はんだウィスカの発生メカニズムと抑制技術

大野 恭秀*

Growth Mechanism of Whisker Caused by Corroded Solder

Yasuhide OHNO*

*東京大学生産技術研究所 (〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1)

*Institute of Industrial Science, the University of Tokyo (4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505)

1. はじめに

めっきのウィスカについては、これまで米国の電話交換機の事故以来多くの発表がなされ、特に、ここ数年の鉛フリー化により、従来から鉛を数%添加することによって回避してきた歴史を根底から覆すこととなり、大きな課題をかかえたまま、鉛フリー化が世界的に普及しつつある。このめっきのウィスカについては、内部応力型、外部応力型と錫原子を拡散させる応力の原因を2つに分けて研究が進められ、各々、この特集テーマにも解説されているように、対策を含めて多くの知見が得られつつある¹⁾。

一方、最近、めっきだけでなく、フローまたはリフローはんだの部分で腐食され、その腐食部近傍からウィスカが発生する（以下これをはんだウィスカと述べる）といういわば、3番目のウィスカとも言える事例が種々報告されてきている^{2)~5)}。

近年、半導体を使用する環境は厳しくなっており、特に車載用デバイスなどでは、高温、高湿の環境に耐えることが求められている。また、接続技術としてのはんだ接続はデバイスの高性能化により微細化が進んでおり、これらの状況から、はんだリフロー洗浄後のフラックス残渣により高温、高湿下に長時間使用されることによりはんだが腐食し、それによるウィスカ発生成長と、回路の短絡の危険性が増加している。

本解説では、まず、これまでに報告されているはんだ腐食によるウィスカの事例などについて概説する。特に、著者らが発表した内容を中心に、その実体を詳細に説明する。さらに、一部の報告で示されている対策を述べるとともに、最後にこの腐食によるはんだウィスカの危険性についてその進展の方向性にも触れる。ただし、この“はんだウィスカ”については、まだ、研究が始まったばかりで関連する報告資料も少なく、解説をするには関連する資料が少なすぎるのが実情で、今後の研究の進展状況によっては大きく変わる可能性もある。

2. はんだウィスカの報告事例と観察結果

2.1 はんだウィスカの報告事例

これまでは、鉛フリー化においてはんだめっきの場合でのみウィスカが問題とされていたが、最近電子部品の接合に使用されるはんだについてもウィスカの発生が報告されてきている。林田、高橋、大野、莊司⁴⁾は、その原因と対策について詳細に検討した。はんだ成分として、SnおよびSn-3.0Ag-0.5Cuをベースとして、0.1Ge, 0.1Mn, 0.1Zn, 1.0Znを添加したものをを用い、JIS2型くし型基板をフラックス塗布後浸漬して、はんだ付けし、フラックス残渣を除去後、85°C 85%RHで1500時間まで放置して途中経過を含めて、ウィスカを観察した。その結果、500時間からウィスカが50μm前後の長さで観察され、1500時間で160μm長さが確認された。発生箇所はフィレット末端のはんだ厚さの薄い部分（約40μm以下）から多く発生していた。ウィスカが発生している近傍には黒く変色していた酸化した部分が存在していた。成分の影響として、種々の成分の影響を検討した中で、Zn添加の場合は表面が酸化せず、発生を確認できなかった。これは、Znが表面で亜鉛酸化膜を形成し、犠牲防食作用による防食効果により腐食しなかった結果と考えられると述べている。また、放置条件を検討した結果、60°C 90%では、ウィスカが発生するが、85°C 85%より同じ時間ではウィスカの長さは短かった。また、85°C加湿なしでは、ウィスカの発生は認められなかった。さらに、ウィスカ発生部の断面を観察すると、腐食生成物に挟まれたはんだ部分から発生していた。これらの結果から以下のような結論を導き出している。

- (1) はんだの主成分であるSnが空気中の水分で酸化され、低密度の酸化物になる。
- (2) 酸化によるSnの体積増加によりはんだフィレット内に応力が生じ、フィレット末端部では、はんだ量が少なく、応力が集中しやすいため、内部応力が蓄積される。

(3) 内部応力を開放するためにフィレット末端のSnが押し出され、ウィスカが発生する。

以上は林田らの論文内容であるが、この内容と同様の結果を著者ら⁶⁾も得ており、その結果を写真などを用いて、詳細な観察結果を次章で説明する。ただし、大きな違いはフラックス洗浄の有無で、フラックス洗浄してこのような腐食が発生するというのは不明である。

さらに、吉野⁵⁾は自動車用電子機器の鉛フリー化において、フローはんだ用フラックスの開発過程で同様のウィスカを観察し、フローはんだ付けにおける種々の条件を変化させてウィスカの発生要因を検討した。その結果以下のような結論を得ている。

- (1) 試作基板を用い、Sn-3Ag-0.5Cuのはんだ成分で、窒素雰囲気中でフローはんだ付けを実施し、無洗浄で80℃ 95% RHで2000時間まで保管試験をしてウィスカを観察した。その結果、ウィスカはプリント基板の銅箔のエッジ部より発生し、保管時間は600時間から発生を開始して、1000時間で飽和し、最大140 μm であった。
- (2) ウィスカ発生部は、腐食生成物（錫酸化物）に挟まれた錫であった。
- (3) Sbを添加することで、発生は減少した。
- (4) フラックス残渣を洗浄し、防滴材を塗布することで、発生が減少する。
- (5) 保管試験の環境条件は、絶対水蒸気量が多いほど、発生が多くなる。
- (6) 基板メーカーの差、基板表面処理（Ni/Auめっき処理）、防滴材、はんだ付け雰囲気、フラックス塗布量、はんだ付け温度などによって差はみられない。

これらの結果を踏まえて、腐食生成物の成長によって圧縮応力を受けた残留錫がその応力によってウィスカが成長するという発生機構を種々の仮説の元に定量的な成長計算を行っている。

この報告内容も、林田らの結果と基本的には同様の内容であり、本報告では文献に掲載された写真、図などを省略して文字でしか説明しないが、写真などは、次章で説明する著者ら⁶⁾の結果と同様なのでそれを参照していただきたい。

また、欧米でも^{2),3)}数年前からチームを組んでウィスカの研究を実施しているが、そのウィスカ研究チームの報告内容では、リードフレームを用いた実デバイスでリードフレームのはんだ付け腐食部近傍にウィスカを観察している。保管条件ははんだ付け後60℃ 85%で1500時間保管してリードの根元部に発生している。ただし、発生断面のミクロな観察など詳細な原因究明の報告はみられない。

2.2 はんだウィスカの発生とミクロ観察

JEITAでは2006年4月よりウィスカ研究をスタートさせ、その後、中小企業基盤整備機構の委託研究として同年11月より本格的なはんだウィスカの研究チームが発足した。

その中間研究結果はMate2008⁶⁾で著者らによって報告され（以下で説明）はんだウィスカの実体を理解することができる。

2.2.1 はんだウィスカの発生試験

くし型基板を作成し、銅配線まま、または銅配線の上にNi/Auめっきを施し、フラックスを塗布して溶融錫はんだヘディップする方法を用いてはんだ付けを実施した。フラックスはWWロジン-23.9wt% IPA-75wt% ジエチルアミンHBr塩-1.1wt%を用い霧吹きにて塗布した。基板としてはJIS II型くし型基板、はんだ付け条件は錫はんだ槽温度260℃, dip時間5secで実施した。はんだ付けした試料を洗浄せずに、高温高湿(85℃ 85%)で2000時間まで保管した。SEMで観察した結果、銅配線のサイド部に多くのウィスカが観察された。Fig. 1は発生したウィスカ例を示す。Fig. 2に、保管時間とウィスカの最大長さおよび個数の関係を示す。この図で、SnAは、銅配線の上にNi/Auめっきを施し

Fig. 1 SEM images of PWB and the example of whiskers

Fig. 2 Relation between whisker length (top figure), whisker number (bottom figure) and storage time (SnA; Ni/Au, SnCu; Cu)

た基板，SnCuは，Cu配線ままの基板のデータを表している。上図が最大長さを，下図が個数を示す。保管時間が500時間程度から成長を始め，2000時間でも発生数は飽和していないように見える。また，基板がCuままおよびNi/Auでの差はあまりみられない。最大ウィスカ長さは150 μm 程度であった。

この発生したウィスカを含む配線部を断面研磨して光学顕微鏡により多数観察した。ウィスカは銅配線長方向に必ずしも直角ではないので，ウィスカまで含めて研磨することは難しく，光学顕微鏡ではその根元部までしか観察できない。その結果の一例をFig. 3に示す。この図の左側は，高温高湿で腐食試験を実施する前の断面を示す。ウィスカが成長していたと思われる根元の錫は，両サイドを茶色の

腐食と思われる生成物で挟まれた構造をしている。この腐食と思われる部分については次節で詳細にマイクロ観察を行っている。また，この腐食とウィスカの関係を裏づけるためにウィスカ発生断面のEPMA試験結果をFig. 4に示す。ウィスカが成長している部分の根元は錫単体であるが，その上下に錫酸化物で挟まれていることがわかる。この錫酸化物が光学顕微鏡での茶色の腐食生成物に対応している。このことから，はんだの腐食がウィスカに大きな影響を与えていることがわかる。なお，ウィスカの発生部については，これ以外に多数観察したが，どの部分もこの写真と同様に，上下を腐食生成物に挟まれた錫から発生していた。

2.2.2 ウィスカのマイクロ観察

観察しやすい真直ぐなウィスカを選定しSEMおよびTEM

Fig. 3 Cross section of the root at which a whisker initiates

Fig. 4 EPMA result

でミクロ観察を実施した。上記の試験でNi/Auめっきをした1000時間保管した試料を用いた。試料作成はウルトラミクロトーム（面だし加工），収束イオンビーム加工装置（以下FIB）（仕上げ加工）を用いた。Fig. 5は配線部サイドに成長した観察対象のウィスカである。同図よりウィスカの根元は少し盛り上がっていることがわかる。これは，後で示す根元部の断面拡大SEM像でも観察することができる。Fig. 6には断面のSEM反射電子像（以下BSE像）の全体を示す。ウィスカはNiめっきされた銅配線の肩より少し下の部分から成長している。これ以外にも大部分のウィスカはこのウィスカと同様配線の肩下の部分より成長していた。Fig. 7に根元部を拡大した写真を示すが，左上はその全体SEM写真，右上，左下の写真はそれぞれ先の光学顕微鏡で説明したウィスカ根元を挟む上下の腐食生成物の拡大SEM写真である。また，右下は，ウィスカ根元部の錫のTEM写真である。これらの図および，本報告では掲載していないが，電子線回折結果から以下のことを述べるができる。

- (1) ウィスカの根元は錫の腐食生成物で挟まれている。

Fig. 5 SEM image of observed whisker

Fig. 6 BSE image of sectioned whisker

- (2) この腐食生成物は，SnO₂で結晶粒径が100 μm前後のポーラスな結晶である。
- (3) ウィスカの根元部の結晶粒界はY字型をしている。
- (4) ウィスカの根元部の錫結晶は小傾角粒界を含む強度に加工された組織である。

これらの観察結果から，はんだウィスカの成長機構を推察してみる。

何らかの原因で（多分，フラックス中の活性元素の残留分布の不均一性），はんだ表面が高温高湿下で長時間保管中に不均一に腐食が進行する。一方，基板上部の金属（今回の写真ではNi）とはんだの成分である錫元素との金属間化合物が保管中に進行する。腐食生成物と金属間化合物で囲まれた残留錫の加工ひずみがこれらの成長によって増加する。その加工ひずみによって表面が盛り上がりと同時に，表面錫結晶の3重点付近で加工によって再結晶粒が発生し，加工ひずみの増大とともに，錫原子が再結晶粒に拡散し，ウィスカとして成長していく（Fig. 8）。この加工ひずみの源として，腐食および金属間化合物の成長による体積膨張が考えられる。これらの寄与については今後さらに検討する必要がある，前章で説明した文献^{4),5)}では腐食生成物による寄与が大きいと述べている。しかし，われわれの観察では腐食生成物はポーラスな構造をしており，TEMによるウィスカ根元部の加工組織の観察などから，加工の主体は金属間化合物であり，腐食生成物は残留錫の左右への変形を制約する役割をしている可能性が考えられる。この両者の寄与の度合いについては，さらなる実験が必要である。また，腐食機構については，詳細な検討が今後必要であるが，Fig. 3に示すようにはんだの下地金属がNi, Cuのどちらもウィスカの成長に大きな差がなく，両者とも錫が腐食していることから，単純な異種金属間の電気化学的な腐食機構

Fig. 7 Micro-structures of whisker root portion (Upper right; upper corroded portion, Bottom left; bottom corroded portion, Bottom right; TEM image)

Fig. 8 Growth mechanism of solder whisker

だけでは説明できない。フラックス中の活性元素の役割も重要である。

3. 抑制方法と今後の課題

車載用など、今後腐食環境が厳しい分野への鉛フリーはんだの適用が展開されていく場合、このはんだウィスカの解明と対策が重要な課題となってくる。このはんだウィスカの抑制方法としては、大きく分類すると、腐食を防止する方法と腐食してもウィスカが成長しない対策の2つが考えられる。これらの対策は機構解明によって大きく変わっていく可能性があり、今後のステップとしては、機構解明を優先的に進める必要がある。以下に現時点で考えられる対策を列挙する。

(1) 腐食対策；

- ①はんだ成分；Zn, Sbなどの添加。
- ②フラックスレスリフロー技術；水素ラジカル照射，蟻酸による還元，スパッタなどの酸化膜除去によるフラックスレスリフロー方法。
- ③表面コート；樹脂コート。

(2) 成長抑制対策；

①表面コート

②金属間化合物対策

③加工ひずみの緩和対策（Pbのような役割）

はんだウィスカの研究については、まだ、やっと再現試験が可能になった段階であり、他の内部、外部応力型ウィスカと比較して、現象を再現して、その支配要因を検討する段階と言える。したがって、はんだウィスカの発生、成長のデータを種々の条件で実験して積み上げていくことが直近の最重要課題である。それらのデータを見ながら機構の仮説をたて、検証していく必要がある。支配要因の中では、腐食機構の解明が、他のウィスカと異なる大きな課題である。

(2008.5.21・受理)

文 献

- 1) W. J. Boettinger, C. E. Johnson, L. A. Bendersky, K. W. Moon, M. E. Williams and G. R. Stafford: "Whisker and Hillock Formation on Sn, Sn-Cu and Sn-Pb Electrodeposits", Acta Materialia, Vol. **53**, pp. 5033-5050, 2005
- 2) P. Oberndorff, M. Dittes, P. Crema, P. Su and E. Yu: "Humidity Effects on Sn Whisker Formation", IEEE Trans. EPM, Vol. **29**, pp. 239-245, 2006
- 3) J. W. Osenbach, J. M. Delucca, B. D. Pottleiger, A. Amin, R. L. Shook and F. A. Baiocchi: "Sn Corrosion and Its Influence on Whisker Growth", IEEE Trans. EPM, Vol. **30**, pp. 23-35, 2007
- 4) 林田喜任，高橋義之，大野隆生，莊司郁夫：“合金としてのウィスカ抑制Pbフリーはんだ”，日本金属学会誌，Vol. **70**, pp. 220-225, 2006
- 5) 吉野 睦：“鉛フリーはんだ付部のウィスカ発生メカニズム”，マイクロ接合研究委員会主催マイクロ接合セミナー(H18.11.10)「マイクロ接合技術最前線」
- 6) 大野恭秀，桑野範之，猪口憲一，平野俊介，上島 稔：“はんだ腐食により成長した錫ウィスカの観察”，14th Sympo. on Mate (2008) pp. 155-160