

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto

Johannes Hurtig

Seosaineiden ja epäpuhtauksien vaikutus kuparin ja tinan välisiin reaktioihin

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa _____.____._____

Työn valvoja _____

Jorma Kivilahti

Professori

Työn ohjaaja _____

Vesa Vuorinen

Diplomi-insinööri

Tekijä: Johannes Hurtig

Työn nimi: Seosaineiden ja epäpuhtauksien vaikutus kuparin ja tinan välisiin reaktioihin

Päivämäärä: 8.6.2006

Sivumäärä: 60

Osasto: Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto

Professori: S-113 Elektroniikan valmistustekniikka

Työn valvoja: Professori Jorma Kivilahti

Työn ohjaaja: Diplomi-insinööri Vesa Vuorinen

Tässä työssä tutkittiin eräiden elektroniikkakokoonpanoissa yleisesti esiintyvien metallien vaikutusta juoteliitoksen peruselementtien, kuparin ja tinan välisiin reaktioihin. Näitä metalleja olivat nikkeli, kulta, hopea, rauta ja sinkki. Tavoitteena oli selvittää näiden seosaineiden vaikutukset yhdistekerrosten kasvuun sekä rajapinnassa esiintyvien huokosten muodostumiseen.

Työssä käytiin läpi elektroniikan kokoonpanoprosessia, juoteliitokselle tyypillisiä kuormitustilanteita ja käytettyjä luotettavuustestejä kirjallisuuteen ja tieteellisiin julkaisuihin perustuen. Myös diffuusioilmion perusteita sekä Kirkendallin efektiä tarkasteltiin mahdollisena huokosten aiheuttajana. Lisäksi tarkasteltiin aiemmissa tutkimuksissa havaittuja seosaineiden vaikutuksia juoteliitoksen luotettavuuteen ja mikro-rakenteeseen.

Yhdisteiden kasvun ja huokosten esiintymisen tutkimiseksi kuparia ja tinaa seostettiin edellä mainituilla metalleilla ja näistä seoksista valmistettiin erilaisia juote-substraatti -kombinaatioita. Juottamisen jälkeen näitä pareja hehkutettiin vielä kiinteässä tilassa 125-150°C:n lämpötilassa 0-2560 tuntia. Pareista tehtyjä poikkileikkausnäytteitä tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla.

Nikkelillä oli seosaineista voimakkain vaikutus rajapintareaktioihin. Jo 0,1 atomiprosentin nikkeliolosuus kuparissa riitti ohentamaan Cu_3Sn -kerrosta. Seoksilla Cu1Ni ja Cu2,5Ni havaittiin puolestaan huokosia yhdistekerrosten ja kuparin rajapinnassa. Suurimmat, viiden ja kymmenen prosentin nikkeliolosuudet aiheuttivat Cu_6Sn_5 -kerroksen äärimmäisen nopean kasvun, mutta syrjäyttivät kokonaan Cu_3Sn -kerroksen. Nikkelin liukeneminen Cu_6Sn_5 -kerrokseen Cu5Ni - ja Cu10Ni -seosten tapauksessa teki siitä mikro-rakenteeltaan hyvin epäyhtenäisen. Muiden seosaineiden vaikutukset yhdisteiden paksuuskasvuun olivat puolestaan lieviä eikä huokosia esiintynyt millään muulla kuin nikkeliä sisältävillä seoksilla.

Työn tärkeimmät johtopäätökset liittyvät nikkelipitoisuuden vaikutuksiin liitosrajapinnan yhdisteisiin ja rakenteeseen. Näiden tulosten pohjalta on myös mahdollista suunnitella tarkentavia jatkotutkimuksia esimerkiksi ilmiöiden esiintymiselle kriittisten nikkelipitoisuuksien määrittämiseksi.

Avainsanat: kupari, tina, juoteliitos, metallienväliset yhdisteet, luotettavuus

Author: Johannes Hurtig

Name of the Thesis: Effect of impurities and the alloying elements on the reactions between copper and tin

Date: 08.06.2006

Number of pages: 60

Department: Department of Electrical and Communications Engineering

Professorship: S-113 Electronics Production Technology

Supervisor: Professor Jorma Kivilahti

Instructor: Master of Science Vesa Vuorinen

Effects of some alloying elements and impurities on the reactions between copper and tin were studied in this thesis. These metals were nickel, gold, silver, iron and zinc. The aim of this work is mainly to find out the effects of these elements on the thickness growth and void formation in the Cu-Sn interface.

The microelectronics assembly process, typical loading conditions and the most used reliability tests methods were considered based on literature and scientific articles. Also the basics of the diffusion phenomena and especially the Kirkendall effect were reviewed as the possible cause of voiding. In addition to this, the effects of the alloying elements on reliability and microstructure were investigated.

Copper and tin were alloyed with the metals and then the solder-substrate couples were prepared. These couples were soldered and then annealed at 125-150°C for 0-2560 hours. The cross-section samples were prepared and their examination was done by scanning electron microscope.

Nickel had the largest effect on the interfacial reactions. Already the 0.1 at-% nickel content in substrate copper decreased the thickness of the Cu₃Sn layer. Voids were detected at the interface with Cu1Ni and Cu2.5Ni alloys. The largest nickel contents, 5 and 10 at-%, caused the extremely large growth of Cu₆Sn₅ layer and displaced the Cu₃Sn layer. The dissolution of nickel in Cu₆Sn₅ compound caused the clear non-uniformity on its microstructure. The other metals had no significant effects on thickness growth and no voids were detected with these metals.

The most important conclusions of this thesis are related to effects of nickel contents on the interfacial structure and reactions. These results provide also the guidelines for further studies. The determination of critical nickel contents could be one topic of further considerations.

Keywords: copper, tin, solder joint, intermetallic compounds, reliability

Alkusanat

Tämä työ on tehty Teknillisen korkeakoulun Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osaston Elektroniikan valmistustekniikan laboratoriossa osana elektroniikan koon pienenemisestä aiheutuvia ilmiöitä ja luotettavuusvaikutuksia tarkastelevaa IMR-projektia ("Impact of Miniaturization on Manufacturing and Reliability of Electronics"). Projekti toteutettiin yhdessä Tekesin ja teollisuusyritysten kanssa.

Kiitän työn valvojaa professori Jorma Kivilahtea hänen osoittamastaan mielenkiintoisesta aiheesta sekä kannustavasta suhtautumisestaan työni tekemiseen.

Haluan kiittää ohjaajaani Vesa Vuorista hänen avustaan ja lukuisista neuvoistaan työni eri vaiheissa. Olen saanut myös TkT Tomi Laurilalta vastauksia useisiin työhöni liittyviin kysymyksiin ja kiitän häntä niistä. Heidän molempien syvä asiantuntemuksena sekä kiinnostuksena työni aihepiiriä kohtaan on ollut suureksi avuksi työni tekemisessä.

TkT Erkki Heikinheimoa Teknillisen korkeakoulun Metallurgian laboratoriosta kiitän hänen suuresta avustaan näytteiden analysoinnissa sekä seosten valmistuksessa.

Pirjo Kontio ja Ari Kuisma ovat olleet jatkuvana tukena monissa työhön liittyvissä käytännön kysymyksissä ja siitä heille suuri kiitos. Myös muuta Elektroniikan valmistustekniikan laboratorion henkilökuntaa haluan kiittää heidän avustaan ja mukavan työskentelyilmapiirin luomisesta.

Haluan kiittää myös äitiäni Pirkkoa ja isääni Heikkiä heidän tuestaan ja kannustamisestaan opiskeluun ja koulunkäyntiin lapsuuteni ja nuoruuteni aikana. Myös appivanhempani Sinikka ja Pauli sekä monet muut läheiset ja ystävät saavat lämpimät kiitokseni heidän antamastaan suuresta tuesta. Erityinen kiitos kuuluu vaimolleni Marjolle sekä pienille pojilleni Johanille ja Jooalle heidän kärsivällisyydestään ja rakkaudestaan minua kohtaan opintojeni aikana.

Espoossa 8. kesäkuuta 2006

Johannes Hurtig

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
2	Juoteliitoksen luotettavuus	2
	2.1 Elektroniikan kokoonpanoprosessi	2
	2.2 Kulutuselektroniikan luotettavuushaasteita	4
	2.3 Elektroniikkakokoonpanojen luotettavuustestaus.....	4
	2.3.1 Yleistä kiihdytetystä testauksesta.....	4
	2.3.2 Pudotustestaus	5
	2.3.3 Vaurion syntyminen mekaanisessa shokkikuormituksessa.....	6
	2.4 Kirkendallin efektin vaikutus pudotustestiluotettavuuteen.....	7
3	Juoteliitoksen syntyminen	9
	3.1 Kuparin ja sulan tinan välinen reaktio	9
	3.2 Yhdistekerrosten kasvu kiinteässä tilassa	11
	3.3 Seosaineiden vaikutus	13
	3.3.1 Nikkelin vaikutus	13
	3.3.2 Muiden seosaineiden vaikutuksia.....	17
4	Diffuusioilmiön perusteita.....	23
	4.1 Atomin liike kiinteässä aineessa	23
	4.1.1 Fickin lait.....	23
	4.1.2 Boltzmann-Matano-analyysi	25
	4.1.3 Diffuusiomekanismit.....	27
	4.2 Kirkendallin efekti.....	28
	4.2.1 Smigelkasin ja Kirkendallin koejärjestely.....	29
	4.2.2 Kirkendallin efekti tinan ja kuparin rajapinnassa.....	31
5	Työn tarkoitus.....	32

6	Kokeellinen osa	33
6.1	Kuparin seostus	33
6.1.1	Materiaalit	33
6.1.2	Juottaminen ja kiinteän tilan hehkus	34
6.2	Tinan seostus	36
6.2.1	Materiaalit	36
6.2.2	Juottaminen ja kiinteän tilan hehkus	37
6.3	Yhdistekerrosten paksuuden määritt	38
6.4	Mikroanalyysit yhdistekerroksesta	38
6.5	Lineaarinen regressio	39
7	Tulokset ja pohdinta	40
7.1	Kupari-tina -systeemi	40
7.2	Kuparin seostus	42
7.2.1	Nikkelin vaikutus	42
7.2.2	Raudan ja sinkin vaikutus	50
7.3	Tinan seostus	51
	Yhteenveto	57
	Lähdeluettelo	58
LIITE 1	Yhdistekerrosten paksuudet seostettujen kuparien ja puhtaan tinan rajapinnassa, kun näytettä on hehkus 125°C:ssa 0, 250, 500 ja 1000 tuntia.	
LIITE 2	Yhdistekerrosten paksuudet seostettujen kuparien ja tinahopea-kuparin rajapinnassa, kun näytettä on hehkus 125°C:ssa 0, 250, 500 ja 1000 tuntia.	
LIITE 3	Yhdistekerrosten paksuudet puhtaan kuparin ja tinaseosten rajapinnassa, kun näytettä on hehkus 150°C:ssa 0, 80, 160, 320, 640, 1280 ja 2560 tuntia.	

1 Johdanto

Moderneihin kulutuselektronikkalaitteisiin täytyy sisällyttää yhä kehittyneempiä ominaisuuksia ja sovelluksia, vaikka laitteiden ulkomitat pienenevät jatkuvasti. Sovellusten tarvitsema teho aiheuttaa pieniin kokoonpanoihin suuria tehotiheyksiä ja lämpötilat saattavat nousta näissä paikallisesti korkeiksi. Lisäksi kulutuselektronikkalaitteet ovat usein kannettavia ja niiden käyttöympäristö voi muuttua jatkuvasti. Esimerkiksi lämpötila, kosteus ja ilmansaasteiden määrä vaihtelevat erilaisissa ympäristöissä ja laitteet altistuvat usein myös tärähtelylle ja pudotuksille. Elektroniikkasovellusten valmistukseen vaikuttavat myös ympäristönsuojeluun ja lainsäädäntöön liittyvät näkökohdat. Esimerkiksi Euroopan Unionin alueella rajoitetaan lyijyn käyttöä sen myrkyllisyyden ja ympäristöhaittojen vuoksi myös elektroniikan valmistuksessa [1-2]. Paljon käytetyn tina-lyijy -juotteen tilalle täytyy löytää uusi korvaava juote. Myös piirilevyn suoja-pinnoitteiden sekä komponentin terminaalimetallointien tulee olla lyijyttömiä ja lyijyttömien juotteiden kanssa yhteensopivia.

Uusien materiaalien käyttöönotto vaikuttaa monella tavalla kokoonpanojen valmistukseen ja luotettavuuteen. Useilla lyijyttömillä juotteilla on tina-lyijy -juotetta korkeampi sulamispiste ja tämän vuoksi komponentit ja piirilevy altistuvat valmistusprosessissa aiempaa korkeammalle lämpötilalle. Materiaalien ja lämpötilojen muuttamisen myötä on ilmaantunut myös uusia luotettavuusongelmia. Eräs tällainen on Kirkendallin efektin aiheuttamaksi tulkittu huokoisuus juoteliitoksissa [3-4]. On myös havaittu, että lyijyttömien juotteiden, komponenttien ja piirilevyjen käyttö lisää liitosrajapinnan kompleksisuutta lyijyllisiin kokoonpanoihin nähden [5].

Tässä työssä tarkastellaan lähemmin eri seosaineiden ja epäpuhtauksien vaikutusta kuparin ja tinan välisiin reaktioihin. Tutkittavia reaktioita ovat lähinnä metallienvälisten yhdistekerrosten kasvunopeus ja edellä mainittu huokoisuus kuparin ja tinan rajapinnassa. Näitä ilmiöitä voidaan useassa tapauksissa pitää liitoksen luotettavuuden kannalta kriittisinä tekijöinä.

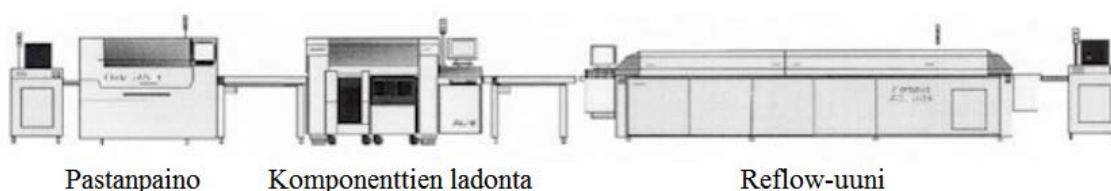
2 Juoteliitoksen luotettavuus

Tämän luvun alussa käydään lyhyesti läpi pintaliitostekniikalla toteutettu elektroniikan kokoonpanoprosessi. Luvussa tarkastellaan myös juotteen ja metalloinnin rajapinnassa tapahtuvien ilmiöiden havaittuja luotettavuusvaikutuksia.

2.1 Elektroniikan kokoonpanoprosessi

Kulutuselektroniikkatuotteiden kokoonpano tapahtuu pääosin pintaliitostekniikalla (engl. Surface Mount Technology, SMT). Pintaliitostekniikassa komponentin ja piirilevyn väliset sähköiset kontaktit muodostetaan juottamalla komponentin nystyt, jalat tai kontaktialueet piirilevylle kuvioituihin metallointeihin. Kokoonpanoprosessi sisältää kolme päävaihetta: pastanpainon, ladonnan ja reflow-juottamisen, jotka käydään tässä lyhyesti läpi. Kuvassa 1 [6] on esitelty valmistuslinjan sisältämä laitteisto.

Piirilevyn kontaktipinnoille levitetään aluksi juotepasta, joka sisältää juoteseoksen pieninä partikkeleina. Suurimman osan pastan tilavuudesta muodostavat kuitenkin kantoaine ja fluksi eli juoksute. Kantoaine määrää pastan reologiset ominaisuudet ja juoksute parantaa juotteen kostutusta vähentämällä sulan juotteen hapettumista ja kuljettamalla epäpuhtauksia pois juotettavalta pinnalta. Juoksute pienentää myös sulan juotteen pinta-jännitystä. [7] Yleinen tapa levittää pasta piirilevylle on käyttää stensiiliä eli teräslevyä, johon on tehty avaukset piirilevyn kontaktialueiden kohdalle. Stensiili asetetaan piirilevyn päälle ja pastaa vedetään lastalla stensiilin päältä. Pasta painuu stensiilissä oleviin avauksiin ja stensiili nostetaan pois.



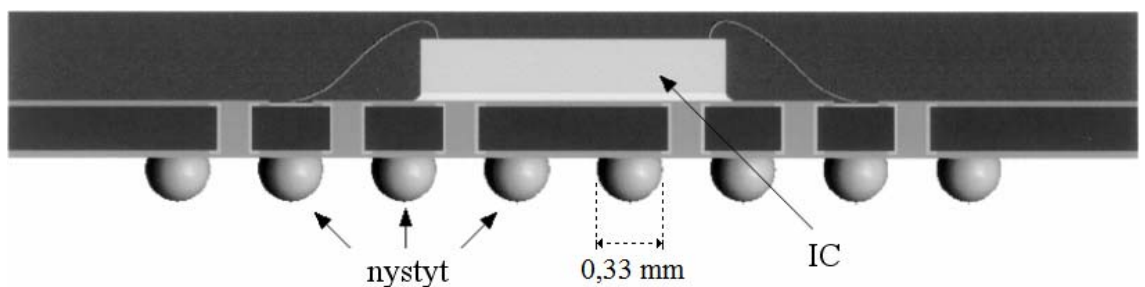
Kuva 1. Skemaattinen kuva pintaliitosprosessissa käytetystä valmistuslinjasta. [6]

Pastanpainon jälkeen komponentit ladotaan piirilevylle automaattisilla ladontakoneilla. Nystyt, jalat tai muut kontaktipinnat asettuvat ladottaessa pasta-annosten päälle ja annokset pitävät komponentit paikallaan kokoonpanon siirtyessä reflow-uuniin. Reflow-uuni muodostuu useista lämpötilavyöhykkeistä, joiden läpi juotettava piirilevy kulkee.

Säättämällä vyöhykkeiden lämpötiloja ja levyn etenemisnopeutta saadaan uunin lämpötilaprofiili (eli lämpötila ajan funktiona) sopivaksi.

Profiilia optimoitaessa tulee ottaa huomioon useita eri tekijöitä. Kokonaisaika uunissa tulisi olla mahdollisimman lyhyt, koska levyn läpimenoaika valmistuslinjalla on volyymituotannossa kustannusten kannalta tärkeä tekijä. Kuitenkin esimerkiksi erikokoisten komponenttien mahdollisimman tasaisen lämpenemisen sekä juoksutteen vaatiman aktivaatioajan kannalta olisi edullista, että esimerkiksi profiilin alkuvaiheissa vaiheissa olisi aikaa kokoonpanon riittävän hitaaseen (tasaiseen) lämmittämiseen. Juotteen sula-ajan täytyy olla riittävän pitkä, että juote ehtii kostuttamaan kontaktimateriaalin, mutta toisaalta pitkä aika korkeassa lämpötilassa saattaa vaurioittaa komponentteja ja piirilevyä ja aiheuttaa metallienväliteiden yhdistekerrosten liiallista kasvua. Sula-ajan jälkeisen jäähtymisnopeuden taas tulisi olla riittävän nopea, jotta raekoko liitoksessa säilyisi pienenä. Pieni raekoko tekee liitoksesta mekaanisesti kestävä. Toisaalta komponentit ja piirilevyt eivät kestä liian nopeaa lämpötilan laskua vaurioitumatta.

Kuvassa 2 on esitelty tyypillinen pintaliitostekniikassa käytettävä aktiivikomponentti. Se on tyypiltään FBGA (engl. fine pitch ball grid array), jonka valmistaja on National Semiconductor Corporation. Sähköiset kontaktit sirun (engl. integrated circuit, IC) pinnalta komponentin substraattiin on toteutettu kuvassa näkyvillä lankaliitoksilla. Komponentin substraatin ja piirilevyn kontaktipintojen välisen liitoksen muodostavat pallomaiset juotenystyt, jotka ovat kuvan komponentissa eutektista tina-lyijyä. Kuvan komponentin nystyjen halkaisija on 330 μm . [8]



Kuva 2. NSC:n 64-nystyinen FBGA-komponentti. [8]

2.2 Kulutuselektroniikan luotettavuushaasteita

Edellä mainittiin useita tekijöitä, jotka aiheuttavat haasteita kulutuselektroniikkalaitteiden luotettavuudelle. Kokoonpanojen miniatyrisointi on johtanut yhä suurempiin johdintiheyksiin ja pienempiin liitostilavuuksiin, joissa metallienvälisten yhdisteiden osuus voi kasvaa suureksi. Korkeat käyttölämpötilat kiihdyttävät näiden yhdisteiden kasvua ja lisäksi edesauttavat juotteen mikrorakenteen evoluutiota erilaisissa rasitus-tilanteissa. Lämpötilan vaihtelu aiheuttaa myös muuttuvia mekaanisia jännitystiloja toisiinsa liitettyjen materiaalien erilaisista lämpölaajenemiskertoimista (engl. coefficient of thermal expansion, CTE) johtuen. Kosteus ja ilmansaasteet aiheuttavat korroosiota kokoonpanojen eri osissa. Pudotus ja värähtely aiheuttavat puolestaan nopeasti muuttuvia kuormitustiloja, joille altistettuina liitosten käyttäytyminen poikkeaa käyttäytymisestä hidastempoisen termomekaanisen kuormituksen aikana [9].

Useimmat suuret teollisuusmaat, Japani ja Euroopan Unionin valtiot ensimmäisten joukossa, ovat luoneet strategian lyijyttömiin elektroniikkasovelluksiin siirtymisestä. Esimerkiksi Euroopan Unioni kieltää RoHS-direktiivillä (engl. Restriction of the use of hazardous substances in electronic and electronic equipment) [1] lyijyn käytön elektroniikkalaitteissa heinäkuun alusta 2006 lähtien pieniä poikkeuksia lukuun ottamatta. Silloin pitkään käytetyn eutektisen tina-lyijy -juotteen tilalle on vaihdettava korvaava lyijytön juote. Ainoastaan 0,1 painoprosenttia matalammat ja 85 painoprosenttia korkeammat lyijypitoisuudet sallitaan. Suurien pitoisuuksien salliminen johtuu korkean lämpötilan sovelluksiin tarkoitetun korkealyijyisen juotteen lyijyttömän korvaajan puuttumisesta. Myös esimerkiksi piirilevyn suojapinnoitteiden sekä komponentin terminaali-metallointien tulee olla lyijyttömiä ja lyijyttömien juotteiden kanssa yhteensopivia.

2.3 Elektroniikkakokoonpanojen luotettavuustestaus

Tässä kappaleessa käsitellään lyhyesti nykyisin käytettyjä luotettavuustestejä ja niiden ominaisuuksia. Lisäksi perehdytään hieman tarkemmin testien aiheuttamiin kuormitustiloihin.

2.3.1 Yleistä kiihdytetystä testauksesta

Useat tässäkin työssä esille tulleet seikat aiheuttavat haasteita elektroniikan valmistajien pyrkimyksille tuoda luotettavia tuotteita markkinoille mahdollisimman lyhyiden tuotekehityssykliden jälkeen. Valmistajien täytyy varmistaa tuotteidensa luotettavuus testaa-

malla mahdollisimman tarkasti ennen näiden markkinoille päästämistä, jotta suurimmat luotettavuusongelmat voidaan kitkeä tuotteista pois. Käytettävien testien aiheuttamien kuormitusten tulee vastata laitteiden käytön aikana esiintyviä kuormitustiloja. Testien tulee olla myös eri tavoin kiihdytettyjä, koska laitteiden testaukseen käytetty aika on yleensä hyvin lyhyt laitteiden käyttöikänsä verrattuna ja mallinnettavista käytönaikaisista rasituksista aiheutuvat mahdolliset vauriot halutaan saada esiintymään testin aikana.

Yleisesti käytettyjä testejä ovat muun muassa lämpösyklus ja pudotustestaus, värinätestaus sekä erilaiset korroosiotestit. Tässä työssä käsitellään lyhyesti näistä ainoastaan pudotustestausta. Nykyisin keskustellaan myös edellä mainittujen testien riittävydestä sellaisenaan mallintamaan elektroniikkalaitteiden käytön aikana kokemia rasituksia. Kannettavia laitteita ei todellisessa käytössä pudoteta sellaisina kuin ne ovat juuri valmistuksen jälkeen, vaan ne ovat yleensä kokeneet sitä ennen termomekaanista kuormitusta ja liitokset ovat yleensä pudotushetkellä huoneenlämpötilaa korkeammassa lämpötilassa [9]. Tällaiset seikat pakottavat pohtimaan nykyisten testien tarkoituksenmukaisuutta ja kehittämään uudenlaisia testausmenetelmiä.

2.3.2 Pudotustestaus

Pudotus aiheuttaa kannettavalle elektroniikkalaitteelle mekaanisen shokin, joka vaikuttaa juoteliitokseen täysin eri tavalla kuin lämpötilan vaihtelusta aiheutuva mekaaninen kuormitus. JEDEC:n julkaisema pudotustestistandardi JESD22-B111 [10] yhdessä mekaanisen sokin määräävän standardin JESD22-B104-B [11] kanssa määrittelee piirilevytason pudotustestimenetelmän, joka on tarkoitettu lähinnä vertailuun eri komponenttien pudotustestiluotettavuuden välillä.

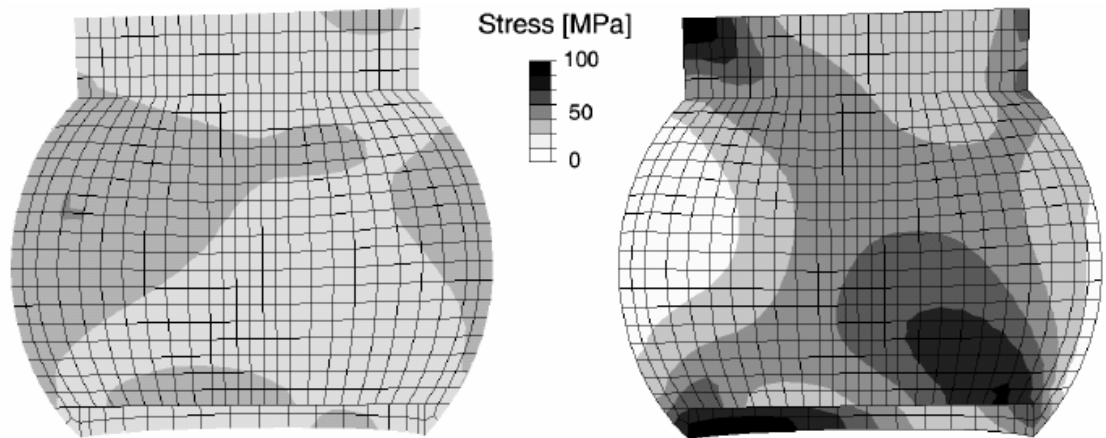
JEDEC:n standardissa pyritään selvittämään pudotuksen seurauksena tapahtuvan piirilevyn taipumisen vaikutusta juoteliitosten luotettavuuteen. Testauksessa käytetään standardin tarkasti määrittelemää piirilevyä, johon on juotettu yksi tai useampia komponentteja. Komponentit poikkeavat hieman sarjavalmistetuista, sillä niiden nystyjen välillä on niin sanottu ketjutus (engl. daisy-chain) resistanssin mittaamista varten. Piirilevyyn on myös kuvioitu ketjutus ja kun ketjutettu komponentti on liitetty piirilevyyn, niin vastus pystytään mittaamaan komponentin kaikkien nystyjen läpi. Ehjällä komponentilla resistanssi on mitättömän pieni, mutta liitoksen vaurioituttua resistanssi kasvaa nopeasti.

Testin aikana testattavaa piirilevyä pudotetaan eräänlaisen pudotuskelkan mukana vasten elastista materiaalia olevaa pudotusalustaa. Piirilevy on kiinnitetty nurkistaan pudotuspöytään pienien pylväiden varaan. Pudotuskorkeus ja pudotusalustan materiaali valitaan siten, että levyn kokema hidastuvuuspulssi sen osuessa alustaan on amplitudiltaan 1500 Gs ja kestoaltaan 0,5 ms. Lisäksi pulssin tulisi olla puolikkaan siniaallon muotoinen. Vastusta mitataan pudotuksen aikana jokaisen komponentin ketjutuksen läpi ja mikäli mittausjärjestelmä havaitsee ($\leq 1000 \Omega$) ylityksen, joka kestää yli yhden mikrosekunnin, se antaa kyseisestä komponentista vikailmoituksen. Standardin mukainen vaurio on syntynyt, mikäli ensimmäistä kynnsarvon ylitystä seuraavilla viidellä pudotuskerralla syntyy vielä yhteensä kolme vikailmoitusta. Komponentin elinaika määritetään näiden vaurioon johtaneen neljän vikailmoituksen sarjan ensimmäisen vikailmoituksen perusteella. [10], [11]

2.3.3 Vaurion syntyminen mekaanisessa shokkikuormituksessa

Edellä on todettu juoteliitoksen joutuvan hyvin erityyppisen kuormituksen alaiseksi mekaanisen sokin alla kuin hidastempoisemmassa termomekaanisessa kuormituksessa. Lämpösyklauksessa muodonmuutosnopeudet ovat tyypillisesti 10^{-4} - 10^{-2} %/s, kun pudotustestin aikana ne saattavat olla jopa 1000 %/s [9]. Pudotuksen vaikutuksesta juoteliitoksessa tapahtuu erittäin nopeita muodonmuutoksia. Koska nopea muodonmuutos lujittaa juotemateriaalia, liitos lujittuu mekaanisen sokin vaikutuksesta ja täten myös jännitykset kasvavat.

Kuvassa 3 [9] on mallinnettu jännitys jakaumaa liitoksessa hitaan ja nopean muodonmuutosnopeuden seurauksena. Kuvassa ovat CSP-komponentin (chip scale package) nystyn jännitys jakaumasta muodostetut mallit. Kuvasta nähdään, että nopealla muodonmuutosnopeudella jännitykset keskittyvät voimakkaasti nystyn nurkkiin. Nopealla muodonmuutosnopeudella jännitykset eivät ehdi tasoittua esimerkiksi virumisen aiheuttaman deformaation avulla ja siksi paikalliset jännitykset lähellä nystyn ja komponentin sekä nystyn ja piirilevyn rajapintoja kasvavat suuriksi. Tässä työssä käsitellään metallien välisten yhdisteiden kasvua liitoksen rajapintoihin. Koska nämä yhdisteet ovat erittäin hauraita ja jännitykset keskittyvät niiden alueelle, niiden murtolujuus ylittyy ja vaurion aiheuttava särö kulkee yleensä yhdistekerroksen läpi. [9]



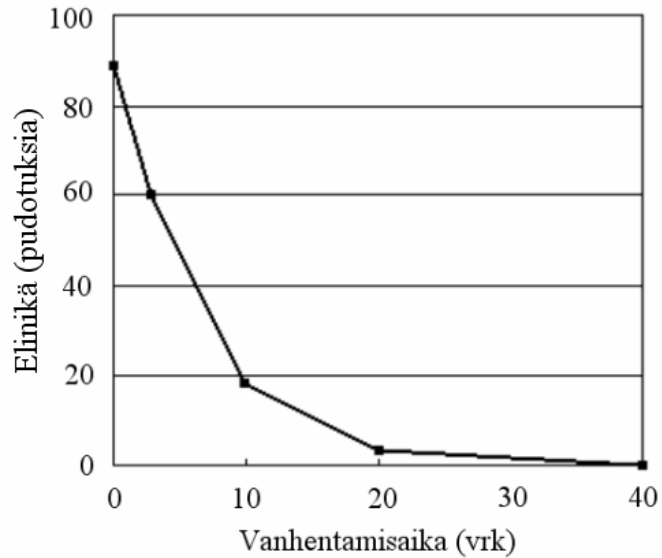
Kuva 3. Vasemmalla on malli nystyn jännitysjaikautasta muodonmuutosnopeudella $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, joka vastaa suuruusluokaltaan lämpösyklauksessa tapahtuvaa muodonmuutosnopeutta. Oikealla on puolestaan malli jännitysjaikautasta, kun muodonmuutosnopeus on $300 \% \text{ s}^{-1}$. [9]

2.4 Kirkendallin efektin vaikutus pudotustestiluotettavuuteen

Chiu ym. [3-4] havaitsivat mielenkiintoisen luotettavuusongelman tutkiessaan termisen vanhentamisen vaikutusta pudotustestiluotettavuuteen. He tekivät pudotustestejä CSP-komponenteille (engl. Chip Scale Package), joissa oli lyijyttömät SnAgCu-nystyt sekä kuparikontaktipinnat. Piirilevyn puolella substraattimateriaalina oli kupari ja pinnoitteena orgaaninen suoja-pinnoite (engl. organic surface protectant, OSP). He hehkuttivat kokoonpanoja juottamisen jälkeen kiinteässä tilassa lämpötiloissa 100, 125, 150 ja 175°C 10-80 vuorokautta ja tekivät sen jälkeen kokoonpanoille JEDEC-standardin [10], [11] mukaiset pudotustestit.

Testissä havaittiin, että pudotustestiluotettavuus heikkeni dramaattisesti kiinteän tilan hehkutusajan pidentyessä. Kuvassa 4 [3] on esitetty kuvaaja vaurioitumiseen tarvittavasta keskiarvoisesta syklimäärästä hehkutusajan funktiona. Tämän kuvaajan arvot koskevat 125°C:ssa hehkutettuja näytteitä.

Mikrorakennepuolitus suoritettiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Siinä havaittiin, että komponentin puolella juoteliitoksessa Cu_3Sn :ssa sekä kupari/ Cu_3Sn -rajapinnassa oli runsaasti huokosia, joiden läpi lopullisen vaurion aiheuttanut särö oli edennyt. Huokosten määrä kasvoi voimakkaasti pidemmällä hehkutusajalla ja tämä näkyi pudotustestiluotettavuudessa. [3]



Kuva 4. Pudotustestiluotettavuus kiinteän tilan hehkutusajan (125°C:ssa) funktiona. [3] Chiu ym. selittivät havaitun ilmiön niin sanotulla Kirkendallin efektillä. Se ilmenee, kun molemmat yhdistekerrokset, Cu_3Sn ja Cu_6Sn_5 , ovat muodostuneet kupari-tina -rajapintaan. Tällöin kupari- ja tina-atomit diffundoituvat kupari/ Cu_3Sn -, $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ - ja Cu_6Sn_5 /juote -rajapintoihin ja yhdisteet kasvavat paksuutta tinaan päin. Mutta koska tina-atomien diffuusio Cu_3Sn -kerroksen läpi on kupariatomien diffuusiota hitaampaa, jää kuparin puolelle vakansseja diffundoituneiden kupariatomien paikalle. Nämä vakanssit kerääntyvät yhteen niin sanotuiksi Kirkendallin voideiksi kupari- Cu_3Sn -rajapintaan ja Cu_3Sn -kerrokseen. [3]

Luvussa 4 on käsitelty tarkemmin diffuusiota ja Kirkendallin efektiä kuparin ja juotteen rajapinnassa. Tämän tarkastelun yhteydessä on myös nostettu esille lähtöaineiden sisältämien epäpuhtauksien mahdollinen vaikutus huokosten syntyyn.

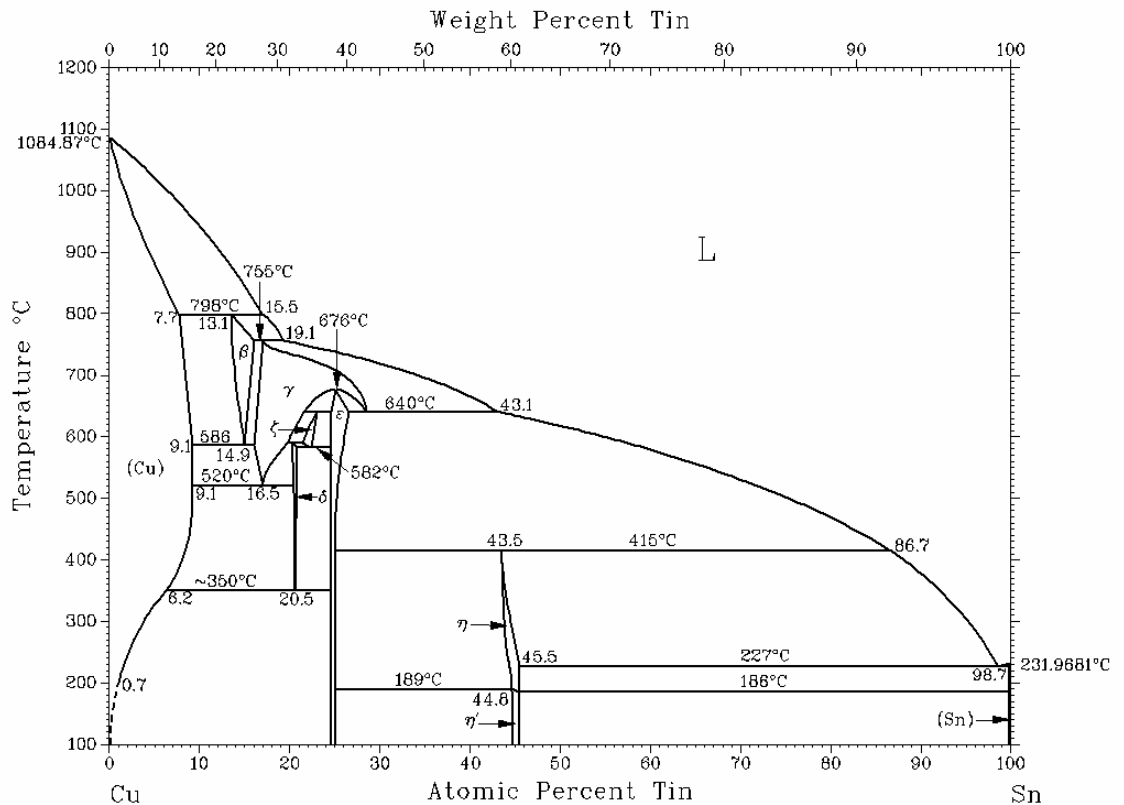
3 Juoteliitoksen syntyminen

Useimmat lyijyttömät juotteet ovat tinavaltaisia seoksia, joissa on seosaineina pieniä määriä sulamispistettä alentavia sekä kostuttamista ja mekaanisia ominaisuuksia parantavia elementtejä kuten hopeaa tai kuparia [12]. Koska toisaalta kupari on yleisimmin käytetty kontakti- ja johdinmetalli, on kuparin ja tinan välisten reaktioiden ymmärtäminen olennaista liitosrajapinnan mikrorakennetta tarkasteltaessa. Liitosrajapinnassa termodynaamisessa tasapainotilassa esiintyvät yhdisteet ja niiden ominaisuuksien tunteminen on tärkeää arvioitaessa liitoksen toteuttamiskelpoisuutta. Yksin liitosrajapinnan termodynaamisten ominaisuuksien tuntemus ei kuitenkaan riitä, vaan myös yhdisteiden syntymiseen ja kasvuun liittyviä kineettisiä ominaisuuksia täytyy tarkastella, jotta voidaan ennakoita liitoksessa sen elinkaaren aikana tapahtuvia muutoksia.

3.1 Kuparin ja sulan tinan välinen reaktio

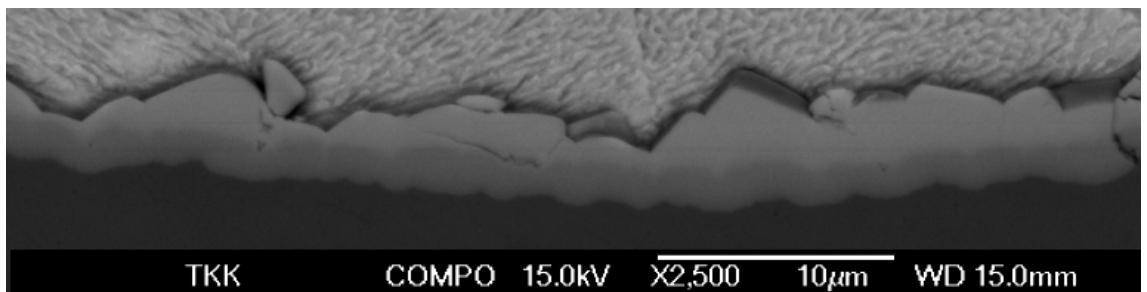
Kun kiinteä kupari on kontaktissa sulan tinan kanssa, alkaa kuparia liukenemaan juotteeseen. Teoriassa kuparia liukenee juotteeseen tasapainoliukoisuuden osoittama määrä ja tämän jälkeen kuparin ja tinan väliset metallienväliset yhdisteet alkavat muodostua rajapintaan. Käytännössä yhdisteen syntymiseksi vaaditaan kuitenkin paikallisen metastabiilin liukoisuuden saavuttaminen. Tämän vuoksi kuparin liukeneminen jatkuu tasapainoliukoisuuden saavuttamisen jälkeen, kunnes lähellä rajapintaa olevassa juotekerroksessa saavutetaan paikallisesti kuparin metastabiili liukoisuus. Metastabiili liukoisuus on aina tasapainoliukoisuutta suurempi, yleensä noin kaksin- tai kolminkertainen. [13] Kuvassa 5 on binäärisen kupari-tina -systeemin stabiili tasapainopiirros [14].

Kun rajapinnan lähellä olevassa kerroksessa on kuparia metastabiilin liukoisuuden osoittama pitoisuus, on ajava voima metallienvälisen yhdisteen syntymiselle suuri. Ensimmäinen muodostuva yhdiste on tasapainopiirroksen mukaan Cu_6Sn_5 ja käytännössä onkin havaittu, että yhdiste muodostuu juotettaessa rajapintaan hyvin nopeasti, joidenkin sekuntien aikana [13]. Tasapainopiirroksesta nähdään myös, että 250°C kuparin stabiili liukoisuus sulaan tinaan on noin 2,5 atomiprosenttia, joten metastabiiliksi liukoisuudeksi voidaan arvioida 5-7,5 atomiprosenttia tässä lämpötilassa.



Kuva 5. Kupari-tina -systeemin tasapainopiirros. [14]

Kuvassa 6 on esitetty kuparin ja tinan välinen rajapinta juottamisen ja 250 tunnin 125°C:n lämpötilassa hehkutuksen jälkeen. Kuvasta nähdään, että Cu_6Sn_5 -kerroksen tinan puoleinen reuna on aaltoileva ja paikoin yhdiste ulottuu pitkälle juotteen puolelle. Yhdisteen muodolle on esitetty useita syitä, joista mitään ei ole yksiselitteisesti näytetty todeksi. Oh [15] arvioi epäsäännöllisen muodon johtuvan heksagonisen kiderakenteen omaavan Cu_6Sn_5 :n ydintymisvaikeuksista ortorombisen kiderakenteen Cu_3Sn :n ja tilakeskisen kuutiollisen tinan välissä.



Kuva 6. Kuparin ja tinan rajapinta 250 tunnin 125°C:ssa tapahtuneen hehkutuksen jälkeen. Ylimpänä on tinajuote, seuraavana Cu_6Sn_5 - ja Cu_3Sn -kerrokset sekä alimpana kuparisubstraatti.

Laurila ym. [13] esittävät epäsäännöllisyyden mahdolliseksi syyksi diffuusion voimakkaan anisotrooppisuuden Cu_6Sn_5 :ssa. Heksagonisessa Cu_6Sn_5 :ssa saattaa esiintyä suuntia, joihin diffuusio tapahtuu huomattavasti muita suuntia nopeammin ja tällaisiin suuntiin kasvavien rakeiden kasvu olisi täten muita suuntia nopeampaa. Myös Paul [16] arvelee anisotrooppisen diffuusion metallienvälisissä yhdisteissä sekä raerajadiffuusion vaikutuksen olevan syynä muodon aaltoiluun.

Tasapainopiiirroksesta nähdään, että Cu_6Sn_5 on tasapainossa tinan kanssa, mutta ei toisella puolella olevan kuparin kanssa. Termodynaaminen tasapainotila edellyttää myös Cu_3Sn -kerroksen esiintymistä kuparin ja Cu_6Sn_5 :n välissä. Aiemmassa tutkimuksessa [3] on havaittu, että ohut Cu_3Sn -kerros muodostuu rajapintaan jo reflow-prosessin aikana. Cu_3Sn -kerros jatkaa kasvuaan juoteliitoksen rajapinnassa liitoksen joutuessa juottamisen jälkeen korkeisiin lämpötiloihin esimerkiksi laitteen käytön aiheuttaman lämpenemisen vuoksi. Seuraavassa kappaleessa käsitellään tarkemmin yhdisteiden kasvua kiinteässä tilassa.

3.2 Yhdistekerrosten kasvu kiinteässä tilassa

Juotteen ja kontaktipinnan väliin kemiallisen reaktion seurauksena syntyvä yhdistekerros on osoitus metallurgisen liitoksen syntymisestä. Ohut yhdistekerros, joka jatkuu yhtenäisenä ja tasaisena koko rajapinnan alueella, kertoo yleensä onnistuneesta juotosprosessista. [13] Yhdisteen kasvu on nopeaa juottamisen yhteydessä, kun sula juote on kontaktissa substraattimetallin kanssa. Yhdiste jatkaa kuitenkin kasvuaan myös käytön aikana etenkin korkeissa käyttölämpötiloissa juotteen ollessa kiinteässä olomuodossa.

Huoneenlämpötilan ja 60°C :n välisellä lämpötila-alueella ainoastaan Cu_6Sn_5 -yhdiste jatkaa kasvuaan havaittavalla nopeudella. Kupariatomien vapautuminen kuparihilasta on tätä kasvua rajoittava tekijä. Huoneenlämpötilassa pääasiallisia diffundoitujia ovat kupariatomit. Yli 60°C :n lämpötiloissa myös Cu_3Sn -yhdisteen kasvu alkaa olla merkittävää ja sen osuus yhdistekerroksen kokonaispaksuudesta alkaa kasvaa. Lämpötiloissa $60\text{--}200^\circ\text{C}$ tinan diffuusionopeus alkaa kontrolloimaan Cu_6Sn_5 -yhdisteen kasvua. [13]

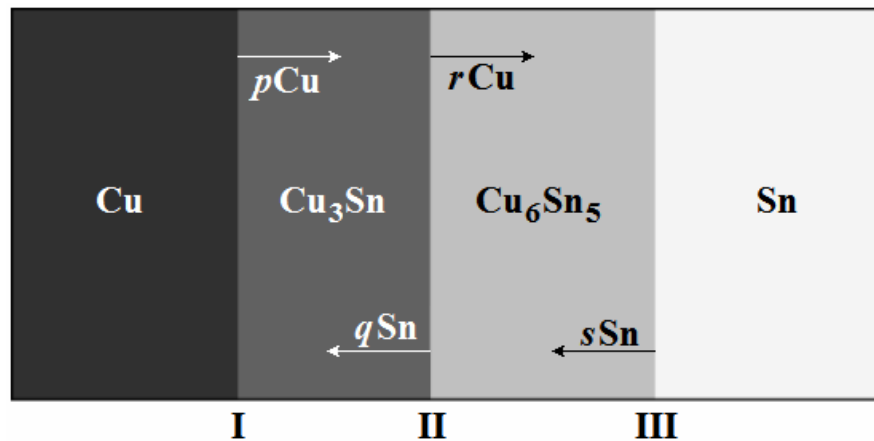
Kuparin ja tinan välisten yhdisteiden myöhempi kasvu kiinteässä tilassa perustuu kahden yhtäaikaisen ilmiön esiintymiseen: kupari- ja tina-atomien diffuusion yhdistekerrosten läpi sekä toisaalta kemiallisiin muodonmuutoksiin näiden atomien ja yhdiste-

kerrosten kesken. Tällaista prosessia voidaan kutsua kemialliseksi diffuusioksi. [15] Atomien diffuusionopeus määrää kasvunopeuden ja sen vuoksi yhdisteen paksuus on suoraan verrannollista ajan neliöjuureen. Verrannollisuuskerrointa k_p kutsutaan paraboliseksi kasvuvakioksi.

Kuvassa 7 on esitetty skemaattisesti kupari-tina -diffuusiopari, jossa esiintyy kaksi metallienvälistä yhdistekerrosta, Cu_3Sn ja Cu_6Sn_5 . Kuvassa käytetyt merkinnät p , q , r ja s ovat tietyn kerroksen yli koko diffuusioprosessin aikana siirtyneiden kupari- tai tina-atomien kokonaismääriä yksikköpinta-alaa kohden. Yhdistekerrosten kasvuprosessi voidaan jakaa kuuteen osaprosessiin seuraavasti kuvan 7 merkintöjä käyttäen:

- 1) Kupariatomien ja Cu_3Sn -kerroksen läpi diffundoituneiden tina-atomien reaktio rajapinnassa I synnyttää Cu_3Sn -yhdistettä. Tähän reaktioon käytettyjen tina-atomien kokonaismäärä yksikköpinta-alaa kohti on q ja vastaava kupariatomien määrä on $3q$. Tuloksena syntyvien Cu_3Sn -molekyylien määrä yksikköpinta-alaa kohti on q .
- 2) Cu_6Sn_5 -yhdisteen hajoamisessa syntyvien atomien ja Cu_3Sn :n läpi diffundoituneiden kupariatomien reaktion tuloksena rajapinnassa II syntyy Cu_3Sn -yhdistettä. Tähän reaktioon osallistuneiden Cu_3Sn :n läpi diffundoituneiden kupariatomien kokonaismäärä yksikköpinta-alaa kohti on p ja vastaava Cu_6Sn_5 -molekyylien määrä on $p/9$. Reaktion tuloksena syntyvä Cu_3Sn -molekyylien määrä yksikköpinta-alaa kohti on $5/9p$.
- 3) Cu_6Sn_5 -yhdisteen hajoamisessa syntyvien atomien reaktion tuloksena rajapinnassa II syntyy Cu_3Sn -yhdistettä. Tästä reaktiosta yli jääneet tina-atomit (q kappaletta/yksikköpinta-ala) diffundoituvat Cu_3Sn -kerroksen läpi muodostaen kohdassa 1) mainitulla tavalla Cu_3Sn :aa rajapinnassa I. Cu_6Sn_5 -yhdistettä kuluu $q/3$ ja Cu_3Sn :a syntyy $2/3q$ molekyyliä yksikköpinta-alaa kohden.
- 4) Cu_3Sn -yhdisteen hajoamisessa syntyvien atomien reaktion tuloksena rajapinnassa II syntyy Cu_6Sn_5 -yhdistettä. Tästä reaktiosta yli jääneet kupari-atomit (r kappaletta/yksikköpinta-ala) diffundoituvat Cu_6Sn_5 :n läpi muodostaen viimeisessä kohdassa mainitulla tavalla Cu_6Sn_5 :ä rajapinnassa III. Cu_3Sn -yhdistettä kuluu $5/9r$ ja Cu_6Sn_5 :ä syntyy $r/9$ molekyyliä yksikköpinta-alaa kohden.

- 5) Cu_3Sn -yhdisteen hajoamisessa syntyvien atomien ja Cu_6Sn_5 :n läpi diffundoituneiden tina-atomien reaktion tuloksena rajapinnassa II syntyy Cu_6Sn_5 -yhdistettä. Tähän reaktioon osallistuneiden Cu_6Sn_5 :n läpi diffundoituneiden kupariatomien kokonaismäärä yksikköpinta-alaa kohti on s ja vastaava Cu_3Sn -molekyyliden määrä on $2/3s$. Reaktion tuloksena syntyvä Cu_6Sn_5 -molekyyliden määrä yksikköpinta-alaa kohti on $s/3$.
- 6) Tina-atomien ja Cu_6Sn_5 -kerroksen läpi diffundoituneiden kupariatomien reaktio rajapinnassa III synnyttää Cu_6Sn_5 -yhdistettä. Tähän reaktioon käytettyjen kupariatomien kokonaismäärä yksikköpinta-alaa kohti on r ja vastaava tina-atomien määrä on $5/6r$. Tuloksena syntyvien Cu_6Sn_5 -molekyyliden määrä yksikköpinta-alaa kohti on $r/6$.



Kuva 7. Kupari-tina -systeemi, jossa esiintyy kaksi välifaasia: Cu_3Sn ja Cu_6Sn_5 .

3.3 Seosaineiden vaikutus

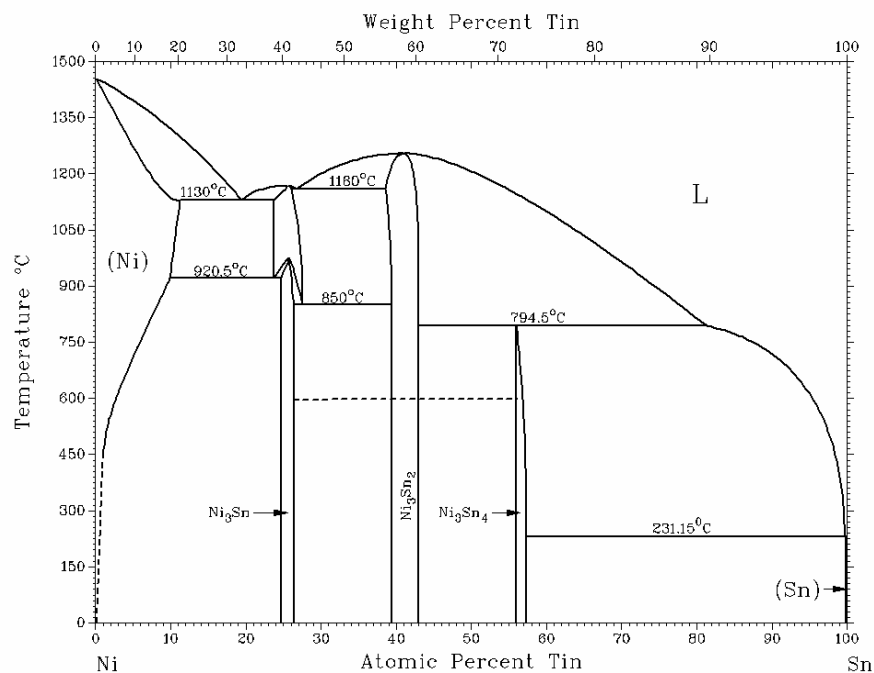
Seosaineiden vaikutukset tinan ja kuparin välisiin reaktioihin voidaan jakaa kolmeen päätyyppiin: ne voivat vaikuttaa yhdisteiden reaktio- ja kasvunopeuksiin, metallien välisen yhdisteiden fysikaalisiin ominaisuuksiin ja ne voivat muodostaa uusia reaktio-kerroksia tai syrjäyttää normaalisti esiintyviä yhdisteitä [13]. Tässä kappaleessa tarkastellaan nikkelin, hopean, kullan, raudan ja sinkin vaikutuksia kuparin ja tinan muodostamaan systeemiin.

3.3.1 Nikkelin vaikutus

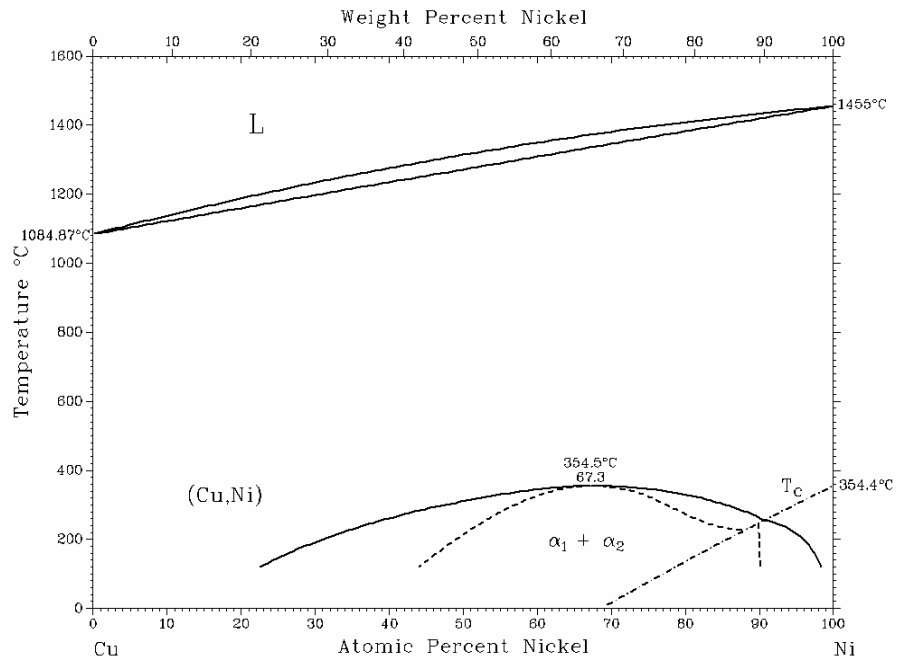
Nikkeli oli merkittävin tässä työssä kupariin seostettavista metalleista johtuen sen yleisyydestä teollisissa sovelluksissa. Nikkeliä käytetään kuparin suoja-ainetta ja eräs sen eduista on sen kuparin juotteeseen liukenemistä hidastava vaikutus. Kupariatomien

diffundoituvat ensin nikkeli-kerroksen läpi ja tämä diffuusioprosessi rajoittaa kuparin liukenemisnopeutta juotteeseen. Tämän seurauksena juotteeseen liuenneen kuparin määrä on pienempi kuin paljaalle kuparipinnalle juotettaessa eikä metallienvälinen yhdistekerros ei pääse kasvamaan liian paksuksi ja mahdollisesti heikentämään liitoksen luotettavuutta. Nikkelin pinnoittamiseen käytetystä kemiallisesta prosessista (engl. electroless nickel immersion gold, ENIG) johtuen nikkeli sisältää kuitenkin epäpuhtautena fosforia. Fosfori aiheuttaa tietyillä pitoisuuksilla ”black pad” -ilmiönä tunnetun luotettavuusongelman, joka rajoittaa sen soveltuvuutta useisiin käyttökohteisiin.

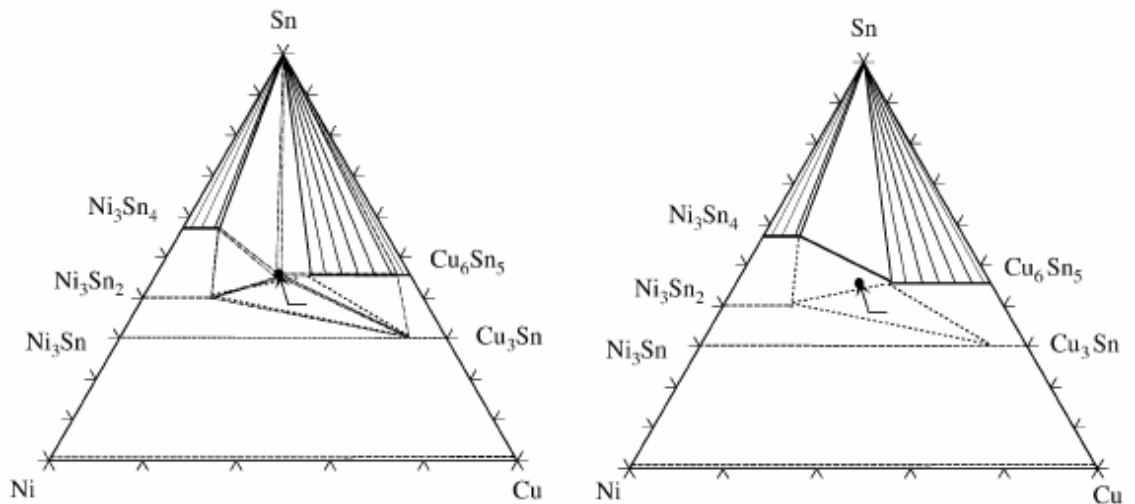
Kuvissa 8 ja 9 [14] on esitetty binääristen nikkeli-tina - ja kupari-nikkeli -systeemien tasapainopiirroksat. Myös ternäärisestä kupari-tina-nikkeli -tasapainodiagrammista tunnetaan joitakin isotermisiä leikkauksia. Kuvassa 10 on esitetty 235°C:ssa määritetyt isotermiset leikkaukset ternäärisistä stabiilista [17] ja metastabiilista [18] kupari-tina-nikkeli -tasapainodiagrammeista. Tämän työn kannalta kiinnostavan lämpötilan 125°C:n läheisyydessä ei ole isotermistä leikkausta määritetty. Kuvasta 8 nähdään, että tina ja nikkelin muodostamassa systeemissä on kolme stabiilia yhdistettä tarkasteltavissa lämpötiloissa (alle 260°C:ssa): Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 ja Ni_3Sn_4 . Kuvan 9 kupari-nikkeli -tasapainopiirroksista nähdään, että kupari ja nikkeli eivät muodosta yhdistettä keskenään.



Kuva 8. Nikkeli-tina -systeemien tasapainopiirros [14].



Kuva 9. Kupari-nikkeli -systeemin tasapainopiirros [14].

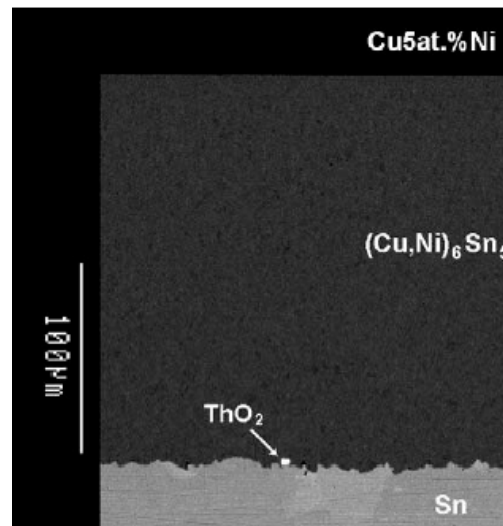


Kuva 10. Kaksi esitettyä ternäärisen Cu-Ni-Sn -tasapainodiagrammin isotermistä leikkausta 235C:ssa. Vasemmanpuoleinen [17] on stabiilista diagrammista ja oikeanpuoleinen [18] metastabiilista tasapainodiagrammista.

Nikkelin seostaminen kuparin-tina -systeemiin vaikuttaa merkittävästi yhdisteiden kasvunopeuksiin ja niiden mekaanisiin ominaisuuksiin. Useissa aiemmissä tutkimuksissa [13], [16], [19] on havaittu, että seostamalla kupariin 5-15 atomiprosenttia nikkeliä, seoksen ja tinan rajapintaan ei muodostu havaittavaa Cu₃Sn-kerrosta, mutta (Cu,Ni)₆Sn₅-kerros kasvaa todella paksuksi ja sen mikrorakenne poikkeaa selvästi puhtaasta Cu₆Sn₅:stä. Tämä ilmiö on havaittu sekä sulan juotteen ja kiinteän substraatin että kiinteän tinan ja kiinteän substraatin rajapinnassa. Kuvassa 11 [16] on esitetty Cu₅Ni-

seoksen (koostumus atomiprosentteina) ja tinan diffuusioparin rajapinta 400 tunnin 215°C:ssa tapahtuneen hehkutuksen jälkeen. On myös havaittu, että nikkelin liukeneminen Cu_6Sn_5 -yhdistekerrokseen haurastuttaa yhdistettä [20].

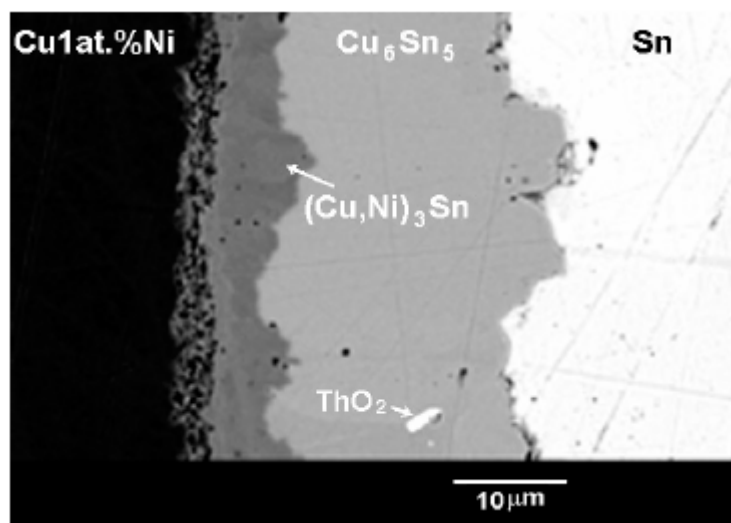
Toinen nikkelin mielenkiintoinen vaikutus kuparin ja tinan reaktioihin liittyy sen aiheuttamaan huokoisuuteen kuparin ja Cu_3Sn -yhdisteen rajapinnassa. Paul raportoi väitöskirjassaan [16] merkittävästä huokoisuudesta kuparin ja $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ -yhdisteen rajapinnassa, kun Cu1Ni-seoksen (koostumus atomiprosentteina) ja tinan muodostamaa diffuusioparia hehkutettiin 400 tuntia 215°C:n lämpötilassa. Kuvassa 12 [16] on esitetty rajapinta hehkutuksen jälkeen. Huomattavaa näissä tuloksissa on myös se, ettei nikkeliä liuennut tällä pitoisuudella lainkaan Cu_6Sn_5 -kerrokseen, vaan ainoastaan Cu_3Sn -yhdistekerrokseen. [16]



Kuva 11. Cu5Ni-seoksen ja tinan muodostaman diffuusioparin reaktiovyöhyke 400 tunnin hehkutuksen jälkeen 215°C:n lämpötilassa. [16]

Nikkelin vaikutus kuparin ja tinan välisiin reaktioihin on monella tapaa merkittävä. Suurempien pitoisuuksien aiheuttama $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ -kerroksen merkittävä paksuuskasvu voi tehdä rajapinnasta mekaanisesti hyvin heikon. Tämä pätee erityisesti, mikäli nikkelin liukeneminen yhdisteeseen haurastuttaa sitä entisestään. Toisaalta pienemmän nikkelpitoisuuden aiheuttama huokoisuus kuparin ja $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ -yhdisteen voi tehdä tällaisesta liitoksesta luotettavuudeltaan hyvin kyseenalaisen. Käsitellyt pitoisuudet (suuremmat kuin yksi atomiprosentti) eivät synny tarkkaan kontrolloitujen valmistusprosessien seurauksena kuparisubstraatteihin vahingossa, mutta ne nostavat esiin kysy-

myksen siitä, kuinka pieni nikkelpitoisuus riittää aiheuttamaan merkittäviä mikrorakenteellisia muutoksia kuparin ja tinan reaktiokerroksiin.



Kuva 12. Cu1Ni-seoksen ja tinan muodostaman diffuusioparin reaktiovyöhyke 400 tunnin hehkutuksen jälkeen 215°C:n lämpötilassa. $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ -kerroksessa esiintyy merkittävästi huokosia. [16]

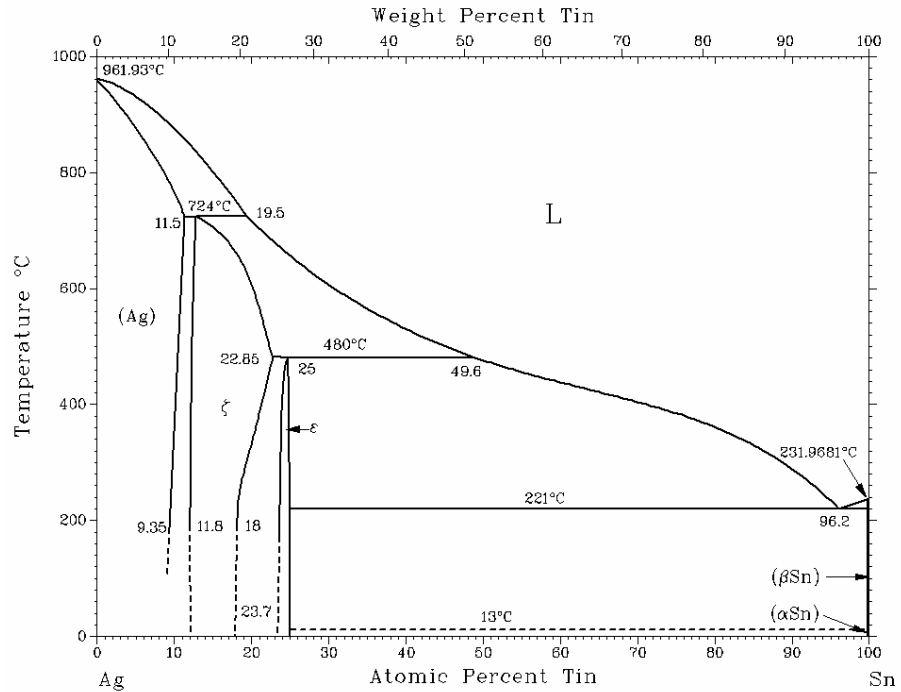
Tässä työssä on pyritty vastaamaan tähän kysymykseen ottamalla tarkasteltavaksi myös hyvin matala nikkelpitoisuus: Cu0,1Ni. Lisäksi tarkastellaan yhden ja viiden atomiprosentin väliin sijoittuvalla 2,5 prosentin nikkelpitoisuudella esiintyviä vaikutuksia. Myös nikkelin seostamista tinajuotteeseen tutkitaan tässä työssä.

3.3.2 Muiden seosaineiden vaikutuksia

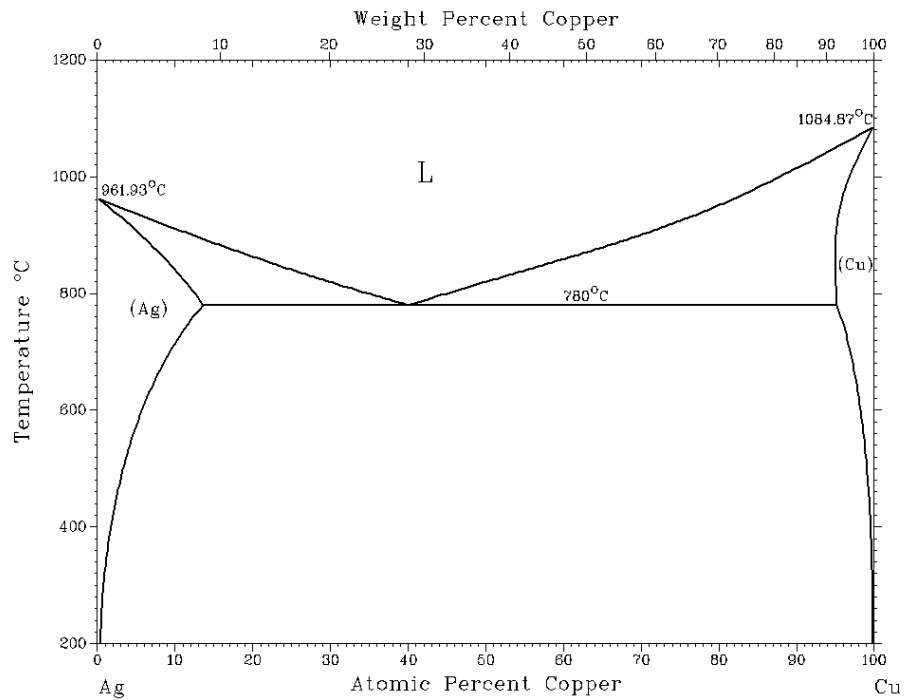
Nikkelin lisäksi tässä työssä käsitellään myös muita seosaineina ja epäpuhtauksina juoteliitoksissa esiintyviä metalleja. Hopea, kulta, rauta ja sinkki on valittu tarkastelun kohteeksi tässä työssä, mutta myös esimerkiksi lyijyn ja vismutin tutkiminen olisi ollut helposti perusteltavissa. Seuraavaksi kuvataan lyhyesti vuorovaikutusta kunkin valitun metallin sekä juoteliitoksen peruselementtien, kuparin ja tinan, välillä.

Hopea on merkittävä metalli elektroniikkakokoonpanoissa. Sitä voidaan käyttää piirilevyn suoja-pinnoitteena ja se on myös tärkeä lyijyttömien juotteiden komponentti. Kuvassa 13 [14] on esitetty tinan ja hopean tasapainopiirros, josta nähdään, että tinalla ja hopealla on kaksi metallienvälistä yhdistettä: epäjärjestäytynyt ζ -faasi ja ortorombinen Ag_3Sn -faasi. Kuvasta 14 hopean ja kuparin tasapainopiirroksista nähdään, ettei kuparin ja hopean välillä esiinny yhdistettä tarkasteltavissa lämpötiloissa (alle 260°C). Mikäli hopea esiintyy ohuena pinnoitteena kuparin päällä, koko hopeapinnoite liukenee juotet-

taessa tinaan ja muodostaa juotteen sisälle Ag_3Sn -yhdiste-erkaumia. Hopea ei kuitenkaan liukene merkittävässä määrin kuparin ja tinan välisiin yhdisteisiin eikä vaikuta merkittävästi Cu_6Sn_5 -yhdisteen kasvuun. [13]

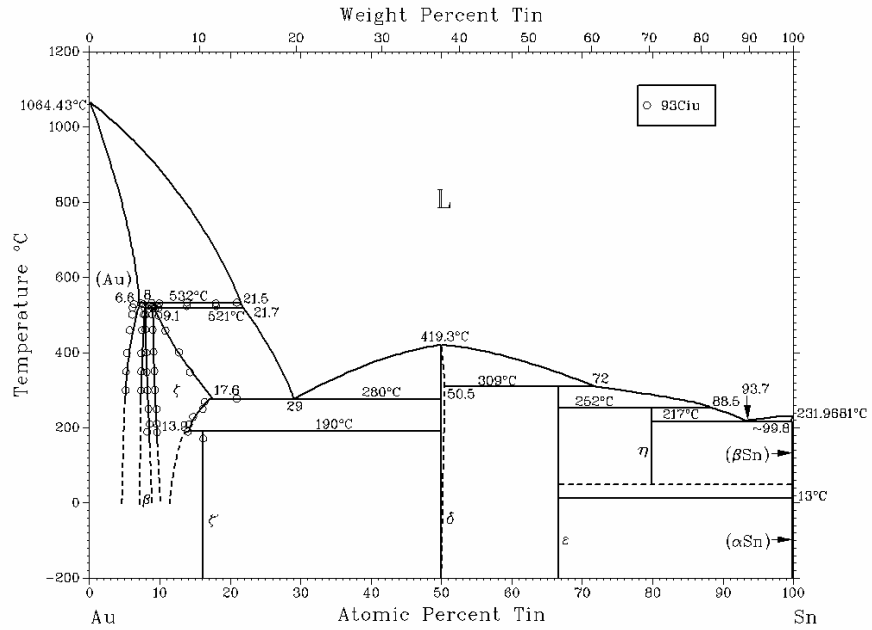


Kuva 13. Hopea-tina -systemin tasapainopiirros [14].

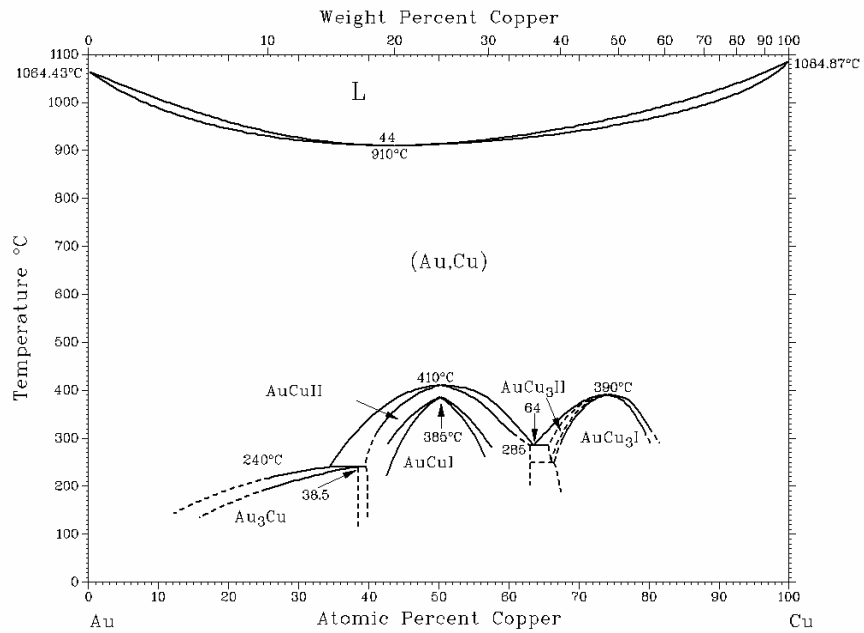


Kuva 14. Hopea-kupari -systemin tasapainopiirros [14].

Kulta on yleinen elektroniikan valmistuksessa käytetty pinnoitemateriaali. Se suojaa muiden metallien pintoja hapettumiselta ja parantaa siten kostutusta juotteen ja substraatin välillä. Kullalla ja tinalla on kuva 15 [14] tasapainopiirroksen mukaan useita metallienvälisiä yhdisteitä. Kullan on myös havaittu liukenevan Cu_6Sn_5 -kerrokseen ja jopa 19,5 atomiprocentin pitoisuuksia kulta yhdisteessä on havaittu [21].

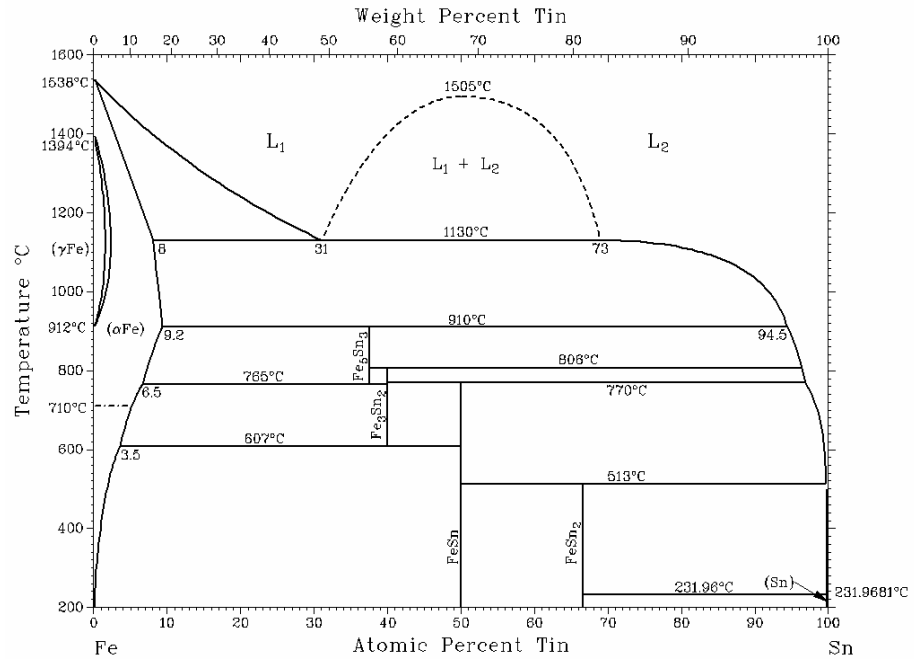


Kuva 15. Kulta-tina -systeemin tasapainopiirros [14].

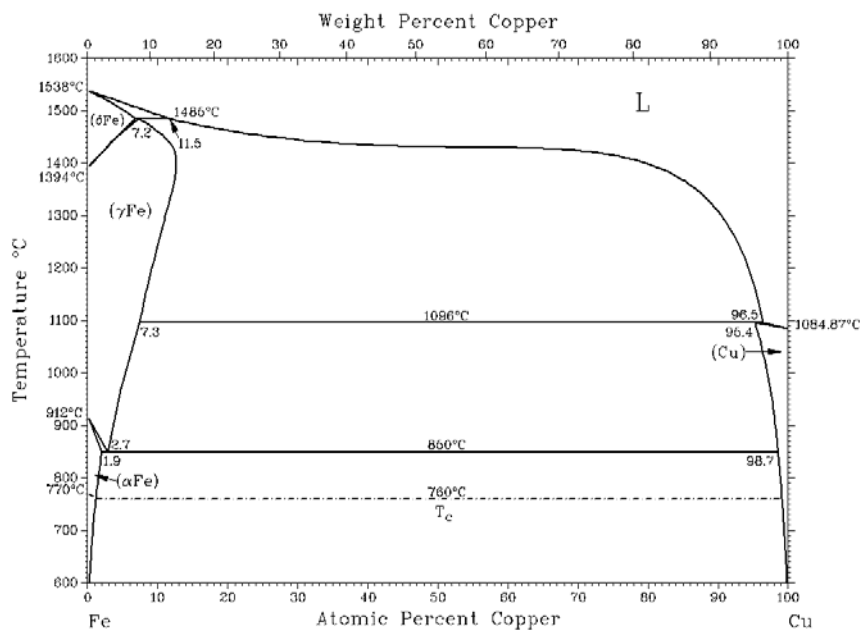


Kuva 16. Kulta-kupari -systeemin tasapainopiirros [14].

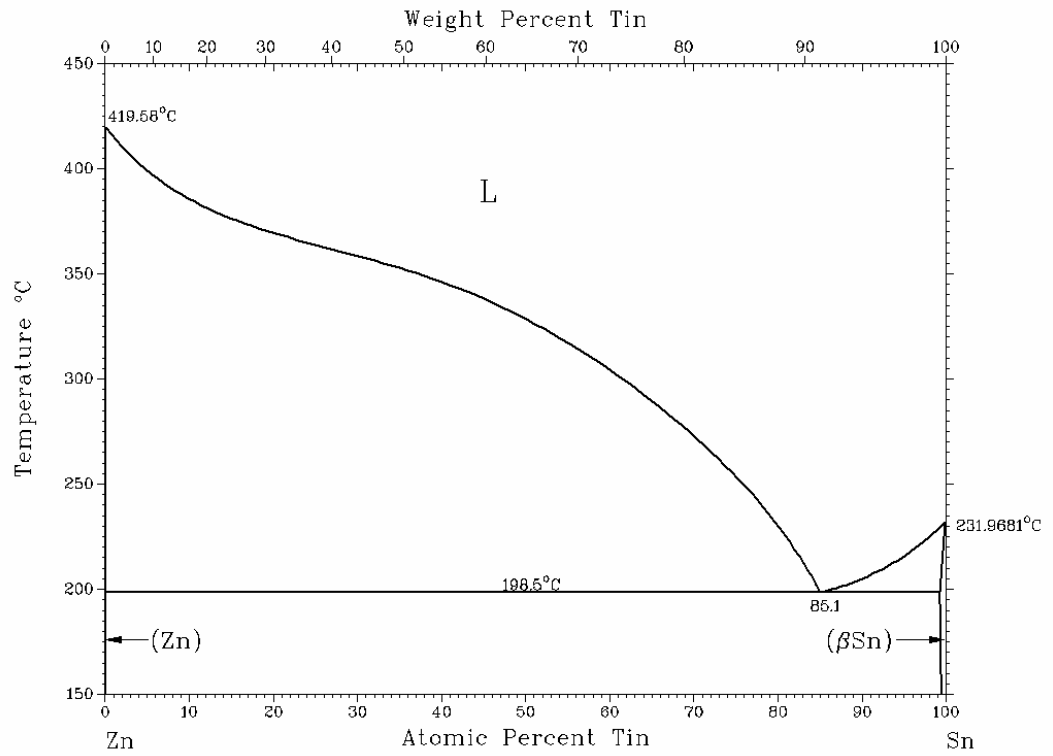
Rautaa saattaa esiintyä epäpuhtautena elektroniikkakokoonpanoissa. Raudalla ja tinalla on kuvan 17 [14] tasapainopiirroksen mukaan alle 260°C:n lämpötilassa kaksi metallienvälistä yhdistettä: FeSn ja FeSn₂. Kuparin ja raudan tasapainopiirroksesta kuvasta 18 [14] huomataan, että kuparin ja raudan liukoisuudet toisiinsa tarkasteltavissa lämpötiloissa ovat hyvin pieniä eikä niiden välillä esiinny yhdisteitä.



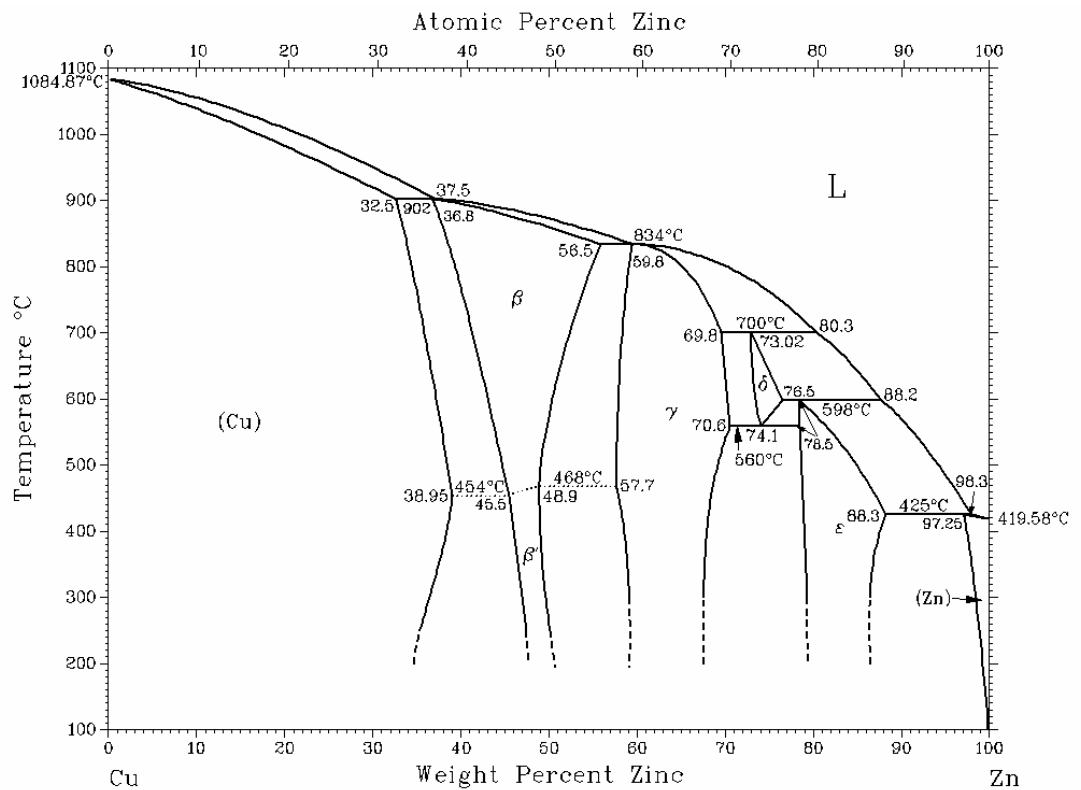
Kuva 17. Rauta-tina -systeemin tasapainopiirros [14].



Kuva 18. Rauta-kupari -systeemin tasapainopiirros [14].



Kuva 19. Sinkki-tina -systemin tasapainopiirros [14].



Kuva 20. Sinkki-kupari -systemin tasapainopiirros [14].

Sinkkiä saattaa esiintyä elektroniikkasovelluksissa lähinnä epäpuhtautena erilaisista prosesseista. Sinkin tiedetään vaikuttavat erittäin haitallisesti juotteen kostutukseen. Mikäli sinkkipitoista juotetta juotetaan kuparin päälle, sinkkipitoisuudesta riippuen joko γ - tai ϵ -messinkikerros syntyy kuparin juotteen välille estäen tinan ja kuparin reaktion. Ainoastaan alle 0,5 atomiprosentin sinkkipitoisuus juotteessa mahdollistaa Cu_6Sn_5 -kerroksen muodostumisen juotettaessa messinkien sijaan. [22] Lisäksi sinkki heikentää erittäin voimakkaasti kuparin sähkönjohtavuutta [23]. Tämän vuoksi sinkin esiintymistä kokoonpanoissa tulee kontrolloida tarkasti. Tinan ja sinkin muodostaman binäärisen eutektisen systeemin tasapainopiirros on esitetty kuvassa 19 [14]. Tinan ja sinkin välillä ei esiinny yhdisteitä. Kuparin ja sinkin välillä puolestaan esiintyy useita eri yhdisteitä, joita kutsutaan messingeiksi (kuva 20).

4 Diffuusioilmiön perusteita

Termodynaamisen tarkastelun pohjana olevista tasapainopiiirroksista voidaan määrittää systeemin tasapainotiloja. Niiden avulla ei kuitenkaan voida ennustaa tasapainotilan saavuttamiseen kuluvaa aikaa, vaan siihen tarvitaan reaktioiden diffuusiokineettistä tarkastelua. Seuraavaksi käydään läpi tämän työn kannalta keskeisiä diffuusioteorian tuloksia lähtien Fickin laeista aina Kirkendallin efektin tarkasteluun asti.

4.1 Atomin liike kiinteässä aineessa

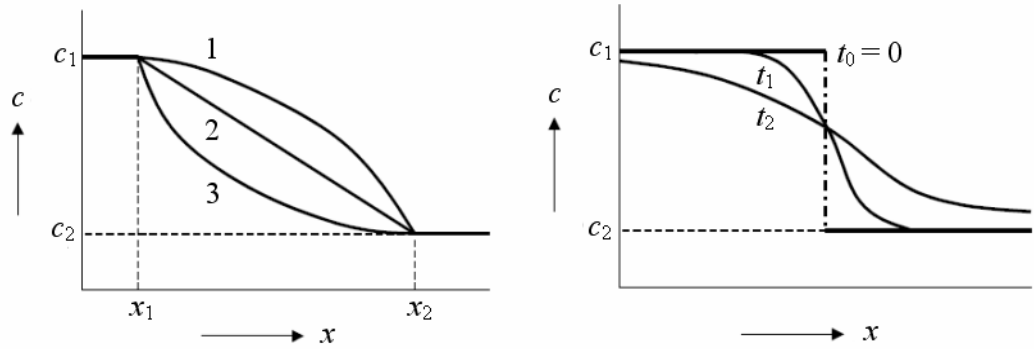
Diffuusiolla tarkoitetaan aineen atomien siirtymistä kohti pienempää konsentraatiota. Parrot havaitsi vuonna 1815 kvalitatiivisesti kaasujen sekoittuvan toisiinsa, vaikka mekaanista sekoittamista ja kaasuastian liikuttelua vältettiin. Parrotin jälkeen Graham tutki diffuusioilmiötä kaasuissa ja nesteissä 1860-luvulla ja vuonna 1870 Loschmidt suoritti ensimmäisenä kokeita, joista saatuja tuloksia kyettiin käsittelemään matemaattisesti. [16]

4.1.1 Fickin lait

Adolf Fick [24] julkaisi vuonna 1855 teoreettisesti määrittelemänsä riippuvuuden diffuusionopeuden ja konsentraatiogradientin välillä. Tämä yhtälössä (1) esiintyvä määritelmä tunnetaan Fickin ensimmäisenä lakina ja se muodostaa edelleen diffuusiotarkasteluiden perustan. Se kuvaa atomien liikettä aineessa, jossa konsentraatio säilyy ajan suhteen vakiona. Riippuvuus pätee olosuhteissa, joissa paine ja lämpötila pysyvät vakiona ja diffuusio tapahtuu vain yhteen suuntaan saman faasin sisällä. Yhtälössä esiintyvä J on tarkasteltavien atomien vuo, joka kertoo yksikköpinta-alan läpäisseiden atomien määrän aikayksikköä kohti ($[J] = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$). D on materiaalin diffuusiokerroin ($[D] = \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ja $\partial c/\partial x$ on konsentraatiogradientti ($[\partial c/\partial x] = \text{mol m}^{-3} \text{m}^{-1}$). Miinusmerkki kertoo atomivuon suunnan: atomit liikkuvat kasvavaa konsentraatiota vastaan.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Kuvassa 21 [16] on esitetty ajan suhteen vakiona säilyviä konsentraatioprofiileja. Käytännössä konsentraatio muuttuu usein myös ajan funktiona eikä Fickin ensimmäinen laki tällöin päde. Kuvassa 21 oikealla puolella oleva kuva on esimerkki tällaisen systeemin konsentraatiosta. Yhtälössä (2) on esitetty Fickin toinen laki, jossa sekä diffuusiokerroin että konsentraatio riippuvat paikasta ja konsentraatio lisäksi myös ajasta.



Kuva 21. Vasemmanpuoleinen kuva esittää kolmea erilaista konsentraatioprofilia, jotka säilyvät ajan suhteen muuttumattomina. Oikeanpuoleisessa kuvassa on saman systeemin ajasta riippuva konsentraatio kolmella eri ajan hetkellä. [16]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Jos diffuusiokerroin ei riipu koostumuksesta eikä siten myöskään paikasta, saadaan Fickin toinen laki yhtälön (3) muotoon.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Edellä esitetyt lait kuvaavat yksiulotteisia tapauksia, mutta ne ovat helposti yleistettävissä kolmeen ulottuvuuteen korvaamalla osittaisderivaatta gradienttioperaattorilla ∇ . Yksiulotteiset Fickin lait (1)-(2) on esitetty kolmiulotteisena yhtälöissä (4)-(5).

$$J = -D\nabla c = -D \left(\vec{i} \frac{\partial c}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial c}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (4)$$

$$\nabla(D\nabla c) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (5)$$

Edelleen, jos diffuusiokerroin ei riipu paikasta, saadaan kolmiulotteinen Fickin toinen laki esitettyä yhtälön (6) avulla.

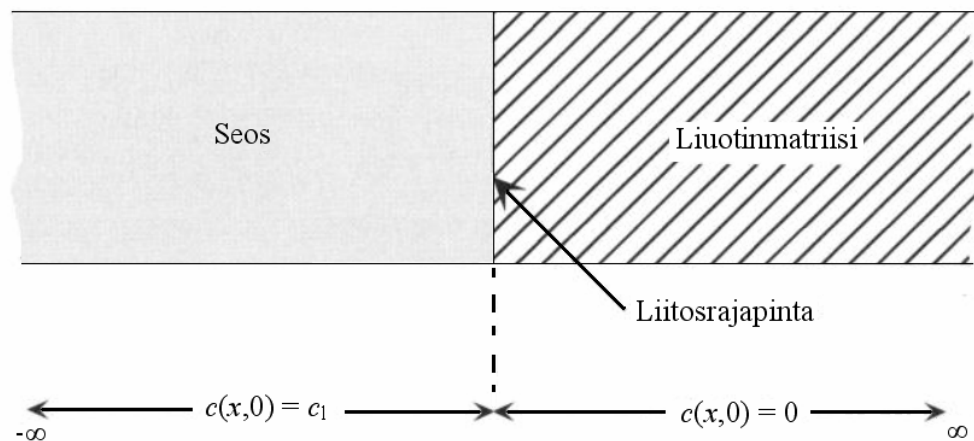
$$\nabla^2 c = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6)$$

Fickin toinen laki on yhtälössä (5) esitettyssä muodossa epälineaarinen osittais-differentiaaliyhtälö, jonka ratkaisemiseksi tarvitaan yleensä numeerisia menetelmiä. Yhtälössä (6) diffuusiokerroin D ei riipu paikasta ja sen vuoksi yhtälö saa lineaarisen toisen asteen osittaisdifferentiaaliyhtälön muodon. Se voidaan ratkaista analyttisesti, mikäli ratkaisulle on määrätty riittävät alku- ja reunaehdot.

Tarkastellaan esimerkkinä kahden puoliäärettömän tangon liittämistä toisiinsa. Tankojen välinen rajapinta sijoitetaan kohtaan $x = 0$ kuvan 22 tavoin. Vasemman puoleisessa tangossa on tasaisesti jakautunut seosainekonsentraatio c_1 ja oikean puoleisessa tangossa seosainekonsentraatio on nolla alkutilanteessa. Tällaisen diffuusioparin tapauksessa konsentraatiolle saadaan yhtälön (7) mukainen aika- ja paikkariippuvuus. Saatu yhtälö tunnetaan nimellä Grude-Jedelen diffuusiopariksi ja se on käyttökelpoinen esimerkiksi määrittäessä diffuusiokertoimia kokeellisista tuloksista. Siinä esiintyvä *erfc*-funktio on virhefunktion komplementti, joka on määritelty yhtälössä (8). [25]

$$c(x, t) = \frac{c_1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7)$$

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta \quad (8)$$



Kuva 22. Klassinen kahdesta puoliäärettömästä tangosta muodostuva diffuusiopari, jossa vasemmalla puolella olevan seoksen konsentraatio on aluksi c_1 ja oikealla puolella olevan liuotinmatriisin konsentraatio on aluksi nolla. [25]

4.1.2 Boltzmann-Matano-analyysi

Edellä esitetyssä ratkaisussa diffuusiokerroin pysyi vakiona tarkasteltavassa alueessa ja Fickin toinen laki (3) saatiin lineaarisen osittaisdifferentiaaliyhtälön muotoon. Monissa tapauksissa diffuusiokerroin ei kuitenkaan voida olettaa säilyvän vakiona koostumuksen muuttuessa. Tällaisissa tapauksissa voidaan käyttää apuna niin sanottua käänteismenetelmää, jossa koostumuksesta riippuva diffuusiokerroin pystytään määrittämään konsentraation paikkariippuvuudesta kerätyn kokeellisen datan avulla. Boltzmann-Matano-analyysi on tunnettu käänteismenetelmä. Seuraavassa käydään läpi menetelmän periaate.

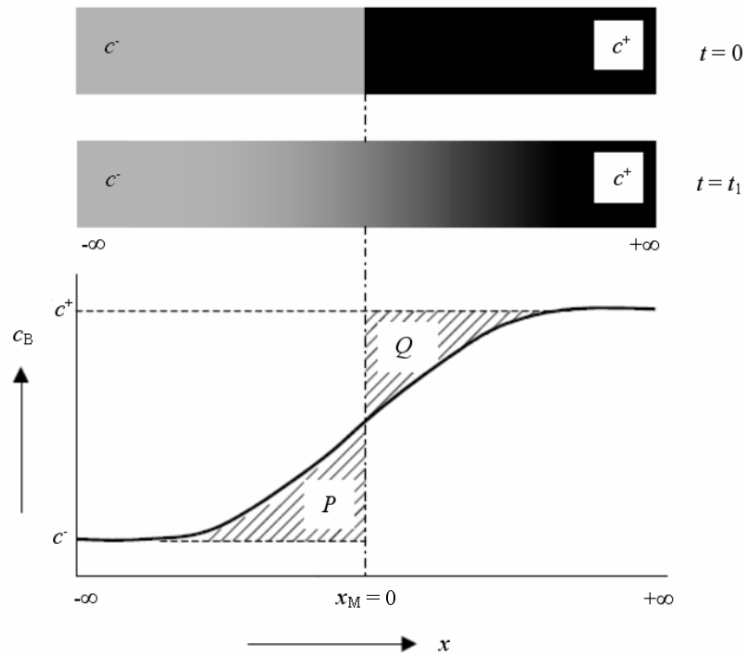
Kun diffuusiokerroin riippuu koostumuksesta, Fickin toinen laki saadaan yhtälöstä (3). Määritetään Boltzmannin muuttuja ξ yhtälön (9) [25] tavoin.

$$\xi = \frac{x - x_M}{\sqrt{t}} \quad (9)$$

Muuttujan ξ määritelmässä esiintyvä x_M on vakio, joka määrittää niin sanotun Matano-tason paikan systeemissä. Matano-tason määritelmään palataan myöhemmin tässä kappaleessa. Ketjusäännön avulla saadaan Fickin toinen laki (3) ilmaistua uuden muuttujan avulla, kuten yhtälössä (10) on tehty [25].

$$-\frac{\xi}{2} \frac{dc}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(D(c) \frac{dc}{d\xi} \right) \quad (10)$$

Tarkastellaan uudelleen klassista diffuusioparia. Systemi koostuu nyt kahdesta puoliäärettömästä tangosta, joissa on aluksi tasaiset konsentraatiot c^- ja c^+ ja konsentraatioille pätee $c^- < c^+$. Kuvassa 23 on esitetty konsentraatio rajapinnan läheisyydessä hetkellä $t = t_1 > 0$. Konsentraatio lähestyy arvoa c^+ siirryttäessä oikealle rajapinnasta ja vastaavasti vasemmalle siirryttäessä arvoa c^- . Kun halutaan laskea diffuusiokerroimen arvo tietyllä koostumuksella (konsentraatiolla c' pisteessä x'), voidaan yhtälöstä (10) muodostaa integraaliyhtälö (11) [16].



Kuva 23. Boltzmann-Matano-geometria diffuusioparille. [16]

$$-\frac{1}{2} \int_{c^-}^{c'} \xi dc = \int_{c^-}^{c'} d \left(D(c) \frac{dc}{d\xi} \right) = \left[D(c) \frac{dc}{d\xi} \right]_{c^-}^{c'} = D(c') \frac{dc}{d\xi} \Big|_{c=c'} \quad (11)$$

Yhtälössä (11) oli viimeisen yhtäsuuruusmerkin kohdalla käytetty tietoa $dc/d\xi = 0$, kun $c = c^-$. Sijoittamalla yhtälöön ξ :n määritelmän (9) mukainen arvo, on yhtälössä (12) [16] saatu ratkaistua diffuusiokerroin konsentraatiolla c' . Saatua diffuusiokerrointa kutsutaan interdiffuusiokerroimeksi ja sitä merkitään yleisesti \tilde{D} .

$$\tilde{D}(c') = \left(-\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \right)_{c=c'} \int_{c^-}^{c'} (x - x_M) dc \quad (12)$$

Yhtälössä (12) esiintyvä x_M kertoo Matano-tason paikan systeemissä. Matano-tasolla tarkoitetaan sellaista tasoa materiaalien rajapinnassa, jonka kohdalla vasemmalta puolen diffundoitumalla poistunut ainemäärä ja oikealle puolelle diffundoitunut ainemäärä ovat yhtä suuria. Kuvassa 23 käytetyin merkinnöin tämä toteutuu, kun pinta-alat P ja Q ovat yhtä suuria. Pinta-alat voidaan laskea integroimalla ja yhtäsuuruus on merkitty integraalien avulla yhtälöön (13).

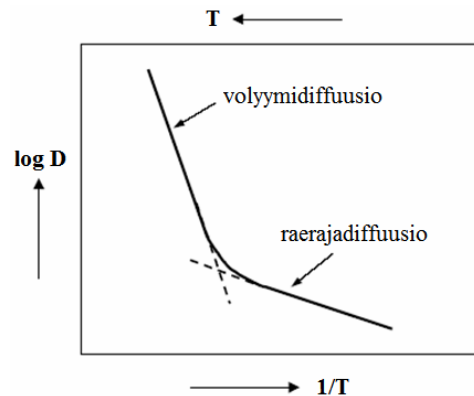
$$\int_{-\infty}^{x_M} [c^- - c(x)] dx = \int_{x_M}^{\infty} [c(x) - c^+] dx \quad (13)$$

Boltzmann-Matano-analyysin käyttökelpoisuutta rajoittaa Matano-tason määrittämiseen liittyvät ongelmat. Mikäli systeemin kokonaistilavuus muuttuu reaktioiden tai sekoittumisen myötä, ei tason löytäminen ole helppoa. Tilavuuden pysyessä vakiona Matano-taso voidaan määrittää helpommin, mutta määrittämisessä syntyvät virheet vääristävät saatuja tuloksia.

4.1.3 Diffuusiomekanismit

Diffuusiomekanismit kiinteässä aineessa voidaan jakaa volyymidiffuusioon (engl. volume diffusion, bulk diffusion) ja raerajadiffuusioon (engl. short-circuit diffusion, grain boundary diffusion). Näistä volyymidiffuusio voidaan edelleen jakaa välisijadiffuusioon (engl. interstitial diffusion) ja vakansseja hyödyntävään korvaussijadiffuusioon (engl. substitutional diffusion). Välisijoja pystyvät käyttämään diffundoitumiseen ainoastaan pienet atomit, kuten vety, hiili, happi ja typpi. Volyymidiffuusio dominoi metalleilla korkeissa lämpötiloissa, kun taas sulamispisteeseen nähden matalissa lämpötiloissa raerajadiffuusiolla on merkittävä rooli. Raerajadiffuusio on volyymidiffuusiota nopeampaa lämpötiloissa $0,3-0,5T_{SP}$ ja lämpötilassa $0,5T_{SP}$ sen nopeus on 5-

6 -kertainen [13] (T_{SP} :lla tarkoitetaan sulamispistettä). Kuvassa 24 [16] on havainnollistettu volyyimidiffuusioiden ja raerajadiffuusioiden voimakkuuksia eri lämpötiloissa.



Kuva 24. Kuvassa on esitetty eri diffuusiomekanismien diffuusiokertoimien logaritmin riippuvuus lämpötilan käänteisarvosta. Volyymidiffuusio dominoi korkeissa lämpötiloissa ja raerajadiffuusio matalissa lämpötiloissa. [16]

4.2 Kirkendallin efekti

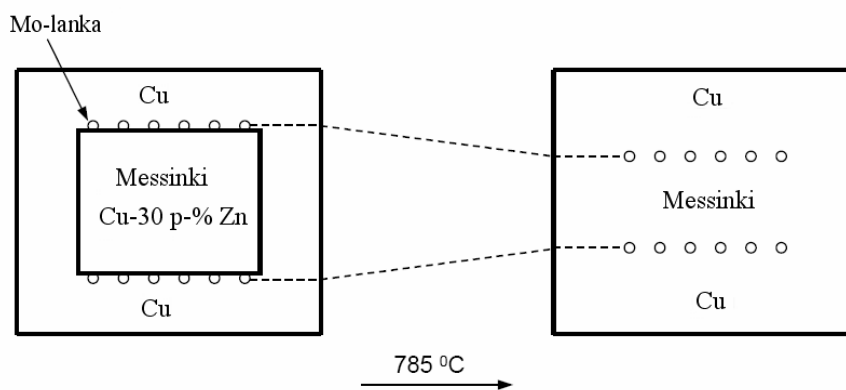
Vielä 1900-luvun alkupuolella ajateltiin, että edellä määritetty interdiffuusiokerroin kuvaa diffuusioparin molempien atomityyppien diffuusionopeuksia, joiden ajateltiin siis olevan samat. Pfielin [26] kokeelliset havainnot vuonna 1929 ja myöhemmin Hartleyn 1946 [27] sekä Smigelkasin ja Kirkendallin 1947 [28] julkaisemat tulokset kuitenkin todistivat, että eri aineiden atomien diffuusiokertoimet poikkeavat toisistaan. Hartleyn ja Crankin [29] mukaan näitä eri atomeille ominaisia diffuusiokertoimia kutsutaan intrinsic-diffuusiokertoimiksi. Darken alkoi kutsua diffuusionopeuksien eron vaikutusta Smigelkasin ja Kirkendallin käyttämiin inertteihin markkereihin Kirkendallin efektiksi [30]. Seuraavissa kappaleissa perehdytään lyhyesti Smigelkasin ja Kirkendallin kokeeseen sekä käydään läpi Kirkendallin efektin teoreettisia perusteita.

Kirkendallin efekti saattaa ilmentyä inerttien sulkeumien siirtymisenä reaktiovyöhykkeessä, diffuusiohaurauden kehittymisenä, sisäisten jännitteiden lisääntymisenä ja jopa materiaalin makroskooppisena muodonmuutoksena [31]. Näillä muutoksilla voi olla merkittäviä vaikutuksia aineen mekaanisiin ominaisuuksiin ja tämän vuoksi Kirkendallin efektin ilmenemisperusteiden tunteminen on tärkeää liitosluotettavuuden kannalta.

4.2.1 Smigelkasin ja Kirkendallin koejärjestely

Smigelkasin ja Kirkendallin kokeessa suorakulmainen messinkitanko (70 painoprosenttia kuparia ja 30 painoprosenttia sinkkiä) hiottiin ja kiillotettiin ja sen päälle asetettiin halkaisijaltaan 130 μm paksuja molybdeenilankoja vastakkaisille sivuille. Molybdeenilangat toimivat niin sanottuina inertteinä markkereina, koska molybdeeni ei reagoi lähtöaineiden eli kuparin ja sinkin kanssa. Tämän jälkeen 2500 μm paksu kuparikerros pinnoitettiin messinkitangon ja sen päällä olevien lankojen päälle. Kuvassa 25 [16] on esitetty poikkileikkauskuva Smigelkasin ja Kirkendallin koejärjestelystä.

Kun kuvattua systeemiä hehkutettiin eri aikoja 785°C:n lämpötilassa, poikkileikkausnäytteistä havaittiin, että molybdeenilankojen muodostamat tasot olivat lähentyneet toisiaan ja etäisyyden pieneneminen oli parabolista hehkutusajan suhteen. Mikäli molempien metalliatomien diffuusionopeus olisi ollut sama eikä tilavuus olisi muuttunut diffuusion tai reaktioiden myötä, ei lankojen etäisyyksikään olisi muuttunut. Systeemissä tapahtui tilavuuden muutosta, mutta se aiheutti ainoastaan viidenneksen etäisyyden kokonaismuutoksesta. Kirkendallin ja Smigelkasin tärkeimmät johtopäätökset olivat, että sinkki diffundoituu messingissä paljon kuparia nopeammin ja rajapinnan siirtymisen pyrkii tasoittamaan diffuusionopeuksien eroa [28].



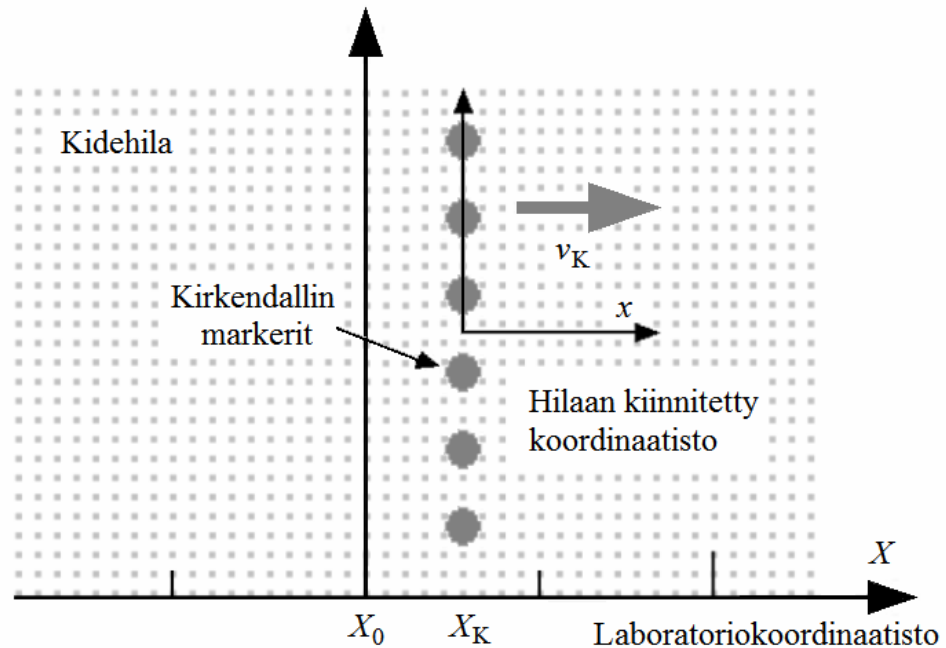
Kuva 25. Smigelkasin ja Kirkendallin käyttämä koejärjestely. Vasemmalla alkutilanne ja oikealla tilanne hehkutuksen jälkeen. Molybdeenilangat ovat siirtyneet lähemmäksi toisiaan hehkutuksen aikana. [16]

Sinkkiatomien diffundoituessa messingistä kuparin suuntaan ei jokaista sinkkiatomi kohti löydykään korvaavaa kupariatomi sinkin nopeammasta diffundoitumisesta johtuen. Osa sinkkiatomien jättämistä hilapaikoista jääkin tyhjiksi eli niihin muodostuu vakansseja. Tämän vuoksi täytyy olla olemassa vakanssivuo, joka suuntautuu kohti mes-

sinkkiä eli samaan suuntaan kupariatomien kanssa ja vastakkaiseen suuntaan sinkkiatomeihin nähden. Vakanssivuo J_v ja kupariatomien vuo J_{Cu} ovat yhdessä itseisarvoltaan yhtä suuria kuin sinkkiatomien vuo J_{Zn} , eli pätee yhtälö (14).

$$J_v + J_{Cu} + J_{Zn} = 0 \quad (14)$$

Kirkendallin markerit, jotka sijoitetaan reagoivien aineiden rajapintaan, kiinnittyvät tietyn koostumuksen kohdalle ja pysyvät tämän koostumuksen kohdalla koko diffuusio-prosessin ajan. Markkereiden muodostama Kirkendallin taso liikkuu parabolisesti ajan suhteen. Kuvassa 26 on havainnollistettu tilannetta. Siinä on käytetty kahta eri koordinaatistoa: laboratoriokoordinaatistoa, jossa tutkittava systeemi on kiinnitetty toisesta päästään tarkasteluympäristöön sekä toista koordinaatistoa, joka liikkuu Kirkendallin tason X_K mukana. Kahden koordinaatistosysteemin käyttäminen on välttämätöntä intrinsic-diffuusiota tarkasteltaessa: intrinsic-vuot lasketaan aina Kirkendallin tason kohdalla. Alkutilanteessa pätee yhteys $X_K = X_0$, missä X_0 on yhdistettävien kappaleiden rajapinnan sijainti alkutilanteessa ja vastaa laboratoriokoordinaatiston origoa.



Kuva 26. Kirkendallin efektin ja intrinsic-diffuusion tarkastelussa käytettävät koordinaatistot ja merkinnät.

Kirkendallin tason nopeus v_K laboratoriokoordinaatiston suhteen diffuusio-parilla A-B on määritetty yhtälössä (15). Siinä J_i kuvaa komponentin i vuota ja V_i moolitulavuutta.

$$v_K = -(V_B J_B + V_A J_A) \quad (15)$$

Edellä käsitellyn interdiffuusiokerroimen \tilde{D} ja intrinsic-diffuusiokerroimien välillä vallitsee Darkenin yhtälönä tunnettu relaatio (16) [30]. Siinä oletetaan, että komponenttien moolitilavuudet ovat yhtä suuria. Mikäli tilavuudet eroavat toisistaan, interdiffuusiokerroin saadaan yhtälöstä (17). Näissä yhtälöissä mooliosuuksia on merkitty N_i :llä ja intrinsic-diffuusiokerroimia D_i :llä. On tärkeää huomata, että interdiffuusiokerroin voidaan määrittää missä tahansa konsentraatioprofiilin kohdassa, kun taas intrinsic-diffuusiokerroimet voidaan määrittää ainoastaan Kirkendallin tasossa.

$$\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B \quad (16)$$

$$\tilde{D} = V_B C_B D_A + V_A C_A D_B \quad (17)$$

4.2.2 Kirkendallin efekti tinan ja kuparin rajapinnassa

Chiu ym. [3], [4] olivat havainneet huokosia juotteen ja komponentin kuparikontaktin rajapinnassa ja tulkitsivat nämä Kirkendallin efektin aiheuttamiksi. Myös muissa aiemmissa tutkimuksissa [15], [16] on todettu Kirkendallin tason muodostuvan metallien välisiin yhdistekerroksiin, mutta näissä diffuusiopareja on hehkutettu korkeammissa lämpötiloissa (yli 200°C) ja lähtöaineina on käytetty puhdasta kuparia ja tinaa. Lisäksi Oh [15] ja Paul [16] ovat todenneet Kirkendallin tason ja siihen liittyvien huokosten muodostuneen Cu_6Sn_5 -kerroksen alueelle, kun taas Chiu ym. [3-4] löysivät huokosia kuparin ja Cu_3Sn -kerroksen rajapinnasta. Myös Laurila ym. [13] raportoivat sähkökemiallisen kuparin ja tinan rajapinnasta löytyneistä huokosista, jotka löytyivät juuri kuparin ja Cu_3Sn -kerroksen välisestä alueesta. Tässä työssä esitettävät havainnot kertovat vastaavanlaisesta käyttäytymisestä.

Kuparin on todettu diffundoituvan tinaa nopeammin Cu_3Sn -kerroksessa: Oh on määrittänyt kuparin diffuusion noin kolme kertaa tinan diffuusiota nopeammaksi [15] ja Paul vastaavaksi suhteeksi noin 1,1 [16]. Tämä tukee ajatusta Kirkendallin tason sijaitsemisesta Cu_3Sn -kerroksessa. Kuitenkaan puhtaalla kuparilla (99,99 %) ei huokosia esiintynyt ole esiintynyt edes 1000 tunnin kiinteän tilan hehkutuksen (125°C) jälkeen [13]. Myöskään Paul ei väitöskirjansa [16] tarkastelussa löytänyt Kirkendallin tasoa Cu_3Sn -kerroksesta käyttämässään 215°C:n lämpötilassa. Edellisistä tekijöistä johtuen huokosten esiintymisen on todettu liittyvän olennaisesti käytettävässä kuparissa oleviin epäpuhtauksiin tai seosaineisiin. Tässä työssä on tutkittu useiden elektroniikan valmistuksessa käytettyjen materiaalien vaikutusta huokosten esiintymiseen.

5 Työn tarkoitus

Tässä työssä on tutkittu erilaisten seosaineiden ja epäpuhtauksien vaikutusta kuparin ja tinan muodostamassa systeemissä tapahtuviin reaktioihin. Tarkasteltavia reaktioita ovat metallienvälisten yhdistekerrosten muodostuminen ja niiden kasvukinetiikka ja myös edellä käsiteltyjen huokosten muodostuminen rajapintaan. Alkuaineanalyysillä on kartoitettu lisäksi yhdistekerrokseen liuenneen seosaineen määrää.

6 Kokeellinen osa

Tässä työssä tutkittiin seosaineiden ja epäpuhtauksien vaikutusta kupari-tina -systeemin mikrorakenteeseen kahdella eri lähestymistavalla: lisäämällä tinajuotteeseen seosaineita ja toisaalta substraattina toimivaan kupariin lisättiin erilaisia seosaineita. Näistä erilaisista lähtöaineyhdistelmistä muodostettiin juote-substraatti -pareja, jotka juotettiin toisiinsa. Juottamisen jälkeen näytteitä hehkutettiin vielä eri aikoja kiinteässä tilassa. Tässä luvussa esitellään näytteiden valmistuksessa käytetyt materiaalit ja menetelmät sekä käytetyt tutkimusmenetelmät.

6.1 Kuparin seostus

Kokeessa käytettiin nikkeliä, raudalla ja sinkillä seostettua kuparia. Tässä kappaleessa kuvataan seosten valmistus ja näytteiden juottaminen.

6.1.1 Materiaalit

Seosten koostumukset olivat atomiprosentteina Cu_{0,1}Ni, Cu₁Ni, Cu_{2,5}Ni, Cu₅Ni ja Cu₁₀Ni sekä Cu₁Fe ja Cu₁Zn. Seokset valmistettiin metallijauheista, joiden valmistajat ja puhtaudet on kerrottu taulukossa 1. Jauheista punnittiin seoksiin metalleja massa-osuuksien määräämissä suhteissa. Seokset sekoitettiin huolellisesti ennen hehkutus-käsittelyä homogeenisuuden saavuttamiseksi. Jauheseokset hehkutettiin aloksi-upokkaassa uunissa, jossa käytettiin suojakaasuatmosfääriä (90% Ar ja 10% H₂) hapettumisen välttämiseksi. Hehkutusprosessi sisälsi lämmittämisen huoneenlämpötilasta huippulämpötilaan, neljän tunnin pitoajan huippulämpötilassa sekä jäähtymisen uunin mukana. Huippulämpötila oli 1400°C nikkeliä ja rautaa sisältävissä seoksissa ja kupari-sinkki -seoksessa 1150°C.

Taulukko 1. Tietoja jauheiden valmistajista sekä jauheiden puhtaudet.

Jauhe	Valmistaja	Puhtaus
Kupari, Cu	Ventron Corporation	≥ 99,9 %
Nikkeli, Ni	Ventron Corporation	≥ 99,9 %
Rauta, Fe	Merck & Co	≥ 99,5 %
Sinkki, Zn	Fluka Chemical Corporation	≥ 99,0 %

Juotteina käytettiin sekä puhdasta tinaa sekä eutektista tina-hopea-kupari-juotetta, jonka koostumus painoprosentteina oli Sn_{3,38}Ag_{0,84}Cu. Tina oli Goodfellow Cambridge

Limitedin valmistamaa 0,109 mm:n paksuista tinakalvoa, joka taiteltiin kaksinkertaiseksi juottamista varten. Tinan puhtaus oli 99,95 %. SnAgCu-juote oli puolestaan valmistettu sulattamalla oikeat määrät lähtöaineita (puhtaudet: Sn 99,95 %, Ag 99,99 % ja Cu 99,99 %) pyrexampullissa 300°C:n lämpötilassa ja hehkuttamalla kuuden tunnin ajan välillä huolellisesti sekoittaen. Lisäksi seosta hehkutettiin vielä 400°C:n lämpötilassa 48 tuntia. Tämän jälkeen seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilassa ja juote valssattiin lopuksi noin millimetrin paksuiseksi levyksi. Puhdasta tinaa olevasta levystä sekä SnAgCu-levystä leikattiin parit kuparisubstraateista leikattaville levyille.

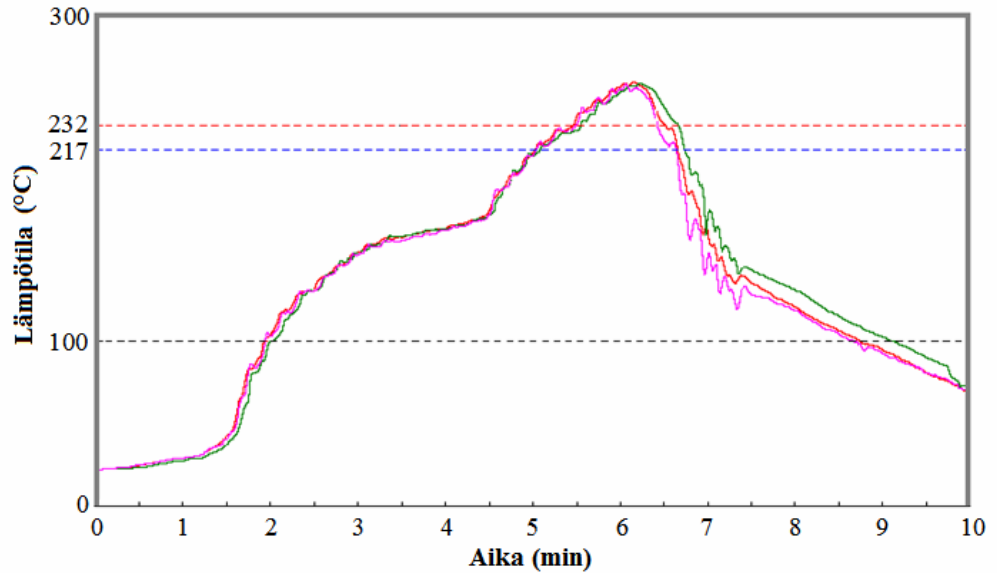
Kupariseoksista leikattiin paloja, joiden sivujen pituudet vaihtelivat 5-15 mm:n välillä. Muiden kuin sähkökemiallisesti valmistettujen kuparilevyjen pinta hiottiin piikarbidi-paperilla, jonka karkeus oli 1200. Hionta suoritettiin juuri ennen juottamista uudelleenhapettumisen vähentämiseksi. Hiotut levyt, elektrolyyttikuparipinnat sekä juotelevyistä leikatut palat puhdistettiin pyyhkimällä asetonilla ennen juottamista.

6.1.2 Juottaminen ja kiinteän tilan hehkutus

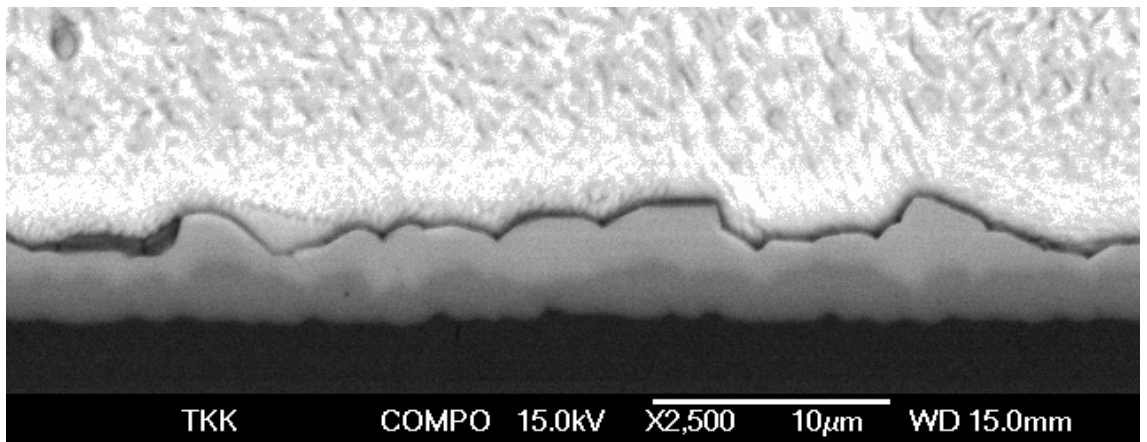
Kupari-nikkeli -seosten sekä puhtaan kuparin juottaminen tapahtui reflow-uunissa (Hereaus EWOS 5.1) kuvan 27 mukaisella profiililla. Kuvan lämpötilakäyrät kertovat mitatun lämpötilan kolmesta eri kohdasta alustana toimineesta piirilevystä. Samaa profiilia käytettiin sekä tinalla että SnAgCu-juotteella juotettaessa. Kuvaan 27 on merkitty puhtaan tinan ja eutektisen tina-hopea-kuparin sulamispisteet 232°C ja 217°C. Ennen juottamista juote- ja substraattilevyjen väliin laitettiin hartsipohjaista miedosti aktiivista fluksia (engl. Rosin Mildly Activated, RMA) parantamaan juotteen kostutusta.

Muiden kuin kupari-nikkeli -seosten ja puhtaan kuparin kohdalla juottaminen tapahtui uunissa 260°C:n lämpötilassa. Lämpötilan vaihtelu juottamisen aikana oli alle $\pm 10^\circ\text{C}$ ja lämpötilaa seurattiin juottamisen aikana mittaamalla puikkoanturilla uunista kohtaa, jossa juotettava pari sijaitsi. Juottamisajaksi valittiin 40 sekuntia, jotta sula-aika vastaisi suuruusluokaltaan elektroniikan valmistuksessa käytettävien reflow-prosessien sula-aikaa. RMA-fluksia käytettiin kuten edellä kupari-nikkeli -seosten tapauksessa. Juottamisen jälkeen näytteiden annettiin jäähtyä huoneenlämpötilassa.

Kiinteän tilan hehkutukset tehtiin juottamisen jälkeen 125°C:n lämpötilassa kiertoilmuunissa. Jokaisesta kombinaatiosta tehtiin neljä näytettä: referenssinäyte, jota ei hehkutettu lainkaan kiinteässä tilassa, sekä lisäksi 250, 500 ja 1000 tuntia hehkutetut näytteet.



Kuva 27. Kupari-nikkeli seosten juottamisessa käytetty reflow-profiili.



Kuva 28. Puhtaan kuparin ja tinan rajapinta 500 tunnin kiinteän tilan hehkutuksen jälkeen. Ylin kerros kuvassa on tinajuote, jonka pinta on etsaamisen seurauksena laskenut alemmaksi kuin kupari sekä sen ja kuparin välissä olevat yhdistekerrokset.

Kiinteän tilan hehkutusten jälkeen näytteistä tehtiin poikkileikkausnäytteitä valamalla ne epoksinappiin juotteen ja kuparin rajapinta napin pohjaa vasten. Epoksin kovettumisen jälkeen nappia hiottiin piikarbidipapereilla karkeuksilla 320, 500 ja 1200 niin, että näytteiden rajapinnat saatiin näkyviin. Hiomisen jälkeen näytteet kiillotettiin käyttämällä Struersin automaattista kiillotuslaitetta (LaboPol ja LaboForce), satiinista valmistettua kiillotuskangaskiekkoa (MD-Dur) sekä 6 ja 1 μm :n timanttipartikkeleita sisältävää

suspensiota. Kiillotus viimeisteltiin vielä käyttämällä alumiinioksidisuspensiota ja neopreenista valmistettua kiillotuskiekkoa (MD-Chem).

Näytteitä, joiden rajapinnan mikrorakennetta tutkittiin, etsattiin noin sekunnin ajan tinaselektiivisellä ferrikloridiliuoksella, jotta tinan ja metallienvälisten yhdisteiden välinen raja saatiin erottumaan selvemmin. Liuos sisälsi 2 g FeCl_3 :a, 5 ml suolahappoliuosta (HCl-pitoisuus 37 tilavuusprosenttia), 60 ml etanolia ($\text{C}_2\text{O}_5\text{OH}$ -pitoisuus 96,1 tilavuusprosenttia) ja 30 ml vettä. Kuitenkaan niitä näytteitä, joista tehtiin mikroanalyysjä, ei etsattu ennen analysointia.

Tutkimusmenetelminä käytettiin lähinnä pyyhkäisyelektronimikroskooppia (engl. Scanning Electron Microscopy, SEM) sekä energiadiispersiivistä spektrometriaa (engl. Energy Dispersive Spectrometry, EDS). Tästä eteenpäin näihin menetelmiin viitataan yleensä lyhenteillä SEM ja EDS. Käytetty SEM-laite oli JEOL JSM-6335F ja siihen liitetty EDS-mikroanalyyttori oli Oxford Instruments Link.

6.2 Tinan seostus

Näissä kokeissa seostettiin tinaa nikkelillä, hopealla, kullalla ja raudalla. Lisäksi referenssinä oli myös puhdas tina.

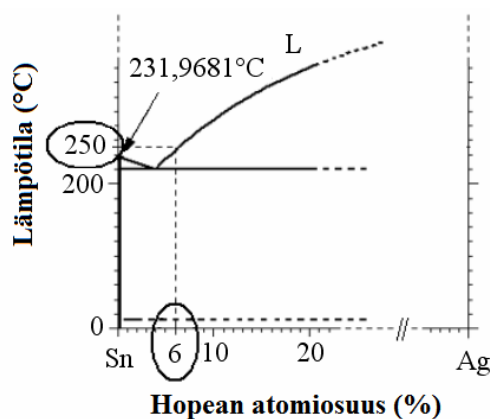
6.2.1 Materiaalit

Käytetyt seokset on ilmoitettu taulukossa 2. Seosten koostumus valittiin liukoisuuden perusteella: tasapainopiirroksista etsittiin seosaineiden liukoisuus tinaan 250°C :ssa ja kerrottiin tämä atomiosuus kahdella. Kuvassa 29 on havainnollistettu koostumuksen valintatapaa hopean tapauksessa.

Ainut poikkeus kuvatusista menetelmistä tehtiin kullan kohdalla; kullan osuudeksi olisi edellä mainitulla tavalla tullut 22 atomiprosenttia (34 painoprosenttia) eikä tämän määrän katsottu vastaavan lainkaan kokoonpanoissa esiintyviä kultapitoisuuksia. Kullan käyttö näissä sovelluksissa rajoittuu yleensä hyvin ohuihin pinnoitteisiin, jotka liukenevat juotettaessa erittäin nopeasti suhteellisesti paljon paksumpaan juotekerrokseen. Täten kullan osuus juotteessa jää normaaliksi pieneksi ja tehty seosvalinta on perusteltu.

Juotteet valmistettiin punnitsemalla lähtöaineita massaosuuksien mukaiset määrät ja sulkemalla seokset pyrexampulliin, johon pyrittiin saamaan aikaan mahdollisimman

hyvä tyhjiö. Lähtöaineina käytettyjen metallien puhtaudet on esitetty taulukossa 2. Ampulleja hehkutettiin useita tunteja 350°C:n lämpötilassa välillä huolellisesti sekoittaen. Hehkutuksen jälkeen seosten annettiin jäähtyä huoneenlämpötilassa.



Kuva 29. Havainnollistus koostumuksen määrittämisestä tina ja hopean tasapainopiirroksesta tinaan päästä erotetulla osalla. Koska hopean liukoisuus tinaan 250°C:ssa on 6 atomiprosenttia, seokseen valitaan kaksinkertainen osuus eli seos on Sn12Ag.

Taulukko 2. Tinan seostuksessa käytettyjen metallien puhtaus ja seosten koostumus

Metalli	Lähtöaineen puhtaus	Seoksen koostumus atomiprosentteina
Tina, Sn	99,95 %	Puhdas tina (referenssi)
Hopea, Ag	99,99 %	Sn12Ag
Kulta, Au	99,99 %	Sn1,2Au
Rauta, Fe	99,99 %	Sn2Fe
Nikkeli, Ni	99,99 %	Sn2Ni

Substraattina kaikkien juotteiden kanssa käytettiin neliönmuotoisia kuparilevyjä, joiden sivun pituus oli 15-20 mm. Kuparin puhtaus oli 99,99 %. Kuparilevyjen juotteenpuoleinen pinta hiottiin piikarbidipaperilla karkeudella 1200 ja lisäksi puhdistettiin typpihappoliuoksessa juuri ennen juottamista. Liuoksessa oli 33 tilavuusprosenttia typpihappoa (HNO₃) ja kuparilevyjä pidettiin siellä 20-30 s.

6.2.2 Juottaminen ja kiinteän tilan hehkutus

Juottaessa kaikki juotteet puhdasta tinaa lukuun ottamatta sulatettiin ruostumattomasta teräksestä valmistetussa upokkaassa, jota lämmitettiin lämpölevyllä. Kun juote oli sulanut, asetettiin sulaan puikkolämpömittari ja lämpötilaa seurattiin sen avulla koko juottamistapahtuman ajan. RMA-fluksilla kostutettu kuparilevy asetettiin juotteeseen ja lämpötilan annettiin asettua noin 260°C:seen. Lämpötilan vaihtelu oli pienempää kuin ±10°C koko 40 sekuntia kestävä juottamisen ajan. Lopuksi teräsupokas nostettiin jäähtymään huoneenlämpötilaan ja sisällä oleva juote jäähmettyi. Jäähmettynyt juote irro-

tettiin upokkaasta ja juotemassan sisällä oleva kuparilevy erotettiin juotteesta käyttämällä timanttisaha ja karkeaa hiomapaperia. Levyn päälle jätettiin kuitenkin noin kahden millimetrin paksuinen juotekerros. Puhdas tina (Goodfellow Cambridge Limited, 0,109 mm:n paksuinen kalvo) juotettiin kuparilevyn päälle uunissa samalla tavoin kuin kappaleessa 6.1.2 kuvattiin kupariseosten juottamista tarkasteltaessa.

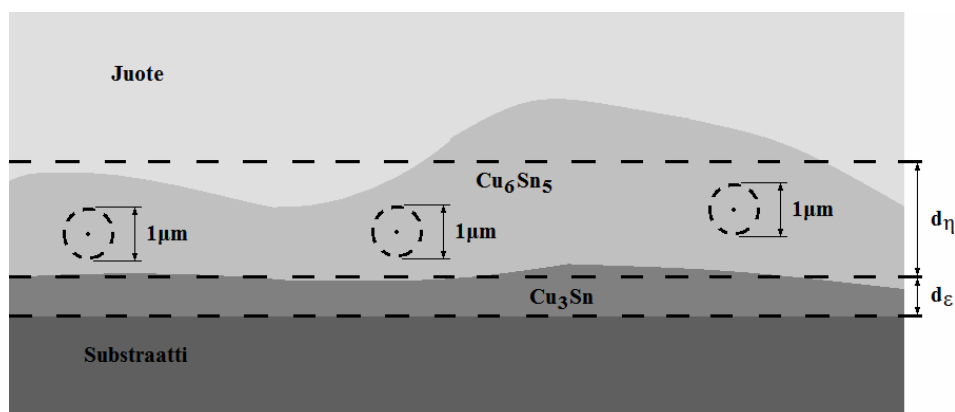
Juottamisen jälkeen kaikille näytteille tehtiin kiinteän tilan hehkutuksia kiertoilmauunissa lämpötilassa 150°C. Hehkutusajat olivat 0 (referenssi), 80, 160, 320, 640, 1280 ja 2560 tuntia. Näiden hehkutusten jälkeen näytteet valettiin epoksinappeihin ja nappien kiillotus sekä tarkastelu SEM-mikroskoopilla ja EDS-mikroanalyyssattorilla suoritettiin vastaavasti kuin edellä kerrottiin kupariseosten tarkastelun yhteydessä.

6.3 Yhdistekerrosten paksuuden määrittäminen

Kuvassa 30 on havainnollistettu metallienvälisen yhdistekerrosten paksuuden määrittäminen juotteen ja substraatin rajapinnasta otetusta SEM-kuvasta. Varsinkin Cu_6Sn_5 -yhdisteen ja juotteen välinen rajapinta on usein aaltoileva ja hyvin epätasainen. Paksuutta määritettäessä onkin arvioitava, mikä on yhdisteen keskimääräinen paksuus. Tällainen menetelmä sisältää luonnollisesti melko suuren epätarkkuuden, joka aiheutuu useista tekijöistä. Tässä työssä mittausepä-tarkkuutena pidetään $\pm 0,5$ mikrometriä. Lisäksi Cu_3Sn -kerroksen paksuuden määrittämisessä oli useassa näytteessä ongelmia, koska kerrosta oli hankala erottaa kuparin ja Cu_6Sn_5 -kerroksen välistä pienen tummuuseron vuoksi. Lisäksi useimmissa näytteissä Cu_3Sn -kerros oli vain 0,5-1,0 mikrometriä paksu, jolloin suhteellinen virhe on hyvin suuri. Tämä on otettava huomioon Cu_3Sn -kerroksen paksuuksia tarkasteltaessa.

6.4 Mikroanalyysit yhdistekerroksesta

Nikkelillä, raudalla ja sinkillä seostetusta kuparista valmistetuista näytteistä tehtiin EDS-analyysit Cu_6Sn_5 -yhdistekerroksesta. Kuvassa 30 Cu_6Sn_5 -yhdisteessä näkyy esimerkkinä kolme analyysipistettä. Käytetyn laitteen ominaisuuksista johtuen piste-analyysi tarkoitti todellisuudessa halkaisijaltaan noin yhden millimetrin kokoisen alueen analysoimista. Tämän vuoksi yhdistekerroksen tuli olla riittävän paksu, jotta luotettavia analyysejä saattoi tehdä. Analyysin tarkkuus käytetyllä laitteistolla oli noin 0,1 atomiprosenttia.

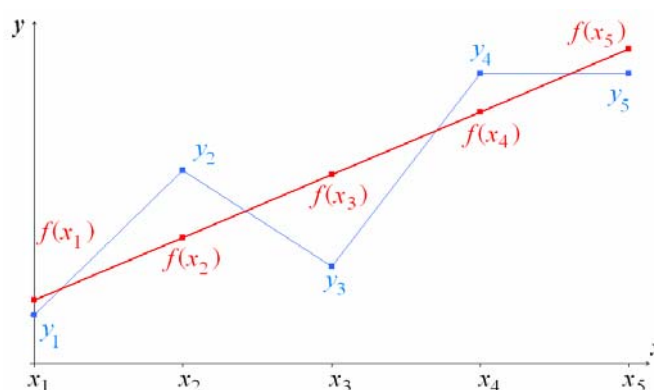


Kuva 30. Yhdistekerrosten paksuuksien määrittäminen SEM-kuvasta. Symboli d_η kuvaa Cu_6Sn_5 -kerroksen paksuutta ja d_ϵ Cu_3Sn -kerroksen paksuutta.

6.5 Lineaarinen regressio

Tässä työssä mitattujen yhdistekerrosten paksuuskasvun voi useimmissa tapauksissa olettaa olevan parabolista, eli suoraan verrannollista ajan neliöjuureen. Siispä onkin mielekästä kuvata mitatut paksuudet ajan neliöjuuren funktiona ja tarkastella, kuinka hyvin arvot noudattavat suoraa. Suora, joka sopii parhaiten mitattuihin arvoihin, saadaan määritettyä esimerkiksi pienimmän neliösumman menetelmään perustuvalla lineaarisella regressiolla. Yhtälö (18) on neliösumman S lauseke, kun sovitettava yhtälö $f(x)$ on suora. Suora $f(x)$ on määritettävissä kahdella parametrilla: kulmakertoimella k ja vakioterminä b . Yhtälössä esiintyvät (x_i, y_i) :t ovat mitattuja pisteitä. y vastaa tässä työssä yhdistekerroksen paksuutta ja x ajan neliöjuurta. Kuva 31 on esimerkkikuva, johon merkitty pisteet (x_i, y_i) sekä suora $f(x) = kx + b$. Linearisessa regressiossa etsitään sellaiset parametrit k ja b , jotka minimoivat neliösumman S lausekkeen (18).

$$S(k, b) = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - kx_i - b]^2 \quad (18)$$



Kuva 31. Suoran sovittaminen lineaarisella regressiolla.

7 Tulokset ja pohdinta

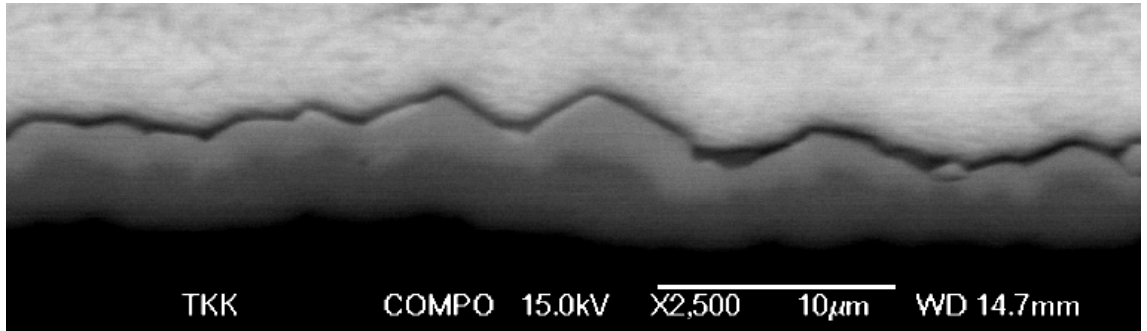
Tämän työn tulokset muodostuvat erilaisten juote-substraatti -rajapintojen mikrorakenteen tarkastelusta. Mikrorakenteen tarkastelulla tarkoitetaan lähinnä edellä käsiteltyjen huokosten tutkimista ja yhdistekerrosten paksuuden mittausta. Työssä analysoitiin myös joidenkin näytteiden yhdistekerrosten koostumuksia ja näiden analyysien tulokset on esitelty työ tuloksissa. Työssä käsitellään ensin puhtaan kuparin ja tinan välisiä reaktioita ja verrataan sitten seostetuilla näytteillä saatuja tuloksia niihin. Kuparin seostamisessa käytettyjen metallien käsittelyn yhteydessä tarkastellaan sekä tinalla että tina-hopea-kuparilla juotetut näytteet. Tina-hopea-kupari -juote on mukana lähinnä vertailukohteena puhtaalle tinalle sen teollisen merkityksen vuoksi. Siinä olevia hopeaa ja kuparia ei käsitellä niinkään itsenäisinä seosaineina.

Lähtötilanteeksi kaikissa näytteissä on valittu juottamisen jälkeinen tilanne, jossa näytettä ei ole hehkutettu kiinteässä tilassa. Tässä tilanteessa atomien diffuusionopeus juottamisen aikana syntyneiden kerrosten läpi oletetaan reaktiokerrosten paksuuskasvua rajoittavaksi tekijäksi. Tästä johtuen yhdisteiden paksuuskasvu kiinteän tilan hehkutuksen aikana oletetaan paraboliseksi. Yhdistekerrosten paksuudet kaikkien näytteiden rajapinnoista on ilmoitettu liitteinä 1-3 olevissa taulukoissa.

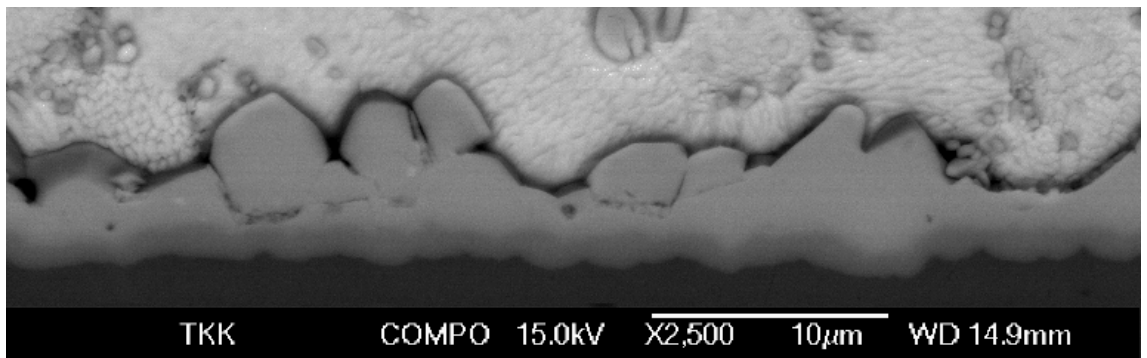
7.1 Kupari-tina -systeemi

Kuvassa 32 on esitetty kuparin ja tinan rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen. Cu_3Sn -kerros on kasvanut Cu_6Sn_5 -kerrosta paksummaksi muodostaen kolmen mikrometrin osuuden viiden mikrometrin kokonaispaksuudesta. Yhdistekerrokset ovat rakenteeltaan yhtenäisiä eikä huokosia esiinny rajapinnassa. Kuvassa 33 on puolestaan 1000 tuntia hehkutettu puhtaan kuparin ja tina-hopea-kupari -juotteen rajapinta, jossa Cu_3Sn -kerros on jäänyt 1,5 mikrometrin paksuiseksi. Tässä näytteessä Cu_6Sn_5 -kerros on 2,5 mikrometriä paksu.

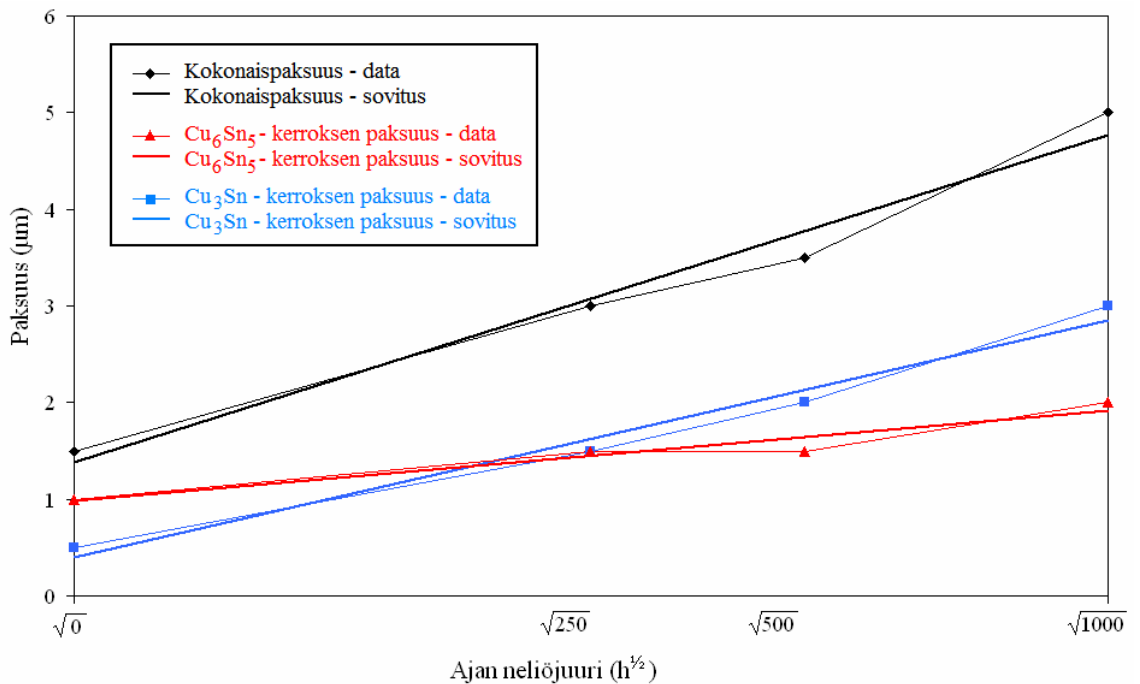
Kuvissa 34 ja 35 esitetään yhdisteiden paksuudet ajan neliöjuuren funktiona molemmille juotteille, kun substraattina on puhdas kupari. Arvot sijaitsevat hyvin niihin soviteulla suoralla ja tämä tukee oletusta parabolisesta kasvusta. Puhdas kupari on vertailukohteena tulevissa seosainekohtaisissa tarkasteluissa eikä sitä käsitellä sen vuoksi tässä yhteydessä enempää.



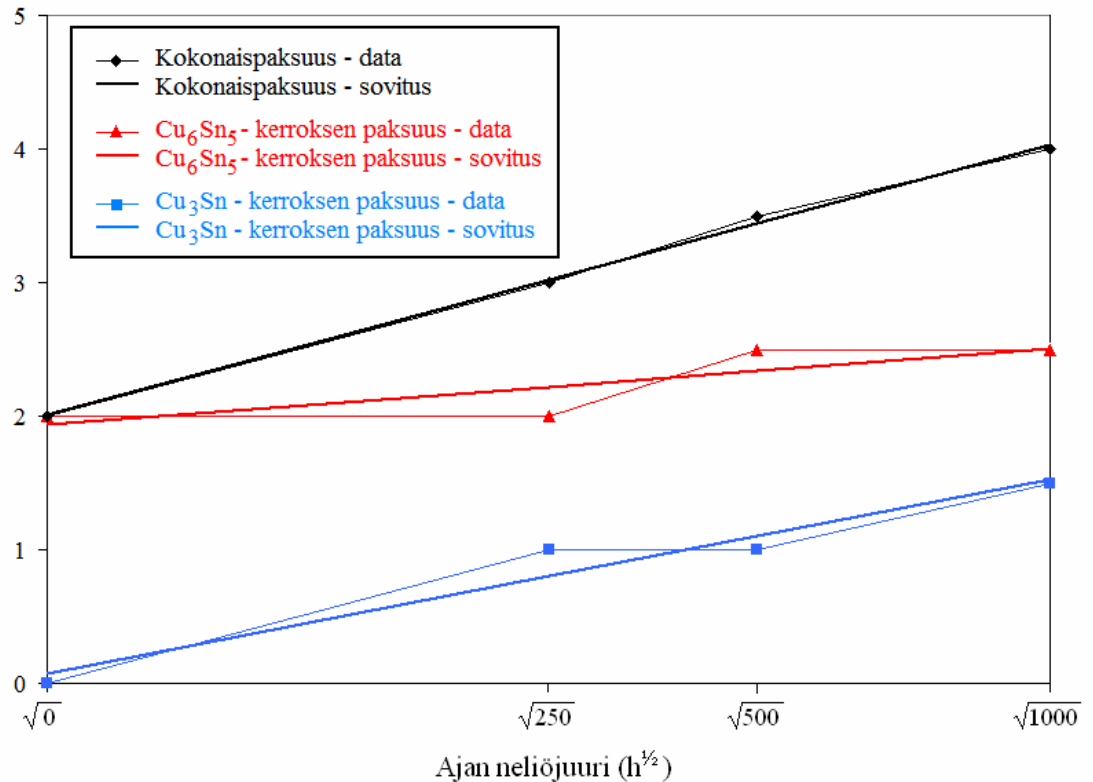
Kuva 32. Puhtaan kuparin ja tinan rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen.



Kuva 33. Puhtaan kuparin ja tina-hopea-kuparin rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen.



Kuva 34. Puhtaan kuparin ja tinan rajapinnassa esiintyvien yhdisteiden paksuudet ajan neliöjuuren funktiona. Kuvassa näkyvät myöskin arvoihin sovitettavat suorat.



Kuva 35. Puhtaan kuparin ja tina-hopea-kuparin rajapinnan yhdisteiden paksuudet ajan neliöjuuren funktiona.

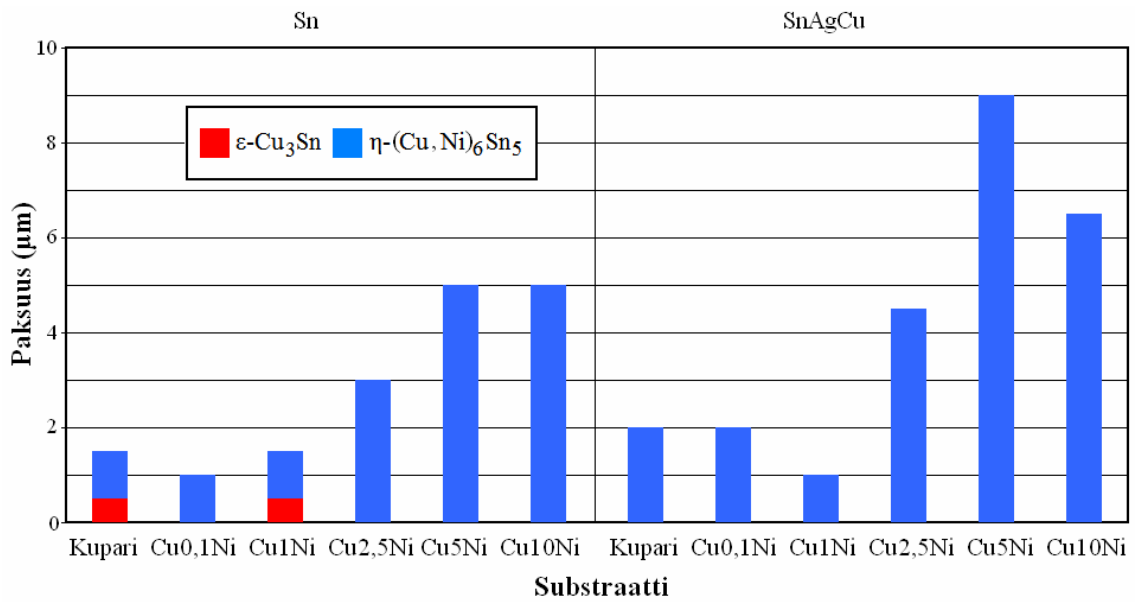
7.2 Kuparin seostus

Kappaleessa esitellään seostettujen kuparisubstraattien kanssa saatuja tuloksia ja verrataan niitä binäärisen kupari-tina -systeemin tuloksiin.

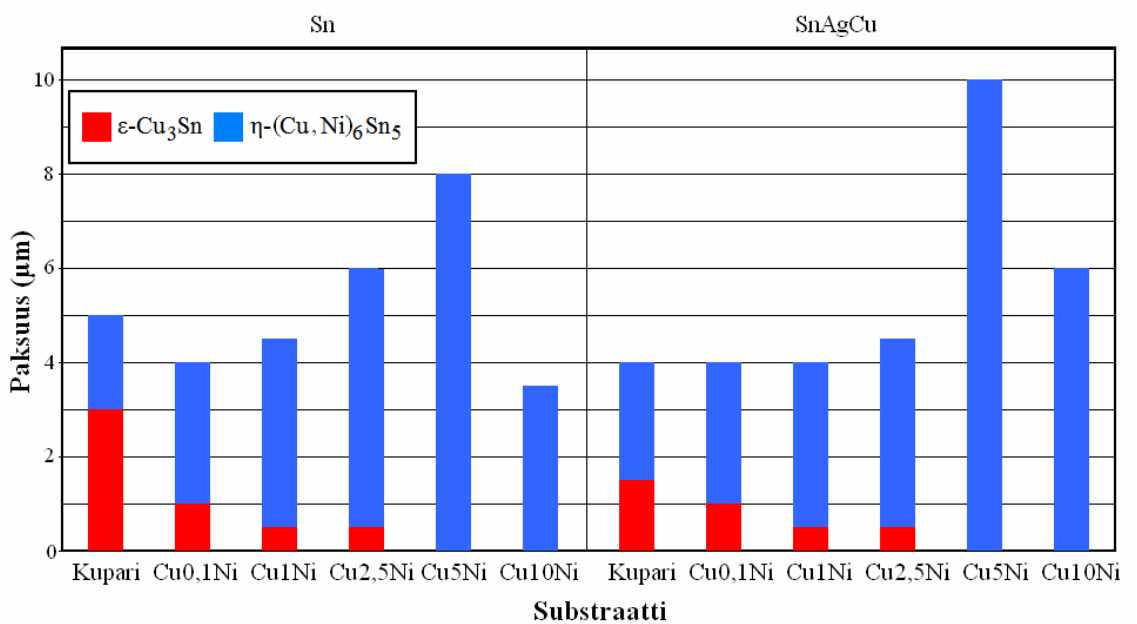
7.2.1 Nikkelin vaikutus

Nikkelin seostaminen kupariin vaikutti merkittävästi rajapinnan mikrorakenteeseen sekä kuparin ja tinan välisiin reaktioihin, kuten edellä esitetyissä aiemmissakin tutkimuksissa [13], [16], [19] oli havaittu. Kuvissa 36 ja 37 on esitetty kupari-nikkeli -seosten ja tinan sekä tina-hopea-kuparin rajapinnassa esiintyvien yhdistekerrosten paksuus heti juottamisen jälkeen ja 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen.

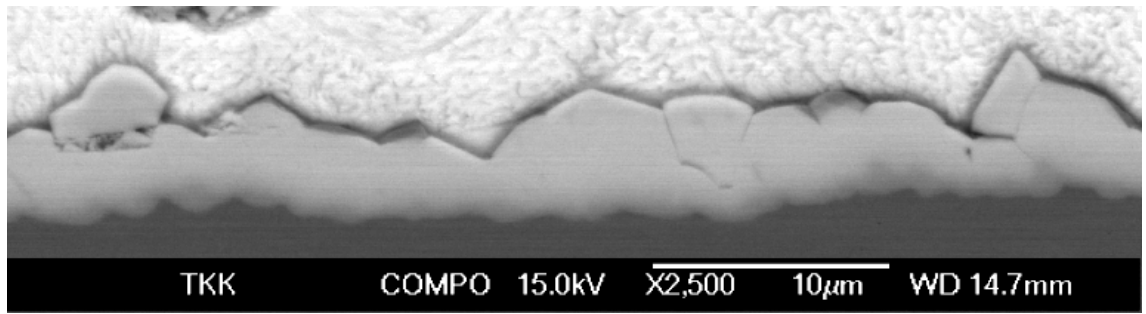
Kuvassa 38 on $Cu_{0,1}Ni/Sn$ -rajapinta 1000 tuntia $125^{\circ}C$:n lämpötilassa hehkutetusta näytteestä. Tämä poikkeaa puhtaan kuparin ja tinan vastaavasta rajapinnasta lähinnä ohuemman Cu_3Sn -kerroksen osalta. Cu_6Sn_5 -kerros on taas hieman paksumpi kuin puhtaiden metallien yhteydessä. Tina-hopea-kuparilla juotetun $Cu_{0,1}Ni$ -seoksen yhteydessä yhdisteiden kasvu oli lähes samanlaista kuin tinajuotteen tapauksessa.



Kuva 36. Yhdistekerrosten paksuudet juottamisen jälkeen (nollan tunnin hehkutus) kupari-nikkeli-seoksilla. Vasemmalla puolella juotteena on tina ja oikealla puolella tina-hopea-kupari.

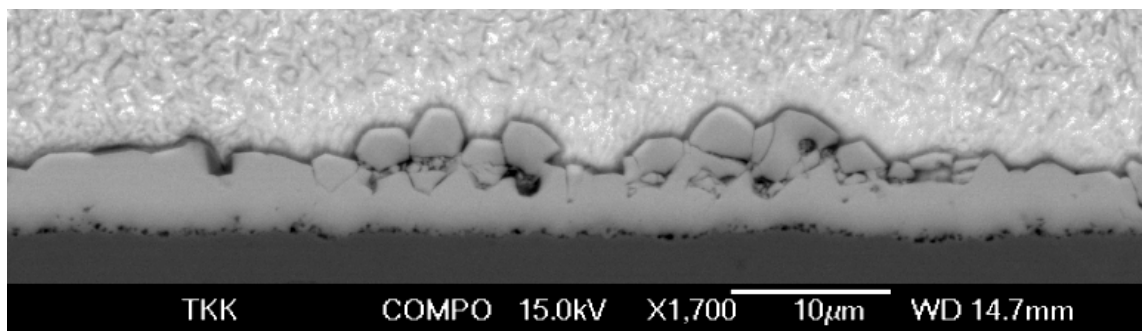


Kuva 37. Yhdistekerrosten paksuudet 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen kupari-nikkeli-seoksilla. Vasemmalla puolella juotteena on tina ja oikealla puolella tina-hopea-kupari.



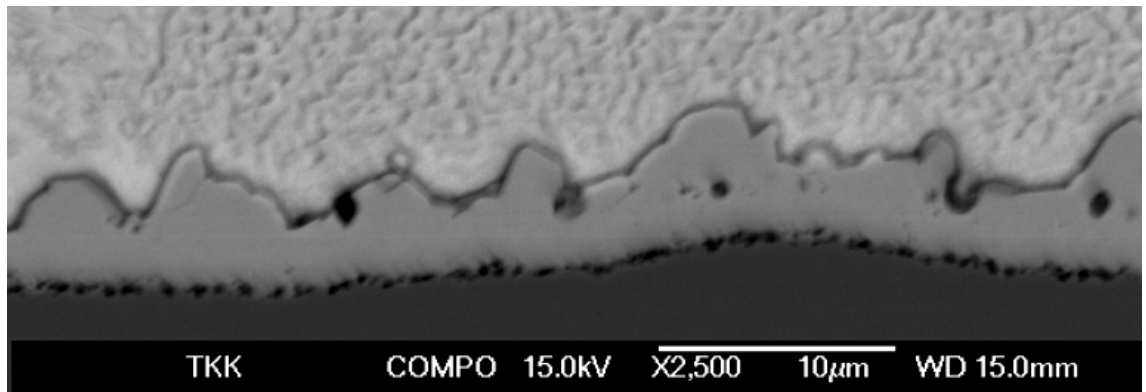
Kuva 38. $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}/\text{Sn}$ -rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen. Rajapinnassa näkyy ohut Cu_3Sn -kerros sekä Cu_6Sn_5 -kerros.

Yhden atomiprosentin osuus nikkeliä kuparisubstraatissa vaikutti rajapintaan merkittävämmiin kuin 0,1 atomiprosentin seostus. Kuvassa 39 on $\text{Cu}_{1\text{Ni}}/\text{Sn}$ rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen. Molemmilla juotteilla Cu_3Sn -kerros jää hyvin ohueksi ja Cu_6Sn_5 -kerros kasvoi taas hieman paksummaksi kuin puhtaiden metallien tapauksessa. Lisänä 0,1 atomiprosentin seostukseen $\text{Cu}_{1\text{Ni}}/\text{juote}$ -rajapintaan syntyi kuitenkin edellä käsiteltyjä huokosia etenkin pidemmällä hehkutusajoilla. Jo 250 tunnin hehkutuksen jälkeen huokosia esiintyi rajapinnassa molemmilla juotteilla. Kuvassa 39 näkyy, että pidemmällä hehkutuksella huokokset ovat yhtyneet suuremmiksi alueiksi rajapintaan aivan kuparin ja yhdistekerrosten liittymäkohtaan.



Kuva 39. $\text{Cu}_{1\text{Ni}}/\text{Sn}$ -rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen. Kuparin ja Cu_6Sn_5 -kerroksen välissä esiintyy melko runsaasti huokosia. Hyvin ohut ($0,5 \mu\text{m}$) Cu_3Sn -kerros löytyy huokosten tasolta.

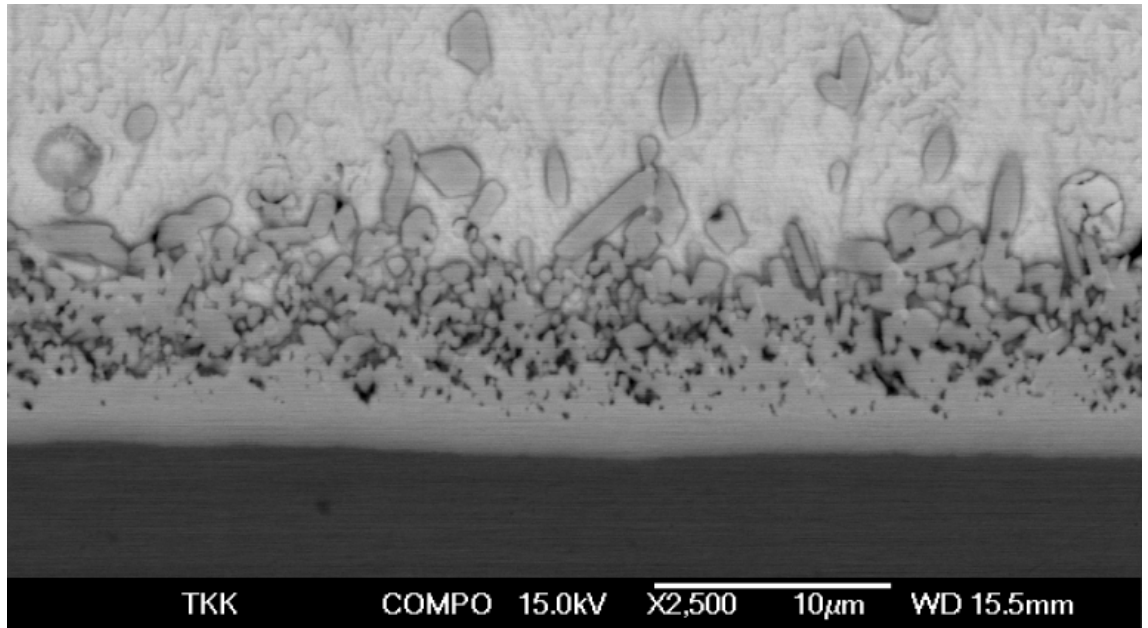
Kuvassa 40 nähdään $\text{Cu}_{2,5}\text{Ni}/\text{Sn}$ -rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen. Huokosia esiintyy runsaammin kuin $\text{Cu}_{1\text{Ni}}$ -seoksen tapauksessa. Tässä rajapinnassa esiintyi kaikista eniten huokosia tämän tutkimuksen näytepareista. Cu_3Sn -kerros on hyvin ohut, mutta $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ -kerros on pienempien seostusten tavoin puhtaan kuparin tapaan paksumpi. Merkittäviä eroja juotteiden välillä ei havaittu tämänkään substraatin kohdalla.



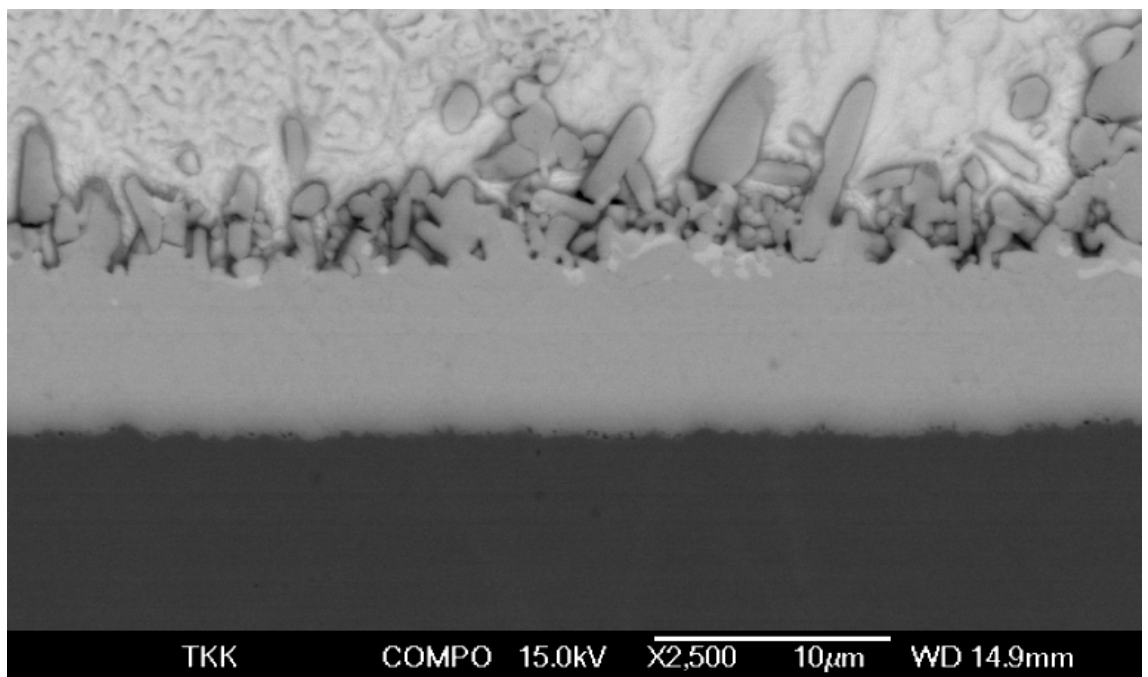
Kuva 40. Cu_{2,5}Ni/Sn -rajapinta 500 tunnin hehkutuksen jälkeen. Kuparin ja (Cu,Ni)₆Sn₅-kerroksen välissä voidaan havaita hyvin ohut Cu₃Sn-kerros, joka on lähes täynnä huokosia.

Cu₅Ni-substraatilla havaittiin merkittäviä eroja pienempiin seostuksiin ja puhtaaseen aineeseen verrattuna: Cu₃Sn-kerros jäi kokonaan muodostumatta ja (Cu,Ni)₆Sn₅-kerros kasvoi hyvin paksuksi jo lyhyilläkin hehkutusajoilla. Kuvissa 41 ja 42 on esitetty Cu₅Ni:n ja tina-hopea-kuparin rajapinta juottamisen jälkeen sekä vastaavasti 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen. Heti juottamisen jälkeen (Cu,Ni)₆Sn₅-kerros ulottuu jo yhdeksän mikrometrin alueelle, mutta juotteen puoleinen osa yhdisteestä on hyvin rikkonainen. Ainoastaan substraatin puoleinen, noin kolmen mikrometrin paksuinen osa kerroksesta on rakenteeltaan tavanomaisen yhtenäinen. Kuvassa 42 oleva, tuhat tuntia hehkutettu näytteen yhdistekerros ei ole kokonaisuudessaan paljon lähtötilannetta paksumpi (kymmenen mikrometriä), mutta yhdistekerroksesta suurin osa, noin seitsemän mikrometrin paksuinen kerros, on hehkutuksen aikana saanut yhtenäisen ja ehjän rakenteen.

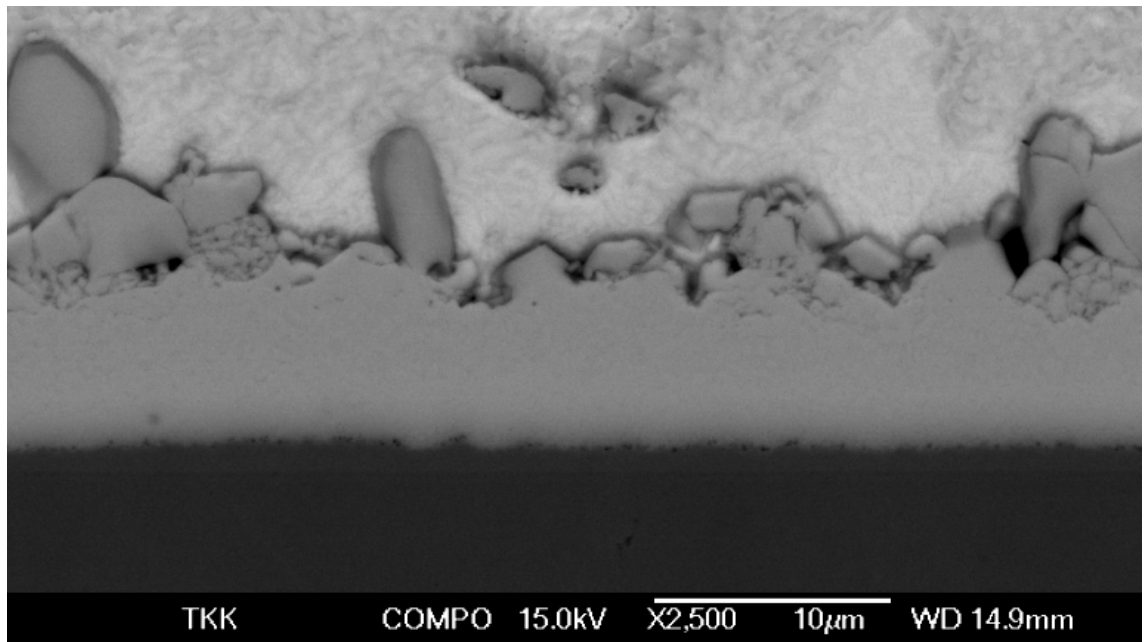
Vastaavasti tinalla juotetun Cu₅Ni-substraatin tapauksessa (Cu,Ni)₆Sn₅-kerros ei ole aluksi niin paksu kuin tina-hopea-kuparilla juotetussa näytteessä, mutta yhdistekerroksen rakenne näyttää poikkileikkauskuvissa samalta kuin tina-hopea-kuparin tapauksessa. Tinanäytteessä kerros on juotteen puolelta rikkonainen ja kokonaispaksuus on noin viisi mikrometriä, mutta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen yhdiste on rakenteeltaan yhtenäisempi ja paksuus on kasvanut kahdeksaan mikroon (kuva 43). Molempien juotteiden tapauksessa havaitaan pieniä määriä edellä käsiteltyjen huokosten tapaisia pisteitä substraatti-yhdiste -rajapinnassa (kuvat 42 ja 43).



Kuva 41. Cu5Ni/SnAgCu -näytteen rajapinta juottamisen jälkeen (nollan tunnin hehkutus). $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ -kerros on kasvanut hyvin paksuksi jo juottamisen aikana ollen kuitenkin hyvin rikkonainen.

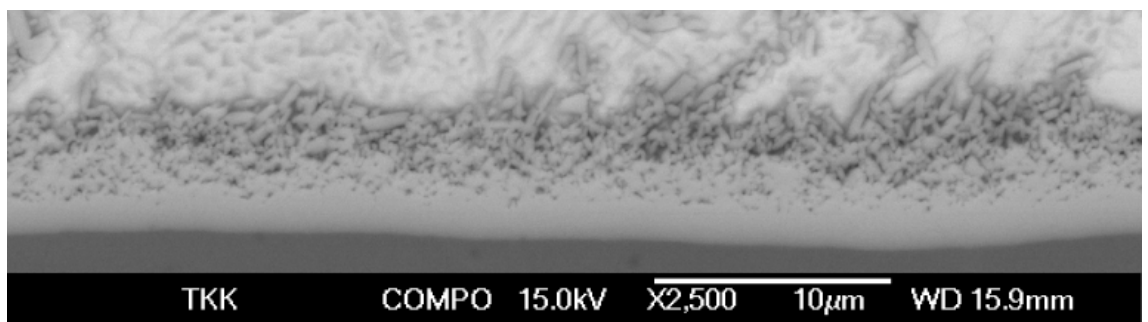


Kuva 42. Cu5Ni/SnAgCu -näytteen rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen. $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ -kerros on yhtenäisempi kuin juottamisen jälkeen, mutta se ei ole kasvanut juurikaan paksuutta hehkutuksen aikana.



Kuva 43. Cu5Ni/Sn -kerroksen rajapinta 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen. Molemmilla juotteilla esiintyy Cu5Ni-seoksen kanssa huokosilta näyttäviä pisteitä kuparin ja yhdisteen rajapintaan.

Kuvassa 44 nähdään Cu10Ni/Sn -rajapinta juottamisen jälkeen. Yhdistekerros on rakenteeltaan hyvin rosainen ja kerroksen kokonaispaksuus on noin viisi mikrometriä. 1000 tunnin hehkutus muuttaa yhdistekerroksen kauttaaltaan yhtenäiseksi ja kokonaispaksuus jää tällöin 3,5 mikrometriin. Tina-hopea-kuparilla juotettujen näytteiden käyttäytyminen on muuten täysin tinalla juotettuja näytteitä vastaavaa, mutta yhdistekerroksen kokonaispaksuus on näissä hieman tinalla juotettuja paksumpi (noin kuusi mikrometriä). Mitään huokosiin viittaavaa ei tämän seoksen yhteydessä havaittu.



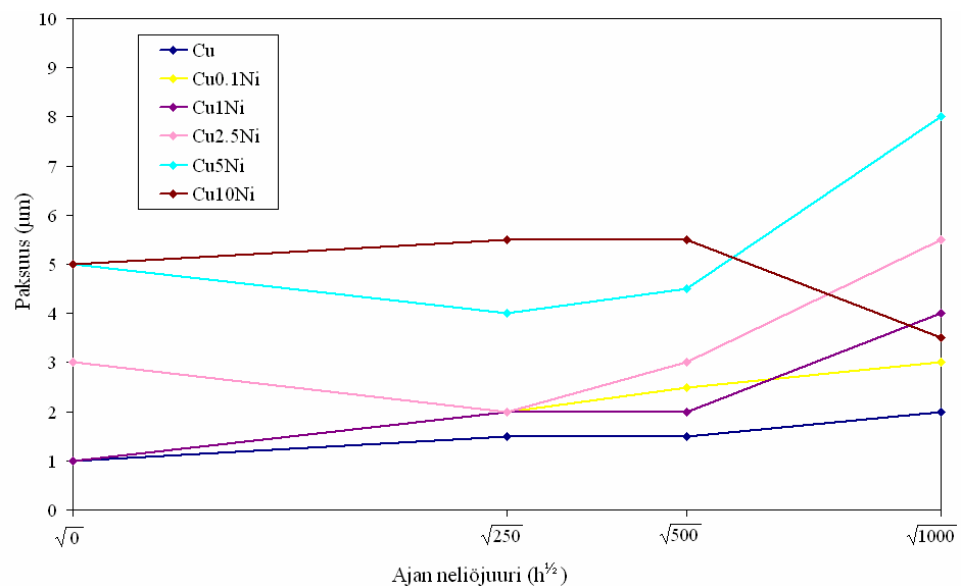
Kuva 44. Cu10Ni/Sn -rajapinta juottamisen jälkeisessä tilanteessa. Yhdistekerros on rakenteeltaan hyvin rikkonainen.

Suurimmilla nikkelipitoisuuksilla (Cu5Ni ja Cu10Ni) $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ -kerroksen rakenne poikkeaa puhtaan kuparin ja tinan välissä esiintyvistä yhdisteistä huomattavasti rosoi-

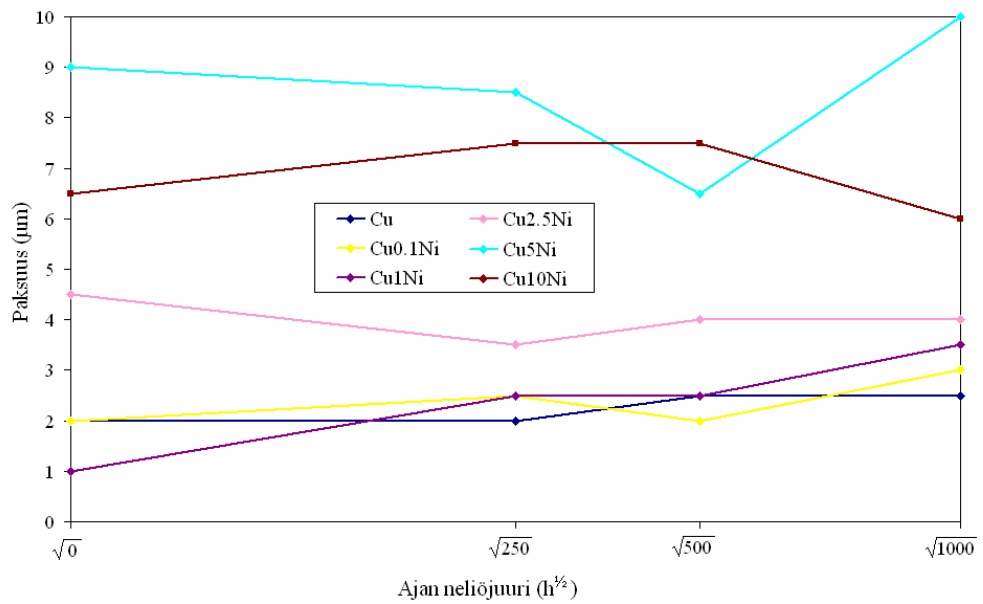
suudellaan. Kerros oli myös usein täynnä säröjä näytteenvalmistuksen jälkeen, mikä viittaisi nikkelin liukenemisen Cu_6Sn_5 -kerrokseen aiheuttavan yhdisteen haurastumista.

Nikkelin lisäys substraattikupariin vaikuttaa välittömästi Cu_3Sn -kerroksen kasvuun. $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}$ -seoksen tapauksessa molemmilla juotteilla havaittiin 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen yhden mikrometrin paksuinen Cu_3Sn -kerros. Cu_{1}Ni - sekä $\text{Cu}_{2,5}\text{Ni}$ -seoksien kanssa vastaava paksuus oli vain 0,5 mikrometriä. Puhtaalla kuparilla kerros kasvoi tinajuotteen kanssa kolmen mikrometrin ja tina-hopea-kuparin kanssa 1,5 mikrometrin paksuiseksi. Kun nikkelin määrä kuparissa edelleen kasvaa, Cu_3Sn -yhdistekerros jää muodostumatta kokonaan tai jää ainakin häviävän pieneksi kuparin ja $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ -kerroksen välissä. Cu_{5}Ni - ja Cu_{10}Ni -substraateilla Cu_3Sn -kerrosta ei havaittu lainkaan pisimmilläkään hehkutusajoilla. Tämä viittaa siihen, että 2,5-5 atomiprosentin välillä oleva nikkeliolosuus kuparissa riittää estämään Cu_3Sn -kerroksen muodostumisen kuparin ja tinan välille 125°C :n lämpötilassa.

Kuvissa 45 ja 46 on esitetty Cu_6Sn_5 -kerroksen kasvua eri substraatin nikkeli pitoisuuksilla. Ainoastaan pienimmillä pitoisuuksilla paksuus kasvaa hehkutusajan myötä lähes parabolisesti. Suuremmilla nikkeliolosuuksilla paksuus voi jopa laskea juottamisen jälkeen mitatusta arvosta. Toisaalta näissä mittauksissa yhdistekerroksen juotteenpuoleisen reunan rosoisuus lisää mittauserävarmuutta.



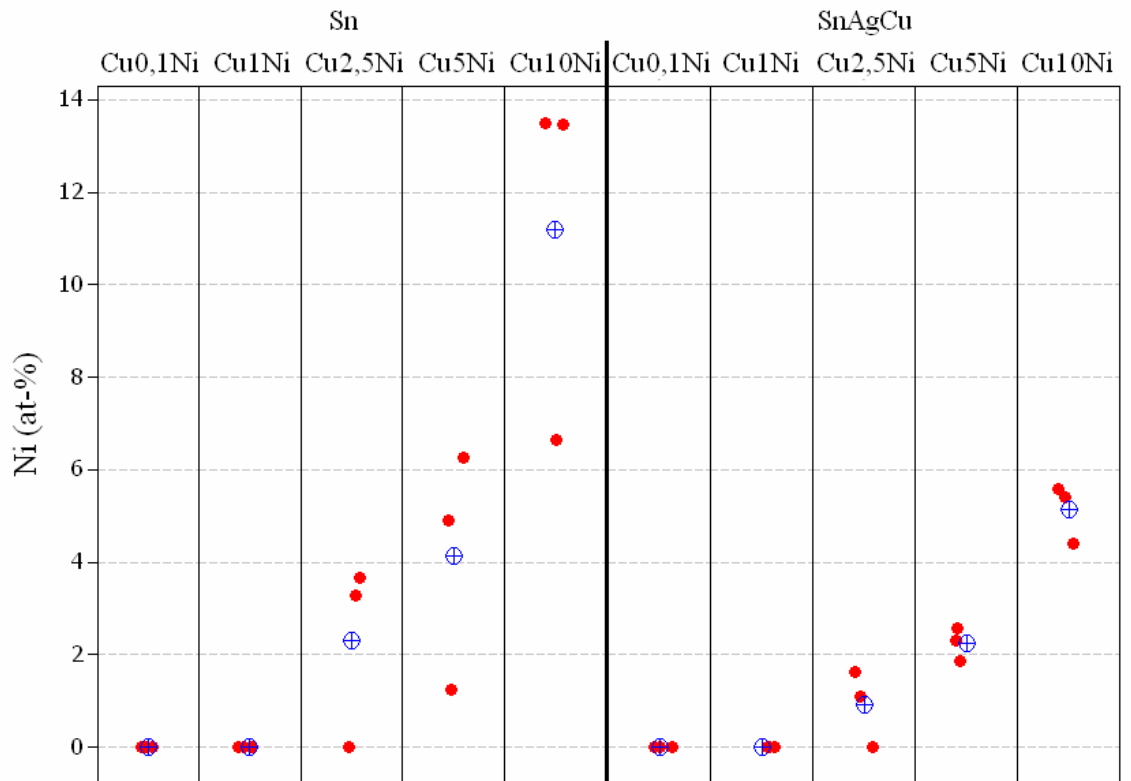
Kuva 45. Cu_6Sn_5 -kerroksen paksuudet kupari-nikkeli -seosten ja tinan rajapinnasta.



Kuva 46. Kupari-nikkeli -seosten ja tina-hopea-kuparin rajapinnasta mitattujen Cu_6Sn_5 -kerrosten paksuudet.

Nikkelillä seostettujen kuparisubstraattien kanssa esiintynyt huokoisuus kuparin ja yhdistekerrosten rajapinnassa oli voimakkaimmillaan Cu1Ni - ja Cu2,5Ni -seosten yhteydessä. Vaikka huokosten esiintyminen näyttää vaativan Cu_3Sn -kerroksen esiintymisen kuparin ja tinan rajapinnassa, myös Cu5Ni :n ja juotteiden rajapinnasta löytyy huokosia muistuttavia kohteita (kuvat 42 ja 43). Huokosten havaitseminen ja erojen löytäminen niiden välillä on haastavaa käytetyillä tutkimusmenetelmillä.

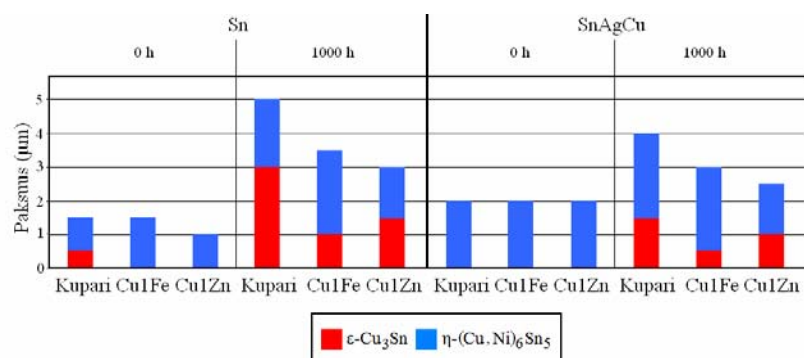
Kuvassa 47 on esitetty nikkelpitoisuudet Cu_6Sn_5 -kerroksessa. Atomiosuudet on mitattu EDS-pisteanalyysillä 1000 tuntia hehketetuista näytteistä ja mittauksia tehtiin kolmesta eri kohdasta yhdistekerroksesta. Tuloksista huomataan, että lienneet nikkelimäärät ovat tinajuotetta käytettäessä noin kaksinkertaisia tina-hopea-kupariin verrattuna. Nikkelin pitoisuus kasvaa molemmilla juotteilla melko lineaarisesti substraatissa olevan nikkelpitoisuuteen verrattuna. Pienimmillä substraatin nikkelpitoisuuksilla, Cu0,1Ni - ja Cu1Ni -seoksilla, ei yhdistekerroksessa havaittu kuitenkaan lainkaan nikkeliä.



Kuva 47. Nikkelin atomiosuus $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ -kerroksessa eri kupari-nikkeliseoksilla. Vasemmalla ovat tinalla juotetut ja oikealla tina-hopea-kuparilla juotetut näytteet. Punaiset pisteet ovat mittaustuloksia ja sininen symboli on kolmen mittauksen keskiarvo.

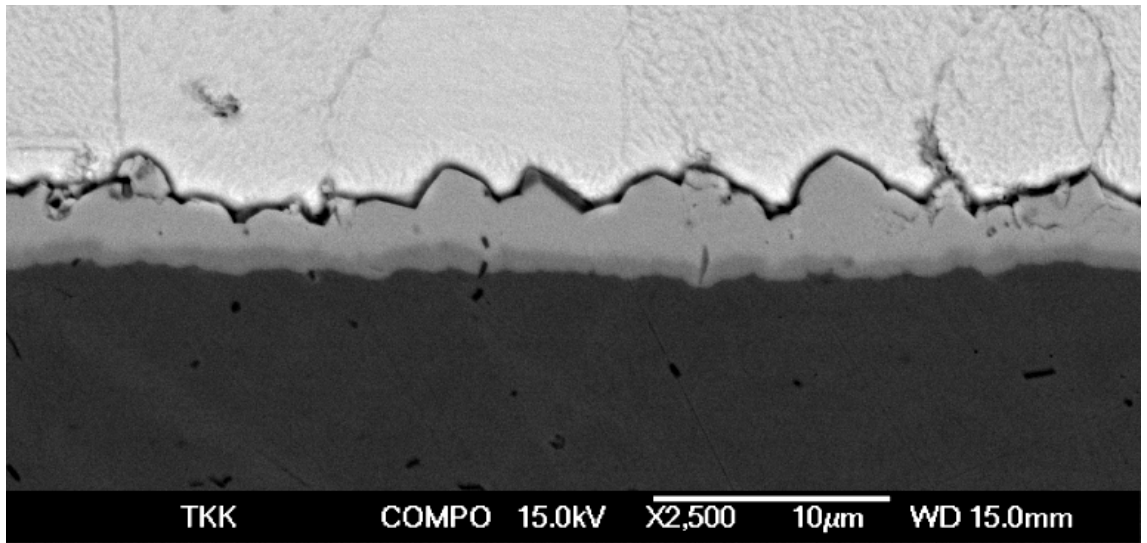
7.2.2 Raudan ja sinkin vaikutus

Kuparin seostaminen raudalla ja sinkillä ei vaikuttanut merkittävästi kuparin ja tinan rajapintaan. Yhdisteiden paksuuskasvu oli Cu1Fe - ja Cu1Zn -seosten tapauksessa hyvin samanlaista kuin puhtaan kuparin tapauksessa. Kuvassa 48 on esitetty yhdisteiden paksuudet näillä seoksilla ennen hehkutusta ja 1000 tunnin hehkutuksen jälkeen.

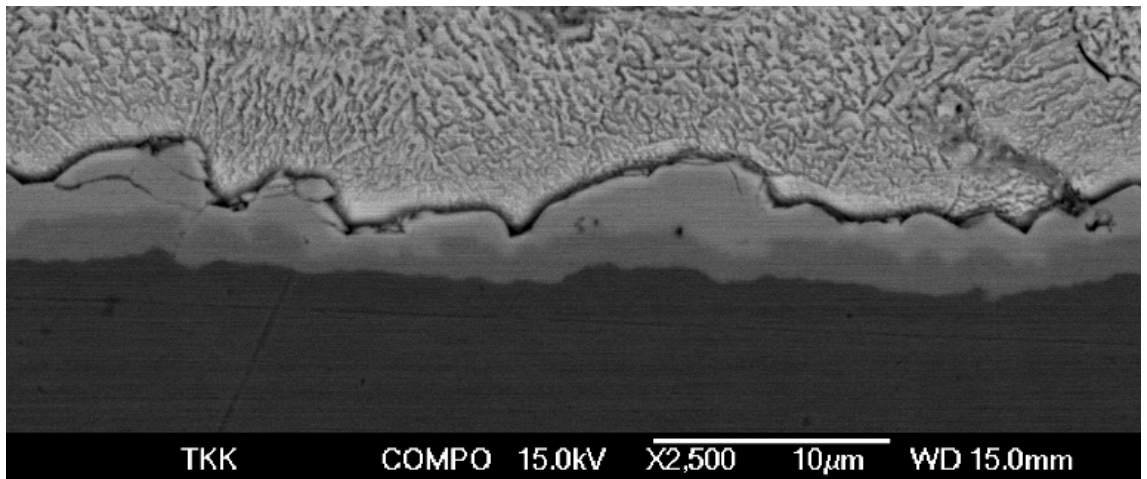


Kuva 48. Yhdistekerrosten paksuudet puhtaan kuparin sekä Cu1Fe - ja Cu1Zn -substraattien kanssa. Vasemmalla puolella ovat tinalla juotettujen näytteiden tulokset ja oikealla tina-hopea-kuparilla juotettujen.

Kuvissa 49 ja 50 ovat SEM-kuvat Cu1Fe/Sn- ja Cu1Zn/Sn-rajapinnoista 500 tunnin hehkutuksen jälkeen. Huokosia ei havaittu näiden seosaineiden yhteydessä.



Kuva 49. Cu1Fe/Sn-rajapinta 500 tunnin hehkutuksen jälkeen.

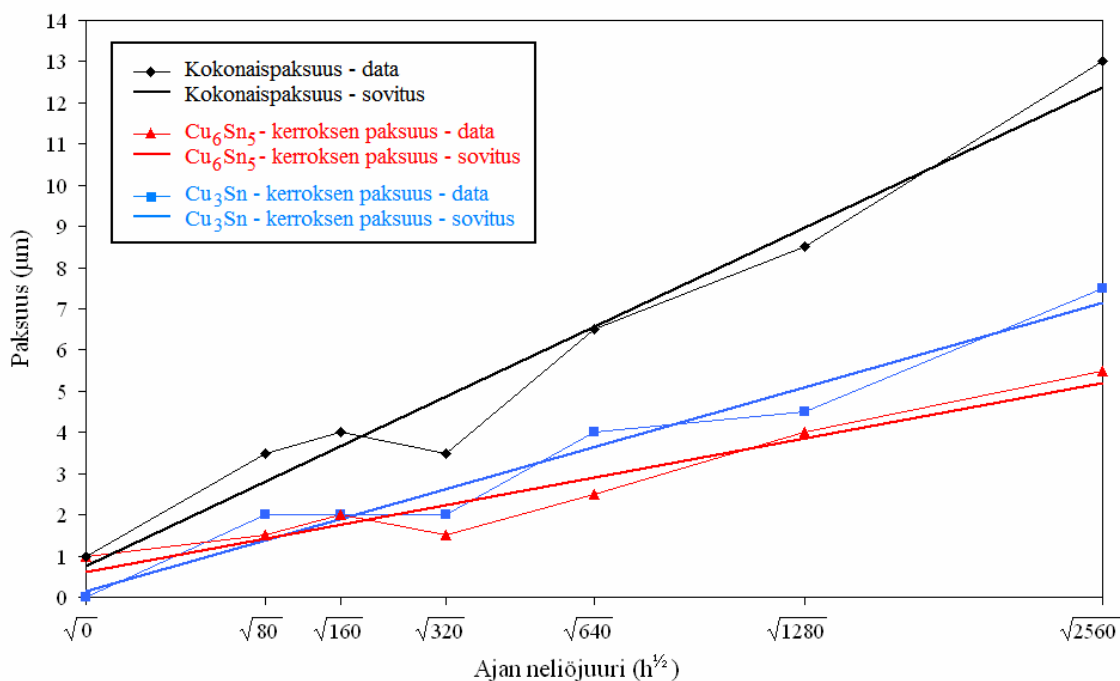


Kuva 50. Cu1Zn/Sn-rajapinta 500 tunnin hehkutuksen jälkeen.

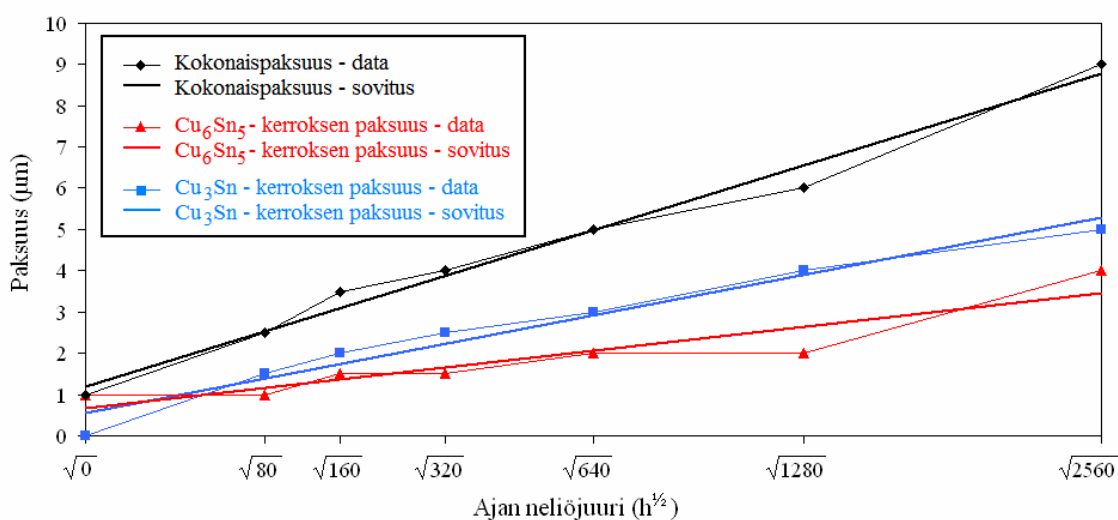
7.3 Tinan seostus

Kuparin lisäksi tässä työssä seostettiin myös tinaa neljällä eri seosaineella ja juotettiin seokset puhtaalle kuparille. Kuvissa 51-55 on esitetty kerroksien paksuusmittauksien tulokset hehkutusajan neliöjuuren funktiona ja lisäksi näihin arvoihin on sovitettu lineaarisella regressiolla suorat. Arvot noudattavat melko hyvin sovitettuja suorita lukuun ottamatta Sn1Ni-seoksella saatuja Cu_6Sn_5 -kerroksen ja kokonaispaksuuden arvoja. Kuvan 56 kaaviossa on esitetty suhteelliset paraboliset kasvukertoimet eri seoksille. Kaavion parabolisten kasvukertoimien arvot on skaalattu siten, että puhtaalle tinan arvot

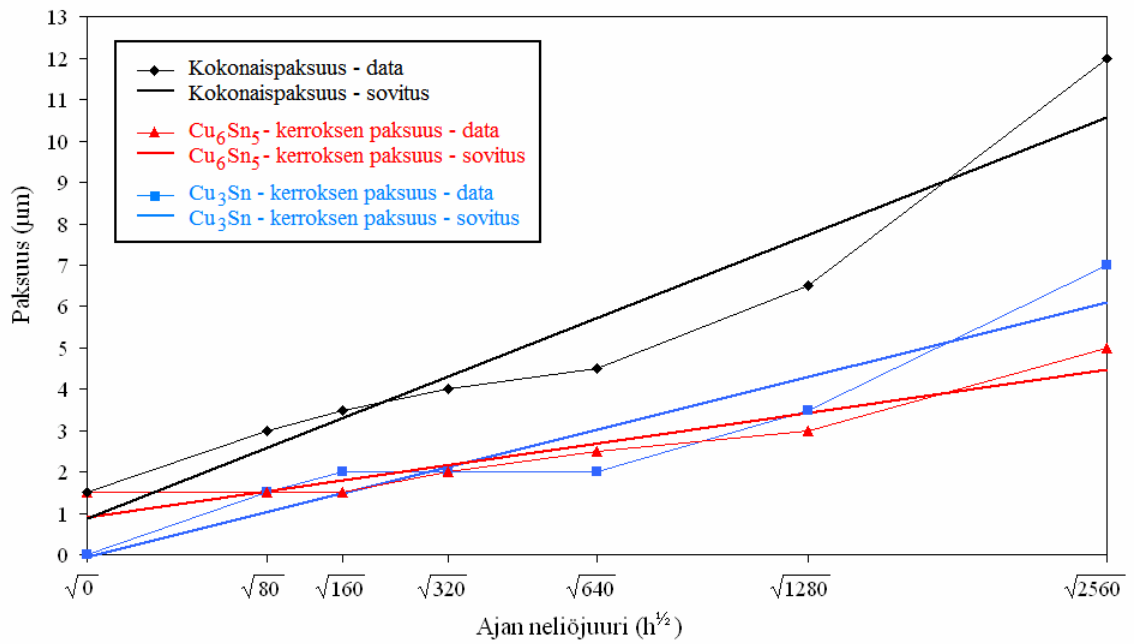
on saatu ykkösiksi. Sn1Ni-seoksen arvot on jätetty tästä tarkastelusta pois, koska ne eivät noudata parabolista aikariippuvuutta.



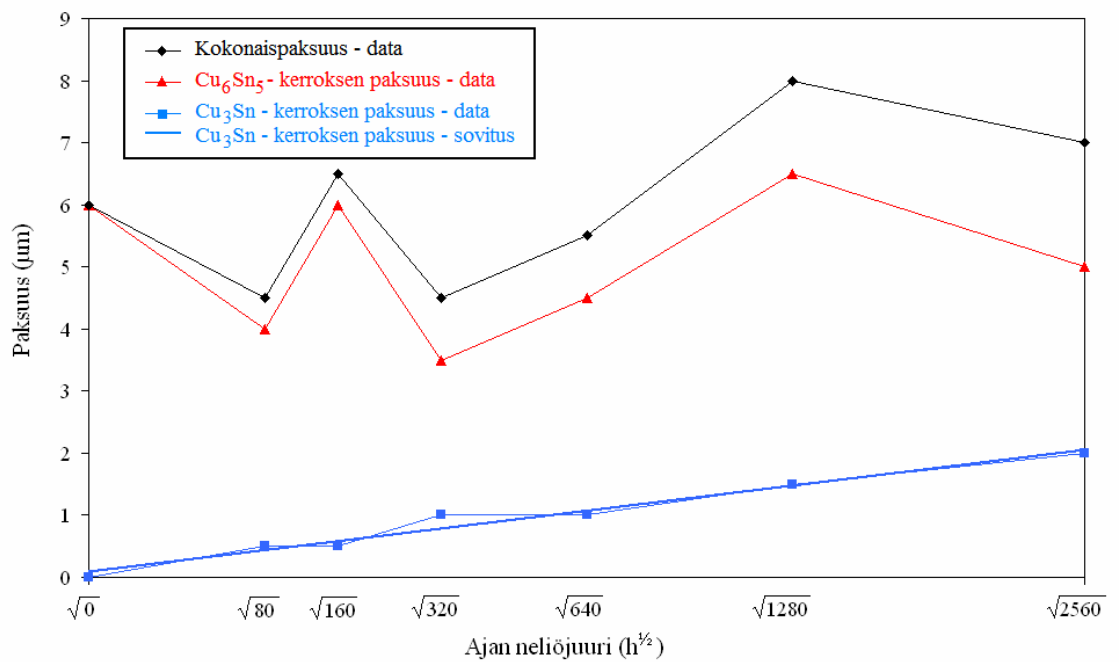
Kuva 51. Puhtaan tinan ja kuparin rajapinnassa havaittujen yhdisteiden paksuudet eri hehkutusajoilla. Vaaka-akselin arvot ovat hehkutusaikojen neliöjuuria ja siksi parabolisen kasvun tulisi noudattaa suoraa viivaa. Kuvaan on myös piirretty suorat, jotka laskettiin arvoista lineaarisella regressiolla.



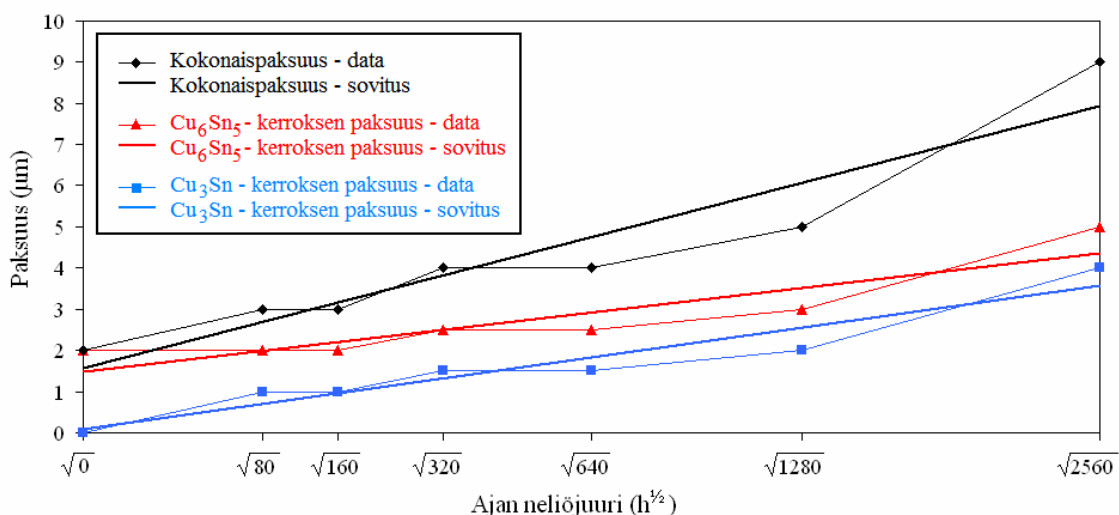
Kuva 52. Sn11Ag-seoksen ja kuparin rajapinnassa havaittujen yhdisteiden paksuudet eri hehkutusajoilla.



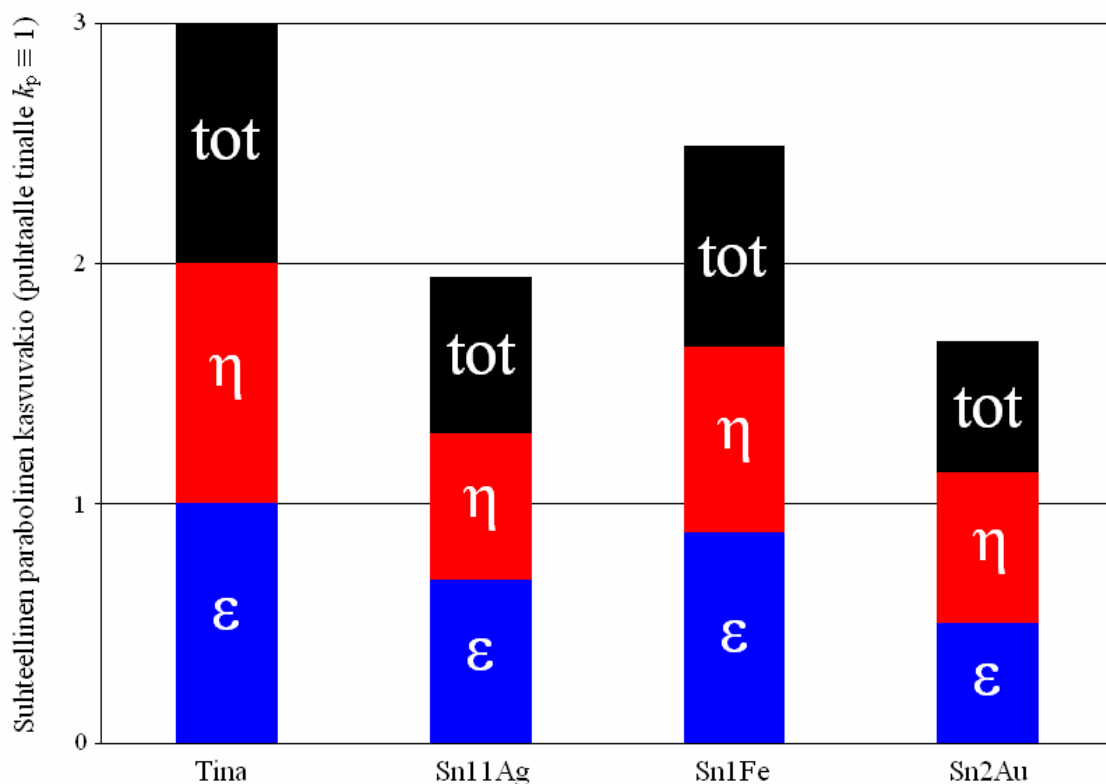
Kuva 53. Sn1Fe-seoksen ja kuparin rajapinnassa havaittujen yhdisteiden paksuudet eri hehkutusajoilla.



Kuva 54. Sn1Ni-seoksen ja kuparin rajapinnassa havaittujen yhdisteiden paksuudet eri hehkutusajoilla.



Kuva 55. Sn2Au-seoksen ja kuparin rajapinnassa havaittujen yhdisteiden paksuudet eri hehkutusajoilla.



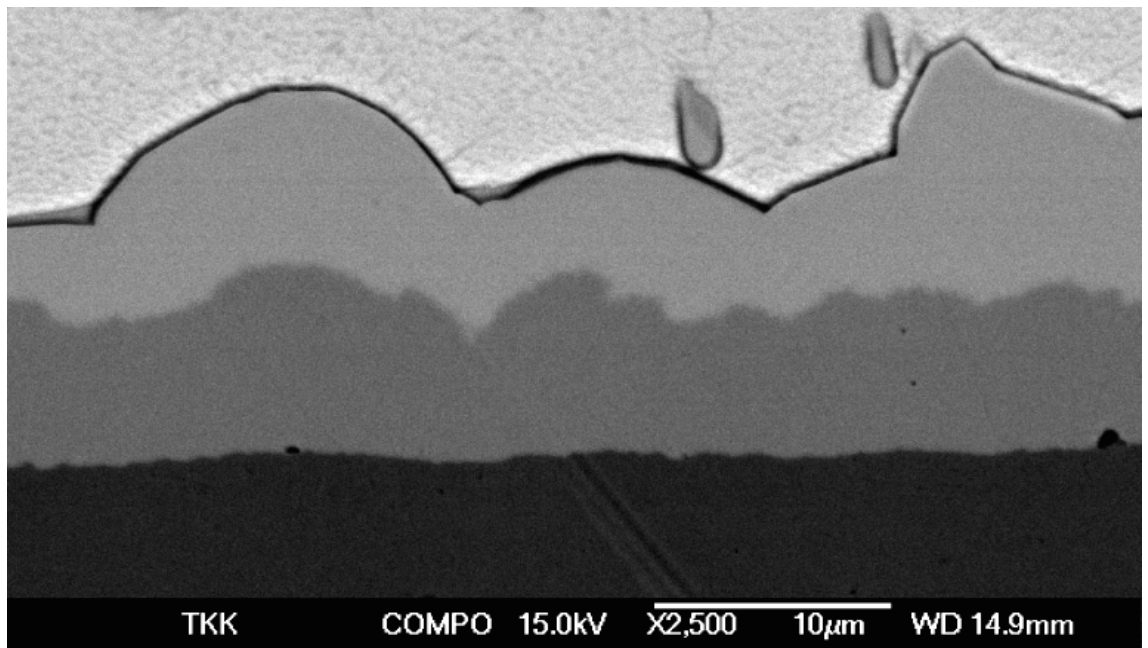
Kuva 56. Parabolisten kasvuvakioiden suhteelliset arvot, kun puhtaaseen tinaan liittyvät arvot on skaalattu yhdeksi. Cu₃Sn-kerrosta kuvataan symbolilla ε, Cu₆Sn₅-kerrosta η ja ”tot”-merkintä kuvaa kerrosten yhteispaksuutta.

Puhtaalla tinalla juotetussa näytteessä yhdistekerrokset kasvoivat 2560 tunnin hehkutuksen jälkeen yhteensä 13 mikrometrin paksuisiksi. Tästä Cu₃Sn-kerroksen osuus oli 7,5 mikrometriä ja Cu₆Sn₅:n osuus 5,5 mikrometriä. Yhdistekerrosten kasvu noudatti selvästi parabolista riippuvuutta ajasta (kuva 51). Muiden juoteseosten osalta yhdiste-

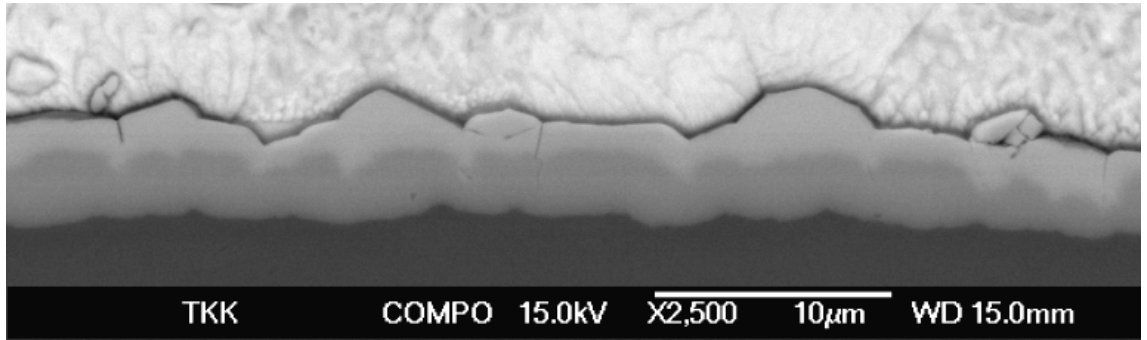
Skerrokset jäivät ohuemmiksi. Sn1Fe-juotteella paksuudet olivat lähimpänä puhtaan tinan arvoja (Cu_3Sn seitsemän mikrometriä ja Cu_6Sn_5 viisi mikrometriä) ja kerrosten kasvu sopi hyvin arvoihin sovitetulle suoralle (kuva 53). Kuvassa 57 on SEM-kuva 2560 tuntia 150°C :ssa hehkutetusta näytteestä.

Sn11Ag- ja Sn2Au-seoksilla juotetuissa näytteissä kokonaispaksuus 2560 tunnin hehkutuksen jälkeen oli molemmissa yhdeksän mikrometriä. Sn11Ag-juotteella Cu_3Sn -kerros oli viisi ja Cu_6Sn_5 neljä mikrometriä paksu, kun taas Sn2Au-näytteen kanssa arvot olivat toisin päin: Cu_3Sn -kerros neljä ja Cu_6Sn_5 viisi mikrometriä paksu. Molemmissa tapauksissa arvot noudattelivat niihin sovitettuja suoria (kuvat 52 ja 55). Kuvissa 58 ja 60 on esitetty kuvat näistä rajapinnoista 320 ja 2560 tunnin hehkutuksen jälkeen.

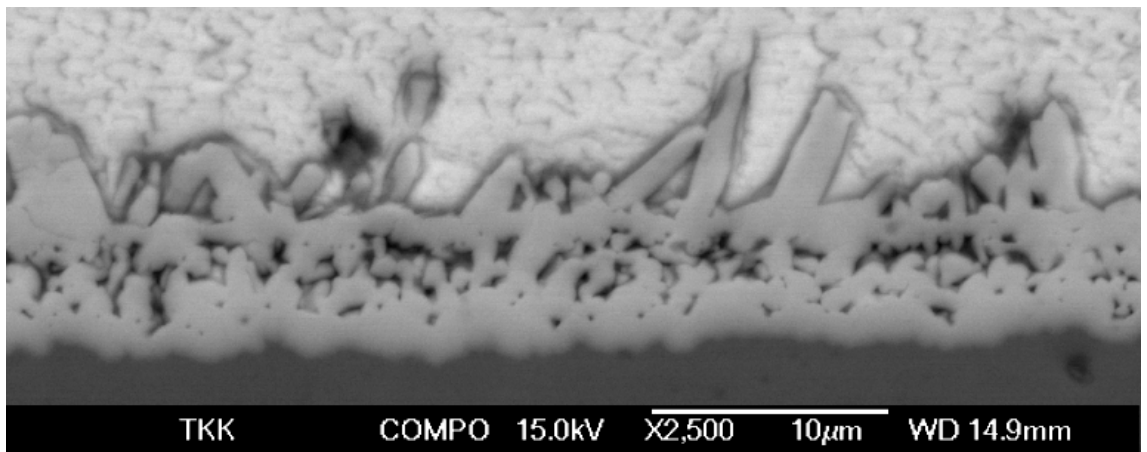
Sn1Ni-seoksella juotettu näyte poikkesi selvästi sekä puhtaalla tinalla että muilla tina-seoksilla juotetuista näytteistä. Cu_3Sn -kerros jäi 2560 tunnin hehkutuksen jälkeen vain kaksi mikrometriä paksuksi. Cu_6Sn_5 -kerros kasvoi viisi mikrometriä paksuksi, mutta oli rakenteeltaan hyvin rosainen ja muistutti edellä käsiteltyjä nikkelillä seostettujen kuparisubstraattien ja juotteiden rajapintoja. Juottamisen jälkeinen rajapinta on esitetty kuvassa 59. Cu_3Sn -kerroksen kasvu noudatti parabolista riippuvuutta erittäin hyvin, mutta Cu_6Sn_5 -kerros taas ei hehkutuksen aikana lisääntynyt käytännössä yhtään.



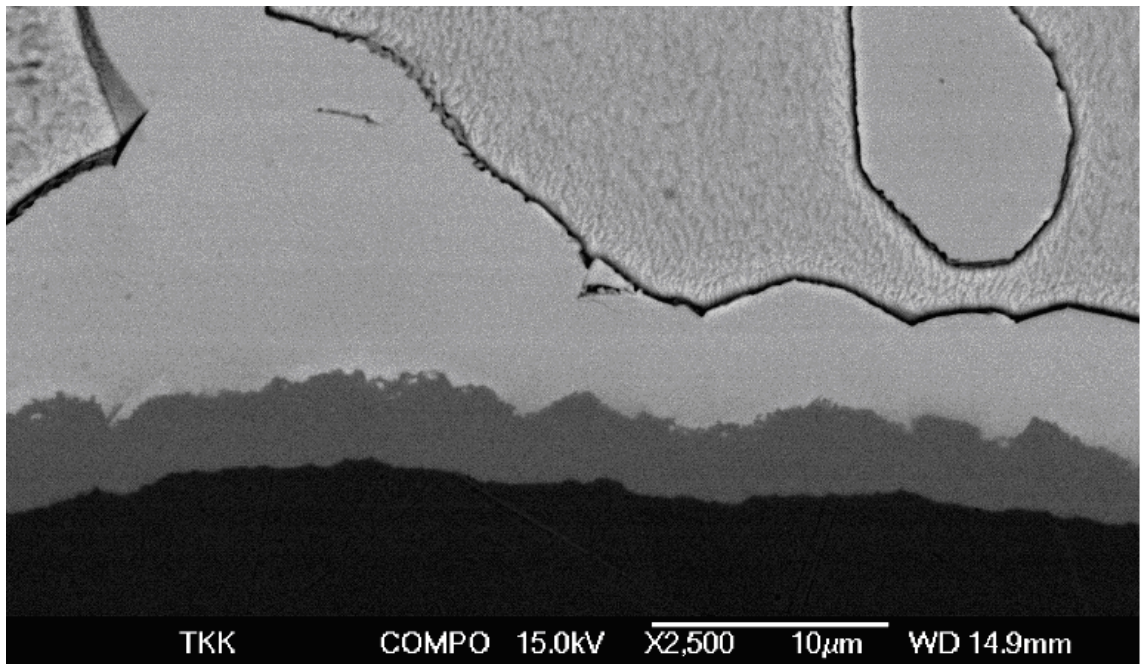
Kuva 57. Cu/Sn1Fe-rajapinta 2560 tuntia 150°C :n lämpötilassa hehkutetusta näytteestä.



Kuva 58. Cu/Sn11Ag -rajapinta näytteestä, jota on hehkutettu 320 tuntia 150°C:ssa.



Kuva 59. Cu/Sn1Ni -rajapinta juottamisen jälkeisessä tilanteessa. Jälleen juotteen puoleinen kerros on rikkonainen rakenteeltaan. Sama ilmiö esiintyi myös käytettäessä nikkelillä seostettuja kuparisubstraatteja ja puhdasta tinaa.



Kuva 60. Cu/Sn2Au -rajapinta 2560 tunnin hehkutuksen jälkeisessä tilanteessa.

Yhteenveto

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää eräiden elektroniikkakokoonpanoissa esiintyvien metallien vaikutus tinan ja kuparin rajapinnassa esiintyvien huokosten syntyyn sekä metallienvälisen yhdistekerrosten kasvuun. Tutkitut metallit olivat nikkeli, kulta, hopea, rauta ja sinkki.

Nikkeli osoittautui tutkituista seosaineista vaikutuksiltaan mielenkiintoisimmaksi. Se aiheutti pieninä pitoisuuksina Cu_3Sn -kerroksen paksuuskasvun hidastumista ja suurimmilla pitoisuuksilla tämä kerros jäi kokonaan esiintymättä. Lisäksi nikkeli aiheutti huokosten muodostumista kuparin ja Cu_3Sn :n rajapintaan Cu1Ni - ja $\text{Cu}_{2,5}\text{Ni}$ -seoksilla. Cu_5Ni - ja Cu_{10}Ni -seoksien yhteydessä Cu_6Sn_5 -kerros kasvoi puolestaan poikkeuksellisen paksuksi ja etenkin juottamisen jälkeen tämä kerros oli myös hyvin rikkonainen. Vastaava vaikutus Cu_6Sn_5 -kerrokseen ilmeni myös puhtaan kuparin ja Sn1Ni -seoksen rajapinnassa. Muilla seosaineilla taas ei havaittu voimakkaita vaikutuksia yhdisteiden esiintymiseen tai kasvunopeuteen eikä myöskään huokosia esiintynyt näiden vaikutuksesta. Kaikkien seosaineiden tapauksessa havaittiin kuitenkin Cu_3Sn -kerroksen jäävän ohuemmaksi kuin puhtaan kuparin ja tinan tapauksessa.

Tulosten perusteella on selvää, että nikkelin läsnäolo juoteliitoksessa saattaa vaikuttaa merkittävästi muodostuneen liitoksen rakenteeseen ja sen mekaaniseen kestävyYTEEN. Lisätutkimus voisi selventää kriittisiä nikkelpitoisuuksia: milloin huokosia alkaa esiintyä sekä milloin Cu_3Sn lakkaa esiintymästä ja Cu_6Sn_5 -kerros kasvaa äärimmäisen paksuksi. Muiden seosaineiden vaikutukset olivat melko pieniä eikä tässä tutkimuksessa löydetty niiden joukosta mitään uhkaa eikä myöskään erityistä apua käytännön sovelluksien luotettavuutta silmällä pitäen. Tällaista hyötyä voisi olla esimerkiksi sellaisista seosaineista, jotka rajoittaisivat yhdistekerrosten liikakasvua, mutta eivät haurastuttaisi yhdisteitä liuetessaan niihin.

Lähdeluettelo

- [1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council on the Restriction of the use of Hazardous Substances in Electronic and Electronic Equipment (RoHS), 27.01.2003.
- [2] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the council on Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE), 27.01.2003.
- [3] Chiu, T-C, Zeng, K., Stierman, R., Edwards, D., Ano, K., Effect of thermal aging on board level drop reliability for Pb-free BGA packages, Proceedings of the Electronic Components and Technology Conference, 2004.
- [4] Zeng, K., Stierman, R., Chiu, T-C, Edwards, D., Kirkendall void formation in eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability, Journal of Applied Physics, 97, 2005.
- [5] Viswanadham, P., Dunford, S., Kivilahti, J.K., Reliability aspects of lead-free solders in electronic assemblies, kirjassa: Puttlitz, K., Stalter, K., Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies, Marcel Dekker, New York, 2004, ss. 769-825.
- [6] Elektroniikan valmistustekniikan laboratorion pintaliitoslinja. Kuva saatavissa internetistä osoitteesta: <http://www.ept.hut.fi/Facilities/index.htm> (luettu 01.09.2005 klo 15).
- [7] Vianco, P.T., Metallurgical Aspects, Properties, and Applications of Solder from the Lead-Tin System, kirjassa: Puttlitz, K., Stalter, K., Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies, Marcel Dekker, New York, 2004, ss. 167-210.
- [8] National Semiconductor Corporation, Application Note, Laminate CSP AN-1125, Saatavilla internetistä pdf-muotoisena dokumenttina osoitteesta <http://www.national.com/an/AN/AN-1125.pdf> (luettu 29.08.2005 klo 15).

- [9] Mattila, T., Reliability of high-density lead-free solder interconnections under cycling and mechanical shock loading, Väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, 2005.
- [10] JEDEC Standard JESD22-B111, Board Level Drop Test Method of Components for Handheld Electronic Products, 2003.
- [11] JEDEC Standard JESD22-B104-B, Mechanical Shock, 2001.
- [12] Puttlitz, K., Overview of Lead-Free Solder Issues Including Selection, kirjassa: Puttlitz, K., Stalter, K., Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies, Marcel Dekker, New York, 2004, ss. 1-48.
- [13] Laurila, T., Vuorinen, V., Kivilahti, J.K., Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials, Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 49, 1-2, 2005, ss 1-60.
- [14] Massalski, T., Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, 1996.
- [15] Oh, M., Growth kinetics of intermetallic Phases in the Cu-Sn binary and Cu-Ni-Sn ternary systems at low temperatures, Doctoral Dissertation, Lehigh University, 1994.
- [16] Paul, A., The Kirkendall Effect in Solid State Diffusion, Doctoral Dissertation, Technical University of Eindhoven, 2004.
- [17] IPMA, The Thermodynamic Databank for Interconnection and Packaging Materials, Helsinki University of Technology, Helsinki, 2000.
- [18] Oberdorff, P., Doctoral Dissertation, Technical University of Eindhoven, 2001.
- [19] Ohriner, E., Welding Journal, 191, 1987.

- [20] Takemoto, T. Yamamoto, J. JCBRA, 40, 2001.
- [21] Marcotte, V.C., Schroeder, K., MRS Symp. Proc. 19, 1983.
- [22] Kivilahti, J.K., Modeling joining materials for microelectronics packaging, IEEE Transactions of components, packaging, and manufacturing technology – Part B., 18, 2, 1995
- [23] Miekko-oja, H.M., ”Metallioppi”, 4. painos, Helsinki, 1972
- [24] Fick, A., Uber diffusion, Progg. Ann., 94, 1855
- [25] Glicksmann, M., Diffusion in Solids, John Wiley & Sons, New York, 2000
- [26] Pfeil, L.B., The oxidation of iron and steel at high temperatures, Journal of Iron Steel Institute, 119, 1929
- [27] Hartley, G.S., Diffusion and swelling of high polymers, Part I: The swelling and solution of a high polymer solid considered as diffusion process, Transactions of the Faraday Society, 46, 1946
- [28] Smigelkas, A.D., Kirkendall, E.O., Zinc diffusion in alpha brass, Transaction AIME, 171, 1947
- [29] Hartley, G.S., Crank, J., Some fundamental definitions and concepts in diffusion process, Transactions of the Faraday Society, 45, 1949
- [30] Darken, L., Gurry, R., Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Company, Tokyo, 1953
- [31] Paul, A., van Dal, M.J.H., Kodentsov, A.A., van Loo, F.J.J., The Kirkendall effect in multiphase diffusion, Acta Materialia, 52, 2004, ss. 623-630

LIITE 1 Yhdistekerrosten paksuudet seostettujen kuparien ja puhtaan tinan rajapinnassa, kun näytettä on hehkutettu 125°C:ssa 0, 250, 500 ja 1000 tuntia.

Substraatti	Aika (h)	Cu₃Sn	Cu₆Sn₅	Yhteispaksuus
Puhdas kupari	0	0.5	1.0	1.5
Puhdas kupari	250	1.5	1.5	3.0
Puhdas kupari	500	2.0	1.5	3.5
Puhdas kupari	1000	3.0	2.0	5.0
Cu0,1Ni	0	0.0	1.0	1.0
Cu0,1Ni	250	0.5	2.0	2.5
Cu0,1Ni	500	1.0	2.5	3.5
Cu0,1Ni	1000	1.0	3.0	4.0
Cu1Ni	0	0.5	1.0	1.5
Cu1Ni	250	0.0	2.0	2.0
Cu1Ni	500	0.5	2.0	2.5
Cu1Ni	1000	0.5	4.0	4.5
Cu2,5Ni	0	0.0	3.0	3.0
Cu2,5Ni	250	0.0	2.0	2.0
Cu2,5Ni	500	0.5	3.0	3.5
Cu2,5Ni	1000	0.5	5.5	6.0
Cu5Ni	0	0.0	5.0	5.0
Cu5Ni	250	0.0	4.0	4.0
Cu5Ni	500	0.0	4.5	4.5
Cu5Ni	1000	0.0	8.0	8.0
Cu10Ni	0	0.0	5.0	5.0
Cu10Ni	250	0.0	5.5	5.5
Cu10Ni	500	0.0	5.5	5.5
Cu10Ni	1000	0.0	3.5	3.5
Cu1Fe	0	0.0	1.5	1.5
Cu1Fe	250	1.0	2.0	3.0
Cu1Fe	500	1.0	2.5	3.5
Cu1Fe	1000	1.0	2.5	3.5
Cu1Zn	0	0.0	1.0	1.0
Cu1Zn	250	1.0	1.5	2.5
Cu1Zn	500	1.5	1.5	3.0
Cu1Zn	1000	1.5	1.5	3.0

LIITE 2 Yhdistekerrosten paksuudet seostettujen kuparien ja tina-hopea-kuparin rajapinnassa, kun näytettä on hehkutettu 125°C:ssa 0, 250, 500 ja 1000 tuntia.

Substraatti	Aika (h)	Cu₃Sn	Cu₆Sn₅	Yhteispaksuus
Puhdas kupari	0	0.0	2.0	2.0
Puhdas kupari	250	1.0	2.0	3.0
Puhdas kupari	500	1.0	2.5	3.5
Puhdas kupari	1000	1.5	2.5	4.0
Cu0,1Ni	0	0.0	2.0	2.0
Cu0,1Ni	250	0.5	2.5	3.0
Cu0,1Ni	500	1.0	2.0	3.0
Cu0,1Ni	1000	1.0	3.0	4.0
Cu1Ni	0	0.0	1.0	1.0
Cu1Ni	250	0.0	2.5	2.5
Cu1Ni	500	0.5	2.5	3.0
Cu1Ni	1000	0.5	3.5	4.0
Cu2,5Ni	0	0.0	4.5	4.5
Cu2,5Ni	250	0.0	3.5	3.5
Cu2,5Ni	500	0.5	4.0	4.5
Cu2,5Ni	1000	0.5	4.0	4.5
Cu5Ni	0	0.0	9.0	9.0
Cu5Ni	250	0.0	8.5	8.5
Cu5Ni	500	0.0	6.5	6.5
Cu5Ni	1000	0.0	10.0	10.0
Cu10Ni	0	0.0	6.5	6.5
Cu10Ni	250	0.0	7.5	7.5
Cu10Ni	500	0.0	7.5	7.5
Cu10Ni	1000	0.0	6.0	6.0
Cu1Fe	0	0.0	2.0	2.0
Cu1Fe	250	0.5	2.0	2.5
Cu1Fe	500	0.5	2.0	2.5
Cu1Fe	1000	0.5	2.5	3.0
Cu1Zn	0	0.0	2.0	2.0
Cu1Zn	250	0.5	1.5	2.0
Cu1Zn	500	1.0	2.5	3.5
Cu1Zn	1000	1.0	1.5	2.5

LIITE 3 Yhdistekerrosten paksuudet puhtaan kuparin ja tinaseosten rajapinnassa, kun näytettä on hehkutettu 150°C:ssa 0, 80, 160, 320, 640, 1280 ja 2560 tuntia.

Substraatti	Aika (h)	Cu₃Sn	Cu₆Sn₅	Yhteispaksuus
Puhdas tina	0	0.0	1.0	1.0
Puhdas tina	80	2.0	1.5	3.5
Puhdas tina	160	2.0	2.0	4.0
Puhdas tina	320	2.0	1.5	3.5
Puhdas tina	640	4.0	2.5	6.5
Puhdas tina	1280	4.5	4.0	8.5
Puhdas tina	2560	7.5	5.5	13.0
Sn11Ag	0	0.0	1.0	1.0
Sn11Ag	80	1.5	1.0	2.5
Sn11Ag	160	2.0	1.5	3.5
Sn11Ag	320	2.5	1.5	4.0
Sn11Ag	640	3.0	2.0	5.0
Sn11Ag	1280	4.0	2.0	6.0
Sn11Ag	2560	5.0	4.0	9.0
Sn1Fe	0	0.0	1.5	1.5
Sn1Fe	80	1.5	1.5	3.0
Sn1Fe	160	2.0	1.5	3.5
Sn1Fe	320	2.0	2.0	4.0
Sn1Fe	640	2.0	2.5	4.5
Sn1Fe	1280	3.5	3.0	6.5
Sn1Fe	2560	7.0	5.0	12.0
Sn1Ni	0	0.0	6.0	6.0
Sn1Ni	80	0.5	4.0	4.5
Sn1Ni	160	0.5	6.0	6.5
Sn1Ni	320	1.0	3.5	4.5
Sn1Ni	640	1.0	4.5	5.5
Sn1Ni	1280	1.5	6.5	8.0
Sn1Ni	2560	2.0	5.0	7.0
Sn2Au	0	0.0	2.0	2.0
Sn2Au	80	1.0	2.0	3.0
Sn2Au	160	1.0	2.0	3.0
Sn2Au	320	1.5	2.5	4.0
Sn2Au	640	1.5	2.5	4.0
Sn2Au	1280	2.0	3.0	5.0
Sn2Au	2560	4.0	5.0	9.0