

Reaktive Nanomultischichten zum Löten ohne Ofen

Das Fügen mit Reaktivfolien ist ein kürzlich entwickeltes Fügeverfahren, bei welchem reaktive Nanomultischichten aus zwei oder mehr (Halb-)Metallen zum Einsatz kommen: durch eine exotherme Reaktion zwischen den Metallschichten kann innerhalb kürzester Zeit lokal eine grosse Menge an Wärme erzeugt werden. Diese Wärme kann zum Beispiel zum Aufschmelzen von Lotschichten genutzt werden. Die Vorteile dabei: es ist keine externe Wärmequelle nötig und die zu verbindenden Bauteile bleiben während des Fügevorgangs praktisch kalt. Hierdurch ergibt sich eine Vielzahl von Möglichkeiten für innovative Fügeprozesse.

Bastian Rheingans, Lars P.H. Jeurgens,
Jolanta Janczak-Rusch
Empa, 8600 Dübendorf, Schweiz

Reaktive Nanomultischichten

Reaktive Nanomultischichten (RNMS oder RMS) bestehen aus einer Vielzahl alternierender Schichten aus Metallen oder Halbmetallen, z.B. abwechselnd Nickel (Ni) und Aluminium (Al), oder Titan (Ti) und Bor (B). Die einzelnen Schichten haben dabei eine Dicke von nur wenigen Nanometern (Abb. 1). Nach Aktivierung («Zündung») können diese Metallschichten unter starker Wärmeentwicklung miteinander reagieren, im Fall von Ni und Al zu der intermetallischen Verbindung NiAl. Die Geschwindigkeit der Reaktionsfront kann dabei bis zu mehreren m/s betragen. Somit wird innerhalb sehr kurzer Zeit eine grosse Menge an Wärme freigesetzt (Abb. 2). Dieser Prozess lässt sich mit dem aluminothermischen Schweißen (Thermitschweißen) vergleichen: hier reagiert Aluminium mit Eisenoxid zu Eisen und Aluminiumoxid. Durch die grosse Reaktionswärme, die dabei entsteht, wird das Eisen verflüssigt; das Aluminiumoxid schwimmt als Schlacke obenauf. Bei den reaktiven Nanomultischichten ist allerdings die intermetallische Phase neben der Reaktionswärme das einzige Reaktionsprodukt. Die produzierte Wärmemenge kann dabei

sowohl über das verwendete Reaktivsystem (Tabelle 1) als auch über die Gesamtdicke der Schichten (d.h. die Anzahl der Schicht-Wiederholungen) eingestellt werden. Doppelte Gesamtdicke entspricht dabei ungefähr doppelter Wärmemenge. Die Schichten werden in der Regel durch physikalische Gasphasenabscheidung (Magnetron-Sputtern) aufgetragen, entweder direkt auf die Bauteiloberfläche oder auf ein Trägermaterial, von denen die fertigen Schichten als RNMS-Folien, oder «Reaktivfolien», abgelöst werden können.

Der Einsatz von RNMS-Folien zum Löten

Das Fügen mit reaktiven Multischichtsystemen wurde massgeblich in den USA im Laufe der letzten 20 Jahre entwickelt [1, 2]. Die Empa beschäftigt sich seit über 10 Jahren mit der Erforschung von Nanomultischichtsysteme und der Entwicklung darauf basierender innovativer Fügeprozesse [3–7] (s. auch Textbox «aktuelles Forschungsprojekt»). Zum Löten mit RNMS-Folien wird die RNMS-Folie zwischen zwei Lotschichten eingebracht und gezündet (Abb. 3). Die praktische Umsetzung mit einem Flip-Chip-Bonder ist in Abb. 4 dargestellt. Die Zündung kann z.B. durch einen elektrischen Funken oder auch kontaktfrei durch einen Laser erfolgen. Die Wärme, die bei der Reaktion erzeugt wird, schmilzt das Lot kurzzeitig auf, sodass eine stoffschlüssige Verbindung zwischen Bauteil, Lot und Reaktivfolie entsteht. Die durchreagierte Reaktivfolie verbleibt dabei als intermetallische Schicht zwischen den beiden Lotschichten (Abb. 5). Nachteile für die Eigenschaften der Fügeverbindung ergeben sich dadurch in der Regel nicht, da die intermetallische Schicht meist eine hohe mechanische Festigkeit und eine gute thermische Leitfähigkeit aufweist (Abb. 6). Da die Reaktion je nach Folientyp mit mehreren Metern pro Sekunde voranschreitet, ist der Fügeprozess je nach Fläche in wenigen Millisekunden bis Sekunden beendet. Eine leichte bis mittlere Druckbeaufschlagung (ca. 0.5 MPa – 3 MPa) hilft bei der Verbesserung der Fügequalität.



Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer Ni-Al RNMS-Folie vor (links) und nach (rechts) der Reaktion zu NiAl.

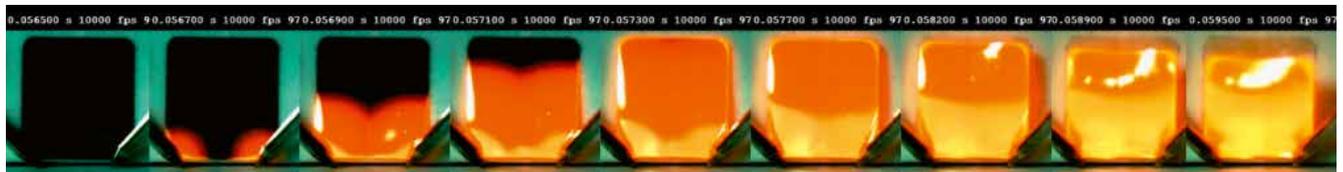


Abb. 2: Reaktionsverlauf in einer Ni-Al RNMS-Folie (5.0 mm × 5.5 mm), aufgenommen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 2.5 ms. Die Zündung erfolgte elektrisch mittels zweier Elektroden am unteren Rand der Folie.

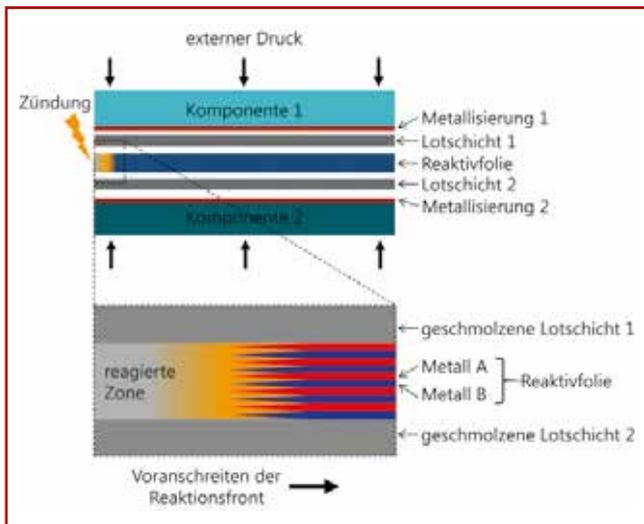


Abb. 3: Schematischer Aufbau der Fügezone beim reaktiven Fügen

RNMS-Folien vom Typ Ni-Al sind bereits kommerziell erhältlich. Typische Dicken sind z.B. 40 µm, 60 µm und 250 µm. Die RNMS-Folien lassen sich mechanisch (Skalpelle, Schere), besser jedoch mittels Laser mit geringem Energieeintrag (um eine verfrühte Zündung zu vermeiden), zu geeigneten Preforms zurechtschneiden. Ni-Al RNMS-Folien sind primär für den Einsatz mit Weichloten konzipiert. Für hochschmelzende Lotwerkstoffe (Hartlote) sind höherenergetische Systeme in

der Entwicklung. Hier bietet sich auch die Vorbelotung der Bauteile an (z.B. galvanisch oder durch Pastenapplikation mit anschließender Wärmebehandlung), sodass nur noch die Oberfläche des Lotwerkstoffs aufgeschmolzen werden muss.

Generell lässt sich das Verfahren für alle lötfähigen Oberflächen anwenden, solange die Oberflächen der Bauteile und Lotwerkstoffe frei von Verunreinigungen sind. Der Einsatz von Flussmitteln ist nicht notwendig: wegen der extrem kurzen Prozesszeiten spielt Oxidation während des Lötvorgangs praktisch keine Rolle. Dünne Oxidschichten auf trockenen gelagerten Zinn-Lötfolien werden durch die lokal sehr hohen Prozesstemperaturen aufgebrochen und müssen nicht extra entfernt werden. Falls der Grundwerkstoff der Bauteile nicht lötfähig ist (z.B. im Falle von Keramiken), kann die Lötbarkeit über eine geeignete Metallisierung realisiert werden. Der Prozess des Lötens mit Reaktivfolien ist somit prinzipiell sehr einfach durchführbar. Im Vergleich zu konventionellen Lötverfahren muss jedoch besondere Sorgfalt auf die Auslegung des Lötensystems, welches die Lotwerkstoffe, Reaktivfolie und Bauteile umfasst, gelegt werden: wird zu wenig Wärme durch die Reaktivfolie erzeugt, schmilzt der Lotwerkstoff entweder nicht komplett auf, oder es erfolgt keine gute Benetzung der Oberflächen durch das Lot. Andererseits kann eine Überproduktion an Wärme zu einer Schädigung der Bauteile führen (z.B. durch Thermoschock oder nachteilige Gefügeän-

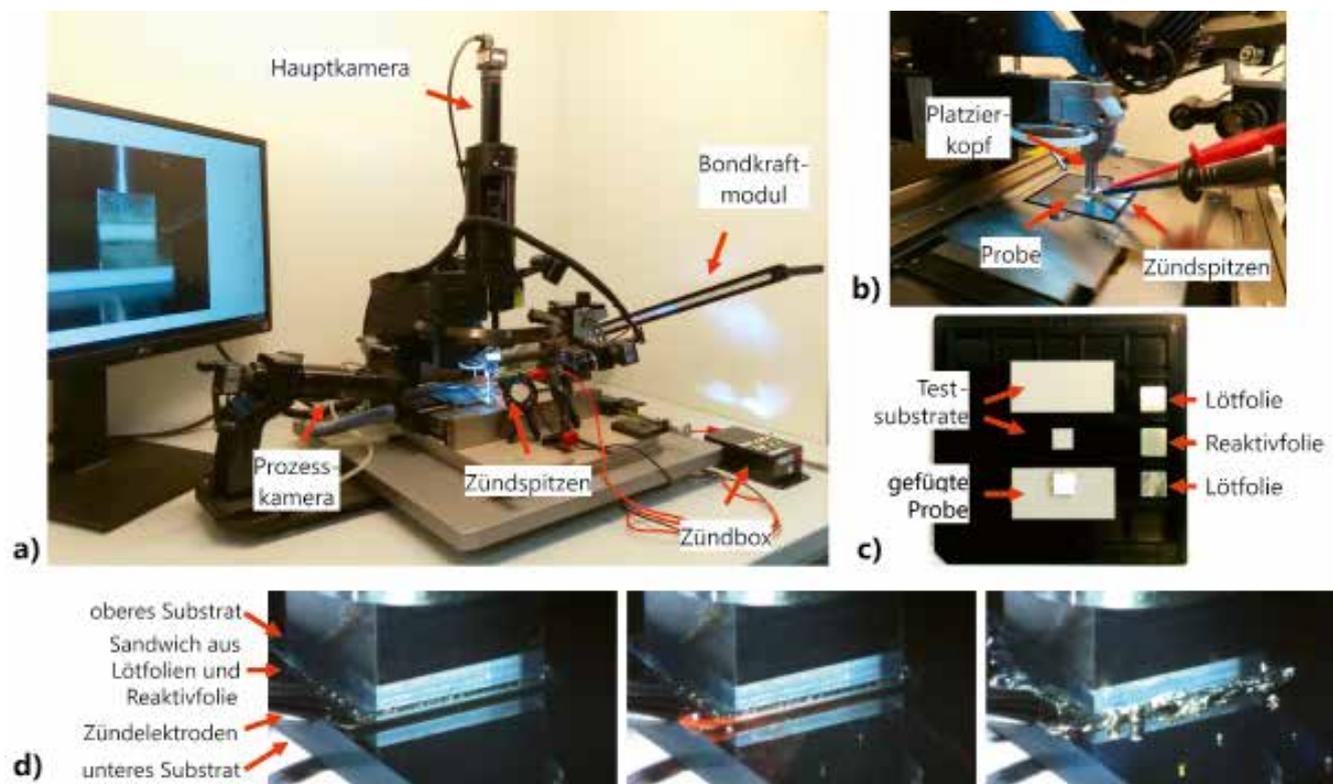


Abb. 4: Praktische Durchführung des reaktiven Fügens, hier im Labormassstab: (a) manueller Flip-Chip Bonder zur präzisen Ausrichtung von Bauteilen und definierter Druckbeaufschlagung. Der Bildschirm (Prozesskamera) zeigt die Seitenansicht der Probe. Die elektrische Zündbox ermöglicht eine zeitgleiche Zündung der Reaktivfolie an mehreren Stellen. (b) Detailaufnahme der Probe mit aufgesetzten Zündspitzen. (c) Fügekomponenten und gefügte Probe aus (metallisiertem) Aluminiumoxid. (d) Snapshots eines reaktiven Fügeprozesses für Borosilikatglas. Der gesamte Prozess kann als real-time Video auf dem Youtube-Kanal der Empa abgerufen werden (<https://www.youtube.com/watch?v=1ti4JJR3piQ>).

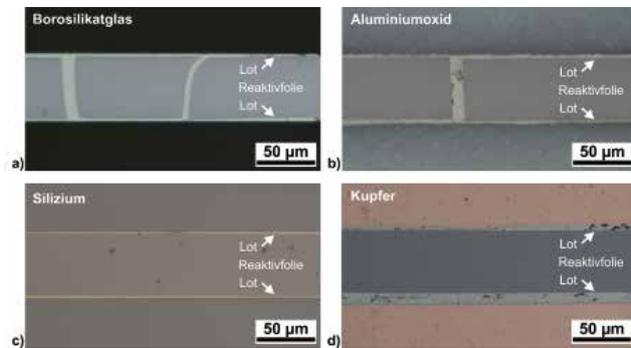


Abbildung 5: Querschnitte von reaktiv gelöteten Materialien [5]. Die durchreagierte Reaktivfolie verbleibt als eingebettete Schicht zwischen den beiden Lotschichten.

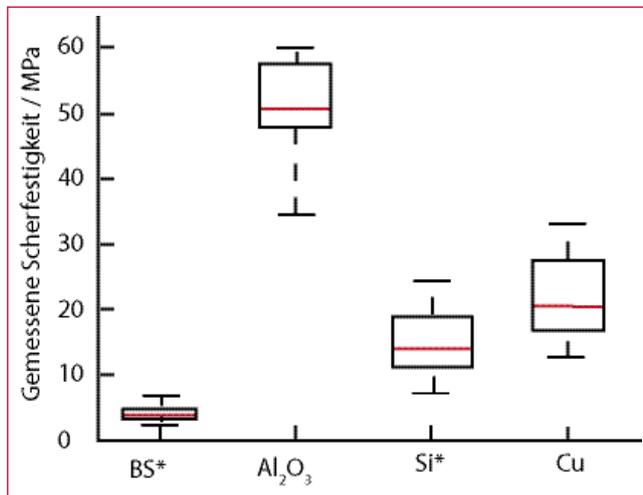


Abb. 6: Scherfestigkeiten reaktiv hergestellter Fügeverbindungen für verschiedene Grundwerkstoffe [5] (vgl. Abbildung 5). (*) Die Festigkeit der Borosilikatglas- (BS) und Silizium (Si)-Verbindungen wird durch die Scherfestigkeit des Grundwerkstoffs bestimmt, d.h. das Grundmaterial versagt vor der Lötverbindung. Die vergleichsweise niedrige Scherfestigkeit im Falle von Kupferverbindungen wird durch eine nicht weiter optimierte Mikrostruktur der Lötzone verursacht. Für nähere Informationen siehe [5].

derungen [3,4]). Ebenso müssen produzierte Wärmemenge und Lotmenge aufeinander abgestimmt werden (es kann ggf. von aussen zugeheizt oder gekühlt werden). Zudem spielen die thermischen Eigenschaften der Bauteile eine grosse Rolle: so kann es bei einem schlechten Wärmeleiter wie z.B. Glas zu einem regelrechten Wärmestau in der Fügezone kommen. Ein guter Wärmeleiter wie z.B. Kupfer kann schlimmstenfalls die Reaktionswärme so schnell ableiten, dass der Lotwerkstoff nicht mehr komplett verflüssigt wird. Durch eine präzise Abstimmung von Reaktivfolie, Lotwerkstoff und Metallisierungen auf die zu fügenden Bauteile können jedoch auch in schwierigeren Fällen optimale Prozessergebnisse erzielt werden (Abb. 7).

Vor- und Nachteile des reaktiven Fügens

Die Vorteile des reaktiven Fügens ergeben sich primär aus der lokalisierten und genau dosierbaren Wärmeerzeugung durch die RNMS-Folien:

Es ist keine externe Wärmequelle (z.B. Ofen, Lötcolben) notwendig, d.h. der Lötprozess kann praktisch überall durchgeführt werden.

- Der Wärmeeintrag in die zu fügenden Bauteile ist lokal stark begrenzt, sodass auch temperaturempfindliche Bauteile oder Materialien mit stark unterschiedlicher thermischer Ausdehnung gelötet werden können (Abb. 7).
- Der Prozess ist unabhängig von der Arbeitsatmosphäre und kann daher an Luft, unter Vakuum, oder unter einer gewünschten Atmosphäre durchgeführt werden.
- Der Einsatz von Flussmittel ist nicht notwendig.
- Durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich eine sehr kurze effektive Prozesszeit.
- Die Verwendung von Reaktiv- und ggf. auch Lötfolien ermöglicht eine einfache manuelle oder auch vollautomatisierte Handhabung der Komponenten.
- Die Fügeverbindung weist generell gute mechanische und physikalische Eigenschaften wie hohe Festigkeiten (Abb. 6, [5]), gute thermische Leitfähigkeit und hohe Temperatur- und Feuchtigkeitsbeständigkeit auf, die mit anderen Lötverfahren vergleichbar sind.

Nachteilig ist:

- Der Preis der Reaktivfolien ist bislang noch vergleichsweise hoch (derzeit ca. 0.50 CHF pro Quadratzentimeter). Hier sind jedoch aufgrund der zunehmenden Verbreitung des Verfahrens fallende Preise zu erwarten.
- Aufgrund der Sprödigkeit der Reaktivfolien lassen sich gekrümmte Fügeflächen nur eingeschränkt realisieren.
- Die präzise Auslegung des Fügeystems zum Erreichen einer hohen Fügequalität erfordert eine gewisse Erfahrung.

Anwendungsgebiete

Die oben aufgeführten Vorteile machen das reaktive Fügen vor allem für die Mikroelektronik oder Mikrosensorik interessant: Hier besteht häufig der Bedarf nach einer spannungsarmen, dauerhaft festen und möglichst gut wärmeleitenden Fügeverbindung. In vielen Fällen kann konventionelles (Weich-)Löten nicht eingesetzt werden, da die Komponenten entweder die auftretenden Prozesstemperaturen nicht schadlos überstehen oder sich beim Abkühlen nach dem Lötprozess thermischen Eigenspannungen aufbauen, welche sich negativ auf die Funktion der elektronischen Komponenten auswirken können. Hier erlaubt es das reaktive Fügen durch die lokal begrenzte Erzeugung von Wärme vergleichsweise eigenspannungsarme Fügeverbindungen herzustellen, ohne dass die Komponenten dabei thermisch belastet werden (vgl. Abb. 7). Durch die Unabhängigkeit des Fügeprozesses von der Umgebungsatmosphäre kann der Prozess auch unter definierter Atmosphäre durchgeführt werden, was die Verkapselung von Sensoren oder Dioden ermöglicht. Einzelne realisierte Anwendungen finden sich in der Fachliteratur [8–10]. Weiteres Anwendungspotential im Elektronikbereich liegt beispielsweise im Aufbau komplexer Sensor-Systeme, in der vor-Ort-Montage von Sensoren und in der Fertigung von

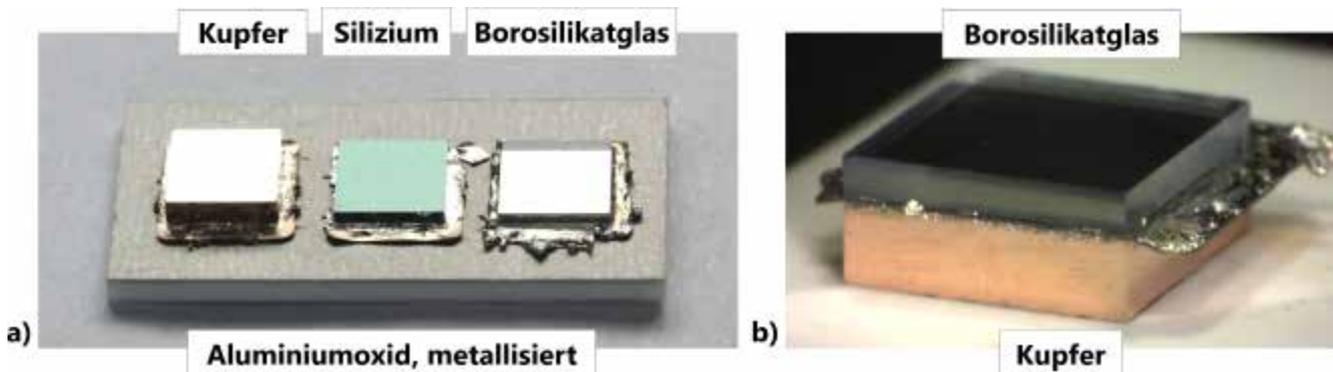


Abb. 7: Realisierung verschiedener Materialkombinationen durch reaktives Fügen. Durch die geringe Erwärmung der Materialien während des Fügeprozesses können die Eigenspannungen, die durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Fügepartner entstehen, minimiert werden. (a) Kupfer, Silizium und Borosilikatglas auf Aluminiumoxid (b) Borosilikatglas auf Kupfer.

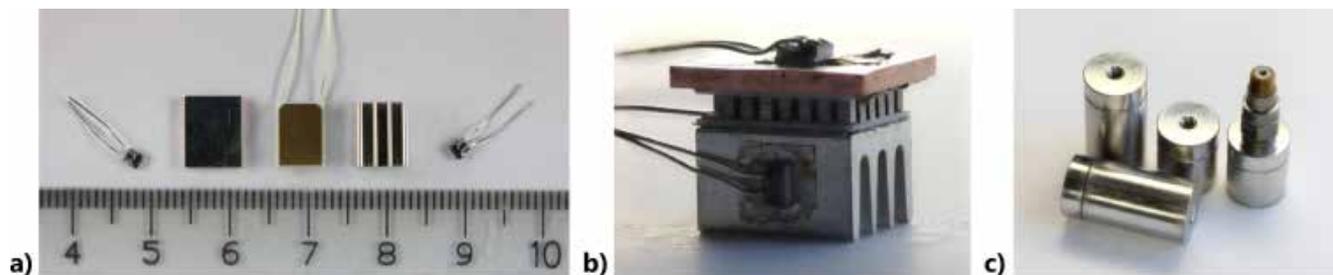


Abb. 8: Anwendungsnahe Beispiele zum reaktiven Fügen. (a)+(b) Peltier-Element mit Kühler, Kupferleitplatte und zwei PT100-Temperaturfühlern. Sämtliche Fügeverbindungen zwischen den Komponenten wurden durch reaktives Fügen hergestellt. (c) Test-Schwingkörper aus Invar36 mit geklebter oder reaktiv gelöteter Verbindung. Aufgrund des hohen Nickelgehalts kann Invar36 ohne Metallisierung direkt reaktiv gefügt werden.

hochwertigen Kleinserien. Es kann auch als Alternative zum step-soldering oder beim flächigen Reparaturlöten eingesetzt werden. Durch die hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität und gute Wärmeleitfähigkeit der Lötverbindung bietet sich das reaktive Fügen als Ersatz für Klebverbindungen an (Abb. 8). Kommerziell wird das reaktive Fügen bereits zum Löten von Sputter-Targets eingesetzt [11]. Herausfordernd und spannend bleiben bislang beispielsweise noch das Fügen grosser Flächen und die Realisierung mechanisch hochfester Fügeverbindungen, z.B. als Ersatz für Hartlötprozesse. Das Labor für Fügetechnologie und Korrosion der Empa verfügt über langjährige Erfahrung im Bereich reaktives Fügen und bietet Industriepartnern Unterstützung bei der Ausarbeitung spezifischer Produktlösungen.

Typ	produzierte Wärmemenge	Beispiel
niedrig	30 – 59 kJ / mol-atom	Ti-Al
mittel	60 – 89 kJ / mol-atom	Ni-Al*
hoch	> 90 kJ / mol-atom	Pd-Al

Tabelle 1: Reaktionswärme verschiedener intermetallischer Reaktivsysteme. (*) Für Ni-Al entspricht dies einer Energiedichte von ca. 8 kJ/cm³.

Danksagung

Die hier präsentierten Arbeiten entstanden zu grossen Teilen im Rahmen des Interreg-Projekts AHB028 (s. Textbox «Aktuelles Forschungsprojekt»). Unser Dank gilt insbesondere unserem Projektpartner Hahn-Schickard für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit und dem Interreg-Förderprogramm. Wir möchten uns ebenfalls herzlich bei unseren Empa-Kollegen R. Furrer, J. Neuenschwander und S. Nocco für die Unterstützung bei der Umsetzung des Projekts bedanken.

Referenzen

- [1] D. M. Makowiecki und R. M. Bionta, «Low Temperature Reactive Bonding». US Patent 5,381,944, 17. Januar 1995.
- [2] T. P. Weihs und M. Reiss, «Method of Making Reactive Multilayer Foil and Resulting Product». US Patent 6,534,194, 18. März 2003.
- [3] R. Longtin, E. Hack, J. Neuenschwander und J. Janczak-Rusch, «Benign Joining of Ultrafine Grained Aerospace Aluminum Alloys Using Nanotechnology», *Advanced Materials*, Bd. 23, pp. 5812-5816, 2011.
- [4] B. Rheingans, R. Furrer, J. Neuenschwander, I. Spies, A. Schumacher, S. Knappmann, L. P. H. Jeurgens und J. Janczak-Rusch, «Reactive Joining of Thermally and Mechanically Sensitive Materials», *Journal of Electronic Packaging*, Bd. 140, p. 041006, 2018.

- [5] B. Rheingans, I. Spies, A. Schumacher, S. Knappmann, R. Furrer, L. P. H. Jeurgens und J. Janczak-Rusch, «Joining with Reactive Nano-Multilayers: Influence of Thermal Properties of Components on Joint Microstructure and Mechanical Performance», Applied Sciences, Bd. 9, p. 262, 2019.
- [6] F. Moszner, C. Cancellieri, M. Chiodi, S. Yoon, D. Ariosa, J. Janczak-Rusch und L. P. H. Jeurgens, «Thermal Stability of Cu/W Nano-multilayers», Acta Materialia, Bd. 107, pp. 345-353, 2016.
- [7] F. Moszner, C. Cancellieri, C. Becker, M. Chiodi, J. Janczak-Rusch und L. P. H. Jeurgens, «Nano-structured Cu/W Brazing Fillers for Advanced Joining Applications», Journal of Materials Science and Engineering B, Bd. 6, pp. 226-230, 2016.
- [8] B. Boettge, J. Braeuer, M. Wiemer, M. Petzold, J. Bagdahn und T. Gessner, «Fabrication and Characterization of Reactive Nanoscale Multilayer Systems for Low-Temperature Bonding in Microsystem Technology», Journal of Micromechanics and Microengineering, Bd. 20, p. 064018, 2010.
- [9] J. Naundorf und H. Wulkesch, «Method for Producing a Hermetically Sealed, Electrical Feedthrough Using Exothermic Nanofilm». US Patent 8,227,297, 27. Juli 2012.
- [10] Y. Xun, D. Van Heerden, M. A. Curran und T. P. Weihs, «Gasketless Low Temperature Hermetic Sealing with Solder». US Patent Application 0024416, 3. Februar 2011.
- [11] A. Duckham, J. Levin und T. P. Weihs, «Soldering and Brazing Metals to Ceramics at Room Temperature Using a Novel Nanotechnology», Advances in Science and Technology, Bd. 45, pp. 1578-1587, 2006.
- [12] I. Spies, A. Schumacher, S. Knappmann, B. Rheingans, J. Janczak-Rusch und L. P. H. Jeurgens, «Acceleration Measurements during Reactive Bonding Processes», Conference Proceedings EMPC 2017 Warsaw, 2017.
- [13] I. Spies, A. Schumacher, S. Knappmann, A. Dehé, B. Rheingans, R. Furrer, J. Neuenschwander, J. Janczak-Rusch und L. P. H. Jeurgens, «Reactive Joining of Sensitive Materials for MEMS Devices: Characterization of Joint Quality», in Proceedings Smart Systems Integration 2018, 2018.

Aktuelles Forschungsprojekt «Schonendes reaktives Fügen von Mikrosystemen»

Stephan Knappmann¹, Jolanta Janczak-Rusch², Axel Schumacher¹, Bastian Rheingans², Irina Spies¹, Lars P. H. Jeurgens²

Die Empa und die deutsche Forschungsgesellschaft Hahn-Schickard führten im Zeitraum 2016-2018 ein gemeinsames, grenzüberschreitendes Forschungsprojekt zum schonenden reaktiven Fügen im Bereich der Mikrosystemtechnik durch. Die wissenschaftlich-technologische Zielsetzung des Projekts war die Entwicklung eines besonders schonenden reaktiven Fügeprozesses für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik. Insbesondere sollte untersucht werden, ob die explosive Reaktion der RNMS-Folien und die rasche Erwärmung und Abkühlung der Fügezone eine thermomechanische Schockwelle erzeugt, die zum Ausfall von empfindlichen Bauteilen, wie z.B. halbleiterbasierten Sensoren oder Peltier-Elementen, führen könnte. Hierzu wurde die mechanische Komponente der Schockwelle mit hochdynamischen Beschleunigungssensoren ausführlich charakterisiert [12, 13]. Im Laufe des Projekts wurde festgestellt, dass der thermische Schock bei empfindlichen Materialien wie z.B. Glas zu Schädigungen führen kann, wenn das Füge-system nicht entsprechend optimiert wird [4]. Basierend darauf wurden mehrere Methoden entwickelt, um die Auswirkungen der thermomechanischen Schockwelle zu minimieren und somit optimale Fügequalitäten für unterschiedlichste Materialien und Materialkombinationen zu realisieren [4, 5, 12, 13]. Zudem wurden Auslagerungstests bei erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit in Angriff genommen, um die Alterungsbeständigkeit der reaktiven Fügeverbindungen zu charakterisieren.

Projekttitel: Schonendes reaktives Fügen von Mikrosystemen, Projektcode AHB028
 Projektpartner: ¹Hahn-Schickard, Villingen-Schwenningen, Deutschland (Lead)
²Empa, Labor für Fügetechnologie und Korrosion, Dübendorf, Schweiz
 Projektrahmen: Interreg V Alpenrhein-Hochrhein-Bodensee, EU-Regionalprogramm zur Förderung der grenzübergreifenden Zusammenarbeit

