無電解 Sn めっき膜より発生したウィスカの形態

岡本 尚樹*, 藤井 祐子*, 栗原 宏明**, 近藤 和夫*

The Morphologies of the Sn Whiskers Formed in the Sn Electrolessdeposited Film

Naoki OKAMOTO*, Yuko FUJII*, Hiroaki KURIHARA** and Kazuo KONDO*

*大阪府立大学大学院工学研究科化学工学分野 (〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1)

**三井金属鉱業株式会社マイクロサーキット事業部製品開発部 (〒750-0093 山口県下関市彦島西山町1-1-1 株式会社エム・シー・エス内)

*Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University (1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599-8531)

**New Product Development Department, Micro Circuits Division, Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. (MCS, Inc., 1-1-1 Hikoshima Nishiyamacho, Shimonoseki-shi, Yamaguchi 750-0093)

概要 本研究ではほとんど研究報告がない無電解Snめっき膜より発生するウィスカについて、特に、基板の電解銅箔の結晶粒径の違いによるウィスカの発生数および構造の違いについて注目して検討を行った。これに加えて、ウィスカ発生を抑制する方法とそのメカニズムについても検討を行った。われわれは、特に基板の結晶粒径の大きさと形成される金属間化合物の厚さとの相関性に注目した。実験結果より、経時変化によるウィスカ発生数の計測結果より、電解銅箔の結晶粒径の大きさは金属間化合物の形成とウィスカ発生数に影響を与えることがわかった。またそれは、電解銅箔の結晶粒径が小さくなることによって、より厚い金属間化合物が形成され、それによりウィスカの発生数が増加することを示している。

Abstract

In this study, the structures of electroless deposited tin films and tin whiskers that formed on the films were investigated. In addition, we focused on how to retard the growth of the whiskers and investigated these mechanisms. In particular, we considered the relationship between the crystal grain size of Cu foils and the thickness of the IMC layer. From our results, we can see that the grain size of the substrate has an impact on IMC growth and whisker formation. These results also show that a smaller grain size results in a thicker IMC layer and the formation of more tin whiskers.

Key Words: Whisker, Sn, Electroless Deposition, Cu Foil, Structure

1. 緒言

EU (欧州連合) のRoHS指令による電気・電子機器における有害物質の規制が2006年7月1日から施行された。それに伴い、Pbを含有しないPbフリーはんだの利用が進められている。現在、第一世代PbフリーはんだとしてSn-Ag, Sn-Bi, Sn-Cuなどの合金めっきが実用化されている¹⁾。しかし、これらの合金めっきはいずれも浴管理が難しい。また、Pbフリー化によって、Sn系合金はんだめっきでは、ウィスカが発生し、回路の短絡などを引き起こす問題が指摘されている¹⁾。このウィスカによる問題の解決のために、電子部品の表面処理ではAuめっきを施す方法により解決がなされているが、Snに比べてコストが高く、環境負荷も大きい。そのため、ウィスカ抑制が可能であればSn系めっきを用いることが望ましいと考えられる。また、第二世代のPbフリーはんだとして純Snめっきが注目されている¹⁾。

ウィスカ発生メカニズムについてはこれまでにさまざまな研究がなされている^{2,3)}。その中で、ウィスカの発生原因については、結晶の歪や金属間化合物層の形成によってSnめっき膜中に生じる内部応力が主な原因であると指摘され

ている。ウィスカの発生機構の考察は、さまざまな電析Sn合金めっきの系で検討されている。しかし、無電解Snめっき膜より発生するウィスカについての研究報告は少ない。

そこで、本研究では基板となる電解銅箔の結晶粒径の違いに注目し、電解銅箔上の無電解Snめっき膜から発生するSnウィスカの形態とその経時変化を検討した。

2. 実験方法

基板には2種類の電解銅箔を用いた。電解銅箔の作製は、陽極に銅板、陰極にはチタン板を用い、定電流電解により電流密度125 A/m²で浴を攪拌して行った。電解浴には、基本組成を240 g/dm³ CuSO₄・5H₂Oおよび100 g/dm³ H₂SO₄として、ゼラチン50 mg/dm³を添加した浴 (以下、この浴を用いて作製した銅箔をゼラチン添加と表記) と、Cl⁻イオン50 mg/dm³を添加した浴 (以下、同様にCl⁻添加と表記) の2種類を用いた。これまでの研究で、電解銅箔の結晶粒の大きさや結晶配向性が、ゼラチン添加とCl⁻添加との違いにより変化することがわかっていることから⁴⁾、それらを基板 (膜厚25±2 μm) として用いた。作製した電解銅箔に市販浴を用いて約0.6 μmの無電解Snめっき膜を施した。

作製したSnめっき膜を室温・大気環境下でプラスチックケースに入れて30日間保管し、その間に発生したウィスカの数および形態を観察した。ウィスカの分布状態を光学顕微鏡（オリンパス製BX60M）とFE-SEM（日立製作所製、S-4300）により観察した。電解銅箔、めっき膜およびウィスカの断面形態をTEM（日立製作所HD-2000および日本電子JEM-2010F）により観察し、同時にEDS（ノーラン社製、UTW型Si(Li)半導体検出器）により組成の分析を行った。また、結晶配向性をX線回折装置（リガク製、RINT-1500）により解析した。Snめっき膜の膜厚は蛍光X線分析装置（セイコーインスツルメンツ社製、SFT-9300）を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 電解銅箔とSnめっき膜の結晶粒径および結晶配向性

作製した電解銅箔断面の明視野像をFig. 1に示す。(a)は

ゼラチン添加、(b)は Cl^- 添加の電解銅箔である。(a)の結晶粒は粒状で、その粒径は約 $0.3\mu\text{m}$ であった。一方、(b)の結晶粒は柱状で、その平均径は約 $5\mu\text{m}$ であった。同様に、電解銅箔上に作製した無電解Snめっき膜の結晶粒径は、ゼラチン添加では約 $0.03\mu\text{m}$ 、 Cl^- 添加では約 $4.1\mu\text{m}$ で、 Cl^- 添加の方がゼラチン添加よりも大きくなっていた。それぞれの電解銅箔の結晶粒径の大きさに応じて、Snめっき膜の結晶粒径が異なることを確認した。また、電解銅箔および無電解Snめっき膜ともに結晶粒径の経時変化は観察されなかった。

次に、それぞれの電解銅箔上に作製した無電解Snめっき膜の作製後0日後、15日後、30日後のX線回折測定結果をFig. 2に示す。0日後（作製直後）では、電解銅箔とSnめっき膜に由来するCuとSnに起因するピークが観察された。また、 $2\theta=30, 53, 71, 79^\circ$ 付近にもそれぞれ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(202)$, (402), (404), (600)のピークがそれぞれ見られる。電解銅箔の結晶配向性はそれぞれ(a)ゼラチン添加では無配向、(b) Cl^-

Fig. 1 Cross sectional TEM bright field images of Cu foil. (a) gelatin, (b) Cl^-

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Sn deposited film and Cu foil. (a) gelatin, (b) Cl^-

Fig. 3 Surface morphologies of Sn deposited film. (a) gelatin, (b) Cl^-

添加では(220)に強く配向していた。Snめっき膜の結晶配向性は、(a)ゼラチン添加、(b) Cl^- 添加ともに(112)ピークがやや高くなっているが、基本的に無配向であった。15日後、30日後のXRDパターンについて、(a)ゼラチン添加では、15日後、30日後ともに $2\theta=30, 53, 71, 79^\circ$ 付近に見られる $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(202), (402), (404), (600)$ のピークが0日後に比べて、ピーク強度が大きくなっている。一方、(b) Cl^- 添加では、15日後では Cu_6Sn_5 のピークは見られない。30日後では、 $2\theta=79^\circ$ 付近に $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(600)$ のピークが見られるが、そのピーク強度はゼラチン添加の強度に比べて低い。

以上の結果より、ゼラチン添加、 Cl^- 添加のいずれの試料においても、金属間化合物 Cu_6Sn_5 が経時的に形成されることが示唆された。しかし、ゼラチン添加に比べて Cl^- 添加では、経時変化による Cu_6Sn_5 の形成が起りにくいと考えられる。また、電解銅箔およびSnめっき膜の結晶配向性については、明確な傾向が見られないことがわかった。

3.2 ウィスカの分布

Fig. 3にSnめっき膜作製後24 hのときのめっき膜の表面形態を示す。(a)ゼラチン添加に比べて(b) Cl^- 添加において表面形態が粗くなっていることがわかる。(b) Cl^- 添加では、Fig. 1(b)で観察された電解銅箔の柱状結晶の結晶粒界に沿うように凹凸が形成されていることがわかる。(a)ゼラチン添加では、そのような形態は観察されないことから、電解銅箔の結晶粒の形態が、Snめっき膜の表面形態に反映されていることがわかる。

次に、Snめっきののち、時間の経過に対して発生したウィスカの数の変化をFig. 4に示す。

ウィスカ発生数は、3点の計測箇所をあらかじめ選び、それぞれの計測箇所、光学顕微鏡で直径12.5 mm²の面積を観察し内で突起と観察されるものをウィスカとしてカウントし、計測した3点の平均値をウィスカの個数とした。ウィスカ発生数は10日目まで、ゼラチン添加と Cl^- 添加はともに50個/cm²であった。15日目以降ゼラチン添加でのウィスカ発生が大きく増加していた。30日後のウィスカ発生数はゼラチン添加が約550個/cm²、 Cl^- 添加が約180個/cm²となった。このことから経時変化に伴うウィスカ発生数が異なることがわかった。

Fig. 4 The number of whiskers that observed on Sn deposited film after an aging

3.3 ウィスカの経時変化

ゼラチン添加および Cl^- 添加の電解銅箔上に作製したSnめっき膜の断面形態の経時変化をFig. 5に示す。いずれにおいても、SnおよびCuとは異なる層が、Snめっき膜と電解銅箔との間に観察された。X線回折測定の結果と電子線回折図形による解析を行った結果、それらは、金属間化合物 Cu_6Sn_5 であることがわかった。それらは、Snめっき膜と電解銅箔との間に層状に形成されていた。その金属間化合物 Cu_6Sn_5 層の厚さは、ゼラチン添加では、(a) 0日目は30 nm、(b) 15日目は240 nm、(c) 30日目は560 nmと経時的に明確に増加していた。一方、 Cl^- 添加では、(d) 0日目は不連続な層として部分的に観察され、(e) 15日目は120 nm、(f) 30日目は180 nmの厚さであった。

作製後30日目の無電解Snめっきと電解銅箔との界面近傍の暗視野像をFig. 6に示す。特に(a)ゼラチン添加において、Snめっき膜と電解銅箔との界面近傍で粒状にコントラストのない部分が見られる。そのことから、この部分にはボイドが形成されていると考えられる。(a)ゼラチン添加ではSnめっき膜と電解銅箔との界面付近に大きさ約200 nmのボイドが多数見られる (aの矢印部分)。一方(b) Cl^- 添加ではボイドはほとんど確認できなかった。このボイドの数

Fig. 5 Cross sectional TEM bright-field images of Cu-Sn intermetallic compound layer. (a), (b), (c) gelatin, (d), (e), (f) Cl^- (a), (d) as deposition, (b), (e) after 15 days aging, (c), (f) after 30 days aging

Fig. 6 Cross sectional TEM dark-field images of Cu-Sn intermetallic compound layer. (a) gelatin, (b) Cl^-

Fig. 7 Cross sectional TEM dark-field images and EDS mapping images of the interface between Sn deposited film and Cu foil. (a) gelatin, (b) gelatin 30 days, (c) Cl^- , (d) Cl^- 30 days

は、経時変化により増加していた。

それらの断面をEDSによりCuの分布を調べた結果をFig. 7に示す。各条件の左側が暗視野像，右側がCuの元素マッ

ピング像である。特にボイドが多く観察されたゼラチン添加では、作製後30日目では、作製後0日目に比べてCuがSnめっき膜中に広く分布していることがわかる。一方で、

Cl⁻添加では、わずかにCuがSnめっき膜中で検出されるものの、その範囲はゼラチン添加に比べて小さいことがわかる。これらのことから発生したボイドはSn中へのCuの拡散により形成されたKirkendallボイドであると考えられる。

3.4 ウィスカの発生メカニズムの考察

これまでの実験結果より、電解銅箔上の無電解Snめっきより発生するウィスカの発生メカニズムについて考察した。作製したSnめっき膜と電解銅箔との界面近傍では、めっき膜作製後の時間経過とともに、Sn中へのCuの拡散により電解銅箔内にボイドが形成されており、このとき金属間化合物Cu₆Sn₅の形成が確認できた。それらのことから、経時変化によりSn中に拡散したCu原子により、金属間化合物が形成されたと考えられる。

経時変化によるウィスカの発生数の変化(Fig. 4)は、時間とともに増加していた。特に、ゼラチン添加では、めっき膜断面のTEM観察により、金属間化合物層の厚さが増加していた15日目以降においてその傾向が顕著であることから、金属間化合物の形成とその増加がウィスカの発生数の増加と相関していると考えられる。

Snは正方晶系の結晶構造をもち $a=b=5.831\text{ \AA}$, $c=3.182\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ で、一方金属間化合物Cu₆Sn₅は単斜晶系、 $a=11.033\text{ \AA}$, $b=7.294\text{ \AA}$, $c=9.83\text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=98.82^\circ$ の結晶構造を取る⁵⁾。このことから、SnとCu₆Sn₅の格子定数は大きく異なることがわかる。そのため、Cu原子の拡散によりCu₆Sn₅が形成されると合金層による体積膨張が起り、Snめっき膜に圧縮応力が発生し、それがウィスカ発生の駆動力となると考えられる。Snめっき膜と基板との界面近傍に形成される金属間化合物の形成とウィスカ発生との関係については、電析Snめっき、電析Sn合金めっきなどで、これまでも多く検討されており、その相関性が指摘されている^{2),3),6)}。本研究で検討を行った無電解Snめっきにおいても、ウィスカの発生と金属間化合物の形成に相関性が認められた。

ゼラチン添加とCl⁻添加の電解銅箔との間のウィスカ発生数の違いについても、形成された金属間化合物Cu₆Sn₅層の厚さの違いがその原因と考えられる。ゼラチン添加とCl⁻添加の電解銅箔において、金属間化合物層の厚さが異なった原因は、①電解銅箔の結晶粒径が異なったこと、②電解銅箔中の不純物による影響の違いが考えられる。①については、結晶粒径の小さいゼラチン添加では、Cl⁻添加よりも粒界拡散の経路となる粒界が多く存在するため、Sn中へのCuの拡散速度が速くなったと考えられる。②について

は、EDSを用いて不純物元素の分布状態を調べたが、電解銅箔の違いによる有意な差は見られなかった。そのため、不純物元素の存在状態およびその関与については今後の検討が必要である。

4. 結 言

- ・無電解Snめっき膜より発生するウィスカは、Snめっき膜および電解銅箔の結晶粒径が小さい場合に多く発生していた。
- ・ウィスカが生成していた場合には、Snめっき膜と電解銅箔との界面近傍にCu₆Sn₅金属間化合物が形成されていた。
- ・界面近傍に金属間化合物Cu₆Sn₅が形成された場合には、電解銅箔内にボイドが形成されていた。
- ・電解銅箔の結晶粒径が異なることで、Snめっき膜中へのCuの拡散速度に違いが生じ、形成される金属間化合物層の厚さが変化した。

以上の結果から、本研究で電解銅箔上に作製した無電解Snめっき膜より発生するウィスカの発生原因は、無電解Snめっき膜中へのCu原子の拡散により金属間化合物Cu₆Sn₅が形成されたことに起因すると考えられる。

(2006.12.7受理)

文 献

- 1) 川中龍介, 藤原 裕, 辻 清貴, 伊藤貞則, 井原惇行: “錫ウィスカ成長プロセスの解明と対策”, R&D プランニング, 2006
- 2) K. S. Kim, C. H. Yu and J. M. Yang: “Tin Whisker Formation of Lead-Free Plated Leadframes”, Microelectronics Reliability, Vol. **46**, pp. 1080–1086, 2006
- 3) K. Tsuji: “Study on the Mechanism of Sn Whisker Growth Part II Estimation of Excessive Energy & Its Origin”, Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol. **57**, No. 6, pp. 451–458, 2006
- 4) 近藤和夫, 島田久美子, 田中善之助: “電解銅箔の結晶配向性と成長”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **6**, No. 1, pp. 64–67, 2003
- 5) Joint Committee on Powder Diffraction Standards: “Powder Diffraction File”, 1972
- 6) I. Boguslavsky and P. Bush: “Recrystallization Principles Applied to Whisker Growth in Tin”, SUNY Buffalo, APEX conference, March 31, 2003, Anaheim, California