

高硬度銅銀合金線材の開発

Development of High-Hardness Copper-Silver Alloy Wire

新井 龍一
Ryuichi ARAI

大達 剛
Go ODACHI

西本 一恵
Kazue NISHIMOTO

小泉 勉
Tsutomu KOIZUMI

廣井 慧*
Satoshi HIROI

千星 聡*
Satoshi SEMBOSHI

銅銀合金線をウエハレベルテスト (WLT) 用コンタクトプローブに応用するため、高硬度銅銀合金線の開発を実施した。伸線加工と熱処理プロセスの改良ならびに冷間伸線加工により強加工された極細線に対して、低温で焼鈍を施すことで硬さが向上することを見出した。従来の銅銀合金線はビッカース硬さ 290 HV であったのに対し、WLT 用コンタクトプローブに適用可能なビッカース硬さ 350 HV を超える銅銀合金線を得ることができた。今後、硬さ向上のメカニズムを解明し、さらなる特性向上を目指す。

High-hardness copper-silver alloy wires were developed for application in contact probes used in wafer level test (WLT) of semiconductor devices. Process optimization of wire drawing and heat treatment, combined with low temperature post-annealing of ultrafine wires subjected to extensive cold working, led to a significant improvement in hardness. The developed alloy wire achieved a Vickers hardness exceeding 350 HV, compared with approximately 290 HV for conventional copper-silver alloy wire, satisfying the mechanical requirements for WLT contact probes. Further investigation will focus on clarifying the mechanism of hardness enhancement and pursuing additional improvements in material properties.

1. はじめに

近年、電子機器の小型化や半導体デバイスの微細化が進展する中で、使用される各種部品も小型化が求められている。それに伴い配線に用いられる導体も細径化が求められるが、細径化後においても従来と同様な強度や動作電流を維持することが求められている。一般に、金属材料は強度と導電率の間にはトレードオフの関係があり、高強度と高導電性を同時に実現することは極めて困難な課題である。そのような中、Cu-Ag 合金線は、優れた引張強度と導電性を有する材料であることが知られている。本合金は、伸線加工と熱処理を繰り返すことで Cu と Ag をそれぞれ母相から析出させつつ、冷間加工度の増加に伴い結晶粒を微細なファイバー状組織に延伸させることで Hall-Petch 則に従って引張強度が向上し、同時に高い導電率が維持できることが報告されている¹⁾。

本合金の応用例として、ウエハレベルテスト (WLT) 向けのコンタクトプローブがある。コンタクトプローブはウエハ上の接点と接触させて回路の健全性の検査をするた

めの部品であるため、引張強度よりも硬さが重要な特性となる。図 1 にコンタクトプローブに使用される主な材料の特性マップを示す。Cu-Ag 合金は引張強度と導電率を高いレベルで両立した材料であるが、他の材料と比較すると硬

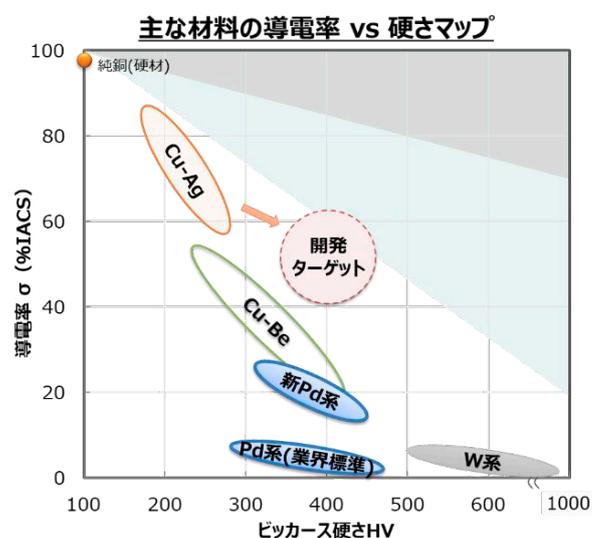


図 1 プローブピンに使用される主な材料の特性マップ

* 鳥根大学

さは低い傾向にある。そのため、コンタクトプローブに応用するには硬さを向上させる必要があった。表1に従来材の特性と目標特性を示す。本開発は、ビッカース硬さ350 HV以上を目標として、Cu-Ag合金線の硬さを向上させるためのプロセスを検討した。

表1 従来材の特性と開発目標特性

	従来材	目標特性
組成 (wt%)	Cu-10Ag	-
線径 (mm)	0.05	0.05
ビッカース硬さ (HV)	280~290	≥350
導電率 (%IACS)	68	≥50

2. 実験方法

線材の作製はCuおよびAgを不活性雰囲気下にて黒鉛るつぼ内で溶解し、水平連続铸造装置によりロッド状試料を作製した。その後、熱処理および冷間伸線加工を施し、所定の線径に加工した。

線材の硬さは線材長手方向の横断面に対してマイクロビッカース硬さ試験機により評価した。線材の導電率は直流四端子法 (L = 500 mm) による抵抗測定から求めた。金属組織評価としてAg線源 ($\lambda = 0.05609$ nm) を用いた透過型配置 X 線回折法により試料の構造解析を試みた。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて微細組織の観察を実施した。TEM 観察用試料は、線材長手方向の断面に対してイオンミリングを行うことにより作製した。

3. 実験結果

3.1 加工プロセス改善

当社では引張強度を向上させるための開発を以前より実施している²⁾。今回、過去試験の条件を基にAg濃度、熱処理温度、加工度 (式1) を調整した試料にて特性を評価した。評価する線径は $\phi 0.05$ mmとした。

$$\text{加工度} (\eta) = \text{Ln} (A_0/A) \quad \dots \text{式1}$$

A_0 : 加工前の線材断面積 A : 加工後の線材断面積

表2に試作条件ならびに特性を示す。条件AのCu-10 wt%Agの組成ではビッカース硬さは最大308 HVとなり、従来材から大きく増加したものの目標の350 HVには届かず、条件Bの熱処理後の加工度をさらに増加させた試料ではビッカース硬さは条件Aと同等であり、導電率が低くなる結果であった。加工度を増加させるだけでなく、熱処理による金属組織の調質が必要である。具体的には熱処理時に伸線加工による繊維組織化されて強度向上するための不連続析出の組織と硬さに寄与する連続析出の組織の割合が重要と考えられる。条件Cでは組成をCu-10 wt%AgからCu-24 wt%Agと増加させることで硬さが上昇した。条件Dにて熱処理条件と加工度をさらに調整することで、ビ

ッカース硬さを増加させることができた。しかしながら、目標とするビッカース硬さには到達せず、組成、熱処理、加工度の調製では目標特性を満足できないと考え、従来の熱処理と加工プロセスの改良以外の方法を検討することとした。

表2 試作条件および特性結果

条件	組成 (wt%)	熱処理温度 (°C)	熱処理前加工度 ($\eta = \text{Ln}(A_0/A)$)	熱処理後加工度 ($\eta = \text{Ln}(A_0/A)$)	ビッカース硬さ (HV)	導電率 (%IACS)
従来材	Cu-10Ag	370	3.3	7.2	288	69
A	Cu-10Ag	370	2.4	8.1	308	64
B	Cu-10Ag	370	1.4	9.0	305	61
C	Cu-24Ag	370	2.4	8.1	327	55
D	Cu-24Ag	330	2.6	8.4	343	50

3.2 低温焼鈍硬化の適用

低温焼鈍硬化は冷間加工後の材料に対して、合金の種類によって条件は異なるが、通常の合金における時効処理温度である析出や再結晶が起こる温度域よりも低い温度での焼鈍において硬さが上昇する現象である。幾つかの銅合金で先行事例があるものの、Cu-Ag合金に適用した例は報告されていない^{3,4)}。また、低温焼鈍硬化のメカニズムも幾つか提唱されているが、未だ不明な点も多い^{5,6)}。今回、伸線加工により強加工を施したCu-Ag合金細線に対し、低温焼鈍硬化が適用可能か評価した。

まず、 $\phi 0.1$ mmに伸線したCu-10 wt% Ag合金線にて、100~450°Cで1 hの等時低温焼鈍を行い、低温焼鈍硬化が発現する温度域を確認した。図2に等時焼鈍に伴うビッカース硬さの変化を示す。100~200°Cでビッカース硬さが増加しており、強加工されたCu-Ag合金線で低温焼鈍硬化が発現することが分かった。250°C以降ではビッカース硬さが減少する傾向が見られており、250°C以降では導電率の増加も顕著になることから、250°C以降では回復・再結晶や析出による変化が起きていると考えられる。

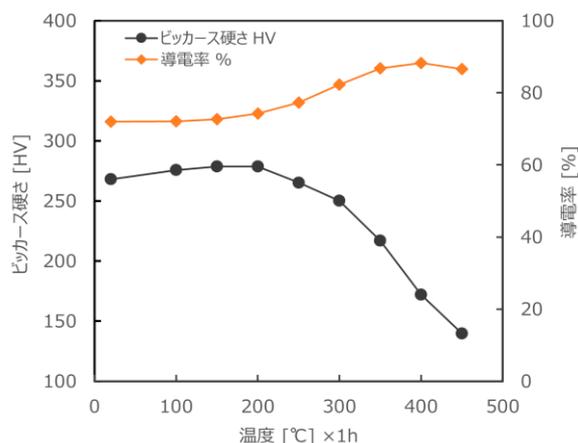


図2 Cu-10 wt%Ag線の等時焼鈍試験結果

次に焼鈍時間ならびに Ag 濃度が特性変化へ与える影響を評価した。図 3 に Cu-3, 10, 24 wt%Ag 合金線 (φ 0.05 mm) の 200℃ の等温焼鈍に伴う硬さと導電率の変化を示す。いずれの試料でもビッカース硬さは焼鈍時間に伴い増加し、最高点に達した後に低下する傾向を示した。1~2 h がビッカース硬さ増加のピークであり、Cu-3, 10, 24 wt%Ag における最大増加量はそれぞれ 3, 25, 19 ΔHV となった。導電率は 0.5 h の時点で伸線材から +2~5%IACS と大きく回復した。さらに経過時間とともに徐々に導電率は回復していく傾向であり、340 h 経過後の Cu-3, 10, 24 wt%Ag における変化量はそれぞれ 9, 12, 17 Δ%IACS となった。ビッカース硬さの変化よりも導電率の変化は大きく、Ag 濃度が高いほど導電率の回復が大きい。銅におけるひずみ量に対する導電率の変化は数 %IACS 程度であり⁷⁾、200℃ の低温焼鈍において、ひずみの緩和の他、各母相中に固溶している Cu や Ag が析出したことで導電率が回復している可能性が示唆される。この実験結果から低温焼鈍硬化量には Ag 濃度も関係はするものの、Cu-10 wt%Ag 以上においては硬さの増加量は大きくは変わらず、高硬度用に開発した線材に対して低温焼鈍硬化の適用が可能であることが判明した。

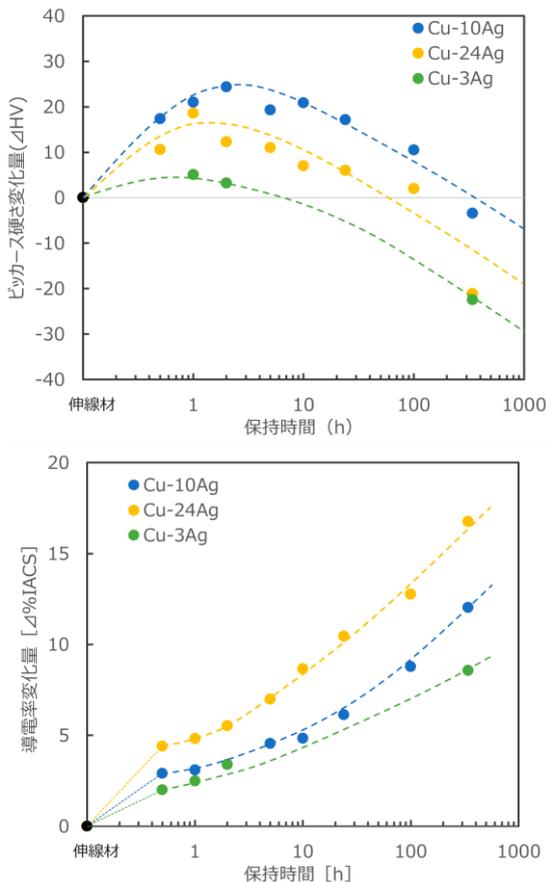


図 3 200℃低温焼鈍における特性の経時変化

本実験において得られた低温焼鈍硬化条件を表 2 に示した試料に適用した。図 4 に得られた線材のビッカース硬さと導電率のマップを示す。低温焼鈍硬化により、トレードオフの特性であるビッカース硬さと導電率をともに増加させ、Cu-24 wt%Ag において目標としたビッカース硬さ 350 HV と導電率 50%IACS 以上を満たす線材が得られた。Cu-10 wt%Ag についても従来材と同等の導電率を維持しつつ、ビッカース硬さを 330 HV に向上させることができた。

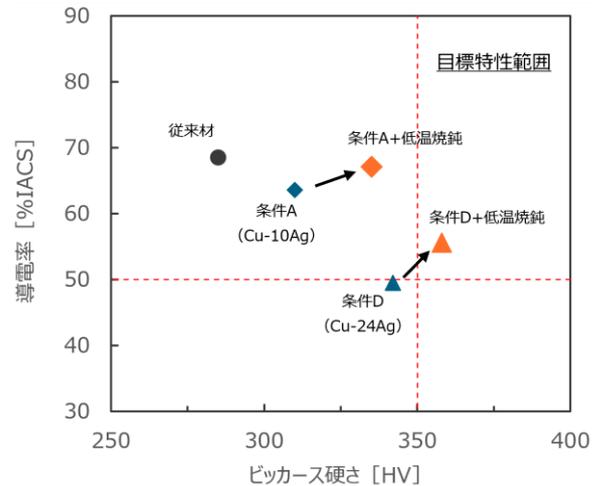


図 4 開発材の特性マップ

3.3 低温焼鈍硬化に伴う組織構造の評価

さらなる硬さ向上への情報を得るため、Cu-Ag 合金における低温焼鈍硬化の発現メカニズムを微細組織構造から考察した。図 6 に Cu-10 wt% Ag 伸線材 (φ 0.05 mm) ならびに 200℃ で 2 h, 340 h で低温焼鈍した試料の X 線回折パターンを示す。Ag 管球で発生する特性 X 線は波長が短いため透過能が高く、線材全体からの結晶学的情報が検出できる。X 線は線材長手方向に対して垂直方向から照射し、測定中に線材を回転させることで線材の平均的な情報を取得した。伸線材は fcc-Cu からの (220) 面の回折強度が高い加工組織となっている。200℃ の低温焼鈍に伴い全体の回折強度は増加傾向であるが、焼鈍時間 2 h では全体の回折強度比の変化は少ない。340 h では Cu の (200) 面の回折強度比の増加が確認できた。得られた X 線回折パターン中の Cu の回折ピークを用いて、modified Williamson-Hall 法⁸⁾により算出した転位密度は、伸線材で $1.6 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 、200℃ で 2 h で $1.1 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 、340 h で $3.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ と減少傾向を示した。ビッカース硬さ増加のピークである 2 h においても転位密度は減少しており、低温焼鈍に伴い転位強化分の硬さは減少していることが示唆される。

図 6 に Cu-10 wt%Ag 合金線材の低温焼鈍前後の TEM による長手断面の微細組織観察写真を示す。図 7 に STEM-HAADF 像と EDS マッピング像を示す。伸線材で

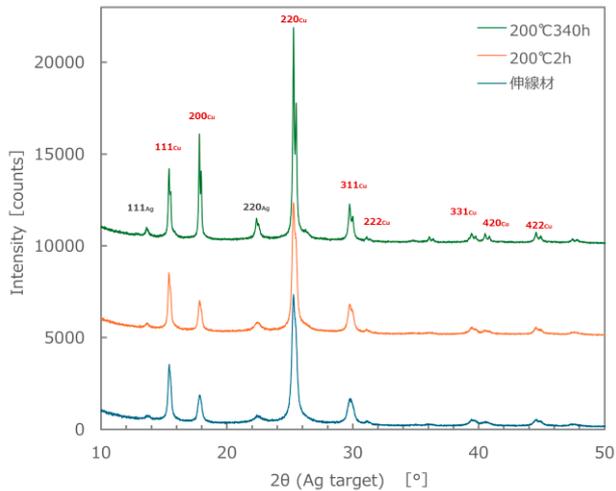


図5 Ag管球X線回折パターン

は伸線方向へ配向したファイバー状組織となっている。硬さ上昇のピークとなる $200^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ の低温焼鈍材ではファイバー状組織は維持されており、一部に微小な双晶組織(図6(b) 矢印)が観察された。340 h 低温焼鈍材では微小な双晶組織の他、一部ファイバー状だった Ag 相が球状化する様相が観察された(図7(f))。

これらのことから 200°C の低温焼鈍において、まず微細な双晶組織が形成されることで結晶粒微細化が起き、続いて転位の回復とともに Ag ファイバーの形態変化が起こることに起因して、硬さが変化すると考察する。

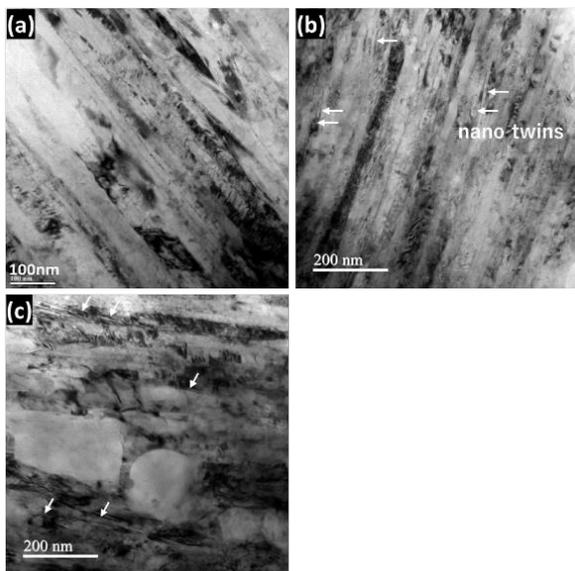


図6 TEM明視野像

(a) 伸線材, (b) $200^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$, (c) $200^{\circ}\text{C} \times 340\text{h}$

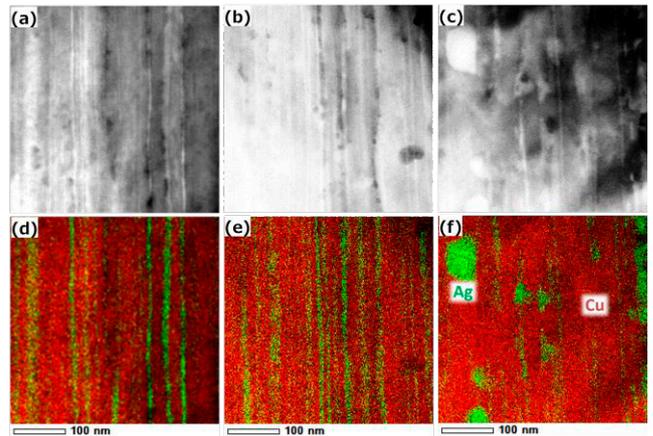


図7 STEM-HAADF像(上段), EDSマッピング像(下段)
(a) 伸線材, (b) $200^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$, (c) $200^{\circ}\text{C} \times 340\text{h}$

4. ま と め

銅銀合金線を半導体検査用プローブピンに応用するため、高硬度銅銀合金線の開発をした。従来の製造プロセスである熱処理と伸線加工条件の改良に加えて、冷間伸線後の線材に対して低温焼鈍硬化処理を組み合わせた結果、線径 $\phi 0.05\text{ mm}$ において、Cu-24 wt%Ag ではビッカース硬さ 360 HV、導電率 55% IACS と目標特性である 350 HV を超える特性が得られた。開発した線材はプローブピンのみならず、硬さと導電率が必要な部品への応用が期待される。

今後、低温焼鈍硬化メカニズムを解明し、引き続き硬さ向上プロセスの開発を進めていく。

謝 辞

TEM 観察試料の調製ならびに TEM 観察は SWCC \times 東北大学 高機能金属共創研究所を通じ、東北大学との共同研究により実施した。

X線回折の解析に際しては、茨城大学の佐藤成男教授よりご助言を賜った。ここに深く感謝の意を表する。

参考文献

- 坂井義和 他：高強度・高導電性 Cu-Ag 合金の開発，日本金属学会誌，vol.55, No.12, p.1382-1392 (1991)
- 小泉勉 他，SWCC レビュ ー，vol.70, No.1, p.8 (2024)
- S.Kasatani, S.Semboshi, et al. J. Jpn., Institute Cu, 61 (2022), 34-39
- 有賀康博，尾崎良一，梶原桂：日本金属学会誌 73 (2009) 33-39
- 山縣裕 他，日本金属学会誌，第 44 巻第 7 号 (1980) 790-799
- 佛圓大河 他，銅と銅合金 第 64 巻 (2025) 77-82
- 和泉修，日本金属学会会報 第 4 巻 2 号 (1965) p.101-112
- 高木節雄，増村拓郎，土山聡宏：材料，69 (2020) 661-665

SWCC(株)

新井 龍一 (あらい りゅういち)
モビリティ開発センター 開発2G
モビリティ関連商品開発に従事

SWCC(株)

大達 剛 (おおだち ごう)
研究開発本部 研究開発部
コンタクトプローブ関連商品開発に従事

SWCC(株)

西本 一恵 (にしもと かずえ)
モビリティ開発センター 開発2G
モビリティ関連商品開発に従事

SWCC(株)

小泉 勉 (こいずみ つとむ)
モビリティ開発センター 開発2G長
モビリティ関連商品開発に従事

島根大学

廣井 慧 (ひろい さとし)
材料エネルギー学部 助教

島根大学

千星 聡 (せんぼし さとし)
材料エネルギー学部 教授