

Sn-Zn 基低温无铅钎料合金的表面性质研究*

徐艳坤¹ 李作安¹ 袁文霞² 曹战民¹ 孙勇³ 乔芝郁^{1**}

1. 北京科技大学冶金与生态学院, 北京 100083; 2. 北京科技大学应用科学学院, 北京 100083;

3. 昆明理工大学冶金工程学院, 昆明 650000;

摘要 基于 Butler 方程和 STCBE (surface tension calculation based on butler's equation) 程序计算了与 Sn-Zn-M 三元无铅钎料合金相关的二元及三元合金表面张力, 计算值与文献中的实验值在误差范围内有好的一致性。有关三元合金体系表面张力的可靠预测值将为 Sn-Zn 基低温无铅钎料的设计提供依据。用 XPS 实验方法测定了 Sn-9Zn, Sn-9Zn-1Bi, Sn-9Zn-1La 及 Sn-7Zn-8Bi-1La 合金表面的组分, 研究表明 Bi 和 La 在相关合金中是表面富集元素。

关键词 无铅钎料 Sn-Zn-M 表面张力 XPS

铅及含铅制品属于剧毒物质, 对环境和人类健康有极大的危害。在人类环保意识不断增强的今天, 铅污染问题日益受到人们的重视, 铅的使用受到越来越严格的限制, 无铅钎料的研究和开发已成为材料科学的前沿课题之一。由于传统 Pb-Sn 钎料不仅具有性能优异和成本低廉的特点, 而且在长期的使用过程中形成了一套成熟的完整的工艺, 因此新型无铅钎料必须达到能与含铅钎料相媲美的性能, 并且能在一定程度上适应传统 Pb-Sn 钎料的焊接工艺^[1,2]。无铅钎料合金的设计首先要考虑三个因素:

(1) 无铅钎料合金的熔化温度应尽可能接近 37Pb-63Sn (质量分数, 下同) 共晶钎料的熔点 456 K, 以满足现有工艺配套设备和电子元件热适应性的要求。

(2) 熔化温度范围(液相线和固相线温度差), 一般不大于 20 K, 即熔化温度范围越接近越好^[2]。

(3) 钎料合金和 Cu 基底良好的润湿性和流动性, 具有良好的可焊性。

在有可能取代 37Pb-63Sn 共晶合金钎料的 Sn 基二元合金中, 熔化温度与 456 K 接近的有 Sn-Cd

(449 K), Sn-Tl (441 K) 和 Sn-Zn (471.5 K) 共晶合金。但是 Cd 和 Tl 的毒性比 Pb 更大, 所以仅有 Sn-Zn 二元共晶合金可予考虑。由相图可知, 在 Sn-Zn 二元共晶合金中添加第三组元可以使液相线温度从 471.5 K 继续下降。因此在 Sn-Zn 二元共晶合金的基础上通过加入第三组元是设计熔化温度接近 456 K 且性能(润湿性等)价格比甚至优于 37Pb-63Sn 共晶合金钎料的途径^[2]。

评价钎料可焊性的重要因素是钎料对母材的润湿性。润湿性主要是通过液相和固相的接触角 θ 来衡量的。 θ 与液相表面张力 σ_{l-g} 、固液界面张力 σ_{s-l} 、固相表面张力 σ_{s-g} 、三者间有如下关系

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s-g} - \sigma_{s-l}}{\sigma_{l-g}}, \quad (1)$$

θ 角越小, 液相对固相的润湿性越好。因此, 钎料合金的表面张力是钎料合金设计的重要性质。Sn-Zn 二元共晶合金表面张力过高, 导致与铜基底润湿性能较差是制约其作为电子工业有实际价值钎料的主要问题之一。

本文首先计算了所研究 Sn-Zn 基三元合金相关

2004-10-18 收稿, 2005-01-07 收修改稿

* 中奥科技合作(No. VII. B. 6)、国家自然科学基金(批准号: 50071009)及云南省科技攻关计划(工业及高新技术方面)资助项目

** 通讯作者, E-mail: zyqiao@metall.ustb.edu

二元合金的表面张力并与实验值相比较, 计算了表面相成分与体相成分的关系; 进而计算在 Sn-Zn 体系加入第三组元后表面张力的变化, 以寻求降低 Sn-Zn 二元共晶合金表面张力的第三组元. 用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了在 Sn-Zn 合金中加入微量元素 Bi 和 La 后元素在合金表面的分布.

1 研究方法

1.1 液态合金表面张力的计算

Butler^[3]等在假定液体表面为一个表面相的基础上推导了表面张力和体系的热力学性质存在如下关系

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{X_i^s}{X_i^b} + \frac{1}{A_i} [{}^E G_i^s(X, T) - {}^E G_i^b(T, X_i^b)] \quad (2)$$

其中, R 是气体常数; σ_i 是纯组元的表面张力; ${}^E G_i^s$ 和 ${}^E G_i^b$ 分别是组元 i 的表面相超额自由能和体相超额自由能, 并且两者有如下关系:

$${}^E G_i^s = \beta {}^E G_i^b, \quad (3)$$

A_i 是摩尔表面积, 由下式可得

$$A_i = 1.091 N_0^{1/3} \left(\frac{M_i}{\rho_i} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

式中 N_0 是 Avogadro 常数, M_i 和 ρ_i 分别是组元 i 的摩尔质量和密度. 对于二元液态合金表面张力的计算, 本文采用了基于 Butler 方程由(2)~(4)式所编制的 STCBE 程序, 相应的模型参数 β 取表面相与体相的配位数之比 $3/4$ ^[4]. 计算所用的纯组元的密度取自文献[5], 纯组元的表面张力取自文献[6], 液态合金的超额热力学数据取自 SGTE 数据库^[7]和有关文献或由热力学与相图的计算机耦合获得.

1.2 合金表面的 XPS 研究

以 99.999% Sn, 99.999% Zn, 99.999% Bi 和 99.5% La 为原料, 在真空手套箱里分别称取 Sn-9Zn, Sn-9Zn-1Bi, Sn-9Zn-1La 和 Sn-7Zn-8Bi-1La

的试样, 将试样放入石英管中抽真空封闭后将试样熔化, 然后将石英管放入到冷水中淬火. 切取试样不与石英管壁接触的表面(试样尺寸大约是直径 10 mm, 厚度 2 mm)进行 XPS 分析. 实验是在北京大学物理化学研究所的 Axis Ultra 光电子能谱仪(Kratos, UK)上进行的, 使用 Mg $K_{\alpha 1,2}$ (1253.6 eV) 射线, 功率为 225 W (15 mA, 15 kV). 为了补偿表面电荷效应, 结合能用 284.8 eV 时的 C 1s 峰标定.

2 Sn 基二元合金的表面张力

基于 Butler 方程由(2)~(4)所编制的 STCBE 程序分别计算了 Sn-Zn (523 K), Sn-Bi (423 K 和 523 K), Sn-Pb (623 K 和 923 K), Sn-Ag (1373 K), Sn-In (523 K), Zn-Bi (550 K) 和 Sn-Cu (505 K) 二元液态合金的表面张力及体相成分与表面相成分的关系. 图 1—6 表明二元液态合金表面张力的计算结果, 与文献中的实验数据吻合很好, 反映了表面张力随成分的变化规律. 这不仅说明了表面张力和组元热力学性质之间的相关性, 而且显示了基于 Butler 方程编制的计算表面张力程序(STCBE)的可靠性及选用数据的准确性. 图 2 和 7 中表面相与体相成分的关系也说明在 Sn-Bi 和 Zn-Bi 合金中 Bi 是表面富集的元素.

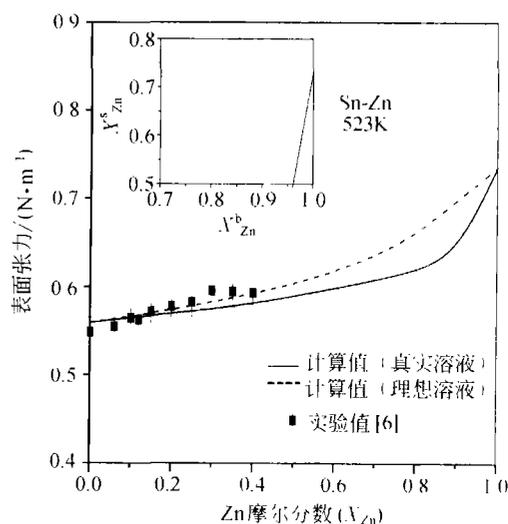


图 1 523 K 时 Sn-Zn 二元液态合金表面张力计算与实验值及表面相成分(X_{Zn}^s)与体相成分(X_{Zn}^b)的关系

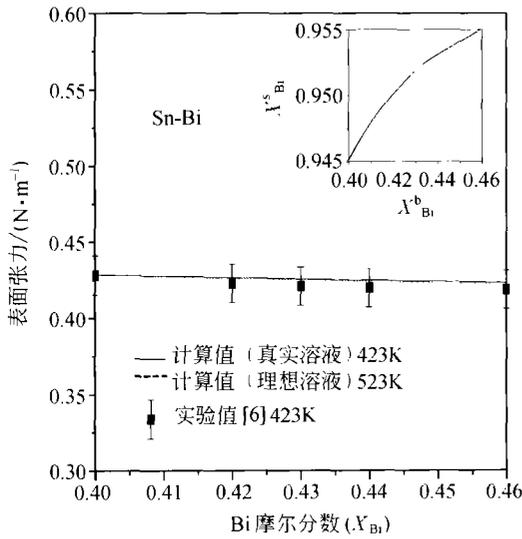


图2 423和523K时Sn-Bi二元液态合金表面张力计算与实验值及表面相成分(X_{Bi}^s)与体相成分(X_{Bi}^b)的关系

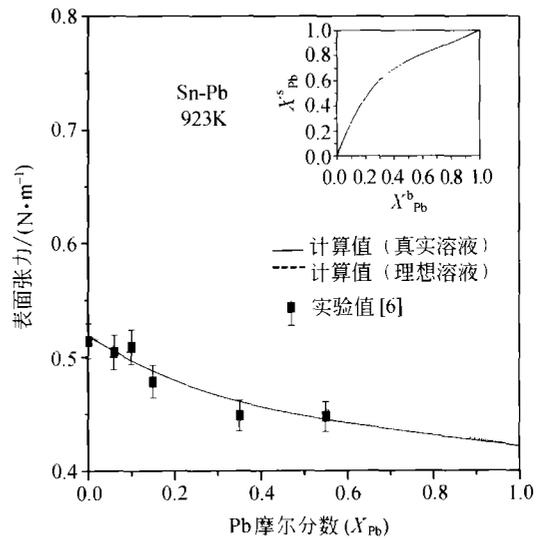


图3 923K时Sn-Pb二元液态合金表面张力计算与实验值及表面相成分(X_{Pb}^s)与体相成分(X_{Pb}^b)的关系

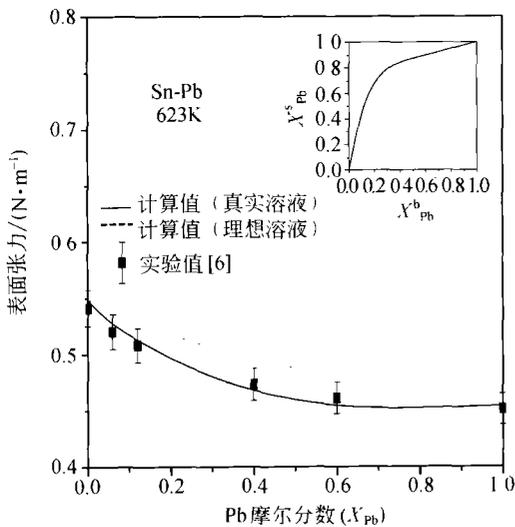


图4 623K时Sn-Pb二元液态合金表面张力计算与实验值及表面相成分(X_{Pb}^s)与体相成分(X_{Pb}^b)的关系

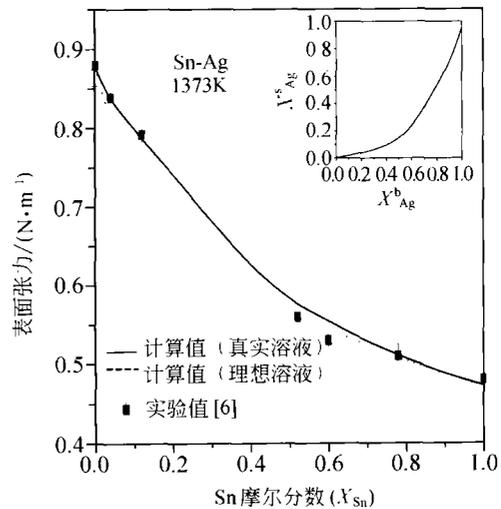


图5 1373K时Sn-Ag二元液态合金表面张力计算与实验值及表面相成分(X_{Ag}^s)与体相成分(X_{Ag}^b)的关系

3 Sn-Zn基三元低温钎料合金的表面张力

如文献[4]所述基于Butler方程和STCBE程序由三元合金液相的过剩自由能可以计算三元合金的表面张力。图9显示了523和1233K时(Sn-

3.8Ag)-In合金的表面张力以及1233K时(Sn-3.8Ag)-Cu合金表面张力的计算值和文献[6]中实验值在误差范围($\pm 3\%$)内十分吻合,说明了我们使用的数据和STCBE程序在计算三元合金的表面张力时的可靠性。

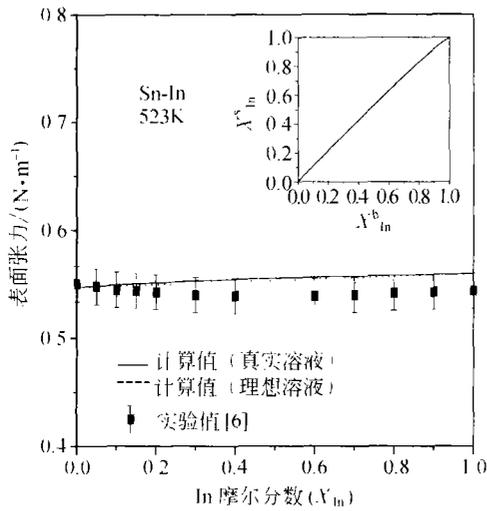


图6 523 K 时 Sn-In 二元液态合金表面张力计算与实验值及表面相成分 (X_{In}^s) 与体相成分 (X_{In}^b) 的关系

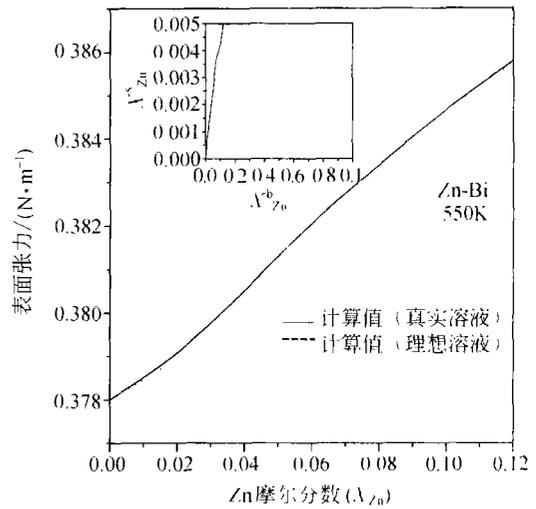


图7 550 K 时 Zn-Bi 二元液态合金表面张力计算曲线及表面相成分 (X_{Zn}^s) 与体相成分 (X_{Zn}^b) 的关系

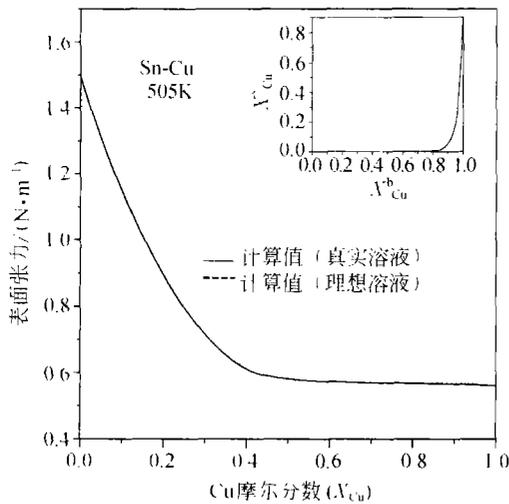


图8 505K 时 Sn-Cu 二元液态合金表面张力计算曲线及表面相成分 (X_{Cu}^s) 与体相成分 (X_{Cu}^b) 的关系

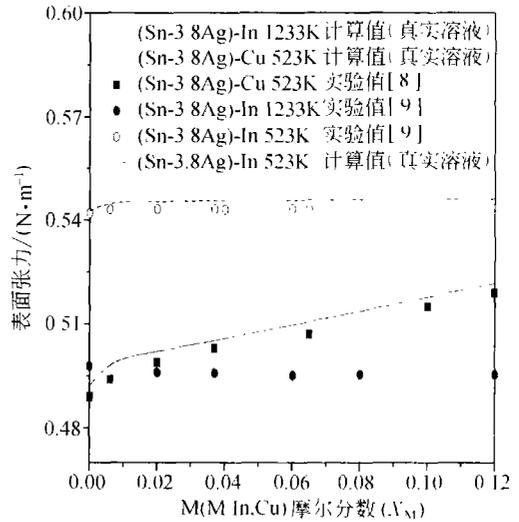


图9 523 和 1233 K 时 (Sn-3.8Ag)-M (M: In, Cu) 三元液态合金表面张力计算与实验值的比较

为了考察在 Sn-Zn 二元合金中加入微量元素 In, Ag 和 Bi 后表面张力的变化, 分别由三元合金 Sn-Zn-In^[10], Sn-Zn-Ag^[11] 和 Sn-Zn-Bi^[12] 液相过剩自由能的数据和 STCBE 程序计算了 Sn-Zn-In, Sn-Zn-Ag 和 Sn-Zn-Bi 液态合金的表面张力。

由图 10 可以看出, Sn-9Zn 合金中加入微量的 Ag 和 In, 表面张力的变化不明显; 图 10 和 11 表明在 Sn-9Zn 和 Sn-7Zn 中加入微量的 Bi, 其表面张

力显著下降, 表面相成分 X_{Bi}^s 和体相成分 X_{Bi}^b 的关系也说明 Bi 是表面富集元素。

4 合金表面 XPS 分析的结果

合金表面成分对合金的润湿性有重要的影响, 为此对 Sn-9Zn, Sn-9Zn-1Bi, Sn-9Zn-1La 和 Sn-7Zn-8Bi-1La 合金分别做了 XPS 实验研究, 以确定合金样品表面的组分, 并试图阐明第三组元(主要

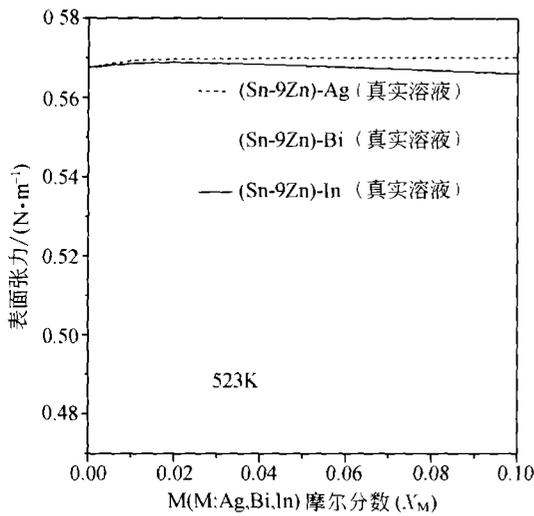


图 10 523 K 时 (Sn-9Zn)-M (M: In, Ag, Bi) 三元液态合金表面张力计算曲线

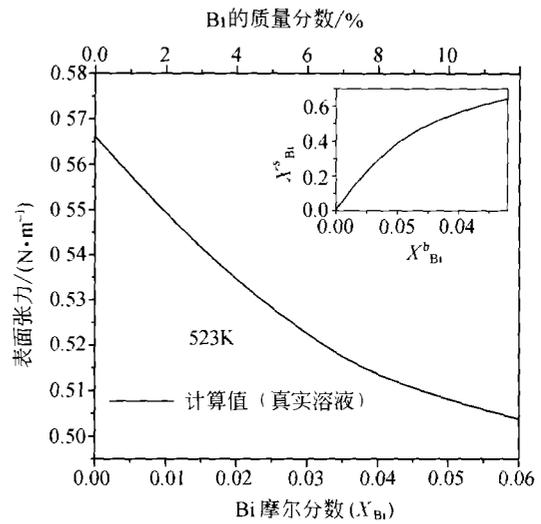


图 11 523 K 时 (Sn-7Zn)-Bi 三元液态合金表面张力计算曲线及表面相成分 (X_{Bi}^s) 与体相成分 (X_{Bi}^b) 的关系

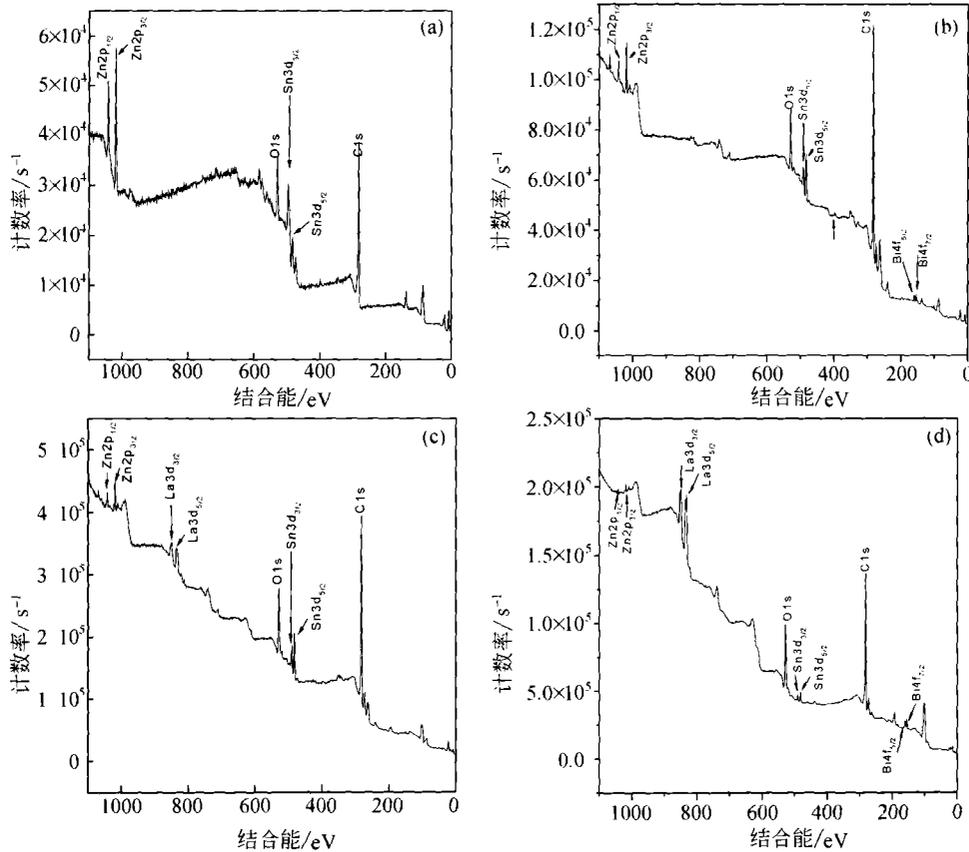


图 12 若干 Sn-Zn 基合金的 XPS 光电子能谱

(a) Sn-9Zn; (b) Sn-9Zn-1Bi; (c) Sn-9Zn-1La; (d) Sn-7Zn-8Bi-1La

是 Bi 和 La) 对 Sn-Zn 基低温无铅钎料合金润湿性的影响. 图 12 是这些合金的光电子能谱, 表 1~4 列出了这些合金表面各元素的成分.

图 12(a) 是 Sn-9Zn 合金的 XPS 光电子能谱. 从图 12(a) 中可以看出在该合金表面存在 C, O, Sn 和 Zn 等元素. O 来自 Zn, Sn 与 O 形成的氧化物, 而 C 可能是样品制备或分析过程中引入的污染元素. 图 12(b), (c), (d) 中元素来源与图 12(a) 相

同. 从图 12 中各元素峰值强弱可以看出, 在 Sn-9Zn 合金中随着 Bi 和 La 的加入, Zn 的峰值强度在逐渐减弱, 而相应地 Bi 和 La 的峰值强度都有所增大. 各元素峰值强度的变化趋势反映了各元素在表面相的含量变化的趋势. 这说明在 Sn-9Zn 合金中加入 Bi 和 La 后 Zn 在表面相中的含量逐渐降低, 而 Bi 和 La 在表面相中的含量与原始含量相比明显增加了.

表 1 Sn-9Zn 合金表面成分的 XPS 分析结果

峰	E^b /eV (结合能)	摩尔质量	原子分数 /%	质量分数 /%
Zn 2p _{1/2}	1021.2	65.387	79.89	68.63
Sn 3d _{5/2}	484.0	118.744	20.11	31.37

表 2 Sn-9Zn-1Bi 合金表面成分的 XPS 分析结果

峰	E^b /eV (结合能)	摩尔质量	原子分数 /%	质量分数 /%
Zn 2p _{1/2}	1021.5	65.387	53.81	38.12
Sn 3d _{5/2}	484.2	208.980	2.51	5.69
Bi 4f _{7/2}	156.2	118.744	43.68	56.19

表 3 Sn-9Zn-1La 合金表面成分的 XPS 分析结果

峰	E^b /eV (结合能)	摩尔质量	原子分数 /%	质量分数 /%
Zn 2p _{1/2}	1022.8	65.387	28.31	16.69
La 3d _{5/2}	835.6	138.898	36.14	45.25
Sn 3d _{5/2}	485.2	118.744	35.56	38.06

表 4 Sn-7Zn-8Bi-1La 合金表面成分的 XPS 分析结果

峰	E^b /eV (结合能)	摩尔质量	原子分数 /%	质量分数 /%
Zn 2p _{1/2}	1022.9	65.387	6.40	3.05
La 3d _{5/2}	834.8	138.898	81.73	82.73
Sn 3d _{5/2}	485.0	118.744	5.87	5.08
Bi 4f _{7/2}	156.2	208.980	6.00	9.14

如表 1 所示, 在 Sn-9Zn 合金体系表面元素浓度分布为 Sn:Zn=31.37:68.63. 这表明 Zn 在表面高度富集. 由于 Zn 非常活泼, 在表面的 Zn 容易被氧化成氧化锌, Sn-9Zn 与基底 Cu 的界面反应是 Zn 与 Cu 生成 CuZn- γ 金属间化合物, 而不是 Sn 与 Cu 生成 Cu₃Sn₅ 金属间化合物^[13]. 由于表面的 Zn 被氧化, 从而抑制了 Zn 与基底 Cu 生成金属间化合物的反应, 不能形成稳定的金属间化合物, 这也是此种合金的润湿性较差的重要原因. 而表 2, 3

和 4 中 Sn-9Zn-1Bi, Sn-9Zn-1La, Sn-7Zn-8Bi-1La 合金体系的表面各元素浓度(质量分数)分布分别为 Sn:Zn:Bi=5.69:38.12:56.19, Sn:Zn:La=38.06:16.69:45.25, Sn:Zn:Bi:La=5.08:3.05:9.14:82.73. 可见, 当加入了微量的 Bi, 明显地降低了 Zn 在表面的浓度. Bi 在表面的含量远大于其原始含量, 这也与图 13 的计算结果 Bi 是表面富集元素相一致. 加入金属 La 后, 抑制了 Zn 在表面的富集, 而 La 则在表面高度富集. 由于 La

是表面活性元素,因此合金的润湿性将得到提高.同时加入微量的金属 Bi 和 La,在 Sn-7Zn 合金中 La 在表面高度富集,而 Zn 在表面的富集得到抑制,从而有利于 Zn 与基底 Cu 的界面反应,合金的润湿性也将得到改善,这一结论可以很好地解释文献[14, 15]有关的实验研究结果.

5 结论

(1) 基于 Butler 方程和 STCBE 程序由二元液态合金的过剩自由能和纯组元的表面张力及密度数据计算了 Sn-Pb, Sn-Zn, Sn-Bi, Sn-Ag, Sn-In, Zn-Bi, Sn-Cu 液态合金表面张力随成分的变化曲线,得到了与实验值吻合很好的结果.计算表明在 Sn 中加入 Ag, Zn 增加体系的表面张力,在 Sn 中加入 Bi 降低体系的表面张力,在 Sn 中加入 In 表面张力变化甚微.

(2) (Sn-3.8Ag)-In(523K 和 1233K)和(Sn-3.8Ag)-Cu(1233K)体系的表面张力随成分变化的计算结果与文献中的实验值相符.(Sn-9Zn)-In, (Sn-9Zn)-Ag 和(Sn-9Zn)-Bi 三元合金表面张力随成分变化的计算表明在 Sn-9Zn 中加入 In 和 Ag 对体系的表面张力影响不大,加入微量的 Bi 却使体系的表面张力明显下降.

(3) XPS 实验测定结果表明向 Sn-9Zn 合金中加入微量的 Bi 和 La,能有效地降低 Sn-9Zn 合金表面相中 Zn 的含量,而 Bi 和 La 则在表面高度富集,实验结果也与基于 Butler 方程所计算的(Sn-9Zn)-Bi 三元液态合金中 Bi 在合金表面富集的结论一致.在 Sn-7Zn 合金中同时加入 Bi 和 La, La 在表面高度富集.

致谢 感谢北京大学物理化学研究所吴念祖教授为合金样品进行了 X 射线光电子能谱分析,及对研究工作的宝贵建议.

参 考 文 献

- 1 乔芝郁,谢允安,何鸣鸿,等.无铅焊料研究进展和若干前沿问题.稀有金属,1996,20(2):139-143
- 2 乔芝郁,谢允安,曹战民,等.无铅锡基钎料合金设计和合金相图及其计算.中国有色金属学报,2004,14(11):1789-1798
- 3 Butler J A. The thermodynamics of the surfaces of solutions. Proc Roy Soc A, 1932. 135: 348-375
- 4 Qiao Z Y, Yan L J, Cao Z M, et al. Surface tension prediction of high-temperature melts. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 325: 180-189
- 5 Robert C W. Handbook of Chemistry and Physics 65th Edition. CRC Press Inc. Boca Raton Florida, 1984-1985
- 6 Gabor A Somorjai. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. Wiley-Interscience Publication, 1993, 38(4): 170-181, 102-105, 32-38, 23-24, 64-67
- 7 SGTE(Scientific Group Thermodata Europe). Ansara I, Sundman B. Computer Handling and Dissemination of Data Elsevier Sci. Publ., 1987, 154-158
- 8 Moser Z, Gasior W, Ksiezarek S, et al. Surface tension measurements of the eutectic alloy (Ag-Sn96.2%) with Cu additions. JEM, 2002, 31(11): 1225-1229
- 9 Liu X J, Inohana Y, Takaku Y, et al. Experimental determination and thermo-dynamic calculation of the phase equilibria and surface tension in the Sn-Ag-In system. JEM, 2002, 31(11): 1139-1150
- 10 Xie Y A, Qiao Z Y, Mikula A, et al. The Sn-In-Zn system-application of CALPHAD technique to phase diagram measurement. CALPHAD, 2001, 25(1): 3-10.
- 11 乔芝郁,谢允安,严丽君,等.合金表面张力的模拟计算及在钎料合金设计中的应用.北京科技大学编.纪念肖纪美院士八十年寿辰文选.北京:科学出版社,2000,238-249
- 12 Lee B J, Shim J H. Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems. J Electron Mater, 1996, 25: 983-990
- 13 Lee B J, Huang N M, Lee H M, et al. Prediction of interface reaction products between Cu and various solder alloys by thermodynamic calculations. Acta Mater, 1997, 45(5): 1867-1874
- 14 Wu C M L, Yu D Q, Law C M T, et al. The properties of Sn-9Zn lead-free solder alloys doped with trace rare earth elements. J Electron Mater, 2002, 9(31): 921-927
- 15 于大全,赵杰,王来.稀土元素对 Sn-Zn 合金润湿性的影响.中国有色金属学报,2003,4(13):1001-1004