

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0021- 04

高强高导铜合金合金化机理^①

赵冬梅^{1, 2}, 董企铭², 刘平², 金志浩¹, 康布熙²

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 2. 洛阳工学院 材料系, 洛阳 471039)

[摘 要] 通过对 Cu-Cr-Zr 系和 Cu-Fe-P-Ag 系两种高强高导铜合金框架材料合金成分的分析, 获得如下结论: 1) 利用双相析出强化, 可以改善析出相的形态和析出过程, 也是获得高强高导铜合金的有效途径; 2) 固溶 0.1% Ag 元素, 通过 Ag 元素与其他固溶元素的交互作用, 减少基体内对导电率影响较大的元素溶入, 可改善材料的导电性和强度; 3) 通过对 Cu-Fe-P-Ag 系合金成分的分析, 提出了铜合金多元固溶体微观畸变累积假说, 利用此假说, 可有效地指导高强高导铜合金基体成分设计。

[关键词] 铜合金; 高强度; 高导电; 固溶体

[中图分类号] TG 146. 1; TG 144; TG 113. 2

[文献标识码] A

引线框架材料是半导体和集成电路的主要材料之一, 其装配工艺及材料成本约占全部集成电路的 25%。自集成电路于 1958 年问世以来, 在很长一段时间内, 作为集成电路引线框架和电子管封接材料的 Kovar 合金曾占绝对优势, 但从上世纪 70 年代以来, 由于 Co 价暴涨出现了代用品 FeNi 42 合金。近年来, 铜合金以其优异的性能进入了引线框架用材行列, 并有取代 FeNi42 合金的趋势。目前铜合金用量已占到全部引线框架材料的 60% ~ 80%, Kovar 合金已处于几乎被淘汰的境地, FeNi42 合金则由于其强度高而在高可靠性电路中仍占据统治地位, 但对于非特殊用途的电路, 将来可能全部被铜合金取代。

铜合金引线框架材料之所以能引起重视并得到推广, 是与其高导电、高导热性能和低廉的价格分不开的, 随着集成电路向高密度、多功能、小型化、低成本方向发展, 特别是封装形式由传统的陶瓷封装向塑料封装转变, 与塑料封装相匹配的铜合金必将大有用武之地; 铜框架材料目前存在的主要问题是强度较低, 有必要通过加入合金元素来大幅度提高其强度, 如日本开发的 Cu-Ni-Si 系铜合金材料强度已达到 850 MPa 以上^[1], 但合金强化往往伴随导电性的降低, 而导电性对框架材料也是非常重要的性能指标。处理好两者的矛盾, 开发研制导电性接近纯铜而强度较纯铜提高一倍以上的高强高导铜合金, 即达到抗拉强度 600 MPa 以上导电率在 80%

IACS 以上的铜合金, 是近期铜合金框架材料的研究目标。日本神户制钢所和三菱公司分别于 20 世纪 90 年代初开发出性能达到上述要求的 Cu-Cr-Zr^[2] 系和 Cu-Fe-P-Ag^[3] 系铜合金, 而我国在此方面的研究则刚刚起步。作者的目的是通过对上述两系列高强高导铜合金的成分分析, 寻求高强高导铜合金的合金化规律, 以指导今后高强高导铜合金的研究开发。

2 合金元素对铜合金性能的影响

2.1 合金元素对铜合金强化的作用

引线框架材料用铜合金的强化方法主要有析出强化、固溶强化和加工硬化。为获得高强高导材料, 通常使用的主要是析出强化、加工硬化和固溶强化相结合的强化方式。其中析出强化对材料强度的贡献最为显著。在铜合金中, 为产生析出强化效果而加入的元素有 Ti, Co, P, Ni, Si, Mg, Cr, Zr, Be, Fe^[4] 等。时效强化优点是在大幅度的提高材料强度的同时, 对合金导电性的损害较小。作者对几十种铜合金材料成分及性能的分析结果综合于表 1。表 1 中第 5 列数据是引入强化相对强度与导电率的综合影响因数, 其数值是强化相元素所引起的强度升高与导电率下降数值之比, 此因数的物理意义为引入强化相, 每提高 1 MPa 强度所引起铜合金导电率下降的数值。可以看出当各种强化相由铜基

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59671043; 50071026)
[作者简介] 赵冬梅(1962-), 女, 副教授, 博士研究生。

[收稿日期] 2001- 03- 12; [修订日期] 2001- 06- 21

表 1 形成强化相元素对铜合金强度和导电率的综合影响

Table 1 Complex effects of strengthen phases elements on strength & electrical conductivity of copper alloys

Alloy composition	Strengthen phase	$\Delta\sigma_b$ / MPa	Variation of conductivity/ % IACS	% IACS	Resolution temperature/ K
0. 1% Fe-0. 03% P-Cu ^[5]	Fe ₂ P	200	- 13	0. 065	723
0. 1% Zr-Cu ^[8]	Cu ₃ Zr Cu ₂ ZrMg ^[6]	200	- 6	0. 030	673~ 723
0. 18% Ag-0. 1% Mg-0. 06% P-Cu	Mg ₂ Pn	150	- 12	0. 080	673~ 725
0. 69% Fe-0. 36% Ti-0. 06% Mg-Cu ^[7]	Fe ₂ Ti	360	- 29	0. 079	843
0. 02% Co-0. 07% P-Cu	Co ₂ Pn	200	- 12	0. 060	723

中析出时,使铜合金抗拉强度每升高 1 MPa 对导电率的影响仅为 0.03%~0.08% IACS,因此,时效析出强化在高强高导铜合金中获得了广泛的应用。

以固溶原子形式强化铜合金的元素主要有 Sn, Zn, Ni, Al, Si, Mn, Ag^[4]等。随着其中溶质原子含量增加,合金的屈服应力近似直线上升,固溶原子一方面通过柯氏气团钉轧位错,提高材料的强度,另一方面也会增加对电子的散射作用而损害材料的导电性。由图 1^[8]可见,固溶元素会使材料的导电性呈直线下降。

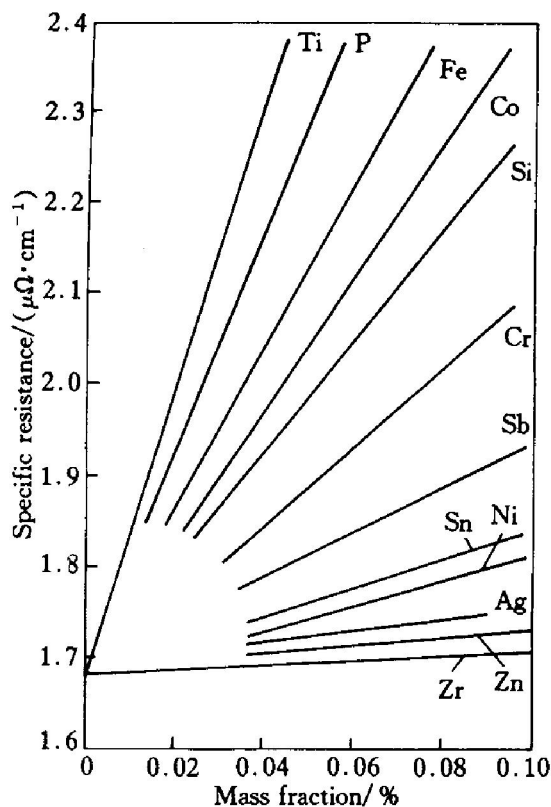


图 1 固溶合金元素对铜合金导电性能的影响

Fig. 1 Influence of alloying elements upon electrical conductivity of pure copper

2.2 合金元素对时效强化铜合金导电性的影响

由金属电子理论可知,当电子波通过理想导体点阵时,将不产生散射,此时电阻为零。在晶体点

阵完整性遭到破坏的地方,电子波会受到散射,这就是电阻的产生原因。由温度引起的晶格离子热振动、晶体中异类原子、位错、空位、晶界均会使理想点阵的周期性遭受破坏,降低金属的导电性。合金元素对铜合金导电性的影响主要包括两方面,首先是固溶于铜基体中的合金元素将引起铜合金的导电率下降,这是各类原子引起的铜晶格发生畸变而增加对电子散射作用的结果。在低固溶条件下,符合马提申定则^[8],即

$$\rho = \rho_0 + C \cdot \zeta \quad (1)$$

式中 ρ 代表固溶体的电阻率; ρ_0 代表纯铜的电阻率,它仅是温度的函数,当 $T = 0$ 时, $\rho_0 = 0$; C 为固溶体中溶质元素的浓度; ζ 是单位溶质元素固溶体残余电阻。由此公式可见,固溶合金元素对合金导电性的影响与其浓度呈正比,这与试验结果图 1 相一致,因此固溶元素对铜合金的导电性影响较大。

在时效强化铜合金中,析出相所引起的晶格畸变,也将对材料导电性产生一定的影响,第二相所引起的导电性的变化可由下式表示^[8]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - 3nc + 3n^2 c^2 \frac{\sigma_0 + 2\sigma}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \right) \quad (2)$$

式中 σ_0 是铜基体的导电率, σ 是铜合金的导电率, c 为第二相颗粒的体积百分数, σ_1 为第二相颗粒的导电率, $n = (\sigma_0 - \sigma_1) / (2\sigma_0 + \sigma_1)$ 。对于时效强化铜合金言, $\sigma_0 \gg \sigma_1$, $C \leq 2\%$, 代入上式可得 $\sigma \approx 97\% \sigma_0$ 。因此,第二相颗粒对铜合金导电性的影响在 3% IACS 以下。此结果与我们所测算的结果相比略为偏低,这是由于我们在测算强化相对材料导电率的影响时,将残留在铜基体内的强化相元素的影响一并考虑,因此产生一定的差异,但总的规律是强化相对材料的导电率的影响小。然而,当第二相颗粒的尺寸在 $10 \text{ \AA}$ 数量级时,也即颗粒尺寸达到与电子波长同一数量级时,由于电子波在此夹杂物上发生附加散射,此时,将对材料导电性产生较

大的影响, 大约在 10% ~ 15% AICS。通过以上分析可知, 设计高强高导铜合金成分的主要原则是: 1) 加入适当的强化相形成元素; 2) 采用室温下在铜合金溶解较低的元素; 3) 选择对铜合金导电率影响较小的元素。

3 高强高导铜合金成分分析

3.1 利用双相强化改善铜合金强度和导电性

由日本三菱公司开发的 Cu-Cr-Zr 系高强、高导铜合金 OMCL-1^[2] 是利用双相析出沉淀强化改善铜合金性能的一个范例。Cu-Cr, Cu-Zr 铜合金的优良性能主要表现在具有接近纯铜的导电率, 但其强度并不高, 通过时效强化, 一般在 450 MPa 左右。分析其原因在于 Cr 及 Zr 从固溶体中的析出速度非常快, 结果导致时效前已有大量的第二相析出, 使固溶体的过饱和度降低, 结果导致时效后大量的元素以粗大的第二相的形式存在, 没有起到相应的强化效果^[9]。实验证明^[10]: 通过向 Cu-Cr 合金中加入少量的 Zr 元素, 使得在析出过程中同时产生 Cr 相和 Cu₃Zr 相两种析出相, 可由于 Cr 和 Zr 的交互作用, 不仅使 Cr 相和 Zr 相的析出变的细小, 同时将析出相形状由片状变为颗粒状, 从而使材料的强度和硬度得到改善; 加上 Cr 及 Zr 在铜合金中室温下的溶解度极小, 还可获得较高的导电性。

3.2 利用微量固溶体元素改善材料强度并提高导电性

表 2 列举日本神户制钢所研制的高强高导铜合金 KLF201 及国产中强中导铜合金 QFe0.15 成分及性能。

对比表 2 中两种材料的成分和性能, 可见, 0.1% Ag 的加入使铜合金强度提高 100 MPa, 而导电性也升高 5% AICS。分析两种材料的组织发现其析出相均为 Fe₂P, 表明 Ag 的加入并未改变该材料析出相的种类和数量, 因此, 推测 Ag 主要是通过影响铜基体的组成而改善材料性能, 铜基体是由多

种元素形成的固溶体, 合金元素在铜基体中的溶解度受组元的晶体结构、原子尺寸、化学亲和力、电负性等诸多因素的影响。为分析方便, 在此将这些因素的影响结果均归结为固溶体的微观畸变。溶解度即为某合金元素固溶时引起的微观畸变达到某一极限值时的元素含量, 用 C_i 表示。对于多元合金所形成的固溶体, 我们引入微观畸变累积假说: 每种元素溶入溶剂晶格时均会引起相应的微观畸变, 当每种元素所引起的微观畸变累积到一定程度时, 即达到其溶解度。该假说可用下式表示:

$$\frac{X_1}{C_1} + \frac{X_2}{C_2} + \frac{X_3}{C_3} + \dots \frac{X_n}{C_n} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{C_i}$$

式中 i 代表固溶元素, C_i 代表第 i 个固溶元素在某一温度下的溶解度, X_i 代表 i 元素在同一温度下溶入基体的量。利用此假说对 KLF201 合金及 QFe0.15 合金进行分析即可发现其影响机理。Ag 在室温下在铜中的溶解度为 0.1%, 其加入量正好基本上使 Cu 基体达到饱和, 加之在元素周期表中 Cu 与 Ag 的位置相邻, 因此形成固溶体的倾向较大。Ag 将优先溶入铜基体, 使铜基体基本处于饱和状态, 促使原残余在基体内的 P 及 Fe 元素进一步析出, 增加了析出相的数量。当然, 此过程也不能排除 Sn 元素和 Zn 元素被排于基体之外, 而在晶界、相界处富集。总之, Ag 的溶入使析出相 Fe₂P 增多, Cu 基体内的 Fe, P, Sn, Zn 量减少。由于 Ag 对基体的强化作用, 并且对导电性的影响非常微弱 (见图 1), 从而, 使铜合金的导电性和强度同时得到提高。通过对上述两种高强高导铜合金强化机理的分析, 给我们开发高性能铜合金以启发, 今后在研制新型铜合金的过程中, 要重视合金化规律的研究, 充分利用现有合金的研究成果, 用合金化规律来指导我们的开发工作, 必将会取得良好的效果。

4 结论

1) 采用少量第二相颗粒提高铜合金强度对合金导电性的影响较小, 其值为 0.03% ~ 0.08%

表 2 QFe0.15 及 KLF201 合金性能及成分表

Table 2 Composition and properties of QFe0.15 and KLF201 copper alloys

Brand	Composition(mass fraction)	σ_b /MPa	δ /%	Conductivity/ %	Strengthen phase	Solid solution element
QFe0.15 ^[11]	0.15% Fe-0.05% P-0.1% Si-0.1% Zn	510	7	75	Fe ₂ P	Zn, Sn
KLF201 ^[3]	0.15% Fe-0.05% P-0.1% Si-0.1% Zr-0.1% Ag	602	5.1	80.3	Fe ₂ P	Zn, Sn, Ag

IACS/MPa。

2) 利用溶解度规律调整基体溶质分布也是可行的改善合金导电性的手段。

[REFERENCES]

- [1] Rensei F. Rensei Futatsuka development of copper alloy for leadframe [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1997, 36: 25– 32.
- [2] Naotsugu I. Behavior of precipitation and recrystallization affect upon texture of Cu-Cr-Zr alloy [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1993, 32: 115– 121.
- [3] Motohisa M. High-strength and high-conductivity alloy KLF201 [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1988, 27: 93– 98.
- [4] Motohisa M. Development trends in new copper alloy for leadframe [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1990, 29: 18– 21.
- [5] Motohisa M. Performance of KFC-SH and KLF194-SHT copper alloys in high-strength and high-conductivity for lead frame [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1990, 29: 224– 233.
- [6] LIU Ping(刘平), KANG Buxi(康布熙). 快速凝固 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的析出与再结晶 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(2): 241– 246.
- [7] Hiroshi Y. Cu-Fe-Ti-Mg alloy used in electronic material [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1984, 23: 109– 115.
- [8] CEN Shuchuan(陈树). Physical Property of Material(材料物理性能) [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1999. 40.
- [9] CAO Yurwen(曹育文). 引线框架用高强度高导电铜合金 [D]. Beijing: Tsinghua University, 1999.
- [10] Takao H. Performance of EFTEC-64TC alloy in high-strength and high-conductivity for leadframe [J]. Journal of the Japan Copper and Brass Research Association, 1997, 36: 87– 93.
- [11] CAO Yurwen(曹育文). Qfe2.5 型引线框架用铜合金热处理工艺研究 [J]. Journal of Metal Heat Treatment(金属热处理学报), 1998, 19(4): 32– 37.

Mechanism of alloying of copper alloy with high strength and high electrical conductivity

ZHAO Dong-mei^{1, 2}, DONG Qiming², LIU Ping², JIN Zhihao¹, KANG Buxi²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China;

2. Department of Materials Engineering, Luoyang Institute of Technology, Luoyang 471039, P. R. China)

[Abstract] By analyzing the ingredients of the two types of high strength and high electrical conductivity copper alloy used for lead frame, Cu-Cr-Zr and Cu-Fe-P-Ag, the following conclusions have been drawn: 1) by Applying the double phase precipitation strengthening, the forms and the processes of the precipitated phase can be approved and thus the high-strength, high-conductivity copper alloy can be made effectively; 2) dissolving 0.1% Ag in copper alloy which is then interacting with other kind of solid solution and decreasing the dissolution of the elements in the matrix that may cause low conductivity, the strength and conductivity of the copper alloy can be approved; 3) with the composition analysis of Cu-Fe-P-Ag, a hypothesis based on the micro distortional accumulation of the multivariate solid solution of copper alloy is found, which can help the ingredients design of the copper alloy with high-strength and high-conductivity effectively in the future.

[Key words] copper alloy; high-strength high-conductivity; solid solution

(编辑 朱忠国)