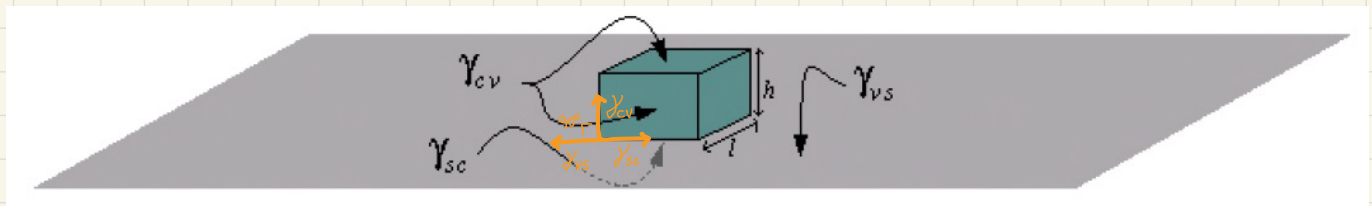


20212145 채민지



90° 이므로 $\gamma_{vs} = \gamma_{sc}$

$$\begin{aligned}\Delta G &= -V\Delta G_V + \sum A_i \gamma_i \\ &= -l^2 h \Delta G_V + 4lh\gamma_{cv} + l^2 \gamma_{cv} + l^2 \cancel{\gamma_{sc}} - l^2 \cancel{\gamma_{vs}} \\ &= -l^2 h \Delta G_V + (4lh + l^2) \gamma_{cv}\end{aligned}$$

극미분했을 때 0이 되는 값이 l^* , h^* 찾기

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial h} \right|_{h=h^*, l=l^*} = -l^{*2} \Delta G_V + 4l^* \gamma_{cv} = 0 \Rightarrow l^* = \frac{4\gamma_{cv}}{\Delta G_V}$$

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial l} \right|_{h=h^*, l=l^*} &= -2l^* h^* \Delta G_V + (4h^* + 2l^*) \gamma_{cv} = -8\gamma_{cv} h^* + 4h^* \gamma_{cv} + 8\frac{\gamma_{cv}^2}{\Delta G_V} \\ &= -4\gamma_{cv} \left(h^* - 2\frac{\gamma_{cv}}{\Delta G_V} \right) = 0 \Rightarrow h^* = \frac{2\gamma_{cv}}{\Delta G_V}\end{aligned}$$

l^* 과 h^* 을 대입한 ΔG^* 는

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= -\frac{16\gamma_{cv}^2}{\Delta G_V^2} \cdot \frac{2\gamma_{cv}}{\Delta G_V} \cdot \Delta G_V + \left(4 \frac{4\gamma_{cv}}{\Delta G_V} \cdot \frac{2\gamma_{cv}}{\Delta G_V} + \frac{16\gamma_{cv}^2}{\Delta G_V^2} \right) \gamma_{cv} \\ &= (-32 + 32 + 16) \frac{\gamma_{cv}^3}{\Delta G_V^2} = 16 \frac{\gamma_{cv}^3}{\Delta G_V^2}\end{aligned}$$

$$l^* = \frac{4\gamma_{cv}}{\Delta G_V}, \quad h^* = \frac{2\gamma_{cv}}{\Delta G_V}, \quad \Delta G^* = \frac{16\gamma_{cv}^3}{\Delta G_V^2}$$

PREDICTION OF INTERFACE REACTION PRODUCTS BETWEEN Cu AND VARIOUS SOLDER ALLOYS BY THERMODYNAMIC CALCULATION

Substrate/solder interface에서의 intermetallic compound를 형성하는 것은 substrate/solder joint의 mechanical property와 solder의 wettability에 영향을 미친다. Interface reaction product를 예측하는 것은 중요하다. 이 연구는 soldering 중 substrate/solder interface에서 처음 생성되는 intermetallic compound를 예측하는 것이 목적이다.

Substrate와 liquid solder phase 사이의 thermodynamic state는 initial phase의 metastable equilibria를 계산하여 설명된다. 이 때 기본적으로 이 논문에선, substrate/solder interface reaction은 diffusion controlled reaction이라 가정하였다. Liquid interface의 composition은 liquid elements 사이 ratio가 initial solder alloy의 ratio가 같은 substrate + liquid/liquid metastable phase boundary point로 추측할 수 있다. Metastable equilibrium에서 driving force가 가장 높은 phase를 선택하면, 처음 형성되는 intermetallic compound를 예측할 수 있다.

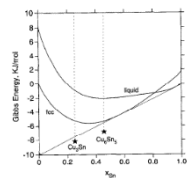


Fig. 3. Illustration of driving forces for formation of Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn under metastable equilibrium between f.c.c. and liquid at 280°C in Cu-Sn binary system. Thick lines are the Gibbs energy curves of f.c.c. and liquid, the thin line is the common tangent for the metastable equilibrium. The Gibbs energies of Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn are denoted by “*”. The vertical distances between the common tangent and the Gibbs energies of Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn correspond to the driving forces of formation for both phases.

우선 pure Cu와 Pure Sn의 binary system에 대한 figure 3에서 straight line은 metastable equilibrium의 common tangent line이다. 별모양 부분의 gibbs energy가 이 line에서 수직거리각 길면 driving force가 크다. Driving force는 Cu₆Sn₅에서 더 크고 이것이 먼저 생기는 compound라 예측 가능하며, 이는 실험적으로도 밝혀졌다.

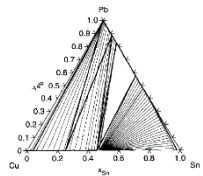


Fig. 6. Overlapping of calculated metastable phase equilibria among Cu-rich f.c.c., Pb-rich f.c.c. and liquid (thin line) with equilibrium diagram (thick line) in the Cu-Sn-Pb ternary system at 280°C. The thin circle on the f.c.c. + liquid/liquid metastable boundary is the estimated interface composition of the metastable liquid.

figure 6에서 Cu-rich fcc와 liquid 사이의 계산된 metastable phase boundary가 tie-line으로 보여진다. 이는 Cu substrate와 liquid solder 사이 interface reaction같이 양 phase의 diffusion rate 차이가 매우 클 때 diffusion equation 풀지 않고 composition을 추측할 수 있다는 것을 이용했다. Figure 6

interface의 liquid composition을 metastable Cu+ liquid/liquid phase boundary와 pure Cu와 liquid solder의 initial composition을 이은 straight이 만나는 metastable phase diagram의 지점으로 예측하였다. Figure 6를 보면 metastable liquid의 interface composition 으로부터의 tie-line은 Cu₆Sn₅ 방향으로 향하며, metastable equilibrium에서 driving force를 큰 것은 Cu₆Sn₅로 계산된다. 따라서 Sn-Pb eutectic solder와 Cu substrate의 soldering에서 처음 형성되는 것은 Cu₆Sn₅이다. Figure 8에서도 metastable liquid의 추측된 interface composition은 fcc + liquid/liquid metastable boundary의 채워진 circle로 표시된다. 이 경우에도 Cu₆Sn₅의 형성이 가장 driving force가 높다고 계산된다.

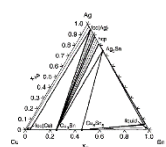


Fig. 11. Calculated metastable phase equilibria among Cu-rich f.c.c., Sn-rich f.c.c. and liquid (thin line) with equilibrium diagram (thick line) in the Cu-Sn-Ag ternary system at 280°C. The thin circle on the f.c.c. + liquid/liquid metastable boundary is the estimated interface composition of the metastable liquid.

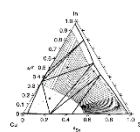


Fig. 14. Overlapping of calculated metastable phase equilibria among Cu-rich f.c.c., Sn-rich f.c.c. and liquid (thin line) with equilibrium diagram (thick line) in the Cu-Sn-In ternary system at 280°C. The thin circle on the f.c.c. + liquid/liquid metastable boundary is the estimated interface composition of the metastable liquid.

하지만 figure 11에서 Zn의 조성은 CuZn_γ + CuZn_ε two phase region이지만 driving force는 CuZn_γ이 훨씬 크게 계산됐다. 또한 Figure 14에서 Cu-Sn-In의 경우 어떤 compound가 처음 형성될지 phase diagram에 있는 정보만으로 예측하기 어렵다는 한계가 있다.

PREDICTION OF Ti/Al₂O₃ INTERFACE REACTION PRODUCTS BY DIFFUSION SIMULATION

이 일의 목적은 기존의 일을 solid/liquid reaction 뿐만 아니라 solid/solid interface에서도 적용할 수 있게 하는것이다. Driving force를 계산하여 처음 형성되는 intermetallic compound를 선택할 수 있다. 결과적으로 이 논문은 Ti phase와 Al₂O₃ 사이에서 처음 TiAl이 형성되는 것과, 처음 Ti 두께가 TiAl의 안정성 변화에 미치는 영향을 명확히하였다. 1100도에서 Ti-Al-O의 계산된 isothermal section은 fig 1과 같다. 이 온도에서 pure Ti는 bcc 구조이다. Metastable phase boundary는 Fig 2에 나타나며 equilibrium diagram과 oxygen과 aluminum의 isopotential curve가 overlap 된 부분이다. β Ti의 interface composition은 metastable phase boundary에 있다고 가정할 수 있다. Metastable equilibrium state에서 다른 phase들의 형성 driving force를 계산 가능하고 driving force가 가장 큰 phase가 처음 형성되는 interface reaction product로 선택된다. 처음 형성되는 phase가 결정되면, 처음 phase와 새로운 phase 사이 interface composition은 metastable phase equilibria를 계산하고 diffusion kinetics를 고려하여 결정될 수 있다. 이러한 과정을 통해 interface layer sequence 뿐만 아니라 interface reaction product의 형성 순서를 예측 가능하다. 1100도에서 β Ti의 Al₂O₃와의 metastable equilibrium에서의 interface composition을 결정하기 위해 diffusion simulation이 수행되었다. 결과적으로 계산된 diffusion path는 그림 3과 같다. 60초에서는 Ti matrix에 oxygen이 saturated 되지 않았음을 알 수 있다. Aluminum보다 oxygen의 diffusivity가 크기 때문에 oxygen이 Ti matrix에 먼저 saturation된다. 600초일 때 beta-Ti matrix는 거의 oxygen으로 saturate되었지만 interface composition은 60초일 때와 거의 같다. 이는 interface composition은 산소가 포화될 때까지 바뀌지 않는다는 것을 의미한다. 다양한 phase 형성 driving force 중에서 TiAl이 가장 커 TiAl이 1100도에서 pure Ti와 Al 사이 가장 처음 형성되는 product라고 추측할 수 있다. TiAl이 형성된 뒤에는 새로 형성된 beta-Ti와 TiAl사이 interface의 thermodynamic state가 이 두 phase 사이 metastable equilibrium에 상응한다. 그림4는 β Ti, TiAl, Al₂O₃ 사이의 계산된 metastable phase boundary를 보여준다. 이 state에서 driving force가 가장 크다 계산되는 것은 Ti₃Al이다. 따라서 다음으로 형성되는 phase 가 Ti₃Al이라고 예상할 수 있다. fig3의 3600, 7200초에서 oxygen이 saturated된 후에 interface composition은 low Al, high O 방향으로 간다. 이를 통해 TiAl의 stability는 감소하고 Ti₃Al의 stability가 증가하는 것을 추측할 수 있다. 따라서 TiAl layer는 시간이 지나면 Ti₃Al로 transform한다. 만약 Ti matrix가 두꺼우면, Ti가 oxygen으로 saturation되는데 시간이 오래 걸릴 것이므로 TiAl layer가 오래 resist할 것이다. 이 경우 결과적인 layer sequence는 β Ti/ α Ti/Ti₃Al/TiAl/Al₂O₃가 된다. 반면 Ti matrix가 얇으면, Ti matrix에 oxygen이 빠르게 saturation되어 Ti₃Al만 보게 될 수 있다. 이 경우 layer sequence는 α Ti/Ti₃Al/Al₂O₃가 될 것이다.

