概念的に見たやさしい材料工学の基礎 第1回

大塚 寛治*

Conceptual View in Fundamental Material Science (1)

Kanji OTSUKA*

*明星大学情報学部電子情報学科 (〒198-8655 東京都青梅市長淵2-590)

*Department of Electronics and Computer Science, Meisei University (2-590 Nagabuchi, Ome-shi, Tokyo 198-8655)

1. はじめに

タイトルを全うする解説は一番難しいことである。筆者は年を経る過程で、いろいろな不良事例を自ら発生させ、社会に迷惑をかけてきた。しかし二度同じ問題を発生させないよう心がけ、その都度不良の根本原因を筆者なりに勉強した。過去社会に迷惑をかけた罪滅ぼしにその勉強結果を伝える責務があるように感じられ、筆を執ったしだいである。

現代の若者向きに要点のみ概括できるようにし、読みやすさを狙ったものである。歴史や科学を漫画で概念的に端的に把握する必然性が現代にある。時代とともに文化や科学の要素や知識はますます「深く」かつ「広く」なる。その環境になじむにはその知識を知らなければならない。若い人は先人より「広く」かつ「深く」学ばなければならない。「深く」はともかく、概念的把握で知識を「広く」習得しようにもその教書があまりにも少ない。しかも難解である。

ここで「〇〇はさておき」を繰り返した。懸案を抱えたまま進む姿勢は、「広く」を求めるときの常套手段である。ここではこの姿勢に従って疑問を先送りした。「さておき」をあえて記入したのは先送りした疑問点を明確にしておくための記述である。

「深く」を求めるときに、この命題の理論的理解が必要になる。すべて基本的物理現象を顧みた後、その部分の特定が必要となる。ここはさらに難解な教書が待っている。しかし、基本的物理現象が理解できたときは万物の現象が理解できたつもりになれる。万物に共通した原理原則であるためである。原理原則を「深く」ドリルすることは、結果として世界を鳥瞰できることになり、自然に「広く」を達成できる。この解説記事は基本的物理現象の理解を目的にしている。興味に従って読むうち自然に深くなり、目的を達成するよう企画した。

連載で前半は信頼度的問題現象をこのような形で取り上

げて行くつもりである。「〇〇はさておき」をドリルする動機を発掘するつもりであり、発掘できた時点でこれも後半としてやさしく連載解説をする予定である。

2. 錫ウィスカについて考えよう

まず表1を見よう。

鉛フリーが騒がれて、錫系のはんだになったが、鉛元素と錫元素を比較しよう。表から見て金属間化合物の出来方に大きな違いがある。なぜこのように違うのであろうか？原子の大きさの差、電子軌道の広がり方（3方向に異方的に広がっているものや4方向に異方的に広がっているものなど）の差があるからである。「これはさておき」、概念的に問題点を探してみよう。

鉛は他の金属と金属状態を保ったまま混じりあう。混じりあった性質は金属性質の最大特徴を保ち、塑性変形しやすい。混じりあうため、材料組織の粒界にひずみがかからない。錫は金属として混じりあいにくく、金属としての性質が薄くなった金属間化合物になって、混じりあう。新しい特性を持った硬い材料になる。そして化合物との粒界にひずみがかかる。

もう一方の厄介な性質として、鉛も錫も融点が低く、常温でも原子が動きやすいことを記憶しよう。「この理由もさておき」、ひずみがあれば、そのひずみを緩和しようとするのは万物のなりである。金属間化合物に囲まれた錫の部分はひずみ緩和の対象であり、一番エネルギーの低い安定な単結晶になって緩和しようとしてウィスカが出る。常

表1. Pb, Sn と他の金属間の化合物¹⁾

対象金属	Pb	Sn
Cu	なし	Cu ₃ Sn, Cu ₆ Sn ₅
Fe	なし	FeSn, FeSn ₂
Ni	なし	Ni ₃ Sn, Ni ₃ Sn ₂
Ag	なし	Ag ₃ Sn
Pd	Pb ₉ Pd ₁₃ , PbPd ₃ など ²⁾	PdSn, PdSn ₄
Au	Au ₂ Pb, AuPb ₂	Au ₃ Sn, AuSn, AuSn ₂ , AuSn ₄

図1. はんだめっき組成とウィスカ発生状況

温で原子が動きやすいという性質が災いする。錫と鉛は相性が良く金属として混ざり合う。鉛を含有させた錫はウィスカが出にくくなる。

せっかくの鉛フリー、逆戻りできないが、ウィスカの出にくい鉛含有量を実験確認したデータがある³⁾。それを図1に示そう。最近JEITAで網羅的に検討されている⁴⁾。

過去の文献調査による総論として⁵⁾がある。これによる文献調査で亜鉛によるウィスカも見られる。

結論的に述べると、錫以外に応力緩和できるやわらかい材料が錫の近辺にあればよいということである。微視的な金属相構造の監視が常に求められる。

3. 金属界面の剥離，カーケンドル現象を理解しよう

Cu基板やめっき上のSnめっきは剥離しやすい。カーケンドル現象が起きやすい。

図2を見よう。異種金属の界面は加熱条件で相互拡散する。同じ拡散速度で拡散すると(a)のようになる。B原子が小さくA原子の中に2倍拡散しやすい（2倍の長さの矢印であらわした）と(b)のようになって界面が右に移動しながら材料全体が相対的に右に移動したように見える。お互いの混じり合いがどんどん進むが(a)も(b)も剥離などの現象は起こらない。

接続する金属表面が汚れていて、界面に異物が残っていると図3のようになる。接合界面の異物が邪魔をして界面の移動ができず、ボイドが発生する。この例ではAu中へのNi原子の拡散が多く、Niめっき部に原子が不足してボイドとなる。ボイドが連なっているため剥離の原因となる。

これをカーケンドル現象という。Cu下地上のSn層は図3と同様である。代表金属の拡散速度の違いを表すと図4のようになる。拡散とは何か。原子の大きさと結合エネルギーに因与する。例によってこれは「さておく」ことにする。

カーケンドルボイドを防止するためにはあまり拡散速度の異なる金属原子からなる界面を作らないことである。しかしこれは通常できないことが多い。次の手は界面を清浄化して異物の介在など不連続部分を作らないようにすればよい。電気的につながっていればよいという概念は厳に慎もう。

図2. 金属界面の均等相互拡散と速度の異なる相互拡散のモデル

図3. Niめっき上のAuめっきであらわしたカーケンドルボイド形成モデル

文献は無数にあるが物理を多少でもやさしく説いた文献は6), 7)がよい。図4データは8)を編集した。

4. 起こりやすい銀めっきのマイグレーションの仕組み

Agめっきを露出して使うことは極力避けることという先人の教えがある。なぜか？

Agは酸素を固溶する。その量は1~2cc/100g (0°~600°C)である。局部電池ができると、この固溶酸素（放出のときは酸素原子→活性）が触媒となる。H₂OとNaClのもと、AgはAnodeとなり、Ag⁺となって溶け出す。AgOHまたはAgClができるが、水にわずかししか溶けないため（AgCl溶解度0.00019g/100ml水、25°C）、再びAg析出が起こり、銀マイグレーションとなる。なぜ酸素を固溶したり、溶解度が小さいか？ ここでもこれは「さておく」。

構造的な局部電池で問題を起こすことが多い。隙間における水膜形成（ケルビン効果）により局部電池が起こるが、例によりこれは「さておく」。対策は銀の露出表面を極力避けることとなる。銀表面をカバーすると応力剥離などが起きた結果、局部電池を作りかえてひどいことが起こる。要は微小な隙間を作らないことであるがこれはなかなか難しい問題である。先人は露出表面には銀を使わないという教えに従っていた。

電極間距離1mm、印加電圧100V、両電極同じテスト材質の条件で、水で湿したろ紙を電極に接触させテストし、

図4. 主要な金属の実用温度範囲の拡散係数（凡例の右の数字は低温側で見た上からの順位）

図5. 各種電極間に湿潤ろ紙をあて100V交流を印加、短絡までの時間

短絡までの時間を計ると図5のようになる。水の電気分解をさせるようなもので、あらゆる電極は短絡するが、その時間に差が出る。どこでもできる簡単な実験のため、各自試すとよい。

もちろん電気化学的な要素も後述するが、とりあえず電気化学の基礎知識を学ぶ入門書として9), 10), 11), 12)がよい。
(2005.10.28-受理)

文献

- 1) M. Hansen: "The Constitution of Binary Alloys," 2nd Edition,

McGraw-Hill, 1958

- 2) A. Ciccioli, G. Balducci, G. Gigli, L. Perring and F. Bussy: "Vaporization behaviour and some thermodynamic properties of the Pd-In, Pd-Pb, Pd-Sn systems," Intermetallics, Vol. **8**, pp. 195–201, 2000
- 3) 大阪大学, 佐藤了平教授の私信で得たデータを筆者が編集, 1992
- 4) I. Sakamoto: "Whisker test methods of JEITA whisker growth mechanism for test methods," IEEE Trans. Electronic Packaging Manufacturing, Vol. **28**, No. 1, pp. 10–16, 2005
- 5) G. T. Galyon: "Annotated tin whisker bibliography and anthology," ibid, pp. 94–122, 2005
- 6) 大塚 編: "界面工学", 培風館, 1994
- 7) 北川正弘: "初級金属学", アグネ, 1978 初版
- 8) 日本金属学会編: "金属データブック", 丸善, 1974
- 9) 木村 優: "酸化還元反応とは何か", 共立出版, 1986
- 10) 大瀧仁志: "イオンの水和", 共立出版, 1992
- 11) 藤谷正一, 木野邑恭三, 石原武司: "化学反応の見方・考え方", オーム社, 1989
- 12) 喜多英明, 魚崎浩平: "電気化学の基礎", 技報堂出版, 1990