

## 錫ウイスカ抑制技術



技術解説

金 槿 銖<sup>\*</sup>, 菅 沼 克 昭<sup>\*\*</sup>

Mitigation methods of Sn whisker growth

Key Words : whisker, Sn plating, mitigation, surface coating

### 1. はじめに

はんだの鉛フリー化と共に電子部品の外部電極（端子材）めっきの鉛フリー化が進む中、従来の錫鉛めっきの代替材として、純錫や錫リッチな合金が候補とされていますが、これらの候補めっきから発生する錫ウイスカは長いものになると数百 $\mu\text{m}$ まで成長するため、電子機器の信頼性を低下させる大きな問題として浮上しています。錫ウイスカは錫系めっきから生えるひげ状のもので、様々な環境下で突発的に発生し、一部のみが長く成長するくせものです（図1）。電子機器故障が多発した1950年から1960年代にかけて、多くのウイスカに関する基礎研究がなされました。錫ウイスカは鉄やセラミックスなどで成長するウイスカと異なり、根元で成長することが知られています。50年前に対策として挙げられたのが鉛を微量合金化することでした。ところが近年、エレクトロニクス実装の鉛フリー化によ

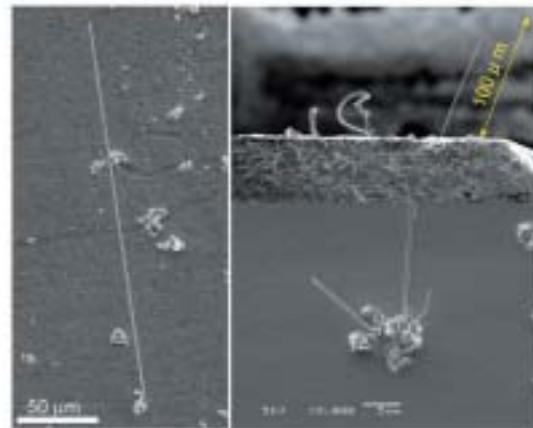


図1 様々な環境下で成長した錫ウイスカの様子

ってめっきやはんだから鉛が除去され、ファインピッチコネクタの市場故障が頻発し、同時に時計や衛星、原子炉に至るまでウイスカによる故障が発生し、再び大きな問題として注目を集めています。

錫ウイスカは、室温、酸化・腐食環境、温度変化、外圧下など様々な環境下で発生します。その駆動力は、めっき中の内部応力の変化と外部からの応力であると知られています。室温ではめっきと端子材の界面に形成される金属間化合物による圧縮応力が、高温雰囲気下では酸化腐食の生成物による圧縮応力が、温度変化環境ではめっきと端子材などの熱膨張の差による応力が内部応力になります。コネクタなどでは、外的な圧縮荷重がウイスカ発生の駆動力になります。本稿では、内部応力型ウイスカで特に室温で発生するウイスカについて発生メカニズムと抑制策を紹介します。

### 2. 室温ウイスカの発生と成長

実際室温で純錫めっきから発生したウイスカの様子を図2に示しました。右側の写真はノジュール型と呼ばれるウイスカの形状と断面組織です。室温放置時間と共に成長しますが、ノジュールの上部の形



\* Keun-soo KIM

1970年7月生  
大阪大学大学院工学研究科知能機能創成  
工学専攻 博士後期課程修了（2003年）  
現在、大阪大学産業科学研究所 先端実  
装材料部門助教 工学博士 金属物性、  
エレクトロニクス実装材料・プロセス開  
発、金属拡散  
TEL : 06-6879-8521  
FAX : 06-6879-8522  
E-mail : kskimm12@sanken.osaka-u.ac.jp



\*\* Katsuaki SUGANUMA

1955年1月生  
東北大学工学系大学院原子核専攻修了  
（1982年）  
現在、大阪大学産業科学研究所 教授  
工学博士 材料工学  
TEL : 06-6879-8520  
FAX : 06-6879-8522  
E-mail : suganuma@sanken.osaka-u.ac.jp

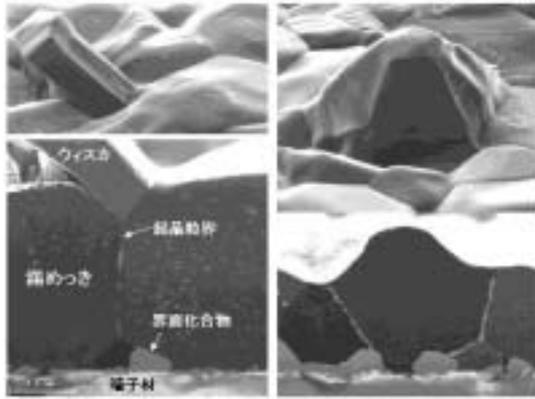


図2 ウイスカ発生部の表面と断面組織

態は変化がなく同じであり、下部のみが隆起します。さらに長時間放置しても形態の変化がなく成長が止まります。下段には、ノジュールの断面組織を示しましたが、根元部の結晶粒は逆円錐台のようにめっき表面に向け結晶粒幅が広くなり、表面からノジュールのトップに向けては、円錐台の形になっていることがわかります。また、界面化合物は錫の粒界に沿って大きく成長する様子がわかります。一方、左側に示したフィラメント型ウイスカは、根元が結晶粒界の重点になり、根元部の結晶粒界には比較的大きい界面化合物が粒界に沿って成長していることがわかります。先端までウイスカの直径の変化が殆どなく、一定の直径で成長します。このようなフィラメント型ウイスカは、時間の経過と共に長く成長します。

錫は融点が232 であり、室温でも拡散が早いので、銅を端子材として使用する場合、錫との間に金属間化合物が形成されます(図3)。界面の金属間化合物は、室温でも主に錫めっきに粒界に沿って成長するため、錫めっきに局部的圧縮応力が発生します。この応力を緩和するため、めっき表面から錫ウイスカが成長すると理解されています[1-2]。また、純錫めっきは、図4に示すように、結晶粒が端子材から一方向に並ぶ柱状晶の形態を持ち、一部等軸晶である錫鉛めっきに比べて錫の拡散ルートが単純になるため、錫ウイスカが発生しやすくなります。

このような発生・成長挙動に着目した錫ウイスカの抑制方法としては、有機膜や金属膜、ナノ粒子を錫めっき表面にコートする方法[3-6]、錫めっきの構造を工夫する方法[7-9]、基板材の選択による方法[10-11]などがありますが、著者らは、これらの

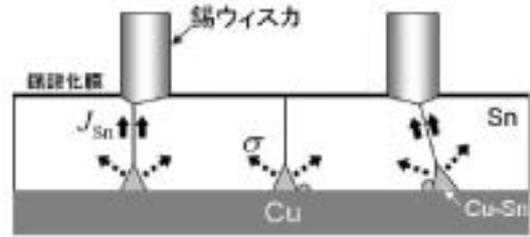


図3 室温近傍のウイスカ成長過程

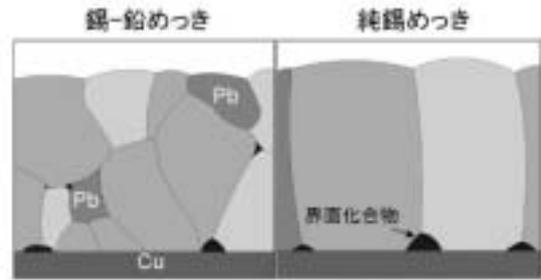


図4 めっきの断面構造

三つの方法を用いた抑制法を検討し、有効な方法を開発してきました。その内容を次に紹介します。

### 3. めっき表面コート法 [5-6]

表面コートは錫めっき直後に金属ナノめっきを行い、錫めっきの表面上に数十nm以上の膜を形成させるものです。金、パラジウム、ニッケルなどを用いて連続工程で表面ナノめっき処理を行うことで、めっき表面の酸化抑制、ウイスカ核生成抑制が期待できます。

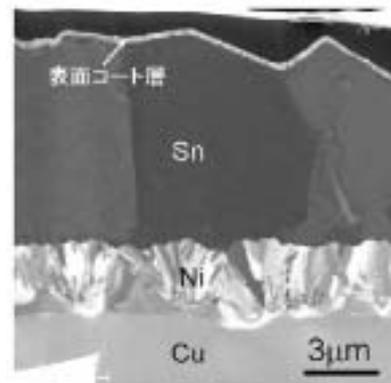


図5 表面ナノコート錫めっきの断面組織

図5に表面ナノめっき処理した純錫めっきの断面組織を示しました。ナノコート層が均一に錫めっき表面を覆っています。この試料を室温で1年以上放置した後の表面状態を図6に示します。純錫めっ

き(左)は、1週間程度でウイスカが発生し、時間の経過と共に徐々に成長しますが、表面ナノコート試料からはウイスカが発生してないことがわかります。表面ナノコート層は錫めっき表面のウイスカの核生成を防ぎ、また、表面の金、パラジウム、ニッケルは室温においても錫との界面で反応拡散による金属間化合物を形成しますので錫拡散のバリア層の役割をすることが期待でき、錫ウイスカの形成が抑制されると予測しています。

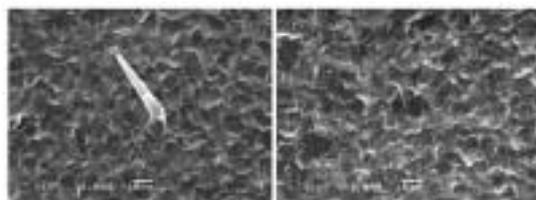


図6 室温放置後のウイスカ発生状況  
(左：純錫めっき、右：パラジウムナノコートめっき)

錫めっき表面全体を覆うような表面ナノコート処理試料は、めっき形態、端子材、前処理条件など諸要因に関わらず、1年以上の室温放置後も錫ウイスカを完全に抑制します。また、高温環境、温度変化、外部応力を負荷した場合でもウイスカ抑制に非常に効果的であることを確認しました。特に金ナノコートは最もウイスカ抑制に効果的であり、今後、実用化のための最適化が必要になります。

#### 4. 錫めっき構造を工夫する方法 [9]

従来の錫めっきの柱状晶構造と結晶粒径を制御した新たな錫めっきを作製し、ウイスカ抑制に効果的な要因について検討を行いました。銅端子材上に添加剤の異なる2種類の錫めっき液を使用し、図7に示すような粒径大と粒径小のめっき試料を作製しました。粒径大試料が、直径4~7 μm程度の結晶粒が大半を占めることに対し、粒径小試料は、1~3 μm程度であります。また、粒径大試料は典型的な柱状晶であります。粒径小試料は錫合金めっきや錫-鉛めっきに見られる2層構造になっていることがわかります。

これらのめっきを室温に近い30 /60%RH 雰囲気中で4000時間放置しながらウイスカ発生状況を調べた結果、粒径大試料からは、1000時間で長さ20 μm程度のウイスカが観察され、時間の経過と共に

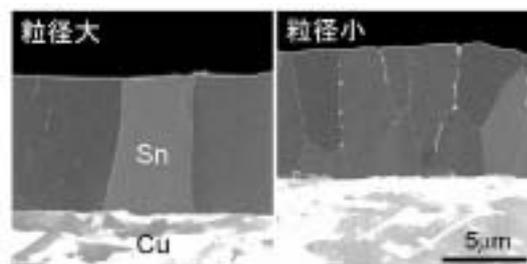


図7 各めっきの構造

に成長し、4000時間で約60 μmまで成長しましたが、粒径小試料からはウイスカが観察されませんでした(図8)。純錫めっきから発生するウイスカは、錫の粒径が小さいほど発生しやすいと知られているが、本研究で用いた試料は粒径を小さくし断面構造を1層の柱状晶ではなく、2層構造にすることにより、室温で成長するウイスカを抑制させることができ、めっき構造がウイスカ発生に重要な要因の一つであることがわかりました。今後、さらに多層化した構造のめっきを検討し、各種雰囲気下での詳細な評価を行う予定です。

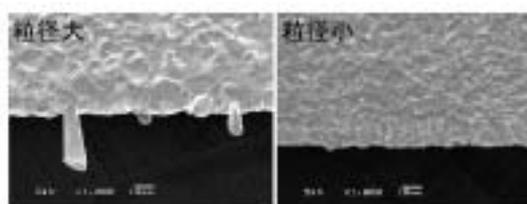


図8 30 /60%RH 放置中のウイスカ発生状況

#### 5. 基板材の選択による方法 [11]

前述したように界面化合物の状態とウイスカ成長は、深く関連しています。そこで、錫との界面で銅とは異なる界面反応を起こすことが予測される黄銅を用いて、錫めっきとの間に形成する界面化合物の形成状況を調べ、端子材質が錫ウイスカの発生や成長に及ぼす影響を検討しました。

銅端子材試料の場合、放置時間の経過と共に徐々に成長し、10000時間で10 μmを超えるウイスカが、50 で500時間保持後の室温放置試料からは30 μmを超えるウイスカが発生しました(図9)。一方、黄銅端子を用いた場合は、室温でも、50 で500時間保持後の室温放置でも比較的短いウイスカが確認されましたが、その数は非常に少ないものでした。銅端子試料では、めっき直後から界面にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の金属間化合物が観察され、主に錫の結晶粒界に沿っ

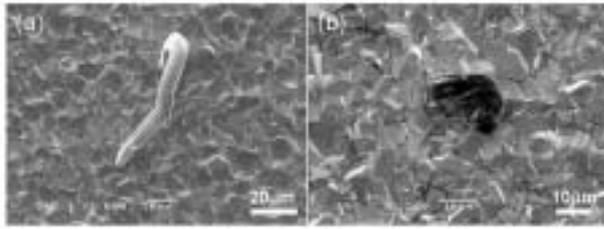


図9 50 /500 時間放置後、室温で36000 時間放置した試料ウイスカ発生状況 (左: 銅、右: 黄銅端子材)

て大きく成長しました。また、50、500 時間保持した場合は同様に粒界を中心に成長しますが (図10) その後の室温放置では大きな変化は現れませんでした。一方、黄銅端子試料は銅端子試料に比べて金属間化合物が明らかに小さく、室温放置670 時間後にも大きな成長は見られませんでした。また、50 で500 時間保持後も銅端子試料に比べ金属間化合物の成長が穏やかであります (図10)。黄銅端子を用いた場合に得られたウイスカ抑制効果は、錫めっき / 黄銅端子界面の金属間化合物の成長が極めて穏やかになるため、錫めっき内部に圧縮応力が生じ難くなり、錫ウイスカが抑制されると考えられます。めっき / 端子界面の金属間化合物が選択的に大きく成長しない端子材を使うことで、室温で発生する錫ウイスカの抑制が可能になります。



図10 50 /500 時間放置後、室温で500 時間放置した試料の界面組織 (左: 銅、右: 黄銅端子材)

## 6. おわりに

本稿では、民生デジタル機器を想定したウイスカ抑制法について著者らの研究結果を簡単に紹介しました。現在、宇宙・航空用など高信頼性が要求される機器を想定した過酷な環境下でのウイスカ対策に取り組んで研究を進めています。錫ウイスカの研究は、1990 年代後半からエレクトロニクス実装の鉛フリー化と共に問題が再認識され、世界的に多数の研究者が基礎から取り組むことになりました。これによって、錫ウイスカの発生メカニズムに関する多くの情報が得られ、いくつかの抑制策も提案されま

した。日本でも JEITA (電子情報技術産業協会) を中心にウイスカ対策活動が2006 年から開始され、ウイスカ発生メカニズムやウイスカ抑制用鉛フリーめっき技術などを発信しています。詳細は JEITA の資料をご参照いただきたいです。

## 謝辞

本研究の一部は、上村工業(株)と JEITA の補助のもとで行いました。記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) W. J. Boettinger, C. E. Johnson, L. A. Bendersky, K. -W. Moon, M. E. Williams, and G. R. Stafford, *Acta Mater.*, 53, 5033 (2005).
- 2) K. N. Tu and J. C. M. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, 409, 131 (2005).
- 3) T. A. Woodrow, E. A. Ledbury, *Proc. ICP/JEDEC 8<sup>th</sup> International Conference on Lead - Free Electronic Components and Assemblies* (San Jose, CA, April 18-20 2005).
- 4) A.T. Wu, Y.C. Ding, *Microelectron. Reliab.*, 48, 1737 (2009).
- 5) 寄門雄飛, 金槿銖, 菅沼克昭, 辻本雅宣, 梁田勇: “Sn ウイスカ発生に及ぼすめっき形態及び端子材質の影響”, 第20回 JIEP 講演大会論文集, 東京, pp.213-214, 2006.
- 6) 辻本雅宣, 梁田勇, 菅沼克昭, 金槿銖、特開2007-100148 (2007).
- 7) M. Takeuchi, K. Kamiyama, K. Sukanuma, *J. Electron. Mater.*, 35, 1918 (2006).
- 8) J.P. Winterstein, M.G. Norton, *J. Mater. Res.*, 21, 2971 (2006).
- 9) 金槿銖, 濱崎恭子, 李奇柱, アローハン, 菅沼克昭, 辻本雅宣, *MES2009*, 福岡大学, 65 (2009).
- 10) T. Kato, H. Akahoshi, M. Nakamura, T. Hashimoto, A. Nishima, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, 30, 258 (2007).
- 11) 金槿銖, 李奇柱, アローハン, 濱崎恭子, 菅沼克昭, 辻本雅宣, 寄門雄飛, 第49回銅及び銅合金技術研究会講演大会, 京都テルサ, 81 (2009).