

# 高温下熔融 SnAgCu-xTi 在 SiO<sub>2</sub> 表面的润湿行为

王建斌<sup>1</sup> 林巧力<sup>1</sup>✉ 隋然<sup>2</sup> 慈文娟<sup>1</sup> 叶长胜<sup>1</sup>

1 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 兰州 730050

2 兰州工业学院材料科学与工程学院 兰州 730050

采用改良座滴法研究了高真空、800~900 °C条件下熔融 Sn0.3Ag0.7Cu(SAC)-xTi (x=0%、1%、3%, 质量分数) 在 SiO<sub>2</sub> 表面的润湿行为。研究表明: 在 SAC 中添加少量的 Ti 后, 可以显著提高 SAC 在 SiO<sub>2</sub> 表面的润湿性。当 Ti 浓度为 3% 时, Ti 未被完全溶解, 这是因为随着 Ti 浓度的增加, 在 Ti 表面会形成一层高熔点的 Sn-Ti 金属间化合物, 进而阻碍 Ti 的进一步溶解。液固界面反应产物为 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 TiO, 铺展动力学可用反应产物控制模型描述; 在铺展过程中, 快速铺展阶段首先析出 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 TiO, 线性铺展阶段仅析出 TiO。该体系的最终润湿性取决于界面反应产物和界面上 Ti-O 吸附的共同作用。

关键词 改良座滴法 高温 润湿行为 氧化物 界面 连接

中图分类号: TB333 文献标识码: A

## Wetting Behavior of Molten SnAgCu-xTi on SiO<sub>2</sub> Surface Under High Temperature

WANG Jianbin<sup>1</sup>, LIN Qiaoli<sup>1</sup>✉, SUI Ran<sup>2</sup>, CI Wenjuan<sup>1</sup>, YE Changsheng<sup>1</sup>

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

2 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Institute of Technology, Lanzhou 730050, China

The wetting of SiO<sub>2</sub> by molten Sn0.3Ag0.7Cu(SAC)-xTi (x=0wt%, 1wt%, 3wt%) was studied by using the modified sessile drop method at 800—900 °C under a high vacuum. The small addition of Ti into SAC alloy can improve wettability, significantly. Because the Sn-Ti intermetallics with high melting point covered Ti addition and blocked further dissolution of Ti, and thus Ti cannot be dissolved completely when the nominal concentration of Ti was 3wt%. The reaction products at liquid/solid interface are Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiO. The spreading dynamics can be described by reaction product control model. The spreading may be coupled firstly with the precipitation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiO together meanwhile be affected by the dissolution of Ti addition, and then the precipitation of TiO alone. The final wettability was determined both by the wetting character of reaction products and also Ti-O adsorption at interface.

Key words modified sessile drop method, high temperature, wetting behavior, oxides, interface, joining

### 0 引言

单晶硅和含硅材料因具有良好的半导体性质、较高的硬度和热稳定性, 被广泛应用于大规模集成电路<sup>[1]</sup>和金属基复合材料<sup>[2]</sup>等领域, 而界面结构的精确调控对该类材料满足某些特殊性能具有至关重要的作用。但由于硅极易被氧化, 即使在某些含硅的陶瓷材料(SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sup>[3-4]</sup>表面也极易被氧化而形成 SiO<sub>2</sub> 氧化膜, 进而影响材料的整体性能。因此, 为了实现界面结构的精确调控和优化, 首先应研究 SiO<sub>2</sub> 的润湿性。

SiO<sub>2</sub> 是一种电负性为 51% 的离子共价化合物<sup>[5]</sup>, 具有较高的热稳定性和较低的表面能(215~307 mJ/m<sup>2</sup>)<sup>[6]</sup>。因此, 在低温(低于 1 000 °C)条件下, 几乎所有的纯金属都与 SiO<sub>2</sub> 表现为不润湿<sup>[5]</sup>。目前, 通过添加活性组元来改善体系的润湿性是一种有效的方法, 该方法通过引入活性组元参与界面反应, 并降低液固界面张力来提高体系的润湿性。Espie<sup>[7]</sup>报道了 CuPd-15%Ti 在 SiO<sub>2</sub> 基板表面的最终接触角为 (36±2)°, 且界面反应产物为 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Xin 等<sup>[8]</sup>在 AgCu 钎料中添加 2% (质量分数) 的 Ti 后, 形成的界面产物为 Ti<sub>2</sub>O 和 Ti<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>O 等, 该复合材料在 SiO<sub>2</sub> 基板表面的最终接触角为

12°。此外, Feng 等<sup>[9-11]</sup>报道了 AgCuTi/晶态 SiO<sub>2</sub> 体系从初始接触角 137°减小到平衡接触角 87°, 界面产物为 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 而 AgCuTi/非晶态 SiO<sub>2</sub> 体系从初始接触角 110°减小到平衡接触角 43°, 界面产物为 Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O。由此可见, 上述润湿体系接触角的减小主要归因于界面反应产物的形成, 而造成体系润湿性差异的主要原因是界面反应产物类型的不同。综上可知, 添加少量的活性组元 Ti 可以显著改善体系的润湿性, 且界面反应产物不同, 其润湿性也存在较大差异。由反应产物控制(RPC)理论<sup>[5]</sup>可知, 体系的最终润湿性由界面反应产物的润湿性决定。因此, 在含有活性组元 Ti 的反应润湿体系中, 界面反应产物对润湿性的影响、相同界面反应产物条件下润湿性存在差异的原因以及如何进一步提高体系的润湿性都是亟待解决的问题。

Sn0.3Ag0.7Cu(质量分数, 下同, 简称为 SAC) 是一种典型的商用无铅钎料, 广泛应用于大规模集成电路中。SAC 钎料具有良好的延展性<sup>[12]</sup>, 在该钎料中添加微量的活性组元 Ti(Ti 含量过高易造成脆性<sup>[13]</sup>), 可以改善其与 SiO<sub>2</sub> 或 Si 的润湿性。此外, 该钎料合金具有较宽的液相区(从 1 000 °C 至液相线, 液相线温度为 217~227 °C)<sup>[14]</sup>, 在冷却过程中可缓解界面的热应力。

基金项目: 国家自然科学基金(51665031; 51675256); 甘肃省基础研究创新计划(17JR5RA107); 甘肃省高校协同创新团队建设基金(2017C-07); 省杰出青年科学家基金(1506RJDA087)

This work was supported by National Natural Science Foundation of China (51665031, 51675256), the Program of Innovation Groups of Basic Research of Gansu Province (17JR5RA107), the Foundation of Collaborative Innovation Teams in College of Gansu Province (2017C-07), Provincial Fund for Distinguished Young Scientists (1506RJDA087).

✉ lqllinqiaoli@163.com

10114

DOI: 10.11896/cldb.19040036

本工作通过对 800~900 °C 下 SAC-xTi ( $x=0\%、1\%、3\%$ , 质量分数) 钎料在 SiO<sub>2</sub> 表面的润湿机理及界面结构进行研究, 以期对 SiO<sub>2</sub> 的连接及界面结构的调控与优化提供重要的理论依据。

## 1 实验

实验材料为纯度 99.99% 的石英玻璃 (SiO<sub>2</sub> 基板), 其尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm。SiO<sub>2</sub> 基板表面的原始粗糙度  $R_a$  约为 5 nm。实验所用钎料由 SAC 和 Ti 片 (纯度为 99.99%) 按照所需质量分数焊合而成, 具体过程为: 称取所需质量的 SAC 和 Ti 片并放入丙酮中超声清洗, 然后按 SAC 方块在下、Ti 片在上的顺序放置, 采用电烙铁加热 Ti 片, 使 Ti 片完全嵌入到 SAC 中即可得到所需钎料。最终实验所用的 SAC-xTi ( $x=0\%、1\%、3\%$ ) 钎料块质量约为 0.08 g。值得注意的是, 当钎料滴落至 SiO<sub>2</sub> 基板表面并开始熔化时, 钎料会吸收 SiO<sub>2</sub> 基板表面的部分热量, 使得 SiO<sub>2</sub> 表面的温度分布不均匀, 进而产生热应力, 这样可能导致过薄的 SiO<sub>2</sub> 基板开裂。因此, 为了避免开裂现象的产生, 本实验采用厚度为 2 mm 的 SiO<sub>2</sub> 基板。润湿实验之前, 将合金钎料及 SiO<sub>2</sub> 基板分别置于丙酮中超声清洗三次 (每次 5 min)。

采用改良座滴法在真空 (约  $(4\sim6) \times 10^{-4}$  Pa) 条件下进行润湿实验, 具体实验过程参考文献 [9]。首先将 SiO<sub>2</sub> 基板置于真空腔体内的水平底座上, 将钎料储存在加热区外的不锈钢管中。然后抽真空, 待腔体内真空度达到  $(5\sim6) \times 10^{-4}$  Pa 后开启加热程序, 并以 20 °C/min 的速率升温, 直至达到实验温度。待实验温度、真空度稳定后, 将钎料通过刚玉滴落管滴落至 SiO<sub>2</sub> 基板表面。将钎料完全熔融呈球状的时刻定义为初始时刻 ( $t=0$ ), 并以 2 fps 的速度开始拍摄。

润湿实验后, 采用 SurfaceMeter Elements 分析软件计算

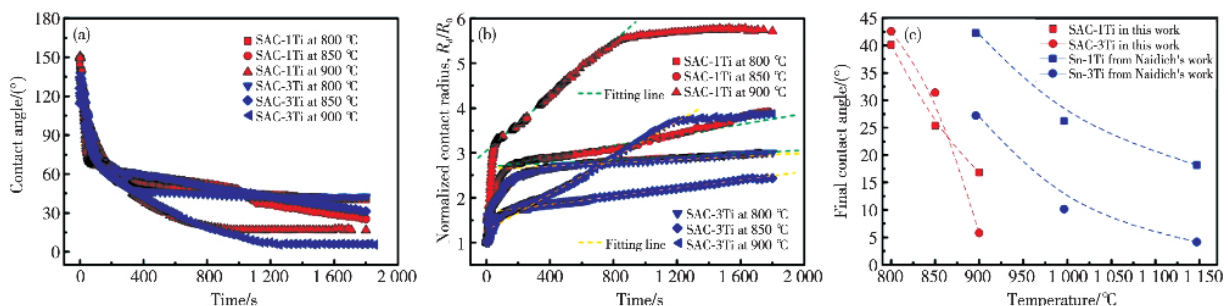


图1 SAC-1Ti、SAC-3Ti 在 SiO<sub>2</sub> 基板上的 (a) 接触角随时间的变化 (b) 归一化半径随时间的变化 (c) 最终接触角随实验温度的变化 (电子版为彩图)

Fig. 1 The variations of (a) contact angle, (b) normalized contact radius with time, and (c) final contact angle with temperature for SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> and SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub>.

不同 Ti 含量的钎料在 850 °C 等温润湿后的典型宏观形貌如图 2 所示, 可以看出, SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> 与 SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> 的宏观形貌几乎没有差异。此外, 由于石英玻璃具有透明特性, 在基板的背面可以清楚地观察到界面反应层, 如图 2 b、d 所示, 界面反应层中存在两种颜色 (外圈黑色和中心区域灰色) 的区域, 不同颜色的界面反应层可能代表不同的界面反应产物, 同时也对应了界面反应的演变过程。

SAC-xTi/SiO<sub>2</sub> 在不同温度下等温湿润后的横截面金相图如图 3 所示。由图 3a、b 可见, SAC-1Ti 中添加的 Ti 在 800

接触角和接触半径。并选取典型的实验样品横截面进行抛光, 使用配备有能谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM, FEG 450, Netherlands) 和光学显微镜 (OM, MEF-3, Austria) 对样品的界面、三相线微观结构及化学组分进行分析。将典型实验样品浸入 20% (体积分数) 的盐酸水溶液中进行腐蚀以除掉凝固的钎料, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) 对腐蚀后试样界面反应层中的物相进行分析。

## 2 结果与分析

在实验温度范围内, SAC 钎料在 SiO<sub>2</sub> 表面的接触角约为 129°, 几乎不随温度的变化而变化, 因此本研究未给出具体的实验数据图。由图 1 可见, 接触角和归一化接触半径均随保温时间 ( $t$ ) 的延长呈单调变化, 且铺展存在两个阶段: 第一阶段为快速铺展, 第二阶段为线性铺展。众所周知, 提高温度或活性组元的浓度 (或活度) 可以增强界面反应, 但从图 1a 可以看出, 适当提高 Ti 浓度虽然在一定程度上可以改善体系的润湿性, 但这种改善并不明显。相比而言, 提高温度对体系润湿性的影响更为显著。由图 1b 可知, 在相同实验温度下, 对于不同 Ti 浓度的 SAC 合金, 第二铺展阶段中黄色虚线的斜率与绿色虚线的斜率非常接近, 说明归一化接触半径 ( $R_t/R_0$ ) 随时间的变化速率几乎不受 Ti 浓度的影响, 即 SAC-1Ti 和 SAC-3Ti 的铺展速度几乎相同。这表明在相同的实验温度下, 不同 Ti 含量的钎料在 SiO<sub>2</sub> 表面可能发生相同的界面反应。此外, Naidich 和 Zhuravlev<sup>[15]</sup> 也曾报道过类似的工作, 相比而言, 在添加相同 Ti 含量的情况下, 本研究的润湿性改善更为明显。造成这种差异的原因可能是研究者在石墨坩埚中制备 Sn-Ti 钎料时, 石墨坩埚与 Ti 发生了反应, 造成了 Ti 的部分损耗。

°C 即可完全溶解, 而 SAC-3Ti 中添加的 Ti 在 900 °C 也未完全溶解。由 Sn-Ti 二元合金相图可知, 在实验温度范围内, Ti 在 Sn 中的溶解度约为 11%~13% (质量分数), 因此本研究中添加的 Ti 应该全部溶解, 这与观察到的实验现象存在差异。此外, 如图 3c 所示, 在残留的 Ti 片周围观察到总厚度约为 30 nm 的两层 Sn-Ti 金属间化合物层, 靠近钎料的一侧为 Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 层, 靠近 Ti 的一侧为 Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> 层。此外, Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 和 Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> 的熔点较高, 分别为 1 490 °C 和 1 500 °C<sup>[14]</sup>, 而金属间化合物 (IMC<sub>s</sub>) 溶解到液态金属中需要更高的温度, 如共晶反应  $L \rightleftharpoons$

Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>+Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> 在 1 475 °C<sup>[14]</sup> 才可以发生。因此一旦在 Ti 周围形成熔点较高的 IMCs 层,尤其是形成 Ti<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> 层,Ti 的溶解就会受到阻碍,致使部分 Ti 残留在液态钎料中。这也解释了图 1a 中 800 °C 和 850 °C 下,SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> 的润湿性比 SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> 差的原因。

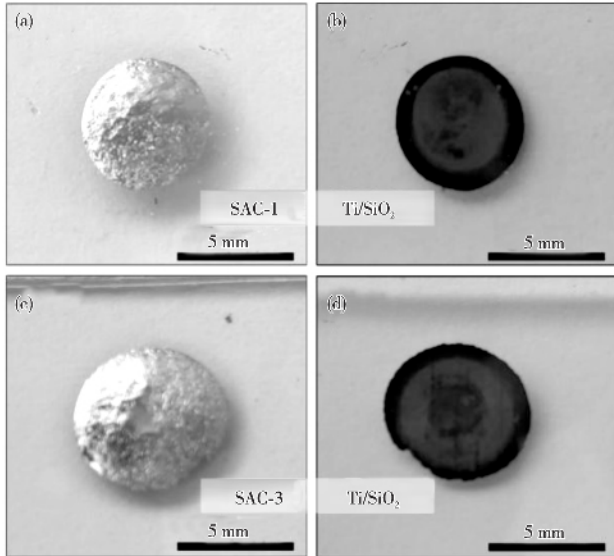


图 2 850 °C 等温润湿后的典型宏观形貌  
Fig. 2 The typical macro-appearances after isothermal wetting at 850 °C

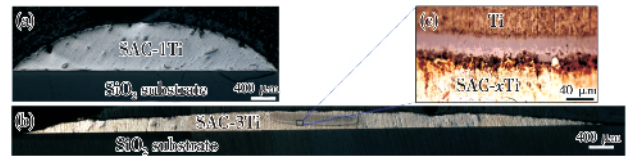


图 3 (a) 800 °C 润湿后 SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> 的横截面金相图,(b) 900 °C 润湿后 SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> 的横截面金相图,(c) 图 3b 中的局部放大图

Fig. 3 The cross-sectional metallograph of (a) SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> after wetting at 800 °C,(b) SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> after wetting at 900 °C,(c) the details of rectangle zone in Fig. 3b

本工作选取在 850 °C 等温润湿后的 SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> 和 SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> 界面微观结构作为研究对象。图 4a、f 为 SAC- $\alpha$ Ti/SiO<sub>2</sub> 的界面微观结构图,可以看出 SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> 和 SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> 的界面上均形成了一层连续界面反应层,其中 SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> 的反应层厚度约为 453.3 nm,小于 SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> 的反应层厚度。这说明界面反应层的厚度随着 Ti 浓度的增加而增大,但界面反应层厚度的增加并未明显改善体系的润湿性。根据 EDS 面扫描分析,发现界面反应层中存在 SiO<sub>2</sub> 颗粒(可能由于溶解-沉淀机制的再结晶或基板的脱落产生),且 SiO<sub>2</sub> 颗粒周围也存在一些其他反应产物,如图 4b—e 所示。根据 EDS 线扫描元素分布图可知,在界面反应层中富集大量的 Ti、O 和 Si 元素,如图 4f 所示,且在冷却过程中,由于 Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 过饱和而析出形成 IMCs。由 Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 的分布可知,Ti

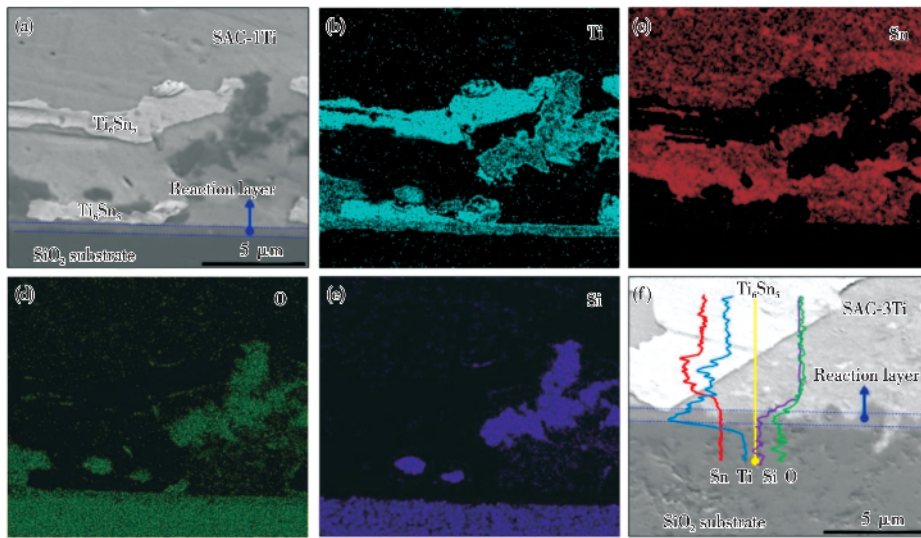


图 4 (a) SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> 在 850 °C 等温润湿后的界面微观结构,(b—e) 图(a) 界面的元素分布图,(f) SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> 在 850 °C 等温润湿后的界面微观结构和元素线分布

Fig. 4 (a) Cross-sectional interfacial microstructures for SAC-1Ti/SiO<sub>2</sub> after isothermal wetting at 850 °C,(b—e) the element distribution maps corresponding to (a),(f) interfacial microstructures of SAC-3Ti/SiO<sub>2</sub> after isothermal wetting at 850 °C and element distributions at the position of the yellow line

在界面反应层的上方发生偏析,但 Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 并非决定最终润湿性的关键因素。

综上所述,润湿实验后,在 SiO<sub>2</sub> 基板的背面观察到两种不同颜色的界面反应层,但并未观察到不同界面反应层微观结构的差异。因此,利用腐蚀介质选择性腐蚀去除钎料以进一步观察不同颜色区域的界面反应产物的微观结构,结果如图 5 所示。由图 5a、b 可以看出,灰色区域(中心区域)和黑色外圈区域物相的微观结构呈现出不同的形态。其中,灰色区域物相的微观结构为规则的颗粒状物质;黑色区域物相的微观结构为形状不规则的大颗粒状物质,且在其表面覆盖了

直径约数十纳米的颗粒状物质。结合 EDS 化学组分分析(见图 5c、d)和界面反应层的 XRD 谱(见图 5d)分析可以确定:形状规则的颗粒状物质为 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,形状不规则的大颗粒状物质为 TiO。Yang 等<sup>[16]</sup>报道的 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 微观形貌与本实验研究结果相似。此外,Maa 等<sup>[17]</sup>与 Kräutle 等<sup>[18]</sup>研究了 Ti 在 700 ~ 900 °C 时与 SiO<sub>2</sub> 的固相反应,其界面结构与本实验结果一致。

### 3 讨论

在含 Ti 熔融合金与氧化物陶瓷的润湿性研究中,决定体系最终润湿性的主要因素至今仍存在较大争议<sup>[19-21]</sup>。在高温

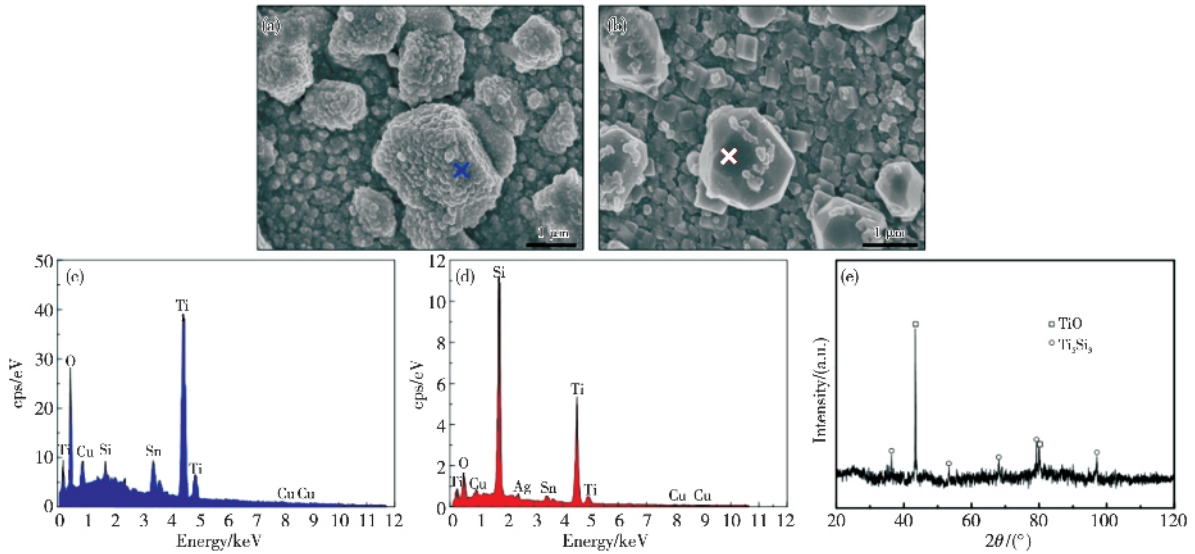


图 5 (a) 图 2b 中灰色区域(中心区域)的微观结构图 (b) 图 2b 中黑色区域的微观结构(三相线一侧)图 (c,d) 分别为图 5a、b 的 EDS 谱 (e) SAC-Ti/SiO<sub>2</sub> 界面反应产物的 XRD 谱(电子版为彩图)

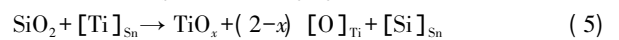
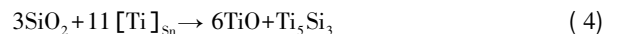
Fig. 5 (a) The grey zone (i.e., the central zone) in Fig. 2b, (b) the black zone (i.e., at close of triple line) in Fig. 2b, (c,d) the EDS results for the corresponding crosses in (a) and (b), (e) XRD pattern for the phases in the interface phase of SAC-Ti/SiO<sub>2</sub>

条件下,由于 Ti 的活度较高,含 Ti 的合金与氧化物陶瓷接触会发生界面反应,属于典型的反应润湿体系。对于反应润湿体系润湿机理的研究,Aksay 等<sup>[22]</sup>提出了界面反应自由能变化决定润湿理论,强调润湿性是由界面反应吉布斯自由能的变化决定。在后续的研究中,Espié 等<sup>[7]</sup>通过研究 CuPd-15% (原子分数) Ti 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、莫来石和 SiO<sub>2</sub> 这三种氧化物体系上的润湿性来验证界面反应自由能变化在其中发挥的作用。实验结果表明,三种氧化物体系形成了相同的界面反应产物 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,虽然各体系的界面反应自由能变化不同,但最终得到的平衡接触角几乎相同。基于此,Eustathopoulos 等<sup>[5]</sup>提出了界面反应产物决定润湿理论,即 RPC 模型。在实际情况中,含 Ti 熔融合金在界面反应产物氧化钛表面的润湿性要显著优于不含 Ti 熔融合金。如 Cu 在 TiO (界面反应产物) 表面的最终接触角为 77°,而 Cu-16% Ti (原子分数) 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面几乎达到完全润湿<sup>[5]</sup>。Eustathopoulos 等<sup>[23]</sup>认为 Ti 可以溶解一定量的氧,尤其是界面反应析出的氧,从而可能在界面处形成 Ti-O 团簇物,进一步提高体系的润湿性。此外,通过对比 Cu-Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[24]</sup> 和 Cu-Ti/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[25]</sup> 体系的润湿性发现,Cu-Ti/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系并未发生界面反应,仅仅是溶解了少量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。综

the isothermal section of Ti-Si-O ternary phase diagram at 950 °C<sup>[29]</sup>

上可知,在含 Ti 合金与氧化物的反应润湿体系中,决定润湿性的因素主要有两个:一是界面反应产物;二是界面对 Ti (或 Ti-O 团簇物) 的吸附。

目前,含 Ti 熔融合金与氧化物陶瓷接触发生界面反应后形成的界面反应产物类型尚不明确。Naidich 和 Zhuravlev<sup>[15]</sup>研究了 Sn-Ti/SiO<sub>2</sub> 在 900~1 150 °C 温度范围内的界面反应产物主要为 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Kang 等<sup>[26]</sup>研究了 SAC-Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 1 000 °C 的界面反应产物为 TiO; Bain 等<sup>[27]</sup>研究了 SAC-Ti/ZrO<sub>2</sub> 在 900 °C 和 1 000 °C 的界面反应产物,发现其类型较为复杂,主要有 Ti<sub>2</sub>O、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 等。Eustathopoulos 等<sup>[23]</sup>研究了 NiPd-Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 1 250 °C 时的润湿性,发现金属熔体对 TiO<sub>x</sub> 的润湿性随 x 的减小而增加,即 TiO<sub>x</sub> 的金属性随 x 的减小而增强,如图 6a 所示。而当 TiO<sub>x</sub> 中的 x 较大时,其接触角最小只能减小到 60°左右<sup>[25]</sup>。本研究中,笔者根据反应产物推断可能将发生如下反应:



根据溶解-沉淀机制,在实验温度下,首先 SiO<sub>2</sub> 发生分解后溶解到液态钎料中,即反应式(1);其次溶解的 Si 与溶质元素 Ti 发生反应析出 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,即反应式(2);同时,溶解的 O 与溶质 Ti 发生反应形成 TiO<sub>x</sub>,即反应式(3);在实验温度下,Ti 可以溶解一定量的 O<sup>[14]</sup>,但 Si 在 Ti 或 Sn 中的溶解度较小,因此 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 会优先析出。由于 Si 在 Sn 中的溶解度极小,通过反应式(2)的吉布斯自由能计算得到析出 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 时 Ti 的活度约为 1.7×10<sup>-4</sup><sup>[28]</sup>,而 TiO 析出时 Ti 的浓度约为 10<sup>-10</sup>~10<sup>-12</sup><sup>[28]</sup>。由此可见,铺展后期 Ti 浓度的降低会阻碍 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的析出,Ti 与 SiO<sub>2</sub> 的固相反应也证明了这一结果<sup>[17-18]</sup>。本研究得到的

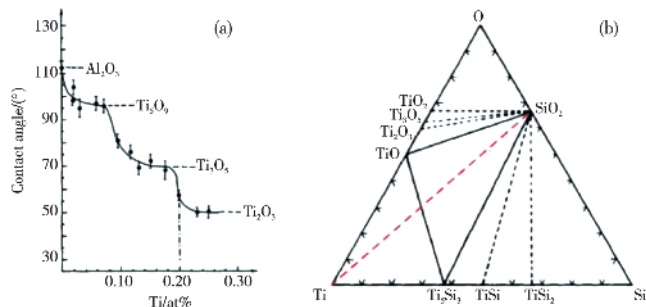


图 6 (a) 不同 Ti 含量的 NiPd-Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系在 T=1 523 K 时的润湿转变<sup>[23]</sup> (b) 950 °C 下 Ti-Si-O 的三元相图等温截面<sup>[29]</sup>

Fig. 6 (a) Wetting transition observed at particular values of the molar fraction of Ti for the reactive NiPd-Ti/alumina system at T=1 523 K<sup>[23]</sup>, (b)

$TiO_x$  中的  $x$  约为 1, 即反应产物为  $TiO$ , Beyers 等<sup>[29]</sup> 的研究结果表明, 当  $x=1$  时, 界面反应产物  $Ti_5Si_3$  和  $TiO$  在  $SiO_2$  基板表面处于平衡状态。在  $Ti-Si-O$  三元相图中, 红色虚线穿过  $Ti_5Si_3-TiO-SiO_2$  三相区域, 如图 6b 所示。 $Ti_5Si_3$  在等温段更靠近  $Ti$ ,  $TiO$  靠近  $SiO_2$  一侧, 说明  $Ti_5Si_3$  可能在靠近液体一侧的界面析出, 而  $TiO$  则在靠近基板一侧析出。在快速铺展阶段, 总反应式可由式(4)描述; 在线性铺展阶段, 由于  $Ti$  浓度降低, 总反应式可由式(5)描述。因此, 在快速铺展阶段会首先析出  $Ti_5Si_3$  和  $TiO$ , 然后在线性铺展阶段会单独析出  $TiO$ 。

根据 RPC 模型, 反应润湿体系中线性铺展阶段的铺展动力学可描述为<sup>[5]</sup>:

$$\frac{dR_d}{dt} = k_0 V_m^p \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (a_{Ti} - a_{Ti}^{eq}) \quad (6)$$

式中:  $k_0$  为铺展动力学常数,  $V_m^p$  为反应产物的摩尔体积,  $a_{Ti}$  和  $a_{Ti}^{eq}$  分别为  $Ti$  在熔融合金中的活度和界面反应产物( $TiO$ )中的活度(参与界面反应的实际浓度),  $E_a$  为激活能,  $R$  为常数,  $T$  为实验温度(K),  $R_d$  为铺展半径。假设界面反应对熔融金属的化学组分影响较小, 则铺展的驱动力为熔融金属中活性元素与界面反应产物中活性元素的化学势差。由图 7a 计算得到线性铺展阶段的激活能为 225~255 kJ/mol, 而根据反应式(5)计算得到的激活能为 279~285 kJ/mol<sup>[28]</sup>, 两者之间存在偏差的原因可能是未考虑  $Ti$  和  $O$  的活度。

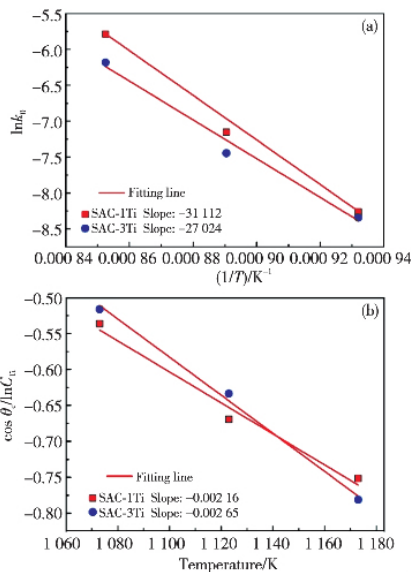


图 7 (a) 动力学常数  $k_0$  的 Arrhenius 曲线, (b)  $SAC-xTi/SiO_2$  体系的  $\cos\theta_e / \ln c_{Ti} - T$  的函数

Fig. 7 (a) Arrhenius plots of the kinetic constant  $k_0$ , (b)  $\cos\theta_e / \ln c_{Ti}$  versus temperature for  $SAC-xTi/SiO_2$

虽然反应润湿体系可以采用 RPC 模型描述, 但含  $Ti$  体系的润湿性往往会与 RPC 模型得到的结果存在一定偏差。此外, 该模型也无法解释在相同界面反应产物下提高  $Ti$  浓度时, 体系润湿性也得到改善的原因。Naidich<sup>[21]</sup> 在高温条件下利用中子光谱技术发现了单层或几个原子吸附层的存在, 证明了实验温度下  $Ti$  在界面处发生了吸附, 形成了  $Ti-O$  团簇物, 进而改善了体系的润湿性。在非反应润湿体系中, Kritsalis 等<sup>[24]</sup> 在  $Cu-Cr/Al_2O_3$  体系的界面处发现生成了  $Cr-O$  团簇物, 但体系的润湿性并未得到明显改善。Eustathopoulos

和 Drevet<sup>[23]</sup> 的研究表明, 若忽略界面产物的影响, 完全由吸附主导的润湿接触角将始终保持在  $60^\circ$  以上。但即便如此, 吸附的作用也不容忽视。根据液/固界面的吉布斯吸附方程, 活性组元的浓度与界面张力的关系见式(7)<sup>[30]</sup>:

$$d\sigma_{sl} = -kT\Gamma_{Ti} d\ln c_{Ti} \quad (7)$$

式中:  $\sigma_{sl}$  为界面张力,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度,  $\Gamma_{Ti}$  为  $Ti$  的界面吸附浓度,  $c_{Ti}$  为活性组元的浓度。在线性铺展阶段, 相同实验温度下  $SAC-1Ti/SiO_2$  和  $SAC-3Ti/SiO_2$  的归一化接触半径随时间变化的速率几乎相同(见图 1b), 结合式(6)(铺展驱动力正比于  $a_{Ti} - a_{Ti}^{eq}$ )可知, 液/固界面上方局部区域的  $Ti$  浓度几乎相同, 因此局部  $Ti$  浓度与名义浓度无关, 但与温度有关。因此, 假设液/固界面上方局部区域的  $Ti$  浓度达到饱和状态(800 °C 为 24%(原子分数, 下同), 850 °C 为 26%, 900 °C 为 28%<sup>[14]</sup>), 根据杨氏方程  $d\sigma_{sl} = \sigma_{lv} d\cos\theta_e$ , 并结合式(7), 可得图 7b 中图像的斜率为  $-kT\Gamma_{Ti} / \sigma_{lv}$ , 而在实验温度范围内  $SAC$  的表面张力为 481~490 mN/m<sup>[31-32]</sup>。经计算,  $Ti$  的界面浓度约为  $3.19 \sim 3.99 \times 10^{20}$  atom/m<sup>2</sup>, 这与 Naidich 的推导基本一致(约  $10^{19}$  atom/m<sup>2</sup>)<sup>[21]</sup>。存在偏差可能是多层吸附造成。

## 4 结论

(1) 在  $SAC$  中添加 1% 和 3% 的  $Ti$ , 界面处生成了  $Ti_5Si_3$  和  $TiO$ , 从而显著提高了  $SAC$  合金对  $SiO_2$  的润湿性。

(2)  $SAC-xTi/SiO_2$  体系的铺展过程存在两个阶段, 即快速铺展阶段和线性铺展阶段。在快速铺展阶段中首先析出  $Ti_5Si_3$  和  $TiO$ , 在线性铺展阶段仅析出  $TiO$ 。

(3)  $SAC-xTi/SiO_2$  体系属于典型的反应润湿体系, 且铺展动力学可用反应产物控制模型(RPC 模型)描述。该体系最终的润湿性既取决于反应产物的润湿性, 也取决于界面处  $Ti-O$  的吸附。

## 参考文献

- Chen L J. *Silicide technology for integrated circuits in EMIS processing series 5*, The Institution of Engineering and Technology Press, UK, 2009.
- Sebastian M T, Krupka J, Arun S, et al. *Materials Letters*, 2018, 232, 92.
- Luo Z P. *Acta Materialia*, 2006, 54(1), 47.
- Rajan T P D, Pillai R M, Pai B C. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(14), 3491.
- Eustathopoulos N, Nicholas M G, Drevet B. *Wettability at high temperatures*, Elsevier Press, UK, 1999.
- Parks G A. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1984, 89, 3997.
- Espié L, Drevet B, Eustathopoulos N. *Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)*, 1994, 25(3), 599.
- Xin C L, Li N, Jia J H, et al. *Ceramics International*, 2018, 44(15), 17784.
- Ma Q, Li Z R, Niu H W, et al. *Vacuum*, 2018, 157, 124.
- Lin J H, Ba J, Cai Y F, et al. *Vacuum*, 2017, 145, 241.
- Zhang L X, Sun Z, Chang Q, et al. *Ceramics International*, 2019, 45, 1698.
- Cornelius B, Treivish S, Rosenthal Y, et al. *Microelectronics Reliability*, 2017, 79, 175.
- Sun Z, Zhang L X, Hao T D. *Ceramics International*, 2018, 44, 15809.
- Massalski T B. *Binary phase diagram (CD-ROM)*, ASM International, USA, 1996.
- Naidich Y V, Zhuravlev V S J R. *Refractories and Industrial Ceramics*,

- 1974, 15 ( 1 ) , 55.
- 16 Yang D L , Qiu F , Zhao Q L , et al. *Materials Science and Engineering: A* , 2017 , 688( Complete ) , 459.
- 17 Maa J S , Lin C J , Liu J H , et al. *Thin Solid Films* , 1979 , 64( 3 ) 439.
- 18 Kräutle H , Nicolet M A , Mayer J W. *Physica Status Solidi* , 1973 , 20 ( 1 ) , K33.
- 19 Saiz E , Tomsia A P. *Current Opinion Solid State & Materials Science* , 2005 , 9( 4-5 ) , 167.
- 20 Eustathopoulos N. *Current Opinion Solid State & Materials Science* , 2005 , 9( 4-5 ) , 152.
- 21 Naidich Y. *Current Opinion Solid State & Materials Science* , 2005 , 9( 4-5 ) , 161.
- 22 Aksay I A , Hoge C E , Pask J A. *Journal of Physics Chemistry* , 1974 , 78 , 1178.
- 23 Eustathopoulos N , Drevet B. *Journal de Physique III* , 1994 , 4( 10 ) , 1865.
- 24 Kritsalis P , Coudurier L , Eustathopoulos N. *Journal of Materials Science* , 1991 , 26( 12 ) , 3400.
- 25 Li J G. *Ceramics International* , 1994 , 20( 6 ) , 391.
- 26 Kang J R , Song X G , Hu S P , et al. *Metallurgical and Materials Transactions A* , 2017 , 48( 12 ) , 5870.
- 27 Bian H , Zhou Y , Song X , et al. *Ceramics International* , 2019 , 45( 6 ) , 6730.
- 28 Barin I. *Thermochemical data of pure substances* , Wiley-VCH Verlag GmbH , Weinheim , Germany , 1995.
- 29 Beyers R , Sinclair R , Thomas M E. *Journal of Vacuum Science & Technology B* , 1984 , 2( 4 ) , 781.
- 30 Birdi K S. *Handbook of surface and colloid chemistry* , CRC Press , USA , 2009.
- 31 Gašior W , Moser Z , Dębski A , et al. *International Journal of Thermophysics* , 2010 , 31( 3 ) , 502.
- 32 Gašior W , Dębski A. *Journal of Mining and Metallurgy Section: B* , 2012 , 48( 3 ) , 427.

(责任编辑 荆秋叶)



**Jianbin Wang** received his B.S. degree in Lanzhou University of Technology in 2017. He is currently pursuing his M.S. degree at School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology under the supervision of Prof. Qiaoli LIN. His research has focused on the wettability of metal/ceramic systems.

王建斌 2017 年 7 月毕业于兰州理工大学, 获得工学学士学位。现为兰州理工大学材料科学与工程学院硕士研究生, 目前在林巧力教授的指导下进行项目研究。主要从事金属/陶瓷界面润湿性领域的研究工作。



**Qiaoli Lin** , professor , School of Materials Science and Engineering , Lanzhou University of Technology. Member of the Welding Committee of the Mechanical Engineering Society , the National Natural Science Foundation of China , the Engineering Science Division II Fund Project Evaluation Expert , and the IIW International Welding Engineer Certification Professional Examiner. He has hosted 7 projects including the National Natural Science Foundation of China ( National Science

Fund ) , the Doctoral Fund of the Ministry of Education , the Gansu Provincial Outstanding Youth Fund , and the School-Enterprise Cooperation Horizontal Project. He has participated in three key projects and projects of the National Natural Science Foundation of China. As the first author or communication contact , he published more than 20 papers in SCI and 4 articles in EI. The

published papers include *Acta Mater.* , the top magazine in engineering technology ( ranked first in the international metallurgical field ) , covering the three major databases of Elsevier , Wiley and Springer. As a reviewing expert , he has been invited to the internationally renowned academic journal *J. Alloys Compd.* , *Composite B* , *JMR* , *Mater. Des.* , etc. *The Scientific World J.* , guest editor of *Scanning* special issue. His research interests are high temperature wettability of metals/ceramic and Interface behavior during dissimilar metal bonding.

林巧力, 兰州理工大学材料科学与工程学院教授、硕士研究生导师。机械工程学会焊接青委会委员, 国家自然科学基金委工程科学二处基金项目评议专家, IIW 国际焊接工程师认证专业考官。先后主持了国家自然科学基金( 两项 )、教育部博士点基金、甘肃省杰出青年基金及校企合作横向课题等 7 项, 参与国家自然科学基金重点项目与面上项目 3 项。以第一作者或通讯联系人身份发表 SCI 收录论文 20 余篇, EI 收录 4 篇。所发表的论文包括工程技术类顶尖杂志 *Acta Mater.* ( 国际冶金领域排名第一 ) 等, 涵盖 Elsevier、Wiley、Springer 三大主流数据库, 作为评审专家多次受邀于国际知名学术期刊 *J. Alloys Compd.* , *Composite B* , *JMR* , *Mater. Des.* 等。 *The Scientific World J.* , *Scanning* 特刊客座编辑。主要研究金属/陶瓷的高温润湿性及异种金属连接过程中的界面行为。