteilung

Im Hinblick auf eine möglichst gleichmäßige Schichtdickenverteilung bei der Beschichtung von Glassubstraten wurden anhand des Simulationstools Cell-Design® verschiedene Parameter variiert bzw. Anpassungen vorgenommen, wie beispielsweise

- die Größe der Anode
- die Position der Anode
- die Kontaktierung (ein-, zweiseitig, mit /ohne umlaufendes Kupferklebeband)
- die Schichtdicke der Metallisierung (Berücksichtigung des Eigenwiderstands)

Die für die Herstellung der Silberschichten verwendete Abscheidegeometrie ist in Abbildung 20 dargestellt. Auf der linken Seite sind die Gegebenheiten bei der Versilberung dargestellt: Abscheidebehälter (Becherglas) mit Silberelektrolyt, Anode, metallisiertes Glassubstrat (Kathode), Magnetrührer (Elektrolytbewegung). Die rechte Seite zeigt schematisch die primäre Stromdichteverteilung zwischen Anode und Kathode sowie die variierten Parameter Startschichtdicke und Anodenhöhe.

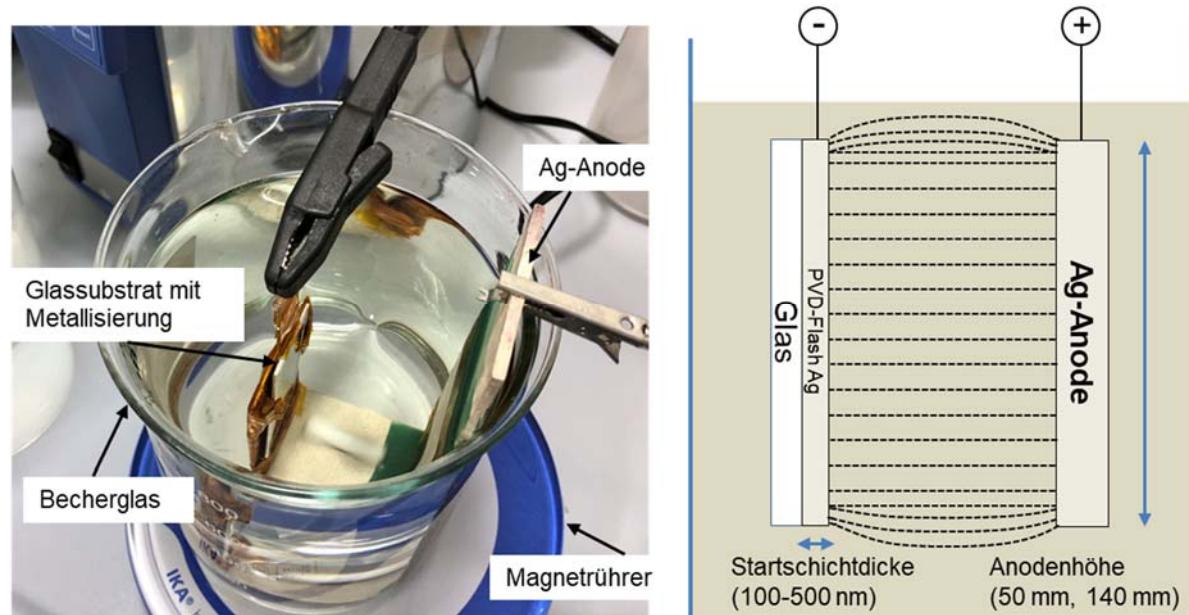


Abbildung 20: Abscheidebehälter für die Versilberung (links), schematische Darstellung der primären Stromdichteverteilung zwischen Anode und Kathode (rechts)

Für jeden Parametersatz wurde die theoretische Schichtdickenverteilung über die Probenlänge des Glasträgers ermittelt bei einer vorgegebenen Zielschichtdicke von 2 µm in der Probenmitte. Besonders berücksichtigt wurden die mittigen Probenbereiche (Rechteckfläche von etwa 10 mm * 20 mm), die später strukturell und elektrisch vermessen werden sollten. Der Einfluss der PVD-Startschichtdicke auf die nachfolgende Schichtdickenverteilung einer im Mittel 2 µm dicken Schicht aus Silber bzw. Nickel ist im Längsschnitt in Abbildung 21 bzw. Abbildung 22 dargestellt.

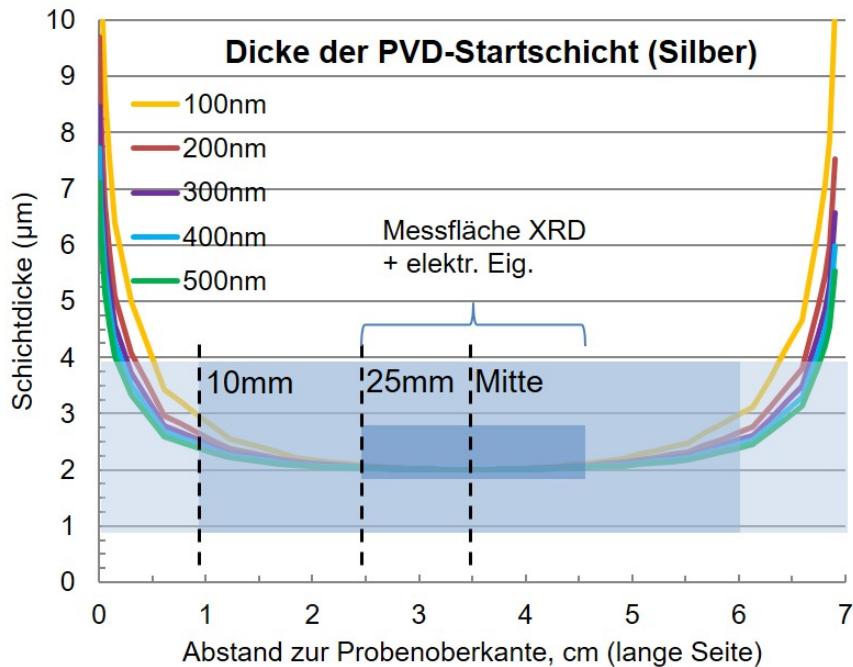


Abbildung 21: Simulation der Schichtdickenverteilung über den Längsschnitt der Probe in Abhängigkeit der Schichtdicke der Silbermetallisierung (berücksichtigt Eigenwiderstand der Startschicht)

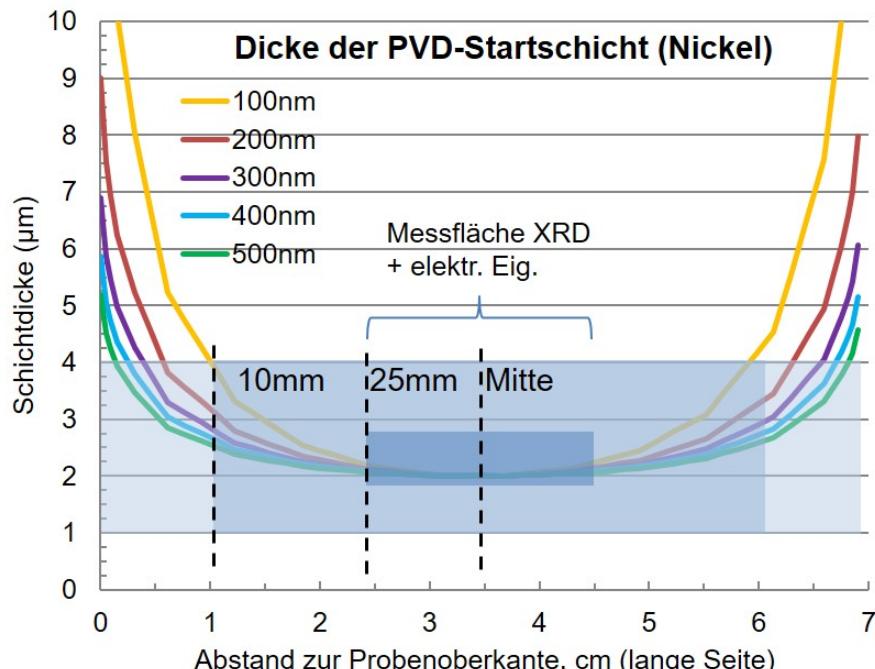


Abbildung 22: Simulation der Schichtdickenverteilung über den Längsschnitt der Probe in Abhängigkeit der Schichtdicke der Nickelmetallisierung (berücksichtigt Eigenwiderstand der Startschicht)

Beim Vergleich der Schichtdickenverteilung über der Probenlängsschnitt zwischen Silber und Nickel ist folgender Unterschied zu erkennen: der Einfluss der Startschichtdicke ist bei Silber geringer als bei Nickel, was zum einen auf den geringeren Eigenwiderstand der Silber-Startschicht und zum anderen auf die bessere Streufähigkeit von Silber- gegenüber Nickel-elektrolyten zurückzuführen ist. Die prozentualen bzw. nominalen Abweichungen zwischen Probenmitte und Probenrand der nachfolgenden Versilberung bzw. Vernickelung wird in Tabelle 9 gezeigt. Die Abweichungen sind sowohl für Startschichtdicken von 100 nm als auch von 200 nm angegeben. Die betrachtete Messfläche entspricht in etwa der späteren Messfläche für die Bestimmung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften.

Tabelle 9: Schichtdickenabweichung der nachfolgenden Beschichtung von Mitte zu Rand der Messfläche in Abhängigkeit der Startschichtdicke

Metall	Schichtdickenabweichung Probenmitte – Rand der Messfläche, % (μm)	
	100 nm Startschichtdicke	200 nm Startschichtdicke
Silber	3,5 (0,07)	2,5 (0,05)
Nickel	10,0 (0,2)	5,0 (0,1)

Für Silber mit geringem Eigenwiderstand der Startschicht ergeben sich relativ geringe Abweichungen für die Schichtdickenverteilung (3,5 % zwischen Mitte und Rand der Messfläche), so dass hier eine Startschichtdicke von 100 nm ausreicht. Bei Nickel mit höherem Eigenwiderstand sind die Werte etwas ungünstiger (10 %), so dass hier die Startschichtdicke auf 200 nm erhöht wurde, wodurch sich eine spätere theoretische Schichtdickenabweichung von maximal 5 % ergibt.

3.5.2 Silber-Zinn-Proben

3.5.2.1 Beschichtungsablauf Screeningversuche

Vor der eigentlichen Probenherstellung wurden Screening-Versuche mit unterschiedlichen Schichtdickenverhältnissen zwischen Silber und Zinn durchgeführt. Dabei wurde die Silberschichtdicke konstant gehalten, während für Zinn unterschiedliche Schichtdicken gewählt wurden. Der Verfahrensablauf ist schematisch in Abbildung 23 dargestellt.

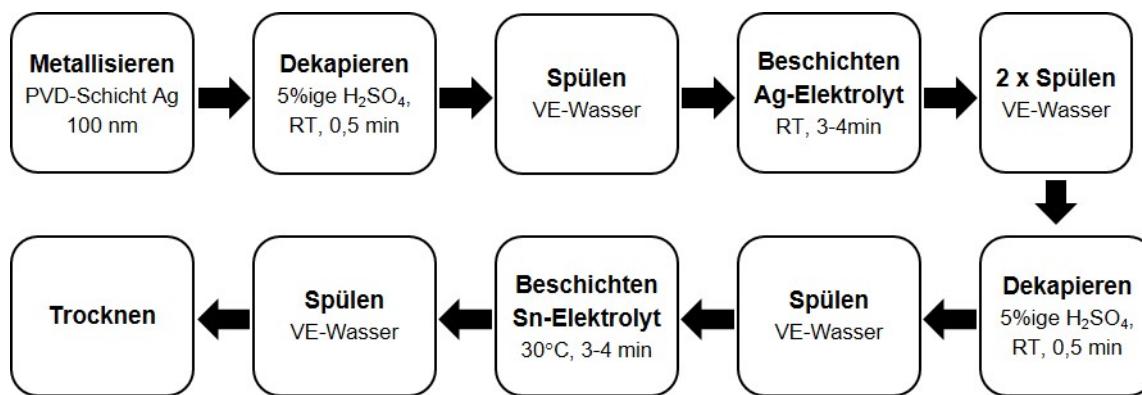


Abbildung 23: Ablauf der Probenbeschichtungen für die Screeningversuche Silber-Zinn

Für die Kontaktierung wurde mit einem leitfähigen Kupferklebeband gearbeitet (Abbildung 24), wodurch die Gefahr einer mechanischen Beschädigung der Startschicht reduziert wurde. Zudem ist aufgrund des Eigenwiderstands der dünnen Startschichten eine umlaufende, flächige Kontaktierung günstiger als eine punktförmige Kontaktierung [78]. Die mit einer

100 nm dicken Silberschicht metallisierten Glasobjektträger wurden elektrochemisch verstärkt unter Verwendung eines cyanidischen Silberelektrolyten. Nach Zwischenspülen und Säuredekapierung in 5 %-iger Schwefelsäure H_2SO_4 wurde nass-in-nass eine Zinn-Schicht aus einem methansulfonsauren Zinn-Elektrolyten aufgebracht.

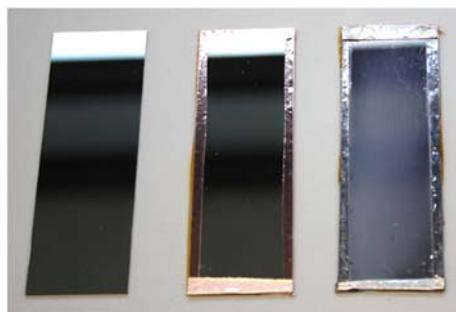


Abbildung 24: Metallisierte Glassubstrate; ohne Kupferklebeband (links), mit Kupferklebeband vor der Beschichtung (Mitte) bzw. nach der Beschichtung (rechts)

Durch dieses Screening sollten die Bereiche der IMP-Bildung im Phasendiagramm abgedeckt werden: beginnend bei einem leichten Silberüberschuss über die Phasen Ag_4Sn und Ag_3Sn bis hin zum Zinnüberschuss (siehe Abbildung 25). Die aus dem Phasendiagramm abgelesenen Phasenzusammensetzungen für die theoretisch vorkommenden Phasen Ag_3Sn und Ag_4Sn sind in Tabelle 10 zusammengestellt, zusammen mit den sich daraus ergebenden erforderlichen Schichtdicken für Silber und Zinn bei einer Herstellung von Doppellagen.

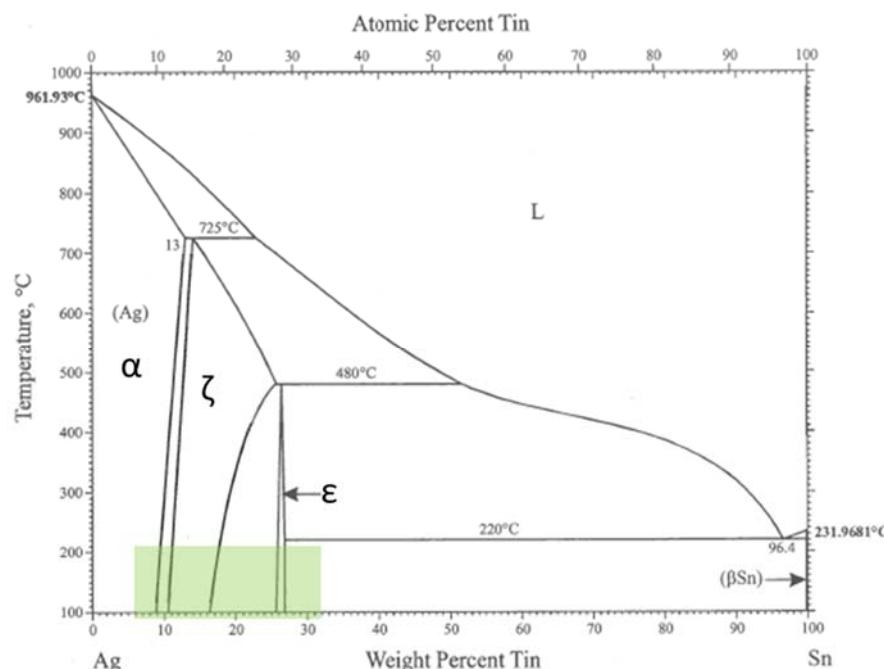


Abbildung 25: Phasendiagramm Silber-Zinn mit Zusammensetzungsbereich für Screening-Versuche (grün markierte Fläche) [43]

Tabelle 10: Theoretische Schichtdicken Silber und Zinn zur phasenreinen IMP-Herstellung

Phase	Ag, at%	Sn, at%	Ag, wt%	Sn, wt.%	Für 3 µm Gesamtschichtdicke	
					Ag, µm	Sn, µm
Ag_3Sn	75,80	24,20	74,01	66,35	2,0	1,0
Ag_4Sn	86,20	13,80	85,02	79,72	2,4	0,6

3.5.2.2 Probenherstellung für elektrische Messungen

Für die Herstellung der Messproben für die elektrische Charakterisierung wurden verschiedene Beschichtungsfolgen erprobt:

1. Metallisierung 100 nm Ag → Elektrochemische Ag-Abscheidung → Elektrochemische Sn-Abscheidung (Elektrochemische Abscheidung Ag/Sn)
2. Sn-Abscheidung mit PVD → Ag-Abscheidung mit PVD (PVD-Abscheidung Sn/Ag, Referenz)
3. Metallisierung 100 nm Ag → Elektrochemische Ag-Abscheidung → Elektrochemische Sn-Abscheidung im Überschuss (Elektrochemische Abscheidung Ag/Sn-Überschuss)
4. Ag-Abscheidung mit PVD → Elektrochemische Sn-Abscheidung im Überschuss (Kombination PVD Ag, ECD Sn-Überschuss)
5. Metallisierung 200 nm Sn → Elektrochemische Sn-Abscheidung → Elektrochemische Ag-Abscheidung (Elektrochemische Abscheidung Sn/Ag)

Die Abfolgen der einzelnen Beschichtungsschritte sind in Abbildung 26 schematisch dargestellt.

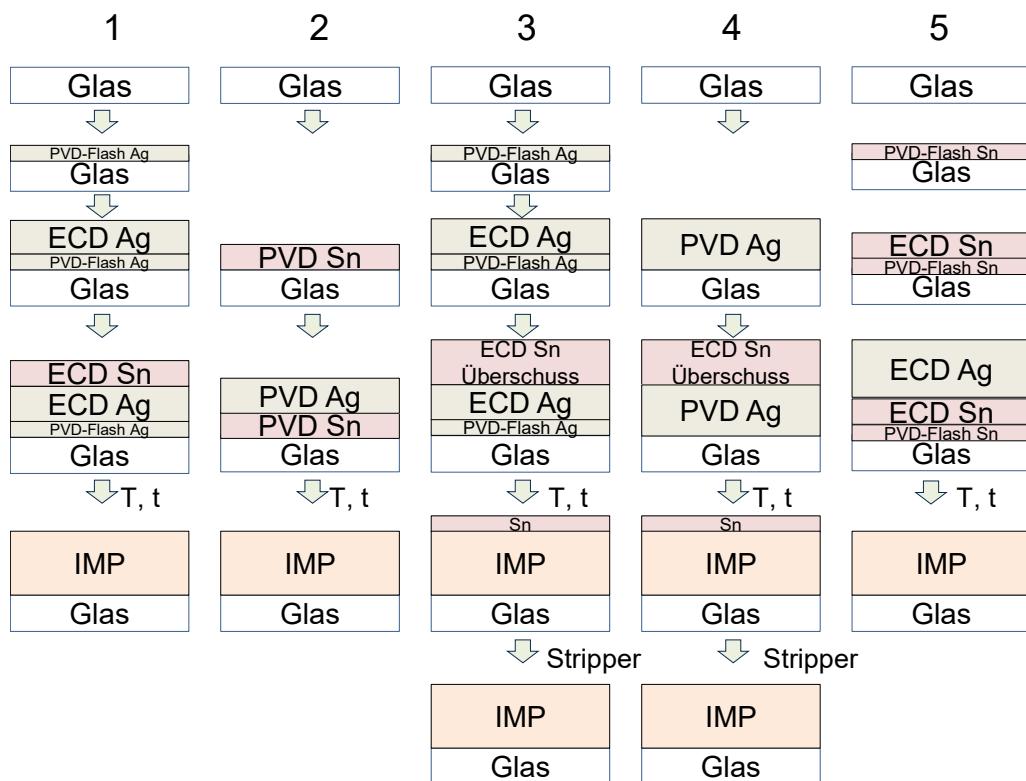


Abbildung 26: Unterschiedliche Synthesevarianten zur Ag-Sn-IMP-Herstellung

In der Praxis stellten sich die Varianten 1-4 als prinzipiell durchführbar heraus. Die Variante 5 wurde nicht weiterverfolgt, da die dünne Zinnmetallisierung keine ausreichende Haftung zum Glassubstrat für die anschließende Beschichtung darstellte.

3.5.3 Nickel-Zinn-Proben

3.5.3.1 Beschichtungsablauf Screeningversuche

Analog zum System Silber-Zinn sollte bei Nickel-Zinn eine konstante Nickelschichtdicke vorgelegt und die Schichtdicke der nachfolgenden Verzinnung variiert werden. Da zu diesem Zeitpunkt des Projekts aus technischen Gründen noch keine Nickel-Metallisierungsschicht mittels Sputterprozessen aufgebracht werden konnte, wurde die Beschichtungsreihenfolge umgekehrt. Das Aufsputtern einer Zinn-Startschicht war möglich, eine Weiterbeschichtung mangels Haftfestigkeit jedoch nicht. Daher wurde die erforderliche Zinnschichtdicke komplett mittels PVD hergestellt. Diese Proben konnten haftfest mit Nickel unterschiedlicher Schichtdicke elektrochemisch beschichtet werden. Der Verfahrensablauf ist in Abbildung 27 dargestellt.

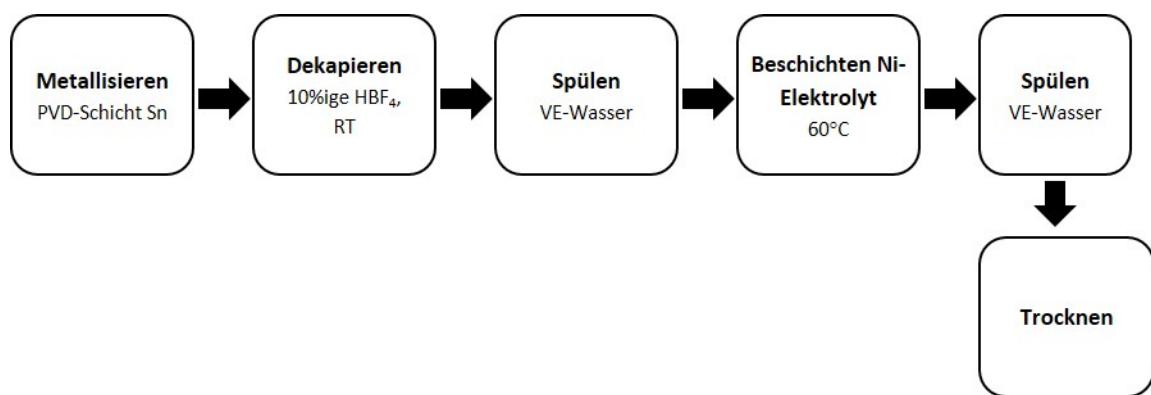


Abbildung 27: Ablauf der Probenbeschichtungen für die Screeningversuche Nickel-Zinn

Abgedeckt wurde der Bereich vom theoretischen Sn-Überschuss über die Phasen Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 und Ni_3Sn bis hin zum Ni-Überschuss (siehe Abbildung 28). Die aus dem Phasendiagramm abgelesenen Phasenzusammensetzungen für die theoretisch vorkommenden Phasen sind in Tabelle 11 zusammengestellt, zusammen mit den sich daraus ergebenden erforderlichen Schichtdicken für Nickel und Zinn.

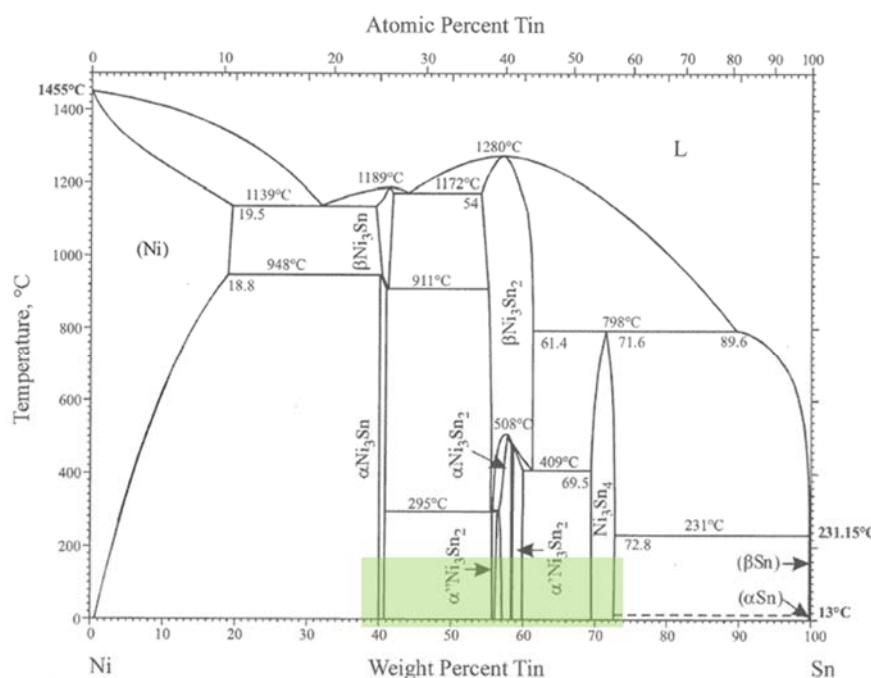


Abbildung 28: Phasendiagramm Nickel-Zinn mit Zusammensetzungsbereich für Screening-Versuche (grün markierte Fläche) [44]

Tabelle 11: Theoretische Schichtdicken Nickel und Zinn zur phasenreinen IMP-Herstellung

Phase	Ni, at%	Sn, at%	Ni, wt%	Schichtdicken-anteil Ni, %	Für 3 µm Gesamtschichtdicke	
					Ni, µm	Sn, µm
Ni₃Sn	75,00	25,00	59,73	54,75	1,6	1,4
Ni₃Sn₂ (α‘)	61,50	38,50	44,13	39,18	1,2	1,8
Ni₃Sn₂ (α‘)	58,50	41,5	41,07	36,24	1,1	1,9
Ni₃Sn₄	42,86	57,14	27,06	23,22	0,7	2,3

3.5.3.2 Probenherstellung für elektrische Messungen

Für die Herstellung der Messproben für die elektrische Charakterisierung wurden verschiedene Beschichtungsfolgen erprobt:

1. Metallisierung 200 nm Ni → Elektrochemische Ni-Abscheidung → Elektrochemische Sn-Abscheidung (Elektrochemische Abscheidung Ni/Sn)
2. Metallisierung 200 nm Sn → Elektrochemische Sn-Abscheidung → Elektrochemische Ni-Abscheidung (Elektrochemische Abscheidung Sn/Ni)
3. Sn-Abscheidung mit PVD → Ni-Abscheidung mit PVD (PVD-Abscheidung Sn/Ni)
4. Metallisierung 200 nm Ni → Elektrochemische Ni-Abscheidung → Elektrochemische Sn-Abscheidung im Überschuss (Elektrochemische Abscheidung Ni/Sn-Überschuss)

Die Abfolgen der einzelnen Beschichtungsschritte sind in Abbildung 29 schematisch dargestellt.

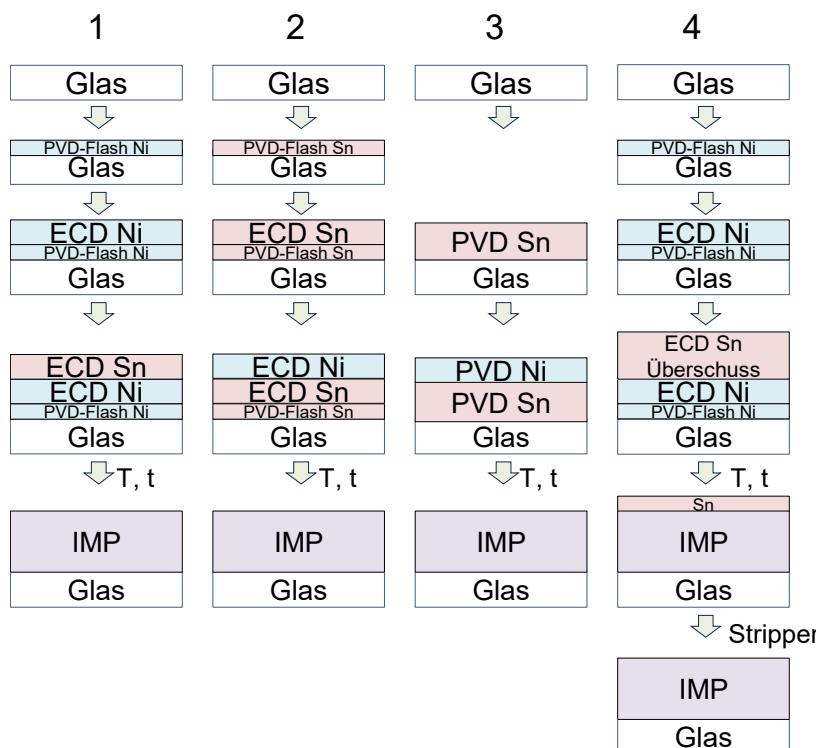


Abbildung 29: Unterschiedliche Synthesevarianten zur Ni-Sn-IMP-Herstellung

In der Praxis stellten sich die Varianten 1, 3 und 4 als prinzipiell durchführbar heraus. Die Variante 2 wurde nicht weiterverfolgt, da die dünne Zinnmetallisierung keine ausreichende Haftung zum Glassubstrat für die anschließende Beschichtung darstellte (s. Silber-Zinn).

3.5.4 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung der Proben zur Erzeugung der IMP wurde in einem Vakuumofen (siehe Abbildung 30) durchgeführt.



Abbildung 30: Für die Wärmebehandlung verwendeter Vakuumofen

Wie bereits bei der Herstellung von IMP anderer binärer Systeme wie Aluminium-Kupfer oder Aluminium-Silber experimentell ermittelt wurde [79], ist ein sehr langsames, definiertes Abkühlen der Proben nach der Wärmebehandlung entscheidend für deren Kompaktheit, Rissfreiheit und Haftfestigkeit. Daher wurde mit einer programmierten Rampe von 20 K/h im Anschluss an jede Wärmebehandlung abgekühlt. Da die Bildung von Ag_4Sn und Ni_3Sn_4 bei einer Auslagerungstemperatur von 180°C sehr langsam erfolgt, wurden auch die Parameter der Wärmebehandlung variiert. Für die Ag_3Sn -Herstellung wurde einstufig bei 180°C ausgelagert, zur Darstellung von Ag_4Sn bzw. Ni_3Sn_4 eignete sich ein zweistufiges Verfahren. Im ersten Schritt wurde bei 180°C ausgelagert, bis kein freies Zinn mehr vorhanden ist, gefolgt von einem zweiten Wärmebehandlungsschritt bei 400°C zur Bildung von Ag_4Sn bzw. Ni_3Sn_4 (siehe Abbildung 31).

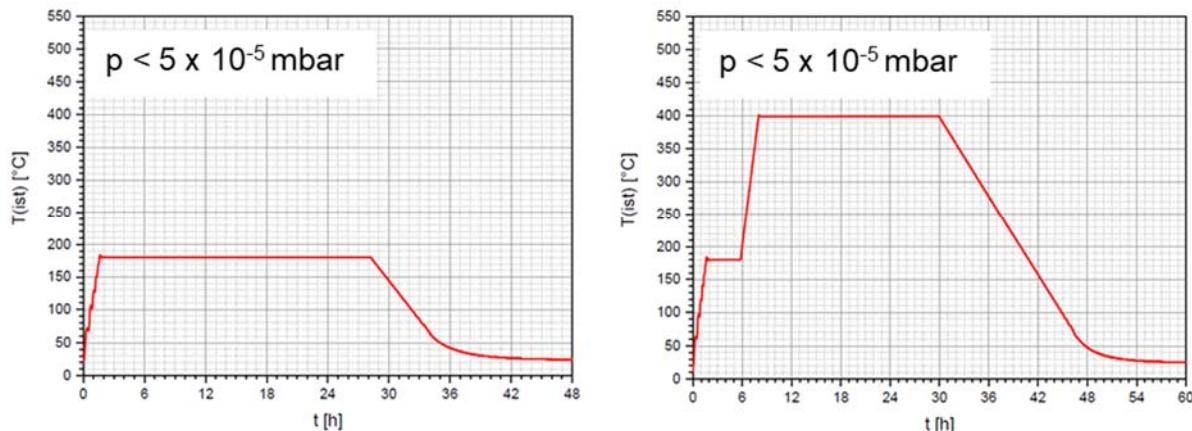


Abbildung 31: Temperatur-Zeit-Verläufe für einstufige Wärmebehandlung bei 180°C (links) bzw. zweistufige Auslagerung bei 180°C und 400°C (rechts), jeweils mit Abkühlrampe 20 K/h

Die innerhalb der einzelnen Varianten hergestellten Proben für die elektrische Charakterisierung sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

3.5.5 Chemische Nachbehandlung

Für den Fall, dass IMP-Proben sich nach der Umwandlung als nicht phasenrein erweisen sollten, besteht prinzipiell die Möglichkeit, überschüssiges Material chemisch zu entfernen. Erforderliche Voraussetzungen hierfür sind die Zugänglichkeit des zu entfernenden Materials sowie die Selektivität des chemischen Angriffs. Zur selektiven chemischen Entfernung von Metallschichten eignen sich beispielsweise kommerzielle Entmetallisierungslösungen – auch Stripperlösungen genannt – oder Rezepturen aus Literaturquellen. Im System Silber-Zinn beispielsweise kann überschüssiges Zinn mit der kommerziellen Stripperlösung L10 von Fa. Schlötter entfernt werden, ohne dass die IMP angegriffen wird. Eine selektive Entfernung von Silber ist ohne Angriff der IMP nicht möglich. Für die Nickel-Zinn-Proben ist die Stripperlösung L10 ungeeignet, da sie gleichermaßen Zinn, Nickel und IMP angreift. Alternativ eignet sich hier eine Mischung aus ortho-Nitrophenol und Natronlauge zur Entfernung von überschüssigem Zinn. Einige Angaben zu Ansatz und Betriebsweise der Lösungen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Ansatz und Betriebsweise der verwendeten Entmetallisierungslösungen

Variante	Ansatz	Temperatur, °C	Ablösegeschwindigkeit, µm/min
L 10	110 ml/l konz. H_2SO_4 96%ig 80 g/l Strippersalz L 0,5 ml/l Additiv L10	20-50	Sn: 6-7 (50°C), Ni: 3-4 (50°C)
Nitrophenol	50 g/l 2-Nitrophenol 100 g/l NaOH	60	

3.6 Herstellung von beschichteten Blechproben (Ni-Sn)

Im System Nickel-Zinn wurden zur Bestimmung der auftretenden IMP und deren Wachstumskonstanten Blechsubstrate aus Aluminium nach einer Vorbehandlung mit Zinkatbeize zuerst mit Nickel und anschließend mit Zinn beschichtet und bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten gelagert. Analog zur Probenherstellung auf glasgetragerten Substraten wurde für die Nickelbeschichtung ein Eigenansatz auf Sulfamatbasis und für die Zinnbeschichtung der kommerzielle Elektrolyt Solderon St-200® von Fa. Dupont verwendet. Die Nickelschichtdicke lag im Bereich 6-8 µm, die Zinnschichten waren etwa 12 µm dick. Der Ablauf der Vorbehandlung und Beschichtung ist schematisch in Abbildung 32 dargestellt.

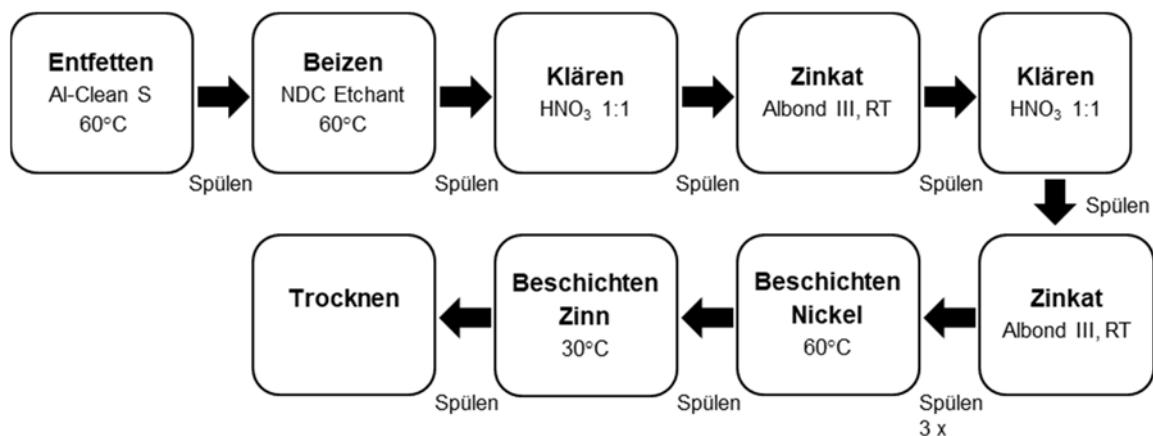


Abbildung 32: Vorbehandlungs- und Beschichtungsablauf der Aluminium-Blechsubstrate

4 Ergebnisse

4.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen (XRD)

4.1.1 Proben auf Glassubstraten

4.1.1.1 Vorbemerkungen

Für eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den Messflächen der strukturellen und elektrischen Eigenschaften wurden am Diffraktometer einige Anpassungen vorgenommen. Der Probeneinbau erfolgte in einer um 90° gedrehten Richtung und die Divergenzblende wurde auf $0,3^\circ$ reduziert. Dadurch ergab sich im relevanten Winkelbereich eine Messfläche in der Probenmitte von etwa $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, was der Messfläche bei der Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands entspricht (siehe Abbildung 33).

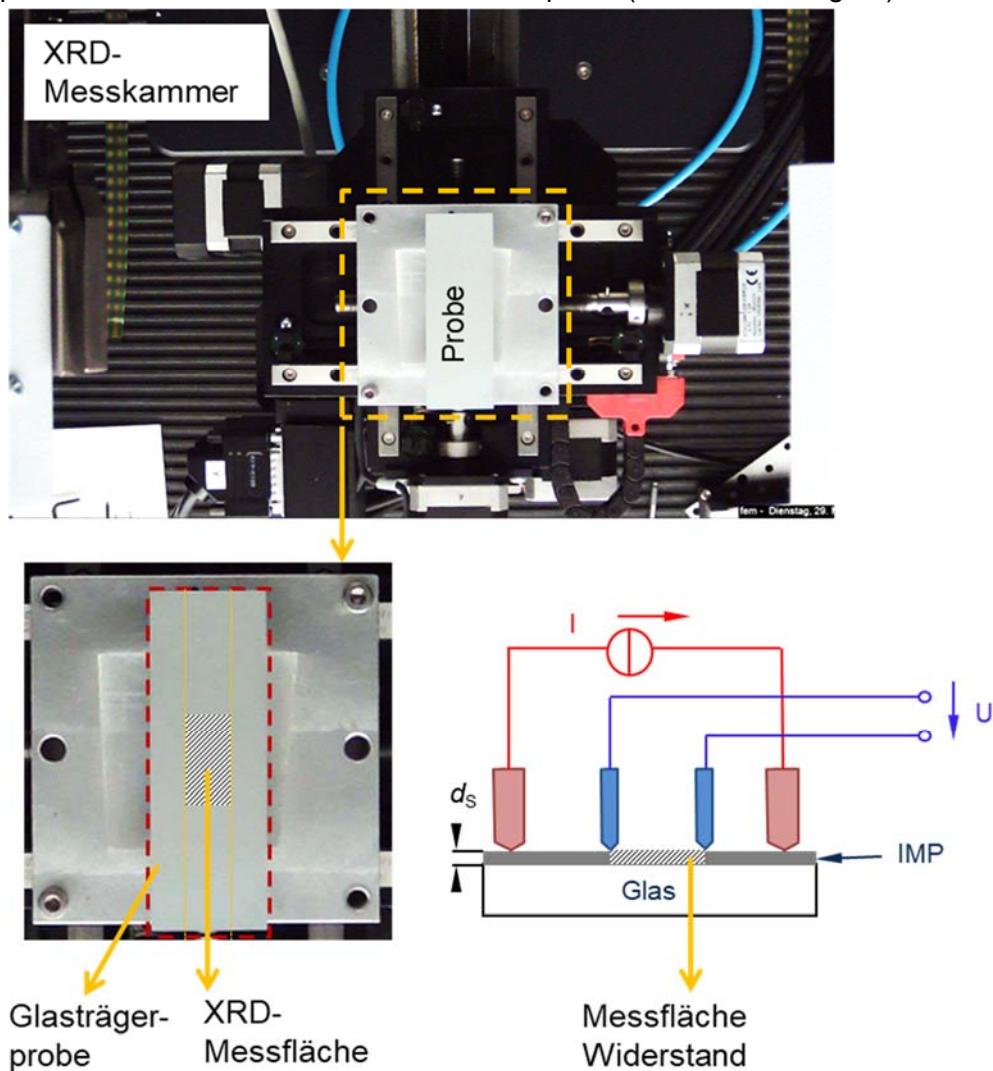


Abbildung 33: Gedrehter Probeneinbau bei den Glasträgerproben (oben) und Lage der Messflächen bei der Röntgendiffraktometrie (unten links) bzw. Widerstandsmessung (unten rechts)

4.1.1.2 System Ag-Sn

4.1.1.2.1 Untersuchungen zur Bildungskinetik

Die Untersuchung einer Bilayerprobe Ag-Sn mit mittlerer Zusammensetzung ca. Ag_3Sn ohne Wärmebehandlung ergibt einen Phasenbestand von Sn, Ag und Ag_3Sn (siehe Abbildung 34). Dies bedeutet, dass bereits bei Raumtemperatur eine IMP-Bildung stattfindet. Nach einer Wärmebehandlung von 2 Stunden bei 180°C an derselben Probe kann kein nicht umgesetztes Metall mehr nachgewiesen werden. Die Probe besteht aus Ag_3Sn und einer sehr geringen Menge an Ag_4Sn (siehe Abbildung 35). Eine Probe mit höherem Silberanteil weist in Abhängigkeit der Auslagerungszeit und -temperatur folgenden Phasenbestand auf:

nach 2 h bei 180°C : $\text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Ag}_4\text{Sn} + \text{Ag}$

nach 72 h bei 180°C : $\text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Ag}_4\text{Sn}$ (geringe Menge) + Ag

nach 6 h bei 400°C : Ag_4Sn (fast einphasig) + Ag (sehr geringe Menge)

Die IMP Ag_3Sn wird in nennenswertem Umfang bereits bei 180°C gebildet, wogegen der Ag_4Sn -Anteil bei dieser Temperatur auch bei längeren Auslagerungszeiten nicht weiter zunimmt. Erst bei Steigerung der Temperatur, z.B. auf 400°C , erhöht sich der Ag_4Sn -Anteil deutlich.

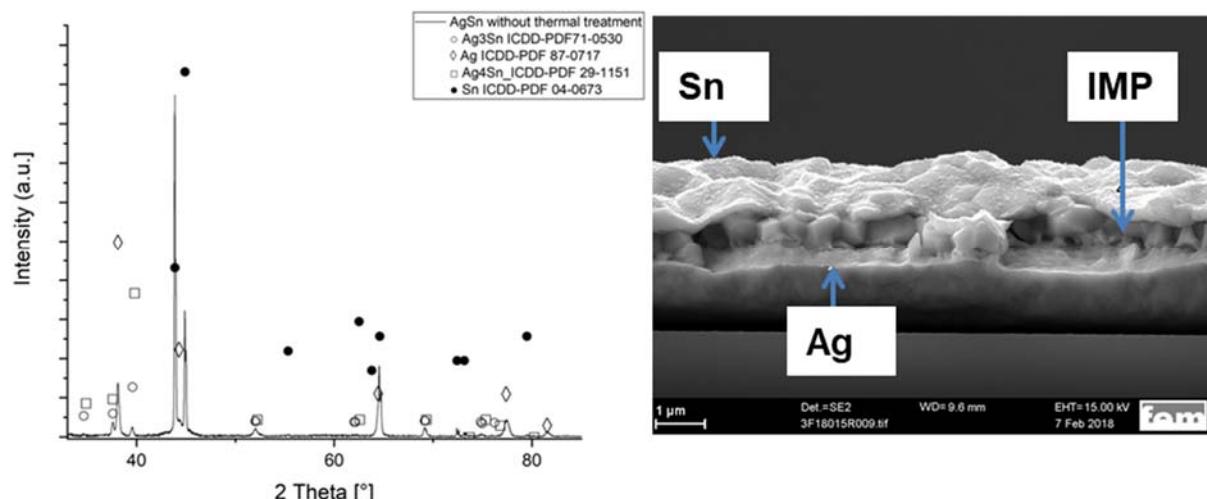


Abbildung 34: Röntgendiffraktogramm (links) und REM-Bruchbild (rechts) einer Ag-Sn-Bilayerprobe ohne Wärmebehandlung, Markierungen: (o) Ag_3Sn , (□) Ag_4Sn , (◊) Ag, (●) Sn

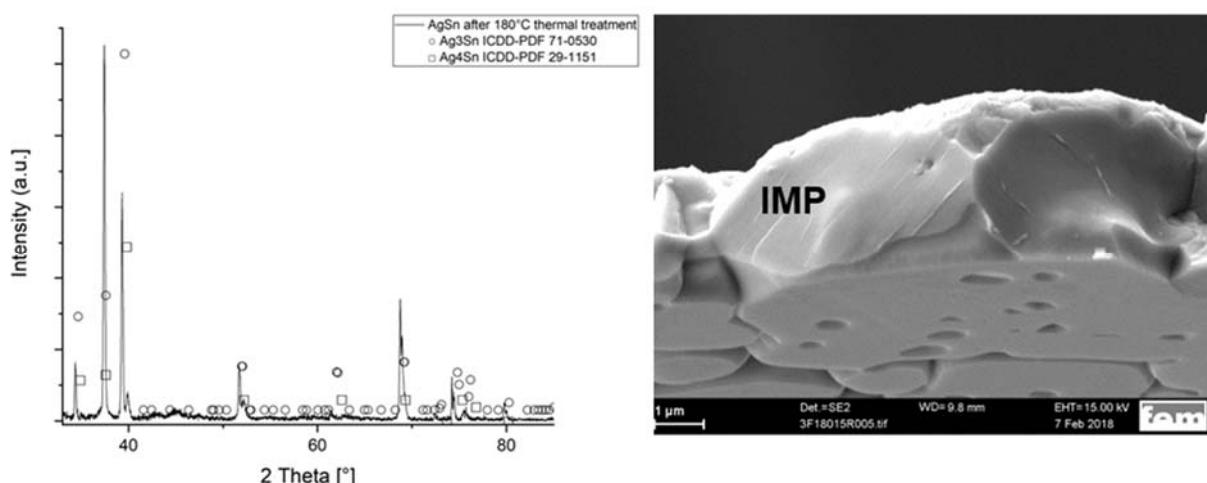


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramm (links) und REM-Bruchbild (rechts) einer Ag-Sn-Bilayerprobe nach 2 h @ 180°C , Markierungen: (o) Ag_3Sn -Reflexe, (□) Ag_4Sn -Reflexe

4.1.1.2.2 Differenzierung zwischen Ag_3Sn und Ag_4Sn

Im Vorfeld der strukturellen Charakterisierung der Proben des Ag-Sn-Systems bestand die Schwierigkeit, die Strukturen der beiden im Phasendiagramm auftretenden Phasen Ag_3Sn und Ag_4Sn unterscheiden zu können. Da Ag_3Sn und Ag_4Sn bis auf die Besetzungsfaktoren der Atome nahezu identische Reflexlagen besitzen, können diese nur mit einem Fittingprogramm unterschieden werden (Rietveld-Analyse). Dieses arbeitet mittels Least-Square-Methode (Methode der kleinsten Fehlerquadrate), wobei die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten über den Winkelbereich des Diffraktogramms in mehreren Verfeinerungsschritten minimiert wird. Die Phase Ag_3Sn besitzt ein orthorhombisches Gitter mit einer definierten Besetzung der Gitterplätze, woraus eine höhere Symmetrie resultiert und mehr Reflexe im Röntgendiffraktogramm erhalten werden (Abbildung 36 links). Die Ag_4Sn -Phase ist hexagonal (hdp) mit einer statistischen Verteilung der Atome auf den Gitterplätzen, was eine geringere Symmetrie bzw. eine geringe Anzahl Reflexe zur Folge hat (Abbildung 36 rechts).

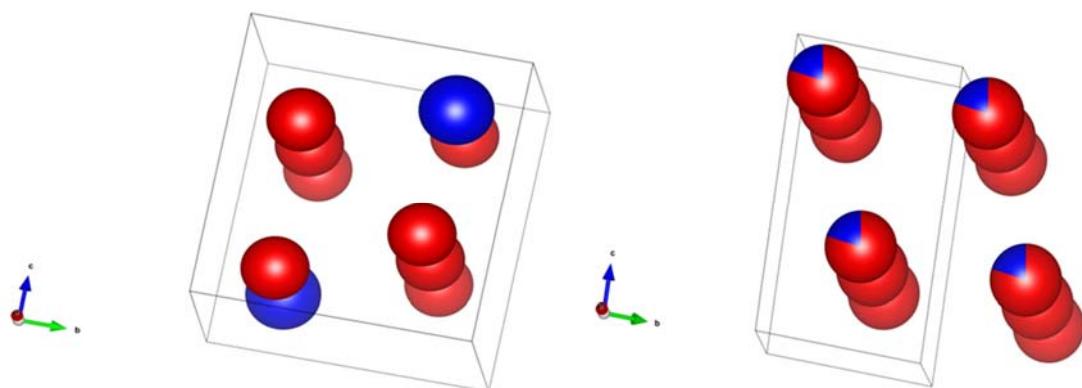


Abbildung 36: Elementarzellen von Ag_3Sn (links) mit definierter Besetzung der Gitterplätze und Ag_4Sn (rechts) mit statistischer Verteilung der Atome

4.1.1.2.3 Screening-Proben

Das Screening mit unterschiedlichen Schichtdickenverhältnissen Silber-Zinn ergab einen Phasenbestand von intermetallische Phase mit unterschiedlichen Anteilen an nicht umgesetztem Restsilber (Abbildung 37). Eine phasenreine Probe lässt sich somit bei entsprechender Wahl des Schichtdickenverhältnisses Silber-Zinn darstellen.

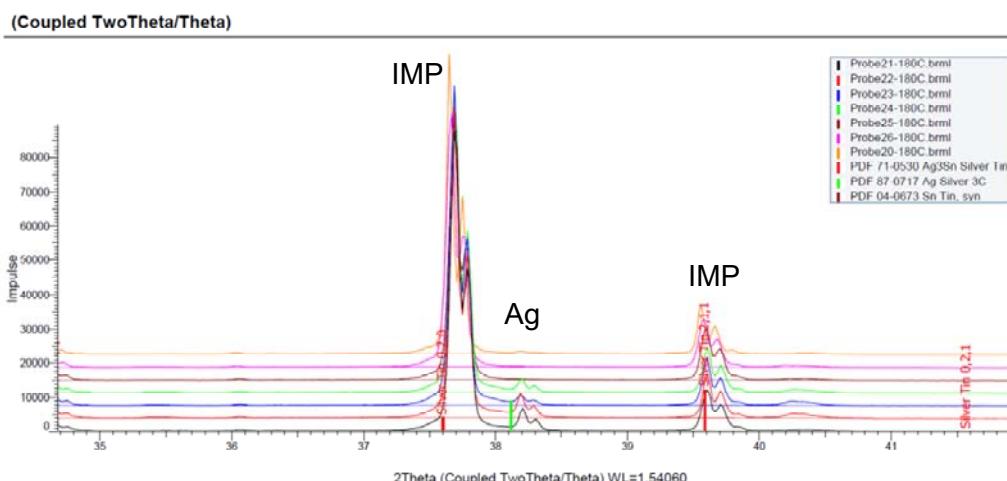


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramme der Screening-Proben mit unterschiedlichem Restsilbergehalt

4.1.1.2.4 Proben für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Wie im Kapitel Probenherstellung beschrieben, wurden mehrere Synthesevarianten auf ihre Eignung für eine phasenreine IMP-Herstellung untersucht. Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Herstellungsrouteen zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13: Bewertung der Synthesevarianten Ag-Sn bezüglich Eignung für die elektrische Charakterisierung

Variante	Zeit t bei Temperatur T	Soll-IMP	Bemerkungen
1 <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">ECD Sn</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">ECD Ag</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">PVD-Flash Ag</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Glas</div>	4 h bei 180°C 19 h bei 180°C	Ag ₃ Sn	teilweise nicht umgesetztes Restsilber vorhanden, keine vollständige Umwandlung auch nach verlängerter Auslagerungszeit, elektrisch nicht stabil
	4 h bei 180°C + 4 h bei 400°C 4 h bei 180°C + 19 h bei 400°C	Ag ₄ Sn	nicht phasenrein, auch geringe Mengen Ag ₃ Sn enthalten, elektrisch stabil
2 <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">PVD Ag</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">PVD Sn</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Glas</div>	4 h bei 180°C	Ag ₃ Sn	sehr knospige Schichten, hohe Unsicherheit bei der Schichtdickenbestimmung, elektrisch stabil
	4 h bei 180°C + 19 h bei 400 °C	Ag ₄ Sn	sehr knospige Schichten, hohe Unsicherheit bei der Schichtdickenbestimmung, elektrisch stabil
3 <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">ECD Sn Über- schuss</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">ECD Ag</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">PVD-Flash Ag</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Glas</div>	4 h bei 180°C 26 h bei 180°C 20 h bei 180°C	Ag ₃ Sn	nach Wärmebehandlung chemisches Strippen von Restzinn; alles Ag umgesetzt, elektrisch stabil
	4 h bei 180°C + 19 h bei 400°C	Ag ₄ Sn	nach Wärmebehandlung chemisches Strippen von Restzinn; nicht phasenrein, auch Ag ₃ Sn enthalten
4 <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">ECD Sn Über- schuss</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">PVD Ag</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Glas</div>	20 h bei 180°C	Ag ₃ Sn	nach Wärmebehandlung chemisches Strippen von Restzinn; alles Ag umgesetzt, elektrisch stabil

Als am günstigsten für die Ag₃Sn-Herstellung erwies es sich, mit Zinnüberschuss zu arbeiten und diesen nach der Wärmebehandlung chemisch wieder zu entfernen. Daher wurden Proben für die spätere elektrische Charakterisierung auf diese Art hergestellt. Eine völlig phasenreine Darstellung von Ag₄Sn war nur mittels PVD-Verfahren möglich. Die so hergestellten Proben wurden auch elektrisch vermessen, wobei die Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit aufgrund der starken Schichtdickenschwankungen in diesen Proben eine relativ große Messunsicherheit aufwiesen. Mit ECD-Verfahren konnten zwar relativ reine Ag₄Sn-Schichten erhalten werden, jedoch war stets eine gewisse Restkonzentration an Ag₃Sn vorhanden. Der Vergleich der Intensität der Zinnreflexe einer Ag₃Sn-Probe vor und nach chemischer Behandlung mit Stripperlösung ist in Abbildung 38 dargestellt. Nach dem Strippen sind nur noch ansatzweise Zinnreflexe zu erkennen.

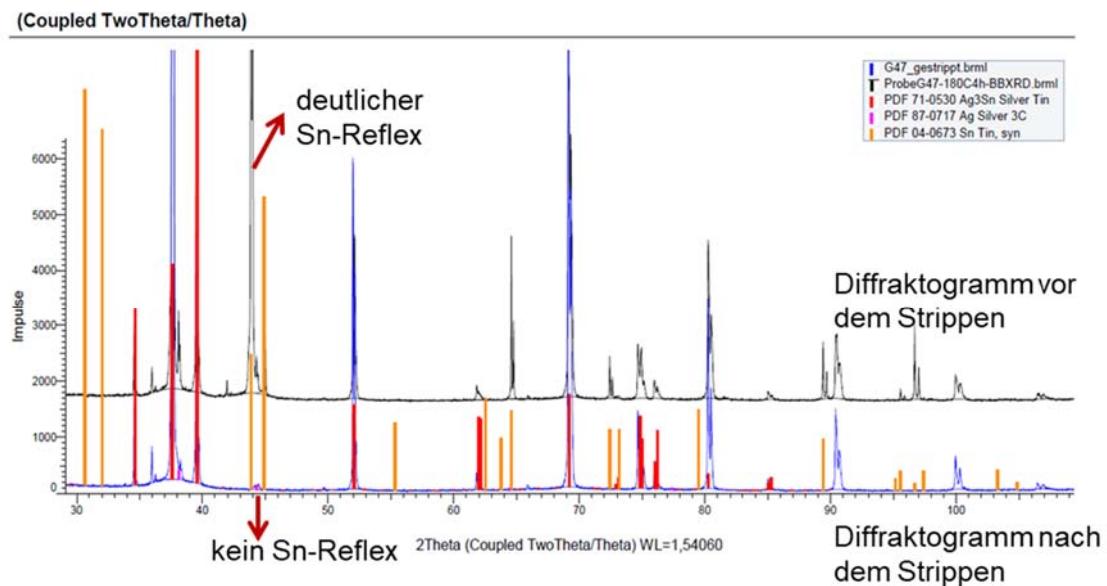


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramm einer Probe mit Zinnüberschuss vor (oben) und nach dem Strippen (unten) mit Stripper L10: deutliche Abnahme der Intensität der Zinnreflexe

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen Diffraktogramme der Synthesevarianten 3 und 4 (jeweils nach der Restzinn-Entfernung), die für die phasenreine Darstellung der Ag_3Sn -IMP geeignet sind. Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen die Diffraktogramme von Proben, die nach Variante 3 bzw. nach Variante 4 hergestellt wurden und nahezu phasenrein aus Ag_3Sn bestehen. Restzinn kann nicht mehr nachgewiesen werden, lediglich die Gegenwart einer sehr geringen Menge an Cassiterit SnO_2 kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

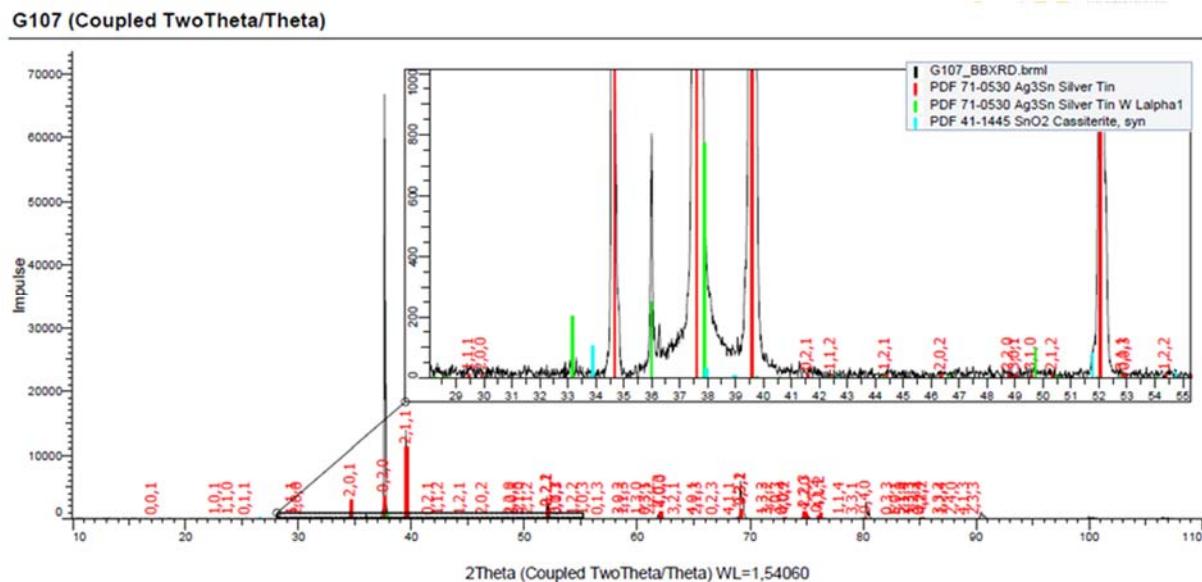


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramm einer Ag₃Sn-Probe der Herstellvariante 3 nach dem Strippen mit Stripper L10

G110 (Coupled TwoTheta/Theta)

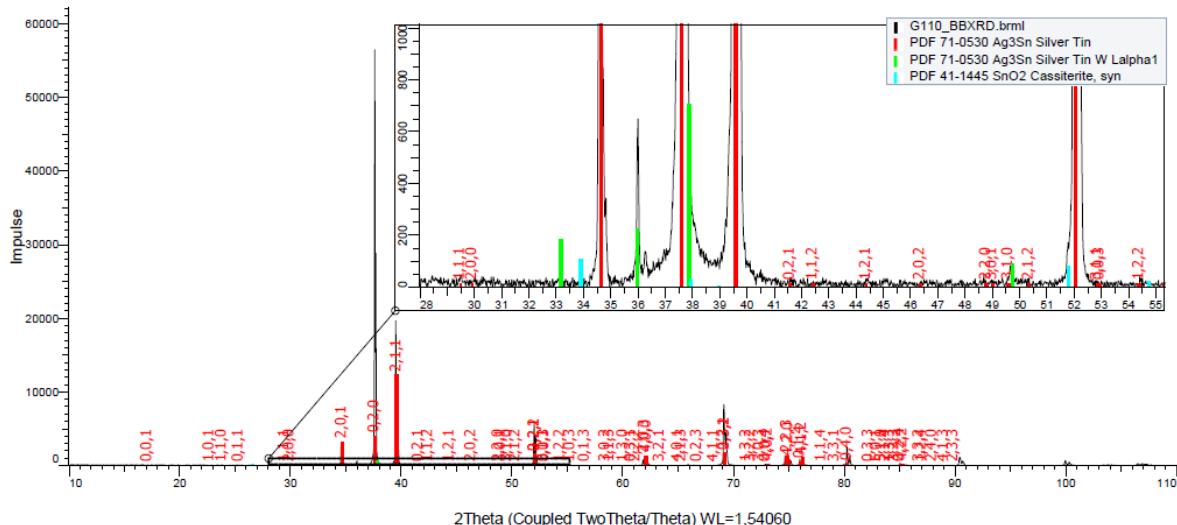


Abbildung 40: Röntgendiffraktogramm einer Ag₃Sn-Probe der Herstellvariante 4 nach dem Strippen mit Stripper L10

4.1.1.3 System Ni-Sn

4.1.1.3.1 Untersuchungen zur Bildungskinetik

An Bilayerproben Nickel-Zinn wurden röntgenografische *in situ*-Messungen durchgeführt. Dazu wurden die Proben mit einer Heizrate von 20 K/min im Vakuum von Raumtemperatur auf 450°C aufgeheizt und bei bestimmten Temperaturen jeweils Diffraktogramme aufgenommen.

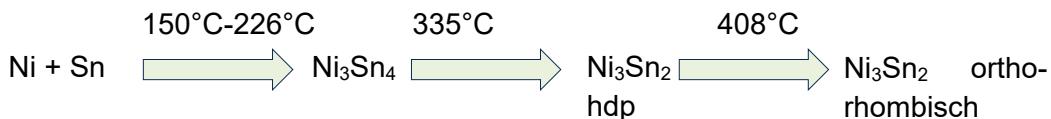


Abbildung 41: IMP-Bildung im System Nickel-Zinn zwischen RT und 450°C

4.1.1.3.2 Screening-Proben

Ab 150°C wird unabhängig vom gewählten Schichtdickenverhältnis Nickel-Zinn die beginnende Bildung von Ni₃Sn₄ registriert. Bei 226°C ist kein nicht umgesetztes metallisches Zinn mehr vorhanden. Eine Temperaturerhöhung auf 335°C resultiert bei Proben mit höheren Nickelgehalten in der Bildung von hexagonalem Ni₃Sn₂ und ab 408°C von orthorhombischem Ni₃Sn₂. Bei Proben mit mittleren Zinngehalten wird nach 4 Stunden Auslagerung bei 400°C neben Ni₃Sn₄ noch Ni₃Sn₂ und Ni₃Sn nachgewiesen. Bei Proben mit einer ungefähren mittleren Zusammensetzung Ni₃Sn₄ wird bei 400°C nur diese IMP gebildet.

4.1.1.3.3 Proben für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Tabelle 14: Bewertung der Synthesevarianten Ni-Sn bezüglich Eignung für die elektrische Charakterisierung

Variante	Zeit t bei Temperatur T	Soll-IMP	Bemerkungen
1 	4 h bei 180°C + 19 h bei 400°C	Ni ₃ Sn ₄	elektrisch stabil
2 	-		Ablösen der Sn-Metallisierung
3 	4 h bei 180°C + 4 h bei 400°C 4 h bei 180 °C + 19 h bei 400°C	Ni ₃ Sn ₄	sehr knospige Schichten, hohe Unsicherheit bei der Schichtdickenbestimmung, elektrisch stabil
4 	4 h bei 180°C + 19 h bei 400°C	Ni ₃ Sn ₄	elektrisch stabil

Am besten eigneten sich für die elektrische Charakterisierung die Varianten 1 und 4. Die reinen PVD-Proben sind zwar elektrisch stabil, aber extrem knospig (Variante 3). Proben mit einer PVD-Startschicht aus Zinn konnten aufgrund mangelnder Haftung nicht beschichtet werden (Variante 2). Proben aus Variante 4, die nach der Wärmebehandlung noch überschüssiges Zinn aufwiesen, wurden chemisch nachbehandelt. Die kommerzielle Stripperlösung L10 war für Ni-Sn ungeeignet, da auch die IMP von der Stripperlösung angegriffen wurde. Alternativ wurde eine Literaturempfehlung getestet, bei der es sich um eine Mischung aus NaOH und 2-Nitrophenol handelt [81]. Damit konnte in den meisten Fällen das überschüssige Zinn entfernt werden. Die hergestellten Proben der Varianten 1, 3 und 4 konnten phasenrein dargestellt und elektrisch vermessen werden.

4.1.2 Schmelzleiter (Ag-Sn)

Zur Identifizierung der zwischen Silberschmelzleiter und Zinnlot in-situ (d. h. während der Belotung) entstandenen IMP wurde zunächst die Röntgendiffraktometrie als Methode gewählt. Im Vergleich zur EBSD-Methode (siehe Abschnitt metallkundliche Untersuchungen) werden hier mit empfindlicher Nachweigrenze integrale Informationen zum Phasenbestand erhalten. Vor der Messung musste die vorhandene Lotschicht chemisch mit Stripper L10 entfernt werden, wodurch die IMP direkt für die Messung zugänglich war (siehe Abbildung 42). Als Hauptbestandteil wurde Ag₃Sn identifiziert. Die Ag₄Sn-IMP wurde maximal in Spuren nachgewiesen.

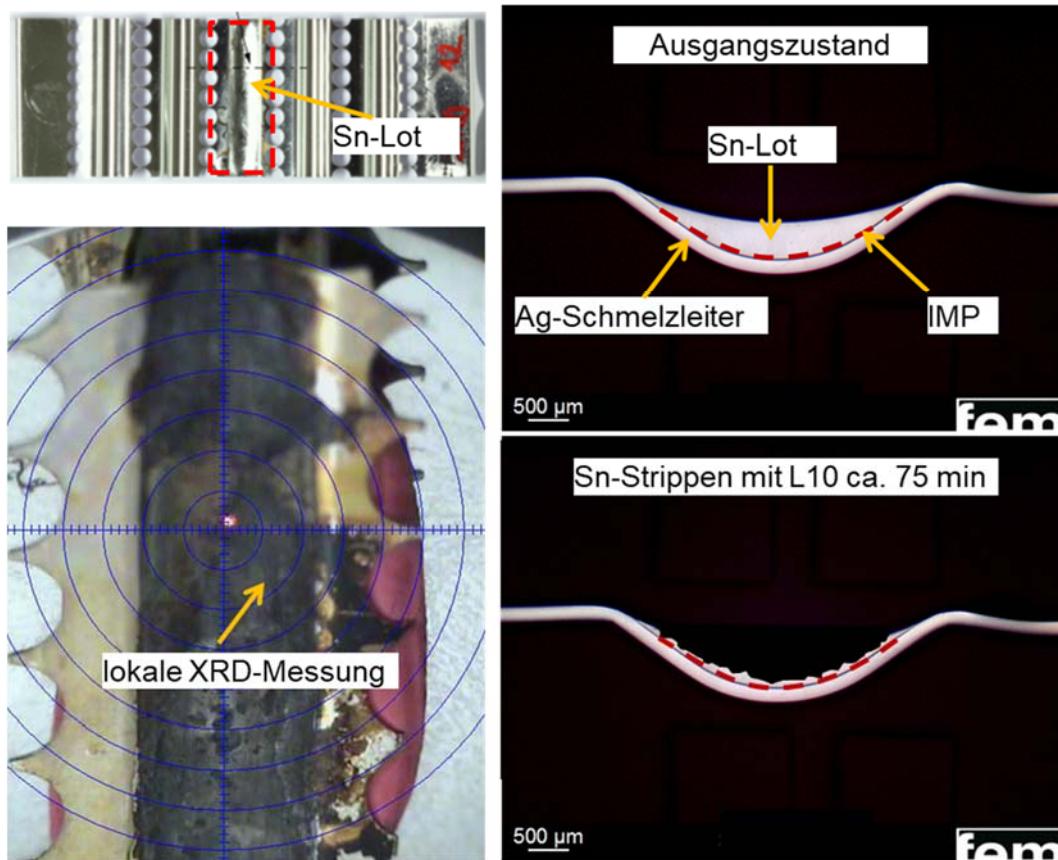


Abbildung 42: Entfernung der Belotung auf einem Zinnschmelzleiter zur Freilegung der IMP und anschließender XRD-Untersuchung

4.1.3 Schraubenverbindungen mit Stromschienen (Ag-Sn und Ni-Sn)

In früheren Untersuchungen [79], [80] wurde bei den Systemen Ag-Al und Al-Cu festgestellt, dass sich innerhalb einer Verbindung wie beispielsweise verschraubten Stromschienen zwischen Substrat und Beschichtungen IMP bilden können, jedoch kaum zwischen den Kontaktpartnern an den Kontaktstellen. Dies wurde hauptsächlich auf die Gegenwart einer dünnen Oxidschicht auf Aluminium zurückgeführt. Das Verhalten der Systeme Ag-Sn und Ni-Sn sollte damit verglichen werden.

Folgende Paarungen wurden untersucht:

- Silber-Zinn: Aluminium verkupfert und versilbert gegen Aluminium verkupfert und verzinnt (Al//Cu/Ag – Al//Cu/Sn)
- Nickel-Zinn: Aluminium verkupfert und vernickelt gegen Aluminium vernickelt und verzinnt (Al//Cu/Ni – Al//Ni/Sn)

Die Vorbehandlung der Kontaktflächen vor dem Verschrauben erfolgte chemisch durch Abreiben mit Spiritus bzw. mechanisch und chemisch durch ein Schleifvlies und anschließender Spiritusbehandlung. Nach der Auslagerung wurden die Paarungen demontiert und im Kontaktbereich röntgendiffraktometrisch untersucht (Abbildung 43).

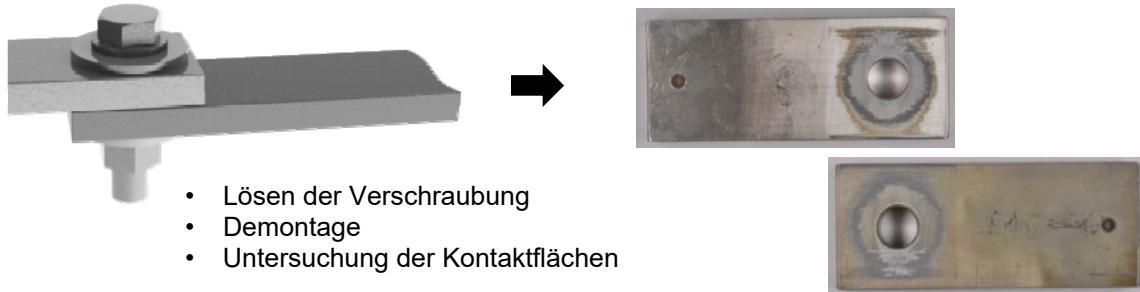


Abbildung 43: Lösen der Stromschiene für die Untersuchung auf Phasenbildung

Anhand von Voruntersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurde nachgewiesen, dass bei den Silber-Zinn-Proben auf der verzinnten Seite keine IMP vorliegen, da dort ausschließlich Zinn und kein Silber identifiziert wurde. Daher wurde bei den Ag-Sn-Paarungen jeweils nur die versilberte Seite röntgendiffraktometrisch untersucht.

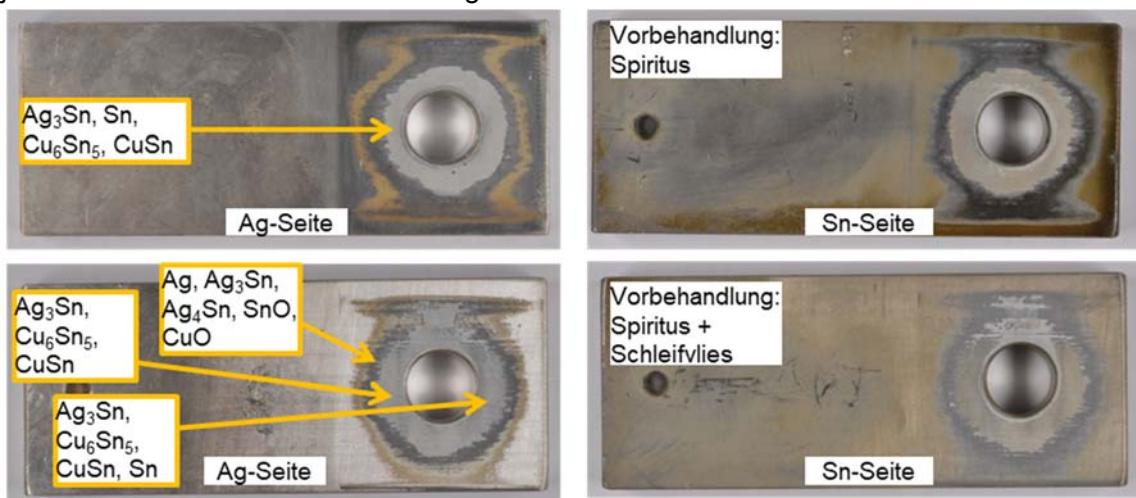


Abbildung 44: Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Kontaktflächen der Stromschienepaarung Silber-Zinn

Analog wurden die Kontaktflächen der Nickel-Zinn-Paarungen untersucht. Hier werden im Gegensatz zu Silber-Zinn auf beiden Seiten IMP nachgewiesen.

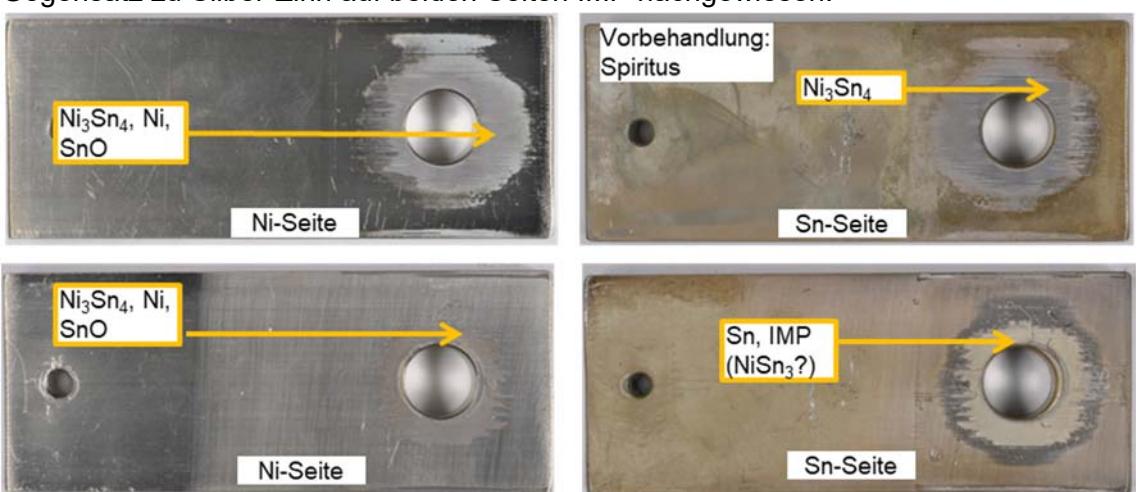


Abbildung 45: Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Kontaktflächen der Stromschienepaarung Nickel-Zinn

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass eine Phasenbildung sowohl zwischen den Kontaktpartnern als auch innerhalb einer Verbindung stattfindet, wobei kein nennenswerter Einfluss der Vorbehandlung festgestellt wurde. Bei der Paarung Ag-Sn wird hauptsächlich

Ag_3Sn und wenig bis kein Ag_4Sn gebildet, welches nach der Demontage auf der versilberten Seite verbleibt. Bei der Paarung Ni-Sn ist beidseitig Ni_3Sn_4 nachweisbar sowie teilweise vermutlich die metastabile IMP. Ein eindeutiger Nachweis ist aufgrund der geringen Anzahl an Reflexen nicht möglich. Eine schematische Darstellung der innerhalb der betrachteten Systeme beobachteten Phasenbildungen ist Abbildung 46 zu entnehmen.

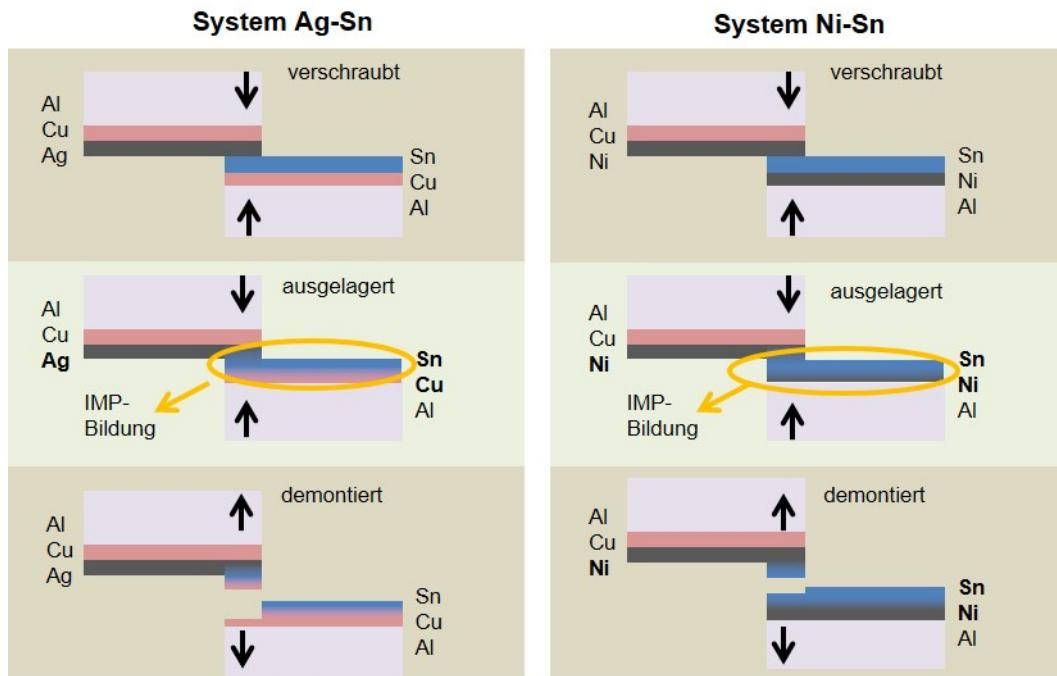


Abbildung 46: Schematische Darstellung der IMP-Bildung bei verschraubten und ausgelagerten Stromschienen der Systeme Silber-Zinn und Nickel-Zinn

4.1.4 Beschichtete Aluminiumbleche (Ni-Sn)

Die Identifizierung der sich im System Nickel-Zinn bildenden IMP in elektrochemisch hergestellten und bei 105°C bzw. 140°C ausgelagerten Al//Ni/Sn-Blechproben sollte sowohl röntgenografisch als auch mittels EBSD-Analyse (siehe Kapitel metallkundliche Untersuchungen) erfolgen. Für die röntgenografische Untersuchung war es zunächst erforderlich, die restliche Zinnschicht zu entfernen. Dies erfolgte entweder durch anodisches Auflösen oder auf chemischem Weg mit einer Mischung aus 2-Nitrophenol und Natronlauge (NaOH). Die Oberflächen der bei 105°C bzw. bei 140°C ausgelagerten Proben unterscheiden sich deutlich in ihrem Aussehen, nachdem das Zinn entfernt wurde (Abbildung 47).

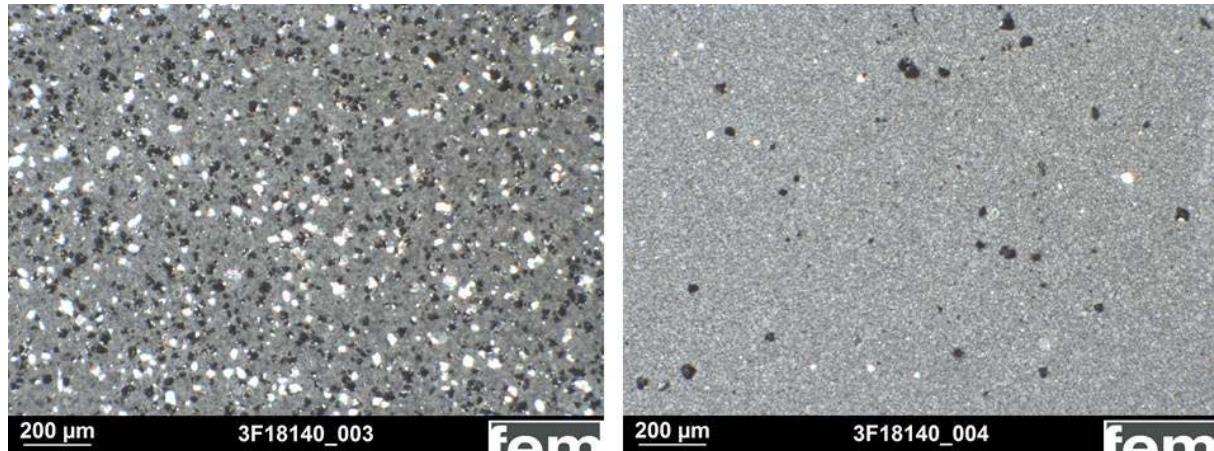


Abbildung 47: Stereomikroskopische Aufnahmen einer Probe nach Auslagerung bei 105°C (links) bzw. 140°C (rechts)

Während bei der Probe mit geringerer Auslagerungstemperatur ein sehr hoher Anteil einer plättchenförmigen metastabilen Phase festgestellt wird, tritt diese bei höheren Temperaturen kaum auf. Die XRD-Untersuchung beider Proben ergab, dass bei 140°C vorwiegend die stabile IMP Ni_3Sn_4 vorliegt, wogegen bei 105°C noch ein zusätzlicher Reflex mit sehr hoher Intensität registriert wird. Zur weiteren strukturellen Aufklärung wurden die Proben pulverdiffraktometrisch untersucht. Hierzu wurde die plättchenförmige Phase vorsichtig mit einem Spatel von der Probenoberfläche abgetragen und auf einen mit Vaseline bestrichenen Objektträger als Probenhalter aufgebracht. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme lieferte weitere Reflexe trotz der aufgrund der Plättchenform immer noch deutlichen Textur. Die gemessenen Reflexlagen stimmen mit den in [82] angegebenen Reflexlagen gut überein, wo die Phase als tetragonales NiSn_3 bezeichnet wird. Laut neueren Untersuchungen zur Strukturaufklärung von Leineweber, Schimpf et al. [100], [101] besitzt diese Phase die chemische Zusammensetzung NiSn_4 . Gemäß [100], [101] handelt es sich um eine tetragonale bzw. pseudotetragonale Struktur mit geschichtetem Aufbau und Stapelfehlern.

4.1.5 Zusammenfassung

Bei den **Proben auf Glassubstraten** wurde festgestellt, dass im System Ag-Sn im Temperaturbereich bis 180°C hauptsächlich die Phase Ag₃Sn auftritt und die Bildung von Ag₄Sn in nennenswertem Umfang erst bei höheren Temperaturen stattfindet, beispielsweise bei 400°C. Die nahezu identischen Reflexlagen von Ag₃Sn und Ag₄Sn konnten anhand der Rietveld-Analyse unterschieden und zugeordnet werden. Im System Ni-Sn tritt im Temperaturbereich bis 180°C nur die Phase Ni₃Sn₄ auf. Bei höheren Temperaturen bis 400°C erfolgt für Proben mit höheren Nickelgehalten die Bildung von hexagonalem bzw. orthorhombischen Ni₃Sn₂, für Proben mit mittleren Zinngehalten neben Ni₃Sn₄ noch Ni₃Sn₂ und Ni₃Sn. Entspricht die Zusammensetzung in etwa Ni₃Sn₄, so bleibt dies bis 400°C die einzige registrierte IMP.

Für die IMP-Synthese von Ag₃Sn wurden Bilayer von Ag + Sn hergestellt mit einem leichten Sn-Überschuss. Diese wurden bei 180°C 20 h im Vakuum geeglüht, der Sn-Überschuss wurde chemisch mit einer kommerziellen Stripperlösung (L10 von Fa. Schlotter) entfernt, wodurch Ag₃Sn nahezu phasenrein erhalten werden konnte. Eine zweistufige Wärmebehandlung von Bilayerschichten Ag + Sn (180°C 4 h + 400°C 20 h) ergibt Ag₄Sn mit unterschiedlichen Anteilen an Ag₃Sn bzw. teilweise auch nicht umgesetztem Restsilber. Für die Ni₃Sn₄-Synthese wurden Bilayerschichten Ni + Sn zweistufig geeglüht (180°C 4 h + 400°C 20 h); eventuell vorhandenes überschüssiges Restzinn konnte mit einer Mischung aus 2-Nitrophenol und NaOH chemisch entfernt werden. Für eine möglichst gute Übereinstimmung der Untersuchungsflächen bei der strukturellen und der späteren elektrischen Charakterisierung wurden Einstellungen und Einbausituation der Proben im Diffraktometer angepasst.

Die röntgenografische Untersuchung der in situ bei der Belötung gebildeten IMP an **Ag-Sn-Schmelzleitern** ergab als Hauptbestandteil Ag₃Sn.

Bei den untersuchten **Stromschienen** wurde im Kontaktbereich eine Phasenbildung sowohl zwischen den Kontaktpartnern als auch innerhalb einer Verbindung registriert. Bei der Kombination Ag-Sn wird hauptsächlich Ag₃Sn und wenig bis kein Ag₄Sn gebildet, welches nach der Demontage auf der versilberten Seite verbleibt. Bei Ni-Sn ist beidseitig Ni₃Sn₄ nachweisbar sowie teilweise vermutlich die metastabile IMP. Ein eindeutiger Nachweis ist aufgrund der geringen Anzahl an Reflexen nicht möglich.

An bei 105°C bzw. 140°C ausgelagerte **Ni-Sn-Blechproben** wurden Unterschiede im Phasenbestand festgestellt. Bei 140°C liegt vorwiegend die stabile IMP Ni₃Sn₄ vor, wogegen bei 105°C noch zusätzlich ein hoher Anteil an metastabiler Phase vorliegt.

4.2 Metallkundliche Untersuchungen

Alle Probensorten wurden metallkundlich untersucht, mit teilweise je nach Probenart unterschiedlichen Zielsetzungen. Beispielsweise wurden bei den Proben auf Glassubstraten nach erfolgter struktureller und elektrischer Charakterisierung Bruchproben präpariert, um im REM die Homogenität der Schichten mittels EDX-Analyse sowie die Schichtdicke zur Auswertung der elektrischen Messdaten zu bestimmen. Bei den beschichteten Aluminiumblechen wurden nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten und –temperaturen Querschliffe angefertigt zur Bestimmung der IMP-Schichtdicke sowie zur IMP-Identifizierung mittels EBSD-Analyse. Zur Orientierung ist die Übersicht in Tabelle 8 zu nennen.

4.2.1 Proben auf Glassubstraten

4.2.1.1 System Ag-Sn

Neben den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen auf Phasenzusammensetzung bzw. Phasenreinheit wurden die auf den Glassubstraten abgeschiedenen Proben anhand von Bruchproben im REM untersucht. Der Vergleich einer Ag-Sn-Probe vor und nach der Wärmebehandlung ist Abbildung 34 und Abbildung 35 zu entnehmen. Weiter wurde anhand der Bruchbilder die Dicke der jeweiligen IMP bestimmt. Diese Größe ist für die Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstands erforderlich. Bei relativ homogenen Dickenverteilungen genügte eine einmalige Messung; in den anderen Fällen wurde ein Raster über das REM-Bild gelegt mit 10 bis 12 Einheiten je Bild. Die Dicken wurden über den Mittelwert der Messstellen bestimmt (s.a. Abschnitt Schmelzleiter).

4.2.1.1.1 Elektrochemische Abscheidung von Ag und Sn (Variante 1)

In Variante 1 wurde versucht, die für die jeweilige IMP erforderlichen Schichtdicken von Silber und Zinn nacheinander elektrochemisch abzuscheiden, ohne Nachbehandlungsschritte wie beispielsweise das chemische Ablösen eventuell nicht umgesetzter Materialien. Aufgrund der Anpassungen hinsichtlich Abscheidezelle, Anodengröße und –position, etc. konnten die angestrebten Schichtdickenverhältnisse in den meisten Fällen, speziell lokal im späteren Messbereich der elektrischen Eigenschaften, realisiert werden. Abbildung 48 zeigt eine nahezu phasenreine Ag_3Sn -Probe. Zudem identifiziert wurden geringe Spuren Ag_4Sn und sehr geringe Spuren Sn.

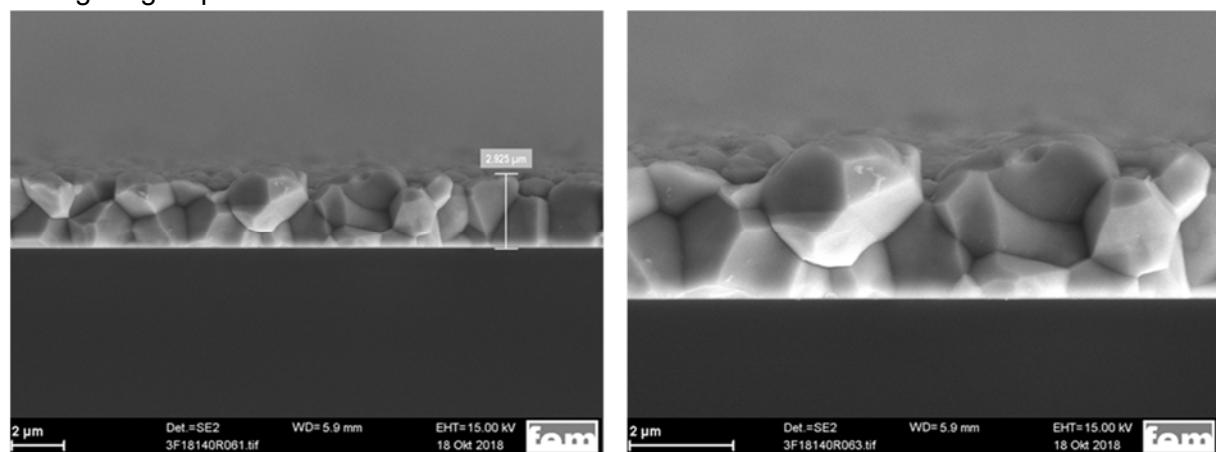


Abbildung 48: REM-Bruchbilder einer Ag_3Sn -Probe

Es zeigte sich jedoch teilweise ein instabiles elektrisches Verhalten der Proben, das heißt, dass unterschiedliche Widerstandswerte in Abhängigkeit der Auslagerungszeit registriert wurden. Beispielsweise wurde nach einer Temperung von 4 Stunden bei 180°C ein um 30% höherer spezifischer elektrischer Widerstand gemessen als bei derselben Probe nach einer Langzeittemperung von 110 Stunden bei 200°C. Die REM/EDX-Untersuchung der Proben ergab, dass die Zusammensetzung über die Probendicke nicht homogen war. Ein Vergleich der Intensitäten der EDX-Signale für Ag bzw. Sn ergab einen Konzentrationsgradienten, wobei der Ag-Gehalt in Richtung Substrat höher war als an der Oberseite. Diese Differenz wurde zwar nach der langen Glühdauer von 110 Stunden geringer, war aber nicht vollständig ausgeglichen. Als mögliche Erklärung wurde erachtet, dass die Silbermetallisierung keine ausreichende Mobilität besitzt, um innerhalb der Temperzeit eine vollständige Phasenbildung zu gewährleisten. Eine Gegenüberstellung der Proben nach 4 Stunden bzw. 110 Stunden Auslagerung sowie die EDX-Vergleiche zwischen Ober- und Unterseiten ist der Abbildung 49 zu entnehmen. Eventuell vorhandenes überschüssiges Restsilber in Form kleiner Partikel an den Korngrenzen ist lediglich bei der kürzer ausgelagerten Probe zu erkennen, die Probe nach Langzeitauslagerung weist diese Auffälligkeit nicht auf.

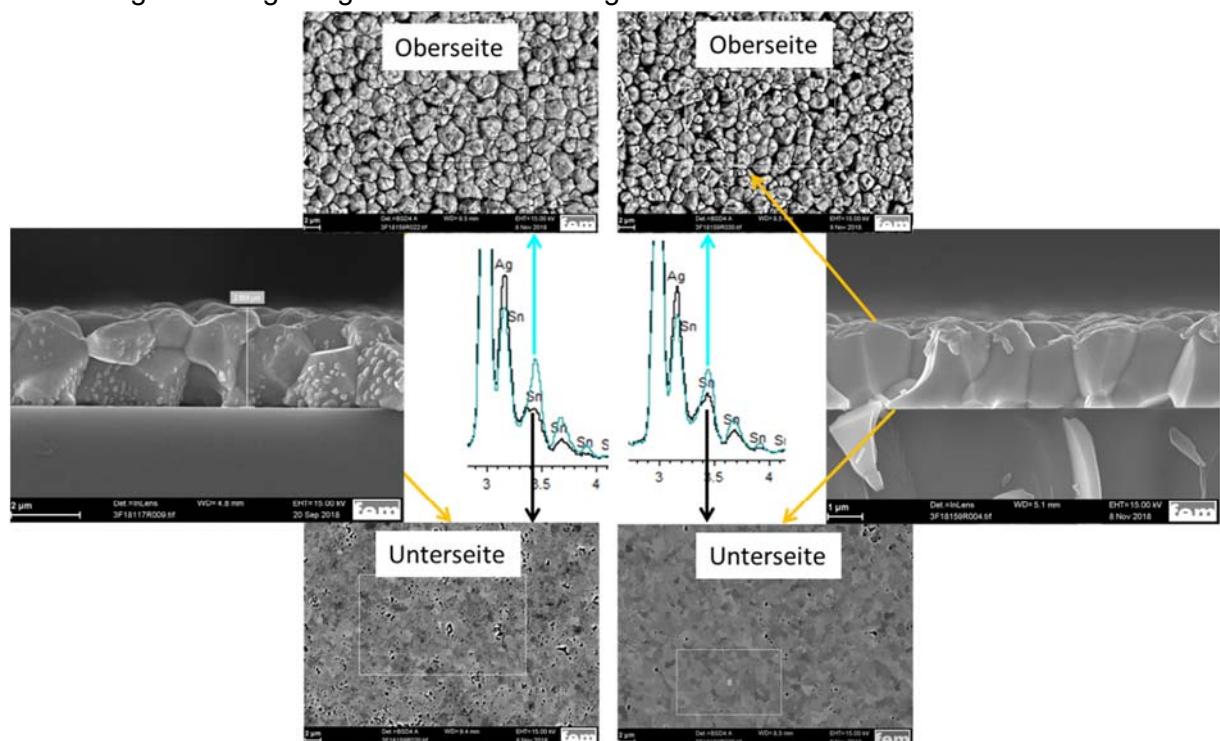


Abbildung 49: Vergleich einer Ag₃Sn-Probe nach Auslagerung 4 h bei 180°C (linke Seite) bzw. 110 h bei 200°C (rechte Seite); jeweils REM-Bilder der Bruchkanten, Ober- und Unterseiten sowie EDX-Spektren

Um die Gegenwart von nicht umgesetztem Silber in den Ag₃Sn-Proben möglichst auszuschließen, wurde in den folgenden Versuchen dazu übergegangen, bei der Probenherstellung mit einem Zinnüberschuss zu arbeiten und diesen nach der Phasenbildung chemisch wieder zu entfernen (siehe Variante 3).

Für die Herstellung von Ag₄Sn-Proben wurde aufgrund der langsamen Bildungsgeschwindigkeit bei 180°C ein zweistufiges Wärmebehandlungsverfahren angewendet. Die erste Temperstufe lag bei 180°C, um zunächst das freie Zinn vollständig umzuwandeln. Im Anschluss erfolgte eine Wärmebehandlung bei 400°C, um die Ag₄Sn-Bildung zu beschleunigen. Auf diesem Weg konnten Proben mit einem sehr hohen Ag₄Sn-Anteil erzeugt werden, die aber stets noch einen Anteil an Ag₃Sn-Phase aufwiesen (siehe Abbildung 50).

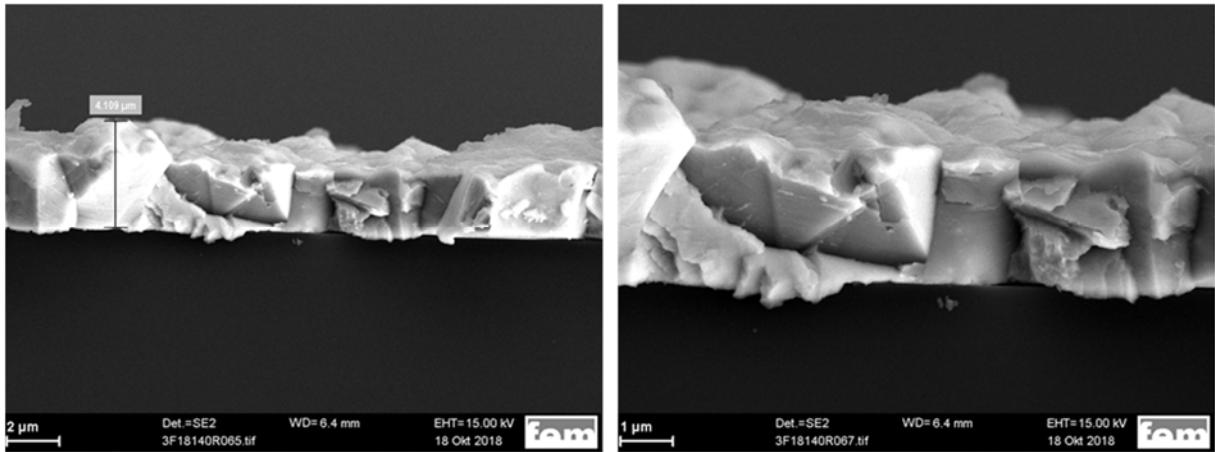


Abbildung 50: REM- Bruchbilder einer Ag₄Sn-Probe

4.2.1.1.2 PVD-Abscheidung von Ag und Sn (Variante 2)

Die ausschließlich über PVD-Verfahren hergestellten Proben der Variante 2 erwiesen sich als weitgehend phasenrein und elektrisch stabil. Eine Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands konnte aber aufgrund der sehr knospigen Struktur nur mit einer relativ hohen Unsicherheit erfolgen.

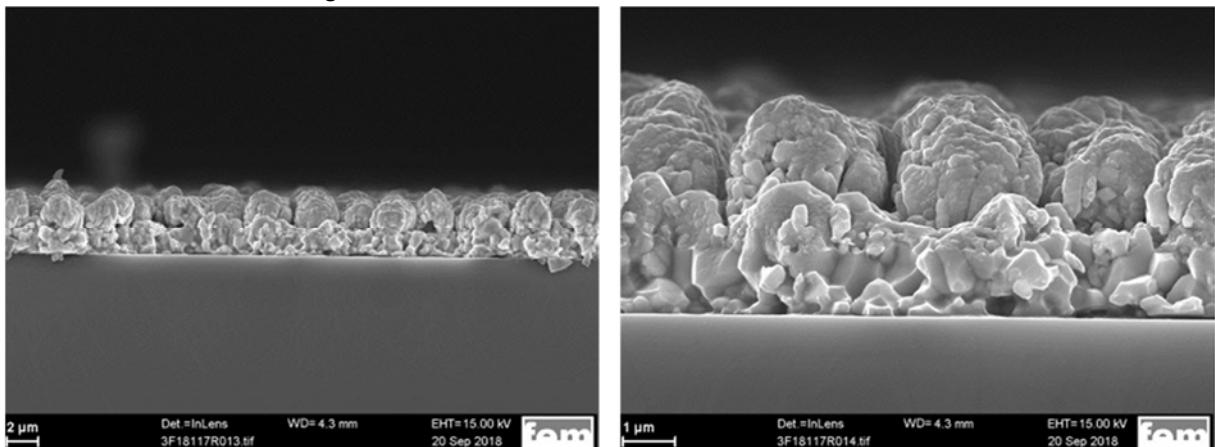


Abbildung 51: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe (Ag₃Sn) mit PVD abgeschiedenen Schichten Sn und Ag (Variante 2)

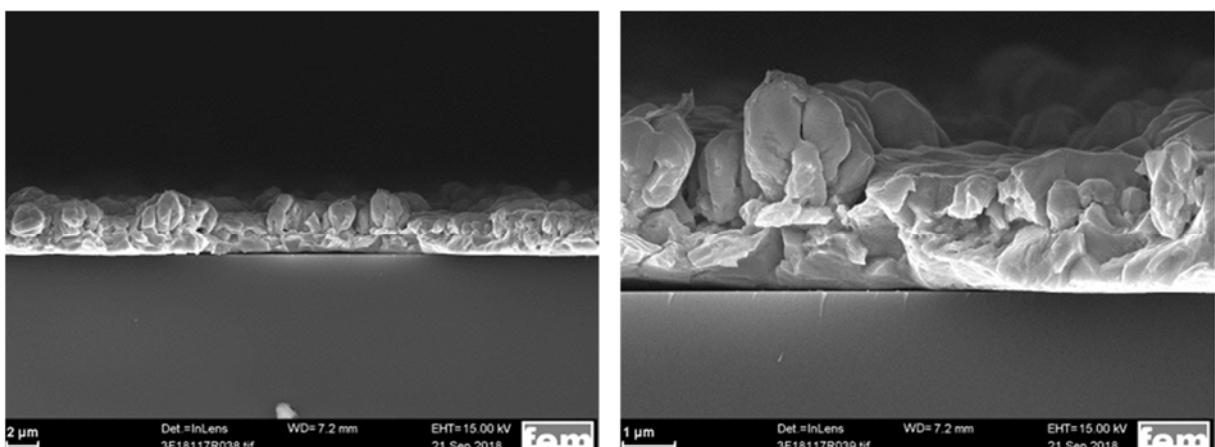


Abbildung 52: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe (Ag₄Sn) mit PVD abgeschiedenen Schichten Sn und Ag (Variante 2)

4.2.1.1.3 Elektrochemische Abscheidung Ag und Sn-Überschuss (Variante 3) bzw. Kombination PVD Ag und ECD Sn-Überschuss (Variante 4)

Für die Probenvarianten 3 und 4 jeweils mit Zinnüberschuss konnte die Wirksamkeit der chemischen Entfernung des Restzircons überprüft werden. Abbildung 53 zeigt eine Ag_3Sn -Probe vor und nach der Behandlung mit Stripperlösung.

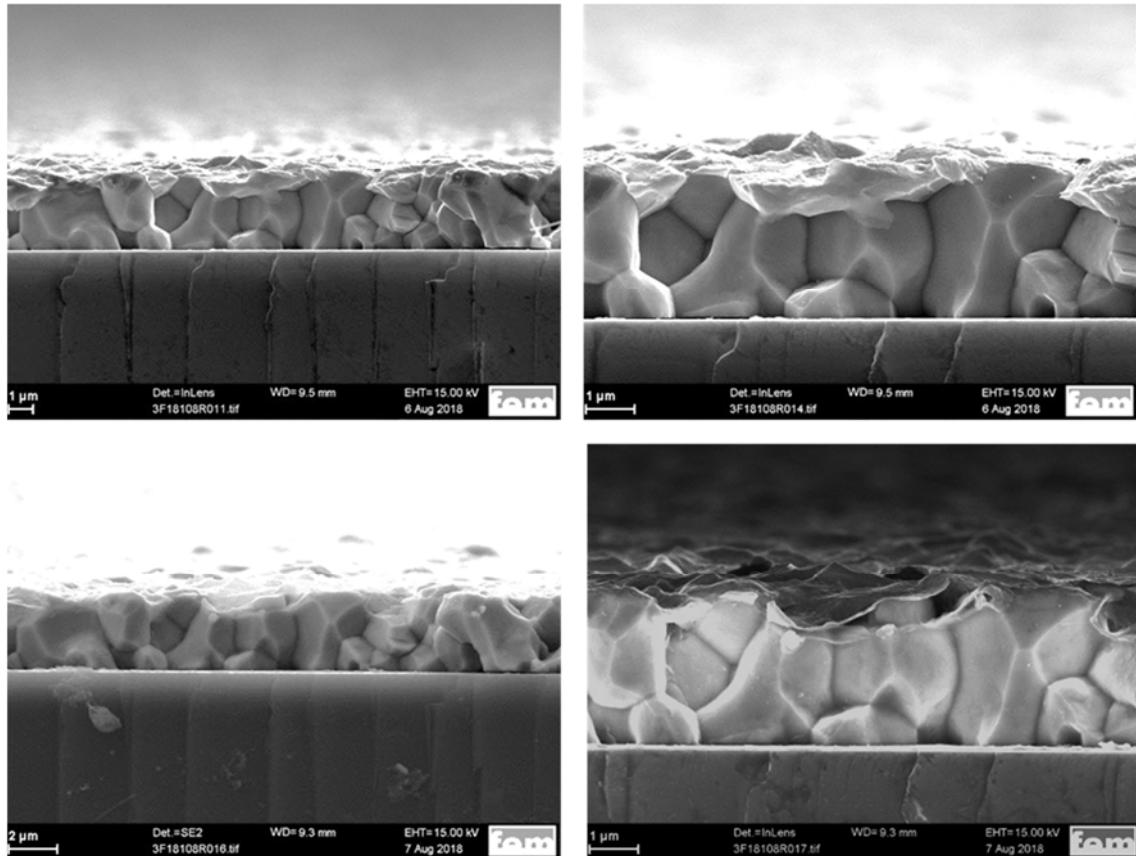


Abbildung 53: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe mit Zinnüberschuss vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) dem chemischen Strippen der Zinnschicht (Variante 3)

Auch von der Probenoberfläche lässt sich die Entfernung des Restzircons gut nachvollziehen (Abbildung 54).

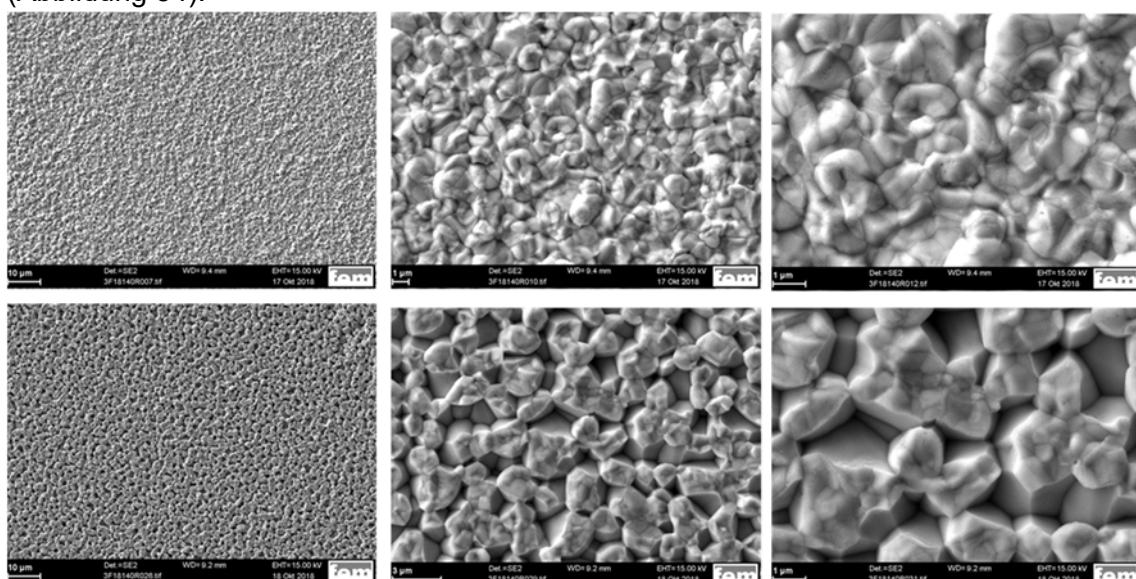


Abbildung 54: REM-Oberflächenaufnahmen einer Ag_3Sn -Probe mit Zinnüberschuss vor dem Strippen (obere Reihe) und nach dem Strippen des Restzircons (untere Reihe)

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen Proben aus den Herstellvarianten 3 und 4, die erfolgreich elektrisch charakterisiert werden konnten. Bei Variante 3, bei der beide Schichten elektrochemisch aufgebracht wurden, ist die ursprüngliche Phasengrenze zwischen der Silber- und der Zinnschicht nicht mehr erkennbar (Abbildung 55).

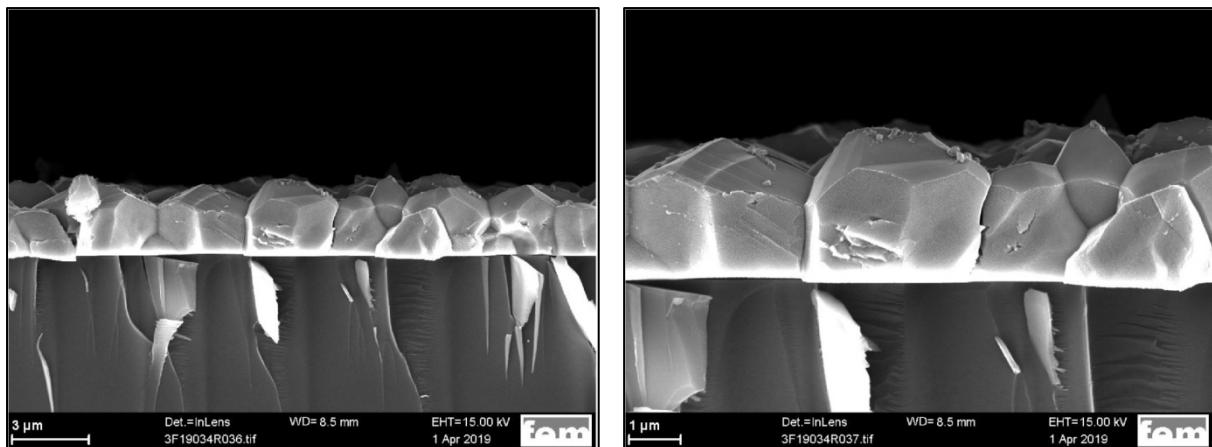


Abbildung 55: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe (Ag_3Sn) mit elektrochemisch abgeschiedenen Schichten Ag und Sn (Variante 3)

Demgegenüber ist bei Variante 4, bei der die Silberschicht mittels PVD und die Zinnschicht galvanisch aufgebracht wurden, die ursprüngliche Phasengrenze teilweise noch gut erkennbar (Abbildung 56).

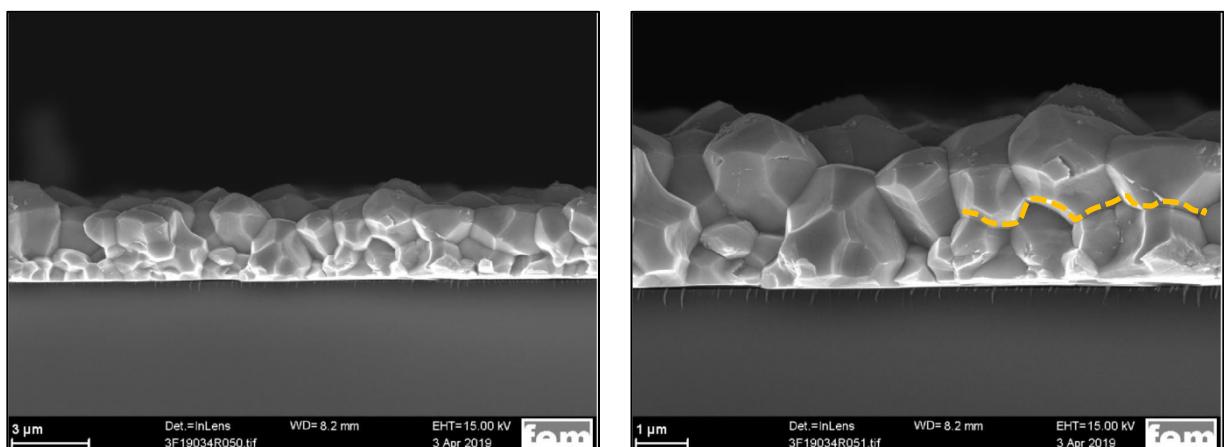


Abbildung 56: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe (Ag_3Sn) aus einer mittels PVD aufgebrachten Ag-Schicht und einer elektrochemisch abgeschiedenen Sn-Schicht (Variante 4)

4.2.1.2 System Ni-Sn

4.2.1.2.1 Elektrochemische Abscheidung Ni und Sn (Variante 1)

Analog zum System Ag-Sn wurden auch hier Versuche zur IMP-Herstellung durchgeführt, in dem das Dickenverhältnis der elektrochemisch abgeschiedenen Einzellagen der späteren Zusammensetzung der IMP Ni_3Sn_4 entsprach. Es konnten relativ reine IMP-Proben erhalten werden.

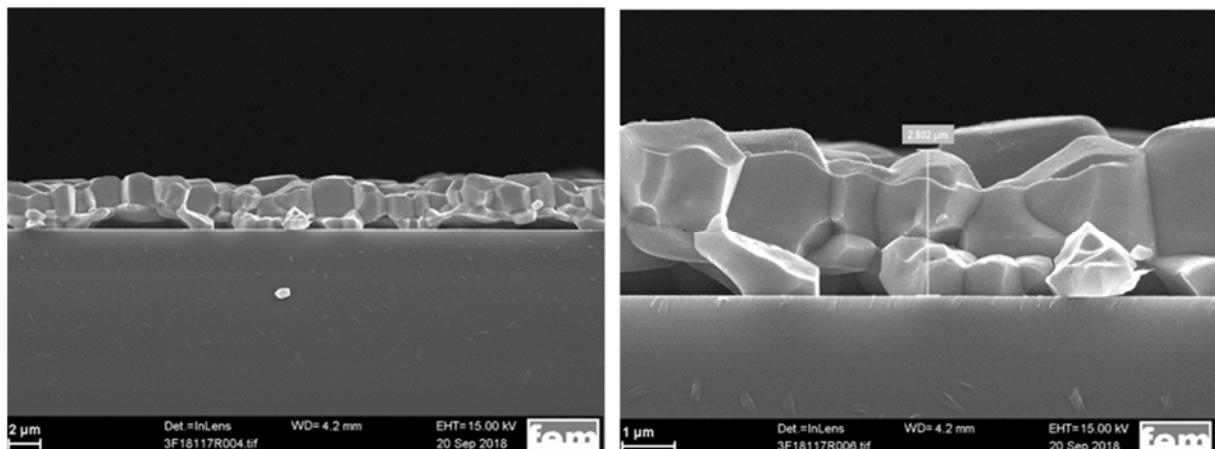


Abbildung 57: Bruchbilder einer Ni-Sn-Probe (Ni_3Sn_4) mit elektrochemisch abgeschiedenen Schichten Ni und Sn (Variante 1)

4.2.1.2.2 Elektrochemische Abscheidung Sn und Ni (Variante 2)

Von Variante 2 konnten keine Proben hergestellt werden, da die Metallisierung beim Eintauchen in den Elektrolyten abgelöst wurde.

4.2.1.2.3 PVD-Abscheidung Sn und Ni (Variante 3)

Die IMP-Herstellung durch aufeinanderfolgende PVD-Abscheidung von Sn und Ni ergab nach der Wärmebehandlung sehr reine Ni_3Sn_4 -IMP, jedoch wurden hier, wie schon im System Ag-Sn beobachtet, sehr knospige Schichten erhalten (Abbildung 58). Die elektrische Charakterisierung lieferte stabile Werte, jedoch war die Auswertung des spezifischen elektrischen Widerstands aufgrund der schwierigen Schichtdickenbestimmung mit einem entsprechenden Fehler behaftet.

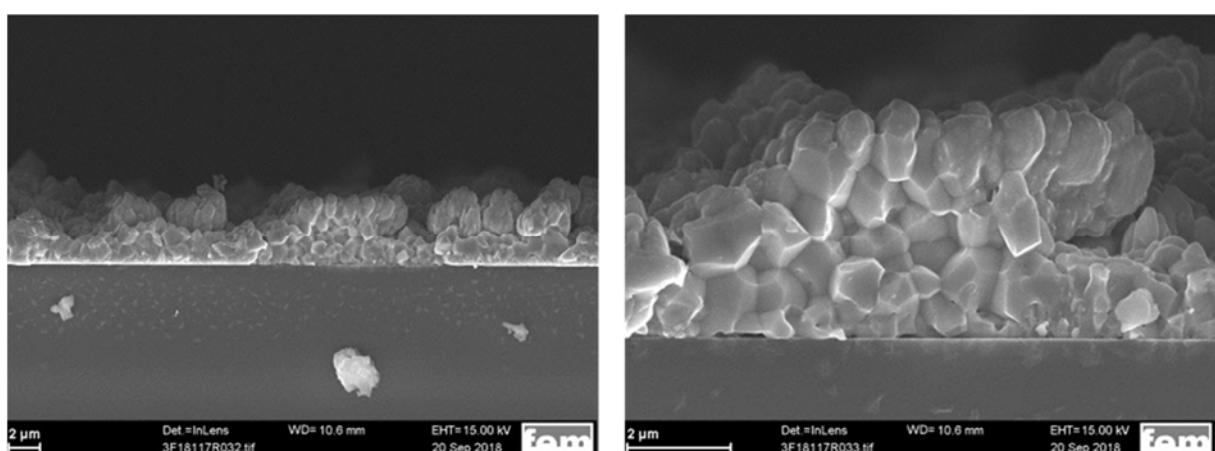


Abbildung 58: Bruchbilder einer mittels PVD hergestellten Ni-Sn-Probe (Ni_3Sn_4) (Variante 3)

4.2.1.2.4 Elektrochemische Abscheidung Ni und Sn-Überschuss (Variante 4)

Da es auch bei den Ni-Sn-Proben vereinzelt zu einer Überbeschichtung mit Zinn kam, wurde versucht, dieses nach der Wärmebehandlung chemisch zu entfernen. Die Anwendung der für Ag-Sn geeigneten Stripperlösung war hier nicht möglich, da diese auch die IMP angreift. Daher erfolgte die Zinnentfernung mit einer Mischung aus Nitrophenol / NaOH. Auch hier konnten nahezu phasenreine Schichten dargestellt werden (Abbildung 59).

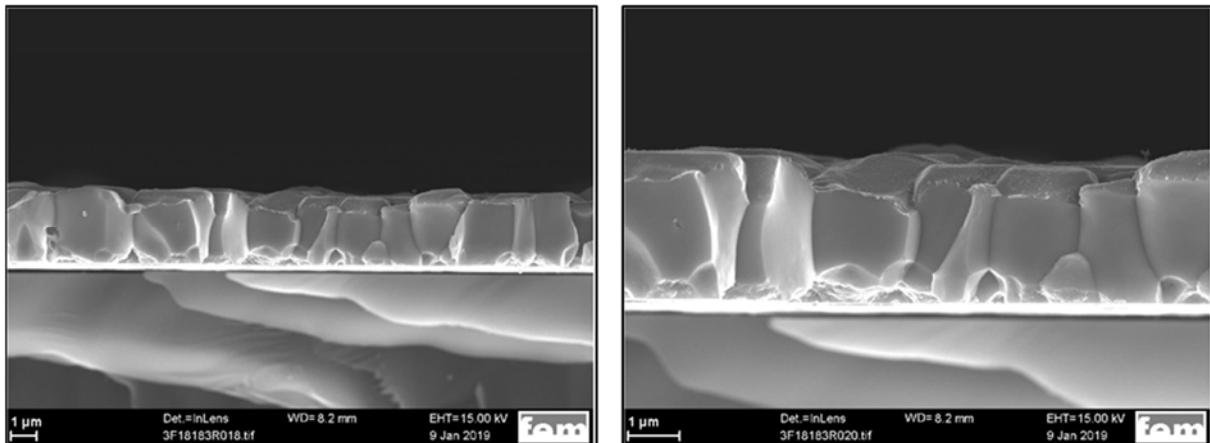


Abbildung 59: Bruchbilder einer Ni-Sn-Probe (Ni_3Sn_4) mit elektrochemisch abgeschiedenen Schichten Ni und Sn nach Entfernung des Restzinns mit Nitrophenol / NaOH (Variante 4)

4.2.2 Schmelzleiter

4.2.2.1 Identifizierung der Phasen

Die Phasenidentifizierung einer Probe im Ausgangszustand erfolgte einerseits röntgendiffraktometrisch, nachdem das Zinnlot anodisch abgelöst wurde (siehe Abschnitt Röntgendiffraktometrie). Dort wurde vorwiegend Ag_3Sn nachgewiesen, Ag_4Sn kam nur vereinzelt und in sehr geringen Mengen vor. Als Vergleich sollte eine ebenfalls nicht ausgelagerte Probe mittels EBSD-Analyse auf ihren Phasenbestand untersucht werden. Für eine auswertbare EBSD-Analyse waren folgende Maßnahmen erforderlich: einerseits mussten die Phasendaten für Ag_3Sn bzw. Ag_4Sn in der Auswertesoftware angepasst werden, indem die anhand der Rietveld-Analyse ermittelten, korrigierten Strukturdaten eingesetzt wurden. Zudem erfolgte der letzte Schritt der Probenpräparation, die Ionenpräparation, stickstoffgekühlt.

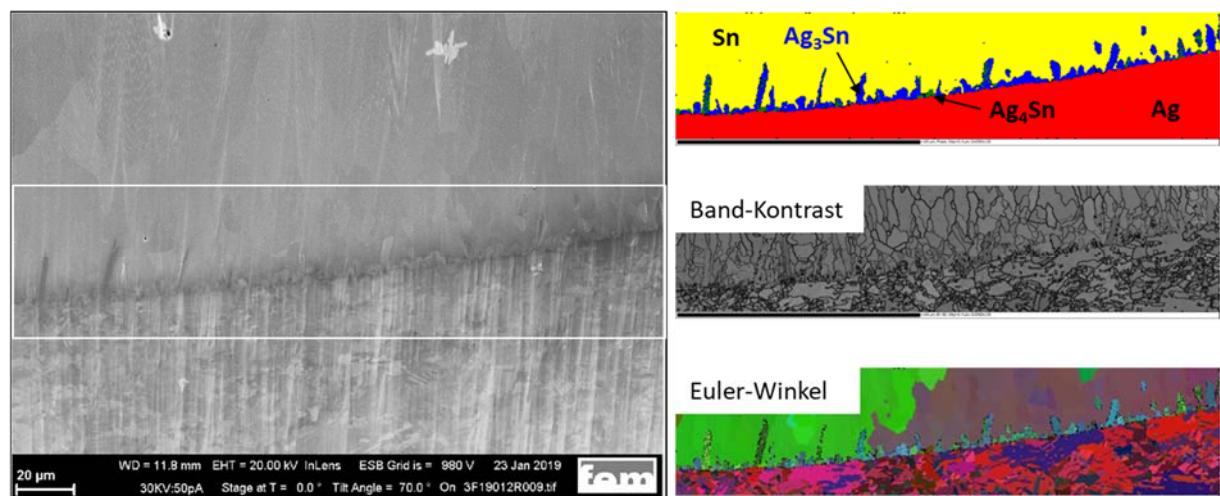


Abbildung 60: EBSD-Analyse eines beloteten Silberschmelzleiters ohne Auslagerung (links: REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs; rechts oben: ermittelte Phasen, Mitte: Band-Kontrast-Darstellung, unten: Euler-Winkel)

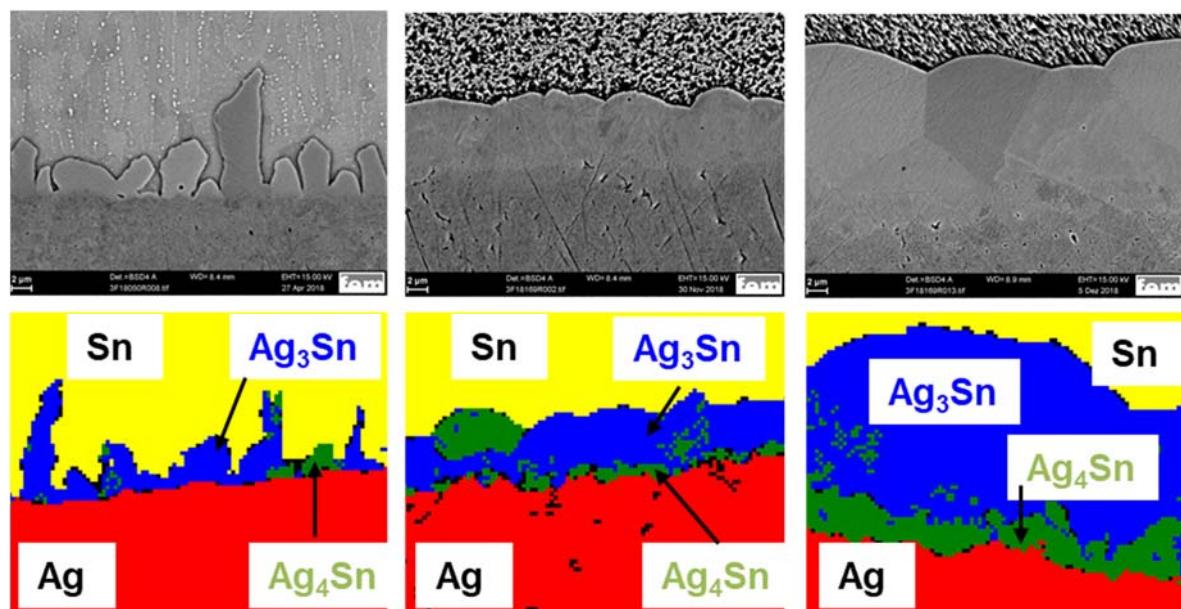


Abbildung 61: EBSD-Analyse beloteter Silberschmelzleiter (links: ohne Auslagerung, Mitte: nach 1.500 h @ 140°C, nach 1.500 h @ 180°C)

Anhand Abbildung 61 wird folgendes deutlich:

- in situ (nach dem Belotungsvorgang) hat sich hauptsächlich die Ag_3Sn -IMP gebildet, was sich mit den XRD-Ergebnissen deckt
- bei einer Auslagerungstemperatur von 140°C setzt Phasenwachstum ein, wobei der Ag_4Sn -Anteil geringfügig zunimmt
- bei 180°C ist das IMP-Wachstum stärker, an der Grenzfläche zu Ag bildet sich ein Saum aus Ag_4Sn

4.2.2.2 Bestimmung der Wachstumskonstanten

Zur Bestimmung der IMP-Wachstumskonstanten wurden zinnbelotete (Verwendung von Reinzinn $\text{Sn}_{99,9}$ und Silber-Zinn $\text{SnAg}_{3,5}$) Silberschmelzleiter bei 140°C bzw. 180°C in einem Wärmeschrank ausgelagert und zu unterschiedlichen Zeiten entnommen und charakterisiert. Dazu wurden Quer- bzw. Böschungsschnitte durch den beloteten Bereich angefertigt und die jeweilige IMP-Schichtdicke gemessen. Aufgrund der Unregelmäßigkeit der IMP-Dicke, insbesondere im Anfangsstadium, wurde die Schichtdicke an jeweils etwa 10 Messstellen ermittelt und daraus der Mittelwert gebildet (Abbildung 62).

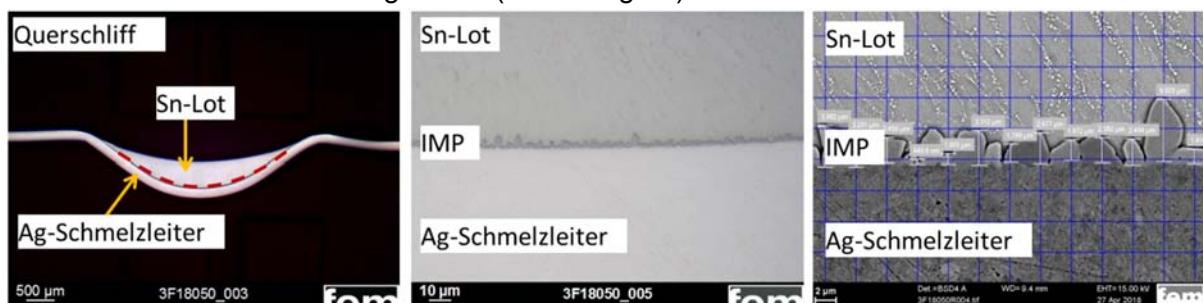


Abbildung 62: Querschliff durch einen beloteten Silberschmelzleiter und Vermessung der IMP-Dicke im REM

Die Proben wurden von einem am Projekt beteiligten Industriepartner bereitgestellt. Der Lotauftrag erfolgte von Hand, weshalb der Ausgangszustand der Schmelzleiter bzw. die mittleren Ausgangsschichtdicken der IMP teilweise variierten. Daher wurden die Wachstumsexponenten n bzw. die Wachstumskonstanten k jeweils ohne die Einbindung der Ausgangsschichtdicken zum Zeitpunkt der Belotung ermittelt. Diese Werte können als Höhe des jeweiligen Ordinatenabschnitts aus der logarithmischen Auftragung der Schichtdicke über die Zeit bestimmt werden. Die REM-Querschliffaufnahmen von Schmelzleiterproben, die bei 140°C für unterschiedliche Zeiten ausgelagert wurden, zeigt Abbildung 63.

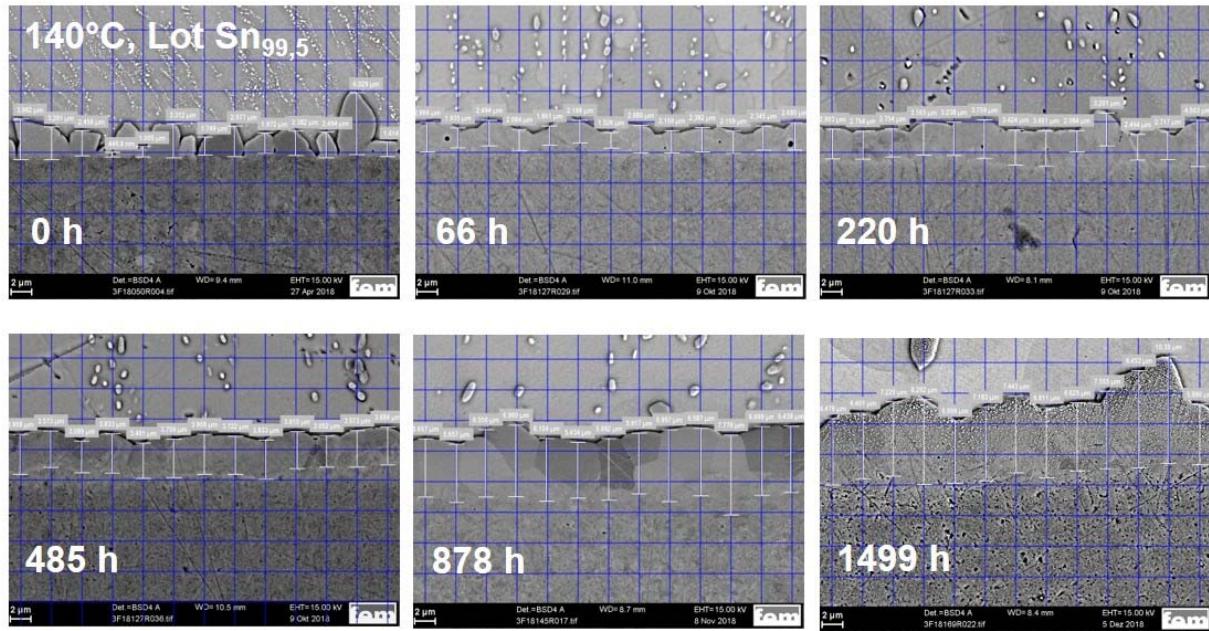


Abbildung 63: REM-Querschliffaufnahmen einer bei 140°C ausgelagerten Probenreihe beloteter Ag-Schmelzleiter

Die für die unterschiedlichen Auslagerungszeiten erhaltenen Schichtdickenwerte mit der jeweiligen Standardabweichung zeigt Abbildung 64.

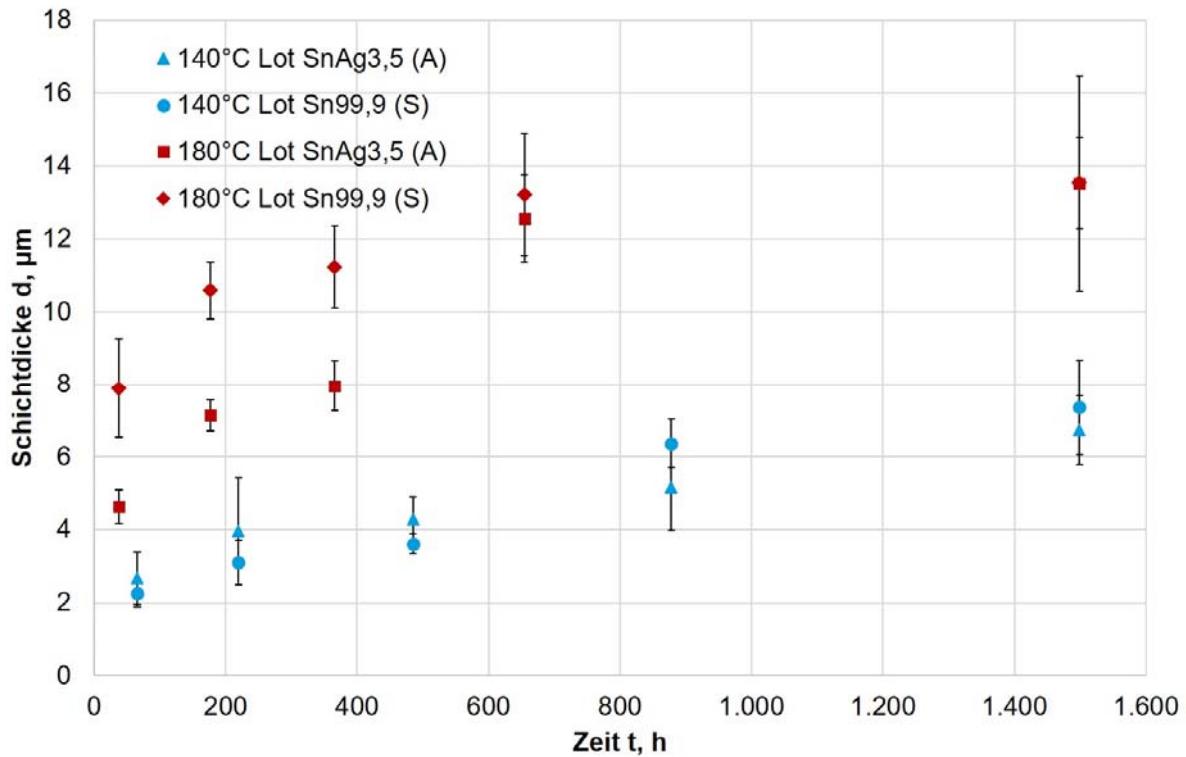


Abbildung 64: Lineare Auftragung d über t der Schmelzleiterproben mit Fehlerindikatoren (Standardabweichung)

Die logarithmische Auftragung der Schichtdicken über die Zeit $\log(d)$ über $\log(t)$ ergibt eine Gerade, aus dessen Steigung der Wachstumsexponent n ermittelt werden kann.

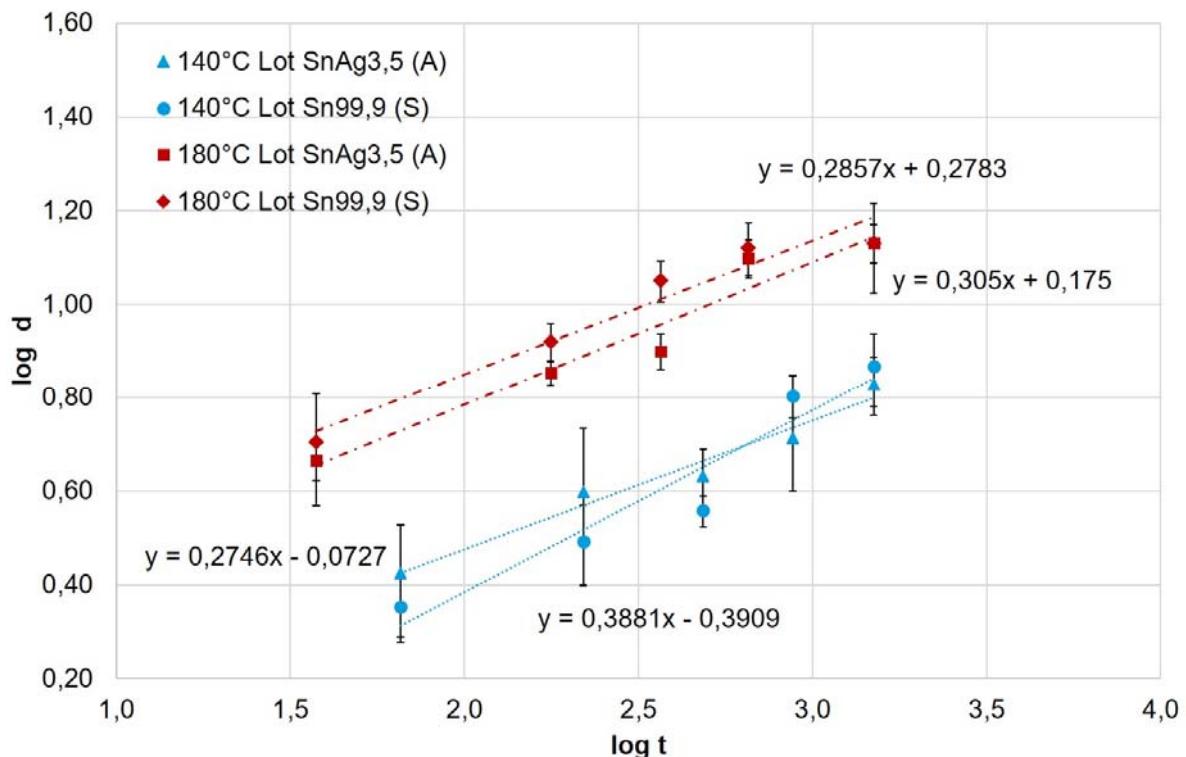


Abbildung 65: Logarithmische Auftragung $\log(d)$ über $\log(t)$ zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n (Schmelzleiterproben Ag-Sn)

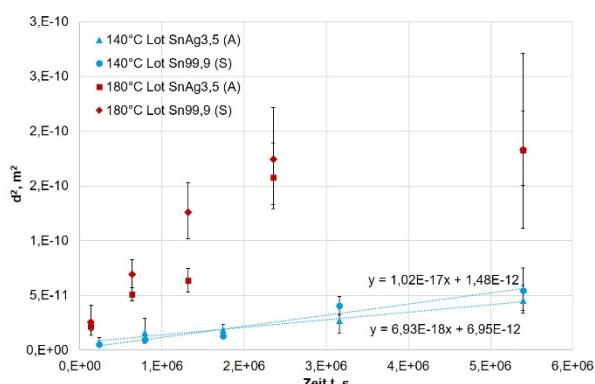
Die ermittelten Wachstumsexponenten n liegen zwischen 0,27 und 0,39. Wie in Abschnitt 2.3 Diffusion beschrieben, deuten Wachstumsexponenten von 0,3 auf Korngrenzendiffusion als dominierendem Diffusionsmechanismus hin.

Die Auftragung der Schichtdicke im Quadrat über die Auslagerungszeit ist in Abbildung 66 dargestellt. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wird die Wachstumskonstante k ermittelt. Wie in Abbildung 66 deutlich wird, ist der Zusammenhang d^2 über t nur für die bei 140°C ausgelagerten Proben über die gesamte Auslagerungszeit linear. Für die bei 180°C ausgelagerten Proben liegt die Linearität nur bis zum jeweils 4. Schichtdickenmesspunkt vor, was einer Auslagerungszeit von 655 h bzw. $2,36 \cdot 10^6$ s entspricht.

Bei weiterer Auslagerung vergrößert sich die

Abbildung 66: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t (Schmelzleiterproben Ag-Sn), gesamte Auslagerungszeit für 140°C- und 180°C-Proben

Schichtdicke in weit geringerem Umfang, was auf Veränderungen in den ablaufenden Diffusionsprozessen hindeutet. Es könnte einerseits eine Behinderung der weiteren Diffusion und IMP-Bildung durch die Gegenwart der IMP selbst sein, andererseits könnte nun vorwiegend die Bildung der zweiten IMP, nämlich Ag_4Sn erfolgen, jedoch mit einer geringeren Wachstumskonstante als die der Ag_3Sn -Bildung. Die korrigierte Darstellung ist der Abbildung 67 zu entnehmen.



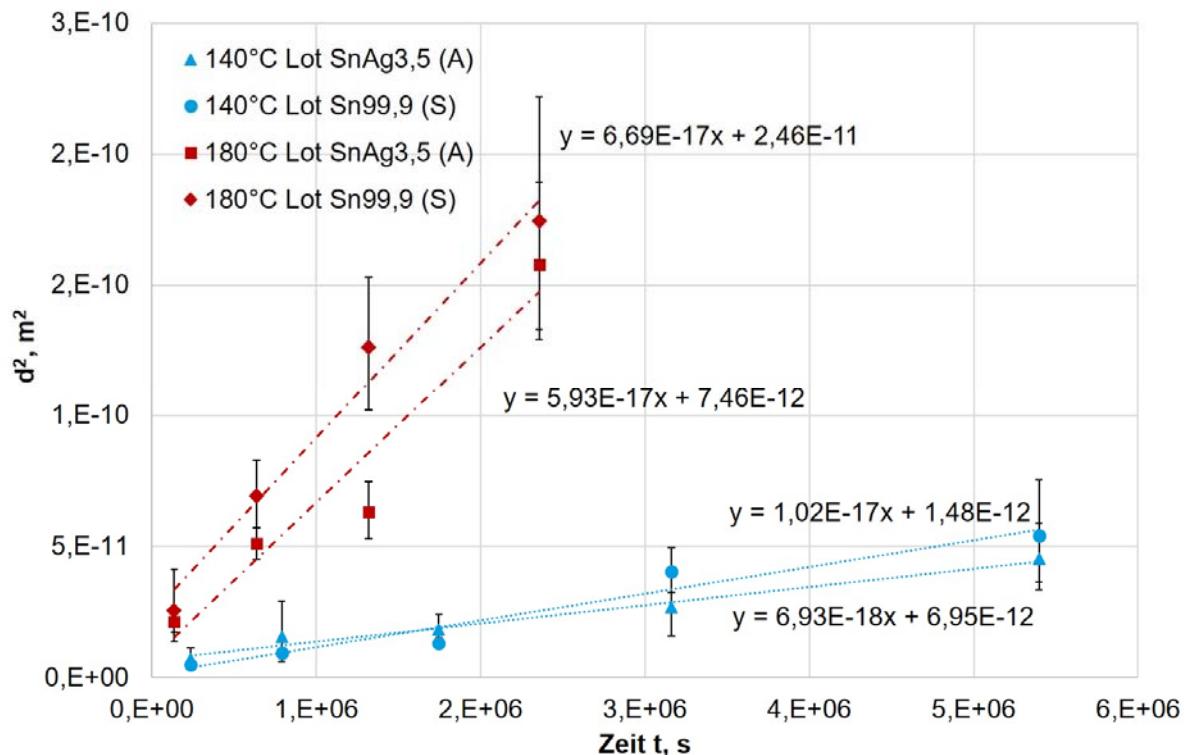


Abbildung 67: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t zur Ermittlung der Wachstumskonstante k (Schmelzleiterproben Ag-Sn), 140°C-Proben gesamte Auslagerungszeit, 180°C-Proben bis $2,36 \cdot 10^6$ s

4.2.2.3 Wachstum bei längerer Auslagerung @ 180°C

Wie bereits im vorigen Kapitel geschildert, setzt sich das IMP-Wachstum nach $2,36 \cdot 10^6$ s nicht in gleicher Weise fort, sondern verlangsamt sich. Ein Absinken der Wachstums geschwindigkeit infolge eines begrenzten Materialvorrats kann ausgeschlossen werden. Sowohl das Zinnlot als auch der Silberschmelzleiter sind in ausreichender Menge vorhanden. In der folgenden Abbildung 68 wurde näherungsweise versucht, für dieses IMP-Wachstum ebenfalls eine Wachstumskonstante zu bestimmen. Da der Auswertung nur jeweils zwei Messwerte zugrunde liegen, welche zudem teilweise eine hohe Standardabweichung aufweisen, kann dies nur einer groben Abschätzung dienen.

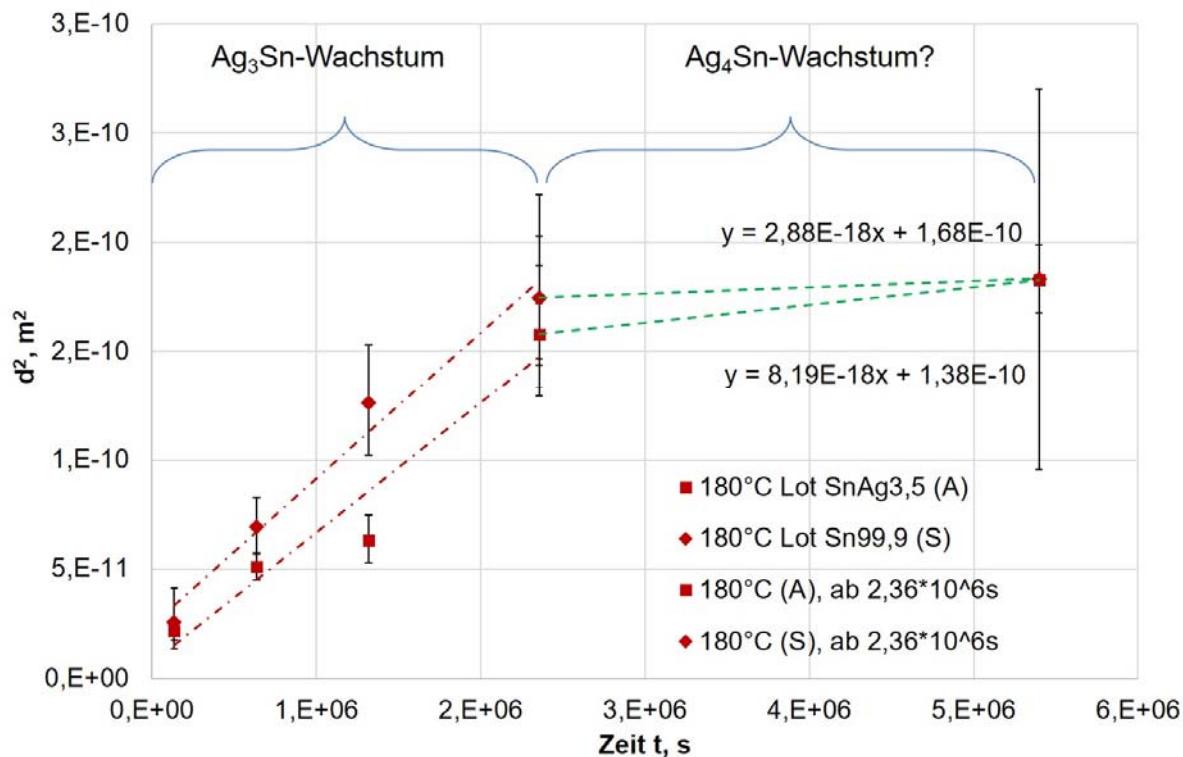


Abbildung 68: Unterteilung des IMP-Wachstums bei 180°C in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Wachstumskonstanten (Schmelzleiterproben Ag-Sn)

In Abbildung 68 sind zwei Bereiche mit unterschiedlichen Wachstumskonstanten zu erkennen. Links der bereits im vorangegangenen Kapitel betrachtete Bereich mit linearer d^2 -t-Abhängigkeit und Wachstumskonstanten von $5,9-6,7 \cdot 10^{-17} m^2/s$. Der rechte Bereich weist deutlich geringere k-Werte auf: $2,9-8,2 \cdot 10^{-18} m^2/s$ (Mittelwert $5,6 \cdot 10^{-18} m^2/s$). In wieweit es sich hier um das Wachstum der Ag₄Sn-Phase handeln könnte, soll anhand der folgenden Berechnung abgeschätzt werden: nach $d^2 = k \cdot t$ und mit $k = 5,6 \cdot 10^{-18} m^2/s$ und $t = 3,04 \cdot 10^6 s$ (Zeitraum zwischen Messpunkt 4 und 5 in Abbildung 68) erhält man für $d^2 = 16,9 \cdot 10^{-12} m^2$ bzw. für $d = 4,1 \cdot 10^{-6} m$ oder $4,1 \mu m$. Das heißt, das IMP-Wachstum beträgt in diesem Zeitraum grob $4,1 \mu m$. Ermittelt man parallel dazu anhand der EBSD-Analysen den Schichtdickenanteil von Ag₄Sn an der Gesamtschichtdicke, beträgt dieser nach $5,4 \cdot 10^6 s$ etwa 22%.

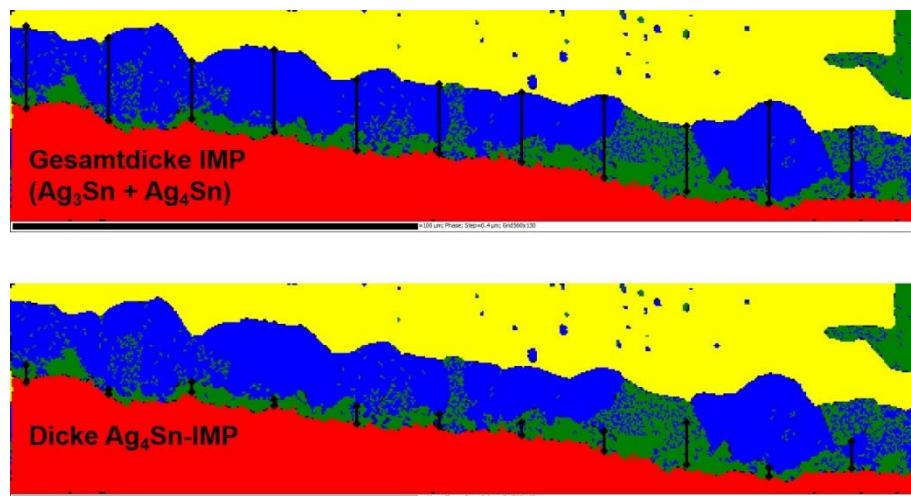


Abbildung 69: EBSD-Aufnahme einer Schmelzleiterprobe (1500 h bzw. $5,4 \cdot 10^6 s$ @ 180°C), Bestimmung der Gesamtdicke IMP (oben) bzw. des Ag₄Sn-Anteils (unten)

Bei einer Gesamtschichtdicke von 13,5 µm läge laut EBSD-Abschätzung somit der Ag₄Sn-Anteil bei 3,0 µm. Dies weicht etwas von dem rechnerisch ermittelten Wert aus der Wachstumskonstante ab (vgl. 4,1 µm), was an den hohen statistischen Schwankungen liegen könnte. Insgesamt erscheint der Wechsel in der Wachstumsgeschwindigkeit aber plausibel. Eine Zusammenstellung der aus den Diagrammen ermittelten Werte für n und k zeigt Tabelle 15.

Tabelle 15: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ag-Sn-IMP bei unterschiedlichen Temperaturen und Lotmaterialien

T, °C	n		k, m ² /s	
	Sn _{99,9}	Sn _{96,5} Ag _{3,5}	Sn _{99,9}	Sn _{96,5} Ag _{3,5}
140°C	0,39	0,27	(1,0±0,4)*10 ⁻¹⁷	(6,9±3,8)*10 ⁻¹⁸
180°C	0,29	0,31	(6,7±2,7)* 10 ⁻¹⁷ (bis 2,4*10 ⁶ s)	(5,9±1,8)*10 ⁻¹⁷ (bis 2,4*10 ⁶ s)
			5,6 10 ⁻¹⁸ (ab 2,4*10 ⁶ s, grobe Abschätzung)	

4.2.2.4 Vergleich mit Literaturwerten

Von Lis wurden in [18] bei 200°C folgende Werte ermittelt: Wachstumskoeffizient n = 0,24, Wachstumskonstante k = 1,32 * 10⁻¹⁶ m²/s. Der Wert für k liegt deutlich über den experimentell ermittelten Werten, bezieht sich allerdings auf das Frühstadium des Phasenwachstums (maximal etwa eine Stunde Auslagerung). In [84] wird das Phasenwachstum zwischen verschiedenen Zinnloten und Silbersinterschichten beschrieben. Es werden keine Wachstumskonstanten angegeben; anhand einer Abschätzung wird für eine Auslagerung bei 120°C ein Wert von etwa 1,1 * 10⁻¹⁷ m²/s bzw. für 150°C ein Wert von 9,0 * 10⁻¹⁶ m²/s erhalten. Eine mögliche Erklärung für die höheren Wachstumskonstanten ist hier die Verwendung unterschiedlicher Ausgangsmaterialien. Während in der vorliegenden Arbeit massives Silber verwendet wurde, kam in [84] gesinteretes Silber zum Einsatz. Sintermaterialien weisen höhere Defektdichten wie Poren auf, wodurch die deutlich höheren Wachstumsraten erklärt werden können.

In [85] wird die Auslagerung einer Diffusionspaarung Ag-Sn bei 140-200°C bis zu 1.100 h beschrieben. Neben dem im Wesentlichen über Korngrenzendiffusion dominierten Phasenwachstum von Ag₃Sn und Ag₄Sn wird auch eine Zone mit diffusionsinduzierter Rekristallisation (DIR) oder zwischen der Ag₄Sn-IMP und der Ag-Matrix registriert. Findet innerhalb von Korngrenzen eine Anreicherung von Fremdatomen statt, kann eine Legierungsbildung im Material erfolgen, die nicht durch Volumendiffusion bestimmt ist [86],[87]. Infolge der Aufkonzentration der Fremdatome in den Korngrenzen wird eine Korngrenzenwanderung induziert (Diffusionsinduzierte Korngrenzenwanderung bzw. diffusion induced grain boundary migration DIGM), wobei die sich bewegende Korngrenze die Fremdatome im Korn zurücklässt. Infolgedessen bildet sich eine Legierungszone, die in Richtung der wandernden Korngrenze wächst. Dieser Prozess kann bereits bei niedrigen Temperaturen erfolgen, da der Materialantransport über Korngrenzen erfolgt. In [84] wurde eine maximale Dicke der DIR- bzw. DIGM-Front von etwa 4 µm nach 890 h bei 180°C ermittelt, und zwar indirekt über die Erstellung von Konzentrationsprofilen mittels Elektronenstrahlmikroanalyse EPMA. Im Vergleich dazu erscheint die korrespondierende Zone einer Schmelzeleiterprobe nach 1.500 h bei 180°C um ein Vielfaches dicker (Abbildung 70 links).

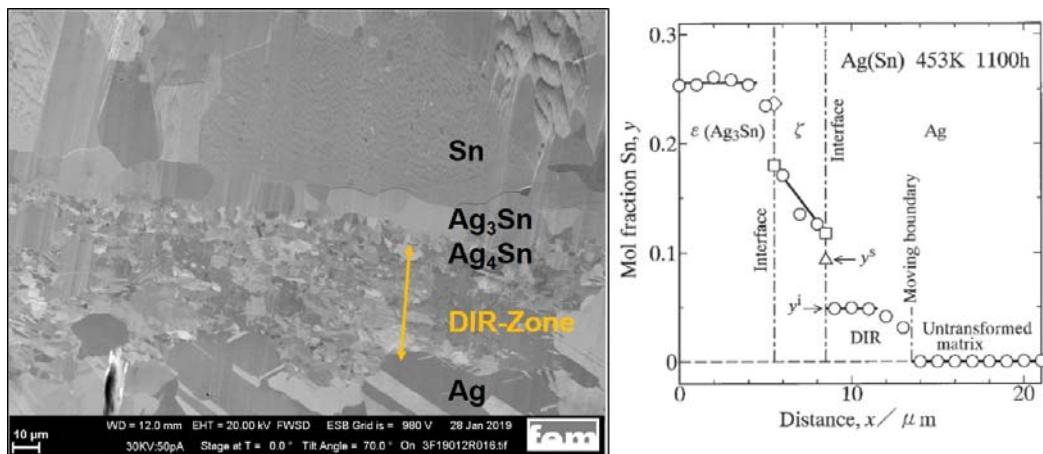


Abbildung 70: REM-Querschliffaufnahme einer bei 180°C ausgelagerten Sn-beloteter Ag-Schmelzleiterprobe nach 1.500 h (links); Konzentrationsprofil eines Ag-Sn-Diffusionspaars nach 1.100 h bei 180°C [84]

4.2.3 Beschichtete Aluminiumbleche (Ni-Sn)

4.2.3.1 Identifizierung der Phasen

Die vernickelten und verzinnnten Aluminiumbleche wurden bei 105°C bzw. 140°C ausgelagert und nach unterschiedlichen Zeiten entnommen, um im Querschliff bzw. Böschungsschnitt im REM die Phasendicke zu bestimmen. Bei der XRD-Untersuchung der Proben hatte sich gezeigt, dass bei 140°C im Wesentlichen Ni_3Sn_4 gebildet wird; bei 105°C Auslagerungstemperatur war zusätzlich eine weitere metastabile Phase nachweisbar. Diese Ergebnisse werden auch in den Querschliffuntersuchungen bestätigt (Abbildung 71).

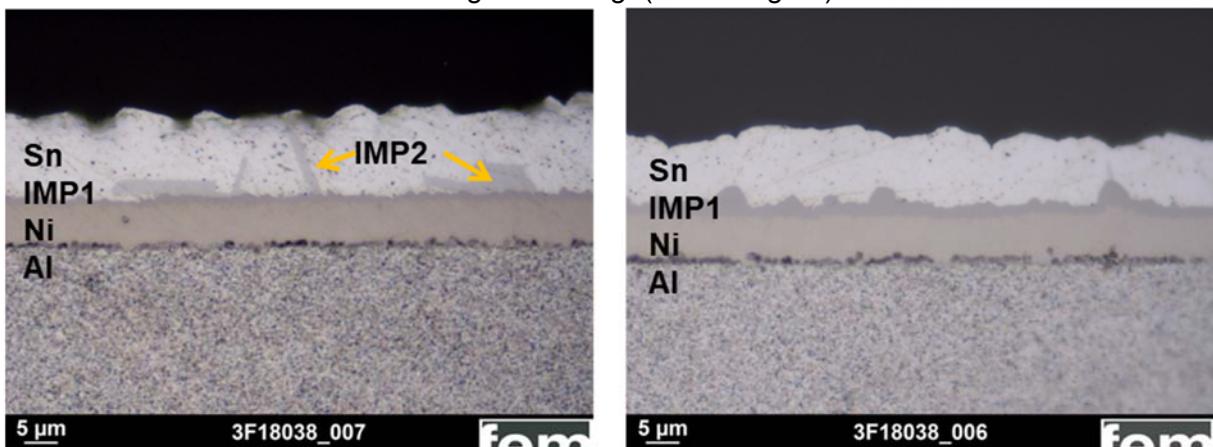


Abbildung 71: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen von Proben Nickel-Zinn auf Aluminium nach Auslagerung bei 105°C (links, mit 2 IMPs) bzw. 140°C (rechts, mit 1 IMP)

Beim Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Auslagerungszeit und –temperatur (Abbildung 72 und Abbildung 73) wird nach Entfernung des Restzinks und Freilegung der IMP deutlich, dass bei vergleichbarer Auslagerungszeit bei 105°C eine deutlich höhere Plättchenbelegung auf der Oberfläche vorliegt als bei 140°C. Auch eine Erhöhung der Auslagerungszeit bei 105°C steigert die Plättchendichte deutlich (Abbildung 72).

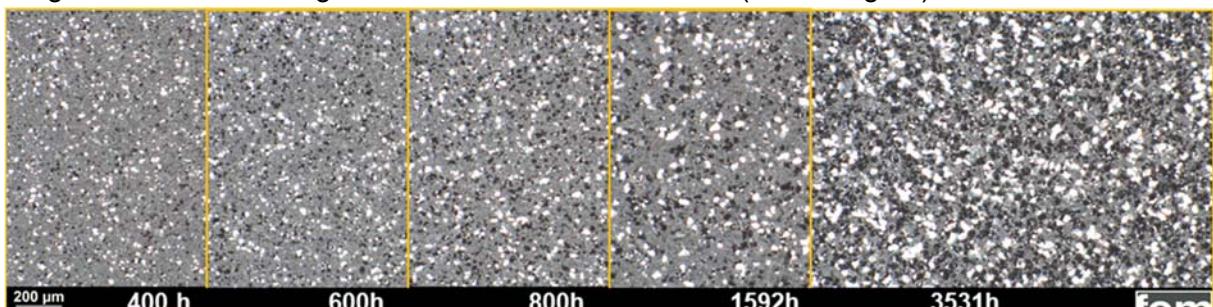


Abbildung 72: Stereomikroskopische Oberflächenaufnahmen bei 105°C ausgelagerten Ni-Sn-Blechproben nach Entfernung des Restzinks, von links nach rechts Steigerung der Auslagerungszeit

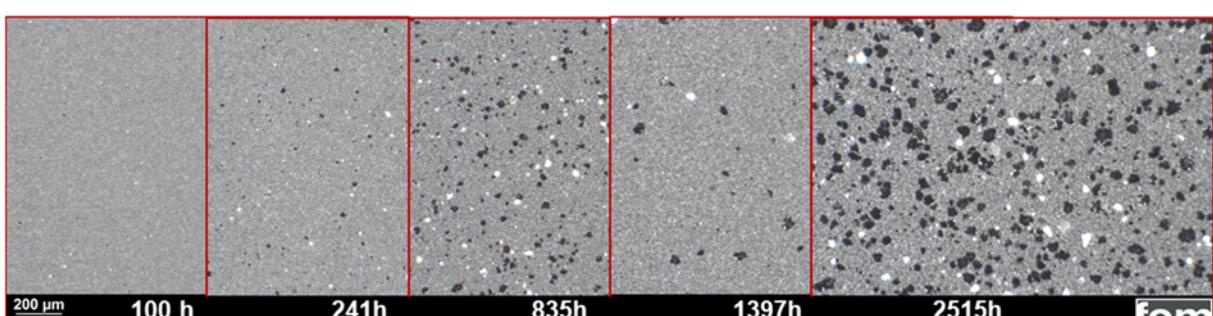


Abbildung 73: Stereomikroskopische Oberflächenaufnahmen bei 140°C ausgelagerten Ni-Sn-Blechproben nach Entfernung des Restzinks, von links nach rechts Steigerung der Auslagerungszeit

Eine Erhöhung der Auslagerungszeit bei 140°C erhöht ebenfalls die Plättchendichte, allerdings nicht systematisch. Die nach 835 h bzw. 2515 h entnommenen Proben sind deutlich dichter belegt als die übrigen Proben. Diese beiden Proben wurden im Gegensatz zu den übrigen Proben erst nachträglich wärmebehandelt, nachdem diese im Rahmen der Beschichtungsversuche zwar hergestellt, aber zunächst nicht ausgelagert wurden. Möglicherweise begünstigt eine Lagerung bei Raumtemperatur das spätere Plättchenwachstum bei 140°C. Die Untersuchung einer bei RT langzeitgelagerten Probe ohne anschließende Wärmebehandlung lässt diesen Schluss zu. Makroskopisch ist kein Plättchenwachstum erkennbar, bei hochauflösender Betrachtung im REM wird aber eine deutliche Belegung mit „Plättchenkeimen“ sichtbar (siehe Abbildung 74).

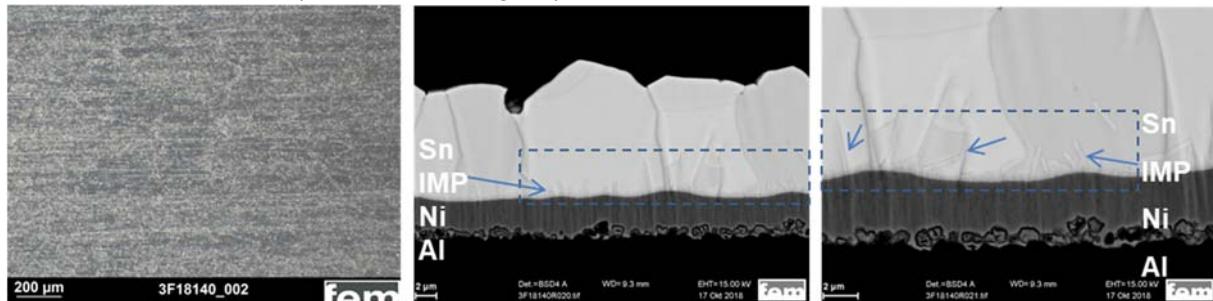


Abbildung 74: Stereomikroskopische Oberflächenaufnahme nach Zinnentfernung (links) und REM-Bild eines Böschungsschnitts einer bei RT ausgelagerten Ni-Sn-Probe nach 9216 h

Die REM-Oberflächenaufnahmen von Proben, die bei 105°C bzw. 140°C ausgelagert wurden, offenbaren nach der Zinnentfernung ebenfalls sehr unterschiedliche Oberflächentopografien (Abbildung 75). Die bei 105°C ausgelagerte Probe weist neben der großen Zahl an relativ groben, auch im Stereomikroskop gut erkennbaren Plättchen, noch einen zweiten Typus Plättchen auf mit weitaus geringerer Größe und Dicke. Die übrige Probenoberfläche ist extrem feinkörnig und erscheint weniger kompakt. Die Oberfläche der 140°C-Probe mit den nur vereinzelt auftretenden Plättchen erscheint kompakter, jedoch ebenfalls körnig. Kristallite mit begünstigtem Wachstum befinden sich netzartig auf der Oberfläche verteilt, analog eventuell zu den Korngrenzen.

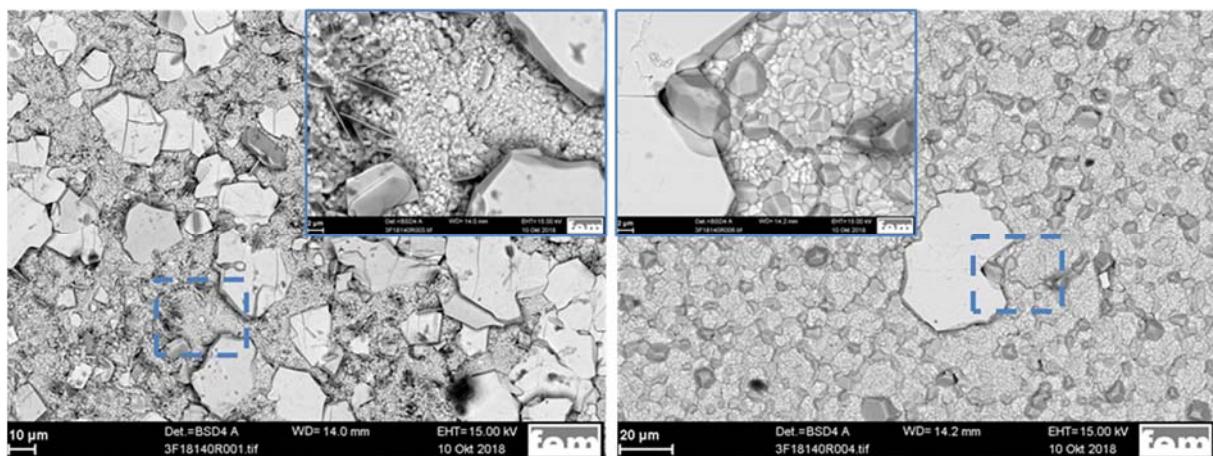


Abbildung 75: REM-Oberflächenaufnahmen bei 105°C (links) bzw. 140°C (rechts) ausgelagerten Ni-Sn-Blechproben nach Entfernung des Restzинns

Zur Bestimmung der Wachstumskonstanten wurden analog zum System Ag-Sn von den unterschiedlich lange bei 105°C bzw. 140°C ausgelagerten Ni-Sn-Proben Böschungsschnitte präpariert und die Dicke der IMP im REM ausgemessen. Die bewährte Vorgehensweise der

Schichtdickenmittelung über mehrere Messpositionen wurde hier ebenfalls angewendet. Es wurde jeweils nur die Schichtdicke der Ni_3Sn_4 -Phase ausgewertet.

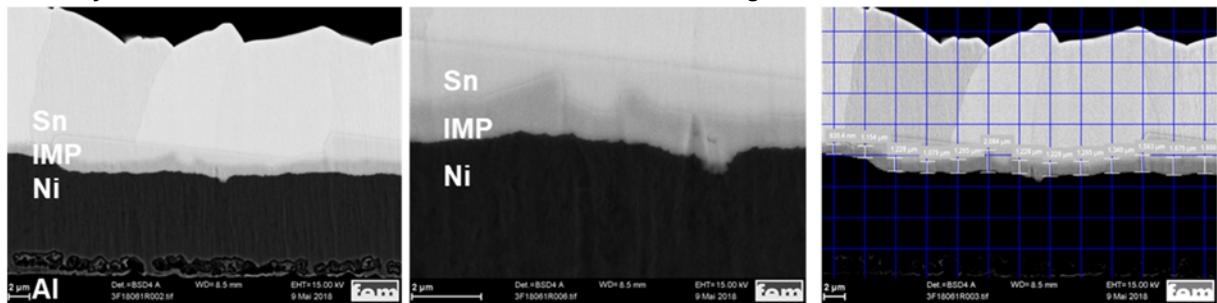


Abbildung 76: REM-Aufnahmen von Böschungsschnitten einer bei 105°C ausgelagerten Ni-Sn-Probe, IMP-Schichtdickenmessung an mehreren Stellen und Mittelwertbildung

Eine Phasenidentifizierung mittels EBSD-Analyse war nicht erfolgreich, da trotz Anwendung einer Vielzahl von Präparationsvarianten keine für eine Identifizierung befriedigende Patternqualität der IMP erzielt werden konnte (siehe Abbildung 77).

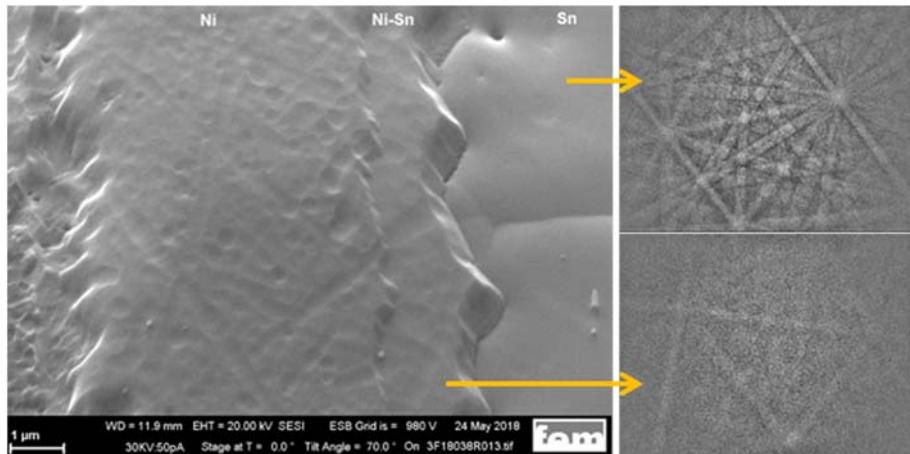


Abbildung 77: REM-Böschungsschnitt (links) und versuchte EBSD-Analyse an einer Nickel-Zinn-Probe mit ungenügender Auswertbarkeit der Kikuchi-Pattern der IMP (rechts unten); zum Vergleich die Zinnschicht mit auswertbarer Patternqualität (rechts oben)

4.2.3.2 Bestimmung der Wachstumskontanten

Die Bestimmung der Wachstumskonstanten erfolgte analog zum System Silber-Zinn. Die IMP-Schichtdicke über die Zeit mit den zugehörigen Standardabweichungen ist in Abbildung 78 links dargestellt, die logarithmische Auftragung zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n aus der Steigung ist in Abbildung 78 rechts zu sehen.

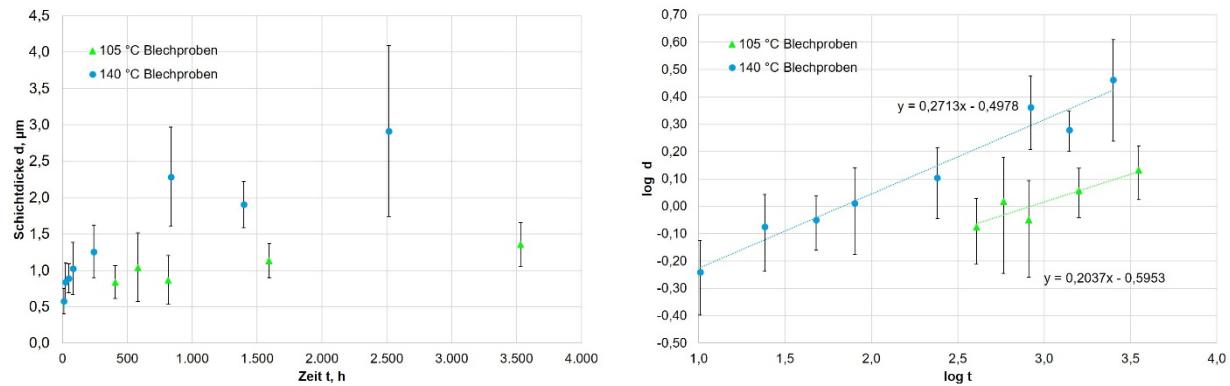


Abbildung 78: Lineare (links, d über t) und logarithmische Auftragung (rechts, $\log(d)$ über $\log(t)$) zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n (Blechproben Ni-Sn)

Die Ermittlung des Wachstumsexponenten n erfolgt wieder aus der Steigung der $\log(d)$ über $\log(t)$ -Auftragung und liegt bei 0,20 (105°C) bzw. 0,27 (140°C). Bei $n = 0,3$ ist von einer Diffusion vorwiegend über Korngrenzen auszugehen. Dies trifft näherungsweise auf den IMP-Wachstumsverlauf bei einer Auslagerungstemperatur von 140°C zu. Der deutlich niedrigere Wert von n für Temperaturen von 105°C lässt auf eine Hemmung der Diffusion schließen. Berücksichtigt man das bei niedrigen Temperaturen begünstigte Wachstum der ebenfalls auftretenden metastabilen Phase, so kann der niedrige Wert von n erklärt werden.

Die Auftragung der Schichtdicke im Quadrat über die Auslagerungszeit ergibt als Steigung die Wachstumskonstante k (Abbildung 79). Analog zum System Ag-Sn ist auch hier erkennbar, dass bei höheren Auslagerungstemperaturen – hier 140°C – keine lineare Abhängigkeit $d^2 \cdot t$ über die gesamte Auslagerungszeit vorliegt, sondern es sich vielmehr wieder um zwei unterschiedliche Wachstumsbereiche handelt. Anders als im System Ag-Sn liegen die jeweiligen Zeiträume, in denen unterschiedliche Wachstumskonstanten vorliegen, in anderen

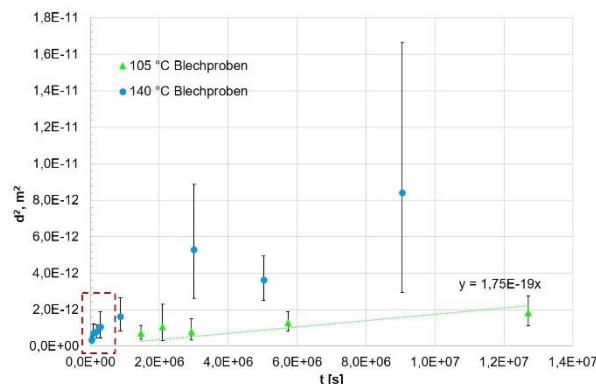


Abbildung 79: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t (Blechproben Ni-Sn)

Größenordnungen. Bei Ag-Sn herrscht über einen relativ langen Zeitraum eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit. Erst nach sehr langen Auslagerungszeiten verändert bzw. verringert sich diese. Dagegen unterscheidet sich das IMP-Wachstum bei Ni-Sn im Anfangsstadium (bis ca. $2,9 \cdot 10^5$ s bzw. ca. 80 h) vom daran anschließenden Wachstum. Bei den bei 105°C ausgelagerten Proben ist eine lineare Abhängigkeit über die komplette Auslagerungszeit gegeben. Der in Abbildung 79 rot umrandete Zeitraum (bis ca. $2,9 \cdot 10^5$ s bzw. ca. 80 h) im Anfangsstadium des IMP-Wachstums bei 140°C wird in der nachfolgenden Abbildung 80 gespreizt dargestellt. Die Ausgleichsgerade besitzt keinen Ordinatenabschnitt, sie soll durch den Nullpunkt gehen. Im Gegensatz zu den Schmelzleitern, welche infolge der Belotung bereits eine Anfangsschichtdicke aufweisen, ist bei den beschichteten Blechen und Stromschienen davon auszugehen, dass die IMP-Dicke zum Zeitpunkt $t = 0$ ebenfalls Null ist.

diem das IMP-Wachstum bei 140°C wird in der nachfolgenden Abbildung 80 gespreizt dargestellt. Die Ausgleichsgerade besitzt keinen Ordinatenabschnitt, sie soll durch den Nullpunkt gehen. Im Gegensatz zu den Schmelzleitern, welche infolge der Belotung bereits eine Anfangsschichtdicke aufweisen, ist bei den beschichteten Blechen und Stromschienen davon auszugehen, dass die IMP-Dicke zum Zeitpunkt $t = 0$ ebenfalls Null ist.

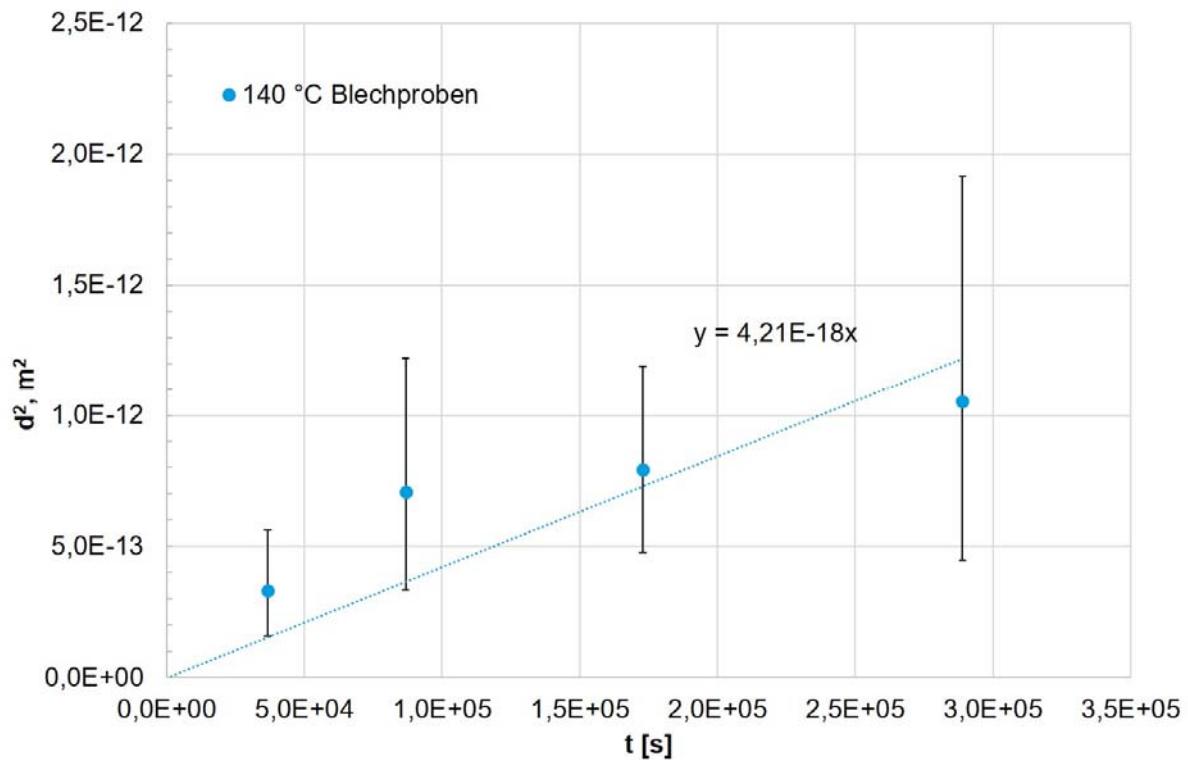


Abbildung 80: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t zur Ermittlung der Wachstumskonstante k , Anfangsstadium bis ca. $2,9 \cdot 10^5$ s bzw. ca. 80 h (Blechproben Ni-Sn, 140°C)

Die Wachstumskonstante beträgt im Anfangsstadium $4,2 \cdot 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$. Die entsprechende Auswertung ab einem Auslagerungszeitraum von $2,9 \cdot 10^5$ s bzw. ca. 80 h zeigt Abbildung 81.

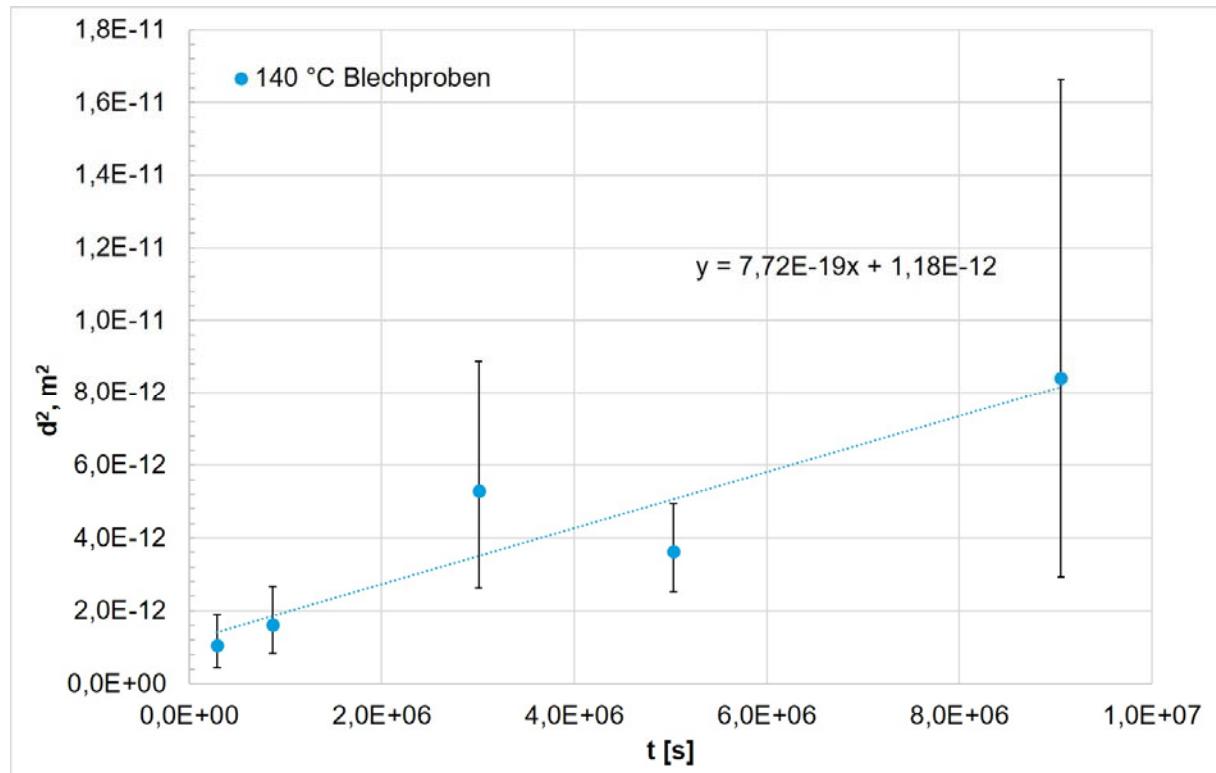


Abbildung 81: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t zur Ermittlung der Wachstumskonstante k , Zeitraum $2,9 \cdot 10^5$ s - $9,1 \cdot 10^6$ s bzw. ca. 80 h-2500 h (Blechproben Ni-Sn, 140°C)

Bei längerer Auslagerungszeit reduziert sich das IMP-Wachstum, der Wert für k liegt bei $7,7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$. Die für die Blechproben ermittelten Werte für n und k sind in der nachstehenden Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ni_3Sn_4 -IMP (Blechproben) bei unterschiedlichen Temperaturen

T, °C	n	k, m^2/s	
105°C	0,20	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-19}$	
140°C	0,27	$(7,7 \pm 10,8) \cdot 10^{-19}$ (ab $2,9 \cdot 10^5 \text{ s}$)	$(4,2 \pm 2,8) \cdot 10^{-18}$ (bis $2,9 \cdot 10^5 \text{ s}$)

Die maximale negative Abweichung kann nicht größer als der Wert selbst sein; korrekt muss es für k bei 140°C ab $2,9 \cdot 10^5 \text{ s}$ heißen $(7,7 + 10,8) / 2 = 8,77 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Fehlerbetrachtung ist in Kapitel 10 beschrieben.

4.2.4 Stromschienen (Nickel-Zinn)

Zum Vergleich des Diffusionsverhaltens wurden neben den untersuchten Blechproben mit relativ reinen Nickel- und Zinnschichten auch Proben untersucht, bei deren Herstellung mutmaßlich andere Elektrolyte verwendet wurden. Zu diesem Zweck wurden industriell beschichtete Stromschienen (unverschraubt) ausgelagert und anschließend im Querschliff untersucht.

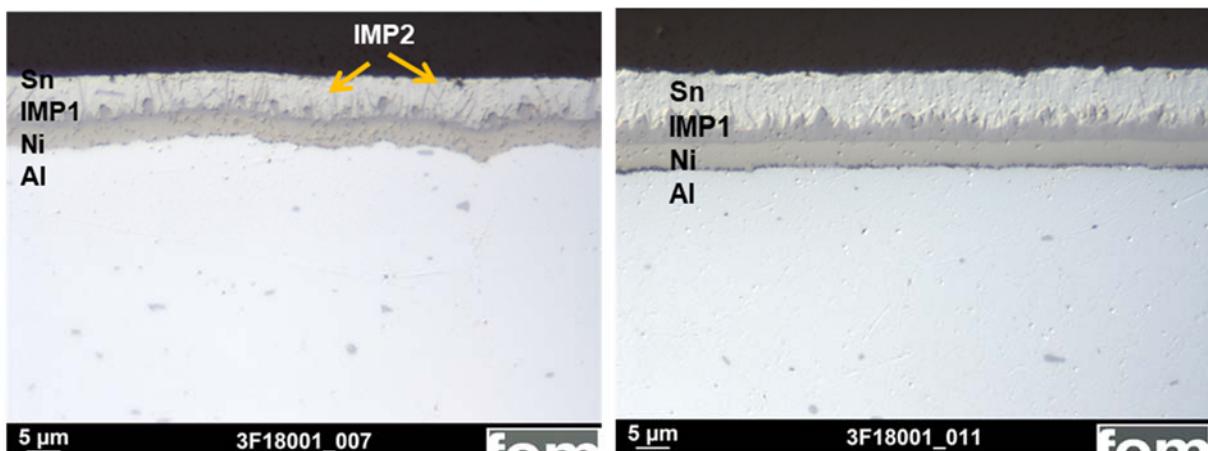


Abbildung 82: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen von Stromschienen Nickel-Zinn auf Aluminium nach Auslagerung bei 105°C (links, mit 2 IMPs) bzw. 140°C (rechts, mit 1 IMP)

4.2.4.1 Bestimmung der Wachstumskontanten

Im Vergleich zu den beschichteten Blechen werden hier bei der IMP-Bildung höhere Wachstumsraten registriert. Die entsprechende Auftragung der Schichtdicke über die Zeit t bzw. $\log(d)$ über $\log(t)$ zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n bzw. der Wachstumskonstante k ergibt folgendes Bild (Abbildung 84):

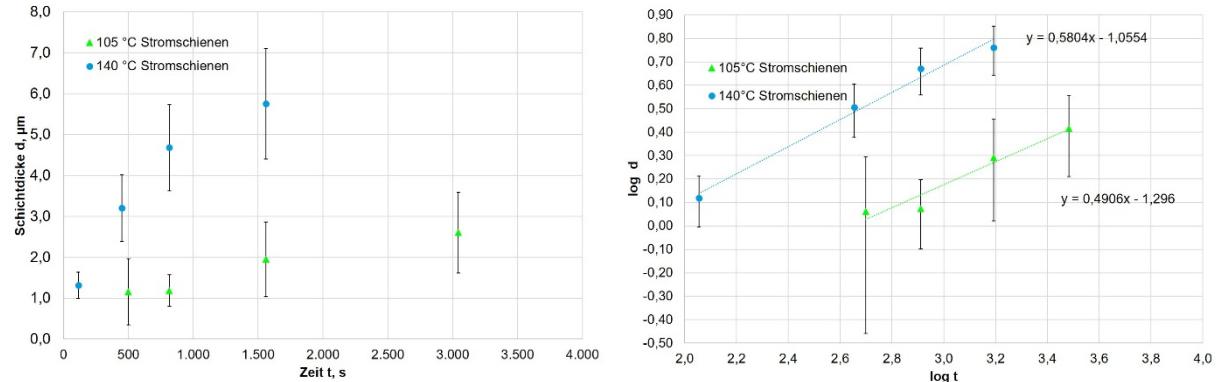


Abbildung 83: Lineare (links, d über t) und logarithmische Auftragung (rechts, $\log(d)$ über $\log(t)$) zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n (Stromschienen Ni-Sn)

Die sich aus den Steigungen ergebenden Wachstumsexponenten n liegen bei 0,49 (105°C) bzw. 0,58 (140°C) und somit nahe dem für Volumendiffusion typischen Wert von $n = 0,5$. Die Auftragung der Schichtdicke im Quadrat über die Auslagerungszeit ergibt als Steigung die Wachstumskonstante k (Abbildung 84). Im Gegensatz zu den Blechproben ist für beide Temperaturen eine lineare Abhängigkeit über die gesamte Auslagerungszeit gegeben.

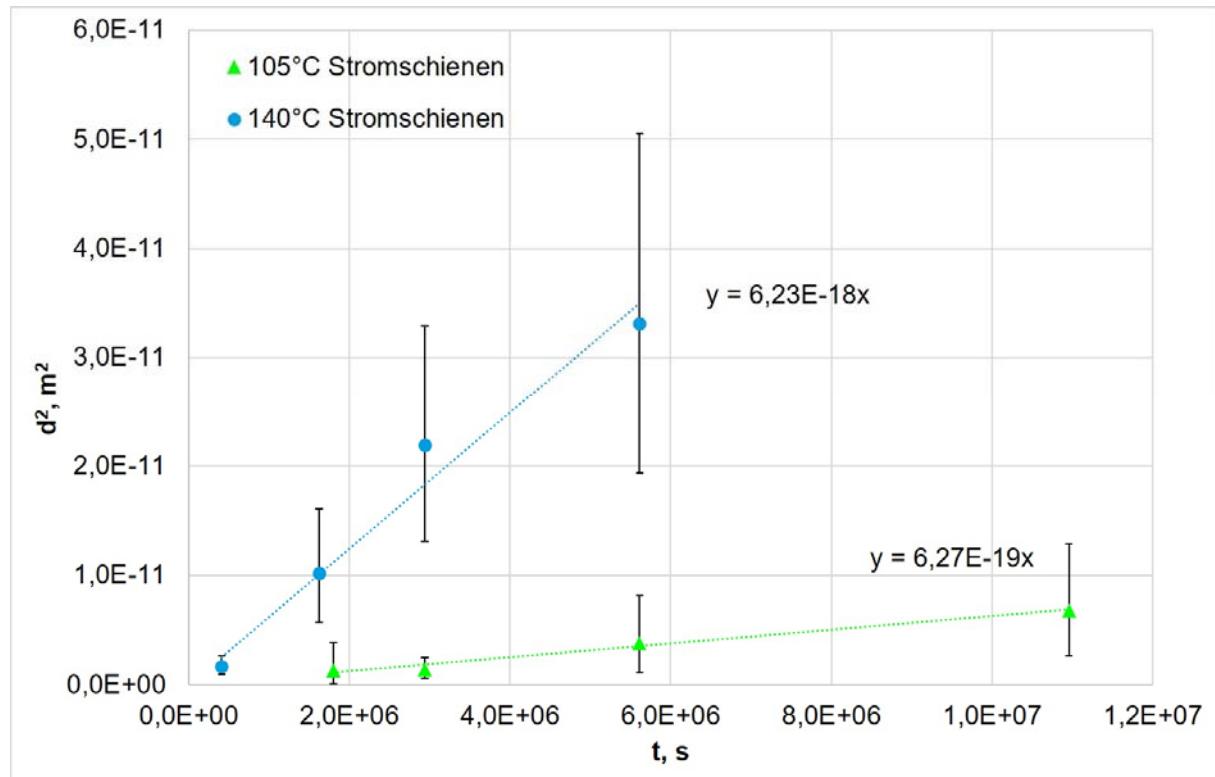


Abbildung 84: Bestimmung der Wachstumskonstanten k von Ni-Sn-Stromschienen

Die nachstehende Tabelle 17 zeigt die ermittelten Werte für n und k .

Tabelle 17: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für $\text{Ni}_3\text{Sn}_4\text{-IMP}$ (Stromschielen) bei unterschiedlichen Temperaturen

T, °C	n	k, m^2/s
105°C	0,49	$(6,3 \pm 14,0) \cdot 10^{-19}$
140°C	0,58	$(6,2 \pm 3,3) \cdot 10^{-18}$

Die Wachstumsexponenten n liegen bei 0,49 (105°C) bzw. bei 0,58 (140°C), was weniger einer dominierenden Korngrenzendiffusion als vielmehr im Wesentlichen einer Volumendiffusion entspricht (vgl. $n = 0,20 - 0,27$ bei den Ni-Sn-Blechen). Die Wachstumskonstanten liegen bei etwa $6,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ (105°C) bzw. $6,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ (140°C) und damit etwa eine Größenordnung über denen der Bleche.

4.2.4.2 Vergleich mit Literaturwerten

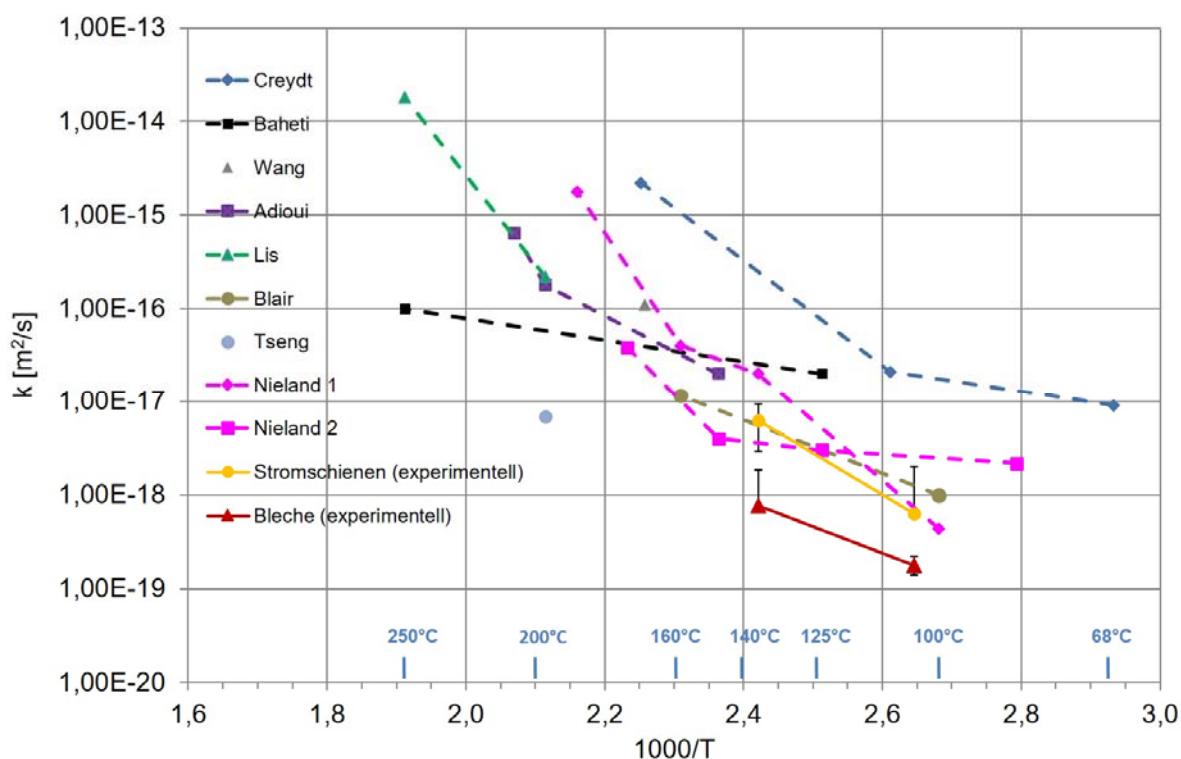


Abbildung 85: Vergleich der experimentell ermittelten Daten für die Ni-Sn-Wachstumskonstanten mit Angaben aus der Literatur

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Wachstumskonstanten bei beschichteten Blechen und bei Stromschielen mit Werten aus der Literatur ist in Abbildung 85 aufgetragen. Die meisten Literaturwerte liegen deutlich oberhalb der an den Blechproben bestimmten Werte (Blair, Creydt, Baheti, Lis, Wang, Adioui und Nieland [21],[89]-[94]). Eine Ausnahme bildet die Untersuchung von Tseng [95]. Zwar wurde dort die Wachstumskonstante nur für eine Temperatur von 200°C bestimmt, dieser würde aber in Näherung zu den an den Blechproben bestimmten Werten passen. Die Werte von Blair [21] liegen in derselben Größenordnung wie die an den Stromschielen bestimmten Diffusionskoeffizienten. Lis, Wang und Adioui haben Untersuchungen bei höheren Temperaturen durchgeführt, aber auch ihre Ergebnisse stimmen mit den an den Stromschielen erzielten Ergebnissen nahezu überein [91]-

[93]. Mögliche Gründe für die Vielzahl an verschiedenen Werten sind neben den bereits erwähnten unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen und Lagerungszeiten bei Raumtemperatur auch die Ungenauigkeit der Messung. Die Front der IMP wächst nicht linear vor, sondern lokal stark unterschiedlich. Bei der Auswertung wurde über den jeweils untersuchten Bereich gemittelt, aber der zufällig ausgewählte Abschnitt beeinflusst das Ergebnis.

4.2.4.3 GDOES-Analyse von beschichteten Blechen und Stromschienen

Um Informationen über die Zusammensetzung der Schichten zu erhalten, aus denen die IMP gebildet werden, wurden GDOES-Analysen an beschichteten Blechen bzw. an Stromschiene durchgeführt. Wie in der Methodenbeschreibung aufgeführt, wird bei der GDOES-Analyse von der Probenoberfläche beginnend sukzessive jeweils eine dünne Schicht der Probe durch ein Argonplasma abgesputtert und anschließend spektrometrisch qualifiziert und quantifiziert. Die erhaltenen Tiefenprofile für eine bei 105°C bzw. eine bei 140°C ausgelagerte Blechprobe sind in Abbildung 86 und Abbildung 87 dargestellt.

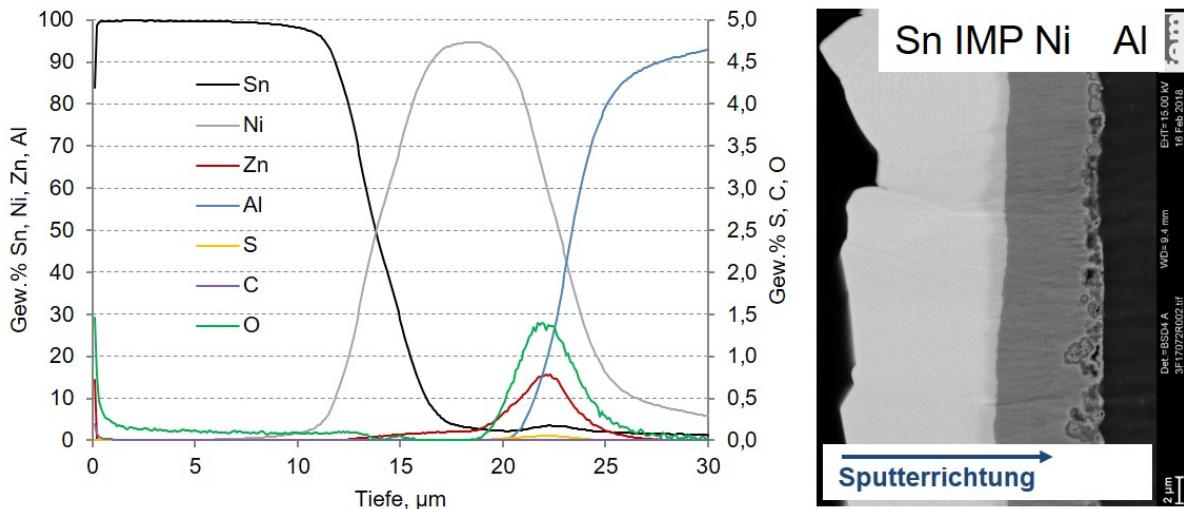


Abbildung 86: GDOES-Tiefenprofil (links) und REM-Aufnahme Böschungsschnitt (rechts) einer bei 105°C ausgelagerten Ni-Sn-Blechprobe

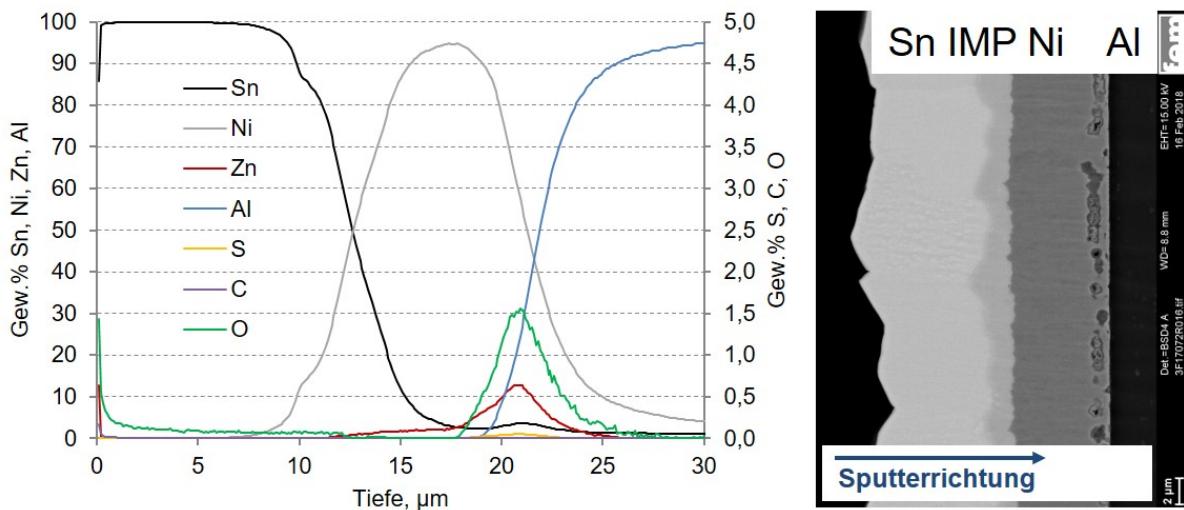


Abbildung 87: GDOES-Tiefenprofil (links) und REM-Aufnahme Böschungsschnitt (rechts) einer bei 140°C ausgelagerten Ni-Sn-Blechprobe

Die quantitative Auswertung der Schichtzusammensetzungen ergab relativ reine Schichten mit geringen Verunreinigungen, was aufgrund der Verwendung von Sulfamatnickel- bzw. Mattzinnelektrolyten nachvollziehbar ist. Die Zinnschichten enthalten ca. 0,003 Gew.% Kohlenstoff C und 0,1 Gew.% Sauerstoff O (gemessen bei 5 µm Tiefe); die Nickelschichten beinhalten ca. 0,004% Schwefel S und 0,06% Sauerstoff O (gemessen bei 18 µm Tiefe). Als Vergleich wurde eine Stromschiene vermessen, die bei 105°C ausgelagert wurde. Hier wurden deutlich höhere IMP-Dicken bei gleicher Auslagerungszeit gemessen, bzw. die ermittelten Wachstumskonstanten waren im Vergleich zu den Blechproben deutlich höher.

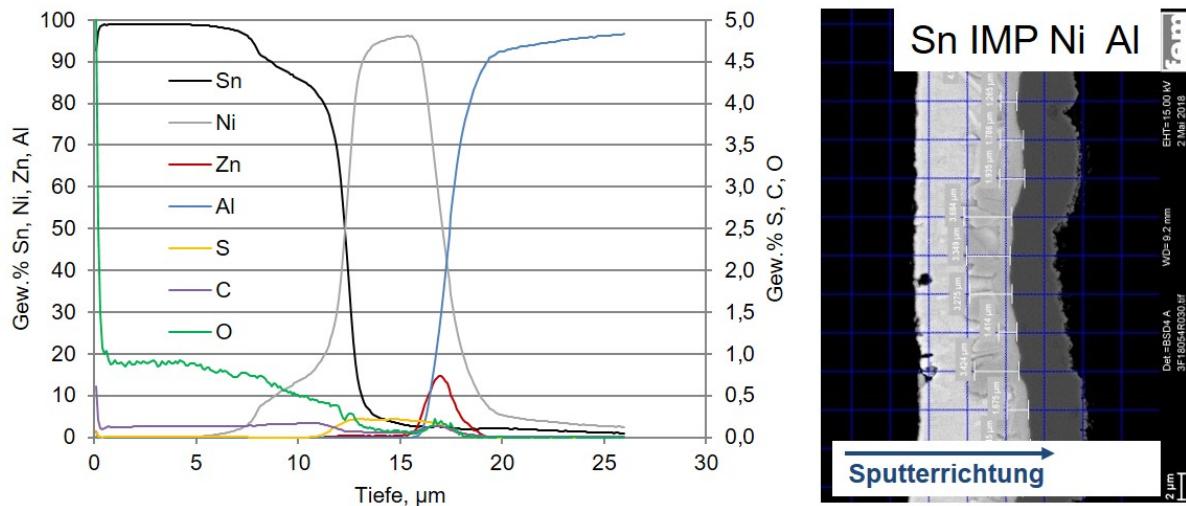


Abbildung 88: GDOES-Analyse einer Stromschiene Ni-Sn, ausgelagert bei 105°C (links: Tiefenprofil, rechts: REM-Aufnahme Böschungsschnitt)

Wie bereits im Tiefenprofil zu sehen ist, werden bei der Stromschiene deutlich höhere Signale für Sauerstoff und Kohlenstoff in der Zinnschicht bzw. Schwefel in der Nickelschicht gemessen. Die quantitative Auswertung der Schichten ergibt im Vergleich zu den Blechproben eine höhere Konzentration an Verunreinigungen. Die Zinnschicht enthält ca. 0,13 Gew.% C und 0,9 Gew.% O (gemessen bei 5 µm Tiefe); die Nickelschicht beinhaltet ca. 0,22 Gew.% S, 0,06 Gew.% C und 0,08 Gew.% O (gemessen bei 19 µm Tiefe).

Während für die Herstellung der Blechproben ein Nickelsulfamat-Elektrolyt verwendet wurde, wurde für die Vernicklung der Stromschienen mutmaßlich ein Watts-Elektrolyt verwendet⁷. Der mittels GDOES-Analyse bestimmte Gehalt an Verunreinigungen in den Stromschienen deutet gemäß Tabelle 18 darauf hin.

Tabelle 18: Verunreinigungen in Nickelschichten [88]

Verunreinigung	Watts-Elektrolyt, Gew.%	Sulfamat-Elektrolyt 60°C, Gew.%
Wasserstoff (H)	0,001-0,01	0,0001-0,001
Kohlenstoff (C)	0,02-0,1	0,005
Chlorid (Cl)	0,005-0,025	-
Sauerstoff (O)	0,002-0,003	0,0056
Stickstoff (N)	-	0,0021
Schwefel (S)	0,01-0,08	0,0005

⁷ Die Stromschienen wurden von einem Industriepartner beschichtet ohne Angaben zu den verwendeten Elektrolyten.

Höhere Konzentrationen an Fremdstoffen begünstigen die Diffusion; somit können die Unterschiede in der Zusammensetzung der Schichten die Abweichungen im Diffusionsverhalten erklären. Die Fremdstoffe in der Zinnschicht – vorzugsweise organischer Natur – können auch sehr gut anhand kleiner, dunkler Punkte im REM-Böschungsschnitt sichtbar gemacht werden (siehe Abbildung 89 rechts). Als Vergleich dazu ist eine Aufnahme einer Blechprobe in Abbildung 89 links dargestellt, dort sind keinerlei Verfärbungen erkennbar.

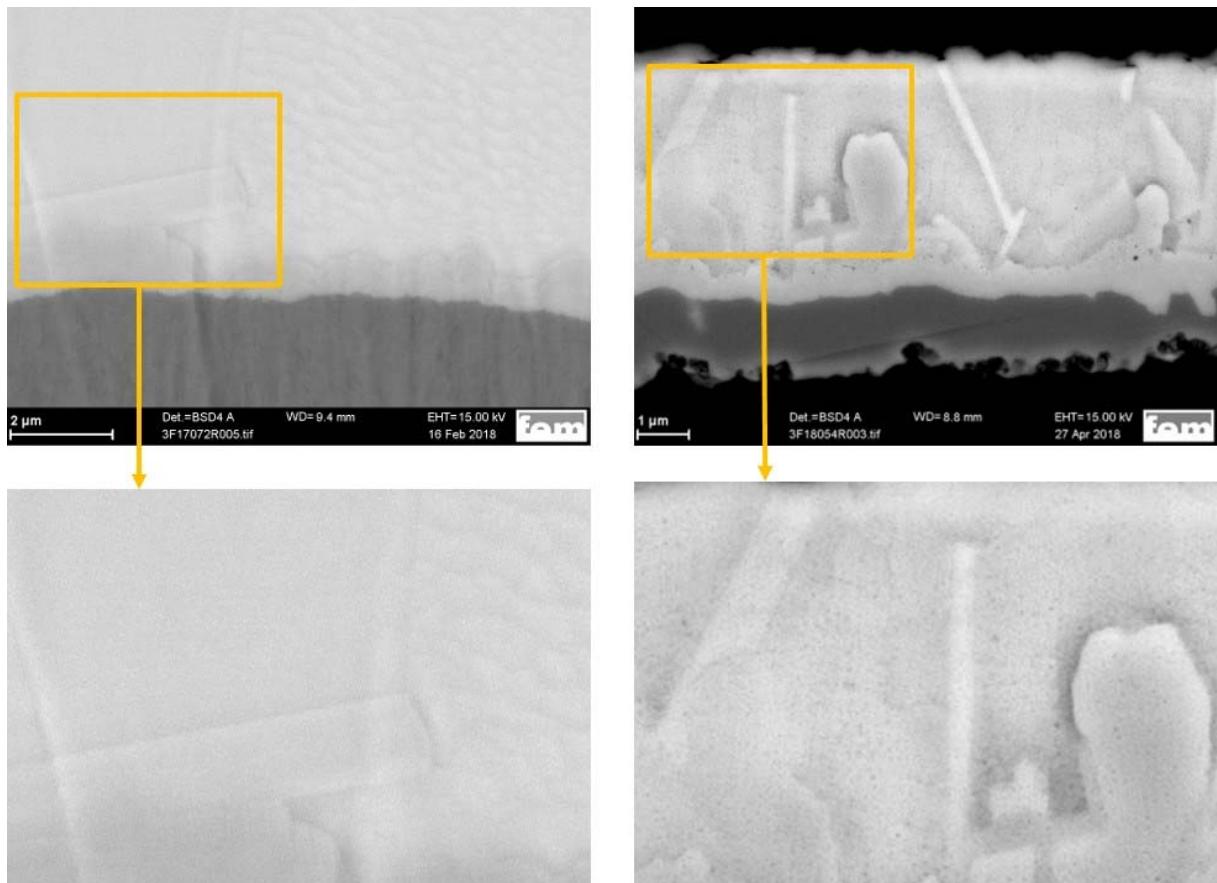


Abbildung 89: REM-Böschungsschnitte von einer Blechprobe (links) und von einer Stromschiene (rechts); bei der Gegenwart von Verunreinigungen / Organik erkennbar an den dunklen Punkten

4.2.5 Zusammenfassung

Die **Proben auf Glassubstraten** wurden anhand von Bruchproben im REM untersucht. Mittels EDX-Analysen wurde die Zusammensetzung bzw. die Homogenität der Proben bestimmt, ferner wurden die Schichtdicken ermittelt für die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Bei den Ag-Sn-Proben erwies es sich als vorteilhaft, bei der Probenherstellung mit einem Zinnüberschuss zu arbeiten und diesen nach der Phasenbildung chemisch wieder zu entfernen. Damit konnte die Gegenwart von unerwünschtem, nicht umgesetztem Silber in den Ag_3Sn -Proben ausgeschlossen und nahezu phasenreine Proben erhalten werden. Mit einem zweistufigen Wärmebehandlungsverfahren konnten Proben mit einem sehr hohen Ag_4Sn -Anteil erzeugt werden, die aber stets noch einen Anteil an Ag_3Sn -Phase aufwiesen. Der Vergleich von Proben aus den Herstellvarianten 3 und 4 (rein elektrochemisch bzw. PVD und elektrochemisch kombiniert) zeigt Unterschiede im Gefüge. Bei den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten ist die ursprüngliche Phasengrenze zwischen der Ag- und der Sn-Schicht nicht mehr erkennbar, im anderen Fall sind die beiden Aus-

gangsschichten vom Gefüge her noch voneinander unterscheidbar. Interessanterweise wurden röntgenografisch und elektrisch keine Unterschiede festgestellt. Bei der Variante Ni-Sn konnten elektrochemische Proben nur in der Reihenfolge Nickel + Zinn hergestellt werden. Sn als Startschicht erwies sich für eine Weiterbeschichtung als nicht haftfest. Eine Darstellung der Ni_3Sn_4 -IMP war mit mehreren Synthesevarianten möglich, die gesputterten Proben ergaben sehr reine Ni_3Sn_4 -IMP, jedoch wurden hier, wie schon im System Ag-Sn beobachtet, sehr knospige Schichten erhalten, wodurch die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands aufgrund der schwierigen Schichtdickenbestimmung mit einem entsprechenden Fehler behaftet war.

Die EBSD-Untersuchung der **Ag-Sn-Schmelzleiterproben** ergab, dass in situ (nach dem Belotungsvorgang) hauptsächlich die Ag_3Sn -IMP vorliegt. Bei einer Auslagerungstemperatur von 140°C steigt die IMP-Dicke, wobei der Ag_4Sn -Anteil leicht zunimmt. Bei 180°C nimmt das IMP-Wachstum weiter zu und an der Grenzfläche zu Ag bildet sich ein Saum aus Ag_4Sn . Die ermittelten Wachstumsexponenten n liegen zwischen 0,27 und 0,39, also im Bereich der Korngrenzendiffusion. Der Zusammenhang d^2 über t ist nur für die bei 140°C ausgelagerten Proben über die gesamte Auslagerungszeit linear. Für die bei 180°C ausgelagerten Proben liegt die Linearität nur bis zu einer Auslagerungszeit von 655 h bzw. $2,36 \cdot 10^6$ s vor. Anschließend vergrößert sich die Schichtdicke in weit geringerem Umfang, was auf Veränderungen in den ablaufenden Diffusionsprozessen hindeutet. Es könnte einerseits eine Behinderung der weiteren Diffusion und IMP-Bildung durch die Gegenwart der IMP selbst sein, andererseits könnte nun vorwiegend die Bildung der zweiten IMP, nämlich Ag_4Sn erfolgen, jedoch mit einer geringeren Wachstumskonstante von ungefähr $5,6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Ein Vergleich des gebildeten Ag_4Sn -Anteils zwischen der Wachstumsrate über die Zeit mit den EBSD-Ergebnissen liefert ähnliche Werte (4,1 µm bzw. 3,0 µm). Die Werte der ermittelten Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k sind in Tabelle 19 zusammengestellt:

Tabelle 19: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ag-Sn-IMP bei unterschiedlichen Temperaturen und Lotmaterialien

T, °C	n		k, m^2/s	
	$\text{Sn}_{99,9}$	$\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,5}$	$\text{Sn}_{99,9}$	$\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,5}$
140°C	0,39	0,27	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-17}$	$(6,9 \pm 3,8) \cdot 10^{-18}$
180°C	0,29	0,31	$(6,7 \pm 2,7) \cdot 10^{-17}$ (bis $2,4 \cdot 10^6$ s)	$(5,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-17}$ (bis $2,4 \cdot 10^6$ s)
			$5,6 \cdot 10^{-18}$ (ab $2,4 \cdot 10^6$ s, grobe Abschätzung)	

Übereinstimmend mit den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bei den mit **Ni-Sn beschichteten Blechen** wurden unterschiedliche Phasenbestände zwischen den bei 105°C bzw. bei 140°C ausgelagerten Proben registriert. Bei 140°C wird im Wesentlichen Ni_3Sn_4 gebildet; bei 105°C Auslagerungstemperatur ist zusätzlich eine weitere plättchenförmige metastabile Phase nachweisbar. Von der Oberfläche betrachtet, weist die bei 105°C ausgelagerte Probe neben der großen Zahl an relativ groben, auch im Stereomikroskop gut erkennbaren Plättchen, noch einen zweiten Typus Plättchen mit weitaus geringerer Größe und Dicke auf. Die übrige Probenoberfläche ist extrem feinkörnig und erscheint weniger kompakt. Die Oberfläche der 140°C-Probe mit den nur vereinzelt auftretenden Plättchen erscheint kompakter, jedoch ebenfalls körnig. Kristallite mit begünstigtem Wachstum befinden sich netzartig auf der Oberfläche verteilt, analog eventuell zu den Korngrenzen. Eine Phasenidentifizierung mittels EBSD-Analyse war aufgrund der unzureichenden Patternqualität der IMP nicht erfolgreich. Die Wachstumsexponenten n liegen bei 0,20 (105°C) bzw. 0,27 (140°C).

Bei 140°C ist demnach von einer Diffusion vorwiegend über Korngrenzen auszugehen. Der deutlich niedrigere Wert von n für 105°C lässt auf eine Hemmung der Diffusion schließen. Berücksichtigt man das bei niedrigen Temperaturen begünstigte Wachstum der ebenfalls auftretenden metastabilen Phase, so kann der niedrige Wert von n erklärt werden.

Analog zum System Ag-Sn liegt bei höheren Auslagerungstemperaturen – hier 140°C – keine lineare Abhängigkeit d^2-t vor. Bei den bei 105°C ausgelagerten Proben ist eine lineare Abhängigkeit über die komplette Auslagerungszeit gegeben.

Bei den **Stromschienen** liegen die Wachstumsexponenten n bei 0,49 (105°C) bzw. 0,58 (140°C) und somit nahe dem für Volumendiffusion typischen Wert von n = 0,5. Die Wachstumskonstante k ist für beide Temperaturen über die gesamte Auslagerungszeit konstant. Tabelle 20 fasst die für n und k ermittelten Werte für die beschichteten Bleche sowie für die Stromschienen zusammen:

Tabelle 20: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ni_3Sn_4 -IMP bei beschichteten Blechen bzw. Stromschienen bei unterschiedlichen Temperaturen

T, °C	beschichtete Bleche			Stromschienen	
	n	k, m ² /s		n	k, m ² /s
105°C	0,20	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-19}$		0,49	$(6,3 \pm 14,0) \cdot 10^{-19}$
140°C	0,27	$(7,7 \pm 10,8) \cdot 10^{-19}$ (ab $2,9 \cdot 10^5$ s)	$(4,2 \pm 2,8) \cdot 10^{-18}$ (bis $2,9 \cdot 10^5$ s)	0,58	$(6,2 \pm 3,3) \cdot 10^{-18}$

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Wachstumskonstanten bei beschichteten Blechen und bei Stromschienen mit Werten aus der Literatur zeigt, dass die für die beschichteten Bleche ermittelten Werte unterhalb der Literaturwerte liegen. Die Werte für die Stromschienen liegen auch eher niedrig, befinden sich aber noch innerhalb der Literaturwerte. Ein Vergleich der Elementzusammensetzung von beschichteten Blechen und Stromschienen mittels GDOES-Analyse ergab, dass die für die Beschichtung der Bleche verwendeten Elektrolyte sehr reine Schichten abscheiden, wogegen in den Stromschienen eine höhere Konzentration an Begleitelementen nachgewiesen wurden. Dies könnte die Ursache für die Unterschiede im Diffusionsverhalten sein.

4.3 Elektrische Charakterisierung der Proben

Die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der glasgeträgerten IMP-Proben erfolgte am Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik (IEEH) an der Technischen Universität Dresden [96]. Nach der Herstellung und XRD-Charakterisierung der glasgeträgerten IMP-Proben wurden diese an das IEEH verschickt. Vor der Untersuchung wurden bei jeder Probe mittig ein etwa 10 mm breiter Streifen von der übrigen Probenfläche elektrisch getrennt. Dadurch sollte die Messung nur in den Bereichen erfolgen, die vorab bei der XRD-Charakterisierung an derselben Fläche vermessen wurden. Beginn der Messreihe war jeweils bei Raumtemperatur mit Intervallen von je 30 K bis zu einer Temperatur von 200°C. Die Messungen erfolgten an einem Prüfstand, welcher innerhalb einer früheren Zusammenarbeit [79] der Forschungspartner entwickelt und in der aktuellen Kooperation weiter optimiert wurde (Abbildung 90).

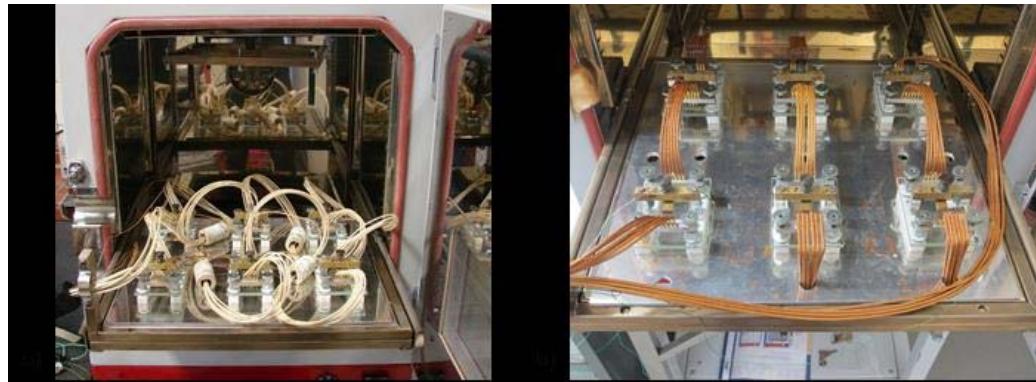


Abbildung 90: Versuchsstand für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften vor (links) und nach der Optimierung (rechts) [1]

Beispielsweise wurden anstelle flexibler, bruchempfindlicher Leiter starre, massive Kupferzuleitungen verwendet. Weiter wurden die Kontaktpins für die elektrischen Messungen direkt an die Zuleitung angeschlossen, um weitere Verbindungsstellen zu vermeiden. Zudem wurden die Thermoelemente für die Temperaturmessung mit Schamottkleber an der Prüfeinrichtung fixiert anstatt der bisherigen flexiblen Befestigung. Von den untersuchten Proben wurden im Anschluss an die elektrischen Messungen am fem Bruchproben erzeugt, woraus die zur Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstands erforderliche Schichtdicke ermittelt wurde. Anhand der Messdaten konnten der spezifische elektrische Widerstand der Phasen sowie der Temperaturbeiwert bestimmt werden.

4.3.1 Silber-Zinn

Wie im Abschnitt 5.2 *Metallkundliche Untersuchungen* erwähnt, waren die Ag_3Sn -Proben aus Variante 1 teilweise nicht vollständig ausreagiert, wodurch auch die elektrischen Messwerte bei der Charakterisierung nicht stabil waren. Insbesondere bei höheren Temperaturen wichen die gemessenen Widerstände stark vom erwarteten linearen Verhalten ab. Für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Ag_3Sn -IMP wurden je 10 Proben aus Variante 3 und 4 (jeweils mit Zinnüberschuss, der nach der Wärmebehandlung wieder entfernt wurde) gemessen und ausgewertet. Die Darstellung phasenreiner Ag_4Sn -IMP gestaltete sich schwieriger, weshalb die meisten Proben neben Ag_4Sn auch Anteile von Ag_3Sn -IMP enthielten. Somit konnten lediglich drei Proben aus Variante 2 mit relativ hoher Phasenreinheit für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften verwendet werden. Da diese Probenvariante stark knospige IMP aufwies, ist die Schichtdickenbestimmung fehlerbehaftet und die Widerstandswerte können nur mit einer relativ großen Unsicherheit angegeben werden. Die ermit-

telten Werte sind tabellarisch und grafisch in Tabelle 21 und Abbildung 91 dargestellt. Die Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand und der Temperaturbeiwert der beiden IMP unterscheiden sich deutlich. Für Ag_3Sn liegt der Widerstandswert im Bereich von Zinn und der Temperaturbeiwert im Bereich der für Metalle üblichen Werte. Bei Ag_4Sn dagegen ist der spezifische elektrische Widerstand deutlich höher und der Temperaturkoeffizient sehr niedrig.

Tabelle 21: Spezifische elektrische Widerstände und Temperaturbeiwerte im System Ag-Sn

Phase	ρ_{20} , $\mu\Omega\text{cm}$	α_T , K^{-1}
Ag	1,65	0,0040
Sn	12,0	0,0045
Ag_3Sn	$12,5 \pm 1$	$0,0036 \pm 0,0003$
Ag_4Sn	58 ± 10	$0,0006 \pm 0,0003$

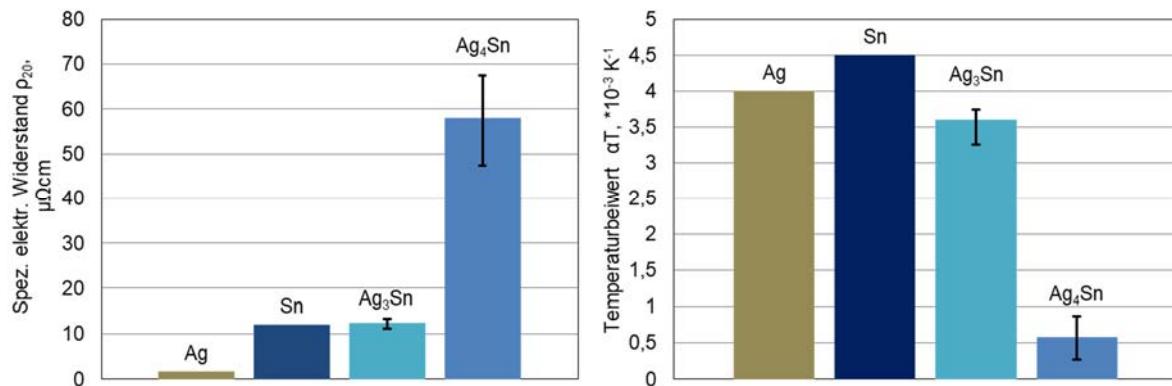


Abbildung 91: Grafische Darstellung der spezifischen elektrischen Widerstände (links) und der Temperaturbeiwerte (rechts) im System Ag-Sn

4.3.2 Nickel-Zinn

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Ni_3Sn_4 -Phase wurden sechs metallisierte Glasträger ausgewertet, auf denen die IMP phasenrein vorhanden war. Die Widerstandswerte zeigten über den Verlauf der Messung ein lineares Verhalten. Die ermittelten Werte sind tabellarisch und grafisch in Tabelle 21 und Abbildung 91 dargestellt.

Tabelle 22: Spezifische elektrische Widerstände und Temperaturbeiwerte im System Ni-Sn

Phase	ρ_{20} , $\mu\Omega\text{cm}$	α_T , K^{-1}
Ni	8,0	0,0050
Sn	12,0	0,0045
Ni_3Sn_4	$27,3 \pm 2,5$	$0,0033 \pm 0,0002$

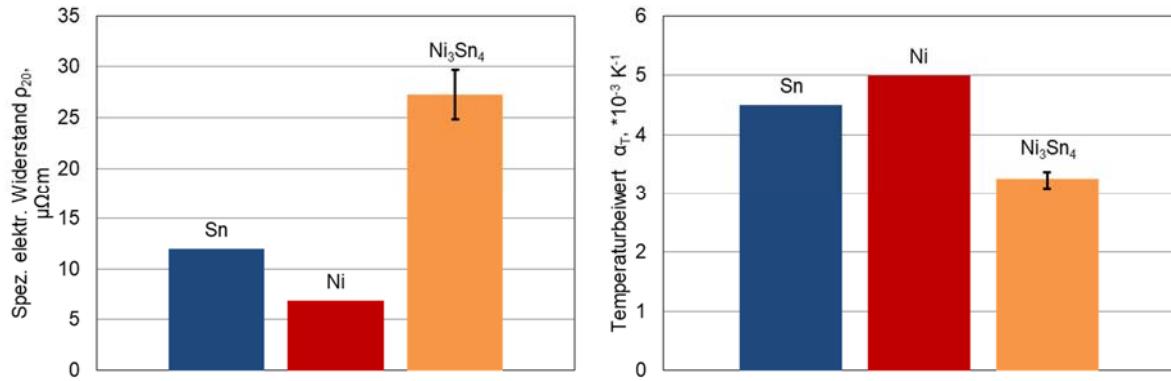


Abbildung 92: Grafische Darstellung der spezifischen elektrischen Widerstände (links) und der Temperaturbeiwerte (rechts) im System Ni-Sn

4.3.3 Vergleich mit Literaturwerten

Der Vergleich der gemessenen Daten mit Werten aus der Literatur ist in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Vergleich der experimentell bestimmten elektrischen Eigenschaften (fett markiert) mit Literaturwerten (Ag-Sn und Ni-Sn)

	ρ_{20} in $\mu\Omega\text{cm}$	α_T in K^{-1}
Ag	1,65 [46]	0,004 [46]
Ni	8 [46]	0,005 [46]
Sn	12 [46]	0,0045 [46]
Ni_3Sn_4	28,5 [57], [58] $27,3 \pm 2,5$	- $0,0033 \pm 0,0002$
Ag_3Sn	10,3 [97] 15...25 [45] $12,5 \pm 1$	- $0,0036 \pm 0,0003$
Ag_4Sn	58 ± 10	$0,0006 \pm 0,0003$

Die Werte für die beiden Ag-Sn-IMP unterscheiden sich deutlich im spezifischen elektrischen Widerstand und im Temperaturbeiwert. Für Ag_3Sn liegen die Werte bei $\rho_{20} = 12,5 \pm 1 \mu\Omega\text{cm}$ und $\alpha_T \approx 0,0036 \pm 0,0003 \text{ 1/K}$ im Vergleich zu Ag_4Sn mit $\rho_{20} = 58 \pm 10 \mu\Omega\text{cm}$ und $\alpha_T \approx 0,0006 \pm 0,0003 \text{ 1/K}$. Der experimentell bestimmte spezifische elektrische Widerstand der Ag_3Sn -Phase liegt nur geringfügig über dem Widerstand des reinen Zinns. Ein Vergleich mit Werten aus der Literatur zeigt, dass Yao für die Ag_3Sn -Phase sogar einen Wert bestimmt hat, der deutlich unterhalb des Widerstands von reinem Zinn liegt ([97] bzw. Tabelle 23). Tian wiederum erhält Werte zwischen 15-25 $\mu\Omega\text{cm}$, je nach gewählter Temperatur bei der Wärmebehandlung [45]. Bei Ag_3Sn handelt es sich um eine geordnete Phase mit definierter Atomverteilung auf den Gitterplätzen. Je nach Ausmaß der Ordnungseinstellung können sich für Ordnungsphasen bei entsprechender thermischer Auslagerung deutlich niedrigere Widerstände ergeben als für analoge Zusammensetzungen mit statistischer Atombesetzung der Gitterplätze, wie beispielsweise aus dem System Gold-Kupfer bekannt ist [29], [98].

Der experimentell bestimmte spezifische elektrische Widerstand von Ni_3Sn_4 liegt deutlich höher als die Widerstände der beiden Reinmetalle ($\rho_{20, \text{Ni}_3\text{Sn}_4} = 27,3 \pm 2,5 \mu\Omega\text{cm}$), was gut mit der Literatur übereinstimmt [57],[58]. Der Temperaturbeiwert $\alpha_{T, \text{Ni}_3\text{Sn}_4} \approx 0,0033 \pm 0,0002 \text{ 1/K}$ ist etwas niedriger als der Wert für die Reinmetalle. Dieses Verhalten wurde auch für die Systeme Al-Cu und Al-Ag beobachtet [79].

4.3.4 Vergleich mit anderen Systemen

Im Rahmen früherer Kooperationen der Forschungspartner wurden bereits die Systeme Aluminium-Kupfer und Aluminium-Silber untersucht [79], [80]. Die prinzipielle Vorgehensweise der gezielten IMP-Synthese einerseits und der Untersuchung der IMP-Bildung an Realproben andererseits wurde dort bereits erprobt. Die innerhalb der Untersuchungen zu den Systemen Ag-Sn und Ni-Sn für die IMP ermittelten elektrischen Kenngrößen (spezifischer elektrischer Widerstand und Temperaturbeiwert) sind in Abbildung 93 grafisch aufgetragen, zusammen mit den Werten für die Systeme Al-Cu und Al-Ag aus früheren Arbeiten.

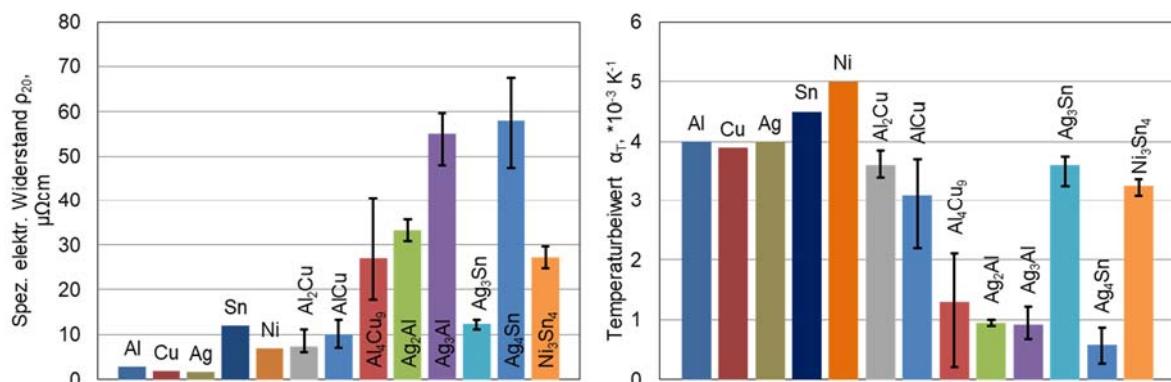


Abbildung 93: Grafische Darstellung der spezifischen elektrischen Widerstände (links) und der Temperaturbeiwerte (rechts) der bisher untersuchten Systeme Al-Cu, Al-Ag, Ag-Sn und Ni-Sn [96]

Die Messwerte für die Ag-Sn und Ni-Sn-IMP bewegen sich analog zu den Systemen Al-Cu und Al-Ag in einem relativ breiten Bereich zwischen ca. $10 - 60 \mu\Omega\text{cm}$ (spezifischer elektrischer Widerstand) bzw. zwischen ca. $0,0006 - 0,005 \text{ 1/K}$ (Temperaturbeiwert). In der Regel weisen IMP mit geringem Widerstand relativ hohe Temperaturbeiwerte auf (vergleichbar mit Metallen) und umgekehrt IMP mit hohem Widerstand sehr kleine Temperaturbeiwerte.

4.3.5 Langzeitversuche

Es wurden Langzeitversuche an **beloteten Silberschmelzleitern** durchgeführt, die bei 140°C bzw. 180°C im Wärmeschrank ausgelagert wurden und an denen in regelmäßigen Abständen Widerstandsmessungen durchgeführt wurden. Es konnte keine Widerstandserhöhung über eine Auslagerungszeit von maximal 1500 Stunden festgestellt werden, jedoch ist eine Beeinflussung des Schaltverhaltens infolge einer IMP-Bildung nicht auszuschließen, wie Untersuchungen an Kupferschmelzleitern gezeigt haben [13],[14].

Das elektrische Langzeitverhalten von verschraubten **Stromschienen** wurde bei Auslagerungstemperaturen von 105°C bzw. 140°C bestimmt, indem die Widerstände in bestimmten Zeitabständen bis zu einer Zeit von 4.000 h gemessen wurden. Die untersuchten Materialkombinationen waren Al//Ni/Sn – Cu//Ag, Al//Cu/Sn - Cu//Ag, Al//Ni/Sn – Cu//Sn, Al//Cu/Sn -

Cu//Sn und Al//Sn – Al//Sn. Der zeitliche Verlauf der Gütefaktoren⁸ ist in Abbildung 94 dargestellt [1].

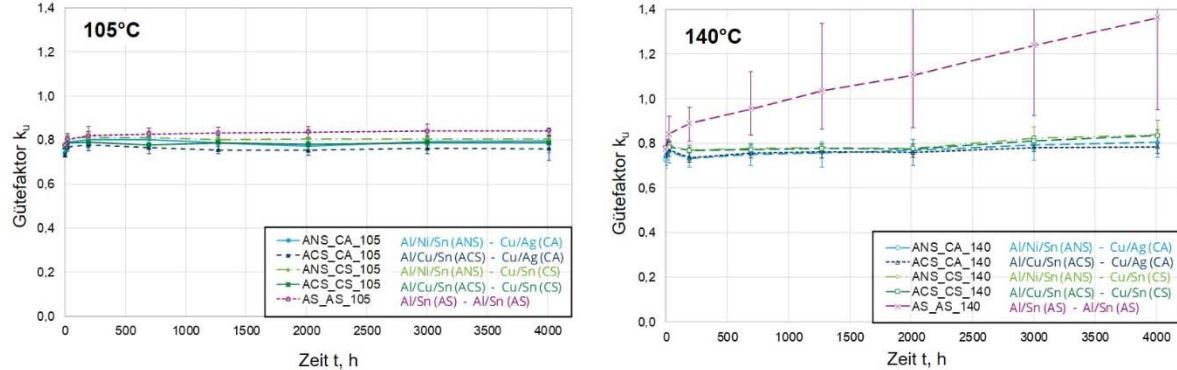


Abbildung 94: Zeitlicher Verlauf der Gütefaktoren verschraubter Stromschienen bei 105°C (links) bzw. 140°C (rechts) Auslagerungstemperatur [1]

Der Verlauf der Gütefaktoren bei 105°C und bei 140°C ist für alle Proben unkritisch, mit der Ausnahme der Kombination Al//Sn – Al//Sn bei 140°C. Hier stellte sich bei der anschließenden Untersuchung der Proben heraus, dass die Haftung der Zinnschichten nach der Auslagerung ungenügend war.

4.3.6 Zusammenfassung

Die elektrischen Eigenschaften der IMP in den Systemen Ag-Sn und Ni-Sn, die bei Temperaturen < 200°C stabil auftreten, wurden anhand des spezifischen elektrischen Widerstands und des dazugehörigen Temperaturbeiwerts bestimmt. Die experimentell ermittelten Werte für die IMP zusammen mit den Werten für die Reinmetalle sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Spezifischer elektrischer Widerstand und Temperaturbeiwert der IMP und der Reinmetalle

	ρ_{20} in $\mu\Omega\text{cm}$	α_T in K^{-1}
Ag	1,65 [46]	0,004 [46]
Ni	8 [46]	0,005 [46]
Sn	12 [46]	0,0045 [46]
Ag_3Sn	$12,5 \pm 1$	$0,0036 \pm 0,0003$
Ag_4Sn	58 ± 10	$0,0006 \pm 0,0003$
Ni_3Sn_4	$27,3 \pm 2,5$	$0,0033 \pm 0,0002$

Elektrische Langzeitversuche an verschiedenen Proben aus der Praxis haben übereinstimmend gezeigt, dass der Einfluss der IMP auf den elektrischen Widerstand nur gering ist. In Silberschmelzleitern mit Zinnlot konnte keine signifikante Änderung des Widerstands durch die entstehenden Phasen festgestellt werden. Bei Versuchen am System Cu-Sn wurde eine Beeinflussung des Schaltverhaltens durch die diffusionshemmende Wirkung der IMP festgestellt. Eine Übertragbarkeit auf das System Ag-Sn sollte gegebenenfalls entsprechend überprüft werden.

⁸ Der Gütefaktor k_u ergibt sich aus dem Verhältnis des Widerstands der Verbindung R_v über der Überlappungslänge l_v zum Widerstand R_m der Stromschiene gleicher Länge $k_u = R_v / R_m$

5 Abschätzung des Langzeitverhaltens

In diesem Kapitel soll anhand einiger Rechenbeispiele grob abgeschätzt werden, welche Widerstandsänderungen sich infolge des IMP-Wachstums ergeben können.

5.1 Widerstandsänderung innerhalb des Schmelzleiters durch IMP-Bildung

Für die Bestimmung der Widerstandsänderung über die Zeit soll von folgenden Voraussetzungen ausgegangen werden:

- beim Schmelzleiter und beim Lot wird von einer Dicke von jeweils ca. 0,2 mm ausgegangen
- bei der Bestimmung der Widerstandsänderung über die Zeit liegt zum Zeitpunkt der Belötung $t = 0$ bereits eine IMP-Ausgangsschichtdicke von ca. 3-5 μm vor
- die betrachtete Fläche soll jeweils $A = 1 \text{ cm}^2$ betragen
- die Dickenzunahme der IMP geht zu Lasten der Ag-Dicke
- es liegt eine Reihenschaltung vor, die Widerstände addieren sich: $R_{\text{ges}} = R_{\text{Ag}} + R_{\text{Sn}} + R_{\text{IMP}}$

Für die Berechnungen werden folgende Werte für die spezifischen elektrischen Widerstände eingesetzt.

$$\text{Ag: } \rho = 1,65 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\text{Sn: } \rho = 12 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\text{Ag}_3\text{Sn: } \rho = 12,5 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\text{Ag}_4\text{Sn: } \rho = 58 \mu\Omega\text{cm}$$

Betrachtet und verglichen werden sollen im Folgenden

- der Gesamtwiderstand zum Zeitpunkt der Belötung
- der Gesamtwiderstand mit einer 7 μm dicken IMP (nur Ag_3Sn , z.B. nach 140°C Auslagerung)
- der Gesamtwiderstand mit einer 15 μm dicken IMP ($\text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Ag}_4\text{Sn}$, z.B. nach 180°C Auslagerung)

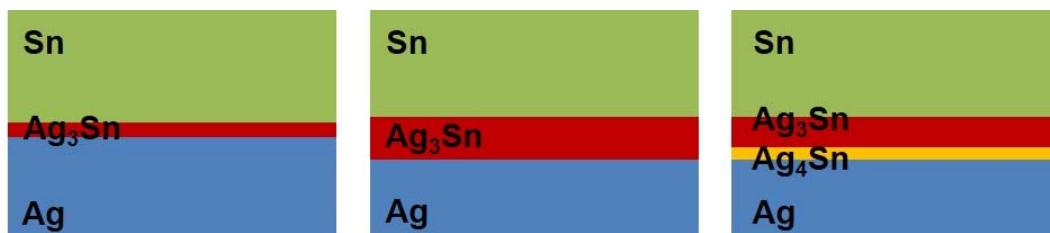


Abbildung 95: Schmelzleiter, links: zum Zeitpunkt der Belötung, Mitte: nach Auslagerung bei 140°C, rechts: nach Auslagerung bei 180°C

mit

$$R = \rho * l / A$$

und

$$R_{\text{ges}} = R_{\text{Ag}} + R_{\text{Sn}} + R_{\text{IMP}}$$

ergeben sich folgende Gesamtwiderstände

nach der Belötung (4 µm IMP, Ag₃Sn)

$$R_{\text{ges}} = (1,65 \mu\Omega\text{cm} * 0,0196 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 + (12 \mu\Omega\text{cm} * 0,02 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 + (12,5 \mu\Omega\text{cm} * 0,0004 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 =$$

$$0,0323 \mu\Omega + 0,24 \mu\Omega + 0,005 \mu\Omega =$$

$$0,277 \mu\Omega$$

nach Auslagerung bei 140°C (nach ca. 1500 h, 7 µm IMP, Ag₃Sn)

$$R_{\text{ges}} = (1,65 \mu\Omega\text{cm} * 0,0193 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 + (12 \mu\Omega\text{cm} * 0,02 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 + (12,5 \mu\Omega\text{cm} * 0,0007 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 =$$

$$0,0318 \mu\Omega + 0,24 \mu\Omega + 0,00875 \mu\Omega =$$

$$0,281 \mu\Omega$$

Im Vergleich zur Ausgangssituation steigt der Widerstand von 0,277 µΩ auf 0,281 µΩ, was einer Widerstandserhöhung um 1,4% entspricht.

nach Auslagerung bei 180°C (nach ca. 1500 h, 15 µm IMP, davon 22% Ag₄Sn (d.h. 11,7 µm Ag₃Sn und 3,3 µm Ag₄Sn))

$$R_{\text{ges}} = (1,65 \mu\Omega\text{cm} * 0,0185 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 + (12 \mu\Omega\text{cm} * 0,02 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 + (12,5 \mu\Omega\text{cm} * 0,00117 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 + (58 \mu\Omega\text{cm} * 0,00033 \text{ cm}) / 1 \text{ cm}^2 =$$

$$0,0305 \mu\Omega + 0,24 \mu\Omega + 0,0146 \mu\Omega + 0,0191 \mu\Omega =$$

$$0,304 \mu\Omega$$

Im Vergleich zu einer Anordnung ohne IMP steigt der Widerstand mit 15 µm IMP-Dicke von 0,277 µΩ auf 0,304 µΩ, was einer Widerstandserhöhung um 9,7% entspricht.

Eine Auslagerung bei 140°C ist über lange Zeiträume als unkritisch anzusehen, da sich der Gesamtwiderstand nach 1500 h Auslagerung nur um ca. 1,4% erhöht. Bei 180°C dagegen könnten gegebenenfalls schneller Maximalwerte des Widerstands erreicht werden, da hier die Widerstandserhöhung im gleichen Zeitraum ca. 9,7% beträgt.

5.2 Widerstandsänderung bei Stromschienenpaarungen

Die in 5.1 durchgeführten Berechnungen wurden anhand gemessener IMP-Dicken nach einem bestimmten Zeitraum bei einer bestimmten Temperatur durchgeführt. Alternativ kann der jeweilige Verbindungswiderstand anhand der für die jeweiligen IMP ermittelten Wachstumskonstanten in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit berechnet werden. Der am IEEH ermittelte Zusammenhang berücksichtigt zudem die Verbindungsfläche, wodurch auch die Verhältnisse zwischen Verbindungselementen abgebildet werden können:

$$R_j(t) = R_j(t=0) + \sum (1 / A_{\text{IMC}}) * \rho_{\text{IMC}} * k_{\text{IMC}}(T) * t \quad (18)$$

mit

R_j(t) = Verbindungswiderstand nach der Zeit t

A_{IMC} = Verbindungsfläche⁹

⁹ Für die Ermittlung der Kontaktfläche unterscheidet man, ob die IMP-Bildung innerhalb eines Verbindungselements (z.B. zwischen Substrat und Schicht) oder zwischen zwei Verbindungselementen (in den Mikrokontakten an den Berührungsflächen) betrachtet wird. Innerhalb eines Verbindungselements verwendet man die komplette Berührungsfläche („scheinbare Kontaktfläche“), zwischen zwei Verbindungselementen den Anteil der Mikrokontakte an der Gesamtfläche, was in etwa 4% der scheinbaren Kontaktfläche entspricht.

$R_j(t = 0)$ = Verbindungswiderstand zum Zeitpunkt Null (gemessen)

ρ_{IMC} = spezifischer elektrischer Widerstand

k_{IMC} = Wachstumskonstante

Somit kann nun auch beispielsweise der Einfluss bzw. Anteil des IMP-Wachstums auf das Langzeitverhalten von Stromschienenpaarungen mit unterschiedlichen Substrat- / Schichtkombinationen ermittelt werden. Für eine Kombination aus den Verbindungselementen Al//Ni/Sn und Cu//Ag, wie in Abbildung 96 schematisch dargestellt, bilden sich bei einer Temperatur von 140°C beispielsweise die IMP Ni_3Sn_4 und Ag_3Sn .

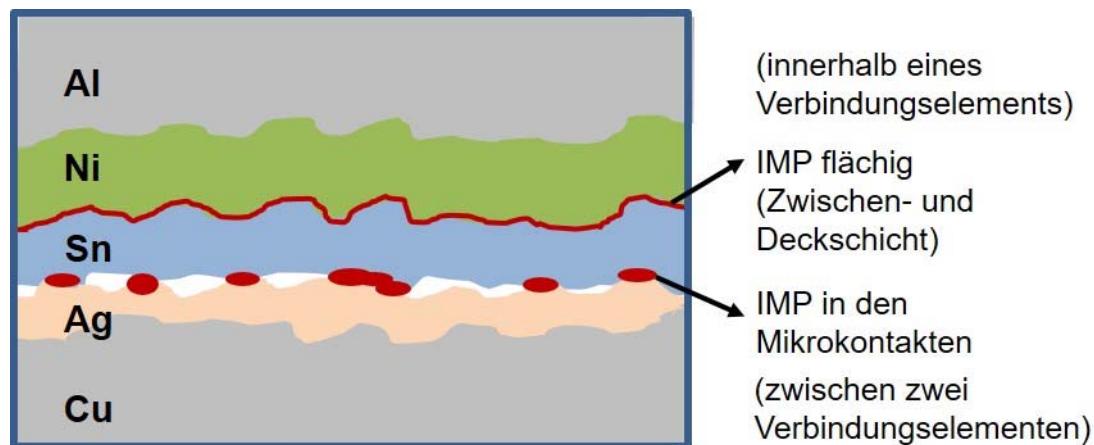


Abbildung 96: Schematische Darstellung der IMP-Bildung bei der Kombination Al//Ni/Sn und Cu//Ag

Die Berechnung des Verbindungswiderstands dieser Paarung erfolgt gemäß

$$R(t) = R(t=0) + \rho_{Ni_3Sn_4} \sqrt{k_{Ni_3Sn_4}(140^\circ C)} * t/A_s + \rho_{Ag_3Sn} \sqrt{k_{Ag_3Sn}(140^\circ C)} * t/(0,04 * A_s) \quad (19)$$

Analog kann dieselbe Berechnung für die Paarung Al//Ni/Sn und Cu//Ag durchgeführt werden. Die entsprechende Auftragung des berechneten Verbindungswiderstands über die Zeit zeigt für beide Paarungen Abbildung 97. Ebenfalls in Abbildung 97 aufgetragen ist der gemessene Verlauf an zwei realen Probenpaarungen Al//Ni/Sn und Cu//Ag. Sowohl die berechneten als auch die gemessenen Verläufe zeigen nur einen leichten Anstieg des Verbindungswiderstands bedingt durch den Alterungsvorgang der intermetallischen Phasenbildung.

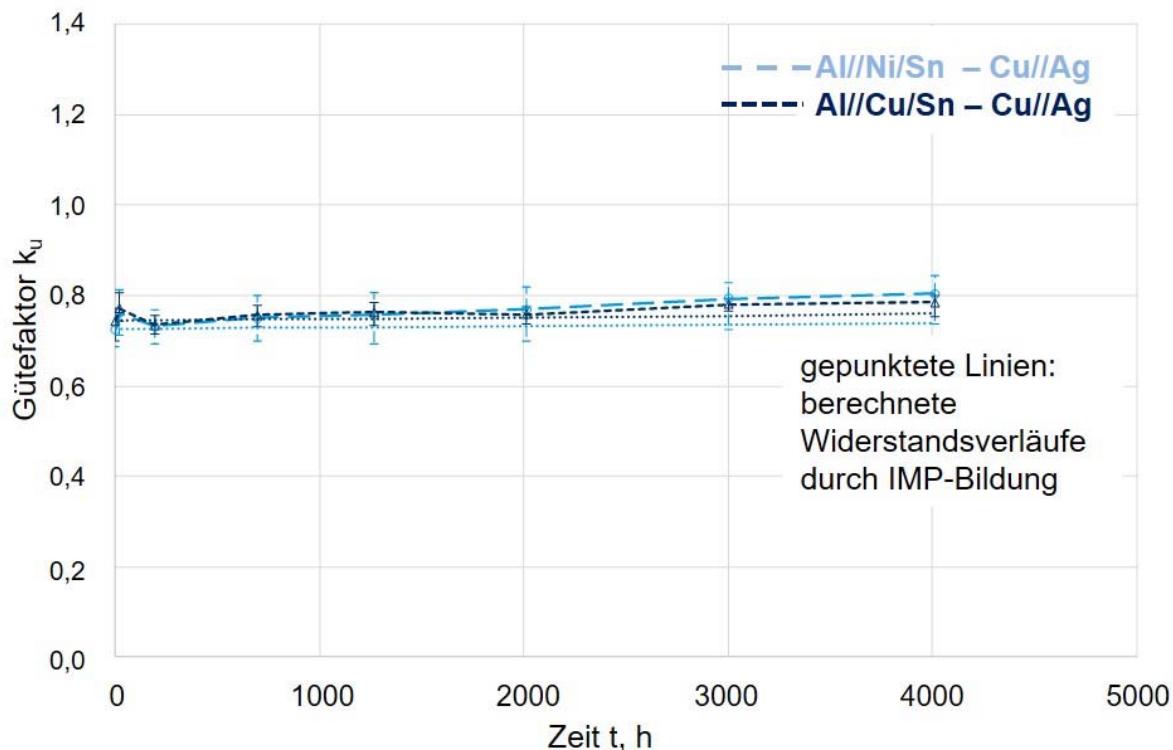


Abbildung 97: Auftragung des Verbindungswiderstands (Gütefaktors) über die Zeit, Stromschienenpaarungen Al//Ni/Sn gegen Cu//Ag bzw. Al//Cu/Sn gegen Cu//Ag, gemessen bzw. berechnet

Die zugehörigen theoretischen IMP-Dicken können anhand der ermittelten Wachstumskonstanten bestimmt werden. Für eine Auslagerungszeit von 4000 Stunden ergeben sich folgende theoretische IMP-Dicken: 9,3 μm Ni_3Sn_4 und 3,4 μm Ag_3Sn . Vergleicht man diese IMP-Dicken mit den gemessenen Dicken einer ebenfalls 4.000 h bei 140°C ausgelagerten Realprobe, ergeben sich insbesondere für die Ni_3Sn_4 -Schicht größere Abweichungen (Abbildung 98). Die tatsächlichen IMP-Dicken liegen bei etwa 1,8 μm (Ni_3Sn_4) bzw. bei 4,0 μm (Ag_3Sn) [96].

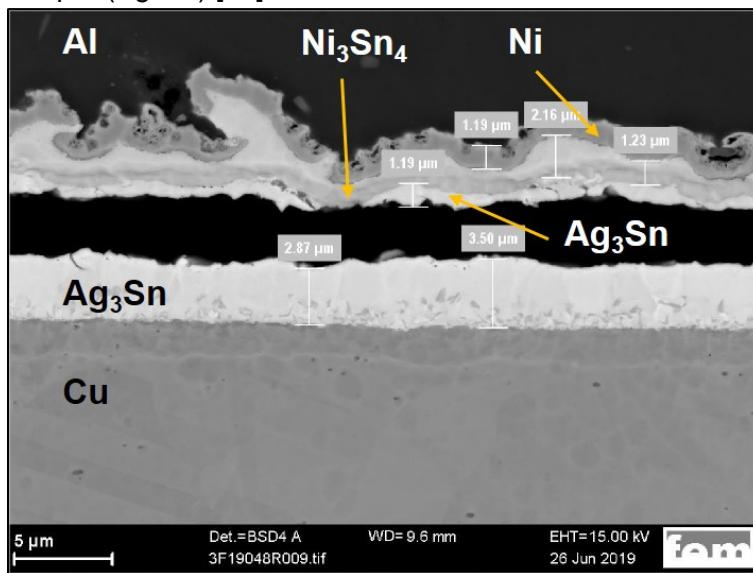


Abbildung 98: REM-Aufnahme Böschungsschnitt einer wasserstrahlgeschnittenen Schraubenverbindung mit Stromschienen nach 4.000 h bei 140°C der Kombination Al-Ni-Sn und Cu-Ag [96]

Mögliche Gründe für die Abweichungen insbesondere bei der Ni_3Sn_4 -Schicht könnten der begrenzte Materialvorrat an Zinn sein sowie eine mutmaßlich geringe Haftung der ursprüng-

lichen Zinnschicht auf der Nickelzwischenschicht. Durch die zu geringe Zinnschichtdicke ist bereits während der Auslagerung der Materialvorrat an Zinn aufgebraucht, und es kann keine weitere Umsetzung erfolgen. Eine Wiederholung der Praxisversuche mit haftfesteren Schichten und höheren Ausgangsschichtdicken könnte in weiteren Untersuchungen eventuell sinnvoll sein. Insgesamt wird jedoch anhand der Berechnungen sowie der durchgeföhrten Langzeitversuche an Stroßschienen deutlich, dass der Einfluss des IMP-Wachstums auf den elektrischen Widerstand als nicht kritisch anzusehen ist. Auch weitere Langzeitmessungen an verschiedenen Proben aus der Praxis haben übereinstimmend gezeigt, dass der Einfluss der IMP auf den elektrischen Widerstand nur gering ist. In Silberschmelzleitern mit Zinnlot konnte keine signifikante Änderung des Widerstands durch die entstehenden Phasen festgestellt werden. Bei Versuchen am System Cu-Sn wurde jedoch eine Beeinflussung des Schaltverhaltens durch die diffusionshemmende Wirkung der IMP festgestellt [13]. Eine Übertragbarkeit auf das System Ag-Sn sollte ggfs. entsprechend überprüft werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Rahmen dieser Arbeit intermetallische Phasen Systeme Ag-Sn und Ni-Sn gezielt flächig und nahezu phasenrein in Form von dünnen Schichten dargestellt und untersucht werden konnten. Dabei wurden die bei Temperaturen $< 200^{\circ}\text{C}$ stabil auftretenden IMP strukturell mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert und der spezifische elektrische Widerstand sowie der dazugehörige Temperaturbeiwert bestimmt. Anhand materialkundlicher Untersuchungen an praxisrelevanten Proben wurden die Wachstumskonstanten der IMP ermittelt. Mit den erhaltenen Daten wird es ermöglicht, künftig den Einfluss der sich bildenden IMP auf das Langzeitverhalten von elektrischen Betriebsmitteln abzuschätzen. Berechnungen und Langzeitversuche an verschiedenen Proben aus der Praxis haben übereinstimmend gezeigt, dass der Einfluss der IMP auf den elektrischen Widerstand eher gering ist.

6 Diskussion

Innerhalb der Arbeit wurden intermetallische Phasen der Systeme Silber-Zinn und Nickel-Zinn gezielt hergestellt und charakterisiert. Dabei wurden zunächst Doppellagen aus Ag-Sn bzw. Ni-Sn elektrochemisch abgeschieden und anschließend wärmebehandelt. Im System Ag-Sn ist nach der elektrochemischen Herstellung bereits *in situ* und bei RT mit einer Bildung von Ag_3Sn zu rechnen. Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 180°C erhöht die Wachstumsgeschwindigkeit, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen dem Quadrat der Schichtdicke über die Zeit nur bis zu einer Auslagerungszeit von etwa 655 h besteht. Bei noch längerer Auslagerung verringert sich die Wachstumsgeschwindigkeit, was entweder auf eine Behinderung der Diffusionsvorgänge durch die gebildete IMP selbst oder auf eine ab diesem Zeitpunkt vorrangig stattfindende bevorzugt Ag_4Sn -Bildung zurückzuführen ist. Um dies zu verifizieren, müssten weitere EBSD-Messungen an Querschliffen durchgeführt werden. Bei gleichzeitiger Betrachtung der elektrischen Eigenschaften der beiden Phasen lässt sich konstatieren, dass durch das Phasenwachstum keine signifikante Widerstandserhöhung resultiert. Erst bei höheren Ag_4Sn -Anteilen muss von einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften ausgegangen werden. Das Phasenwachstum kann dabei sowohl innerhalb eines einzelnen Kontaktelements erfolgen, z.B. zwischen einer Zwischen- und einer Deckschicht, als auch an den Verbindungsstellen zwischen zwei Kontaktpartnern. Eventuell vorhandene, *in situ* gebildete Oxidschichten, stellen keine Behinderung für das Phasenwachstum dar, anders als im Fall der Systeme Aluminium-Silber bzw. Aluminium-Kupfer. Hier wurde an den Verbindungsstellen der KontaktPartner auch über längere Zeiträume bzw. bei erhöhten Temperaturen ein nur sehr geringes, punktuelles Phasenwachstum verzeichnet [79]. Über sehr lange Zeiträume betrachtet können anhand des ungehinderten, fortschreitenden Phasenwachstums im System Ag-Sn die vorhandenen Materialvorräte der Ausgangsmetalle infolge der Phasenbildung erschöpft werden. Wie bereits beschrieben, ist dieser Effekt aus elektrischer Sicht zwar unkritisch, kann aber zu anderen nachteiligen Folgen führen. Beispielsweise kann die im Vergleich zu den Ausgangsmetallen höhere Sprödigkeit bzw. das geringere Volumen zu einer sukzessiven Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bis hin zum Ausfall der Verbindung führen. Dieser Faktor kann insbesondere bei elektrischen Verbindungen in Form von Steckkontakte zum Tragen kommen. Bei 105°C ausgelagerten und dazwischen mehrfach gesteckten Steckverbindungen der Paarung Silber-Zinn (versilbernte Kontaktlamelle gegen verzinnten Stecker bzw. Buchse) beispielsweise wurde eine Verdopplung des Ausgangswiderstands nach weniger als 700 h registriert, wogegen stationär gelagerte Referenzproben nur eine leichte Widerstandserhöhung registriert wurde [1]. Unabhängig von der Entstehungsgeschichte und der Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien wurde im System Silber-Zinn stets derselbe Phasenbestand in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur registriert. Sowohl galvanisch verzinnte bzw. versilberte Proben als auch mit Zinn belegte Silberschmelzleiter ergaben *in situ* und bei niedrigen Auslagerungstemperaturen vorwiegend Ag_3Sn , begleitet von einem wachsenden Anteil an Ag_4Sn mit zunehmender Temperatur.

Demgegenüber wirken sich im System Nickel-Zinn bei der elektrolytischen Aufbringung der Nickel- bzw. Zinnschichten die Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien sowie die eingesetzten Elektrolyttypen auf die Phasenbildung aus. Im Gegensatz zum gemäß Phasendiagramm erwarteten Phasenbestand tritt bei elektrolytisch aufgebrachten Schichten eine zusätzliche, metastabile Phase mit plättchenförmigem Aussehen auf. Diese tritt vorwiegend bei niedrigen Temperaturen auf; ohne weitere Begleitphase beispielsweise nach sehr langer Auslagerung (> 9000 h) bei RT oder in Kombination mit der „regulären“ Ni_3Sn_4 -Phase bei 105°C. Bei höheren Temperaturen von 140°C verringert sich der Anteil an metastabiler IMP zugunsten der

Ni_3Sn_4 -Phase. Für das Phasenwachstum schließlich sind neben dem Faktor Temperatur auch die für die Herstellung der Schichten verwendeten Elektrolyte maßgeblich. Je nach Elektrolyttyp bzw. deren Additivierung enthalten die abgeschiedenen Schichten unterschiedliche Anteile an Fremdstoffen bzw. Organik und unterscheiden sich im Fall von Zinn hinsichtlich ihrer Korngrößen. Dies beeinflusst das Diffusionsverhalten deutlich, da Schichten mit einer geringeren Korngröße einen höheren Anteil an Korngrenzen aufweisen, was die Diffusion vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen beschleunigt. Das Wachstum der Ni_3Sn_4 -Phase, die einen höheren spezifischen Widerstand als die Ag_3Sn -Phase besitzt, kann sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften einer Verbindung auswirken (Berechnungsbeispiele). Analog zum Silber-Zinn-System kann sich das IMP-Wachstum negativ auf die mechanische Integrität von elektrischen Betriebsmitteln auswirken. Zudem kann je nach Zusammensetzung der galvanischen Schichten und deren Lagerung die plättchenförmige metastabilen Phase bis an die Oberfläche wachsen und dadurch die Lötbarkeit von Zinnoberflächen beeinträchtigen oder gar verhindern [17]. Es ist also unabdingbar, die Herstellweise und die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien zu kennen, um Vorhersagen zum Langzeitverhalten von Verbindungen treffen zu können.

Beim Vergleich der elektrischen Eigenschaften der in dieser Arbeit bzw. in vorangegangenen Arbeiten hergestellten intermetallischen Phasen ist der scheinbare Zusammenhang auffällig, dass je höher der spezifische elektrische Widerstand der intermetallischen Phase ist, desto geringer ihr Temperaturbeiwert, auch Temperaturkoeffizient genannt (Abbildung 93).

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, basiert der elektrische Widerstand auf Wechselwirkungen mit den Atomrumpfen sowie mit Gitterbaufehlern. Dabei nehmen die Wechselwirkungen mit den Atomrumpfen mit steigender Temperatur zu, wogegen sich Gitterbaufehler auf den Betrag des Restwiderstands auswirken. Der Widerstandsverlauf von IMPs mit geringen bis mittleren spezifischen elektrischen Widerständen ($12\text{-}30 \mu\Omega\text{cm}$) ähnelt dem der Metalle, die Temperaturkoeffizienten liegen bei Werten um $0,03\text{-}0,04 \text{ K}^{-1}$. Demgegenüber sind die Temperaturkoeffizienten für IMPs mit hohen spezifischen elektrischen Widerständen ($>30 \mu\Omega\text{cm}$) deutlich geringer (um $0,0006\text{-}0,01 \text{ K}^{-1}$); das heißt, der Widerstand ändert sich bei steigender Temperatur nur geringfügig. Betrachtet man den für seine geringe Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands bekannten Werkstoff Konstantan (Kupfer-Nickel-Legierung, ca. $50 \mu\Omega\text{cm}$), so findet man hier noch geringere Temperaturkoeffizienten um $0,00001 \text{ K}^{-1}$. Eine Erklärung hierfür ist, dass hier besonders hohe Störstellenkonzentrationen vorliegen, so dass die mit steigender Temperatur zunehmenden Phononenwechselwirkungen zwar stattfinden, sich aber insgesamt kaum auf den Gesamtwiderstand auswirken.

Zudem ist zu berücksichtigen, dass es sich bei der Ag_3Sn -Phase um eine geordnete IMP handelt, wo die Gitterplätze nicht statistisch mit Ag bzw. Sn belegt sind, sondern definierte Plätze einnehmen. Dies bedeutet, dass eine strenge Periodizität im Gitter vorliegt, was sich günstig auf die elektrischen Eigenschaften auswirkt.

Der Vergleich von Proben aus den Herstellvarianten 3 und 4 (rein elektrochemisch bzw. PVD und elektrochemisch kombiniert) zeigt Unterschiede im Gefüge. Bei den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten ist die ursprüngliche Phasengrenze zwischen der Ag- und der Sn-Schicht nicht mehr erkennbar, im anderen Fall sind die beiden Ausgangsschichten vom Gefüge her noch voneinander unterscheidbar. Interessanterweise wurden strukturell und bei den elektrischen Eigenschaften keine Unterschiede festgestellt. Als Vergleich können die Ergebnisse des Vorläuferprojekts zu Al-Cu- und Al-Ag-IMP betrachtet werden. Hier erfolgte die IMP-Herstellung analog und ebenfalls anhand verschiedener Synthesewege. Auch hier wurden unabhängig von der Herstellung ähnliche Eigenschaften ermittelt. Dies bedeutet, dass für die betrachteten Systeme die Herstellungsverfahren elektrochemische Verfahren, PVD-Methoden und Kombinationen als nahezu gleichwertig zu betrachten sind.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Elektrotechnische und elektronische Komponenten, wie beispielsweise Kontakte oder Sicherungen, unterliegen im Betriebszustand verschiedenen Alterungsprozessen, wodurch deren Lebensdauer erheblich beeinträchtigt werden kann. Treffen in der Elektrotechnik typische Materialkombinationen wie Silber-Zinn (Ag-Sn) oder Nickel-Zinn (Ni-Sn) aufeinander, so stellt die Ausbildung und das Wachstum von intermetallischen Phasen (IMP) infolge von ablaufenden Diffusionsprozessen im festen Zustand einen möglichen Alterungsmechanismus dar. Eine IMP-Bildung ist meist unerwünscht, da diese häufig schlechtere elektrische und mechanische Eigenschaften als die Ausgangsmetalle besitzen. Um den Einfluss von IMP auf das Langzeitverhalten von Betriebsmitteln zu bestimmen, muss zunächst bekannt sein, ob und welche Phasen sich bilden. Anschließend ist es erforderlich, deren Eigenschaften und Wachstumsraten zu bestimmen, sofern keine verlässlichen Angaben aus der Literatur vorliegen. Eine Charakterisierung der Eigenschaften der IMP, insbesondere der elektrischen Eigenschaften, ist in der Regel im Materialverbund an Realteilen nicht möglich. Daher ist eine isolierte Darstellung der Phasen erforderlich. Die Bestimmung der Wachstumskonstanten dagegen kann an Komponenten aus der Praxis erfolgen, indem die IMP-Dicken nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei bestimmten Temperaturen ermittelt werden.

Das Ziel der hier vorgestellten Arbeit war es, die in den beiden Systemen Ag-Sn und Ni-Sn auftretenden intermetallischen Phasen gezielt herzustellen, indem auf einem mit einer dünnen Metallisierungsschicht versehenen inerten Glassubstrat Doppellagen (Bilayer) der Ausgangsmetalle elektrochemisch abgeschieden und anschließend wärmebehandelt wurden. Die Identifizierung der so erzeugten Phasen sollte mittels Röntgendiffraktometrie erfolgen, gefolgt von einer elektrischen Charakterisierung, das heißt, der Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands und des Temperaturbeiwerts.

Parallel dazu sollten aus der IMP-Dickenbestimmung in Abhängigkeit der Auslagerungszeit die Wachstumskonstanten bestimmt werden, woraus abgeschätzt werden kann, mit welcher Geschwindigkeit die jeweiligen Phasen bei einer bestimmten Temperatur wachsen.

Diese zweigleisige Herangehensweise ist für eine zufriedenstellende Vorhersage des Langzeitverhaltens dieser Materialkombinationen essentiell. Einerseits können nur durch die isolierte Darstellung einzelner IMP deren Eigenschaften, speziell der elektrischen, zuverlässig bestimmt werden. Andererseits kann durch die Beobachtung der realen Bildungs- und Wachstumsvorgänge festgestellt werden, welche Phasen sich im Vergleich zu den in den Zustandsdiagrammen verzeichneten Phasen bilden und mit welcher Geschwindigkeit.

Anhand der gewonnenen Daten aus der gezielten IMP-Herstellung einerseits und der Untersuchung von praxisrelevanten Proben andererseits können Rückschlüsse auf das Langzeitverhalten dieser Systeme gezogen werden, was für die praktische Auslegung elektrotechnischer Betriebsmittel von hohem Interesse ist.

In einem ersten Schritt wurden in Screeningversuchen Untersuchungen zur Bildungskinetik an glasgeträgerten Proben durchgeführt. Die Proben wurden hergestellt, indem Glasträger mit einer metallischen Startschicht versehen, elektrochemisch mit den entsprechenden Doppellagen Ag-Sn bzw. Ni-Sn beschichtet und anschließend wärmebehandelt wurden. Der Phasenbestand für das System Ag-Sn im Temperaturbereich bis 180°C war im Wesentlichen die Phase Ag₃Sn; die Bildung von Ag₄Sn findet in nennenswertem Umfang erst bei höheren Temperaturen, beispielsweise bei 400°C, statt. Im System Ni-Sn wird im Temperaturbereich bis 180°C nur die Phase Ni₃Sn₄ registriert. Bei höheren Temperaturen bis 400°C erfolgt für Proben mit höheren Nickelgehalten die Bildung von hexagonalem bzw. orthorhombischen Ni₃Sn₂, für Proben mit mittleren Zinngehalten neben Ni₃Sn₄ noch Ni₃Sn und Ni₃Sn. Ent-

spricht die Zusammensetzung in etwa Ni_3Sn_4 , so bleibt dies bis 400°C die einzige registrierte IMP.

Im Anschluss an das Screening wurden die IMP gezielt hergestellt, indem Doppelagen in den für die Phasendarstellung entsprechenden Schichtdickenverhältnissen erzeugt wurden. Für die gezielte IMP-Synthese von Ag_3Sn wurden Doppelagen aus Silber und Zinn hergestellt, wobei ein leichter Sn-Überschuss eingestellt wurde. Die Proben wurden 20 h @ 180°C im Vakuum geäugt, anschließend wurde der Sn-Überschuss chemisch mit einer kommerziellen Stripperlösung entfernt. Für die Ag_4Sn -Darstellung wurden die Doppelagen zweistufig wärmebehandelt, zunächst 4 h @ 180°C und schließlich 20 h @ 400°C. Für die Ni_3Sn_4 -Synthese wurden die Bilayerschichten aus Nickel und Zinn ebenfalls zweistufig geäugt; eventuell vorhandenes überschüssiges Restzinn konnte ebenfalls chemisch entfernt werden. Die Proben auf Glassubstraten wurden röntgendiffraktometrisch und anhand von Bruchproben im REM untersucht. Mittels röntgendiffraktometrischen Untersuchung sollte der Phasenbestand bestimmt werden; im REM/EDX wurde die Zusammensetzung bzw. die Homogenität der Proben bestimmt, ferner wurden die Schichtdicken ermittelt für eine Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Bei den Ag-Sn-Proben erwies es sich als vorteilhaft, bei der Probenherstellung mit einem Zinnüberschuss zu arbeiten und diesen nach der Phasenbildung chemisch wieder zu entfernen. Damit konnte die Gegenwart von unerwünschtem, nicht umgesetztem Silber in den Ag₃Sn-Proben ausgeschlossen und nahezu phasenreine Proben erhalten werden. Mit dem zweistufigen Wärmebehandlungsverfahren konnten Proben mit einem sehr hohen Ag₄Sn-Anteil erzeugt werden, die aber stets noch einen Anteil an Ag₃Sn-Phase aufwiesen. Auch die Darstellung der Ni_3Sn_4 -IMP war unter Anwendung des zweistufigen Wärmebehandlungsverfahrens nahezu phasenrein möglich.

An den Proben konnten später der spezifische elektrische Widerstand und der Temperaturbeiwert mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden.

Die Untersuchung von praxisrelevanten Proben, speziell die Ermittlung der Wachstumskonstanten, erfolgte anhand von beschichteten Blechproben, beschichteten Stromschienen und beloteten Silberschmelzleitern.

Bei den untersuchten Ag-Sn-Stromschienen wurde im Kontaktbereich eine Phasenbildung sowohl zwischen den Kontaktpartnern als auch innerhalb einer Verbindung registriert. Bei der Kombination Ag-Sn wird hauptsächlich Ag₃Sn und wenig bis kein Ag₄Sn gebildet, welches nach der Demontage auf der versilberten Seite verbleibt.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung sowie die EBSD-Untersuchung der in situ bei der Belotung gebildeten IMP an Ag-Sn-Schmelzleitern ergab als Hauptbestandteil Ag₃Sn. Bei einer Auslagerungstemperatur von 140°C steigt die IMP-Dicke, wobei der Ag₄Sn-Anteil geringfügig zunimmt. Bei 180°C nimmt das IMP-Wachstum weiter zu und an der Grenzfläche zu Ag bildet sich ein Saum aus Ag₄Sn, dessen Anteil an der Gesamtdicke der IMP nach 1.500 h etwa 22% beträgt. Die Bestimmung der IMP-Schichtdicken für die Bestimmung der Wachstumskonstanten in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit wurde anhand von REM-Untersuchungen von Querschliffen bzw. Böschungsschnitten durchgeführt. Infolge einer manuellen Belotung der Schmelzleiter variierten die Ausgangsschichtdicken der IMP.

Bei Ni-Sn-Stromschienepaarungen ist beidseitig Ni_3Sn_4 nachweisbar sowie teilweise vermutlich die metastabile IMP. Ein eindeutiger Nachweis ist aufgrund der geringen Anzahl an Reflexen nicht möglich. Im Kontaktbereich wird analog zu Ag-Sn eine Phasenbildung sowohl zwischen den Kontaktpartnern als auch innerhalb einer Verbindung registriert.

An bei 105°C bzw. 140°C ausgelagerte Ni-Sn-Blechproben wurden Unterschiede im Phasenbestand festgestellt. Bei 140°C liegt vorwiegend die stabile IMP Ni_3Sn_4 vor, wogegen bei 105°C noch ein zusätzlicher Reflex mit sehr hoher Intensität registriert wird. Die pulverdiffraktometrisch gemessenen Reflexlagen stimmen mit den von [82] und als NiSn_3 bezeichneten,

tetragonalen Phase gut überein. Neuere Untersuchungen zur Strukturaufklärung weisen diese Phase jedoch als NiSn_4 aus [100], [101]. Übereinstimmend mit den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen werden auch bei der metallografischen Untersuchung unterschiedliche Phasenbestände bei 105°C bzw. bei 140°C ausgelagerten Proben registriert. Bei 140°C wird im Wesentlichen Ni_3Sn_4 gebildet; bei 105°C Auslagerungstemperatur ist zusätzlich eine weitere plättchenförmige Phase nachweisbar. Es wurden deutliche Unterschiede im Diffusionsverhalten zwischen beschichteten Blechproben und Stromschienen beobachtet, was auf die Verwendung unterschiedlicher Elektrolyte bzw. daraus resultierend auf andere Fremdstoffgehalte der Schichten zurückgeführt wird.

Die elektrischen Eigenschaften der IMP in den Systemen Ag-Sn und Ni-Sn, die bei Temperaturen <200°C stabil auftreten, wurden anhand des spezifischen elektrischen Widerstands und des dazugehörigen Temperaturbeiwerts bestimmt. Die experimentell ermittelten Werte für die elektrischen Eigenschaften sowie der Wachstumskonstanten IMP zusammen mit den Werten für die Reinmetalle sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Wachstumskonstanten k , spezifischer elektrischer Widerstand und Temperaturbeiwert der IMP und der Reinmetalle

	ρ_{20} in $\mu\Omega\text{cm}$	α_T in K^{-1}	k , m^2/s
Ag	1,65 [46]	0,004 [46]	
Ni	8 [46]	0,005 [46]	
Sn	12 [46]	0,0045 [46]	
Ag_3Sn	$12,5 \pm 1$	$0,0036 \pm 0,0003$	@ 140°C: $(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-17}$ ($\text{Sn}_{99,5}$); $(6,9 \pm 3,8) \cdot 10^{-18}$ ($\text{SnAg}_{3,5}$) @ 180°C: $(6,7 \pm 2,7) \cdot 10^{-17}$ ($\text{Sn}_{99,5}$); $(5,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-17}$ ($\text{SnAg}_{3,5}$) (jeweils bis $2,4 \cdot 10^6$ s)
Ag_4Sn	58 ± 10	$0,0006 \pm 0,0003$	@ 180°C: $5,6 \cdot 10^{-18}$ (jeweils ab $2,4 \cdot 10^6$ s, Mittelwert für beide Lote, grobe Abschätzung)
Ni_3Sn_4	$27,3 \pm 2,5$	$0,0033 \pm 0,0002$	@ 105°C: $(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-19}$ (Bleche); $(6,3 \pm 14,0) \cdot 10^{-19}$ (Stromschienen) @ 140°C: $(7,7 \pm 10,8) \cdot 10^{-19}$ ab $2,9 \cdot 10^5$ s, $(4,2 \pm 2,8) \cdot 10^{-18}$ bis $2,9 \cdot 10^5$ s (Bleche); $(6,2 \pm 3,3) \cdot 10^{-18}$ (Stromschienen)

Bei Ag-Sn ist der Zusammenhang d^2 über t nur für die bei 140°C ausgelagerten Proben über die gesamte Auslagerungszeit linear. Zusammen mit den EBSD-Ergebnissen, wonach bei 140°C nach 1.500 h nur geringe Mengen Ag_4Sn registriert wurden, ist von einer überwiegenden Ag_3Sn -Bildung auszugehen. Eine rechnerische Abschätzung, in wieweit sich bei einer Langzeitauslagerung von 1.500 h bei 140°C die elektrischen Eigenschaften verändern, ergab eine Erhöhung des Gesamtwiderstands um ca. 1,4%. Daher ist eine Auslagerung bei 140°C auch über lange Zeiträume als unkritisch anzusehen.

Für die bei 180°C ausgelagerten Proben liegt eine Linearität zwischen d^2 über t nur bis zu einer Auslagerungszeit von 655 h bzw. $2,36 \cdot 10^6$ s vor. Bei weiterer Auslagerung vergrößert sich die Schichtdicke in geringerem Umfang, was auf Veränderungen in den ablaufenden Diffusionsprozessen hindeutet. Es könnte einerseits eine Behinderung der weiteren Diffusion und IMP-Bildung durch die Gegenwart der IMP selbst sein, andererseits könnte nun vorwiegend die Bildung der zweiten IMP, nämlich Ag_4Sn erfolgen, jedoch mit einer geringeren Wachstumskonstante als die der Ag_3Sn -Bildung. Anhand der EBSD-Ergebnisse ist nach 1.500 h @ 180°C mit einem Ag_4Sn -Schichtdickenanteil von ca. 22% zu rechnen. Die rechne-

rische Abschätzung ergab hier eine Widerstandserhöhung von ca. 9,7%. Allerdings deutet sich an, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Ag_4Sn -IMP deutlich geringer ist. Dies sollte allerdings anhand einer weiteren Probe experimentell verifiziert werden.

Der spezifische elektrische Widerstand der Ni_3Sn_4 -Phase liegt zwischen den Werten von Ag_3Sn und Ag_4Sn , wodurch ein gewisser Einfluss auf den Gesamtwiderstand zu erwarten ist. Inwieweit sich die Bildung dieser Phasen auf das Langzeitverhalten verschiedener Materialkombinationen auswirkt, kann - zusammen mit den aus früheren Untersuchungen für weitere Systeme ermittelten Daten - anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse rechnerisch abgeschätzt werden.

Innerhalb dieser Arbeit konnte eine Methode entwickelt werden für die gezielte, sortenreine Herstellung von IMP der Systeme Ag-Sn und Ni-Sn. Diese Methode besteht darin, ein nicht leitfähiges, temperaturstables Substrat wie Glas zunächst zu metallisieren, dieses anschließend mit Doppellagen der jeweiligen Metalle im entsprechenden Schichtdickenverhältnis elektrochemisch zu beschichten und schließlich einer Wärmebehandlung zu unterziehen. Die flächige Darstellung der IMP mit gleichzeitig sehr geringen Dicken im Bereich von ca. 3 μm erlaubt einerseits eine zuverlässige röntgendiffraktometrische Untersuchung, andererseits ist an diesen Probengeometrien eine elektrische Charakterisierung möglich. Die elektrischen Kenngrößen zusammen mit den an Realproben ermittelten Wachstumskonstanten erlauben Aussagen zum Langzeitverhalten elektrischer Betriebsmittel, bei denen diese Materialkombinationen eingesetzt werden. Damit konnte eine Lücke geschlossen werden, was das IMP-Wachstum der Systeme Ag-Sn und Ni-Sn bei Temperaturen < 180°C betrifft.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematisch: Schmelzleiter mit Engstellen und Lotdepot (links); Komponenten in einem Sicherungseinsatz (rechts, [8])	3
Abbildung 2: Orte der Entstehung von IMP in einer Schraubenverbindung; innerhalb eines Kontaktelements zwischen Substrat und Schicht (links) bzw. zwischen zwei Kontaktlementen (rechts)	5
Abbildung 3: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstands von Au-Proben unterschiedlicher Reinheit in der Nähe des absoluten Nullpunkts (links); Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstands von Cu-Proben unterschiedlicher Reinheit (Fremdatome) im linearen Bereich (oberhalb Debye-Temperatur) [22], [23]	8
Abbildung 4: Verlauf des elektrischen Widerstands über die Zusammensetzung im System Cu-Au; im abgeschreckten Zustand (●) bzw. nach Anlassen und Ausbildung der geordneten Phasen Cu ₃ Au und CuAu (○), [29], [98]	8
Abbildung 5: Ablauf der Alterung elektrischer Kontakte und Verbindungen [24]	9
Abbildung 6: Diffusionsmechanismen (Selbstdiffusion) und ihre Aktivierungsenergien: (1) Platztausch von Nachbaratomen, (2) Ringtausch, (3) Leerstellenmechanismus, (4), (5) direkter bzw. indirekter Zwischengittermechanismus, (6) Crowdion [29]	11
Abbildung 7: linkes Bild: Diffusionskoeffizienten für Silber in Ein- und Polykristallen [31], rechtes Bild: schematische Darstellung des Korngrößeneinflusses auf D (nach [33])	13
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Phasendiagramm (rechts oben), Konzentrations-Weg-Kurve (links oben) und dem Auftreten verschiedener Phasenbereiche (unten) einer Diffusionsprobe [34]	13
Abbildung 9: Lage der freien Enthalpiekurven und Tangentenkonstruktionen; links: für die IMP α, β, γ, δ und ε eines Systems A-B [29]; rechts: für die stabile Ausgangsphase und die beiden möglichen weiteren Phasen β (stabile Endphase) und γ (metastabile Phase) [42]....	15
Abbildung 10: Phasendiagramm Kupfer-Zink mit Zusammenhängen zwischen Zusammensetzung, Valenzelektronenkonzentration und Gitterstruktur [43]	17
Abbildung 11: Phasendiagramm Silber-Zinn [44]	18
Abbildung 12: Phasendiagramm Nickel-Zinn [54]	19
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der elektrochemischen Metallabscheidung [64]	23
Abbildung 14: Einflussgrößen auf Polarisationsneigung und entstehendes Gefüge [67].....	25
Abbildung 15: Schichtdickenverteilung (blau) auf der Kathode (gelb) als Funktion der primären Stromdichteverteilung [69]	26
Abbildung 16: linke Seite: Streufähigkeit unterschiedlicher Elektrolyte nach Mohler bzw. Raub in [64], rechte Seite: Niederschlagsverteilung auf einer Kreisfläche mit 25 mm Durchmesser [64]	26
Abbildung 17: Wachstumstypen elektrochemisch abgeschiedener Schichten nach [68].....	28
Abbildung 18: Schematische, vereinfachte Darstellung der Wachstumsformen galvanischer polykristalliner Schichten in Abhängigkeit vom Inhibitionsgrad und dem Quotienten aus Stromdichte und Metallionenkonzentration nach [73]	28
Abbildung 19: Bragg'sche Reflexion an Kristallgitterebenen.....	31
Abbildung 20: Abscheidebehälter für die Versilberung (links), schematische Darstellung der primären Stromdichteverteilung zwischen Anode und Kathode (rechts).....	37
Abbildung 21: Simulation der Schichtdickenverteilung über den Längsschnitt der Probe in Abhängigkeit der Schichtdicke der Silbermetallisierung (berücksichtigt Eigenwiderstand der Startschicht)	38

Abbildung 22: Simulation der Schichtdickenverteilung über den Längsschnitt der Probe in Abhängigkeit der Schichtdicke der Nickelmetallisierung (berücksichtigt Eigenwiderstand der Startschicht)	38
Abbildung 23: Ablauf der Probenbeschichtungen für die Screeningversuche Silber-Zinn	39
Abbildung 24: Metallisierte Glassubstrate; ohne Kupferklebeband (links), mit Kupferklebeband vor der Beschichtung (Mitte) bzw. nach der Beschichtung (rechts)	40
Abbildung 25: Phasendiagramm Silber-Zinn mit Zusammensetzungsbereich für Screening-Versuche (grün markierte Fläche) [43]	40
Abbildung 26: Unterschiedliche Synthesevarianten zur Ag-Sn-IMP-Herstellung	41
Abbildung 27: Ablauf der Probenbeschichtungen für die Screeningversuche Nickel-Zinn	42
Abbildung 28: Phasendiagramm Nickel-Zinn mit Zusammensetzungsbereich für Screening-Versuche (grün markierte Fläche) [44]	42
Abbildung 29: Unterschiedliche Synthesevarianten zur Ni-Sn-IMP-Herstellung	43
Abbildung 30: Für die Wärmebehandlung verwendeter Vakuumofen	44
Abbildung 31: Temperatur-Zeit-Verläufe für einstufige Wärmebehandlung bei 180°C (links) bzw. zweistufige Auslagerung bei 180°C und 400°C (rechts), jeweils mit Abkühlrampe 20 K/h	44
Abbildung 32: Vorbehandlungs- und Beschichtungsablauf der Aluminium-Blechsubstrate	46
Abbildung 33: Gedrehter Probeneinbau bei den Glasträgerproben (oben) und Lage der Messflächen bei der Röntgendiffraktometrie (unten links) bzw. Widerstandsmessung (unten rechts)	47
Abbildung 34: Röntgendiffraktogramm (links) und REM-Bruchbild (rechts) einer Ag-Sn-Bilayerprobe ohne Wärmebehandlung, Markierungen: (○) Ag_3Sn , (□) Ag_4Sn , (◊) Ag, (●) Sn	48
Abbildung 35: Röntgendiffraktogramm (links) und REM-Bruchbild (rechts) einer Ag-Sn-Bilayerprobe nach 2 h @ 180°C, Markierungen: (○) Ag_3Sn -Reflexe, (□) Ag_4Sn -Reflexe	48
Abbildung 36: Elementarzellen von Ag_3Sn (links) mit definierter Besetzung der Gitterplätze und Ag_4Sn (rechts) mit statistischer Verteilung der Atome	49
Abbildung 37: Röntgendiffraktogramme der Screening-Proben mit unterschiedlichem Restsilbergehalt	49
Abbildung 38: Röntgendiffraktogramm einer Probe mit Zinnüberschuss vor (oben) und nach dem Strippen (unten) mit Stripper L10: deutliche Abnahme der Intensität der Zinnreflexe	51
Abbildung 39: Röntgendiffraktogramm einer Ag_3Sn -Probe der Herstellvariante 3 nach dem Strippen mit Stripper L10	51
Abbildung 40: Röntgendiffraktogramm einer Ag_3Sn -Probe der Herstellvariante 4 nach dem Strippen mit Stripper L10	52
Abbildung 41: IMP-Bildung im System Nickel-Zinn zwischen RT und 450°C	52
Abbildung 42: Entfernung der Belotung auf einem Zinnschmelzleiter zur Freilegung der IMP und anschließender XRD-Untersuchung	54
Abbildung 43: Lösen der Stromschienenverbindung für die Untersuchung auf Phasenbildung	55
Abbildung 44: Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Kontaktflächen der Stromschienenpaarung Silber-Zinn	55
Abbildung 45: Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Kontaktflächen der Stromschienenpaarung Nickel-Zinn	55
Abbildung 46: Schematische Darstellung der IMP-Bildung bei verschraubten und ausgelagerten Stromschienen der Systeme Silber-Zinn und Nickel-Zinn	56
Abbildung 47: Stereomikroskopische Aufnahmen einer Probe nach Auslagerung bei 105°C (links) bzw. 140°C (rechts)	57
Abbildung 48: REM-Bruchbilder einer Ag_3Sn -Probe	59

Abbildung 49: Vergleich einer Ag_3Sn -Probe nach Auslagerung 4 h bei 180°C (linke Seite) bzw. 110 h bei 200°C (rechte Seite); jeweils REM-Bilder der Bruchkanten, Ober- und Unterseiten sowie EDX-Spektren.....	60
Abbildung 50: REM- Bruchbilder einer Ag_4Sn -Probe	61
Abbildung 51: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe (Ag_3Sn) mit PVD abgeschiedenen Schichten Sn und Ag (Variante 2).....	61
Abbildung 52: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe (Ag_4Sn) mit PVD abgeschiedenen Schichten Sn und Ag (Variante 2).....	61
Abbildung 53: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe mit Zinnüberschuss vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe).....	62
Abbildung 54: REM-Oberflächenaufnahmen einer Ag_3Sn -Probe mit Zinnüberschuss vor dem Strippen (obere Reihe) und nach dem Strippen des Restzinks (untere Reihe)	62
Abbildung 55: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe (Ag_3Sn) mit elektrochemisch abgeschiedenen Schichten Ag und Sn (Variante 3)	63
Abbildung 56: Bruchbilder einer Ag-Sn-Probe (Ag_3Sn) aus einer mittels PVD aufgebrachten Ag-Schicht und einer elektrochemisch abgeschiedenen Sn-Schicht (Variante 4)	63
Abbildung 57: Bruchbilder einer Ni-Sn-Probe (Ni_3Sn_4) mit elektrochemisch abgeschiedenen Schichten Ni und Sn (Variante 1).....	64
Abbildung 58: Bruchbilder einer mittels PVD hergestellten Ni-Sn-Probe (Ni_3Sn_4) (Variante 3)	64
Abbildung 59: Bruchbilder einer Ni-Sn-Probe (Ni_3Sn_4) mit elektrochemisch abgeschiedenen Schichten Ni und Sn nach Entfernung des Restzinks mit Nitrophenol / NaOH (Variante 4) ..	65
Abbildung 60: EBSD-Analyse eines beloteten Silberschmelzleiters ohne Auslagerung (links: REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs; rechts oben: ermittelte Phasen, Mitte: Band-Kontrast-Darstellung, unten: Euler-Winkel)	66
Abbildung 61: EBSD-Analyse beloteter Silberschmelzleiter (links: ohne Auslagerung, Mitte: nach 1.500 h @ 140°C, nach 1.500 h @ 180°C)	66
Abbildung 62: Querschliff durch einen beloteten Silberschmelzleiter und Vermessung der IMP-Dicke im REM	67
Abbildung 63: REM-Querschliffaufnahmen einer bei 140°C ausgelagerten Probenreihe beloteter Ag-Schmelzleiter	68
Abbildung 64: Lineare Auftragung d über t der Schmelzleiterproben mit Fehlerindikatoren (Standardabweichung)	68
Abbildung 65: Logarithmische Auftragung $\log(d)$ über $\log(t)$ zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n (Schmelzleiterproben Ag-Sn).....	69
Abbildung 66: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t (Schmelzleiterproben Ag-Sn), gesamte Auslagerungszeit für 140°C- und 180°C-Proben.....	69
Abbildung 67: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t zur Ermittlung der Wachstumskonstante k (Schmelzleiterproben Ag-Sn), 140°C-Proben gesamte Auslagerungszeit, 180°C-Proben bis $2,36 \cdot 10^6$ s	70
Abbildung 68: Unterteilung des IMP-Wachstums bei 180°C in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Wachstumskonstanten (Schmelzleiterproben Ag-Sn).....	71
Abbildung 69: EBSD-Aufnahme einer Schmelzleiterprobe (1500 h bzw. $5,4 \cdot 10^6$ s @ 180°C), Bestimmung der Gesamtdicke IMP (oben) bzw. des Ag_4Sn -Anteils (unten).....	71
Abbildung 70: REM-Querschliffaufnahme einer bei 180°C ausgelagerten Sn-beloteter Ag-Schmelzleiterprobe nach 1.500 h (links); Konzentrationsprofil eines Ag-Sn-Diffusionspaars nach 1.100 h bei 180°C [84].....	73
Abbildung 71: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen von Proben Nickel-Zinn auf Aluminium nach Auslagerung bei 105°C (links, mit 2 IMPs) bzw. 140°C (rechts, mit 1 IMP)	74

Abbildung 72: Stereomikroskopische Oberflächenaufnahmen bei 105°C ausgelagerten Ni-Sn-Blechproben nach Entfernung des Restzинns, von links nach rechts Steigerung der Auslagerungszeit.....	74
Abbildung 73: Stereomikroskopische Oberflächenaufnahmen bei 140°C ausgelagerten Ni-Sn-Blechproben nach Entfernung des Restzинns, von links nach rechts Steigerung der Auslagerungszeit.....	74
Abbildung 74: Stereomikroskopische Oberflächenaufnahme nach Zinnentfernung (links) und REM-Bild eines Böschungsschnitts einer bei RT ausgelagerten Ni-Sn-Probe nach 9216 h..	75
Abbildung 75: REM-Oberflächenaufnahmen bei 105°C (links) bzw. 140°C (rechts) ausgelagerten Ni-Sn-Blechproben nach Entfernung des Restzинns	75
Abbildung 76: REM-Aufnahmen von Böschungsschnitten einer bei 105°C ausgelagerten Ni-Sn-Probe, IMP-Schichtdickenmessung an mehreren Stellen und Mittelwertbildung	76
Abbildung 77: REM-Böschungsschnitt (links) und versuchte EBSD-Analyse an einer Nickel-Zinn-Probe mit ungenügender Auswertbarkeit der Kikuchi-Pattern der IMP (rechts unten); zum Vergleich die Zinnschicht mit auswertbarer Patternqualität (rechts oben)	76
Abbildung 78: Lineare (links, d über t) und logarithmische Auftragung (rechts, $\log(d)$ über $\log(t)$) zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n (Blechproben Ni-Sn).....	77
Abbildung 79: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t (Blechproben Ni-Sn) ..	77
Abbildung 80: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t zur Ermittlung der Wachstumskonstante k , Anfangsstadium bis ca. $2,9 \cdot 10^5$ s bzw. ca. 80 h (Blechproben Ni-Sn, 140°C)	78
Abbildung 81: Auftragung der IMP-Schichtdicke (quadratisch) über t zur Ermittlung der Wachstumskonstante k , Zeitraum $2,9 \cdot 10^5$ s - $9,1 \cdot 10^6$ s bzw. ca. 80 h-2500 h (Blechproben Ni-Sn, 140°C).....	78
Abbildung 82: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen von Stromschienen Nickel-Zinn auf Aluminium nach Auslagerung bei 105°C (links, mit 2 IMPs) bzw. 140°C (rechts, mit 1 IMP).....	79
Abbildung 83: Lineare (links, d über t) und logarithmische Auftragung (rechts, $\log(d)$ über $\log(t)$) zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n (Stromschienen Ni-Sn)	80
Abbildung 84: Bestimmung der Wachstumskonstanten k von Ni-Sn-Stromschienen	80
Abbildung 85: Vergleich der experimentellen ermittelten Daten für die Ni-Sn-Wachstumskonstanten mit Angaben aus der Literatur.....	81
Abbildung 86: GDOES-Tiefenprofil (links) und REM-Aufnahme Böschungsschnitt (rechts) einer bei 105°C ausgelagerten Ni-Sn-Blechprobe	82
Abbildung 87: GDOES-Tiefenprofil I (inks) und REM-Aufnahme Böschungsschnitt (rechts) einer bei 140°C ausgelagerten Ni-Sn-Blechprobe	82
Abbildung 88: GDOES-Analyse einer Stromschiene Ni-Sn, ausgelagert bei 105°C (links: Tiefenprofil, rechts: REM-Aufnahme Böschungsschnitt).....	83
Abbildung 89: REM-Böschungsschnitte von einer Blechprobe (links) und von einer Stromschiene (rechts); bei der Stromschiene ist die Gegenwart von Verunreinigungen / Organik erkennbar an den dunklen Punkten.....	84
Abbildung 90: Versuchsstand für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften vor (links) und nach der Optimierung (rechts).....	87
Abbildung 91: Grafische Darstellung der spezifischen elektrischen Widerstände (links) und der Temperaturbeiwerte (rechts) im System Ag-Sn	88
Abbildung 92: Grafische Darstellung der spezifischen elektrischen Widerstände (links) und der Temperaturbeiwerte (rechts) im System Ni-Sn	89

Abbildung 93: Grafische Darstellung der spezifischen elektrischen Widerstände (links) und der Temperaturbeiwerte (rechts) der bisher untersuchten Systeme Al-Cu, Al-Ag, Ag-Sn und Ni-Sn [96]	90
Abbildung 94: Zeitlicher Verlauf der Gütefaktoren verschraubter Stromschienen bei 105°C (links) bzw. 140°C (rechts) Auslagerungstemperatur [1].....	91
Abbildung 95: Schmelzleiter, links: zum Zeitpunkt der Belötung, Mitte: nach Auslagerung bei 140°C, rechts: nach Auslagerung bei 180°C.....	92
Abbildung 96: Schematische Darstellung der IMP-Bildung bei der Kombination Al//Ni/Sn und Cu//Ag	94
Abbildung 97: Auftragung des Verbindungswiderstands (Gütefaktors) über die Zeit, Stromschienenpaarungen Al//Ni/Sn gegen Cu//Ag bzw. Al//Cu/Sn gegen Cu//Ag, gemessen bzw. berechnet.....	95
Abbildung 98: REM-Aufnahme Böschungsschnitt einer wasserstrahlgeschnittenen Schraubenverbindung mit Stromschienen nach 4.000 h bei 140°C der Kombination Al-Ni-Sn und Cu-Ag [96]	95
Abbildung 99: Einfügen einer Geraden mit minimaler bzw. maximaler Steigung unter Schneiden aller Fehlerbalken in die d^2-t -Auftragung am Beispiel einer bei 140°C ausgelagerten Schmelzleiterprobe (AgSn _{3,5} -Lot)	117

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Phasenfolge im System Kupfer-Zink [29]	16
Tabelle 2: Homogenitätsbereiche und physikalische Eigenschaften der Phasen im System Ag-Sn [44]-[53]	18
Tabelle 3: Homogenitätsbereiche und physikalische Eigenschaften der Phasen im System Ni-Sn [54]-[63]	19
Tabelle 4: Wachstumsformen von Schichten aus wässrigen Elektrolyten nach [68]	28
Tabelle 5: Verwendete Geräte zur Herstellung und Charakterisierung der Proben	29
Tabelle 6: Anordnungen und Gerät parameter für die Röntgendiffraktometrie	32
Tabelle 7: Für die IMP-Probenherstellung verwendete Elektrolyte	35
Tabelle 8: Hergestellte bzw. untersuchte Probenarten	36
Tabelle 9: Schichtdickenabweichung der nachfolgenden Beschichtung von Mitte zu Rand der Messfläche in Abhängigkeit der Startschichtdicke	39
Tabelle 10: Theoretische Schichtdicken Silber und Zinn zur phasenreinen IMP-Herstellung	
40	
Tabelle 11: Theoretische Schichtdicken Nickel und Zinn zur phasenreinen IMP-Herstellung	43
Tabelle 12: Ansatz und Betriebsweise der verwendeten Entmetallisierungslösungen	45
Tabelle 13: Bewertung der Synthesevarianten Ag-Sn bezüglich Eignung für die elektrische Charakterisierung	50
Tabelle 14: Bewertung der Synthesevarianten Ni-Sn bezüglich Eignung für die elektrische Charakterisierung	53
Tabelle 15: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ag-Sn-IMP bei unterschiedlichen Temperaturen und Lotmaterialien	72
Tabelle 16: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ni_3Sn_4 -IMP (Blechproben) bei unterschiedlichen Temperaturen	79
Tabelle 17: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ni_3Sn_4 -IMP (Stromschienen) bei unterschiedlichen Temperaturen.....	81
Tabelle 18: Verunreinigungen in Nickelschichten [88]	83
Tabelle 19: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ag-Sn-IMP bei unterschiedlichen Temperaturen und Lotmaterialien	85
Tabelle 20: Ermittelte Wachstumsexponenten n und Wachstumskonstanten k für Ni_3Sn_4 -IMP bei beschichteten Blechen bzw. Stromschienen bei unterschiedlichen Temperaturen.....	86
Tabelle 21: Spezifische elektrische Widerstände und Temperaturbeiwerte im System Ag-Sn	88
Tabelle 22: Spezifische elektrische Widerstände und Temperaturbeiwerte im System Ni-Sn	88
Tabelle 23: Vergleich der experimentell bestimmten elektrischen Eigenschaften (fett markiert) mit Literaturwerten (Ag-Sn und Ni-Sn)	89
Tabelle 24: Spezifischer elektrischer Widerstand und Temperaturbeiwert der IMP und der Reinmetalle	91
Tabelle 25: Wachstumskonstanten k, spezifischer elektrischer Widerstand und Temperaturbeiwert der IMP und der Reinmetalle	101

10 Literaturverzeichnis

- [1] Willing, H.; Oberst, M.: Zuverlässigkeit und Sicherheit von Betriebsmitteln in Niederspannungsverteilstationen für die Anwendung im Bereich der Windkraft- und Photovoltaikanlagen; Schlussbericht AiF17EWBG; TIB Hannover, F 20 B 260, 2019
- [2] Internationale Norm IEC 60269-6:2010 bzw. DIN EN 60269-6 VDE 0636-6:2011-11: Niederspannungssicherungen
- [3] Amerikanischer Sicherheitsstandard NEC2014 Article 690.9 (C): Solar Photovoltaic (PV) Systems
- [4] Lehmann, R.: Mission Profile of NH-Fuses for PV Inverter Applications; 10th International Conference on Electric Fuses and their Applications; Dresden; 14.-16.09.2015
- [5] Brenner, F.: Herstellung, Charakterisierung und Modellierung dünner aluminium(III)-oxidbasierter Passivierungsschichten für Anwendungen in der Photovoltaik; Vogtverlag; Dresden; 2016
- [6] Johann, H.: Elektrische Schmelzsicherungen für Niederspannung. Vorgänge, Eigenschaften, techn. Einsatz; Springer-Verlag; Berlin (West); 1982
- [7] Bargel, H.-J.: Werkstoffkunde. Mit 85 Tabellen. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2005
- [8] Bessei, H.: Sicherungshandbuch. Das Handbuch für Anwender von Niederspannungs- und Hochspannungssicherungen; Kerschensteiner Verlag; Lappersdorf, 2011
- [9] Kühnel, C.; Schlegel, S.; Großmann, S.: Untersuchungen zur Überlastabschaltung von Ganzbereichssicherungen bei erhöhter Sammelschienen- und Umgebungstemperatur; 22. Albert-Keil-Kontaktseminar; Karlsruhe; 2013
- [10] Subramanian, K.N.: Lead-free electronic solders, New York: Springer Science + Business Medis; 2007
- [11] Ganesan, S.; Pecht, M.: Lead-Free Electronics; Hoboken; Wiley-Interscience publication; 2006
- [12] Yang-Hsien, L.: Microstructure and mechanical properties of Sn-Ag-xNi composite solder; International Conference on Electronic Materials and Packaging; 22.-24.10.2008, Taipei, S. 175-178
- [13] Kühnel, C.: Der Einfluss hoher Temperaturen auf das Schaltverhalten von Schmelzleitern für NH-Ganzbereichssicherungen im Bereich kleiner Überströme. Jahresbericht 2017 Institut für Elektrische Energieversorgung und Hochspannungstechnik, TU Dresden, 2017
- [14] Kühnel, C.: Untersuchungen zur zulässigen thermischen Beanspruchung von NH-Sicherungseinsätzen für allgemeine Anwendung, Dissertation, TU Dresden, 2019
- [15] Internationale Norm: DIN EN 62271-1:2009: Hochspannungs-Schaltgeräte und Schaltanlagen; 2009
- [16] Internationale Norm: ANSI IEEE C37.100.1:2007: IEEE Standard of Common Requirements for High Voltage Power Switchgear Rated Above 1000 V," in IEEE Std C37.100.1-2007, vol., no., pp.1-84, 12 Oct. 2007
- [17] Haimovich, J.: Intermetallic compound growth in tin and tin-lead plating over nickel and its effects on solderability; Weld. Res. Supplement, 68 (1989) 3, 102-111
- [18] Lis, A.; Leinenbach, Ch.; Arróyave, R.: Early stage growth characteristics of Ag_3Sn intermetallic compounds during solid-solid and solid-liquid reactions in the Ag-Sn interlayer system: Experiments and simulations. Journal of Alloys and Compounds, Sept. 2014, Vol. 617, S. 763-773

- [19] Jeon, Y.; Paik, K.: Studies on Ni-Sn Intermetallic Compound and P-rich Ni Layer at the Electroless Nickel UBM-Solder Interface and Their Effects on Flip Chip Solder Joint Reliability. Proceedings of the 51st Electronic Components and Technology Conference, 29.05.-01.06.2001, Orlando, S. 1326-1332
- [20] Chu, K.; Sohn, Y.; Moon, C.: A comparative study of Cn/Sn/Cu and Ni/Sn/Ni solder joints for long temperature stable transient liquid phase bonding. Scripta Materialia, Dez. 2015, Vol. 109, S. 113-117
- [21] Blair, H.; Pan, T.; Nicholson, J.: Intermetallic compound growth on Ni, Au/Ni, and Pd/Ni substrates with Sn/Pb, Sn/Ag, and Sn solders. Proceedings of 48th IEEE Electronic Components & Technology Conference. 25.-28.05.1998, Seattle, S. 259-267
- [22] Schatt, W.; Worch, H.: Werkstoffwissenschaft; Verlag: Wiley-VCH; 9. A. 2003
- [23] Ilischner, B.; Singer, R.F. (2016) Elektrische Eigenschaften. In: Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg
- [24] Hildmann, C.; Schlegel, S.; Lücke, N.; Großmann, S.; Gorchakov, S.; Brandenburg, R.; Plonus, F.; Schoenemann, T.: Vergleich genormter elektrischer Alterungsprüfungen für Verbindungen der Elektroenergietechnik mit Erkenntnissen aktueller wissenschaftlicher Untersuchungen; 5. Symposium Connectors, 2015; zitiert in [25]
- [25] Gatzsche, M.: Elektrisch-thermisches Betriebs- und Langzeitverhalten hochstromtragfähiger Kontaktlemente, Dissertation, TU Dresden, 2016
- [26] Willing, H.; Pfeifer, S.: Auswirkung von Oxiden innerhalb galvanischer Beschichtungen auf die Zuverlässigkeit und das Langzeitverhalten elektrischer Verbindungen der Energietechnik; Schlussbericht AiF17860BG; TIB Hannover, F 17 B 3130, 2017
- [27] Willing, H.; Pfeifer, S.; Oberst, M.; Freudenberger, R.; Schlegel, S.; Großmann, S.: Einfluss von Oxiden innerhalb galvanischer Beschichtungen auf elektrische Verbindungen; Galvanotechnik 109 (2018) (7) 1339–1350
- [28] Schlegel, S.; Pfeifer, S.; Oberst, M.; Großmann, S.; Willing, H.; Freudenberger, R.: Wirkung von Oxiden auf das Verhalten von stromführenden Verbindungen mit galvanisch versilberten Leitern aus Kupfer und Aluminium - Ein Vergleich; Metall 11(2016), S. 468
- [29] Gottstein, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2007, 3. Auflage, ISBN 978-3-540-71104-9
- [30] Heger, D.: Praktikumsanleitung „Grundlagen der Werkstoffwissenschaft“, Diffusion I+ II, Institut für Werkstoffwissenschaft, TU Bergakademie Freiberg, 2005
- [31] Turnbull, D.: Atom Movements (American Society for Metals ASM, Metals Park, Cleveland (Ohio, USA), 1951
- [32] E. L. Owen, Book Chapter 6 "Interdiffusion", Properties of Electrodeposits: Their Measurement and Significance, R. Sard, H. Leidheiser, Jr., and F. Ogbum, Editors, The Electrochemical Society (1975)
- [33] <https://www.slideshare.net/MuhammadAliSiddiqui6/phase-transformation-lecture-3>
- [34] Heumann, T.: Diffusion in festen Metallen, Mehrphasendiffusion, Publikation zu wissenschaftlichen Filmen, IWF Göttingen, 1989, ISSN 0073-8433
- [35] Haasen, P.: Physikalische Metallkunde, Springer Verlag, 3. Auflage, 2013
- [36] Atkins, P.W.; de Paula, J.: Physikalische Chemie, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 4. Auflage, 2006, 855-859
- [37] U. R. Evans, "The corrosion and oxidation of metals: Scientific principles and practical applications", London, Edward Arnold, 1960, zitiert in [40]
- [38] H. Schmalzried, „Festkörperreaktionen-Chemie des festen Zustandes“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Berger, 1971, zitiert in [40]

- [39] V. I. Dybkov, "Reaction, Diffusion and solid state chemical kinetics", IPMS Publications Kyiv, Ukraine, 2002, zitiert in [40]
- [40] Klima, S.: Bildung und Eigenschaften von intermetallischen Phasen in binären SnZn- und ternären SnZnAl-Lotlegierungen auf Cu/Ni/Au- und Cu/Sn-Metallisierungen unter Berücksichtigung des Lotvolumens; Dissertation, TU Berlin, 2014
- [41] Dini, J.W.: Electrodeposition, The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes Publications, 1st Edition, 1993
- [42] Predel, B.: Heterogene Gleichgewichte; Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt 1982
- [43] Massalski, T.B.: Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986
- [44] Okamoto, H.: J. Phase Equilib. Diff., Vol 35 (No. 1) 2013, p 105-116
- [45] Tian, Y.; Zhang, Q.; Li, Z.: Electrical transport properties of Ag_3Sn compound. Solid State Communications, Okt. 2011, Vol. 151, Ausg. 20, S. 1469-1499
- [46] Braunovic, M.; Konchits, V.; Myshkin, N.: Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology. Boca Raton: CRC Press 2007
- [47] Kumar, S.; Jung, J.: Mechanical and electronic properties of Ag_3Sn intermetallic compound in lead free solders using ab initio atomistic calculation. Materials Science and Engineering, Jan. 2013, Vol. 178, Ausg. 1, S. 10-21
- [48] Ocak, Y.; Aksöz, S.; Marash, N.; Keslioglu, K.: Experimental determination of thermal conductivity and solid-liquid interfacial energy of solid Ag_3Sn intermetallic in the Sn-Ag-In ternary alloy. Intermetallics, Nov. 2010, Vol. 18, Ausg. 11, S. 2250-2258
- [49] Olsen, D.; Wright, R.; Berg, H.: Effects of Intermetallics on the Reliability Olsen D, Wright R, and Berg, "H. Effects of intermetallics on the reliability of tin coated Cu, Ag and Ni parts." Thirteenth annual proceedings on reliability physics (1975) 80-86
- [50] Deng, X.; Koopman, M.; Chawla, N.; Chawla, K.: Young's modulus of (Cu,Ag)-Sn intermetallics measured by nanoindentation. Materials Science and Engineering, Jan. 2004, Vol. 364, Ausg. 1-2, S. 240-243
- [51] Skrzyniarz, P.; Wojewoda-Buka, J.; Wierzbicka-Miernik, A.; Zieba, P.: Morphology and chemical composition of Ag/Sn/Ag interconnections. Journal of Microscopy, März 2010, Vol. 237, Ausg. 3, S. 388-390
- [52] Li, J.; Agyakwa, P.; Johson, C.: Kinetics of Ag_3Sn growth in Ag-Sn-Ag system during transient liquid phase soldering process. Acta Materialia, Mai 2010, Vol. 58, Ausg. 9, S. 3429-3443
- [53] Suzukui, K.; Kano S.; Kajihara, M.; Kurokawa, N.; Sakamoto, K.: Reactive Diffusion between Ag and Sn at Solid State temperatures. Materials Transaction, Mai 2005, Vol. 46, Ausg. 5, S. 969-973
- [54] Schmetterer, C.; Flandorfer, H. et al, Intermetallics, Vol 15 (No. 7), 2007, 869-884
- [55] Jeon, Y.; Paik, K.: Studies on Ni-Sn Intermetallic Compound and P-rich Ni Layer at the Electroless Nickel UBM-Solder Interface and Their Effects on Flip Chip Solder Joint Reliability. Proceedings of the 51st Electronic Components and Technology Conference, 29.05.-01.06.2001, Orlando, S. 1326-1332
- [56] Chu, K.; Sohn, Y.; Moon, C.: A comparative study of Cn/Sn/Cu and Ni/Sn/Ni solder joints for long temperature stable transient liquid phase bonding. Scripta Materialia, Dez. 2015, Vol. 109, S. 113-117
- [57] Fields, R.; Low, S.: Physical and Mechanical Properties of Intermetallic Compounds commonly found in Solder Joints. Proceedings TMS Symposium, 20.-24.10.1991, Cincinnati, S. 165-173

- [58] Frederikse, H.P.R.; Fields, R.J.; Feldman, A.: Thermal and electrical properties of copper-tin and nickel-tin intermetallics; *Journal of Applied Physics*, 72 (1992) 7, 2879-2882
- [59] Yang, P.; Lai, Y., Jian, S.; Chen, J.; Chen, R.: Nanoindentation identifications of mechanical properties of Cu₆Sn₅, Cu₃Sn and Ni₃Sn₄ intermetallic compounds derived by diffusion couples. *Materials Science and Engineering*, Juni 2008, Vol. 485, Ausg. 1-2, S. 305-310
- [60] Xu, L.; Pang, H.: Nano-indentation characterization of Ni-Cu-Sn IMC layer subject to isothermal aging. *Thin Solid Films*, Mai 2006, Vol. 504, Ausg. 1-2, S. 362-366
- [61] Lee, J.; Chen, C.; Subramanian, K.: Formation and growth of intermetallics around metallic particles in eutectic Sn-Ag solder. *Journal of Electronic Materials*, Nov. 2003, Vol. 32, Ausg. 11, S. 1240-1248
- [62] Yoon, J.; Jung, S.: Growth kinetics of Ni₃Sn₄ and Ni₃P layer between Sn-3.5Ag solder and electroless Ni-P substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, Aug. 2004, Vol. 376, Ausg. 1-2, S. 105-110
- [63] Xu, L.; Pang, J.: Nano-indentation characterization of Ni-Cu-Sn IMC layer subject to isothermal aging. *Proceedings of The International Conference on Materials for Advanced Technologies*, 03.-08.07.2005, Singapur, S. 362-366
- [64] Dettner, H.; Elze, J.: *Handbuch der Galvanotechnik*, Bd. 1.: Grundlagen, Einrichtungen, Vorbehandlungen. Teil 1. Carl Hanser Verlag, 1963
- [65] Zielonka, A.; Jehn, H.A.: *Galvanische Schichten*, expert-Verlag Renningen, 3. Auflage, 2004
- [66] Kanani, N.: *Galvanotechnik – Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, 2009
- [67] Dini, J.W.: *Electrodeposition – The materials science of coatings and substrates*, Noyes Publications New Jersey (USA), 1993
- [68] Fischer, H.: *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer-Verlag 1954
- [69] Beitrag von M.E. Baumgärtner in Moosbach, E.: *Zink- und Zinklegierungen auf Stahl: Korrosionsprüfmethoden und Korrosionsschutz*; *Galvanotechnik* 2 (2016), S. 300-306
- [70] M.E. Baumgärtner: *Galvanisiergerechtes Konstruieren*, in Zielonka, A.; Jehn, H.A.: *Galvanische Schichten*, expert-Verlag Renningen, 3. Auflage, 2004
- [71] Liebscher, H. in Knauscher, A.: *Oberflächenveredeln und Plattieren von Metallen*, 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1982), S. 61-110, zitiert in [72]
- [72] Handreg, I.: Anwendung der quantitativen Texturanalyse zur Untersuchung von Prozess-Gefüge-Korrelationen bei der galvanischen Abscheidung von Cu-Schichten, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 1998
- [73] Winand, R.: *Electrodeposition of metals and alloys - new results and perspectives*; *Electrochimica Acta* Vol 39 (1994) No. 8/9, pp. 1091-1103
- [74] <https://www.fem-online.de/de/content/stromdichtevertteilung>
- [75] Lexikon der Physik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1998
- [76] Hunger, H.-J.: *Werkstoffanalytische Verfahren – Eine Auswahl*; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, Stuttgart, 1. Auflage 1995
- [77] Krischner H., Koppelhuber-Bitschnau B.: Das Rietveld Verfahren. In: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1994
- [78] Dettner, H.; Elze, J.: *Handbuch der Galvanotechnik*, Bd. 1.: Grundlagen, Einrichtungen, Vorbehandlungen. Teil 2. Carl Hanser Verlag, 1964

- [79] Willing, H.; Pfeifer, S.: Verbesserung der Zuverlässigkeit elektrischer Bimetallverbindungen aus Aluminium-Kupfer und Aluminium-Silber für die Energieübertragung im Temperaturbereich 90-200°C; Schlussbericht AiF16903BG; TIB Hannover, TIB-KAT_796379300, 2013
- [80] H. Willing, S. Pfeifer, H. Kappl, S. Großmann: Elektrische Bimetallverbindungen aus Aluminium-Kupfer und Aluminium-Silber; Galvanotechnik 105 (2014) (8) 1612–1620
- [81] Oberst, M.; Schlegel, S.; Großmann, S.; Willing, H.; Freudenberger, R.: Einfluss von intermetallischen Phasen der Systeme Ag-Sn und Ni-Sn auf den elektrischen Widerstand; 25. Albert-Keil-Kontaktseminar, Karlsruhe, 09.-11.10.2019
- [82] Zhang, W. et al: Growth behaviour of meta-stable NiSn_3 intermetallic compound and its potential influence on the reliability of electronic components; IEEE transactions on components, packaging and manufacturing technology, Vol 1 (2011) 8, pp. 1259-1268
- [83] Belyakov, S.A.; Gourlay, C.: NiSn_4 formation during the solidification of Sn–Ni alloys. Intermetallics; 25; 48–59, 2012
- [84] Jeon, Y., Kang, M. & Shin, Y. Growth of an Ag_3Sn Intermetallic Compound Layer Within Photovoltaic Module Ribbon Solder Joints. Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech. 7, 89–96 (2020)
- [85] Takenaka, T.; Kajihara, M.: Fast Penetration of Sn into Ag by Diffusion Induced Recrystallization; Materials Transactions, Vol. 47, No. 3 (2006) pp. 822 to 828; 2006 The Japan Institute of Metals
- [86] Hillert M.; Purdy G. R., Acta Metall. 26 (1978) 333, zitiert in [87]
- [87] Lang, C.: Heterogene Interdiffusion von nanokristallinen Cu/Co/Au-Schichten, Dissertation, Göttingen, 2001
- [88] Safranek, W.H.: The Properties of electrodeposited metals and alloys, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida (USA), 2. Auflage, 1986
- [89] Creydt, M.: Diffusion in galvanisch aufgebrachten Schichten und Weichloten bei Temperaturen zwischen 23 und 212°C, ETH Zürich, Dissertation 1971
- [90] Baheti, V. et al: Solid-state diffusion-controlled growth of the intermediate phases from room temperature to an elevated temperature in the Cu-Sn and the Ni-Sn systems; Journal of Alloys and Compounds 727 (2017) 832-840
- [91] Lis, A.; Leinenbach, C.: Effect of Process and Service Conditions on TLP-Bonded Components with (Ag,Ni)-Sn Interlayer Combinations; Journal of Electronic Materials, Vol. 44, No. 11, 2015, S. 4576-4588
- [92] Wang, I., Wang, Y.; Prangnell, P; Robson, J.: Modelling of intermetallic compound growth between dissimilar metals. Metallurgical and Materials Transactions, Volume 46, Issue 9, September 2015, S. 4106-4114
- [93] Adiou, N.; Hannech, E.B.; Guergueb, W.; Bououdina, M.: Intermetallic Compound Formation in Ni/Sn Diffusion Couple at atmospheric and at 10^{-8} atmosphere pressure. Surface Review and Letters, Vol. 24, 2017
- [94] Nieland, S.: Einfluss des Phosphors auf die Phasenbildung und das Phasenwachstum bei chemisch abgeschiedenen NiP-bumps und schablonengedruckten Mikrolotkontakten, Dissertation, TU Berlin, 2002
- [95] Tseng, Y.-C.; Lee, H; Tsai, S.-C., Yen, Y.-W.; Chen, C.M.: Suppression effect of Ni grain size on the Ni_3Sn_4 growth at the Sn/Ni interface. Materials Characterization 128, 2017, S. 232 -237
- [96] Oberst, M.; Schlegel, S.; Großmann, S.; Willing, H.; Freudenberger, R.: "Impact of the Formation of Intermetallic Compounds in Current-Carrying Connections," in

- IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, vol. 20, no. 1, 157-166, March 2020
- [97] Yao, Y.; Fry, J.; Keer, L.M.: The Wiedemann-Franz-Lorenz relation for lead-free solder and intermetallic materials. *Acta Materialia* 61, 2013, S. 1525-1536
- [98] Banhart, John & Czycholl, G. (2002). Electrical conductivity of long-range-ordered alloys. *Europhysics Letters*. 58. 264-270
- [99] Willing, H.; Oberst, M.; Richter, A.; Pfeifer, S.; Kappl, H.; Schlegel, S.; Freudenberger, R.: Synthesis and structural analysis of intermetallic compounds in electrical connections, *Intermetallics*, Volume 134, July 2021, 107186
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107186>)
- [100] A. Leineweber, C. Wolf, P. Kalanke, C. Schimpf, H. Becker, S.L. Shang, Z.K. Liu: From random stacking faults to polytypes: A 12-layer NiSn4 polytype, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 774, 2019, Pages 265-273
- [101] C. Schimpf, P. Kalanke, S.L. Shang, Z.K. Liu, A. Leineweber: Stacking disorder in metastable NiSn4, *Materials & Design*, Volume 109, 2016, Pages 324-333

11 Anhang

11.1 Veröffentlichungen

Folgende Veröffentlichungen sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden:

Willing, H.; Oberst, M.; Richter, A.; Pfeifer, S.; Kappl, H.; Schlegel, S.; Freudenberger, R.: Synthesis and structural analysis of intermetallic compounds in electrical connections, *Intermetallics*, Volume 134, July 2021, 107186 <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107186>) [99]

Oberst, M.; Schlegel, S.; Großmann, S.; Willing, H.; Freudenberger, R.: "Impact of the Formation of Intermetallic Compounds in Current-Carrying Connections," in *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 20, no. 1, 157-166, March 2020 [96]

Oberst, M.; Schlegel, S.; Großmann, S.; Willing, H.; Freudenberger, R.: Einfluss von intermetallischen Phasen der Systeme Ag-Sn und Ni-Sn auf den elektrischen Widerstand; 25. Albert-Keil-Kontaktseminar, Karlsruhe, 09.-11.10.2019 [81]

11.2 Fehlerbetrachtung

Basis für die Ermittlung der Wachstumsexponenten n sowie der Wachstumskonstanten k stellen die zu einem Zeitpunkt t und einer Temperatur T gemessenen IMP-Schichtdicken dar. Diese Schichtdicken d bzw. $x(t, T)$ stellen den Mittelwert aus jeweils etwa 10-13 Einzelmessungen dar, durchgeführt durch Anlegen eines Schichtdickenrasters an die IMP einer REM-Querschliffaufnahme.

Für die gemeinhin als Fehlerbalken bezeichnete Streuung der Schichtdickenwerte wurden in der Auftragung d bzw. x über t (Schichtdicke über die Zeit) die Standardabweichung gesetzt. Die Berechnung der Standardabweichung erfolgt gemäß

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (20)$$

mit

s = Standardabweichung

n = Anzahl der Einzelwerte

x_i = Einzelwert

\bar{x} = arithmetischer Mittelwert

Die Grenzen werden somit bei der linearen Auftragung angegeben als

$$(\bar{x} \pm s) = \text{obere Grenze} \quad (21)$$

$$(\bar{x} \pm s) = \text{untere Grenze} \quad (22)$$

bzw. zusammengefasst

$$(\bar{x} \pm s) \quad (23)$$

Trägt man nun zur Ermittlung des Wachstumsexponenten n die Schichtdicke d bzw. x über die Zeit t logarithmisch auf, können die Grenzen entsprechend angepasst werden zu

$$\log(\bar{x} + s) = \text{obere Grenze} \quad (24)$$

$$\log(\bar{x} - s) = \text{untere Grenze} \quad (25)$$

Die Bestimmung der Wachstumskonstanten k erfolgt aus der Auftragung der Schichtdicke im Quadrat über die Zeit (d^2 bzw. x^2 über t). Die zu quadrierende Größe ist demnach $(\bar{x} \pm s)$.

Für $(\bar{x} \pm s)^2$ bzw. $(\bar{x} + s)^2$ und $(\bar{x} - s)^2$ ergibt sich mit den Binomischen Formeln

$$(\bar{x} + s)^2 = \bar{x}^2 + 2\bar{x}s + s^2 \quad (26)$$

und

$$(\bar{x} - s)^2 = \bar{x}^2 - 2\bar{x}s + s^2 \quad (27)$$

oder zusammengefasst:

$$(\bar{x} \pm s)^2 = \bar{x}^2 + (s^2 \pm 2\bar{x}s) \quad (28)$$

Man erhält praktisch eine Streuung ($\pm 2\bar{x}s$) der quadrierten (und daher stets positiven) Standardabweichung s^2 . Für $\bar{x} > \frac{s}{2}$, was für alle Messwerte und Standardabweichungen hier der Fall ist, wird der Term $(s^2 - 2\bar{x}s)$ insgesamt negativ. Somit werden die Grenzen bzw. Konfidenzintervalle bei der quadratischen Auftragung angegeben als

$$\bar{x}^2 + (s^2 + 2\bar{x}s) = \text{obere Grenze} \quad (29)$$

$$\bar{x}^2 + (s^2 - 2\bar{x}s) = \text{untere Grenze} \quad (30)$$

Die Werte für den Wachstumsexponenten n sowie für die Wachstumskonstante k ergeben sich aus den Steigungen der Regressionsgeraden in den jeweiligen $\log(d)$ - $\log(t)$ - bzw. d^2 - t -

Diagrammen. Die zugehörigen Messunsicherheiten der Steigungen b werden durch Anlegen jeweils einer Geraden mit minimaler (b_{\min}) bzw. maximaler Steigung (b_{\max}) ermittelt, die (möglichst) alle Fehlerbalken schneidet. Die betragsmäßig größere Abweichung zur Steigung der Regressionsgeraden wird als Messunsicherheit angegeben. Am Beispiel einer bei 140°C ausgelagerten Schmelzleiterprobe soll die beschriebene Vorgehensweise veranschaulicht werden (Abbildung 99).

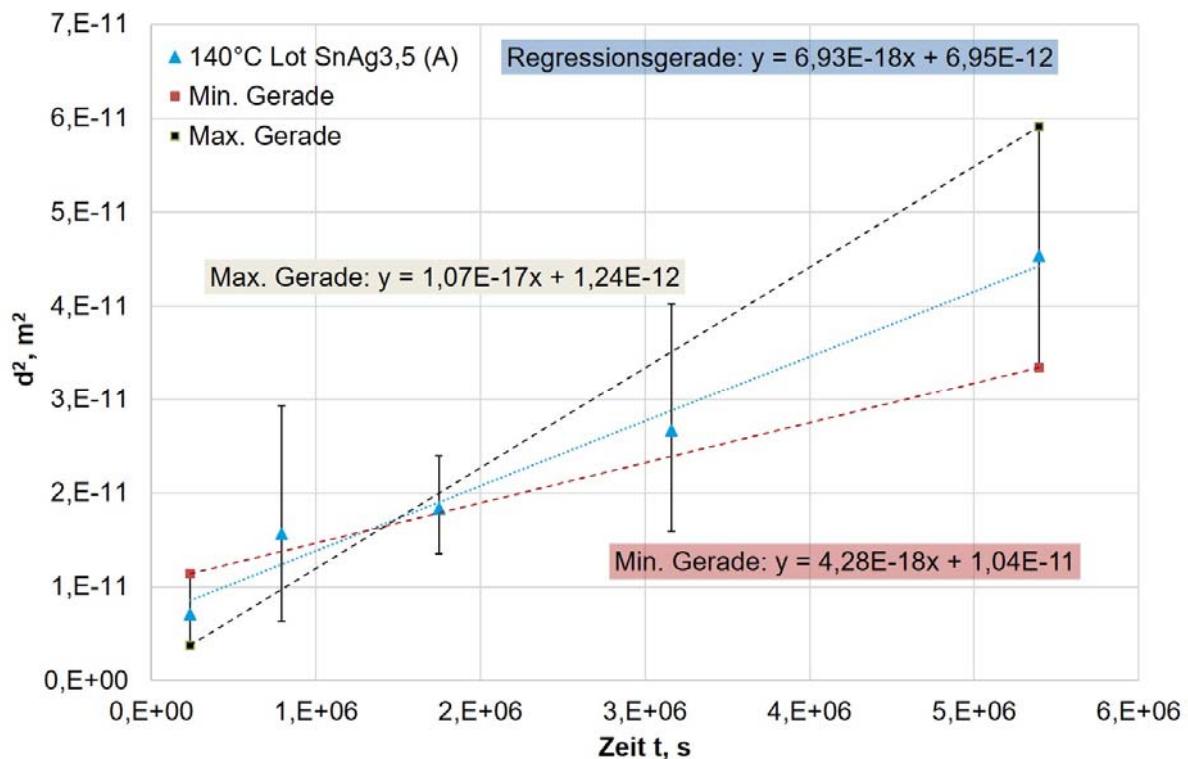


Abbildung 99: Einfügen einer Geraden mit minimaler bzw. maximaler Steigung unter Schneiden aller Fehlerbalken in die d^2 - t -Auftragung am Beispiel einer bei 140°C ausgelagerten Schmelzleiterprobe (AgSn_{3,5}-Lot)

Die mittels Regressionsgerade berechnete Steigung, welche dem Wert der Wachstumskonstanten k entspricht, beträgt hier $6,9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Für die Gerade mit minimaler bzw. maximaler Steigung wurde $4,3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ bzw. $1,1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ermittelt mit den betragsmäßigen Abweichungen von $2,6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ bzw. $3,8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ zur Regressionsgeraden. Die korrekte Angabe der Wachstumskonstante k lautet demnach $k = (6,9 \pm 3,8) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. Die weiteren Ergebnisse wurden analog ermittelt.