すずめっき皮膜のウィスカ発生・成長に対する レーザ照射の効果

水戸岡 豊¹ 村上 浩二¹ 日野 実¹ 高見沢政男² 高田 潤³

¹岡山県工業技術センター

²オーエム産業株式会社

³岡山大学大学院自然科学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 3 (2009), pp. 226-233

© 2009 The Japan Institute of Metals

Effect of Laser Irradiation on Generation and Growth of Whiskers in Tin-Electroplated Film

Yutaka Mitooka¹, Koji Murakami¹, Makoto Hino¹, Masao Takamizawa² and Jun Takada³

¹Industrial Technology Research Institute of Okayama Prefectural Government, Okayama 701-1296

²OM Sangyo Co. Ltd., Okayama 700-0971

³Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530

In order to suppress generation and growth of whiskers, the effect of laser irradiation on tin-electroplated film on copper was studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction method. In the case of as-plated film, whiskers were generated on the electroplated tin film of 1 μm thickness within 432 ks. Residual stress of this film and the number of whiskers increased with the amount of copper-tin intermetallic compounds (Cu_6Sn_5) which developed between the plated film and the copper substrate. On the other hand, in electroplated tin film subjected to diode laser of 300 W for 100 to 1000 ms, no whiskers were formed even after 10 Ms. Residual stress of tin after laser irradiation was tensional at first, then, the stress did not change appreciably after 2.6 Ms. Uniform layer of Cu_6Sn_5 was formed immediately after laser irradiation, and the morphology showed no meaningful change even after 10 Ms. Whiskers are thought to be suppressed by covering the interface between tin and copper with layer of Cu_6Sn_5 and by reducing nonuniformity of stress field.

(Receive October 16, 2008; Accepted December 11, 2008)

Keywords: tin plating, whisker, intermetallic compound, laser irradiation, residual stress

1. 緒 言

すず-鉛系合金めっきは、その優れたはんだ接合性により、電子回路間の接続に用いられる端子に適用されてきた。しかし、RoHS 指令(Restriction of Hazardous Substances, 危険物質に関する制限)による脱鉛化が義務化されている現在、鉛フリーめっき技術の確立が切望されている。このような背景の下、すずめっきがはんだ濡れ性に優れ、安価であることから鉛フリーめっきとして有望視されている¹⁾。しかし、すずめっき皮膜からは時間経過とともに針状結晶(ウィスカ)が発生し、端子間の短絡が起こることが問題となっている²⁾。

これまでに、筆者らは、すずおよびすず-鉛めっき皮膜からのウィスカ発生・成長機構^{3,4)}およびすず-鉛系合金めっき皮膜の鉛共析の効果⁵⁾について調査してきた。その結果、ウィスカの発生・成長は、めっき皮膜-基板界面での金属間化合物の不均一な生成およびそれに伴い発生するめっき皮膜中の残留応力場の不均一性が原因であると考えている。銅基板上のすず-鉛系合金めっきおよびニッケル基板上のすずめっきでは、めっき後の早い段階でめっき皮膜-基板界面全体を

金属間化合物が連続的に覆い、金属間化合物の不均一な成長および残留応力場の不均一性が抑制され、めっき皮膜からはウィスカは発生しない。つまり、このような組織制御が可能となれば、ウィスカの発生・成長は抑制できると考えられる。

そこで、本研究では、ウィスカ発生・成長の抑制手法として、銅基板上のすずめっき皮膜に対するレーザ照射の効果を検討した。精密な熱量制御および急速加熱-急冷の熱処理が可能なるレーザ熱源を用い、短時間ですずめっき皮膜-銅基板界面の銅-すず金属間化合物による連続的な被覆を試みた。得られた試料についてウィスカの発生・成長状況、金属間化合物の形態・成長状況および残留応力の変化について調査した。

2. 実 験 方 法

基板として、圧延銅板(佛山本鍍金試験器製 $t=300\mu\text{m}$)を用いた。すずめっき浴として、アルカノールスルホン酸浴(石原薬品㈱製)を用いた。Table 1にめっき条件を示す。以下では、特に断らない限り、すずめっき皮膜を「めっき皮膜」と表記する。厚さ $1\mu\text{m}$ のめっき皮膜を銅基板上に作製し、その後直ちに大気中でレーザ照射した。熱源としては半導体

レーザー (Laser Line 社 LDF600-1000 ; 最大出力 : 1 kW, 波長 : 808 nm) を用い, レーザ出力を 300 W とし, 照射時間を 100, 300, 500, 1000 ms の 4 水準で変化させた. その際, レーザ照射時のめっき皮膜表面の様子を高速度カメラにより観察した. 以下では, レーザ未照射の試料については「めっきまま」, レーザ照射した試料の照射部については, 照射時間に応じて「100 ms」, 「300 ms」, 「500 ms」および「1000 ms」と表記する. Table 2 にレーザー照射条件を示す.

処理後のめっき皮膜表面について, 実体顕微鏡による外観観察および非接触式白色干渉計 (Zygo 社製 New View5032) による形状観察を行い, レーザ照射による表面状態の変化を調査した. めっき皮膜-基板界面に形成される金属間化合物の生成および成長状況を集束イオンビーム (日立ハイテクノロジー社製 FB2100, Focused Ion Beam, 以下 FIB) の走査イオン像により観察した. その際, 断面試料作製にはマイクロトームを用い, ガラスナイフによる粗加工の

後, ダイヤモンドナイフによる仕上加工 (刃先角 45°, 最終切削量 50 nm, 切削速度 0.1 mm/s) を行った. ここで, 断面作製にマイクロトーム, 観察に FIB を用いた理由は, 断面試料作製時の熱影響を抑制するためと, 走査イオン像では銅基板・銅-すず金属間化合物・めっき皮膜が明瞭に識別されるためである. めっき皮膜表面のウィスカ発生状況については電界放射型電子プローブマイクロアナライザ (日本電子株式会社 JXA-8500FS, 以下 FE-EPMA) により観察した. また, めっき皮膜の残留応力は, 微小部 X 線回折装置 (Bruker AXS 社製 D8Discover with GADDS Cr-K α 線) と 2 次元検出器を用いて測定した. 逆格子空間内の回折強度を測定した後, その真球殻からのずれをひずみテンソルに変換し, 応力テンソルを算出した⁶⁻⁹⁾. この計算では, Young 率 $E=41.4$ GPa ならびに Poisson 比 $\nu=0.3$ として, 集合組織の影響が比較的小さい (321)_{Sn} 面回折ピーク ($2\theta=105.109^\circ$) を用いた.

Table 1 Electroplating conditions.	
Bath	Alkanol sulfonic acid (Ishihara Chemical Co., Ltd.)
Tin	AS-S15 (133 kg/m ³ -solution)
Acid	MS-A (100 kg/m ³ -solution)
Additive	HS-5 (30×10 ⁻³ kg/m ³ -solution)
Thickness	1 μ m
Current density	5×10 ² A/m ²
Anode	Rolled sheet of tin for Hull cell test (Yamamoto-MS Co., Tokyo)
Temperature	298 K

Table 2 Laser treated conditions.	
Wavelength	800 nm
Focusing distance	100 mm
Spot diameter	600 μ m
Exposure mode	pulse ($N=1$)
Defocusing distance	12 mm
Exposure angle	60°
Laser power	300 W
Exposure time	100, 300, 500 or 1000 ms
Exposure atmosphere	in air

Fig. 1 Appearance of tin plating on rolled surface after laser irradiation. (a) Laser exposure time-100 ms, (b) 300 ms, (c) 500 ms, (d) 1000 ms

3. 実験結果と考察

3.1 レーザ照射による化合物の形態

Fig. 1は、レーザ照射後のめっき皮膜表面の外観写真である。レーザ照射によりめっき皮膜表面が変色し、その領域は照射時間が長くなるにつれて大きくなった。100 ms および 300 ms では変色する程度であるが、500 ms および 1000 ms では変色部中央に光沢部が出現した。高速度カメラの撮影では、いずれの試料もレーザ照射によりめっき皮膜が熔融する様子が観察され、Fig. 1の変色部はめっき皮膜の熔融部に対応していた。さらに、500 ms 以上のレーザ照射ではめっき皮膜の熔融に加えて蒸発が観察された。ここで、レーザ照射前後でめっき濡れ性に有意差がないことから、レーザ照射によるめっき表面の酸化の影響はほとんどないと考えられる。

Fig. 2は、非接触式白色干渉計により測定しためっき皮膜表面の表面形状である。レーザ照射した試料は照射部の中央付近を測定した。めっきのままの試料では、すずの結晶粒子に対応した1 μm 程度の凹凸が確認された。100 ms では大部分は平滑化されるが、部分的にめっきのままの表面形状を維持している。500 ms になるとすでにめっきの表面形状は維持しておらず、表面は銅基板と同等まで平滑化される。1000 ms になるとうねりが多数出現し、表面の平滑化は失われた。このようなうねりはめっき前の銅基板では見られないことから、めっき皮膜が部分的に蒸発し、出現したものと推

測される。

Fig. 3は、めっき皮膜表面のX線回折パターンである。めっきのままの表面からは、すずおよび基板の銅の回折ピークのみ(図中○および□)が確認される。一方、レーザ照射部

Fig. 3 X-ray diffraction profiles for tin plating on rolled surface. (a) As-plated, (b) Laser exposure time=100 ms, (c) 500 ms

Fig. 2 Surface roughness of tin plating obtained by non-contact scanning white light interferometer. (a) As-plated, (b) Laser exposure time=100 ms, (c) 500 ms, (d) 1000 ms

では、すずおよび銅の回折ピークに加え、金属間化合物である Cu_6Sn_5 の回折ピーク(図中△)が確認され、照射時間の増加に伴い Cu_6Sn_5 の回折ピーク強度は増加した。照射時間をさらに増加させた場合、銅-すず金属間化合物として Cu_3Sn の回折ピークが出現した。しかしながら、照射時間の増加により、めっき皮膜の部分的な消失、濡れ性の低下および基板の強度劣化が危惧されることから、長時間の照射は実用には適さないと考えられる。

めっきのままの試料ではすず(200)面からの回折ピークが最も強いが、レーザー照射部では照射条件によらず、すず(101)面からのそれが強くなった。この結果は、レーザー照射によりめっき皮膜の配向が大きく変化したことを示している。また、レーザー照射部でのすずの配向は照射時間が短いほど強く、500 ms 以上ではその配向は失われ、等方的になった。

Fig. 4 には、めっき皮膜断面の走査イオン像を示す。レー

ザ処理から断面加工・観察までに要した時間は 3.6-7.2 ks 程度である。めっきのままの試料(図(a))では、X 線回折において Cu_6Sn_5 は検出できなかったが、めっき皮膜と基板との界面にて Cu_6Sn_5 が部分的に形成されていることが確認できた。さらに Cu_6Sn_5 はすずの結晶粒界に発生していることから、界面近傍のすずの結晶粒界が極めて強い優先核生成サイトとして働いている¹⁰⁾と判断できる。一方、レーザー照射部(図(b)と(c))では、めっきのままの試料とは異なり、 Cu_6Sn_5 はめっき皮膜と基板の界面に連続的に形成されていることが確認された。照射時間の増加に伴い Cu_6Sn_5 の厚みは増加するが、その連続性は維持したままであった。

以上、銅基板上のすずめっき皮膜に対してレーザー照射を行うことで、短時間でめっき皮膜-基板界面全体を Cu_6Sn_5 によって連続的に被覆することが可能となった。

めっきのままの試料では、常温放置下において Cu_6Sn_5 はすずの結晶粒界に生成する^{4,10)}。めっき皮膜は、応力を持つ

Fig. 4 Cross-sectional scanning ion images of tin plating on rolled surface. (a) As-plated, (b) Laser exposure time-100 ms, (c) 500 ms

ことが知られており¹¹⁾，これがすずの結晶粒界での核生成を促進していると推測される．この不均一な Cu_6Sn_5 の生成は，その後の不均一成長の起点となると考えられる^{3,4,10)}．

一方，レーザ照射部では，めっき皮膜の熔融を伴い，固体(基板)と液体(めっき皮膜)が隣接した状態で Cu_6Sn_5 が生成するため，めっき皮膜-基板界面全体の Cu_6Sn_5 による連続的な被覆が実現すると考えられる．その際，めっき皮膜の表層はすずめっきのままであり，銅-すず金属間化合物として Cu_3Sn でなく Cu_6Sn_5 が生成することが特長である．

3.2 ウィスカの発生と金属間化合物および残留応力の経時変化

Fig. 5 は，10.4 Ms 経過後のめっき皮膜表面の二次電子像である．めっきのままの皮膜表面(図(a))では，皮膜の至る所でウィスカや小塊が観察でき，ウィスカは長いもので 100 μm にも達した．一方，レーザ照射した試料の Fig. 1 に示す変色部(図(b)と(c))では，照射時間によらず，ウィスカだけでなく小塊も全く見られなかった．ここでは，100 ms および 500 ms のめっき皮膜表面の二次電子像を示したが，300 ms および 1000 ms についても同様にウィスカ発生・成長の抑制効果が確認された．

Fig. 6 は 2.59 Ms 経過後のめっき皮膜表面の X 線回折パターンである．めっきのままの試料では，めっき直後には確認できなかった Cu_6Sn_5 の回折ピーク(図中 Δ)が認められ，時間経過により Cu_6Sn_5 が発生・成長していることがわかる．この Cu_6Sn_5 は，基板からの銅がめっき皮膜中に拡散す

ることによって生じることが知られている¹²⁾．一方，レーザ照射部では，処理直後に形成した Cu_6Sn_5 の回折ピークの強度は時間が経過しても有意には変化しておらず， Cu_6Sn_5 の増加は極僅かであった．

Fig. 6 X-ray diffraction profiles for tin plating on rolled surface after 2.59 Ms. (a) As-plated, (b) Laser exposure time-100 ms, (c) 500 ms

Fig. 5 Secondary electron images of tin plating on rolled surface after 10.4 Ms. (a) As-plated, (b) Laser exposure time-100 ms, (c) 500 ms

Fig. 7 は Fig. 5 の観察箇所に対応しためっき皮膜断面の走査イオン像である。めっきのままの試料では、めっき皮膜と基板との界面で Cu_6Sn_5 が不均一に成長し、一部は表層まで達している。ここでは示していないが、10.4 Ms に渡る定点観察ではめっき直後にすずの結晶粒界に生成した Cu_6Sn_5 を始点に不均一に成長している様子が確認できた。この不均一な Cu_6Sn_5 の生成・成長がめっき皮膜中の残留応力場の不均一性を生じ、すず原子の移動を招き、ウィスカの発生・成長の原因になると考えている^{3,4)}。また、囲み部に示するような走査イオン像の輝度変化が界面近傍の銅の至る所で見られた。これは銅が変形していることを示す^{4,10)}が、めっき直後の走査イオン像では確認できないことから、 Cu_6Sn_5 の生成・成長に伴って強い応力を受けて発生したものと思われる。銅が不均一に変形していることから、すずも同様に不均一に変形していることが予想されるが、すずの変形は走査イオン像からは確認できない。すずが室温で回復・再結晶を起こすとともに断面加工によってその変形が解放されたと考えられる¹⁰⁾。

一方、レーザー照射部では、界面全体に Cu_6Sn_5 が連続的に形成されたままで、その成長は極僅かであった。定点観察においても Cu_6Sn_5 の成長は確認できなかった。この結果は、めっき皮膜-基板界面全体を Cu_6Sn_5 によって連続的に被覆することで、めっき皮膜への銅の拡散が抑制されることを示している。これは、 Cu_6Sn_5 中の銅の拡散係数は現段階では求められていないが、その値は非常に小さいためと予想される⁴⁾。レーザー照射部では、観察範囲内において、銅の輝度変化は認められなかった。このことは、 Cu_6Sn_5 が生成する際に不均一な応力を蓄積していないことを示している。これは、 Cu_6Sn_5 の連続的な形成による応力の分散あるいは熱による応力の緩和によるものと推測される。

Fig. 8 はめっき皮膜の残留応力の時間変化である。残留応

力値は正で引張応力、負で圧縮応力を示す。めっきのままの試料では、これまでの報告³⁻⁵⁾と同様に、めっき直後に圧縮応力を示した。一方、100 ms では 9 MPa 程度の引張応力、500 ms になると 2 MPa 程度の引張応力に変化した。レーザー照射部では、めっき皮膜が熔融することで、めっき時の圧縮応力は緩和される。その結果、500 ms では、すずが弾性的に安定な配列を取り、有意な残留応力を示さないと推測される。しかし、100 ms という短時間では、熔融しためっき皮膜が、凝固時に基板あるいは未熔融部から拘束を受け、引張応力を示すようになると思われる。

また、めっきのままの試料では残留応力の絶対値は時間変

Fig. 8 Residual stress of tin plating obtained by X-ray diffraction. ○ As-plated, □ Laser exposure time-100 ms, △500 ms

Fig. 7 Cross-sectional scanning ion images of tin plating on rolled surface after 10.4 Ms. (a) As-plated, (b) Laser exposure time-100 ms

化に伴い増加したが、これは X 線回折パターンおよび走査イオン像から判断できるように Cu_6Sn_5 の生成がめっき皮膜中の体積変化を伴うためである^{3,4)}。一方、レーザ照射部において、時間変化に伴う残留応力値の変化が小さいことは、 Cu_6Sn_5 が成長せずめっき皮膜中の体積変化が生じないためである。

以上、本実験において、ウィスカ発生・成長の抑制法として、銅基板上のすずめっき皮膜へのレーザ照射が非常に有用であることが示された。これまで、加熱処理などによってめっき皮膜-基板界面を Cu_3Sn により被覆することでウィスカの発生・成長が抑制されることは多く報告されている¹³⁾。今回、界面を Cu_6Sn_5 により被覆することで同様のウィスカ発生・成長の抑制効果を示した。このことから、界面全体を銅の拡散係数が小さい金属間化合物によって連続的に覆い、金属間化合物の不均一な成長および残留応力場の不均一性を抑制することがウィスカ発生・成長の抑制には重要であると考えられる。銅-すず金属間化合物中の銅の拡散速度が著しく低いならば、界面全体を金属間化合物が被覆した時点で、めっき皮膜への銅の拡散、つまり金属間化合物の成長は事実上停止する⁴⁾。これまで Cu_3Sn による界面の被覆が有効とされてきたのは、従来の加熱方法が Cu_3Sn を発生させていたことによるものであり、ここでの実験結果からは Cu_6Sn_5 にも同様の効果があると考えられる。過剰の入熱は、めっき皮膜の部分的な消失、濡れ性の低下および基板の強度劣化を招くことが懸念される。一方、レーザ照射であれば、入熱は Cu_6Sn_5 が界面全体を被覆するのに必要な量に抑えられ、めっき皮膜および基板の特性劣化を招くことなく、ウィスカの発生・成長を抑制できる。

これまで得られた結果をまとめ、Fig. 9 に模式的に示す。めっきのままの試料では、常温放置下で Cu_6Sn_5 はすずの結晶粒界に優先的に生成する(図(a))。めっき直後から圧縮応力が観測され、めっき皮膜中のすず原子が弾性的に不安定な

状態であることを示す。特に、めっき時に用いられる大量の添加剤は、その種類によりウィスカの発生・成長の状況を変化させることから¹⁴⁾、 Cu_6Sn_5 の核生成にも影響すると推測される。その後、時間経過とともに Cu_6Sn_5 はすずの結晶粒界に沿って不均一に成長し、めっき皮膜中の残留応力場の不均一性を生じ、すず原子の移動を招き、ウィスカが発生・成長する^{3,4)}(図(b))。一方、レーザ照射を行うことで、固-液界面に Cu_6Sn_5 の層を形成させることで、めっき皮膜-基板界面の Cu_6Sn_5 による連続的な被覆が可能となる(図(c))。また、一旦めっき皮膜が溶融しめっき時の圧縮応力を緩和することで、めっき皮膜中の応力分布の不均一性は解消され、すず原子は弾性的に安定な状態になり、応力誘起拡散によるウィスカ発生が抑制される。その際、めっき皮膜中の残存添加物が気化し、皮膜から除去されるならば、 Cu_6Sn_5 の核生成・成長の不均一性が抑制されることも考えられる(図(d))。

4. 結 言

本研究では、銅基板上のすずめっき皮膜に対するレーザ照射を行い、短時間での界面の銅-すず金属間化合物による連続的な被覆を試み、ウィスカの発生状況、金属間化合物の発生・成長状況および残留応力の変化について調査した。ここで得られた結果は、下記の通りである。

(1) めっきのままの試料では、短時間で Cu_6Sn_5 はすずの結晶粒界に優先的に生成し、時間経過に伴い不均一に成長する。一方、レーザ照射部では、固-液界面に Cu_6Sn_5 の層を形成させることで、めっき皮膜-基板界面の Cu_6Sn_5 による連続的な被覆が可能となる。時間が経過しても、形成した Cu_6Sn_5 は有意には成長しない。このことは、 Cu_6Sn_5 中の銅の拡散速度が非常に遅いためと考えられる。

(2) めっきのままの試料のすずの残留応力は、めっき直後から圧縮応力を示すが、レーザ照射により引張応力に変化す

Fig. 9 Schematic illustration cross section of tin plating. (a) As-plated: 0 Ms, (b) As-plated: 10.4 Ms, (c) Laser irradiation part: 0 Ms, (d) Laser irradiation part: 10.4 Ms

る。めっき皮膜が溶融することで、めっき時の残留応力は緩和される。めっきまま試料では、残留応力値は時間経過とともに増加するが、 Cu_6Sn_5 の成長によってめっき皮膜中の体積が変化することによる。一方、レーザー照射部の残留応力値の時間変化は小さいが、時間経過しても Cu_6Sn_5 が成長しないことによる。

(3) めっきのままの表面からは多数のウィスカおよび小塊が発生するが、レーザー照射部からは 10.4 Ms 経過後もウィスカおよび小塊は全く発生しなかった。このことから、すずめっき皮膜に対するレーザー照射は、ウィスカ発生・成長の抑制法として極めて有効な手法であるといえる。これは、めっき皮膜-基板界面の金属間化合物による被覆により、その後の金属間化合物の不均一な成長および残留応力場の不均一性が抑制されたためと考えられる。これまで金属間化合物としては Cu_3Sn が有効とされてきたが、 Cu_6Sn_5 も同様のウィスカ発生・成長の抑制効果を示した。

文 献

- 1) R. Kawanaka, Y. Fujiwara, K. Tsuji, S. Ito and Y. Ihara: *Suzuwisukaseichoupuosesunokaimeitotaisaku*, (R&D Planning, 2006) p. 46.
- 2) R. Kawanaka, Y. Fujiwara, K. Tsuji, S. Ito and Y. Ihara: *Suzuwisukaseichoupuosesunokaimeitotaisaku*, (R&D Planning, 2006) p. 3.
- 3) K. Murakami, M. Hino, M. Takamizawa and K. Nakai: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 168-175.
- 4) K. Murakami, M. Okano, M. Hino, M. Takamizawa and K. Nakai: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 648-656.
- 5) M. Takamizawa, T. Naka, M. Hino, K. Murakami, Y. Mitooka and K. Nakai: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 229-235.
- 6) B. B. He and K. L. Smith: Proc. The Fifth International Conference on Residual Stresses, (ICRS-5, Linkoping, Sweden, 1997) pp. 634-639.
- 7) B. B. He, U. Preckwinkel and K. L. Smith: Advance in X-ray Analysis **42**(1998) 429-438.
- 8) B. B. He: The 20th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings, (St. Louis, Missouri, 2000) pp. 408-417.
- 9) B. B. He, X. L. Wang, W. Tang and Y. Chao: Proc. 2001 SEM Spring Conference on Experimental and Applied Mechanics, (Portland, Oregon, USA, 2001) pp. 547-550.
- 10) K. Murakami, G. Miyamoto, M. Okano, M. Hino, M. Takamizawa and K. Nakai: J. Surf. Fin. Soc. Japan **59** No. 12 (2008).
- 11) R. Kawanaka, Y. Fujiwara, K. Tsuji, S. Ito and Y. Ihara: *Suzuwisukaseichoupuosesunokaimeitotaisaku*, (R&D Planning, 2006) p. 116.
- 12) K. Suganuma: Uyemura Tech. Reports **62**(2007) 3-15.
- 13) S. Abe: The 12th Reliability Engineering Association of Japan Proceedings, 26, (2004) pp. 457-460.
- 14) R. Kawanaka: J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth **8**(1981) 145-155.