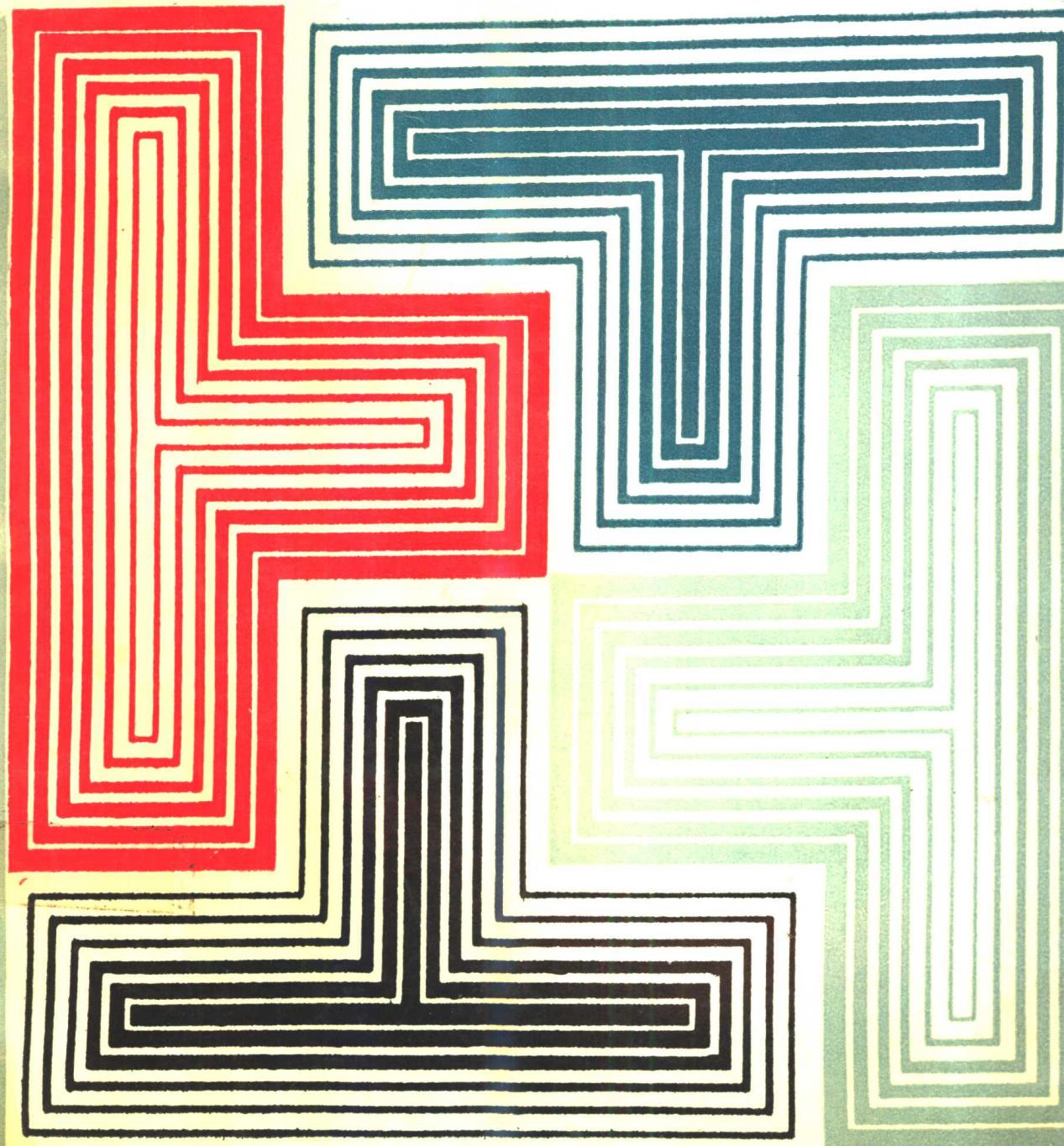


电子元器件

新型 有色金属材料的 生产与应用

李智诚 薛剑峰 朱中平 著

江苏科学技术出版社



电子元器件

新型有色金属材料的生产与应用

李智诚
薛剑峰 编 著
朱中平

江苏科学技术出版社

内 容 简 介

随着电子技术的飞速发展，电子用金属材料已经形成了一个庞大的家族。它的独特要求给冶金技术人员提出了新的工艺要求。本书叙述了半导体器件键合用金丝和铝丝，晶体管、电子管结构材料，电子元器件用合金焊料和可焊引线，IC引线框架用合金材料，电子元器件用合金复合材料，结构元件用磁性材料，电阻、电位器用精密电阻合金材料，电子器件接插件用导电弹性材料等的性能、特点和生产工艺，是一本专门阐述电子用有色金属材料及其生产工艺的专著。

本书可供有色冶金和电子企业及有关科研设计单位工程技术人员使用，亦可供大专院校师生参考。

电子元器件新型有色金属材料的生产与应用

李智诚、薛剑峰、朱中平 编著

出版发行：江苏科学技术出版社

经 销：江苏省新华书店

印 刷：江宁县印刷厂

开本：787×1092毫米 1/16 印张：15.5 字数：372,000

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

印数：1—2,500册

ISBN 7-5345-1212-3

TF · 1

定价：7.90元

责任编辑 许顺生

前　　言

新中国成立以来，特别是实行改革开放政策以来，我国的电子工业得到了迅速的发展。新产品、新技术、新工艺、新材料不断涌现。在用于电子工业的新材料中，电子金属材料占有很大的比重。而在电子金属材料中又以新型有色金属材料居多。

用于电子工业的新型有色金属材料在品种上以铜、铝、铅、锡、镍、钛、钨、钼、金、银、铂为基体的合金材料占绝大多数。应用形态上主要是丝材、线材、管材、棒材、带材、复合带材、片材和粉材。其用途主要是用于制作电子元器件和作为辅助材料。

电子工业用新型有色金属材料由于质量要求高、制作工艺新，有许多品种的材料国内尚不能生产，需要从国外进口。所以，电子金属材料，特别是其中的新型有色金属材料的国产化是亟待解决的问题。

综观国内外发展情况，电子金属材料已经形成了一个庞大的家族，作为一个有独特性能要求和专门应用范围的材料群来说，有必要把电子金属材料作为金属材料的一个分枝来专门加以研究，这对加速电子金属材料国产化的进程是有利的和必要的。国外这方面的研究已进行多年，而我们国内这方面的研究工作十分薄弱，远远满足不了电子工业发展的需要。为此，我们在搜集研究国内外最新资料和整理自己科研成果的基础上，撰写了这本书，以期与各位专家和同行们探讨。

本书选入的各种新型有色金属材料，大多是具有工业批量生产价值的品种，其中有的品种，年需求量在千吨左右。所以本书既可供电子行业同行们参考，也可为有色金属生产企业、科研单位的工程技术人员服务，为他们开发新产品提供咨询。

在写作过程中，我们参考了大量的文献资料，特将主要参考文献目录随录于后，并对各位作者表示感谢。

由于我们水平有限，掌握的资料不全，书中难免有不足乃至谬误之处，请广大读者、专家们指正。

作　著

1990年8月

GA017/07

江苏省无锡市冶炼厂

该厂是全民所有制单位，是江苏省有色金属行业的骨干企业。八十年代引进了先进的铜板带生产线，具有年产2000吨的生产能力。主要生产电子工业用引线框架铜材(C194合金)及H62、H65、QSn6.5—0.1、QSi3—1、BZn15—20等铜材，规格范围：厚0.1~10mm，宽≤320mm，长卷供货。产品还有电解铜Cu—1；副产品有金、银、氧化锌等。另外，该厂还生产各种牌号的铜线材，有H62、H65、H68、QSn6.5—0.1、QSn7—0.2、QSi3—1、QA19—2、BZn15—20等，规格范围为Φ2~6mm。

厂址：江苏省无锡市南长街730号

邮政编码：214023

电话：553609、554281(总机)

厂长：金银芳

江苏省海门县包场铜材厂

该厂主要生产电子工业用电容器铜带(H62)及H62、H68、H90水箱专用铜带和板材，规格范围：厚度0.06mm以上，宽度在270mm以下。具有年产2000吨铜板、铜带的能力。产品销往全国十大水箱厂和十多个省(市)的电器行业。是省特级信用企业，已成为江苏省有色金属行业铜材加工的一支劲旅，并被评为南通市明星企业。

厂址：江苏省海门县包场镇西南

邮政编码：226151

电话：直拨05231—2411转61

电挂：6123

厂长：丁国洪

目 录

第一章 半导体器件引线材料

1.1 集成电路键合用金丝的特点	(1)
1.2 金丝微量元素合金化与物理性能	(4)
1.3 键合金丝的生产方法	(18)
1.4 键合金丝的使用及其可靠性评价	(32)
1.5 金丝的键合强度试验方法	(36)
1.6 键合金丝生产环境的技术要求	(37)
1.7 金丝高速键合机的结构及功能	(40)

第二章 半导体器件键合铝丝

2.1 键合铝丝的特点	(47)
2.2 铝丝高速键合机的结构及其功能	(53)
2.3 键合用铝合金丝及其它贱金属丝	(56)
2.4 键合铝丝的失效判据	(61)
2.5 键合铝丝及其他键合丝焊接成球的条件	(62)

第三章 晶体管、电子管金属结构材料

3.1 合金法与晶体二极管基本结构的关系	(66)
3.2 晶体管p-n结制造用合金材料	(67)
3.3 晶体管欧姆接触电极合金材料	(70)
3.4 点接触晶体二极管用金属触丝	(72)
3.5 半导体p-n结合金浓度N与电阻率ρ的换算	(74)
3.6 电子管钎焊用金基合金材料	(77)
3.7 电子管钎焊用银基合金材料	(82)
3.8 电真空用镍及镍合金材料	(83)
3.9 彩色显像管用N41S镍铬耐热合金材料	(91)
3.10 电真空用钨铼合金丝	(94)

第四章 电子元器件合金焊料及可焊引线

4.1 锡铅二元合金低熔点焊料	(98)
4.2 锡铅三元及多元合金焊料	(100)
4.3 金属化薄膜电容器用喷金焊料	(103)
4.4 电子元器件用镀锡(锡铅)可焊引线	(105)
4.5 锡铅合金中锡的络合测定	(110)
4.6 锡铅焊料在再流焊中的使用	(111)
4.7 合金焊料对微电子组装钎焊质量的影响	(113)

第五章 集成电路引线框架铜合金材料

5.1 集成电路引线框架材料发展概况	(117)
5.2 集成电路引线框架用铜铁系合金	(118)
5.3 集成电路引线框架用铜铬锡系合金	(125)
5.4 集成电路引线框架用铜镍锡系合金	(129)
5.5 CA194合金的生产工艺及其性能	(135)
5.6 集成电路引线框架用铜合金带材的表面处理	(139)

第六章 电子元器件金属复合材料

6.1 轧制包复复合工艺与材料应用	(144)
6.2 电子器件触点用银铜复合线材	(148)
6.3 电镀型复合材料	(150)
6.4 焊接型复合材料	(152)
6.5 真空沉积型复合带材	(153)
6.6 混合型复合带材与热敷锡方法	(154)
6.7 银铜复合带材的热扩散机理研究	(155)

第七章 电子电器结构元件磁性材料

7.1 非晶态软磁合金的特点及其分类	(158)
7.2 非晶态软磁合金的热处理条件与性能	(167)
7.3 非晶态合金的形成及其生产工艺	(170)
7.4 数字磁带机用非晶态磁头合金	(173)
7.5 晶态软磁合金极薄带及其应用	(176)
7.6 电子仪器用磁屏蔽材料	(180)

7.7 非晶态软磁合金材料国外生产和应用动向	(183)
7.8 电子产品用永磁材料的性能及其生产工艺	(184)

第八章 电位器、电阻器精密电阻合金材料

8.1 铜镍系精密电阻合金	(194)
8.2 铜锰系精密电阻合金	(194)
8.3 镍铬系精密电阻合金	(198)
8.4 贵金属精密电阻合金	(202)
8.5 锰基、钛基精密电阻合金	(203)
8.6 铁铬铝精密电阻合金	(206)

第九章 电子、电器接插件导电弹性材料

9.1 接插件用导电弹性材料的特点	(210)
9.2 铜镍锡系弹性铜合金材料	(213)
9.3 铜镍铝系弹性铜合金材料	(226)
9.4 含钛铜基弹性材料	(222)
9.5 铜镍锌锰系弹性合金材料	(229)
9.6 录音机磁头缝隙用弹性合金箔材	(233)

附录 全国电子金属新材料主要生产单位名录

主要参考文献

第一章 半导体器件引线材料

1.1 集成电路键合用金丝的特点

引线金丝键合是把集成电路IC硅片上的电极和引线框架之间用键合机连接起来的操作过程。引线金丝也称作键合金丝。

键合是集成电路制作中的一道重要工序，键合的好坏直接影响器件的性能。目前键合方法有热压、热声和超声波等几种。IC键合用引线以金丝为主，极少数采用铝丝，晶体管引线以铝线居多。纯铝丝太软，键合强度较差，铝丝表面易氧化，目前还满足不了IC和LSI（超大规模集成电路）高可靠性的要求。因此，迄今为止仍大量使用金丝作为引线，而且采用了先进的全自动高速金丝球焊工艺。

不同的半导体器件对金丝的要求也不尽相同，线径从 $18\sim70\mu\text{m}$ 不等，再加上不同的添加元素、不同的卷丝长度及卷线方式，其规格达150种之多。

键合用金丝按材料特性可分为Y型、C型和FA型三种。Y型金丝又可根据热处理条件分为硬态(Hard)、消除应力退火态(SR: Stress Relieved)和软态(Soft)三种。表1.1、表1.2列出了几种有代表性的金丝及其机械性能。Y型硬态用于混合集成电路；Y型退火态用于晶体管和集成电路；Y型软态用于集成电路。

表1.1 中速焊接用键合金丝

型 号	线 径 (μm)	室温机械性能	
		拉断力(10kPa)	延 伸 率(%)
Y-SR-25	25	7~11	2~6
Y-SR-30	30	10~15	2~7
Y-SR-38	38	15~18	2~8

表1.2 高速焊接用键合金丝

型 号	线 径 (μm)	室温机械性能		高温机械性能	
		拉断力(10kPa)	延 伸 率(%)	拉断力(10kPa)	延 伸 率(%)
FA-20	20	6~9	2~6	> 4.0	≥ 0.5
C-20	20	5~8	2~6		
FA-25	25	9~13	2~7	> 5.5	> 1.0
C-25	25	8.5~12	2~6		
FA-30	30	14~18	3~9	> 8.0	> 1.0
C-30	30	12~16	3~8		
FA-38	38	20~30	4~12	>13.0	> 1.0
C-38	38	18~28	3~10		

C型金丝的室温强度稍高于Y型金丝，主要用于集成电路和晶体管引线，适合于低速、中速和高速键合机，所以亦可将C型金丝称为通用型金丝。

FA型金丝是日本田中贵金属公司为满足高速自动键合要求新研制的品种，亦称为高温高速键合金丝。FA型金丝最适合于MOS集成电路应用。FA型金丝主要特点是：①键合后尾部残余短；②金丝断裂少；③在温度升高时能保证强度要求。

线径为 25μ 的Y型、C型和FA型金丝的室温特性和高温特性如图1.1、图1.2所示。由图1.1可见，延伸率不变，C型金丝的拉断力比Y-SR型金丝的高 20kPa ，而FA型金丝则要高于Y-SR型金丝的 40kPa 左右。

图1.2表明，在 250°C 保温20秒后的高温拉伸性能，Y型退火态金丝与C型金丝的拉断力基本相同，但FA型金丝只要高出前两者的 40kPa 左右。

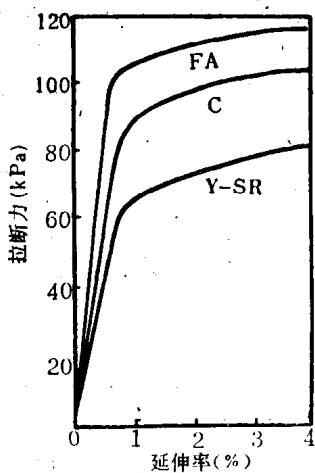


图1.1 各种金丝的常温特性

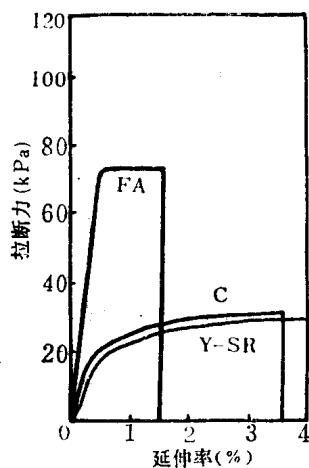


图1.2 保温(250°C)20秒后在 250°C 拉伸的高温性能

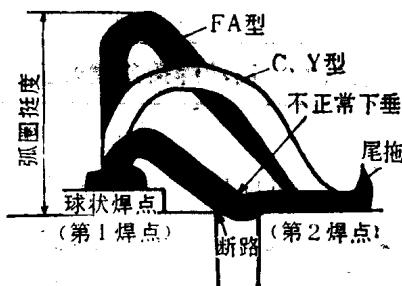


图1.3 键合后的金丝特性

各种型号金丝的键合特性如图1.3、表1.3所示。

根据上述特性，选用各种不同型号的金丝，可获得良好的键合性能。表1.4示出了各种型号金丝的适用性。

表1.3 FA型金丝与Y型金丝之比较

键合状况		FA型与Y型之比较
弧圈挺度		FA型第一点键合后的挺度大，但弧圈直径小于Y型金丝，下垂引起断路现象很少
金丝断裂		键合速度加快，金丝受力变形大，FA型的强度远大于Y型金丝
尾 拖		由于FA型在第2键合点之前不会结晶，故丝剪断容易，基本无尾拖现象。FA型的高温破断力比Y型要高2kPa以上

表1.4 各种型号金丝的适用性

条件	型号	Y-硬	Y-退火 (半 硬)	Y-软	C	FA
弧圈间距短的					●	●
弧圈间距长的			●	●		
防止弧圈垂丝					●	●
防 止 拖 尾						●
防止金丝断裂						●
提高键合强度						●
提高弧圈挺度					●	
手动键合机	●	●	●	●	●	
自动键合机		●	●	●	●	●

注 ●表示适用。

键合一般使用延伸率为2~6%的金丝(已消除加工应力)，但也有使用延伸率稍大一些的金丝(4~10%)。键合金丝必须具备下列特性，方能得到良好的焊接性能：

- ①尺寸精度高；
- ②表面光洁，且没有伤痕和沾污；
- ③具有规定的抗拉强度和延伸率；
- ④焊接时焊点没有波纹；
- ⑤金丝端部熔球时呈一定的正圆球状；

⑥键合焊点按GB 4590-84或ASTM F 458、459标准作失效判据，即金丝或键合点被破坏时的力必须大于40kPa。

满足上述性能的金丝，即可保证焊接的高可靠性。

金丝的工作条件很复杂，而金丝的力学性能及其热稳定性和均匀性等都可随金丝的微合金化或加工方法不同而变动。图1.4示出了热处理温度对 $\phi 25\mu m$ 金丝的力学性能的影响。图1.5是不同品种的金丝经不同热处理后得到的破断力和延伸率之关系。由图可见，性能表现不同的金丝经过不同的热处理后，破断力和延伸率指标仍很相似。这就说明象金丝这样的软金属制品，其延伸率与抗拉强度之间并无严格的定量关系。

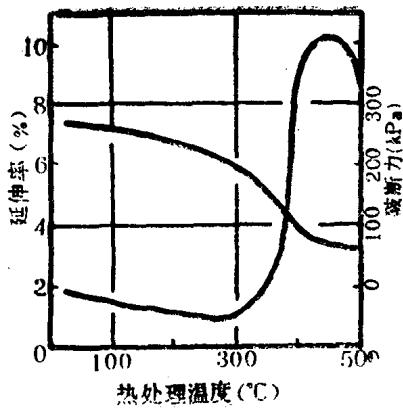


图1.4 热处理温度对金丝力学性能的影响

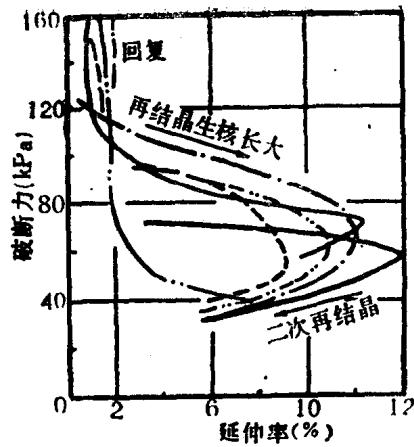


图1.5 不同金丝的破断力和延伸率关系

1.2 金丝微量元素合金化与物理性能

金具有美丽的金黄色光泽，化学稳定性极好，在高温下加热不变色，具有一般金属无法比拟的优良的抗氧化性。

金的性能：

原子序数	79
原子量	196.967
晶体结构	面心立方
原子直径	0.2873nm
离子直径	0.274 nm
原子间距离	0.2884nm
晶格常数	0.40786nm
原子体积	10.23cm ³ /克原子
价电子	6s ¹
化学价	1,3
配位数	12
热离子发射电位	4.25eV
热中子俘获截面	98.8 10 ⁻²⁶ m ²
密度(20℃)	19.32g/cm ³

表1.5示出了金的液态密度。金的熔点为1064.43℃。熔化热为16.1cal/g。金的沸点为2808℃。

蒸汽压与温度的关系示于表1.6。金的导热系数示于表1.7。金的热膨胀系数示于表1.8。

对于0~950℃，金的线膨胀可用下式表示：

$$L_t = L_0 [1 + (14.103t + 0.001628t^2 + 0.000001145t^3) \times 10^{-3}]$$

金的低温比热见表1.9。

表1.5 金 的 密 度

温 度 (°C)	1063(固)	1063(液)	1100	1200	1300
γ_1 (g/cm ³)	18.474	17.361	17.221	17.099	16.95

表1.6 金 的 蒸 气 压

温度(°C)	953	1038	1140	1260	1403	1574	1786	2055	2412
毫米汞柱	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2

表1.7 金 的 导 热 系 数

温 度 (K)	导热系数 λ (cal/cm·s·°C)	温 度 (K)	导热系数 λ (cal/cm·s·°C)
4.2	4.18	90.16	0.77
10.0	6.75	194	0.745
20.0	3.60	273	0.733
20.36	3.60	373.76	0.744
76	0.836		

表1.8 金 的 线 膨 胀 系 数

温 度(°C)	$\Delta L/L_0 \times 10^{-4}$	$\Delta L/L_{20} \times 10^{-4}$
-200	-25.75	-
-100	-13.55	-
0	0	-
20	2.8	0
100	14.16	11.6
200	28.80	26.5
300	43.90	41.9
400	59.54	57.8
500	73.74	74.5
600	82.63	91.5
1050	-	181.5

金在20°C时的电阻系数为 $0.024\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ 。其电阻系数随温度的变化见表1.10。合金元素的影响见图1.6。

表1.9 金的比热

温度(K)	比热C (卡/度·克原子)	温度(K)	比热C (卡/度·克原子)
1	0.000285	30	1.75
2	0.00120	40	2.69
3	0.00336	50	3.42
4	0.00741	75	4.56
5	0.0140	100	5.12
10	0.103	200	5.83
20	0.768	295.15	6.06

表1.10 金的电阻系数

温度(°C)	电阻系数 $\rho \times 10^{-2}$ $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$	温度(°C)	电阻系数 $\rho \times 10^{-2}$ $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$
-258	0.014	200	3.735
-192	0.490	300	4.615
-78	1.439	400	5.534
0	2.065	500	6.620
100	2.887	1000	12.540
		1500	31.000

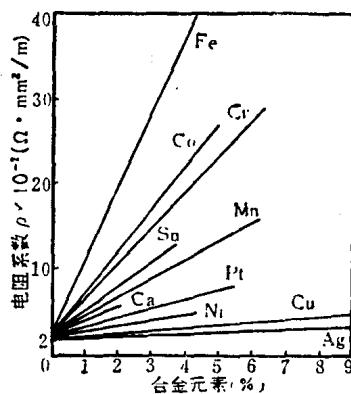


图1.6 合金元素对金电阻系数的影响

金的磁化率为 $-0.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ 。切变模量为 28200 MPa (28200 N/mm^2)。压缩模量为 714600 MPa (714600 N/mm^2)。泊松系数为0.42。

由于金具有面心立方结构，它的晶格不完整性很大，包括位错之类的线缺陷、层错之类的体缺陷，以及晶格空位和间隙等。这些不完整性大大地影响了金的物理特性，使得集成电路和半导体分立器件生产厂家所要求的键合金丝的生产问题变得很复杂。如果晶格中的这些缺陷在整个金块内均匀分布，则其影响可减到最小。遗憾的是在一定的条件下，它们却呈现迁移和簇聚的倾向，从而形成一些区域，这些区域的物理特性与其周围材料的物理特性大不

相同。如果不加以克服，即不将晶格缺陷的形成条件约束到最小限度并阻止已形成的晶格缺陷迁移，要生产出百米以上的 $10\sim20\mu\text{m}$ 级金丝是很困难的。

高纯金虽然具有优良的延展性和在空气中不氧化的特点，但是由于其再结晶温度低，在加工或成品保存过程中容易老化。为此采取对高纯金（99.999%）添加微量元素的方法来提高其强度。添加元素的重量浓度约为3~100ppm（视添加元素种类而定）。表1.11~表1.19示出了国际上已获得专利的键合金丝的微量元素添加量与断裂强度（拉断力）和延伸率的关系。最常用的键合金丝含30~100ppm的铜和4~10ppm的铍，这两种物质使引线的延伸性显著提高。当然也有不加铍而添加铁、锰、银等元素的。

我国目前规模最大的键合金丝生产企业江苏省冶金研究所常熟材料厂所产金丝的化学成分与国外产品的比较如表1.20所示。

图1.7示出了含Au量为99.999%、变形率大于99%的细金丝、抗拉强度与室温下保持时间的关系。可见其强度经过12天后降低到了退火态的水平。

如前所述，为顺利拉制超长金丝，必须对高纯金进行微量元素合金化。有些通常认为有害的元素，有时却显示有利影响。多种微量元素的掺杂作用，使合金化问题变得更为复杂，其不同影响可归纳如下：

（1）对再结晶温度的影响

许多元素在固态Au中都有相当的溶解度，能起固溶强化的作用。金丝中几个或几十个ppm含量的微量添加元素，一般都远小于它在金中的固溶度，所以很多元素都可用以作为细化晶粒和提高再结晶温度，以提高其强度，但实际效果主要取决于再结晶温度。各种微量元素的加入对金丝再结晶温度的影响如表1.21所示。

图1.8为添加50ppm不同合金元素后、 $\phi 25\mu\text{m}$ 金丝的破断力和延伸率随连续退火温度的变化。由图可见，不同金丝的热稳定性也各不相同。

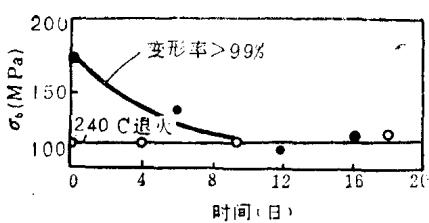
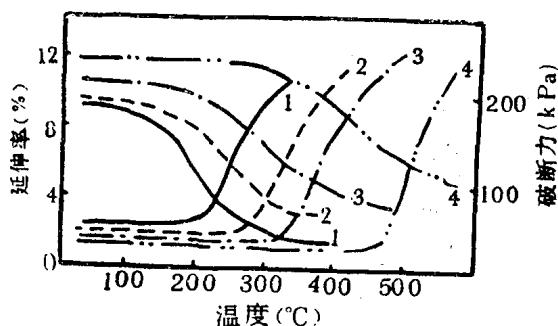


图1.7 金丝抗拉强度与室温保持时间的关系



1. 99.99%金丝；2. 用Si、Mn、Ni、Pd合金化；
3. 用Fe、Ge、Ga、Co、Cu合金化；4. 用Al、Be、
Ca、Pb、Sn、Ti合金化

图1.8 力学性能随退火温度的变化

（2）对键合成球形状的影响

金丝在键合前，要用火焰将其端部烧出个小球，然后与芯片电极压合。金丝的成球形状直接影响键合质量。通常，金丝纯度越高，所形成金球的圆度和均匀性越好。99.999% Au可形成十分完美的球形，但键合强度不好。添加了微量元素的Au丝，对成球形状会产生不

表 1.11

丝 材 试 样	化 学 成 分 (%，重量, $\times 10^{-1}$)												室温抗拉试验				高温抗拉试验							
	L _a	C _e	Pr	Nd	S _m	E _u	G _d	T _b	D _y	H _b	E _x	T _m	Y _b	L _u	S _c	Y	Ge	B _e	C _a	A ^{u+} 杂质	断裂强度 kPa (gf)	延伸率 (%)	断裂强度 kPa (gf)	延伸率 (%)
1																					90 (9.2)	4	82 (8.4)	2
2 430																					135 (13.8)	4	1117 (11.9)	2
3 970																					187 (19.1)	4	1655 (16.8)	2
4 60																					98 (10.1)	4	87 (8.9)	2
5 310																					127 (12.9)	4	109 (11.2)	2
6 990																					191 (19.5)	4	167 (17.1)	2
7 50																					92 (9.4)	4	83 (8.6)	2
8 490																					139 (14.2)	4	119 (12.1)	2
9 950																					184 (18.8)	4	156 (15.9)	2
10 40																					91 (9.3)	4	80 (8.2)	2
11 440																					135 (13.8)	4	1117 (11.9)	2
12 940																					179 (18.3)	4	148 (15.1)	2
13 40																					90 (9.2)	4	79 (8.1)	2
14 610																					138 (14.1)	4	178 (12.0)	2

表 1.1.2

丝 材 试 样	化 学 成 分 (%，重量. $\times 10^{-3}$)												室温抗拉试验				高温抗拉试验						
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	Ge	Be	C _a	A ^{u+} _{杂 质}	断裂强度 kPa (gf)	延伸率 (%)	断裂强度 kPa (gf)
15																			余量	(18.1)	4	151 (15.4)	2
16																			余量	(9.6)	4	81 (8.3)	2
17																			余量	(13.7)	4	123 (11.6)	2
18																			余量	(17.6)	4	149 (15.2)	2
19																			余量	(9.0)	4	77 (7.9)	2
20																			余量	(13.2)	4	111 (11.3)	2
21																			余量	(16.8)	4	144 (14.7)	2
22																			余量	(9.3)	4	79 (8.1)	2
23																			余量	(13.9)	4	113 (11.5)	2
24																			余量	(17.4)	4	146 (14.9)	2
25																			余量	(9.0)	4	77 (7.9)	2
26																			余量	(13.6)	4	112 (11.4)	2
27																			余量	(17.1)	4	140 (14.3)	2
28																			余量	(9.5)	4	81 (8.3)	2
																				60			