

**Rolf Grieseler**

**Untersuchung der Eigenschaften sowie der  
Anwendung von reaktiven Mehrschichtsystemen in  
der Aufbau- und Verbindungstechnik**

# Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für  
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Peter Schaaf

und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein

## Band 12

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut ([www.tu-ilmenau.de/wt](http://www.tu-ilmenau.de/wt)) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

**Untersuchung der Eigenschaften  
sowie der Anwendung von  
reaktiven Mehrschichtsystemen in  
der Aufbau- und  
Verbindungstechnik**

Rolf Grieseler



Universitätsverlag Ilmenau  
2015

# Impressum

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 3. November 2014  
1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Peter Schaaf  
(Technische Universität Ilmenau)  
2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Andreas Bund  
(Technische Universität Ilmenau)  
3. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Johannes Wilden  
(Hochschule Niederrhein)  
Tag der Verteidigung: 28. Januar 2015

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

### **Universitätsverlag Ilmenau**

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

[www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag](http://www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag)

### **Herstellung und Auslieferung**

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

[www.mv-verlag.de](http://www.mv-verlag.de)

**ISSN** 1868-6532 (Druckausgabe)

**ISBN** 978-3-86360-117-1 (Druckausgabe)

**URN** urn:nbn:de:gbv:ilm1-2015000107

---

Meiner wunderbaren Magali  
Te amaré por siempre



„Ich möchte einen Stoff oder eine Maschine schaffen können  
von so fürchterlicher, massenhaft verheerender Wirkung,  
dass dadurch Kriege überhaupt unmöglich würden.“  
- Alfred Nobel



## **Danksagung**

Die vorliegende Dissertation ist im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik der Technischen Universität Ilmenau entstanden. Zuerst möchte ich dem Fachgebietsleiter und zugleich Betreuer dieser Arbeit Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Schaaf für die umfangreiche Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit danken. Des Weiteren möchte ich allen Mitarbeitern des Fachgebiets Werkstoffe der Elektrotechnik danken. Ich möchte besonders Elvira Remdt und Diana Rossberg für die Probenpräparation sowie Dr. rer. nat. Thomas Kups für die Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen und die unzähligen Hinweise zur Erstellung dieser Arbeit danken. Ebenso danke ich Dr.-Ing. Henry Romanus (Zentrum für Mikro- und Nanotechnologie) der in vielen Diskussionen zur Qualität dieser Arbeit beigetragen hat. Ich möchte Dipl.-Ing. Marcus Hopfeld für die Unterstützung bei den Laserversuchen danken. Auch Dr.-Ing. Bernd Halbedel und Dipl.-Ing. Uwe Schadewald sei für die Unterstützung bei der Differential Thermoanalyse gedankt. Ich danke zudem allen Mitarbeitern des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologie. Hier danke ich besonders Joachim Döll und Ilona Marquardt. Weiterhin möchte ich allen meinen Studenten danken, die durch Master-, Bachelor- und Projektarbeiten in Teilen zu dieser Arbeit beitragen konnten. Besonders danke ich dabei Ivan S. Au (University of Alberta) der das Fachgebiet Werkstoffe der Elektrotechnik als Praktikant im Rahmen des DAAD-RISE Programms unterstützt hat.

Abschließend möchte ich meiner Frau Magali Camargo León sowie meinen Eltern Bernd und Regine Grieseler, meinem Bruder Stefan Grieseler und Juliane Howitz für die moralische Unterstützung danken.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>13</b>
<b>Abstract</b>	<b>15</b>
<b>1 Aktueller Stand der Technik</b>	<b>17</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>24</b>
2.1 Enthalpie in Legierungen nach dem Modell von Miedema . . . . .	24
2.1.1 Berechnung der Bildungsenthalpie aus chemischer und Oberflächenenthalpie . . . . .	25
2.1.2 Enthalpieänderung durch Volumenänderung . . . . .	28
2.1.3 Enthalpieänderung durch verschiedene Kristallstruk- turen der Legierungspartner . . . . .	29
2.2 Modellierung und Simulation reaktiver Mehrschichtsysteme - Diffusion in binären Systemen . . . . .	31
2.2.1 Numerische Simulationen der Reaktionen in reakti- ven Mehrschichtsystemen . . . . .	31
2.2.2 Das Boltzmann-Matano-Modell zur Beschreibung der Diffusion in festen Stoffen . . . . .	36
2.3 Darstellung der Gleichgewichtsphasendiagramme für Alu- minium - Nickel, Aluminium - Titan, Titan - Silizium und Aluminium - Kupfer Bulkmaterialien . . . . .	40
<b>3 Experimentelles: Herstellung und Analyse von reaktiven Mehr- schiechsystemen</b>	<b>46</b>
3.1 Herstellung reaktiver Mehrschichtsysteme mittels Magne- tron Sputtern . . . . .	46
3.2 Bestimmung der Diffusionseigenschaften von dünnen Zwei- schichtsystemen . . . . .	49
3.3 Bestimmung der Reaktionsenergien mittels Differential Ther- moanalyse (DTA) . . . . .	50
3.4 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront und der Reaktionstemperatur . . . . .	52

---

<b>4 Die Diffusionskoeffizienten zweier Dünnschichtmaterialien</b>	<b>53</b>
4.1 Zusammenfassung der Diffusionskennwerte aus der Literatur	53
4.2 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus den Konzentrationsprofilen dünner Zweischichtsysteme . . . . .	55
4.3 Vergleich der Ergebnisse mit den Werten aus der Literatur .	64
<b>5 Reaktionskinetik reaktiver Mehrschichtsysteme aus der Differential Thermoanalyse (DTA)</b>	<b>77</b>
5.1 Datenverarbeitung und Berechnung der Bildungsenthalpie .	77
5.2 Diskussion der Bildungsenthalpien und Vergleich mit den theoretischen Werten . . . . .	82
<b>6 Die Geschwindigkeit der Reaktionsfront und die Reaktionstemperatur reaktiver Mehrschichtsysteme</b>	<b>88</b>
6.1 Berechnung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront und der Maximaltemperatur aus den Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera . . . . .	88
6.2 Vergleich und Diskussion der Ergebnisse mit der Literatur .	90
<b>7 Bondversuche mit reaktiven Mehrschichtsystemen</b>	<b>93</b>
<b>8 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>100</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>106</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>118</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>122</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>132</b>
Wissenschaftliche Zeitschriften und ähnliches . . . . .	132
Konferenzbeiträge . . . . .	136
Angemeldete Patente . . . . .	137
Betreute Studienabschlussarbeiten . . . . .	137
<b>A Anhang</b>	<b>138</b>

---

## Kurzfassung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit den thermischen Eigenschaften reaktiver Mehrschichtsysteme. Reaktive Mehrschichtsysteme sind schichtweise aufgebaute Materialien oder Folien, die zumeist aus Einzelschichtdicken zwischen 1 und 100 nm und einer Gesamtschichtdicke zwischen 1 und 500  $\mu\text{m}$  bestehen. In den meisten Fällen sind derartige Schichten aus metallischen oder oxidischen Materialien aufgebaut, die nach dem Erreichen der Aktivierungsenergie exotherm reagieren.

Im Fall von metallischen Schichten geschieht die Erzeugung von Wärme meist unter Bildung intermetallischer Phasen.

Die Vorteile bei rein metallischen Schichten bzw. Folien liegen darin, dass die Reaktion ohne Zufuhr von Sauerstoff oder anderen Gasen stattfinden kann. Die erreichten Temperaturen können dabei mehr als 1600 °C betragen. Demzufolge sind diese Schichten und Folien gut geeignet, um Bauteile stoffschlüssig zu fügen. Die Reaktionszeiten liegen dabei lediglich im Mikro- und Millisekundenbereich. Dadurch kann die thermische Belastung für die zu fügenden Bauteile sehr viel geringer sein als bei herkömmlichen Fügemethoden, zum Beispiel dem Schweißen.

Ziel der folgenden Ausführungen und Untersuchungen war die Analyse verschiedener Materialkombinationen, die als reaktive Mehrschichtsysteme zum Fügen von Bauteilen geeignet erscheinen. Als mögliche Materialkombinationen wurden die Systeme Aluminium-Nickel, Aluminium-Titan, Titan-Silizium und Aluminium-Kupfer untersucht. Diese sollten insbesondere auf die erzeugte Wärmemenge und auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Geschwindigkeit der Reaktionsfront hin untersucht werden. Es hat sich gezeigt, dass auch das Wissen um die Diffusionseigenschaften der Materialien essenziell für die Bestimmung verschiedener thermischer Eigenschaften derartiger Materialsysteme ist.

Die Diffusionskoeffizienten für die vier genannten Materialsysteme wurden mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie an 2  $\mu\text{m}$  dicken Doppelschichtsystemen bestimmt. Resultierend aus der im Vergleich zur Literatur geringeren Aktivierungsenergie für die Diffusion wurde als dominierender Diffusionsmechanismus für diese gesputterten Schichten die Korngrenzendiffusion ermittelt.

Die Geschwindigkeiten der Reaktionsfront lagen zwischen 0,5 m/s für das

Aluminium-Kupfer System als Beispiel für ein langsam reagierendes System und  $22 \text{ m/s}$  für das Titan-Silizium System als das am schnellsten reagierende Mehrschichtsystem.

Die Reaktionsenergie wurde mittels Differential Thermoanalyse untersucht. Dabei konnte neben den Reaktionsenthalpien auch die Aktivierungsenergie für reaktive Mehrschichtsysteme in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke ermittelt werden. Es zeigte sich, dass zwei verschiedene Mechanismen als entscheidend für die Reaktion in Betracht kommen. Zum Einen ist bei den Systemen Aluminium-Nickel, Titan-Silizium und Aluminium-Kupfer die Diffusion die treibende Kraft der Reaktion und somit die Aktivierungsenergie der Reaktion auch sehr nah zur Aktivierungsenergie der Diffusion. Zum Anderen zeigte sich im System Aluminium-Titan, dass die Reaktion eher durch Grenzflächenmechanismen bestimmt wird, was zu einer erhöhten Aktivierungsenergie der Reaktion im Vergleich zur Diffusion führt.

Weiterhin wurde die Anwendung reaktiver Mehrschichtsysteme zum Bonden zweier Bauteile untersucht. Dazu wurden neben den gesputterten Schichten aus dem Aluminium-Nickel System auch kommerziell erhältliche Nanofoils<sup>®</sup> basierend auf dem gleichen Schichtsystem untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung solcher reaktiven Schichten vergleichsweise gut geeignet ist, um Materialien und Bauteile miteinander zu fügen. Es konnte eine maximale Haftfestigkeit für das Bonden zweier Aluminiumoxid-Substrate mit Hilfe kommerzieller Nanofoils<sup>®</sup> von 10 bis  $30 \text{ N/mm}^2$  erreicht werden. Zudem zeigte sich, welchen Einfluss die Rauheit der Bauteile auf die Qualität des Bonds hat und inwieweit reaktive Schichten im Vergleich zu herkömmlichen Lotmaterialien auf Grund ihrer Wärmeleitfähigkeit nach der Reaktion geeignet sind, um wärmeerzeugende Bauteile mit Wärmesenken zu verbinden. Die erzielten Ergebnisse können als Beitrag für das Erstellen eines Modells genutzt werden, um sowohl die Reaktion als auch den Einfluss der Reaktion und der daraus resultierenden Temperatur auf die umgebenden Materialien und Bauteile abzubilden und zu beschreiben. Sinnvoll wäre in einem nachfolgenden Schritt die Implementierung eines solchen Modells, um einem zukünftigen Anwender reaktiver Mehrschichtsysteme die Möglichkeit zu geben, aus der Vielzahl reaktiver Mehrschichtsysteme die am Besten geeigneten für den jeweiligen Anwendungsbereich zu ermitteln und den Einfluss auf die Bondpartner zu erhalten.

---

# Abstract

This work is focusing on the thermal properties of reactive multilayer systems. Reactive multilayer systems are layered materials or foils which commonly have a single layer thickness between one and 100 nm and a total thickness of one to 500  $\mu\text{m}$ . In most cases, these multilayer systems comprise metallic or oxide materials and components that react after reaching an activation temperature exothermically. The reaction of oxide layers with metallic layers are known as thermite reaction where the change of the oxidation state of the reaction partners leads to a heat release. The most common example of this kind of reactions is the reduction of iron-(III)-oxide to iron and the oxidation of aluminum at the same time. In pure metallic multilayers, the heat release is attributed to the formation of intermetallic phases. The advantage of sole metallic thin films and foils is that there is no oxygen or other gases needed to keep the reaction going. The temperatures reached in these reactions can be higher than 1600 °C. Therefore, these materials and foils are very suitable as heat source for soldering and welding. The reaction times are in the range of milli- and microseconds. This leads to a very low thermal stress for the soldered parts. The aim of the following research is the analysis of different material combinations that exhibit the mentioned exothermal behavior during the formation of intermetallic phases. As possible material systems aluminum-nickel, aluminum-titanium, titanium-silicon and aluminum-copper were identified. For these material systems, the analyses are focusing on the amount of heat released during the reaction as well as on the velocity of the reaction front. It could be shown, that all the different thermal properties are based on the diffusion between these materials. Therefore, the diffusion coefficients of the different material systems were determined for different temperatures using optical glow discharge emission spectroscopy for bi-layer systems of an overall thickness of 5  $\mu\text{m}$ . As a result the activation energy and the diffusion constant for these systems was determined leading to the assumption that in this magnetron sputtered thin film systems the main diffusion mechanism is the grain boundary diffusion. The velocity of the reaction front was between 0.5 m/s for the slowest reaction in the material system aluminum-copper and 22 m/s for the fastest system (titanium-silicon). The reaction kinetic was determined using differential thermal analyses. Besides, the reaction enthalpy also the activa-

tion energies depending on the total film thickness could be determined. It could be shown, that two different mechanisms are important for the reaction of the multilayers. For the systems aluminum-nickel, titanium-silicon and aluminum-copper a diffusion determined mechanism is the driving force for the reaction whereas for titanium-aluminum an interface-determined mechanism is the most important. In the first case, the activation energies of the reaction are very close to the activation energy of the diffusion. In the second case, the activation energy of the reaction is much higher than the diffusion. Another focus was put on the application of reactive multilayer for bonding purposes. Therefore, two substrates were bonded using directly sputtered multilayers as well as commercially available Nanofoils®. It could be shown, that the application of such reactive material systems is suitable for bonding different materials. The bonds of two alumina substrates exhibit a tensile strength of 10 to 30 N/mm<sup>2</sup> using commercial Nanofoils®. Furthermore, the influence of the roughness was studied as well as the thermal conductivity of the bond after the joining process of heat producing microchips with a heat sink. The achieved results can be used as a contribution to a computational model to simulate the reaction as well as the influence of the reaction on the surrounding material. The implementation of such a model for the application of reactive multilayer systems should be the next step to give users of these materials the chance finding the most suitable multilayer system and thickness for the respective bonding system.

# 1 Aktueller Stand der Technik

Bereits 1968 entdeckten Naibondenko et al. [1,2], dass Aluminium und Nickel nach einer Initialzündung heftig und exotherm miteinander reagieren. 1996 stellten Barbee et al. [3] in ihrem Patent eine Folie aus gestapelten Schichten aus Aluminium und Nickel vor, die ausgelöst durch besagte Initialzündung eine Reaktion zeigt, welche entlang einer Reaktionsfront verläuft, die sich parallel zu den Schichten durch die Folie ausbreitet. Abbildung 1.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Schichten und den Ablauf der Reaktion nach Wang et al. [4].

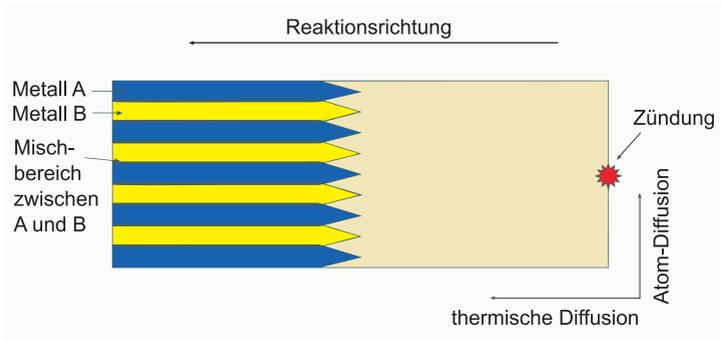


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer selbsterhaltenden Reaktion in einer Multilagenfolie, Querschnittsdarstellung der Stoffdiffusion zwischen A und B Lagen und thermische Diffusion entlang der Folie nach [4]

Diese reaktiven Folien werden häufig zum Fügen von metallischen Werkstoffen verwendet, z.B. dem Verbinden von Stahlteilen (Abb. 1.2a), dem Bonden von Targetmaterial auf Halterungen in der Sputtertechnik oder dem Löten vieler anderer metallischer Verbindungen wie etwa Titan [5]. Das Fügen unterschiedlichster Metalle wurde beispielsweise von Wilden et al. gezeigt. [6,7]

Die Reaktivfolien werden dabei als Wärmequelle zum Aufschmelzen des

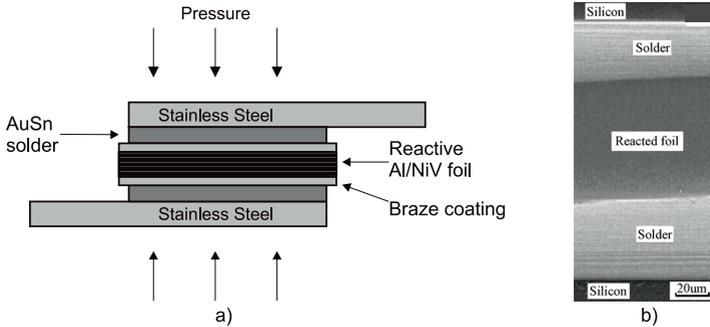


Abbildung 1.2: a) Schematische Darstellung des reaktiven Verbindens von Au-beschichteten Scherspannungsproben. Die Proben wurden mittels Al/NiV Reaktivfolien, AuSn Löt pads und unter einem Druck von 100 MPa hergestellt [4] (Das verwendete Vanadium dient vermutlich zur Stabilisierung der Schicht) b) REM Aufnahme von zwei Siliziumwafern, welche mittels zweier freistehender Stücke von AuSn-Lot und einer Ni/Al Reaktivfolie gebondet wurden (aus [4])

Lotes genutzt (Abb. 1.2b). Mittels des semiempirischen Modells von Miedema [8–10] können die Bildungsenthalpien für die entstehenden Legierungen berechnet werden. Genauer wird auf die Berechnung in Kapitel 2.1 eingegangen.

Resultierend aus diesen Berechnungen (vgl. Tabelle 1.1) sind einige Materialkombinationen denkbar, die als Reaktivfolien in Betracht kommen. Eine ausführliche Tabelle für die Bildungsenergien und adiabatische Temperaturen wurde von Weihs [11] zusammengestellt und ist im Anhang in Tabelle A.1 zu finden.

Duckham et al. befassten sich hauptsächlich mit Nickel-Aluminium und Aluminium-Titan Legierungen [4, 5] Makowiecki et al. [12] nutzten Titan-Bor-Verbindungen als reaktive Schichten. Weiterhin wird von Clevenger et al. [13] Nickel und amorphes Silizium als reaktives Mehrschichtsystem vorgestellt, während Weihs et al. [14] ein Mehrschichtsystem aus  $\text{CuO}_x/\text{Al}$  beschrieben. Eine eher selten verwendete Variante mit Rhodium-Silizium stellt Floro [15] vor. Weiterhin denkbar sind auch andere Verbindungen

mit einer hohen negativen Bildungsenthalpie oder eine Mischung aus bekannten Systemen, wie sie etwa Vadchnko et al. [16] zeigen.

Tabelle 1.1: Berechnete Bildungsenthalpien ( $\Delta H^{\text{form}}$ ) verschiedener Phasen mit unterschiedlichen Stoffpaarungen nach Miedema [10]

Materialsystem	Materialflussrichtung	$\Delta H_{\text{Phase}}^{\text{form}}$ [kJ/mol]	
Al-Ni	Al in Ni Ni in Al	AlNi	Al <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub>
		-44,39	-50,73
		-49,71	-42,61
Al-Ti	Al in Ti Ti in Al	TiAl	Al <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub>
		-62,26	-56,60
		-59,59	-54,18
Ti-Si	Ti in Si Si in Ti	TiSi	TiSi <sub>2</sub>
		-87,71	-48,16
		-94,30	-60,37

Der Ablauf der exothermen selbsterhaltenden Reaktion zwischen beiden Verbindungspartnern konnte sowohl von Trenkle et al. [17] mittels zeitlich hochaufgelöster Mikroröntgenbeugung, von Schmitz und Kirchheim et al. [18, 19] mit Hilfe der Atomsondentomographie, als auch von Das et al. [20] an Hand von inelastischer Neutronenstreuung analysiert und beschrieben werden. Kim et al. [21, 22] zeigten die Reaktion mittels dynamischer Transmissionselektronenmikroskopie.

Neben den Metall-Metall Verbindungen wurden reaktive Folien bereits auch zum Bonden anderer Stoffpaarungen genutzt, so zum Beispiel zum Bonden von Siliziumwafern [23]. Duckham et al. [24, 25] zeigten, dass es möglich ist, Metalle und Keramiken zu bonden. Sie untersuchten die Verbindung von Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit Aluminium bzw. Siliziumkarbid (SiC) mit Titan. Zur Realisierung einer stoffschlüssigen Verbindung wurden Reaktivfolien für das Aufschmelzen eines Lotes oder einer Lötpaste genutzt. Die Reaktivschichten, ebenso wie die zu bondenden Materialien, wurden mit Indium-Kupfer-Silber-Lot beschichtet und die exotherm reagierende Fo-

lie als Wärmequelle zum Schmelzen des Lots genutzt.

In einem weiteren Versuch wurden Borkarbid ( $B_4C$ ) und Siliziumnitrid ( $Si_3N_4$ ) mit Kupfer bzw. Titan zusammen gebondet und dafür verschiedene Lote verwendet. Eine kurze Übersicht dazu zeigt Tabelle 1.2 von Duckham et al. [25].

Tabelle 1.2: Zusammenfassung der Festigkeit von Keramiken verbunden mit verschiedenen Metallen unter Verwendung reaktiver Mehrschichtfolien als lokalisierte Wärmequelle zum Schmelzen des Lots aus [25]

Keramik	Metall	Lot	typische Festigkeitswerte ( $N/mm^2$ )
SiC	Ti, Al	SnAgSb	60-75
SiC	Messing	SnAg	25-30
$B_4C$	Cu, Stahl	SnAg	25-30
$Al_2O_3$	Al	SnAg	25-30
$Si_3N_4$	Ti	SnAg	25-30
Si	Cu	PbSn	17-20
Si	Cu	In	4-6

Zur Bestimmung der Eigenschaften wie etwa Festigkeit und Dichtheit der Bondstelle wurden folgende weitere Untersuchungen durchgeführt. Beispielsweise wurde nach dem Zünden der Reaktivschichten das Gesamtpaket mittels Scanning Acoustic Microscope (SAM) analysiert, um Hohlräume und Fehlstellen in der Lötstelle zu untersuchen (siehe Abbildung 1.3a). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen zeigten, dass Risse und Leerstellen in der Reaktivfolie, die vermutlich erst während der Reaktion entstanden sind, durch flüssiges Lot aufgefüllt wurden, wie in Abbildung 1.3b dargestellt.

Verschiedene Materialkombinationen für Mehrschichtsysteme, die zum Bonden von Metall-Keramik-Verbindungen genutzt werden, wurden durch Raić et al. [26] beschrieben.

Boettger et al. [27] stellte ein erstes Anwendungsbeispiel reaktiver Folien für die Aufbau- und Verbindungstechnik vor, in dem IR-Emitter auf

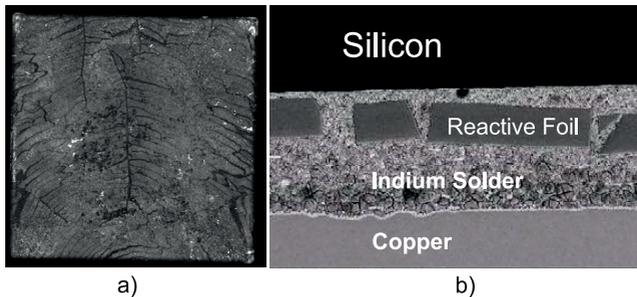


Abbildung 1.3: a) Scanning Acoustic Micrograph einer 10 cm x 10 cm Kachel aus SiC auf Ti-6-4 gebondet. Das Bild zeigt einen sehr geringen Prozentsatz an Hohlräumen, die durch weiße Gebiete angezeigt werden. Die dunklen Bereiche sind Risse in der Reaktivfolie, die mit Lot aufgefüllt sind (aus [25]). b) Querschnitt einer Verbindung von Silizium und Kupfer, die mittels Reaktivfolien hergestellt wurden [25]. Es wurde Indium-Lot genutzt.

Kovar-Sockets gebondet wurden. Weiterhin wurde von den selben Autoren die Reaktionstemperatur und die erhaltene Energiemenge von Ni/Al bzw. Al/Ti-Folien mittels Differentieller Scanning Kalorimetrie (DSC) bestimmt. Einen ähnlichen Weg gingen Bräuer et al. [28,29] aus der selben Arbeitsgruppe, die zusätzlich die Oberflächenmorphologie als Eigenschaftsparameter in Betracht zogen und beispielsweise reaktive Schichten auf Black Silicon abschieden.

Neben den Eigenschaften, wie Materialzusammensetzung und Schichtdicke der Einzelschichten wurden auch verschiedene Zündmechanismen untersucht. Bereits 1995 befasste sich Naiborodenco et al. [30] mit dem Zünden eines heterogenen Nickel-Aluminium-Systems mittels kontinuierlichem Laser. Die Zündung mittels gepulstem Laser beschrieben Picard et al. [31]. Herkömmlicherweise werden die Reaktivschichten über einen elektrischen Funken Schlag oder durch Temperaturerhöhung, bedingt durch den elektrischen Widerstand, gezündet [32].

Bisher finden sich wenig Ergebnisse zur Nutzung reaktiver Schichten beim Verbinden von Bauteilen in der Elektronik bzw. Mikrosystemtechnik. Ins-

besondere Betrachtungen zum Einfluss der Wärmeentwicklung auf die Bauteile fehlen. Im direkten Beschichten von Bauteilen, vornehmlich bei der Verwendung von Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC) liegt eine wesentliche Herausforderung. Auch wenn viele Arten von Beschichtungen zum regulären Herstellungsprozess von Bauelementen auf LTCC-Basis gehören, wurde bisher nicht an die Verwendung von reaktiven Schichten für die Verbindungstechnik gedacht.

Eine interessante Methode für den Einsatz von reaktiven Mehrschichtsystemen wurde von Bräuer et al. [33,34] vorgestellt. Dazu werden dünne Stege aus reaktiven Schichten und Lot-Materialien auf das zu bondende Bauteil aufgebracht. Anschließend wird die Reaktivschicht gezündet und so die Bauteile gebondet. Schematisch ist die Anordnung eines solchen Bondvorgangs in Abbildung 1.4 dargestellt.

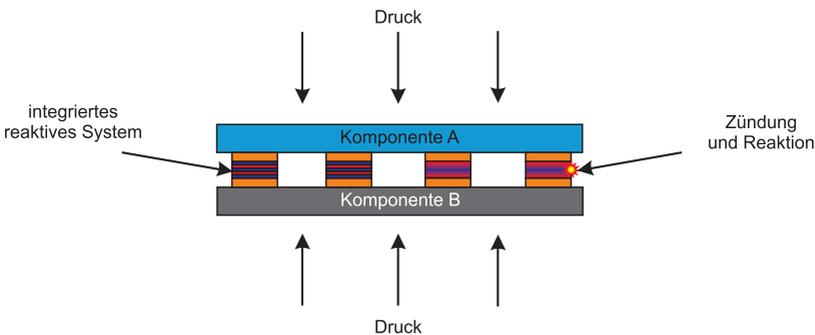


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Anwendung reaktiver Mehrschichtsysteme zum Bonden zweier Komponenten der Aufbau- und Verbindungstechnik mittels dünner mäanderförmiger Stege (Breite: 10 bis 300 nm) aus reaktiven Schichten (nach [33])

Bisher werden zum Bonden von LTCC Keramik beispielsweise mit Silizium oder Glas zumeist andere Verfahren genutzt. Häufig wird das unter anderem von Müller et al. [35] und Rusu et al. [36] vorgestellte anodische Bonden mit eigens dafür angepassten LTCC Folien für die Verbindung mit

Borosilikatglas unter Ausnutzung von Diffusionseffekten genutzt. Fischer et al. [37,38] zeigen für das Verbinden von LTCC und Silizium die Integration von Black Silicon als Verbindungsmedium. Zudem sind herkömmliche Bond- und Lötverfahren mittels Weich- bzw. Hartlotwerkstoffen ein probates Mittel LTCC Keramiken mit anderen Materialien zu verbinden. Hierbei ist besonders die Substitution bleihaltiger Lote von fortwährendem Interesse.

Ein besonderes Augenmerk muss bei der Entwicklung eines reaktiven Mehrschichtsystems für die Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) auf wichtige Eigenschaften, wie etwa Dichtigkeit und Haftfestigkeit gelegt werden, da diese einen wesentlichen Anteil zur Funktionalität des Gesamtsystems beitragen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden theoretische Grundlagen zu reaktiven Mehrlagenschichtsystemen betrachtet. Dabei soll zunächst geklärt werden, welche Stoffsysteme als reaktive Schichtsysteme in Betracht kommen und durch welche Eigenschaften sie sich auszeichnen. Des Weiteren soll für ausgewählte Stoffsysteme die theoretische Reaktionsgeschwindigkeit und die maximale theoretische Reaktionstemperatur auf Basis von Diffusionsvorgängen in Festkörpern bestimmt werden.

Für die in den folgenden Kapiteln dargestellten Experimente wurden vier Stoffpaarungen ausgewählt, die jeweils sehr unterschiedliche Reaktionseigenschaften zeigen:

1. Aluminium - Nickel (Al-Ni)
2. Aluminium - Titan (Al-Ti)
3. Titan - Silizium (Ti-Si)
4. Aluminium - Kupfer (Al-Cu)

Es werden in diesem Kapitel daher auch die Gleichgewichtsphasendiagramme für Bulkmaterialien der gewählten Systeme dargestellt.

### 2.1 Enthalpie in Legierungen nach dem Modell von Miedema

Andries R. Miedema [8–10] stellte 1975 erstmals ein semi-empirisches Modell vor, mit Hilfe dessen die Berechnung der Bildungsenthalpie von Metalllegierungen ermöglicht wurde. Genauer spezifizierten Miedema et al. [39–41] dieses Modell für die Bildungsenthalpie von Legierungen aus Übergangsmetallen. Im Folgenden wird die Berechnung einzelner Enthalpien, die Einfluss auf die Bildung von Metalllegierungen haben, dargestellt.

### 2.1.1 Berechnung der Bildungsenthalpie aus chemischer und Oberflächenenthalpie

Nach Miedema werden Atome als elementare „Blöcke“ (oder auch makroskopische Atome) betrachtet, die bei ihrer Berührung Enthalpieeffekte an ihrer Oberfläche zeigen. Die Änderung der Oberflächenenthalpie ist zunächst abhängig von den sich berührenden Materialien bzw. welches Metall A in welchem Metall B gelöst wird. Ausgehend vom molaren Volumen des Stoffes A, der von B umgeben ist, ist die von Enthalpieänderung betroffene Oberfläche proportional zu  $V_A^{2/3}$ . Abbildung 2.1 zeigt das Modell schematisch.

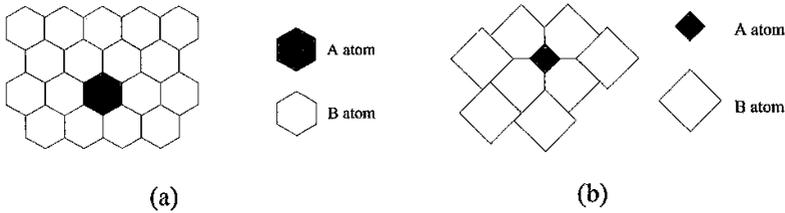
Um den Ausgleich elektrischer Ladungen während des Legierens zu beschreiben, führte Miedema die Funktion  $\varphi$  ein. Dies bedeutet, wenn  $\varphi_A > \varphi_B$  ist, dann fließen Ladungen von B nach A mit dem Effekt, dass die Enthalpie für den Fall negativ beeinflusst wird, dass A zu B legiert wird. Die Enthalpie ist somit proportional zu  $-(\varphi_A - \varphi_B)^2$ . Ein zweiter Term, der Einfluss auf die Enthalpie hat, ist die Ladungsträgerkonzentration an den Grenzen der Wigner-Seitz-Zelle. Ausgehend von dem Schema aus Abb. 2.1 wird eine Diskontinuität an den Rändern der Wigner-Seitz-Zelle angenommen, die durch ein Anheben der Elektronen auf ein höheres Energieniveau ausgeglichen wird. Dies hat eine Erhöhung des Ordnungszustandes zur Folge und geht somit als positiver Term in die Enthalpie ein. Die Elektronendichte wurde von Miedema mit  $n_{ws}$  bezeichnet. Die Enthalpie ist proportional zu  $((n_{ws}^A)^{1/3} - (n_{ws}^B)^{1/3})^2$ .

Um ein Mol A in B zu lösen, ergibt sich aus den drei Parametern die Gleichung (2.1) für die Änderung der Grenzflächenenthalpie  $H^{\text{inter}}$ .

$$\Delta H^{\text{inter}}(\text{A in B}) = \frac{V_A^{2/3}}{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{(n_{ws}^A)^{1/3}} + \frac{1}{(n_{ws}^B)^{1/3}} \right)} (-P(\Delta\varphi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2) \quad (2.1)$$

$P$  und  $Q$  sind dabei Konstanten, die von Miedema [10] empirisch ermittelt wurden. Aus Gleichung (2.1) lässt sich folgendes ableiten:

$$\Delta H^{\text{inter}}(\text{A in B}) \propto \left\{ -P(\Delta\varphi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 \right\} \quad (2.2)$$



Abbildungung 2.1: Zweidimensionales Schema eines Atoms A in einem Überschuss an B. Der Kontakt zwischen A und B ist dargestellt als Grenzfläche einer Wigner-Seitz Zelle. (a): Atome gleicher Größe; (b) A Atom ist kleiner als B Atom (aus [10])

Daraus ergibt sich:

$$-P(\Delta\varphi)^2 + Q(\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2 = 0 \quad (2.3)$$

Eine Auftragung von  $|\Delta\varphi|$  über  $|\Delta n_{\text{ws}}^{1/3}|$  zeigt zwei getrennte Bereiche. Ein Bereich beinhaltet binäre Systeme, die negative Grenzflächenenthalpien besitzen und einen Bereich mit binären Systemen, die positive Grenzflächenenthalpien besitzen, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Miedema zeigte, dass das Verhältnis der beiden empirisch gewonnenen Konstanten

$$\frac{Q}{P} = 9,4 \frac{\text{V}^2}{(\text{Einheit der Dichte})^{2/3}} \text{ ist.}$$

Für eine Zusammensetzung einer Legierung aus den Stoffmengen  $c_A$  des Stoffes A und  $c_B$  des Stoffes B gilt für die chemische Enthalpieänderung  $\Delta H^{\text{chem}}$ :

$$\Delta H^{\text{chem}}(1 \text{ Mol gelöster Atome}) = c_A c_B \Delta H^{\text{inter}}(\text{A in B}) \quad (2.4)$$

Entscheidender als die Stoffmengen beider Stoffe A und B ist jedoch der Anteil beider Stoffe, der sich an der jeweiligen Oberfläche befindet und der somit zur Änderung der Oberflächenenthalpie beitragen kann, wenn sich beide Stoffe berühren.

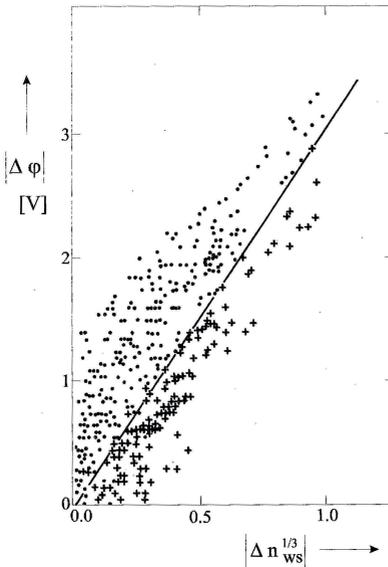


Abbildung 2.2:  $|\Delta\varphi|$  über  $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$  für binäre Legierungen zweier Übergangsmetalle. Vollkreise: Im binären System existieren eine oder mehrere Verbindungen; Kreuze: Es existiert keine intermetallische Verbindung oder die Löslichkeit ist kleiner als 10 at%. Die durchgezogene Linie trennt beide Bereiche (aus [10])

Für die Oberflächenkonzentration des Stoffes A  $c_A^s$  gilt daher Gleichung (2.5):

$$c_A^s = \frac{c_A V_A^{2/3}}{c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3}} \quad (2.5)$$

Um aus der Änderung der Oberflächenenthalpie  $\Delta H^{\text{inter}}$  eine Bildungsenthalpieänderung  $\Delta H^{\text{form}}$  abzuleiten, ist zusätzlich der Berührungsgrad ( $f_B^A$ ) zu berücksichtigen mit dem A Atome Kontakt mit B Atomen haben. Miedema beschreibt diesen Berührungsgrad mit der Gleichung (2.6):

$$f_B^A = c_B^s \left( 1 + 8 \cdot (c_A^s c_B^s)^2 \right) \quad (2.6)$$

Damit ergibt sich für die Änderung der Bildungsenthalpie für ein Mol von Atomen:

$$\Delta H^{\text{form}} = f_B^A c_A \Delta H^{\text{inter}}(\text{A in B}) \quad (2.7)$$

## 2.1.2 Enthalpieänderung durch Volumenänderung

Gleichung (2.7) in Verbindung mit Gleichung (2.4) impliziert, dass für die Bildung intermetallischer Verbindungen nur die chemische Enthalpieänderung ausschlaggebend ist. Zusätzlich müssen aber noch andere Einflüsse berücksichtigt werden, die im Folgenden beschrieben werden.

Zum Einen ist die Veränderung des Volumens durch den Ladungstransfer zu beachten. Für die Volumenänderung von B wenn A hinzugegeben wird:

$$\Delta V_B = -\alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{ws}^B} \quad (2.8)$$

Für die komplette Legierung gilt dann:

$$\Delta V^{\text{Legierung}} = \alpha f_B^A (\varphi_A - \varphi_B) \left( \frac{1}{n_{ws}^A} - \frac{1}{n_{ws}^B} \right) \quad (2.9)$$

mit

$$\alpha = 1,5 \frac{V_A^{2/3}}{\frac{1}{(n_{ws}^A)^{1/3}} + \frac{1}{(n_{ws}^B)^{1/3}}} \quad (2.10)$$

Zudem muss die unterschiedliche Größe der Atome bzw. der Atomradius betrachtet werden. Hierbei kann auf Eshelby [42] zurückgegriffen werden. Führt ein Einbau größerer Atome zu einer Gitteraufweitung, so resultiert der Einbau kleinerer Atome in einem Zusammenziehen des Gitters. Dies führt in der Matrix B zu inneren Scherspannungen, während der eingebaute Stoff A durch den äußeren Druck der Matrix zusammengepresst wird. Entscheidend sind also das Kompressionsmodul  $K$  des Stoffes A und das Schermodul  $G$  des Stoffes B. Zudem wird sich das Volumen ( $V_B$ ) wie in Gleichung (2.8) gezeigt durch Ladungsbewegungen ändern. Demzufolge muss zunächst das veränderte Volumen von A ( $V_{A,\text{neu}}$ ) und B ( $V_{B,\text{neu}}$ ) betrachtet werden. Für eine sich zusammenziehende Matrix gilt:

$$V_{B,\text{neu}} = V_B - \Delta V_B = V_B + \alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{ws}^B} \quad (2.11)$$

Für das expandierende A gilt:

$$V_{A,\text{neu}} = V_A + \Delta V_A = V_A + \alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{\text{ws}}^A} \quad (2.12)$$

Die elastische Enthalpieänderung ergibt sich somit als:

$$\Delta H^{\text{elastisch}}(\text{A in B}) = \frac{2K_A G_B (V_{A,\text{neu}} - V_{B,\text{neu}})^2}{4G_B V_{A,\text{neu}} + 3K_A V_{B,\text{neu}}} \quad (2.13)$$

Zahlenwerte für Scher- und Kompressionsmodule sind beispielhaft im Anhang von Bakker et al. [10] zu finden.

### 2.1.3 Enthalpieänderung durch verschiedene Kristallstrukturen der Legierungspartner

Miedema zeigte zudem, dass für Übergangsmetalle zusätzlich zu Bildungsenthalpie und volumenabhängigen Effekten ein dritter Term zu betrachten ist. Dazu stellte er, resultierend aus Bandstrukturberechnungen und empirisch ermittelten Daten, die Kurve in Abbildung 2.3 dar.

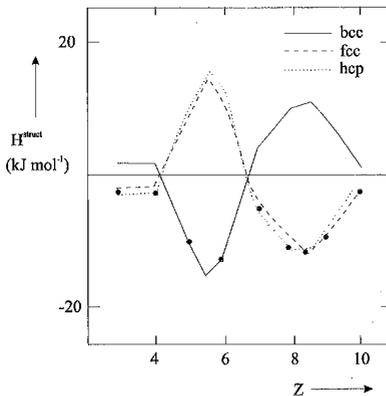


Abbildung 2.3: Strukturabhängige Enthalpien von Übergangsmetallen als Funktion der Anzahl der Valenzelektronen ( $Z$ ) [41]

Es zeigt sich, dass Metalle mit 3 oder 4 Valenzelektronen (Z) bevorzugt kubisch flächenzentriert (kfz) oder in hexagonal dichtester Packung (hdp) kristallisieren. Das gleiche gilt für Übergangsmetalle mit 7 bis 10 Valenzelektronen. Metalle mit 5 oder 6 Valenzelektronen dagegen kristallisieren bevorzugt im kubisch raumzentrierten (krz) Kristallsystem.

Für die Änderung der Enthalpie aufgrund der Änderung der Struktur ergibt sich nach Miedema:

$$\Delta H^{\text{Struktur}}(\text{A in B}) = (Z_A - Z_B) \frac{\partial E^{\text{Struktur}}(\text{B})}{\partial Z} + (E_B^{\text{Struktur}} - E_A^{\text{Struktur}}) \quad (2.14)$$

Tabelle 2.1 zeigt die unterschiedlichen strukturbedingten Enthalpieänderungen bei unterschiedlicher Anzahl an Valenzelektronen.

Tabelle 2.1: Werte für  $\Delta H^{\text{Struktur}}(\text{A in B})$  in kJ/mol [10]

$Z_B \backslash Z_A$	3	4	5	6	7	8	9	10
3	0	-1	+7	+5	-3	0	-2	-11
4 (hdp)	-1	0	+16	+32	+21	+32	+37	+36
4 (krz)	+6	+5	+7	0	-14	-16	-23	-38
5	+34	+12	0	-4	-15	-14	-18	-30
6	-21	-17	-4	0	+9	+30	+46	+54
7	+70	+52	+43	+25	0	-3	-12	-28
8	+2	0	+8	+6	-3	0	-2	-8
9	-19	-17	-5	-3	-8	-1	0	0
10	-55	-47	-30	-23	-21	-8	0	0

Insgesamt ergibt sich also die Enthalpie zur Lösung eines Mols des Stoffes A in einem Überschuss des Stoffes B mit:

$$\Delta H^{\text{Lösung}}(\text{A in B}) = \Delta H^{\text{chem}}(\text{A in B}) + \Delta H^{\text{elastisch}}(\text{A in B}) + \Delta H^{\text{Struktur}}(\text{A in B}) \quad (2.15)$$

Daraus ergeben sich die Ergebnisse in Tabelle 1.1 aus Kapitel 1.

## 2.2 Modellierung und Simulation reaktiver Mehrschichtsysteme - Diffusion in binären Systemen

Im Folgenden sollen theoretische Modelle gezeigt werden, auf denen die Beschreibung von Reaktionsvorgängen in reaktiven Mehrschichtsystemen beruhen. Mehrere Forschergruppen haben bereits entsprechende Theorien formuliert. Es soll dargestellt werden, wie die numerische Simulation von reaktiven Mehrschichtsystemen aufgebaut ist. Es wird weiterhin gezeigt werden, wie Diffusion in nanoskaligen Räumen abläuft und wie sie die Basis für reaktive Mehrschichtsysteme legt.

### 2.2.1 Numerische Simulationen der Reaktionen in reaktiven Mehrschichtsystemen

Erste Ansätze einer physikalisch-mathematischen Beschreibung der Reaktion in reaktiven Mehrschichtsystemen wurden von Dyer et al. [43] erstmals ausführlicher 1994 dargestellt. Etwas erweitert wurden diese ersten Beschreibungen von Mann et al. [44]. Ausgehend vom zweidimensionalen Fall, wie er in Abbildung 2.4 dargestellt ist, wurde eine numerische Simulation durchgeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionstemperatur zu bestimmen. Mit "Reaktionsgeschwindigkeit" ist in diesem Fall die Geschwindigkeit der Reaktionsfront gemeint. Dies ergibt sich aus der Notwendigkeit, dem System die erzielte Temperatur eine gewisse Zeit zur Verfügung zu stellen. Die genannten Autoren befassten sich in ihren Ausführungen hauptsächlich mit dem Nickel-Aluminium Zweistoffsystem. Das Modell wurde von Jayaraman et al. [45] erweitert, da sich im Experiment zeigte, dass die Mischung der Einzelschichten während des Herstellens einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionstemperatur sowie die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Zudem verändert auch der Wärmeverlust diese beiden Größen teils erheblich [46].

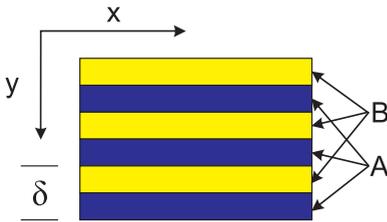


Abbildung 2.4: zweidimensionale schematische Ansicht eines unreaktierten Mehrschichtsystems für zwei Materialien A und B und einer Doppelschichtdicke von  $\delta$

Sowohl Jayaraman als auch ihm folgende Autoren gehen dabei von folgenden Voraussetzungen aus:

1. Es gibt keine Phasenänderung und keinen Wärmeverlust.
2. Sowohl die Dichte als auch die Temperaturleitfähigkeit und die Wärmekapazität sind unabhängig von Temperatur und Zusammensetzung.
3. Die Masse- bzw. Teilchendiffusion wird durch einen mittleren Diffusionskoeffizienten beschrieben.
4. Es läuft ein schnelles, diffusionslimitiertes Zündregime ab.
5. Die thermische Diffusion ist um einige Größenordnungen größer als die Atomdiffusion. Daher kann die Temperaturdiffusion in  $y$ -(Querschnitts-)Richtung vernachlässigt werden und ist somit nur von der  $x$ -Richtung und der Zeit ( $t$ ) abhängig [47]

Voraussetzung 1 bedeutet demnach, dass es sich um eine adiabatische Temperaturänderung handelt. Diese Annahme wird in späteren Betrachtungen bei vielen Autoren nicht mehr in dieser Form als gültig angesehen, während die anderen Punkte in vielen anderen Veröffentlichungen [47–51] zu dem Thema bis heute weiterhin als Voraussetzungen Gültigkeit besitzen.

Im Folgenden soll hierzu ausgeführt werden, wie die Geschwindigkeit der Reaktionsfront und die maximale Reaktionstemperatur berechnet bzw. numerisch simuliert wurden. Einen erster Ansatz hierfür findet sich bei Armstrong et al. [52] und wurde dann bei Gavens et al. [53] noch weiter ausgeführt und auf das Nickel-Aluminium-System angewandt. Es wird zum

Einen der Massetransport und zum Anderen der Wärmetransport in den reaktiven Schichten betrachtet. Der Massetransport lässt sich mit dem zweiten Fick'schen Gesetz [54, 55] beschreiben, wie in Gleichung (2.16) gezeigt:

$$\frac{dC}{dt} = \nabla \cdot (D\nabla C) \quad (2.16)$$

in welcher  $C$  die Konzentration,  $t$  die Zeit und  $D$  der Mittelwert der Diffusionskoeffizienten ist.

Für den Wärmetransport kann die folgende Gleichung genutzt werden:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p \frac{dT}{dt} - c_p \alpha \nabla^2 T \quad (2.17)$$

$Q$  ist dabei die gesamte Wärme in einem Einheitsvolumen des Systems und  $c_p$  ist die mittlere Wärmekapazität bei konstantem Druck.  $\alpha$  ist die Temperaturleitfähigkeit berechnet nach  $\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$  mit der spezifischen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und der Dichte  $\rho$ .

Die Diffusionskonstante aus Gleichung (2.16) lässt sich aus der folgenden Form der Arrheniusgleichung bestimmen, in welcher das Verhältnis von  $D$  zur mittleren Temperaturleitfähigkeit  $\alpha^1$  der beiden Materialien dargestellt ist. Der Kehrwert dieses Ausdrucks ist die Lewis-Zahl  $Le$ .

$$\frac{D}{\alpha} = A \exp(-E/RT) \quad (2.18)$$

Hier ist  $A$  der Arrheniusfaktor und  $E$  die Aktivierungsenergie sowie  $R$  die universelle Gaskonstante. Unter der Annahme, dass die erzeugte Wärmemenge ( $dQ/dt$ ) proportional zur zeitlichen Änderung der Konzentration ( $dC/dt$ ) ist, ergibt sich für die Geschwindigkeit der Reaktionsfront:

$$v_x^2 = \frac{3A \exp(-E/RT_{\max}) RT_{\max}^2 \alpha^2}{\delta^2 E (T_{\max} - T_0)} \quad (2.19)$$

wobei  $T_{\max}$  die Maximaltemperatur und  $T_0$  die Initialtemperatur ist und  $\delta^2$  ist  $\delta/4$  ( $\delta$  ist die Summe aus den Einzelschichtdicken des Stoffes A und des Stoffes B).

<sup>1</sup>Bei Gavens et al. [53] steht hier  $\lambda$  was aber zu Verwechslungen mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  führen kann.

Betrachtet man dabei noch die Durchmischung der abgeschiedenen Schichten, die bei der Abscheidung auftreten kann, so ergibt sich nach Mann et al. [44] für linearen Konzentrationsgradienten:

$$v_x^2 = \left( \sum_n \frac{k_{2n}}{\beta_{2n}^3} \right)^{-1} \frac{\alpha^2 R T_{\max}^2 A \delta'}{E(T_a - T_0)} \exp(-E/RT_{\max}) \quad (2.20)$$

$k_n$ : Fourierkoeffizient;  $\beta_n$ : Fouriereigenwert<sup>2</sup>;  $T_a$ : ideale adiabatische Temperatur ohne vorherige Mischung der Einzelschichten.

Es ist möglich von Gleichung (2.20) zu Gleichung (2.19) zu gelangen. Für unvermischte Schichten ist  $\beta_n = n\pi/2\delta$  ( $n =$  gerade Zahl). In Gleichung (2.20) wird ein lineares Durchmischungsprofil angenommen. Möglich wären aber auch andere Profile, wie in Abbildung 2.5 dargestellt.

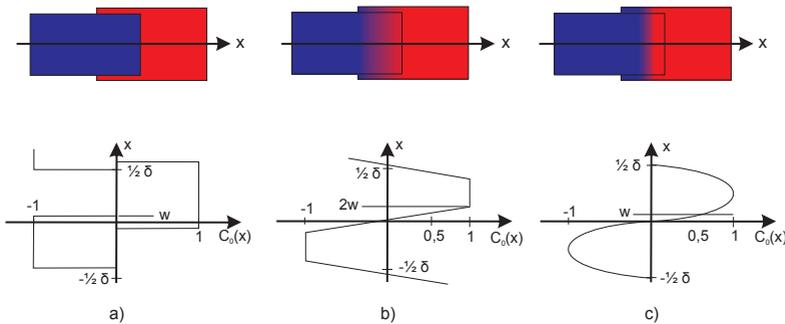


Abbildung 2.5: Mögliche Verläufe der Konzentration im Mischungsbereich zwischen den Einzelschichten nach [44] schematisch (oben) und als Diagramm (unten) dargestellt bei der am Punkt  $C_0 = 0$  die Durchmischung 50 at% A und 50 at% B ist für: a) einen stufenförmiger Verlauf, b) ein linearer Verlauf und c) ein exponentieller Verlauf.  $C_0(x)$  ist dabei die ortsabhängige Konzentration in  $x$  Richtung,  $w$  ist die halbe Breite der Durchmischungszone

<sup>2</sup>Bei Mann et al. [44] steht hier  $\alpha$ . Dies kann aber mit der Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  verwechselt werden.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktionsfront von der Doppelschichtdicke sowohl für ideal getrennte Schichten als auch für bereits durchmischte Schichten ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Dabei wird auch der Unterschied zwischen linearer, exponentieller und stufenförmiger Durchmischung dargestellt.

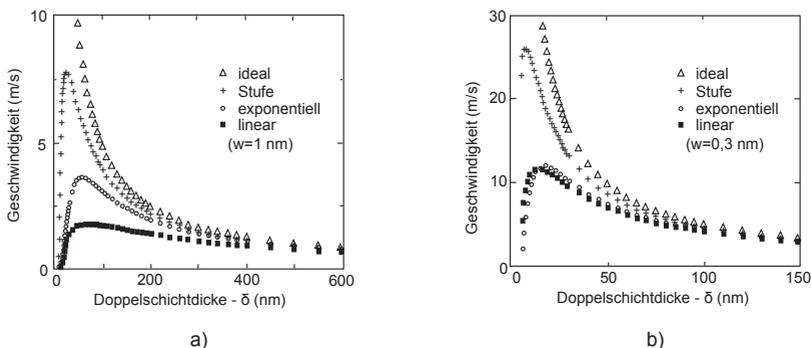


Abbildung 2.6: Theoretische Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Doppelschichtdicke für a) 1 nm Durchmischung und b) 0,3 nm Durchmischung der Schichten bei verschiedenen Durchmischungsprofilen nach [44] (die Geschwindigkeitssachsen sind in der Literaturstelle unterschiedlich skaliert)

Eine weitere Berechnungsmethode wurde von Hardt et al. [56] vorgeschlagen und von Dyer et al. [57] auf das Al-Ni Mehrschichtsysteme angewandt.

$$v^2 = \frac{1}{a_0^2} \frac{2\lambda \cdot A \cdot \exp(-E/RT_{\max})}{c_p \rho \left(1 + \frac{b_0}{a_0}\right)} \quad (2.21)$$

Hier sind  $a_0$  und  $b_0$  die jeweiligen Einzelschichtdicken der Reaktionspartner,  $c_p$  ist hier die mittlere Wärmekapazität bei konstantem Druck der entstandenen Phase,  $\rho$  die mittlere Dichte und  $\lambda$  die mittlere spezifische Wärmeleitfähigkeit der entstandenen Phase.

## 2.2.2 Das Boltzmann-Matano-Modell zur Beschreibung der Diffusion in festen Stoffen

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten binärer Stoffsysteme soll eine grafische Methode verwendet werden, die auf Ideen von Boltzmann und Matano [58] beruhen. Im Folgenden wird kurz dargestellt, wie das Vorgehen zum Bestimmen des Diffusionskoeffizienten ist und welche Annahmen diesem Verfahren zugrunde liegen. Die genauen Zusammenhänge werden zum Beispiel in [59] dargestellt. Auch hier ist ähnlich wie in Abschnitt 2.2.1 das zweite Fick'sche Gesetz [54,55] die Grundlage für die verschiedenen Berechnungen.

Zum besseren Verständnis der grafischen Auswertung von Konzentrationsverläufen von Stoffen in Abhängigkeit von der Entfernung zu einem durch Diffusion unbeeinflussten Bereich nach Matano, muss zunächst auf einige andere Phänomene eingegangen werden.

Verschiedenste Experimente haben gezeigt, dass die Annahme von Kirkendall et al. [60], wonach sich in einem Mischkristall bei Diffusion die verschiedenen Atomsorten unterschiedlich schnell bewegen können, zutrifft. Der sogenannte „Kirkendall Effekt“ besagt, dass der Bewegungsmechanismus, der der Diffusion zugrunde liegt, hauptsächlich auf Leerstellen im Kristall beruht. Für Atome ist es demnach aus energetischer Sicht am effektivsten sich durch ein Atomgitter zu bewegen, wenn dazu unbesetzte Gitterpositionen oder Zwischengitterplätze genutzt werden. Platzwechselprozesse durch Platztausch oder Ringtausch sind demnach weniger energetisch bevorzugt.

Das Diffusionsverhalten von Atomen durch das Gitter wird durch die Darken Gleichung [61] beschrieben. Es wird dabei die Geschwindigkeit  $v$  der Bewegung der Grenzfläche zwischen zwei Materialien, wie in Gleichung (2.22) beschrieben:

$$v = (D_A - D_B) \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (2.22)$$

Hier sind  $D_A$  und  $D_B$  jeweils die Diffusionskoeffizienten der entsprechenden Atomsorten,  $C_A$  ist die Konzentration des Stoffes A und  $x$  der Abstand zum nicht durch Diffusion beeinflussten Bereich.

Des Weiteren ergibt sich aus Darkens Ausführungen für die zeitliche Konzentrationsänderung von A-Atomen Gleichung (2.23):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \tilde{D} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (2.23)$$

$\tilde{D}$  ist hier der konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizient. Diese Gleichung ähnelt dem zweiten Fick'schen Gesetz. Boltzmann [62] erweiterte diese Gleichung um die Festlegung, dass der Diffusionskoeffizient in Gleichung (2.23) konzentrationsabhängig ist.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D(C_A) \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (2.24)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung schlägt Matano [58] einen grafischen Weg vor. Die Lösung besteht dabei aus zwei Schritten.

1. Grafische Darstellung des Konzentrationsverlaufs: Dabei wird angenommen, dass die Anzahl der Atome während des Diffusionsvorgangs konstant bleibt:  $n_A + n_B = const.$
2. Bestimmung der Ebene, an der der Materialfluss gleich groß ist: Dies ist normalerweise, sofern sich keine Poren während der Diffusion bilden, die Grenzfläche der beiden Materialien vor dem Temperatureintrag. In Abbildung 2.7 ist ein Beispiel einer solchen Einteilung der Flächen dargestellt. Die beiden Flächen sind dabei nur in seltenen Fällen gleich groß. Durch die unterschiedlich schnelle Diffusion der verschiedenen Atomsorten sind sie eher unterschiedlich ausgeprägt.

Für die Bestimmung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (2.24) wird diese zunächst in folgende integrale Form umgestellt:

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial C} \int_{C_0}^C x dC \quad (2.25)$$

$C_0$  ist die Konzentration des diffundierenden Stoffs, an der einer Stelle, an der er noch nicht durch Diffusion beeinflusst ist.  $t$  ist die Diffusionszeit.

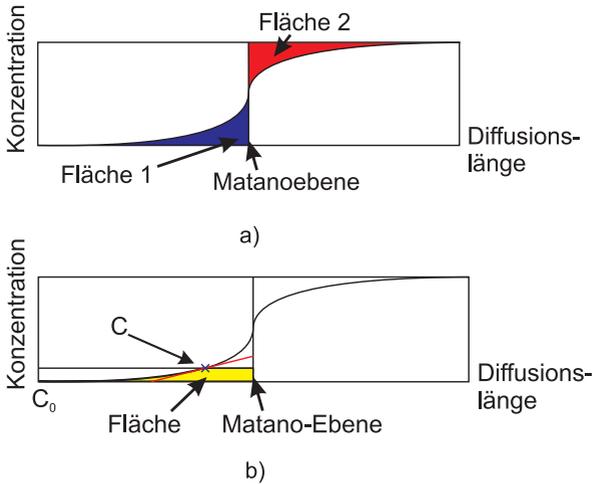


Abbildung 2.7: Schema zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Boltzmann-Matano-Methode. a) Darstellung der Lage der Matano-Ebene bei der Tiefe, in der Fläche 1 und 2 gleich groß sind. b) die graphische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei einer bestimmten Konzentration  $C$

Um diese Differentialgleichung zu lösen, muss zunächst die Ableitung  $\frac{\partial x}{\partial C}$  gebildet werden. Diese ergibt sich aus dem Kehrwert des Anstieg in einem Punkt an die Konzentrationskurve über der Diffusionslänge. In Abbildung 2.7b ist dieser Anstieg in rot eingezeichnet. Die Matano-Ebene ist dabei die Ebene, welche die Flächen unter bzw. über der Kurve in zwei gleichgroße Flächen teilt. (vgl. auch Abbildung 2.7a)

Das Integral in Gleichung (2.25) wird durch die Fläche unter der Kurve in Abbildung 2.7b beschrieben. Demnach wird für den zweiten Teil der Gleichung die Kurve der Konzentrationsänderung von einer nicht durch die Diffusion beeinflussten Konzentration zur Konzentration an jeder Stelle  $x$  integriert. Demnach ergibt sich als grafische Lösung für den Diffusionskoeffizienten:

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \cdot \frac{1}{m_{\text{Tangente}}} \cdot A_{C_0}^C \quad (2.26)$$

Dieser Lösungsansatz ist besonders gut für den Übergangsbereich zwischen den diffundierten Materialien geeignet, wird aber bei Konzentrationen um 0 at% und 100 at% eher ungenau, da dort auch die Bestimmung der Konzentration immer fehlerbehafteter wird. In den weiteren Ausführungen wird daher der Diffusionskoeffizient im Bereich von 5 bis 95 at% bestimmt.

## 2.3 Darstellung der Gleichgewichtsphasendiagramme für Aluminium - Nickel, Aluminium - Titan, Titan - Silizium und Aluminium - Kupfer Bulkmaterialien

In diesem Abschnitt werden die Gleichgewichtsphasendiagramme für Bulkmaterialien der vier Zweistoffsysteme, die nachfolgend eingehender auf ihre Diffusionseigenschaften sowie auf der Anwendbarkeit für Reaktive Schichten hin untersucht wurden, dargestellt. Die Darstellung der Phasendiagramme soll zudem darstellen, welche möglichen Phasen während der Reaktion der Mehrlagenschichtsysteme entstehen können.

In Abbildung 2.8 ist das Phasendiagramm von Nickel und Aluminium dargestellt [63, 64]. Es besitzt neun Phasen, darunter zwei metastabile. In Tabelle 2.2 sind die entsprechenden Phasen sowie die Kristallstruktur und die Gitterparameter angegeben. Die Abbildungen 2.9 [65, 66] und 2.10 [64] zeigen die Gleichgewichtsphasendiagramme für Al-Ti und Ti-Si. Abbildung 2.11 zeigt das Gleichgewichtsphasendiagramm von Kupfer und Aluminium als Bulkmaterial [67]<sup>3</sup>. Die entsprechenden Phasen sind in den Tabellen 2.3 - 2.5 dargestellt.

Tabelle 2.2: Phasen des Aluminium-Nickel-Zweistoffsystems und Kristallparameter aus [64].

Phase	Struktur	Typ	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]
$\eta$ (metastabil)	orthorhombisch		0,6400	0,7560	0,9560
$\text{Al}_3\text{Ni}$	orthorhombisch	$\text{NiAl}_3$	0,6612	0,7367	0,4812
$\text{Al}_3\text{Ni}_2$	rhomboedrisch	$\text{Al}_3\text{Ni}_2$	0,4363 <sup>1</sup>		0,4900
$\text{Al}_4\text{Ni}_3$	kubisch	$\text{Ni}_3\text{Ga}_4$	1,1408		
$\text{AlNi}$	kubisch	$\text{CsCl}$	0,2887		
$\text{Al}_2\text{Ni}_3$ (metastabil)	tetragonal		0,2668		0,3244
$\text{Al}_3\text{Ni}_5$	orthorhombisch	$\text{Ga}_3\text{Pt}_5$			
$\text{AlNi}_3$	kubisch	$\text{Cu}_3\text{Au}$	0,3570		
Martensit $\approx 64$ at% Ni	tetragonal		0,3788		3,2090

<sup>1</sup> hexagonaler Parameter

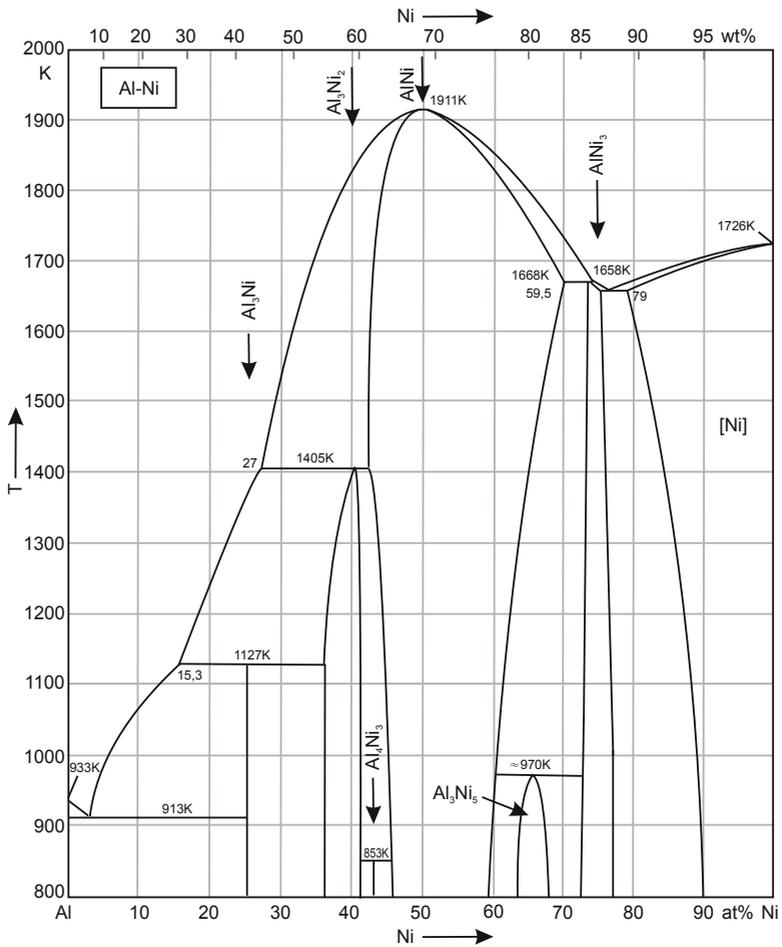


Abbildung 2.8: Gleichgewichtsphasendiagramm für Aluminium-Nickel Bulkmaterialien (nach [63, 64]).

<sup>3</sup>In der Quelle [67] stimmen die Zahlenwerte nur dann exakt, wenn dieser mit 100 multipliziert wird. Hier scheint es einen Umrechnungsfehler der Autoren gegeben zu haben.

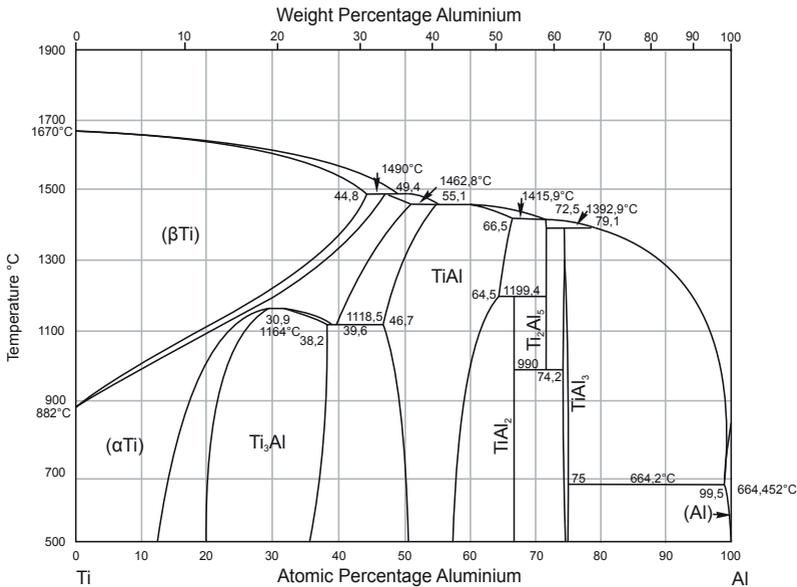


Abbildung 2.9: Gleichgewichtsphasendiagramm für Aluminium-Titan Bulkmaterialien (nach [65]).

Tabelle 2.3: Phasen des Aluminium-Titan-Zweistoffsystems und deren Kristallparameter aus [65], die Kristalldaten sind aus [66].

Phase	Struktur	Typ	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	Mengenanteil Al [at%]
(βTi)	kubisch	W	0,3311			0-44,8
(αTi)	hexagonal	Mg	0,2950		0,4681	0-55,1
Ti <sub>3</sub> Al	hexagonal	Ni <sub>3</sub> Sn	0,5770		0,4620	20-38,2
TiAl	tetragonal	AuCu	0,4001		0,4071	46,7-66,5
TiAl <sub>2</sub>	tetragonal		0,3970		2,4309	66,7
Ti <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	tetragonal		0,3905		2,9196	71,4
TiAl <sub>3</sub>	tetragonal	Al <sub>3</sub> Ti	0,3854		0,8584	74,2-75
αTiAl <sub>3</sub>	tetragonal					75
(Al)	kubisch	Cu	0,4049			99,4-100

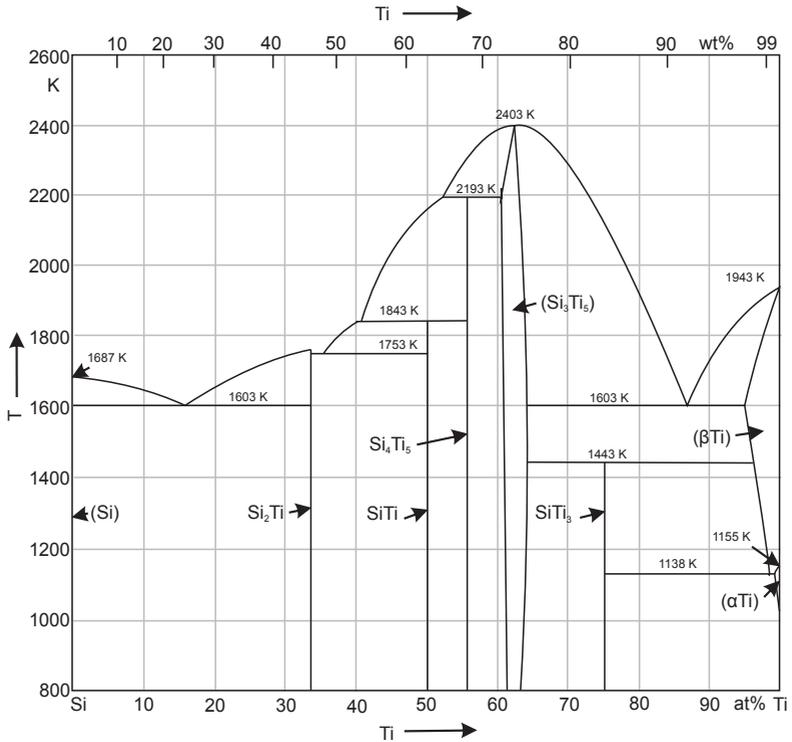


Abbildung 2.10: Gleichgewichtsphasendiagramm für Titan-Silizium Bulkmaterialien (nach [64]).

Tabelle 2.4: Phasen des Titan-Silizium-Zweistoffsystems und Kristallparameter aus [64].

Phase	Struktur	Typ	<i>a</i> [nm]	<i>b</i> [nm]	<i>c</i> [nm]
Si <sub>2</sub> Ti	orthorhombisch	TiSi <sub>2</sub>	0,8267	0,4800	0,8551
SiTi	orthorhombisch	SiTi	1,8740	0,7081	0,3596
SiTi	orthorhombisch	FeB	0,6544	0,3638	0,4997
Si <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub>	tetragonal	Si <sub>4</sub> Zr <sub>5</sub>	0,6702		1,2174
Si <sub>3</sub> Ti <sub>5</sub>	hexagonal	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0,7461		0,5151
SiTi <sub>3</sub>	tetragonal	PTi <sub>3</sub>	1,0390		0,5170

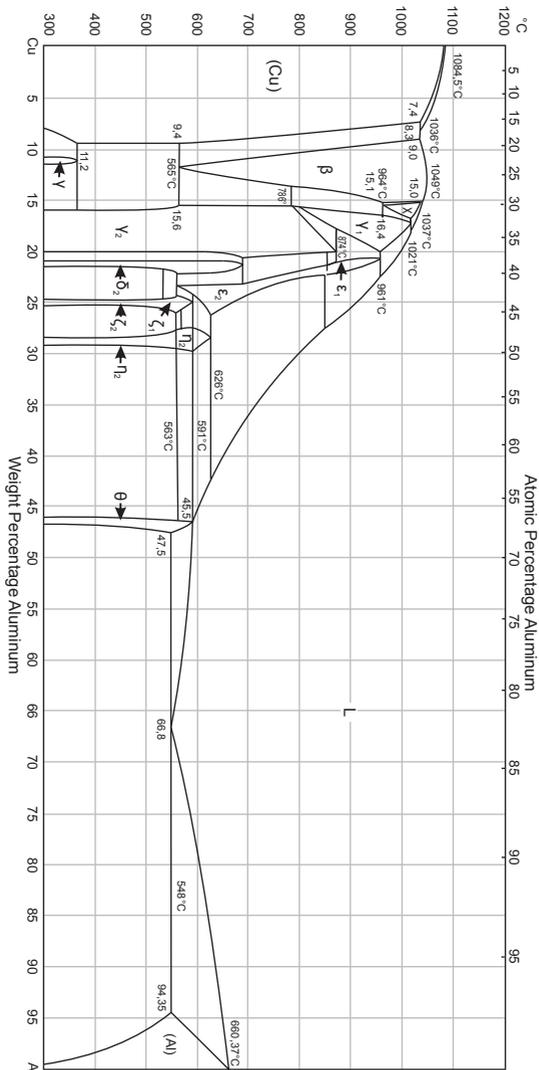


Abbildung 2.11: Gleichgewichtsphasendiagramm für Aluminium-Kupfer Bulkmaterialien (nach [67]).

Tabelle 2.5: Phasen des Aluminium-Kupfer-Zweistoffsystems und Kristallparameter aus [67].

Phase	Struktur	Typ	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	Mengenanteil Al [at%]
(Cu)	kubisch	Cu	0,361			0-19,4
$\mu$ oder $\gamma(d)$	kubisch	$\beta$ -Mn, kubisch	0,626			22-24
$\beta$	kubisch	$\beta$ -Bronzetypp	0,295			20-29
$\chi$		$\gamma$ -Bronzetypp	0,870			30-32
$\gamma_2$ oder $\lambda$	kubisch		0,869			31-38
$\gamma$ oder $\kappa$		Varianten der $\gamma$ -Bronzestruktur,				30-37
$\delta$		verschiedene identifiziert als kubisch,				39-40
$\epsilon$		monoklin und rhomboedrisch				37-40
$\epsilon_2$ oder $\sigma$	pseudo-kubisch?					$\approx$ 40-44
$\zeta_2$ oder $\nu$	monoklin		0,707	0,408	1,002	$\approx$ 45
$\zeta_1$	hexagonal	$P6/mmm$	0,810		1,000	43-45
$\eta_2$ (AlCu)	orthorhombisch?		0,689	0,409	0,989	48-50
oder $\pi$						
$\eta_1$ (AlCu)	orthorhombisch	$Pbam$ oder $Cmmm$	0,410	1,202	0,865	48-50
$\theta$ (Al <sub>2</sub> Cu)	tetragonal	Al <sub>2</sub> Cu	0,606		0,487	$\approx$ 67
(Al)	kubisch	Cu	0,404			97,5-100

# 3 Experimentelles: Herstellung und Analyse von reaktiven Mehrschichtsystemen

In diesem Kapitel werden experimentelle Methoden dargestellt, um reaktive Mehrschichtsysteme herzustellen. Zudem werden Verfahren gezeigt diese Systeme zu untersuchen. Besonders soll dabei auf die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionstemperatur eingegangen werden.

## 3.1 Herstellung reaktiver Mehrschichtsysteme mittels Magnetronspütern

Die reaktiven Schichtsysteme wurden hauptsächlich mittels Magnetronspütern im Sputtercluster *CS 400 ES* der Firma *VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH*<sup>®</sup> mit einer Targetgröße von 100 mm hergestellt. Dabei war es möglich die Prozesse programmgesteuert ablaufen zu lassen. Ein entsprechender Programmablaufplan befindet sich im Anhang in Abbildung A.1. Ein Schema der Metallisierungskammer ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Zudem wurde die Magnetronspüteranlage *LA 440 S* mit einer Targetgröße von 90 mm ebenfalls von *VON ARDENNE* genutzt, Abbildung 3.2 [68]. Die einzelnen Parameter sind in Tabelle 3.1<sup>4</sup> dargestellt. Die Versuche wurden leistungsgeregelt durchgeführt. Das heißt, bei gleichbleibender Plasmaleistung stellen sich an beiden Anlagen im Generator die Spannung und der Strom automatisiert ein. Für die ersten, grundlegenden Versuche wurde als Substrat Silizium (Si(100)) verwendet. Für die Diffusionsversuche wurde Silizium verwendet, auf dem zusätzlich noch Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>, 10 nm) und darüber Siliziumnitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 200 nm) abgeschieden wurde. Dadurch konnte die Diffusion zwischen der zu untersuchenden Schicht und den Substrat vermieden werden. Im Folgenden wird diese Schichtfolge als Siliziumnitrid-Substrat bezeichnet werden, um Verwechslungen mit dem reinen Silizium zu vermeiden. Es zeigte sich bereits hier, dass die Adhäsion

<sup>4</sup>Für die LA440S weicht der Soll-Wert für die Sputterleistung vom Ist-Wert regelungsbedingt um 10 W ab, hier ist der Sollwert angegeben.

zwischen Schicht und Substrat, vor allem bei dickeren Multilayerstapeldicken sowohl auf dem Silizium als auch auf dem Siliziumnitrid im Rahmen der Anforderung gering war. Die Schichten ließen sich mühelos als Folie vom Substrat abziehen. Um eine derartige Delamination zu verringern, wurde die Oberfläche vor dem Sputtern mit einem inversen Sputterätz (ISE) gereinigt und aktiviert, was zu einer Verbesserung der Haftfestigkeit führte.

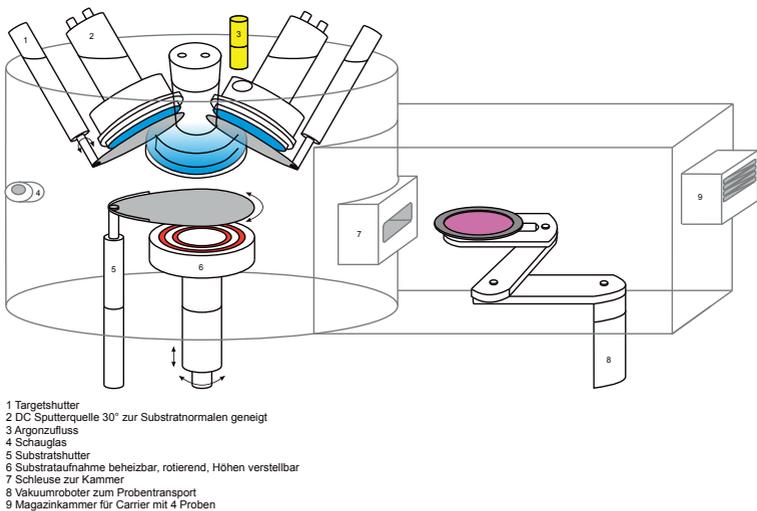


Abbildung 3.1: Prinzipskizze der Metallisierungskammer des Sputterclusters CS 400 ES von VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH®

Für die später folgenden Bondversuche wurden als LTCC rechteckige Substrate aus DP951 von DuPont® sowie Elektrolytkupfer als Substrat verwendet.

Bei Versuchen mit unterschiedlichen Gesamtschichtdicken wurden für die Mehrschichtsysteme Al-Ni, Al-Ti und Al-Cu jeweils Gesamtschichtdicken

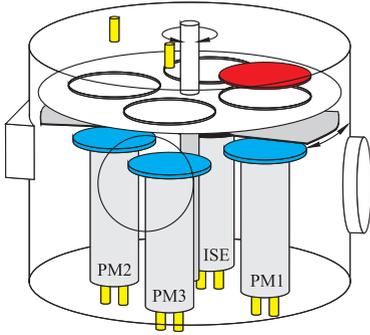


Abbildung 3.2: Prinzipskizze  
der Sputteranlage  
LA 440 S VON  
ARDENNE  
Anlagentechnik GmbH®  
(aus [68])

Tabelle 3.1: Sputterparameter zur Herstellung der einzelnen Schichten in den entsprechenden Anlagen jeweils bei Raumtemperatur.

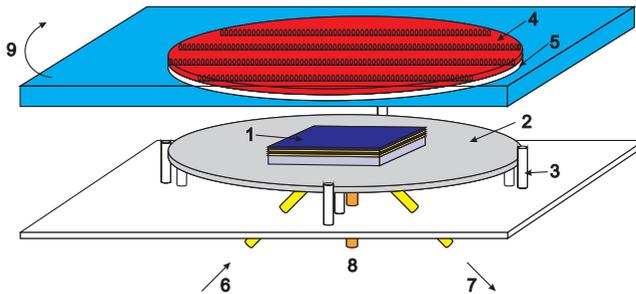
Anlage	Material	Sputterleistung DC [W]	Gasfluss Argon [sccm]	Hintergrunddruck [mbar]	Arbeitsdruck [mbar]	Sputterrate [nm/s]
Sputtercluster CS 400 ES	Al	200	30	$1 - 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,30
	Ni	200	30	$1 - 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,26
	Si	50	30	$1 - 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,05
	Ti	200	30	$1 - 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,21
LA 440	Al	200	80	$1,2 - 4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,56
	Cu	200	80	$1,2 - 4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,70

von 1, 2 und 10  $\mu\text{m}$  hergestellt. Das System Ti-Si war allerdings derart reaktiv, dass es mit größeren Gesamtschichtdicken bereits während des Sputterns in der Kammer aufgrund der erhöhten Temperatur des Substrates zur Reaktion kam. Daher wurden für dieses System Gesamtschichtdicken von 1, 2 und 5  $\mu\text{m}$  gewählt.

## 3.2 Bestimmung der Diffusionseigenschaften von dünnen Zweischichtsystemen

Für die Bestimmung der Diffusionseigenschaften der untersuchten Materialsysteme wurden mittels der in Abschnitt 3.1 dargestellten Sputterverfahren Doppelschichtsysteme hergestellt. Als Dicke der Einzelschichten wurde zunächst  $1\ \mu\text{m}$  gewählt.

Anschließend wurde die Probe bei verschiedenen Temperaturen getempert. Dazu wurde ein schneller Heizprozess (engl. Rapid Thermal Annealing, RTA) in der Anlage *Jet First (Joint Industrial Processors for Electronics®)* genutzt. Um chemische Reaktionen mit der Luft zu vermeiden, wurde der Rezipient mehrfach abgepumpt und mit Argongas gespült. Die Heizrate betrug in diesem Versuch  $20\ \text{K/s}$ . Als Gesamtzeit des Versuchs wurde 500 s festgelegt. Für diese Festlegung wurde eine Probe auf  $1273\ \text{K}$  erwärmt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und dabei die Zeit gemessen, die für diesen Vorgang benötigt wurde. Ein schematischer Aufbau, der für diesen Prozess genutzten Anlage, ist in Abbildung 3.3 dargestellt.



- |  |                        |
|--|------------------------|
| 1 Probe  | 6 Prozessgaszuführung  |
| 2 Probenhalter SiC, Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> oder Graphit | 7 Gasabsaugung         |
| 3 Quarzpins  | 8 Pyrometer            |
| 4 Heizer aus Halogenstrahlern                                      | 9 aufklappbarer Deckel |
| 5 Trennglasscheibe   |                        |

Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der für das schnelle Heizen genutzten RTA Anlage.

Das nach dem Tempern entstandene Konzentrationstiefenprofil wurde mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie (GDOES, *GDA 750, Spectruma*) [69] gemessen. Daraus ergeben sich verschiedene Tiefenprofile. In Abbildung 3.4 ist schematisch eine Probe mit dem genutzten Substrat nach dem Tempern des Zweischichtsystems dargestellt.

Um den bevorzugten Diffusionsmechanismus zu bestimmen, wurden mittels Dual Beam Focused Ion Beam (FIB) (*Auriga 60, Zeiss*) Querschnittsproben für die Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Analyse präpariert und anschließend im TEM (*Tecnai 20S-Twin 200 kV, FEI*) untersucht. Zudem wurden diese Proben mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) im Scanning Transmissionselektronenmikroskop (STEM)-Modus analysiert, um die Verteilung der Elemente vor und nach dem Tempern zu analysieren.

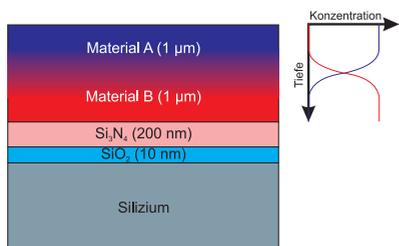


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des genutzten Substrates sowie eines getemperten und durchmischten Zweischichtsystems (aus [70]).

### 3.3 Bestimmung der Reaktionsenergien mittels Differential Thermoanalyse (DTA)

Um die Energiemenge zu bestimmen, die während der exothermen Reaktion der Schichten entsteht, wurden unterschiedlich dicke Multilayerstapel hergestellt. Die Einzelschichtdicke  $\varnothing/2$  der Multilayer wurde dabei auf 25 nm festgesetzt. Um die Energiemenge und die Aktivierungsenergie zu bestimmen, wurde die Differential Thermoanalyse (DTA) angewandt. Ein schematischer Aufbau der verwendeten DTA ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Als Tiegelmaterial wurde Korund verwendet.

Dabei wurde eine DTA STA 409 PC (Netzsch) verwendet.

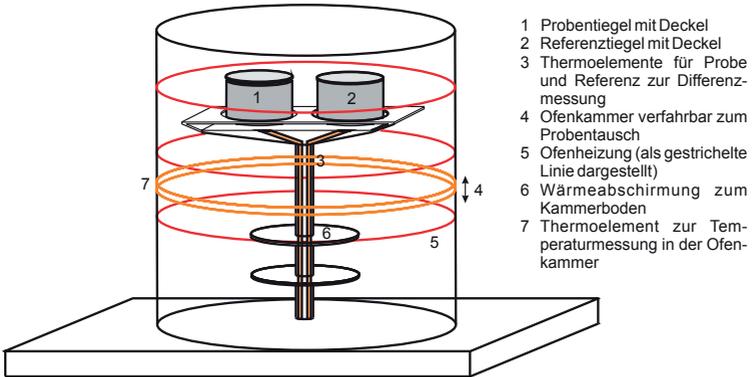


Abbildung 3.5: Prinzipskizze der Differential Thermoanalyse von Netzsch<sup>®</sup>

Zu Beginn einer Messreihe wurde eine Basislinie mit der Referenzprobe aufgenommen, um eventuelles Rauschen zu minimieren. Als Referenzprobe wurde ein reiner Siliziumchip mit einer Größe von 4 mm x 4 mm gewählt. Zudem wurde auch im Nicht-Referenztiegel ein Siliziumchip der selben Größe platziert, um den Einfluss des Substrates auf das Messergebnis weiter zu minimieren. Zur Messung wurde dann jeweils die Masse der Referenzprobe mit Tiegel und der zu messenden Probe mit Tiegel bestimmt. Anschließend erfolgte eine kontinuierliche Temperaturerhöhung und die Ermittlung der Differenzkurve zwischen der Temperaturen der Referenz und der zu messenden Probe.

### 3.4 Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront und der Reaktionstemperatur

Drei der Materialsysteme (Al-Ni, Ti-Si und Al-Cu) wurden hinsichtlich der Geschwindigkeit der Reaktionsfront und der Reaktionstemperatur untersucht. Die Mehrschichtsysteme wurden auf ein (100)-Silizium-Substrat abgeschieden. Wie in Kapitel 5 betrug die Einzelschichtdicke 25 nm. Die Gesamtschichtdicke wurde auf 1  $\mu\text{m}$  festgelegt.

Tabelle 3.2: Aufnahmebedingungen für die Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen und der Reaktionstemperatur mittels Pyrometer

Materialsystem	Einzelschichtdicke [nm]	Gesamtschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Bilder		genutztes Pyrometer
			Auflösung [Pixel]	Bildrate [fps]	
Al-Ni	25	1	512x512	4000	PyroSpot
Ti-Si			256x256	10000	KGA
Al-Cu			512x512	4000	Pyrospot

Die reaktiven Mehrschichtsysteme wurden mittels gepulstem Laser (Wellenlänge: 1024 nm, Energie:  $< 0,25 \text{ mJ/puls}$ , Pulsdauer: 6 ns) gezündet. Die Temperatur wurde mit zwei verschiedenen Emissionsabsorptionspyrometern gemessen. Zum Einen wurde das *KGA 740-LO* (Temperaturbereich: 500-1300 K, Messpunktgröße: 1,58-2,20  $\mu\text{m}$ ) von *Kleiber<sup>TM</sup>* genutzt und zum Anderen das *PyroSpot DG 10N* (Temperaturbereich: 600-2100 K, Messpunktgröße: 1,5-1,8  $\mu\text{m}$ ) von *DIAS<sup>TM</sup>* mit einer zeitlichen Auflösung von 9  $\mu\text{s}$  bzw. 2 ms.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeit wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera (*CamRecord CR3000x2*, *Optronis*) mit einer maximalen Bildrate von 100.000 fps für eine minimalen Auflösung von 96x38 Pixel genutzt. Vor und nach der Reaktion wurden die Schichten mittels XRD hinsichtlich der vorhandenen Phasen bzw. der Phasenbildung untersucht. Die Aufnahmebedingungen sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

## **4 Die Diffusionskoeffizienten zweier Dünnschichtmaterialien**

Im Folgenden wird auf die Ergebnisse zur Bestimmung der Diffusionskennwerte eingegangen. Des Weiteren werden die erhaltenen Kennwerte mit Werten aus der Literatur verglichen und mögliche Abweichungen diskutiert. Teile dieses Kapitels wurden bereits in [70] dargestellt.

### **4.1 Zusammenfassung der Diffusionskennwerte aus der Literatur**

In der Literatur können die verschiedensten Werte für die Diffusionskoeffizienten der vier Materialkompositionen (Mat.) Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu gefunden werden [71–95]. Problematisch dabei ist, dass zur Bestimmung häufig unterschiedliche Verfahren genutzt werden, die die Randbedingungen, wie sie bei reaktiven Mehrschichtsystemen gegeben sind, nicht berücksichtigen. Allein für das System Ti-Si sind in der Literatur Diffusionskoeffizienten zu finden, die um Größenordnungen voneinander abweichen. Tabelle 4.1 zeigt diese, sowie die Art ihrer Bestimmung. Es zeigt sich, dass nur wenige dieser Koeffizienten für dünne Schichten bestimmt wurden.

Tabelle 4.1: Diffusionskoeffizienten der gewählten Materialkombinationen

Mat.	Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	Methode der Bestimmung	Temperaturbereich [K]	Ref.
Al-Ni	$1,1 \cdot 10^{-17}$ - $5,0 \cdot 10^{-16}$	radioaktive Tracer	632 - 902	[71]
	$0,32 \cdot 10^{-13}$ - $3,0 \cdot 10^{-12}$	Widerstandsmessung	743 - 923	[72]
	$2,2 \cdot 10^{-16}$ ; $4,4 \cdot 10^{-16}$	REM - vergleichender Bildanalyse	873; 903	[73]
	$1,5 \cdot 10^{-18}$ ; $2,0 \cdot 10^{-17}$ ; $1,2 \cdot 10^{-15}$	Nickel Matrix- Aluminium Partikel	973; 1073; 1273	[74]
	$3,0 \cdot 10^{-16}$ ; $1,5 \cdot 10^{-14}$		1173; 1273	[75]
	$1,1 \cdot 10^{-13}$ ; $2,4 \cdot 10^{-13}$ $5,2 \cdot 10^{-13}$ ; $7,9 \cdot 10^{-13}$		1473; 1523; 1573; 1623	[76]
Ti-Al	$D_0 = 6 \cdot 10^{-7}$	RBS (200 nm Schichtdicken)	623 - 773	[77]
	$0,4 - 0,45 \cdot 10^{-17}$	EDX am Querschnitt	933; 953	[78]
	$2,17 \cdot 10^{-21}$ - $4,42 \cdot 10^{-17}$	SIMS Tiefenprofil	935 - 1140	[79]
	$D_0 = 1,58 \cdot 10^{-16}$	Matano-Methode	973 - 1173	[80]
	$D_0 = 1,6 \cdot 10^{-9}$	Matano-Methode	1107 - 1173	[81]
	$5,2 \cdot 10^{-15}$ - $7,9 \cdot 10^{-13}$	Matano-Methode	1323 - 1823	[82]
Ti-Si	$1,31 \cdot 10^{-21}$ ; $7,5 \cdot 10^{-20}$	Dickschicht, XPS Tiefenprofilanalyse	548; 613	[83]
	$2,2 \cdot 10^{-19}$	RBS (5 nm Schicht)	728	[84]
	TiSi <sub>2</sub> : $2,18 \cdot 10^{-15}$ ; $8,28 \cdot 10^{-15}$ ; $3,55 \cdot 10^{-14}$ TiSi: $4,47 \cdot 10^{-15}$ ; $3,93 \cdot 10^{-14}$ ; $6,23 \cdot 10^{-14}$ Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> : $2,62 \cdot 10^{-15}$ $3,12 \cdot 10^{-14}$ ; $7,50 \cdot 10^{-14}$ Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> : $3,89 \cdot 10^{-15}$ $2,84 \cdot 10^{-14}$ ; $4,04 \cdot 10^{-14}$ Ti <sub>3</sub> Si: $2,90 \cdot 10^{-15}$ $9,60 \cdot 10^{-15}$ ; $1,42 \cdot 10^{-14}$	EDX am Querschnitt	1223 - 1423	[85]
	$D_0 = 1,45 \cdot 10^{-6}$	Deep Level Transient Spektroskopie	1223 - 1473	[86]
	$1,19 \cdot 10^{-13}$ - $2,84 \cdot 10^{-11}$	EDX an geschnittenen Scheiben	1173 - 1823	[88]
				[87]
				[88]
Cu-Al	$2,5 \cdot 10^{-17}$ - $1,8 \cdot 10^{-15}$	EDX am Querschnitt	573 - 673	[89]
	$6,31 \cdot 10^{-17}$ - $1,54 \cdot 10^{-12}$	radioaktive Tracer	593 - 928	[90]
	$3,86 \cdot 10^{-16}$ - $7,94 \cdot 10^{-13}$	radioaktive Tracer	623 - 903	[91]
	$1,13 \cdot 10^{-15}$ - $1,59 \cdot 10^{-12}$	radioaktive Tracer	668 - 930	[92]
	$6,66 \cdot 10^{-15}$ - $1,56 \cdot 10^{-12}$	radioaktive Tracer	706 - 924	[93]
	$3,44 \cdot 10^{-14}$ ; $5,4 \cdot 10^{-13}$	radioaktive Tracer	762; 881	[94]
	$3,45 \cdot 10^{-13}$ ; $1,74 \cdot 10^{-12}$	radioaktive Tracer	857; 930	[95]

## 4.2 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus den Konzentrationsprofilen dünner Zweischichtsysteme

In Abschnitt 2.2.2 wurde bereits beschrieben, wie der Diffusionskoeffizient mittels der Boltzmann-Matano-Methode bestimmt werden kann. Der Verlauf der Temperatur während des genutzten Temperprozesses ist in Abbildung 4.1 verkürzt und in Abbildung A.2 komplett dargestellt. Die Sprünge in der Kurve bei 573 K sind regelungsbedingt und lassen sich auch durch eine Veränderung des Temperaturregimes nicht vermeiden.

In den Abbildungen 4.2 bis 4.5 sind exemplarisch verschiedene Konzentrationsverläufe der einzelnen Materialsysteme nach dem Tempern in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Besonders interessant für die Untersuchung des Diffusionsverhaltens ist dabei der Übergangsbereich, der hier auch nochmals vergrößert dargestellt ist. Zunächst wurde eine mittlere Temperatur für die Diffusion über die Versuchszeit bestimmt. Diese ergibt sich wie folgt:

$$\bar{T} = \frac{1}{t_0} \cdot \int_0^{t_0} T(t) dt \quad (4.1)$$

wobei  $t_0$  die Gesamtzeit (hier 500 s) ist. Da die Temperaturmesskurven durch die RTA Anlage nicht bis 500 s aufgezeichnet wurden, wurde die Abkühlkurve als Asymptote zur Raumtemperatur gefittet. In Tabelle 4.2 sind die verschiedenen Temperaturen dargestellt.

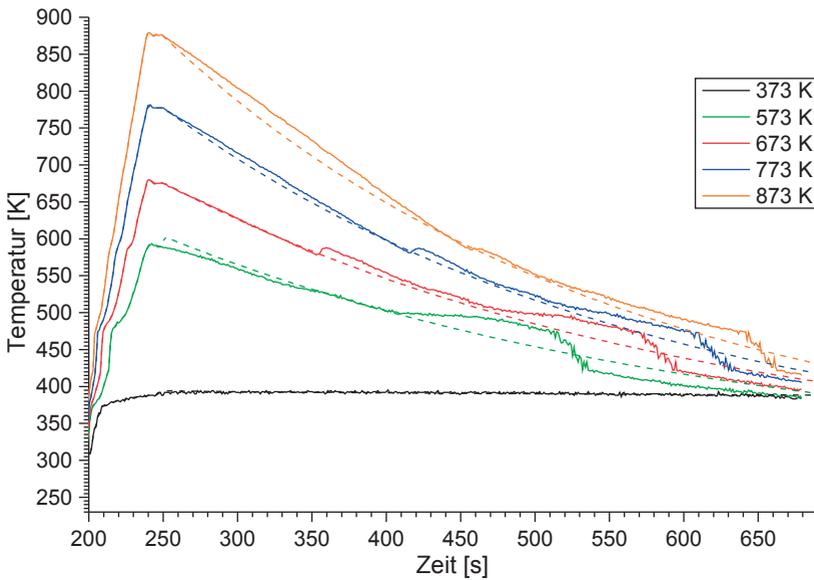


Abbildung 4.1: Ausgewählte Temperaturregime zur Herstellung unterschiedlicher Diffusionsprofile. Die gestrichelten Abkühlkurven entsprechen den bis zu einer Zeit von 2000 s gefitteten Temperaturverläufen.

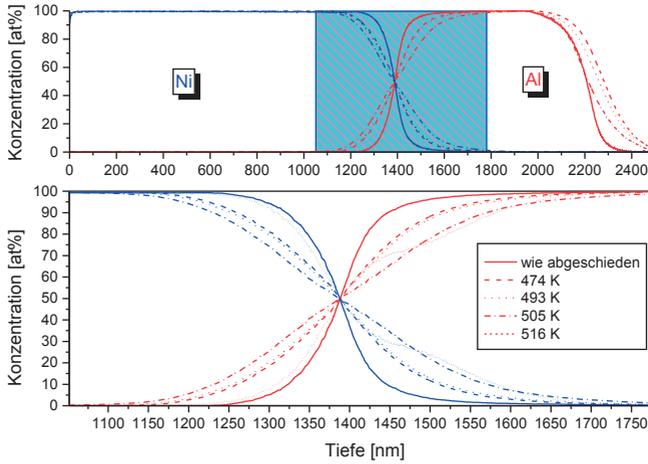


Abbildung 4.2: Konzentrationsprofil Al-Ni-Doppelschicht,  $1\ \mu\text{m}$  Einzelschichtdicke, bei verschiedenen mittleren Temperaturen.

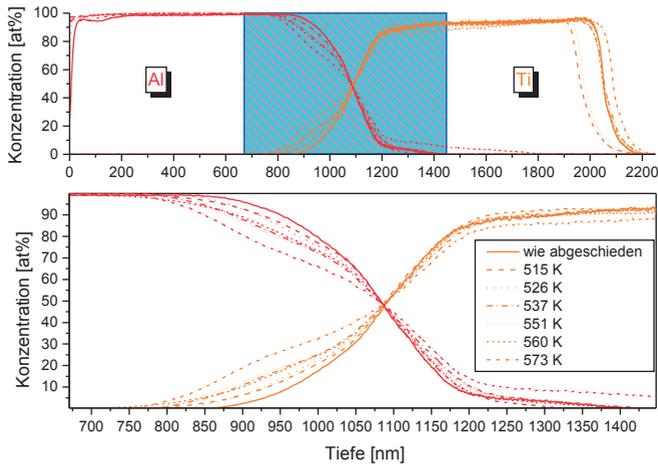


Abbildung 4.3: Konzentrationsprofil Al-Ti-Doppelschicht,  $1\ \mu\text{m}$  Einzelschichtdicke, bei verschiedenen mittleren Temperaturen

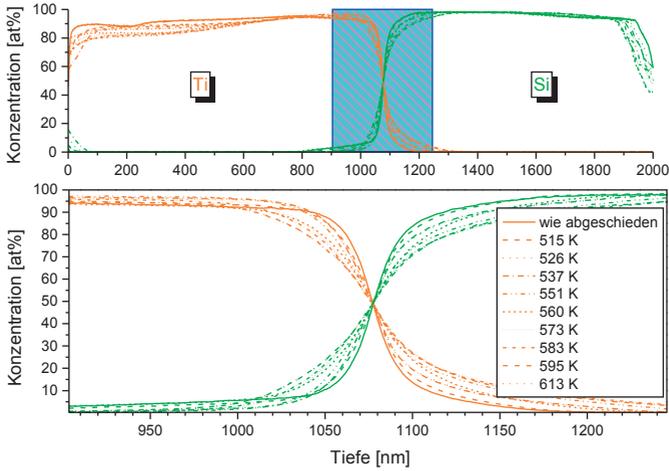


Abbildung 4.4: Konzentrationsprofil Ti-Si-Doppelschicht,  $1\ \mu\text{m}$  Einzelschichtdicke, bei verschiedenen mittleren Temperaturen

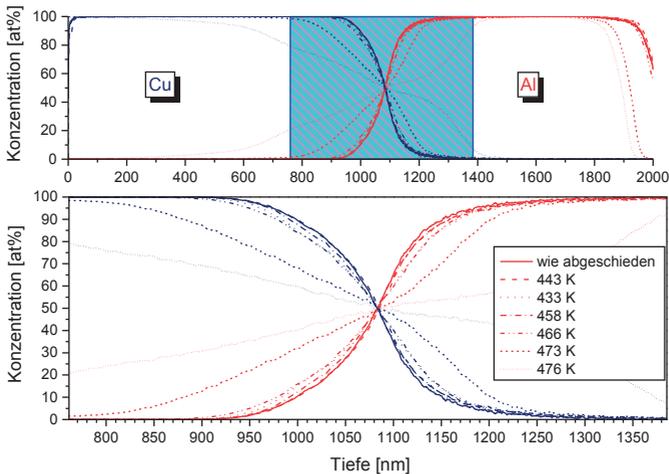


Abbildung 4.5: Konzentrationsprofil Al-Cu-Doppelschicht,  $1\ \mu\text{m}$  Einzelschichtdicke, bei verschiedenen mittleren Temperaturen

Tabelle 4.2: Verschiedene Temperaturen aus dem RTA Temperprozess

Zieltemperatur		maximale Temperatur [K]	mittlere Temperatur gemessen [K]	mittlere Temperatur Abkühlkurve gefittet [K]
[°C]	[K]			
100	373	393	389	389
125	398	437	421	423
150	423	449	434	431
175	448	473	444	443
200	473	496	435	433
225	498	514	460	458
250	523	538	466	466
275	548	571	476	474
300	573	583	479	476
325	598	601	490	474
350	623	628	501	493
375	648	653	512	505
400	673	680	523	516
425	698	704	535	526
450	723	730	546	538
475	748	754	559	552
500	773	781	570	560
525	798	805	582	573
550	823	829	595	583
575	848	853	608	595
600	873	879	620	613

Da alle Kurven bei gleichen Messbedingungen aufgenommen wurden, wurde die Kurve der ungetemperten Probe als Normmessung herangezogen. Wird angenommen, dass alle Messfehler in allen Messungen annähernd gleich sind und es wird weiterhin angenommen, dass während der Herstellung der Proben keine Vermischung an der Grenzfläche der Probe auftritt, so muss die Abweichung der ungetemperten Probe von der idealen Stufenform auf das Auflösungsvermögen der GDOES-Messung zurückzuführen sein.

Entscheidende Einflussgrößen auf diese Auflösung sind die die Rauheit des Kraterbodens, die unterschiedliche Abtragungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Material und der Kristallorientierung sowie die Redeposition von Material am Kraterrand. Verschiedenste Abweichungen von der Idealform sowie mathematische Methoden zum Anpassen der Kurvenform wurden von verschiedenen Autoren vorgeschlagen [96–102] und waren mehr oder minder erfolgreich.

Im Folgenden wurde angenommen, dass sich der tatsächliche Diffusionskoeffizient näherungsweise aus der Differenz des errechneten Diffusionskoeffizienten der getemperten Probe und des „virtuellen“, also aus Messfehlern resultierenden Diffusionskoeffizienten der ungetemperten Probe ergibt. Für die verschiedenen Proben wurde der Diffusionskoeffizient über den gesamten Konzentrationsverlauf bestimmt. Beispielhaft ist in Abbildung 4.6 für Aluminium die Herleitung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Bei der Ableitung der Konzentration nach dem Abstand von der Matano-Ebene ergibt sich eine stark schwankende Gaußverteilungskurve.

Um diese Schwankungen zu minimieren, wurden die Kurve mittels gleitenden Durchschnitts geglättet. Aus den berechneten Kurven ergibt sich der Verlauf des Diffusionskoeffizienten  $D_c$  in Abhängigkeit von der Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen. Dieser ist nicht linear sondern eher „U“-förmig [59]. Als Beispiel ist in Abbildung 4.7 der Verlauf des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration einer Al-Ni-Probe, die bei einer Zieltemperatur von 598 K getempert wurde, dargestellt. Um den temperatur- und konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_0$  zu bestimmen, wurde zum Einen der Mittelwert von  $D_c$  im Konzentrationsbereich von 5-95 at% bestimmt, da dieser im genannten Bereich annähernd konstant ist. Zum Anderen wurde der Diffusionskoeffizient  $D_c$  bestimmt, bei dem die Konzentration des jeweiligen Stoffs genau 50 at% entspricht. Beide wurden in einem Arrhenius-Plot dargestellt. Aus diesem wurde anschließend  $D_0$  bestimmt. Die entsprechenden Plots für die jeweiligen Materialsysteme sind in den Abbildungen 4.8 bis 4.11 zu finden.

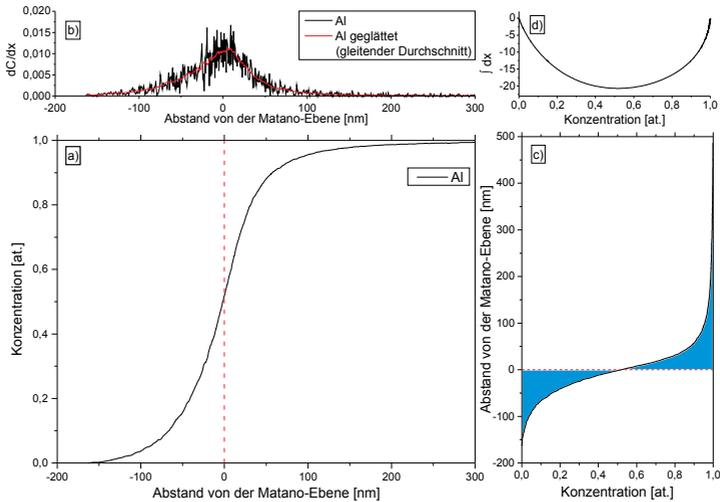


Abbildung 4.6: Herleitung des Diffusionskoeffizienten von Al in Ni in Abhängigkeit vom Konzentrationsprofil a) im Abstand  $x$  von der Matano-Ebene, welche die Fläche, die durch die Abstandsachse und den Konzentrationsverlauf in zwei gleich große Flächen unterteilt. Um Gleichung (2.25) zu vervollständigen, wurde das Konzentrationsprofil nach dem Abstand zur Matano-Ebene abgeleitet ( $dC/dx$ , b). Die Fläche zwischen Konzentrationsverlauf und Matanoebene (c, blau) wurde durch Integration von  $C_0$  nach  $C$  ermittelt (d).

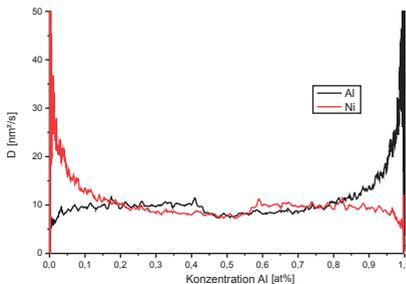


Abbildung 4.7: Verlauf des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten einer bei einer Zieltemperatur von 598 K für 500 s getemperten Ni-Al Probe

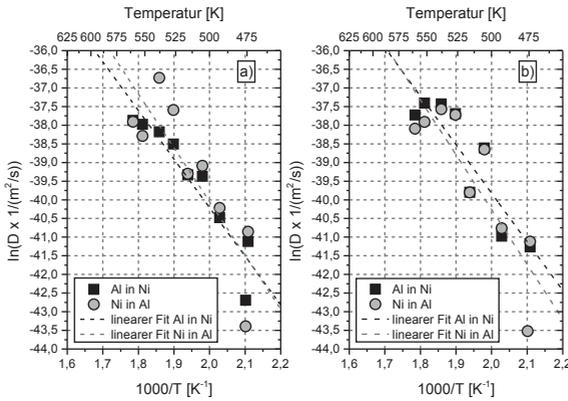


Abbildung 4.8: Arrhenius-Plot von  $\ln(D_c)$  über  $1/T$  für das Materialsystem Ni-Al bei mittleren Temperaturen von 474 - 560 K mit a) aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von 5 bis 95 at% und b) der Diffusionskoeffizient bei 50 at% beide mittels Boltzmann-Matano-Methode bestimmt.

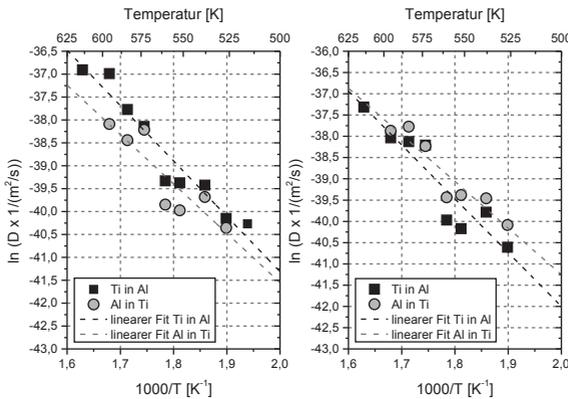


Abbildung 4.9: Arrhenius-Plot von  $\ln(D_c)$  über  $1/T$  für das Materialsystem Ti-Al bei mittleren Temperaturen von 526 - 595 K mit a) aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von 5 bis 95 at% und b) der Diffusionskoeffizient bei 50 at% beide mittels Boltzmann-Matano-Methode bestimmt.

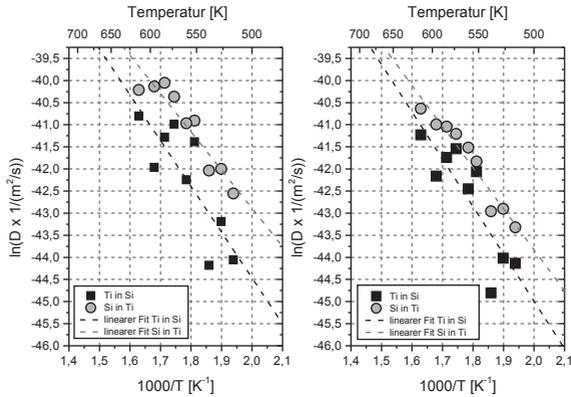


Abbildung 4.10: Arrhenius-Plot von  $\ln(D_c)$  über  $1/T$  für das Materialsystem Ti-Si bei mittleren Temperaturen von 515 - 615 K mit a) aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von 5 bis 95 at% und b) der Diffusionskoeffizient bei 50 at% beide mittels Boltzmann-Matano-Methode bestimmt.

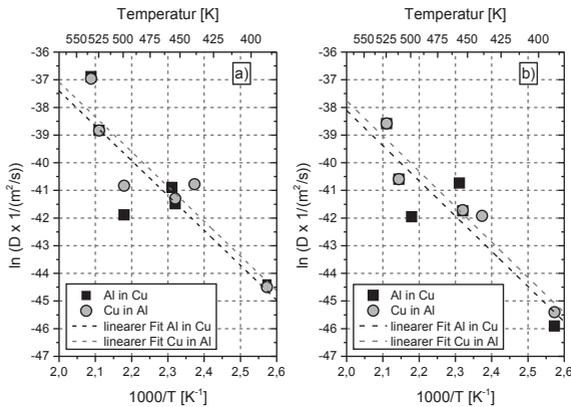


Abbildung 4.11: Arrhenius-Plot von  $\ln(D_c)$  über  $1/T$  für das Materialsystem Cu-Al bei mittleren Temperaturen von 390 - 480 K mit a) aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von 5 bis 95 at% und b) der Diffusionskoeffizient bei 50 at% beide mittels Boltzmann-Matano-Methode bestimmt.

Als eine weitere Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und somit der Diffusionskonstante sowie der Aktivierungsenergie wurde Gleichung (4.2) verwendet, die sich aus den Fick'schen Gesetzen ableitet.

$$c = \frac{c_0}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x - x_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \quad (4.2)$$

$c_0$  ist die Konzentration des Materials unendlich weit entfernt von der Diffusionszone und  $x_0$  ist die Mittelposition im Übergang der beiden Materialien vor der Diffusion. Durch das Anpassen mit der Funktion aus Gleichung (4.2) ergibt sich ein weiterer Wert für den Diffusionskoeffizienten.

Entsprechend der Gleichung

$$D = D_0 \cdot \exp \left( \frac{-Q}{RT(t)} \right) \quad (4.3)$$

lassen sich aus den Plots die verschiedenen Werte für die Diffusionskonstanten  $D_0$  und die Aktivierungsenergien  $Q$  für die Diffusion ableiten.  $D_0$  ergibt sich dabei aus dem Schnittpunkt der Geraden im Arrhenius-Plot mit der Y-Achse. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Des Weiteren sind dort auch die Aktivierungsenergien der Diffusion angegeben.

Die Berechnung des Fehlers für den Diffusionskoeffizienten und der Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Standardabweichung der Einzelwerte der verschiedenen Methoden bzw. der Materialflussrichtungen.

### 4.3 Vergleich der Ergebnisse mit den Werten aus der Literatur

Um die Gültigkeit der Herangehensweise zu bestätigen, wurden die erhaltenen Werte mit denen aus der Literatur in Tabelle 4.1 verglichen. In Tabelle 4.4 sind alle Werte zusammengefasst.

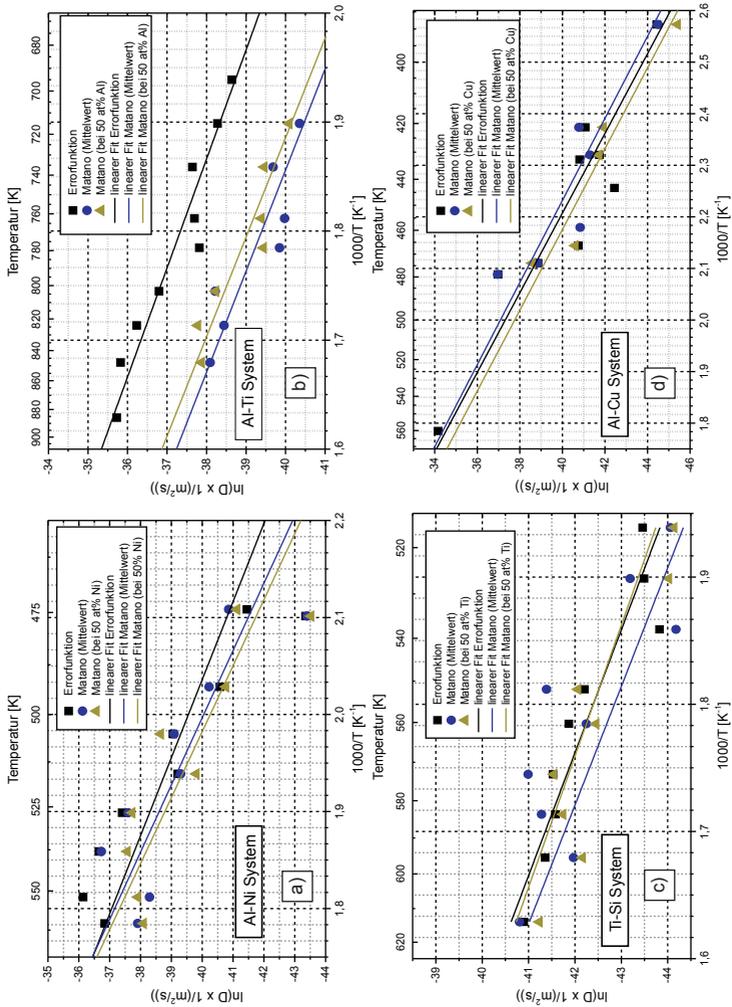


Abbildung 4.12: Arrhenius-Plot der Diffusionskoeffizienten bestimmt mittels Boltzmann-Matano-Methode und durch Fitten der Fehlerfunktion nach Gleichung (4.2) für a) Al-Ni, b) Al-Ti, c) Ti-Si und d) Al-Cu

Tabelle 4.3: Berechnete Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien bei den entsprechenden mittleren Temperaturen der gewählten Materialkombinationen Ni-Al, Ti-Si, Ti-Al, Al-Cu aus den jeweiligen Arrhenius-Plots

Material-kombi-	Temperatur [K]	Methode	Material-flussrichtung	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$\bar{D}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$Q$ [kJ/mol]	$\bar{Q}$ [kJ/mol]
Al-Ni	474	Mittelwert	Al in Ni	$0,7 \cdot 10^{-6}$		108,4	
	-	50 at%	Al in Ni	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	108,2	119,8
	560	Mittelwert	Ni in Al	$13,8 \cdot 10^{-6}$	$\pm 8,0 \cdot 10^{-6}$	129,4	$\pm 9,8$
Ti-Al	526	50 at%	Ni in Al	$19,4 \cdot 10^{-6}$		122,3	
		Mittelwert	Ni in Al	$0,4 \cdot 10^{-6}$		130,7	
		Fit	Ti in Al	$5,5 \cdot 10^{-8}$		102,4	
Ti-Si	-	50 at%	Ti in Al	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	105,4	94,4
	595	Mittelwert	Al in Ti	$0,2 \cdot 10^{-8}$	$\pm 2,6 \cdot 10^{-8}$	89,6	$\pm 8,3$
		50 at%	Al in Ti	$0,4 \cdot 10^{-8}$		83,2	
Cu-Al	390	Fit	Al in Ti	$0,4 \cdot 10^{-8}$		83,2	
		Mittelwert	Si in Ti	$4,8 \cdot 10^{-11}$		86,1	
		50 at%	Si in Ti	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	89,1	81,0
Cu-Al	480	Mittelwert	Ti in Si	$0,8 \cdot 10^{-11}$	$\pm 2,1 \cdot 10^{-11}$	71,9	$\pm 6,3$
		50 at%	Ti in Si	$1,1 \cdot 10^{-11}$		77,3	
		Fit	Ti in Si	$1,5 \cdot 10^{-11}$		80,7	
Cu-Al	390	Mittelwert	Al in Cu	$5,1 \cdot 10^{-6}$		104,8	
		50 at%	Al in Cu	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	104,5	105,8
		Mittelwert	Cu in Al	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$\pm 2,6 \cdot 10^{-7}$	105,9	$\pm 1,1$
Cu-Al	480	50 at%	Cu in Al	$4,9 \cdot 10^{-6}$		106,2	
		Mittelwert	Cu in Al	$10,9 \cdot 10^{-6}$		107,6	
		Fit	Cu in Al				

Tabelle 4.4: Diffusionskonstante  $D_0$  und Aktivierungsenergie  $Q$  für jedes in der Literatur betrachtete Experiment sowie der Vergleich zu den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnis für die Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu.

Mat.	Autor	Quelle	$D_0$ [ $m^2/s$ ]	$Q$ [ $kJ/mol$ ]	Diffusionsmechanismus
Al-Ni	<b>diese Arbeit</b>		$7,1 \cdot 10^{-6}$	<b>119,8</b>	<b>Korngrenzendiffusion</b>
	Hirano et al.	[71]	$3,1 \cdot 10^{-12}$	66,1	Versetzungsdiffusion
	Erdélyi et al.	[72]	$5,5 \cdot 10^{-5}$	147,7	Leerstellendiffusion
	Čelko et al.	[73]	$2,5 \cdot 10^{-7}$	151,5	Volumendiffusion
	Susan et al.	[74]	$3,2 \cdot 10^{-6}$	229,8	-
	Hasaka et al.	[75]	$7,8 \cdot 10^{-7}$	485,8	Gitterdiffusion
	Akimova et al.	[76]	$3,3 \cdot 10^{-4}$	266,7	-
Al-Ti	<b>diese Arbeit</b>		$2,5 \cdot 10^{-8}$	<b>94,4</b>	<b>Korngrenzendiffusion</b>
	Tardy et al.	[77]	$6,0 \cdot 10^{-7}$	178,8	Gitterdiffusion
	Luo et al.	[78]	$1,1 \cdot 10^{-15}$	43,6	-
	Köppers et al.	[79]	$6,1 \cdot 10^{-3}$	329,6	Leerstellendiffusion
	Ouchi et al.	[80]	$1,6 \cdot 10^{-16}$	80,0	-
	Goold	[81]	$1,6 \cdot 10^{-9}$	103,1	-
	Lee et al.	[82]	$6,0 \cdot 10^{-6}$	172,0	Leerstellendiffusion
Ti-Si	<b>diese Arbeit</b>		$2,8 \cdot 10^{-11}$	<b>81,0</b>	<b>Korngrenzendiffusion</b>
	Chambers et al.	[83]	$5,0 \cdot 10^{-5}$	174,0	Korngrenzendiffusion
	Holloway et al.	[84]	-	-	-
	Cockeram et al.	[85]	$2,2 \cdot 10^{-7}$	181,9	Volumendiffusion
	Hocine et al.	[86, 87]	$1,7 \cdot 10^{-6}$	175,3	Zwischengitterdiffusion
	Iijima et al.	[88]	$4,1 \cdot 10^{-7}$	147,7	Leerstellendiffusion
Al-Cu	<b>diese Arbeit</b>		$1,1 \cdot 10^{-7}$	<b>104,0</b>	<b>Korngrenzendiffusion</b>
	Dolgopolov et al.	[89]	$7,9 \cdot 10^{-5}$	137,2	Korngrenzendiffusion
	Fujikawa et al.	[90]	$2,0 \cdot 10^{-4}$	144,6	Leerstellendiffusion
	Anand et al.	[91]	$1,9 \cdot 10^{-5}$	127,5	Leerstellendiffusion
	Ushino et al.	[92]	$1,1 \cdot 10^{-4}$	140,6	Leerstellendiffusion
	Peterson et al. (1970)	[93]	$6,5 \cdot 10^{-5}$	135,1	Versetzungsdiffusion
	Alexander et al.	[94]	$2,5 \cdot 10^{-5}$	129,2	Volumendiffusion
	Peterson et al. (1978)	[95]	$3,9 \cdot 10^{-4}$	148,7	Leerstellendiffusion

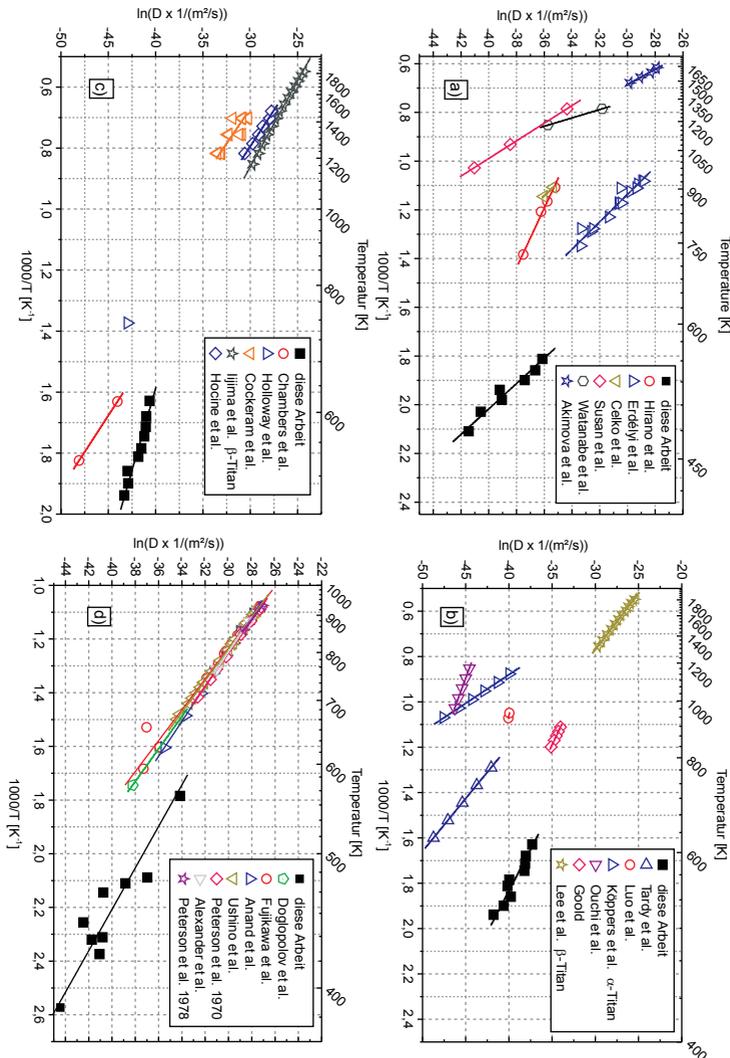


Abbildung 4.13: Arrhenius-Plot der in dieser Arbeit berechneten Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu verschiedenen Literaturwerten der Materialsysteme a) Al-Ni, b) Al-Ti, c) Ti-Si und d) Al-Cu

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 grafisch dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Ergebnisse im Rahmen der Literaturwerte liegen. Allerdings ergibt sich selbst zwischen den Literaturwerten eine größere Diskrepanz. Vor allem im Al-Ti System existiert bereits bei den verschiedenen Quellen stark abweichende Werte für den Diffusionskoeffizienten.

Es zeigte sich, dass die Diffusionskoeffizienten im Bereich der Literatur-

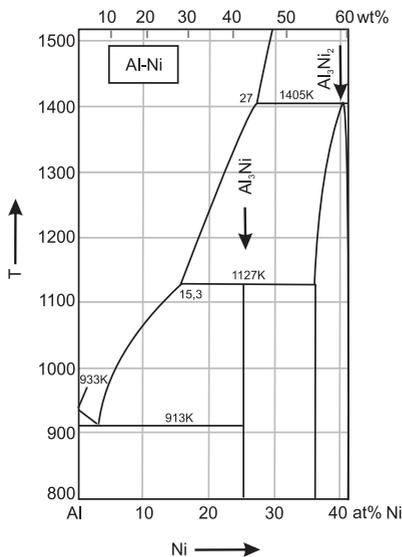


Abbildung 4.14: Al-Ni Gleichgewichtsphasendiagramm im Temperaturbereich von 800 bis 1500 K und im Konzentrationsbereich von 0 bis 40 at% Nickel (nach [63, 64])

daten liegen, die Aktivierungsenergie aber geringer ist als in der Literatur. Dies lässt sich vermutlich auf die Schichtstruktur der untersuchten Proben zurückführen. In Abbildung 4.15a ist die ungetemperte Schicht zu sehen.

Es ist zu erkennen, dass das Schichtwachstum in der Zone T des Thornton-Modells abläuft [103], siehe Abbildung 4.16. Der Bereich zwischen den Markierungen 2B und 3E wird im Allgemeinen als Zone T oder Übergangszone bezeichnet. Diese zeichnet sich durch die stängelige Struktur der Schicht aus, bei der sich die Korngrenzen vornehmlich orthogonal zum Substrat ausbilden.

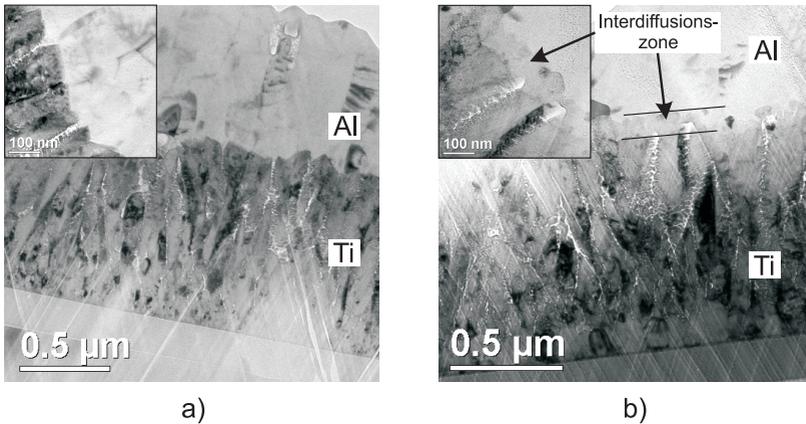


Abbildung 4.15: TEM Aufnahme des Doppelschichtsystems Al-Ti a) vor und b) nach dem Tempern bei einer maximal Temperatur von 754 K (mittlere Temperatur: 552 K). Die gekreuzten Strukturen am unteren Bildrand sind Präparationsartefakte. Die Einblendung zeigt eine Vergrößerung des Übergangsbereichs zwischen Al und Ti.

Direkt am Substrat bilden sich zudem kleinere Kristalle und erst darüber beginnt das säulenförmige Wachstum. In Abbildung 4.15a ist dieses Verhalten gut zu erkennen.

Zudem zeigt sich, dass während des Sputterns keine erkennbare Vermischung der beiden Materialien stattfindet. Diese Kristallstruktur sollte die Diffusion entlang der Korngrenzen in Richtung des Substrates besonders bevorzugen, da hier die benötigte Energie geringer ist, als bei der Diffusion durch das Volumen [104].

Die Analysen mittels REM und EDX, wie sie in Abbildung 4.17 dargestellt sind, zeigen die klare Trennung der beiden Materialien Al und Ti vor dem Tempern sowie Materialanhäufungen an den Korngrenzen nach dem Tempern der untersuchten Doppelschichtsysteme am Beispiel des Al-Ti Materialsystems.

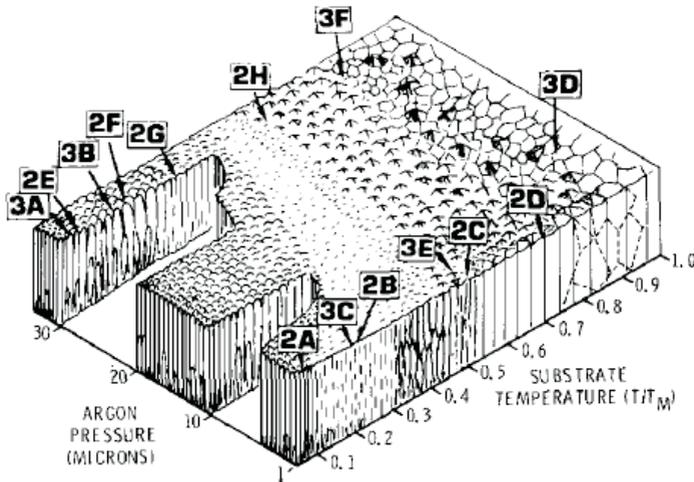


Abbildung 4.16: Modell des Schichtwachstums und der Schichtstruktur in Abhängigkeit von Druck und Substrattemperatur aus [103]

Einfluss kann neben der bevorzugten Diffusion entlang der Korngrenzen auch die beginnende Phasenbildung haben. In Abbildung 4.18 sind Röntgendiffraktogramme des Al-Ni Systems von Proben dargestellt, die bei maximalen Temperaturen von 583 bis 781 K getempert wurden. Im Folgenden wird dabei immer der Zusammenhang mit der Maximaltemperatur dargestellt, da diese direkt mit der Phasenbildung verbunden ist.

Es zeigt sich, dass bereits bei einer maximalen Temperatur von 601 K die Phase  $\text{Al}_3\text{Ni}$  gebildet wird. Ab einer maximalen Temperatur von 730 K bildet sich zudem zusätzlich die  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  Phase aus. Demnach müsste auch der Arrhenius-Plot in drei Teile untergliedert werden. In Abbildung 4.18b ist dieser unterteilte Arrhenius-Plot dargestellt. Es ergeben sich bei getrennter Betrachtung der drei Bereiche die Werte, wie sie in Tabelle 4.5 dargestellt sind. In Abbildung 4.14 ist ein Ausschnitt aus dem Al-Ni Gleichgewichtsphasendiagramm aus Abbildung 2.8 dargestellt. Die Bildungsbereiche der beiden Phasen  $\text{Al}_3\text{Ni}$  und  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  sind dabei gekennzeichnet. Im Gleich-

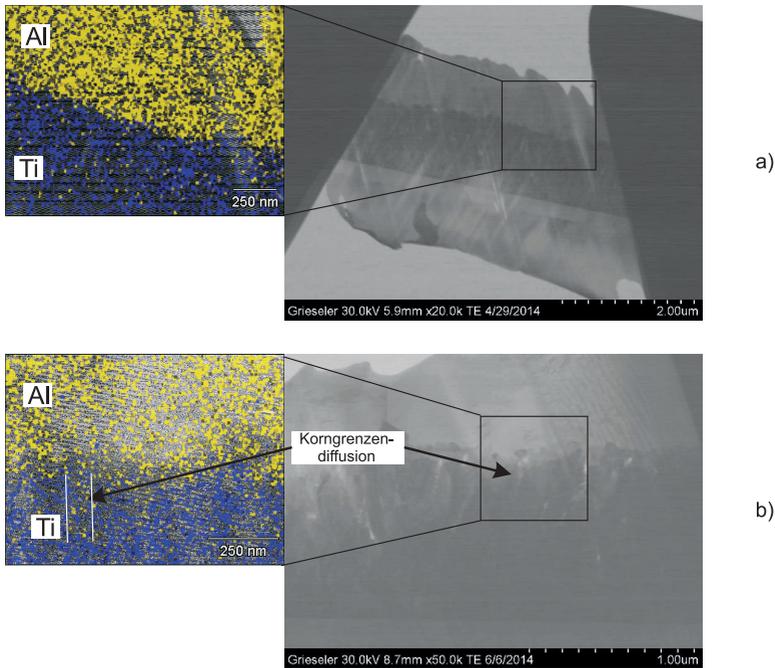


Abbildung 4.17: REM-EDX Aufnahmen des a) ungetemperten und b) des bei einer Maximaltemperatur von 754 K (mittlere Temperatur: 552 K) getemperten Doppelschichtsystems Aluminium (gelb) und Ti (blau).

gewichtsphasendiagramm liegen die Phasenbildungstemperaturen über denen, die experimentell für die Zweischichtsysteme bestimmt wurden. Ursache dafür sind die kurzen Diffusionswege, das kolumnare Wachstum, das bereits zuvor beschrieben wurde und die kleineren Volumina der Probenmaterialien. Allgemein lässt sich demnach ableiten, dass die Temperaturen für Phasenbildung und -umwandlung in dünnen Schichten etwa  $\frac{2}{3}$  der Temperaturen im Gleichgewichtsphasendiagramm entsprechen.

Ähnlich verhält es sich im Al-Ti System. Ab einer Maximaltemperatur von 805 K beginnen sich die Phasen  $\text{Al}_3\text{Ti}$  und  $\text{Al}_5\text{Ti}_2$  zu bilden. In Abbildung

4.19a sind die entsprechenden Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In den Kurven aus der Matano-Methode ist hier kein Knickpunkt oder ähnliches zu erkennen.

Lediglich in der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mittels der Fehlerfunktion aus Gleichung (4.2) lässt sich bei höheren Temperaturen ein Abflachen der Kurve erkennen. Die entsprechend abgeleiteten Werte sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Auch im Al-Cu System beginnt die Phasenbildung bereits im untersuchten Temperaturbereich. Hier bilden sich die Phasen AlCu und Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> ab einer Maximaltemperatur von 538 K (Abbildung 4.19c). Auch hier lässt sich am ehesten in der Kurve der Fehlerfunktion ein Knickpunkt bei höheren Temperaturen erkennen.

Tabelle 4.5: Diffusionskonstante und Aktivierungsenergie in verschiedenen Temperaturbereichen (Maximaltemperatur) unter Berücksichtigung der Phasenbildung in einem Zweischichtsystem mit einer Einzelschichtdicke je 1  $\mu\text{m}$

Materialsystem	Temperaturbereich [K]	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	Q [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
Ni-Al	bis 601	$1,0 \cdot 10^{-16}$	27,0
	601-730	$6,3 \cdot 10^{-3}$	143,7
	730-781	$4,4 \cdot 10^{-3}$	149,9
Al-Ti	bis 805	$2,5 \cdot 10^{-8}$	94,4
	805-853	$3,4 \cdot 10^{-12}$	47,3
Al-Cu	bis 538	$1,1 \cdot 10^{-7}$	104,0
	538-680	$2,8 \cdot 10^{-8}$	76,7

Im Ti-Si System ist keine Phasenbildung im untersuchten Temperaturbereich zu erkennen. Es ergibt sich allerdings ein starker Shift  $\Delta 2\theta$  um etwa  $0,4^\circ$  durch innere Spannungen aus dem schnellen Temperprozess, wie in Abbildung 4.20 dargestellt. Möglich wäre hier neben der Korngrenzendiffusion auch eine verstärkte Diffusion entlang von Versetzungen und Störstellen.

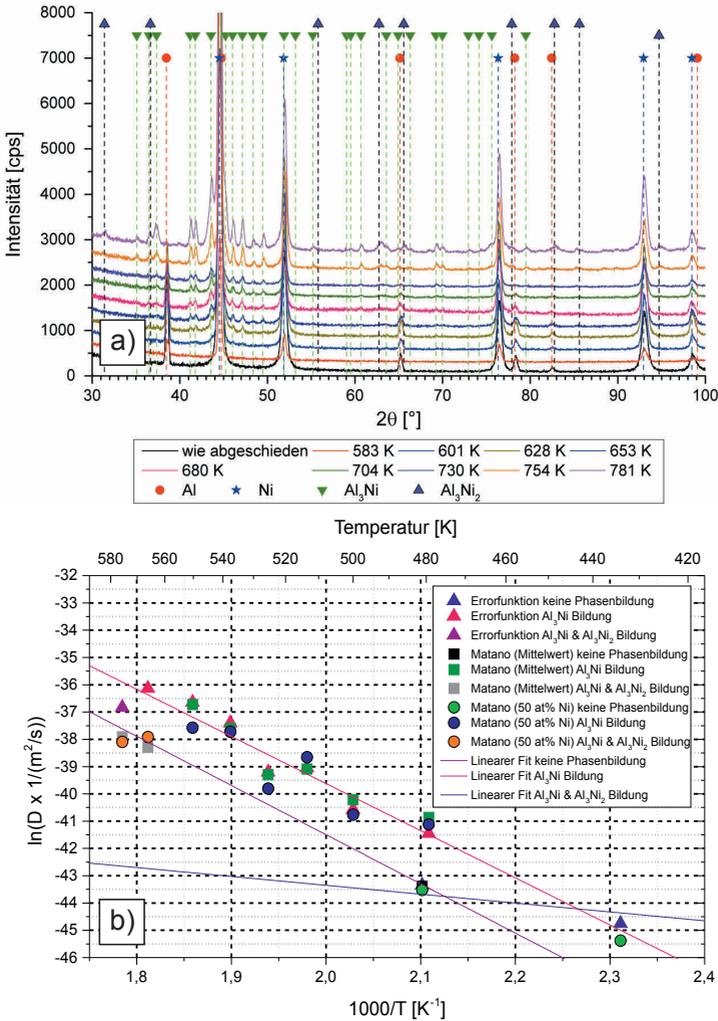


Abbildung 4.18: Al-Ni System: a) Phasenbildung in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur im Temperaturbereich von 583 bis 781 K b) Arrhenius-Plot in Abhängigkeit von der Phasenbildung

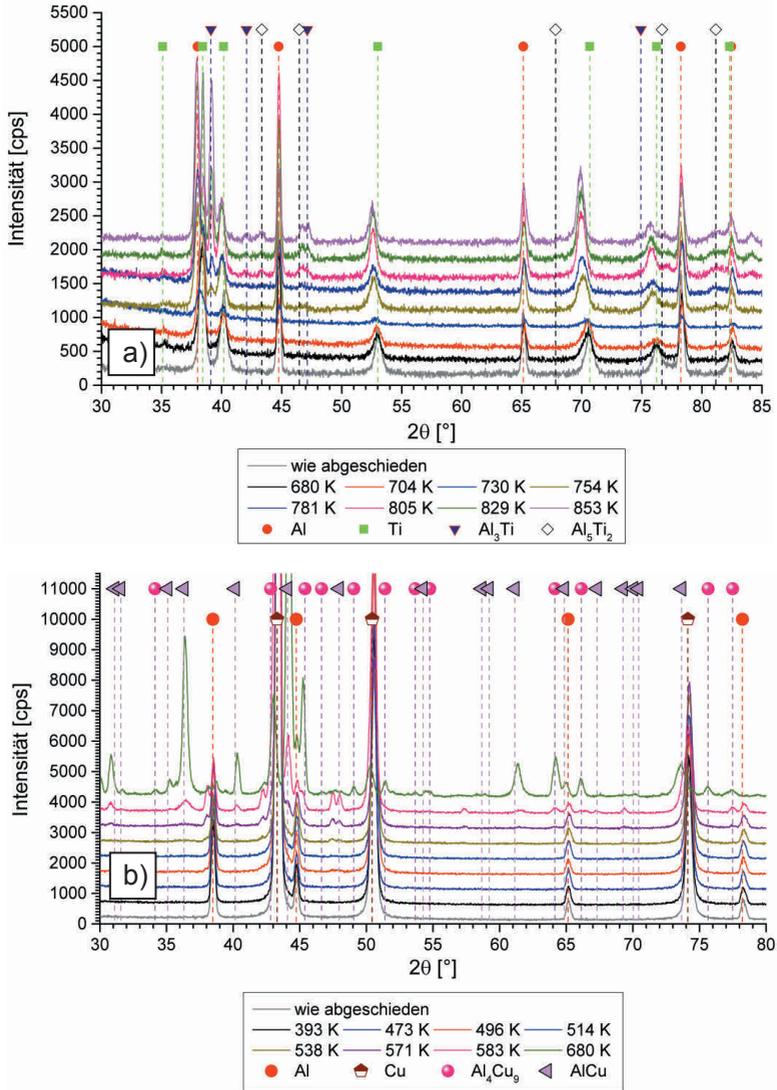


Abbildung 4.19: Phasenbildung in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur für die Materialsysteme a) Al-Ti und b) Al-Cu

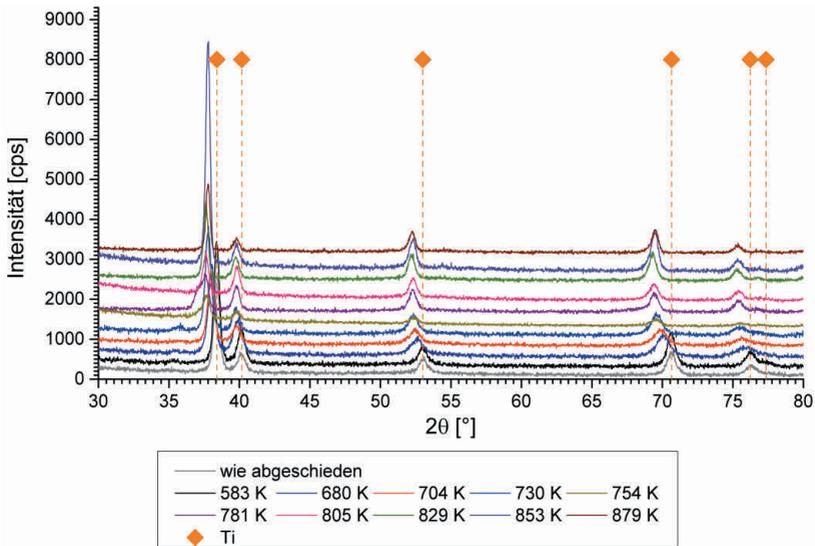


Abbildung 4.20: Verschiebung der Phasenpeaks im Ti-Si System in Abhängigkeit von der Maximaltemperatur

## 5 Reaktionskinetik reaktiver Mehrschichtsysteme aus der Differential Thermoanalyse (DTA)

In diesem Kapitel wird die Bestimmung der Bildungsenthalpie aus den Messkurven der Differential Thermoanalyse (DTA) dargestellt und die Ergebnisse sowie deren Einflussgrößen diskutiert.

### 5.1 Datenverarbeitung und Berechnung der Bildungsenthalpie

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der freiwerdenden Energie während der Reaktion wurde bereits hinreichend von verschiedenen Forschergruppen dargestellt [49, 105–107]. Ziel bei dem hier beschriebenen Experiment war die Untersuchung der Abhängigkeit der Energiemenge von der Gesamtpaketdicke und von den unterschiedlichen Materialpaarungen.

Aus den erhaltenen Daten lassen sich verschiedene Informationen über die Reaktion gewinnen. Es können so zum Beispiel Aussagen über die Bildungsenthalpie sowie die Bildungstemperatur getroffen werden. Ein Beispiel einer Messkurvenserie ist in Abbildung 5.1a dargestellt.

Es zeigt sich, dass verschiedene Peaks häufiger ineinander übergehen. Daher wurden die Kurven mit Hilfe von OriginPro 9.0G erneut über eine Pseudo Voigt I Funktion gefittet [108] und der Untergrund mittels eines Polynoms (Spline) dargestellt. Dadurch kann der Untergrund, der sich aus dem thermischen Verhalten des Tiegels ergibt, vom Messergebnis subtrahiert werden [109]. Das Ergebnis eines solchen Peakfits ist in Abbildung 5.1b und 5.1c zu sehen.

Gleichung (5.1) zeigt die Berechnung der Enthalpieänderung direkt aus der Peakfläche, resultierend aus der Auftragung der auf die Probenmasse nor-

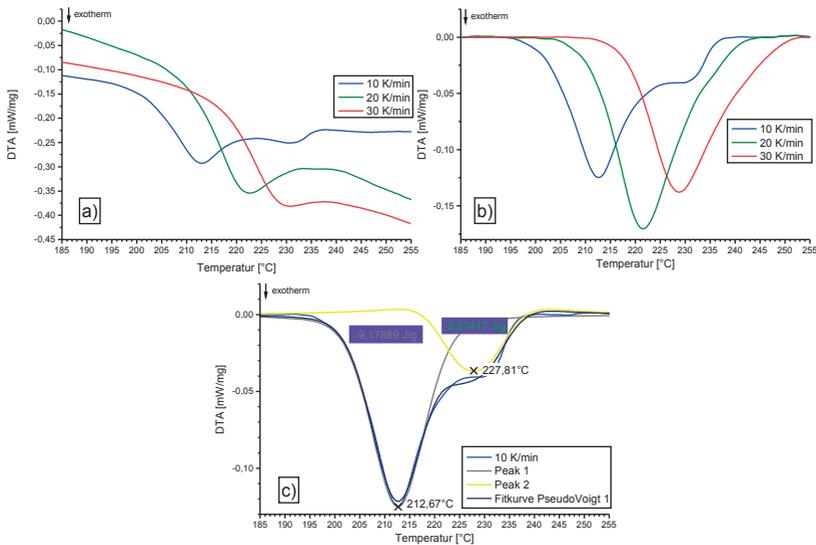


Abbildung 5.1: Ergebnis des ersten Peaks der DTA Messung eines  $10\ \mu\text{m}$  dicken Multilayerstapel aus Nickel und Aluminium (Einzelschichtdicke je  $25\ \text{nm}$ ) mit Heizraten von 10, 20 und  $30\ \text{K}/\text{min}$ : a) wie gemessen, b) nach dem Peakfitting und c) mit dem Ergebnis der Peakseparation am Beispiel der Kurve gemessen mit einer Heizrate von  $10\ \text{K}/\text{min}$

mierten thermischen Leistung  $P_m$  (im Diagramm mit DTA bezeichnet) über der Zeit.

$$\Delta H [J/g] = \int P_m dt \quad (5.1)$$

Verschiedene Autoren [110, 111] haben gezeigt, wie aus den DTA Ergebnissen neben der Temperatur, bei der die Reaktion beginnt, und der Reaktionsenthalpie noch weitere Parameter gewonnen werden können. Um beispielsweise Aussagen zur Aktivierungsenergie der Reaktion ableiten zu können, kann entsprechend der Kissinger Methode [112] vorgegangen werden. Dafür werden unterschiedliche Heizraten ( $\beta$ ) benötigt. Gleichung (5.2) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Heizrate und der Aktivierungs-

energie.

$$\frac{\beta}{T^2} = \frac{2k_B k_{d,0}}{x^2 E_A} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

Hier ist  $k_{d,0}$  der pre-exponentielle Faktor,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $x$  die Position der Reaktion im Mehrschichtsystem. Als  $T$  wird im folgenden die Peaktemperatur für die Berechnungen genutzt. Bei einer Auftragung von  $\ln(\beta/T_{Peak})$  über  $1/(k_B T_{Peak})$  ergibt sich aus dem Anstieg der Geraden die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der pre-exponentielle Faktor  $k_{d,0}$ . In Abbildung 5.2 werden die Ergebnisse der Messungen gezeigt. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Kurven in y-Richtung gegeneinander verschoben. Weiterhin wurde der Untergrund bereits abgezogen. In allen vier Materialsystemen ergeben die Messungen exotherme Peaks, die in den Diagrammen nach unten dargestellt sind. Es kann festgestellt werden, dass im Allgemeinen die Peakfläche und somit die Energie mit steigender Gesamtschichtdicke zunimmt. Dies ist auf die steigende Anzahl reagierender Grenzflächen zurückzuführen. Zudem ist zu erkennen, dass sich die Peaktemperaturen mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen verschieben. Die Verschiebung resultiert aus der Trägheit des Gesamtsystems. Aus dieser „Trägheit“ wird nach Gleichung (5.2) die Aktivierungsenergie bestimmt. Es zeigt sich zudem, dass die gemessenen Enthalpien unterhalb der theoretischen Enthalpien aus Tabelle 1.1 liegen. Gavens et al. und Michaelsen et al. [53, 113] führen die Verringerung der Enthalpie auf das Vermischen der Reaktionspartner zurück. Gleichung (5.3) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Durchmischung  $\omega$  und der Doppelschichtdicke  $\delta$  und die daraus resultierenden Enthalpien  $\Delta H$ .

$$\Delta H = \Delta H_f \cdot \left\{ 1 - \frac{4\omega}{\delta \ln(2)} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\delta \ln(2)}{4\omega}\right) \right] \right\} \quad (5.3)$$

$\Delta H_f$  ist die theoretische Bildungsenthalpie der intermetallischen Phase. Durch die vergleichsweise langsamen Heizraten ist das eine mögliche Erklärung für die Verringerung der Energie. Bis zum Erreichen der Aktivierungstemperatur findet bereits Diffusion statt, die zur Durchmischung führen kann.

Die Berechnung der Durchmischung  $\omega$  ergibt sich aus der Ermittlung der

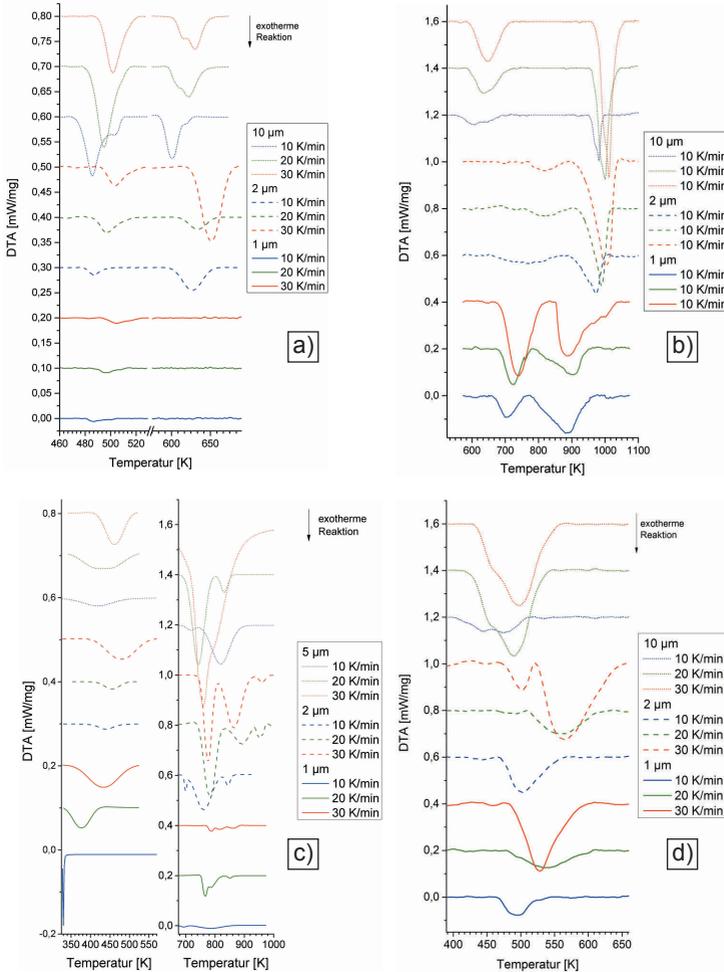


Abbildung 5.2: DTA Messkurven der Systeme a) Al-Ni, b) Al-Ti, c) Ti-Si und d) Al-Cu. Der Untergrund wurde mittels eines Polynoms 5. Ordnung abgezogen und die Kurven zur besseren Sichtbarkeit in y-Richtung verschoben. Der Startwert der Kurven ist bei  $y=0$ .

Diffusionslänge für den eindimensionalen Fall, wie in Gleichung (5.4) dargestellt, mit  $D$  als Diffusionskoeffizient und der Zeit  $t$ .

$$2\omega = 2\sqrt{Dt} \quad (5.4)$$

Die  $2\omega$  ergeben sich aus der Diffusion beider Stoffe ineinander. Demnach muss die Durchmischung in beide Richtungen Stoff A nach Stoff B und Stoff B nach Stoff A bestimmt werden. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird zudem erneut Gleichung (4.3) genutzt. Die mittlere Temperatur wurde nach Gleichung (4.1) berechnet. Die entsprechenden Durchmischungen sowie die mittleren Temperaturen sind in Tabelle 5.1 angegeben. Dabei wurde nur die Diffusion bis zum ersten Peak berechnet, da anschließend schon die Phasenbildung einsetzt und somit neue und veränderte Randbedingungen für die Diffusion gegeben sind.

Tabelle 5.1: Durchmischung der Einzelschichten nach Gleichung (5.4) bei mittleren Temperaturen nach Gleichung (4.1) bei der Peaktemperatur des ersten Reaktionspeaks für unterschiedliche Heizraten der Mehrlagenschichtsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu

Materialsystem	Heizrate [K/min]	Peaktemperatur [K]	mittlere Temperatur [K]	berechnete Durchmischung [nm]
Al-Ni	10	485	390	0,9
	20	494	393	0,7
	30	502	398	0,8
Al-Ti	10	600	448	6,7
	20	639	463	7,8
	30	649	473	8,6
Ti-Si	10	418	358	0,2
	20	432	363	0,2
	30	461	383	0,3
Al-Cu	10	481	388	1,1
	20	488	393	1,0
	30	495	398	1,0

Die Ergebnisse, welche sich aus den Messungen ergeben, sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Da die Berechnung der Bildungsenthalpie phasenabhängig ist, wurde zusätzlich vor und nach dem Versuch Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, um die entstandenen Phasen zu ermitteln. Die entsprechenden Diffraktogramme werden in Abbildung 5.3 gezeigt.

## 5.2 Diskussion der Bildungsenthalpien und Vergleich mit den theoretischen Werten

Die erhaltenen Bildungsenthalpien liegen für das Al-Ni, das Ti-Si und das Al-Cu System weit unter den theoretischen Werten, selbst wenn man die Durchmischung auf Grund des Aufheizens der DTA mit geringer Heizrate berücksichtigt. TEM Bilder wie in Abbildung 4.15 zeigen zudem keine Durchmischung nach dem Sputtern. Es lässt sich also vermuten, dass noch andere Faktoren zur Verringerung der Bildungsenthalpie führen können. Anzunehmen ist, dass auch die Gesamtschichtdicke und somit die Anzahl reagierender Grenzflächen einen Einfluss auf die zu messende Enthalpie hat. Gleichung (5.3) müsste also um einen entsprechenden Term erweitert werden. Denkbar wäre ein asymptotisches Annähern der Enthalpie an die theoretische mit zunehmender Schichtdicke wie in Abbildung 5.4 dargestellt.

Für das System Al-Ti liegt die gemessene Enthalpie sogar für einige Peaks über der theoretisch berechneten. Michaelsen et al. [110] geben als möglichen Grund die unterschiedlichen Triebkräfte für die Bildungsenthalpie an. Während die anderen drei Materialsysteme durch eine diffusionsgesteuerte Phasenbildung eine negative Bildungsenthalpie zeigen, herrscht im System Al-Ti eine grenzflächengesteuerte Phasenbildung. Dies lässt sich nach [110] auch aus den steiler ansteigenden Peaks in der DTA Kurve in Abbildung 5.2 ablesen.

Tabelle 5.2: Gemessene Bildungsenthalpien ( $\Delta H_f$ ) im Vergleich zu den theoretisch berechneten Werten (ohne und mit Durchmischung aus Tabelle 5.1) für die einzelnen Peaks bei unterschiedlichen Gesamtschichtdicken der Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu

Materialsystem	Phase	Gesamtschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Peaknummer	$\Delta H_f$ / [kJ/mol]		$\Delta H_f$ gemessen [kJ/mol]			
				theoretisch ohne	mit Durchmischung				
Al-Ni	AlNi	1	1	-47,1	-42,8	-0,14			
		2				-0,49			
		10				-1,32			
	Al <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub>	1		-42,6	-38,7	-0,47			
		2				-1,59			
		10				-4,38			
Al-Ti	Al <sub>3</sub> Ti	1	1	-39,7	-15,9	-16,06			
		2	2			-28,31			
		1	1			-7,94			
		2	2			-24,14			
		1	1			-9,35			
		10	2			-6,52			
	3	3	-15,34						
	Al <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub>	1	1	1	-55,4	-22,2	-34,71		
			2	2			-61,22		
			1	1			-17,16		
		2	2	2			-52,21		
			1	1			-20,22		
			10	2			-14,09		
		3	3	-33,18					
		Ti-Si	TiSi <sub>2</sub>	1			1	-54,2	-52,9
2							-0,35		
3	-1,46								
4	-1,02								
2	1			-1,16					
	2			-8,51					
	3			-13,33					
	4			-1,05					
5	1			-2,20					
	2			-1,13					
	3			-23,60					
	4			-17,04					
Al-Cu	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	1	1	-23,0	-20,3	-1,03			
			2			-39,76			
		2	1			-3,94			
			2			-43,93			
		10	1			-15,14			
			2			-52,89			

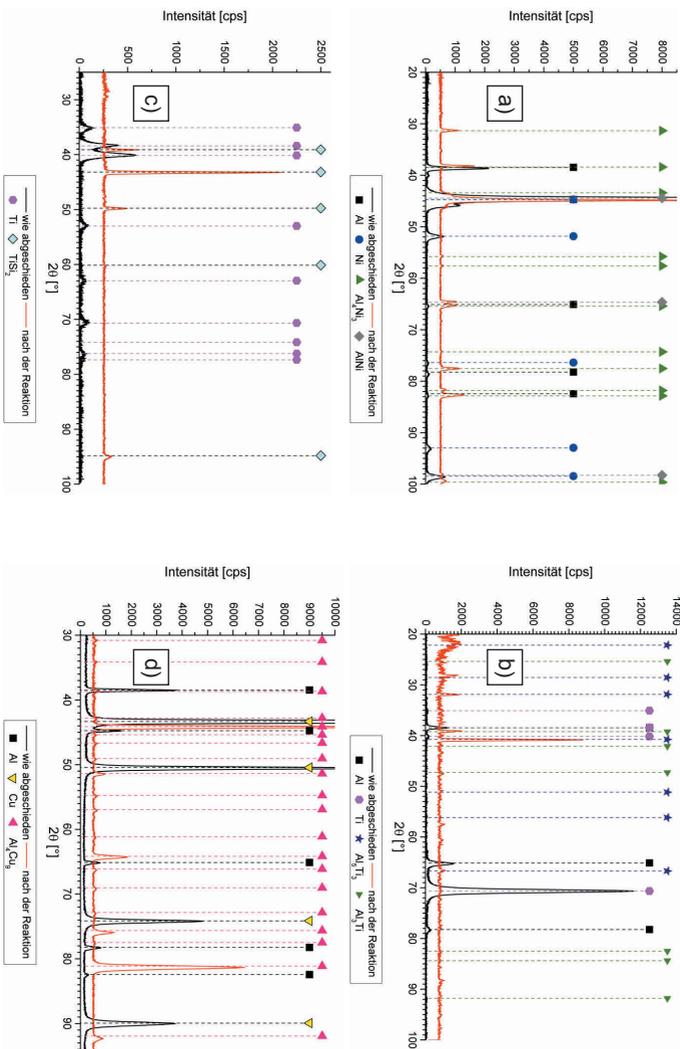


Abbildung 5.3: Röntgendiffraktogramme der in der DTA untersuchten reaktiven Mehrschichtsysteme vor und nach der Untersuchung der Systeme a) Al-Ni, b) Al-Ti, c) Ti-Si und d) Al-Cu

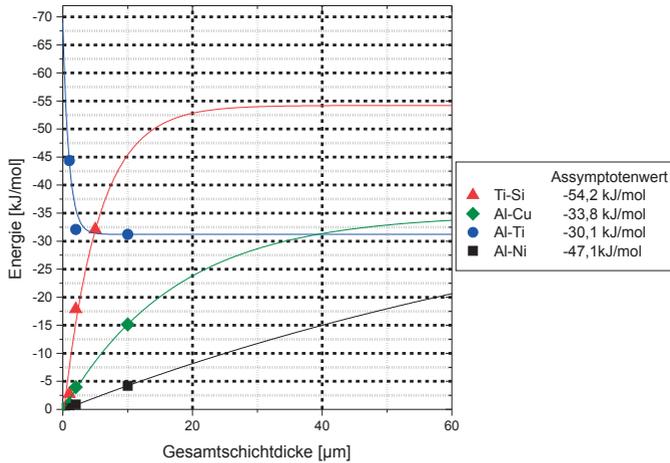


Abbildung 5.4: Asymptotischer Fit der Energie über der Schichtdicke für die Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu

Aus den Peaks in Abbildung 5.2 sowie Tabelle 5.2 ergeben sich nach Gleichung (5.2) die bereits beschriebenen Kissinger Plots, wie in Abbildung 5.5 gezeigt. Aus diesen lässt sich die Aktivierungsenergie der Reaktion für die einzelnen Mehrschichtsysteme bestimmen.

Für die Anwendung reaktiver Schichten wäre das Zünden bei der jeweils höchsten Aktivierungsenergie am sinnvollsten, um sicher zugehen, dass tatsächlich alle Reaktionsstufen gezündet werden. In Tabelle 5.3 sind die maximalen Aktivierungsenergien und die gesamte freiwerdende Enthalpie der einzelnen Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke dargestellt. Typischerweise können solche reaktiven Mehrschichtsysteme mittels thermischer Energie, zum Beispiel über Heizer oder mit Hilfe einer elektrischen Entladung bzw. eines Lichtbogens, sowie mittels eines Laserpulses gezündet werden. Üblicherweise wird die aufgebrauchte Energie des Lasers durch die Fluenz  $F$  in  $[J/cm^2]$  beschrieben. Berechnet wird diese nach Gleichung (5.5)

$$F = \frac{E_A}{V_m} d \quad (5.5)$$

Hier ist  $V_m$  das molare Volumen und  $d$  die Gesamtschichtdicke der Mehrschichtsysteme. Es wird demzufolge angenommen, dass der Laserstrahl über die gesamte Schichtdicke zur Aktivierung beiträgt. Dies ist insofern nur als Näherung zu betrachten, da nach dem Zünden der obersten Schichten bereits durch diese selbst auch die darunterliegenden Schichten gezündet werden. Zusätzlich wird zur Vereinfachung die Reflexion bestimmter Anteile des Laserstrahls nicht berücksichtigt. Diese wird aber im Regelfall eine Erhöhung der benötigten Energie zur Zündung solcher Folien zur Folge haben und wirkt sich demnach entgegengesetzt zur vorher beschriebenen Selbstzündung aus.

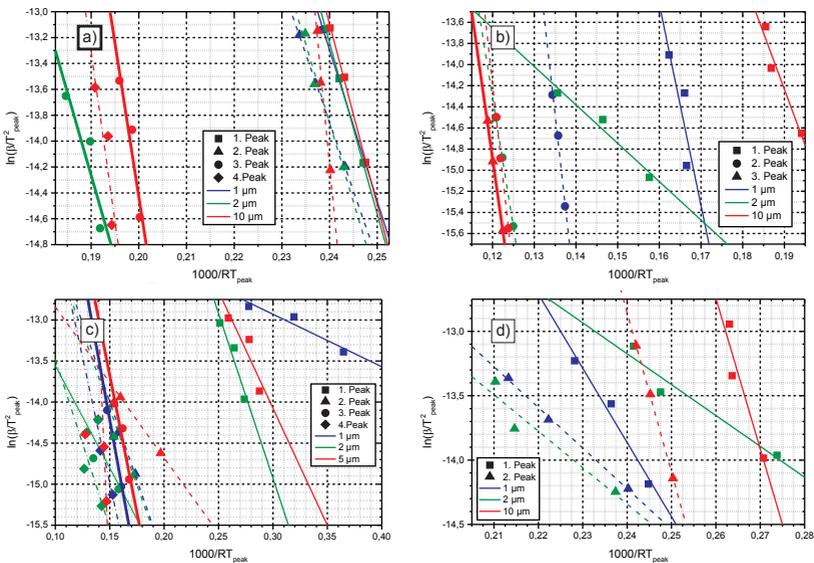


Abbildung 5.5: Kissinger Plots aus den Temperaturen verschiedener Peaks (dargestellt durch unterschiedliche Symbole) der Reaktionen reaktiver Mehrschichtsysteme während der DTA Messung bei Heizraten von 10, 20 und 30 K/min und untersuchten Gesamtschichtdicken von 1 (blau), 2 (grün) und 10  $\mu\text{m}$  (rot) für a) Al-Ni, b) Al-Ti und d) Al-Cu sowie 1, 2 und 5  $\mu\text{m}$  für c) Ti-Si

Es zeigt sich, dass das Mehrlagenschichtsystem Ti-Si eine gleichbleibend geringe Aktivierungsenergie besitzt. Die höchste Aktivierungsenergie besitzt das Ti-Al System. Dieses besitzt dafür aber auch die höchste Enthalpie in diesem Schichtdickenbereich. Interessant ist das Verhalten von Al-Cu, das bei höheren Gesamtschichtdicken eine stark ansteigende Aktivierungsenergie zeigt. Vermuten lässt sich hier, dass die Entstehung von Kupferoxiden an der Oberfläche zur Bildung eines zusätzlichen reaktiven Systems mit niedrigerer Aktivierungsenergie führt. Blobaum et al. [14, 114] befassen sich umfangreicher mit dem reaktiven System  $\text{CuO}_x/\text{Al}$  allerdings mit Einzelschichtdicken von etwa 0,5 bis  $1\ \mu\text{m}$ . Ein Vergleich von Gesamtenthalpie und Aktivierungsenergie ist demnach nur bedingt möglich. In den Röntgendiffraktogrammen aus Abbildung 5.3 ist allerdings weder vor noch nach der Reaktion kristallines  $\text{CuO}_x$  zu finden, wohl aber eine erhöhte Sauerstoffkonzentration in der GDOES Analyse der Doppelschichtproben aus Kapitel 4.

Tabelle 5.3: Gesamte freiwerdende Enthalpie  $\Delta H_{f_{\text{gesamt}}}$  sowie die Aktivierungsenergie für verschiedene Zündmechanismen (thermisch, elektrisch und mittels Laser) für verschiedene Gesamtschichtdicken der Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu

Materialsystem	Gesamtschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta H_{f_{\text{gesamt}}}$ [kJ/mol]	Aktivierungsenergie		
			thermisch [kJ/mol]	elektrisch [eV]	Laser [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ]
Al-Ni	1	0,19	116,83	1,21	0,16
	2	7,30	132,25	1,37	0,36
	10	5,74	385,45	3,99	5,22
Al-Ti	1	70,16	353,71	3,66	0,34
	2	50,73	245,82	2,55	0,48
	10	49,35	358,00	3,71	3,47
Ti-Si	1	3,78	72,00	0,75	0,06
	2	24,06	41,05	0,43	0,07
	5	43,97	66,92	0,69	0,30
Al-Cu	1	40,79	57,64	0,60	0,07
	2	47,87	28,29	0,29	0,07
	10	68,03	123,99	1,28	1,44

# 6 Die Geschwindigkeit der Reaktionsfront und die Reaktionstemperatur reaktiver Mehrschichtsysteme

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront sowie der Maximaltemperatur dargestellt und diskutiert.

## 6.1 Berechnung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront und der Maximaltemperatur aus den Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera

Die Abbildungen 6.1 bis 6.3 zeigen den zeitlichen Verlauf der Reaktion der einzelnen reaktiven Mehrschichtsysteme. Aus den Einzelbildern wurde die Geschwindigkeit der Reaktionsfront grafisch ausgewertet. Als Ergebnis ergibt sich die zurückgelegte Wegstrecke über der Zeit. In Abbildung 6.4 sind die bestimmten Wegpunkte dargestellt. Durch einen linearen Fit wurde der Anstieg und somit die Geschwindigkeit bestimmt.

Die für die Berechnung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront genutzten Werte sind in Tabelle 6.1 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Genutzte Parameter zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront nach Gleichung (6.1)

Materialsystem	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$E$ [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]	$\alpha$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
Al-Ni	$7,1 \cdot 10^{-6}$	119,8	$5,1 \cdot 10^{-5}$ [115]
Ti-Si	$5,0 \cdot 10^{-5}$ [83]	147,7 [88]	$4,4 \cdot 10^{-5}$ [115]
Al-Cu	$6,1 \cdot 10^{-6}$	105,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$ [115]

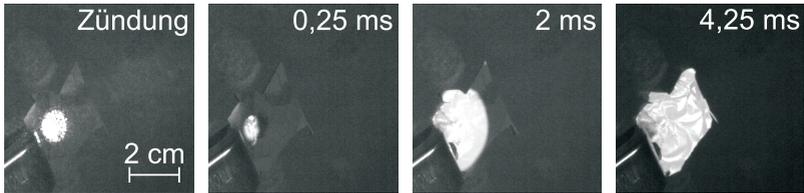


Abbildung 6.1: Sequenzielle Aufnahmen der fortschreitenden Reaktionsfront einer Al-Ni Multilagenfolie mit einer Einzelschichtdicke von 25 nm und einer Gesamtschichtdicke von  $1\ \mu\text{m}$ . Zeit und Weg als Maßstabbalken sind im Bild angegeben.

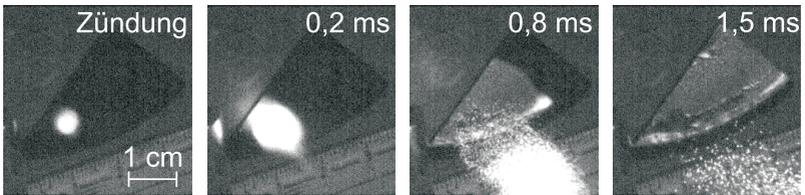


Abbildung 6.2: Sequenzielle Aufnahmen der fortschreitenden Reaktionsfront einer Ti-Si Multilagenfolie mit einer Einzelschichtdicke von 25 nm und einer Gesamtschichtdicke von  $1\ \mu\text{m}$ . Zeit und Weg als Maßstabbalken sind im Bild angegeben.

Die Ergebnisse der Temperaturmessungen sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Da Zündung und Temperaturmessung nicht synchron gestartet werden konnten, wurde zuerst die Temperaturmessung gestartet und anschließend gezündet.

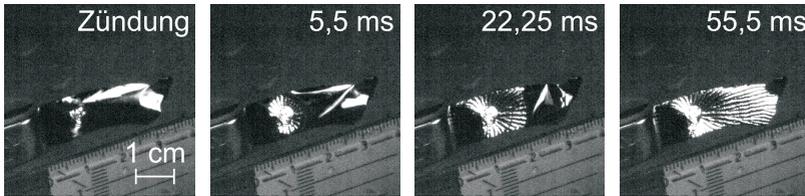


Abbildung 6.3: Sequenzielle Aufnahmen der fortschreitenden Reaktionsfront einer Al-Cu Multilagenfolie mit einer Einzelschichtdicke von 25 nm und einer Gesamtschichtdicke von 1  $\mu\text{m}$ . Zeit und Weg als Maßstabsbalken sind im Bild angegeben.

## 6.2 Vergleich und Diskussion der Ergebnisse mit der Literatur

Aus den Versuchen ergeben sich die in Tabelle 6.2 aufgeführten Ergebnisse. Für die gemessenen Geschwindigkeiten der Reaktionsfront wurde jeweils die entsprechende Reaktionstemperatur mit Hilfe von Gleichung (2.19) berechnet. Ebenso ist aus der gemessenen Temperatur die entsprechende theoretische Geschwindigkeit der Reaktionsfront bestimmt worden. Zur besseren Anschaulichkeit ist Gleichung (2.19) hier als Gleichung (6.1) nochmals aufgeführt [53]:

$$v_x^2 = \frac{3A \exp(-E/RT_{\max}) RT_{\max}^2 \alpha^2}{\delta'^2 E (T_{\max} - T_0)} \quad (6.1)$$

Die entscheidenden Größen in dieser Gleichung sind dabei die Diffusionskonstante (bei Gavens et al. [53] mit  $A$  bezeichnet) und die Aktivierungsenergie (in [53] mit  $E$  bezeichnet). Wie in Kapitel 4 gezeigt ergeben sich aus der Literatur für diese beiden Größen eine Unzahl verschiedener Möglichkeiten. In [53] wird zur Berechnung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront auf das nicht korrekt berechnete Ergebnis von [72], wie es im *Smithells Metals Reference Book* [115] zu finden ist, zurückgegriffen<sup>5</sup>.

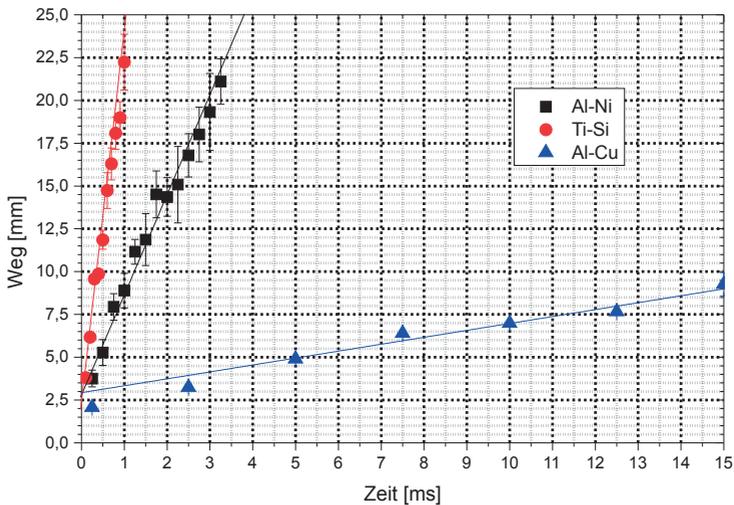


Abbildung 6.4: Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront aus den Einzelbildern der Highspeed Aufnahmen und anschließendem linearem Fit

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Geschwindigkeiten der Reaktionsfront und der Maximaltemperaturen während der Reaktion der Materialsysteme Al-Ni, Ti-Si und Al-Cu im Vergleich zur Literatur

Materialsystem	Geschwindigkeit der Reaktionsfront [m/s]		maximale Reaktionstemperatur [K]		
	gemessen	Literaturwert	gemessen	aus der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt	Literaturwert
Al-Ni	$5,8 \pm 0,2$	3,5-12,5 [49]	1167	$1195 \pm 1$	1650 [116]
Ti-Si	$21,7 \pm 2,6$	-	1300	$1795 \pm 55$	1293 -2171 [117]
Al-Cu	$0,4 \pm 0,01$	-	448	$525 \pm 1$	-

<sup>5</sup>Anhand der Zahlenwerte in [72] ergibt sich ein anderer Diffusionskoeffizient und eine andere Aktivierungsenergie für die Diffusion als in [115] angegeben. Dennoch verweist [115] auf [72] als Quelle.

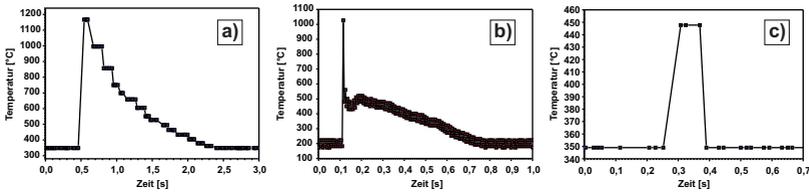


Abbildung 6.5: Verlauf der Temperaturmessungen von reaktiven Mehrschichtsystemen aus den Systemen a) Al-Ni, b) Ti-Si und c) Al-Cu

Im Folgenden werden für diese Größen die in Kapitel 4 ermittelt wurden eingesetzt. Eine Ausnahme bildet hier das System Ti-Si, für das Werte aus der Literatur genutzt wurden.

Für alle Systeme liegt die berechnete Temperatur leicht über der gemessenen. Der Grund hierfür ist, dass die Integrationszeit der Temperaturmessung trotz relativ schneller Pyrometer nicht ausreichen. Besonders im System Ti-Si wird auf Grund der hohen Geschwindigkeit der Reaktionsfront bereits im Bereich der Abkühlung gemessen, so dass die gemessene Temperatur um etwa 495 K unter der aus der Geschwindigkeit der Reaktionsfront berechneten maximalen Temperatur liegt.

Die Geschwindigkeiten liegen im Rahmen der Literaturwerte, sofern diese vorhanden sind. Für die bestimmten Reaktionstemperaturen sind auf Grund der zu langsamen Messgeschwindigkeit der genutzten Pyrometer die aus der Reaktionsgeschwindigkeit berechneten am Vertrauenswürdigsten. Auch diese liegen in der Größenordnung der Literaturwerte.

## 7 Bondversuche mit reaktiven Mehrschichtsystemen

Für diese Experimente wurden gesputterte reaktive Schichten aus Nickel und Aluminium genutzt. Des Weiteren wurden kommerzielle Nanofoils® verwendet. Als Substrate wurden neben den schon bei anderen Versuchen genutzten Waver (Si) mit Deckschicht ( $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ) auch LTCC genutzt. Auf dem LTCC wurde eine lötfähige Silberpaste bzw. Silberpaste und Zinn-Silber-Kupfer-Lot (SAC-Lot) aufgebracht. Zudem wurden Aluminiumoxidsubstrate für die Bondversuche genutzt. Die Ergebnisse wurden bereits in [118] und [119] präsentiert und werden im Folgenden zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Rauheiten aus den AFM-Messungen der verwendeten Substrate vor und nach der Abscheidung von reaktiven Mehrschichtsystemen (Al-Ni) mit einer Gesamtschichtdicke von  $2\ \mu\text{m}$

Substrat	durchschnittliche Rauheit vor dem Sputtern [nm]	durchschnittliche Rauheit nach dem Sputtern [nm]
LTCC pur	268	292
LTCC mit Silberpaste	171	144
Kupfer unpoliert	91	87
Kupfer poliert	7	6

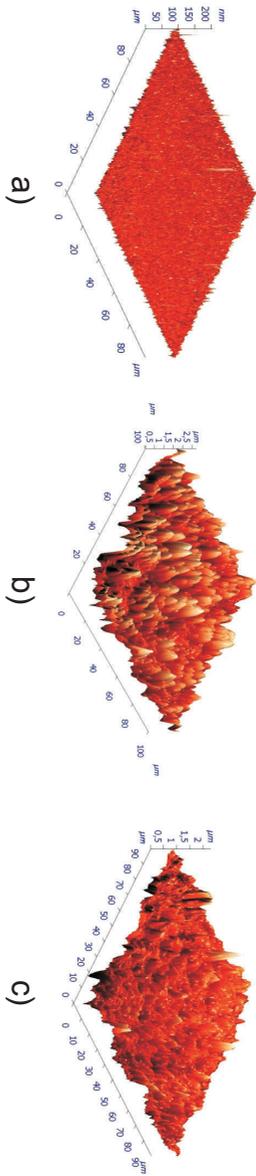


Abbildung 7.1: Atomkraftmikroskopische Abbildungen von a) poliertem Kupfer mit einem 2  $\mu\text{m}$  dicken Al-Ni Mehrlagenschichtsystem ( $R_a = 6 \text{ nm}$ ), b) LTCC mit einem Al-Ni Mehrlagenschichtsystem mit einer Dicke von 2  $\mu\text{m}$  ( $R_a = 292 \text{ nm}$ ) und c) LTCC mit einer silberbasierten Lötpaste (d = 20  $\mu\text{m}$ ) und darüber abgeschieden ein reaktives 2  $\mu\text{m}$  dickes Ni-Al Mehrlagenschichtsystem ( $R_a = 144 \text{ nm}$ )

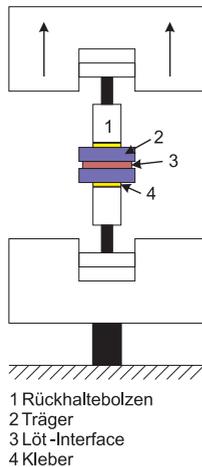


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des Zugversuchs zur Bestimmung der Haftfestigkeit gebondeter LTCC-Bauteile, die Zugrichtung ist durch die Pfeile dargestellt

Multilayerschichten wurden mit Hilfe des Sputterclusters *CS 400 ES* von *VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH*<sup>®</sup> wie im Kapitel 3.1 beschrieben hergestellt. Die Einzelschichtdicke war dabei für einige Proben 25 nm und für andere 50 nm. Die Gesamtschichtdicke lag zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ . Als Vorversuch wurden alle Proben mittels Nanosekundenlaser (Wellenlänge: 1024 nm, Pulsenergie: 0,25 mJ/Puls, Pulsdauer: 6 ns) gezündet. Alle Proben zeigten ein ähnliches Zündverhalten, wie im Kapitel 6 bereits angegeben.

Auf Grund der verschiedenen Substrate wurde zunächst die Rauheit mittels Atomkraftmikroskop (AFM) bestimmt, um eventuelle Einflüsse dieser Rauheit auf Zündverhalten und Haftfestigkeit zu bestimmen. Zudem wurde die Rauheitsveränderung durch das Besputtern mit den Reaktivschichten untersucht. In Abbildung 7.1 sind Beispiele solcher AFM Messungen dargestellt. Der Einsatz von Lötpasten zeigt eine Verringerung der Rauheit. Für ein besseres Zündverhalten sollte eine geringere Rauheit eher geeignet sein, da dort die Schichtdicken der gesputterten Schichten homogener sind.

Die Ergebnisse der Rauheitsmessungen für die Materialsysteme vor und nach dem Sputtern sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Es zeigte sich, dass in den meisten Fällen das Aufbringen der reaktiven Schicht zu einer Verminderung der Rauheit führt.

Für die Substrate und Substratsysteme wurden Bondversuche durchgeführt.

Es wurde neben den direkt gesputterten Mehrlagensystemen auch kommerzielle Nanofoils<sup>®</sup> zur Verbindung der Substrate genutzt. Die Haftfestigkeit wurde mittels Zugversuch an einer Zugmaschine Zwick/ Röll Z010, wie in Abbildung 7.2 dargestellt, bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Die Versuche ergaben, dass eine Zinnschicht als Lotschicht besser geeignet

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Zugversuche von zwei gebondeten keramischen oder metallischen Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen, verbunden durch kommerzielle Nanofoils<sup>®</sup> oder direkt gesputterte reaktive Al-Ni Mehrschichtsysteme

Substrat 1 und 2		reaktive Folie		Haftfestigkeit N/mm <sup>2</sup>
Material	Oberfläche	Dicke $\mu\text{m}$	System	
LTCC-LTCC	Ag + SAC	50	Nanofoil + Sn	0,94
LTCC-LTCC	Ag-Lot	50	Nanofoil + Sn	1,25
Cu-Cu	Sn	50	Nanofoil + Sn	10,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	50	Nanofoil + Sn	33,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AgPd	50	Nanofoil + Sn	9,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	40	Nanofoil	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AgPd	40	Nanofoil	1,05
LTCC-Cu	Ag	2+2	direkt gesputtert	0,2
LTCC-Cu	Ag + SAC	10	direkt gesputtert	0

ist, um die gewünschten hafteren Verbindung zwischen den Materialien herzustellen. Weiterhin zeigte sich, dass nicht alle Substratsysteme ausreichend gut mit den kommerziellen Nanofoils<sup>®</sup> gebondet werden konnten. Es waren des Weiteren auch direkt gesputterte Schichten geeignet eine Lötverbindung zwischen den beiden Substraten herzustellen.

Eine Lötverbindung wurde im Querschnitt näher untersucht. Dazu wurde die Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt. In Abbildung 7.3 ist zum Einen eine optische Mikroskopaufnahme des Bondsystems und zum Anderen das Ergebnis der EDX-Analyse dargestellt. Es zeigt sich, dass die durch die Reaktion erzeugte Energie ausreicht, um sowohl das Zinn als auch das Silber aufzuschmelzen und so eine stoffschlüssige Verbindung bildet.

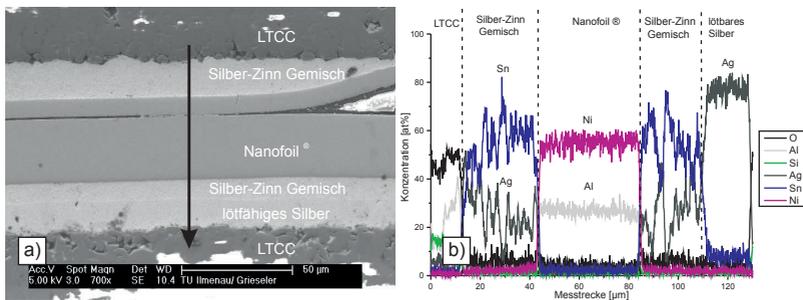


Abbildung 7.3: Metallografischer Querschnitt (a) des Lötensystems mit LTCC (DuPont DP951) mit lötfähigem Silber und einer mit  $2\ \mu\text{m}$  Zinn beschichteten Nanofolie® und (b) die EDX-Analyse orthogonal zum Schichtverlauf

Die Bondqualität wurde zusätzlich mittels Computertomographie analysiert. In Abbildung 7.4 sind die Ergebnisse zum einen eines Bondversuches mit einer einfachen kommerziellen Nanofolie und zum anderen einer bezinnten kommerziellen Nanofolie dargestellt. Es zeigt sich, dass sich in der Folie während der Reaktion Risse bilden. Diese Risse können bei den bezinnten Folien durch das aufschmelzende Lötzinn gefüllt werden und so größere Haftfestigkeiten erzeugen.

Da die Bondverbindung mittels reaktiver Mehrschichtsysteme in weiterführenden Arbeiten auch genutzt werden soll, um zum Beispiel eine Wärmesenke mit der Keramik zu verbinden, wurde auch das thermische Verhalten bzw. der thermische Übergang zwischen dem Substrat und dem gebondeten Chip im Vergleich zu herkömmlichen Gold- und Silberloten untersucht. Dazu wurde ein thermischer Testchip (*PST1-02/5PU* von *Delphi*®) mittels bezinnter Nanofolie auf ein Aluminiumoxidsubstrat gebondet. Auf das Substrat wurde zuvor noch eine Silber-Palladium-Metallisierung als Haftvermittler aufgebracht. Aus Tabelle 7.2 lässt sich die Haftfestigkeit für ein solches System von etwa  $9$  bis  $10\ \text{N}/\text{mm}^2$  abschätzen.

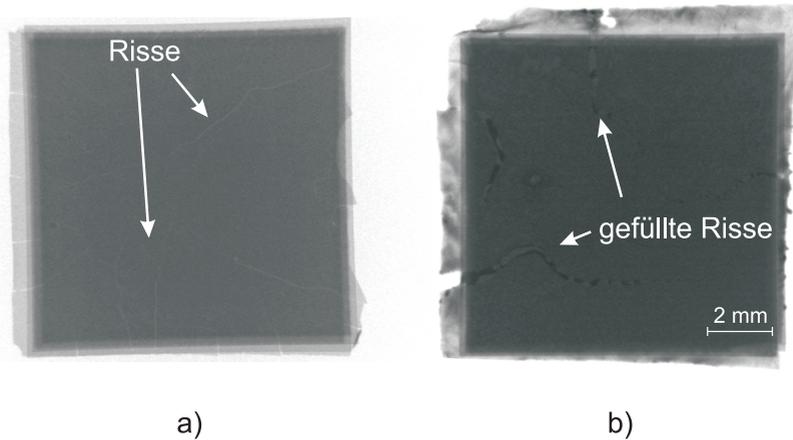


Abbildung 7.4: Computertomographische Aufnahme von a) einer Lötstelle mit der Energie aus einer einfachen Nanofolie und b) einer bezinnten ( $2\ \mu\text{m}$ ) Nanofolie

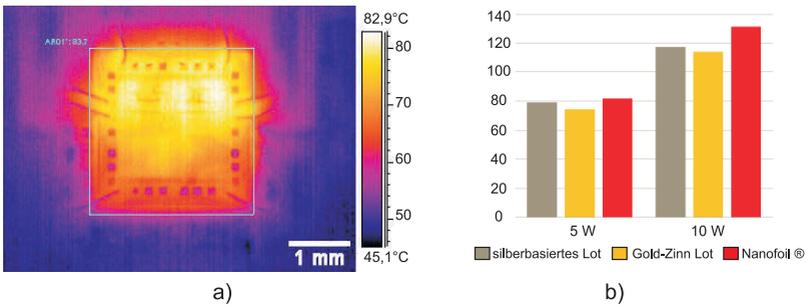


Abbildung 7.5: (a) Thermografische Aufnahme des thermischen Testchips PST1-02/5PU mit der Infrarotkamera A40M und (b) leistungsabhängige Temperatur für verschiedene Bondsysteme (silberbasierte Metallisierung, Gold-Zinn-Lot, Nanofoil®)

Um das Verhalten der Nanofolien hinsichtlich ihrer thermischen Leitungseigenschaften zu untersuchen, wurde die Erhöhung der Temperatur in einem thermischen Testchip untersucht. Die Temperatur, die durch den thermischen Testchip erzeugt wurde, führte zu einer Erhöhung der Gesamttemperatur. Diese wurde mit einer Infrarotkamera (*A40M* von *FLIR Systems, Inc.*) aufgenommen. In Abbildung 7.5 ist die Temperaturverteilung im Chip zu sehen, sowie die leistungsabhängige Temperatur im Vergleich zu anderen Lötmaterialien. Es wurde festgestellt, dass die Nanofolie ähnlich herkömmlicher Lötmaterialien kaum eine Verminderung der Wärmeableitung hin zur Wärmesenke zeigt. Der Vorteil der Nanofolie liegt darin, dass die Temperatur zum Bonden nicht extern zugeführt werden muss, sondern im Lot selbst erzeugt wird.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorgelegten Arbeit wurden die thermischen Eigenschaften von reaktiven Mehrschichtsystemen untersucht. Dazu wurden die Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu untersucht. In Tabelle 8.1 sind alle ermittelten Kennwerte zusammengefasst. Es konnte gezeigt werden, dass alle vier Materialsysteme eine selbsterhaltende Hochtemperatursynthese zeigen. Die Bildungsenthalpien und somit die thermischen Energien, die durch diese Schichtsysteme erzeugt werden können, sind aber sehr unterschiedlich. Überraschend ist dabei das System Al-Cu, das zwar in der Differenziellen Thermoanalyse (DTA) Messung eine hohe Gesamtbildungsenthalpie zeigte, die gemessenen Geschwindigkeiten und daraus abgeleitete Maximaltemperaturen der Reaktionsfront aber relativ niedrig sind. Ein Grund dafür kann die sehr gute thermische Leitfähigkeit der beiden Materialien sein. Diese wirkt der Reaktion insgesamt entgegen. Während in der DTA die gesamte Probe erwärmt wird, die Wärme demzufolge nicht direkt abgeleitet werden kann, ist bei den Reaktionsgeschwindigkeitsversuchen der Temperatureintrag durch den Laser nur lokal an einer Stelle der Probe gegeben. Die Temperatur kann demnach zu einer Seite hin abgeleitet werden, ohne dass dort schon die Reaktion stattfindet bzw. stattgefunden hat.

Es wurde gezeigt, dass die Diffusionseigenschaften der abgeschiedenen dünnen Schichten durchaus abweichend zu den Literaturwerten sein können. Entscheidend sind dabei das Schichtwachstum und die Wachstumsrichtung der Schicht, die schnellere Diffusionswege entlang der Korngrenzen eröffnen. Die Untersuchung der Diffusion mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) ist eine einfache und schnelle Methode die Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Eine Bestimmung des Fehlers des GDOES-Profiles über geeignete Fit-Methoden ist immer noch ein aktuelles, nicht abgeschlossenes Thema, das die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten noch genauer machen könnte. Ansätze wurden dabei von anderen Autoren bereits aufgezeigt [96–102], sollten aber weiter vorangetrieben werden. Die exakte Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in dünnen Schichten ist vor allem für diffusionsgetriebene Phasenbildungsprozesse [120–122] in Materialien entscheidend, um diese Prozesse besser zu verstehen.

Die ermittelten Diffusionskonstanten liegen dabei im Rahmen der in den Werte Literaturquellen. Allerdings ist für die untersuchten Schichten die Aktivierungsenergie für die Diffusion niedriger. Es ist zu vermuten, dass dies auf das bereits angesprochene Schichtwachstum zurückzuführen ist. Das Stängelwachstum senkrecht zum Substrat aber parallel zur Diffusionsrichtung eröffnet die bereits angesprochenen schnellen Diffusionswege entlang der Korngrenzen. Das spiegelt sich vor allem bei der vermutlich eher diffusionsgetriebenen Phasenbildung der Materialsysteme Ni-Al, Ti-Si und Al-Cu auch in den maximalen Aktivierungsenergien für die exotherme Reaktion nach dem Zünden der Schichtsysteme wieder. Diese liegen im Bereich der der Diffusion. Anders ist es beim System Ti-Al. Hier zeigt sich wie bereits beschrieben, dass diese Reaktion nicht diffusionsgesteuert sondern grenzflächengesteuert [110] ist. Die Aktivierungsenergie für die exotherme Reaktion dieses Systems liegt weit über der Diffusion.

Entscheidend für eine spätere Anwendung ist die Geschwindigkeit der Reaktionsfront. Diese entscheidet zusammen mit der Wärmekapazität sowie der Wärmeleitfähigkeit des Lotes, ob es möglich ist, mit dem reaktiven Mehrschichtsystem eine stoffschlüssige Verbindung zwischen zwei Bauteilen herzustellen. Zudem hat die maximal erreichbare Temperatur einen Einfluss auf das Schmelzen des Lotes sowie die Phasenbildung in der reaktiven Schicht und dadurch indirekt wiederum auf die erzeugbare Enthalpie. Im Allgemeinen ist die Geschwindigkeit direkt proportional zur Temperatur, das heißt, mit steigender Temperatur steigt auch die Geschwindigkeit. Zu vermuten ist dabei, dass bei zu hohen Maximaltemperaturen die Geschwindigkeit zu groß ist, so dass das Lot diese nicht schnell genug aufnehmen kann und somit nicht schmilzt. Die Geschwindigkeit und die entsprechende Temperatur liegt für das Al-Ni System exakt in dem Bereich der Literaturwerte [44, 49, 116]. Da das Al-Ni System als Referenzsystem dient, zeigt das die Gültigkeit der hier verwendeten Herangehensweise. Für das System Ti-Si wurde die größte Temperatur und die größte Geschwindigkeit ermittelt. Zusätzlich zur niedrigen Aktivierungsenergie ergibt sich ein Materialsystem, das geeignet ist, unter Umständen auch höherschmelzende Lote zu nutzen. Problematisch ist dabei die Instabilität des Systems, die bisher dazu geführt hat, dass Gesamtschichtdicken über 5  $\mu\text{m}$  bereits während des Sputterns reagierten.

Denkbar wäre aber hier das Ti-Si System als Energiequelle bzw. Zünder für

Tabelle 8.1: Zusammenfassung aller bestimmten Materialkengrößen für die Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu mit einer Einzelschichtdicke von je 25 nm und Gesamtschichtdicken von 1, 2 und 10  $\mu\text{m}$  bzw. bis 5  $\mu\text{m}$  für das Ti-Si System

Materialsystem	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$Q$ [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]	Gesamtschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Gesamtbildungsenthalpie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]	max. Aktivierungsenergie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]	Geschwindigkeit der Reaktionsfront [ $\text{m}/\text{s}$ ]	max. Temperatur [K]
Ni-Al	$7,1 \cdot 10^{-6}$ $\pm 8,0 \cdot 10^{-6}$	119,8 $\pm 9,8$	1	$0,19 \pm 0,11$	$116,8 \pm 2,7$	5,8 $\pm$ 0,2	1195 $\pm$ 1
			2	$7,3 \pm 3,9$	$132,3 \pm 1,3$		
			10	$5,7 \pm 3,1$	$385,5 \pm 58,9$		
Ti-Al	$2,5 \cdot 10^{-8}$ $\pm 2,6 \cdot 10^{-8}$	94,4 $\pm 8,3$	1	$70,2 \pm 25,8$	$353,7 \pm 38,1$	-	-
			2	$50,7 \pm 18,6$	$245,8 \pm 4,2$		
			10	$49,4 \pm 18,1$	$358,0 \pm 15,5$		
Ti-Si	$2,8 \cdot 10^{-11}$ $\pm 2,1 \cdot 10^{-11}$	81,0 $\pm 6,3$	1	$3,8 \pm 3,4$	$72,0 \pm 10,5$	21,7 $\pm$ 2,6	1795 $\pm$ 55
			2	$24,1 \pm 13,2$	$41,1 \pm 31,8$		
			5	$44,0 \pm 40,3$	$66,9 \pm 18,7$		
Al-Cu	$1,1 \cdot 10^{-7}$ $\pm 2,6 \cdot 10^{-7}$	104,0 $\pm 6,3$	1	$40,8 \pm 7,9$	$57,6 \pm 9,7$	0,40 $\pm$ 0,01	525 $\pm$ 1
			2	$47,9 \pm 18,0$	$28,3 \pm 8,5$		
			10	$68,0 \pm 25,3$	$124,0 \pm 3,2$		

andere reaktive Mehrschichtsysteme mit höherer Aktivierungsenergie zu nutzen. Ein Beispiel hier wäre das Al-Ti System. Die so erzeugbare Wärmemenge sollte dadurch auch für Hartlote geeignet sein.

Die präsentierten Werte bilden die Grundlage für weiterführende Arbei-

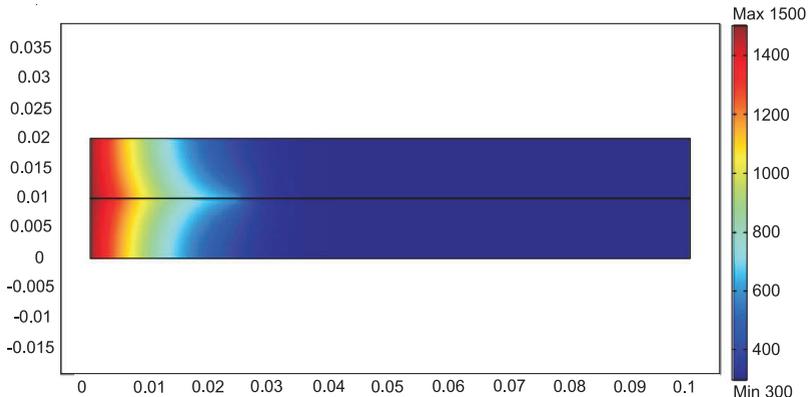


Abbildung 8.1: 2-dimensionale Verteilung der Temperatur in einer Ni-Al Doppelschicht nach [123]

ten im Bereich der Aufbau- und Verbindungstechnik. Ziel für kommende Aufgaben muss es sein, reaktive Schichten mittels Finite Elemente Methoden (FEMs) zu beschreiben und so ein breiteres Anwendungsfeld zu ermöglichen. Erste Ansätze dazu wurden bereits von Liu et al. [123] für die Reaktion in Ni-Al Schichten dargestellt. In Abbildung 8.1 ist ein erster Ansatz zur Beschreibung der Reaktion in einer Doppelschicht dargestellt. Hier wird allerdings nicht die Reaktion zwischen den Schichten simuliert sondern die Temperatur als Punktquelle zwischen zwei Schichten angenommen. Problematisch ist auch, dass die Umgebung bzw. das umgebende Material nur bedingt in der Simulation abgebildet werden. Weiterhin werden hier nur zwei Schichten simuliert, aber weder die Zahl der Schichten noch die Schichtdicke wurden hier variiert.

Die Diffusion in Al-Ni Doppelschichtsystemen wurde auf atomarer Ebene von Rizzi et al. [124] mittels molekulardynamischen Berechnungen si-

muliert. Hier wurden die Grundlagen des Durchmischens von Aluminium und Nickel ermittelt, ohne aber explizit auf die Phasenbildung einzugehen. Dennoch bilden auch diese Berechnungen die Grundlage für die Simulation eines gesamten Bondsystems.

Der Einfluss des umgebenden Materials wurde bereits ansatzweise von Wang et al. [125] für eine Cu/Cu Verbindung und dem Einsatz einer  $40\ \mu\text{m}$  Al-Ni Folie mit unterschiedlicher Zinnbeschichtung untersucht. Hier wurde aber die Energie ebenso wie bei Liu et al. [123] als Punktquelle vorgegeben und nicht durch die Reaktion der Schichten erzeugt. Das Temperaturfeld im Lot, wie sie von Wang et al. simuliert wurde, ist in Abbildung 8.2a dargestellt.

In Abbildung 8.2b ist der Wärmeeintrag einer Schicht als Punktwärmequel-

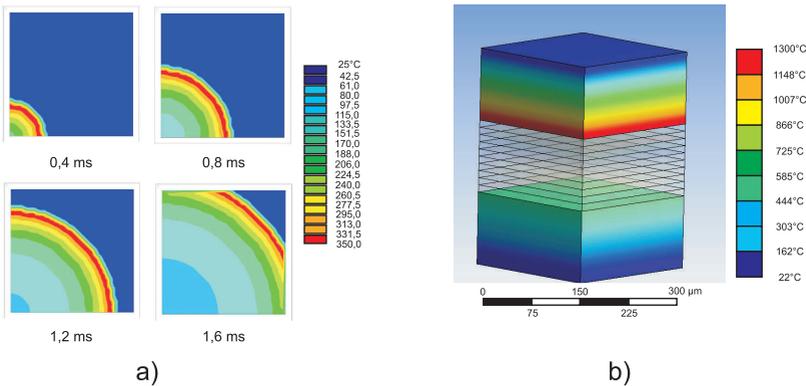


Abbildung 8.2: Simulation a) des Temperaturfeldes in  $10\ \mu\text{m}$  Zinn mit einem  $40\ \mu\text{m}$  Al-Ni Mehrlagenschichtsystem als Wärmequelle (nach [125]) zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion und b) des Temperatureintrags in ein Kupfer (unten) und LTCC (oben) aus einem Al-Ni Schichtsystem ohne Zinn

le in zwei angrenzende Materialien simuliert. Das obere Material ist LTCC und das untere Kupfer. Es ist zu sehen, dass Kupfer durch die gute Wärmeleitung die Temperatur eher ableitet und dadurch kühler ist, während die Keramik sich mehr aufheizt.

Zukünftige Modelle müssen sowohl die Reaktion als auch den Einfluss auf die umgebenden Materialien abbilden. Zudem sollte es möglich sein, zusätzlich zum System Ni-Al auch die anderen in früheren Kapiteln diskutierte Schichtsysteme Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu abzubilden und im Idealfall jedes beliebige reaktive Schichtsystem sowie die verschiedenen Zündmöglichkeiten zu berücksichtigen.

Zukünftige experimentelle Arbeiten sollten sich auch auf die Erweiterung der Anwendungsgebiete reaktiver Mehrlagenschichtsysteme konzentrieren. Sinnvoll wäre hier die bereits genannte Anpassung bzw. das Einstellen der Reaktionstemperatur, der Geschwindigkeit der Reaktionsfront sowie der Aktivierungsenergie. Denkbar wäre als Schwerpunkt die Verbindung von unangepassten oder stark unterschiedlichen Materialien, wie etwa Metall-Keramik oder Metall-Kunststoff.

Möglich wäre die Anwendung reaktiver Schichten auch als Einwegschalter oder magnetische Einwegschalter resultierend aus der Veränderung elektrischer oder magnetischer Eigenschaften während der Reaktion. Durch Strukturierung mittels Laser, wie etwa von Detemple et al. [126] gezeigt, eröffnet sich ein weiteres Anwendungsfeld als räumlich begrenzte Energiequelle.

# Literaturverzeichnis

- [1] NAIBONDENKO, Yu. S. ; ITIN, V. I. ; SAVITSKII, K. V.: Exothermic effects during sintering of a mixture of Nickel and Aluminum powders I. *Journal of Russian Physics* 11 (1968), Nr. 10, S. 19–26. – DOI 10.1007/BF00822461
- [2] NAIBONDENKO, Yu. S. ; ITIN, V. I. ; SAVITSKII, K. V.: Exothermic effects during sintering of a mixture of Nickel and Aluminum Powders II. *Journal of Russian Physics* 11 (1968), Nr. 10, S. 89–93. – DOI 10.1007/BF00822474
- [3] BARBEE JR., T. W. ; WEIHS, T. P.: Ignitable heterogeneous stratified structure for the propagation of an internal exothermic chemical reaction along an expanding wavefront and of methods of making same. *US Patent* (1996), Nr. 5538795, S. 1–12
- [4] WANG, J. ; BESNOIN, E. ; DUCKHAM, A. ; SPEY, S. J. ; REISS, M. E. ; KNIO, O. M. ; POWERS, M. ; WHITENER, M. ; WEIHS, T. P.: Room-temperature soldering with nanostructured foils. *Applied Physics Letters* 83 (2003), Nr. 19, 3987. – DOI 10.1063/1.1623943
- [5] DUCKHAM, A. ; SPEY, S. J. ; WANG, J. ; REISS, M. E. ; WEIHS, T. P. ; BESNOIN, E. ; KNIO, O. M.: Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium. *Journal of Applied Physics* 96 (2004), Nr. 4, S. 2336–2342. – DOI 10.1063/1.1769097
- [6] WILDEN, J. ; JAHN, S. ; FISCHER, G.: Technology for Joining at Low Temperatures by Combined Scale Effects and Exothermic Reactions. *Materials Science and Engineering* 1 (2008)
- [7] WILDEN, J. ; JAHN, S. ; FISCHER, G. ; DRESCHER, V.: Nanotechnology and Scale Effects - New Approaches in Modern Joining. In: ZHANG, Sam (Hrsg.): *The 4th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings (THINFILMS 2008) in Conjunction with the First International Conference on Nanomanufacturing (NANOMAN 2008)* Bd. 1, Thin Film Society, Juli 2008
- [8] MIEDEMA, A.R. ; BOOM, R. ; BOER, F.R. de: On the heat of formation of solid alloys. *Journal of the Less Common Metals* 41 (1975), July, Nr. 2, S. 283–298
- [9] MIEDEMA, A.R.: On the heat of formation of solid alloys. II. *Journal of the Less Common Metals* 46 (1976), April, Nr. 1, S. 67–83
- [10] BAKKER, H.: *Material Science Foundations*. Bd. 1: *Enthalpies in Alloys - Miedema's Semiempirical Model*. Trans Tech Publications, 1998. – 78 S. – ISBN 0–87849–783–8

- [11] WEIHS, T. P.: Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils. In: BARMAN, K. (Hrsg.) ; COFFEY, K. (Hrsg.): *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications - Structure, Processing and Properties*. Cambridge : Woodhead Publishing, 2014, S. 160–243
- [12] MAKOWIECKI, D. M. ; BIONTA, R. M.: Low temperature reactive bonding. *US Patent* (1995), January, Nr. 5381944
- [13] CLEVINGER, L. A. ; THOMPSON, C. V. ; TU, K. N.: Explosive silicidation in nickel/amorphous-silicon multilayer thin films. *Journal of Applied Physics* 67 (1990), Nr. 6, S. 2894. – DOI 10.1063/1.345429
- [14] BLOBAUM, K. J. ; REISS, M. E. ; PLITZKO, J. M. ; WEIHS, T. P.: Deposition and characterization of a self-propagating  $\text{CuO}_x/\text{Al}$  thermite reaction in a multilayer foil geometry. *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 5, S. 2915. – DOI 10.1063/1.1598296
- [15] FLORO, J. A.: Propagation of explosive crystallization in thin Rh-Si multilayer films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (1986), Mai, Nr. 3, S. 631–636. – DOI 10.1116/1.573848
- [16] VADCHENKO, S. G. ; PONOMAREV, V. I. ; SYCHEV, A. E.: Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Porous Ti-Si-Al-C Based Materials. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 42 (2006), Nr. 2, S. 170–176. – DOI 10.1007/s10573-006-0035-5
- [17] TRENKLE, J. C. ; KOERNER, L. J. ; TATE, M. W. ; WALKER, Noel ; GRUNER, S. M. ; WEIHS, T. P. ; HUFNAGEL, T. C.: Time-resolved x-ray microdiffraction studies of phase transformations during rapidly propagating reactions in Al/Ni and Zr/Ni multilayer foils. *Journal of Applied Physics* 107 (2010), 12. – DOI 10.1063/1.3428471
- [18] VOVK, V. ; SCHMITZ, G. ; KIRCHHEIM, R.: Nucleation of product phase in reactive diffusion of Al/Co. *Physical Review B* 69 (2004), März, Nr. 10, 1–9. – DOI 10.1103/PhysRevB.69.104102
- [19] JESKE, T. ; SEIBT, M. ; SCHMITZ, G.: Microstructural influence on the early stages of interreaction of Al/Ni-investigated by TAP and HREM. *Materials Science and Engineering A* 353 (2003), Juli, 105–111. – DOI 10.1016/S0921-5093(02)00675-5
- [20] DAS, S. K. ; HORBACH, J. ; KOZA, M. M. ; CHATOTH, S. M. ; MEYER, A.: Influence of chemical short-range order on atomic diffusion in Al-Ni melts. *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 011981. – DOI 10.1063/1.1845590
- [21] KIM, J. S. ; LA GRANGE, T. ; REED, B. W. ; TAHERI, M. L. ; ARMSTRONG, M. R. ; KING, W. E. ; BROWNING, N. D. ; CAMPBELL, G. H.: Imaging of transient

- structures using nanosecond in situ TEM. *Science* 321 (2008), September, Nr. 5895, 1472-5. – DOI 10.1126/science.1161517
- [22] KIM, J. S. ; LAGRANGE, T. ; REED, B. W. ; KNEPPER, R. ; WEIHS, T. P. ; BROWNING, N. D. ; CAMPBELL, G. H.: Direct characterization of phase transformations and morphologies in moving reaction zones in Al/Ni nanolaminates using dynamic transmission electron microscopy. *Acta Materialia* 59 (2011), Nr. 9, 3571 - 3580. – DOI DOI: 10.1016/j.actamat.2011.02.030
- [23] QIU, X ; WANG, J: Bonding silicon wafers with reactive multilayer foils. *Sensors and Actuators A: Physical* 141 (2008), Februar, Nr. 2, 476–481. – DOI 10.1016/j.sna.2007.10.039
- [24] DUCKHAM, A. ; BROWN, M. ; BESNOIN, E. ; VAN HEERDEN, D. ; KNIO, O. M. ; WEIHS, T. P.: Metallic bonding of ceramic armor using reactive multilayer foils. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2004, S. 597–603
- [25] DUCKHAM, A. ; LEVIN, J. ; WEIHS, T.P.: Soldering and Brazing Metals to Ceramics at Room Temperature Using a Novel Nanotechnology. In: *11th International Ceramics Congress - Advances in Science and Technology* Bd. 45, 2006. – ISSN 1662–0356, S. 1578–1587
- [26] RAIĆ, K. T. ; RUDOLF, R. ; TODOROVIĆ, A. ; ANŽEL, I.: Multilayered nano-foils for low-temperature metal-ceramic joining. *Scripta Metallurgica* 14 (2008), Nr. 2, S. 143–154
- [27] BOETTGE, B. ; BRAEUER, J. ; WIEMER, M. ; PETZOLD, M. ; BAGDAHN, J. ; GESSNER, T.: Fabrication and characterization of reactive nanoscale multilayer systems for low-temperature bonding in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 20 (2010), Juni, Nr. 6, S. 8. – DOI 10.1088/0960–1317/20/6/064018
- [28] BRÄUER, J. ; HOFMANN, L. ; BAUM, M. ; WIEMER, M. ; GESSNER, T.: Development and evaluation of nanoscale reactive structures for low- temperature bonding in Microsystems Technology. In: *Mikrosystemtechnik Kongress*. Berlin : VDE Verlag GmbH, 2009, S. 1–4
- [29] LIN, Y.-C. ; BRÄUER, J. ; HOFMANN, L. ; BAUM, M. ; FRÖMEL, J. ; WIEMER, M. ; ESASHI, M. ; GESSNER, Th.: Nanofabrication of reactive structure for low temperature bonding. In: *2009 IEEE 3rd International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering*, 2009, S. 313–317
- [30] NAIBONDENKO, Yu. S. ; FILATOV, V. M.: Laser ignition of a heterogeneous Nickel-Aluminum system. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 31 (1995), Nr. 6, S. 639–644

- [31] PICARD, Y. N. ; ADAMS, D. P. ; PALMER, J. A. ; YALISOVE, S. M.: Pulsed laser ignition of reactive multilayer films. *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 14, 144102. – DOI 10.1063/1.2191952
- [32] VAN HEERDEN, D. ; BESNOIN, E. ; SPEY, S. J. ; RUDE, T. R. ; BROWN, M. ; DEGER, D. ; HELAN, E. ; VALLIAPPAN, S. ; KNIO, Omar M. ; WEIHS, Timothy P.: Methods of Controlling Multilayer foil ignition. *US Patent* (2005), Nr. US-20050142495-A1
- [33] BRÄUER, J. ; BESSER, J. ; WIEMER, M. ; GESSNER, T.: A novel technique for MEMS packaging: Reactive bonding with integrated material systems. *Sensors and Actuators A* 188 (2012), S. 212–219. – DOI 10.1016/j.sna.2012.01.015
- [34] BAUM, M. ; BÄUER, J. ; GESSNER, T. ; HOFMANN, L. ; FRÖMEL, J. ; LETSCH, H. ; WIEMER, M.: Mikrostruktur, Verfahren zu deren Herstellung, Vorrichtung zum Bonden einer Mikrostruktur und Mikrosystem. *Deutsches Patent* (2011), Nr. D 10 2009 006 822 B4
- [35] MÜLLER, E ; BARTNITZEK, T ; BECHTOLD, F ; PAWLOWSKI, B ; ROTHE, P ; EHRT, R ; HEYMEL, A ; WEILAND, E ; SCHRÖTER, T ; SCHUNDAU, S ; KASCHLIK, K: Development and Processing of an Anodic Bondable LTCC Tape. In: *iMAPS - EMPC*, 2005, S. 6
- [36] RUSU, C. ; PERSSON, K. ; OTTOSSON, B. ; BILLGER, D.: LTCC interconnects in microsystems. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16 (2006), Juni, Nr. 6, 13–18. – DOI 10.1088/0960–1317/16/6/S03
- [37] FISCHER, M. ; BARTSCH DE TORRES, H. ; STUBENRAUCH, M. ; MÜLLER, J. ; HOFFMANN, M.: Bonding of LTCC and silicon substrates using adapted Black Silicon. In: *Conference on Wafer Bonding for MEMS Technologies and Wafer Level Integration*, 2007, S. 2
- [38] FISCHER, M. ; BARTSCH DE TORRES, H. ; PAWLOWSKI, B. ; GADE, R. ; BARTH, S. ; MACH, M. ; STUBENRAUCH, M. ; HOFFMANN, M. ; MÜLLER, J.: Silicon on Ceramics - A new integration concept for silicon devices on LTCC. *Journal Of Microelectronics And Electronic Packaging* 6 (2009), S. 1–5
- [39] MIEDEMA, A. R. ; BOER, F. R. ; BOOM, R.: Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys. *Calphad* 1 (1977), Nr. 4, S. 341–359
- [40] NIESSEN, A. K. ; BOER, F. R. ; BOOM, R. ; CHÂTEL, P.F. de ; MATTENS, W.C.M. ; MIEDEMA, A.R.: Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. *Calphad* 7 (1983), Nr. 1, S. 51–70
- [41] BOER, F.R. de ; BOOM, R. ; MATTENS, W.C.M. ; MIEDEMA, A.R. ; NIESSEN, A.K. ; BOER, F.R. de (Hrsg.) ; PETTIFOR, D.G. (Hrsg.): *Cohesion in Metals - Transition metal alloys*. North-Holland Physics Publishing, 1988. – ISBN 0–444–87098–9

- [42] ESHELBY, D.J. ; F. SEITZ (Hrsg.) ; TURNBULL, D. (Hrsg.): *Solid State Physics*. Bd. 3. New York : Academic Press, 1956
- [43] DYER, T. S. ; MUNIR, V. Z. A. und R. Z. A. und Ruth: The combustion synthesis of multilayer NiAl systems. *Scripta Metallurgica et Materialia* 30 (1994), Nr. 10, S. 1281–1286. – DOI 10.1016/0956-716X(94)90259-3
- [44] MANN, A. B. ; GAVENS, A. J. ; REISS, M. E. ; HEERDEN, D. V. ; BAO, G. ; WEIHS, T. P.: Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils. *Journal of Applied Physics* 82 (1997), August, Nr. 3, S. 1178–1188. – DOI 10.1063/1.365886
- [45] JAYARAMA, S. ; MANN, A. B. ; WEIHS, T. P. ; KNIO, O. M.: A numerical study of unsteady self-propagating reactions in multilayer foils. *Symposium (International) on Combustion* 27 (1998), Nr. 2, 2459–2467. – DOI 10.1016/S0082-0784(98)80098-2
- [46] JAYARAMAN, S. ; MANN, A. B. ; REISS, M. ; WEIHS, T. P. ; KNIO, O. M.: Numerical study of the effect of heat losses on self-propagating reactions in multilayer foils. *Combustion and Flame* 124 (2001), Januar, Nr. 1-2, 178–194. – DOI 10.1016/S0010-2180(00)00192-9
- [47] SALLOUM, M. ; KNIO, O. M.: Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: III. Ingredients for a general multidimensional formulation. *Combustion and Flame* 157 (2010), Juni, Nr. 6, 1154–1166. – DOI 10.1016/j.combustflame.2009.10.005
- [48] BESNOIN, E. ; CERUTTI, S. ; KNIO, O. M. ; WEIHS, T. P.: Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils. *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 9, S. 5474. – DOI 10.1063/1.1509840
- [49] KNEPPER, R. ; SNYDER, M. R. ; FRITZ, G. ; FISHER, K. ; KNIO, O. M. ; WEIHS, T. P.: Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers. *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 8, 083504. – DOI 10.1063/1.3087490
- [50] SALLOUM, M. ; KNIO, O. M.: Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: I. Basic formulation. *Combustion and Flame* 157 (2010), Februar, Nr. 2, 288–295. – DOI 10.1016/j.combustflame.2009.06.019
- [51] SALLOUM, M. ; KNIO, O. M.: Simulation of reactive nanolaminates using reduced models: II. Normal propagation. *Combustion and Flame* 157 (2010), März, Nr. 3, 436–445. – DOI 10.1016/j.combustflame.2009.08.010
- [52] ARMSTRONG, R. ; KOSZYKOWSKI, M. ; MUNIR, Z. A. (Hrsg.) ; HOLT, J. B. (Hrsg.): *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*. New York : Wiley-VCH, 1990. – ISBN 978-0-471-23588-0

- [53] GAVENS, A. J. ; VAN HEERDEN, D. ; MANN, A. B. ; REISS, M. E. ; WEIHS, T. P.: Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils. *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 3, S. 1255. – DOI 10.1063/1.372005
- [54] FICK, A.: Über Diffusion. *Annalen der Physik* 170 (1855), S. 59–86. – DOI 10.1002/andp.18551700105
- [55] FICK, A.: On liquid diffusion. *Philosophical Magazin Series 4* 10 (1855), S. 30–39. – DOI 10.1080/14786445508641925
- [56] HARDT, A. P. ; PHUNG, P. V.: Effect of heat loss on delay column performance. *Proceeding of the 5th International Pyrotechnics Seminars, The Denver Research Institute* 5 (1976)
- [57] DYER, T. S. ; MUNIR, Z. A.: The Synthesis of Nickel Aluminides by Multi-layer Self-Propagating Combustion. *Metallurgical and Materials Transactions B* 26 (1995), Nr. June, S. 603–610. – DOI 10.1007/BF02653881
- [58] MATANO, C.: On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals (The Nickel-Copper System). *Japanese Journal of Physics* 8 (1933), S. 109
- [59] ABBASCHIAN, R. (Hrsg.) ; ABBASCHIAN, L. (Hrsg.) ; REED-HILL, R. E. (Hrsg.): *Physical Metallurgy Principles*. Fourth Edition. Cengage Learning, 2009. – 769 S.
- [60] SMIGELSKAS, A. D. ; KIRKENDALE, E. O.: Zinc Diffusion in Alpha Brass. *Transaction of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (AIME)* 171 (1947), S. 130–142
- [61] DARKEN, L. S.: Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems. *Trans. Met. Soc. AIME* 175 (1948), S. 184
- [62] BOLTZMANN, L.: Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusionskoeffizienten. *Annalen der Physik* 289 (1894), Nr. 13, S. 959–964. – DOI 10.1002/andp.18942891315
- [63] HANSEN, M. ; ANDERKO, K.: *Constitution of binary alloys*. 2. New York, McGraw-Hill Book Company, 1958. – 1305 S.
- [64] PREDEL, B. (Hrsg.): *Phase Equilibria, Crystallographic, Thermodynamic Data of Binary Alloys*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991-1998 (Landolt-Börnstein, New Series IV/5)
- [65] OKAMOTO, H.: Al-Ti (Aluminum-Titanium). *Journal of Phase Equilibria* 14 (1993), Nr. 1, S. 120–121
- [66] International Centre for Diffraction Data: *JCPDS-ICDD: powder diffraction files. Bd Sets 1-50,70-88. PDF-2*. 2000

- [67] MASSALSKI, T. B.: The Al-Cu (Aluminum-Copper) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 1 (1980), Nr. 1, S. 27–33. – DOI 10.1007/BF02883281
- [68] ROMANUS, Henry: *Siliziumkarbidelektronik - technologische und werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen zur Metallisierung/Kontaktierung*, Technische Universität Ilmenau, Diss., 2003
- [69] WILKE, M. ; TEICHERT, G. ; GEMA, R. ; ASTRID, P. ; KIRCHHEIMER, R. ; ROMANUS, H. ; SCHAAF, P.: Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films. *Thin Solid Films* 520 (2011), S. 1660–1667. – DOI 10.1016/j.tsf.2011.07.058
- [70] GRIESELER, R. ; AU, I. S. ; KUPS, Th. ; SCHAAF, P.: Diffusion in thin bilayer films during rapid thermal annealing. *physica status solidi (a)* published online (2014). – DOI 10.1002/pssa.201431039
- [71] HIRANO, K. ; AGARWALA, R. P. ; COHEN, M.: Diffusion of iron, nickel and cobalt in aluminum. *Acta Metallurgica* 10 (1962), September, Nr. 9, 857–863. – DOI 10.1016/0001-6160(62)90100-1
- [72] ERDÉLYI, G. ; BEKE, D. L. ; KEDVES, F. J. ; GÖDÉNY: Determination of diffusion coefficients of Zn, Co and Ni in aluminium by a resistometric method. *Philosophical Magazin B* 38 (1978), Nr. 5, S. 445–462. – DOI 10.1080/13642817808246394
- [73] ČELKO, L. ; KLAKURKOVÁ, L. ; ŠVEJCAR, J.: Diffusion in Al-Ni and Al-NiCr Interfaces at Moderate Temperatures. *Defect and Diffusion Forum* 297-301 (2010), 771-777. – DOI 10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.771
- [74] SUSAN, D.F ; MARDER, A.R: Ni/Al composite coatings: diffusion analysis and coating lifetime estimation. *Acta Materialia* 49 (2001), April, Nr. 7, 1153–1163. – DOI 10.1016/S1359-6454(01)00022-2
- [75] HASAKA, M. ; MORIMURA, T. ; UCHIYAMA, Y. ; KONDO, S. ; WATANABE, T. ; HISATSUNE, K. ; FURUSE, T.: Diffusion of copper, aluminum and boron in nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia* 29 (1993), Oktober, Nr. 7, 959–962. – DOI 10.1016/0956-716X(93)90389-A
- [76] AKIMOVA, I. A. ; MIRONOV, V. M. ; POKOEV, A. V.: Aluminum Diffusion in Nickel. *Izv. V. U. Z. Tsvetn. Metall.* 5 (1985), S. 111
- [77] TARDY, J. ; TU, K. N.: Solute effect of Cu on interdiffusion in Al<sub>3</sub>Ti compound films. *Physical Review B* 32 (1985), Nr. 4, S. 2070–2081
- [78] LUO, J-G. ; ACOFF, V. L.: Interfacial Reactions of Titanium and Aluminum during Diffusion Welding. *The Welding Journal-Supplements* (2000), Nr. September, S. 239–243

- [79] KÖPPERS, M. ; CHR. HERZIG, M. F. ; MISHIN, Y.: Intrinsic Self-Diffusion and Substitutional Al Diffusion in alpha-Ti. *Acta Materialia* 45 (1997), Nr. 10, S. 4181–4191
- [80] OUCHI, K. ; IJIMA, Y. ; HIRANO, K.: Interdiffusion in Ti-Al system. In: KIMURA, H. (Hrsg.) ; IZUMI, O. (Hrsg.): *Titanium '80, Science and Technology*. TMS-AIME, 1980, S. 559–68
- [81] GOOLD, D.: Diffusion of Aluminum, Tin, Vanadium, Molybdenum, and Manganese in Titanium. *Journal Institute of Metals* 88 (1959-60), S. 444–448
- [82] LEE, S.-Y. ; TAGUCHI, O. ; IJIMA, Y.: Diffusion of Aluminum in  $\beta$ -Titanium. *Materials Transactions* 51 (2010), Nr. 10, 1809–1813. – DOI 10.2320/mater-trans.M2010225
- [83] CHAMBERS, S. A. ; HILL, D. M. ; XU, F. ; WEAVER, J. H.: Silicide formation at the Ti/Si(111) interface: Diffusion parameters and behavior at elevated temperatures. *Physical Review B* 35 (1987), Nr. 2, S. 634–640
- [84] HOLLOWAY, K. ; SINCLAIR, R.: Amorphous Ti-Si alloy formed by interdiffusion of amorphous Silicides and crystalline Ti multilayers. *Journal of Applied Physics* 61 (1987), Nr. February, S. 1359–1364
- [85] COCKERAM, B. V. ; RAPP, R. A.: The kinetics of multilayered titanium-silicide coatings grown by the pack cementation method. *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995), April, Nr. 4, S. 777–791. – DOI 10.1007/BF02649076
- [86] HOCINE, S. ; MATHIOT, D.: Diffusion and Solubility of Titanium in Silicon. *Materials Science Forum* 38-41 (1989), S. 725–728. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.38–41.725
- [87] HOCINE, S. ; MATHIOT, D.: Titanium diffusion in silicon. *Applied Physics Letters* 53 (1988), S. 1269–1271. – DOI 10.1063/1.100446
- [88] IJIMA, Y. ; LEE, S. Y. ; HIRANO, K.: Diffusion of silicon, germanium and tin in  $\beta$ -titanium. *Philosophical Magazin A* 68 (1993), Nr. 5, S. 901–914. – DOI 10.1080/01418619308219375
- [89] DOLGOPOLOV, N. A. ; RODIN, A. O. ; SIMANOV, A. V. ; GONTAR, I. G.: Diffusion of Copper along the Grain Boundaries in Aluminum. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 50 (2009), Nr. 2, S. 133–137. – DOI 10.3103/S1067821209020114
- [90] FUJIKAWA, S. ; HIRANO, K.: Impurity-Diffusion of Copper in Aluminum. *Defect and Diffusion Forum* 66-69 (1989), S. 447–452. – DOI 10.4028/www.scientific.net/DDF.66–69.447

- [91] ANAND, M. S. ; MURARKA, S. P. ; AGARWALA, R. P.: Diffusion of Copper in Nickel and Aluminum. *Journal of Applied Physics* 36 (1965), Nr. 12, S. 3860–3682. – DOI 10.1063/1.1713963
- [92] USHINO, S. ; FUJIKAWA, S. ; HIRANO, K.: Impurity diffusion of three radioactive isotopes of Cu in Al. *Journal of Japan Institute of Light Metals* 41 (1991), Nr. 7, 433–439. – DOI 10.2464/jilm.41.433
- [93] PETERSON, N. ; ROTHMAN, S.: Impurity Diffusion in Aluminum. *Physical Review B* 1 (1970), April, Nr. 8, 3264–3273. – DOI 10.1103/PhysRevB.1.3264
- [94] ALEXANDER, W. ; SLIFKIN, L.: Diffusion of Solutes in Aluminum and Dilute Aluminum Alloys. *Physical Review B* 1 (1970), April, Nr. 8, S. 3274–3282. – DOI 10.1103/PhysRevB.1.3274
- [95] PETERSON, N. L. ; ROTHMAN, S. J.: Isotope effect for diffusion of zinc and copper in aluminum. *Physical Review B* 17 (1978), Nr. 12, S. 4666–4673
- [96] HOFMANN, S.: From depth resolution to depth resolution function: Refinement of the concept for delta layers, single layers and multilayers. *Surface Interface Analysis* 834 (1999), S. 825–834
- [97] HOFMANN, S.: Ultimate Depth Resolution and Profile Reconstruction in Sputter Profiling with AES and SIMS. (2000), Februar, 23
- [98] WETZIG, K. ; BAUNACK, S. ; HOFFMANN, V. ; OSWALD, S. ; PRÄSSLER, F.: Quantitative depth profiling of thin layers. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 358 (1997), Mai, Nr. 1-2, 25–31. – DOI 10.1007/s002160050338
- [99] PRÄSSLER, F. ; HOFFMANN, V. ; SCHUMANN, J. ; WETZIG, K.: Quantitative depth profiling in glow discharge spectroscopies - A new deconvolution technique to separate effects of an uneven erosion crater shape. *Analytical and bioanalytical chemistry* 355 (1996), Juli, Nr. 7-8, 840–6. – DOI 10.1007/s0021663550840
- [100] ESCOBAR GALINDO, R. ; GAGO, R. ; DUDAY, D. ; PALACIO, C.: Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: a comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES. *Analytical and bioanalytical chemistry* 396 (2010), April, Nr. 8, S. 2725–40. – DOI 10.1007/s00216-009-3339-y
- [101] ESCOBAR GALINDO, R. ; FORNIÉS, E. ; ALBELLA, J. M.: Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy : Part 1. Crater shape and sputtering rate effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005), Nr. 10, S. 1108. – DOI 10.1039/b502771c
- [102] ESCOBAR GALINDO, R. ; FORNIÉS, E. ; ALBELLA, J. M.: Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge

- optical emission spectroscopy : Part 2. Evaluation of depth resolution function and application to thin multilayer coatings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005), Nr. 10, S. 1116. – DOI 10.1039/b502774h
- [103] THORNTON, John A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology* 11 (1974), Nr. 4, S. 666–670. – DOI 10.1116/1.1312732
- [104] CLAIR, A.D. L.: Grain boundary diffusion in metals. *Philosophical Magazine* 42 (1951), Nr. 328, S. 468–474. – DOI 10.1080/14786445108561177
- [105] FADENBERGER, K. ; GUNDUZ, I. E. ; TSOTSOS, Ch. ; KOKONOU, M. ; GRAVANI, S. ; BRANDSTETTER, S. ; BERGAMASCHI, A. ; SCHMITT, B. ; MAYRHOFFER, P. H. ; DOUMANIDIS, Ch. C. ; REBHOLZ, C.: In situ observation of rapid reactions in nanoscale Ni-Al multilayer foils using synchrotron radiation. *Applied Physics Letters* 97 (2010), S. 144101–1–3. – DOI 10.1063/1.3485673
- [106] GENNARI, S. ; MAGLIA, F. ; ANSELMI-TAMBURINI, U. ; SPINOLO, G.: SHS (Self-sustained high-temperature synthesis) of intermetallic compounds: effect of process parameters by computer simulation. *Intermetallics* 11 (2003), Nr. 11-12, S. 1355–1359. – DOI 10.1016/S0966-9795(03)00179-1
- [107] WU, H.-Z. ; ZHAO, S.-J.: Molecular Dynamics Study of the Response of Nanostructured Al/Ni Clad Particles System under Thermal Loading. *Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011), S. 13605–13610. – DOI 10.1021/jp2071666
- [108] OLIVERO, J.J. ; LONGBOTHUM, R.L.: Empirical fits to the Voigt line width: A brief review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17 (1977), S. 233–236
- [109] CEIPIDOR, U. B. ; BUCCI, R. ; MAGRÃ, A.D.: Using thermoanalytical data. Part 4. Processing of DTA/DSC curves to calculate reaction enthalpy and kinetic parameters. An application to calcium oxalate. *Thermochimica Acta* 199 (1992), S. 85–103. – DOI 10.1016/0040-6031(92)80253-S
- [110] MICHAELSEN, C. ; BARMAC, K. ; WEIHS, T. P.: Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry. *Journal of Physics D: Applied Physics* 30 (1997), Dezember, Nr. 23, 3167-3186
- [111] SPAEPEN, F. ; THOMPSON, C. V.: Calorimetric studies of reactions in thin films and multilayers. *Applied Surface Science* 38 (1989), September, Nr. 1-4, 1–12. – DOI 10.1016/0169-4332(89)90513-8
- [112] KISSINGER, H. E.: Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry* 29 (1957), Nr. 11, S. 1702–1706

- [113] MICHAELSEN, C. ; BARMAK, K.: Calorimetric determination of NiAl<sub>3</sub>-growth kinetics in sputter-deposited Ni/Al diffusion couples. *Journal of Alloys and Compounds* 257 (1997), Juli, Nr. 1-2, 211–214. – DOI 10.1016/S0925-8388(97)00014-5
- [114] BLOBAUM, K. J. ; WAGNER, A. J. ; PLITZKO, J. M. ; D., Van H. ; H., Fairbrother D. ; WEIHS, T.: Investigating the reaction path and growth kinetics in CuO<sub>x</sub>/Al multilayer foils. *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 5, S. 2923–2929. – DOI 10.1063/1.1598297
- [115] GALE, W.F. (Hrsg.) ; TOTEMEIER, T.C. (Hrsg.): *Smithells Metals Reference Book*. 8th Edition. Butterworth-Heinemann, 2003
- [116] GENNARI, S. ; MAGLIA, F. ; ANSELMITAMBURINI, U. ; SPINOLO, G.: Dynamic behavior in self-propagating high-temperature synthesis of intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds* 413 (2006), März, Nr. 1-2, S. 232–238. – DOI 10.1016/j.jallcom.2005.04.210
- [117] TRAMBUKIS, Joanne ; MUNIR, Zuhair A.: Effect of Particle Dispersion on the Mechanism of Combustion Synthesis of Titanium Silicide. *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Nr. 5, S. 1240–1245
- [118] GRIESELER, R. ; WELKER, T. ; MÜLLER, J. ; SCHAAF, P.: Bonding of low temperature co-fired ceramics to copper and to ceramic blocks by reactive aluminum/nickel multilayers. *Physica Status Solidi A* 209 (2012), Nr. 3, S. 515–518. – DOI 10.1002/pssa.201127470
- [119] WELKER, T. ; GRIESELER, R. ; MÜLLER, J. ; SCHAAF, P.: Bonding of ceramics using reactive NanoFoil®. *Proceeding of 4th Electronics System Integration Technology Conferences, ESTC 2012* (2012)
- [120] GRIESELER, R. ; HÄHNLEIN, B. ; STUBENRAUCH, M. ; KUPS, Th. ; WILKE, M. ; HOPFELD, M. ; PEZOLDT, J. ; SCHAAF, P.: Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar Cr<sub>2</sub>AlC MAX phase thin films. *Applied Surface Science* 292 (2014), Februar, 997–1001. – DOI 10.1016/j.apsusc.2013.12.099
- [121] GRIESELER, R. ; KUPS, Th. ; WILKE, M. ; HOPFELD, M. ; SCHAAF, P.: Formation of Ti<sub>2</sub>AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing. *Materials Letters* 82 (2012), September, 74–77. – DOI 10.1016/j.matlet.2012.05.055
- [122] HOPFELD, M. ; GRIESELER, R. ; KUPS, Th. ; WILKE, M. ; SCHAAF, P.: Thin Film Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by Rapid Thermal Processing of Magnetron-Sputtered Ti-C-Si Multilayer Systems. *Advanced Engineering Materials* 15 (2013), April, Nr. 4, 269–275. – DOI 10.1002/adem.201200180

- [123] LIU, R. R. ; QIU, Xiaotun ; WANG, Jiapin ; GUO, S. M.: Numerical simulation of reactive multilayer nanofoil heat transfer. *World Journal of Engineering* 6 (2009), S. 611–612
- [124] RIZZI, F. ; SALLOUM, M. ; MARZOUK, Y.M. ; XU, R.-G. ; FALK, M. L. ; WEIHS, T. P. ; FRITZ, G. ; KNIO, O. M.: Bayesian Inference of Atomic Diffusivity in a Binary Ni/Al System Based on Molecular Dynamics. *Multiscale Modelling and Simulation* 9 (2011), Nr. 1, S. 486–512. – DOI 10.1137/10080590X
- [125] WANG, B. ; ZHU, W. ; XIA, W. ; LIU, H. ; WU, F.: Simulation of Temperature Fields for Cu/Cu Joining Process by Self-propagating Reaction. In: *14th International Conference on Electronic Packaging Technology*, 2013, S. 443–447
- [126] DETEMPLE, E. ; LEIBENGUTH, P. ; GACHOT, C. ; MÜCKLICH, F.: Large-area patterned formation of intermetallic phases on Ti/Al multilayer systems by laser interference metallurgy. *Thin Solid Films* 519 (2010), Nr. 2, S. 736–741. – DOI 10.1016/j.tsf.2010.08.142

# Symbolverzeichnis

## *Wortabkürzung*

<b>bzw.</b>	beziehungsweise
<b>et al.</b>	und weitere
<b>hdp</b>	hexagonal dichteste Packung
<b>kfz</b>	kubisch flächenzentriert
<b>krz</b>	kubisch raumzentriert
<b>Mat.</b>	Material, Materialkombination
<b>Ref.</b>	Referenz, Literaturquelle
<b>vgl.</b>	vergleiche
<b>z.B.</b>	zum Beispiel

## *Anlagen, Messgeräte und Methoden*

<b>AFM</b>	Atomkraftmikroskop
<b>AVT</b>	Aufbau- und Verbindungstechnik
<b>DSC</b>	Differential Scanning Kalorimetrie
<b>DTA</b>	Differential Thermoanalyse
<b>EDX</b>	energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>FEM</b>	Finite Elemente Methode
<b>FIB</b>	Focused Ion Beam
<b>GDOES</b>	optische Glimmentladungsspektroskopie
<b>IR</b>	infrarot
<b>ISE</b>	Inverser Sputterätzer

---

<b>RBS</b>	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RTA</b>	engl. Rapid Thermal Annealing
<b>SAM</b>	engl. Scanning Acoustic Microscope
<b>STEM</b>	Scanning Transmissionselektronenmikroskop
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie

*Wichtigste chemische Elemente und Verbindungen*

<b>Ag</b>	Silber
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Aluminiumoxid
<b>Al</b>	Aluminium
<b>Au</b>	Gold
<b>B<sub>4</sub>C</b>	Borkarbid
<b>Cu</b>	Kupfer
<b>CuO<sub>x</sub></b>	Kupferoxid
<b>Ga</b>	Galium
<b>LTCC</b>	Low Temperature Co-fired Ceramic
<b>Ni</b>	Nickel
<b>Pd</b>	Paladium
<b>SAC</b>	Legierung zum Löten mit den Hauptbestandteilen Blei, Zinn, Zink, Silber und Kupfer
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	Siliziumnitrid

<b>Si</b>	Silizium
<b>SiC</b>	Siliziumkarbid
<b>Sn</b>	Zinn
<b>Ti</b>	Titan
<b>V</b>	Vanadium

### *Formelzeichen*

<b>A, E<sub>A</sub></b>	Aktivierungsenergie
<b>A</b>	Arrheniusfaktor
<b><math>\alpha</math></b>	mittlere Temperaturleitfähigkeit
<b><math>\beta</math></b>	Heizrate
<b><math>\beta_n</math></b>	Fouriereigenwert
<b>c<sub>p</sub></b>	mittlere Wärmekapazität
<b>C</b>	Konzentration
<b>c</b>	Stoffmenge
<b>D<sub>0</sub></b>	Diffusionskoeffizient
<b>d</b>	Dicke, Schichtdicke
<b>D</b>	Diffusionskoeffizient
<b><math>\delta</math></b>	Doppelschichtdicke
<b>G</b>	Schermodul
<b>H<sup>chem</sup></b>	chemische Enthalpie
<b>H<sup>elastisch</sup></b>	elastische Enthalpie
<b>H<sup>form</sup>, H<sub>f</sub></b>	Bildungsenthalpie

---

$H^{inter}$	Oberflächenenthalpie
$k_{d,0}$	pre-Faktor aus dem Kissinger-Plot
$k_b$	Boltzmann-Konstante
$k_n$	Fourierkoeffizient
$K$	Kompressionsmodul
$Le$	Lewis-Zahl
$n$	Elektronendichte
$\omega$	Durchmischung der Einzelschichten
$P_m$	thermische Leistung
$Q$	Wärmemenge, Aktivierungsenergie für die Diffusion
$R_a$	mittlere Rauheit
$R$	universelle Gaskonstante
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$V$	Volumen
$V_m$	molares Volumen
$v$	Geschwindigkeit
$Z$	Anzahl der Valenzelektronen

# Abbildungsverzeichnis

- 1.1 Schematische Darstellung einer selbsterhaltenden Reaktion in einer Multilagenfolie, Querschnittsdarstellung der Stoffdiffusion zwischen A und B Lagen und thermische Diffusion entlang der Folie nach [4] . . . . . 17
- 1.2 a) Schematische Darstellung des reaktiven Verbindens von Au-beschichteten Scherspannungsproben. Die Proben wurden mittels Al/NiV Reaktivfolien, AuSn Löt pads und unter einem Druck von 100 MPa hergestellt [4] (Das verwendete Vanadium dient vermutlich zur Stabilisierung der Schicht)  
b) REM Aufnahme von zwei Siliziumwafern, welche mittels zweier freistehender Stücke von AuSn-Lot und einer Ni/Al Reaktivfolie gebondet wurden (aus [4]) . . . . . 18
- 1.3 a) Scanning Acoustic Micrograph einer 10 cm x 10 cm Kachel aus SiC auf Ti-6-4 gebondet. Das Bild zeigt einen sehr geringen Prozentsatz an Hohlräumen, die durch weiße Gebiete angezeigt werden. Die dunklen Bereiche sind Risse in der Reaktivfolie, die mit Lot aufgefüllt sind (aus [25]).  
b) Querschnitt einer Verbindung von Silizium und Kupfer, die mittels Reaktivfolien hergestellt wurden [25]. Es wurde Indium-Lot genutzt. . . . . 21
- 1.4 Schematische Darstellung der Anwendung reaktiver Mehrschichtsysteme zum Bonden zweier Komponenten der Aufbau- und Verbindungstechnik mittels dünner mäanderförmiger Stege (Breite: 10 bis 300 nm) aus reaktiven Schichten (nach [33]) . . . . . 22
- 2.1 Zweidimensionales Schema eines Atoms A in einem Überschuss an B. Der Kontakt zwischen A und B ist dargestellt als Grenzfläche einer Wigner-Seitz Zelle. (a): Atome gleicher Größe; (b) A Atom ist kleiner als B Atom (aus [10]) . . . 26

2.2	$ \Delta\varphi $ über $ \Delta n_{\text{ws}}^{1/3} $ für binäre Legierungen zweier Übergangsmetalle. Vollkreise: Im binären System existieren eine oder mehrere Verbindungen; Kreuze: Es existiert keine intermetallische Verbindung oder die Löslichkeit ist kleiner als 10 at%. Die durchgezogene Linie trennt beide Bereiche (aus [10]) . . . . .	27
2.3	Strukturabhängige Enthalpien von Übergangsmetallen als Funktion der Anzahl der Valenzelektronen (Z) [41] . . . . .	29
2.4	zweidimensionale schematische Ansicht eines unreaktierten Mehrschichtsystems für zwei Materialien A und B und einer Doppelschichtdicke von $\delta$ . . . . .	32
2.5	Mögliche Verläufe der Konzentration im Mischungsbereich zwischen den Einzelschichten nach [44] schematisch (oben) und als Diagramm (unten) dargestellt bei der am Punkt $C_0 = 0$ die Durchmischung 50 at% A und 50 at% B ist für: a) einen stufenförmiger Verlauf, b) ein linearer Verlauf und c) ein exponentieller Verlauf. $C_0(x)$ ist dabei die ortsabhängige Konzentration in $x$ Richtung, $w$ ist die halbe Breite der Durchmischungszone . . . . .	34
2.6	Theoretische Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Doppelschichtdicke für a) 1 nm Durchmischung und b) 0,3 nm Durchmischung der Schichten bei verschiedenen Durchmischungsprofilen nach [44] (die Geschwindigkeitssachsen sind in der Literaturstelle unterschiedlich skaliert) . . . . .	35
2.7	Schema zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Boltzmann-Matano-Methode. a) Darstellung der Lage der Matano-Ebene bei der Tiefe, in der Fläche 1 und 2 gleich groß sind. b) die graphische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei einer bestimmten Konzentration $C$ . . . . .	38
2.8	Gleichgewichtsphasendiagramm für Aluminium-Nickel Bulkmaterialien (nach [63, 64]). . . . .	41
2.9	Gleichgewichtsphasendiagramm für Aluminium-Titan Bulkmaterialien (nach [65]). . . . .	42
2.10	Gleichgewichtsphasendiagramm für Titan-Silizium Bulkmaterialien (nach [64]). . . . .	43
2.11	Gleichgewichtsphasendiagramm für Aluminium-Kupfer Bulkmaterialien (nach [67]). . . . .	44

3.1	Prinzipskizze der Metallisierungskammer des Sputtercluster <i>CS 400 ES</i> von <i>VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH</i> <sup>®</sup>	47
3.2	Prinzipskizze der Sputteranlage LA 440 S <i>VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH</i> <sup>®</sup> (aus [68]) . . . . .	48
3.3	Schematischer Aufbau der für das schnelle Heizen genutzten RTA Anlage. . . . .	49
3.4	Schematische Darstellung des genutzten Substrates sowie eines getemperten und durchmischten Zweischichtsystems (aus [70]). . . . .	50
3.5	Prinzipskizze der Differential Thermoanalyse von Netzsch <sup>®</sup>	51
4.1	Ausgewählte Temperaturregime zur Herstellung unterschiedlicher Diffusionsprofile. Die gestrichelten Abkühlkurven entsprechen den bis zu einer Zeit von 2000 s gefit-teten Temperaturverläufen. . . . .	56
4.2	Konzentrationsprofil Al-Ni-Doppelschicht, 1 $\mu\text{m}$ Einzel-schichtdicke, bei verschiedenen mittleren Temperaturen. . .	57
4.3	Konzentrationsprofil Al-Ti-Doppelschicht, 1 $\mu\text{m}$ Einzel-schichtdicke, bei verschiedenen mittleren Temperaturen . .	57
4.4	Konzentrationsprofil Ti-Si-Doppelschicht, 1 $\mu\text{m}$ Einzel-schichtdicke, bei verschiedenen mittleren Temperaturen . .	58
4.5	Konzentrationsprofil Al-Cu-Doppelschicht, 1 $\mu\text{m}$ Einzel-schichtdicke, bei verschiedenen mittleren Temperaturen . .	58
4.6	Herleitung des Diffusionskoeffizienten von Al in Ni in Ab-hängigkeit vom Konzentrationsprofil a) im Abstand $x$ von der Matano-Ebene, welche die Fläche, die durch die Ab-standsachse und den Konzentrationsverlauf in zwei gleich große Flächen unterteilt. Um Gleichung (2.25) zu vervoll-ständigen, wurde das Konzentrationsprofil nach dem Ab-stand zur Matano-Ebene abgeleitet ( $dC/dx$ ), b). Die Fläche zwischen Konzentrationsverlauf und Matanoebene (c, blau) wurde durch Integration von $C_0$ nach $C$ ermittelt (d). . . .	61
4.7	Verlauf des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizien-ten einer bei einer Zieltemperatur von 598 K für 500 s ge-temperten Ni-Al Probe . . . . .	61

4.8	Arrhenius-Plot von $\ln(D_c)$ über $1/T$ für das Materialsystem Ni-Al bei mittleren Temperaturen von 474 - 560 K mit a) aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von 5 bis 95 at% und b) der Diffusionskoeffizient bei 50 at% beide mittels Boltzmann-Matano-Methode bestimmt. . . . .	62
4.9	Arrhenius-Plot von $\ln(D_c)$ über $1/T$ für das Materialsystem Ti-Al bei mittleren Temperaturen von 526 - 595 K mit a) aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von 5 bis 95 at% und b) der Diffusionskoeffizient bei 50 at% beide mittels Boltzmann-Matano-Methode bestimmt. . . . .	62
4.10	Arrhenius-Plot von $\ln(D_c)$ über $1/T$ für das Materialsystem Ti-Si bei mittleren Temperaturen von 515 - 615 K mit a) aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von 5 bis 95 at% und b) der Diffusionskoeffizient bei 50 at% beide mittels Boltzmann-Matano-Methode bestimmt. . . . .	63
4.11	Arrhenius-Plot von $\ln(D_c)$ über $1/T$ für das Materialsystem Cu-Al bei mittleren Temperaturen von 390 - 480 K mit a) aus dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten von 5 bis 95 at% und b) der Diffusionskoeffizient bei 50 at% beide mittels Boltzmann-Matano-Methode bestimmt. . . . .	63
4.12	Arrhenius-Plot der Diffusionskoeffizienten bestimmt mittels Boltzmann-Matano-Methode und durch Fitten der Fehlerfunktion nach Gleichung (4.2) für a) Al-Ni, b) Al-Ti, c) Ti-Si und d) Al-Cu . . . . .	65
4.13	Arrhenius-Plot der in dieser Arbeit berechneten Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu verschiedenen Literaturwerten der Materialsysteme a) Al-Ni, b) Al-Ti, c) Ti-Si und d) Al-Cu . . . . .	68
4.14	Al-Ni Gleichgewichtsphasendiagramm im Temperaturbereich von 800 bis 1500 K und im Konzentrationsbereich von 0 bis 40 at% Nickel (nach [63, 64]) . . . . .	69
4.15	TEM Aufnahme des Doppelschichtsystems Al-Ti a) vor und b) nach dem Tempern bei einer maximal Temperatur von 754 K (mittlere Temperatur: 552 K). Die gekreuzten Strukturen am unteren Bildrand sind Präparationsartefakte. Die Einblendung zeigt eine Vergrößerung des Übergangsbereichs zwischen Al und Ti. . . . .	70

4.16	Modell des Schichtwachstums und der Schichtstruktur in Abhängigkeit von Druck und Substrattemperatur aus [103]	71
4.17	REM-EDX Aufnahmen des a) ungetemperten und b) des bei einer Maximaltemperatur von 754 K (mittlere Temperatur: 552 K) getemperten Doppelschichtsystems Aluminium (gelb) und Ti (blau).	72
4.18	Al-Ni System: a) Phasenbildung in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur im Temperaturbereich von 583 bis 781 K b) Arrhenius-Plot in Abhängigkeit von der Phasenbildung	74
4.19	Phasenbildung in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur für die Materialsysteme a) Al-Ti und b) Al-Cu	75
4.20	Verschiebung der Phasenpeaks im Ti-Si System in Abhängigkeit von der Maximaltemperatur	76
5.1	Ergebnis des ersten Peaks der DTA Messung eines 10 $\mu\text{m}$ dicken Multilayerstapel aus Nickel und Aluminium (Einzelschichtdicke je 25 nm) mit Heizraten von 10, 20 und 30 $\text{K}/\text{min}$ : a) wie gemessen, b) nach dem Peakfitting und c) mit dem Ergebnis der Peakseparation am Beispiel der Kurve gemessen mit einer Heizrate von 10 $\text{K}/\text{min}$	78
5.2	DTA Messkurven der Systeme a) Al-Ni, b) Al-Ti, c) Ti-Si und d) Al-Cu. Der Untergrund wurde mittels eines Polynoms 5. Ordnung abgezogen und die Kurven zur besseren Sichtbarkeit in y-Richtung verschoben. Der Startwert der Kurven ist bei $y=0$ .	80
5.3	Röntgendiffraktogramme der in der DTA untersuchten reaktiven Mehrschichtsysteme vor und nach der Untersuchung der Systeme a) Al-Ni, b) Al-Ti, c) Ti-Si und d) Al-Cu	84
5.4	Asymptotischer Fit der Energie über der Schichtdicke für die Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu	85

5.5	Kissinger Plots aus den Temperaturen verschiedener Peaks (dargestellt durch unterschiedliche Symbole) der Reaktionen reaktiver Mehrschichtsysteme während der DTA Messung bei Heizraten von 10, 20 und 30 K/min und untersuchten Gesamtschichtdicken von 1 (blau), 2 (grün) und 10 $\mu\text{m}$ (rot) für a) Al-Ni, b) Al-Ti und d) Al-Cu sowie 1, 2 und 5 $\mu\text{m}$ für c) Ti-Si . . . . .	86
6.1	Sequenzielle Aufnahmen der fortschreitenden Reaktionsfront einer Al-Ni Multilagenfolie mit einer Einzelschichtdicke von 25 nm und einer Gesamtschichtdicke von 1 $\mu\text{m}$ . Zeit und Weg als Maßstabsbalken sind im Bild angegeben. .	89
6.2	Sequenzielle Aufnahmen der fortschreitenden Reaktionsfront einer Ti-Si Multilagenfolie mit einer Einzelschichtdicke von 25 nm und einer Gesamtschichtdicke von 1 $\mu\text{m}$ . Zeit und Weg als Maßstabsbalken sind im Bild angegeben. . . . .	89
6.3	Sequenzielle Aufnahmen der fortschreitenden Reaktionsfront einer Al-Cu Multilagenfolie mit einer Einzelschichtdicke von 25 nm und einer Gesamtschichtdicke von 1 $\mu\text{m}$ . Zeit und Weg als Maßstabsbalken sind im Bild angegeben. .	90
6.4	Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront aus den Einzelbildern der Highspeed Aufnahmen und anschließendem linearen Fit . . . . .	91
6.5	Verlauf der Temperaturmessungen von reaktiven Mehrschichtsystemen aus den Systemen a) Al-Ni, b) Ti-Si und c) Al-Cu . . . . .	92
7.1	Atomkraftmikroskopische Abbildungen von a) poliertem Kupfer mit einem 2 $\mu\text{m}$ dicken Al-Ni Mehrlagenschichtsystem ( $R_a = 6 \text{ nm}$ ), b) LTCC mit einem Al-Ni Mehrlagenschichtsystem mit einer Dicke von 2 $\mu\text{m}$ ( $R_a = 292 \text{ nm}$ ) und c) LTCC mit einer silberbasierten Lötpaste ( $d = 20 \mu\text{m}$ ) und darüber abgeschieden ein reaktives 2 $\mu\text{m}$ dickes Ni-Al Mehrlagenschichtsystem ( $R_a = 144 \text{ nm}$ ) . . . . .	94
7.2	Schematische Darstellung des Zugversuchs zur Bestimmung der Haftfestigkeit gebondeter LTCC-Bauteile, die Zugrichtung ist durch die Pfeile dargestellt . . . . .	95

7.3	Metallografischer Querschnitt (a) des Löt-systems mit LTCC (DuPont DP951) mit lötfähigem Silber und einer mit $2\ \mu\text{m}$ Zinn beschichteten Nanofoil® und (b) die EDX-Analyse orthogonal zum Schichtverlauf . . . . .	97
7.4	Computertomographische Aufnahme von a) einer Lötstelle mit der Energie aus einer einfachen Nanofolie und b) einer bezinnten ( $2\ \mu\text{m}$ ) Nanofolie . . . . .	98
7.5	(a) Thermografische Aufnahme des thermischen Testchips PST1-02/5PU mit der Infrarotkamera A40M und (b) leistungsabhängige Temperatur für verschiedene Bondsysteme (silberbasierte Metallisierung, Gold-Zinn-Lot, Nanofoil®) . . . . .	98
8.1	2-dimensionale Verteilung der Temperatur in einer Ni-Al Doppelschicht nach [123] . . . . .	103
8.2	Simulation a) des Temperaturfeldes in $10\ \mu\text{m}$ Zinn mit einem $40\ \mu\text{m}$ Al-Ni Mehrlagenschichtsystem als Wärmequelle (nach [125]) zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion und b) des Temperatureintrags in ein Kupfer (unten) und LTCC (oben) aus einem Al-Ni Schichtsystem ohne Zinn . . . . .	104
A.1	Programmablaufplan Ti-Si Multilayersputtern im Sputtercluster CS 400 ES . . . . .	139
A.2	Temperaturregime zur Herstellung unterschiedlicher Diffusionsprofile. Die gestrichelten Abkühlkurven sind bis zu einer Zeit von 2000 s gefitteten Temperaturverläufe. . . . .	140

# Tabellenverzeichnis

1.1	Berechnete Bildungsenthalpien ( $\Delta H^{\text{form}}$ ) verschiedener Phasen mit unterschiedlichen Stoffpaarungen nach Miedema [10] . . . . .	19
1.2	Zusammenfassung der Festigkeit von Keramiken verbunden mit verschiedenen Metallen unter Verwendung reaktiver Mehrschichtfolien als lokalisierte Wärmequelle zum Schmelzen des Lots aus [25] . . . . .	20
2.1	Werte für $\Delta H^{\text{Struktur}}(\text{A in B})$ in kJ/mol [10] . . . . .	30
2.2	Phasen des Aluminium-Nickel-Zweistoffsystems und Kristallparameter aus [64]. . . . .	40
2.3	Phasen des Aluminium-Titan-Zweistoffsystems und deren Kristallparameter aus [65], die Kristalldaten sind aus [66]. . . . .	42
2.4	Phasen des Titan-Silizium-Zweistoffsystems und Kristallparameter aus [64]. . . . .	43
2.5	Phasen des Aluminium-Kupfer-Zweistoffsystems und Kristallparameter aus [67]. . . . .	45
3.1	Sputterparameter zur Herstellung der einzelnen Schichten in den entsprechenden Anlagen jeweils bei Raumtemperatur. . . . .	48
3.2	Aufnahmebedingungen für die Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen und der Reaktionstemperatur mittels Pyrometer . . . . .	52
4.1	Diffusionskoeffizienten der gewählten Materialkombinationen . . . . .	54
4.2	Verschiedene Temperaturen aus dem RTA Temperprozess . . . . .	59
4.3	Berechnete Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien bei den entsprechenden mittleren Temperaturen der gewählten Materialkombinationen Ni-Al, Ti-Si, Ti-Al, Al-Cu aus den jeweiligen Arrhenius-Plots . . . . .	66

4.4	Diffusionskonstante $D_0$ und Aktivierungsenergie $Q$ für jedes in der Literatur betrachtete Experiment sowie der Vergleich zu den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnis für die Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu. . . . .	67
4.5	Diffusionskonstante und Aktivierungsenergie in verschiedenen Temperaturbereichen (Maximaltemperatur) unter Berücksichtigung der Phasenbildung in einem Zweischichtsystem mit einer Einzelschichtdicke je $1\mu\text{m}$ . . . . .	73
5.1	Durchmischung der Einzelschichten nach Gleichung (5.4) bei mittleren Temperaturen nach Gleichung (4.1) bei der Peaktemperatur des ersten Reaktionspeaks für unterschiedliche Heizraten der Mehrlagenschichtsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu . . . . .	81
5.2	Gemessene Bildungsenthalpien ( $\Delta H_f$ ) im Vergleich zu den theoretisch berechneten Werten (ohne und mit Durchmischung aus Tabelle 5.1) für die einzelnen Peaks bei unterschiedlichen Gesamtschichtdicken der Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu . . . . .	83
5.3	Gesamte freiwerdende Enthalpie $\Delta H_{f_{\text{gesamt}}}$ sowie die Aktivierungsenergie für verschiedene Zündmechanismen (thermisch, elektrisch und mittels Laser) für verschiedene Gesamtschichtdicken der Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu . . . . .	87
6.1	Genutzte Parameter zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktionsfront nach Gleichung (6.1) . . . . .	88
6.2	Zusammenfassung der Geschwindigkeiten der Reaktionsfront und der Maximaltemperaturen während der Reaktion der Materialsysteme Al-Ni, Ti-Si und Al-Cu im Vergleich zur Literatur . . . . .	91
7.1	Rauheiten aus den AFM-Messungen der verwendeten Substrate vor und nach der Abscheidung der verwendeten Mehrschichtsystemen (Al-Ni) mit einer Gesamtschichtdicke von $2\mu\text{m}$ . . . . .	93

---

7.2	Ergebnisse der Zugversuche von zwei gebondeten keramischen oder metallischen Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen, verbunden durch kommerzielle Nanofoils <sup>®</sup> oder direkt gesputterte reaktive Al-Ni Mehrschichtsysteme . . . . .	96
8.1	Zusammenfassung aller bestimmten Materialkenngrößen für die Materialsysteme Al-Ni, Al-Ti, Ti-Si und Al-Cu mit einer Einzelschichtdicke von je 25 nm und Gesamtschichtdicken von 1, 2 und 10 $\mu\text{m}$ bzw. bis 5 $\mu\text{m}$ für das Ti-Si System	102
A.1	Bildungsenthalpien ( $\Delta H^{\text{form}}$ ) verschiedener Stoffpaarungen sowie die adiabatische Temperatur und der Aggregatzustand der Reaktionsprodukte bei der adiabatischen Temperatur [11] . . . . .	138

# Eigene Veröffentlichungen

## Wissenschaftliche Zeitschriften und ähnliches

- 2009

1. R. Grieseler: *Untersuchung zur Phasenausbildung von Metallsiliziden durch PVD und Temperprozesse besonders das Platin-Silizium-System*; Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau

- 2010

1. R. Grieseler; H. Romanus; P. Schaaf; E. Remdt; L. Spieß: *Untersuchung zur Phasenausbildung von Platinsiliziden mittels PVD und unterschiedlicher Temperprozesse*; Thüringer Werkstofftag 2010. - Ilmenau : Univ.-Verl. Ilmenau. - 2010, S. 149-154
2. I. Kosci; I. Hotovy; M. Kompitsas; R. Grieseler; M. Wilke; V. Rehacek; M. Predanocy; T. Kups; L. Spiess: *The compound oxides based on TiO<sub>2</sub> and NiO thin films for low temperature gas detection*; 8th International Conference on Advanced Semiconductor Devices & Microsystems (ASDAM), 2010. - Piscataway, NJ : IEEE. - 2010, S. 337-340
3. H. Bartsch; R. Grieseler; J. Müller; St. Barth; B. Pawlowski: *Properties of high-k materials embedded in low temperature cofired ceramics*; 3rd Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC), 2010. - Piscataway, NJ : IEEE. - 2010, insges. 5 S.

- 2011

1. P. Schaaf; L. Spieß; T. Kups; H. Romanus; R. Grieseler; M. Hopfeld; M. Wilke; Th. Stauden; D. Lorenz; A. Fischer: *Schichten über Schichten : innovative Beschichtungen für komplexe Anwendungen*; Vakuum in Forschung und Praxis. - Weinheim : Wiley-VCH. - Bd. 23., 2011, 3, S. 24-32
2. I. Kosci; I. Hotovy; R. Grieseler; V. Rehacek; M. Wilke; L. Spiess: *Thin compound oxide films based on NiO and TiO<sub>2</sub> for gas detec-*

tion; Proceedings of the 17th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter, APCOM 2011, June 22 - 24, 2011, Spa Novy Smokovec, High Tatras, Slovak Republic. - Zilina : Univ.. - 2011, S. 268-271

3. L. Spiess; R. Grieseler; M. Wilke; G. Teichert; P. Schaaf: *Bestimmung von Werkstoffkenngrößen mittels der instrumentierten Eindringhärteprüfung*; DGZfP-Jahrestagung 2011 Zerstörungsfreie Materialprüfung. - Berlin : DGZfP. - 2011, insges. 5 S.

• 2012

1. R. Grieseler; T. Welker; J. Müller; P. Schaaf: *Bonding of low temperature co-fired ceramics to copper and to ceramic blocks by reactive aluminium/nickel multilayers*; physica status solidi (a); Volume 209, Issue 3, 2012, S. 512-518
2. R. Grieseler; J. Klaus; M. Stubenrauch; K. Tonisch; S. Michael; J. Pezoldt; P. Schaaf: *Residual stress measurements and mechanical properties of AlN thin films as ultra-sensitive materials for nano-electromechanical systems*; Philosophical Magazine; Volume 92; Issue 25-27; 2012; S. 3392-3401
3. R. Grieseler; Th. Kups; M. Wilke; M. Hopfeld; P. Schaaf: *Formation of Ti<sub>2</sub>AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing*; Materials Letters; Volume 82; 2012; S. 74-77
4. J. Pezoldt; R. Grieseler; T. Schupp; D.J. As; P. Schaaf: *Mechanical Properties of cubic SiC, GaN and AlN thin Films*; Proc. ICSCRM-2011, Cleveland (USA) in Materials Science Forum Vols. 717-720, 2012, S. 513-516
5. M. Marton; M. Kotlár; P. Michniak; M. Wilke; R. Grieseler; M. Hopfeld; P. Schaaf; M. Veselý: *Incorporation of copper nanoparticles into DLC films during growth by DC PE-CVD method*; Materials for energy and power engineering. - Ilmenau : Univ.-Verl. Ilmenau, 2012, S. 85-89
6. M. Hopfeld; R. Grieseler; Th. Kups; M. Wilke; P. Schaaf: *Thin Film Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by Rapid Thermal Processing of Magnetron-Sputtered Ti-C-Si Multilayer Systems*; Advanced Engineering Materials, 2012

7. T. Welker; R. Grieseler; J. Müller; P. Schaaf *Bonding of ceramics using reactive NanoFoil®*; Proceeding of 4th Electronics System Integration Technology Conferences, ESTC 2012, September 17 -20, Amsterdam, Netherlands.- 2012
  8. H. Wulfmeier; D. Albrecht; S. Ivanov; J. Fischer; R. Grieseler; P. Schaaf; S. Ulrich; A. Bund; H. Fritze: *Thin Film Calorimetry - Device Development and Application to Lithium Ion Battery Materials*; 2012 MRS Fall Meeting Proceedings, November 25 - 30, Boston, USA.- 2012
- 2013
1. R. Grieseler; M. Stubenrauch; S. Michael; J. Klaus; K. Tonisch; J. Pezoldt; P. Schaaf: *Ermittlung mechanischer Eigenschaften neuer Materialien mittels freistehender Balkenstrukturen*. Thüringer Werkstofftag 2013 / Thüringer Werkstofftag ; 11 (Ilmenau) : 2013.03.21. - Ilmenau : Univ.-Verl. Ilmenau, (2013), ISBN 978-3-86360-080-8, S. 209-210
  2. M. Wang; D. Wang; M. Hopfeld; R. Grieseler; D. Rossberg; P. Schaaf: *Nanoindentation of nano-Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayers with Vickers and Brinell indenters*; Journal of the European Ceramic Society; Volume 33, Issue 12, 2013 S. 2355-2358
  3. I. Kosci; I. Hotovy; V. Rehacek; R. Grieseler; M. Predanoc; M. Wilke; L. Spieß: *Sputtered TiO<sub>2</sub> thin films with NiO additives for hydrogen detection.*; Applied surface science. - Amsterdam : Elsevier (2013), S. 110-115
  4. J. A. Guerra; F. Benz; L. Montañez; R. Grieseler; P. Schaaf; F. de Zela; A. Winnacker; H.P. Strunk; R. Weingärtner: *Concentration Quenching of Tb<sup>3+</sup> Doped SiC:H and AlN Thin Films in Photoluminescence and Cathodoluminescence Measurements*; Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Volume 1571, 2013
  5. B. Halbedel; R. Grieseler; F. de Zela: *Lokal studieren - global lernen : Integriertes Internationales Masterstudium "Werkstoffwissenschaft/Ingeniería y Ciencias de los Materiales" der TU Ilmenau und PUCP Lima*; Thüringer Werkstofftag 2013 / Thüringer Werkstofftag ; 11 (Ilmenau) : 2013.03.21. - Ilmenau : Univ.-Verl. Ilmenau (2013), ISBN 978-3-86360-080-8, S. 17-24

6. J. Pezoldt; B. Hähnlein; M. Stubenrauch; K. Tonisch; R. Grieseler; L. Vanco; P. Schaaf *Verspannungsanalyse mit Raman-Spektroskopie an MEMS aus Gruppe III-Nitriden.*; Thüringer Werkstofftag 2013 / Thüringer Werkstofftag ; 11 (Ilmenau) : 2013.03.21. - Ilmenau : Univ.-Verl. Ilmenau (2013), ISBN 978-3-86360-080-8, S. 101-106
  7. M. Hopfeld; R. Grieseler; M. Wilke; Th. Kups; P. Schaaf *Schnelle thermische Prozesse in der Synthese von nanolaminaren  $M_{n+1}AX_n$ -Phasen.*; Thüringer Werkstofftag 2013 / Thüringer Werkstofftag ; 11 (Ilmenau) : 2013.03.21. - Ilmenau : Univ.-Verl. Ilmenau, (2013), ISBN 978-3-86360-080-8, S. 217-218
- 2014
1. R. Grieseler; B. Hähnlein; M. Stubenrauch; Th. Kups; M. Wilke; M. Hopfeld; J. Pezoldt; P. Schaaf: *Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar  $Cr_2AlC$  MAX phase thin films*; Applied Surface Science; Volume 292; 2014; S. 997-1001
  2. R. Grieseler; I. S. Au; Th. Kups; P. Schaaf: *Diffusion in thin Bi-Layer Films during Rapid Thermal Annealing*; physica status solidi (a); 2014
  3. M.K. Camargo; U. Schmidt; R. Grieseler; M. Wilke; A. Bund: *Electrodeposition of Zn-TiO<sub>2</sub> Dispersion Coatings: Study of Particle Incorporation in Chloride and Sulfate Baths*; Journal of The Electrochemical Society, 161 (4) D1-D8 (2014)
  4. B. Hähnlein; K. Tonisch; G. Ecke; R. Grieseler; S. Michael; P. Schaaf; J. Pezoldt: *AlGaN based MEMS structures*; physica status solidi c. Berlin : Wiley-VCH, ISSN 16101642 (2014), 2, S. 239-243
  5. M. Hopfeld; R. Grieseler; A. Vogel; H. Romanus; P. Schaaf: *Tribological behavior of selected  $M_{n+1}AX_n$  phase coatings on silicon substrates against steel*; Surface and Coatings Technology, Surface Science and Technology, 2014

6. S. Ivanov; R. Grieseler; L. Cheng; P. Schaaf; A. Bund: *Electrochemical lithiation of Si modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, investigated in ionic liquid electrolyte*; Journal of Electroanalytical Chemistry, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 731, S. 613

## Konferenzbeiträge

- R. Grieseler; H. Romanus; L. Spiess; E. Remdt; P. Schaaf: *Untersuchung zur Phasenausbildung von Platinsiliziden mittels PVD und unterschiedlicher Temperprozesse*, Thüringer Werkstofftag 2010 - Poster
- R. Grieseler; T. Welker; J. Müller; P. Schaaf: *Bonden von Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) mittels reaktiver Mehrschichtsysteme*, Thüringer Werkstofftag 2011 - Vortrag
- R. Grieseler; K. Tonisch; B. Leistritz; M. Stubenrauch; S. Michael; J. Pezoldt; P. Schaaf: *Bestimmung mechanischer Eigenschaften neuer Hochleistungsmaterialien*, Thüringer Werkstofftag 2011 - Poster
- R. Grieseler; J. Klaus; M. Stubenrauch; K. Tonisch; J. Pezoldt; S. Michael; P. Schaaf: *Determinating mechanical properties of Group-III-nitrides used in Micro- and Nanoelectromechanical Systems*, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF) - San Diego, CA, USA, 2012 - Vortrag
- R. Grieseler; K. Tonisch; J. Klaus; M. Stubenrauch; S. Michael; J. Pezoldt; P. Schaaf: *Analyse mechanischer Eigenschaften von AlN Schichten für MEMS- und NEMS-Anwendungen*, Thüringer Werkstofftag 2012 - Poster
- R. Grieseler; M. Stubenrauch; S. Michael; J. Klaus; K. Tonisch; J. Pezoldt; P. Schaaf: *Ermittlung mechanischer Eigenschaften neuer Materialien mittels freistehender Balkenstrukturen*, Thüringer Werkstofftag 2013 - Poster
- R. Grieseler; S. Michael; B. Hähnlein; M. Stubenrauch; J. Pezoldt; P. Schaaf: *Internal Stress in freestanding structures of ultrasensitive NEMS*

and MEMS, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT) - Sevilla, Spanien, 2013 - Vortrag

- R. Grieseler; A. Vogel; M. Stubenrauch; M. Hopfeld; P. Schaaf: *Tribological behavior of selected nanolaminar  $M_{n+1}AX_n$  phase Materials influenced by electrical current*, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT) - Sevilla, Spanien, 2013- Poster
- R. Grieseler; M. Camargo; M. Hopfeld; A. Bund; P. Schaaf *Copper Nanolaminate Composites - a New and Promising Material for Electrical Contacts in High Voltage and High Current Applications*, ECS and SMEQ Joint International Meeting - Cancun, Mexico, 2014 - Vortrag

## Angemeldete Patente

- R. Grieseler; M. Camargo; M. Hopfeld; U. Schmidt; P. Schaaf „Kompositwerkstoff, Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung aus diesem Kompositwerkstoff sowie seine Verwendung“ Aktenzeichen: 10 2013 021 376.2, vom 12.12.2013

## Betreute Studienabschlussarbeiten

- A. Vogel: *Herstellung und Untersuchung von Mehrschichtsystemen aus TiAl und TiN als Ausgangspunkt für die Synthese der  $Ti_2AlN$  MAX-Phase mittels Temperprozessen*; Bachelorarbeit, Technische Universität Ilmenau, 2011
- A. Vogel: *Analyse tribologischer Eigenschaften von nanolaminaren Schichten*; Masterarbeit, Technische Universität Ilmenau, 2014
- A. Franz: *Bonden von LTCC Keramiken mittels reaktiver Mehrschichtsysteme*; Bachelorarbeit, Technische Universität Ilmenau, 2014

# A Anhang

Tabelle A.1: Bildungsenthalpien ( $\Delta H^{\text{form}}$ ) verschiedener Stoffpaarungen sowie die adiabatische Temperatur und der Aggregatzustand der Reaktionsprodukte bei der adiabatischen Temperatur [11]

Reaktionspartner und Reaktionsprodukt	$\Delta H_{\text{Phase}}^{\text{form}}$ [kJ/mol]	adiabatische Reaktions- temperatur [°C]	Aggregat- zustände
Ti + 2B → TiB <sub>2</sub>	-108	2920	fest und flüssig
Zr + 2B → ZrB <sub>2</sub>	-108	3000	fest und flüssig
Hf + 2B → HfB <sub>2</sub>	-110	3370	fest und flüssig
V + 2B → VB <sub>2</sub>	-68	2297	fest
Nb + 2B → NbB <sub>2</sub>	-72	2282	fest
Ta + 2B → TaB <sub>2</sub>	-63	2400	fest
Ti + C → TiC	-93	3067	fest und flüssig
Zr + C → ZrC	-104	3417	fest und flüssig
Hf + C → HfC	-105	3830	fest und flüssig
V + C → VC	-50	1957	fest
Nb + C → NbC	-69	2698	fest
Ta + C → TaC	-72	2831	fest
5Ti + 3Si → Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-72	2120	fest und flüssig
5Zr + 3Si → Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-72	2250	fest und flüssig
5Hf + 3Si → Hf <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-70	2200	fest und flüssig
5V + 3Si → V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-58	1519	fest
5Nb + 3Si → Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-57	2060	fest
5Ta + 3Si → Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-42	1547	fest
2Ni + Si → Ni <sub>2</sub> Si	-48	1306	fest und flüssig
Ti + Al → TiAl	-36	1227	fest
Zr + Al → ZrAl	-45	1480	fest und flüssig
Co + Al → CoAl	-60	1639	fest und flüssig
Ni + Al → NiAl	-59	1639	fest und flüssig
Pd + Al → PdAl	-92	2380	flüssig
Pt + Al → PtAl	-100	2800	flüssig

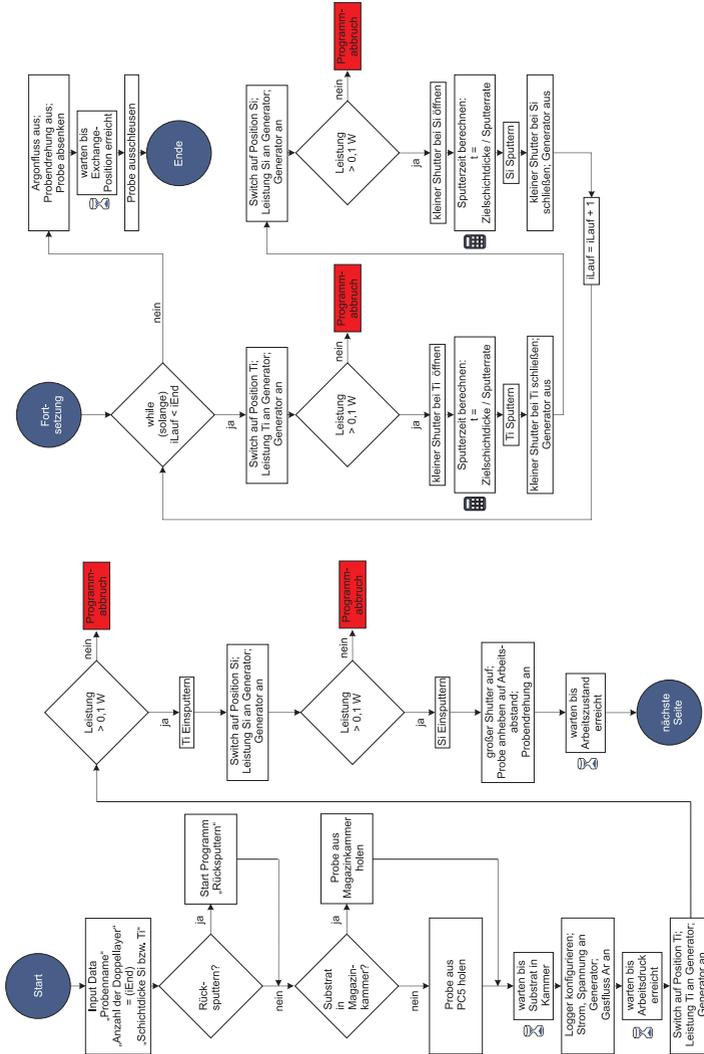


Abbildung A.1: Programmablaufplan Ti-Si Multilayersputtern im Sputter-cluster CS 400 ES

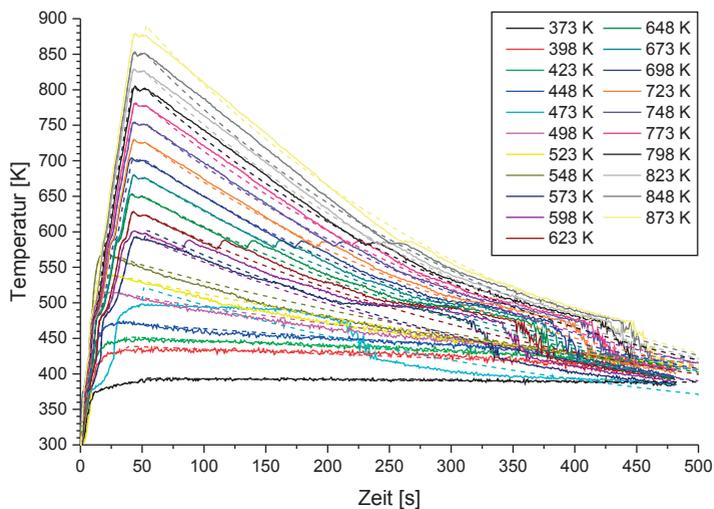


Abbildung A.2: Temperaturregime zur Herstellung unterschiedlicher Diffusionsprofile. Die gestrichelten Abkühlkurven sind bis zu einer Zeit von 2000 s gefitteten Temperaturverläufe.

