

电沉积 Ag/Sn 偶界面反应及其动力学

汤文明¹, HE An-qiang², LIU Qi², IVEY G D²

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;

2. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton T6G 2G6, Canada)

摘要: 采用扫描电子显微镜(SEM)、电子能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)对室温时效及 125~225 °C 热处理的电沉积 Ag/Sn 偶反应区结构及相组成进行分析, 研究 Ag/Sn 界面固相反应的动力学过程。研究表明: 在刚电沉积的 Ag/Sn 偶中发生 Ag/Sn 界面固相反应, 形成 Ag₃Sn; 在室温时效过程中 Ag₃Sn 层生长缓慢, 但随着热处理温度的提高(125~200 °C), Ag₃Sn 层生长速率显著提高; Ag/Sn 界面固相反应为一扩散控制的反应过程, 反应的激活能为 70.0 kJ/mol。

关键词: 电沉积; 电子封装材料; 界面反应; 反应动力学

中图分类号: TQ 153.2; O 643.1

文献标识码: A

Interfacial reaction and its kinetics of electroplated Ag/Sn couples

TANG Wen-ming¹, HE An-qiang², LIU Qi², IVEY G D²

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton T6G 2G6, Canada)

Abstract: The microstructures and phases of reaction regions of the electroplated Ag/Sn couples were studied by using SEM, EDS and XRD, after the couples were aged at room temperature and annealed at 125–225 °C for various times. The interfacial reaction kinetics of the Ag/Sn couples was also investigated. The results show that in the as-deposited Ag/Sn couple, the reaction between Ag and Sn occurs to form a thin Ag₃Sn layer distributed at the Ag/Sn interface. The growth of the Ag₃Sn layer is much slow when the couple is aged at room temperature, however, dramatically increases with the annealing temperature (125–200 °C). The interfacial reaction of the Ag/Sn couples follows a diffusion-controlled kinetics with activation energy of 70.0 kJ/mol.

Key words: electroplation; electronic packaging materials; interfacial reaction; reaction kinetics

电子器件中常见的导电金属(UBM), 如 Cu、Ni、Ag、Au 及其合金通常与用于电子封装的 Sn 基焊料中的 Sn 反应形成金属间化合物(IMCs)^[1-4]。这些金属间化合物一般都是脆性的, 且电阻较高, 因此, 过量的界面金属间化合物的形成不仅导致连接点力学性能显著降低, 同时还改变了连接部位的电学特征^[5-8]。Cu、Ni、Ag、Au 等导电金属与 Sn 基焊料间反应区结构、相组成及反应动力学等信息是预测电子芯片与导电基底连接(Chip-to-substrate connections)的寿命及可靠性的基础^[9]。

在 Ag-Sn 二元相图^[10](图 1)上, 仅存在两种 Ag-Sn 金属间化合物, 一是无序结构的 Ag₄Sn(ζ 相), 另一个是属正交晶系的短程有序的 Ag₃Sn(ε 相)。SEN 等^[11]发现气相沉积 Ag/Sn 偶在室温条件下形成 Ag₃Sn, ARAI 等^[12]发现在电镀共沉积 Ag-Sn 合金中也只形成了 Ag₃Sn。然而, 最近 SUZUKI 等^[13]将 Ag/Sn 块状偶在硅油中经 160~200 °C 热处理, 获得了 Ag₃Sn 和 Ag₄Sn 反应产物, 这是唯一获得 Ag₄Sn 反应产物的研究报道。

此外, 相对于 Cu/Sn 及 Au/Sn 等系统而言, Ag/Sn 界面固相反应的研究比较少, 还没有反应动力学的研究报道。

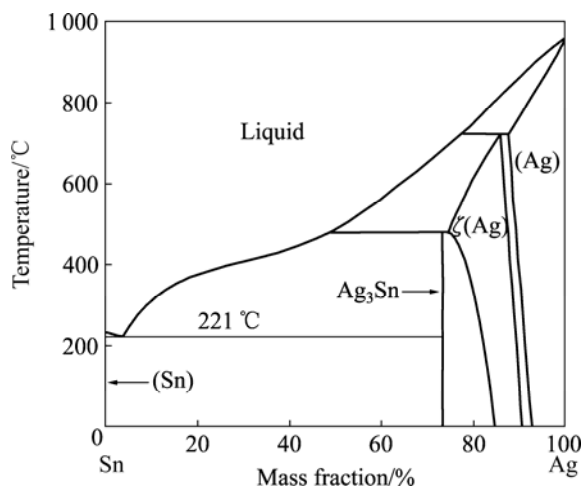


图 1 Ag-Sn 二元相图^[10]

Fig.1 Ag-Sn binary phase diagram^[10]

到目前为止, 在研究 Ag(Au、Cu、Ni)/Sn 界面固相反应时, 反应偶采用的是物理气相沉积方式形成的薄膜偶或将 Ag(Au、Cu、Ni)片与 Sn 片叠合构成的块体偶。电镀沉积技术是在连接金属表面形成 Sn 基焊料焊点的主导技术, 具有工艺简单、焊料成分可精确控制、有利于提高集成度等优势^[14]。本文作者曾采用电镀技术制备出 Au/Sn 反应偶, 并研究其反应区结构及反应动力学过程^[15]。在此, 本文作者采用电镀技术在金属化的 Si 晶片上制备 Ag/Sn 偶, 研究 Ag/Sn 偶在室温时效及 125~225 °C 热处理后 Ag/Sn 偶反应区的相组成及显微结构特征, 并对反应区的生长动力学过程进行研究。

1 实验

实验采用 $C_6H_{17}N_3O_7 \cdot SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 基 Sn 电镀溶液及 $AgNO_3 \cdot NaSO_3 \cdot NaS_2O_3$ 基 Ag 电镀溶液。电镀 Ag/Sn 偶首先在金属化 Si 晶片上电镀一定厚度的 Ag 层, 然后再电镀一定厚度的 Sn 层来制备。从直径为 100 mm 的 Si 晶圆片上切割而得的 Si 晶片尺寸为 10 mm × 10 mm。Si 晶圆片的金属化过程是首先在 Si 晶片上沉积厚 25 nm 的 TiW 薄膜(90% W 和 10% Ti, 质量分数)作为粘结层, 再沉积厚 200 nm 的 Pt 膜作为籽晶层。

采用 Dynatronix DuPR 10-0.1-0.3 脉冲电镀电源

进行电镀, 采用单脉冲电镀工艺, 脉冲周期为 10 ms, 正向导通时间为 2 ms, 正向断开时间为 8 ms。Sn 电镀时的平均电流密度为 25 mA/cm², 电镀速率约为 0.5 μm/min; Ag 电镀时的平均电流密度为 1.5 mA/cm², 电镀速率约为 0.1 μm/min。为保证 X 射线能够穿透 Sn 表层而探测到界面反应产物, 用于 XRD 检测的 Ag/Sn 偶(经室温时效或热处理)均首先在金属化 Si 晶片表面电镀约 6 μm 的 Ag 层(电镀时间 1 h), 然后再在 Ag 层表面电镀约 1 μm 的 Sn 层(电镀时间 2 min)。而用于界面结构分析及动力学研究的 Ag/Sn 偶则首先在金属化 Si 晶片表面电镀约 6 μm 的 Ag 层(电镀时间 1 h), 然后再在 Ag 层表面电镀约 15 μm 的 Sn 层(电镀时间 30 min), 以保证有充足的 Ag、Sn 参与反应过程。RC2400 Bio-Rad 合金炉用于电镀 Ag/Sn 偶热处理, 热处理温度从 125 °C 到 225 °C, 保温时间 0.5~8 h, 加热速率为 100 °C/min, 冷却速率为 40 °C/min。试样的热处理在流动的保护性气体(95% N₂ + 5% H₂, 体积分数)中进行, 以防氧化。

采用 Rigaku Rotaflex 旋转阳极 X 射线(XRD)确定室温时效及高温热处理的 Ag/Sn 偶的相组成, 采用小角度衍射, 衍射角为 5°, 扫描速率为 1 (°)/min, 扫描范围 2θ=30~90°。室温时效及热处理后的 Ag/Sn 偶试样经环氧树脂镶嵌、纵向切割、研磨、抛光后, 采用 Hitachi H2700 扫描电子显微镜观察反应区的显微结构, 并测量反应区的厚度; 采用 PGT IMIX 超薄窗口(UTW) X 射线能谱仪(EDS) 进行反应区的成分分析。

2 结果与讨论

2.1 室温下的界面固相反应

图 2 所示为同一个 Ag/Sn 偶室温时效不同时间后的 XRD 谱。图 2(a)所示为刚沉积试样的 XRD 谱, 该谱是在 Ag 层上电镀 2 min 的 Sn(厚约 1 μm)后, 将 Ag/Sn 偶试样立即进行 XRD 测试。在图 2(a)中, 除了 Ag 和 Sn 的衍射峰外, 还出现了微弱的 Ag₃Sn 的衍射峰, 但没有 Ag₄Sn 的衍射峰。可见, 在刚沉积的 Ag/Sn 偶中, 发生了 Ag 与 Sn 的界面反应, 形成 Ag₃Sn。在 Ag/Sn 偶室温时效过程中(图 2(b)和(c)), Ag₃Sn 仍然是唯一的反应产物, 而且随着时效时间的延长, Ag₃Sn 的衍射峰强度并没有明显增加, 这表明在室温条件下, Ag 与 Sn 之间的界面反应很微弱, 而且反应过程或 Ag₃Sn 的长大过程缓慢。图 3(a)所示为室温时效 10 d 后 Ag/Sn 偶截面的背散射电子像。由图 3(a)可看出,

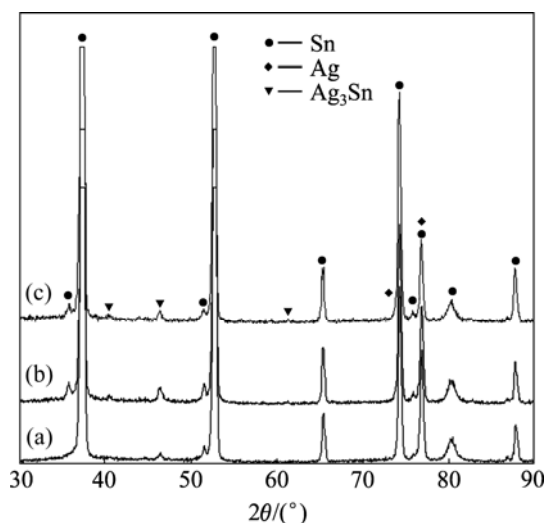


图2 室温时效不同时间后 Ag/Sn 偶的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of Ag/Sn couple after ageing for different time: (a) As-deposited; (b) 1 d; (c) 10 d

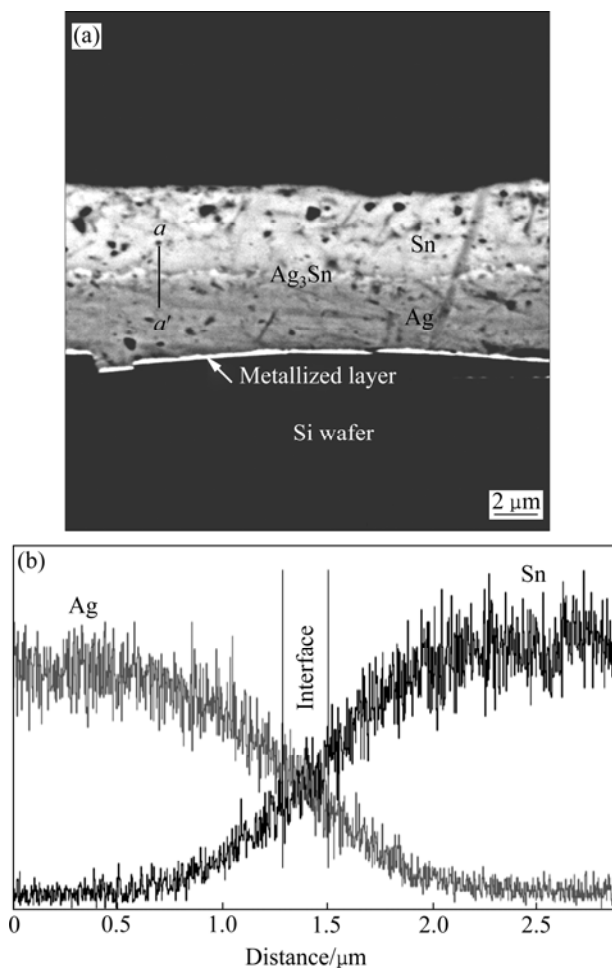


图3 室温时效 10 d 后 Ag/Sn 偶截面背散射电子像(a)及跨界面成分线扫描(b)

Fig.3 Cross sectional backscattering SEM photograph(a) and EDX linear scanning pattern cross interface(b) of Ag/Sn couple after ageing for 10 d

Sn 层较亮而 Ag 层较暗, 但因在元素周期表中 Ag、Sn 元素序数十分接近(Ag 为 47 号元素, Sn 为 50 号元素), 因此明暗度的差别不太明显。在 Ag/Sn 界面可以看到厚约 0.1~0.2 μm 近乎连续分布的 Ag₃Sn 层。在图 3(a) 中 a 与 a' 两点间做能谱线扫描分析, 所得谱图如图 3(b) 所示。由于该反应产物层太薄, 在图 3(b) 中没有出现一个明显的与 Ag₃Sn 层的成分相对应的平台。

一般地, 元素周期表中的 IB 副族贵金属原子(如 Cu、Ag 和 Au) 即使在室温条件下都能够在 IIIA 及 IVA 主族金属(如 In、Sn 和 Pb) 中借助间隙扩散的方式快速扩散, 并发生相互作用形成金属间化合物型的反应产物^[8]。而通常电镀材料均为多晶材料, 晶界扩散也会扮演重要角色。Ag 在 Sn 中间隙、晶界扩散及 Sn 在 Ag 中晶界扩散是电镀偶主导的原子迁移过程, 室温下两者速率(扩散系数)相当, 均约为 10⁻¹⁷ m²/s^[11]。该数值比 Cu(Au)/Sn 系统中 Cu(Au) 原子间隙扩散系数小几个数量级^[8], 因此, 在 Ag/Sn 界面通过 Ag 与 Sn 原子的相互扩散形成 Ag₃Sn 的反应速率也要低得多。同时, 当在界面形成连续的 Ag₃Sn 薄层后, 阻碍 Ag、Sn 原子通过 Ag₃Sn 层向对方扩散, 导致 Ag₃Sn 的生长更加缓慢。基于一元扩散控制反应动力学模型:

$$X^2 = kt \quad (1)$$

式中 X 为反应层厚度, m; k 为反应层长大速率常数, m²/s; t 为反应时间, s。可以估算出室温 Ag₃Sn 层的长大速率常数约为 1×10⁻²⁰~4×10⁻²⁰ m²/s, 与室温下 Ag₃Sn 中的原子互扩散系数(3.4×10⁻²⁰ m²/s)^[8]相当, 远小于该温度条件下 Ag 在 Sn 中或 Sn 在 Ag 中的原子扩散系数(10⁻¹⁷ m²/s)。

SIMIĆ 等^[16]系统研究了不同 Ag、Sn 质量比(Ag、Sn 层厚度比)下的气相沉积 Ag/Sn 偶室温界面固相反应过程, 发现反应物成分的变化对反应产物的组成没有影响, 即反应区中仅有 Ag₃Sn 而无 Ag₄Sn。究其原因, SEN 等^[11]认为, 在 Ag/Sn 界面处 Ag₄Sn 新相的形核更困难。但这也可能和热力学因素有关, 室温 Ag₃Sn 的形成焓数值比 Ag₄Sn 的更大($\Delta H_{298\text{ K}, \text{Ag}_3\text{Sn}} = -4.2\text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{298\text{ K}, \text{Ag}_4\text{Sn}} = -2.8\text{ kJ/mol}$)^[17], Ag₃Sn 形成的可能性更大。此外, 根据 BANDYOPADHYAY 等^[18]的经验规律, 优先形成的反应产物(相)应是在二元系统相图上成分与最低共晶点的成分最接近的化合物相。由图 1 可见, Ag₃Sn 作为 Ag/Sn 系统优先形成相, 也是符合这个规律的。

2.2 热处理条件下的界面反应

图 4 所示为热处理 Ag/Sn 偶的 XRD 谱, 图 5 所示为不同热处理温度、时间条件下反应层的截面形貌。

热处理条件下的 Ag/Sn 界面反应仍然只形成 Ag_3Sn , 没有出现 Ag_4Sn (图 4)。由图 5 可见, 在未反应的 Ag 和 Sn 层之间形成了一定厚度连续的 Ag_3Sn 层, 而且随热处理温度的升高反应层厚度明显增加(图 5(a)~(c))。经(200 °C, 1.5 h)热处理后, 绝大多数的 Ag 均参与反应, 仅有一薄层剩余, 这与图 4(c)中极高的 Ag_3Sn 衍射峰强度相对应。另外, 通过比较图 3 和图 5 可以看出, Ag/Sn 界面反应形成的 Ag_3Sn 层似乎更多地存在于 Ag/Sn 原始界面 Ag 的一侧, 这说明该反应的进行主要是借助于 Sn 通过 Ag_3Sn 层向 Ag 中的扩散来进行的。也就是说, 在 Ag_3Sn 中 Sn 具有比 Ag 更大的扩散速率。尽管还没有找到 Ag 和 Sn 在 Ag_3Sn 中的扩散数据, 但该结果与 CHEN 等^[19]发现的在 Sn-Ag-Au 系统中形成 Ag_3Sn 相时, Ag 原子基本不动, 而 Sn 原子是快速扩散原子的实验结果相符。

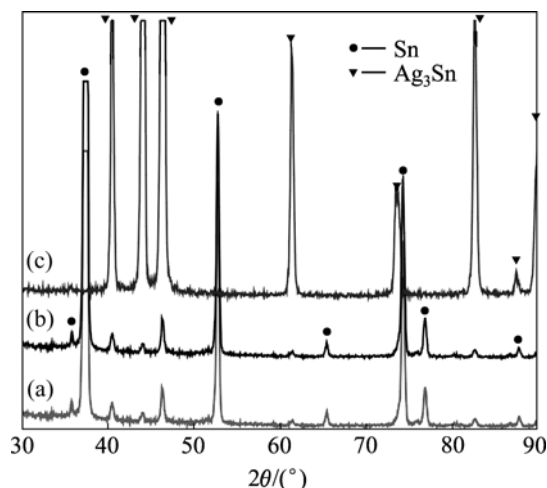


图 4 经不同温度和时间热处理后 Ag/Sn 偶的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of annealed Ag/Sn couples at different temperatures for various times: (a) 150 °C, 1 h; (b) 200 °C, 0.5 h; (c) 200 °C, 2 h

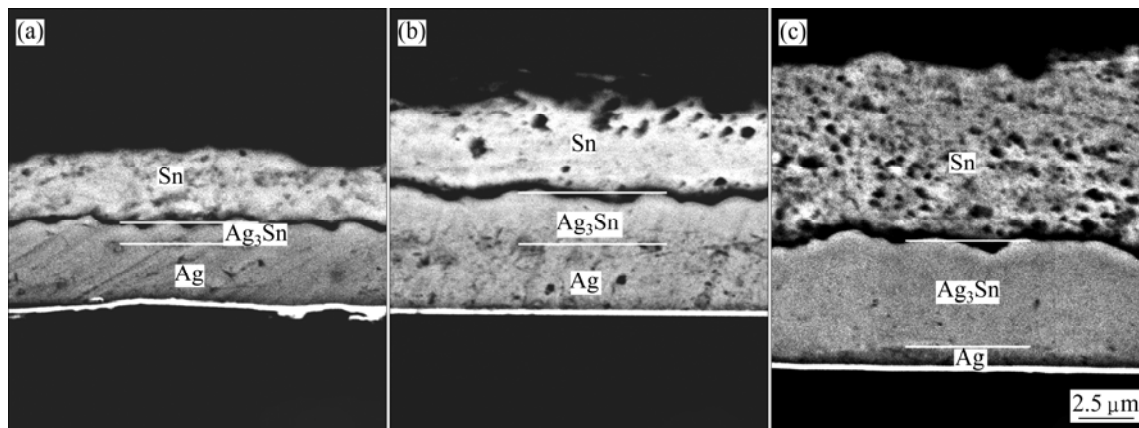


图 5 经不同温度和时间热处理后 Ag/Sn 偶的截面背散射电子像

Fig.5 Cross-sectional backscattering SEM photographs of Ag/Sn couples annealed at different temperatures for various times: (a) 125 °C, 8 h; (b) 150 °C, 6 h; (c) 200 °C, 1.5 h

当热处理温度升高到 225 °C(仍低于 Sn 的熔点(231 °C))时, Ag/Sn 偶试样已出现了明显熔化的迹象(图 6)。原先反应物及反应产物层状结构的特征消失, 代之以颗粒状、块状组织的不连续分布。XRD 分析表明, 经(225 °C, 0.5 h)热处理后的 Ag/Sn 偶试样中除包含反应物 Sn 及产物 Ag_3Sn 外, 还有 Si 表面金属化 Pt 及其与 Sn 反应所形成的反应产物 PtSn_4 相, 但没有出现 Ag 的衍射峰(图 7)。结合能谱分析可以确定图 6 中的球形颗粒为 Ag_3Sn 相(67.2% Ag, 32.8% Sn, 摩尔分数), 而靠近 Si 晶片侧白亮的块体为 PtSn_4 (20.0% Pt, 80.0% Sn, 摩尔分数)的柱状晶。Sn(0.7% Ag, 99.3% Sn, 摩尔分数)分布在 Ag_3Sn 及 PtSn_4 颗粒(晶粒)周围。显然, 在此热处理条件下, Ag/Sn 偶中, Ag 与 Sn 反应形成层状的 Ag_3Sn , 直至 Ag 全部消耗完。由于 (Sn+ Ag_3Sn)共晶温度为 221 °C, 低于 225 °C 的热处理温度, 导致液相的形成。同时, 富含 Sn 的液相与 Pt 籽晶层反应形成 PtSn_4 柱状晶^[20]。在热处理后的冷却过程中, 从液相中结晶出球状的 Ag_3Sn 和 Sn 的共晶组织。

2.3 反应动力学

经 125~200 °C 热处理, Ag/Sn 界面固相反应形成 Ag_3Sn 层的生长动力学曲线如图 8 所示。反应层厚度(X)与热处理时间平方根($t^{1/2}$)的线性关系表明, Ag/Sn 界面固相反应呈现抛物线型反应动力学特征, 为一个扩散控制的反应过程, 即该反应受反应物原子(Ag、Sn)在 Ag_3Sn 反应区中的扩散过程控制。不同温度下的反应速率常数如图 8 所示。

界面固相反应速率常数(k)和热处理温度(T)的关系可用 Arrhenius 方程表示:

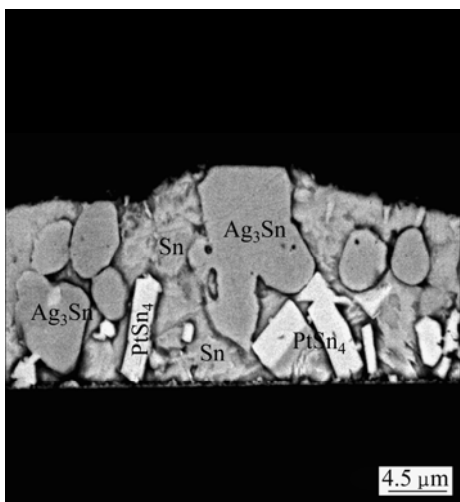


图6 经(225 °C, 0.5 h)热处理后 Ag/Sn 偶截面背散射电子像
Fig.6 Cross-sectional backscattering SEM photograph of Ag/Sn couple annealed at 225 °C for 0.5 h

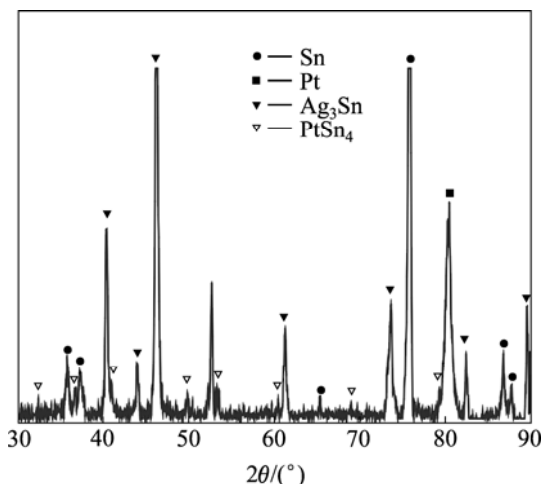


图7 经(225 °C, 0.5 h)热处理后 Ag/Sn 偶的 XRD 谱
Fig.7 XRD pattern of Ag/Sn couple annealed at 225 °C for 0.5 h

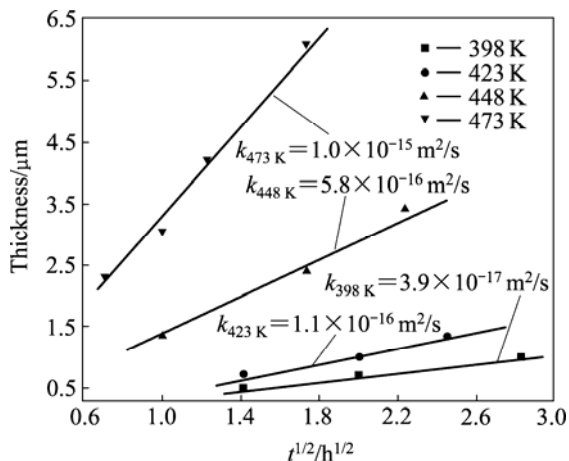


图8 Ag_3Sn 层的平均厚度与热处理时间的关系
Fig.8 Relationship between average thickness of Ag_3Sn layer and square root of time for annealed Ag/Sn couples

$$k = k_0 \exp[-Q/(RT)] \quad (2)$$

式中 k_0 为指前因子, m^2/s ; Q 为反应激活能, J/mol ; R 为一般气体常数, $8.31 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。Ag/Sn 界面固相反应速率常数与热处理温度倒数的关系如图 9 所示。在图 9 所示的线性关系曲线上, 采用截距法和外推法得到该界面反应的激活能及指前因子分别为 $70.0 \text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $5.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。尽管还没有 Ag/Sn 二元系统界面固相反应动力学数据报道, 但 TAKENAKA 等^[21]报道 $\text{Ag}_{0.87}\text{Au}_{0.13}/\text{Sn}$ 三元系统界面固相反应形成 Ag_3Sn 的激活能及指前因子分别为 $74.0 \text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $3.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。SU 等^[22]报道固态 Ag 与液态 Sn 间界面反应的激活能为 $70.3 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。这些数据都与本文的实验结果十分接近。

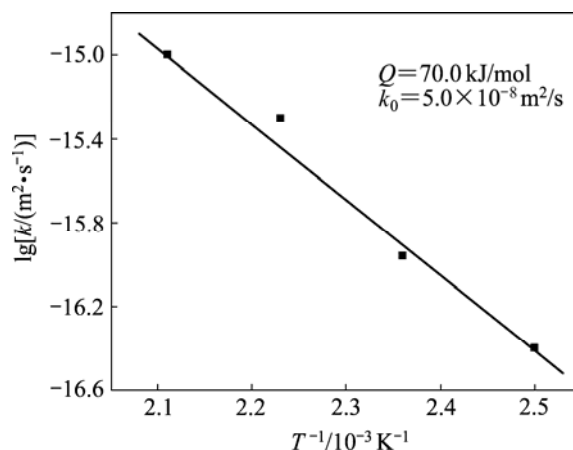


图9 Ag_3Sn 层生长速率常数与热处理温度的关系
Fig.9 Relationship between k values and annealing temperature for Ag_3Sn layer in annealed Ag/Sn couples

3 结论

1) 在电沉积 Ag/Sn 偶过程中发生 Ag 与 Sn 间的界面反应, 形成层状结构的 Ag_3Sn 。反应偶在室温时效过程中, Ag_3Sn 层的生长缓慢。

2) 在 $125 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理过程中, 反应形成的 Ag_3Sn 层在 Ag 及 Sn 层之间均匀连续分布, 随着热处理温度的提高, Ag_3Sn 层的生长速率明显提高。当在 $225 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理时, 反应形成的 Ag_3Sn 与残余的 Sn 之间发生共晶反应, 形成液相。同时, Sn 与 Pt 之间反应形成 PtSn_4 , 室温组织为球状 Ag_3Sn 与柱状 PtSn_4 颗粒(晶粒)分布于连续的 Sn 基体中。

3) $125 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的 Ag/Sn 界面固相反应遵循抛物线型的反应动力学, 受反应物原子在 Ag_3Sn 层中的固相扩散过程控制。反应的动力学方程为 $k = 5.0 \times 10^{-8} \exp[70.0 \times 10^3/(RT)]$ 。

REFERENCES

- [1] KIM J S, LEE C C. Fluxless Sn-Ag bonding in vacuum using electroplated layers[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 448: 345–350.
- [2] CHAO B, CHAE S H, ZHANG X F, LU K H, IM J, HO P S. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu-Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing[J]. *Acta Mater*, 2007, 55: 2805–2814.
- [3] TANG W M, HE A Q, LIU Q, IVEY D G. Fabrication and microstructures of sequentially electroplated Sn-rich Au-Sn alloy solders[J]. *J Electron Mater*, 2008, 27: 837–844.
- [4] CHEN C M, CHEN S W. Electromigration effect upon the Sn/Ag and Sn/Ni interfacial reactions at various temperatures[J]. *Acta Mater*, 2002, 50: 2461–2469.
- [5] LIAO C N, WEI C T. Effect of intermetallic compound formation on electrical properties of Cu/Sn interface during thermal treatment[J]. *J Electron Mater*, 2004, 33: 1137–1143.
- [6] 祝清省, 张黎, 王中光, 吴世丁, 尚建库. 金属间化合物 Ag_3Sn 对 $\text{Sn}_{3.8}\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}$ 焊料合金拉伸性能的影响[J]. *金属学报*, 2007, 43(1): 41–46.
ZHU Qing-sheng, ZHANG Li, WANG Zhong-guang, WU Shi-ding, SHANG Jian-ku. Effect of intermetallic Ag_3Sn on the tensile property of $\text{Sn}_{3.8}\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}$ solder alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(1): 41–46.
- [7] LI Guo-yuan, SHI Xun-qing. Effects of bismuth on growth of intermetallic compounds in Sn-Ag-Cu Pb-free solder joints[J]. *Trans Nonferrous Metals Soc China*, 2006, 16(s1): 739–743.
- [8] LAURILA T, VUORINEN V, KIVILAHTI J K. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials[J]. *Mater Sci Eng R*, 2005, 49: 1–60.
- [9] 韩永典, 荆洪阳, 徐连勇, 郭伟杰, 王忠星. Sn-Ag-Cu 无铅焊料的可靠性研究[J]. *电子与封装*, 2007, 7(3): 4–6, 33.
HAN Yong-dian, JING Hong-yang, XU Lian-yong, GUO Wei-jie, WANG Zhong-xing. Study on the reliability of Sn-Ag-Cu lead-free solders[J]. *Electronics & Packaging*, 2007, 7(3): 4–6, 33.
- [10] GALE W F, TOTEMEIER T C. *Smithells metal reference book*[M]. 8th ed. MA, USA: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004: 11–25.
- [11] SEN S K, GHORAI A, BANDYOPADHYAY A K. Interfacial reactions in bimetallic Ag-Sn couples[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 155: 243–253.
- [12] ARAI S, AKATSUKA H, KANEKO N. Sn-Ag solder bump formation for flip-chip bonding by electroplating[J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: C730–C734.
- [13] SUZUKI K, KANO S, KAJIHARA M, KUOKAWA N, SAKAMOTO K. Reactive diffusion between Ag and Sn at solid state temperatures[J]. *Mater Trans JIM*, 2005, 46: 969–973.
- [14] HE A, LIU Q, IVEY D G. Development of stable, non-cyanide solutions for electroplating Au-Sn alloy films[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2006, 17: 63–70.
- [15] TANG W M, HE A Q, LIU Q, IVEY D G. Room temperature interfacial reactions in electrodeposited Au/Sn couples[J]. *Acta Mater*, 2008, 56: 5818–5827.
- [16] SIMIC V, MARINKOVIC Z. Review: Room-temperature reactions in thin metal couples[J]. *J Mater Sci*, 1998, 33: 561–624.
- [17] FLANDORFER H, SAEED H, LUEF C, SABBAR A, IPSER H. Interfaces in lead-free solder alloys: Enthalpy of formation of binary Ag-Sn, Cu-Sn and Ni-Sn intermetallic compounds[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 459: 34–39.
- [18] BANDYOPADHYAY A K, SEN S K. A study of intermetallic compound formation in a copper-tin bimetallic couple[J]. *J Appl Phys*, 1990, 67(8): 3681–3688.
- [19] CHEN S W, YEN Y W. Interfacial reactions in the Sn-Ag/Au couples[J]. *J Electron Mater*, 2001, 30: 1133–1137.
- [20] WANG S J, LIU C Y. Coupling effect in Pt/Sn/Cu sandwich solder joint structures[J]. *Acta Mater*, 2007, 55: 3327–3335.
- [21] TAKENAKA T, KAJIHARA M, KUOKAWA N, SAKAMOTO K. Reactive diffusion between Ag-Au alloys and Sn at solid-state temperatures[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 427: 210–222.
- [22] SU T L, TSAO L C, CHANG S Y, CHUANG T H. Morphology and growth kinetics of Ag_3Sn during soldering reaction between liquid Sn and an Ag substrate[J]. *J Mater Eng Performance*, 2002, 11: 365–368.

(编辑 李向群)