



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107208191 B

(45)授权公告日 2020.03.13

(21)申请号 201680007533.X

(22)申请日 2016.04.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107208191 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(30)优先权数据
2015-089869 2015.04.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.07.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/061908 2016.04.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/171055 JA 2016.10.27

(73)专利权人 古河电气工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 藤井惠人 矾松岳己 樋口优

(74)专利代理机构 北京思益华伦专利代理事务所(普通合伙) 11418
代理人 郭红丽 常殿国

(51)Int.Cl.
G22C 9/06(2006.01)
G22C 9/00(2006.01)
G22C 9/02(2006.01)
G22C 9/04(2006.01)
G22C 9/05(2006.01)
G22C 9/08(2006.01)
G22C 9/10(2006.01)
G22F 1/08(2006.01)
G22F 1/00(2006.01)

审查员 吴启帆

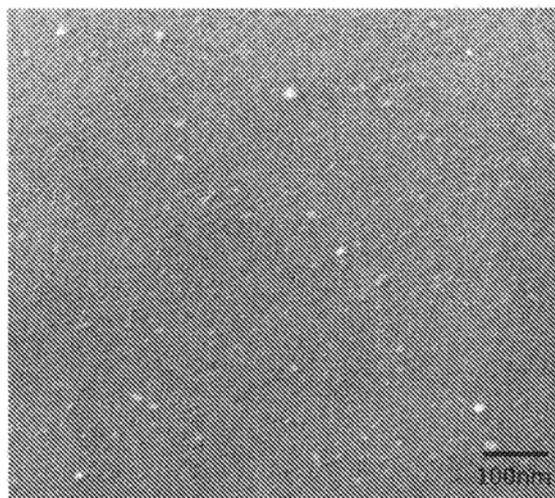
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

铜合金材料及其制造方法

(57)摘要

本发明提供铜合金材料及其制造方法,所述铜合金材料除了具有高强度、高导电率及良好的弯曲加工性以外,还兼具良好的耐热性。本发明的铜合金材料的特征在于,具有如下的合金组成:含有0.05~1.2质量%的Ni、0.01~0.15质量%的P和0.05~2.5质量%的Sn、其余部分由Cu和不可避免的杂质组成,用FE-SEM观察电解抛光后的材料表面,每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,粒径为5~30nm的化合物粒子的个数比例为20个/ μm^2 以上,粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例为1个/ μm^2 以下。



1. 铜合金材料,其特征在于,具有如下的合金组成:含有0.05~1.2质量%的Ni、0.01~0.15质量%的P和0.05~2.5质量%的Sn,其余部分由Cu和不可避免的杂质组成;用FE-SEM观察电解抛光后的材料表面,每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,粒径为5~30nm的化合物粒子的个数比例为20个/ μm^2 以上180个/ μm^2 以下,粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例为0个/ μm^2 以上0.33个/ μm^2 以下。

2. 铜合金材料,其特征在于,具有如下的合金组成:含有0.05~1.2质量%的Ni、0.01~0.15质量%的P和0.05~2.5质量%的Sn,进一步含有选自Fe、Zn、Pb、Si、Mg、Zr、Cr、Ti、Mn和Co中的至少1种成分,Fe为0.001~0.1质量%,Zn为0.001~0.5质量%,Pb为0.001~0.05质量%,Si为0.001~0.1质量%,Mg为0.001~0.3质量%,Zr为0.001~0.15质量%,Cr为0.001~0.3质量%,Ti为0.001~0.05质量%,Mn为0.001~0.2质量%且Co为0.001~0.2质量%,并且在含有Mg、Zr、Cr、Ti、Mn和Co中的2种以上时的合计含量为0.001~0.5质量%,其余部分由Cu和不可避免的杂质组成;用FE-SEM观察电解抛光后的材料表面,每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,粒径为5~30nm的化合物粒子的个数比例为20个/ μm^2 以上120个/ μm^2 以下,粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例为0个/ μm^2 以上0.33个/ μm^2 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的铜合金材料,其特征在于,含有0.05~0.5质量%的Sn,拉伸强度为400MPa以上,导电率为50% IACS以上。

4. 根据权利要求1或2所述的铜合金材料,其特征在于,含有超过0.5质量%且2.5质量%以下的Sn,拉伸强度为500MPa以上,导电率为25% IACS以上。

5. 根据权利要求1~4的任一项所述的铜合金材料的制造方法,其特征在于,包括下述(a)~(e)的工序:

(a) 使冷却至300°C的冷却速度为30°C/分钟以上的熔解铸造工序;

(b) 以5°C/分钟以上升温,并在600~1000°C下保持30分钟~10小时的均质化热处理工序;

(c) 使冷却至300°C的冷却速度为30°C/分钟以上的热轧工序;

(d) 使加工率为80%以上的冷轧工序;和

(e) 在350~600°C下保持5秒~10小时的退火工序。

铜合金材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铜合金材料及其制造方法,特别是涉及包括半导体装置中使用的引线框在内的电气电子部件中使用的铜合金材料及其制造方法。

背景技术

[0002] 用于IC、LSI等半导体装置的引线框通过将铜合金材料冲压加工而形成,此时,在材料中残留加工变形。如果残留有该加工变形,则在进行后续工序的蚀刻时,在材料中发生翘曲,引线框的引脚(lead pin)间隔的尺寸精度降低。因此,通常对冲压加工后的引线框施以400~450℃下的热处理,去除加工变形,但已知铜合金的结晶组织在该热处理时再结晶化,从而具有铜合金材料的强度降低的倾向。因此,引线框中所使用的电子设备用铜合金材料必须具备即使实施上述热处理,强度也不降低的特性(耐热性)。

[0003] 此外,对于引线框用铜合金材料,除了具备用于适用于小型化的部件的高强度和用于抑制部件的发热的高导电率以外,也要求兼具用于提高部件成型的自由度的良好的弯曲加工性。

[0004] 作为满足这样的要求的铜合金材料,广泛地提供了Cu-Ni-Sn-P系合金。Cu-Ni-Sn-P系合金能够通过使Ni-P系的化合物析出而兼具高强度、高导电率和良好的弯曲加工性。

[0005] 在专利文献1~9中研究了通过控制析出物的尺寸、分布,从而除了具有拉伸强度、导电率、弯曲加工性以外,兼具弹性、耐应力缓和特性、冲压加工性、耐蚀性、镀敷性、焊料润湿性、耐迁移性、热加工性等各种特性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平4-154942号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平4-236736号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平10-226835号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2000-129377号公报

[0012] 专利文献5:日本特开2000-256814号公报

[0013] 专利文献6:日本特开2001-262255号公报

[0014] 专利文献7:日本特开2001-262297号公报

[0015] 专利文献8:日本特开2006-291356号公报

[0016] 专利文献9:日本特开2007-100111号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] Cu-Ni-Sn-P系合金是兼具高强度、高导电率和良好的弯曲加工性的优异的合金系,但对于在冲压加工后的引线框中所实施的400~450℃的热处理的耐热性难以说充分。

[0019] 在专利文献1~9中,虽然均尝试了各材料特性的改进,但并没有着眼于耐热性的

提高。

[0020] 鉴于上述实际情况,本发明的目的在于提供除了具有高强度、高导电率和良好的弯曲加工性以外还兼具良好的耐热性的铜合金材料及其制造方法。用于解决课题的手段

[0021] 本发明人对于在包括引线框在内的电气电子部件中使用的Cu-Ni-Sn-P系合金进行研究,发现通过具有含有0.05~1.2质量%的Ni、0.01~0.15质量%的P和0.05~2.5质量%的Sn的合金组成,并用FE-SEM观察电解抛光后的材料表面,每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,使粒径为5~30nm的化合物粒子的个数比例为20个/ μm^2 以上,使粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例为1个/ μm^2 以下,从而得到不仅具备高强度、高导电率和良好的弯曲加工性而且还兼具良好的耐热性的铜合金材料,完成了本发明。

[0022] 即,本发明的主要特征如下所述。

[0023] (1) 铜合金材料,其特征在于,具有如下的合金组成:含有0.05~1.2质量%的Ni、0.01~0.15质量%的P和0.05~2.5质量%的Sn,其余部分由Cu和不可避免的杂质组成;用FE-SEM观察电解抛光后的材料表面,每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,粒径为5~30nm的化合物粒子的个数比例为20个/ μm^2 以上,粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例为1个/ μm^2 以下。

[0024] (2) 铜合金材料,其特征在于,具有如下的合金组成:含有0.05~1.2质量%的Ni、0.01~0.15质量%的P和0.05~2.5质量%的Sn,进一步含有选自Fe、Zn、Pb、Si、Mg、Zr、Cr、Ti、Mn和Co中的至少1种成分,Fe为0.001~0.1质量%,Zn为0.001~0.5质量%,Pb为0.001~0.05质量%,Si为0.001~0.1质量%,Mg为0.001~0.3质量%,Zr为0.001~0.15质量%,Cr为0.001~0.3质量%,Ti为0.001~0.05质量%,Mn为0.001~0.2质量%且Co为0.001~0.2质量%,并且在含有Mg、Zr、Cr、Ti、Mn和Co中的2种以上时的合计含量为0.001~0.5质量%,其余部分由Cu和不可避免的杂质组成;用FE-SEM观察电解抛光后的材料表面,每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,粒径为5~30nm的化合物粒子的个数比例为20个/ μm^2 以上,粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例为1个/ μm^2 以下。

[0025] (3) 上述(1)或(2)所述的铜合金材料,其特征在于,含有0.05~0.5质量%的Sn,拉伸强度为400MPa以上,导电率为50% IACS以上。

[0026] (4) 上述(1)或(2)所述的铜合金材料,其特征在于,含有超过0.5质量%且2.5质量%以下的Sn,拉伸强度为500MPa以上,导电率为25% IACS以上。

[0027] (5) 上述(1)~(4)中任一项所述的铜合金材料的制造方法,其特征在于,包括下述(a)~(e)的工序:

[0028] (a) 使直至300°C的冷却速度为30°C/分钟以上的熔解铸造工序;

[0029] (b) 以5°C/分钟以上升温,在600~1000°C下保持30分钟~10小时的均质化热处理工序;

[0030] (c) 使直至300°C的冷却速度为30°C/分钟以上的热轧工序;

[0031] (d) 使加工率为80%以上的冷轧工序;和

[0032] (e) 在350~600°C下保持5秒~10小时的退火工序。

[0033] 发明的效果

[0034] 根据本发明,通过具有如下的合金组成:含有0.05~1.2质量%的Ni、0.01~0.15质量%的P和0.05~2.5质量%的Sn,其余部分由Cu和不可避免的杂质组成,用FE-SEM观察电解抛光后的材料表面,每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,使粒径为5~30nm的化合物粒子的个数

比例为20个/ μm^2 以上,使粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例为1个/ μm^2 以下,从而可以提供除了具有高强度、高导电率和良好的弯曲加工性以外还兼具良好的耐热性的铜合金材料。

附图说明

[0035] 图1为采用FE-SEM以倍率:50000倍观察本发明的铜合金材料(实施例14)的电解抛光后的表面时的SEM照片。

[0036] 图2为采用FE-SEM以倍率:50000倍观察比较例22的电解抛光后的表面时的SEM照片。

具体实施方式

[0037] 以下对于本发明的铜合金材料的优选实施方式详细地说明。

[0038] (铜合金材料的成分组成)

[0039] 本发明的铜合金材料的基本组成为含有0.05~1.2质量%的Ni、0.01~0.15质量%的P和0.05~2.5质量%的Sn,其余部分为Cu和不可避免的杂质。

[0040] [必须含有的成分]

[0041] (Ni:0.05~1.2质量%)

[0042] Ni是通过固溶于母相,而且与P形成化合物,从而使强度增加的元素。此外,Ni具有如下效果:通过与P生成化合物,使该生成物析出,从而在提高导电率的同时也使耐热性提高。但是,如果Ni含量低于0.05质量%,则无法充分地发挥其效果,此外,如果超过1.2质量%,则导电率显著地下降。因此,Ni含量设为0.05~1.2质量%,优选设为0.10~1.00质量%,更优选设为0.10~0.40质量%。

[0043] (P:0.01~0.15质量%)

[0044] P为通过与Ni生成化合物从而有助于强度的增加、导电率的上升和耐热性的提高的元素。但是,如果P含量低于0.01质量%,则无法充分地获得其效果,此外,如果超过0.15质量%,则引起导电率的下降、粗大(例如粒径超过30nm)的化合物粒子的生成导致的弯曲加工性的下降、微细(例如粒径为5~30nm)的化合物的生成比例减少所导致的耐热性的下降、加工性的下降。因此,P含量设为0.01~0.15质量%,优选设为0.01~0.10质量%,更优选设为0.05~0.10质量%。

[0045] (Sn:0.05~2.5质量%)

[0046] Sn为通过固溶于母相从而有助于强度的增加和耐热性的提高的元素。但是,如果Sn含量低于0.05质量%,则无法充分地获得其效果,此外,如果超过2.5质量%,则引起导电率的下降、热加工性的劣化。因此,Sn含量设为0.05~2.5质量%。需要说明的是,在拉伸强度与导电率中特别重视导电率的情况下,优选将Sn含量限定于0.05~0.5质量%,此时拉伸强度为400MPa以上,且能够具备50% IACS以上的高导电率,此外,特别重视拉伸强度的情况下,优选将Sn含量限定于超过0.5质量%且2.5质量%以下,此时为25% IACS以上的导电率,且能够具备500MPa以上的高拉伸强度。

[0047] [任意添加成分]

[0048] 在本发明中,必须含有上述的Ni、P和Sn作为基本组成,可进一步选择性地含有选

自Fe、Zn、Pb、Si、Mg、Zr、Cr、Ti、Mn和Co中的至少1种成分作为任意添加成分。

[0049] (Fe:0.001~0.1质量%)

[0050] Fe为通过与P形成化合物从而有助于强度的增加、耐热性的提高的元素,为发挥该效果,优选使Fe含量为0.001质量%以上。但是,如果Fe含量多于0.1质量%,则材料变得容易带有磁性,如果材料带有磁性,则有可能使引线框中的传送信号的传输特性劣化。因此,Fe含量优选设为0.001~0.1质量%,更优选0.001~0.05质量%,进一步优选0.001~0.01质量%。

[0051] (Zn:0.001~0.5质量%)

[0052] Zn是通过固溶于母相从而有助于强度的增加、焊料润湿性的提高、镀敷性的提高的元素,为发挥该效果,优选使Zn含量为0.001质量%以上。但是,如果Zn含量多于0.5质量%,则存在导电率降低的倾向。因此,Zn含量优选为0.001~0.5质量%,更优选0.01~0.5质量%,进一步优选0.1~0.5质量%。

[0053] (Pb:0.001~0.05质量%)

[0054] Pb为有助于冲压加工性的提高的元素,为发挥该效果,优选使Pb含量为0.001质量%以上。但是,即使使Pb含量多于0.05质量%,也无法确认效果的进一步提高,此外,从近年的环境保护的观点考虑,希望极力抑制Pb含量。因此,优选使Pb含量为0.001~0.05质量%,更优选0.001~0.01质量%。

[0055] (Si:0.001~0.1质量%)

[0056] Si为有助于强度的增加的元素,为发挥该效果,优选使Si含量为0.001质量%以上。但是,如果使Si含量多于0.1质量%,则有可能发生导电率的下降、粗大化合物的生成导致的弯曲加工性的劣化。因此,Si含量优选0.001~0.1质量%,更优选0.01~0.1质量%。

[0057] (Mg:0.001~0.3质量%)

[0058] Mg为有助于强度的增加、耐热性的提高的元素。此外,例如,在电子部件的弹性接点等处,有助于耐应力缓和特性的提高。为发挥这些效果,优选使Mg含量为0.001质量%以上。但是,如果使Mg含量多于0.3质量%,则有可能发生导电率的下降、铸造时夹杂物的形成。因此,Mg含量优选0.001~0.3质量%,更优选0.01~0.3质量%。

[0059] (Zr:0.001~0.15质量%)

[0060] Zr为有助于强度的增加、耐热性的提高的元素。此外,例如,在电子部件的弹性接点等处,有助于耐应力缓和特性的提高。为发挥这些效果,优选使Zr含量为0.001质量%以上。但是,如果使Zr含量多于0.15质量%,则有可能发生导电率的下降、热加工时的断裂。因此,Zr含量优选0.001~0.15质量%,更优选0.01~0.1质量%。

[0061] (Cr:0.001~0.3质量%)

[0062] Cr为有助于强度的增加、耐热性的提高的元素,为发挥该效果,优选使Cr含量为0.001质量%以上。但是,如果使Cr含量多于0.3质量%,则有可能发生铸造时的结晶物的产生引起的弯曲加工性的下降。因此,Cr含量优选0.001~0.3质量%,更优选0.01~0.3质量%。

[0063] (Ti:0.001~0.05质量%)

[0064] Ti为有助于强度的增加、耐热性的提高的元素。此外,例如,在电子部件的弹性接点等处,有助于耐应力缓和特性的提高。为发挥这些效果,优选使Ti含量为0.001质量%以

上。但是,如果使Ti含量多于0.05质量%,则有可能发生导电率的下降、铸块表面的铸件表面异常。因此,Ti含量优选0.001~0.05质量%,更优选0.01~0.05质量%。

[0065] (Mn:0.001~0.2质量%)

[0066] Mn为有助于强度的增加、耐热性的提高、热加工性的提高的元素,为发挥该效果,优选使Mn含量为0.001质量%以上。但是,如果使Mn含量多于0.2质量%,则有可能发生导电率的下降。因此,Mn含量优选0.001~0.2质量%,更优选0.01~0.2质量%。

[0067] (Co:0.001~0.2质量%)

[0068] Co为有助于强度的增加、热加工性的提高的元素,为发挥该效果,优选使Co含量为0.001质量%以上。但是,如果使Co含量多于0.2质量%,则有可能发生导电率的下降。因此,Co含量优选0.001~0.2质量%,更优选0.01~0.2质量%。

[0069] (含有Mg、Zr、Cr、Ti、Mn和Co中的2种以上时的合计含量:0.001~0.5质量%)

[0070] Mg、Zr、Cr、Ti、Mn和Co通过与P形成化合物,从而有助于强度的增加、耐热性的提高。这些元素的添加量优选0.001~0.5质量%,更优选0.01~0.5质量%,进一步优选0.1~0.5质量%。大于0.5质量%的情况下,有可能发生导电率的下降、粗大化合物的形成导致的弯曲加工性的降低。

[0071] (化合物粒子)

[0072] 在本发明中,通过用FE-SEM观察电解抛光后的材料表面,使每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,粒径为5~30nm的化合物粒子的个数比例为20个/ μm^2 以上,且粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例为1个/ μm^2 以下,从而能够得到除了具有高强度、高导电率和良好的弯曲加工性以外还兼具良好的耐热性的铜合金材料。在此所说的“化合物粒子”是指在铸造时所形成的夹杂物、结晶物、在铸造凝固后所形成的析出物的总称。此外,化合物粒子的粒径是指长径的长度。每 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的视野面积中,粒径为5~30nm的微细的化合物粒子的个数比例为20个/ μm^2 以上时,通过微细化合物粒子可获得充分的销钉固定效果,由此抑制再结晶,并获得良好的耐热性。另一方面,在微细的化合物粒子的个数比例小于20个/ μm^2 的情况下,无法获得良好的耐热性。此外,通过使粒径超过30nm的粗大化合物粒子的个数比例为1个/ μm^2 以下,可获得良好的弯曲加工性。如果粗大化合物粒子的个数比例超过1个/ μm^2 ,则粗大化合物粒子成为破坏的起点,弯曲加工性显著地劣化。并且,此时,如果大量地形成粗大化合物粒子,则存在微细的化合物粒子的个数比例减少的倾向,因此耐热性也有可能恶化。以往,化合物粒子的分散状态多是使用透射型电子显微镜(TEM)观察,用视野中的个数、面积率表现,但这些数值依赖于试验片的厚度。但是,使为了用于TEM而制作的试验片的厚度难以相同一致,此外,即使利用相同的试验片测定,也有可能因测定次数而导致稍微不同的结果。因此,在本发明中,使用不依赖于试验片的厚度的场致发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)评价了化合物粒子的个数比例。

[0073] (铜合金材料的制造方法)

[0074] 接下来,对于本发明的铜合金材料的制造方法进行说明。

[0075] 本发明的铜合金材料通常通过进行熔解铸造→均质化热处理→热轧→冷轧→退火→精轧而制造。在各工序之间,根据需要可适当地进行表面切削、抛光研磨、酸洗、脱脂等。此外,冷轧与退火可反复进行多次,可进一步在精轧后施以低温退火。在本发明的制造方法中,重要的是在熔解铸造、均质化热处理和热轧中极力不使粗大化合物粒子生成,并在

其后的冷轧和退火中使微细的析出物大量生成。本发明的制造方法虽然是与以往相同程度的工序数,但通过适当地调整各个工序条件,从而能够实现材料特性的提高。

[0076] <熔解铸造>

[0077] 熔解铸造采用一般的方法实施即可,在本发明中,铸造时,以30℃/分钟以上的冷却速度冷却至300℃,这从抑制冷却时的结晶、析出,并抑制粗大化合物粒子的生成方面考虑是优选的。这是因为,如果上述冷却速度小于30℃/分钟,则无法充分地抑制冷却时的结晶、析出,存在容易生成粗大化合物粒子的倾向。

[0078] <均质化热处理>

[0079] 均质化热处理是为了使熔解铸造中生成的粗大化合物粒子固溶于母相、形成固溶化状态而实施的处理。均质化热处理优选在600~1000℃下保持30分钟~10小时。以往,并未重视均质化热处理的升温速度,但在本发明中,为了得到规定的材料组织,特别需要将升温速度控制在5℃/分钟以上,优选控制在10℃/分钟以上。这是因为,如果升温速度小于5℃/分钟,则在熔解铸造中形成的粗大化合物粒子在升温时生长,在其后的均质化热处理中无法将粗大化合物粒子充分溶于母相而容易残存,在最终特性上使弯曲加工性劣化。此外,由于微细的化合物粒子的个数比例也减少,因此耐热性也恶化。这是因为,在满足保持温度低于600℃和保持时间低于30分钟的至少之一的情况下,没有在母相中完全固溶的粗大化合物粒子容易残存,在最终特性中弯曲加工性有可能劣化,此外,在保持温度超过1000℃的情况下,在后续的热轧工序中,有可能发生热加工断裂。需要说明的是,从固溶化的效果的饱和、实际制造中的时间限制的观点考虑,优选使保持时间的上限为10小时。

[0080] <热轧>

[0081] 热轧优选在550~950℃下实施。在本发明中,特别是需要使冷却至300℃的冷却速度为30℃/分钟以上。这是因为,如果冷却至300℃的冷却速度小于30℃/分钟,则在冷却中粗大化合物粒子容易析出,对最终特性造成不良影响。

[0082] <冷轧>

[0083] 热轧后的冷轧优选以80%以上的加工率实施。这是因为,如果加工率低于80%,则无法在材料内均匀地导入形变,在之后的退火中微细的化合物粒子析出时,有可能在材料内析出状态产生差异。

[0084] <退火>

[0085] 退火优选在350~600℃下保持5秒~10小时。这是因为,如果与上述的范围相比是低温短时间,则微细的化合物粒子的析出不充分,有可能发生强度和导电率的降低,此外,如果与上述的范围相比是高温长时间,则粗大化合物粒子析出,有可能发生弯曲加工性的劣化、耐热性的恶化。

[0086] <精轧>

[0087] 对精轧的加工率并无特别限定,但为了获得良好的弯曲加工性,优选使其为60%以下。

[0088] <低温退火>

[0089] 在精轧后,可以在250~400℃下实施2秒~5小时的低温退火。通过低温退火,能够使材料的弹性、耐应力缓和特性提高。这是因为,如果与上述的范围相比是低温短时间,则有可能无法获得低温退火的效果,此外,如果与上述的范围相比是高温长时间,则微细的化

合物粒子粗大地生长,有可能对弯曲加工性、耐热性造成不良影响。此外,材料进行再结晶,有可能无法获得所期望的强度。

[0090] 本发明的铜合金材料通过控制具有规定的合金组成的Cu-Ni-Sn-P系铜合金中的化合物粒子的尺寸和量,从而除了具有高强度、高导电率和良好的弯曲加工性以外,能够进一步兼具耐热性。因此,本发明的铜合金材料适合用于包括引线框在内的电气电子部件。

[0091] 实施例

[0092] 以下基于实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0093] (实施例1~26和比较例1~22)

[0094] 以下基于实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于此。

[0095] 将合金成分溶解,以30°C/分钟以上的冷却速度冷却至300°C边铸造,制作具有表1中所示的成分组成的铸块后,以表2中所示的升温速度升温,实施在600~1000°C下保持30分钟至10小时的均质化热处理,接下来,实施热轧。在热轧后,以表2中所示的直至300°C的冷却速度冷却,然后,通过表面切削除去表面氧化层,以80%以上的加工率实施了冷轧。然后进一步在350~600°C下实施5秒~10小时的退火,接下来,以60%以下的加工率实施精轧,最后在250~400°C下进行2秒~5小时的低温退火,制造了板厚0.5mm的铜合金材料。

[0096] 对这样制造的供试材料,实施了下述评价。

[0097] (组织观察)

[0098] 将从制造的各铜合金材料(供试材料)采取的试验片(尺寸:20mm×20mm)的表面(20 μ m)用磷酸系水溶液电解抛光后,采用FE-SEM,以10000~100000倍观察材料表面。对1 μ m×1 μ m的范围任意观察3个视野,计测在该视野范围内存在的、粒径为5~30nm的微细的化合物粒子的个数和粒径超过30nm的粗大化合物粒子的个数。然后,将计测的个数换算为每1 μ m×1 μ m(1 μ m²)的视野面积中的个数比例。换算的个数比例四舍五入,用整数表示微细的化合物粒子,另外,关于粗大化合物粒子,表示到小数点后第二位的数字。

[0099] (拉伸强度的测定)

[0100] 如下测定拉伸强度:采用3个从各供试材料沿着轧制平行方向切出的JIS Z2241:2011的附件B中规定的5号试验片,按照JIS Z2241:2011中规定的“金属材料拉伸试验方法”测定3个试样。将它们的拉伸强度的平均值示于表2。

[0101] (导电率的测定)

[0102] 在保持在20°C(±0.5°C)的恒温槽中,采用四端子法测量比电阻值,由测量的比电阻值算出导电率。需要说明的是,使端子间距离为100mm。

[0103] (弯曲加工性)

[0104] 基于JCBA T307:2007实施弯曲试验。对于板宽10mm的试验片,针对曲轴为垂直于轧制方向的方向(G.W.方向)和平行于轧制方向的方向(B.W.方向),分别以内侧弯曲半径0.5mm进行弯曲角度为90°的W弯曲。在包括引线框在内的电气电子部件中,设想G.W.方向及B.W.方向的两方向的弯曲加工,因此采用光学显微镜观察弯曲后的弯曲部顶点的表面,将G.W.方向和B.W.方向都没有发生断裂的试验片评价为弯曲加工性良好(A),将发生断裂的试验片评价为弯曲加工性不良(D)。将其评估结果示于表2中。

[0105] (耐热性)

[0106] 耐热性是将试验片实施如下热处理,即将其投入升温至450°C的盐浴中,经过5分

钟后取出,进行水冷,将热处理后的硬度除以热处理前的硬度,并将所得的值为0.8以上时评价为耐热性良好(A),低于0.8时评价为耐热性不良(D)。将其评价结果示于表2中。需要说明的是,硬度基于JIS Z 2244:2009中规定的维氏硬度试验-试验方法测定。此外,热处理后的材料由于在与盐浴接触的表面形成了被膜,因此通过酸洗除去被膜后测定硬度。

[0107] [表1]

	成分组成(质量%)					材料组织	
	Ni	P	Sn	其他	Cu	粒径为5~30nm的化合物粒子的个数比例(个/ μm^2)	粒径超过30nm的化合物粒子的个数比例(个/ μm^2)
实施例 1	0.40	0.05	0.05	—	其余部分	88	0
实施例 2	0.05	0.01	0.50	—	其余部分	28	0
实施例 3	1.20	0.15	0.20	—	其余部分	180	0.33
实施例 4	0.40	0.05	0.20	Fe0.10、Pb0.05	其余部分	100	0
实施例 5	0.40	0.05	0.20	Zn0.50	其余部分	92	0
实施例 6	0.40	0.05	0.20	Si0.10、Zr0.15	其余部分	112	0.33
实施例 7	0.40	0.05	0.20	Ti0.05	其余部分	104	0.67
实施例 8	0.40	0.05	0.20	Cr0.30	其余部分	112	0.33
实施例 9	0.40	0.05	0.20	Co0.20	其余部分	108	0.33
实施例 10	0.40	0.05	0.20	Mg0.30	其余部分	96	0.67
实施例 11	0.40	0.05	0.20	Mn0.20	其余部分	100	0.33
比较例 1	0.01	0.01	0.05	—	其余部分	12	0
比较例 2	1.50	0.01	0.50	—	其余部分	24	0
比较例 3	0.40	0.00	0.20	—	其余部分	0	0
比较例 4	0.40	1.00	0.20	—	其余部分	—	—
比较例 5	0.40	0.05	0.00	—	其余部分	80	0
比较例 6	0.40	0.05	0.20	Si1.00、Zr0.60	其余部分	—	—
比较例 7	0.40	0.05	0.20	Ti1.00	其余部分	—	—
比较例 8	0.40	0.05	0.20	Cr0.70	其余部分	140	1.67
比较例 9	0.40	0.05	0.20	Cr0.30、Zr0.15、Ti0.05、Si0.10	其余部分	152	1.67
实施例 12	0.40	0.05	0.20	—	其余部分	80	0
实施例 13	0.40	0.05	0.20	—	其余部分	48	0.67
比较例 10	0.40	0.05	0.20	—	其余部分	16	1.00
比较例 11	0.40	0.05	0.20	—	其余部分	8	1.33
实施例 14	0.20	0.05	2.00	—	其余部分	72	0
实施例 15	0.05	0.01	2.50	—	其余部分	28	0
实施例 16	1.20	0.15	0.60	—	其余部分	172	0.33
实施例 17	0.40	0.05	2.00	Fe0.10、Pb0.05	其余部分	92	0
实施例 18	0.40	0.05	2.00	Zn0.15	其余部分	96	0
实施例 19	0.40	0.05	2.00	Si0.10、Zr0.15	其余部分	104	0.33
实施例 20	0.40	0.05	2.00	Ti0.05	其余部分	100	0.67
实施例 21	0.40	0.05	2.00	Cr0.50	其余部分	120	0.67
实施例 22	0.40	0.05	2.00	Co0.20	其余部分	96	0.33
实施例 23	0.40	0.05	2.00	Mg0.30	其余部分	88	0.67
实施例 24	0.40	0.05	2.00	Mn0.20	其余部分	108	0.33
比较例 12	0.01	0.01	0.60	—	其余部分	8	0
比较例 13	1.50	0.01	2.50	—	其余部分	28	0
比较例 14	0.40	0.00	2.00	—	其余部分	0	0
比较例 15	0.40	1.00	2.00	—	其余部分	—	—
比较例 16	0.40	0.05	3.00	—	其余部分	—	—
比较例 17	0.40	0.05	2.00	Si1.00、Zr0.60	其余部分	—	—
比较例 18	0.40	0.05	2.00	Ti1.00	其余部分	—	—
比较例 19	0.40	0.05	2.00	Cr0.70	其余部分	152	1.67
比较例 20	0.40	0.05	2.00	Cr0.30、Zr0.15、Ti0.05、Si0.10	其余部分	140	1.33
实施例 25	0.20	0.05	2.00	—	其余部分	72	0
实施例 26	0.20	0.05	2.00	—	其余部分	36	0.33
比较例 21	0.20	0.05	2.00	—	其余部分	16	0.67
比较例 22	0.20	0.05	2.00	—	其余部分	4	2.00

[0108]

[0109] (注) 表中的下划线部的数值均表示为本发明的适当范围外。

[0110] (注) 表中成分组成的其他为“—”的实施例和比较例表示没有添加其他成分。

[0111] (注) 表中材料组织为“—”的比较例表示在材料制造中制造性上产生问题,未能评

价。

[0112] [表2]

	制造条件		性能评价			
	均质化热处理	热轧	拉伸强度 (MPa)	导电率 (%IACS)	耐热性	弯曲 加工性
	升温速度(°C/min)	直至300°C的冷却 速度(°C/min)				
实施例1	10	30	432	77	A	A
实施例2	10	30	492	50	A	A
实施例3	10	30	453	54	A	A
实施例4	10	30	478	66	A	A
实施例5	10	30	491	64	A	A
实施例6	10	30	472	63	A	A
实施例7	10	30	467	52	A	A
实施例8	10	30	492	65	A	A
实施例9	10	30	487	50	A	A
实施例10	10	30	484	57	A	A
实施例11	10	30	475	54	A	A
比较例1	10	30	360	90	D	A
比较例2	10	30	423	41	A	A
比较例3	10	30	382	68	D	A
比较例4	10	热轧断裂	—	—	—	—
比较例5	10	30	391	77	D	A
比较例6	10	热轧断裂	—	—	—	—
比较例7	在铸块表面产生异常	—	—	—	—	—
比较例8	10	30	512	64	A	D
比较例9	10	30	490	63	A	D
实施例12	10	30	465	67	A	A
实施例13	5	30	457	68	A	A
比较例10	3	10	450	69	D	A
比较例11	1	10	432	69	D	D
实施例14	10	30	525	31	A	A
实施例15	10	30	512	28	A	A
实施例16	10	30	546	38	A	A
实施例17	10	30	551	32	A	A
实施例18	10	30	555	32	A	A
实施例19	10	30	570	30	A	A
实施例20	10	30	562	31	A	A
实施例21	10	30	593	30	A	A
实施例22	10	30	581	30	A	A
实施例23	10	30	571	27	A	A
实施例24	10	30	572	26	A	A
比较例12	10	30	421	60	D	A
比较例13	10	30	515	22	A	A
比较例14	10	30	475	31	D	A
比较例15	10	热轧断裂	—	—	—	—
比较例16	10	热轧断裂	—	—	—	—
比较例17	10	热轧断裂	—	—	—	—
比较例18	在铸块表面产生异常	—	—	—	—	—
比较例19	10	30	602	29	A	D
比较例20	10	30	585	29	A	D
实施例25	10	30	525	31	A	A
实施例26	5	30	520	31	A	A
比较例21	3	10	513	32	D	A
比较例22	1	10	510	32	D	D

[0113]

[0114] (注) 表中的下划线部均表示为本发明的适当范围外或性能为适当范围外。

[0115] (注) 表中制造条件、性能评价为“-”的比较例表示在材料制造中制造性上产生问

题,未能进行其后的制造、评价。

[0116] 由表1和表2中所示的结果可知,对于Sn浓度为0.05~0.5质量%的范围的实施例1~13,其拉伸强度均为432~492MPa,即为400MPa以上,导电率均为50~77% IACS,即为50% IACS以上,均获得了良好的弯曲加工性(A)和良好的耐热性(A)。而对于表1中所示的成分组成为本发明的范围外的比较例1~9以及表2中所示的制造条件为本发明的范围外的比较例10和11,其拉伸强度、导电率、弯曲加工性、耐热性和制造性中的至少一个为差。

[0117] 此外,对于Sn浓度为超过0.5质量%且2.5质量%以下的范围的实施例14~26,其拉伸强度均为512~593MPa,即为500MPa以上,导电率均为27~38% IACS,即为25% IACS以上,均获得了良好的弯曲加工性(A)和良好的耐热性(A)。而对于表1中所示的成分组成为本发明的范围外的比较例12~20以及表2中所示的制造条件为本发明的范围外的比较例21和22,其拉伸强度、导电率、弯曲加工性、耐热性和制造性中的至少一个为差。

[0118] 此外,图1和图2分别表示采用FE-SEM观察实施例14和比较例22的铜合金材料的电解抛光后的表面时的SEM照片。可知在图1中所示的实施例14的铜合金材料中,微细的化合物粒子分散,而在图2中所示的比较例22的铜合金材料中,化合物粒子粗化。

[0119] 产业上的可利用性

[0120] 根据本发明,可以提供除了具有高强度、高导电率和良好的弯曲加工性以外进一步兼具良好的耐热性的铜合金材料。本发明的铜合金材料特别适合用于包括半导体装置中使用的引线框在内的电气电子部件。

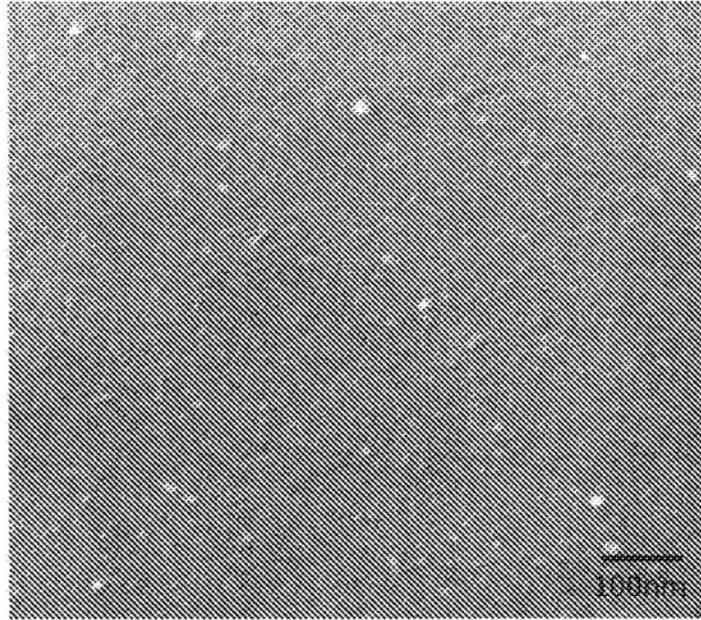


图1

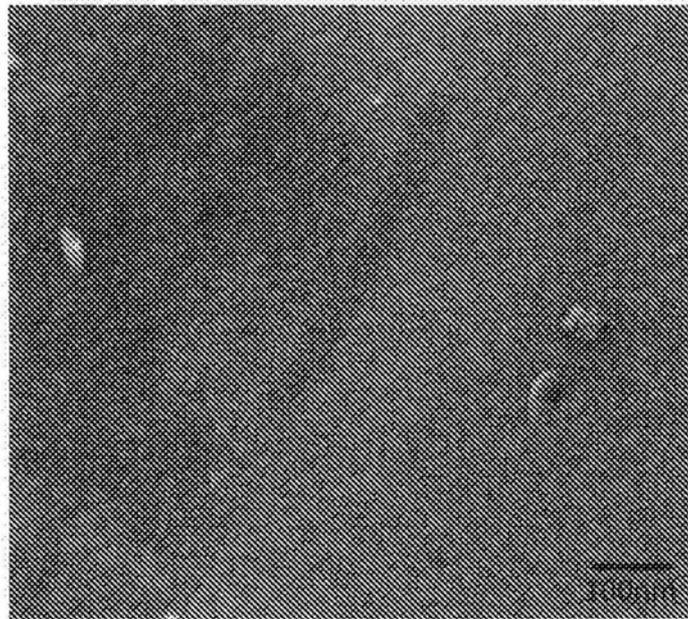


图2