

# 超声作用下 Ni/Sn/Ni 钎焊界面金属间化合物的演变

刘 赞, 俞伟元, 王艳红, 孙学敏

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 对比研究了超声作用和无超声作用下 Ni/Sn/Ni 钎焊界面金属间化合物的形成和演变规律。结果表明, 无超声作用时, Ni/Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 界面较为平直且致密, 而 Sn/Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 界面被液态 Sn 钎料逐渐溶解而呈扇贝状, 并且有少量 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 分布在焊缝中。其次, 界面金属间化合物 (intermetallic compound, IMC) 层厚度与时间呈抛物线关系, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 的生长受体扩散的控制。超声作用下, 声空蚀作用使得界面 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 发生溶解而形成很多沟槽, 甚至在界面 IMC 的局部区域出现了 “neck” 状连接, 重新为母材 Ni 原子向钎料的溶解打开了通道, 在声流的辅助作用下促进母材的溶解。随着超声时间的增加, 声空化作用将界面 “neck” 状连接的细长的 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 晶粒打碎而进入焊缝, 使得界面 IMC 逐渐减薄。进入焊缝的 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 进一步在空化作用下溶解和破碎, 最终大量细小的 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 均匀分布在焊缝中。

**关键词:** 超声波; 金属间化合物; 生长动力学; 沟槽

中图法分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1402-07

焊点的质量与可靠性决定了电子产品的质量, 一个焊点的失效有可能造成电子器件整体的失效, 因此如何保证焊点的质量成为一个 important 问题。在电子封装中, 钎焊接头是由钎料熔化并与基体发生反应而连接, 焊料与基板之间往往通过形成金属间化合物 (IMC) 层来实现浸润和冶金连接, 一层薄且连续均匀的 IMC 层有利于界面的良好结合。但是由于界面 IMC 层硬而脆, 太厚的 IMC 层使焊点容易发生脆断, 从而影响接头的可靠性<sup>[1,2]</sup>。因此钎料的微观组织及焊缝 IMC 的形态对焊接接头的可靠性有很大的影响。在传统电子工业中, Sn 基钎料被用于电子元件管脚与覆铜基板的钎焊, 在 Cu/Sn 钎焊体系中, 由于 Cu 与 Sn 互溶性较好, 导致 Sn 基钎料与铜基板的反应速率较快, 基板常常发生过度溶解<sup>[3-5]</sup>, 大大降低了接头可靠性。为了有效抑制 Cu 的扩散, 提高基板的抗腐蚀和抗氧化性, 工业中常常在要求较高的电子线路板 Cu 表面镀 Ni 提高接头的可靠性和抗氧化性。因此, 焊料与 Ni 的界面反应及其反应产物对电子产品的质量有重要影响, 已成为国内外学者研究的热点。Görlich<sup>[6]</sup>等人发现, Ni/Sn 体系界面 IMC 的形貌与 Cu/Sn 体系界面扇贝状 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 有较大的区别, 界面处 Ni 侧的 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 金属间化合物比较致密, 而 Sn 钎料侧 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 层呈海绵结构, 研究表明保温过程中 Sn 钎料会沿着已经生成的金属间化合物的晶界渗入至 Ni-Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 界面处, 并在此进一

步形成新的 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 晶核, Ni-Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 界面处不断形成和长大的 IMC 晶粒将已经形成的 IMC 推至液态钎料中, 从而形成了这种特有的结构特点。Taneja<sup>[7]</sup>等人研究了 Ni 基板与 Sn-Ag 液态钎料的界面反应, 低于 350 °C 界面只有 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 1 种金属间化合物生成, 高于 400 °C 界面存在 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 和 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 2 种金属间化合物, 并且 Ni/Sn-Ag 接触反应的初期, 界面的 IMC 主要呈扇形, 但是随着保温时间的增加, 界面 IMC 的形貌由扇形逐渐转变为 “large faceted crystals”。Dybko<sup>[8]</sup>等人采用浸入实验法研究了 Ni 和纯 Sn 及 Sn-Ni 钎料界面 IMC 生长动力学, 研究表明 350 °C 保温 30 s, 与 Sn-Ni 钎料接触的表面 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 生长速度是与纯锡接触 IMC 生长速度的 5 倍, 原因是钎料中的 Ni 原子优先于钎料反应, 母材 Ni 原子不需要通过 IMC 扩散。这些作者发现, 反应初期的 IMC 生长动力学符合立方生长规律, 而长时间的保温后 IMC 生长符合抛物线生长规律。Lin<sup>[9]</sup>等人通过 TEM 观察了 250 °C 保温 5 s 快速冷却后 Ni/Sn-3.5Ag 钎料的界面反应, 发现存在 Ni 的溶解区和 Ni/Sn 非晶扩散区, 并观察到 Ni 原子扩散到 Sn 钎料中的溶解通道。以上研究表明, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 生长较 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 的生长缓慢。然而随着电子产品的小型化, 即使对于液体 Sn 基钎料/Ni 基板系统, 较短的回流时间内在界面处形成的 IMC 层的厚度较厚<sup>[7]</sup>。但是近年来随着超声波在电子钎焊技术中的应用为解决这一问题提供了方向。

收稿日期: 2019-04-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51465032)

作者简介: 刘 赞, 女, 1986 年生, 博士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: liuyun86123@126.com



## 2 结果及讨论

### 2.1 无超声作用 Ni/Sn/Ni 钎焊界面 IMC 生长动力学

图 3 为无超声作用不同保温时间后 Ni/Sn/Ni 的焊缝截面微观组织形貌图。图 3a 所示为 Ni/Sn/Ni 试样加热到 300 °C，从炉中取出水冷后的焊缝微观形貌图，从图中可以看出，当试样加热到 300 °C 未保温前，界面已经生成了一定厚度的金属间化合物层，这层金属间化合物的平均厚度为 7.35 μm。通过 EDS 分析界面处的金属间化合物均为  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 。结果与 Ni/Sn 相图吻合，并且和以往的研究结果一致<sup>[7,17]</sup>。

图 3b~3e 为试样在不同保温时间下界面 IMC 层的变化。从图中可以看出 IMC 界面前沿的形态、尺寸都会随保温时间的变化而变化。对比未保温前 Ni/Sn/Ni 试样微观组织形貌（如图 3a 所示），界面 IMC 层厚度随着保温时间的增加而逐渐增加， $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  界面较为平直且致密，而  $\text{Sn}/\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  界面被液态 Sn 钎料逐渐溶解而呈扇贝状，IMC 较稀疏。形貌与 Görlich 研究中的界面  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  形貌相似<sup>[6]</sup>。这主要因为随着保温时间的增加，液态钎料不断地将靠近钎料侧的 IMC 溶解，使得钎料侧的 IMC 呈疏松的形貌。

经 Image Pro Plus 图像分析仪测定 IMC 层厚度，得到保温过程中 IMC 层厚度与时间的关系如图 4 所示，黑点为实验数据，曲线为拟合曲线。许多研究表明，金属间化合物的厚度随时间的变化满足幂指数关

系，表达式如下所示<sup>[7,18-21]</sup>:

$$\Delta Z_{\text{IMC}} = Z - Z_0 = kt^n \quad (2)$$

其中， $Z$  为不同保温时间测量的 IMC 的厚度； $Z_0$  为保温 0 min 时测量的界面 IMC 的厚度； $k$  为与扩散速率相关的生长常数； $t$  为保温时间； $n$  为时间指数。通过时间指数的值可以判断界面 IMC 演变的可能主导机制<sup>[21-23]</sup>：(i)  $n=1$  意味着 IMC 的生长受界面反应速率控制；(ii)  $n=1/2$  意味着 IMC 的生长受元素达到反应界面的体扩散所控制；(iii)  $n=1/3$  意味着 IMC 的生长受元素到达反应位置的晶界扩散所控制。

从图 4 可以看到，随着保温时间的增加，界面 IMC 层厚度与时间呈抛物线关系，经过数据拟合可以得到  $n=0.48$ ，因此  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  的生长是受体扩散控制。由于加热过程采用缓慢加热，当炉温加热到 300 °C 的时候，界面已经形成了一定厚度平直且连续的 IMC 层（如图 3a 所示），在随后的保温过程中，Ni 和 Sn 元素只能通过体扩散的方式分别到达  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Sn}$  界面以及  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Ni}$  界面使得界面 IMC 继续长大，所以界面 IMC 生长比较缓慢。随着保温时间的增加，液态钎料不断的溶解界面金属间化合物，使得  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Sn}$  界面的 IMC 出现明显的稀疏状。

### 2.2 超声作用对 Ni/Sn/Ni 钎焊界面 IMC 演变的影响

图 5 所示为超声波辅助作用下 Ni/Sn/Ni 体系 300 °C 下分别保温 300、290、270、250 s 后导入 0、10、30、50 s 的超声波后界面 IMC 的组织形貌。由 EDS

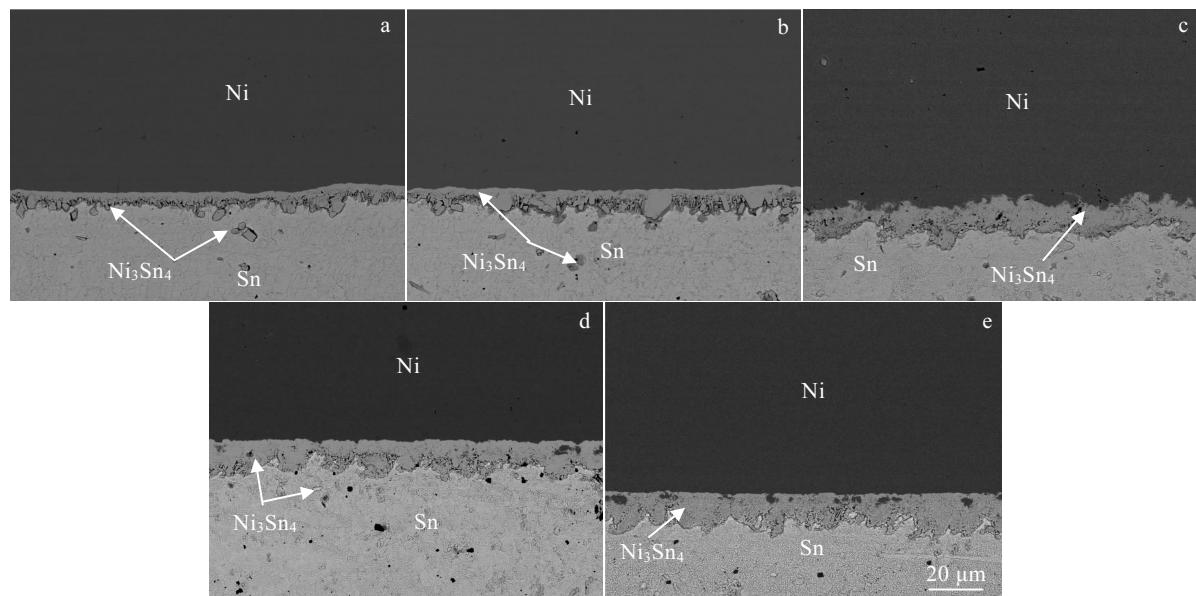


图 3 300 °C 不同保温时间下无超声作用 Ni/Sn/Ni 钎焊界面微观组织

Fig.3 Interfacial microstructures of Ni/Sn/Ni solder joint without USV heat treatment at 300 °C for different time:

(a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, and (e) 20 min

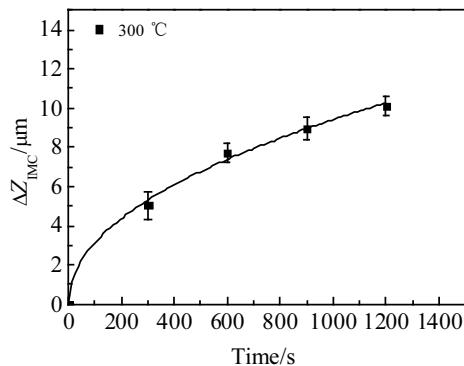


图 4 300 °C时 Ni/液态 Sn 界面  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  的厚度随保温时间的变化

Fig.4 Average thickness of  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  layer formed at the Ni/liquid Sn interface versus reaction time at 300 °C

分析可知, 所有试样界面的 IMC 均为  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 。从图 5a 可以看出, 不加超声对照组试样的上 Ni 板界面 IMC 是不连续的, 并且呈稀疏状, 而下 Ni 板界面 IMC 是连续的, 呈平直状且比较致密, 焊缝中分布很少的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 。测量上下界面 IMC 厚度, 如图 6 所示, 可以看到, 上下界面 IMC 厚度不同, 这可能是由于温度分布不均匀造成的。

图 5b~5d 为加载不同超声后界面 IMC 的形貌图, 从图中可以看出, 相比于对照组 IMC 形貌组织, 加载超声后的界面 IMC 形貌发生了很大的变化。超声作用

后, Ni 上板 IMC 由稀疏状变成了致密的锯齿状, 并且 IMC 厚度明显减薄。而 Ni 下板 IMC 的形态与上板的 IMC 形态有较大的差异。超声作用 10 s, Ni 下板界面的 IMC 呈不连续的锯齿状, 许多沟槽渗入到  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  中, 甚至使得一些  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  晶粒根部出现了“neck”状的连接。其次, 焊缝中出现了较少的大块的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (由黄色圆圈标记)。Shao 等人<sup>[24]</sup>研究了超声作用对  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  和液态 Sn 的界面反应的影响, 也观察到超声作用使得已经形成的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  IMC 产生热沟槽并在局部位置出现“neck”状连接, 他们认为加速  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  IMC 晶界处溶解产生热沟槽可能主要是超声空化产生的冲击波引起的, 而微射流导致晶粒根部产生“neck”状连接。随着超声时间增加到 30 s, Ni 下板的 IMC 形态与 10 s 的相同, 只是 IMC 厚度逐渐减小, 并且  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  根部出现了更多的“neck”状连接。界面附近钎料中可以看到大量大块剥落的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (如图 5c 黄色圆圈标记所示)。超声 50 s 后, Ni 下板 IMC 由细长条状转变为扇贝状, 在厚度方向进一步减小, 而焊缝中大块的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  几乎没有, 均匀分布着大量细小的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  颗粒。

为了明确超声作用时间对界面微观组织形貌的影响, 通过测量上下 Ni 板界面 IMC 厚度进行了定量分析, 结果如图 6 所示。可以看到加载超声后 Ni 上板的界面 IMC 的厚度都比不加超声对照组的厚度减小, 而且随着超声时间的增加, 界面 IMC 逐渐减薄。而 Ni 下板的界面 IMC 的厚度随着超声时间的增加出现先增加后减小的趋势, 超声 10 s 后 Ni 下板的 IMC 厚度

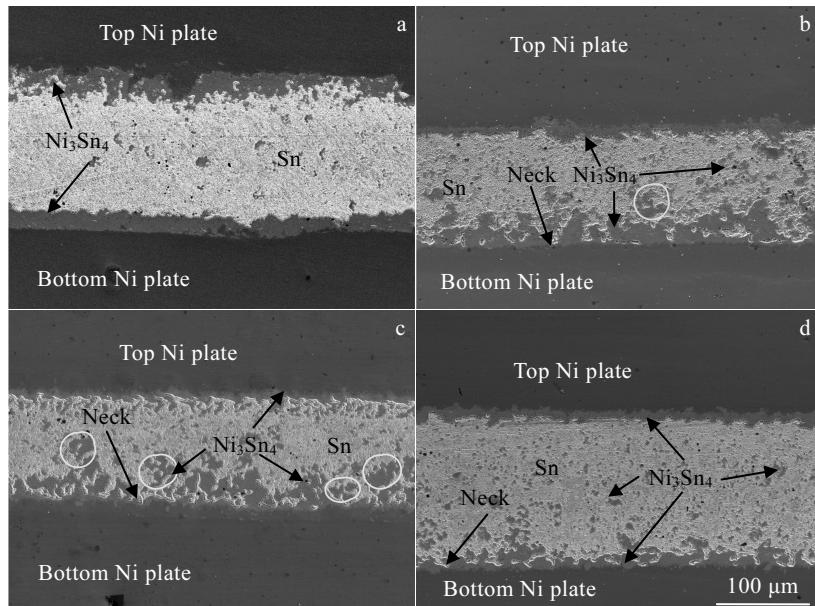


图 5 加载不同超声时间 Ni/Sn/Ni 钎焊接头界面组织形貌

Fig.5 Interfacial microstructures of Ni/Sn/Ni solder joint with USV time of 0 s (a), 10 s (b), 30 s (c), and 50 s (d)



处分布许多剥落的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (图 7e)。而剥落至焊缝的 IMC 在超声空化作用下被进一步的打碎和溶解, 最终以细小的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  的形式均匀分布在焊缝中 (图 7f)。因此超声作用促使了界面 IMC 的减薄和大量细小颗粒状  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  在焊缝的均匀分布。

### 3 结 论

1) 传统钎焊中, 界面 IMC 层厚度随着保温时间的增加而逐渐增加, 且  $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  界面较为平直且致密, 而  $\text{Sn}/\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  界面被液态 Sn 钎料逐渐溶解而呈扇贝状, 且 IMC 较稀疏。界面 IMC 层厚度与时间呈抛物线关系,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  的生长受体扩散的控制。

2) 超声作用下, 界面  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  形貌较传统钎焊发生了很大的变化, 声空蚀作用使得界面 IMC 发生溶解而形成很多沟槽, 甚至在界面 IMC 的局部区域出现了“neck”状连接。超声空化作用将界面  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  打碎而进入焊缝, 进入焊缝的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  进一步在空化作用下溶解和破碎, 最终大量细小的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  均匀分布在焊缝中。

3)  $\text{Ni}$  上板界面 IMC 厚度随超声时间的增加逐渐减薄,  $\text{Ni}$  下板界面 IMC 厚度随超声时间的增加呈先增大后减小的趋势。超声作用使得界面 IMC 发生了减薄, 但由于超声衰减, 使得上下板超声空化作用强弱不一致, 造成上板 IMC 减薄较下板 IMC 减薄明显。

### 参考文献 References

- [1] Lee J H, Kim Y S. *Journal of Electronic Materials*[J], 2002, 31(6): 576
- [2] Chuang T H, Wu H M, Cheng M D et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2004, 33(1): 22
- [3] Sharif A, Chan Y C. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*[J], 2004, 106: 126
- [4] Faizan M. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2015, 30: 169
- [5] Yen Y W, Chou W T, Tseng Y et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2008, 37(1): 73
- [6] Görlich J, Baither D, Schmitz G. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(9): 3187
- [7] Taneja D, Volpert M, Hodaj F. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2017, 28: 18366
- [8] Dybkov V I. *Solid State Phenomena*[J], 2008, 138: 153
- [9] Lin Y W, Lin K L. *Journal of Applied Physics*[J], 2010, 108(6): 63536
- [10] Yu W Y, Liu S H, Liu X Y et al. *Surface Review & Letters*[J], 2015, 22(3): 1550035
- [11] Xu Z W, Ma L, Yan J C et al. *Composites: Part A*[J], 2012, 43(3): 407
- [12] Li M Y, Li Z L, Xiao Y et al. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 102(9): 094104
- [13] Tan A T, Tan A W, Yusof F. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2017, 34: 616
- [14] Kago K, Suetsugu K, Hibino S et al. *Materials Transactions*[J], 2004, 45(3): 703
- [15] Chinnam R K, Fauteux C, Neuenschwander J et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(4): 1474
- [16] Ji H J, Li M G, Ma S et al. *Materials and Design*[J], 2016, 108: 590
- [17] Lis A, Kenel C, Leinenbach C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47(6): 2596
- [18] Li J F, Agyakwa P A, Johnson C M. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(9): 3429
- [19] Li J F, Agyakwa P A, Johnson C M. *Acta Materialia*[J], 2011, 59: 1198
- [20] He M, Lau W H, Qi G et al. *Thin Solid Films*[J], 2004, 462-463: 376
- [21] Shao H K, Wu A P, Bao Y D et al. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2017, 37: 561
- [22] Shen J, Chan Y C, Liu S Y. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 5196
- [23] Adrian L, Min S P, Raymundo A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 617: 763
- [24] Shao H K, Wu A P, Bao Y D et al. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2017, 39: 758
- [25] Dular M, Delgosha O C, Petkovsek M. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2013, 20: 1113
- [26] Doktycz S J, Suslick K S. *Science*[J], 1990, 247: 1067
- [27] Chen H S. *Wear*[J], 2010, 269: 602
- [28] Suslick K S, Hammerton D A, Cline R E. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1986, 108: 5641
- [29] Eskin G I, Eskin D G. *Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts*[M]. New York: CRC Press, 2014: 61
- [30] Shchukin D G, Skorb E, Belova V et al. *Advanced Materials*[J], 2011, 23: 1922
- [31] Ma D, Wang W D, Lahiri S K. *Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(5): 3312

## Intermetallic Compound (IMC) Growth at Ni/Sn/Ni Interface Under Ultrasonic Treatment

Liu Yun, Yu Weiyuan, Wang Yanhong, Sun Xuemin

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal,  
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The formation and evolution of intermetallic compound (IMC) at the interface of Ni/Sn/Ni with and without ultrasonic wave (USV) were investigated. The results show that without ultrasonic treatment, the IMC layer is plain and compact at the interface of Ni/Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>. Towards the solder side, Sn tends to wet and penetrate the grain boundaries to form the scallop-type Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>. Moreover, intermetallic grains grow with a 1/2 power dependence on time, and the growth is controlled by the bulk diffusion. With ultrasonic treatment, acoustic cavitation causes the interfacial Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> to dissolve and form many grooves, even forms “neck” connection in the local area of the interfacial IMC. Therefore, the dissolution passage of the Ni atom to the solder is reopened and ultrasonic streaming promotes this dissolution. With the prolonging of ultrasonic time, elongated Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> grains which are of “neck” connection are broken up by the ultrasonic cavitation and fall into the liquid solder. Thus the interfacial IMC is gradually reduced. The Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> grains falling into the liquid are further dissolved and broken by ultrasonic cavitation. Finally, many fine Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> grains are evenly distributed in the joint.

**Key words:** ultrasonic wave; intermetallic compound; growth kinetic; grooving

---

Corresponding author: Yu Weiyuan, Ph. D., Professor, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: weiyuanyu2018@163.com