

明 細 書

高純度硬質金合金及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、電子部材、歯科部材及び装飾部材に関するものである。

電子部材は、半導体素子上の電極と外部リードを接続する耐熱性に優れた高純度金合金部材。より詳しくは金合金の細線化にも係わらず従来と同等以上の電気的特性と接合特性を維持する。本発明高純度金合金は電気特性がよく、特に機械的強度、熱間での破断強度に強い。

- 10 歯科部材として金合金は殆どの用途に使われている。金純度は、Au 42～95 mass %であり低い。本発明は、高純度金合金の成分組成で機械的特性を上げて、金特有の耐食性、色調等の特性を残し、歯科用高純度金合金を供給する。

金合金は純金色の山吹色で、鮮明色が求められる。本発明の硬質化方法で

- 15 純金色高純度金合金が得られる。

背景技術

半導体素子上の電極と外部リードとの間の接続に、主にボンディング線として金合金細線が使用されている。ボンディング技術として熱圧着法が採用

- 20 されている。合金細線の先端部分を電気トーチで加熱溶融し、ボールを形成させて、150～300℃で加熱した半導体素子の電極に、このボール部を圧着接合させる。更に外部リード側との接合を超音波圧着接合で行う。

半導体素子の高集積化に伴って、電極間距離の短ピッチ化、ボール径の小型化、ロングバス化等が図られているので、ワイヤーの細線化の期待が大きい。従来の高純度金合金では細線化によって、機械的強度の破断特性が低下

- 25 い。従来の高純度金合金では細線化によって、機械的強度の破断特性が低下するので、細線化の対応が難しい。機械的強度の強い、かつ耐熱性の有る金合金細線が要求されている。
- 従来の高純度金合金では、細線化のための過度の合金元素の添加によって、ボール形成時の添加元素の酸化によって、ボール表面に酸化物層を生じ、電
- 30 極との熱圧着時に十分な結合が出来なくなり結合強度が低下する。更に、ボ

ール部の硬度が増し、圧着時に変形率が低下しシエア強度が低下し、激しい時は半導体素子を破壊させる。ボールの先端に収縮孔が生じ易くなり接合面積の減少により、熱圧着後の接合強度が低下する。

5 歯科用金合金は、鑄造用と加工用に分けて使われてきた。用途によって適当な条件があり、硬度、引張強度も低いものから高いものまで用意されている。金合金は都市ガスでも溶解できるなど鑄造し易く、適合性もよいことから理想的な材料とされてきた。高価な金合金を使いながら、高純度で十分な強度が得られなかったので、金の持つ耐食性、色調等の特性を十分に生かすことが出来なかった。

10 機械的性質の硬度は80～280Hv、引張強度は350～1100MPaの範囲で、各々使い分けられている。合金の添加材は、体積%が大きく、色調を変えるものが主に使われている。体積%の小さい、鮮明な純金色を示す添加材が求められている。

従来の金合金は規則格子の時効硬化で硬度を上げるためにCuを、結晶粒15 微細化のためにインジウムやレニウムを、耐食性を上げるためにパラジウムを加えて、各々バランスの取れ特性を得ている。

発明の開示

ボンディング用高純度金にガドリウムGd添加、又は極微量のボロンBを20 複合添加することによって、機械的性質、硬度、破断強度が著しく向上し、ボール形成時の再結晶領域を拡大させる。微量のボロンBにガドリウムGd、更に第2群、第3群の元素と共存することによって、十分に効果があることを見出した(表1参照)。

細線化に適合したボールネック部、結粒の小さなボンディング高純度金25 合金細線が得られる。

高純度金線の欠点を解決するために、Ca、Be、B等を微量添加する金合金線が提案されている(特開昭53-105968、特開昭53-112059、特開昭59-65440)。今後、極細線を製造していく為には、まだまだ解決しなければならない問題が多い。

30 本発明ボンディング高純度金合金(Au99.985%以上)は、ガド

ニウムを重量％で、1 ppm～49.9 ppm、または1 ppm～99.9 ppmの範囲内に含有し、累計添加量は前者300 ppm範囲内、後者が199 ppm範囲内である。いずれも国際出願PCT/JP96/00510の請求範囲を拡大したものである。

- 5 ボロンBは金中の固溶度が小さく、機械強度が向上する。ボロンの微量添加によって加工硬度、引張強度は上がるが、耐熱性が向上しない。ガドリニウムGdを添加することによって、耐熱性が改善され、時効硬化、加工硬化、破断強度が顕著に向上し、相乗効果が見られた(表1参照)。

- 10 ボロンBを多量に添加すると硬くなりボールの組成変形量が少なくなり、十分な結合強度を得にくくなるか、半導体に微細な割れを生ずる。更に新球になりにくい欠点を有する。少量添加では、金中のボロン分布が不均一になり、機械的強度がバラツクので接合強度が不安定になり、製品としての欠陥を生じる。

- 15 ガドリニウムGdの添加量が少ないと熱処理効果が少ない。ガドリニウムを多量に添加しても、他の元素を組み合わせないと十分なバランスの取れた強度は顕著に現れない。

- 20 カルシウムCaを多量に添加すると、ボールの先端部収縮孔が生じ、ボール球が真球にならない。ボンディングの接合力が低下する。少ないと共同効果、複合効果が十分に現れない。ベリリウムBe、アルミニウムAl、アンチモンSb、シリコンSi、さまりうむSmもカルシウム添加と同様の傾向を示した。

ベリリウム添加はカルシウム添加と、イットリウム添加はサマリウム添加とは良く似た現象を示した。

- 25 ガドリウムGdは希土類、アルカリ土類金属と複合添加すると添加効果が顕著に現れた。

歯科用金合金としてガドリニウムGdを添加して、熱処理による時効処理を行うことによって、機械強度、硬度、引張強度、耐熱性が著しく向上した。ガドリニウム添加品は占有体積が小さく、純金色に近い

- 30 ガドリウムGdを添加して、時効処理すると、硬度、引張強度及び耐性が上がる。上記添加元素を複合添加するとガドリニウムGdと他の元素

添加の相乗効果が現れる

ボロン B は微量添加で加工硬化が顕著に向上するが、固溶度が低い。

カルシウム Ca、ベリリウム Be、イットリウム Y、サマリウム Sm を添加すると加工硬化による硬度と耐熱性が向上する。

5 シリコン Si を添加すると鑄造インゴット硬度と加工硬度が上がる。

アルミニウム Al を添加すると引張強度が顕著に上がり、加工硬度も上がる。アンチモン Sb は加工硬度が上がる。アルカリ土類金属や希土類の元素と添加すると上記特性が向上した。

1 0 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明高純度金合金のガドリニウム Gd、ボロン B 及びアルミニウム Al 添加による軟化曲線の改善効果を示す。

第 2 図は試作高純度金合金ワイヤーの引張強度、ビッカス硬度及びボール形状をを示す。

1 5 第 3 図は試作歯科用金合金の機械的特性（引張強度、ビッカス硬度）を示す。

発明を実施するための最良の形態

2 0 ボンディングワイヤーの高純度金合金は金純度 99.995 重量%の電解金を用いて、上記の元素を添加した母合金を溶製した。各々個別に高周波真空溶解装置で 20 mm × 20 mm × 150 mm インゴットに溶解鑄造した。

2 5 表 1 に示す化学成分の鑄塊高純度金合金を先ず圧延し、次に溝ロール加工を行い、最後に常温で直径 20 ミクロンまで伸線加工した。熱処理は最初に 800℃溶体化処理を行い、次に 250℃で 3 時間時効硬化処理を行った。

評価は常温引張試験の破断強度、ビッカス硬度及びボンディング時のボール形状を観測し、表 1 に示した。

3 0 ガドリニウム Gd、ボロン B、アルミニウム Al 添加金合金細線（直径

0. 8 mm) 軟化曲線を図 1 に示す。

ボール形状は、高速自動ボンダーを使って、電気トーチのアーク放電によって作成した金合金ボールを、走査型顕微鏡で観察して、良好な形状で接合しているものを○印で、良好で無いものを×印で表示した。

- 5 接合強度は、高速ボンディング後、リードフレームと測定する半導体素子を治具で固定した後に、ボンディング後の金合金細線の中央部を引っ張り、その細線破断時の引張強度を測定した。

- 本発明の高純度金合金細線は極細線化の進む中で、従来の高純度金合金細線より破断強度、硬度、耐熱性を一段と向上させたもので、バラツキや断線が少なく、極細線の安定したボンディングが可能である。電気特性も良い。特に常温の機械強度、硬度、耐熱性が向上しているので、高温引張強度も強く、接合ループ高さも低くでき、高速自動ボンディングも十分に対応できた。ボール形状も真球で小さくでき、歩留まり向上とコスト低減が図られた。
- 1 0

- 1 5 歯科用金合金は、金純度 99.99 重量%の 4 N 純金を用いて、上記元素を添加して母合金を溶製した。各々個別に高周波真空溶解で、インゴット (20 mm × 20 mm × 150 mm) を鑄造した。先ず 800℃ で 1 時間行い水で急冷した。次に加工硬化処理と時効硬化処理を行った。加工率は、99.5% まで行い、時効処理は 250℃ で 3 時間行った。

- 2 0 機械的特性をビッカス硬度と引張強度で評価し、表 2 に示した

本発明は金含有量 95.5 重量%以上の金合金で、機械的性質の硬度と引張強度を一段と向上させ、更に耐熱性と色調を改善したものである。歯科用部材としての強度を十分に示した

- 2 5 歯科用部材機械的性質以外に生物学的安全性が重要な問題である。高純度金合金は添加元素が少ないので、量的には安全性が高いと言える。添加元素を選択すれば機械的にも、生物学的にも満足する歯科用部材が得られると思われる。生物学的安全性に関しては、国によって種々の承認制度があり、日本国では薬事法によって厚生省の承認が必要である。

希土類元素とアルカリ土類金属の元素を 1000 ppm 添加し、金純度 99.9 重量%の高純度金合金を試作し、純金色について調査下ところ

Gd、La、Ce、Sm、Ybが良く、ガドリニウムGdは最も純金色を鮮明に表示することが分かった。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の高純度硬質金合金部材はネックレス、時計等の装飾部材、ボンディングワイヤー、リードフレーム、薄膜等の電子部材、及び歯科用部材として有用であり、適している。

請 求 の 範 囲

1. 高純度金 99.98 重量%以上の Au に Gd を 1 ppm ~ 49.9 ppm 含有させた高純度金合金を用い、先ず溶解度曲線より高い温度で元素を均一に分散させて急冷する溶体化処理を行うこと。更に所望の線形又は形状まで加工処理を行う工程の前後で時効硬化処理を行う。加工処理しない場合も時効硬化処理を行うことを特徴とする高純度金合金硬質化方法。
2. 金 Au 98.50 ~ 99.96 重量%で、ガドリニウム Gd 50 ~ 149.9 ppm 含有する金合金を用い、先ず溶解度曲線より高い温度で元素を均一に分散させて急冷する溶体か処理を行い、次に所望の形状まで加工処理を行う工程の前後で、又は加工処理しない場合でも熱処理による時効硬化処理を行うことを特徴とする金合金部材硬質化方法。
3. 請求項 1、2 及び 11 の成分組成にボロン B を 0.1 ~ 150 ppm 複合添加した請求項 1、2 及び 11 の高純度金合金硬質化方法。
4. 上記製造高純度金合金を溶体化処理として 600℃ ~ 2800℃ で加熱処理後急冷し、150℃ ~ 350℃ の温度で時効処理することを特徴とする高純度金合金硬質化方法。
5. 溶解化処理後、加工硬化処理と時効処理を交互に繰り返す請求項 1、2、3 及び 4 の高純度金合金硬質化方法。
6. 高純度金 Au 99.98 重量%以上で請求項 1 のガドリニウム Gd を添加した成分組成、又は請求項 2 のガドリニウム Gd とボロン B を添加した成分組成にベリリウム Be、アルミニウム Al、シリコン Si、カルシウム Ca、サマリウム Sm、イットリウム Y 及びアンチモン Sb のうち一種以上を添加し、累計添加量で 1 ~ 199 ppm の範囲内で含有する高純度金合金を用いて、請求項 1、3、4、5 の溶体化処理と時効処理を行うことを特徴とする高純度金合金硬質化方法。
7. 高純度金 Au 99.98 重量%以上で請求項 1 のガドリニウム Gd とボロン B を添加した組成に希土類、及びアルカリ土類金属うち一種以上を添加し、累計添加量で 1 ~ 199 ppm の範囲内で含有する高純度金合金を用い、請求項 1、3、4、5、6 の溶体化処理と時効処理を行うことを特徴とする高純度金合金硬質化方法。



8. 上記請求項 1、3、4、5、6、7 でガドリウム G d 添加量 5 ～ 9 9 p p m とし、累計添加量を 1 ～ 9 9 p p m とすることを特徴とする高純度金合金硬質化方法。
9. 金 A u 9 8 . 5 ～ 9 9 . 6 9 重量%の範囲内で請求項 2 のガドニウム G . d を添加した成分組成又は請求項 3 のガドニウム G d とボロン B を添加した成分組成にアルミニウム A l、シリコン S i、カルシウム C a、ベリリウム B e、イットリウム Y、サマリウム S m 及びアンチモン S b のうち一種以上を添加し、累計添加量で 3 0 0 1 p p m ～ 1 4 9 9 9 p p m 含有する金合金を用いて、請求項 2、4、5、6 の溶体化処理と時効処理を行うことを特徴とする金合金硬質化方法。
- 1 0. 金 A u 9 8 . 5 ～ 9 9 . 6 9 重量%の範囲で請求項 2 でガドリニウム G d を添加した成分組成、又は請求項 3 のガドリニウム G d とボロン B を添加した成分組成に、希土類とアルカリ土類金属のうち一種以上を添加し、累計添加量で 3 0 0 1 ～ 1 4 9 . 9 9 の範囲で含有する金合金を用い、請求項 2 ～ 5 の溶体化処理と時効硬化処理を行うことを特徴とする金合金硬質化方法。
- 1 1. 純度 9 9 . 7 重量%以上の A u に G d、元素 を 5 0 p p m 以上添加し、更に他の元素一種以上添加して、累計量 3 0 0 0 p p m を含有することを特徴とする、高純度色高純度硬質金合金部材。
- 1 2. 純度 9 9 . 0 重量%以上の A u に G d、L u、C e、L a、Y b を 1 0 0 p p m 以上添加し、更に他の元素一種以上添加して、累計量 1 0 , 0 0 0 p p m を含有することを特徴とする、高純度色高純度硬質金合金部材。
- 1 3. 請求項 1 1 と 1 2 の金合金鑄造後、6 0 0 ℃ ～ 2 8 0 0 ℃ で溶体化処理し、後工程で 1 0 0 ℃ ～ 4 0 0 ℃ で時効処理すること、又はこの時効処理のみ行うことを特徴とする高純度色高純度硬質金合金の製造方法。

