



(10) 申请公布号 CN 116670315 A

(43) 申请公布日 2023.08.29

(21) 申请号 202280008450.8

(22) 申请日 2022.11.09

(30) 优先权数据

2021-184764 2021.11.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/041680 2022.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/085305 JA 2023.05.19

(71) 申请人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 松尾亮佑

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 牛蔚然

(51) Int.Cl.

G22F 1/00 (2006.01)

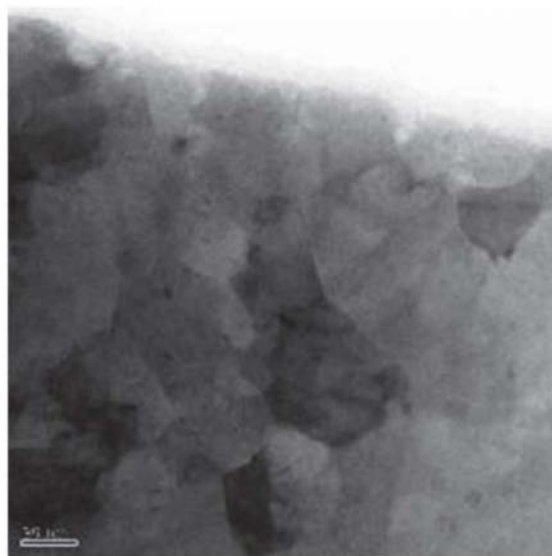
权利要求书1页 说明书23页 附图3页

(54) 发明名称

Cu-Ag系合金线

(57) 摘要

提供具备高拉伸强度和高导电率并且耐弯曲疲劳特性也优异的Cu-Ag系合金线。其为具有含有1.0~6.0质量%的Ag、余量由Cu及不可避免的杂质组成的化学组成的Cu-Ag系合金线，Cu-Ag系合金线在母相中具有沿Cu-Ag系合金线的大致长度方向上相连的分布成线状而成的多个Ag相，在相对于Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面中测定时的母相的平均晶体粒径在10~60nm的范围内。



1. 一种Cu-Ag系合金线,其为具有含有1.0~6.0质量%的Ag、余量由Cu及不可避免的杂质组成的化学组成的Cu-Ag系合金线,

所述Cu-Ag系合金线在母相中具有沿所述Cu-Ag系合金线的大致长度方向上相连的分布成线状而成的多个Ag相,

在相对于所述Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面中测定时的所述母相的平均晶体粒径在10~60nm的范围内。

2. 如权利要求1所述的Cu-Ag系合金线,其中,所述Cu-Ag系合金线在所述横截面中测定的所述Ag相的平均直径(nm)与所述母相的平均晶体粒径(nm)之积的数值比所述Cu-Ag系合金线中的Ag含量(质量%)的60倍的数值小。

3. 如权利要求1或2所述的Cu-Ag系合金线,其中,所述Cu-Ag系合金线的所述化学组成进一步分别在0.05~0.30质量%的范围内含有选自由Sn、Mg、Zn、In、Ni、Co、Zr及Cr组成的组中的至少1种成分。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的Cu-Ag系合金线,其中,所述Cu-Ag系合金线是具有0.01mm~0.08mm的线直径的圆线。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的Cu-Ag系合金线,其中,所述Cu-Ag系合金线是具有0.02~0.32mm的宽度和0.002~0.040mm的厚度的、横截面为大致矩形状的带状线。

## Cu-Ag系合金线

### 技术领域

[0001] 本发明涉及Cu-Ag系合金线。

### 背景技术

[0002] 目前,用于电气·电子设备用连接电缆等的电线的线直径的细线化不断推进。作为电线,有使用Cu-Sn系、Cu-Cr系、Cu-Ag系等Cu合金线来代替强度不足的纯Cu线的倾向。

[0003] 但是,由于电子·电气设备产品的小型化、电线设置区域的省空间化、信号布线线路的增加等,电线的线直径与以往相比有进一步细径化的倾向。

[0004] 在铜合金线中,作为拉伸强度比较高、导电率也比较高的铜合金线,可举出Cu-Ag系合金线。

[0005] 例如,专利文献1中公开了通过将Cu和Ag的共晶相拉伸为丝(filament)状来制造具有高强度、高导电率的铜合金的方法。但是,在专利文献1中,特别是由于有助于拉丝后强度的析出分布的控制不恰当,因此存在强度特性不充分的问题。

[0006] 另外,专利文献2中公开了通过工艺过程中的热处理使再结晶织构发展,另外通过其后的高加工而高强度化的Cu-Ag合金细线。但是,在专利文献2中,存在下述问题:由于在热处理前未采用恰当的拉丝工艺条件,因此热处理中的材料脆化加剧,变得难以细线化,由于其生产率差,因此存在不能成为具有成本竞争力的产品。

[0007] 另外,专利文献3中公开了一种Cu-Ag系合金线,其通过Ag晶体析出物中的一部分非常微细的粒状的Ag均匀地分散存在,从而能够具有高拉伸强度和高导电率。但是,在专利文献3中,虽然对规定的Ag晶体析出物的分布进行了规定,但是存在下述问题:即使追从所提出的制法而得到了所希望的组织,也未必能够均衡性良好地得到高拉伸强度和高导电率。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第3325639号公报

[0011] 专利文献2:日本专利第5051647号公报

[0012] 专利文献3:日本专利第5713230号公报

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 因此,专利文献1至3中,均存在下述问题:金属组织的控制不充分,与以往的Cu-Ag系合金线相比,对于确保为了更细径化所需要的拉丝性方面、制造均衡性良好地具备高强度和高导电率这两者的极细线(Cu-Ag系合金线)方面,尚未充分研究。此外,还存在下述问题:关于更细线化的Cu-Ag系合金线,对于提高在反复弯曲的使用状况下不易因疲劳而断裂的特性(耐弯曲疲劳特性)方面,没有进行任何研究

[0015] 因此,本发明的目的在于提供具备高拉伸强度和高导电率,并且耐弯曲疲劳特性

优异的Cu-Ag系合金线。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 为了达成上述目的,本发明的主要构成如下。

[0018] (1) 一种Cu-Ag系合金线,其为具有含有1.0~6.0质量%的Ag、余量由Cu及不可避免的杂质组成的化学组成的Cu-Ag系合金线,前述Cu-Ag系合金线在母相中具有沿前述Cu-Ag系合金线的大致长度方向上相连的分布成线状而成的多个Ag相,在相对于前述Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面中测定时的前述母相的平均晶体粒径在10~60nm的范围内。

[0019] (2) 如(1)所述的Cu-Ag系合金线,其中,前述Cu-Ag系合金线在所述横截面中测定的前述Ag相的平均直径(nm)与前述母相的平均晶体粒径(nm)之积的数值比前述Cu-Ag系合金线中的Ag含量(质量%)的60倍的数值小。

[0020] (3) 如(1)或(2)所述的Cu-Ag系合金线,其中,前述Cu-Ag系合金线的前述化学组成进一步分别在0.05~0.30质量%的范围内含有选自Sn、Mg、Zn、In、Ni、Co、Zr及Cr组成的组中的至少1种成分。

[0021] (4) 如(1)~(3)中任一项所述的Cu-Ag系合金线,其中,前述Cu-Ag系合金线是具有0.01mm~0.08mm的线直径的圆线。

[0022] (5) 如(1)~(3)中任一项所述的Cu-Ag系合金线,其中,前述Cu-Ag系合金线是具有0.02~0.32mm的宽度和0.002~0.040mm的厚度的、横截面为大致矩形状的带状线。

[0023] 发明的效果

[0024] 通过本发明,能够提供具备高拉伸强度和高导电率,并且耐弯曲疲劳特性优异的Cu-Ag系合金线。由此,能够实现至今未能实现的电气·电子设备的小型化、电线设置区域的省空间化、信号布线线路的增加,对于电气·电子产品的小型化能够有助于高附加价值化。

## 附图说明

[0025] [图1]图1是由作为本发明的一个实施方式的Cu-Ag系合金线制作大致圆锥形状的试样,在所制作的试样的、从相当于前端的第1位置(0nm位置)至相当于140nm的长度的第2位置(140nm位置)为止的前端部中,使用3DAP装置得到的Ag相的数据,是从侧面测定试样前端部时的、Ag原子浓度为2.0原子%的Ag相的等浓度面的图。

[0026] [图2]图2是与图1同样得到的数据,是在试样前端部中,从上表面测定从相当于距第1位置80nm的长度的第3位置(80nm位置)至第2位置(140nm位置)为止的前端部的下侧部分时的、Ag原子浓度为3.5原子%的Ag相的等浓度面的图。

[0027] [图3]图3是根据图1示出的Ag相的等浓度面的结果,将各个Ag相的延伸方向及个数图形化而算出时的图。

[0028] [图4]图4是根据图2示出的Ag相的等浓度面的结果,将相邻的Ag相彼此的间隔(及平均直径)图形化而算出时的图。

[0029] [图5]图5是使用扫描型透射电子显微镜(STEM)观察与Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面中的金属组织时的明视场图像(BF)的照片。

## 具体实施方式

[0030] 以下,对本发明的实施方式进行说明。需要说明的是,以下的说明是该发明中的实施方式的例子,不限定该权利要求的范围。

[0031] 对于本发明的一个实施方式涉及的Cu-Ag系合金线进行说明。

[0032] 本发明的一个实施方式涉及的Cu-Ag系合金线具有含有1.0~6.0质量%的Ag、余量由Cu及不可避免的杂质组成的化学组成的Cu-Ag系合金线,Cu-Ag系合金线在母相中具有沿Cu-Ag系合金线的大致长度方向上相连的分布成线状而成的多个Ag相,在相对于Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面中测定时的母相的平均晶体粒径在10~60nm的范围内。

[0033] (化学组成)

[0034] 本发明的Cu-Ag系合金线中,含有1.0~6.0质量%的Ag。因此,Ag是必需的添加成分。Ag以固溶于作为母相(第一相)的Cu中的状态、或者在铸造Cu-Ag系合金线时以作为成为第二相的Ag层而晶体析出的状态存在,发挥固溶强化或分散强化的作用。

[0035] 若Ag的含量小于1.0质量%,则不能充分引起Ag相的析出,得不到所希望的金属组织,因此拉伸强度不足,另外,也得不到充分的耐弯曲疲劳特性。另一方面,若Ag的含量大于6.0质量%,则拉伸强度、耐弯曲疲劳特性中的效果与6.0质量%以下无差别,成本相应于增加Ag添加量的这部分变高。因此,为了不损害导电率,并且即使是更细径化的极细线的Cu-Ag系合金线,也能够得到拉伸强度及耐弯曲疲劳特性优异的特性和良好的性价比,本发明中,使Ag的含量为1.0~6.0质量%。并且,在广泛的用途中,在更重视导电率的均衡特性的情况下,Ag含量更优选为1.0~4.5质量%。

[0036] 并且,作为本发明的一个实施方式的Cu-Ag系合金线优选分别在0.05~0.30质量%的范围内含有选自自由Sn、Mg、Zn、In、Ni、Co、Zr及Cr组成的组中的至少1种成分作为任意添加成分。这些任意添加成分均在作为母相的Cu中主要以固溶的状态存在,与Ag的情况相同,是发挥固溶强化或分散强化的效果的元素。另外,通过与Ag相共同含有,例如作为像Cu-Ag-Zr系这样的三元系以上的第二相存在,从而有助于进一步的固溶强化或分散强化。

[0037] 以下。对各自的各成分的含量进行说明。

[0038] <Sn:0.05~0.30质量%>

[0039] 若Sn(锡)的含量为0.05质量%以上,则有助于提高铜合金线的强度,若Sn的含量为0.30质量%以下,则不会大幅损害导电性。因此,Sn的含量为0.05质量%以上、优选为0.07质量%以上、进一步优选为0.08质量%以上、特别优选为0.10质量%以上。另一方面,Sn的含量为0.30质量%以下、更优选为0.18质量%以下、进一步优选为0.15质量%以下、特别优选为0.12质量%以下。

[0040] <Mg:0.05~0.30质量%>

[0041] 若Mg(镁)的含量为0.05质量%以上,则有助于提高铜合金线的强度,具有缓和铜合金线的脆性的效果。若Mg的含量为0.30质量%以下,则不会大幅损害铜合金线的导电性、铸造时的制造性。因此,Mg的含量为0.05质量%以上、优选为0.07质量%以上、进一步优选为0.08质量%以上、特别优选为0.10质量%以上。另一方面,Mg的含量为0.30质量%以下、优选为0.18质量%以下、进一步优选为0.15质量%以下、特别优选为0.12质量%以下。

[0042] <Zn:0.05~0.30质量%>

[0043] 若Zn(锌)的含量为0.05质量%以上,则有助于提高铜合金线的强度,具有缓和铜

合金线的脆性的效果。若Zn的含量为0.30质量%以下,则不会大幅损害铜合金线的导电性。因此,Zn的含量为0.05质量%以上、优选为0.07质量%以上、进一步优选为0.08质量%以上、特别优选为0.10质量%以上。另一方面,Zn的含量为0.30质量%以下、更优选为0.25质量%以下、进一步优选为0.20质量%以下、特别优选为0.15质量%以下。

[0044] <In:0.05~0.30质量%>

[0045] 若In(铟)的含量为0.05质量%以上,则有助于提高铜合金线的强度,若In的含量为0.30质量%以下,则不会大幅损害导电性。因此,In的含量为优选为0.05质量%以上、优选为0.07质量%以上、进一步优选为0.08质量%以上、特别优选为0.10质量%以上。另一方面,In的含量为0.30质量%以下、优选为0.18质量%以下、进一步优选为0.15质量%以下、特别优选为0.12质量%以下。

[0046] <Ni:0.05~0.30质量%>

[0047] 若Ni(镍)的含量为0.05质量%以上,则具有有助于提高铜合金线的强度的效果。若Ni的含量为0.30质量%以下,则不会大幅损害铜合金线的导电性。因此,Ni的含量为0.05质量%以上、优选为0.07质量%以上、进一步优选为0.08质量%以上、特别优选为0.10质量%以上。另一方面,Ni的含量为0.30质量%以下、优选为0.25质量%以下、进一步优选为0.20质量%以下、特别优选为0.15质量%以下。

[0048] <Co:0.05~0.30质量%>

[0049] 若Co(钴)的含量为0.05质量%以上,则有助于提高铜合金线的强度,若Co的含量为0.30质量%以下,则不会大幅损害导电性。因此,Co的含量为0.05质量%以上、优选为0.07质量%以上、进一步优选为0.08质量%以上、特别优选为0.10质量%以上。另一方面,Co的含量为0.30质量%以下、优选为0.18质量%以下、进一步优选为0.15质量%以下、特别优选为0.12质量%以下。

[0050] <Zr:0.05~0.30质量%>

[0051] 若Zr(锆)的含量为0.05质量%以上,则有助于提高铜合金线的强度,具有缓和铜合金线的脆性的效果。若Zr的含量为0.30质量%以下,则不会大幅损害铜合金线的导电性、铸造时的制造性。因此,Zr的含量为0.05质量%以上、优选为0.07质量%以上、进一步优选为0.08质量%以上、特别优选为0.10质量%以上。另一方面,Zr的含量为0.30质量%以下、优选为0.20质量%以下、进一步优选为0.15质量%以下、特别优选为0.12质量%以下。

[0052] <Cr:0.05~0.30质量%>

[0053] 若Cr(铬)的含量为0.05质量%以上,则有助于提高铜合金线材的强度,若Cr的含量为0.30质量%以下,则不会大幅损害导电性。因此,Cr的含量为0.05质量%以上、优选为0.07质量%以上、进一步优选为0.08质量%以上、特别优选为0.10质量%以上。另一方面,Cr的含量为0.30质量%以下、优选为0.18质量%以下、进一步优选为0.15质量%以下、特别优选为0.12质量%以下。

[0054] <任意添加成分:合计0.05~1.0质量%>

[0055] 另一方面,优选以合计为0.05~1.0质量%的范围含有上述任意添加成分。含量小于0.05质量%时,导电性的降低少,但不利于高拉伸强度。另外,若含量大于1.0质量%,则拉伸强度变得非常大,但导电性大幅降低,不能维持高导电性的特性。因此,优选以合计0.05~1.0质量%质量%的范围含有上述任意添加成分。进一步优选地,以0.1~0.5质量%

质量%的范围含有是进一步优选的。

[0056] <余量:Cu及不可避免的杂质>

[0057] 上述各成分以外的余量为Cu及不可避免的杂质。Cu是本发明的Cu-Ag系合金线的母相,以作为必需的添加成分的Ag等固溶的状态或作为析出物析出的状态存在。所谓不可避免的杂质,是指在本发明的Cu-Ag系合金线的制造工序上不可避免地含有的含量水平的杂质。不可避免的杂质有时根据含量而成为使导电性降低的主要原因。因此,若考虑到导电性的降低,则优选抑制不可避免的杂质的含量。作为不可避免的杂质,例如可举出Pb、S、P等。

[0058] 以下对本发明的Cu-Ag系合金线的金属组织进行说明。

[0059] 本发明的一个实施方式涉及的Cu-Ag系合金线在母相中具有沿Cu-Ag系合金线的大致长度方向上相连的分布成线状而成的多个Ag相,在相对于Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面中测定时的母相的平均晶体粒径在10~60nm的范围内。

[0060] Ag相通过三维原子探针法(3DAP法)测定。图1~4是针对作为本发明的一个实施方式的Cu-Ag系合金线通过3DAP法示出母相中的Ag相的存在状态的图。对于这些金属组织而言,能够通过3DAP法观测Cu-Ag系合金线的存在于母相的Ag的存在状态。

[0061] 3DAP法是能够对金属、半导体中的纳米析出物、簇(cluster)在三维上进行组成分析的分析手法。原理如下。

[0062] 制作将前端部形成为大致圆锥状的、直径为100nm左右的针状试样,搬入三维原子探针电场离子显微镜(3DAP装置)后,脉冲施加高电压,从试样的前端每次1个原子地进行电场蒸发。另外,对针的前端照射特定波长的脉冲激光,通过对电场蒸发进行辅助使试样破坏概率的降低、质量分辨率的改善、半导体、绝缘物的测定成为可能。利用二维位置检测器检测因脉冲电压、和激光照射而电场蒸发的离子的飞行时间和位置测定,从而测定各离子的二维坐标位置。通过测量从在针尖蒸发的时刻至到达检测器的时间,从而能够进行作为飞行时间型质量分析的分析,因此能够确定所到达的离子种类。反复进行激光照射,能够得到离子的二维坐标位置的信息和试样的深度方向的信息,因此通过进行考虑了针的前端形状的数据分析,从而能够得到三维的组成信息。

[0063] 此处,示出利用3DAP法测定的代表性的结果。

[0064] 图1示出由作为本发明的一个实施方式的Cu-Ag系合金线(Ag浓度:2.0质量%)制作大致圆锥形状的试样,在所制作的试样的、从相当于前端的第1位置(0nm位置)至相当于140nm的长度的第2位置(140nm位置)为止的前端部中使用3DAP装置得到的Ag相的数据,示出从侧面测定试样前端部时的、Ag原子浓度为2.0原子%的Ag相的等浓度面。

[0065] 图2示出与图1同样得到的数据,是在试样前端部中,从上表面侧测定相当于距第1位置80nm的长度的第3位置(80nm位置)至第2位置(140nm位置)为止的前端部的下侧部分时的、Ag原子浓度为3.5原子%的Ag相的等浓度面。

[0066] 图3示出根据图2示出的Ag相的等浓度面的结果,将各个Ag相的延伸方向及个数图形化而算出时的图。

[0067] 图4示出根据图2示出的Ag相的等浓度面的结果,将相邻的Ag相彼此的间隔(及平均直径)图形化而算出时的图。

[0068] 3DAP法是在与Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面上,相对于Ag浓度设置相

同浓度的Ag阈值,将能够确认到大于该阈值的浓度分布的部位暂定为Ag相。对其在长度方向的平面中,如图1所示,能够测定从长度方向观察具有大于预先确定的阈值的原子浓度的Ag相的示意图。另外,如图2所示,能够测定从横截面方向观察具有大于预先确定的阈值的原子浓度的Ag相的示意图。

[0069] 另外,对于此时的Ag相的确定而言,如图2所示,将在合金线横截面中将Ag等浓度面3.5at%作为阈值的情况下所确认到的Ag进行分配并对相数进行计数。

[0070] 对应于之前的暂定的Ag相,沿着长度方向进行轮廓分析,选定在60nm长度中连续具有Ag原子浓度为0.5~50.0%的相作为Ag相。图3、图4是其分析结果,图3是将在长度上分配Ag相的结果从线的长度方向示出的结果,图4是将分配Ag相的结果从线的横截面示出的结果。

[0071] 另外,对于Ag相的平均直径而言,相对于所选定的Ag相从与长度方向正交的横截面将Ag相假定为正圆,由面积计算平均直径。

[0072] 上述一系列的分析能够使用CAMECA公司提供的3DAP装置的软件IVAS来实施。

[0073] 图1示出由作为本发明的一个实施方式的Cu-Ag系合金线(Ag浓度:2.0质量%)制作大致圆锥形状的试样,在所制作的试样的、从相当于前端的第1位置(0nm位置)至相当于140nm的长度的第2位置(140nm位置)为止的前端部中,使用3DAP装置得到的Ag相的数据,示出从侧面测定试样前端部时的、Ag原子浓度为2.0原子%的Ag相的等浓度面。图2示出与图1同样得到的数据,是在试样前端部中,从上表面测定从相当于距第1位置80nm的长度的第3位置(80nm位置)至第2位置(140nm位置)为止的前端部的下侧部分时的、Ag原子浓度为3.5原子%的Ag相的等浓度面。图3示出根据图2示出的Ag相的等浓度面的结果将各个Ag相的延伸方向及个数图形化而算出时的图。图4示出根据图2示出的Ag相的等浓度面的结果,将Ag相的平均直径图形化而算出时的图。

[0074] 本发明的Cu-Ag系合金线在母相中具有沿Cu-Ag系合金线的大致长度方向上相连的分布成线状而成的多个Ag相。由图1及图3可知,Ag相虽然并非完全在长度方向上对齐排列,但大致平行地沿着线的长度方向延伸。另外,Ag相是Ag原子浓度为0.5~50.0%、在长度方向上相连的相。此处所说的“在长度方向上相连的相”不是指在长度方向上形成Ag原子浓度为一定值的一样的相,而是指形成Ag原子浓度在0.5~50.0%之间波动的相。此处,原子浓度表示Ag的存在比例,若小于0.5%,则无法区别Ag为析出或固溶中的哪种状态,不能断定第2相。另外,在大于50.0%的情况下,Ag相变得充分粗大,相间隔容易变稀疏,因此得不到高拉伸强度。因此,Ag相的Ag原子浓度需要在0.5~50.0原子%的范围内。

[0075] 另外,若Ag相在长度方向上不相连,则Ag相的间隔变稀疏,不能提高拉伸强度及耐弯曲疲劳特性。因此,Ag相沿Cu-Ag系合金线的大致长度方向上相连而形成分布成线状而成的多个Ag相。

[0076] 另外,Ag相在相对于长度方向正交的横截面中测定时的平均直径优选在0.5~20nm的范围内。若Ag相的平均直径小于0.5nm,则成为与原子直径大致相同的尺寸,以现有的分析设备的分辨率难以确定Ag的固溶或析出状态,另一方面,通过特定为0.5nm以上的范围,能够充分明确与特性的关系,因此设为下限。比20nm大的直径由于存在比例低、相间隔也宽,因此几乎不利于密度化。由此,拉伸强度及耐弯曲疲劳特性的提高也是能够忽略的水平,因此对于20nm以上的存在而言无需作为对象。

[0077] 因此,本发明的Cu-Ag系合金线将下述相作为Ag相:通过3DAP装置测定并通过IVAS进行分析,Ag原子浓度在0.5~50.0原子%的范围内、平均直径在0.5~20nm的范围内的相。

[0078] 另外,对于这些金属组织而言,通过扫描型透射电子显微镜(STEM)观测Cu-Ag系合金线的晶体粒径。

[0079] STEM是对薄片化的试样照射电子束,捕捉透射过试样的电子信息,并以能够直接观察之水平的高倍率·高分辨率观察原子·分子图像的装置。因此,STEM通过对试样照射集中为极小的电子束,从而能够将试样内部的原子图像分布·方式·组成像·晶体结构等图像化。另外,STEM能够以原子图像、亚nm级捕捉物质的结构。

[0080] STEM中所观察的试样的制作通过聚焦离子束(FIB:Focused Ion Beam)法进行。使用SIINT-3050TB,以Ga离子束的加速电压为30kV进行加工。为除去FIB带来的损伤,在FIB薄膜加工后进行5分钟2kV的Ar离子铣削。STEM观察使用具有像差校正功能的日本电子ARM。以电子线的加速电压为200kV进行观察。STEM观察中,拍摄明视场(BF:Bright Field)和高角环形暗视场(HAADF:High-angle Annular Dark Field)。元素分析使用附属于STEM的能量色散型X射线分析(EDX:Energy Dispersive X-ray spectroscopy)。

[0081] 对于母相的平均晶体粒径而言,根据所得到的线横截面的明视场图像(BF)而使用切断法(JIS H 0501)。在图像上,无论其方向,对被已知长度的线段完全切断的晶粒数进行计数,设为其切断长度的平均值(nm)。

[0082] 图5是示出通过STEM观察到的与Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面中的金属组织的明视场图像(BF)的照片。此处,图5中示出的标尺为20nm。如图5所示,可知本发明的Cu-Ag系合金线在相对于长度方向正交的横截面中测定时的母相的平均晶体粒径在10~60nm的范围内。

[0083] 因此,以往的Cu-Ag系铜合金线的母相的平均晶体粒径为亚纳米级(0.1 $\mu$ m以上),普遍至少大于60nm。但是,本发明的Cu-Ag系铜合金线的平均晶体粒径在10~60nm的范围内。母相主要包含Cu和固溶的Ag,在从横截面观察到的平均晶体粒径小于10nm的情况下虽不明特性的影响,但在本发明范围内未确认到。当平均晶体粒径在范围内时,其晶界发挥对位错的移动进行抑制、蓄积的作用,能够有助于强度提高(Hall-Petch法则)。若大于60nm,则最终拉伸强度降低。

[0084] 平均晶体粒径在以往是相当粗大的,但对于本发明的Cu-Ag系铜合金线而言,通过控制在10~60nm的范围内,从而实现了以往未能显示出的高拉伸强度与耐弯曲疲劳特性。详细而言,在晶体粒径大的情况下,1个晶体粒径所承担的变形量大,因此在晶粒内发生剪切变形,剪切带强烈发展。形成析出量多、向脆弱的晶界的应力集中变得显著、易于发生晶界处的开裂的状况,晶体粒径大的情况下,发生晶界开裂,耐弯曲疲劳特性劣化。在即使母相的强度高但晶体粒径小的情况下,1个晶粒上的变形小,能够抑制剪切带的发展,另外,向晶界的应力也被分散,因此能够良好地维持耐弯曲疲劳特性。因此,为了得到良好的耐弯曲疲劳特性,需要使平均晶体粒径为10~60nm。

[0085] 像这样,通过使母相的平均晶体粒径在一定范围内,从而能够得到耐弯曲疲劳特性优异的Cu-Ag系合金线。并且,另一方面,为了得到高拉伸强度,需要于高温使Ag充分固溶于Cu母相中,或者形成使Ag在Cu母相中微细地析出的Ag相。即,通过控制Ag相的平均直径(nm)和母相的平均晶体粒径(nm)这两者,从而能够兼顾拉伸强度和耐弯曲疲劳特性。具体

而言,本发明的Cu-Ag系合金线优选在横截面中测定的Ag相的平均直径(nm)与母相的平均晶体粒径(nm)之积的数值(以下有时简称为“积的数值”)比Cu-Ag系合金线中的Ag含量(质量%)的60倍的数值小。在积的数值比Cu-Ag系合金线中的Ag含量(质量%)的60倍的数值小的情况下,Ag相的平均直径及母相的平均晶体粒径分别微细,因此具有充分的强度特性和耐弯曲疲劳特性,特别是通过使母相的平均晶体粒径在10~60nm的范围内,从而耐弯曲疲劳特性进一步得到改善。另一方面,在积的数值为Cu-Ag系合金线中的Ag含量(质量%)的60倍的数值以上的情况下,相对于母相晶体粒径而言,Ag相非常粗大,有拉伸强度降低的倾向。因此,对于本发明的Cu-Ag系合金线而言,使积的数值比Cu-Ag系合金线中的Ag含量(质量%)的60倍的数值小。迄今为止,难以微细地制造母相的晶体粒径,也难以使Ag相在母相中微细地析出。本发明的Cu-Ag系合金线能够以均衡性良好地减小在横截面中测定的Ag相的平均直径(nm)和母相的平均晶体粒径(nm)这两者的数值的方式进行控制。

[0086] 目前,Cu-Ag系合金线还有线直径变细的倾向,使用超极细线材的情况变多。因此,要求高拉伸强度和高耐弯曲疲劳特性。通过使本发明的Cu-Ag系合金线为上述金属组织,从而能够得到至少为900MPa以上、更优选为1000MPa以上的拉伸强度。因此,即使Cu-Ag系合金线的线直径变细,也能够得到强度高的Cu-Ag系合金线。

[0087] 另外,通过使用超极细线材来寻求高导电率。本发明的Cu-Ag系合金线通过抑制添加元素、任意添加元素的添加量,从而能够至少得到65% IACS以上的导电率、更优选为75% IACS以上的导电率。

[0088] 另外,本发明的Cu-Ag系合金线是具有0.01mm~0.08mm的线直径、横截面为大致圆形状的圆线。即使是线直径为0.01mm~0.08mm的极细线(Cu-Ag系合金线)也具备高拉伸强度和高导电率是理想的。对于线直径小于0.01mm的Cu-Ag系合金线而言,不能说在用户侧有充分的需求。另一方面,线直径大于0.08mm的Cu-Ag系合金线不能实现作为极细线的作用。

[0089] 另外,对于Cu-Ag系合金线而言,横截面除为大致圆形状以外,也可以是具有大致矩形状的带状形状的带状线。基于与线直径的上限、下限同样的理由,带状的尺寸优选宽度为0.02~0.32mm、厚度为0.002~0.040mm。作为制法,例如有通过轧制使拉丝后的上述圆线成为所希望形状的方法。板宽相当于轧辊宽度方向、板厚相当于辊间方向,板宽方向端部的轧辊非接触部伴随变形而残留维持圆弧的形状部。此处,在带状线的横截面中,将最长的值设为宽度、将短的值设为厚度。

[0090] 对本发明的Cu-Ag系合金线的制造方法进行说明。但是,所记载的制造方法是制造本发明的1例,本发明的制造方法不限于于此方法。

[0091] 本发明的Cu-Ag系合金线的制造方法具有下述工序:铸造工序,对具有上述化学组成的Cu-Ag系合金原料进行熔解·铸造,冷却而得到铸块;第1拉丝工序,对由铸块得到的Cu-Ag系合金材实施拉丝处理;第1热处理工序,对拉丝处理后的Cu-Ag系合金材进行热处理;以及第2热处理工序;和接下来的第2拉丝工序,进行最终的拉丝处理而得到Cu-Ag系合金线。需要说明的是,在该第2拉丝工序的拉丝处理的间歇,也能够进行去应变退火处理。

[0092] (铸造工序)

[0093] 对于铸造工序而言,在铸造时的冷却中,为了抑制Ag晶体析出物在Cu母相中过剩地出现,将其冷却速度设为10°C/秒以上。若铸造时的晶体析出物变大,则即使通过其后的拉丝处理中的拉丝,也不能形成恰当直径的Ag相,Ag相间的间隔变大,因此成为最终Cu-Ag

系合金线的拉伸强度降低的原因。

[0094] (第1拉丝工序)

[0095] 接下来,第1拉丝工序在铸造工序后、热处理工序前实施拉丝处理。为了在热处理时促进Ag的充分析出,加工率为50~90%左右是理想的。若加工率小于50%,则不能生成充分的析出,相对于后续的第2拉丝工序以后的加工率而言的强度上升量变小。这是因为,Cu-Ag系合金线在粗径的条件下有强度变得不足的倾向,难以得到高拉伸强度。另一方面,对于加工率而言,虽然在90%以上的拉丝处理中可促进析出,但是变得不能在后续的热处理后的拉丝工序中较高地得到加工率,变得难以得到高拉伸强度,因此设置90%的上限是理想的。

[0096] 需要说明的是,在将拉丝处理前的截面积设为S1、将拉丝处理后的截面积设为S2时,加工率定义为:加工率 =  $((S1 - S2) / S1) \times 100 (\%)$ 。

[0097] (第1热处理工序) → (第2热处理工序)

[0098] 接下来,第1热处理工序中,在至将铸块拉丝至最终直径为止的期间至少导入2次热处理工序。该热处理以Ag的析出为目的,热处理的第1热处理工序的保持温度选取350~450℃的范围,第2热处理工序的保持温度为250~375℃,并且以合计10~50小时的范围进行。第2热处理工序需要相对于第1热处理工序而言以25℃以上的低温来实施。通过导入温度比第1热处理工序低的第2热处理工序,从而使Ag相的析出量在驱动力大的第1热处理中大量析出,固溶限变窄,并且温度低,因此在该驱动力变低的第2热处理工序中,控制最终的Ag相的析出量。

[0099] 若热处理温度低或处理时间短,则在该时刻不进行再结晶,并且不发生Ag相的生长,因此不能使最终工序后的母相的平均晶体粒径在10nm~60nm的范围内,另外,Ag相的平均直径与母相的平均晶体粒径之积的数值有成为Ag浓度×60的数值以上的倾向。

[0100] 另外,若热处理温度高或处理时间长,则再结晶粒及Ag相共同变得粗大,在此情况下也同样得不到所希望的最终组织。对于Ag相的平均直径、母相的平均晶体粒径之积的数值的控制,根据热处理前的塑性加工量不同,各组织的生长驱动力大幅变化,最优的热处理条件也变化,因此为了得到本发明范围的组织,需要实施精细的控制。

[0101] (第2拉丝工序)

[0102] 接下来,第2拉丝工序中,为了充分显示出本合金的强度特性,第2拉丝工序的加工率为95%至99.9999%左右是理想的。若加工率低,则母相的晶体粒径、Ag相均不会满足发明范围的尺寸中的数量,无法实现拉伸强度的充分上升。加工率的上限来自现实的限制,与特性方面无关。在第2拉丝工序中,每1道次的加工率为15~35%的范围。在比这更大的加工率的情况下,有时会使线断裂。

[0103] 需要说明的是,根据前工序的拉丝工序和热处理工序的组合,确认到若加工率提高,则拉伸强度饱和,根据情况还会降低。该现象的详细原因不明,但推测是因为位错分布、结晶取向分布等有助于拉伸强度的组织发生了变化。若在拉伸强度饱和的阶段继续进行拉丝处理,则对耐弯曲疲劳特性产生不良影响的情况较多,因此需要在即将进行该阶段之前引入热处理来抑制该现象。若施加拉伸强度大幅降低的高温长时间的加热,则拉丝后的最终线直径时的拉伸强度也下将,因此相当于200~400℃、10分钟~2小时的热处理是理想的。

[0104] 带状的线是通过将上述以圆形状制得的线轧制加工至指定的厚度而制造的。有时根据热处理前的拉丝、热处理条件和最终的拉丝条件的组合而导致加工固化饱和,进一步有时引起强度降低。若加工固化饱和,则有时对伴随扭转的耐弯曲疲劳特性等也产生不良影响,因此施加以不伴有软化去应力的中间热处理是有效的。

[0105] 另外,虽然无助于特性,但是为了使拉丝处理变得容易,能够在工艺过程中加入剥皮工序。另外,通过在制造工序的最后进行热处理的最终热处理工序,能够得到最终的Cu-Ag系合金线(热处理完成品)。该最终热处理的条件没有特别限制,但优选以温度为450~600℃和时间为10秒~30分钟进行。

[0106] 实施例

[0107] 基于以下实施例详细说明本发明。需要说明的是,本发明不限于以下示出的实施例。

[0108] 在大气中熔解具有以下示出的化学组成的Cu-Ag系合金,对其进行铸造,以冷却速度:8~50℃/秒进行冷却,制作4.6~11.4mm $\phi$ 的铸块(铸造工序):Cu-1.5质量%Ag(实施例1-1~1-12、比较例1-1~1-11)、Cu-2.0质量%Ag(实施例2-1~2-12、比较例2-1~2-11)、Cu-4.0质量%Ag(实施例3-1~3-12、比较例3-1~3-11)、Cu-6.0质量%Ag(实施例4-1~4-12、比较例4-1~4-11)、Cu-0.5质量%Ag、-0.8质量%Ag、-6.5质量%Ag、-8.0质量%Ag(比较例5-1、5-2、5-3、5-4)、Cu-2.0质量%Ag-(Sn、Mg、Zn、In、Ni、Co、Zr、Cr中的1种成分)(实施例6-1~6-8、比较例6-1~6-3)。

[0109] 接下来,对该铸块以加工率成为35~95%的方式进行拉丝,使线直径为1.0~9.5mm $\phi$ (第1拉丝工序)。

[0110] 接下来,将兼具析出和再结晶的时效热处理于350~550℃以保持3~50小时来进行(第1热处理工序)。

[0111] 接下来,于更低温侧的保持温度同样地于250~375℃以保持1~60小时来进行(第2热处理工序)。

[0112] 然后,在冷却后进行冷拉丝至99.7~99.998%、0.02~0.08mm $\phi$ 的线直径(第2拉丝工序)。另外,在该第2拉丝工序中的冷拉丝期间实施去应变退火。

[0113] (性能评价)

[0114] 对以上制造的Cu-Ag系合金线测定拉伸强度、耐弯曲疲劳特性,以及根据需要测定导电率,然后,利用3DAP装置和分析软件分析金属组织,利用STEM和附带EDX观察及分析金属组织。

[0115] (拉伸强度)

[0116] 拉伸强度的测定中,由于试验片形状是原来的线形状,因此不依据JIS Z2201,试验条件依据JIS Z2241,用3个试验片(n=3)进行测定,将所测定的拉伸强度进行平均而得的值(MPa)作为测定值。

[0117] (耐弯曲疲劳特性)

[0118] 耐弯曲疲劳特性依据JIS H 0500号4100进行反复弯曲试验。考虑到疲劳特性具有线直径依赖性,全部以外径0.03mm $\phi$ 制作并进行试验。弯曲时的弯曲支点处的夹具的半径R为6mm,夹住一端进行,另一端以不挠曲的方式悬挂30g的重物,测定直至断线为止的次数,通过其平均值(平均弯曲寿命、n=5)是否满足以下的式1及式2的关系来进行评价。即,在平

均弯曲寿命的数值满足以下的式1的情况下,评价为耐弯曲疲劳特性优异、记为“◎”,在不满足式1但满足式2的情况下,评价为耐弯曲疲劳特性良好、记为“○”,另外,在不满足式1及式2这两者的情况下,评价为耐弯曲疲劳特性差、记为“×”。

[0119] 式1:平均弯曲寿命 $\geq 5900 \times (\text{Ag浓度}) + 40000$

[0120] 式2:平均弯曲寿命 $\geq 5900 \times (\text{Ag浓度}) + 20000$

[0121] (导电率)

[0122] 导电率是使用基于JIS H0505-1975的四端子法,在管理为20℃(±1℃)的恒温槽中对各试验片的2个测定导电率,将其平均后的值(% IACS)作为测定值。此时端子间距离设为100mm。

[0123] (金属组织)

[0124] Cu-Ag系合金线的金属组织的观察及分析中,第二相的Ag相为亚纳米至纳米级的尺寸,利用3DAP装置及分析软件进行。另外,母相的晶体粒径为亚纳米至纳米级的尺寸,利用扫描型透射电子显微镜(STEM)进行。

[0125] 在3DAP装置中,通过使材料蒸发,利用二维检测器检测蒸发的原子并对数据进行再构建,从而能够使纳米级的三维构造可视化。利用FIB进行三维原子探针测定用的试样制作。

[0126] FIB使用SIINT-3050TB及HeliosG4(FEI公司制)。使用加速电压30kV的Ga离子束来制作具有直径约为80nm的圆形的底面、长度约为140nm的圆锥状的试样。作为分析的方向,将Cu-Ag系合金线的长度方向作为试样的长度方向,但也可以将与Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面的直径方向作为长度方向。对于最终精加工而言,使用5kV的离子束尽可能减少损伤层。

[0127] 3DAP装置使用LEAP4000XSi(AMETEK公司制)。所照射的脉冲激光使用波长为355nm的紫外光进行蒸发。另外,施加于试样的电压为1~5kV。Ag相的原子浓度、最短间隔的分析中使用IVAS 3.8.8(CAMECA公司制)或IVAS LT等分析软件。

[0128] (Ag相的平均直径)

[0129] 3DAP法是在与Cu-Ag系合金线的长度方向正交的横截面上,相对于Ag浓度设置相同浓度的Ag阈值,将能够确认到大于该阈值的浓度分布的部位暂定为Ag相。

[0130] 对应于暂定的Ag相,沿着长度方向进行轮廓分析,选定在60nm长度中连续具有Ag原子浓度为0.5~50.0%的相作为Ag相。

[0131] 对于Ag相的平均直径而言,相对于所选定的Ag相从与长度方向正交的横截面将Ag相假定为正圆,由面积计算平均直径。

[0132] STEM的观察使用具有像差校正功能的原子分辨率分析电子显微镜(日本电子公司制ARM;JEM-ARM200F)。以电子线的加速电压为200kV进行观察。以明视场(BF:Bright Field)、高角环形暗视场(HAADF:High-angle Annular Dark Field)进行STEM观察,在确认到有Ag层的可能性的对比度的部位,利用附属于TEM的能量色散型X射线分析(EDX:Energy Dispersive X-ray spectroscopy)进行元素分析。

[0133] (母相的平均晶体粒径、Ag相的平均直径×母相的平均晶体粒径)

[0134] 使用切断法由所得到的明视场图像(BF)进行平均晶体粒径的计算。切断法基于JIS H 0501的规定。需要说明的是,在母相的晶粒非常微细,仅通过STEM难以判断的情况

下,还并用3DAP装置的分析结果来求出平均值。

[0135] 接下来,通过Ag相的平均直径与母相的平均晶体粒径之积来计算数值。

[0136] (实施例1-1~1-12、比较例1-1~1-11)

[0137] 实施例1-1~1-12、比较例1-1~1-11中,使用具有Cu-1.5质量%Ag的化学组成的Cu-Ag系合金线,使用具有化学组成的Cu-Ag系合金线改变第1及第2拉丝工序中的加工率、第1及第2热处理工序中的制造条件来制作试样。

[0138] 表1中示出实施例1-1~1-12、比较例1-1~1-11的制造条件。需要说明的是,实施例1-10是对圆形状的最终直径0.03mm进行加工而成型为厚度0.008mm、宽度0.08mm的带状。需要说明的是,表中示出的下划线表示为本发明的范围外。

[0139] [表1]

(Cu-1.5质量%Ag系合金线)										
实施例 比较例	铸造 (冷却速度) (°C/s)	第1拉丝 加工率(%)	第1热处理		第2热处理		第2拉丝 加工率(%)	去应力 退火		
			保持温度(°C)	保持时间(h)	保持温度(°C)	保持时间(h)				
实施例1-1	15	65	400	25	375	10	99.998	○		
实施例1-2	45	65	400	25	350	10	99.998	○		
实施例1-3	45	50	400	20	350	15	99.998	○		
实施例1-4	45	65	400	10	300	15	99.998	○		
实施例1-5	45	65	450	10	300	15	99.998	○		
实施例1-6	45	65	375	10	350	10	99.998	○		
实施例1-7	45	65	425	8	350	4	99.998	○		
实施例1-8	45	65	450	5	325	15	99.998	○		
实施例1-9	45	65	450	5	300	15	99.998	○		
实施例1-10	45	65	400	10	275	15	99.99	○		
实施例1-11	45	65	400	15	250	15	99.998	○		
实施例1-12	45	90	400	10	300	15	99.9	○		
比较例1-1	<u>5</u>	65	400	15	350	10	99.998	○		
比较例1-2	45	<u>35</u>	400	15	350	10	99.998	○		
比较例1-3	45	65	<u>300</u>	10	<u>225</u>	10	99.998	○		
比较例1-4	45	65	<u>550</u>	10	<u>550</u>	10	99.998	○		
比较例1-5	45	65	400	<u>1</u>	325	<u>6</u>	99.998	○		
比较例1-6	45	65	450	<u>60</u>	375	5	99.998	○		
比较例1-7	45	65	400	20	<u>500</u>	10	99.998	○		
比较例1-8	65	65	350	10	<u>225</u>	10	99.998	○		
比较例1-9	45	65	450	<u>40</u>	<u>400</u>	<u>40</u>	99.998	○		
比较例1-10	45	65	375	10	-	-	99.998	○		
比较例1-11	45	90	450	10	375	15	<u>99.7</u>	○		

[0140] 表2中示出实施例1-1~1-12、比较例1-1~1-11的金属组织、特性的评价结果。

[0141] 评价项目中,作为金属组织,为母相的平均晶体粒径、Ag相的平均直径、积的数值,作为机械特性,为拉伸强度、耐弯曲疲劳特性。另外,Ag含量(质量%)的60倍的数值为“90”。

[0142] [表2]

(Cu-1.5质量%Ag系合金线)						
实施例 比较例	最终线直径 (mm φ)	母相的平均晶体粒径 (nm)	Ag相平均直径 (nm)	Ag相平均直径 × 母相平均晶体粒径	拉伸强度 (MPa)	耐弯曲 疲劳特性
实施例1-1	0.03	45	1.0	45	1080	◎
实施例1-2	0.03	35	0.8	28	1120	◎
实施例1-3	0.03	32	2.2	70	1100	◎
实施例1-4	0.03	45	1.5	68	1120	◎
实施例1-5	0.03	48	3.0	144	1090	○
实施例1-6	0.03	40	2.5	100	1110	○
实施例1-7	0.03	53	1.5	80	1115	◎
实施例1-8	0.03	38	1.0	38	1130	◎
实施例1-9	0.03	45	1.6	72	1090	◎
实施例1-10	0.03 <sup>→</sup> 板厚0.008mm 宽度0.08mm	38	2.0	76	1080	◎
实施例1-11	0.02	42	2.5	105	1085	○
实施例1-12	0.08	55	1.6	88	1050	◎
比较例1-1	0.03	82	15	1230	1020	×
比较例1-2	0.03	75	13	975	1015	×
比较例1-3	0.03	78	12	936	1050	×
比较例1-4	0.03	90	17	1530	980	×
比较例1-5	0.03	85	15	1275	1020	×
比较例1-6	0.03	80	15	1200	990	×
比较例1-7	0.03	90	16	1440	1035	×
比较例1-8	0.03	100	15	1500	1020	×
比较例1-9	0.03	85	15	1275	1030	×
比较例1-10	0.03	73	16	1168	1030	×
比较例1-11	0.08	95	25	2375	1050	×

[0143] 如表2所示,对于实施例1-1~1-12中的任意而言,母相的平均晶体粒径、Ag相的平均直径、积的数值均在本发明的范围内。对于拉伸强度而言,均具有1100MPa以上的高强度。另外,实施例1-5~1-6、1-11中,积的数值大于Ag含量(质量%)的60倍的数值90,因此,耐弯曲疲劳特性成为“○”。其它实施例1-1~1-4、1-7~1-10、1-12中,积的数值为Ag含量(质量%)的60倍的数值90以内,因此,耐弯曲疲劳特性为“◎”。

[0144] 需要说明的是,比较例1-1~1-11中,拉伸强度均为980MPa以上且变得比实施例1-1~1-12低。另外,母相的平均晶体粒径在本发明的范围外,并且,积的数值在本发明的范围外且是比90大的值,因此,耐弯曲疲劳特性也成为“×”。

[0145] (实施例2-1~2-12、比较例2-1~2-11)

[0146] 实施例2-1~2-12、比较例2-1~2-11使用具有Cu-2.0质量%Ag的化学组成的Cu-Ag合金线来制作试样。

[0147] 表3中示出实施例2-1~2-12、比较例2-1~2-11的制造条件。

[0148] [表3]

(Cu-2.0质量%Ag系合金线)									
实施例 比较例	锻造(冷却速度) (°C/s)	第1拉丝 加工率(%)		第1热处理 保持温度(°C) 保持时间(h)		第2热处理 保持温度(°C) 保持时间(h)		第2拉丝 加工率(%)	去应力 退火
		加工率(%)	保持温度(°C)	保持时间(h)	保持温度(°C)	保持时间(h)			
实施例2-1	15	65	400	25	375	10	99.998	99.998	○
实施例2-2	45	65	400	25	350	10	99.998	99.998	○
实施例2-3	45	50	400	20	350	15	99.998	99.998	○
实施例2-4	45	65	400	10	300	15	99.998	99.998	○
实施例2-5	45	65	450	10	300	15	99.998	99.998	○
实施例2-6	45	65	375	10	350	10	90.998	90.998	○
实施例2-7	45	65	425	8	350	4	99.998	99.998	○
实施例2-8	45	65	450	5	325	15	99.998	99.998	○
实施例2-9	45	65	450	5	300	15	99.998	99.998	○
实施例2-10	45	65	400	10	275	15	99.99	99.99	○
实施例2-11	45	65	400	15	250	15	99.998	99.998	○
实施例2-12	45	90	400	10	300	15	99.9	99.9	○
比较例2-1	5	65	400	15	350	10	99.998	99.998	○
比较例2-2	45	35	400	15	350	10	99.998	99.998	○
比较例2-3	45	65	300	10	225	10	99.998	99.998	○
比较例2-4	45	65	550	10	550	10	99.998	99.998	○
比较例2-5	45	65	400	1	325	6	99.998	99.998	○
比较例2-6	45	65	450	60	375	5	99.998	99.998	○
比较例2-7	45	65	400	20	500	10	99.998	99.998	○
比较例2-8	65	65	350	10	225	10	99.998	99.998	○
比较例2-9	45	65	450	40	400	40	99.998	99.998	○
比较例2-10	45	65	375	10	-	-	99.998	99.998	○
比较例2-11	45	90	450	10	375	15	99.7	99.7	○

[0149] 表4中示出实施例2-1~2-12、比较例2-1~2-11的金属组织、特性的评价结果。需要说明的是,Ag含量(质量%)的60倍的数值为120。

[0150] [表4]

(Cu-2.0质量%Ag系合金线)						
实施例 比较例	最终线直径 (mm $\phi$ )	母相的平均晶体粒径 (nm)	Ag相平均直径 (nm)	Ag相平均直径 $\times$ 母相平均晶体粒径	拉伸强度 (MPa)	耐弯曲 疲劳特性
实施例2-1	0.03	42	2.5	105	1150	◎
实施例2-2	0.03	33	3	99	1200	◎
实施例2-3	0.03	28	4	112	1190	◎
实施例2-4	0.03	35	3	105	1190	◎
实施例2-5	0.03	40	5	200	1180	○
实施例2-6	0.03	35	4.5	158	1170	○
实施例2-7	0.03	38	4	152	1190	○
实施例2-8	0.03	28	7	196	1200	○
实施例2-9	0.03	23	5	115	1180	◎
实施例2-10	0.03 $\rightarrow$ 板厚0.008mm 宽度0.08mm	32	6	192	1160	○
实施例2-11	0.02	30	5	150	1170	○
实施例2-12	0.08	37	7	259	1160	○
比较例2-1	0.03	72	15	1080	1090	×
比较例2-2	0.03	69	13	897	1070	×
比较例2-3	0.03	66	12	792	1080	×
比较例2-4	0.03	70	16	1120	1010	×
比较例2-5	0.03	75	15	1125	1100	×
比较例2-6	0.03	72	10	720	1035	×
比较例2-7	0.03	75	10	750	1075	×
比较例2-8	0.03	72	15	1080	1080	×
比较例2-9	0.03	73	15	1095	1070	×
比较例2-10	0.03	68	15	1020	1090	×
比较例2-11	0.08	76	22	1672	1100	×

[0151] 如表4所示,对于实施例2-1~2-12中的任意而言,母相的平均晶体粒径、Ag相的平均直径、积的数值均在本发明的范围内。对于拉伸强度而言,均具有1100MPa以上的高强度。另外,实施例2-5~2-8、2-10~2-12中,积的数值大于Ag含量(质量%)的60倍的数值120,因此,耐弯曲疲劳特性成为“○”。其它实施例2-1~2-4、2-9中,积的数值为Ag含量(质量%)的60倍的数值120以内,因此,耐弯曲疲劳特性为“◎”。

[0152] 需要说明的是,比较例2-1~2-11中,母相的平均晶体粒径、积的数值在本发明的范围外,拉伸强度均为1000MPa以上且变得比实施例2-1~2-12低。另外,积的数值为比120大的值,耐弯曲疲劳特性也成为“×”。

[0153] (实施例3-1~3-12、比较例3-1~3-11)

[0154] 实施例3-1~3-12、比较例3-1~3-11使用具有Cu-4.0质量%Ag的化学组成的Cu-Ag系合金线来制作试样。

[0155] 表5中示出实施例3-1~3-12、比较例3-1~3-11的制造条件。

[0156] [表5]

[0157]

(Cu-4.0质量%Ag系合金线)

实施例 比较例	铸造(冷却速度) (°C/s)	第1拉线 加工率(%)		第1热处理		第2热处理		第2拉线 加工率(%)	去应力 退火
		保持温度(°C)	保持时间(h)	保持温度(°C)	保持时间(h)	保持温度(°C)	保持时间(h)		
实施例3-1	15	400	25	375	10	375	10	99.998	○
实施例3-2	45	400	25	350	10	350	10	99.998	○
实施例3-3	45	400	20	350	15	350	15	99.998	○
实施例3-4	45	400	10	300	15	300	15	99.998	○
实施例3-5	45	450	10	300	15	300	15	99.998	○
实施例3-6	45	375	10	350	10	350	10	99.998	○
实施例3-7	45	425	8	350	4	350	4	99.998	○
实施例3-8	45	450	5	325	15	325	15	99.998	○
实施例3-9	45	450	5	300	15	300	15	99.998	○
实施例3-10	45	400	10	275	15	275	15	99.99	○
实施例3-11	45	400	15	250	15	250	15	99.998	○
实施例3-12	45	400	10	300	15	300	15	99.9	○
比较例3-1	5	400	15	350	10	350	10	99.998	○
比较例3-2	45	400	15	350	10	350	10	99.998	○
比较例3-3	45	300	10	225	10	225	10	99.998	○
比较例3-4	45	550	10	550	10	550	10	99.998	○
比较例3-5	45	400	1	325	6	325	6	99.998	○
比较例3-6	45	450	60	375	5	375	5	99.998	○
比较例3-7	45	400	20	500	10	500	10	99.998	○
比较例3-8	45	350	10	225	10	225	10	99.998	○
比较例3-9	45	450	40	400	40	400	40	99.998	○
比较例3-10	45	375	10	-	-	-	-	99.998	○
比较例3-11	45	450	10	375	15	375	15	99.7	○

[0158] 表6中示出实施例3-1~3-12、比较例3-1~3-11的金属组织、特性的评价结果。

[0159] [表6]

[0160]

实施例 比较例	最终线直径 (mm φ)	(Cu-4.0质量%Ag系合金线)			母相的平均晶体粒径 (nm)	Ag相平均直径 (nm)	Ag相平均直径 × 母相平均晶体粒径	拉伸强度 (MPa)	耐弯曲疲劳 特性
		母相的平均晶体粒径 (nm)	Ag相平均直径 (nm)	Ag相平均直径 × 母相平均晶体粒径					
实施例3-1	0.03	22	10	220	220	1360	◎		
实施例3-2	0.03	25	12	300	300	1390	○		
实施例3-3	0.03	20	8	160	160	1400	◎		
实施例3-4	0.03	26	13	338	338	1410	○		
实施例3-5	0.03	24	12	288	288	1380	○		
实施例3-6	0.03	20	8	160	160	1380	◎		
实施例3-7	0.03	18	12	216	216	1395	◎		
实施例3-8	0.03	26	9	234	234	1380	◎		
实施例3-9	0.03	21	11	231	231	1370	◎		
实施例3-10	0.03 → 板厚0.008mm 宽度0.08mm	22	12	264	264	1370	○		
实施例3-11	0.02	25	14	350	350	1390	○		
实施例3-12	0.08	26	13	338	338	1360	○		
比较例3-1	0.03	64	22	1408	1408	1150	×		
比较例3-2	0.03	68	17	1156	1156	1180	×		
比较例3-3	0.03	73	18	1314	1314	1170	×		
比较例3-4	0.03	62	16	992	992	1190	×		
比较例3-5	0.03	68	15	1020	1020	1120	×		
比较例3-6	0.03	70	17	1190	1190	1200	×		
比较例3-7	0.03	73	13	949	949	1130	×		
比较例3-8	0.03	78	16	1248	1248	1140	×		
比较例3-9	0.03	73	14	1022	1022	1100	×		
比较例3-10	0.03	70	15	1050	1050	1090	×		
比较例3-11	0.08	68	25	1700	1700	1100	×		

[0161] 实施例3-1~3-12中,母相的平均晶体粒径、Ag相的平均直径、积的数值均在本发明的范围内。对于拉伸强度而言,均具有1300MPa以上的高强度。另外,实施例3-2、3-4~3-5、3-10~3-12中,积的数值大于Ag含量(质量%)的60倍的数值240,因此,耐弯曲疲劳特性成为“○”。其它实施例3-1、3-3、3-6~3-9中,积的数值为Ag含量(质量%)的60倍的数值240以内,因此,耐弯曲疲劳特性为“◎”。

[0162] 需要说明的是,比较例3-1~3-11中,母相的平均晶体粒径、积的数值在本发明的范围外,拉伸强度均为1000MPa以上且变得比实施例3-1、3-2低。另外,积的数值为比240大的值,耐弯曲疲劳特性也成为“×”。

[0163] (实施例4-1~4-12、比较例4-1~4-11)

[0164] 实施例4-1~4-12、比较例4-1~4-11中,使用具有Cu-6.0质量%Ag的化学组成的Cu-Ag系合金线来制作试样。

[0165] 表7中示出实施例4-1~4-12、比较例4-1~4-11的制造条件。

[0166] [表7]

[0167]

实施例 比较例	铸造(冷却速度) (°C/s)		第1拉线 加工率(%)		第1热处理 保持温度(°C) 保持时间(h)		第2热处理 保持温度(°C) 保持时间(h)		第2拉线 加工率(%)		去应变 退火
	15	45	65	400	25	375	10	375	10	99.998	
实施例4-1	15	45	65	400	25	375	10	375	10	99.998	○
实施例4-2	45	45	65	400	25	350	10	350	10	99.998	○
实施例4-3	45	45	50	400	20	350	15	350	15	99.998	○
实施例4-4	45	45	65	400	10	300	15	300	15	99.998	○
实施例4-5	45	45	65	450	10	300	15	300	15	99.998	○
实施例4-6	45	45	65	375	10	350	10	350	10	99.998	○
实施例4-7	45	45	65	425	8	350	4	350	4	99.998	○
实施例4-8	45	45	65	450	5	325	15	325	15	99.998	○
实施例4-9	45	45	65	450	5	300	15	300	15	99.998	○
实施例4-10	45	45	65	400	10	275	15	275	15	99.99	○
实施例4-11	45	45	65	400	15	250	15	250	15	99.998	○
实施例4-12	45	45	90	400	10	300	15	300	15	99.9	○
比较例4-1	5	45	65	400	15	350	10	350	10	99.998	○
比较例4-2	45	45	35	400	15	350	10	350	10	99.998	○
比较例4-3	45	45	65	300	10	225	10	225	10	99.998	○
比较例4-4	45	45	65	550	10	550	10	550	10	99.998	○
比较例4-5	45	45	65	400	1	325	6	325	6	99.998	○
比较例4-6	45	45	65	450	50	375	5	375	5	99.998	○
比较例4-7	45	45	65	400	20	500	10	500	10	99.998	○
比较例4-8	45	45	65	350	10	225	10	225	10	99.998	○
比较例4-9	45	45	65	450	40	400	40	400	40	99.998	○
比较例4-10	45	45	65	375	10	-	-	-	-	99.998	○
比较例4-11	45	45	90	450	10	375	15	375	15	99.7	○

[0168] 表8中示出实施例4-1~4-12、比较例4-1~4-11的金属组织、特性的评价结果。

[0169] [表8]

[0170]

(Cu-6.0质量%Ag系合金线)						
实施例 比较例	最终直径 (mmφ)	母相的平均晶体粒径 (nm)	Ag相平均直径 (nm)	Ag相平均直径×母相 平均晶体粒径	拉伸强度 (MPa)	耐弯曲疲劳 特性
实施例4-1	0.03	15	14	210	1360	◎
实施例4-2	0.03	25	16	402	1390	○
实施例4-3	0.03	18	10	180	1400	◎
实施例4-4	0.03	16	18	288	1410	◎
实施例4-5	0.03	27	14	378	1380	○
实施例4-6	0.03	18	12	216	1380	◎
实施例4-7	0.03	16	16	256	1395	◎
实施例4-8	0.03	14	11	154	1380	◎
实施例4-9	0.03	17	14	238	1370	◎
实施例4-10	0.03→ 板厚0.008mm 宽度0.08mm	18	15	270	1370	◎
实施例4-11	0.02	15	18	270	1390	◎
实施例4-12	0.08	22	19	418	1360	○
比较例4-1	0.03	62	25	1550	1150	×
比较例4-2	0.03	66	22	1452	1150	×
比较例4-3	0.03	68	23	1564	1170	×
比较例4-4	0.03	72	28	2016	1190	×
比较例4-5	0.03	65	22	1430	1120	×
比较例4-6	0.03	67	21	1407	1200	×
比较例4-7	0.03	68	26	1768	1130	×
比较例4-8	0.03	63	30	1890	1140	×
比较例4-9	0.03	64	25	1600	1100	×
比较例4-10	0.03	67	32	2144	1090	×
比较例4-11	0.08	66	42	2772	1100	×

[0171] 实施例4-1~4-12中,母相的平均晶体粒径、Ag相的平均直径、积的数值均在本发明的范围内。拉伸强度均具有1300MPa以上的高强度。另外,实施例4-2、4-5、4-12中,积的数值大于Ag含量(质量%)的60倍的数值360,因此,耐弯曲疲劳特性成为“○”。其它实施例4-1、4-3、4-6~4-11中,积的数值为Ag含量(质量%)的60倍的数值360以内,因此,耐弯曲疲劳特性为“◎”。

[0172] 需要说明的是,比较例4-1~4-11中,母相的平均晶体粒径、积的数值在本发明的范围外,拉伸强度均为1000MPa以上且变得比实施例4-1~4-12低。另外,积的数值为比360大的值,耐弯曲疲劳特性也成为“×”。

[0173] (比较例5-1~5-4)

[0174] 比较例5-1~5-11中,使用含有1.0~6.0质量%的在本发明的范围外的Ag、且具有Cu-0.5质量%Ag、Cu-0.8质量%Ag、Cu-6.5质量%Ag、Cu-8.0质量%Ag的化学组成的Cu-Ag系合金线来制作试样。

[0175] 表9中示出比较例5-1~5-4的制造条件。

[0176] [表9]

[0177]

实施例 比较例	组成 (质量%)	铸造(冷却速度) (°C/s)	第1拉拔		第1热处理		第2热处理		第2拉拔 加工率(%)	去应力 退火
			加工率(%)	保持温度(°C)	保持时间(h)	保持温度(°C)	保持时间(h)			
比较例5-1	Cu-0.5Ag	45	55	400	25	375	10	99.998	○	
比较例5-2	Cu-0.8Ag	45	55	400	25	350	10	99.998	○	
比较例5-3	Cu-6.5Ag	45	50	400	20	350	15	99.998	○	
比较例5-4	Cu-8.0Ag	45	55	400	10	300	15	99.998	○	

[0178] 表10中示出比较例5-1~5-4的金属组织、特性的评价结果。

[0179] [表10]

[0180]

(Cu-Ag系合金线)						
实施例	最终线直径 (mm φ)	母相的平均晶粒粒径 (nm)	Ag相平均直径 (nm)	Ag相平均直径×母相平均 晶粒粒径	拉伸强度 (MPa)	耐弯曲疲劳特性
比较例5-1	0.03	-	-	-	750	×
比较例5-2	0.03	-	-	-	860	×
比较例5-3	0.03	16	13	208	1380	◎
比较例5-4	0.03	24	16	384	1410	◎

[0181] 但是,如表10所示,比较例5-1、5-2中,由于比Ag的添加量的下限值1.0质量%小,因此通过利用3DAP装置的分析不能观察Ag相的析出。因此,拉伸强度比900MPa小,并且,耐弯曲疲劳特性不满足式1,为“×”。

[0182] 比较例5-3中,比Ag的添加量的上限值6.0质量%大,因此,拉伸强度比900MPa大。另外,由于积的数值为Ag含量(质量%)的60倍的数值390以内,因此耐弯曲疲劳特性为“◎”。比较例5-4中,由于比Ag的添加量的上限值6.0质量%大,因此拉伸强度比900MPa大。另外,由于积的数值为Ag含量(质量%)的60倍的数值480以内,因此耐弯曲疲劳特性为“◎”。

[0183] 但是,即使将比较例5-3和实施例4-3、比较例5-4和实施例4-4进行比较,在拉伸强度、耐弯曲疲劳特性中的效果也无差别,即使增加Ag添加量也只是成本变高,并无增加的优点。

[0184] (实施例6-1~6-8、比较例6-1~6-3)

[0185] 实施例6-1~6-8中,使用具有Cu-2.0质量%Ag和含有选自Sn、Mg、Zn、In、Ni、Co、Zr及Cr中的1种的化学组成的Cu-Ag系合金线来制作试样,另外,比较例6-1~6-3中使用具有

Cu-2.0质量%Ag和分别含有0.5质量%的Sn、Mg、Zr的化学组成的Cu-Ag系合金线来制作试样。

[0186] 表11中示出实施例6-1~6-8、比较例6-1~6-3的制造条件。

[0187] [表11]

[0188]

实施例 比较例	组成 (质量%)	铸造(冷却速度) (°C/s)	第1拉丝 加工率(%)	第1热处理		第2热处理		第2拉丝 加工率(%)	去应力 退火
				保持温度(°C)	保持时间(h)	保持温度(°C)	保持时间(h)		
实施例6-1	0.1Sn	15	65	400	25	375	10	99.998	○
实施例6-2	0.1Mg	45	65	400	25	350	10	99.998	○
实施例6-3	0.3Zn	45	50	400	20	350	15	99.998	○
实施例6-4	0.1In	45	65	400	10	300	15	99.998	○
实施例6-5	0.2Ni	45	65	450	10	300	15	99.998	○
实施例6-6	0.1Ca	45	65	375	10	350	10	99.998	○
实施例6-7	0.05Zr	45	65	475	8	350	4	99.998	○
实施例6-8	0.1Cr	45	65	450	5	325	15	99.998	○
比较例6-1	0.5Sn	导电性劣化 (60%IACS)							
比较例6-2	0.5Mg	导电性劣化 (61%IACS)							
比较例6-3	0.5Zr	铸块开裂							

[0189] 表12中示出实施例6-1~6-8、比较例6-1~6-3的金属组织、特性的评价结果。

[0190] [表12]

[0191]

(Cu-2.0质量%Ag系合金线)							
实施例 比较例	最终线直径 (mm φ)	母相的平均晶体粒径 (nm)	Ag相平均直径 (nm)	Ag相平均直径 × 母相平均 晶体粒径	拉伸强度 (MPa)	耐弯曲疲劳特性	
实施例6-1	0.03	33	2.5	83	1190	◎	
实施例6-2	0.03	32	3	96	1240	◎	
实施例6-3	0.03	28	4	112	1230	◎	
实施例6-4	0.03	35	3	105	1240	◎	
实施例6-5	0.03	26	4	104	1200	◎	
实施例6-6	0.03	32	3	96	1210	◎	
实施例6-7	0.03	22	5	110	1250	◎	
实施例6-8	0.03	25	4	100	1230	◎	
比较例6-1	导电性劣化 (60%IACS)						
比较例6-2	导电性劣化 (61%IACS)						
比较例6-3	铸块开裂						

[0192] 实施例6-1~6-8中,母相的平均晶体粒径、Ag相的平均直径、积的数值均在本发明的范围内。对于拉伸强度而言,均具有1100MPa以上的高强度。另外,实施例6-1~6-8中,积的数值为Ag含量(质量%)的60倍的数值120以内,因此,耐弯曲疲劳特性为“◎”。需要说明的是,比较例6-1由于含有0.5质量%Sn而导电率低,存在实用上的问题,另外,比较例6-2由于含有0.5质量%Mg而导电率低,存在实用上的问题。另外,比较例6-3由于含有0.5质量%Zr,从而在制造时产生铸块开裂,圆线等的制造困难,存在制造上的问题。

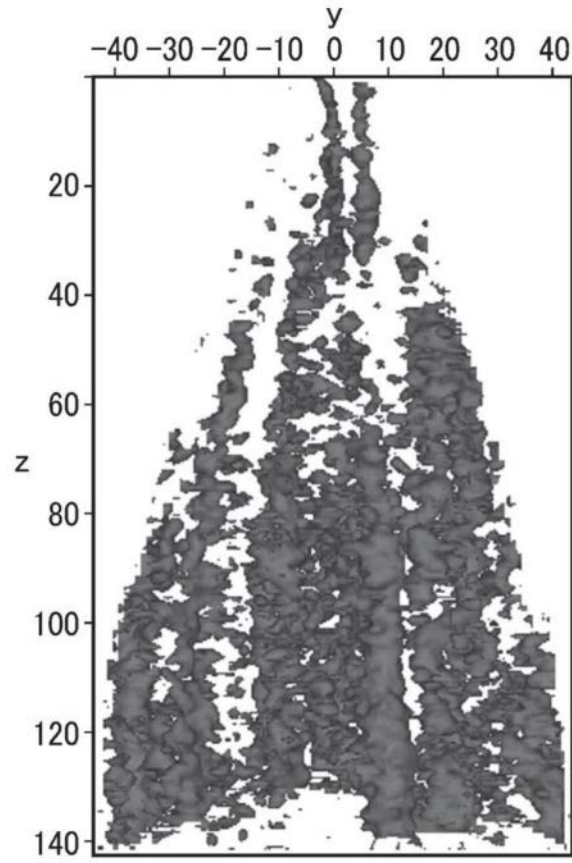


图1

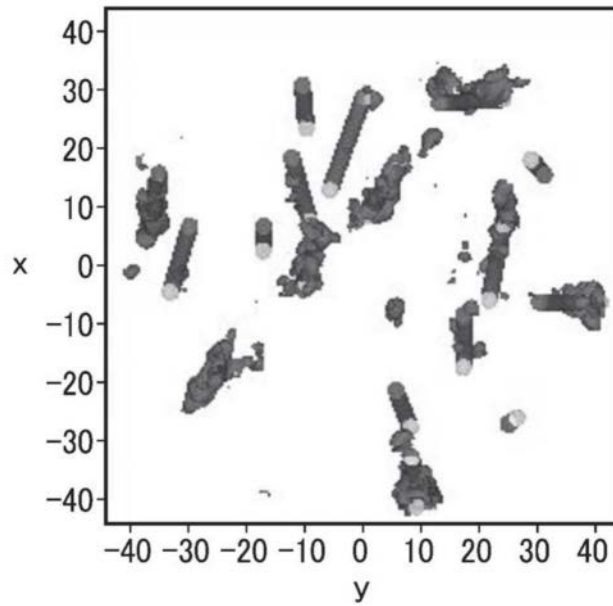


图2

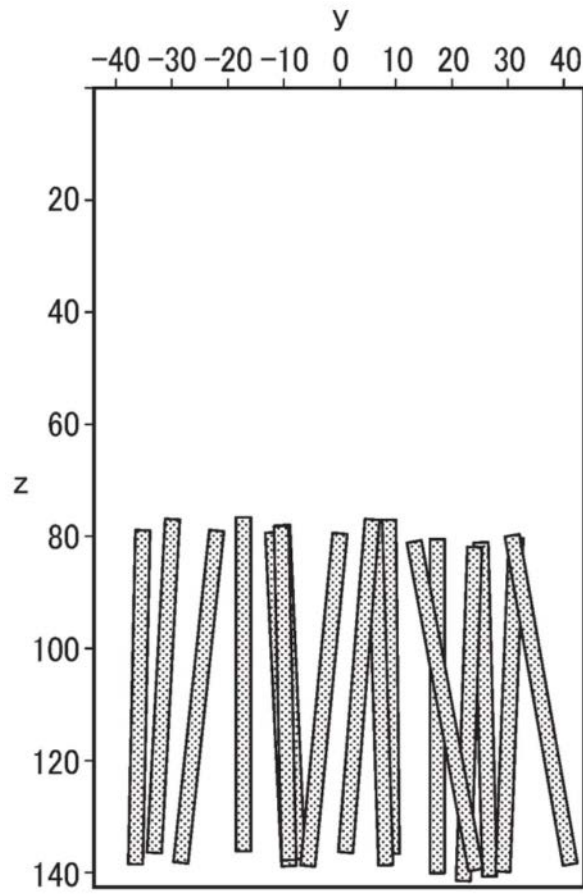


图3

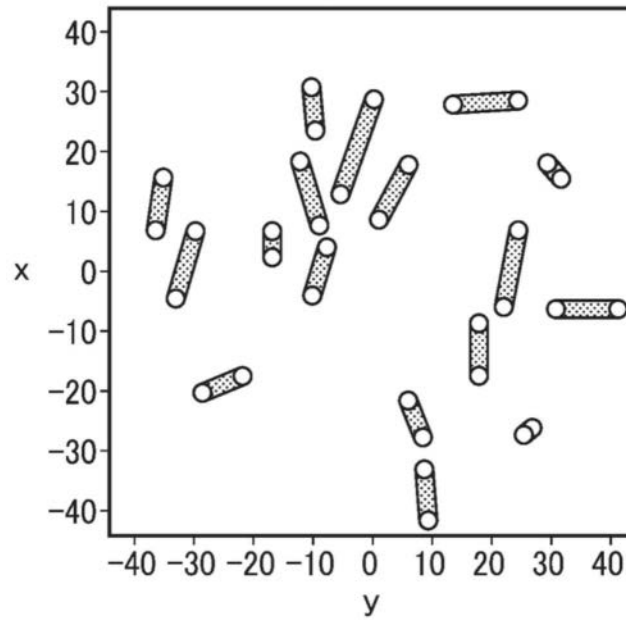


图4

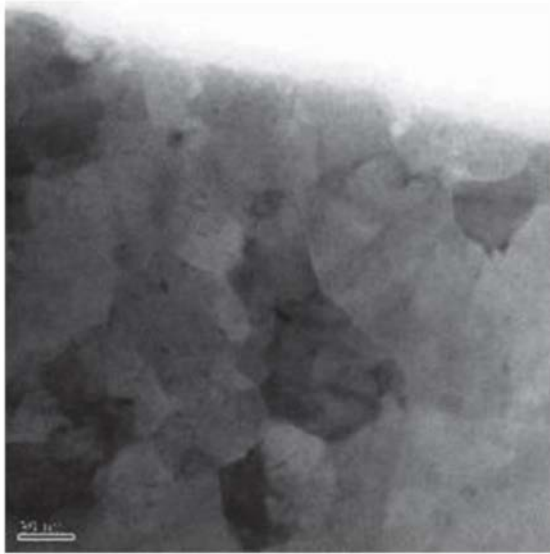


图5