

几种痕量元素对无氧铜线材高温抗氧化性的影响

岳峰丽¹, 刘宇航¹, 王松伟², 宋鸿武², 彭庶瑶³, 霍建平³, 彭晓飞³

(1. 沈阳理工大学汽车与交通学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 中国科学院金属研究所, 师昌绪先进材料创新中心, 辽宁 沈阳 110016; 3. 江西蓝微电子科技有限公司, 江西 吉安 343000)

摘要: 为提升高纯无氧铜线材的高温抗氧化性能, 本研究以6N高纯铜为基体, 分别添加痕量Ag, P, Cr, Ni元素制备铜线, 系统考察其在300, 400, 500 °C空气中的氧化行为。通过扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)对氧化膜形貌、厚度及物相组成进行分析。结果表明, 痕量元素的引入显著影响了氧化膜特性: Ag的添加可使氧化膜增厚并促进高温下CuO的形成; P的加入可细化氧化膜组织、抑制氧扩散; Cr与Ni的协同作用可有效增强氧化膜的致密性, 促进Cu₂O生成, 并显著强化Cu(111)等晶面的结构, 从而提升整体抗氧化性能。

关键词: 无氧铜线材; 微合金化; 抗氧化性; 痕量元素; 氧化膜

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.02.011

中图分类号: TF813; TF804.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)02-0108-09

5G通信、新能源汽车及物联网的蓬勃发展, 对高性能封装材料提出了更高需求。高纯度无氧铜(OFC)因其卓越的导电性、延展性及抗腐蚀性能, 被视为制备高端键合丝的基材。其中, 纯度高达99.9999%(6N)的无氧铜代表了该材料的最高等级, 其极低的杂质含量确保了极高的导电效率与信号传输完整性, 因而被广泛应用于高性能键合铜丝的制备。键合铜丝作为半导体封装与电子元器件连接的关键材料, 凭借其高导电性、低成本及优异的热稳定性, 在消费电子、功率器件、汽车电子及存储计算等领域应用前景广阔^[1-3]。然而, 电子器件正朝着高频化、高功率化和高可靠性的方向发展, 键合铜丝在高温环境下的抗氧化性能逐渐成为制约其性能和可靠性的关键。在高温条件下, 铜丝表面容易发生氧化反应, 生成氧化铜(CuO)或氧化亚铜(Cu₂O)等氧化层, 导致键合丝的电阻显著增加、机械强度下降, 甚至诱发键合点失效, 严重影响电子器件的长期稳定性和使用寿命^[4-6]。此外, 汽车电子、航空航天和5G通信等领域的快速发展, 使高功率器件和高温集成电路对键合铜丝的抗氧化性能提出了更高的要求^[7]。因此, 研究键合铜丝高温抗氧化性能, 不仅有助于优化其材料设计和制备工艺, 还能开为开发适用于极端环境的高性能键合材料提供理论依据

和技术支撑。

近年来, 对于键合铜丝在高温环境下的氧化问题, 主要通过添加保护气氛、在铜丝的表面形成镀层或者添加其他元素等手段来解决^[8]。例如: 在氢气、氩气或真空等保护性气氛中预热时, 铜合金中的特定元素会向表面迁移富集, 原位形成一层抗氧化化层, 从而显著提升其抗氧化能力^[9-11]; 在铜表面电镀, 可以有效提升铜的抗氧化性^[12]; Mg作为高效脱氧剂, 可消除铜合金中CuO/Cu₂O残留夹杂并增强高温抗氧化性。研究表明, Au, Ag, Pd, Ni四种金属薄镀层在确保键合铜丝高温可靠性的同时, 能够有效防止铜键合丝氧化, 使外观维持良好的金属光泽^[13]。此外, 在纯铜中添加P作为脱氧元素, 因其在高温烧结时能与氧结合生成易挥发的磷氧化物, 从而通过气态产物有效降低合金中的氧含量^[14]; 向纯铜中添加一定量的Cr后, Cr原子能在一定温度下与空气中的O原子化合形成一层氧化物膜, 从而对氧原子的扩散产生阻碍作用, 使氧化速度减慢, 提高抗氧化性^[15]; 添加微量Ca, 可以调节键合铜丝的力学性能、界面结合可靠性、表面抗氧化性及高温塑性^[16]。尽管这些技术在一定程度上改善了键合铜丝的高温性能, 但其抗氧化机制仍需进一步深入研究。

收稿日期: 2025-07-31; 修订日期: 2025-10-27

基金项目: 辽宁省教育厅基本科研项目(LJ212510144021); 吉安市“揭榜挂帅”关键核心共性技术项目资助

作者简介: 岳峰丽(1970—), 女, 吉林敦化人, 硕士, 研究方向: 汽车结构分析与设计制造, E-mail: flyue@163.com; 通信作者: 王松伟, 博士, E-mail: swwang16b@imr.ac.cn

本文主要探讨了痕量元素 Ag, P, Cr 和 Ni 的添加对高纯度(6N)无氧铜线材在 300, 400 和 500 °C 空气中恒温氧化行为的影响, 评估其在工艺异常或极端过载条件下的抗氧化失效行为, 并对铜线恒温氧化过程及其氧化机理进行了探讨。

1 试 验

以某公司生产的质量分数为 99.9999% 的 6N 高纯铜为原料, 分别添加痕量 Ag, Cr, Ni, P 元素, 并进行连续铸造, 得到 4 种直径为 8 mm 不同成分及含量的铸态铜线材试样。将铸态试样送至中国科学院金属研究所检测中心进行检测, 测得实际化学成分见表 1。

表 1 实验材料及化学成分

合金编号	添加元素	质量分数(1×10^{-6})/%
6N 铜	—	—
Cu-Ag 合金	Ag	23
Cu-P 合金	P	69
Cu-Cr-Ni 合金	Cr	10
	Ni	10

用大拉机对该铜杆进行 20 道次渐进式冷拉拔加工(更换不同线径的模具, 逐步缩减截面尺寸), 获得直径为 1.50 mm 的高精度拉拔态铜线成品。

分别对线径为 $\Phi 1.5$ mm 的 4 种拉拔态铜线样品进行切割, 得到长度为 5 cm 的试样。采用 SX-6-130

高温箱式电阻炉分别设置为 300, 400, 500 °C 在大气环境中对试样进行 1 h 氧化(先将炉温升至指定温度, 再放入试样), 氧化完成后将试样取出进行空冷, 获得氧化态试样。利用扫描电子显微镜(SEM)观察氧化后铜线材试样的表面形貌以及氧化膜厚度, 利用 X 射线衍射仪(XRD)分析样品物相, 扫描范围为 10~90°、速率为 2(°)/min, 利用 Jade 6.0 软件对实验数据进行处理, 以获得试样表面氧化膜的物相组成结果。

2 结果与讨论

如图 1 所示, 铜线材试样氧化后的氧化膜结构可分为三层, 分别是氧化膜外表面、氧化膜内表面和过渡层。

2.1 痕量元素对氧化膜外表面微观形貌的影响

图 2 展示了 4 种线材样品(6NCu, Cu-Ag, Cu-P 及 Cu-Cr-Ni)在 300 °C 下氧化 1 h 后的氧化膜外表面微观形貌对比。所有样品的氧化膜外表面均为连续致密结构, 无孔洞缺陷, 且都为规则球状或类球状, 无明显差异。

图 3 为各样品在 400 °C 下氧化 1 h 后的氧化膜外表面形貌。与在 300 °C 下氧化的样品相比, 氧化膜外表面形貌均被破坏, 发生了较大变化。6N 铜样品的氧化膜外表面[图 3(a)]氧化物颗粒呈多边形或类球状, 分布较为均匀; Cu-Ag 合金样品的氧化膜外表面[图 3(b)]为连续致密结构, 无宏观裂纹或孔洞,

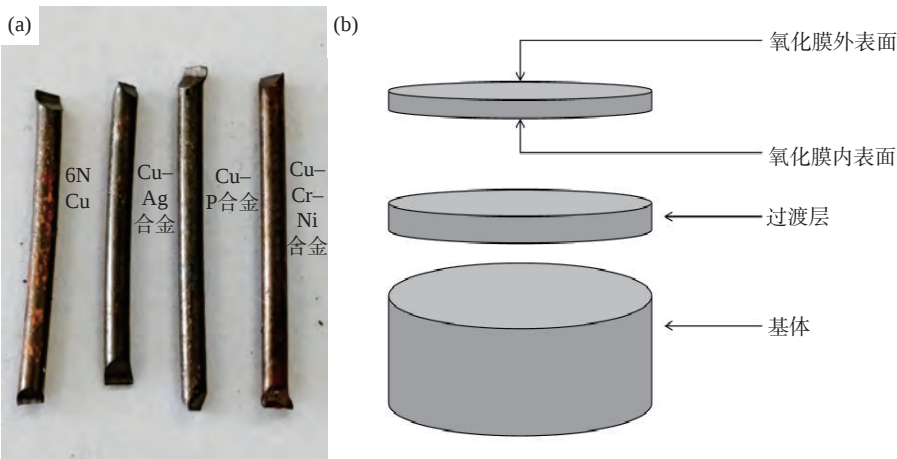


图 1 实验样品及其氧化膜结构: (a) 恒温氧化后的样品形貌; (b) 氧化后表层结构示意图
Fig. 1 Experimental samples and their oxide film structures: (a) Morphology of samples after isothermal oxidation; (b) Structures of oxide film on wires

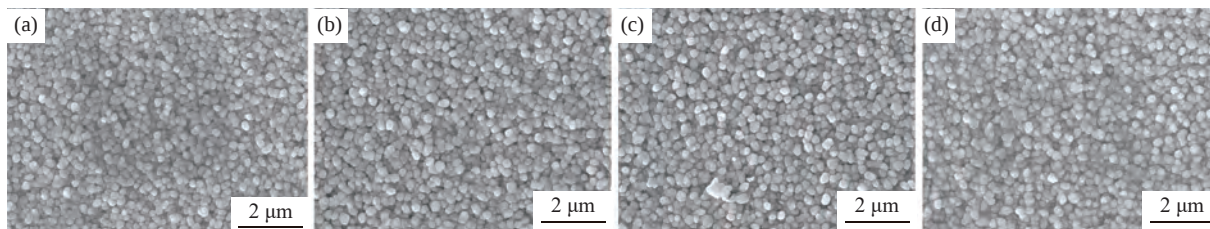


图2 铜线材在300 °C下氧化1 h后氧化膜外表面形貌: (a)6N铜; (b)Cu-Ag合金; (c)Cu-P合金; (d)Cu-Cr-Ni合金
Fig. 2 Surface morphology of the oxide film on copper wires after oxidation at 300 °C for 1 hour: (a) 6N copper; (b) Cu-Ag alloy; (c) Cu-P alloy; (d) Cu-Cr-Ni alloy

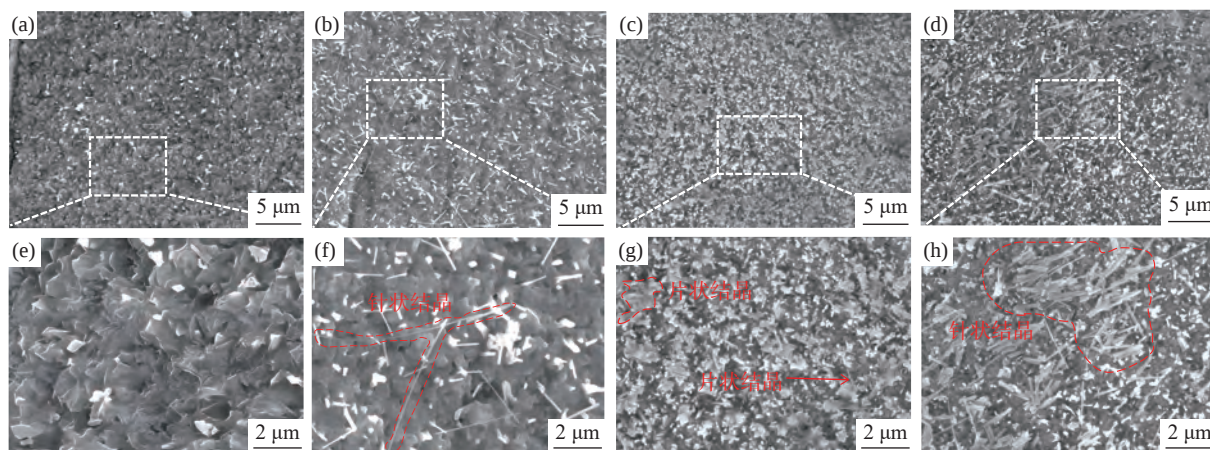


图3 铜线材在400 °C下氧化1 h后氧化膜外表面形貌: (a)6N铜; (b)Cu-Ag合金; (c)Cu-P合金; (d)Cu-Cr-Ni合金;
(e)6N铜高倍形貌; (f)Cu-Ag合金针状结晶; (g)Cu-P合金片状结晶; (h)Cu-Cr-Ni合金针状结晶

Fig. 3 Surface morphology of oxide films on copper wires after oxidation at 400 °C for 1 hour: (a) 6N copper; (b) Cu-Ag alloy; (c) Cu-P alloy; (d) Cu-Cr-Ni alloy; (e) High-magnification morphology of 6N copper; (f) Needle-like crystallization of Cu-Ag alloy; (g) Flake-like crystallization of Cu-P alloy; (h) Needle-like crystallization of Cu-Cr-Ni alloy

氧化物颗粒尺寸较基体铜显著细化, 分布均匀性较好, 出现大量针状结晶[图3(f)], 提高了氧化膜的附着性^[17]; Cu-P合金样品的氧化膜[图3(c)]外表面受损, 出现大量无序分布的片状物质, 同时存在少量针状结晶; Cu-Cr-Ni合金样品的氧化膜[图3(d)]为宏观连续覆盖的致密结构, 表面无明显裂纹或孔洞, 氧化膜均匀覆盖基体, 同时存在大量针状结晶[图3(h)], 推测为在Cr和Ni的协同作用下, 显著提升了氧化膜的致密性与抗氧化性, 同时Cr的晶界钉扎效应抑制了氧化物颗粒粗化, Ni的固溶强化优化了界面结合力, 从而减少了氧化膜因热应力引发的剥离倾向。

图4为在500 °C下氧化1 h后的氧化膜外表面微观形貌。由图4可见, 4种样品氧化膜外表面微观形貌被再次破坏, 均出现了孔洞, 这为氧离子的进入提供了通道, 从而会加快氧离子的扩散速度, 导致

进一步氧化。Cu-Ag合金[图4(b)]被破坏得最为严重, 孔洞数量最多; Cu-P合金氧化膜外表面[图4(c)]呈现层叠状, 这使得氧化膜结构更为致密, 仍存在少量的针状结晶, 二者在一定程度上阻碍了氧离子的进一步扩散; Cu-Cr-Ni合金[图4(d)]致密性更为良好, 破损程度更小, 保护性更好。

2.2 痕量元素对氧化膜内表面微观形貌的影响

在密封袋中封存24 h后, 外表面氧化膜自动脱落。图5(a~d)为各样品在300 °C下氧化1 h后的氧化膜内表面形貌。6N铜的氧化膜内表面[图5(a)]由球状氧化物团簇松散堆积构成, 团簇间宽间隙导致基体大面积裸露。Cu-Ag合金的氧化膜内表面[图5(b)]氧化物团簇尺寸增大, 形状不规则, 虽然团聚程度有所改善, 但仍存在局部基体暴露。Cu-P合金的氧化膜内表面[图5(c)]因为P元素的调控作用, 球状团簇尺寸较小且排列紧密, 有效缩减了团簇间

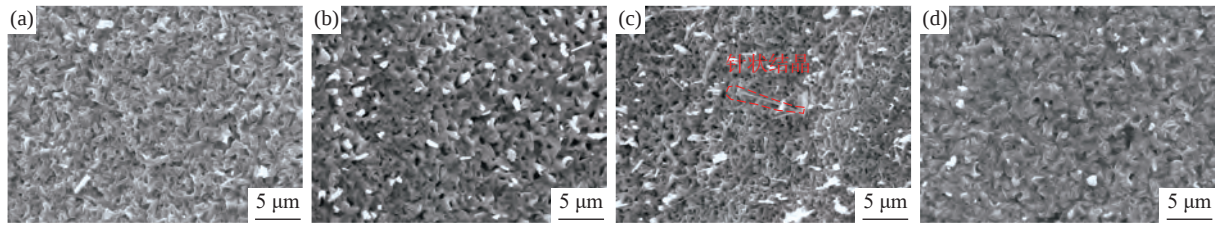


图4 铜线材在500 °C下氧化1 h后氧化膜外表面形貌: (a)6N铜; (b)Cu-Ag合金; (c)Cu-P合金; (d)Cu-Cr-Ni合金

Fig. 4 Surface morphology of the oxide film on copper wires after 1-hour oxidation at 500 °C: (a) 6N copper; (b) Cu-Ag alloy; (c) Cu-P alloy; (d) Cu-Cr-Ni alloy

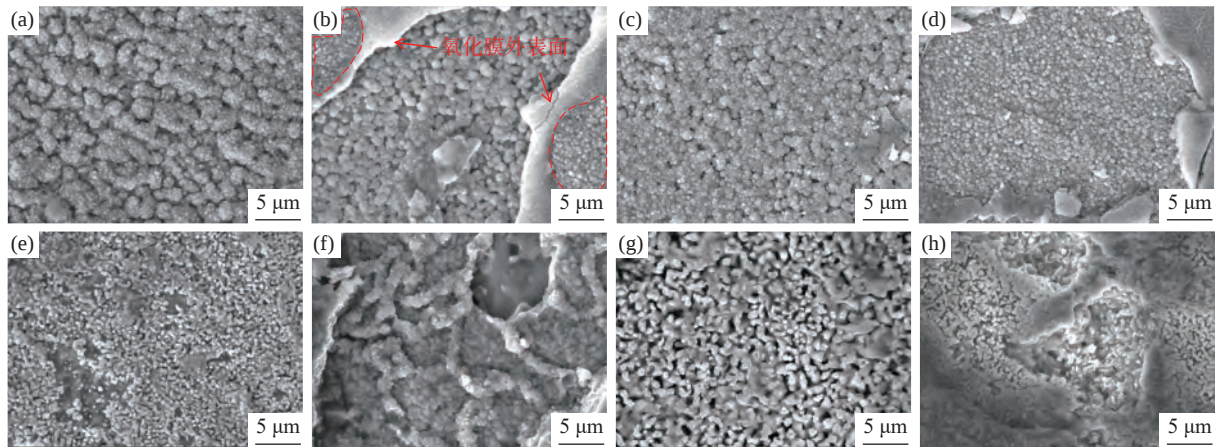


图5 铜线材分别在300 °C和400 °C下氧化1 h后氧化膜内表面形貌: (a, e)6N铜; (b, f)Cu-Ag合金; (c, g)Cu-P合金; (d, h)Cu-Cr-Ni合金

Fig. 5 Surface morphology of the oxide film on copper wire after oxidation at 300 °C and 400 °C for 1 hour: (a, e) 6N copper; (b, f) Cu-Ag alloy; (c, g) Cu-P alloy; (d, h) Cu-Cr-Ni alloy

隙,基体裸露比例明显降低。Cu-Cr-Ni合金的氧化膜内表面[图5(d)]团簇消失,氧化物以无间隙的致密层连续覆盖在基体表面,形成完整的物理屏障,这种结构可有效阻隔氧离子渗透,从而显著提升线材的抗氧化性能,使其抗氧化性能优于其他样品。

图5(e~h)为各样品在400 °C下氧化1 h后的氧化膜内表面形貌。6N铜氧化膜内表面[图5(e)]由均匀分布的亚微米级球状氧化物颗粒构成,颗粒间存在轻度团聚现象,导致部分基体表面裸露,团聚间隙可能成为氧离子的扩散通道。Cu-Ag合金氧化膜内表面形貌[图5(f)]显示,Ag的添加促进了均匀形核,抑制了氧化物的粗化与团聚,使氧化膜与基体结合更紧密,界面无明显剥落。相较于6N铜氧化膜内表面的松散球状团簇,Cu-Ag合金的氧化膜内表面连续性与致密性显著提升。Cu-P合金氧化膜内表面氧化物形貌[图5(g)]为尖晶石状或砂砾状,排列更加细密,没有基底露出,抑制了合金的进一步

氧化。Cu-Cr-Ni合金氧化膜内表面[图5(h)]更厚,原子排列紧密,线材合金基底没有裸露。

图6为各样品在500 °C下氧化1 h后的氧化膜内表面微观形貌。6N铜氧化膜内表面[图6(a)]受损比较严重,致密排列被打破,使基底与空气接触面积扩大,加大了氧离子的扩散通道。Cu-Ag合金的高温氧化膜内表面形貌虽被破坏[图6(d)],但未出现铜基体裸露。依据Cu-P合金的能谱[图6(i)]可知,痕量P元素的添加大大提高了Cu原子百分比,抑制了O元素的扩散,氧化膜内表面虽然存在间隙[图6(g)],但仍比6N铜致密。Ni元素发生固溶置换,使氧化物颗粒细化,Cr和Ni的协同作用显著提升了氧化膜内表面的致密性[图6(j)]。图6中间一列为各样品对O元素的面扫描分析图像,清晰地展示了O元素在氧化膜内表面的分布状态。图6最右侧为各样品Cu和O的原子百分比,除Cu-P合金外,其余样品的Cu:O比例接近7:3,Cu-P合金的Cu:O比例

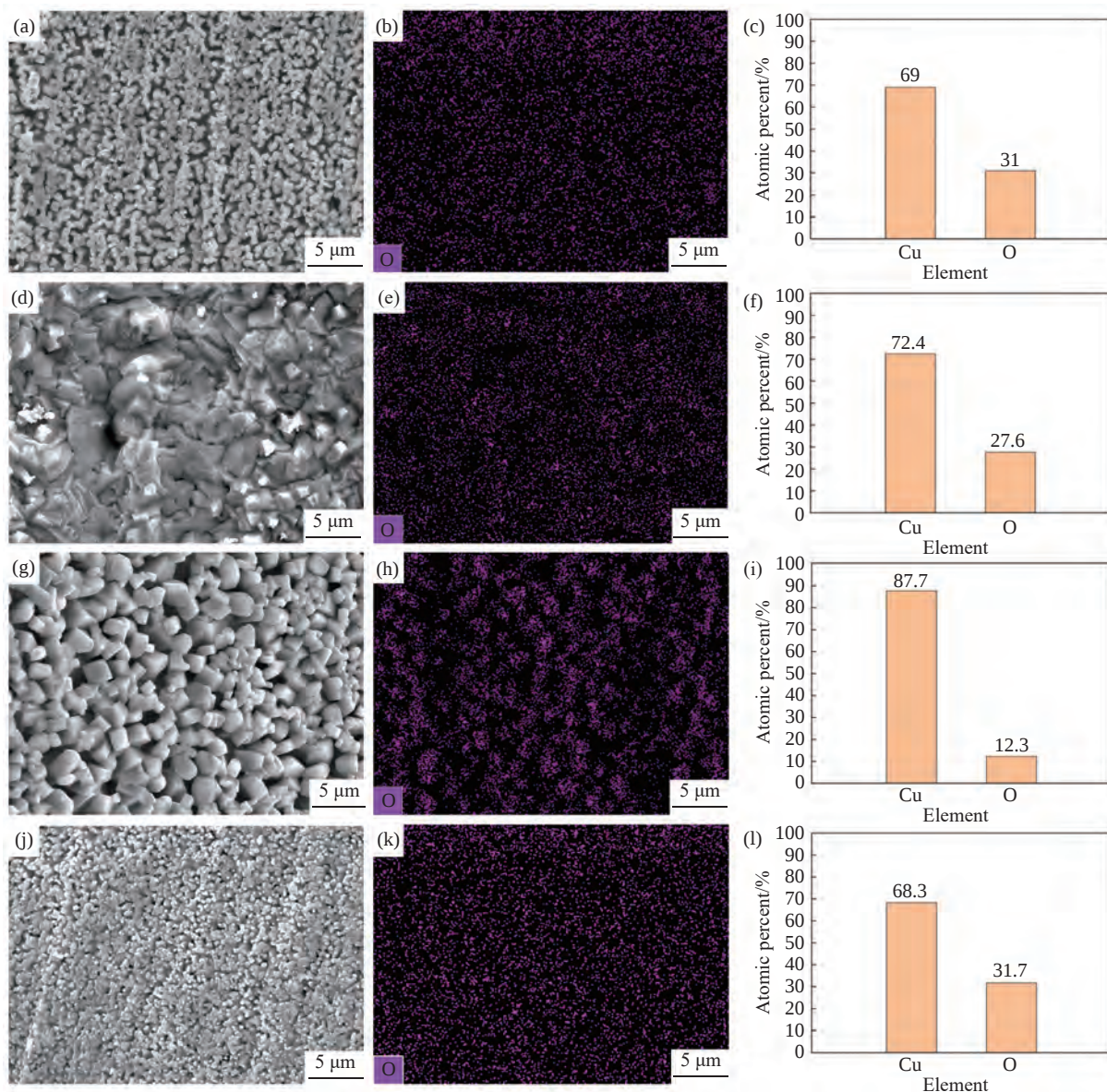


图6 铜线材在500 °C下氧化1 h后氧化膜内表面形貌, 对O元素的面扫描分析图像, 以及能谱图: (a~c)6N铜; (d~f)Cu-Ag合金; (g~i)Cu-P合金; (j~l)Cu-Cr-Ni合金

Fig. 6 Surface morphology, corresponding oxygen elemental map and energy spectrum of the oxide film on copper wire after oxidation at 500 °C for 1 h: (a~c) 6N copper; (d~f) Cu-Ag alloy; (g~i) Cu-P alloy; (j~l) Cu-Cr-Ni alloy

接近9:1, 表明痕量P元素显著提高了Cu原子分数, 抑制了O元素的扩散。

2.3 氧化膜截面形貌

铜线材样品氧化膜截面结构示意图如图7(a)所示, 这与上文所提到的线材氧化膜结构模型相符。依据O元素分布[图7(b)]可知, 氧化膜处氧离子分布最密集, 含量最多, 且越向内部, 氧离子含量越少, 这说明氧化膜的存在有效阻隔了铜线材的进一步氧化。4种样品在300 °C下氧化1 h后的氧化膜厚度如

图8所示, 其厚度分别为1.25 μm[图8(a)]、1.66 μm[图8(b)]、1.07 μm[图8(c)]和1.03 μm[图8(d)]。Ag的固溶置换会引起Cu晶格膨胀, 导致晶格畸变和微观应变。这种畸变增加了晶界处氧的扩散速率, 加速了氧化反应的动力学过程。Ag的固溶抑制了Cu晶粒的粗化, 而细化的晶粒结构提供了更多的晶界路径, 进一步促进了氧离子的扩散及氧化膜的生长, 最终导致氧化膜厚度显著增加。P的加入可促使氧化物颗粒细化, 并消除团簇间隙, 使氧化膜以更紧密的尖晶石状或砂砾状结构覆盖于基体表面,

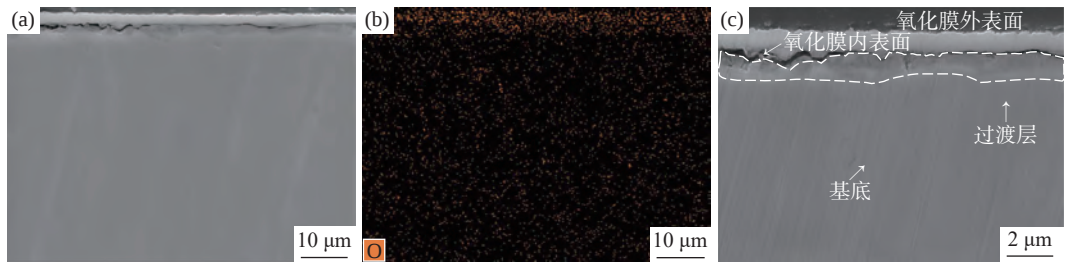


图7 铜线材氧化膜截面结构表面能谱图: (a)线材氧化膜截面形貌; (b)O元素分布图; (c)线材氧化膜截面结构

Fig. 7 Surface energy spectrum of cross-sectional structure of oxide film on copper wire : (a) Longitudinal cross-sectional morphology; (b) O element distribution map; (c) Longitudinal section structure

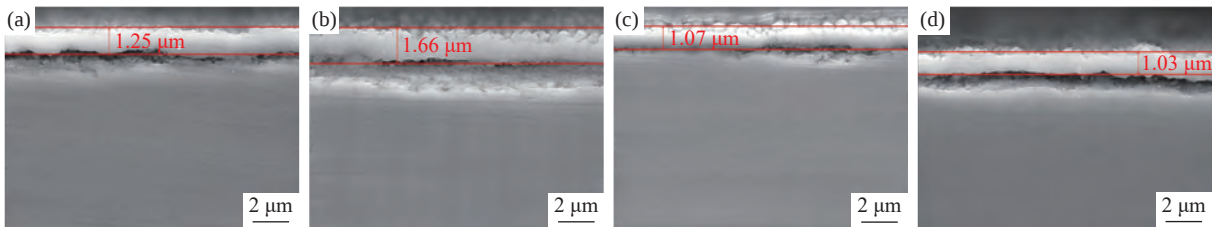


图8 铜线材在 300 °C下氧化 1 h后的氧化膜厚度: (a)6N铜; (b)Cu-Ag合金; (c)Cu-P合金; (d)Cu-Cr-Ni合金

Fig. 8 Thickness of oxide film on copper wire after oxidation at 300 °C for 1 h: (a) 6N copper; (b) Cu-Ag alloy; (c) Cu-P alloy; (d) Cu-Cr-Ni alloy

大幅缩短氧扩散路径。Cr的晶界钉扎作用可细化基体晶粒,提供更多氧扩散路径。

2.4 氧化膜物相组成

通常而言,铜线材的氧化速率不仅取决于其自身的化学成分,还受到表面氧化膜物相的组成及其微观结构特征的影响。本研究只对线材的氧化膜进行物相分析。

图9为铜线材在 300 °C条件下氧化 1 h后表面氧化膜的XRD物相分析结果。实验数据显示,含有痕量添加元素与未添加元素的铜线材试样,其表

面氧化膜的XRD衍射图谱在峰位分布及强度特征上呈现出高度一致性。这表明在相同氧化环境中,痕量元素的引入并未显著改变氧化产物的晶体结构,4种试样的表面氧化膜具有相同的物相组成及晶格衍射特征。如图9(a)中衍射峰归属所示,底部实线标注的衍射峰对应于Cu₂O物相特征峰,点状虚线表征金属Cu基体的衍射峰,短划状虚线则代表CuO的衍射峰。通过图谱解析可知,经300 °C恒温氧化 1 h后,铜线材表面生成的氧化产物以Cu₂O为主[见式(1)]。

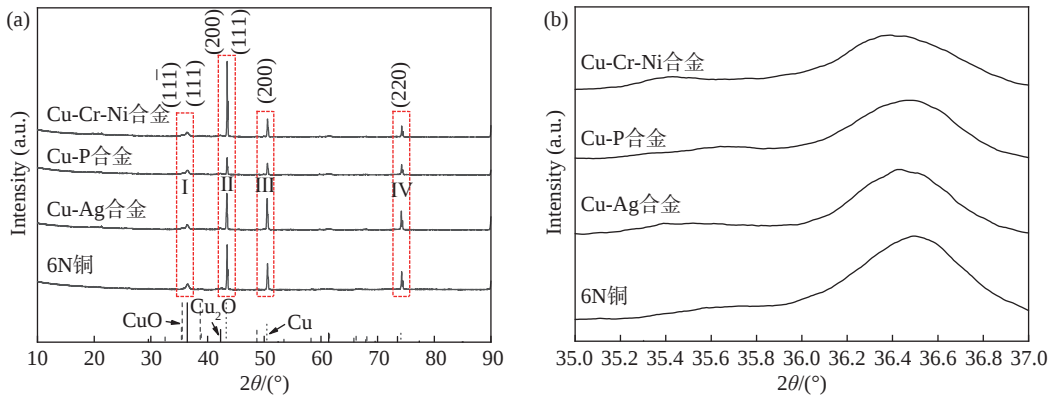


图9 试验样品在 300 °C下氧化 1 h后表面XRD图谱: (a)各样品XRD图谱; (b)区域I图谱

Fig. 9 XRD patterns of the surface of the experimental sample after oxidation at 300 °C for 1 h: (a) XRD patterns of each sample; (b) Magnitude patterns at region I in (a)



具体而言: 区域 I [图 9(b)] 中($2\theta \approx 36.5^\circ$) 为 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 晶面的布拉格衍射响应; 区域 II ($2\theta \approx 42.5^\circ$) 存在重叠峰, 其中左侧峰归属于 $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ 晶面, 右侧峰对应 $\text{Cu}(111)$ 晶面; 区域 III ($2\theta \approx 50.5^\circ$) 及区域 IV ($2\theta \approx 74.5^\circ$) 则分别呈现 $\text{Cu}(200)$ 与 $\text{Cu}(220)$ 晶面的特征衍射峰。

区域 I 中, 痕量 Ag 元素的添加使衍射峰向左偏移, 如图 9(b)。根据布拉格方程 [见式(2)] 可知, 衍射峰向左移动, 说明 θ 变小, d 增大, 即晶面间距增大。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{式(2)}$$

式中: d 为晶面间距, θ 为入射线、反射线与反射晶面之间的夹角, λ 为波长, n 为反射级数。

区域 II 中, 痕量 Cr, Ni 元素的添加使 $\text{Cu}(111)$ 原子面峰值强度显著增加。在区域 III、IV 中, Ag 元素的添加提高了 $\text{Cu}(200)$ 和 $\text{Cu}(220)$ 原子面峰值强

度, Cr, Ni 元素的添加降低了衍射峰强度。 $\text{Cu}(111)$ 的原子面峰值强度越强, 线材的氧化增重率越低^[18], 即 $\text{Cu}(111)$ 的原子衍射峰强度越高, 线材的抗氧化性能越好。

在 300°C 时, Ag 的原子半径 ($1.44 \times 10^{-12} \text{ m}$) 明显大于 Cu ($1.28 \times 10^{-12} \text{ m}$), Ag 以置换固溶的方式进入 Cu 晶格, 会引发晶格膨胀, 最终表现为 X 射线衍射峰向低角度方向偏移。P 元素并未发生明显作用。Cr, Ni 元素则通过提高 $\text{Cu}(111)$ 原子面峰值强度的形式来提高铜线材的抗氧化性。

各样品在 400°C 下氧化 1 h 后表面 XRD 图谱如图 10(a) 所示。在 400°C 时, 区域 I [图 10(b)] 中, Cu-P 合金出现了双峰。通过与标准谱图比对发现, 新出现的衍射峰为 $\text{CuO}(11\bar{1})$ 。同时, Cu-Cr-Ni 合金的 $\text{Cu}(111)$ 原子衍射峰强度得到增强, 衍射峰明显右移。根据布拉格方程 [见式(2)] 可知, 衍射峰向右移动, 说明 θ 变大, d 减小, 即晶面间距减小。

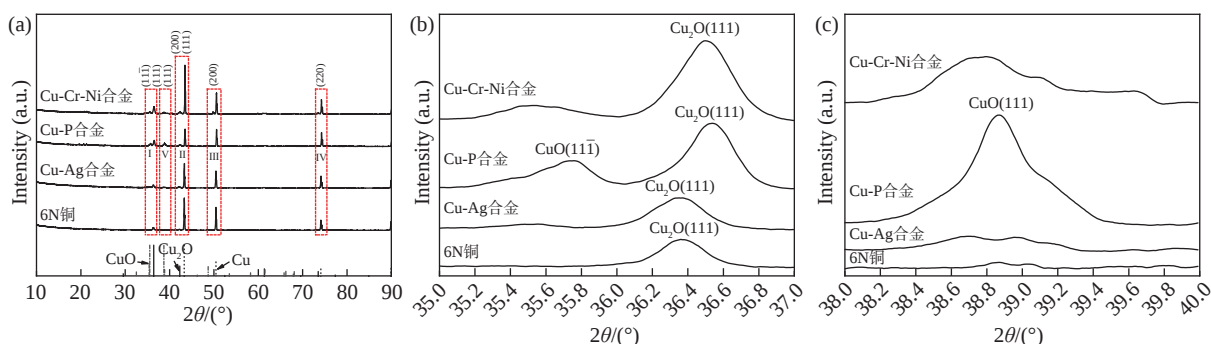


图 10 试验样品在 400°C 下氧化 1 h 后表面 XRD 图谱: (a) 各样品 XRD 图谱; (b) 区域 I 图谱; (c) 区域 V 图谱

Fig. 10 XRD patterns of the surface of the experimental sample after oxidation at 400°C for 1 h: (a) XRD patterns of each sample; Magnitude patterns at (b) region I and (c) region V in (a)

尽管 Ni 在低温下未发生显著的固溶置换 (Ni 的原子半径 $1.24 \times 10^{-12} \text{ m} < \text{Cu}$ 的 $1.28 \times 10^{-12} \text{ m}$), 但在 400°C 高温下, 热激活作用的增强, 可能促使部分 Ni 原子进入 Cu 晶格, 并形成置换固溶体。Ni 的较小原子半径导致晶格收缩, 晶面间距减小, 从而引发了衍射峰右移。区域 II 中, Cu-P 合金与 Cu-Cr-Ni 合金的 $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ 原子面峰值强度显著增强, Cu-Cr-Ni 合金中的 $\text{Cu}(111)$ 原子衍射峰强度显著增强。



区域 III、IV 与 6N 铜相比无明显变化。区域 V [图 10(c)] 中, Cu-P 合金中检测到了 $\text{CuO}(111)$ 对应

的衍射峰。

在 400°C 时, Ag 元素使线材发生固溶置换。随着温度的升高, P 元素的添加促进了结构更加稳定的 CuO 的形成, 同时也促进了 Cu_2O 的生成。Cu-Cr-Ni 合金线材中发生了 Ni 的固溶置换, Cr, Ni 元素促进了 Cu_2O 的生成并且大幅提高了 $\text{Cu}(111)$ 的原子衍射峰强度。

各试验样品在 500°C 下氧化 1 h 后表面的 XRD 图谱如图 11(a) 所示。从区域 I [图 11(b)] 可见, 在 500°C 时, Cu-Ag 合金也出现了双峰结构。同时, 区域 I 还检测到有 CuO 生成, 其衍射峰对应 CuO

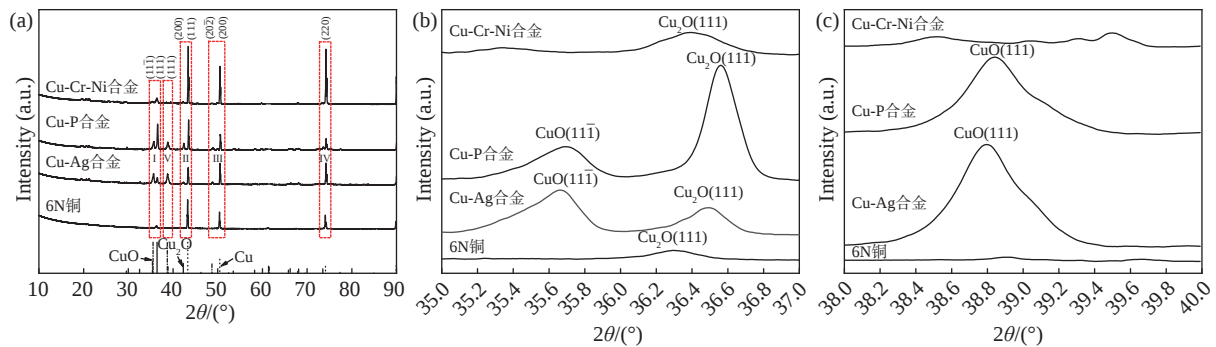


图 11 试验样品在 500 °C 下氧化 1 h 后表面 XRD 图谱: (a) 各样品 XRD 图谱; (b) 区域 I 图谱; (c) 区域 V 图谱

Fig. 11 XRD patterns of the surface of experimental sample after oxidation at 500 °C for 1 h: (a) XRD patterns of each sample; Magnitude patterns at (b) region I and (c) region V in (a)

(11 $\bar{1}$) 晶面, 说明由于温度的提高, Ag 元素促进了更为稳定的 CuO 的生成。区域 II 中显示, Cu-P 合金提高了 Cu₂O(200) 的衍射峰强度。此外, 区域 II, III, IV 中显示, 由于 Cr, Ni 元素的添加, Cu(111), Cu(200) 和 Cu(220) 原子的衍射峰强度显著提高。

另外, 在 500 °C 时, Ag 元素使样品发生了固溶置换并促进了 CuO 的生成。P 元素的添加促进了 CuO 和 Cu₂O 的形成, 同时提高了 Cu(111) 的衍射峰强度。在 Cu-Cr-Ni 合金中, Ni 通过固溶置换进入了 Cu 基体晶格, 同时, Cr 与 Ni 的协同作用不仅加速了 Cu₂O 的生成, 还显著提升了 Cu(111) 晶面的 X 射线衍射峰强度。

3 结 论

1) 痕量加入 Ag, P, Cr, Ni 元素, 显著改变了高纯无氧铜线材表面氧化膜的形貌、结构和厚度。在 300 °C 下氧化时, 与 6N 铜相比, 添加 Ag 的样品氧化膜有所增厚, 而添加 P, Cr 和 Ni 的样品, 其氧化膜更为致密、厚度更小, 其中 Cu-Cr-Ni 合金表现出最佳的抗氧化性; 在 400 °C 下氧化时, 各合金样品的氧化膜外表面均出现针状或片状结晶, 提升了氧化膜的附着性; 在 500 °C 下氧化时, P 元素的添加促进了层叠状氧化膜结构的形成, 显著提高了表面 Cu 原子浓度, 有效抑制了氧扩散, 表现出最优的抗氧化性能。

2) 痕量元素可通过影响氧化膜的物相组成与晶体取向来调控材料抗氧化性能。在 300 °C 下氧化时, Cr, Ni 元素的添加开始增强 Cu(111) 织构; 随着氧化温度升高到 400 °C 时, P 元素开始促进保护性

Cu₂O 的形成, 而 Cr, Ni 的协同作用可进一步强化这一趋势, 并持续增强基体织构; 在 500 °C 下氧化时, Ag 和 P 均促进了热力学更稳定的 CuO 的生成, 而 Cr, Ni 的添加则显著提升了 Cu(111) 等晶面的衍射强度, 这表明 Ag, P, Cr, Ni 的添加促进了强织构氧化膜的形成, 从而大幅提升了抗氧化性。

3) 综合分析本研究结果可以发现: 对于可靠性要求高的键合铜丝材料, 若优先考虑 Cr-Ni 复合合金化方案, 可使其在宽温度范围内的各阶段形成致密、附着性好的氧化膜, 并增强其基体织构; 若在特定高温(如 500 °C)应用场景, P 元素的添加可显示出独特优势。

参考文献:

- [1] 雒继军. 微电子封装用主流键合铜丝半导体封装技术 [J]. 电子制作, 2022, 30(14): 98-100.
- [2] 丁康伟. 半导体金线键合可靠性研究 [D]. 北京: 中国科学院大学(工程管理与信息技术学院), 2014.
- [3] 谢道春, 甘贵生, 马勇冲, 等. 电子封装铜键合丝的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2025, 35(3): 758-784.
- [4] 周岩, 刘劲松, 王松伟, 等. 键合铜丝的研究及应用现状 [J]. 铸造技术, 2023, 44(11): 988-996.
- [5] 侯旋璐. 芯片键合系统的失效案例研究与分析 [J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2023, 41(6): 67-73.
- [6] 万涛, 甘强, 吴龙军, 等. 中拉退火电压对低氧铜线组织和性能的影响 [J]. 铜业工程, 2025(4): 19-25.
- [7] 高成, 张芮, 黄姣英. 高温下塑封器件键合铜线的可靠性 [J]. 半导体技术, 2018, 43(2): 154-159.
- [8] 杜文晶, 周文艳, 裴洪营, 等. 键合界面金属间化合物

- 对可靠性影响的研究现状[J]. 贵金属, 2023, 44(1): 92-101.
- [9] HONG S H, MIMURA K, ZHU Y F, et al. Improvement in oxidation resistance of Cu-Al dilute alloys by pre-annealing in H-2 and Ar atmospheres[J]. Materials Transactions, 2005, 46(2): 167-70.
- [10] 李春赫. 退火条件对铜硅微合金高温抗氧化性能的影响研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [11] YANG K, FUKUMOTO M, YASUI T, et al. Study of substrate preheating on flattening behavior of thermal-sprayed copper particles[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(6): 1195-1205.
- [12] 宋嘉豪, 梁辰, 周文艳, 等. 镀钎铜丝中钎层对可靠性影响的研究进展[J]. 贵金属, 2025, 46(1): 77-83.
- [13] GU B K, SHEN S N, LI H. Mechanism of microweld formation and breakage during Cu-Cu wire bonding investigated by molecular dynamics simulation[J]. Chinese Physics B, 2022, 31(1): 016101.
- [14] 张陈增. 高强高导铜铁合金的制备及性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2024.
- [15] 刘建华, 于升学, 邵光杰. Cu-Cr合金的海水耐腐蚀性及高温抗氧化性[J]. 上海有色金属, 2001(2): 59-60, 73.
- [16] 张弓. 半导体封装用键合铜丝技术[J]. 中国新技术新产品, 2021(10): 70-72.
- [17] 李美栓, 张亚明. 活性元素对合金高温氧化的作用机制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001(6): 333-337.
- [18] DUGDALE H, ARMSTRONG E D, TARLETON E, et al. How oxidized grain boundaries fail[J]. Acta Materialia, 2013, 61(13): 4707-4713.

Tuning Trace Elements to Improve High-temperature Oxidation Resistance of Oxygen-free Copper Wire

YUE Fengli¹, LIU Yuhang¹, WANG Songwei², SONG Hongwu², PENG Shuyao³, HUO Jianping³, PENG Xiaofei³

(1. School of Automotive and Transportation, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Shichangxu Advanced Materials Innovation Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. Jiangxi MicroBlue Electronic & Technology Co., Ltd., Ji'an 343000, China)

Abstract: To enhance the high-temperature oxidation resistance of high-purity oxygen-free copper wire, this study prepared copper wires using 6N high-purity copper as the matrix with trace additions of Ag, P, Cr and Ni. Oxidation behavior of the wires in air at 300, 400, and 500 °C was systematically investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were employed to analyze the morphology, thickness, and phase composition of the oxide films. Results indicated that the introduction of trace elements significantly affected the characteristics of the oxide films. Ag addition thickened the oxide film and promoted formation of CuO at high temperatures. P incorporation refined the oxide film structure and inhibited oxygen diffusion. Synergistic effect of Cr and Ni effectively enhanced the density of the oxide film and promoted Cu₂O formation, significantly strengthening the texture of Cu(111) and other crystal planes, thereby improving overall oxidation resistance.

Key words: pure copper wire; microalloying; antioxidant activity; trace element; oxide film

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.02.011

引文格式: 岳峰丽, 刘宇航, 王松伟, 宋鸿武, 彭庶瑶, 霍建平, 彭晓飞. 几种痕量元素对无氧铜线材高温抗氧化性的影响[J]. 铜业工程, 2026(2): 108-116.

YUE Fengli, LIU Yuhang, WANG Songwei, SONG Hongwu, PENG Shuyao, HUO Jianping, PENG Xiaofei. Tuning trace elements to improve high-temperature oxidation resistance of oxygen-free copper wire[J]. Copper Engineering, 2026(2): 108-116.