

文章编号: 1673-9981(2007)04-0260-05

# 引线框架用 Cu-Ni-Si 合金的发展\*

李银华<sup>1</sup>, 刘平<sup>1,2</sup>, 田保红<sup>1</sup>, 贾淑果<sup>1</sup>, 任凤章<sup>1</sup>, 张毅<sup>2</sup>

(1. 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003;

2. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 综述了引线框架用 Cu-Ni-Si 合金发展的历史, 阐述了 Ni, Si 元素的质量比及含量对 Cu-Ni-Si 合金性能的影响, Cu-Ni-Si 合金的强化机制及影响其电导率的因素, 指出了 Cu-Ni-Si 合金目前存在的问题及微合金化的 Cu-Ni-Si 具有成为高强高导引线框架材料的潜力。

**关键词:** Cu-Ni-Si; 引线框架; 高强高导; 微合金化

**中图分类号:** TG146.1

**文献标识码:** A

大规模、超大规模集成电路对引线框架材料的要求很高。早期的引线框架材料是 Fe-Ni-Co 合金, 由于钴价较高, 使 Fe-Ni-Co 合金的价格也较高。最初开发的不含钴的 Fe42Ni 合金的强度和软化温度很高, 但电导率和热传导率很低(电导率仅有 3% IACS 左右)。在 20 世纪 80 年代初期, 高铜合金以其优良的导电、导热性和价格低廉、加工成型性好等优势, 取得了惊人的发展。到目前为止, 已开发出的铜基引线框架材料主要有 CuNiSi 系、CuFe 系、CuFeP 系、CuCrZr 系及 CuAg 系等, 使用较多的有 CuFeP, CuNiSi 及 CuCrZr 系列。一般来说, 电导率高则强度低, 强度高则电导率很难提高。CuNiSi 合金以强度高、电导率高、焊接性好和易熔炼等特性而备受关注。

## 1 CuNiSi 合金的发展历史

Cu-Ni-Si 系列合金是高强度时效强化型合金, 1927 年 Dr. Corson<sup>[1]</sup> 首次发现其时效强化效应。从有关的研究报告来看, 近年来, C64710, C64730 及 C70250 等合金的开发促进了 Cu-Ni-Si 系列合金研究的进展。从 1981 年起, 世界各大铜加工企业集团

表 1 近年来世界各公司所开发的 Cu-Ni-Si 系合金<sup>[2-3]</sup>  
Table 1 Cu-Ni-Si alloys developed by the companies in the world in recent years

生产商	合金牌号	电导率/%IACS	强度/MPa
三菱伸铜	TAMAC15	30	655
	MAX251	42	750
	RX300	35	—
	TAMA	53	600
	C750	51	730
神户制钢	KLFA85	45	800
	KCF125	47	780
	CAC65	38	—
	CAC70	42	810
	CAS85	40	830
	KLF1	55	682
三菱电器	KLF118	51	750
	M702C	43	810
古河电器	M792S	45	780
	EFTEC-32Z	50	—
雅马哈-奥林	C7025	45	750
	HCL-305	30	600
	STOL92	36	810
	SILCANICSC7026	38	860
	K50	52	—
	K55	51	—
	STOL76	55	620
	PMC102	60	600
	PMC102M	56	670
	其它		

收稿日期: 2007-06-27

\* 基金项目: 国家“863”计划(2006AA03Z528); 国家自然科学基金(50571035); 河南省杰出青年基金(0521001200)

作者简介: 李银华(1982-), 女, 河南西华人, 硕士研究生。

在研发 Cu-Ni-Si 系列合金时,都注意在保证合金强度的同时,尽量提高合金的电导率.从 1981 年起世界各大铜加工企业集团所研发的 Cu-Ni-Si 合金列于表 1.由表 1 可见,这些合金的电导率集中在 25%~60%IACS,其中日本神户制钢所研发的 KLFA85 合金的性能最优,其抗拉强度为 800 MPa,电导率为 45%IACS,是较有前途的框架材料.

## 2 Ni, Si 比及含量对合金性能的影响

(Ni, Si)化合物的析出可使 Cu-Ni-Si 合金强化,适当的 Ni, Si 质量比可保证时效后合金有较高的电导率,多余的 Ni 和 Si 以固溶形式存在于铜基体中,它们对铜合金电导率的影响较大.山本佳纪<sup>[4]</sup>分别

研究了  $w(\text{Ni}) = 3.5\%$ 、 $w(\text{Si})$  为  $0.6\% \sim 1.25\%$ ,  $m(\text{Ni}) : m(\text{Si})$  为  $2.8 \sim 6.0$  的 7 种合金.经固溶处理后,分别于  $450\text{ }^\circ\text{C}$  和  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时效 1 h,其显微硬度和电导率的变化规律如图 1 所示.由图 1 可以看出, Ni 与 Si 的质量比对合金性能的影响显著,当  $m(\text{Ni}) : m(\text{Si})$  为  $4.0 \sim 4.5$  时,合金的显微硬度和电导率均达到较高的水平.当 Ni 与 Si 的质量比低于或高于此值时,合金的显微硬度和电导率都有所降低.山本佳纪<sup>[4]</sup>还研究了 Cu-Ni-Si 系合金在  $w(\text{Ni}) : w(\text{Si}) = 4 : 1$  的条件下,硬度和电导率与 Ni, Si 含量的关系(图 2).从图 2 可看出,当  $w(\text{Ni}) < 2.4\%$  时, Ni, Si 含量的变化对合金硬度及电导率的影响显著;当  $w(\text{Ni}) > 2.4\%$  后, Ni, Si 元素的含量对合金的硬度和电导率的影响不大.

## 3 CuNiSi 合金的强化机制

在 Cu-Ni-Si 系合金中, Ni 和 Si 可以形成化合物  $\text{Ni}_2\text{Si}$ .由 Cu-Ni-Si 伪二元系相图可知,富铜角为共晶型,在  $960\text{ }^\circ\text{C}$  共晶温度下,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  在 Cu 中的溶解度约为  $8.5\%$ ,室温时降到  $0.5\%$ .由此可见,铜镍硅是典型的时效强化型合金<sup>[5]</sup>.时效析出强化的基本原理是,在铜中加入溶解度随温度降低而明显减小的合金元素,通过高温固溶处理形成过饱和固溶体(固溶体的强度与纯铜相比有所提高).而后通过时效处理,使过饱和固溶体分解,合金元素以沉淀相的形式析出,弥散分布在基体中.沉淀相能有效地阻止晶界和位错的移动,从而大大提高合金的强度.能产生析出强化效应的合金元素应具备以下两个条件:一是高温和低温下在铜中的固溶度相差较大,以便时效时能产生足够多的析出相;二是室温时在铜中的固溶度极小,以保证合金的高导电性.

在时效析出初期,析出物粒子的尺寸较小.析出粒子与基体共格时,位错与粒子的交互作用为切割方式<sup>[6]</sup>.按照 Fleisher 模式,析出粒子引起的临界剪应力增量可表示为:

$$\Delta\tau_0 = c \sqrt[3]{\epsilon^2} G \sqrt{\frac{Rf}{b}}, \quad (1)$$

式(1)中: $c$  为常数(一般为  $2.6 \sim 3.7$ ); $\epsilon$  为共格晶界处的错配应变; $G$  为基体的剪切模量; $b$  为位错的 Burgers 矢量; $R$  为粒子的半径; $f$  为粒子的体积分数.

在时效析出中后期,析出物粗化,析出粒子与铜

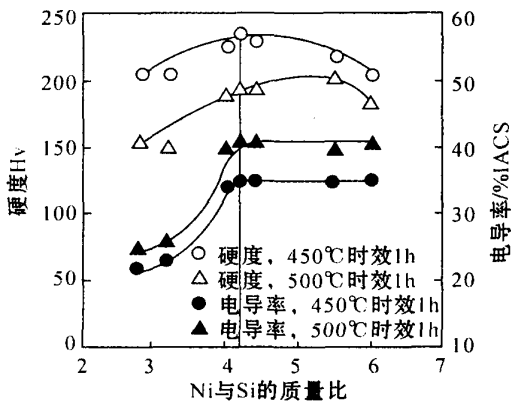


图 1 Ni 与 Si 的质量比对合金性能的影响

Fig. 1 Influence of the weight ratio of Ni and Si on the properties of alloy

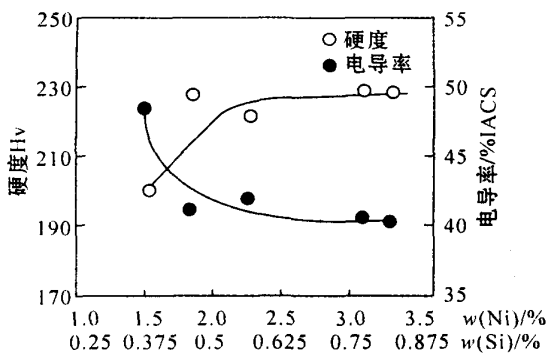


图 2 Ni, Si 含量对合金性能的影响

Fig. 2 Influence of the quantities of Ni and Si on the properties of alloy

基体由共格转化为半共格或非共格,位错与粒子的交互作用为绕过方式<sup>[7-10]</sup>(Orowan 模式),其临界剪应力可表示为:

$$\Delta\tau_0 \approx 1.19 \frac{T}{Rb} \sqrt{f}, \quad (2)$$

式(2)中,  $T$  为位错线的线张力.

由此可见,析出强化型合金的屈服强度不仅与析出相粒子的种类、大小和数量有关,而且还与粒子和基体的界面结构有关.通过优化固溶-时效工艺,形成合适的析出相组态,即可获得不同强度级别的合金.

由于固溶在铜基体中的 Ni, Si 含量非常低,时效引起的强化效果也非常有限,所以 Cu-Ni-Si 系合金的强化通常采取多种强化机制相结合的方法.如先将合金进行固溶处理,然后再冷加工,最后进行时效.这样将有利于细小弥散相的析出及合金强度的提高,而电导率下降很少.细晶强化与时效强化相结合也是强化铜合金常用的方法.由于细晶强化几乎不产生晶格畸变,因而对电导率的影响极小,有时也会采用多次变形与分级时效相结合的方法来提高合金的综合性能.

#### 4 影响 CuNiSi 合金电导率的因素

Drude-Lorentz 的古典电子论认为<sup>[11]3-5</sup>;金属是由原子构成的点阵,价电子是完全自由的,可以在整个金属样品中自由运动,自由电子的运动遵守经典力学的运动规律,特别是遵守气体分子的运动规律.这些自由电子在一般情况下可沿任何方向运动,但在电场的作用下,它们将逆电场方向移动,在金属中产生电流.电子与原子的碰撞阻碍电子的无限加速.由古典电子论推出导电定律:

$$\sigma = \frac{ne^2}{2m} \cdot \frac{l}{v} = \frac{ne^2}{2m} \cdot \tau, \quad (3)$$

式(3)中:  $\sigma$  为电导率,  $m$  为电子质量,  $n$  为单位体积电子数,  $\tau$  为电子平均自由飞行时间.一般来说,影响导电的因素就是影响  $n$  及  $l$  的因素.

加工硬化会使铜基体的晶格发生畸变,产生大量的位错,电导率也会因位错密度的增加而有所下降,所以加工硬化后铜合金的电导率比退火态下的低.

在铜中加入合金元素后,晶格发生畸变,使费米能级位移,改变了电子的能态密度及电子有效质量,

使合金的电阻率发生变化.不同的合金元素及含量对铜合金电导率的影响如图 3 所示<sup>[12]</sup>.在固溶度低的条件下,铜合金的电阻率可表示为<sup>[11]36-50</sup>:

$$\rho = \rho_0 + \rho' = \rho_0 + c\xi, \quad (4)$$

式(4)中:  $\rho_0$  为纯铜的电阻率,  $\rho'$  为加入第二组元所造成的残留电阻,  $c$  为组元的原子浓度,  $\xi$  为单位浓度的残留电阻.

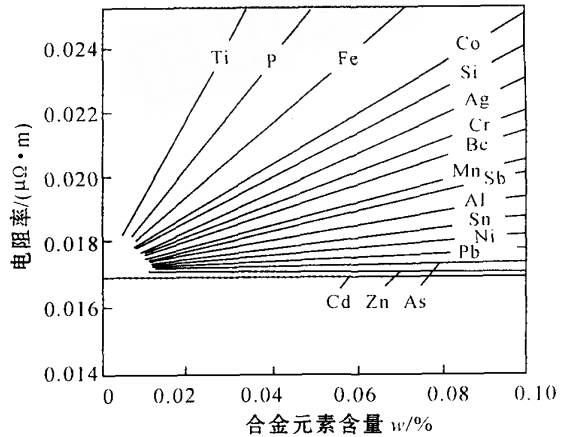


图 3 合金元素对铜合金电阻率的影响

Fig. 3 Influence of the element on the electrical resistivity of copper alloy

#### 5 存在的问题

目前,关于 Cu-Ni-Si 系列合金中析出物结构研究的文献很多<sup>[13-14]</sup>,但没有最终的定论.有报道称该析出物的结构类似  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>,也有人认为其结构类似  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si.近年来,很多研究者认为该析出物具有与  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 相似的正交晶格,且与铜基体存在一定的位向关系. M. D. Tepliskiy 等人提出析出相与铜基体间位向关系为  $(100)_{Cu} // (001)_{ppt}$ ,  $[031]_{Cu} // [310]_{ppt}$ . S. A. Lockyer 等人<sup>[13]</sup>认为析出相与铜基体间的位向关系应是  $(100)_{Cu} // (001)_{ppt}$ ,  $[011]_{Cu} // [010]_{ppt}$ , 惯习面为  $\{110\}_{Cu}$ .总之,关于 Cu-Ni-Si 系列合金中析出物结构及其与基体间的位向关系,迄今为止尚无定论,还需进一步研究.

Cu-Ni-Si 系列合金的热处理工艺对其性能的影响很大,这给材料性能的最终控制带来了一定的困难;另一方面,我们可以利用这一特点,通过选择不同热处理工艺,制备出不同性能的材料以适应不同需求.如韩国的 Young G. Kim 等人<sup>[15-16]</sup>研究开发

了 PMC-102 (Cu-1.3Ni-0.3Si-0.03P) 合金, 在 450 °C 时效时, 合金强度随时间变化的曲线在 1 h 处由于  $Ni_3P$  的析出而出现第一个峰值, 在 10 h 处由于  $Ni_2Si$  的析出而出现第二个峰值. 合金强度可达 600 MPa, 电导率可达 60% IACS. 而 Z. Rdzawski 等人<sup>[17]</sup> 研究了 Cu-3.3Ni-1.0Si-0.8Cr-Mg 合金的热处理工艺, 他们发现 Cr 与 Si 在合金处于液态和固化过程中可形成  $Cr_3Si$ , 这种化合物能起到稳定合金高温结构和性能的作用; 而  $Ni_2Si$  主要在淬火和时效过程中产生, 并引起强烈的强化效应.

## 6 结 语

铜基合金材料以其良好的导电、导热、耐腐蚀及冲压、蚀刻、钎焊、塑封、易加工等性能引起世人的广泛关注. 集成电路用引线框架材料约有 85% 是铜及铜合金. 研制和开发出具有我国独立知识产权的高性能铜基引线框架材料是十分必要和迫切的, 利用合金元素的特殊性能可改善引线框架材料的综合性能, 多元微合金化的 Cu-Ni-Si 合金无疑将是高性能铜基引线框架材料的发展方向.

### 参考文献:

- [1] CORSON M G. Electrical conductor alloys[J]. *Electrical World*, 1927, 89(1): 137-139.
- [2] 二塚鍊成. リードフォーム銅合金について[J]. *伸銅技術研究会誌*, 1997, 36: 25-31.
- [3] 志賀章二. 銅おちび銅合金の基礎と工業技術(改訂版)[M]. 京都: 日本伸銅学会, 1994: 468.
- [4] 山本佳紀, 佐佐木元, 太田真, 等. 高强度リードフレーム材 HCL305 の開発と特性[J]. *伸銅技術研究会誌*, 1999, 38: 204-209.
- [5] 黄伯云, 李成功, 石力开, 等. 有色金属材料工程[M]//中国机械工程学会, 中国材料研究学会, 中国材料工程大典编委会, 等. 中国材料工程大典. 北京: 化学工业出版社, 2006: 256-266.
- [6] 刘平, 赵冬梅, 田保红. 高性能铜合金及其加工技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 3-11.
- [7] 刘平, 康布熙, 曹兴国, 等. Zr 和 Mg 对快速凝固 Cu-Cr 合金时效析出过程的影响[J]. *金属热处理学报*, 1999, 20(2): 46-50.
- [8] 刘平, 曹兴国, 康布熙, 等. 快速凝固高强度高导电 Cu-Cr 合金的组织 and 性能[J]. *兵器材料科学与工程*, 1999, 22(1): 12-16.
- [9] LIU P, KANG B X, CAO X G, et al. Aging precipitation and recrystallization of rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, A265: 262-267.
- [10] 刘技文, 王子元. 新型高导电 Be-Ni-Cu 合金性能研究[J]. *金属热处理*, 1996(1): 39-41.
- [11] 王润. 金属材料物理性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 3-5, 36-50.
- [12] 赵冬梅, 董企铭, 刘平, 等. Cu-3.2Ni-0.7Si 合金时效早期相变规律及强化机理[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1167-1171.
- [13] LOCKYER S A, NOBEL F W. Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(1): 218-226.
- [14] GRYLLES R J, TUCK C D S, LORETTO M H. Identification of orthorhombic phase in a high-strength cupronickel[J]. *Scripta Materialia*, 1996, 3(1): 121-126.
- [15] KIM Y G, RYU C. Designing an advanced copper-alloy lead frame material[J]. *Semiconductor International*, 1985, 8(4): 250-253.
- [16] KIM Y G, SEONG T Y, HAN J H, et al. Effect of heat treatment on precipitation behaviour in a Cu-Ni-Si-P alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 1986, 21(4): 1357-1362.
- [17] RDZAWSKI Z, STOBRAWA J. Thermo mechanical processing of Cu-Ni-Si-Cr-Mg alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 1993, 9(2): 142-149.

## Development of Cu-Ni-Si alloy for lead frame

LI Yin-hua<sup>1</sup>, LIU Ping<sup>1,2</sup>, TIAN Bao-hong<sup>1</sup>, JIA Shu-guo<sup>1</sup>, REN Feng-zhang<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** This paper reviews the development history of Cu-Ni-Si lead frame material, elaborates the influences of weight ratio and quantities of Ni and Si on Cu-Ni-Si alloy, the strengthening mechanism of Cu-Ni-Si alloy and the

effect factors of its electrical conductivity, and analyzes the existing problems of Cu-Ni-Si alloy at present, and puts forward that the tiny alloy Cu-Ni-Si material has the potential of becoming the high strength and high conductivity material for lead frame.

**Key words:** Cu-Ni-Si; lead frame; high strength and conductivity; tiny alloy