

基于纳米压入法研究 Sn3.0Ag0.5Cu 焊点金属间化合物的应变率效应

杨雪霞¹, 晋艳娟¹, 肖革胜², 树学峰²

(1. 太原科技大学, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 采用纳米压入法对 Sn3.0Ag0.5Cu 无铅焊点金属间化合物(IMCs) Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 进行测试, 对其不同压入应变率下 ($\dot{P}/P=0.01, 0.05, 0.25, 0.5 \text{ s}^{-1}$) 的力学性能进行研究。结果发现金属间化合物具有应变率敏感性, Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 加载曲线的锯齿流变不同, 表明两者在弹-塑性转变过程中的位错成核与增殖程度不同; 不同应变率下 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的接触刚度均与压入深度呈线性关系且 Cu₃Sn 的弹性模量和硬度明显高于 Cu₆Sn₅, 随着应变率的增大二者的硬度值均增大而弹性模量则基本不变。加载应变率较高时保载段的蠕变位移较大, 以应变率为 0.05 s^{-1} 时的蠕变数据为研究对象, Cu、Cu₃Sn、Cu₆Sn₅ 和 Sn3.0Ag0.5Cu 焊料的蠕变应变率敏感指数 m 分别为 0.0163, 0.0117, 0.0184 和 0.0661。

关键词: 纳米压入; 金属间化合物; 力学性能; 应变率效应

中图分类号: O34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1483-05

为了满足环保、人类健康和方便携带的需求, 电子封装所用材料的无铅化和电子产品的微型化成为一种必然的发展趋势^[1-4]。在产品的回流焊接制备过程中, 高熔点和富含锡量的无铅焊点与衬底金属焊盘间生成的很薄的界面金属间化合物层 (intermetallic compounds, 简称 IMCs 层), IMCs 层在封装结构中具有机械支撑、导电导热等作用。在温度不断变化的服役过程中, 结构复杂的 IMCs 层会进一步生长变厚, 其对焊点抵抗热疲劳性能和焊点的断裂韧性以及整个封装系统的可靠性等方面具有重要的影响^[5-8]。

实际工况下的金属间化合物 IMCs 为微纳米级的结构, 微小构件对传统的测试方法带来了挑战, 纳米压入测试系统成为 IMCs 力学性能研究的有效方法。关于 IMCs 性能已经得到一些研究成果^[9-15]: 为了得到便于纳米压入测试的 IMCs 层试样, X. Deng 等根据金属间化合物成分比例, 在基板上高压溅射得到 IMCs 层^[11], Pingfeng Yang 等^[12]在金属铜基板上涂抹金属 Sn 单质层, 然后通过高温时效得到 IMCs 层, 但得到的 IMCs 层与实际工况 IMCs 层的力学性能存在较大的差异。

秦飞等对无铅焊点\Cu 搭接接头过渡区各层材料力学性能进行了研究^[13,14]。H. Rhee 等^[15]对经不同热循环次数后的金属间化合物、焊点、Cu 基板的硬度和弹

性模量进行测试。文献[16,17]对 IMCs 层在高温状态下的蠕变性能进行了研究。电子产品便携性, 使得 IMCs 层要承受不同应变率荷载; 电子产品服役的高温状态使得焊点结构存在蠕变变形, 因此, 亟需对实际工况下 IMCs 层力学性能的应变率效应以及蠕变性能进行研究。

本研究通过表面贴装实验制备实际工况下的 IMCs 层试样, 通过设置不同的加载应变率, 采用位移控制的连续刚度法对实际工况下的 IMCs (包含 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅) 进行纳米压入测试, 研究 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的力学性能的应变率效应。并对焊点、Cu₃Sn、Cu₆Sn₅ 和 Cu 焊盘的蠕变性能进行比较分析。

1 实验

实验材料为无铅焊料球 Sn3.0Ag0.5Cu ($\Phi 0.76 \text{ mm}$)、焊锡膏、松香膏和黄铜箔 (厚度 2 mm), 超声波清洗机清洗铜箔 5 min, 铜箔上 3 mm 间距涂上焊膏钎剂, 种植焊料球。设置温度曲线回流焊接, 其中焊接温度最大值为 245 °C, 熔点以上保持时间为 90 s, 加热因子值为 $1680 \text{ s} \cdot \text{C}$ 。

试件进行 2 次回流焊后放入 175 °C 恒温箱, 时效 168 h (7 d)。试样沿剖面切开, 从粗到细砂纸依次打

收稿日期: 2015-05-21

基金项目: 国家自然科学基金 (11172195); 山西省青年科技研究项目 (2015021017); 山西省高等学校科技创新项目 (2015167); 太原科技大学博士启动项目 (20132015)

作者简介: 杨雪霞, 女, 1985 年生, 博士, 太原科技大学应用科学学院力学系, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6998205, E-mail: yangxuexia0124@126.com

磨、抛光，用配制好的腐蚀溶液（5%浓盐酸+95%乙醇）擦拭试样测试面10~20 s，各层材料表现出较好的衬度，便于测试。无水乙醇溶液清洗晾干，采用环氧树脂凝固剂对试样进行垂直镶嵌固定。

实验采用纳米压入实验系统（Agilent G200），根据连续接触刚度法进行测试，设置加载速率为 0.01, 0.05, 0.25, 0.5 s⁻¹。被测材料的弹性模量、硬度以及接触刚度可通过压头的弹性模量和泊松比，接触面积以及最大载荷值计算得到。由 Mayo-Nix 方法^[18]，假设蠕变过程的表述为：

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{E} + b\sigma^n \tag{1}$$

$$\text{或 } \sigma = E\epsilon + b'\dot{\epsilon}^m \tag{2}$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} * \frac{dh}{dt} \tag{3}$$

式中： $\dot{\epsilon}$ ， σ ， h ， t 分别为蠕变过程中的应变速率，蠕变过程中的应力，位移和时间； E 为材料的弹性模量； m ， n 分别为蠕变应变率敏感指数和应力敏感指数，蠕变应变率敏感指数 m 可由下式表示：

$$m = \frac{d \ln H}{d \ln \dot{\epsilon}} \tag{4}$$

2 结果与讨论

图1中界面由黄铜箔、金属间化合物Cu₃Sn、Cu₆Sn₅和Sn3.0Ag0.5Cu焊点共4个区域组成。焊接时Cu与液态钎焊料接触并向液态焊料溶解、扩散，形成金属间化合物Cu₆Sn₅，并阻断了Cu向焊料中继续扩散溶解的通道。Cu盘与Cu₆Sn₅层是不稳定界面，Cu原子与Sn原子进一步反应，Cu₃Sn便会在Cu焊盘与Cu₆Sn₅层的界面间形成^[19]。

2.1 载荷位移曲线的分析

图2为不同应变率Cu₃Sn和Cu₆Sn₅的载荷位移曲线。由图可以看出，加载阶段的加载深度相同，应变率越大所需要的载荷值均越大，即2种金属间化合物

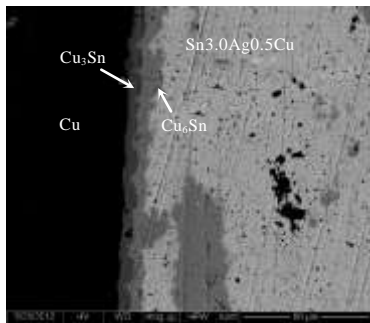


图 1 样品连接各层显微照片

Fig.1 Optical micrograph of the sample

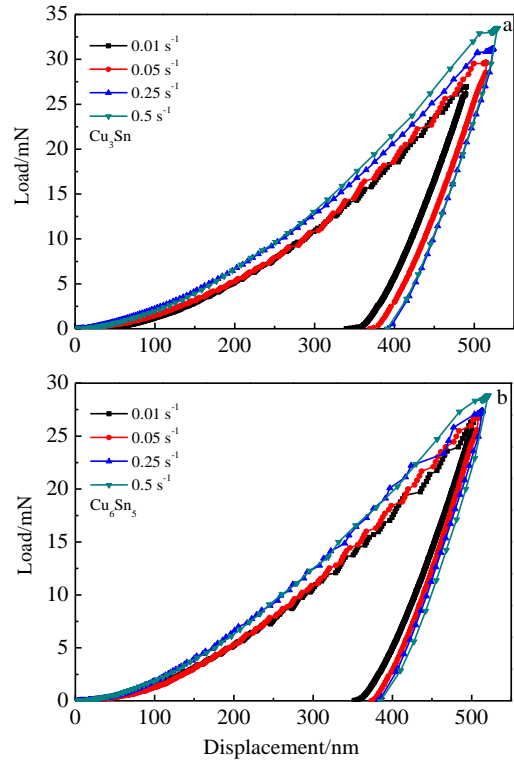


图 2 不同应变率 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的载荷位移曲线

Fig.2 Load-displacement curves under different strain rates of Cu₃Sn (a) and Cu₆Sn₅ (b)

均表现出明显的应变率效应。对于弹塑性金属材料^[19]，最大位移相同，应变率越低所需要的时间越长，压入过程中使得金属材料的塑性变形能够更加充分的表现出来，需要的最大载荷值越小。

对比 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的载荷曲线发现，Cu₆Sn₅ 的载荷曲线在刚开始比较光滑，在载荷值较大时具有明显的波动性，且随着加载应变率的减小波动性更为明显，曲线呈现明显的锯齿状流变，加载曲线上的锯齿流变代表 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 金属间化合物压入过程中的弹-塑性转变，不同的锯齿波动反映了其不同的位错成核与增殖程度^[20]。

2.2 接触刚度

图 3 为 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的接触刚度位移曲线。对于不同的应变率，Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的接触刚度随着位移的增大近似线性增大，这与文献研究一致^[21]。加载应变率不同时，Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的接触刚度随位移变化的曲线几乎相同，这表明应变率对接触刚度影响甚微可忽略，即接触刚度不存在应变率效应；对于比较软的金属材料，不同加载应变率加载过程中的“pile-up”凸起现象^[11]表现程度不同，会引起接触刚度的微小差别。

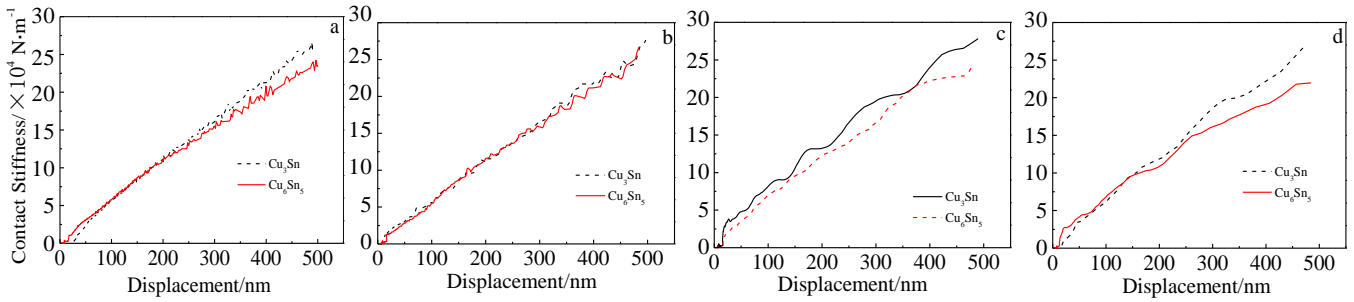


图 3 不同应变率 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的接触刚度-位移曲线

Fig.3 Contact stiffness measured by CSM under different \dot{P}/P values for Cu₃Sn and Cu₆Sn₅: (a) 0.01 s⁻¹, (b) 0.05 s⁻¹, (c) 0.25 s⁻¹, and (d) 0.5 s⁻¹

2.3 硬度和弹性模量

图4为不同应变率Cu₃Sn和Cu₆Sn₅的弹性模量。可以看出，IMCs层的弹性模量均没有明显的应变率效应，曲线的上下转折可能是由于“pile-up”凸起现象造成接触刚度的波动引起的。由图5不同加载速率下Cu₃Sn和Cu₆Sn₅的硬度看出，Cu₃Sn和Cu₆Sn₅的硬度随着应变率的增大而增大，具有明显的应变率效应。金属材料的屈服强度和硬度呈现正比例关系^[22]，高应变率下，位错的阻力较大，屈服强度变大，故表现出应变率强化效应。选取加载应变率为0.05 s⁻¹作为参考值，Cu₃Sn和Cu₆Sn₅的弹性模量分别为 (114.68±0.89)和 (108.89± 1.64) GPa，硬度分别为(6.68±0.47)和(6.10± 0.26) GPa，前者的弹性模量和硬度值均比后者大。

2.4 蠕变应变率敏感指数

由图6 Cu₃Sn和Cu₆Sn₅的蠕变位移-时间曲线看出，蠕变刚开始阶段，随着应变率的增大，Cu₃Sn和Cu₆Sn₅的蠕变位移增长的速率增大；随着蠕变时间增大，材料的变形结构达到准稳态阶段，蠕变位移几乎不再随着蠕变时间的变化而增大。加载应变率较大时，保载过程中产生的蠕变位移较大。

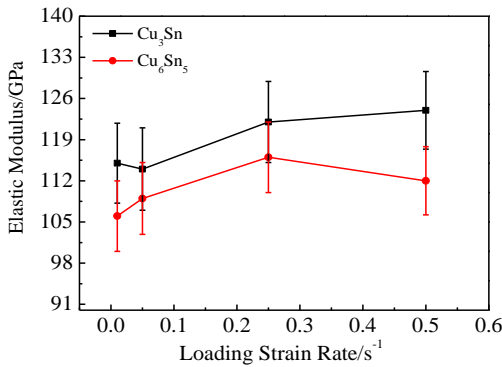


图 4 不同应变率 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的弹性模量

Fig.4 Average value of elastic modulus of Cu₃Sn and Cu₆Sn₅ IMCs under different \dot{P}/P values

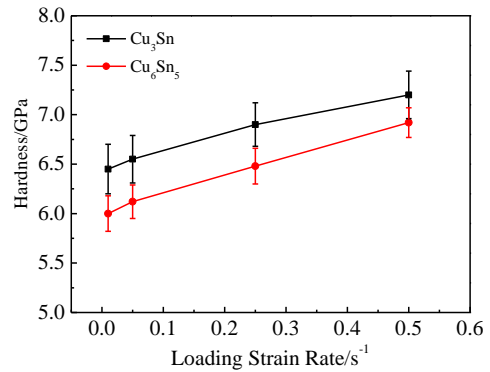


图 5 不同加载速率下 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的硬度

Fig.5 Average value of hardness of Cu₃Sn and Cu₆Sn₅ IMCs under different \dot{P}/P values

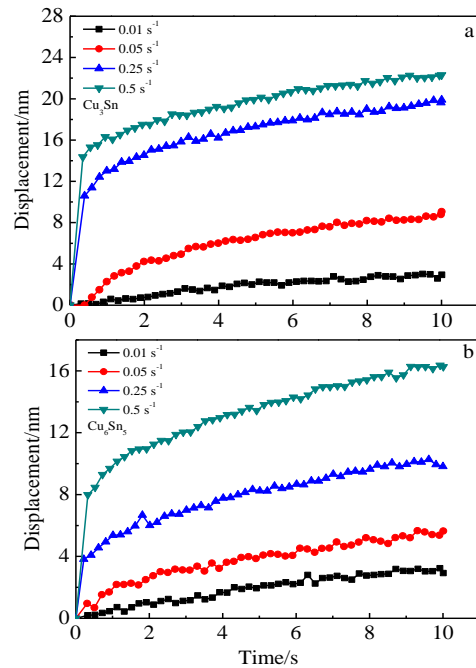


图 6 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的蠕变位移-时间曲线

Fig.6 Creep displacement of Cu₃Sn (a) and Cu₆Sn₅ (b) IMCs during the holding stage under different \dot{P}/P values

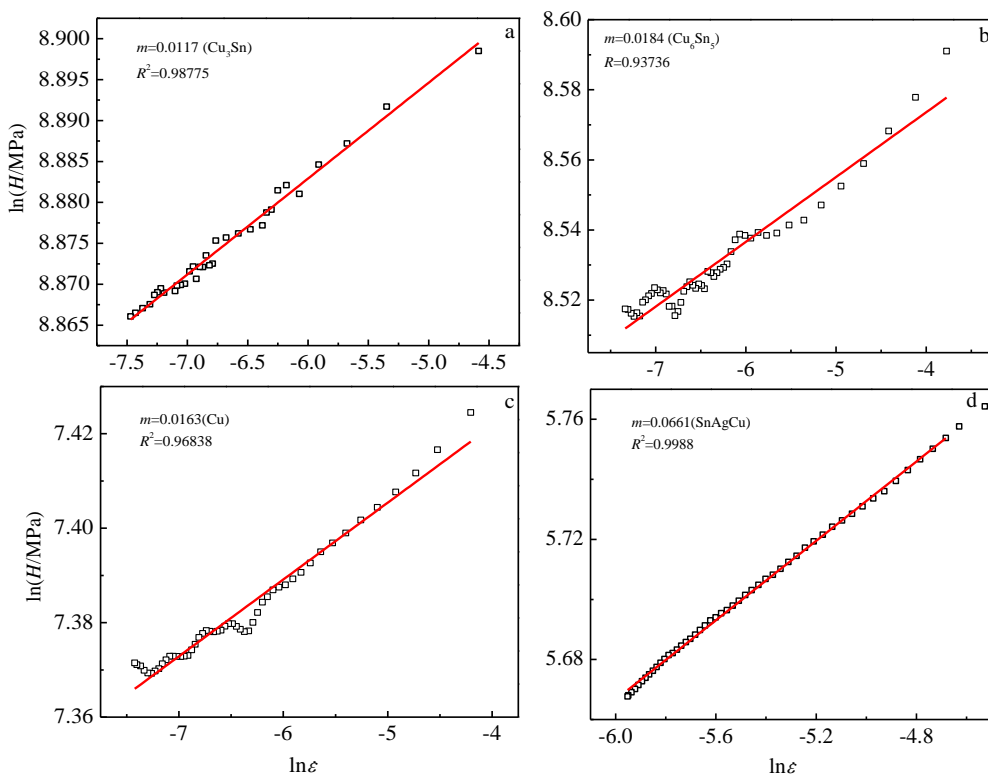


图 7 各层材料的蠕变应变率-硬度对数曲线

Fig.7 Double logarithmic plots of hardness versus the indentation strain rate during the holding stage of different layers: (a) Cu_3Sn , (b) Cu_6Sn_5 , (c) Cu , and (d) SnAgCu

选取加载应变率为 0.05 s^{-1} 的数据组，作为对比试验，同时对 Sn3.0Ag0.5Cu 焊料和 Cu 进行应变率为 0.05 s^{-1} 的测试分析，蠕变应变率和硬度的对数曲线见图 7。根据公式(4)计算得到 Cu 、 Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 和 Sn3.0Ag0.5Cu 焊料的蠕变应变率敏感指数 m 分别为 0.0163、0.0117、0.0184 和 0.0661 (m 为图 7 中直线的斜率)。 m 代表材料发生蠕变的难易程度，实际工况中焊料内易发生由蠕变累积而产生的疲劳失效。

3 结 论

1) 通过对 Sn3.0Ag0.5Cu 焊点内的金属间化合物 Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 的纳米压入测试分析，两者均表现出明显的应变率效应。2 种金属间化合物在弹-塑性转变过程中的位错成核与增殖程度不同。

2) 加载应变率对 Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 的接触刚度和弹性模量没有明显影响，金属间化合物的硬度具有应变率强化效应。加载应变率为 0.05 s^{-1} 时，测得 Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 的弹性模量和硬度分别为 114.68, 6.68 GPa 和 108.89, 6.10 GPa。 Cu_3Sn 的弹性模量和硬度均比 Cu_6Sn_5 大。

3) 载荷保持时间相同，加载应变率越大，蠕变位

移增长越大，加载应变率为 0.05 s^{-1} 时， Cu 、 Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 和 Sn3.0Ag0.5Cu 焊料的蠕变应变率敏感指数 m 分别为 0.0163、0.0117、0.0184 和 0.0661，实际工况中焊料内易发生由蠕变累积而产生的疲劳失效。

参考文献 References

- [1] Yoon J W, Kim S W, Jung S B. *J Alloy Compd*[J], 2005, 391(1-2): 82
- [2] Zhang Q K, Zhang Z F. *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 530: 452
- [3] Zhang L, Fan X Y, Guo Y H et al. *Mater Des*[J], 2014, 57: 646
- [4] Lejuste C, Hodaj F, Petit L. *Intermetallics*[J], 2013, 36: 102
- [5] Tong An, Fei Qin. *Computational Mater Sci*[J], 2013, 79: 1
- [6] Yoon Jeong-Won, Kim Sang-Won et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 391: 82
- [7] Kim Jong-Min, Woo Seung-Wan et al. *Thin Solid Films*[J], 2009, 517: 4255
- [8] Wong C K, Pang H L, Tew J W et al. *Microelectronics Reliability*[J], 2008, 48: 611
- [9] Li L F, Cheng Y K, Xu G L et al. *Mater Des*[J], 2014, 64: 15
- [10] Marques V M F, Johnston C, Grant P S. *Acta Mater*[J],

- 2013, 61: 2460
- [11] Deng X, Chawla N *et al.* *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 4291
- [12] Yang Pingfeng, Lai Yishao *et al.* *Material Science Engineering A*[J], 2008, 485: 305
- [13] Rao Chandra S B S, *et al.* *Microelectron Engineering*[J], 2010, 87: 2416
- [14] Qin Fei(秦 飞), An Tong(安 彤) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2013, 34(1): 25
- [15] Rhee H, Lucas J P, Subramanian K N. *Journal Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2004, 13: 477
- [16] Maier A K, Mari D, Tkalcec I *et al.* *Acta Mater*[J], 2014, 74: 132
- [17] Liu B, Raabe D, Roters F *et al.* *Acta Mater*[J], 2014, 79: 216
- [18] Mayo M J, Siegel R W, Liao Y X. *Journal of Materials Research*[J], 1992, 7(4): 973
- [19] Ma X, Yoshida F, Shinbata K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 344(1): 296
- [20] Corcoran S G, Colton R J, Lilleodden E T *et al.* *Phys Rev B*[J], 1997, 55 (24): R16057
- [21] Tan Mengxi(谭孟曦). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 41(10): 1020
- [22] Tabor D. *The Hardness of Metals*[M]. New York: Oxford University Press, 2000: 74

Strain-Rate Effects of Intermetallic Compound in Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu Solder Joints by Nanoindentation

Yang Xuexia¹, Jin Yanjuan¹, Xiao Gesheng², Shu Xuefeng²

(1. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The intermetallic compounds (IMCs) Cu₃Sn and Cu₆Sn₅, which were generated in Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu lead-free solder, were characterized using nanoindentation under different strain rates of 0.01, 0.05, 0.25 and 0.5 s⁻¹. The effect of strain rate on mechanical properties was studied. Mechanical responses of Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn show great dependence on the strain rate during loading. In addition, multiple pop-in events are observed in Cu₆Sn₅ but not evident in Cu₃Sn. During loading, the contact stiffness of IMCs increases almost linearly with the indentation depth under each strain rate. On the whole, the hardness and elastic modulus of Cu₃Sn are larger than those of Cu₆Sn₅, and the hardness of both Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn increase with the strain rate increasing. During the holding stage, creep deformations of IMCs increase as loading strain rate increases. The creep strain rate sensitivity index *m* of Cu, Cu₃Sn, Cu₆Sn₅ and Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu solder are 0.0163, 0.0117, 0.0184 and 0.0661, respectively, when the loading strain rate is 0.05 s⁻¹.

Key words: nanoindentation; intermetallic compound; mechanical properties; strain-rate effects

Corresponding author: Yang Xuexia, Ph. D., School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6998205, E-mail: yangxuexia0124@126.com