

Joanna Wojewoda

Lutowanie dyfuzyjne niskotemperaturowe nowa technika spajania zaawansowanych materiałów

Zrealizowano w ramach projektu badawczego Nr TO8C 02 829 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego



Institut Metallurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie

1 Wstęp

Jeden z centralnych kierunków rozwoju technologii przyjaznych środowisku stanowi szeroko pojęte spajanie nowoczesnych materiałów. W tym kontekście najważniejszego znaczenia nabiera szkodliwy wpływ ołowiu i kadmu stosowanego w lutowaniu konwencjonalnym przy użyciu lutowia miękkiego. W efekcie Dyrektywa RHS 2002/95/EC - *Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RHS)* zakazuje krajom członkowskim stosowania ołowiu i kadmu począwszy od 2006 roku. Dyrektywie tej towarzyszy inna WEEE 2002/96/EC - *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)* stawiająca przed producentami odpowiedzialność za gromadzenie i recycling oraz proponująca styczeń 2008 jako nową datę zakazu stosowania ołowiu w elektronice. Z tego powodu poszukiwane są nowe materiały, które mogłyby zastąpić powszechnie używane lutowia ołowiowo-cynowe.

Znalezienie zamienników dla lutów ołowiowo-cynowych nie jest jedynym problemem, jaki pojawił się w obszarze spajania nowoczesnych materiałów. Obserwuje się stały wzrost ilości elementów i systemów pracujących w temperaturach powyżej 350 °C, zwłaszcza w zestawach budowanych na SiC oraz związkach półprzewodnikowych z grupy III-V. Mają one zastosowanie w silnikach odrzutowych, reaktorach nuklearnych, ścianach geotermicznych, elektronice samochodowej, robotach przemysłowych oraz statkach i satelitach kosmicznych.

Co więcej, postępująca miniaturyzacja komponentów układów scalonych powoduje, że znacznie się zwiększa obciążenie kontaktów i ścieżek z powodu dużej ilości rozpraszanego ciepła. Elementy rozpraszające ciepło jak rezystor mikroelektroniczny lub elementy oporowe stosowane w elektrotechnice nie mogą być połączone z podstawą przy użyciu konwencjonalnego lutowania, gdyż maksymalna temperatura pracy lutu (lutowiny) jest o 60-100 °C mniejsza niż temperatury lutowania (zazwyczaj 220-260 °C). Istniejąca nisza może być z powodzeniem wypełniona poprzez zastosowanie procesu lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego (*ang. diffusion soldering*).

2 Lutowanie jako technika spajania materiałów

2.1 Lutowanie konwencjonalne

Lutowanie (lutowniem miękkim – ang. *soldering*) jest procesem technologicznym polegającym na łączeniu materiałów poniżej temperatury 425 °C, przy użyciu tzw. lutowia, którego temperatura topnienia jest niższa niż materiałów łączonych. Lutowie takie oddziałuje na skutek zwilżania powierzchni łączonych metali, rozplwaniu i wypełnianiu przestrzeni pomiędzy nimi i metalicznym łączeniu tych powierzchni podczas krzepnięcia. Najbardziej rozpowszechnionymi w użyciu lutowniami są te o składzie eutektycznym Pb-Sn w stosunku, do których, przeprowadzono wiele badań podsumowanych niedawno przez Tu i Zenga [Tu2001]. Jednakże w ich przypadku napotyka się liczne problemy, m.in. utrata adhezji między spoiną a materiałem podstawowym, formowanie się nieodpowiedniej morfologii w trakcie użytkowania oraz niekontrolowane tworzenie się i wzrost faz międzymetalicznych w lutowninie. Powoduje to niejednokrotnie wzrost naprężeń oraz utratę plastyczności złącza.

Ponadto spoina uzyskana w wyniku lutowania konwencjonalnego nie jest w stanie sprostać wysokim wymaganiom stawianym z uwagi na wspomniane już wyższe temperatury pracy oraz ograniczoną zdolność do rozpraszania ciepła. Wynika to z faktu, że:

- temperatura pracy lutownicy jest 60-100 °C poniżej temperatury lutowania (zazwyczaj 220-260 °C dla lutów Pb-Sn),
- ilość lutowia (materiału spajającego) i rozmiar lutownicy mogą być duże w porównaniu z rozmiarem obszaru, który podlega lutowaniu,
- użycie topników i konieczność oczyszczenia elementów lutowanych rozpuszczalnikami, np. CFC.

2.2 Lutowanie dyfuzyjne

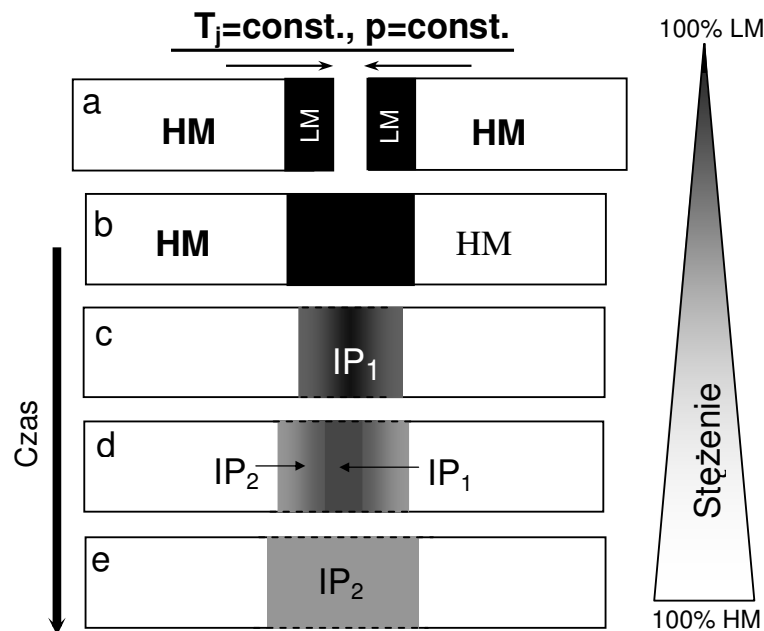
2.2.1 Podstawy lutowania dyfuzyjnego nisko- i wysokotemperaturowego

Lutowanie dyfuzyjne niskotemperaturowe (ang. *diffusion soldering*) jest techniką spajania metali i stopów opartą o zasadę krystalizacji izotermicznej. Pozwala ona na tworzenie lutowin wykazujących stabilność termiczną i mechaniczną w temperaturach około 2-3 razy wyższych niż temperatura lutowania [Hum1993], [Sch1995], [Zię2003].

Uważa się, że proces spajania metali przy wykorzystaniu zjawiska izotermicznej krystalizacji znany był już w starożytności. Smith [Smi1981] w swoim opracowaniu na temat archeometalurgii sugerował, że niektóre zdobienia pochodzące z grobowca faraona Tutenchamona

z 2500 r. p.n.e. powstały w wyniku procesu granulacji. Proces ten został opisany szczegółowo przez Celliniego [Cel1568] w XVI wieku. Posłużył się on mieszaniną tlenku miedzi i kleju, aby połączyć fragmenty wazy wykonane ze złota. Informacje na temat stosowania tego samego sposobu można znaleźć w przepisach pochodzących z VIII i XII wieku, na które powołuje się MacDonald i Eagar [Mac1992].

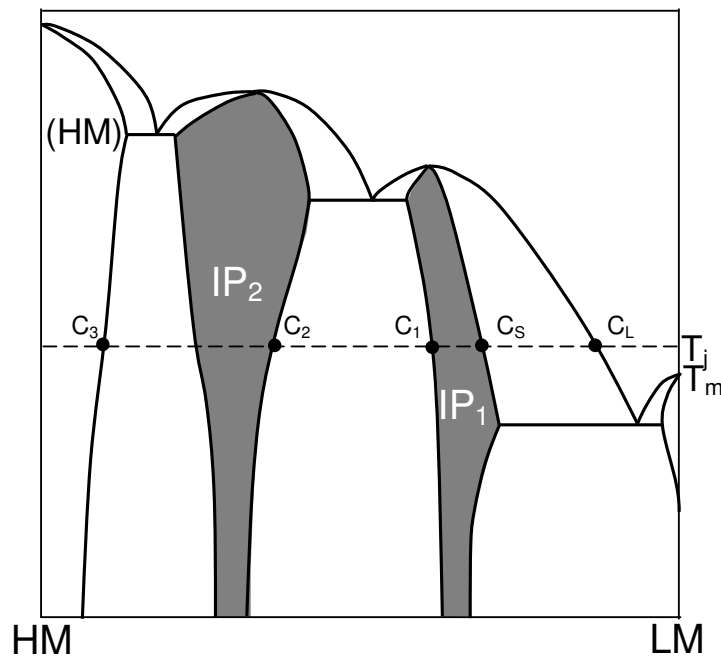
Współcześnie Lynch [Lyn1959] jako pierwszy wykorzystał zjawisko krystalizacji izotermicznej do połączenia elementów z tytanu przy wykorzystaniu folii ze stopu Ni-Cu. Podobna koncepcja została rozwinięta przez Owczarskiego [Owc1962] dla łączenia odmiennych metali. Bernstein i Bartholomew [Ber1962] w swoich badaniach poszerzyli zastosowanie dyfuzji ciała stałe-ciecz do komponentów półprzewodnikowych. Swój wkład w rozwój tej metody łączenia mieli również m.in. Hoppin i Berry, Wells i Mikus, Pratt i Whitney, których dokonania zostały opisane przez MacDonalda i Eagara [Mac1992a].



Rys. 1. Schemat ilustrujący istotę lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego. LM i HM oznaczają odpowiednio nisko i wysokotopliwe składniki. IP_1 i IP_2 to kolejne powstające fazy międzymetaliczne. Stężenie składników LM i HM wewnątrz faz międzymetalicznych jest wskazane na trójkącie stężeń.

Idea lutowania dyfuzyjnego została schematycznie przedstawiona na Rys. 1 dla hipotetycznego podwójnego układu fazowego zawierającego dwie fazy międzymetaliczne (patrz Rys. 2). Niskotopliwy materiał (LM) jest umieszczony pomiędzy wysokotopliwymi substratami (HM). Zostaje to osiągnięte przez naniesienie cienkiej powłoki LM na HM lub przy użyciu folii wykonanej z LM. Następnie zestawia się układ (Rys. 1a) przy zastosowaniu niewielkiego docisku i zachodzi I etap procesu- grzanie od temperatury pokojowej do temperatury topnienia, T_m składnika niżej topliwego. W trakcie grzania następuje dyfuzja pomiędzy LM i

HM na granicy rozdziału LM/HM. Etap II- rozpuszczanie ma miejsce w trakcie dalszego ogrzewania od T_m do T_j . Składnik HM rozpuszcza się w ciekłym LM (Rys. 1b), a skład cieczy oraz ciała stałego osiągają odpowiednio C_L i C_S (Rys. 2). Szerokość strefy ciekłej rozszerza się i osiąga maksimum na końcu etapu rozpuszczania. Dalsze wygrzewanie układu w temperaturze T_j powoduje reakcję pomiędzy ciekłym LM, a stałym HM w wyniku krystalizacji izotermicznej (etap III). Proces ten jest kontrolowany przez dyfuzję ciekłego LM do stałego HM. Jak tylko zostanie osiągnięty stan równowagi lokalnej na granicy ciecz/ciało stałe stężenia C_L i C_S pozostają niezmienione przez cały okres trwania etapu III. W konsekwencji szerokość obszaru cieczy kurczy się stopniowo, aż LM całkowicie zakrzepnie (Rys. 1c). Powstaje lutowina zawierająca fazę międzymetaliczną IP_1 o zawartości LM wynoszącej C_S (Rys. 2).



Rys. 2. Hipotetyczny podwójny diagram fazowy zawierający dwie fazy międzymetaliczne IP_1 i IP_2 .

Jak tylko proces krzepnięcia izotermicznego ulegnie zakończeniu, dalsze wygrzewanie w temperaturze T_j powoduje dyfuzję w stanie stałym LM do HM i zmianę składu z C_S do C_1 , a następnie do C_2 początkując tworzenie i wzrost innej fazy międzymetalicznej IP_2 (Rys. 1d). Jest to ostatni etap nazywany wzrostem faz międzymetalicznych. Ilość utworzonych faz zależy od właściwości poszczególnych układów. Kolejno tworzące się fazy zawierają wzrastającą ilość składnika HM. Zazwyczaj w procesie krystalizacji izotermicznej cała ilość cieczy zostaje wykorzystana do utworzenia pierwszej fazy międzymetalicznej, chociaż w pewnych warunkach część IP_1 może się przekształcić w IP_2 , zanim zostanie wykorzystana cała ilość ciekłego LM.

Fazy międzymetaliczne charakteryzują się temperaturami topnienia znacznie wyższymi niż temperatura, w której tworzy się lutowina. W ten sposób lutowina posiada podobne wła-

ściwości, jak tworząca ją faza, a w szczególności wysoką termiczną i mechaniczną trwałość. Ponadto lutowina jest niezwykle cienka, zazwyczaj poniżej kilku mikrometrów, co jest szczególnie istotne w mikroelektronice.

Wiadomo, że w trakcie lutowania konwencjonalnego na granicy lutowia i elementu lutowanego mogą powstawać również fazy międzymetaliczne. Cienka i ciągła warstwa fazy międzymetalicznej jest zasadniczym wymogiem dla dobrej zwilżalności i spajania i może polepszać właściwości mechaniczne lutowiny. Jednakże zbyt gruba warstwa może być przyczyną wystąpienia, w trakcie eksploatacji lutowiny jej kruchości, a także niekontrolowanych procesów wzrostu istniejących faz międzymetalicznych i powstawania nowych. Przykładem może być niekorzystne tworzenie się strefy zubożonej w Sn w lutowiach eutektycznych SnBi [Fre1994].

Porównując lutowanie dyfuzyjne z innymi metodami spajania materiałów można stwierdzić, że jest to proces hybrydowy łącząca w sobie zalety lutowania konwencjonalnego z uwagi na gwarantowaną ciągłość lutowiny i brak konieczności specjalnego przygotowania powierzchni łączonych materiałów, oraz zgrzewania dyfuzyjnego (*ang. diffusion bonding, diffusion welding*) z powodu trwałości eksploatacyjnej złącza w stosunkowo wysokich temperaturach i występowania mniejszych naprężeń cieplnych w obszarze lutowiny [Hum1993], [Sch1995], [Zię2003].

Zasada krystalizacji izotermicznej leży również u podstaw tworzenia się lutowin podczas lutowania dyfuzyjnego wysokotemperaturowego (*ang. diffusion brazing*). Istnieje tutaj pewna analogia do lutowania konwencjonalnego, które dzieli się na lutowanie lutowiem miękkim (*ang. soldering*) oraz twardym (*ang. brazing*). Podstawowe różnice pomiędzy lutowaniem dyfuzyjnym niskotemperaturowym, a lutowaniem dyfuzyjnym wysokotemperaturowym wynikają z faktu, że ten drugi proces nie wymaga, a nawet celowo się w nim zapobiega tworzeniu faz międzymetalicznych w lutowinie. Zastosowanie wysokiej temperatury procesu umożliwia uzyskanie w lutowinie roztworu stałego LM w HM (patrz stężenie C_3 na Rys. 2), przez co po zakończeniu procesu nie pozostają żadne granice międzyfazowe. W przypadku lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego, taki stan nie jest zazwyczaj możliwy do osiągnięcia w rozsądnych przedziałach czasowych. Alternatywnym określeniem lutowania dyfuzyjnego wysokotemperaturowego jest angielski termin *transient liquid phase (diffusion) bonding*, podkreślający istnienie stanu ciekłego, występowanie krystalizacji izotermicznej oraz rolę procesów dyfuzyjnych.

Zdarza się, że proces lutowania dyfuzyjnego zostaje przeprowadzony w temperaturze wyższej niż temperatura topnienia składnika niskotopliwego. Ma to miejsce wtedy, gdy temperatury topnienia komponentów znacznie się różnią. W takim przypadku po etapie grzania następuje od razu krystalizacja izotermiczna. Skraca to istotnie długość całego procesu, co jest pożądane w procesach technologicznych.

Podczas etapu krystalizacji izotermicznej jakiegokolwiek zanieczyszczenia i cząstki tlenków istniejące w fazie ciekłej są wypychane przez migrującą granicę rozdziału faza ciekła/faza stała. Ostatecznie cząstki te gromadzą się w płaszczyźnie złącza, przez co kontakt

metal-metal jest niepełny. W konsekwencji, wytrzymałość lutowiny jest mniejsza niż odpowiednich materiałów macierzystych. Dodatkowo, w związku z nierównomiernym rozłożeniem tlenków w płaszczyźnie złącza trudno jest uzyskać satysfakcjonującą powtarzalność parametrów wytrzymałościowych. Aby zminimalizować wpływ nie rozpuszczonych cząstek na właściwości lutowiny Shiradzi i Wallach [Shi1999] zaproponowali modyfikację wysokotemperaturowego lutowania dyfuzyjnego poprzez narzucenie gradientu temperatury na przekroju poprzecznym tworzącego się złącza. Prowadzi to do zmiany charakteru granic rozdziału w spoinie z płaskiego na sinusoidalny lub komórkowy. W efekcie wzrasta całkowita długość granic rozdziału, co ułatwia uzyskanie kontaktu metal-metal w większej ilości miejsc.

Mając na uwadze fakt, że krystalizacja izotermiczna jest etapem stosunkowo długim czasowo, podejmowano liczne próby prowadzące do skrócenia czasu jego trwania. W konwencjonalnej odmianie lutowania dyfuzyjnego wysokotemperaturowego warstwa łącząca składniki wysokotopliwe jest w temperaturze lutowania w stanie ciekłym. Jeśli zamiast niej współistnieć będzie określona część fazy stałej w fazie ciekłej, czas wymagany na izotermiczne krzepnięcie zostaje wydatnie zmniejszony [Kwo2000]. Następuje także skrócenie etapu homogenizacji. Zastosowanie tej odmiany lutowania dyfuzyjnego wysokotemperaturowego jest szczególnie przydatne w sytuacji, gdy szerokość lutowiny jest rzędu kilkuset mikrometrów.

W przypadku, gdy strefa cieczy tworzy się bez wprowadzania warstwy materiału stanowiącego spoiwo, a materiały łączone tworzą ze sobą mieszaninę eutektyczną mamy do czynienia z lutowaniem/spajaniem eutektycznym (*ang. eutectic bonding*). W tym przypadku szerokość warstwy cieczy wzrasta w sposób ciągły w temperaturze spajania w przeciwieństwie do tradycyjnej odmiany lutowania dyfuzyjnego wysokotemperaturowego, gdzie szerokość ta osiąga swoje maksimum przed etapem krystalizacji izotermicznej [Zho1995]. Taki sposób spajania został wykorzystany przez Kiriharę i współautorów [Kir1997] do uzyskania struktury gradientowej w układach Ti-Si oraz Ti-Sn, gdzie substratami był Ti oraz Ti_5Si_3 lub Ti_3Sn . Należy jednak pamiętać, że w przypadku spajania eutektycznego materiały wyjściowe muszą charakteryzować się dużą gładkością powierzchni, aby zapewnić efektywny przebieg reakcji eutektycznej. W innym przypadku trzeba pomiędzy nimi zastosować większy docisk, który dodatkowo powoduje zgniot przyspieszający dyfuzję.

Schmid-Fetzer [Sch1995], oprócz lutowania dyfuzyjnego nisko- i wysokotemperaturowego, wyróżnił jeszcze jeden proces spajania związany z krystalizacją izotermiczną. Jest nim lutowanie miękkie (niskotemperaturowe) amalgamatowe (*ang. amalgamat soldering*), w którym używa się zawiesiny proszku składnika wysokotopliwego w ciekłym składniku niskotopliwym. Szczegóły zastosowania amalgamatów do tworzenia złączy w elektronice zostało przedstawione przez MacKaya [Mac1993]. W tym typie spajania materiałów wszystkie procesy ograniczone są do amalgamatu i zasadniczo nie obserwuje się reakcji z substratami. W konsekwencji musi istnieć dobra zwilżalność pomiędzy amalgamatem, a powierzchniami spajanych materiałów.

2.2.2 Kryteria wyboru materiałów dla lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego

Materiały stosowane do lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego układów elektrycznych i elektronicznych powinny spełniać następujące warunki:

- Zachowanie trwałości termicznej i mechanicznej lutownicy aż, do co najmniej 400-600 °C.
- Temperatura tworzenia lutownicy powinna być względnie niska z uwagi na potencjalnie niekorzystny wpływ ciepła na łączone elementy.
- Krystalizacja izotermiczna musi trwać stosunkowo krótko z uwagi na efektywne wykorzystanie linii produkcyjnej.
- Zapewnienie możliwości produkcji dużej liczby złączy o niewielkich wymiarach (poniżej 10 μm).
- Zapewnienie możliwości niekosztownej naprawy i odzysku.
- Brak konieczności specjalnego przygotowania powierzchni łączonych elementów. Dopuszczalne muszą być pewne nierówności, a nawet obecność cienkiej warstwy tlenków.

Tabela 1. Przykłady kombinacji dwóch oraz trzech metali mogących mieć zastosowanie do lutowania dyfuzyjnego.

Połączenia podwójne			
Ni-Sn-Ni	Pt-Sn-Pt	Cu-Sn-Cu	Ag-Sn-Ag
Ni-In-Ni	Pt-In-Pt	Cu-In-Cu	Ag-In-Ag
Ni-Ga-Ni	Pt-Ga-Pt	Cu-Ga-Cu	Ag-Ga-Ag
Ni-Bi-Ni	Pt-Bi-Pt	Cu-Bi-Cu	Ag-Bi-Ag
Połączenia potrójne			
Ni-Sn-Cu	Pt-Sn-Cu	Ag-Sn-Cu	Au-Sn-Cu
Ni-In-Cu	Pt-In-Cu	Ag-In-Cu	Au-In-Cu
Ni-Ga-Cu	Pt-Ga-Cu	Ag-Ga-Cu	Au-Ga-Cu
Ni-Bi-Cu	Pt-Bi-Cu	Ag-Bi-Cu	Au-Bi-Cu

Tabela 2. Niskotopliwe stopy, które mogą zostać użyte jako spoiwo (lutowie) w procesie lutowania dyfuzyjnego.

Nr	Pierwiastek (at. %)			T _M [°C]
	A	B	C	
1	In(60.28)	Bi(21.43)	Sn(18.29)	61
2	In(73)	Bi(22)	---	72
3	In(35.25)	Bi(42.46)	Sn(22.30)	79
4	In(39.53)	Bi(39.49)	Sn(20.99)	81
5	In(47.27)	Bi(52.73)	---	109
6	In(52)	Sn(48)	---	118
7	Sn(56.04)	Bi(43.96)	---	138
8	In(99.02)	Ga(0.98)	---	152
9	In(98.21)	Cu(1.79)	---	153
10	In	---	---	156
11	Sn(84.78)	Zn(15.22)	---	199

Praktycznie tylko przedostatni warunek nie jest łatwy do spełnienia, co jest konsekwencją faktu, że temperatura rozlutowania złącza utworzonego w wyniku lutowania dyfuzyjnego jest znacznie wyższa niż temperatura tworzenia złącza. W tym względzie lutowania konwencjonalne zapewnia wciąż większe możliwości z uwagi na możliwość łatwego rozlutowania łączonych części. Ponadto lutowanie dyfuzyjne ograniczone jest do takich kombinacji metali, które wchodząc ze sobą w reakcję tworzą fazy międzymetaliczne. Jednakże w tym względzie wybór jest stosunkowo szeroki, co ilustruje Tabela 1 i 2.

2.2.3. Ścieżki dyfuzji i ich powiązanie z przekrojami izotermicznymi trójskładnikowych układów równowagi fazowej

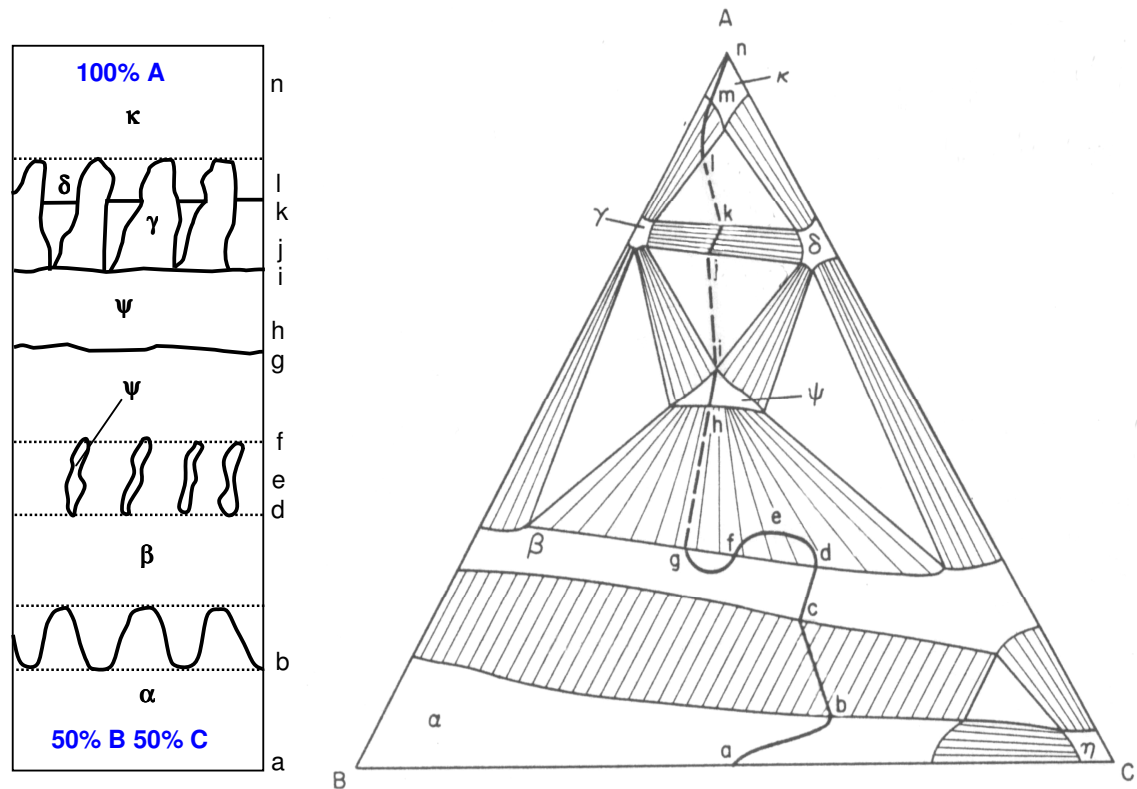
Podstawowym założeniem stosowanym przy rozpatrywaniu zjawisk dyfuzyjnych w złączach jest to, że po zakończeniu reakcji każdy układ składający się z dwóch sąsiadujących ze sobą (płaskich) warstw jest w stanie równowagi. Odzwierciedleniem tego jest istnienie dwufazowego obszaru równowagowego na dwuskładnikowym wykresie fazowym lub konody (ang. *tie-line*) na izotermicznym przekroju potrójnego wykresu fazowego. W związku z tym, reakcje na granicach faz w trójskładnikowych układach mogą być przedstawione graficznie poprzez ścieżkę reakcji, składającą się z kilku dwufazowych konod na wykresie fazowym. Ścieżka reakcji musi spełnić prawo zachowania masy, tzn. masa materiału przed i po reakcji musi być taka sama. Wymusza to konieczność przynajmniej jednokrotnego przecięcia przez ścieżkę reakcji linii łączącej wyjściowe składniki materiałów na wykresie fazowym.

Tworzenie się faz i ich ewolucja w obszarze granicy międzyfazowej związane jest także z procesami dyfuzji. W ten sposób przy przewidywaniu reakcji na granicach faz przy pomocy ścieżki reakcji na wykresie fazowym musi być uwzględniony czynnik kinetyczny dotyczący dyfuzyjnej siły pędnej składników. Jego istotą jest to, że, w złączu dyfuzyjnym dyfuzja cząstkowa pierwiastków (ang. *intrinsic diffusion*) następuje wyłącznie w kierunku zmniejszania się ich potencjałów chemicznych oraz zwiększania gradientu składu (ang. *upwards diffusion*), w istocie wywołaną ruchliwością innych składników. W związku z tym ścieżka reakcji jest również nazywana ścieżką dyfuzji. Ścieżka dyfuzji jest linią na trójskładnikowym wykresie fazowym, pokazującą zmiany średniego składu chemicznego na przekroju złącza dyfuzyjnego pomiędzy dwoma wyjściowymi składnikami. Można też stosować definicję opracowaną przez „International Union of Pure and Applied Chemistry” [Kiz1999] w postaci:

„Ścieżka dyfuzji jest to kolejność zmian mikrostrukturalnych i składu chemicznego zachodząca podczas dyfuzji w stałej temperaturze w wielofazowych, wieloskładnikowych układach dyfuzyjnych”.

Ścieżka dyfuzji odzwierciedla morfologię w strefie dyfuzyjnej. Gdy powstające fazy rozdzielone są płaską granicą, ścieżka dyfuzji przecina obszar dwufazowy wzdłuż konody. Wtedy zakłada się, że spełniony jest warunek lokalnej równowagi wzdłuż całej granicy międzyfazowej. Warunek ten może nie być spełniony w przypadku istnienia obszaru przesycenia w pobliżu granicy międzyfazowej. Powoduje to niestabilność termodynamiczną granicy i w kon-

sekwencji powstawania pofałdowanego frontu lub izolowanych wydzielen. Wówczas ścieżka dyfuzji przecina konody w obszarze dwufazowym. Takie niestabilne granice mogą być opisane przy pomocy ścieżki wirtualnej.



Rys. 3. Zmiany mikrostruktury zachodzące na przekroju złącza dyfuzyjnego A/BC oraz odpowiadająca tym zmianom ścieżka dyfuzji na trójkącie składu ABC [Cla1963].

Przy wykreślaniu ścieżki dyfuzji obowiązują następujące zasady (Rys. 3):

1. Ścieżka dyfuzji jest wykreślona na przekroju izotermicznym odpowiadającym temperaturze wygrzewania złącza dyfuzyjnego.
2. Położenie początkowe (a) i końcowe (n) na ścieżce dyfuzji odpowiadają stężeniu wyjściowemu składników w obu połówkach złącza dyfuzyjnego. Na Rys. 3 jest to odpowiednio: I połowa- stop BC o zawartości obu metali po 50 at.%, II-połowa- czysty metal A.
3. Linia ciągła przecinająca pole jedno-fazowe (a-b – faza α , c-d – faza β) oznacza obecność warstwy tej fazy w złączu dyfuzyjnym.
4. Linia ciągła przecinająca przez pole dwufazowe równolegle do konody (g-h) stanowi granicę międzyfazową między dwoma fazami (g/h) o składzie chemicznym określonym przez położenia punktów końcowych konod.
5. Linia ciągła przechodząca przez pole dwufazowe i jednocześnie konody (b-c, j-k, l-m) oznacza obecność kolumnowej struktury w warstwie dwufazowej będącej w stanie lokalnej

- równowagi. Linia ciągła powinna przecinać te konody, które odpowiadają równowadze międzyfazowej wzdłuż kolumnowej struktury. Przecięcia powinny być w punktach proporcjonalnych do stosunku wagowego obu faz (na przykład wyznaczonego metodą mikroanalizy rentgenowskiej).
6. Linia przerywana przecinająca pole trójfazowe (i-j, k-l) oznacza granicę międzyfazową (i/j, k/l) w złączu dyfuzyjnym w stanie równowagi z wszystkimi fazami. Może to być albo warstwa dwufazowa ($\epsilon+\eta$) w kontakcie z inną fazą (δ), lub dwufazowa ($\alpha+\beta$) w kontakcie z tą samą fazą (α). Wszystkie ścieżki w polu trójfazowym muszą być linią przerywaną, ponieważ warstwa trójfazowa nie może powstać w potrójnym (A/BC) złączu dyfuzyjnym.
 7. Linia ciągła przechodząca przez pole dwu-fazowe i powracająca do tego samego pola jednofazowego, z którego brała początek (linia d-e-f) stanowi obszar pojedynczych wydzielen (γ) w warstwie jednofazowej (β).
 8. Ścieżki wirtualne lub obliczone są zaznaczone linią przerywaną.

2.2.4. *Przegląd dotychczasowych osiągnięć w zakresie lutowania dyfuzyjnego-niskotemperaturowego*

Jakkolwiek idea lutowania dyfuzyjnego jest stosunkowo prosta, to jednak zagadnienie opisu powstających spoin z punktu widzenia mikrostruktury, jak i właściwości użytkowych nie doczekało się bogatej literatury. Jako materiał lutowniczy najbardziej popularna była cyna i ind w odniesieniu do spajania Ag, Au oraz Cu. Zwłaszcza układ Ag-Sn jest atrakcyjny dla lutowania dyfuzyjnego ze względu zbliżone objętości molowe faz międzymetalicznych, co silnie redukuje tendencje do powstawania porów i nieciągłości w lutowninie. Jacobson and Humpston [Jac1992] wykazali, że podczas izotermicznego ogrzewania układu Ag/Sn/Ag w 250 °C powstają kolejno fazy międzymetaliczne Ag_3Sn o temperaturze topnienia 480 °C, Ag_5Sn (o temperaturze topnienia 724 °C). Po około 100 godzinach wygrzewania pojawia się także roztwór stały cyny w srebrze (Ag). Wytrzymałość na ścinanie lutownicy jest zależna od czasu wygrzewania, a tym samym rodzaju powstałej fazy międzymetalicznej. Dla lutownicy zawierającej Ag_3Sn jako główny składnik, wytrzymałość ta jest bliska lub nawet lepsza niż przy zastosowaniu konwencjonalnego lutowia Ag-96% wag. Sn (30 MPa) i ze wzrostem udziału fazy Ag_5Sn rośnie do 42 MPa. Jeśli fazy międzymetaliczne zostaną całkowicie przekształcone w roztwór stały (Ag) można osiągnąć nawet wartość 75 MPa. Jest to dwa-trzy razy więcej niż w przypadku konwencjonalnych lutowi.

Humpston i Jacobson [Jac1992] prowadzili również badania dla układu Ag-In. Okazało się, że kinetyka reakcji pomiędzy srebrem i ciekłym indem oraz typ utworzonej fazy międzymetalicznej silnie zależą od temperatury, w której przebiega proces. Poniżej 166 °C tworzy się ciągła warstwa AgIn_2 ponad warstwą srebra. Jest ona stopniowo wypierana przez Ag_2In . Po wygrzewaniu w 200 °C w centrum złącza znajduje się faza Ag_2In otoczona cienką warstwą kolejnej powstającej fazy międzymetalicznej – $\xi(\text{Ag}_3\text{In})$. Lutowina zawierająca wyłącznie fazę ξ topi się 670 °C. Jacobson i Humpston [Jac1992] stwierdzili, że lutowina zachowuje

trwałość eksploatacyjną do ponad 900 °C. Autorzy przypisują ten zaskakujący wynik występowaniu reakcji metalurgicznej prowadzącej do tworzenia fazy bogatej w srebro z wyższą temperaturą topnienia. Niestety takie fazy nie istnieją na układzie równowagi, a autorzy nie podają dalszych szczegółów. Próby ścinania złączy wykazały [Jac1992], [San1993] najlepsze wartości dla homogenicznych spoin Ag-In (62 MPa), bardzo dobre dla lutowin zawierających wyłącznie fazę ξ (43 MPa) oraz dobre, gdy lutowina zawiera w większości fazę ξ (28 MPa). Dla porównania wytrzymałość na ścinanie złącza wykonanego konwencjonalnym lutowiem Ag-97wag.% In wynosi zaledwie 8 MPa [Jac1992].

Układ Au-In należy do najbardziej obiecujących układów w procesie łączenia części elektronicznych do podstawy (ang. *die bonding*). Faza międzymetaliczna, AuIn_2 topi się w 540 °C. Jednakże w sytuacji, gdy występują inne fazy (γ , Ψ) temperatura topnienia lutowiny może ulec obniżeniu do 454 °C. Bernstein [Ber1966] zastosował lutowanie dyfuzyjne, aby połączyć dwa substraty ze złota przy zastosowaniu folii z indu w zakresie temperatur 200-400 °C. Głównymi składnikami lutowiny po 10 minutach wygrzewania w 200 °C były fazy AuIn_2 i $\gamma(\text{Au}_9\text{In}_4)$ oraz niewielka ilość fazy $\xi(\text{Au}_4\text{In})$. Wzrost temperatury do 250 °C spowodował pojawienie się czterech faz w lutowninie (ξ , γ , AuIn i AuIn_2). Fazy AuIn i AuIn_2 zanikały w temperaturze 300 i 350 °C.

Wang [Wan2000] zastosował warstwę indu o grubości 3-5 μm osadzoną na warstwie złota o grubości 1000 Å w celu połączenia dwóch płytek krzemowych. Podczas reakcji Au/In w 200 °C pierwszą utworzoną fazą było AuIn_2 . W miarę postępu reakcji wzrastała grubość fazy AuIn_2 i pojawiały się, w zależności od grubości warstw, inne bogate w złoto związki międzymetaliczne, takie jak AuIn oraz γ . Minimalny czas reakcji niezbędny do uzyskania lutowiny wynosił 30 sekund. Wzrost temperatury reakcji o 50 °C zmniejszał ten czas do 5 sekund. Trwałość lutowiny wyznaczono w teście wygrzewania cyklicznego w zakresie temperatur od 65 do 150 °C. Po 500 cyklach zaobserwowano tylko nieznaczne pękanie lutowiny.

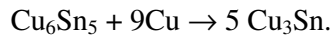
W układzie Au-Sn dla stopów bogatych w złoto istnieją dwie fazy międzymetaliczne: $\xi'(\text{Au}_5\text{Sn})$ i $\delta(\text{AuSn})$. Z drugiej strony pojawiają się fazy $\varepsilon(\text{AuSn}_2)$ i $\eta(\text{AuSn}_4)$, które są kruche i nieprzydatne w przemyśle elektronicznym. Jeśli lutowanie dyfuzyjne jest przeprowadzone w temperaturze wyższej niż 309 °C, dyfuzja ciec-ciało stałe trwa do momentu aż nastąpi pełne ujednorodnienie lutowiny. Natomiast w przypadku, gdy temperatura procesu jest powyżej 232 °C, lecz poniżej punktu eutektycznego w 278 °C, dyfuzja zachodzi do momentu utworzenia się fazy ε lub η .

Lutowanie dyfuzyjne z udziałem cyny i złota ma zastosowanie zwłaszcza w przemyśle jubilerskim, ze względu na możliwość łączenia 18 karatowych elementów ze złota w niskiej temperaturze. Pozwala to uniknąć lutowania klasycznym lutowiem twardym w zakresie temperatur 700-820 °C. Tak wysokie temperatury mają niekorzystny wpływ na stabilność mechaniczną elementów ze złota. Jacobson i Sangha [Jac1996] stwierdzili, że użycie folii Sn o grubości 2-4 μm prowadzi do utworzenia jedynie fazy Au_5Sn po godzinie wygrzewania w 450 °C. Aby uzyskać podobny odcień koloru łączonych elementów ze złota i samej lutowiny konieczne jest dalsze wygrzewanie przez ok. 1 godzinę. Otrzymana wytrzymałość na ścinanie

połączeń >60 MPa była porównywalna z wytrzymałością 18 karatowego złota. Istotnym jest, że szybkość reakcji pomiędzy Au oraz Sn jest bardzo duża. Głębokość erozji złota przez roztopioną cynę jest wyższa od 50 µm po wygrzewaniu w 245 °C przez czas mniejszy niż 1 min [Jac1996].

Z drugiej strony Hou i Eagar [Hou1992] otrzymali połączenie typu Au/In-Sn/Cu stosując pastę Sn-In i lutowanie konwencjonalne w 180 °C. Dalsze ogrzewanie zostało przeprowadzone w 145 °C, czyli powyżej punktu eutektycznego układu In-Sn. W tym kontekście proces ten można traktować jako lutowanie dyfuzyjne. Zidentyfikowano trzy fazy międzymetaliczne. Dwie z nich są zasadniczo takie same, jak opisane w złączu Cu/In-Sn/Cu i zawierają: 58 % at. Cu, 22 % at. Sn, 20 % at. In oraz 45 % at. Cu, 26 % at. Sn, 29 % at. In. Trzecia faza jest bogata w ind i zawiera około 25 at.% złota, o temperaturze topnienia poniżej 130 °C. Ogranicza to potencjalne zastosowanie złączy Au/In-Sn/Cu, pomimo dobrej ich wytrzymałości na pełzanie.

Te same materiały lutownicze zostały zastosowane do łączenia miedzi, stosowanej często jako metalizacja, pomiędzy barierą dyfuzyjną (Ti, Cr, TiN), a płytkami krzemowymi będącymi przedmiotem spajania. Złącza Cu/Sn/Cu były ostatnio badane przez Badera i współautorów [Bad1995], Bartelsa i współautorów [Bar1994] oraz Jacobsona i Sanghę [Jac1996]. Podczas wygrzewania we względnie niskiej temperaturze 240 °C [Bad1995] stwierdzono niemal równoczesne tworzenie się faz η i ϵ , chociaż szybkość wzrostu fazy η jest bardzo duża w porównaniu do fazy ϵ . Faza η pojawia się w postaci półokrągłych pojedynczych kryształów. Istniejące głębokie bruzdy pomiędzy półkulami były interpretowane przez Badera, Gustę i Hiebera [Bad1995] jako dodatkowe ścieżki szybkiej dyfuzji dla miedzi i cyny. Po 8-10 minutach cała cyna ulega przekształceniu w fazy międzymetaliczne. Następnie faza η przechodzi w fazę ϵ zgodnie ze schematem:

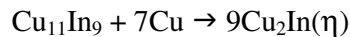
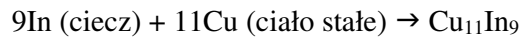


Otrzymana faza charakteryzuje się o wiele lepszymi właściwościami fizycznymi niż Cu_6Sn_5 . Jeśli warstwa cyny jest wystarczająco cienka, można uzyskać w lutowninie roztwór stały cyny w miedzi już po kilku minutach wygrzewania tuż poniżej 600 °C [Jac1996]. Przeprowadzone próby rozciągania ujawniły, że wytrzymałość lutowniny zawierającej obie fazy międzymetaliczne jest prawie dwa razy wyższa niż lutowniny z czystą cyną (18 MPa) [Bar1994].

Układ Cu-In badany był również stosunkowo niedawno [Som2000], [Som2003]. Zastosowanie transmisyjnego mikroskopu elektronowego z przystawką do analizy składu chemicznego pozwoliło na badanie mikrostruktury i składu faz międzymetalicznych utworzonych w lutowninie. Podczas wygrzewania w temperaturze 180 °C potwierdzono istnienie faz $\delta(\text{Cu}_7\text{In}_3)$ i $\eta(\text{Cu}_2\text{In})$ stosując technikę dyfrakcji elektronowej oraz badania na spektrometrze promieniowania X z dyspersją energii. Nie stwierdzono istnienia fazy $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, co interpretowano szybkim przekształceniem w dwie inne fazy międzymetaliczne. Jednakże po zastosowaniu folii indu o grubości 20 µm, zamiast napyłonej warstwy o grubości 1,5 µm, fazę $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ obserwowano nawet po 30 dniach wygrzewania w 180 °C.

Lutowanie dyfuzyjne w 290 °C prowadzi do powstania lutowniny zawierającej następujące fazy: $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, $\delta(\text{Cu}_7\text{In}_3)$ i $\eta(\text{Cu}_2\text{In})$. Dyfrakcje elektronowe ujawniły dodatkowo możliwość

tworzenia niskotemperaturowej fazy C o sieci ortorombowej stanowiącej nadstrukturę fazy η . Lutowanie dyfuzyjne w 430 °C prowadziło do utworzenia jedynie fazy $\delta(\text{Cu}_7\text{In}_3)$ w lutowinie. Dlatego kolejność procesów zachodzących w trakcie tworzenia złącza Cu/Cu za pomocą warstwy indu jest następująca:



Jakość otrzymanej lutowiny i wysoka temperatura topnienia fazy Cu_7In_3 (631 °C) potwierdza duże możliwości lutowania dyfuzyjnego w łączeniu układów elektronicznych.

Systematyczne badania złączy typu Ni/Sn/Ni po lutowaniu dyfuzyjnym zostały przeprowadzone przez Badera, Gusta i Hiebera [Bad1995]. Krótkie wygrzewanie w 240 °C pozwoliło na utworzenie tylko jednego związku międzymetalicznego Ni_3Sn_4 , ale posiadającego trzy różne morfologie. Po krótkim czasie wygrzewania dominują wiskersy, a następnie pojawiają się duże kryształy. Wystarczająco długi czas reakcji powoduje powstanie warstwy drobnoziarnistej na powierzchni niklu i gruboziarnistej strefy w środku lutowiny. Szybki wzrost, idiomorficzny kształt wiskersów i obecność dużych kryształów wskazują, że faza Ni_3Sn_4 tworzy się początkowo prawie wyłącznie w wyniku dyfuzji niklu w ciekłej cynie i krystalizacji z fazy ciekłej. Z upływem czasu reakcji wydajność transportu dyfuzyjnego przez ciekłą cynę zmniejsza się z powodu wzrostu gęstości wiskersów i dużych kryształów. Faza Ni_3Sn pojawia się równocześnie z fazą Ni_3Sn_2 w 300 °C. Z kolei brak fazy Ni_3Sn w lutowinie powoduje, że pojawiają się liczne pęknięcia.

Jak wykazały badania przeprowadzone przez Khanę, Dalke i Gusta [Kha1999] obecność wyłącznie fazy Ni_3Sn w lutowinie powoduje, że wytrzymałość na rozciąganie wyznaczona po 300 cyklach wygrzewania w zakresie temperatur 25 - 500 °C wynosi ok. 60 MPa. W przypadku, gdy w lutowinie obecne były dwie fazy międzymetaliczne (Ni_3Sn , Ni_3Sn_2) wartość ta wynosiła 25 MPa. Wartości współczynników rozszerzalności cieplnej utworzonych faz międzymetalicznych w lutowinie mieszczą się pomiędzy współczynnikami niklu i cyny, więc lutowina zachowuje się jak materiał gradientowy wykazując tylko niewielkie naprężenia z powodu różnic we współczynnikach rozszerzalności cieplnej.

Układ Ni-Sn był także przedmiotem badań Gura i Bamberga [Gur1998]. Wykorzystali oni wielowarstwowe struktury Ni/Sn umieszczone w proszku Ni. Jak wykazały obserwacje na skaningowym mikroskopie elektronowym oraz rentgenowska analiza fazowa, krystalizacja izotermiczna w temperaturze 500 °C prowadzi do powstania jedynie fazy Ni_3Sn_4 . Fazy Ni_3Sn_2 oraz Ni_3Sn pojawiają się po zakończeniu etapu krystalizacji izotermicznej. Jednakże dyfrakcje elektronowe wskazały dodatkowo na istnienie refleksów od fazy Ni_3Sn nawet, kiedy w złączu wciąż jest pewna część cyny jako pozostałość z procesu krystalizacji izotermicznej. Wynika to ze znacznie mniejszej skali obserwacji oferowanej przez transmisyjną mikroskopię elektronową. Morfologia fazy Ni_3Sn_4 była bardzo podobna do fazy $\eta(\text{Cu}_6\text{Sn}_5)$ w złączach Cu/Sn/Cu badanych przez Gusta [Bar1994], [Bad1995]. Duże półsferyczne ziarna połączone były granicami o charakterystycznych rowkach trawiennych usytuowanych w kierunku równoległym do

kierunku wzrostu. Rowki te stanowią podstawowe źródło Sn w początkowym okresie (0.5-10 min) izotermicznego krzepnięcia, a wzrost fazy Ni_3Sn_4 jest kontrolowany dyfuzją Ni w cieczy i następującą po tym reakcją na granicy Ni_3Sn_4 /ciecz. Szybki wzrost dużych kryształów fazy Ni_3Sn_4 może być dodatkowo wspomagany przez dyfuzję na granicach ziaren.

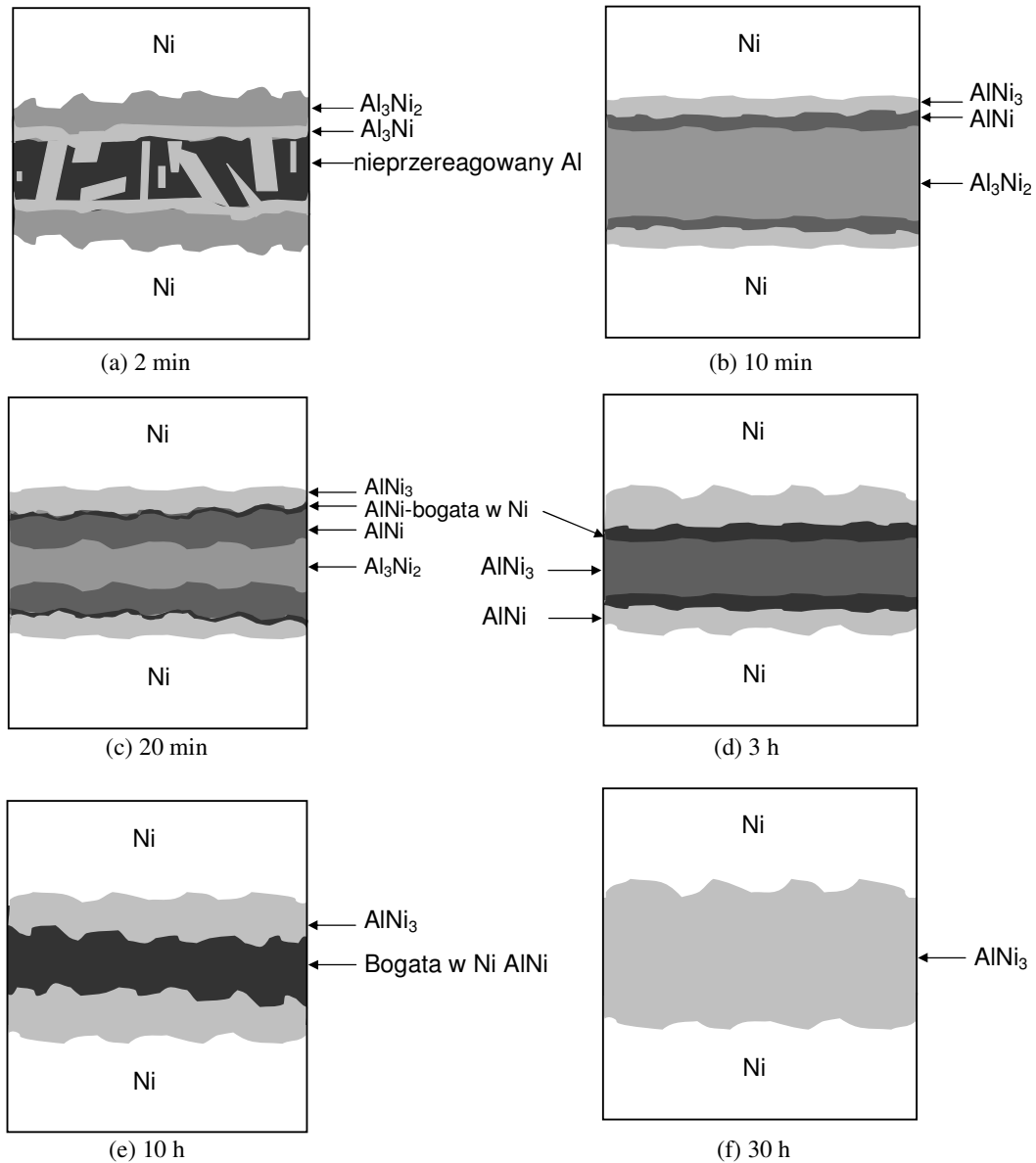
Drugą obserwowaną morfologią fazy Ni_3Sn_4 są drobne ziarna tworzące zwartą warstwę, która rośnie w kierunku substratów Ni. Wzrost na granicy Ni/ Ni_3Sn_4 był o wiele wolniejszy od opisanego wcześniej na granicy Ni_3Sn_4 /ciecz. Warstwa drobnych ziaren jest wynikiem dużych różnic we właściwościach fizycznych pomiędzy Ni_3Sn_4 , a wyjściowymi materiałami (Ni, Sn). Stanowi ona odpowiednik płaszczyzny Kirkendala w eksperymentach nad dyfuzją w stanie stałym i jest nazywana strukturalną strefą przejściową (ang. *microstructural transition zone*).

Istnieje tylko jeden przykład w literaturze, w którym materiałem lutowniczym był pierwiastek charakteryzujący się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia. Zastosowanie aluminium do spajania elementów wykonanych z niklu przenosi zakres temperatur lutowania dyfuzyjnego do obszaru właściwego wykorzystaniu lutowi twardych w procesie lutowania konwencjonalnego. Niemniej jednak, z punktu widzenia przyjętej terminologii jest to nadal lutowanie dyfuzyjne niskotemperaturowe, bo nie prowadzi do otrzymania w spoinie roztworu stałego aluminium w niklu (Ni). Złącza Ni/Al/Ni utworzone zostały w wyniku krystalizacji izotermicznej i wzajemnej dyfuzji niklu i aluminium w próbkach wygrzewanych w temperaturze 720 °C [Lop2002], [Lop2003]. Zastosowanie skaningowego mikroskopu elektronowego z przystawką do analizy składu chemicznego pozwoliły na szczegółowy opis procesu spajania. Tworzenie się lutownicy rozpoczyna reakcja ciekłego Al ze stałym Ni, w wyniku której powstaje faza Al_3Ni (Rys. 4a). Reakcja jest bardzo szybka, dlatego już po 2 minutach wygrzewania stwierdzono istnienie fazy Al_3Ni_2 , pomimo iż część ciekłego Al nie została jeszcze wykorzystana. Dalsze wygrzewanie spowodowało powstanie dwóch rodzajów fazy NiAl: stechiometrycznej i bogatej w nikiel (60% at. Ni) (Rys. 4c). Proces spajania kończy się po 30 godzinach wygrzewania, a w lutowninie występuje jedynie faza AlNi_3 . Rysunek 4 pokazuje schemat zmian zachodzących w spoinie w miarę postępu reakcji.

Kolejność pojawiających się faz jest następująca:

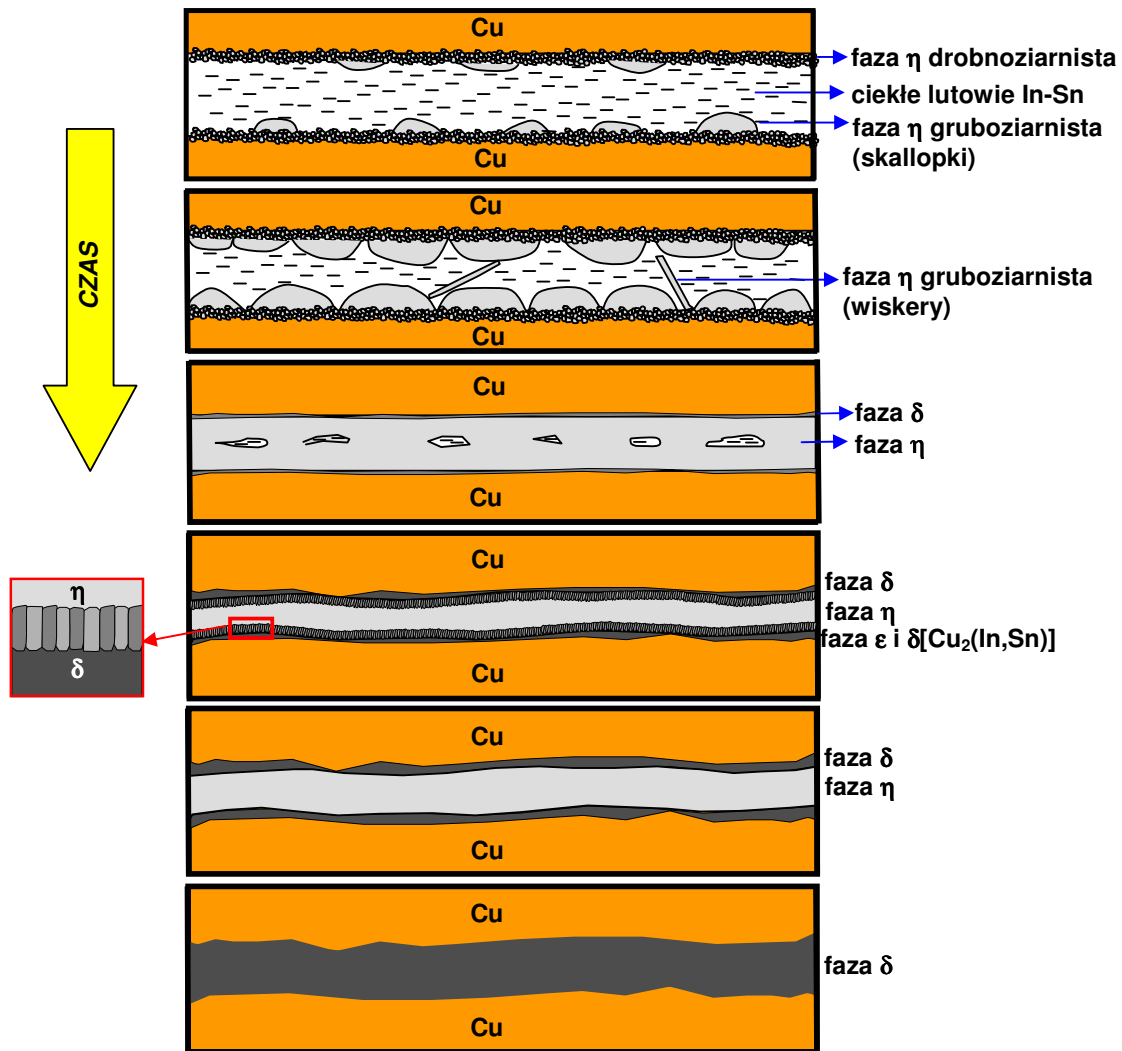
ciekły Al $\rightarrow$ Al_3Ni $\rightarrow$ Al_3Ni_2 $\rightarrow$ AlNi (stechiometryczna) $\rightarrow$ AlNi (Ni-60 at.%) $\rightarrow$ AlNi_3

W stanach pośrednich mogą równocześnie występować nawet cztery fazy (Rys. 4c i d). Jakość otrzymanego złącza i wysoki punkt topnienia fazy AlNi_3 (1360 °C) ponownie wskazują na duże możliwości zastosowania lutowania dyfuzyjnego w spajaniu elementów grzewczych oraz styków elektrycznych, zwłaszcza w urządzeniach gospodarstwa domowego.



Rys. 4. Schemat ilustrujący kolejność pojawiających się faz międzymetalicznych w złączu Ni/Al/Ni.

Pierwszym przykładem odnoszącym się do zastosowania stopu dwuskładnikowego jako materiału lutowniczego jest spoina Cu/In-48 at.%Sn/Cu. Ostatnio stop eutektyczny In-48 at.% Sn został zastosowany do wykonania trwałego złącza typu Cu/Cu [Som2002]. Zbadano proces reakcji w zakresie temperatur 180-400 °C. Obserwacje mikroskopowe ujawniły obecność jednej lub dwóch warstw faz międzymetalicznych w lutowninie: fazy η poniżej 200 °C i warstw faz η i ξ powyżej 200 °C. Poniżej 200 °C faza η wykazywała dwie różne morfologie: gruboziarnistą na powierzchni η /ciekły stop In-48 at.% Sn i drobnoziarnistą na powierzchni Cu/ η . Przeprowadzone próby wytrzymałości na rozciąganie i ścinanie złączy wykazały znacznie lepsze właściwości w przypadku występowania w nich fazy ξ niż fazy η , która jest stosunkowo krucha [Som2002a]. Najlepszą wytrzymałość na ścinanie złączy, około 155 MPa stwierdzono, gdy faza η przekształciła się w fazę ξ w wyniku procesu dyfuzji w stanie stałym.



Rys. 5. Schemat przedstawiający ewolucję w czasie mikrostruktury złącza dyfuzyjnego Cu/Cu z lutowiem In-Sn. Morfologię fazy ϵ i $\delta[\text{Cu}_2(\text{In},\text{Sn})]$, w postaci na przemian ułożonych jasnych i ciemnych prążków, przedstawiono w zawyżonej skali z uwagi na czytelność rysunku.

Stwierdzono, że w spoinie Cu/In-48Sn/Cu wytworzonej w procesie lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego występują dwie fazy międzymetaliczne (patrz schemat na Rys. 5). Pierwsza, $\eta[\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5]$ obserwowana była w zakresie temperatur 180-220 °C, a jej tworzenie i wzrost zachodziło przy znaczącym udziale fazy ciekłej. Niestabilność termodynamiczna granicy międzyfazowej η /nieprzereagowane lutowie skutkowało w jej charakterystycznej, nieregularnej morfologii złożonej z tzw. skallopków. Posiadały one dwojaką morfologię: drobno- i gruboziarnistą, która uwidaczniała się zwłaszcza w miarę zamykania rozdzielających je „korytarzy cieczy”, stanowiących ścieżki przyspieszonej dyfuzji w fazie ciekłej. Wtedy dyfuzja po granicach drobnych ziaren i dyfuzja w objętości skallopków determinowały szybkość wzrostu fazy η . Tworząca się faza η nie jest fazą trójskładnikową. Następuje tylko

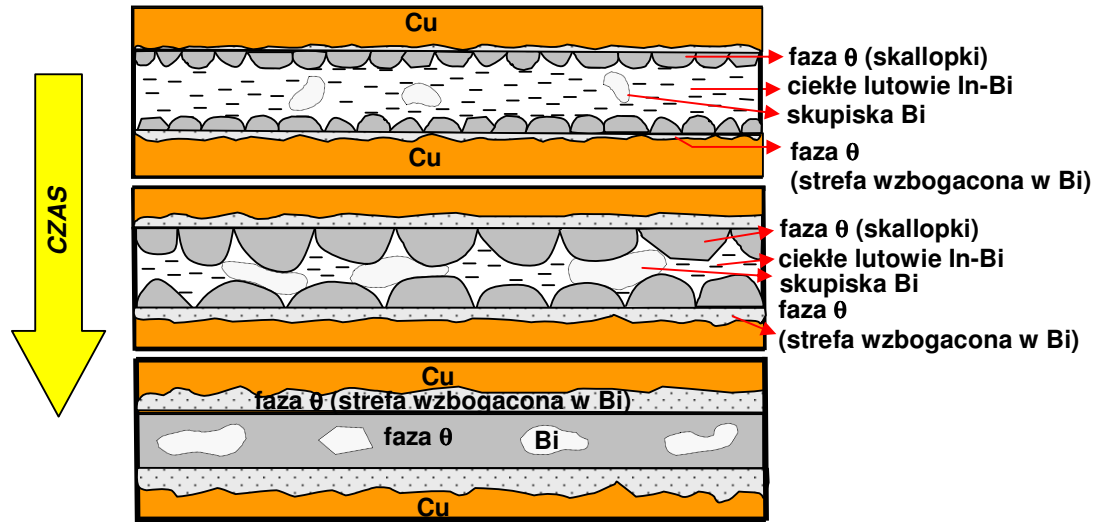
wymiana atomów cyny na atomy indu, przy czym w centralnej części spoiny jej skład chemiczny jest zbliżony do fazy η [Cu₂In], natomiast w pobliżu substratu miedziowego odpowiada Cu₆Sn₅.

Druga faza międzymetaliczna obserwowana w złączu Cu/In-48Sn/Cu to δ [Cu₄₁(Sn,In)₁₁]. Pojawiała się po odpowiednio długim czasie wygrzewania na granicy międzyfazowej η /Cu. Część atomów cyny została w niej zastąpiona atomami indu. Ta modyfikacja spowodowała zmianę zakresu stabilności tej fazy z 348-586 °C do 200-586 °C. Podwyższenie temperatury produkcji złączy do 300-350 °C skutkowało w konkurencyjnym wzroście faz międzymetalicznych η i δ . Wzrost fazy δ kontrolowała reakcja na granicy faz. W rezultacie granica międzyfazowa δ / η miała płaski lub lekko pofalowany kształt i nie obserwowano w niej wiskersów. Obserwacje na transmisyjnym mikroskopie elektronowym, jak i wykreślenie ścieżki dyfuzji wykazały, że w obszarze spoin przejściowo współistniały dwie kolejne fazy międzymetaliczne δ oraz ϵ [Cu₃(Sn,In)]. Miały one postać na przemian ułożonych pasm z wyraźnie zaznaczonymi granicami międzyfazowymi, przy czym w końcowym etapie lutowania dyfuzyjnego występowała jedynie faza δ [Cu₄₁(Sn,In)₁₁].

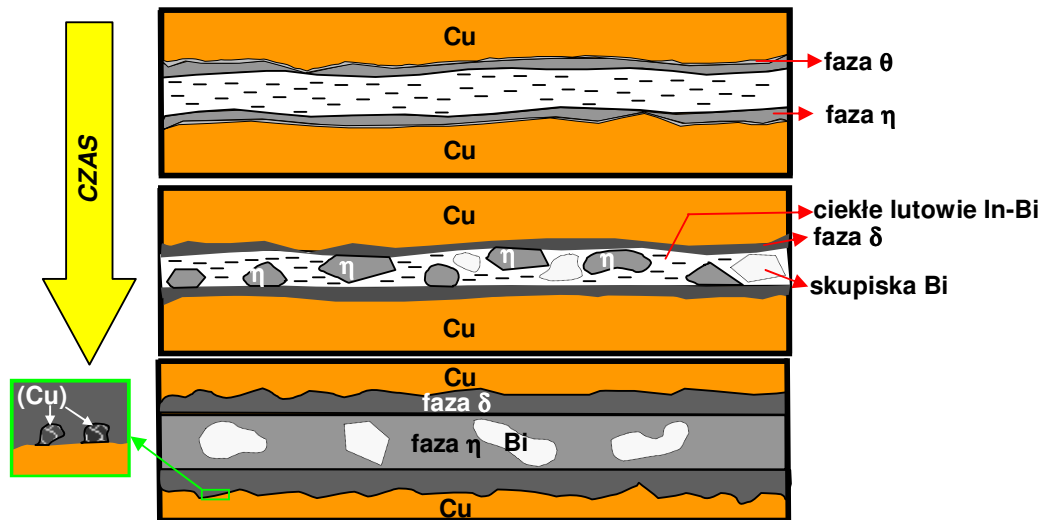
Przedstawione wyniki nie potwierdzają obserwacji Sommadossi i współautorzy [Som2002], którzy stwierdzili istnienie fazy ζ [Cu₁₀(Sn,In)₃] w całym zakresie badanych temperatur (493 K-673 K). Identyfikacji tej fazy dokonali na podstawie przekroju diagramu równowagi fazowej obliczonym dla 400 °C, który to diagram został znacznie zmodyfikowany i uaktualniony w pracy Liu [Liu2001]. Po naniesieniu otrzymanych przez nich danych eksperymentalnych na prezentowany w pracy, uaktualniony diagram równowagi fazowej, otrzymano zamiast fazy ζ fazę δ .

Przeprowadzone testy na ścinanie wykazały, że najlepszą wytrzymałość wykazała spoina zawierająca wyłącznie fazę δ , a propagacja pęknięcia podczas testu przebiegała na granicy drobno- i gruboziarnistej struktury. Test na ścinanie przeprowadzony w podwyższonych temperaturach nie spowodował obniżenia wytrzymałości, a zniszczenie próbek następowało poza obszarem spoiny.

Kolejnym lutowiem dwuskładnikowym, jaki udało się zastosować do połączenia substratów miedziowych był stop eutektyczny In-22 at.%Bi. Spoina Cu/In-22Bi/Cu została wytworzona już w bardzo niskiej temperaturze 85 °C. Pierwszą fazą międzymetaliczną była θ [Cu₁₁In₉], która występowała w dwóch odmianach (Rys. 5). Pierwszej- zwartej warstwy wzbogaconej w bizmut (do 6 % at.) w kontakcie z substratem miedziowym i drugiej w postaci skallopków. Badania kinetyki wzrostu tej fazy w zakresie temperatur 85-150 °C pokazały, że zasadniczą rolę w transporcie masy odgrywa dyfuzja objętościowa. Natomiast korytarze cieczy pomiędzy poszczególnymi skallopkami nabierają znaczenia w temperaturze 150 °C.



Rys. 6. Schemat ewolucji w czasie mikrostruktury złącza Cu/In-22Bi/Cu w zakresie niższych temperatur (85-200 °C).



Rys. 7. Schemat ewolucji w czasie mikrostruktury złącza Cu/In-22Bi/Cu w zakresie wyższych temperatur (300-350 °C).

Faza θ wzbogacona w bizmut transformowała się do fazy η [Cu_2In], a w wyższych temperaturach 300-325 °C η wzrastała w postaci ciągłej warstwy na granicy międzyfazowej Cu/lutowie In-Bi. Natomiast w temperaturze 350 °C i wyższych ma formę wysp i półwyspów otoczonych nieprzereagowanym lutowiem.

Trzecią fazą międzymetaliczną była δ [Cu_7In_3] występująca wspólnie z fazą η w temperaturze 350 °C i wyższych (Rys. 6). Dodatkowo na granicy międzyfazowej δ oraz miedzi tworzył się roztwór stały indu i bizmutu w miedzi. Wszystkie trzy fazy międzymetaliczne to fazy

dwuskładnikowe z układu Cu-In, a bizmut zasadniczo istniał w postaci oddzielnych skupisk wewnątrz fazy θ lub η .

Przeprowadzone testy na ścinanie wykazały, że współistnienie faz θ i η skutkuje w najlepszej wytrzymałości spoin, lepszej niż dla złączy Cu/In-48Sn/Cu, a zniszczenie próbki następuje na granicy międzyfazowej dwóch odmian fazy θ . W podwyższonych temperaturach wytrzymałość na ścinanie dla złączy z fazami η i δ była najlepsza, a zerwanie następowało poza obszarem spoiny.

Innym kierunkiem poszukiwań skuteczności lutowania dyfuzyjnego były prace Studnitzky i Schmid-Fetzer [Stu2002], [Stu2002a], [Stu2003] dokonali systematycznych badań nad układami M/In lub Sn, w których M oznaczał metal wysokotopliwy (Pt, Pd, Mn, Zr, Nb, Ta, Mo). Badania wykazały, że najbardziej obiecującymi dla lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego są układy Pt-In lub Pd-In. W układzie Pd-In po przeprowadzeniu wygrzewania w zakresie temperatur 200-400 °C stwierdzono następującą sekwencję pojawiania się faz międzymetalicznych: $\text{Pd}_3\text{In}_7 \rightarrow \text{Pd}_2\text{In}_3 \rightarrow \text{PdIn}$ po czasie krótszym niż 30 min. Dominującą fazą było Pd_3In_7 , a związek PdIn tworzył się po wygrzewaniu powyżej 300 °C. Obserwacje te stały się podstawą do przedstawienia przez Studnitzkego i Schmida-Fetzera [Stu2003] poprawionej wersji wykresu fazowego Pd-In.

Powstające lutowiny Pd-In oraz Pt-In wykazują stosunkowo wysokie temperatury topnienia, powyżej 650 °C do 700 °C, które mogą być jeszcze wyższe, jeśli w lutowinie uda się uzyskać (po długotrwałym wygrzewaniu) fazy międzymetaliczne zawierające mniejszą ilość In. Jednakże przeprowadzone badania wytrzymałości na ścinanie nie dały jednoznacznej informacji na temat stabilności mechanicznej złączy z uwagi na duży rozrzut otrzymanych wyników.

3 Wnioski

W pracy scharakteryzowano proces lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego oraz omówiono kryteria doboru materiałów wykorzystywanych w tym procesie. Lutowanie dyfuzyjne stanowi atrakcyjną alternatywę w stosunku do innych technik spajania ze względu na stosunkowo niskie temperatury wytwarzania złączy i wysokie temperatury ich eksploatacji, doskonałe wypełnienie łącza przy niewielkich rozmiarach lutowiny oraz brak szkodliwego wpływu na środowisko. Układy zastosowane dotychczas w procesie lutowania dyfuzyjnego niskotemperaturowego to przede wszystkim: Ag-Sn, Ag-In, Au-In, Au-Sn, Cu-In, Cu-Sn, Cu-In-Sn, Ni-Sn, Ni-Al., a z grupy potrójnych Cu-In-Sn i Cu-In-Bi. Mogą one znaleźć szerokie

zastosowanie głównie w elektronice i elektrotechnice; między innymi w układach scalonych, układach metal-ceramika, komponentach stosowanych w reaktorach nuklearnych, w łączeniu elementów oraz płyt grzewczych w kuchenkach elektrycznych, w łączeniu detali elektronicznych (oporniki lub tranzystory), w których duże rozpraszanie ciepła uniemożliwia stosowanie lutowania konwencjonalnego.

Literatura

- [**Bad1995**] Bader S., Gust W., Hieber H.: *Rapid formation of intermetallic compound by interdiffusion in the Cu-Sn and Ni-Sn systems*, Acta Metall. Mater. 43, (1995) 329-337.
- [**Bar1994**] Bartels F., Morris J.W., Jr, Dalke G., Gust W.: *Intermetallic phase formation of thin solid-liquid diffusion couples*, J. Electronic Mater. 23, (1994) 787-790.
- [**Ber1962**] Bernstein L., Bartholomew H.: *Application of solid-liquid interdiffusion (SLID) bonding in integrated circuit fabrication*, Trans. AIME 236, (1966) 405-412.
- [**Ber1966**] Bernstein L.: *Semiconductor joining by the solid-liquid-interdiffusion (SLID) process*, J. Electrochem. Soc. 113, (1966) 1282-1288.
- [**Cla1963**] Clark J.B.: *Conventions for plotting the diffusion paths in multiphase ternary diffusion couples on the isothermal section of a ternary phase diagram*, Trans. Metal. Soc. AIME 227, (1963) 1250-1251.
- [**Cel1568**] Cellini B.: *Due Trattati, uno intorno alle otto principali arti del l'oreficiera L'altro in material dell'arte scultura*, Florence, 1568.
- [**Fre1994**] Frear D.R., Burchett S.N., Morgan H.S.: *The mechanics of solder alloy interconnects*, Kluwer Academic 1994.
- [**Gur1998**] Gur D., Bamberg B.: *Reactive isothermal solidification in the Ni-Sn system*, Acta Mater. 46, (1998) 4917-4923.
- [**Hou1992**] Hou M.M., Eagar T.W.: *Low temperature transient liquid phase (LTTLP) bonding for Au/Cu and Cu/Cu interconnections*, J. Electronic Packaging 114, (1992) 443-447.
- [**Hum1993**] Humpsten G., Jacobson D. M.: *Principles of soldering and brazing*, ASM International, Materials Park, OH 1993.
- [**Jac1992**] Jacobson D.M., Humpston G.: *Diffusion soldering*, Sold. Surf. Mount Technol. 10, (1992) 27-32.
- [**Jac1996**] Jacobson D.M., Sangha S.P.S.: *Novel applications of diffusion soldering*, Sold. Surf. Mount Technol. 23, (1996) 12-15.
- [**Kha1999**] Khanna P.K., Dalke G., Gust W.: *Morphology and long term stability of Ni/Ni interconnections based on diffusion soldering*, Z. Metallkd. 90, (1999) 722-726.
- [**Kir1997**] Kirihaara S., Tomota Y., Tsujimoto T.: *Fabrication of Ti/Ti₅Si₃ functionally graded material by eutectic bonding method*, Mater. Trans. JIM 39, (1997) 650-652.
- [**Kiz1999**] Kizilyalli M., Corish J., Metselaar R.: *Definitions of terms for diffusion in the solid*

state, Pure Appl. Chem. 71, (1999) 1307-1325.

[Kwo2000] Kwon Y.S., Kim J.S., Moon J.S., Suk M.J.: *Transient liquid phase bonding process using liquid phase sintered alloy as an interlayer material*, J. Mater. Sci. 35, (2000) 1917-1924.

[Liu2001] Liu X.J., Liu H.S., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Itabashi S., Kameda K., Yamaguchi K.: *Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-Sn system*, J. Electronic Mater. 30, (2001) 1093-1103.

[Lop2002] Lopez G.A., Sommadossi S., Gust W., Mittemeijer E.J., Zięba P.: *Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections*, Interface Sci. 10, (2002) 13-20.

[Lop2003] Lopez G., Zięba P., Sommadossi S., Gust W., Mittemeijer E.J.: *Kinetic behaviour of diffusion-soldered Ni/Al/Ni interconnections*, Mater. Chem. Phys. 78, (2003) 459-463.

[Mac1992] MacDonald W. D., Eagar T. W.: *Transient liquid phase bonding*, Annu. Rev. Mater. Sci. 22, (1992) 23-46.

[Mac1992a] MacDonald W.D., Eagar T.W.: *Transient liquid phase bonding*, w: The metal science of joining (eds. M.J. Cieslak, J.H. Perepezko, S. Kang, M.E. Glicksman), The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA 1992, 93-100.

[Mac1993] MacKay C.A.: *Amalgams for improved electronics interconnection*, IEEE Micro 4, (1993), 46-58.

[Owc1962] Owczarski W. A.: *Eutectic brazing of zircalloy 2 to type 304 stainless steel*, Welding Journal 42, (1962) 78-83.

[Lyn1959] Lynch J. F., Freinstein L., Huggins R. A.: *Brazing by the diffusion controlled formation of a liquid intermediate phase*, Welding Journal 38, (1959) 85-89.

[San1993] Sangha S.P., Humpston G.: *Shear strength of diffusion soldered joints*, GEC J. Research 10, (1993) 174-178.

[Sch1995] Schmid-Fetzer R.: *Fundamentals of bonding by isothermal solidification for high temperature semiconductor applications*, w: Design fundamentals of high temperature composites, intermetallics, and metal-ceramics systems (eds. R. Y. Lin, A. Chang, R. G. Reddy, C. T. Liu), The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA 1995, 75-98.

[Shi1999] Shirzadi A.A., Wallach E.R.: *Analytical modeling of transient liquid phase (TLP) diffusion bonding when a temperature gradient is imposed*, Acta Mater. 47, (1999) 3551-3560.

[Smi1981] Smith C. S.: *A search for a structure*, Cambridge, The MIT Press., MA 1981, 92-94.

[Som2000] Sommadossi S., Khanna P.K., Bhatnagar S.K., Lityńska L., Zięba P., Gust W., Mittemeijer E.J.: *Development of Cu/Cu joints using an In interlayer*, Proc. EUROMAT 99, Vol. 4 (eds. B. Jouffrey, J. Svejcar), Wiley-VCH 2000, Weinheim, 214-218.

[Som2002] Sommadossi S., Gust W.: Mittemeijer E.J.: *Characterization of the reaction process in diffusion-soldered Cu/In-48at.% Sn/Cu joints*, Mater. Chem. Phys. 77, (2002) 924-929.

[Som2002a] Sommadossi S., Huci J., Khanna P.K., Gust W., Mittemeijer E.J.: *Mechanical properties of Cu/In-48Sn/Cu diffusion-soldered joints*, Z. Metallkd. 93, (2002) 496-501.

- [**Som2003**] Sommadossi S., Lityńska L., Zięba P., Gust W., Mittemeijer E.J.: *Transmission electron microscopy investigation of the microstructure and chemistry of Si/Cu/In/Cu/Si interconnections*, Mater. Chem. Phys. 81, (2003) 566-568.
- [**Stu2002**] Studnitzky T., Schmid-Fetzer R.: *Phase formation and reaction kinetics in M-Sn systems (M=Zr, Hf, Nb, Ta, Mo)*, Z. Metallkd. 93, (2002) 894-903.
- [**Stu2002a**] Studnitzky T., Schmid-Fetzer R.: *Phase formation and reaction kinetics in M-In systems (M=Pt, Pd, Mn)*, Z. Metallkd. 93, (2002) 885-893.
- [**Stu2003**] Studnitzky T., Schmid-Fetzer R.: *Phase formation and diffusion soldering in Pt/In, Pd/In and Zr/Sn thin film systems*, J. Electronic Mater. 32, (2003) 70-80.
- [**Wan2000**] Wang T.B., Shen Z.Z., Ye R.Q., Xie X.M., Stubhan F., Freytag J.: *Die bonding with Au/In isothermal solidification technique*, J. Electronic Mater. 29, (2000) 443-447.
- [**Woj2007**] Wojewoda J.: *Praca doktorska*, IMIM PAN, Kraków 2007.
- [**Zho1995**] Zhou Y., Gale W.F., North T.H.: *Modelling of transient liquid phase bonding*, Inter. Mater. Rev. 40, (1995) 181-196.
- [**Zię2003**] Zięba P., Wojewoda J.: *Application of diffusion soldering in lead-free interconnection technology*, w: Recent research developments in materials science 4, Research Singpost, Kerala 2003, 261-282.