



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I579095 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：101125590

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl. : **B23K35/02 (2006.01)****B23K35/30 (2006.01)****C22C9/00 (2006.01)**

(30)優先權：2011/07/21 日本

2011-160355

(71)申請人：日立金屬股份有限公司 (日本) HITACHI METALS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐川英之 SAGAWA, HIDEYUKI (JP)；青山正義 AOYAMA, SEIGI (JP)；黑田洋光 KURODA, HIROMITSU (JP)；鷺見亨 SUMI, TORU (JP)；藤戶啟輔 FUJITO, KEISUKE (JP)；岡田良平 OKADA, RYOHEI (JP)

(74)代理人：洪堯順

(56)參考文獻：

CN 1724700A

JP 7-86325A

JP 2010-265511A

US 2011/0107946A1

審查人員：蔣國珍

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：14 共 28 頁

(54)名稱

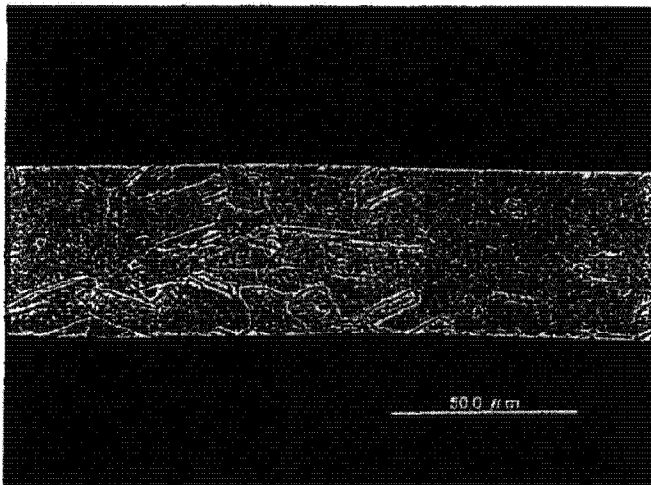
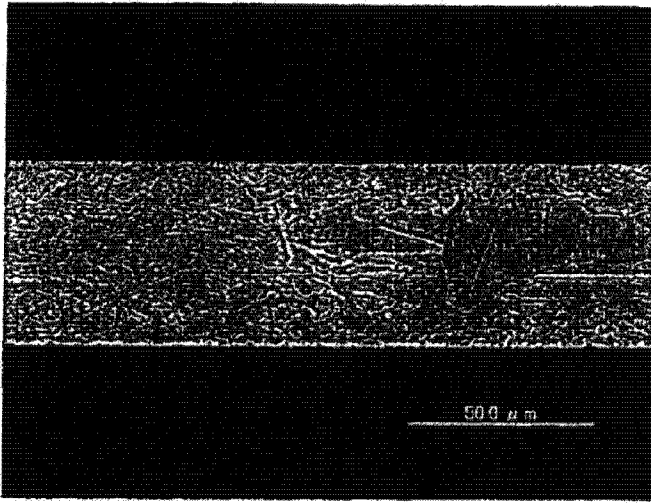
銅鋁線

(57)摘要

本發明的目的是提供具有高抗拉強度、伸長，並且硬度小的銅鋁線。作為解決本發明課題的方法有關一種銅鋁線，其特徵在於，由軟質低濃度銅合金材料構成，所述軟質低濃度銅合金材料包含選自由 Ti、Mg、Zr、Nb、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 所組成的群組中的添加元素且其餘部分為銅和不可避免的雜質，所述銅鋁線的晶體組織從表面至少向內部直至線徑的 20% 的深度為止的平均晶粒尺寸為 20 μ m 以下。

指定代表圖：

第9圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101123590

※ 申請日：101.7.16

※IPC 分類：

B 23 K 35/02 (2006.01)

35/30 (2006.01)

C 22 C 9/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

銅鐸線

二、中文發明摘要：

本發明的目的是提供具有高抗拉強度、伸長，並且硬度小的銅鐸線。作為解決本發明課題的方法有關一種銅鐸線，其特徵在於，由軟質低濃度銅合金材料構成，所述軟質低濃度銅合金材料包含選自由 Ti、Mg、Zr、Nb、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 所組成的群組中的添加元素且其餘部分為銅和不可避免的雜質，所述銅鐸線的晶體組織從表面至少向內部直至線徑的 20% 的深度為止的平均晶粒尺寸為 20 μ m 以下。

三、英文發明摘要：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(9)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關具有高抗拉強度、伸長率，並且硬度小的新穎的銅鐳線。

【先前技術】

以往，在將半導體元件的電極與外部引線連接的鐳接線中，使用 Au 線或 Al 合金線。特別是，在樹脂模類型的半導體元件中，從連接可靠性的觀點出發，使用 $\phi 0.025\text{mm}$ 左右的 Au 線。此外，近年來，作為汽車用功率模組的鐳接線，使用 $\phi 0.3\text{mm}$ 左右的 Al 線。

Au 線具有優異的導電性、耐蝕性、軟質性，另一方面成本非常高。因此，提出了將銅(Cu)作為原材料的鐳接線。

專利文獻 1 中已知藉由電解精煉和區域熔煉法(zone melting 法)而高純度化成純度 99.999 質量%以上的鐳接用銅細線。

專利文獻 2 中顯示了一種銅鐳線，其使用反復純化而使不可避免的雜質為 10ppm 以下的無氧銅，由包含選自由 Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mn 和 B 所組成的群組中的添加元素且其餘部分為銅的銅合金構成，熱軋、冷軋後，利用 200~300°C、1~2 秒的輝面熱處理而製造成直徑 25 μm 。

專利文獻 3 中顯示了 Hv 為 41.1~49.5 的銅鐳線，其使用反復純化而使不可避免的雜質為 10ppm 以下的無氧銅，由包含選自由 Mg、Ca、Be、Ge 和 Si 所組成的群組中的添加元素且其餘部分為由銅的銅合金構成，熱軋、冷軋後，利用 200~300°C、1~2 秒的輝面熱處理而製造成直徑 25 μm 。

專利文獻 4~7 中顯示了使用反復純化而使不可避免的雜質為 5ppm 以下或 10ppm 以下的無氧銅，由包含選自由 S、Se、Te、Ag 所組成的群組中的添加元素且其餘部分為銅的銅合金構成，熱軋、冷軋後，專利文獻 4 中利用 250~350°C、0.5~1.5 秒的輝面熱處理而製造成直徑 25 μm 的銅鐳線，專利文獻 5 中利用 300~400°C、1~2 秒的輝面熱處理而製造成直徑 25 μm 的銅鐳線，專利文獻 6 中利用 300~400°C、1~2 秒的輝面熱處理而製造成直徑 25 μm 的銅鐳線，專利文獻 7 中利用 250~380°C、1.5 秒的輝面熱處理而製造成直徑 25 μm 的銅鐳線。

專利文獻 8 中顯示了一種半導體積體電路元件配線用銲接線，其在純度 99.99 質量%以上且小於 99.999 質量%的銅芯材上以整體的 30~70 體積%被覆有 99.999 質量%以上的銅。

現有技術文獻

專利文獻 1：日本特開昭 60-244054 號公報

專利文獻 2：日本特開昭 61-259558 號公報

專利文獻 3：日本特開昭 61-258463 號公報

專利文獻 4：日本特開昭 62-22469 號公報

專利文獻 5：日本特開昭 61-224443 號公報

專利文獻 6：日本特開昭 62-2645 號公報

專利文獻 7：日本特開昭 62-94969 號公報

專利文獻 8：日本特開昭 63-236338 號公報

【發明內容】

發明要解決的課題

專利文獻 1 中由純度 99.99 質量%水準的 OFC(無氧銅)構成的銲接線由比 Au 硬的 Cu 構成，因此如果使用該銲接線，例如，與半導體元件(作為一例，矽晶片)上設置之作為電極焊墊的鋁焊墊銲接，則對鋁焊墊帶來破壞。

為了減少對鋁焊墊的破壞，如果對鋁焊墊施加過剩的熱能使得 OFC(無氧銅)進一步軟質化，則由於銲接線的硬度與銲接線的伸長、抗拉強度處於消長的關係，因此雖然銲接線的硬度減少，但同時銲接線的伸長降低，此外，隨著銲接線的晶體組織(尺寸)粗大化，抗拉強度也降低。

即，如果銲接線的伸長降低，則銲接線本身的變形能力降低，因此有可能由於由線銲接後樹脂密封之後銲接線與密封樹脂材的熱膨脹差所產生的應力而損害銲接線與銲接物件物之間的連接可靠性，並且有可能從捲線筒向銲接部供給線時易於發生所謂線捲曲等捲曲行為，操作特性降低。

此外，另一方面，如果銲接線的抗拉強度降低，則在進行銲接的情況下，有時在銲接時形成的熔融球的正上部(球頸部)的銲接線發生強度降低，導致斷裂。此外如果銲接線的抗拉強度降低，則有可能在反復經受溫度迴圈時，由於上述的銲接線與密封樹脂材的熱膨脹差而導致銲接線斷裂。即，

作為銲接線的疲勞特性降低。

為了解決這樣的問題，專利文獻 2、3 中，藉由在 99.999 質量%以上的高純度銅中添加微量(1~10ppm)的添加元素，在專利文獻 4~7 中，藉由在 99.999 質量%以上的高純度銅中添加微量(幾 ppm)的添加元素，來調整銲接線的伸長率、抗拉強度和銲接線的原材料的硬度的平衡的嘗試一部分地進行，但對於將該導體原材料進行拉線加工和退火處理後的導體本身而言，其硬度小，無法實現維持軟質的特性並且兼備高伸長特性和抗拉強度的銅導體，仍有改善的餘地。

另外，專利文獻 8 中，與專利文獻 1 同樣地為由純度 99.99 質量%水準的 OFC 構成的銲接線，如果與半導體元件上設置之作為電極焊墊的鋁焊墊銲接，則對鋁焊墊帶來破壞。

本發明的目的是提供比無氧銅低成本，而且具有高導電性、抗拉強度和伸長率，並且硬度小的銅銲線。

用於解決課題的方法

本發明有關一種銅銲線，其特徵在於，是由軟質低濃度銅合金材料構成的銅銲線，所述軟質低濃度銅合金材料(稀釋銅合金材料 dilute copper alloy)包含選自由 Ti、Mg、Zr、Nb、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 所組成的群組中的添加元素且其餘部分為銅，所述銅銲線的晶體組織從其表面向內部直至線徑的 20% 的深度為止的平均晶粒尺寸為 20 μ m 以下。

此外，本發明的銅銲線較佳包含 2 質量 ppm 以上 12 質量 ppm 以下的硫、超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下的氧、和 4 質量 ppm 以上 55 質量 ppm 以下的鈦。

此外，本發明的銅銲線較佳具有與實施退火處理的無氧銅線相同或其以下的硬度，並且，伸長率的值的平均值具有比無氧銅線高 1% 以上的伸長率的值。

此外，較佳具有與實施上述退火處理的無氧銅線相同或其以上的抗拉強度，並且，硬度的值具有比無氧銅線低 2Hv 以上的值。

此外，本發明的銅銲線較佳電導率為 98%IACS 以上，硫(S)和鈦(Ti)包含有 TiO、TiO₂、TiS 或具有 Ti-O-S 結合的化合物、或者有 TiO、TiO₂、TiS 或具有 Ti-O-S 結合的化合物的凝聚物，其餘部分的 Ti 和 S 可包含固

溶體。

此外，較佳上述 TiO、TiO₂、TiS、Ti-O-S 的形式的化合物或凝聚物分佈在晶粒內，TiO 具有 200nm 以下的尺寸，TiO₂ 具有 1000nm 以下的尺寸，TiS 具有 200nm 以下的尺寸，Ti-O-S 的形式的化合物或凝聚物具有 300nm 以下的尺寸，500nm 以下的粒子為 90%以上。

本發明的銅鐸線可以通過下述製造方法來製造，所述製造方法包括以下製程：將包含選自由 Ti、Mg、Zr、Nb、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 所組成的群組中之添加元素的軟質低濃度銅合金材料在 1100°C 以上 1320°C 以下的熔銅溫度製成溶液的熔液製造製程；由上述熔液製作盤條(wire rod)的盤條製作製程；在 880°C 以下 550°C 以上的溫度對上述盤條實施熱軋的熱軋製程；以及對經過上述熱軋製程的上述盤條實施拉線加工的拉線加工製程。

本發明的銅鐸線的製造方法中，較佳上述添加元素為 4 質量 ppm 以上 55 質量 ppm 以下的 Ti，上述軟質低濃度銅合金材料包含 2 質量 ppm 以上 12 質量 ppm 以下的硫、和超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下的氧。

本發明的銅鐸線的製造方法中，較佳上述軟質低濃度銅合金材料的軟化溫度以 ϕ 2.6mm 的尺寸為 130°C 以上 148°C 以下。

(銅鐸線的構成)

(1)關於添加元素

本發明有關將包含選自由 Ti、Mg、Zr、Nb、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 所組成的群組中的添加元素且其餘部分為銅和不可避免的雜質的軟質低濃度銅合金材料進行拉線加工，接著實施退火處理而成的銅鐸線。

作為添加元素，選擇選自由 Ti、Mg、Zr、Nb、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 所組成的群組中的元素的理由是，這些元素為易於與其它元素結合的活性元素，特別是易於與 S 結合，因此可以捕集 S，可以將基體的銅母材高純度化，使原材料的硬度降低。此外，通過捕集 S，還可獲得可以實現高導電性這樣的效果。添加元素包含 1 種或 2 種以上。此外，合金中也可以含有不會對合金的性質帶來不良影響的其它元素和雜質。

(2)關於組成比率

作為添加元素，Ti、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 的 1 種或 2 種以上的合計含量為 4~55 質量 ppm，更較佳為 10~20 質量 ppm，Mg 的含量為 2~30 質

量 ppm，更較佳為 5~10 質量 ppm，Zr、Nb 的含量為 8~100 質量 ppm，更較佳為 20~40 質量 ppm。

此外，在後述的較佳實施方式中，氧含量超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下是良好的，更較佳為 5~15 質量 ppm，可以根據添加元素的添加量和 S 的含量，在具備合金的性質的範圍內，可包含超過 2 質量 ppm 且為 400 質量 ppm 以下。

S 的含量為 2~12 質量 ppm，更較佳為 3~8 質量 ppm。

本發明的銅鍍線，例如，從汽車等中使用的功率模組的小型化、和/或供給至功率模組的電流的電流密度增大的觀點出發，將作為熱導率比鋁高的材料的銅作為主成分而構成。

例如，本發明的銅鍍線使用作為滿足電導率為 98%IACS(萬國標準軟銅(International Annealed Copper Standard)，將電阻率 $1.7241 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ 設為 100% 的情況下的電導率)以上、較佳為 100%IACS 以上、更較佳為 102%IACS 以上的軟質型銅材的軟質低濃度銅合金材料來構成。

在獲得電導率為 98%IACS 以上的軟質銅材的情況下，以作為基礎原材料之包含不可避免的雜質的純銅作為基材中，使用包含 3~12 質量 ppm 的硫、超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下的氧、和 4~55 質量 ppm 的鈦的軟質低濃度銅合金材料，由該軟質低濃度銅合金材料來製造盤條(線坯)。

這裡，在獲得電導率為 100%IACS 以上的軟質銅材的情況下，以作為基礎原材料的包含不可避免的雜質的純銅為基材中，使用包含 2~12 質量 ppm 的硫、超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下的氧、和 4~37 質量 ppm 的鈦的軟質低濃度銅合金材料。

此外，在獲得電導率為 102%IACS 以上的軟質銅材的情況下，以作為基礎原材料的包含不可避免的雜質的純銅為基材，使用包含 3~12 質量 ppm 的硫、超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下的氧、和 4~25 質量 ppm 的鈦的軟質低濃度銅合金材料。

通常，在純銅的工業製造中，在製造電解銅時硫進入銅中，因此難以使硫為 3 質量 ppm 以下。通用電解銅的硫濃度的上限為 12 質量 ppm。

由於本發明的銅鍍線較佳含有超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下的氧，因此在該實施方式中，將所謂低氧銅(LOC)作為對象。

在氧濃度低於 2 質量 ppm 的情況下，由於銅鍍線的硬度不易降低，因此將氧濃度控制為超過 2 質量 ppm 的量。此外，在氧濃度高於 30 質量 ppm 的情況下，由於在熱軋製程中在銅鍍線的表面上易於產生損傷，因此將氧濃度控制為 30 質量 ppm 以下。

(3)關於銅鍍線的晶體組織

本發明的銅鍍線中，晶體組織從銅鍍線的表面至少向銅鍍線的內部直至線徑的 20% 的深度為止的平均晶粒尺寸為 $20\mu\text{m}$ 以下。較佳地，表層的平均晶粒尺寸為 $5\sim 15\mu\text{m}$ ，其內部的平均晶粒尺寸為 $50\sim 100\mu\text{m}$ 。

這是因為，通過在表層上存在平均晶粒尺寸為 $20\mu\text{m}$ 以下的微細晶粒，從而可以期待材料的抗拉強度、伸長的提高。作為其理由，認為是由於拉伸變形而導入到晶界附近的局部應變，晶體粒徑變小至微細程度，促進晶界應力集中的緩和，因而，晶界應力集中降低，抑制晶界斷裂。

此外，本發明中，只要具有晶體組織從銅鍍線的表面至少向銅鍍線的內部直至線徑的 20% 的深度為止的平均晶粒尺寸為 $20\mu\text{m}$ 以下的本發明的效果，就不排除在超過線徑的 20% 的深度而更接近線材的中心部的區域存在微細晶體層的形態。

(4)關於分散的物質

較佳銅鍍線內分散的分散粒子的尺寸小，此外，較佳在銅鍍線內分散粒子大量地分散。其理由是，分散粒子具有作為硫的析出位點的功能，作為析出位點，要求尺寸小、數目多。

具體而言，銅鍍線所包含的硫、特別是作為添加元素的鈦包含有 TiO 、 TiO_2 、 TiS 或具有 Ti-O-S 結合的化合物、或者有 TiO 、 TiO_2 、 TiS 或具有 Ti-O-S 結合的化合物的凝聚物，其餘部分的 Ti 和 S 可包含固溶體。另外，關於其它添加元素也與鈦同樣。

分散粒子的形成以及硫在分散粒子中的析出使銅母材的基體的純度提高，促進材料硬度的降低。

(5)關於銅鍍線的硬度、伸長率和抗拉強度

對於本發明的銅鍍線用的材料，要求硬度與伸長率、抗拉強度的平衡優異。作為其理由，是因為如果線或線前端所形成的球硬時，則對作為銲接焊墊的 Al 配線膜或其下的 Si 半導體晶片帶來破壞。此外，其原因是，如

果線本身的抗拉強度、伸長率小，則難以保持適當的線環，或銲接時易於發生斷線不良等。

通常，由於硬度(柔軟性)與伸長(的高低)、抗拉強度(的高低)形成消長的關係，因此較佳平衡地兼備這些特性。

此外，本發明的銅銲線具有與實施退火處理的無氧銅線相同或其以下的硬度，並且，伸長率的值的平均值具有比無氧銅線高 1% 以上的伸長率的值。這裡所謂硬度，是指材料的維氏硬度。

此外，本發明的銅銲線具有與實施退火處理的無氧銅線相同或其以上的抗拉強度，並且，硬度的值具有比無氧銅線低 2Hv 以上的值。

(銅銲線的製造方法)

本發明的銅銲線的製造方法如下所述。作為例子，對添加元素選擇 Ti 的情況進行說明。

首先，準備作為銅銲線原料之包含 Ti 的軟質低濃度銅合金材料(原料準備製程)。接著，將該軟質低濃度銅合金材料在 1100°C 以上 1320°C 以下的熔銅溫度製成熔液(熔液製造製程)。接著，由熔液製作盤條(盤條製作製程)。接著，在 880°C 以下 550°C 以上的溫度對盤條實施熱軋(熱軋製程)。然後，對經過熱軋製程的盤條實施拉線加工和熱處理(拉線加工、熱處理製程)。作為熱處理方法，可以應用使用管狀爐的移動退火、利用了電阻發熱的通電退火等。此外，還能夠為間歇式的退火。通過這些製程來製造本發明的銅銲線。

此外，銅銲線的製造中，較佳包含 2 質量 ppm 以上 12 質量 ppm 以下的硫、超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下的氧、和 4 質量 ppm 以上 55 質量 ppm 以下的鈦的軟質低濃度銅合金材料。

因此，本發明人為了實現銅銲線硬度的降低，研究了以下兩個對策。進而，通過在銅盤條的製造中合併使用以下兩個對策，從而獲得了本發明的銅銲線。

首先，第 1 對策是，在氧濃度超過 2 質量 ppm 的量的 Cu 中添加了鈦(Ti)的狀態下，製作軟質低濃度銅合金材料的熔液。認為在該熔液中，形成了 TiS、鈦的氧化物(例如，TiO₂)和 Ti-O-S 粒子。

接著，第 2 對策是，以通過在軟質低濃度銅合金材料中導入位錯而使

硫(S)的析出容易為目的，將熱軋製程中的溫度設定為比通常的銅的製造條件下的溫度(即， $950^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$)低的溫度($880^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$)。通過這樣的溫度設定，可以使S在位錯上析出或將鈦的氧化物(例如， TiO_2)作為晶核使S析出。

通過以上第1對策和第2對策而使軟質低濃度銅合金材料所包含的硫結晶並且析出，因此可以在冷軋拉線加工後獲得具有較佳軟質特性和較佳電導率的銅盤條。

本發明的銅鍍線使用SCR連續鑄造軋製設備，表面的損傷少，製造範圍寬，能夠穩定生產。通過SCR連續鑄造軋製，以鑄塊棒的加工度為 $90\%(30\text{mm})\sim 99.8\%(5\text{mm})$ 來製作盤條。作為一例，採用以加工度 99.3% 製造 $\phi 8\text{mm}$ 的盤條的條件。

熔融爐內的熔銅溫度較佳控制為 1100°C 以上 1320°C 以下。如果熔銅的溫度高，則傾向於氣孔增多、發生損傷並且粒子尺寸增大，因此控制為 1320°C 以下。此外，控制為 1100°C 以上的理由是，在該溫度以下時熔銅易於凝固，有時製造不穩定，但較佳熔銅溫度為盡可能低的溫度。

熱軋加工的溫度較佳為將最初的軋製輓的溫度控制為 880°C 以下，並且將最終軋製輓的溫度控制為 550°C 以上。

這些鑄造條件與通常的純銅的製造條件不同，其目的是使作為熔銅中的硫的結晶和熱軋中的硫的析出的驅動力的固溶限(固溶液溶解限 solid solubility limit，簡稱為固溶限)更小。

此外，通常的熱軋加工中的溫度在最初的軋製輓中 950°C 以下，在最終軋製輓中為 600°C 以上，但為了使固溶限更小，本實施方式中，較佳在最初的軋製輓中設定為 880°C 以下，在最終軋製輓中設定為 550°C 以上。

另外，將最終軋製輓中的溫度設定為 550°C 以上的理由是，在低於 550°C 的溫度下，所得的盤條的損傷增多，不能將製造的銅鍍線作為製品進行操作。熱軋加工時的溫度較佳在最初的軋製輓中控制為 880°C 以下的溫度，在最終軋製輓中控制為 550°C 以上的溫度，並且為盡可能低的溫度。通過這樣的溫度設定，可以使銅鍍線的基體的硬度與高純度銅(5N以上)的硬度接近。作為硫捕集的效果，除了軟化溫度降低以外，可舉出將基體高純度化，硬度降低。

較佳在豎爐(豎窯 shaft kiln)中溶解基礎材的純銅後，以還原狀態在槽中流動。即，較佳在還原氣體(例如，CO 氣體)環境下，在控制低濃度合金的硫濃度、鈦濃度和氧濃度的同時進行鑄造，並且通過對材料實施軋製加工，從而穩定地製造盤條。另外，銅氧化物混入和/或粒子尺寸大於規定尺寸會使製造的銅鍍線的質量降低。

如上所述，可以獲得伸長特性、斷裂強度、維氏硬度之平衡好的軟質低濃度銅合金材料作為本發明的銅鍍線的原料。

另外，也可以在軟質低濃度銅合金材料的表面上形成鍍層。鍍層可以使用將例如鈮、鋅、鎳、金、鉑、銀等貴金屬作為主成分的材料，或無 Pb 鍍層。此外，軟質低濃度銅合金材料的形狀沒有特別的限定，可以製成截面圓形形狀、棒狀或扁平導體狀。

此外，本實施方式中，通過 SCR 連續鑄造軋製法製作盤條並且利用熱軋製作軟質材，但也可以採用雙輥式連續鑄造軋製法或 Properzi 式連續鑄造軋製法。

發明的效果

根據本發明，由於包含 Ti 等特定的添加元素，其餘部分包含銅，晶體組織從表面直至線徑的 20% 的深度為止的平均晶粒尺寸為 20 μ m 以下，因此可以提供具有高抗拉強度和伸長率，而且可以兼有柔軟性(硬度小)的銅鍍線。

【實施方式】

以下，說明本發明的實施方式，但下述的實施方式不限定權利要求所有關的發明。此外，應當注意，本實施方式中所說明的特徵的全部組合在用於解決本發明的課題的方法中不一定是必須的。

[實施例 1]

[軟質低濃度銅合金材料(2.6mm 直徑)的製造]

作為實驗材，製作具有氧濃度 7 質量 ppm~8 質量 ppm、硫濃度 5 質量 ppm、鈦濃度 13 質量 ppm 的 ϕ 8mm 的銅線(盤條，加工度 99.3%)。 ϕ 8mm 的銅線是通過 SCR 連續鑄造軋製法(South Continuous Rod System)實施熱軋加工而製作的。關於 Ti，使在豎爐中被溶解的銅熔液在還原氣體環境下在

槽中流動，將槽中流動的銅熔液導入至相同還原氣體環境的鑄造釜中，在該鑄造釜中添加 Ti 後，使其通過噴嘴，利用鑄造輪與環形帶之間所形成的鑄模而製成鑄塊棒。將該鑄塊棒進行熱軋加工而製成 $\phi 8\text{mm}$ 的銅線。接著，對各實驗材實施冷拉線加工。由此，製作 $\phi 2.6\text{mm}$ 尺寸的銅線。

使用該 $\phi 2.6\text{mm}$ 尺寸的銅線，驗證銅鍍線中使用的原材料的特性。

[關於軟質低濃度銅合金材料的軟質特性]

表 1 為將使用無氧銅線的比較材 1 和使用具有氧濃度 7 質量 ppm~8 質量 ppm、硫濃度 5 質量 ppm、鈦濃度 13 質量 ppm 的軟質低濃度銅合金線的實施材 1 作為試樣，驗證在不同退火溫度實施 1 小時退火的材料的維氏硬度(Hv)的表。根據表 1，退火溫度為 400°C 時，比較材 1 與實施材 1 的維氏硬度(Hv)為同等水準，即使退火溫度為 600°C 也顯示同等的維氏硬度(Hv)。因此可知，本發明的軟質低濃度銅合金線具有充分的軟質特性，並且即使與無氧銅線相比，特別是在退火溫度超過 400°C 的區域也具備優異的軟質特性。

[表 1]

試樣	20°C	400°C	600°C
實施材 1	120	52	48
比較材 1	124	53	56

(單位：Hv)

[關於軟質低濃度銅合金材料的晶體結構]

測定 2.6mm 直徑的實施材 1、比較材 1 的表層中的平均晶粒尺寸。這裡，表層中的平均晶粒尺寸的測定方法中，如第 1 圖所示，測定從 2.6mm 直徑的徑向截面的表面沿深度方向以 $10\mu\text{m}$ 間隔直至 $50\mu\text{m}$ 的深度為止的位置的長度 10mm 的線上的範圍的晶粒尺寸，將所得的各個實測值進行平均而得的值作為表層中的平均晶粒尺寸。

測定的結果是，比較材 1 的表層中的平均晶粒尺寸為 $100\mu\text{m}$ ，與此相對，實施材 1 的表層中的平均晶粒尺寸為 $20\mu\text{m}$ 。因此，在本發明中，將從表面向內部直至 20% 的深度為止的表層中的平均晶粒尺寸設為 $20\mu\text{m}$ 以下。

比較材 1 的晶體結構中，從表面部至中央部整體上大小相等的晶粒均勻地排列，與此相對，實施材 1 的晶體結構中，在試樣的截面方向的表面附近薄狀地形成的層中的晶粒尺寸與內部的晶粒尺寸相比極小。

[關於軟質低濃度銅合金材料的伸長特性與晶體結構的關係]

第2圖為將使用2.6mm直徑的無氧銅線的比較材1和使用在2.6mm直徑的低氧銅(氧濃度7質量ppm~8質量ppm、硫濃度5質量ppm)中添加了13質量ppm的Ti的軟質低濃度銅合金線的實施材1作為試樣,驗證在不同退火溫度實施1小時退火的材料的伸長率(%)的值的變化的圖。第2圖所示的圓形記號表示實施材1,矩形記號表示比較材1。

如第2圖所示,可知與比較材1相比,實施材1在退火溫度超過100°C且從130°C附近至900°C的寬範圍內顯示優異的伸長特性。

第3圖為顯示在退火溫度500°C時實施材1的銅線的徑向截面照片的圖。如第3圖所示,在銅線截面整體中形成了微細的晶體組織,認為該微細的晶體組織促進了伸長特性。與此相對,在退火溫度500°C時的比較材1的截面組織進行兩次再結晶,與第3圖的晶體組織相比,截面組織中的晶粒粗大化,因此認為伸長特性降低。

第4圖為顯示在退火溫度700°C時的實施材1的銅線的徑向截面照片的圖。可知銅線截面中的表層的晶粒尺寸與內部的晶粒尺寸相比極小。雖然內部的晶體組織進行兩次再結晶,但外層中的微細晶粒的層殘存。實施材1中,內部的晶體組織大地生長,但表層中殘存微細晶體的層,因此認為維持了伸長特性。

這樣,通過調節退火溫度和退火時間,可以調節線材截面中的微細晶體層所占的比例,可以根據微細晶體層所占的比例而調整線材的伸長特性。

第5圖為將比較材1的徑向截面組織在截面照片中顯示的圖。如第5圖所示,從表面至中央整體上大致相等大小的晶粒均勻地排列,在截面組織整體中進行2次再結晶,因此認為與實施材1相比比較材1在600°C以上的高溫區域中的伸長特性降低。

根據以上的結果,與比較材1相比,使用實施材1的製品中,柔軟性、電導率提高,並且可以提高伸長特性。

以往的導體中,為了使晶體組織再結晶成實施材1那樣的大小,需要高溫的退火處理。然而,如果退火溫度過高,則S會再固溶。此外,以往的導體中,如果進行再結晶,則有變得柔軟、伸長特性降低的問題。然而,實施材1具有下述特徵:由於在退火時可以不形成雙晶地再結晶,因此內

部的晶粒變大，變得柔軟，但另一方面，由於表層殘存微細晶體，因此抗拉強度和伸長特性不降低。通過在銅鍍線中使用這樣的原材料，可以實現柔軟、具有高導電性、伸長特性優異、具備後述優異之抗拉強度的銅鍍線。

[實施例 2]

[銅鍍線]

到製作 $\phi 2.6\text{mm}$ 尺寸的銅線時為止，與上述的軟質低濃度銅合金材料的實施例 1 是同樣的。對上述銅線實施拉線加工直至 $\phi 0.9\text{mm}$ ，利用通電退火爐暫退火後拉線直至 $\phi 0.05\text{mm}$ 。接著，利用管狀爐實施 $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}\times 0.8\sim 4.8$ 秒的移動退火，製成實施材 2 的材料。作為比較， $\phi 0.05\text{mm}$ 的 4N 銅(99.99%以上，OFC(無氧銅))也在同樣的加工熱處理條件下製作，製成比較材 2 的材料。測定這些材料的機械特性(抗拉強度、伸長率、硬度)、晶粒尺寸。

表層中的平均晶粒尺寸測定從 0.05mm 直徑的徑向截面的表面沿深度方向直至 $10\mu\text{m}$ 的深度為止的位置的長度 0.025mm 的範圍的晶粒尺寸。

(銅鍍線的第 7 圖為對於使用無氧銅線的比較材 2 的盤條、和由使低氧銅含有 13 質量 ppm 的 Ti 的軟質低濃度銅合金線製作而成的實施材 2 的盤條，從 $\phi 0.9\text{mm}$ (退火材)進行拉線加工直至 $\phi 0.05\text{mm}$ ，測定通過管狀爐進行移動退火(溫度 $300^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，時間 $0.8\sim 4.8$ 秒)後的截面硬度(Hv)和機械特性(抗拉強度、伸長率)而得到的結果。

截面硬度為通過研磨埋入樹脂中的 $\phi 0.05\text{mm}$ 線的橫截面，且以測定線中央部的維氏硬度來評價。測定數為 5 處，取其平均值。

抗拉強度和伸長率的測定通過將 $\phi 0.05\text{mm}$ 線在標距 100mm 、拉伸速度 $20\text{mm}/\text{min}$ 的條件下進行拉伸試驗來評價。材料斷裂時的最大拉伸應力為抗拉強度，將材料斷裂時的最大變形量(應變)設為伸長。

如第 6 圖所示，可知在以大致相同伸長率進行比較的情況下，實施材 2 的硬度與比較材 2 相比小 10Hv 左右。與 OFC 材料相比，可以不降低伸長特性，減小硬度，從而實施材 2 的銅鍍線與使用無氧銅的鍍接線相比，可以降低鍍接時的焊墊破壞。

如第 7 圖所示，可知在以大致相同伸長率進行比較的情況下，實施材 2 的硬度與比較材 2 相比小 10Hv 左右。與無氧銅相比，可以不降低伸長的特

性，減小硬度，從而例如實施例 2 的銅導體與使用無氧銅的銲接線相比，可以降低銲接時的焊墊破壞。

表 2 表示在第 6 圖所示的評價結果中實施材 2 與比較材 2 中硬度選擇大致同等條件的資料而進行比較的結果。表 2 的上格的實施例表示將實施材 2 的盤條從 $\phi 0.9\text{mm}$ (退火材)進行拉線加工直至 $\phi 0.05\text{mm}$ ，在管狀爐中進行 $400^{\circ}\text{C} \times 1.2$ 秒移動退火時的機械特性和硬度。同樣地，表 2 的比較例表示將比較材 2 的盤條從 $\phi 0.9\text{mm}$ (退火材)進行拉線加工直至 $\phi 0.05\text{mm}$ ，在管狀爐中進行 $600^{\circ}\text{C} \times 2.4$ 秒移動退火時的機械特性和硬度。

[表 2]

試樣	抗拉強度 (MPa)	伸長率 (%)	維氏硬度 (Hv)
實施材 2	279	20	61
比較材 2	211	13	61

如表 2 所示，即使為相同硬度的材料，實施材 2 的伸長與比較材 2 相比也高 7% 以上，因此可以大幅度促進線銲接時的連接可靠性、操作特性的提高。此外，實施材 2 與雖為相同硬度但使用無氧銅的比較材 2 的銲接線相比，抗拉強度高，因此可以大幅度促進連接部(球頸部)的強度可靠性。

這裡所謂線銲接部的連接可靠性是指線上銲接後樹脂模製後，對於由銅線與樹脂材的熱膨脹差而產生的應力的抗性。此外，所謂操作性，是指對於從捲線筒向銲接部供給線時的應力的抗性、以及捲曲行為的發生難易度。

接下來，根據第 7 圖，可知以大致相同抗拉強度進行比較的情況下，實施材 2 的硬度與比較材 2 相比小 10Hv 左右。可以不降低抗拉強度，減小硬度，因此可以降低實施例 2 的銲接線在銲接時的焊墊破壞。

表 3 顯示實施材 2 與比較材 2 中抗拉強度選擇大致同等條件的資料而進行比較的結果。表 3 的上格的實施例表示將實施材 2 的盤條從 $\phi 0.9\text{mm}$ (退火材)進行拉線加工直至 $\phi 0.05\text{mm}$ ，在管狀爐中進行 $500^{\circ}\text{C} \times 4.8$ 秒移動退火時的機械特性和硬度。同樣地，表 3 的比較例表示將比較材 2 的盤條從 $\phi 0.9\text{mm}$ (退火材)進行拉線加工直至 $\phi 0.05\text{mm}$ ，在管狀爐中進行 $600^{\circ}\text{C} \times 2.4$ 秒移動退火時的機械特性和硬度。

[表 3]

試樣	抗拉強度	伸長率	維氏硬度
----	------	-----	------

	(MPa)	(%)	(Hv)
實施材 2	213	18	53
比較材 2	211	13	61

如表 3 所示，即使為相同抗拉強度的材料，實施例 2 的伸長率與比較材 2 相比也高 5%，因此可以大幅度促進線銲接時的連接可靠性、操作特性的提高。此外，雖為相同抗拉強度的材料，但實施材 2 的硬度與比較例 2 相比也非常小，因此可以減小線銲接時的焊墊破壞。

這裡所謂線銲接部的連接可靠性是指線上銲接後樹脂模製後，對於由銅線與樹脂材的熱膨脹差而產生的應力的抗性(抗性)。此外，所謂操作性，是指對於從捲線筒向銲接部供給線時的應力的抗性、以及捲曲行為的發生難易度。

硬度、伸長率、抗拉強度的平衡根據製品所要求的規格的不同而稍微不同，作為一例，根據本發明，在重視抗拉強度的情況下，能夠供給抗拉強度 270MPa 以上、伸長率 7% 以上、硬度 65Hv 以下的線。

此外，在重視硬度小的情況下，能夠供給抗拉強度 210MPa 以上且小於 270MPa、伸長率 15% 以上、並且硬度 63Hv 以下的導體。

(關於 0.05mm 直徑的銅銲線的晶體結構)

第 8 圖為將比較材 2 的銅銲線的徑向截面組織在截面照片中顯示的圖，第 9 圖為將實施材 2 的銅銲線的徑向截面組織在截面照片中顯示的圖。如第 8 圖所示，可知比較材 2 的晶體結構中，從表面至中央整體上大小相等的晶粒均勻地排列。另一方面，實施材 2 的晶體結構中，整體上晶粒的大小稀疏，在試樣的截面方向的表面附近薄狀地形成的層中的晶粒尺寸與內部的晶粒尺寸相比為極小。

本發明人認為，比較材 2 中未形成之在表層中出現的微細晶粒層在實施例 2 中具有軟質特性，並且促進兼具抗拉強度和伸長特性。

通常可理解，如果進行以軟質化為目的的熱處理，則如比較材 2 那樣通過再結晶而形成了均勻地粗大化的晶粒。然而，在實施材 2 中，即使實行在內部形成粗大晶粒的退火處理，也會在表層中殘存微細晶粒層。因此，認為實施材 2 獲得了雖為軟質銅材但抗拉強度和伸長優異的軟質低濃度銅合金材料。

此外，基於第 8 圖和第 9 圖所示的晶體結構的截面照片，測定比較材 2

和實施材 2 的試料的表層中的平均晶粒尺寸。

第 10 圖顯示表層中的平均晶粒尺寸的測定方法的概要。如第 10 圖所示，在從 0.05mm 直徑的寬度方向截面的表面沿深度方向以 5 μ m 間隔直至 10 μ m 的深度為止的線徑的 20% 的深度的範圍內，測定晶粒尺寸。然後，由各測定值(實測值)求出平均值，將該平均值作為平均晶粒尺寸。

測定的結果是，比較材 2 的表層中的平均晶粒尺寸為 22 μ m，與此相對，實施材 2 的表層中的平均晶粒尺寸直至深度 5 μ m 為止的最表面層為 7 μ m 和直至其內部的 5~10 μ m 為止的表層為 15 μ m，與比較材 2 的表層不同。將表層的平均晶粒尺寸細作為理由之一，認為獲得了高抗拉強度和伸長。另外，如果晶粒尺寸大，則龜裂沿晶體晶界進展。然而，如果表層中的晶粒尺寸小，因龜裂的進展方向改變，故進展被抑制。因此，認為實施材 2 的疲勞特性與比較材 2 相比優異。因此，為了實現本實施例的效果，作為表層的平均晶粒尺寸，較佳為 15 μ m 以下。

所謂疲勞特性，是指經受反復應力時，直至材料斷裂為止的應力施加循環數或時間。

[實施例 3]

(關於 0.26mm 直徑的銅鍍線在退火溫度 600 $^{\circ}$ C 時的晶體結構)

第 11 圖顯示為與實施材 1 同樣的成分組成的實施材 3 的試樣的徑向截面組織的截面照片，實施材 3 的試樣為使用對 0.26mm 直徑的線材在退火溫度 600 $^{\circ}$ C 實施 1 小時退火的材料，第 12 圖為顯示比較材 3 的徑向截面組織的截面照片的圖。

如第 11 圖和第 12 圖所示，可知比較材 3 的晶體結構中，從表面部至中央部整體上大小相等的晶粒均勻地排列。與此相對，實施材 3 的晶體結構中，整體上晶粒的大小稀疏，應當特別說明的是，在試樣的截面方向的表面附近薄狀地形成的層中的晶粒尺寸與內部的晶粒尺寸相比極小。

這在通常情況下可理解為，如果在退火溫度 600 $^{\circ}$ C 進行 1 小時退火處理，則如比較材 3 那樣通過再結晶而形成了均勻地粗大化的晶粒，但在本發明的情況下，認為即使在退火溫度 600 $^{\circ}$ C 進行 1 小時退火處理，也會在其表層上殘存微細晶粒層，因此可獲得雖為軟質銅材但可實現後述的銅鍍線的良好抗拉強度、伸長特性的軟質低濃度銅合金材料。

而且，基於第 11 圖和第 12 圖所示的晶體結構的截面照片，測定實施材 3 和比較材 3 的試樣的表層中的平均晶粒尺寸。這裡，關於表層中的平均晶粒尺寸的測定方法，如第 1 圖所示，測定從 0.26mm 直徑的寬度方向截面的表面沿深度方向以 10 μ m 間隔直至 50 μ m 的深度為止的位置的長度 1mm 的線上的範圍的晶粒尺寸，將所得的各個實測值進行平均而得的值作為表層中的平均晶粒尺寸。

測定的結果是，比較材 3 的表層中的平均晶粒尺寸為 50 μ m，與此相對，實施材 3 的表層中的平均晶粒尺寸為 10 μ m，在這點上大不相同。認為由於表層的平均晶粒尺寸細，因此實現了後述的銅鋅線的良好抗拉強度、伸長特性。

[實施例 4]

(關於 0.26mm 直徑的銅鋅線在退火溫度 400 $^{\circ}$ C 時的晶體結構)

第 13 圖為將實施材 4 的試樣的寬度方向的截面組織在截面照片中顯示的圖，第 14 圖為在截面照片中將比較材 4 的寬度方向的截面組織顯示的圖。

實施材 4 為具備氧濃度 7 質量 ppm~8 質量 ppm、硫濃度 5 質量 ppm、鈦濃度 13 質量 ppm 的 0.26mm 直徑的低濃度銅合金線，在退火溫度 400 $^{\circ}$ C 經過 1 小時退火處理來製作。比較材 4 為由無氧銅(OFC)構成的 0.26mm 直徑的線材，在退火溫度 400 $^{\circ}$ C 經過 1 小時退火處理來製作。

如第 13 圖和第 14 圖所示，可知比較材 4 的晶體結構中，從表面部至中央部整體上大小相等的晶粒均勻地排列。與此相對，實施材 3 的晶體結構，表層與內部的晶粒的大小具有差異，與表層中的晶粒尺寸相比，內部的晶粒尺寸極大。

將銅退火而使晶體組織再結晶時，實施材 4 易於進行再結晶化，內部的晶粒大幅度生長。

接下來，表 4 顯示實施材 4 和比較材 4 的電導率。

[表 4]

	軟質材電導率 (%IACS)
實施材 4	102.4
比較材 4	101.8

如表 4 所示，實施材 4 的電導率比比較材 4 的電導率高，為大致同等

的，作為銲接線可以滿足。

以上本實施方式的銅銲線是包含 Ti 等且其餘部分包含不可避免的雜質的軟質低濃度銅合金材料，其中，晶體組織從表面直至線徑的 20% 的深度為止的表層的平均晶粒尺寸為 15 μm 以下，其內部的平均晶粒尺寸比上述表層的平均晶粒尺寸大，從而藉由銅線表層的晶粒的微細化而可以兼有高抗拉強度和伸長，因此可以提高製品的連接可靠性。

另外，與添加的 Ti 同樣地，在選自由 Mg、Zr、Nb、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 所組成的群組中的添加元素中也捕集作為雜質的硫(S)，因此作為基體的銅母相高純度化，從而提高原材料的軟質特性。因此，確認了可獲得可以抑制銲接時對矽晶片上的脆弱的鋁焊墊帶來破壞的效果。

另外，本實施方式的銅銲線不需要銅的高純度化(99.999 質量%以上)處理，可以藉由低價的連續鑄造軋製法實現高電導率，因此可以低成本化。

此外，本實施方式的銅銲線還可以適合用作車載用功率模組用途之 ϕ 0.3mm 左右的 Al 銲接線的替代品，可以避免下述問題：由於與由原材料的高熱傳導性所引起之線徑的減少所致的模組的小型化、由熱傳導性提高所引起的放熱性提高，從而因為電流密度增大而使連接可靠性降低。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為用於對試樣的表層中平均晶粒尺寸的測定方法進行說明的圖；

第 2 圖為顯示實施材 1 和比較材 1 的不同退火溫度與伸長率的關係的圖；

第 3 圖為顯示實施材 1 在退火溫度 500 $^{\circ}\text{C}$ 時的徑向截面照片的圖；

第 4 圖為顯示實施材 1 在退火溫度 700 $^{\circ}\text{C}$ 時的徑向截面照片的圖；

第 5 圖為顯示比較材 1 在退火溫度 500 $^{\circ}\text{C}$ 時的徑向截面照片的圖；

第 6 圖為顯示實施材 2 和比較材 2 的伸長率與硬度的關係的圖；

第 7 圖為顯示實施材 2 和比較材 2 的抗拉強度與硬度的關係的圖；

第 8 圖為顯示直徑 0.05mm 的比較材 2 的銲接線的寬度方向的截面照片的圖；

第 9 圖為顯示直徑 0.05mm 的實施材 2 的銲接線的寬度方向的截面照片的圖；

第 10 圖為表層中平均晶粒尺寸的測定方法的示意圖。

第 11 圖為顯示直徑 0.26mm 的實施材 3 的寬度方向的截面照片的圖；

第 12 圖為顯示直徑 0.26mm 的比較材 3 的寬度方向的截面照片的圖；

第 13 圖為顯示直徑 0.26mm 的實施材 4 的寬度方向的截面照片的圖；

以及

第 14 圖為顯示直徑 0.26mm 的比較材 4 的寬度方向的截面照片的圖。

【主要元件符號說明】

無

105年11月17日 修正

七、申請專利範圍：

1. 一種銅鐸線，其中該銅鐸線的特徵在於：

由軟質低濃度銅合金材料構成，所述軟質低濃度銅合金材料包含選自由 Ti、Mg、Zr、Nb、Ca、V、Ni、Mn 和 Cr 所組成的群組中的添加元素且其餘部分為銅，所述銅鐸線的晶體組織從至少其表面向內部直至線徑的 20% 的深度為止的平均晶粒尺寸為 20 μm 以下，且表層的平均晶粒尺寸為 5~15 μm ，其內部的平均晶粒尺寸為 50~100 μm 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的銅鐸線，其中，含有超過 2 質量 ppm 的量的氧，含有 2 質量 ppm 以上 12 質量 ppm 以下的硫。

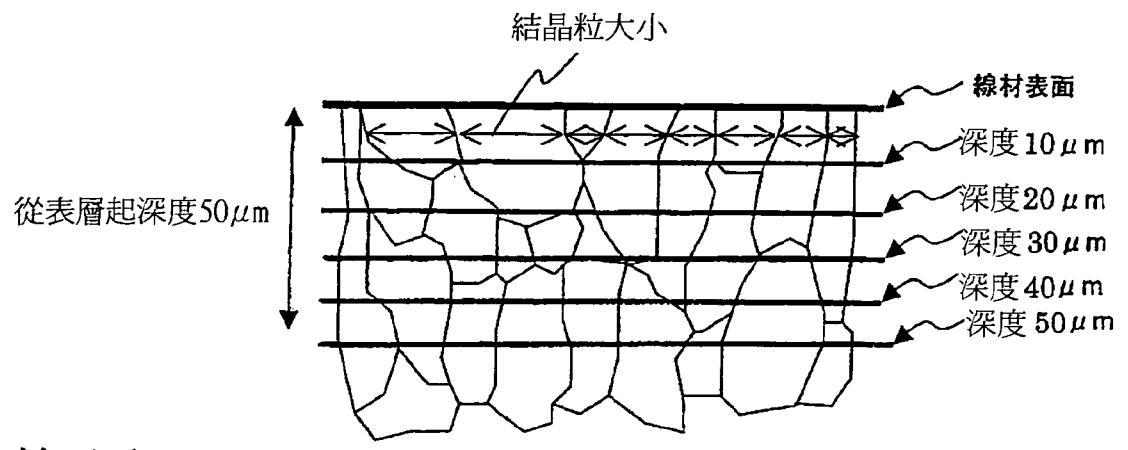
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的銅鐸線，其中，抗拉強度為 210MPa 以上，伸長率為 15% 以上，以及維氏硬度為 65Hv 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的銅鐸線，其中，電導率為 98%IACS 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的銅鐸線，其中，所述添加元素為 4 質量 ppm 以上 55 質量 ppm 以下的 Ti 且含有超過 2 質量 ppm 且為 30 質量 ppm 以下的氧。

八、圖式：

第1圖



第2圖

