Sn-Cu めっきリードの室温におけるウィスカ発生・抑制機構

加藤 隆彦^{*1,*2}, 赤星 晴夫^{*3}, 中村 真人^{*4}, 寺崎 健^{*5}, 岩崎 富生^{*5},
橋本 知明^{*6}, 西村 朝雄^{*7}

Formation & Suppression Mechanisms of Whiskers from the Same Sn-Cu Coating Electrodeposited on Two Different Cu Leadframes at Room Temperature

Takahiko KATO^{*1,*2}, Haruo AKAHOSHI^{*3}, Masato NAKAMURA^{*4}, Takeshi TERASAKI^{*5}, Tomio IWASAKI^{*5},
Tomoaki HASHIMOTO^{*6} and Asao NISHIMURA^{*7}

*1 株式会社日立製作所材料研究所電子材料研究部 (〒319-1292 茨城県日立市大みか町7-1-1 (MD#432))

*2 北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

*3 株式会社日立製作所日立研究所 (〒319-1292 茨城県日立市大みか町7-1-1 (MD#456))

*4 株式会社日立製作所生産技術研究所実装ソリューション研究部 (〒244-0817 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292)

*5 株式会社日立製作所機械研究所高度設計シミュレーションセンタ (〒312-0034 茨城県ひたちなか市堀口832-2)

*6 株式会社ルネサステクノロジ生産本部技術開発統括部 (〒187-8588 東京都小平市上水本町5-20-1)

*7 株式会社実装パートナーズ (〒101-0025 東京都千代田区神田佐久間町3-27-3 ガーデンパークビル6階)

*1Materials Research Laboratory, Hitachi, Ltd. (MD#432) 7-1-1 Omika, Hitachi-shi, Ibaraki 319-1292)

*2Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University (N13, W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

*3Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd. (MD#456) 7-1-1 Omika, Hitachi-shi, Ibaraki 319-1292)

*4Production Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd. (292 Yoshida, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 244-0817)

*5Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd. (832-2 Horiguchi, Hitachinaka-shi, Ibaraki 312-0034)

*6Production and Technology Unit, Renesas Technology Corp. (5-20-1 Josuihon, Kodaira-shi, Tokyo 187-8588)

*7Jisso Partners, Inc. (Garden Park Bldg. 6F, 3-27-3 Kanda-Sakumacho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0025)

概要 ICパッケージリードのウィスカ発生防止技術の開発を目的に、適切なリードフレーム（以下フレーム）材料の選定を実施し、室温で長期間保持しても、錫-銅(Sn-Cu)めっき膜から全くウィスカの発生しない銅(Cu)フレーム材料が存在することを突き止めた^{1)~9)}。また、同じ条件で作製したSn-Cuめっき膜からのウィスカ発生挙動が著しく異なる2種類の市販Cuフレーム材料を対象に、電子顕微鏡法・後方散乱電子回折像測定による微細組織解析、X線回折によるめっき膜応力実測、有限要素法および分子動力学を用いた計算など、材料科学的な種々の手法を駆使し、ウィスカ発生有無-リード微細組織-めっき膜の内部応力-Sn拡散挙動の相関を明らかにした^{10)~19)}。本論文は、以上の結果に新しいデータと考察を加え、ウィスカの発生・抑制機構を総合的に解明した。

Abstract

Spontaneous whisker formation from pure tin and tin-based finishes on copper leadframes at ambient temperatures is a major concern before board assembly of electronic devices. In this study, significantly different tendencies of whisker formation were found from the same tin-copper (Sn-Cu) coating electrodeposited on two different copper leadframes, namely, copper-iron (hereafter, CUFE; corresponding to CDA number C19400) and copper-chromium (CUCR; CDA number C18045). After long-term storage at room temperature, no whisker formation occurred from the Sn-Cu coating on the CUCR leadframe, whereas long whiskers, with a maximum length of more than 200 μm , were formed from the Sn-Cu coating on the CUFE leadframe. Microstructural FE-STEM/FE-TEM/EBSP characterizations at vertical cross-sections of the Sn-Cu coated leadframes, an XRD stress measurement of the coatings, an FEA analysis of coating stress distributions, a molecular-dynamics simulation of atom diffusion in the coating, and an investigation of the correlation between whisker roots and coating microstructures using a planar slicing method were performed for the two aforementioned samples. The results of these examinations clarified the mechanisms of the formation and suppression of whiskers grown from the Sn-Cu coating, and we established a countermeasure against the spontaneous whisker formation through the selection of the copper leadframe material.

Key Words: Spontaneous Whisker Formation, Tin-Copper Coating, Copper Leadframe, Stress Distribution, Finite Element Analysis, Molecular Dynamics

1. 緒 言

地球環境問題への配慮から、電子部品の鉛(Pb)フリー化が進められ、錫(Sn)またはSn系合金のめっきやはんだが実用化されている。しかし、近年、これらの材料表面から

ウィスカの発生する問題が顕在化し、その生成機構解明と抑制技術の開発が大きな課題の1つになっている。銅(Cu)フレームをICパッケージリードに用いると、基板実装前の室温自然放置によりCuフレーム上にSn系めっきしたリード表面にウィスカが発生する場合がある。これまでの研究

では、Cu フレームからめっき膜に向かって、フレーム中の Cu 原子がめっき膜の粒界を優先的に拡散し、めっき膜と Cu フレームの間に金属間化合物 Cu_6Sn_5 を形成して、めっき膜内部に圧縮応力を誘起する結果、この応力が駆動力となりウィスカが発生すると考えられてきた^{9)~14)}。一方、Pb 以外の合金化元素によるウィスカ生成の抑制研究は1960年代から開始され¹⁵⁾、その有効性は錫-ビスマス(Sn-Bi)^{16)~18)}、錫-銀(Sn-Ag)^{16),17),19)}、および錫-銅(Sn-Cu)合金^{16),20)}などにおいて確認が進み、日本では1990年代からSn系合金めっきが電子部品に適用されている。しかし、ウィスカ発生・抑制機構はまだ十分解明されるには至っておらず、使用するフレーム材質や部品の使用環境によっては、ウィスカの発生が危惧される場合も多く残されている。

本研究では、ウィスカ生成の本質的な機構解明とウィスカレス技術の開発を目的とする。本報告では、室温で長期間保持した場合にSn-Cuめっき膜から発生するウィスカを対象に、適切なCuフレーム材質の選定によりウィスカの発生を抑制できることを示すとともに、ウィスカ発生・抑制機構を材料科学的な研究手法を用いて解明・検証し、得られた結果を総合的にまとめた。

2. 実験方法

2.1 供試材

2種類の市販材料を用いたCuフレームに全く同じ条件でSn-CuめっきしたICパッケージのリードおよびリード周辺のバタ膜部を供試材とした。Sn-Cuめっき膜は、約2mass% Cu (残部Sn)の化学組成を有し、10 μm 厚さまで無光沢電解めっきした。Cuフレームには、CUCR (CDA Number: C18045)およびCUFE (CDA Number: C19400)と命名した2種類の市販材料から作製したCuフレームを用いた。各供試材 (以下、サンプルとも記載する)の名称は、Table 1に示すように、ICリードを構成するSn-Cuめっき/命名Cuフレームとして表示した。Table 1にはCuフレームの化学組成も同時に記載した。めっき後、供試材は一切の熱処理を施さず、室温・大気中で長期保管の後、2.2項以降に示す各種試験に供した。ウィスカ発生挙動およびリード断面微細組織の観察、ならびにめっき膜の内部応力測定は同じ時期に実施し、常に、Sn-Cu/CUCR サンプルがSn-Cu/CUFE サンプルより長期に保管したものを比較した。

この理由は、結果で述べる通り、Sn-Cu/CUCRでは全くウィスカが発生せず、一方、Sn-Cu/CUFEでは短期間にウィスカが発生することを見いだしたためである。具体的なサンプルの作製および各種試験の時期をFig. 1にまとめた。

2.2 ウィスカ発生挙動およびリード断面微細組織の観察

リード表面のウィスカ発生挙動およびリード断面微細組織は、おのおの、走査電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分析(EDX)装置を装着した電界放出形の透過電子顕微鏡(FE-TEM)、走査透過電子顕微鏡(FE-STEM)、および後方散乱電子回折像(EBSP)測定により評価した。FE-TEM・FE-STEM観察用のTEM試料は、FIB (Focused Ion Beam)加工により、めっき膜およびCuフレームを含むリード厚さ方向の断面を観察できる試料として作製した。TEM試料の厚さは約100 nmとした。リードの構成元素の空間濃度分布は、FE-STEM (日立製HD-2000)に装着したEDX (NORAN製Vantage EDX System)を用い元素マッピング法により分析した。また、特に微量元素の偏析挙動解析には、FE-TEM (日立製HF-2000)による組織観察と、FE-TEMに装着したEDX (EDAX製Genesisシリーズ)分析を併用して評価した。FE-TEM/EDXでは直径1 nmの電子線スポットサイズを用いた点分析法を採用した (以下、FE-TEMをTEM、FE-STEMをSTEMと略す)。EBSP測定は

Fig. 1 Age of samples for each examination (periodic inspection). Two sets of samples were prepared for each examination. Each examination was conducted during the same inspection period. Sn-Cu/CUCR sample with no whiskers was always older than Sn-Cu/CUFE sample at each inspection period

Table 1. Lead samples used in this study

Lead sample	Sn-Cu coating	Commercial Cu-leadframe material (Chemical composition)
(a) Sn-Cu/CUFE	— Electrodeposited* — Matted — ~2mass% Cu—	CUFE: CDA number C19400 (Fe: 2.4, Zn: 0.13, P: 0.08, Cu: bal. (mass%))
(b) Sn-Cu/CUCR	bal. Sn — Thickness: 10 μm	CUCR: CDA number C18045 (Cr: 0.3, Sn: 0.25, Zn: 0.2, Cu: bal. (mass%))

* Electrodeposition was done in a commercial environment.

Table 2. Conditions of residual stress measurement in Sn-Cu coating by XRD

Classification in detector scanning plane	Iso inclination method
Classification in X-ray incident method	Fixed ψ method
Age of samples (days)	Sn-Cu/CUFE: 98, Sn-Cu/CUCR: 163
Stress-measured area	5 mm×4 mm
Evaluated peak	(312) plane of β -Sn structure
Offset angle	$\psi=0$ to $\psi=45^\circ$
Data in 2θ vs. $\sin^2 \psi$ diagram	Eleven data points
Young's modulus E	43.5 GPa
Poisson's ratio ν	0.35
Measured direction	X: longitudinal direction of lead Y: width direction of lead

SEMに装着したTSL社製のEBSP測定装置TSL MSC-2200を用い、リード長手方向の断面に対しIPF（逆極点図）マップ測定および結晶粒の粒径分布解析を実施した。粒径分布は、各結晶粒の面積を求め、いったん同面積の円に変換して、その円の直径を求めるという計算手段を用いた。

2.3 めっき膜の内部応力測定

リード周辺のベタ膜部において、めっき膜の内部応力をX線回折法(XRD)により測定した。評価面積は5mm×4mmとし、Cr管球で測定可能な最も高角側の β -Sn構造(312)面を応力評価ピークとして選定し、 $\sin^2 \psi$ 線図(2θ vs. $\sin^2 \psi$)の直線の傾きから $\sin^2 \psi$ 法^{21),22)}を用いて応力を算出した。応力算出に必要なめっき膜定数としてヤング率43.5 GPa、ポアソン比0.35を用いた。詳細な測定条件はTable 2にまとめた。

2.4 めっき膜内部の応力分布およびSn拡散挙動

本研究で提案するウィスカ発生・抑制機構の妥当性を考察するため、リード断面の金属間化合物(IMC)形成形態に基づき、有限要素法解析(FEA)によりめっき膜内部の応力分布を評価するとともに、分子動力学(MD)計算により、めっき膜内部の粒界と粒内におけるSnの拡散挙動を比較評価した。詳細な手順は評価結果とともに順をおって述べる。

2.5 ウィスカ発生位置とめっき膜組織の相関

前項と同様に、本研究のウィスカ発生・抑制機構の妥当性を検証するため、平面研削法（ミクロトーム法）²³⁾を用い、ウィスカの根元部とその下地のめっき膜組織（特に粒界位置）との関係を同定するとともに、EBSP測定により、ウィスカとめっき膜結晶の方位関係を評価した。平面研削法の手順は、考察の中で評価結果と対応させながら述べる。

3. 結果

3.1 ウィスカ発生挙動

室温・長期保管後のウィスカ発生有無挙動をFig. 2に示

Fig. 2 Typical SEM observations at lead surface of samples (a) Sn-Cu/CUCR and (b) Sn-Cu/CUFE

Fig. 3 Crystalline orientations evaluated by EBSP measurement for (a) Sn-Cu/CUCR and (b) Sn-Cu/CUFE samples. Age of samples is described in the figure

した。ICパッケージリードSn-Cu/CUCRではウィスカの発生が全くなし、Sn-Cu/CUFEでは最長200 μm 以上のウィスカが多数発生する、という結果を得た。

3.2 リード断面の結晶方位および粒径分布

Fig. 3にリード断面のEBSP測定結果を示す。表示した面方位は、めっき膜断面の法線方向から観た結晶方位(Normal direction)である。ウィスカの発生しないSn-Cu/CUCRリード、およびウィスカが短期に発生するSn-Cu/CUFEリードのいずれの供試材においても、めっき膜およびCuフレームの結晶配向性において差が認められない。すなわち、めっき膜結晶は結晶配向をもたないランダムな方向を向いた柱状結晶（以下、柱状晶）の集合体であり、一方、Cuフレームは(111)ないし(001)面に配向を有する典型的な圧延集合組織を有している。また、いずれのリード断面においても、めっき膜結晶はCuフレームの結晶配向性とは無関係に結晶が成長しており、Cuフレームからのめっき膜のエピタキシャル成長は観察されなかった。Fig. 4は、Fig. 3のEBSP測定結果から計算で求めた結晶粒径分布を、Sn-Cuめっき膜とCuフレームについて定量的に評価し、Sn-Cu/CUCRとSn-Cu/CUFEを比較したものである。いずれの供試材においても結晶粒径分布に差のないことが明らかである。これらの結果から、ウィスカの発生有無は、めっき膜およびCuフレームの結晶配向性や結晶粒径分布における差から説明できないことがわかった。

3.3 フレーム中微量添加元素の存在形態

Fig. 5に市販材料で作製したCuフレームの内部微細組織のTEM観察結果を示す。微量添加元素のうちフレーム材

Fig. 4 Grain-size distributions measured by EBSD for samples (a) Sn-Cu/CUCR and (b) Sn-Cu/CUFE. Age of samples is described in the figure

Fig. 5 Copper-leadframe-material characteristics evaluated by FE-TEM/EDX

CUCRではCrが、CUFEではFeが、析出粒子を粒内および粒界に形成していた。Fig. 5では、Crは微細Crリッチ(Cr-Cu)粒子を形成しているように分析され、直径は10~20 nm、密度は $1.9 \times 10^{20} \text{ 個/m}^3$ であった。Feはほぼ純Feの化学組成を有する比較的大きな粒子を形成し、直径は50~200 nm、密度は $5.0 \times 10^{19} \text{ 個/m}^3$ であった。一方、Cr-Cu平衡状態図²⁴⁾によれば、Cu中にCrの固溶限が存在しないことから、EDX分析においてCr-Cuの2元系組成を有する粒子と分析された微細粒子は、純Cr粒子と判断される。すなわちCr粒子が極めて微細であるため、Cr粒子分析に用いた電子ビームの材料中でのスカッタリングにより、Cuフレーム中のCuを擬似的に検出したものと結論される。

3.4 リード断面微細組織の特徴

Fig. 6に、ウイスカの発生したSn-Cu/CUFEリードの断面微細組織を示す。Sn-Cuめっき膜とCuフレームの界面には、微結晶で構成された Cu_7Sn_5 金属間化合物 (FGIMC: Fine-Grained Intermetallic Compoundと命名する) 層と、その上に粗大結晶の Cu_6Sn_5 金属間化合物から成る三角鋸 (のこぎり) 歯状の形成形態を有する化合物 (LGIMC: Large-Grained Intermetallic Compoundと命名する) が形成された。(金属間化合物(IMC)の同定結果は後で示す。) 一方、Sn-Cu/CUCRの断面(Fig. 7)では、LGIMCはめっき膜粒界に沿っ

Fig. 6 Cross-sectional views of the same field of a lead consisting of Sn-Cu coating and Cu leadframe CUFE. Blue dotted lines indicate the large-grained intermetallic compound (LGIMC) in the Sn-Cu coating and white dotted lines indicate the fine-grained intermetallic compound (FGIMC) layer

Fig. 7 Cross-sectional views of the same field of a lead consisting of Sn-Cu coating and Cu leadframe CUCR. Orange dotted lines indicate the LGIMC in the Sn-Cu coating and white dotted lines indicate the FGIMC layer. As in the Sn-Cu/CUFE sample, an LGIMC formed on the FGIMC layer

Sample (Age)	LGIMC		FGIMC		Determined phase structure and CC
	Electron diff. pattern	EDX analysis (Av. of 5 pts.)	Electron diff. pattern	EDX analysis (Av. of 3 pts.)	
Sn-Cu/ CUFE (27 months)					LGIMC: hexagonal Cu_6Sn_5 FGIMC: hexagonal Cu_7Sn_5
Sn-Cu/ CUCR (45 months)					LGIMC: hexagonal Cu_6Sn_5 FGIMC: hexagonal Cu_7Sn_5

pts.: number of analyzed points, CC: chemical composition

Fig. 8 Identification of IMCs by analysis of micro-electron diffraction patterns and EDX results

た櫛 (くし) の歯状形態を示した。上記の微結晶 Cu_7Sn_5 および粗大結晶 Cu_6Sn_5 金属間化合物は、Fig. 8に示すように、TEM電子回折図形解析およびEDX定量分析から同定した。これらのIMCのうち、微結晶 Cu_7Sn_5 層の存在はこれまで報告例のない新しい金属間化合物相である。

3.5 IMC形成形態に及ぼす微量添加元素の影響

Fig. 9はSn-Cu/CUFEリード断面のSTEM/EDX分析により得られたFe粒子のEDX分析マップを下敷きにし、その

Fig. 9 EDX mapping of Fe atoms in Sn-Cu/CUFE in the same cross-section as in Fig. 6. Orange and white lines trace LGIMC and FGIMC, respectively. Several groups indicated by colored dotted circles A to E contain a high density of Fe particles. Sample age was 27 months

Fig. 10 EF-STEM bright field image and EDX mapping of Cr atoms in Sn-Cu/CUCR in the same cross-section as in Fig. 7. LGIMC and FGIMC were traced by dotted lines. Sample age was 45 months

マップ上に、Fig. 6から得られた微結晶 Cu_3Sn_5 (FGIMC)層および粗大結晶 Cu_6Sn_5 (LGIMC)化合物の形成位置と、めっき膜粒界の位置をトレースした結果である。Fe粒子はCuフレーム内のほか、FGIMC層内に存在するが、LGIMCおよびめっき膜内には存在しない。この事実は、次の3点の挙動を指し示す。すなわち、(1) FGIMC層とLGIMCの境界がめっき前のCuフレーム表面であった（；Fe粒子がCuフレームの元の表面位置を示すマーカーとなっている）。その結果から、(2) FGIMC層は、めっき膜中のSnがCuフレームに拡散する過程で形成されたこと、さらに、(3) LGIMCは、フレーム中のCuがめっき膜に拡散する過程で形成されたことを示している。すなわち、めっき膜中のSnとCuフレーム中のCuは、めっき前のCuフレーム表面（FGIMC層とLGIMCの境界）を境として、相互拡散していたことがわかる。一方、LGIMCの頂点部は必ずめっき膜粒界に位置している (Fig. 6およびFig. 9) ことから、めっき膜粒界がCuフレームからのCu原子の高速拡散経路になっていたことがわかる。ここで注目すべきことは、Fig. 9では、Cuフレーム上部のFGIMC層内に存在するFe粒子群A~Eを起点として、LGIMCの成長が阻害されている点である（おのおののFe粒子群とLGIMC成長阻害領域の対応を点線で示した）。これらの観察結果は、粗大なFe粒子の密度が高い場所では、LGIMCの成長が阻害される一方、めっき粒界ではCuフレームからのCu拡散が容易に起こるため、LGIMCの断面形状が三角鋸歯状になったことを示しているものと考え

Fig. 11 Comparison of FGIMC configurations

Fig. 12 Comparison of LGIMC configurations

られる。一方、Fig. 10はSn-Cu/CUCRリードの断面において、Cr粒子のEDX分析マップに、Fig. 7から得られたFGIMC層およびLGIMC化合物の存在位置、ならびに、めっき粒界位置をトレースして重ね合わせた結果である。このウィスカの発生しないリードでは、Cr粒子位置でLGIMCの成長が阻害されている結果は認められないが、めっき粒界に沿ったLGIMCの成長は観察される。この結果、LGIMCの断面形状は櫛の歯状の形態を有したものと考えられる。

次に、FGIMC層の厚さと、三角鋸歯状ないし櫛の歯状の断面形態を有するLGIMC化合物の高さを、両リードサンプルで定量的に比較した。Fig. 11はFGIMC層の厚さをリード長手方向の単位距離毎の平均厚さとして測定した結果を示す。また、Fig. 12はLGIMC化合物の高さをSTEM断面観察結果から測定し、平均値を算出した結果である。Sn-Cu/CUFEに比較しSn-Cu/CUCRでは、FGIMC層の厚さが2.2倍、LGIMCの高さが1.5倍である。この結果は、(1) Sn-Cu/CUFEでは粗大なFe粒子が、めっき膜/フレーム界面でのSnおよびCuの相互拡散を抑制していること、(2) Sn-Cu/CUCRではCr粒子が極めて微細なため、SnおよびCuの相互拡散に対する抑制効果が小さかったことを示唆している。

以上の結果をまとめる。Sn-Cu/CUFEリードでは、Fig. 9に示すように、FGIMC層直上に形成されるLGIMCは、FGIMC層内のFe粒子が高密度に析出する場所において、成長が局部的に阻害された。また逆にFe粒子の存在しない

Fig. 13 Stress data from $\sin^2\psi$ - 2θ diagram

Fig. 14 Results of residual stress measurement by XRD. Measurements for same samples were repeated twice for each direction X and Y. Error bar for each data point indicates confidence limit. X is longitudinal direction and Y is width direction of lead

場所の上ではLGIMCがめっき膜に向かって成長した。したがって、Fe粒子の粗密部でのLGIMC成長の阻害・促進効果とめっき膜粒界でのCu原子高速拡散効果によりLGIMC三角鋸歯状断面形状が付与されたものと考えられる。Sn-Cu/CUCR リードのFGIMC層では、Cr粒子の微細分散により、明確なLGIMCの局部的成長阻害効果を示さない(Fig. 10)。一方、Fe粒子の場合に観られたような、Cr粒子の全く存在しない場所はないため、FGIMC上でめっき膜粒内へのLGIMC成長は制限され、かつ、めっき膜粒界での優先的なLGIMC成長が起こった結果、LGIMCには櫛の歯状断面形状が付与されたものと考えられる。

3.6 めっき膜内部応力とウイスカ発生・抑制機構

LGIMC形成による膨張でめっき膜内部に誘起される応力は圧縮となり、また櫛の歯状のLGIMCに比較し三角鋸歯状のLGIMCの先端角度が大きいと予想される。本研究では、めっき膜の応力を評価するため、XRDを用いTable 2に示した条件でめっき膜の応力を実測した。本方法では、 $\sin^2\psi$ 法^{(21),(22)}を用い、Fig. 13に結果の例を示すように、 $\sin^2\psi$ 線図(2θ の $\sin^2\psi$ 依存)の傾きから応力を算出した。Fig. 14にリード長手方向Xと幅方向Yの2方向においてめっき膜応力を見積もった結果をまとめた。測定は2回実施し、各測定点に信頼限界を表すエラーバーを付した。いずれの測定方向においても、ウイスカの発生するSn-Cu/CUFE リードの圧縮応力は、ウイスカの発生しないSn-Cu/CUCR リー

Fig. 15 Our model, which explains the interrelation among minor elements, FGIMC and LGIMC formation morphologies, compressive stresses, and whisker initiation tendencies

ドより大きい結果が得られ、予想に合致した圧縮応力がめっき膜内部に誘起されていた。したがって、ウイスカの発生を抑制する機構として、フレーム中微量添加元素の存在形態が、めっき膜/フレーム間に形成するIMCの形状を律速して、めっき膜内部圧縮応力の大小を制御するためであると結論される。本研究結果から提案されるウイスカの発生・抑制機構をFig. 15にまとめた。

以上に、ウイスカ発生有無-リード微細組織-めっき膜内部応力の相関関係を明確にし、ウイスカの発生・抑制機構を明らかにした。次に本研究で提唱したウイスカ発生・抑制機構を定量的に検証するため、同じ試料を対象として、有限要素法解析(FEA)および分子動力学(MD)計算によりめっき膜の内部応力分布と粒界Sn拡散挙動を定量化するとともに、後方散乱電子回折像(EBSP)測定を用いてウイスカの発生位置と結晶方位を、ウイスカ発生部直下のめっき組織と比較検討し、考察としてまとめた。

4. 考 察

4.1 めっき膜内部応力分布

Fig. 6および7に示したIMC断面形状を基に、めっき膜内部応力分布をFEA解析により求める。Fig. 16にFEA解析モデルを示す。LGIMCはFig. 6および7から得られる三角鋸歯状と櫛の歯状の形状をシンプリファイした形状とし、また各LGIMCの上をめっき膜粒界が位置するようにSn-Cuめっき膜の柱状晶をモデル化した。表面部には粒界から続く微小なSn-Cu結晶を作り、計算時間短縮のため、左右対称のシンメトリックなめっき膜結晶を想定した。すなわち、めっき膜結晶構造を左右対称としたためFEA解析領域は右側半分とした。また、Cuフレーム領域は解析領域から除外した。Fig. 16には解析の境界条件および解析メッシュも明示した。めっき膜には弾塑性体線形硬化モデルを、IMCには弾性体を仮定した。めっき膜に対してはバルクはんだ

Fig. 16 Finite-element-analysis (FEA) models for evaluating stress distribution in tin-copper coating for (a) Sn-Cu/CUCR and (b) Sn-Cu/CUFE samples. Cross-sectional shapes of coating grains and LGIMCs were simplified and given based on EF-STEM cross-sectional microstructures. Typical LGIMC shapes were also confirmed by EDX maps

Fig. 17 LGIMC growth models in the FEA analyses for (a) Sn-Cu/CUCR and (b) Sn-Cu/CUFE samples. Initial stress in the coating, including LGIMC (whose initial configuration is shown in yellow), was set up at zero

データから材料定数を見積り、ヤング率43.5 GPa, ポアソン比0.35, 降伏応力30 MPa, ひずみ硬化係数700 MPaとした。IMCに対しては仮定した材料定数を用い、ヤング率100 GPa, ポアソン比0.01とした。FEA解析におけるめっき膜応力の初期設定をFig. 17に示す。初期のLGIMCの大きさを設定した段階では、めっき膜内の応力はゼロとし、図中の水平方向Xと垂直方向Yに、LGIMCが25%ずつ成長した段階でのめっき膜内に発生した応力分布を解析した。粒界に垂直なX方向の応力 σ_x を評価しめっき膜内応力分布を求めた。Fig. 18に、FEA解析から求めためっき膜に発生した内部応力分布(σ_x の分布)を示す。表面方向とフレーム方向の2方向に圧縮応力勾配が発生するが、表面方向に向かう圧縮応力勾配は、ウィスカの発生しないSn-Cu/CUCRの方が、ウィスカの発生したSn-Cu/CUFEよりも小さい。Fig. 19に示した方程式(1)²⁵⁾および(2)²⁶⁾に従うと、粒界に沿った原子(Sn)の拡散束 J_B は、粒界と垂直方向の応力の勾配に比例することから、Fig. 18に示しためっき膜内部の応力勾配の差が、ウィスカ発生有無を決定した要因と結論される。

Fig. 18 FEA results of X-directional stress distribution in coating for (a) Sn-Cu/CUCR and (b) Sn-Cu/CUFE samples. Gradient of compressive stress normal to GB is also expressed as triangles along GB

Fig. 19 Concept of relationship between gradient of compressive stress normal to GB and atom flux along GB. The relationship is given by equations (1)²⁵⁾ and (2)²⁶⁾

Fig. 20 Simulation models of atom diffusion by molecular dynamics. A bi-crystal model and a bulk model are shown in (a) and (b), respectively. Atomic diffusion was simulated by solving Newton's equation of motion. Periodic boundary conditions were applied in x, y, and z directions. Diffusion coefficient for y direction was calculated from Einstein's relation

4.2 めっき膜の粒界および粒内におけるSn拡散挙動

Fig. 18の結果から、めっき膜粒界に垂直な圧縮応力の勾配によって誘起された粒界におけるSn拡散が支配的となり、粒界上に位置する表面の結晶ないし粒界の両側に存在する結晶が粒界位置においてウィスカとして盛り上がり、ウィスカが発生・成長すると推定される (Fig. 19 (右図)にウィスカ発生モデルを記載した)。そこで、粒界と粒内におけるSn拡散係数の違いを分子動力学(MD)計算により求めた。Fig. 20に示すように、 $\Sigma 5$ (110)粒界を垂直方向に

含む2結晶粒からなるSn-1at%Cu多結晶（原子数： 2×10^4 ）を粒界Sn拡散モデルとして、また粒内Sn拡散評価には、その半分の大きさを有する単結晶をバルクモデルとして用いた。応力は水平方向（粒界に垂直方向）から各結晶粒に均等負荷し、表面方向へのSn拡散挙動を評価した。原子間ポテンシャルの計算には第一原理を用いた。また、ニュートンの運動方程式を解いて得られる、ある時間における位置ベクトル、すなわちy方向の原子変位を導出し、その結果をアインシュタインの関係に導入することにより、粒界および粒内のSnの拡散係数を求めた。その結果をFig. 21に示す。いずれの温度および負荷応力に対しても、Sn原子の拡散係数は、粒界において1桁以上粒内より大きく、Fig. 19（右図）のウィスカ発生モデルを裏付ける結果が得られた。

4.3 ウィスカの発生位置とめっき膜組織との関係

以上の計算は、めっき膜内部応力勾配により誘起された粒界でのSn原子拡散により粒界上に位置する結晶ないし粒界の両側に存在する結晶が粒界位置においてウィスカとして盛り上がり、ウィスカが発生・成長するという考え方を裏付けている。そこで、平面研削法によりウィスカ根元部の水平断面とその直下のめっき膜の水平断面を出し、ウィスカ根元位置とめっき組織の粒界の位置関係をEBSP測定から求めた。まずFig. 22に示すように、対象とするウィスカ（Sn-Cu/CUFEリードのウィスカAおよびB）を、4方向からSEMを用いてパノラマ撮影し、ウィスカ根元位

Fig. 21 Simulation results of diffusion coefficient at GB and in bulk lattice (calculated from molecular dynamics)

Fig. 22 SEM observation of whiskers from various angles of Sn-Cu/CUFE sample aged for 47 months

置の形状を特定した（Fig. 22のセンターSEM写真にウィスカ根元形状をマーキングした）。Fig. 23には、平面研削前の試料鳥瞰図（左図）とウィスカのSEM写真（右図）を対比させて示した。次に、Fig. 24に示すようにレジンでウィスカを埋め込み、回転式マイクロトームにより水平方向にウィスカを平面研削した。Fig. 24に示したウィスカ根元位置は、試料の一部にFIB加工により目印をつけ、常に確認できるようにした。Fig. 25は、めっき膜表面から約1μm深さまで平面研削して得られた後方散乱電子像および同一視野のEBSP測定結果であり、その上に、ウィスカ根元位置をマーキングした図である。この結果からウィスカAおよびB（Fig. 22および23）は、常にめっき膜の粒界直上（粒

Fig. 23 Schematic view and SEM observation of whiskers A and B in Sn-Cu/CUFE sample before planar slicing

Fig. 24 First step of planar slicing and backscattered electron image of sliced whiskers

Fig. 25 Second step of planar slicing and results of investigation of correlation between whisker root and coating microstructure

界交差点を含む粒界直上)に位置していることが検証できた。すなわち、ウィスカは、支配的にSn拡散が起こる粒界の上に位置するめっき膜の表面結晶、ないし、めっき膜粒界の両側に存在する表面結晶部分から発生・成長することを検証できた。Fig. 26は、さらに化学的にめっき膜のみを溶解させた後に、めっき膜の下に現われたLGIMCのSEM写真と、その上にウィスカ根元位置をマーキングした結果である。リード断面では三角鋸歯状に観察されたLGIMCは、めっき膜法線の上方向から観察するとピラミッド形状を成しており、ウィスカはそのピラミッドの頂点を含む稜線上に位置していることが明確である。このことから、めっき膜とフレームの界面に形成したLGIMCピラミッドはその周りのめっき膜に圧縮応力場を形成し、ピラミッドの頂点から表面方向に延びているめっき膜粒界に垂直な圧縮応力の勾配を表面に向かって発生させ、その結果、粒界に沿った表面に向かうSn拡散束が生じて、粒界の直上に位置する表面結晶または、粒界の両側に位置する表面結晶からウィスカが発生・成長したものと結論付けられる。以上に述べたウィスカ発生・成長モデルをFig. 27にまとめた。

4.4 多結晶ウィスカの存在

Fig. 28は、Sn-Cu/CUFE リード (47ヵ月保管品) から発生したウィスカ A, B および C について、平面研削法によ

Fig. 26 Third step of planar slicing and SEM observation of LGIMCs

Fig. 27 Schematic illustration of whisker-initiation model; whiskers preferentially initiate from the surface grain immediately on top of the GB (a) or from surface grains on both sides of the same GB of the coating (b)

りウィスカ根元の水平断面を作製し、水平断面EBSP測定を実施した結果である。ウィスカの根元位置断面において、ウィスカAおよびCは多結晶 (バイクリスタル) になっており、ウィスカBのみが単結晶構造を示している。特にウィスカCの根本における水平断面では、2つの結晶の面積が半々程度となっている。また、単結晶ウィスカBは比較的直線的にウィスカが成長しているのに対し、バイクリスタルのウィスカCは曲がって成長していることが明らかである。このことは、単結晶ではウィスカの成長速度がウィスカの周表面で比較的均一であるのに対し、バイクリスタルウィスカでは、2つの結晶の成長速度が異なるため、ウィスカが曲がって成長したことを示すものと考えられる。Fig. 29には、Fig. 28に示したウィスカBおよびCの根元断面のEBSP測定結果と、その直下のめっき膜組織 (表面から約1μm平面研削後のEBSP測定結果) の関係を示した。両方のウィスカの根元が、めっき膜粒界の直上に位置している点は、Fig. 25の結果と全く同様であるが、注目すべき点は、ウィスカBの根元断面の結晶方位は、めっき膜粒界を挟む上側の結晶粒の結晶方位とほぼ同じであること、また、ウィスカCの根元断面の結晶方位は、左上の結晶がめっき膜粒界の左上結晶の結晶方位と類似してお

Fig. 28 Whiskers with non-single-crystal structure in Sn-Cu/CUFE sample aged for 47 months

Fig. 29 Crystalline orientations of whiskers and tin-copper coating under the whiskers in Sn-Cu/CUFE sample aged for 47 months. Whiskers B and C are the same ones as indicated in Fig. 28

り、ウィスカ根元断面右下の結晶は、めっき膜粒界の右下結晶の結晶方位と類似している特長がある。この事実は、Fig. 27に示したウィスカの発生・成長モデルが妥当であることを検証する結果である。

5. 結 言

Sn-Cuめっき膜からのウィスカ発生機構解明と発生防止技術の開発を目的に、(1)電子顕微鏡法およびX線回折法を用いたウィスカ発生有無に及ぼすCuリードフレーム材質の影響解明、(2)めっき／フレーム界面に形成する金属間化合物の形成形態に起因しためっき内部応力分布の有限要素法FEA解析、(3)めっき結晶粒界と粒内におけるSn拡散挙動の分子動力学MD計算、および(4)平面切削法を用いたウィスカ発生サイトとめっき結晶組織および金属間化合物形状との相関関係の解明を実施し、ウィスカ発生・抑制機構を明らかにした。また、CuフレームCUCR(CDA Number C18045)の選定によるウィスカ抑制技術を開発し、ICパッケージリードに適用した。主な結果を以下にまとめる。

- (1) Sn-Cuめっき膜の室温・長期間保管中のウィスカ発生は、Cuフレーム材質の選定により抑制できる。
- (2) めっき膜中に誘起される圧縮応力は、めっき膜／フレーム界面に形成する金属間化合物の断面形状に依存する。
- (3) フレーム材質選定によるウィスカ抑制機構は、フレーム中微量添加元素の存在形態⇔金属間化合物断面形状⇔めっき膜応力（特にめっき膜中圧縮応力勾配（FEA結果））の相関関係から説明できる。
- (4) MD計算を用いた評価結果では、めっき膜の粒界に垂直方向から圧縮応力を負荷すると、Snの拡散は、粒内に比べ粒界において著しく支配的となることが判明した。
- (5) ウィスカの発生サイトは、Sn拡散が支配的となるめっき膜粒界上に常に位置し、また、ウィスカ根元の結晶方位はウィスカ直下のめっき膜結晶方位に類似している。
- (6) したがって、粒界上に位置する表面結晶ないし粒界の両側に位置する表面結晶が、粒界位置において盛り上がり、ウィスカとして生成するものと結論付けられる。

(2009.8.27-受理)

文 献

- 1) T. Kato, H. Akahoshi, M. Nakamura, T. Hashimoto and A. Nishimura: "Effect of Cu Leadframe Substance on Whisker Initiation from Electrodeposited Sn/Cu Coating", Proc. of IPC/JEDEC International Conference on Lead Free Electronic Components and Assemblies "RoHS Compliance and Beyond" (IPC-Association Connecting Electronics Industries, Bannock-

burn, IL, 2006) Boston, MA, December, 2006

- 2) 加藤隆彦, 赤星晴夫, 中村真人, 橋本知明, 西村朝雄: "リードフレーム材質選定によるSnCuめっきウィスカの発生抑制とその機構", 第21回エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, pp. 151-152, エレクトロニクス実装学会, 2007
- 3) T. Kato, H. Akahoshi, M. Nakamura, K. Terasaki, T. Iwasaki, T. Hashimoto and A. Nishimura: "Correlation between Whisker Initiation and Compressive Stress in Electrodeposited SnCu Coating on Cu Leadframe", CD Proc. of 4th iNEMI Workshop on Tin Whiskers (iNEMI, ECTC and CPMT, 2007) Reno, Nevada, May, 2007
- 4) T. Kato, H. Akahoshi, M. Nakamura, T. Hashimoto and A. Nishimura: "Effects of Minor Elements in Cu Leadframe on Whisker Initiation from Electrodeposited Sn/Cu Coating", IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. **30**, No. 4, pp. 258-269, 2007
- 5) T. Kato, H. Akahoshi, M. Nakamura, K. Terasaki, T. Iwasaki, T. Hashimoto and A. Nishimura: "Whisker Initiation Behavior from Electrodeposited Sn/Cu Coating on Cu Leadframe", Materials Science Forum, Vols. **561-565**, pp. 1685-1688, 2007 (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 2007). Also presented in PRICM-6 (The 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing), Jeju Island, Korea, November, 2007
- 6) 加藤隆彦, 赤星晴夫, 中村真人, 橋本知明, 西村朝雄: "SnCuめっきリードのウィスカ発生・抑制機構", 第22回エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, pp. 121-122, エレクトロニクス実装学会, 2008
- 7) 加藤隆彦, 赤星晴夫, 寺崎 健, 岩崎富生, 中村真人, 橋本知明, 西村朝雄: "SnCuめっきリードの室温におけるウィスカ発生・抑制機構", 第23回エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, pp. 161-164, エレクトロニクス実装学会, 2009
- 8) T. Kato, H. Akahoshi, M. Nakamura, K. Terasaki, T. Iwasaki, T. Hashimoto and A. Nishimura: "Correlation between Whisker Initiation and Compressive Stress in Electrodeposited Tin-copper Coating on Copper Leadframes", submitted to IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2009
- 9) K. N. Tu: "Interdiffusion and Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin Films", Acta Metallurgica, Vol. **21**, No. 4, pp. 347-354, 1973
- 10) B.-Z. Lee and D. N. Lee: "Spontaneous Growth Mechanism of Tin Whiskers", Acta Materialia, Vol. **46**, No. 10, pp. 3701-3714, 1998
- 11) P. J. T. L. Oberndorff, M. Dittes and L. Petit: "Intermetallic Formation in Relation to Tin Whiskers", IPC/Soldertec Int. Conf.

- Lead Free Electronics, Brussels, Belgium, Jun, 2003
- 12) P. Oberndorff, M. Dittes and P. Crema: "Whisker Testing: Reality or Fiction?", IPC/Soldertec 2nd Int. Conf. Lead Free Electronics, Amsterdam, Netherlands, Jun, 2004
 - 13) I. Sakamoto: "JEITA Whisker Testing Method Statues", IPC/Sodertec Int. Conf. Lead Free Electronics, Brussels, Belgium, Jun, 2003
 - 14) I. Sakamoto: "Whisker Test Methods of JEITA Whisker Growth Mechanism for Test Methods", IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. **28**, No. 1, pp. 10–16, 2005
 - 15) G. T. Galyon: "Annotated Tin Whisker Bibliography and Anthology", IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. **28**, No. 1, pp. 94–122, 2005
 - 16) 坂口茂樹, 西村朝雄, 染矢克之, 糟谷泰正: "半導体リードフレームのウィスカ評価結果 (第二報)", JISSO/PROTEC フォーラムジャパン2005, 2005年10月
 - 17) I. Yanada: "Electroplating of Lead-Free Solder Alloys Composed of Sn–Bi and Sn–Ag", IPC Printed Circuits Expo 1998, Long Beach, CA, pp. S11-2-1–S11-2-7, April, 1998
 - 18) D. Hillman, S. Margheim, E. Straw and R. Collins: "The Use of Tin/Bismuth Plating for Tin Whisker Mitigation on Fabricated Mechanical Parts", CALCE Tin Whisker Symposium, College Park, MD, April, 2007
 - 19) V. Schroeder, P. Bush, M. Williams, N. Vo and H. L. Reynolds: "Tin Whisker Test Method Development", IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. **29**, No. 4, pp. 231–238, 2006
 - 20) I. Yanada, M. Tsujimoto, T. Okada and T. Murakami: "Sn–Cu Alloy Plating with Prevention Effect of Sn Whisker", The 12th Micro-Electronics Symposium (MES2002), Oct., 2002
 - 21) 日本材料学会 X線材料強度部門委員会: "X線応力測定法標準 (2002年版) —鉄鋼編一, 第三印", pp. 25–46, 日本材料学会, 2006, (JSMS-SD-5-02)
 - 22) 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明: "残留応力の X線評価 —基礎と応用一, 第一版", pp. 99–120, 養賢堂, 2006
 - 23) 林 富美男: "ナノ加工を支える解析技術 —試料加工・観察テクニク一", 表面技術 Vol. **56**, No. 7, pp. 385–392, 2005
 - 24) O. Teppo: "A Thermodynamic Analysis of the Binary Alloy Systems Cu–Cr, Cu–Nb and Cu–V," Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol. **14**, pp. 125–137, 1990
 - 25) A. Needleman and J. R. Rice: "Plastic Creep Flow Effects in the Diffusive Cavitation of Grain Boundaries," Acta Metallurgica, Overview Paper, Vol. **28**, No. 9, pp. 1315–1332, 1980
 - 26) C. Herring: "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid," J. Applied Physics, Vol. **21**, pp. 437–444, 1950