

文章编号: 1004- 0609(1999)04- 0723- 05

# Cu-Ni-Si 系引线框架用铜合金成分设计<sup>①</sup>

曹育文<sup>1</sup> 马莒生<sup>1</sup> 唐祥云<sup>1</sup> 王碧文<sup>2</sup> 王世民<sup>2</sup> 李红<sup>2</sup>

(1. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 洛阳铜加工厂, 洛阳 471039)

**摘要:** 研究了合金元素对 Cu-Ni-Si 系列引线框架用铜合金性能的影响。发现合金中时效析出物具有与  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 相似的晶体结构, Ni 及 Si 元素含量对材料硬度和电导率有很大影响。当 Ni 及 Si 元素含量增大时, 由于析出物数量增多, 材料硬度增加; 当 Ni 与 Si 原子数之比小于 2 时, 材料电导率明显下降, 这是由于过剩 Si 元素以固溶原子形式存在, 强烈损害材料电导率的结果。加入 Zn 元素后, 保温过程中 Zn 元素在合金与 Sn-Pb 共晶焊料界面处偏聚, 阻碍脆性金属间化合物层的形成, 在 425 K 保温 1000 h 后, 铜合金与焊料间结合良好。

**关键词:** 引线框架; 铜合金; 硬度; 电导率; 钎焊

**中图分类号:** TG132.2 TG151.2

**文献标识码:** A

随着集成电路向高密度、小型化、大功率方向发展, 对电子封装所用材料的性能提出了更高的要求<sup>[1~3]</sup>。近年来, 随着塑料封装的广泛应用, 与塑封材料热胀系数相匹配的铜合金引线框架材料得到了很大发展<sup>[2,3]</sup>。铜合金引线框架材料除必须具有高强度、高导电、导热性能外, 还必须具有良好的应用性能, 包括电镀性能、钎焊性能、蚀刻性能等<sup>[3]</sup>。其中引线框架材料与 Sn-Pb 焊料间的结合强度对于电路的可靠性是十分重要的。在钎焊过程中以及电路工作时, 铜合金引线框架材料与焊料界面处会形成 Cu-Sn 金属间化合物层<sup>[1]</sup>, 由于金属间化合物的热膨胀系数与铜合金及焊料相差很大, 且其塑性很差, 在热疲劳过程中通常在此萌生裂纹, 因此必须控制金属间化合物层厚度以提高电路的可靠性。

Cu-Ni-Si 系列合金是一种时效强化型合金, 其时效强化效应是 Corson 在 1927 年首次发现的<sup>[4]</sup>, 近年来由于其高强度而得到了很大发展, 新型 Cu-Ni-Si 系引线框架用合金在不断

涌现, 用量也不断增大<sup>[2,5~7]</sup>。“九五”期间国内准备研制开发我国自己的 Cu-Ni-Si 系列引线框架合金。作为新材料研制的基础, 必须详细研究合金的化学成分设计, 以保证在合适的后续加工后材料能获得良好的力学性能、电导率和应用性能, 满足集成电路制造厂家的需要。

## 1 实验方法

实验材料制备工作在洛阳铜加工厂进行。铸锭尺寸为 34 mm × 150 mm × 140 mm, 铣面后在 1125 K 保温 2 h 后热轧至 2 mm。不同成分合金的热轧板在 725 K 时效不同时间后测量其维氏硬度和电导率, 电导率测量在双臂电桥上进行。

TEM 试样制备: 首先将试样化学减薄至 30~40 μm (化学减薄液为 30 mL HNO<sub>3</sub> + 10 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 50 mL CH<sub>3</sub>COOH, 80~85 °C), 经小冲床冲出 d3 mm 圆片后, 用双喷电解的方法

① 前中国有色金属工业总公司资助项目 收稿日期: 1998- 10- 26; 修回日期: 1999- 01- 25  
曹育文(1973-), 男, 讲师, 博士研究生

在试样上做出薄区(双喷电解溶液为 70% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液, 电压为 6~ 8 V)。TEM 观察在 JEM-200CX 型透射电子显微镜上进行, 加速电压 200 kV, 相机长度 0.70 m。

为研究铜合金与焊料间的结合情况, 对合金时效后冷轧带材进行除锈、去油处理, 经丙酮、酒精清洗后, 用锡铅共晶焊料在 500 K 进行钎焊, 在 425 K 保温 1000h 后观察界面微观组织, 同时研究 TP0 型引线框架用铜合金(Cu-0.03% P) 与焊料的界面作为对照。界面微观组织观察在 CSM-950 和 JEOL-6301F 型扫描电镜上进行。

## 2 实验结果

### 2.1 不同成分合金时效后的强度与电导率

熔炼了 3 种不同成分的合金, 其化学成分如表 1 所示。

由以上 3 种不同成分合金制备的热轧板在 725 K 时效不同时间后, 测得的材料硬度和电导率如图 1 所示。可见, 2# 合金的硬度最高而电导率很低, 时效 60 h 后仅为  $3.06 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  左右; 3# 合金的电导率最高, 可达  $3.81 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 但硬度太低; 1# 合金的硬度和电导率均较高, 时效 30 h 后的硬度为 95 HV, 电导率达  $3.60 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。根据以上研究结果设计了一种引线框架用铜合金, 其化学成分为

Cu-1.0% Ni-0.25% Si-0.1% Zn, 命名为 QSi0.25。

表 1 合金的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of alloys(%)

No.	Ni	Si	Zn	Cu
1#	1.0	0.22	0.15	Bal.
2#	1.0	0.30	0.15	Bal.
3#	1.0	0.17	0.15	Bal.

### 2.2 铜合金与焊料的界面组织

经 425 K 保温 1000h 后, SEM 下 QSi0.25 型合金及 TP0 型引线框架用铜合金与焊料之间的界面组织如图 2 所示。可见, TP0 型合金与焊料之间形成了约 25 μm 厚的 Cu-Sn 金属间化合物层, 且金属间化合物层中存在大量裂纹, 说明 TP0 型合金与焊料间的结合较差; 而 QSi0.25 型合金与焊料间的金属间化合物层厚度约为 5 μm, 金属间化合物层与铜合金及焊料间结合情况均很好。扫描电镜能谱分析表明: TP0 型合金与焊料界面处金属间化合物有两层, 靠近焊料的一层为 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>(η 相), 与铜合金相邻的一层为 Cu<sub>3</sub>Sn(ε 相), 约 1 μm 厚; 而 QSi0.25 型合金与焊料界面处金属间化合物层中则未发现 ε 相的存在。

## 3 讨论

### 3.1 合金成分对材料硬度和电导率的影响

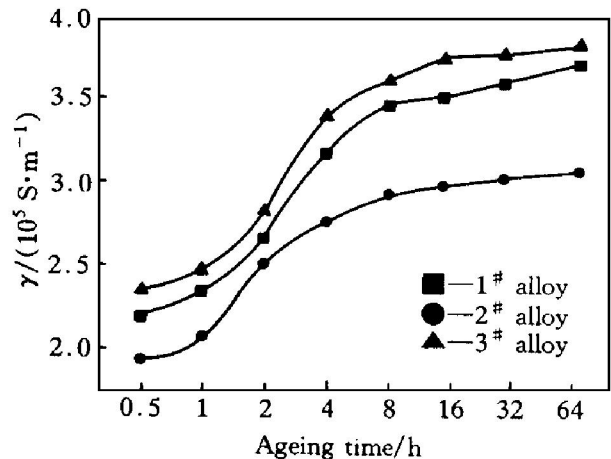
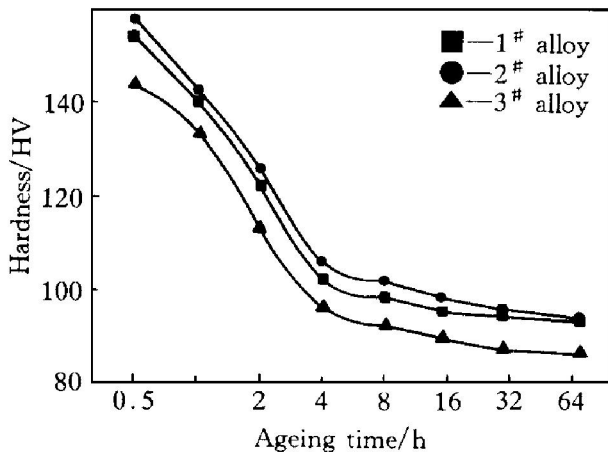


图 1 不同成分合金时效后的硬度与电导率(γ)

Fig. 1 Hardness and electrical conductivity (γ) of alloys aged

QSi0.25 型合金经 725 K+ 100 h 时效后,析出物的形貌及选区电子衍射花样如图 3 所示。QSi0.25 型合金中的时效析出物呈盘状,具有择优取向。析出物在基体中分布非常均匀,且粗化速率很小(在 725 K 时效 100 h 后盘状析出物直径约 15 nm,厚度约 6 nm),因此 Cu-Ni-Si 系合金时效后可以达到很高的强度。选区电子衍射花样分析结果表明,该析出物具有与 Ni<sub>2</sub>Si 二元相图中 δ-Ni<sub>2</sub>Si 金属间化合物相似的正交晶格,点阵的常数也非常接近( $a=0.739\text{ nm}$ ,  $b=0.990\text{ nm}$ ,  $c=0.703\text{ nm}$ )。析出物与基体间位向关系为  $(110)_m \parallel (211)_{ppt}$  和  $[001]_m \parallel [011]_{ppt}$ , 惯析面为  $\{110\}_m$  (下标 m 代

表 Cu 基体,下标 ppt 代表析出物)。

由于 Cu-Ni-Si 系合金中析出物的 Ni 与 Si 原子数之比是 2:1,由 Cu-Ni 和 Cu-Si 相图可知,在低合金化条件下,当合金中 Ni 与 Si 原子数配比偏离该比例时,多余强化元素将以固溶原子形式存在。固溶态 Si 元素对铜合金电导率损害极大,而固溶态 Ni 元素对电导率则影响很小<sup>[8]</sup>。因此,当 Ni 与 Si 原子数之比小于 2 时(2<sup>#</sup> 合金),时效后基体中存在较多固溶态 Si 元素,材料电导率明显低于 1<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 合金;当 Ni 与 Si 原子数之比大于 2 时(3<sup>#</sup> 合金),时效后 Ni 元素过剩,对材料电导率影响很小,由于 Ni<sub>2</sub>Si 析出物量少,对电子散射作

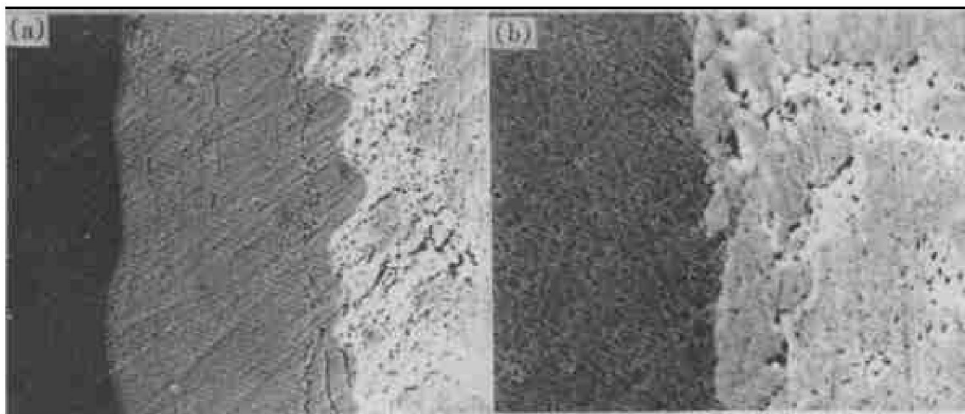


图 2 铜合金与焊料界面的微观组织

Fig. 2 Microstructures of interfaces between copper alloys and solder

(a) —TPO alloy(1000×); (b) —QSi0.25 alloy(2000×)

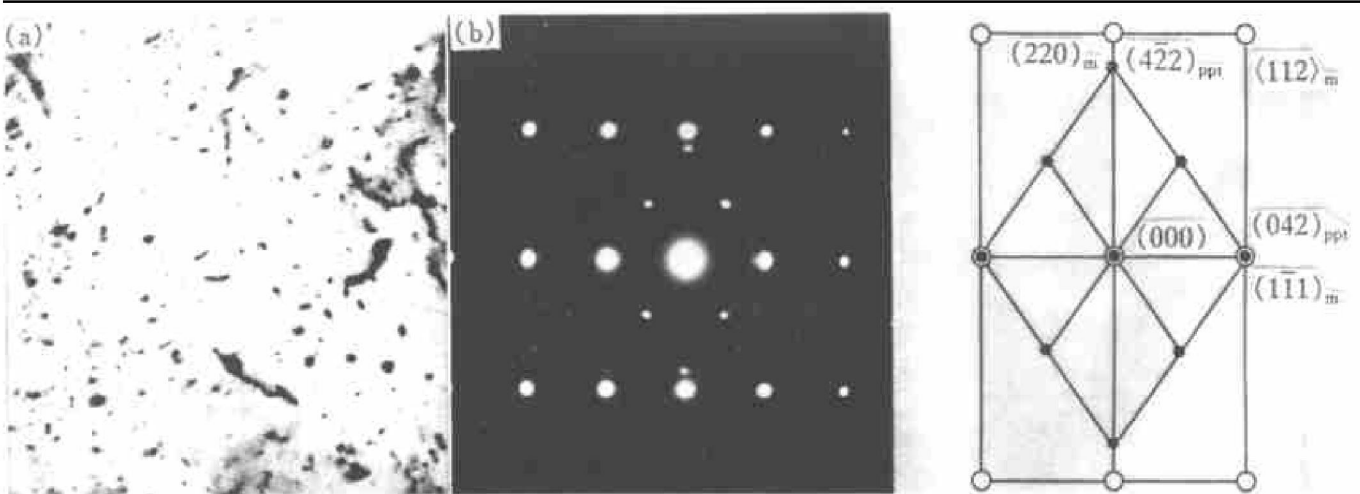


图 3 QSi0.25 型合金中析出物形貌和电子衍射分析结果

Fig. 3 Morphology and electron diffraction analysis of precipitates in QSi0.25 alloy

(a) —Morphology(100 000×); (b) —Selected area diffraction analysis

用也小,材料电导率最高。因此在合金成分设计时应保证 Si 元素在时效后不过剩。

根据作者有关 Cu-Ni-Si 系合金中析出物结构的研究结果,如果材料变形过程中析出物与基体共同变形,当基体滑移系启动时,则要求不同惯析面上的析出物沿不同族晶面发生剪切<sup>[8]</sup>,显然这是不大可能发生的。因此材料的变形很可能以 Orowan 机制进行,即位错绕过析出物并留下位错环,此机制下材料强度升高的幅度与析出物平均间距成反比。当时效后基体中析出物数量增大时,平均间距减小,材料强度升高。由于固溶状态 Ni 与 Si 元素对材料强度贡献很小,因此应尽量使 Ni 与 Si 原子数之比接近 2:1,即质量百分比之比接近 4:1。

综上所述,并考虑到 Ni 元素价格较高,Cu-Ni-Si 系列合金成分设计时应使 Ni 与 Si 原子数之比略大于 2:1,以保证材料同时获得高强度与高电导率。

### 3.2 合金与焊料间的界面组织

为探求 QSi0.25 型合金与焊料结合情况得以改善的原因,将保温 1000h 后 QSi0.25 型合金钎焊样品表面的焊料用吸锡烙铁熔化去除后,对试样表面进行机械抛光直至部分区域的焊料和金属间化合物层被抛掉,露出基体金属。此时,在裸露的基体金属和残余焊料之间的界面被拓宽了。利用扫描电镜对界面处元素分布进行能谱分析,结果表明在金属间化合物层和铜合金之间存在 Zn 元素偏聚层,如图 4 所示。值得注意的是对界面横截面进行能谱分析时未能发现该偏聚层的存在。这是由于该偏聚层很薄,其厚度小于所用扫描电镜电子束束斑直径,必须利用如前所述的方法拓宽界面后,才能比较容易地观察到偏聚层的存在。可见 Zn 元素在铜合金和焊料界面处形成偏聚层,能阻挡 Cu 元素向焊料中扩散(如图 5 所示),从而阻碍脆性较大的 Cu-Sn 金属间化合物层的形成,改善铜合金与焊料的结合情况。可见,在引线框架用铜合金中添加适量的 Zn

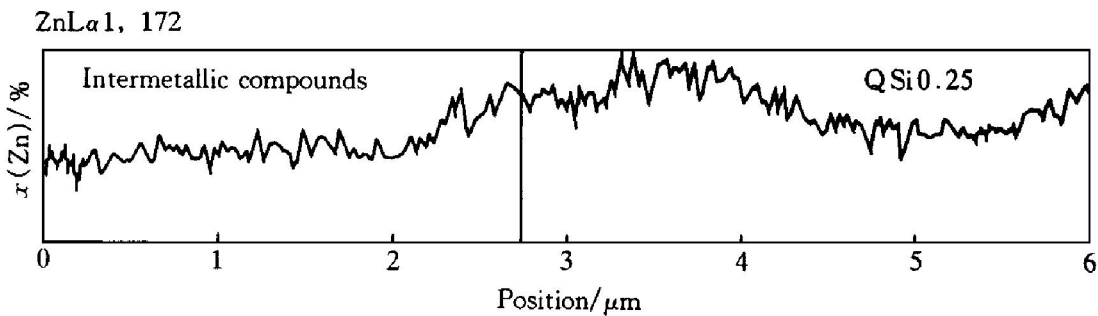


图 4 铜合金与金属间化合物界面处 Zn 元素的偏聚层

Fig. 4 Segregation layer of Zn element at interface between copper alloy and intermetallic compounds

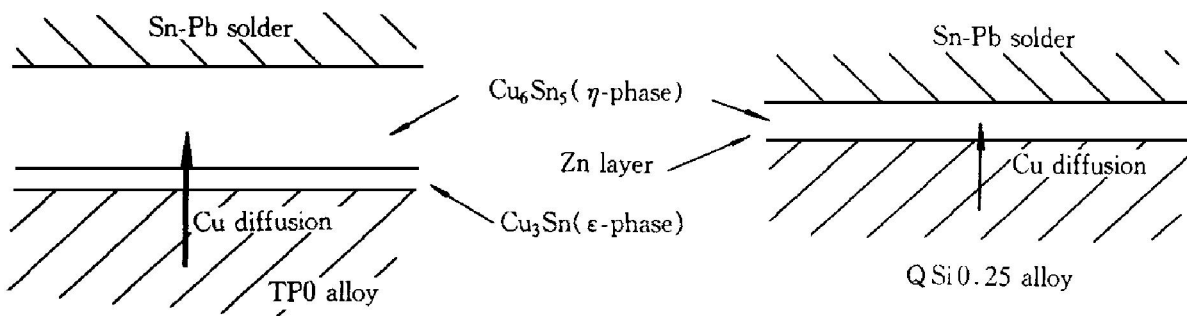


图 5 Zn 偏聚层阻碍金属间化合物形成示意图

Fig. 5 Impeding effect of Zn segregation layer on formation of intermetallic compounds

元素对于提高材料的钎焊性能是十分有利的。

## 4 结论

(1) Cu-Ni-Si 系列合金在时效过程中形成大量细小且均匀分布的盘状  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 析出物, 该析出物以 Orowan 机制阻碍位错运动而提高材料的强度。

(2) 当合金中 Ni 与 Si 元素原子数之比偏离 2:1 时, 多余合金元素将以固溶原子形式存在, 而固溶态 Si 元素对铜合金电导率的损害很大。

(3) Cu-Ni-Si 系合金成分设计时, 应使 Ni 与 Si 的质量百分比之比略大于 4:1, 以保证材料获得高强度的同时, 实现高电导率。根据此原则设计了 QSi0.25 型引线框架用铜合金。

(4) 由于 Zn 元素在保温过程中能向铜合金与 Sn-Pb 焊料界面处偏聚, 阻碍脆性金属间化合物层的形成, 故添加适量 Zn 元素能明显改善引线框架用铜合金与焊料间的结合情况。

## REFERENCES

- 1 Motohisa Miyafuji. R & D Kobe Steel Engineering Reports, (in Japanese), 1988, 38(4): 47.
- 2 Kim Y G and Ryu Chung. Semiconductor International, 1985, 8(4): 250.
- 3 Li Zhicheng(李智诚), Xue Jianfeng(薛剑锋) and Zhu Zhongping(朱中平). Production and Application of New Nonferrous Materials for Electronic Components(电子元器件新型有色金属材料的生产和应用). Nanjing: Jiangsu Technology Press, 1991.
- 4 Corson M G. Iron age, 1927, 119: 421.
- 5 Rdzawski Z and Stobrawa J. Mater Sci & Technol, 1993, 9(2): 142.
- 6 Kim Y G, Seong T Y, Han J H *et al.* J Mater Sci, 1986, 21: 1357.
- 7 Lockyer S A and Noble F W. J Mater Sci, 1994, 29(1): 218.
- 8 Liu Bochang(刘伯昌). J Mater Eng(材料工程), 1993, (3): 18.

## Design of Cu-Ni-Si copper alloy for lead frame

Cao Yuwen<sup>1</sup>, Ma Jusheng<sup>1</sup>, Tang Xiangyun<sup>1</sup>, Wang Biwen<sup>2</sup>, Wang Shimin<sup>2</sup>, Li Hong<sup>2</sup>

1. Department of Materials Science and Engineering,  
Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China

2. Luoyang Copper Working Plant, Luoyang 471039, P. R. China

**Abstract:** The effects of alloying elements on the properties of Cu-Ni-Si alloys for lead frame were investigated. It was found that the crystal structure of the precipitates in Cu-Ni-Si alloy is similar to  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. The hardness and electrical conductivity of materials can be affected remarkably by the contents of Ni and Si elements. The hardness of alloys will increase along with the increasing of Ni, Si contents. The electrical conductivity will decrease significantly if the proportion of Ni and Si contents (in atom) is less than 2:1 because the surplus Si element will exist as solute atoms in Cu matrix. Because of the addition of Zn element, the joint between copper alloy and Sn-Pb solder was improved remarkably as the formation of the intermetallic compound layer at the interface was impeded by a segregation layer of Zn element during heat treatment.

**Key words:** lead frame; copper alloys; hardness; electrical conductivity; solder

(编辑 袁赛前)