



Title	機械的応力により発生・成長するSnウィスカにおける発生・成長要因と結晶方位の関係性
Author(s)	水口, 由紀子
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27523">https://hdl.handle.net/11094/27523</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 博士学位論文

機械的応力により発生・成長するSnワイスカに  
おける発生・成長要因と結晶方位の関係性

水口 由紀子

2013年1月

大阪大学大学院工学研究科  
知能・機能創成工学専攻

工單 16394

# 博士学位論文

機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカに  
おける発生・成長要因と結晶方位の関係性

水口 由紀子

2013 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科  
知能・機能創成工学専攻

## 目次

第1章 緒論	1
1.1 Snウィスカとは	1
1.2 Snウィスカの発生・成長要因	2
1.3 機械的応力により発生・成長するSnウィスカの特徴と問題点	5
1.4 Snの結晶構造と機械特性	6
1.5 結晶方位解析手法 (EBSD法)	8
1.6 本研究の目的	12
第2章 機械的応力によるSnウィスカの発生と結晶方位の関係性	13
2.1 はじめに	13
2.2 実験方法	13
2.3 Snウィスカの根元とその近傍の微細構造解析結果	17
2.3.1 Snウィスカの形態	17
2.3.2 Snウィスカの断面EBSD解析	18
2.3.3 Snウィスカの平面EBSD解析	24
2.3.4 めっき面のEBSD解析	27
2.4 考察	36
2.5 まとめ	38
第3章 Snウィスカの成長過程における屈曲・湾曲部の形成と結晶方位の関係性	39
3.1 はじめに	39
3.2 実験方法	39
3.3 Snウィスカ屈曲・湾曲部の解析結果	42
3.3.1 Snウィスカの形態	42
3.3.2 SnウィスカへのSn供給源の解析	44

3.3.3 Snウィスカの節、屈曲部および湾曲部の解析	48
3.3.3.1 Snウィスカの湾曲・屈曲角度解析	48
3.3.3.2 Snウィスカの断面EBSD解析	51
3.3.3.3 Snウィスカ断面のHAADF-STEMおよびTEM解析	57
3.4 考察	61
3.5 まとめ	64
 第4章 Snウィスカが抑制されたSn-Ag-Cuめっきの微細構造	65
4.1 はじめに	65
4.2 実験方法	65
4.3 Snウィスカが抑制されたSn-Ag-Cuめっきの微細構造解析結果	69
4.3.1 機械的応力後のめっき面の外観	69
4.3.2 機械的応力付与前のめっきのEBSD解析(相分布および結晶方位解析)	71
4.3.3 ノジュールの微細構造	73
4.3.4 リフロー処理を行なっためっきの機械的応力による微細構造変化	77
4.4 考察	83
4.5 まとめ	84
 第5章 総括	85
 参考文献	88
 研究業績	93
 謝辞	95

# 第1章 緒論

## 1.1 Sn ウィスカとは

Sn ウィスカは、純 Sn あるいは Sn 合金の表面から、ひげ状に発生・成長した導電性の Sn 結晶である（図 1-1 は、Sn–Cu めっきから発生・成長した Sn ウィスカの外観を示す SEM（scanning electron microscope）像）。電子部品端子の表面処理には、Sn や Sn 合金めっきが広く用いられているが、Sn ウィスカは、このめっき表面から発生・成長して端子間を橋渡しすることにより、電子・電気機器の回路を短絡させることで品質問題となっている<sup>1-2)</sup>。

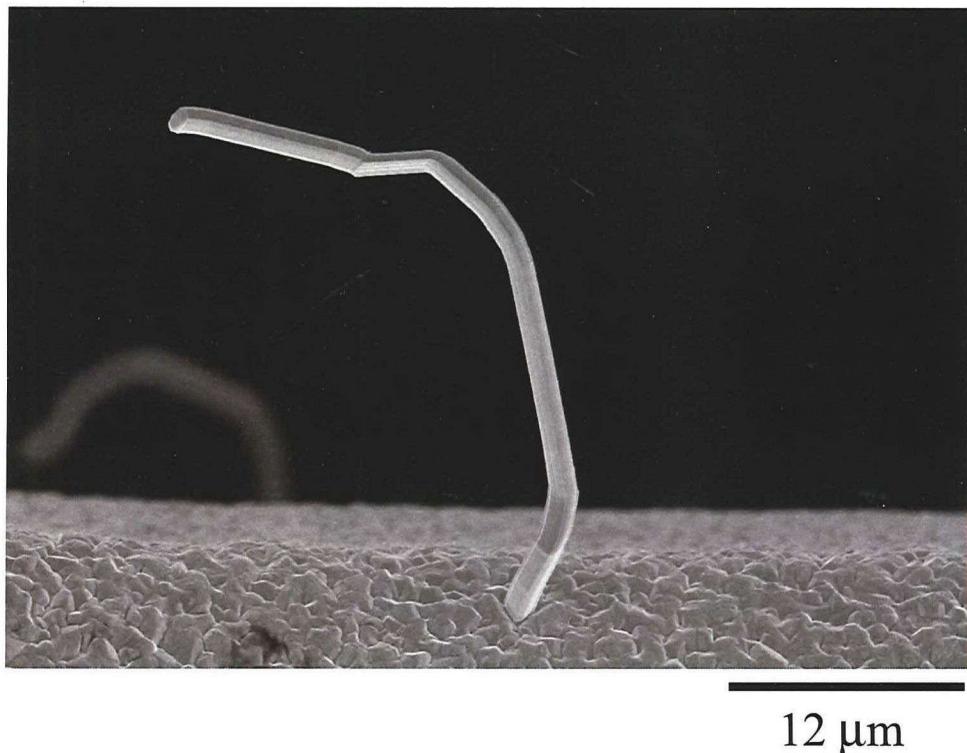


図 1-1 電子部品の Sn–Cu めっき上に発生した Sn ウィスカの外観

Sn ウィスカの発生現象は、1950 年前後に顕在化し、発生成長メカニズムに関する多くの研究がなされた<sup>1-3)</sup>。その後、1950 年代末に、Sn に Pb を添加することにより、Sn ウィスカをある程度抑制できることが見いだされ<sup>4)</sup>、Sn ウィスカの発生・成長メカニズムは解明されないまま、ウィスカ問題は沈静化した。

しかし、2006年7月1日に施行された欧洲連合(EU)のRoHS指令において、電子・電気機器に使用してはならない有害6物質の1つにPbが指定され、PbフリーSn系めっきが用いられるようになると、Snウィスカによる短絡の問題が再び浮上した。これを受け、国内外で組織だった研究が進められ、Snウィスカの発生・成長要因が次第に明らかとなり、発生・成長のメカニズムについても、重要な知見が得られてきた<sup>1-3,5-11)</sup>。しかし、そのメカニズムは、未解明な部分も残されていることから、めっきメーカや電子・電気機器メーカでは、PbフリーSn系めっきを十分に使いこなすための、さらなるメカニズム解明が求められている。

## 1.2 Snウィスカの発生・成長要因

図1-2に、世の中で提唱されている主なSnウィスカ発生要因を示す<sup>1-3,5-12)</sup>。Snウィスカ発生の駆動力は、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>金属間化合物(intermetallic compounds (IMCs))の生成や、Snの酸化・腐食、外界の温度変化(温度サイクル)、外部から付与された機械的応力、エレクトロマイグレーションなどにより、めっき内部に発生した圧縮応力であり、Snウィスカは、この圧縮応力を緩和するようにめっきからのSn原子の拡散を受け、発生・成長するというのが定説である。

最も多く議論されている圧縮応力発生源は、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>IMCsの形成である<sup>13-18)</sup>。IMCsの生成によるSnウィスカが問題となるのは、基材にCuを用い、めっきに純SnやSn合金を用いた場合である。Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>IMCsは、基材のCuがめっきのSnに拡散することによって、CuとSnの界面近傍のSn粒界に沿って形成され、この粒界に沿ったIMCsに押し広げられるようにして圧縮応力が発生し、Snウィスカ発生に至ることが知られている。

Snの酸化・腐食が問題となるのは、特に高湿下であり、めっき面や粒界に酸化膜が形成され、その酸化による体積膨張でめっき内に圧縮応力が生じ、Snウィスカ発生・成長に至ることが知られている。<sup>19-22)</sup>

外界の温度変化によるSnウィスカが問題となるのは、基材に低膨張率の材料を用い、温度サイクル試験のように温度変化を繰り返した場合であり、温度変化による基材とSnとの膨張率の差によってめっき内に圧縮応力が発生し、Snウィスカ発生に至るというものである。この場合の基材としては、42アロイ(Fe-42Ni)がよく知られている<sup>23,24)</sup>。

エレクトロマイグレーションによるSnウィスカは、強い電子の流れにしたがって、Snが拡散することにより発生するものであり、特にレーザのように大電流が流れる系で報告事例がある<sup>1,25)</sup>。

機械的応力により発生・成長するSnウィスカが問題になるのは、電子部品の嵌合部であり、図1-3に示すようなファインピッチコネクタとフレキシブルプリント基板などの嵌合による機械的な圧縮応力により、Snウィスカ発生・成長に至ることが知られている。この機械的応力によるSnウィスカは、2000年以降、特に日本で大きな品質問題となつた<sup>1,26-29)</sup>。

なお、本論文は、機械的応力により発生・成長するSnウィスカについて研究したものであり、「Snウィスカ」という場合には、特に指示のない限り、機械的応力により発生・成長するウィスカを指す。

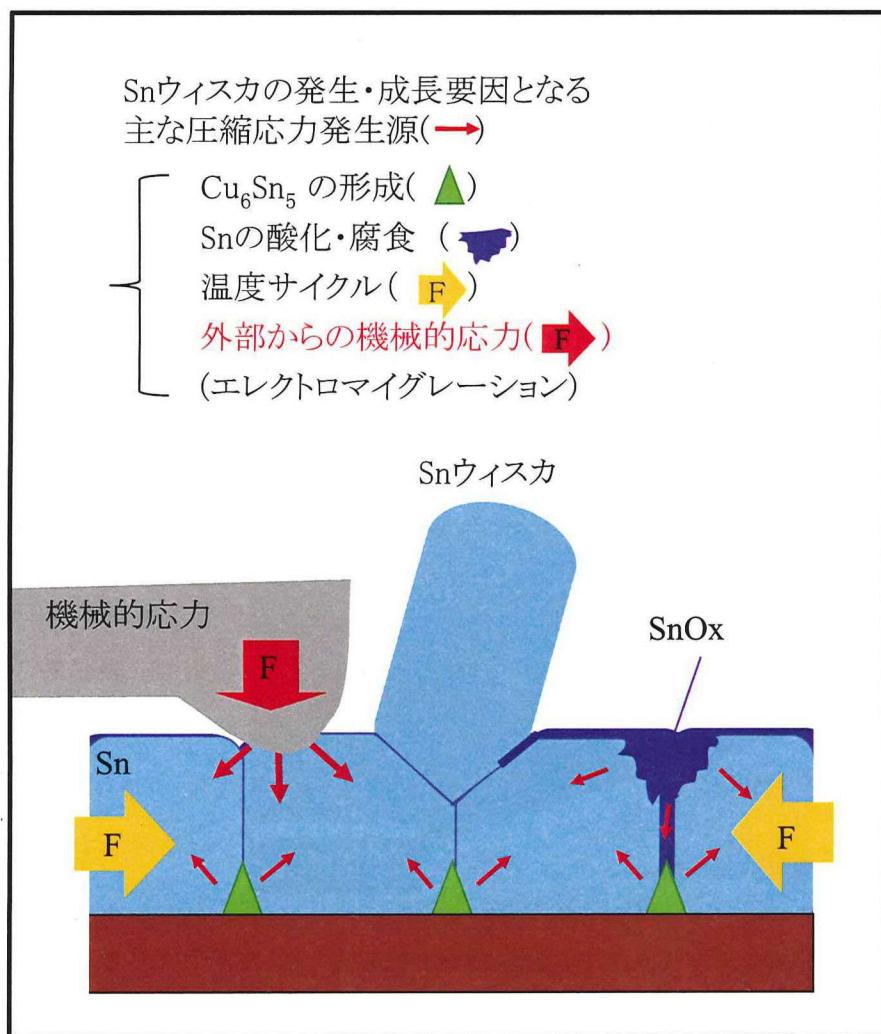
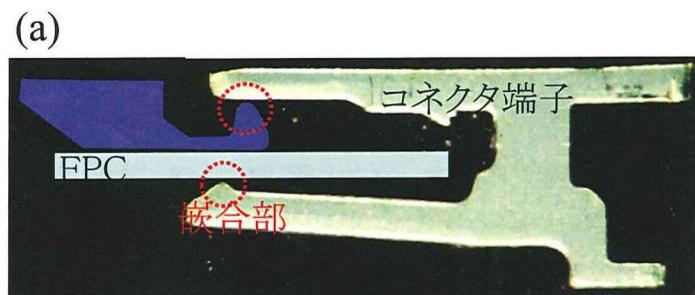


図1-2 Snウィスカ発生・成長の主な要因



FPC: Flexible Printed Circuit

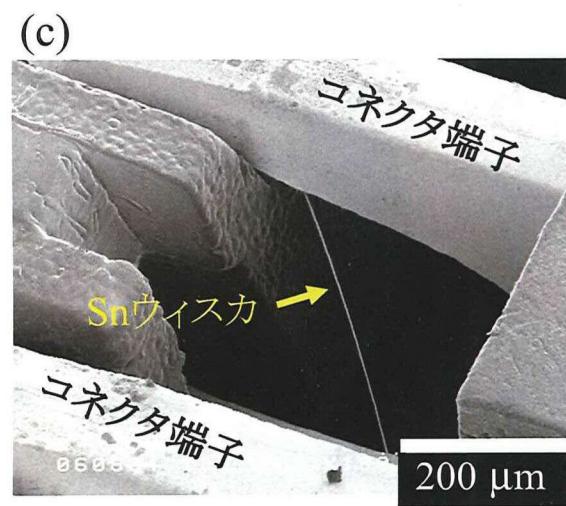
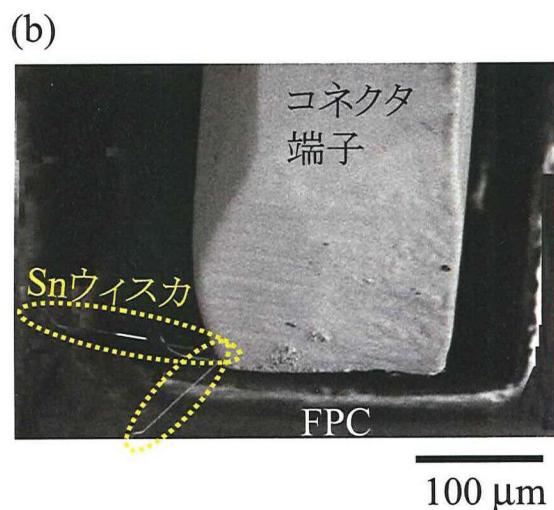


図1-3 機械的応力により発生・成長するSnワイスカ

(a)コネクタ端子の嵌合部の模式図、(b)コネクタ端子から発生・成長したSnワイスカ、(c)Snワイスカがコネクタの端子間を橋渡しした例

### 1.3 機械的応力により発生・成長するSnウィスカの特徴と問題点

本章では、めっきメーカーや電子・電気機器メーカーで、特に大きな品質問題となつている、機械的応力により発生・成長するSnウィスカについて、機械的応力によらないSnウィスカとの共通点と異なる点、および問題点を挙げる。

まず、共通点は、Snウィスカの形態である。大気中、温度サイクル起因で発生・成長するSnウィスカは、丸く湾曲しながら成長することが報告されているが<sup>23)</sup>、それ以外の要因で発生するSnウィスカは、基本的には、針状の単結晶で、折れ曲がりを形成しながら成長する<sup>1,30-32)</sup>。筆者の観察結果でも、機械的応力により発生・成長するSnウィスカは、折れ曲がりを有する針状の形態で成長していた（図1-4）。

機械的応力により発生・成長するSnウィスカが、機械的応力によらないSnウィスカに比べて大きく異なる点は、成長速度が非常に速いことである。例えば、IMCsの形成は徐々に起こるため、IMCs起因のウィスカが成長する長さは1日に1 μm以下である<sup>3,10,16)</sup>。しかし、機械的応力により発生・成長するSnウィスカは、1日に数百μm以上もの長さに成長し得る<sup>26)</sup>。

以上のことから、機械的応力により発生・成長するSnウィスカとそれ以外の要因で発生・成長するSnウィスカとでは、形態は類似しているものの、発生・成長の駆動力やメカニズムが異なることが示唆される。

Linらは、Snウィスカ発生部近傍の断面形態観察から、機械的応力によるSnウィスカの発生要因は、応力によるSnの塑性変形であることを示した<sup>27)</sup>。また、澁谷らは、ナノインデンテーション法や有限要素法を用いた実験により、Sn系めっきの機械特性が、機械的応力によるSnウィスカの成長長さや成長速度に影響することを報告しており<sup>28,29)</sup>、また彼らの報告は、Sn系めっきの機械特性には、めっきの微細構造が関係していることを示唆している。しかしながら、全体として、機械的応力によるSnウィスカの発生・成長メカニズムについて言及した研究報告例は少なく、その発生・成長メカニズムについては、十分には理解されていない。

機械的応力により発生・成長するSnウィスカが問題となっているのは、特に高密度実装が進む業界である。近年の高密度実装の流れにともない、コネクタのピッチ間距離は数十μm程度（例えば50 μm）と狭ピッチ化している。このため、1日に数百μm以上もの速さで成長するSnウィスカの場合は、容易に短絡が起こり得るため問題となっているの

である。機械的応力により発生・成長するSnウィスカは、大きな品質問題の1つとして、発生・成長メカニズムの解明が強く求められている。



100  $\mu\text{m}$

図1-4 機械的応力により発生・成長したSnウィスカのSEM像  
(矢印は折れ曲がり部分)

#### 1.4 Snの結晶構造と機械特性

図1-5にSnの結晶構造を示す。Snは、室温 (25 °C) では異方性のある構造 ( $\beta$ -Sn構造 (body-centered tetragonal structure、格子定数は  $a = b = 0.583 \text{ nm}$ ,  $c = 0.318 \text{ nm}$ ,  $c/a = 0.546$ ) を有している<sup>33)</sup>。この異方性から、Sn の応力による変形しやすさは、結晶方位に依存しており、Snの $c$ 軸方向のヤング率は、 $a$ 、 $b$ 軸方向のそれよりも約3倍大きいことが知られている<sup>33,34)</sup>。また、すべり変形や双晶変形などの塑性変形は、特定の結晶面と結晶方

位で起こることも知られている<sup>33,35,36)</sup>。このうち、特徴的な塑性変形の1つとして、「スズ泣き」と呼ばれる双晶変形が挙げられる<sup>33,37)</sup>。これは、Snに応力を加えて変形させると、結晶が音を出して、図1-6と図1-7に示すような、{301}面あるいは{101}面について鏡面対称な関係の双晶に変形する現象である。

以上のように、Snの結晶方位に依存した機械特性の異方性から、機械的応力によるSnウィスカの発生・成長要因の1つとして、結晶方位が影響していると推察される。したがって、機械的応力によるSnウィスカの発生・成長メカニズムに関する知見を得るために、Snウィスカとその周囲の結晶粒について、結晶方位関係を調べることが重要である。

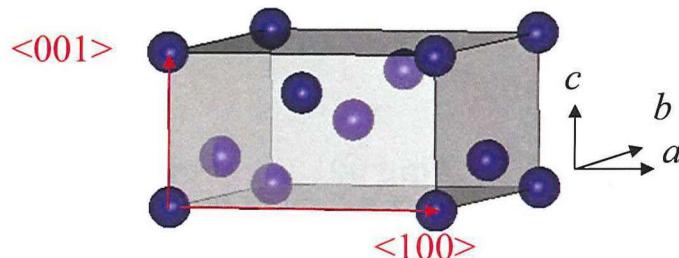


図1-5 Snの結晶構造

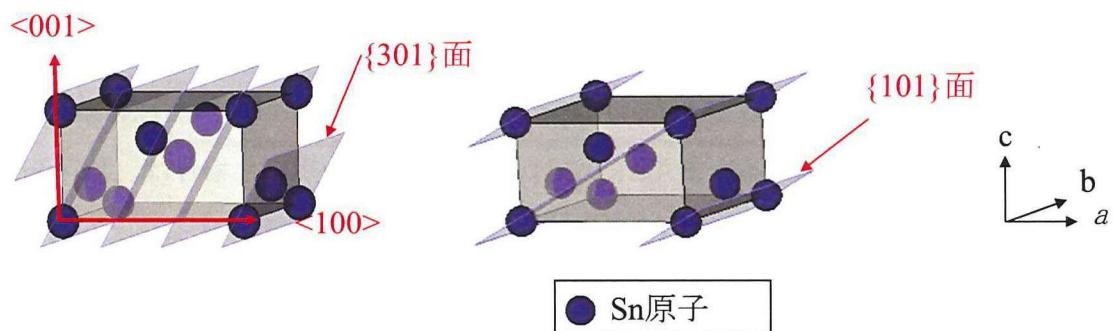


図1-6 Snの双晶となり得る面

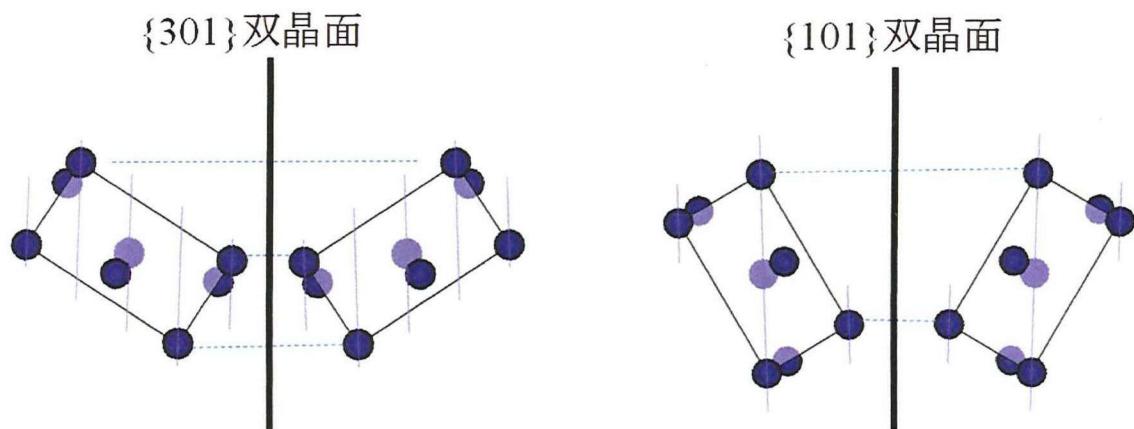


図1-7 Snの双晶の関係

## 1.5 結晶方位解析手法 (EBSD法)

ここでは、金属材料の結晶方位解析手法について述べる。金属材料の結晶方位の評価方法としては、TEM (transmission electron microscope) やXRD (X-ray diffraction) を用いた回折法が広く知られている。また、比較的新し手法として、EBSD (electron backscatter diffraction) 法がある。EBSD法の原理は、すでに1954年にAlamら<sup>38)</sup>によって報告されていたが、実用的な評価方法として用いられるようになってきたのは、コンピュータでのデータ処理能力が向上したこの10～20年のことである。

図1-8に、各評価方法で解析可能な測定範囲を示す。TEM法は、数十 $\mu\text{m}$ 四方よりも広い領域での解析は困難であるが、nmレベルの高い分解能で、微細な結晶粒の結晶方位を解析することが可能である。またXRD法は、市販の装置を用いた場合は、数百 $\mu\text{m}$ 四方以上のマクロな領域で、測定面内の平均値としての結晶方位を解析することが可能である。試料が多結晶の場合は、放射光を利用した高感度XRD法を用いることにより、粒径が $\mu\text{m}$ サイズ以下の多結晶体でも、個々の結晶粒の結晶方位の評価が可能である。但し、放射光XRD法は、兵庫県のSpring-8で代表されるような大がかりな施設を必要とし、一般の研究室で評価することは容易ではない。EBSD法は、TEM法ほどの分解能はないが、サブ $\mu\text{m}$ 四方～1000 $\mu\text{m}$ 四方の広範囲での結晶方位解析が可能であり、また試料の結晶粒径がサブ $\mu\text{m}$ サイズ以上の多結晶体の場合、結晶粒個々について結晶方位評価が可能である。

1.4章で述べたように、機械的応力によるSnウィスカの発生・成長メカニズムを解明するためには、Snウィスカとそれに隣接した結晶粒の結晶方位関係を調べることが重要である。その意味においては、多結晶体の個々の結晶粒の結晶方位を比較解析できるEBSD法は、本研究の解析に最も適する手法の1つと考えられる。

以下、EBSD法の原理を述べる。図1-9はEBSD測定の概略図である。SEMの鏡筒内にセットした試料に電子線を照射すると、試料の特定の格子面において、電子線の非弾性散乱によるブレッギング反射が起こる。その際、できた後方散乱電子回折像(菊池パターン)をCCDで読み取り、コンピュータ解析することで、結晶構造・方位の情報を得ることができる。この方法で得られる後方散乱電子回折像の発生原理は、TEMで観察される菊池パターンの発生原理と基本的には同一である。

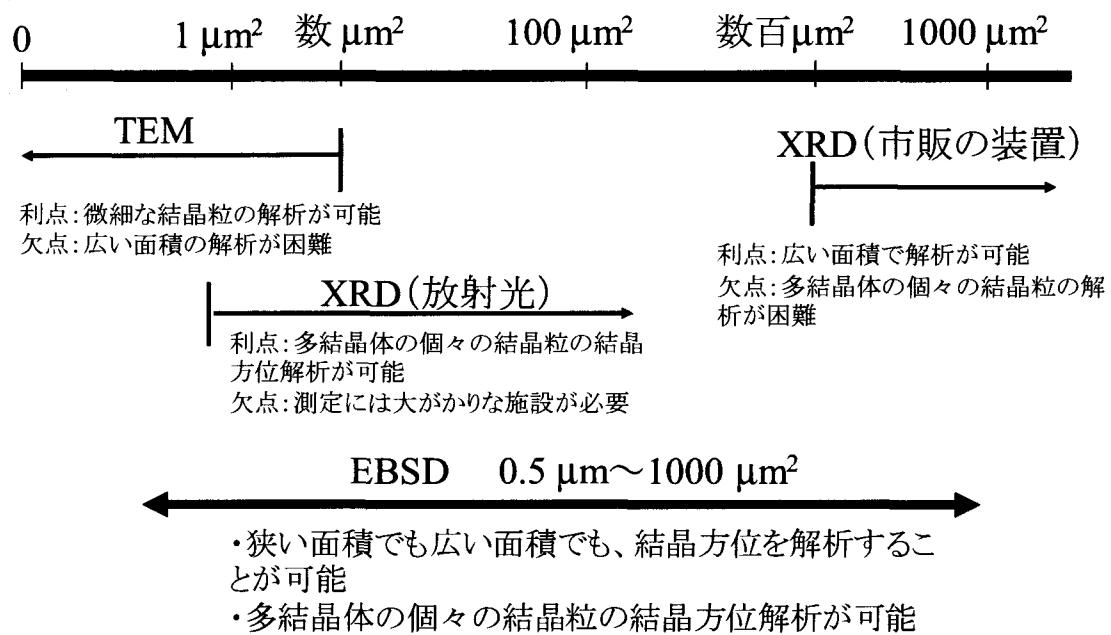


図1-8 結晶方位解析方法の特徴（数値は解析可能な面積）

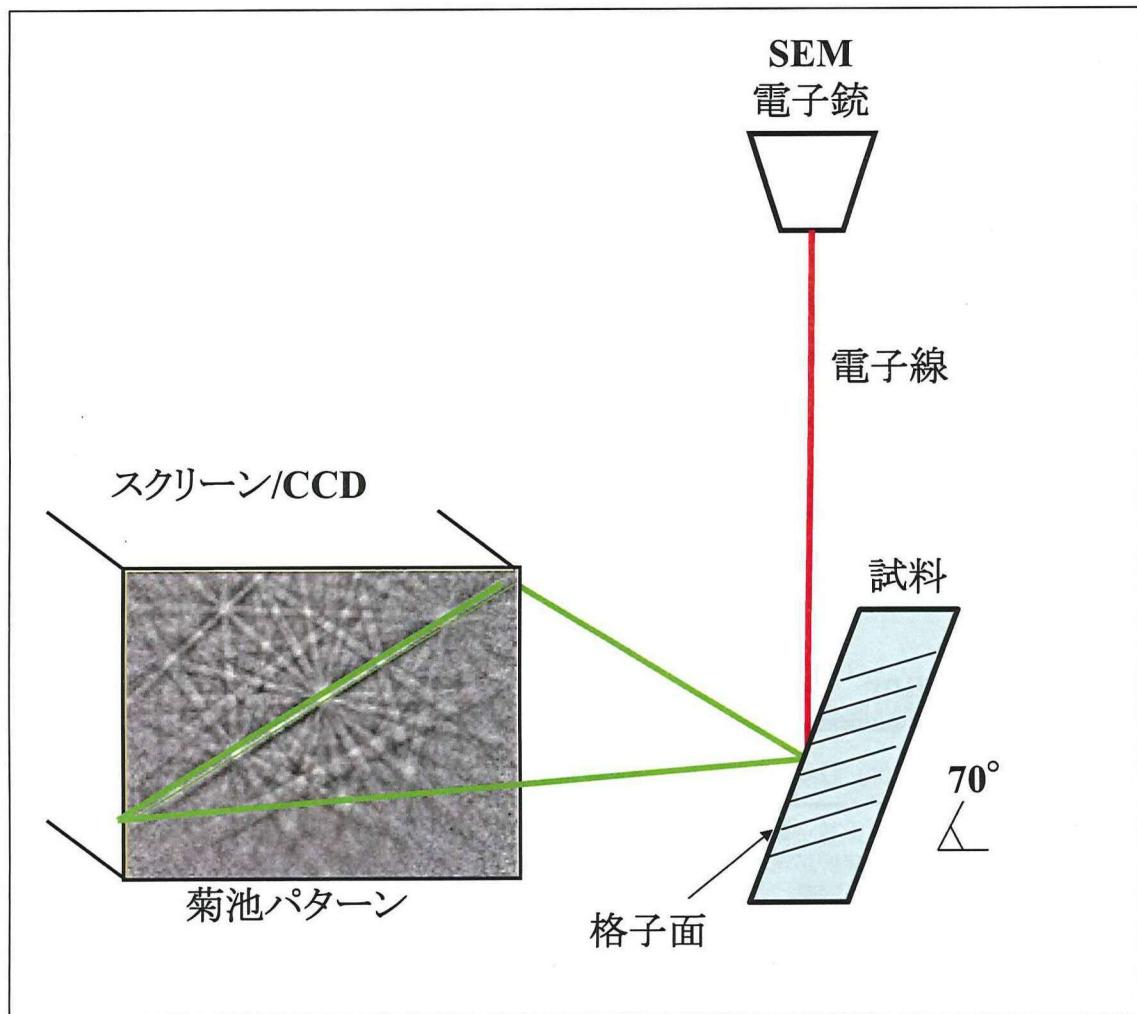
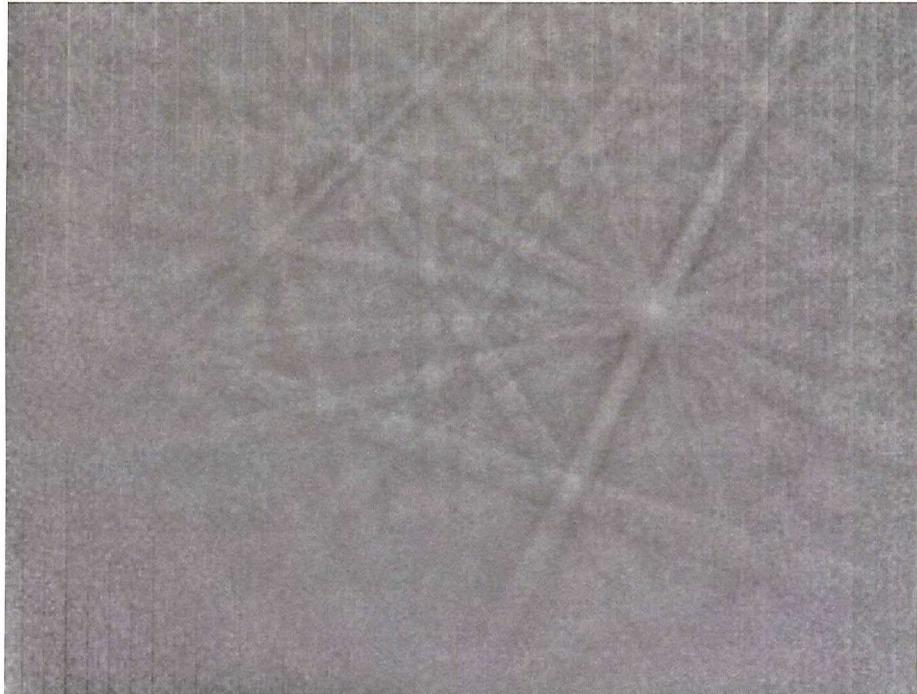


図1-9 EBSD測定の概略図

図1-10に、Sn結晶の後方散乱電子回折像の例を示す。(a)は、CCDにて読み取った後方散乱電子回折像であり、複数のバンドが交差している様子が確認される。(b)は、(a)からバンドの幅や交差角度をコンピュータで読み取った様子である。この幅や交差角度は、結晶構造と結晶方位によって一義的に決まっているため、結晶構造・方位を同定することが可能である。

(a)



(b)

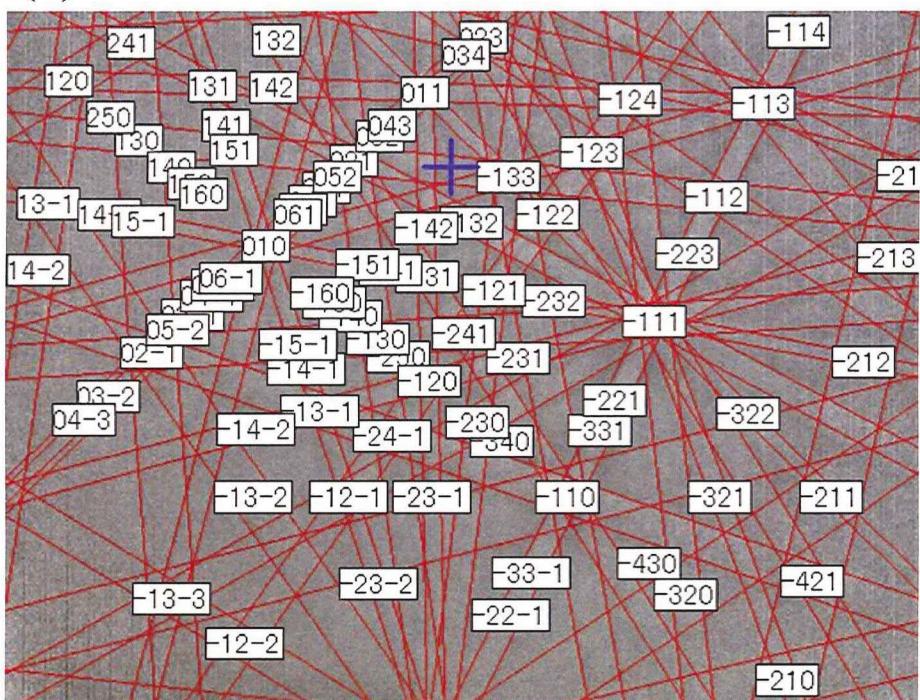


図1-10 Snの結晶の後方散乱電子回折像

(a) CCDで読み取った後方散乱電子回折像

(b) (a)に指数付けを行なった例

## 1.6 本研究の目的

本研究は、機械的応力により発生・成長するSnウィスカについて、周囲の結晶粒との結晶方位の関係性を調べることにより、Snウィスカの発生・成長メカニズムと抑制策に関する知見を得ることを目的とする。

第2章では、Snの結晶方位が、機械的応力により発生するSnウィスカの発生・成長に及ぼす影響を見出すため、Snウィスカが多発するSn-Cuめっきを試料として用い、SEMによる形態観察、およびEBSDによる結晶方位解析を行なった結果について論じる。第3章では、機械的応力により発生・成長するSnウィスカの成長過程における屈曲・湾曲部の形成と結晶方位の関係性を見出すため、Snウィスカが多発するSn-Cuめっきを試料として用い、SEM、EBSD、HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope) 、TEMの手法を用いて解析した結果について論じる。第4章では、Snウィスカが抑制されたSn-Ag-CuめっきとSnウィスカが多発するSn-Cuめっきの微細構造を、SEM、EBSDを用いて比較し、Snウィスカの発生・成長を抑制するための微細構造について考察する。また、第5章は本論文の総括となる。

## 第2章 機械的応力によるSnウィスカの発生と結晶方位の関係性

### 2.1 はじめに

第1章で述べたように、機械的応力によるSnウィスカの発生・成長要因の1つに、結晶方位が影響していると推察され、その発生・成長メカニズムに関する知見を得るために、Snウィスカとそれに隣接した結晶粒の結晶方位関係を調べることが重要と考えられる。

Sn ウィスカの結晶方位については、成長方向（成長軸）が<001>、<100>など、8 方位以上存在することが報告されている<sup>3,20,41-43)</sup>。また加藤らは、IMCs の形成により発生する Sn ウィスカの EBSD 解析により、Sn ウィスカとその直下の Sn 結晶粒は、結晶方位が類似しているという解析結果を報告した<sup>16)</sup>。しかし、機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカの発生起点およびその近傍の結晶方位については、報告事例がほとんどない。本章では、機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカの発生過程における結晶方位の影響を調べるため、Sn ウィスカが多発する Sn-Cu めっきを試料として用い、SEM による形態観察および EBSD による結晶方位解析を行なった結果について論じる。

### 2.2 実験方法

図2-1に本研究に用いた試料を示す。本解析に用いた試料は、りん青銅を母材とするコネクタ上に、1  $\mu\text{m}$ のNi下地、5  $\mu\text{m}$ のSn-Cuめっきを施したコネクタであり、リフロー処理（熱処理）は行なっていない。この母材のりん青銅は、JIS H 3100に規定される合金番号C5212のものであり、Cuを主成分とし、Snを約8.0 wt%、Pを約0.03 wt%含む合金である。不純物としては、Znが0.2 wt%以下、Feが0.05 wt%以下、Pbが0.05 wt%以下含まれる。母材にCuや不純物が含まれる場合、それらのめっきへの拡散でCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> IMCs が形成し、の形成によるSnウィスカが発生することが知られている<sup>1-3,7-16)</sup>。Ni下地は、Cuや不純物の拡散を抑制し、このIMCsの形成によるSnウィスカの発生・成長を抑制するために設けたものであり、Ni純度は99.7 wt%以上である。Sn-CuめっきのCuの含有量は、0.5 wt%のものを用いた。

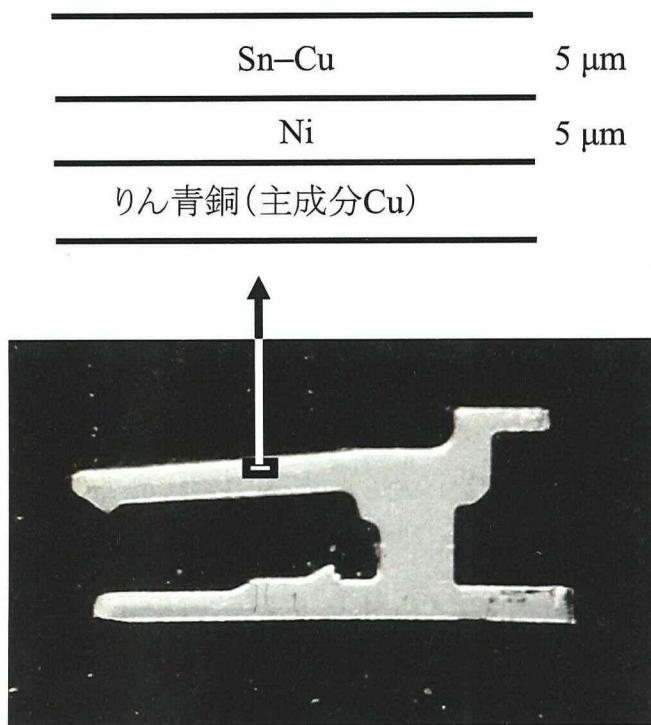


図2-1 試料とめっきの模式図

図2-2に、Sn-Cuめっきへの機械的応力付与方法を示す。機械的応力を付与した方向は、図2-2(a)に試料座標 $x_{sc}$ ,  $y_{sc}$ ,  $z_{sc}$  ( $sc$ : sample coordinate) で定義される $y_{sc}$ 方向であり、図2-2(b), (c)に示すように、2枚のアクリル板コネクタを挟み、ステンレス板とねじを用いて、 $y_{sc}$ 方向から、実機でのコネクタの嵌合条件に合わせて約240 MPaの応力を付与した。機械的応力を付与して3日後、コネクタを図2-2(b), (c)の治具から外して、SEM観察およびEBSD解析を行なった。

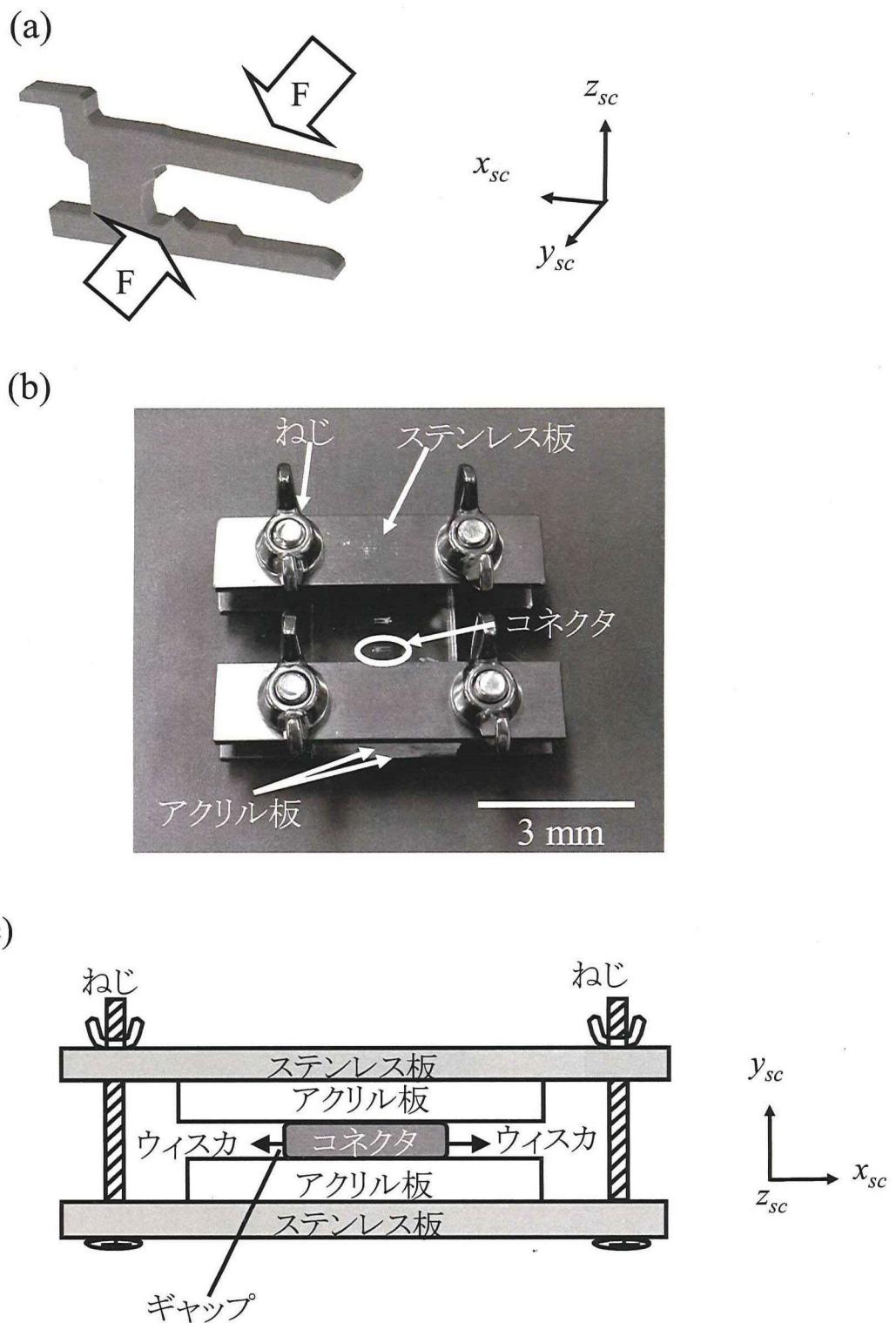


図2-2 機械的応力付与方法 (a) 試料座標の定義、(b) 機械的応力付与方法（光学顕微鏡像）、(c) 機械的応力付与法（断面模式図）

SEM観察は、日立社製S-4800型SEMを用い、加速電圧5kV、作動距離8mmにて、二次電子像を撮像するモードにて行なった。

EBSD解析用の試料は、3つの手法を用いて作製した。1つめは、日本電子社製SM-09010型アルゴンイオンミリング装置を用いる方法、2つ目は日立社製FB-2000型集束イオンビーム装置 (focused ion beam (FIB)、加速電圧30kV) を用いる方法、3つ目は、ライカ社製EM UC6型ウルトラミクロトームを用いる方法である。試料作製方法の詳細は、それぞれ2.3.2章～2.3.4章にて示す。EBSD解析は、日立社製SU-70型SEMに搭載されたオックスフォードインストゥルメンツ社製 HKL Nordlys S detector / Channel 5 acquisition softwareを用い、加速電圧15kV、試料傾斜70°、ステップサイズは図2-13のみ0.2μm、それ以外は0.1μmにて行なった。なお、本章で示す逆極点図マップ (inverse pole figure map, IPF map) はすべて、対応するイメージクオリティーマップ (image quality map, IQ map) の上に重ね書きしている。IQマップは、後方散乱電子回折の強度をグレースケールで示すものであり、例えば、結晶粒界は回折強度が弱いため、暗いコントラストで表示される。このことを利用して、逆極点図マップで示される結晶方位と結晶粒界の位置とを対応づけて考察することが可能となる。以下、逆極点図マップは、すべてIQマップと重ね合わせているが、特にその旨記載せず、逆極点図マップと示す。

## 2.3 Snウィスカの根元とその近傍の微細構造解析結果

### 2.3.1 Snウィスカの形態

図2-3に、機械的応力付与前後における試料のSEM像を示す。機械的応力付与前（図2-3(a)）は、ウィスカは発生していなかったが、わずか3日間の機械的応力付与後（図2-3(b)）には、長さ200  $\mu\text{m}$ 以上の無数の針状Snウィスカが発生していた。

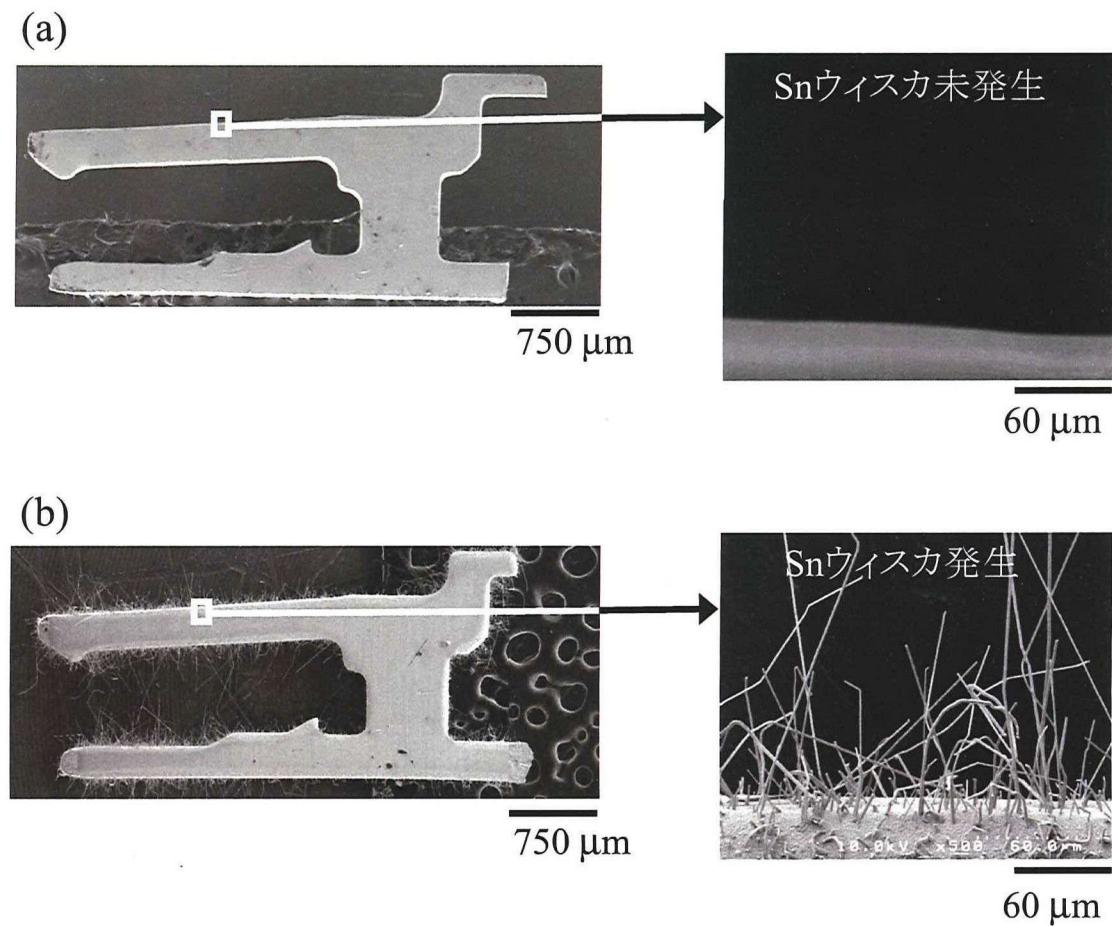


図2-3 機械的応力付与前後における試料のSEM像

- (a) 機械的応力付与前
- (b) 機械的応力を3日間付与した後

### 2.3.2 Snワイスカの断面EBSD解析

図2-3(b)に示すSnワイスカについて、成長軸（成長方向）の結晶方位、およびSnワイスカとそれに隣接した結晶粒との結晶方位関係を調べるために、Snワイスカの断面を作製し、EBSD解析を行なった。

図2-4に断面作製方法を示す。試料座標 $x_{sc}$ ,  $y_{sc}$ ,  $z_{sc}$  ( $sc$ : sample coordinate)、応力を付与した方向（矢印F）は、図中に示すとおりである。はじめに、断面加工時のSnワイスカの損傷を防ぐために、Snワイスカが発生したコネクタをエポキシ樹脂に包埋した（図中(a)、(b)）。続いて、サンドペーパーと研磨布で、めっき面に対して垂直方向（ $y_{sc}$  -  $z_{sc}$ 面に並行方向）に粗く断面研磨を行なった後、アルゴンイオンミリング法にてSn-Cuめっきに垂直方向に精密に仕上げ加工を行なった（図中(c)）。

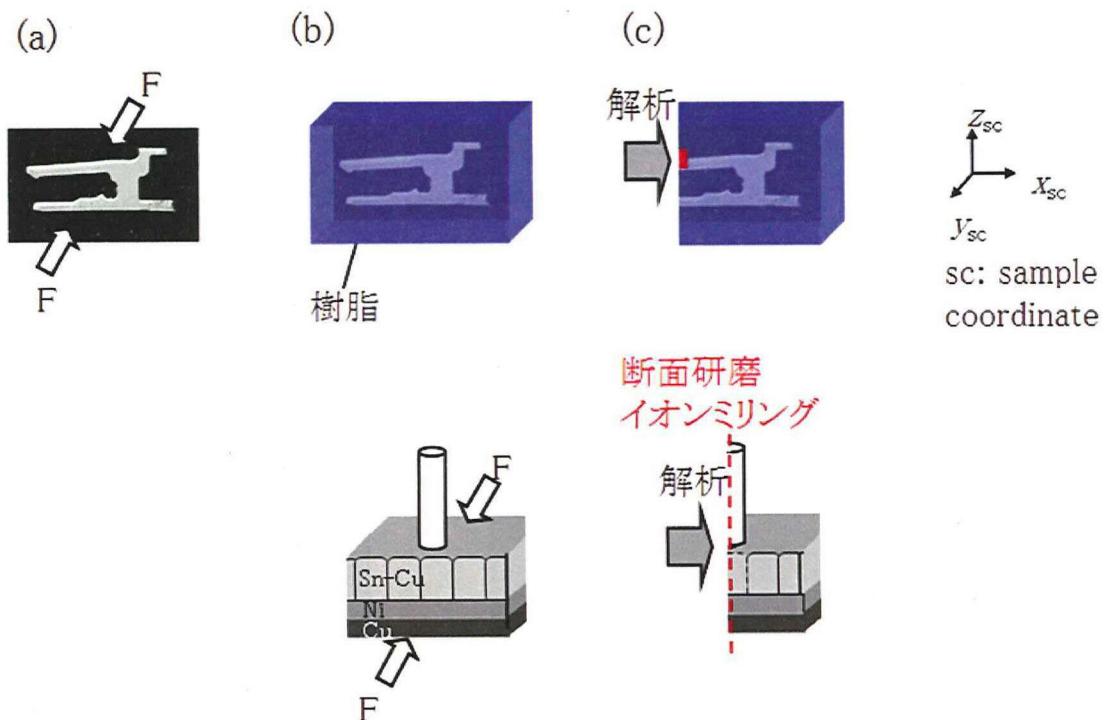


図2-4 断面EBSD解析用の試料作製方法

図2-5に、図2-4の方法で作製した断面の一例を示す。図2-6以降に示す断面EBSD解析は、図2-5とは異なるコネクタを用いて解析しているが、コネクタの同じ場所（図中の赤枠領域内的一部）について解析を行なったものである。

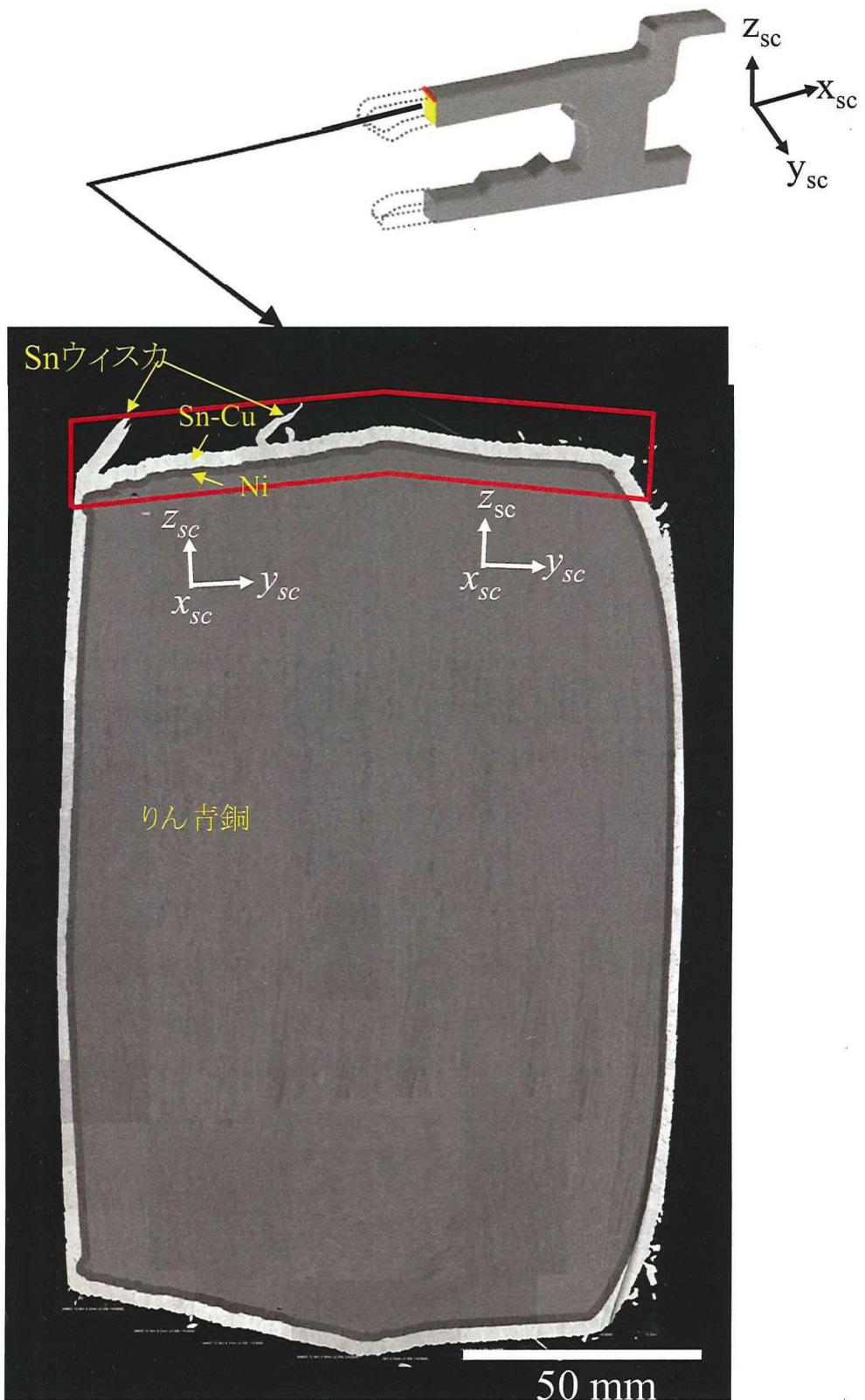


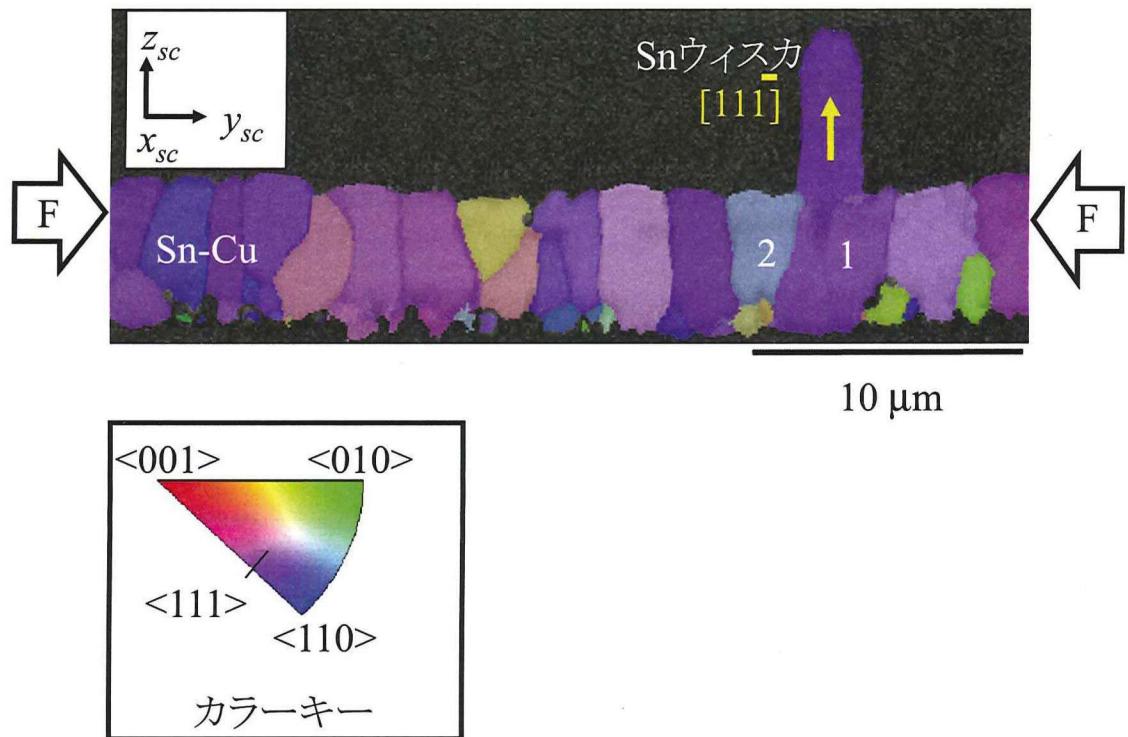
図2-5 コネクタ断面試料 (SEM像)

図2-6(a)に、Snウィスカとその周辺の断面について、試料 $z$ 方向 ( $z_{sc}$ ) から表示させた逆極点図マップを示す。逆極点図マップの内の色は、測定した結晶の結晶方位をカラーキーに基づいて表示させており、例えば紫色の部分は、試料 $z$ 方向 ( $z_{sc}$ ) に対して、Snが<111>配向していることを示している。この図から、Snウィスカは単結晶として、柱状結晶の上部に発生していることが明瞭にわかる。またSnウィスカは、めっき面に対してほぼ垂直方向に ( $z_{sc}$ 方向に) 成長していた (黄色矢印)。

図2-6(b) に、Snの<111>極点図 (以下、 $<111>_{Sn}$ と表示) を示す。この図には、図2-6(a)に示すSnウィスカおよびその直下の結晶粒1, 2が示されている。なお、理解を助けるため、Snの結晶方位は単位胞 (正方晶) でも示した。単位胞で赤、緑、青の線はそれぞれSnの $a$ ,  $b$ ,  $c$  軸である。この図から、Snウィスカの成長軸 (成長方向) の結晶方位 (図2-6(a)で示した黄色軸) は、[111]であった。

図2-7 に、試料 $z$ 方向 ( $z_{sc}$ ) から表示させた Snの<100>極点図を示す (以下、Snの<100>極点図は、 $<100>_{Sn}$ と示す)。ここでは、図2-6(a)に示したSnウィスカとその直下の結晶粒1, 2が示されている。なお、図2-6(b)と同様に、Snの結晶方位は単位胞 (正方晶) でも示した。金属は、しばしば双晶粒界やCSL粒界 (coincidence site lattice boundaries) のような低エネルギー粒界を含んでおり<sup>33,37,40,44,45)</sup>、Snの場合は、図1-6に示したように、{301}面あるいは{101}面について鏡面対称な関係が、双晶として知られている。<100>極点図解析の結果、Snウィスカと結晶粒1は、<100>軸を中心約62°回転した結晶方位関係にあることがわかった (すなわち、結晶粒1を62°回転すると、結晶方位がSnウィスカと一致し、逆にSnウィスカを62°回転すると、結晶方位が結晶粒1と一致する。)。この関係は{301}面に対して互いに鏡面対称な、Snの{301}双晶として知られる関係である<sup>33,37,42,43)</sup>。一方、Snウィスカと結晶粒2との間には、そのような特別な結晶方位関係は見られなかった。

(a)



(b)

$<111>_{\text{Sn}}$

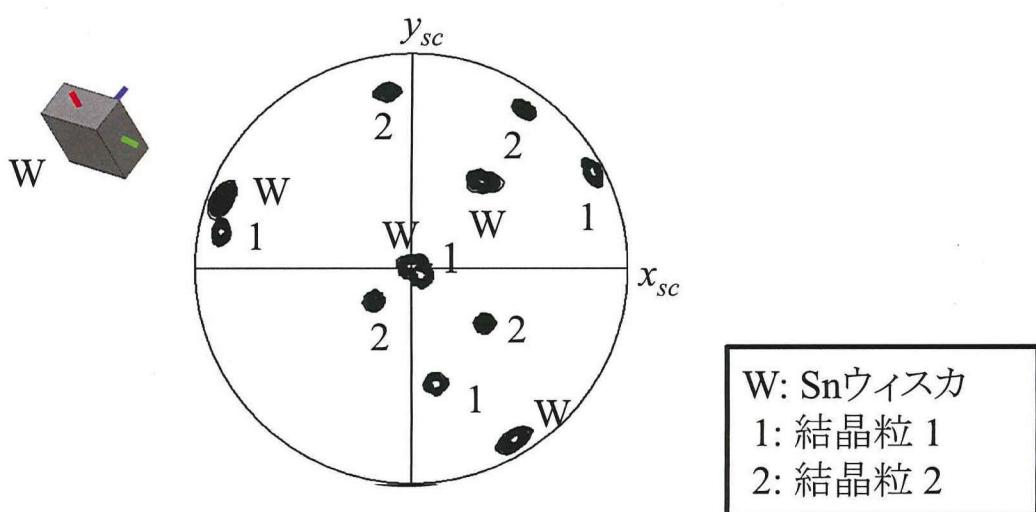


図2-6 断面EBSD解析

(a) Sn ウィスカおよびその周辺部について、試料 $z$ 方向 ( $z_{sc}$  方向) から表示させた逆極点図マップ、(b) (a)に示すSn ウィスカと結晶粒1、2の $<111>$ 極点図

$<100>_{\text{Sn}}$

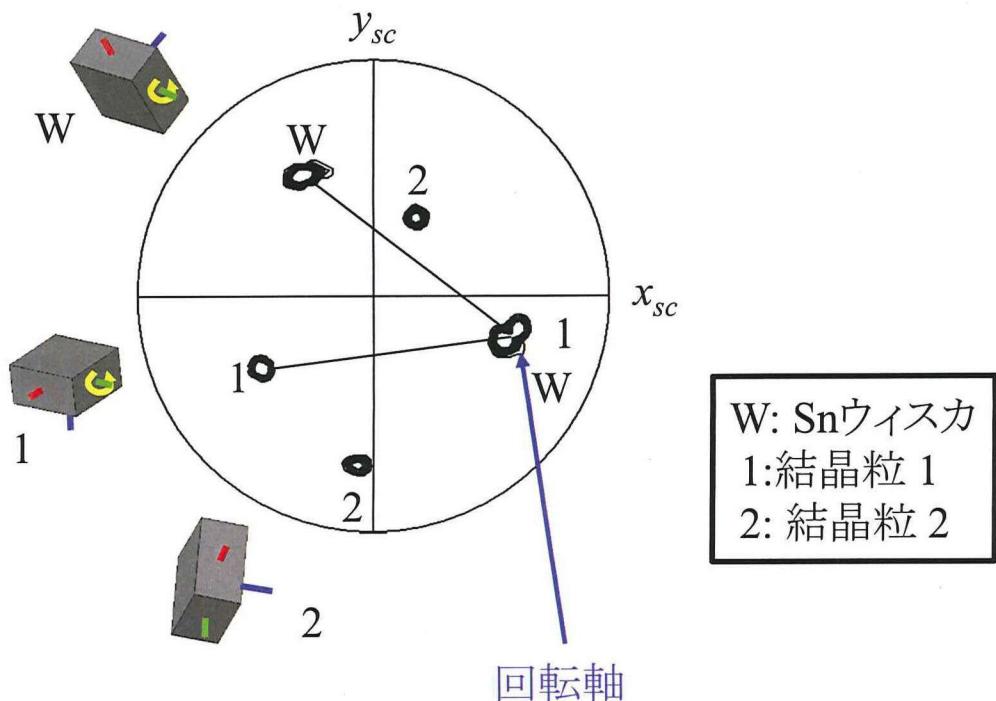


図2-7 断面EBSD解析：図2-6(a)のSnウィスカと結晶粒1、2を表示させた $<100>$ 極点図

図2-6および図2-7と同様な解析を、別の6本のSnウィスカについて行なったところ、ウィスカ成長軸（成長方向）の結晶方位は、1本のSnウィスカが $<100>$ 、2本が $<111>$ 、3本が $<001>$ 方位であった。また、解析した合計7本のSnウィスカのうち半分以上（7本中4本）がその直下の結晶粒の1つと{301}双晶の関係にあった。

図2-8に、Snウィスカとその周囲の結晶粒を真上から観察した結果を示す。Snウィスカの直下には、1~5に示す5つの結晶粒が存在している。ここに示さない他のSnウィスカについても観察したところ、Snウィスカの直下には、少なくとも3つ以上の結晶粒が存在していた。このため、例えば、図中の青線で示す位置で断面を作製し、図2-6、2-7に示す断面解析を行なった場合、Snウィスカ直下のすべての結晶粒を解析することはできない（ここでは、Snウィスカと結晶粒3、5の断面解析は可能であるが、結晶粒1、2、4の断面解析は不可能である）。その状況において、図2-6、図2-7で解析した半分以上のSnウィスカ（7本中4本）が、その直下の結晶粒の1つと{301}双晶の関係にあった。このことから、Snウィスカの発生には、高い確度で双晶形成が関係していると推察される。

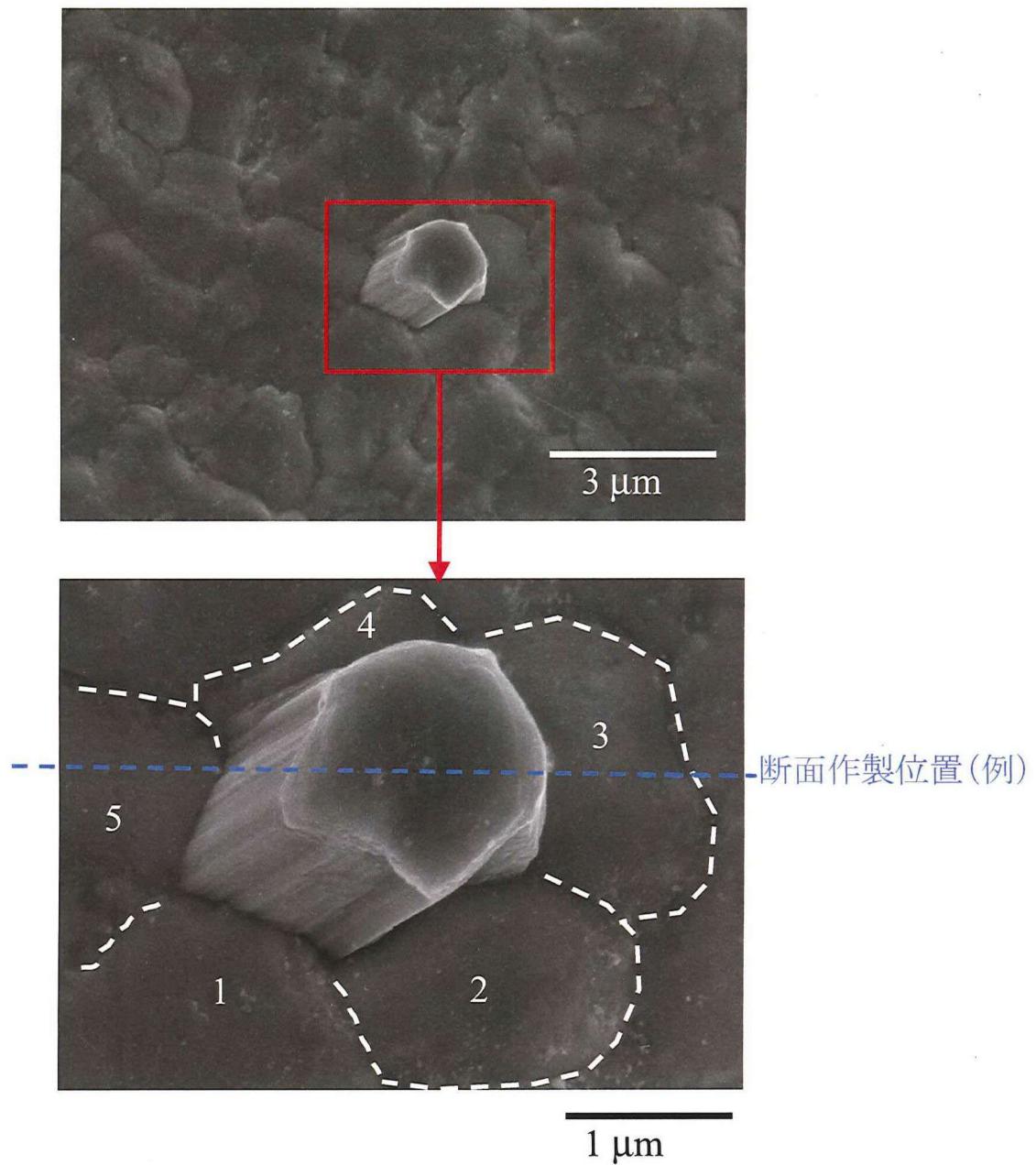


図2-8 Snウィスカの根元とその直下の結晶粒 (SEM像)

### 2.3.3 Snウィスカの平面EBSD解析

2.3.2章の解析方法は、Snウィスカとその直下に存在する一部の結晶粒について、結晶方位関係を調べることができる上、ウィスカ成長軸（成長方向）の結晶方位やめっきの構造を解析できる利点がある。しかし、図2-8で示した理由により、Snウィスカの直下に存在する結晶粒すべてについては解析できない。そこで、図2-9の方法を使って試料作製とEBSD解析を行ない、Snウィスカとその直下に存在する結晶粒すべてについて、結晶方位関係を調べ、2.3.2章の結果の妥当性を検証した。

はじめに、Snウィスカをめっき面 ( $x_{sc}$  -  $y_{sc}$ 面) に対して平行方向にFIBで切り落とし（図中(a)）、SnウィスカのEBSD解析を行なった。次に、めっき表面を0.3-0.5  $\mu\text{m}$ 程度、SnウィスカごとFIBにて削り（図中(b)）、Snウィスカ直下の結晶粒のEBSD解析を行なった。Snウィスカとその直下の結晶粒との結晶方位関係は、これら2つの測定のEBSDデータを重ね合わせることによって評価した。

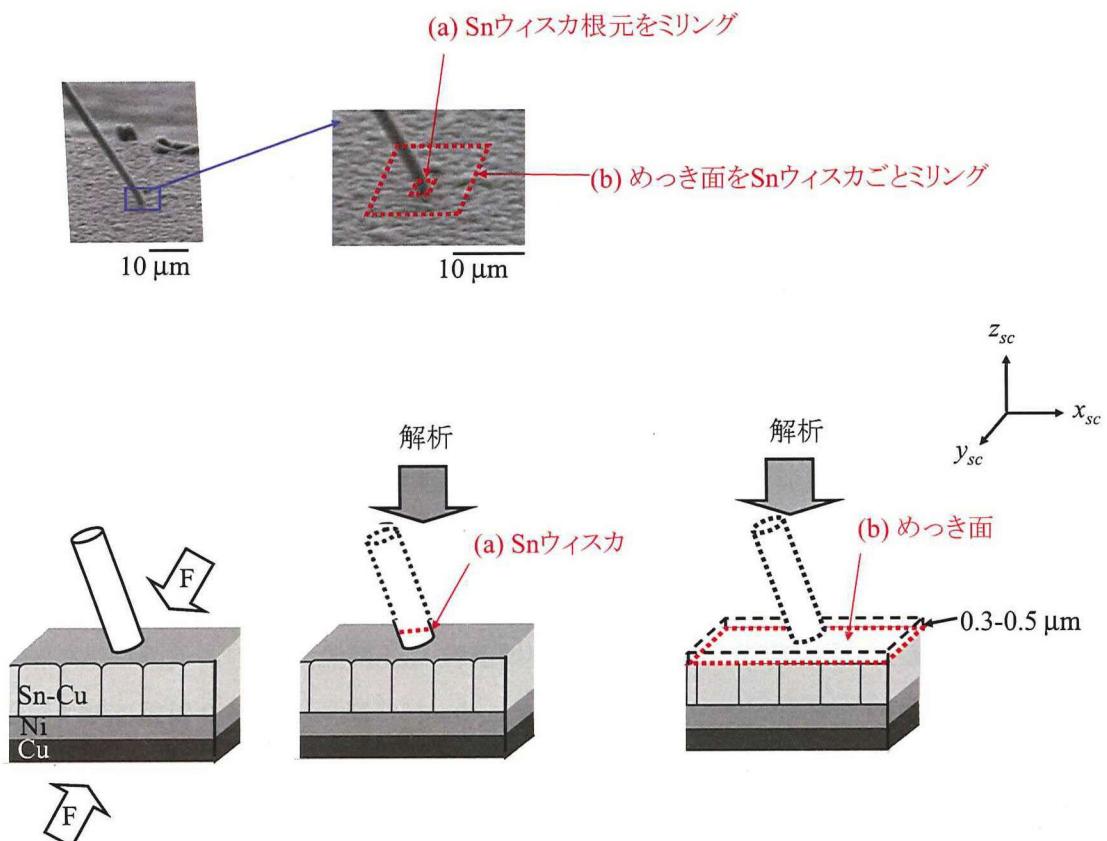


図2-9 平面EBSD解析用の試料作製方法

図2-10に、試料z方向 ( $z_{sc}$ ) から表示させた、Snウィスカとその周囲の結晶粒の逆極点図マップを示す。また図2-11に、試料z方向 ( $z_{sc}$ ) から表示させたSnの<100>極点図を示す。この極点図には、図2-10で示したSnウィスカとその直下の結晶粒1、2、3が表示されている。また、図2-7と同様に、Snの結晶方位は単位胞（正方晶）でも示した。解析の結果、Snウィスカは、結晶粒1、2、3の粒界の上に存在していた。また、Snウィスカと結晶粒2は、<100>軸に対し約62°回転した結晶方位関係の{301}双晶であった。一方、Snウィスカと結晶粒1、3との間には、そのような特別な関係性は確認されなかった。同様の解析を他の2本のSnウィスカについても行なった結果、これら2本のSnウィスカも直下の結晶粒の1つと双晶の関係にあった。図2-10、図2-11の結果から、双晶形成がSnウィスカの形成に深く関わっていると考えられる。

以上、2.3.2章と2.3.3章の解析結果から、機械的応力によるSnウィスカの発生には、双晶形成が深く関係していると推察される。

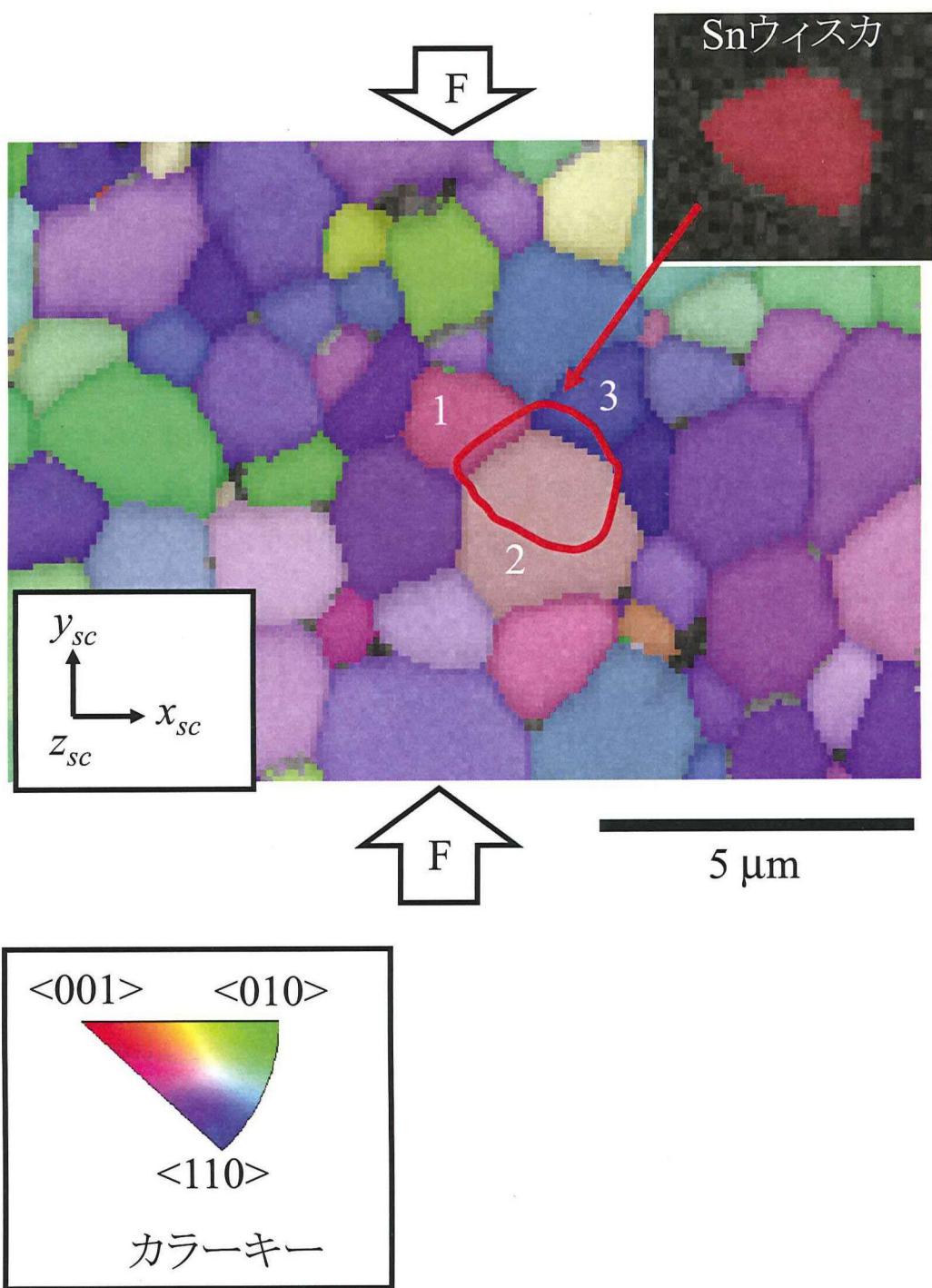


図2-10 平面EBSD解析：Sn ウィスカおよびその周辺部について、試料 $z$ 方向  
( $z_{sc}$  方向) から表示させた逆極点図マップ

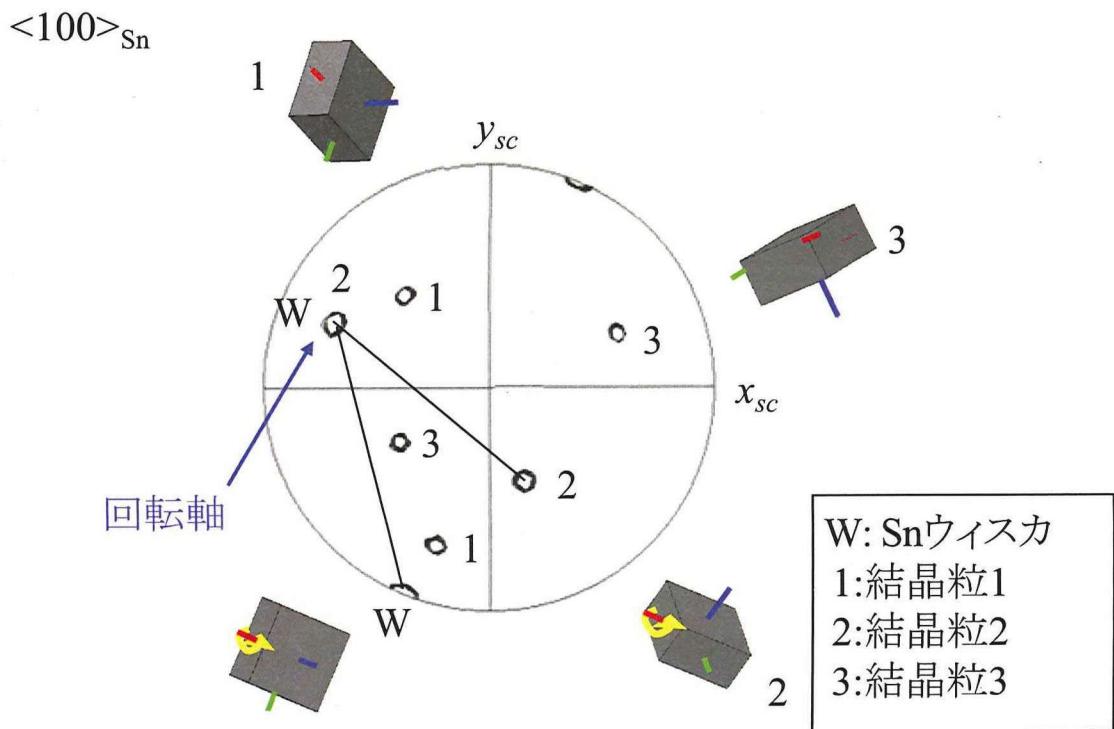


図2-11 平面EBSD解析：図2-10のSnウィスカと結晶粒1、2、3を表示させた $<100>$ 極点図

### 2.3.4 めっき面のEBSD解析

2.3.1章では、機械的応力により無数のSnウィスカ発生・成長することが確認された。また、2.3.2章、2.3.3章のEBSD解析結果から、機械的応力によるSnウィスカの発生には、双晶が深く関係していると推察された。このため、めっきに機械的応力を付与すると、めっきの広い領域で微細構造変化（双晶変形を含む）が生じることが示唆される。本章では、機械的応力によるめっきの微細構造の変化を調べるため、図2-12の方法で試料を作製し、めっき表面のEBSD解析を行なった。EBSD解析にあたっては、測定面が平滑である必要がある。このため、ウルトラミクロトームを用いて、めっき表面を約0.2  $\mu\text{m}$ の厚さでSnウィスカごとトリミングした。ここで、機械的応力付与方向は矢印Fで示し、また試料座標は $x_{\text{sc}}$ 、 $y_{\text{sc}}$ 、 $z_{\text{sc}}$ で示した。

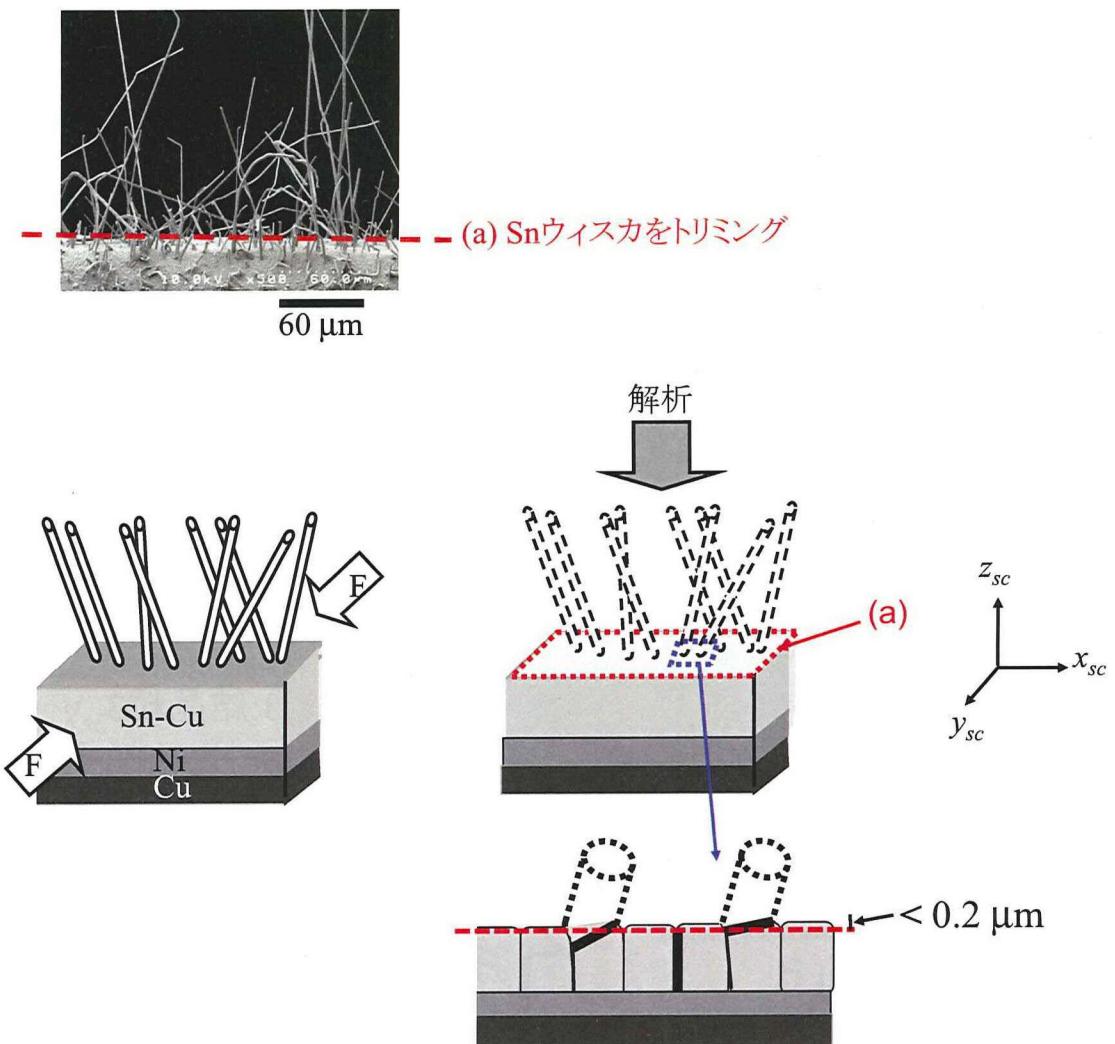


図2-12 めっき面のEBSD解析用の試料作製方法

図2-13(a),(b) に試料 $z$ 方向 ( $z_{sc}$ ) から表示させたSnの逆極点図マップを示す。これらはそれぞれ、機械的応力付与前および付与後のめっきについて、 $262 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  の領域を測定したものである。図2-13 (a)と(b)は、異なるコネクタの同じ領域を測定した。また、機械的応力を付与した方向は、図2-13(b)に矢印“F”で示した。筆者は、ここでは示されないSEM、EBSD解析の結果、多くのSnウィスカの根元は、めっき最表面から $0.2 \mu\text{m}$  (図2-13のトリミング深さ) 以下の深さの部分に位置することを確認しており (例: 図2-13下、図2-17上) 、図2-12の方法でめっき表面をトリミングしても、多くのウィスカの根元はトリミングされずに残っていると考えられる。このため、図 2-13(a)、(b)

はそれぞれ、図2-3(a)のめっき面、図2-3(b)のめっき面とSnウィスカの根元の構造におおよそ相当するものと考えられる。図2-13のマップ内の黒線と白線は、それぞれ、 $<100>$ 軸を中心に約58°、約62°回転した結晶方位関係にある隣り合った結晶粒の粒界を示している。この関係は、それぞれ、典型的なSnの{101}双晶、{301}双晶として知られる関係である<sup>33,34,36,37)</sup>。図2-13から、機械的応力を付与することにより、Snの結晶粒が粗大化していることがわかった。また、多数の双晶が形成されていることも明らかとなった。ほとんどの双晶粒界は{301}粒界であり、応力付与前に比べ、付与後は双晶粒界の数が約20倍増えていた。今回の解析では、機械的応力を付与した方向に対し、双晶粒界が例えば並行方向や垂直方向など、特定の方向には分布しておらず、機械的応力を付与した方向と双晶粒界の方向には、明瞭な関連性は確認されなかった。

図2-14に、試料z方向( $z_{sc}$ )から表示させた、Snの $<001>$ 極点図(以下、 $<001>_{Sn}$ )を示す。ここでは、図2-12(a)、(b)のめっき表面が示されており、図2-14(a)、(b)がそれぞれ図2-12(a)、(b)に対応している。機械的応力を付与した方向は、極点図に矢印“F”で示した。機械的応力付与前のめっきは、 $<001>$ 軸が試料z方向( $z_{sc}$ )から約60°傾いた方向に配向する傾向があったが、応力付与後は、微細構造の変化に伴い、いくつかの方向に分裂して配向する傾向が見られた。確認のため、機械的応力付与前のコネクタ2点と応力付与後のコネクタ2点についても、めっきの配向解析を行なったが、これらのめっきの配向方向は、図2-14(a)、(b)で見られた配向方向とそれぞれ同様であった。

(a)



(b)

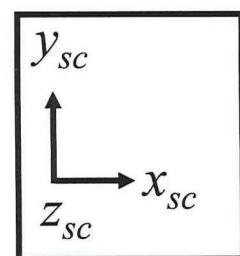
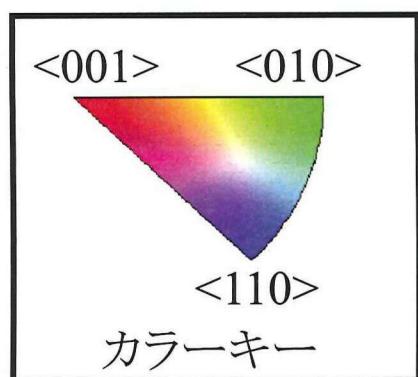
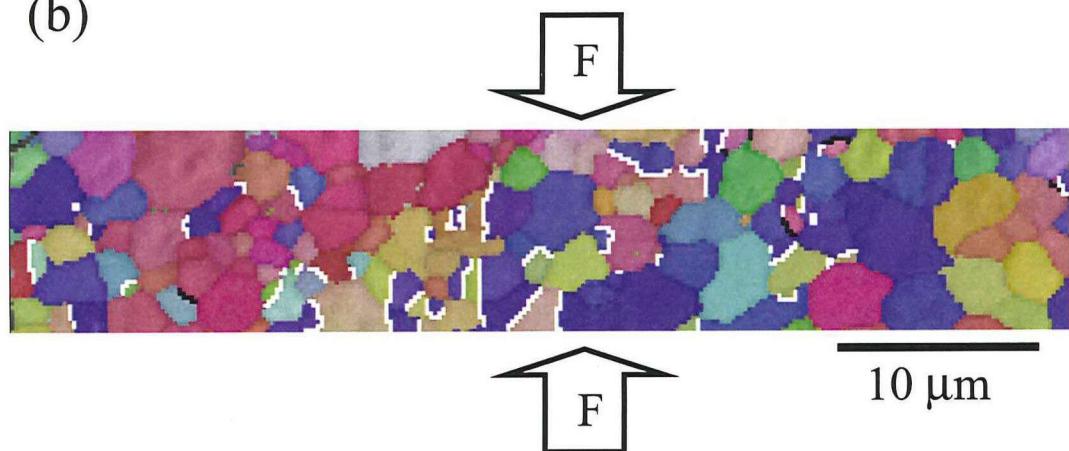
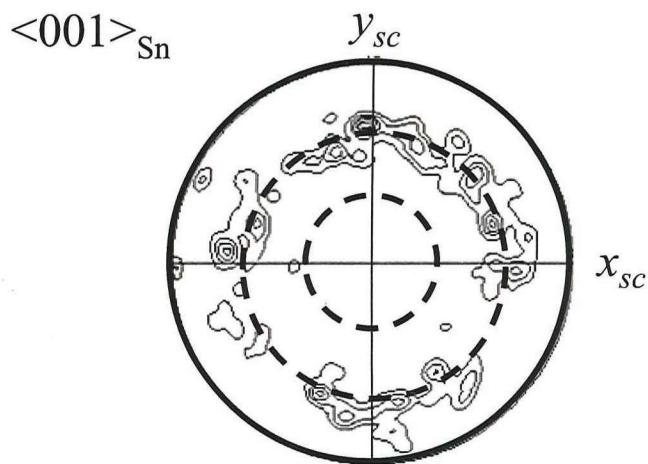


図2-13 めっき面のEBSD解析：めっき面について、試料 $z$ 方向（ $z_{sc}$  方向）から表示させた逆極点図マップ

(a) 機械的応力付与前 (b)機械的応力付与後

(a),(b)内の白線は{301}双晶粒界、黒線は{101}双晶粒界

(a)



(b)

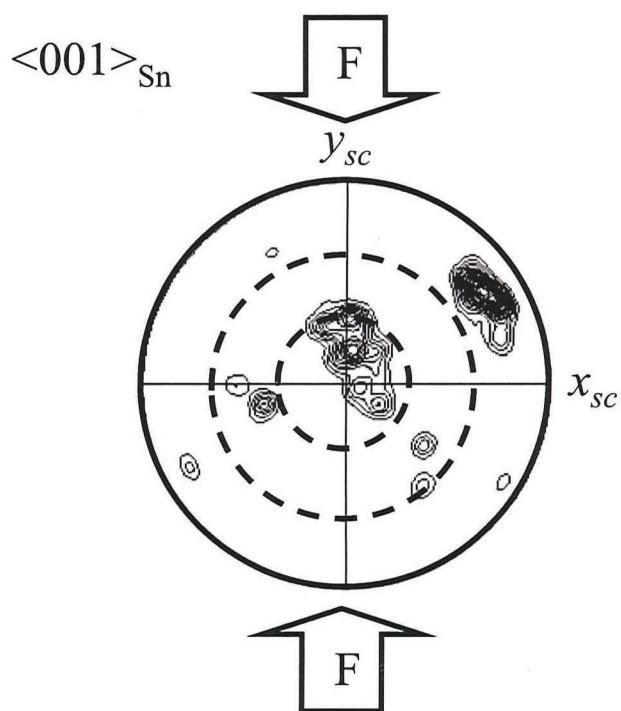


図2-14 めっき面のEBSD解析： Snの $<001>$ 極点図

- (a) 機械的応力付与前 (図2-13(a)に対応)
- (b) 機械的応力付与後 (図2-13(b)に対応)

図2-13(b)の結晶粒のうち、双晶粒界を持った結晶粒（双晶粒）を抽出し、図2-15に示した。この図は、図2-13(b)の双晶ではない粒子を暗い半透明色で覆うことにより、双晶粒をハイライト表示させたものである。図2-16に、Snの<111>、<100>、<001>極点図を示す。この図は、図2-15に示した双晶粒の結晶方位データを抽出して表示させた、双晶粒の配向性である。この図から、双晶粒の配向はランダムではなく、複数の方向に配向する傾向があることがわかる。この他に、無数のSnウィスカが発生しているコネクタ2つについて解析を行なったところ、ともに同様の配向性を有していた。このことから、筆者は、双晶が形成されている領域はどこでも、類似の結晶配向を有していると仮定した。

この仮定の元、機械的応力付与後のめっき面における双晶粒の極点図（図2-16）に、図2-6で解析したSnウィスカの成長軸（成長方向）の結晶方位を重ね書きした（図2-17）。図2-17左は、図2-6と同様な方法で解析したSnウィスカの逆極点図マップとその成長軸（成長方向）の結晶方位の例であり、図2-17右は、図2-16の<001>、<111>、<100>極点図に、図2-6の方法で解析した7本のSnウィスカの成長軸（成長方向）を□で重ね書きしたものである。例えば、成長軸の結晶方位が<111>方位のSnウィスカ（<111>成長のSnウィスカ）の場合は、その結晶方位を<111>極点図上にプロットした（図2-17中央）。また、成長軸の結晶方位が<100>方位のSnウィスカは、<100>極点図上にプロットした（図2-17下）。その結果、Snウィスカ成長軸の結晶方位は、対応した双晶の配向方向に重なっていた。本章の解析結果は、2.3.2章、2.3.3章で示した、双晶形成が機械的応力によるSnウィスカの形成に大きく影響しているという解析結果を支持するものである。

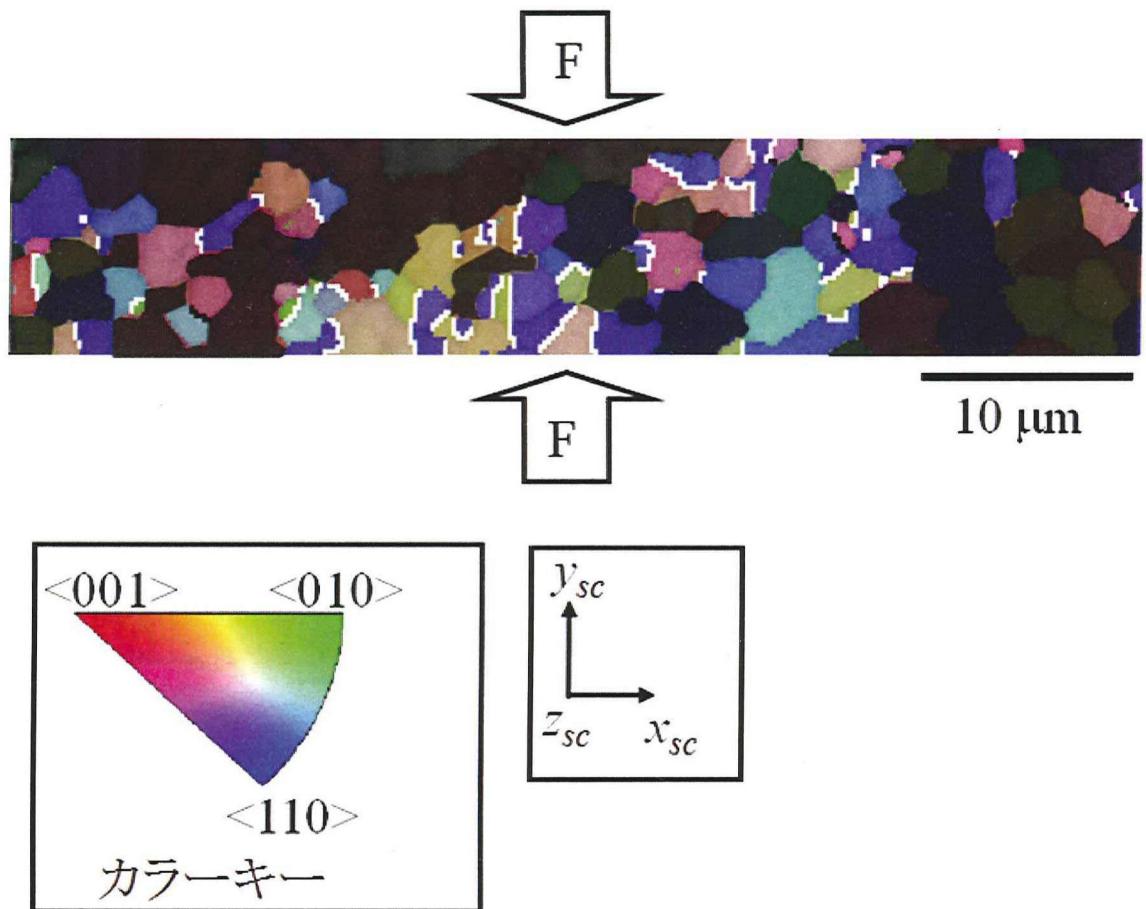


図2-15 双晶粒：図2-13(b)の結晶粒のうち、双晶粒界を持った結晶粒（双晶粒）

図2-13(b)の双晶ではない粒子を暗い半透明色で覆うことにより、双晶粒をハイライト表示させたもの

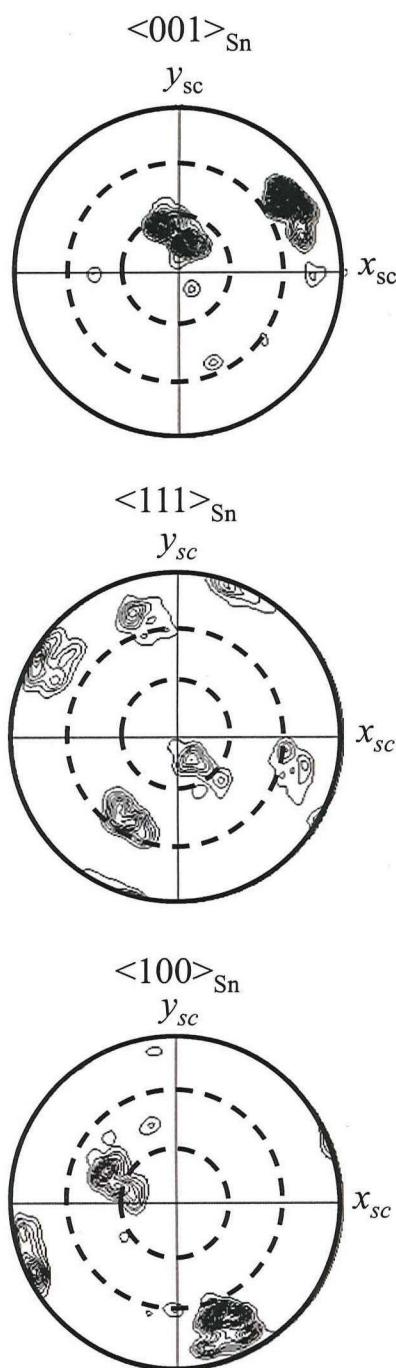


図2-16 双晶粒の配向性を示すSnの<111>、<100>、<001>極点図：

図2-15に示した双晶粒の結晶方位のデータを抽出して表示させたもの

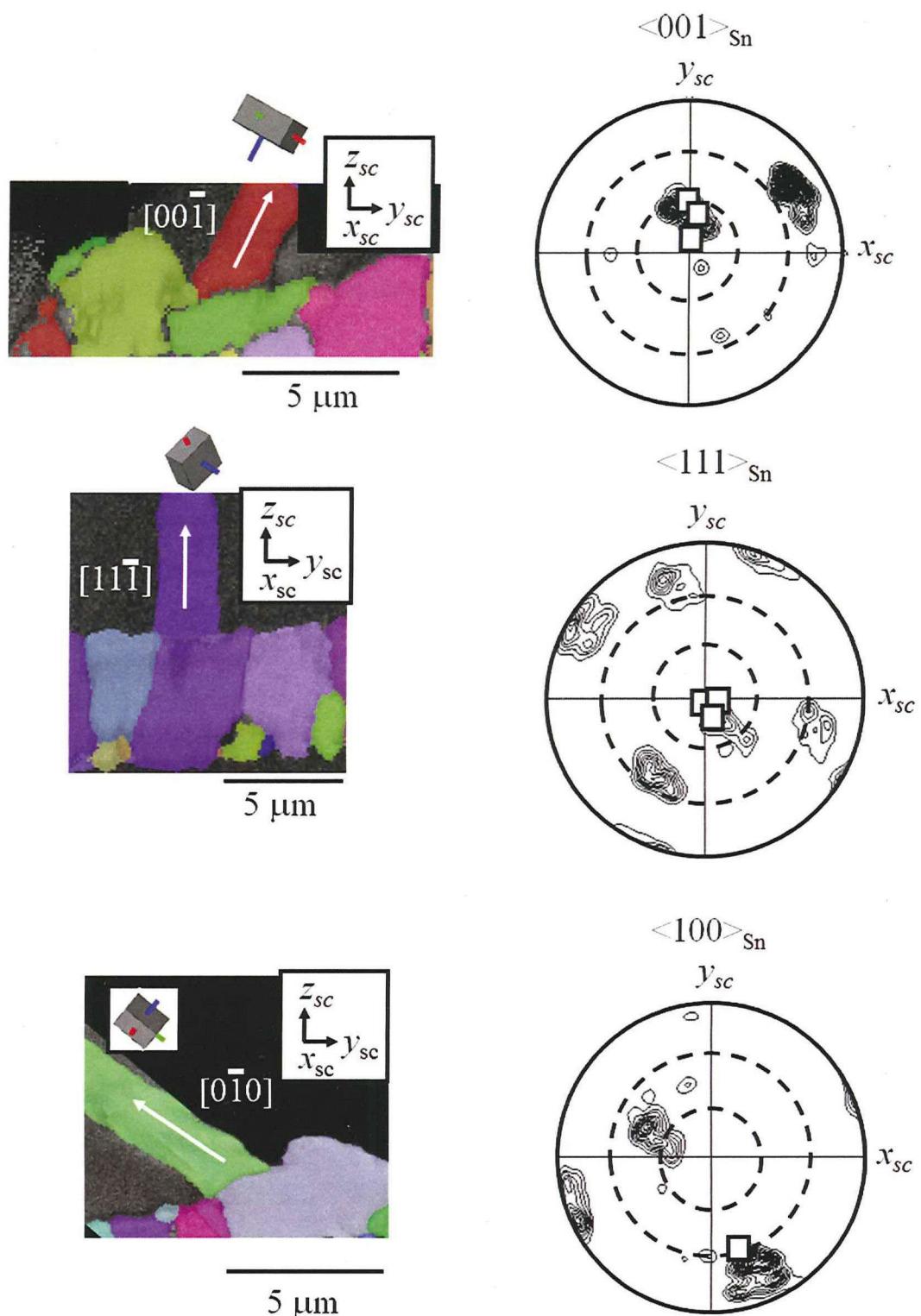


図2-17 機械的応力付与後のめっき面における双晶粒とSnウィスカ成長軸（成長方向）との結晶方位関係 左：図2-6と同様な方法で、Snウィスカの逆極点図マップと結晶方位を解析した例 右：図2-16の<001>、<111>、<100>極点図に、図2-6の方法で解析した7本のSnウィスカの成長軸（成長方向）を□で重ね描きしたもの

## 2.4 考察

以上の解析結果から、機械的応力によるSnウィスカの発生要因を考察する。

図2-3に示したように、機械的応力により発生するSnウィスカは、めっきにわずか3日間の機械的応力を付与することで、200  $\mu\text{m}$  以上もの長さに成長する。Snウィスカは、柱状晶めっきの表面に発生しており、その多くは、直下の結晶粒の一つと{301}双晶の関係を有していた（図2-6、図2-7、図2-10、図2-11）。一方、1.3章で述べたように、IMCsの形成により発生するSnウィスカは成長速度が非常に遅い。加藤らは、めっき後47か月放置した試料で観察されたIMCsの形成により発生・成長するSnウィスカについて、EBSD解析を行なったところ、Snウィスカ根元は、Snウィスカ直下の結晶粒と結晶方位が類似していたと報告している<sup>16)</sup>。

機械的応力によるSnウィスカとIMCsによるSnウィスカは、柱状晶の上に形成されることや針状に成長することなど、形態が類似している。しかし、これらのSnウィスカは、成長速度が大きく異なり、またSnウィスカとその直下の結晶粒の結晶方位関係が、双晶であるか類似しているかという点で異なっている。これらの事実から、機械的応力起因で発生・成長するSnウィスカとIMCs起因で発生・成長するSnウィスカとでは、発生・成長の駆動力やメカニズムが異なると考えられる。

Snウィスカが成長する条件の1つは、Snウィスカの根元が、粒界マイグレーションを引き起こさずに、安定に存在することである<sup>46)</sup>。Snは、再結晶温度が室温以下であり<sup>47)</sup>、室温でも容易に再結晶や結晶粒成長による構造変化を起こすためである。本研究では、機械的応力の付与によって、Snの結晶粒が粗大になるとともに双晶粒が形成されることが明らかとなった（図2-13）。さらに、Snウィスカの多くは、その直下の結晶粒の1つと双晶の関係にあることがわかった（図2-6、図2-7、図2-10、図2-11）。一般的にSnの双晶は、Snに高速かつ急激に機械的負荷を付与した場合に形成される<sup>37)</sup>。これらの事実から、急激な機械的応力でいったん形成された双晶は、その周囲で再結晶化や結晶粒成長などの大きな構造変化があるにもかかわらず、安定に存在し、Snウィスカの根元として存在し得ると推察される。また双晶は応力に耐えて安定に存在するがゆえに、その近傍は応力による歪みが蓄積されやすく、この歪みを緩和するために双晶からSnウィスカが発生したということも推察される。

図2-18に、筆者が提案するSnウィスカの発生・成長過程を示す。Snの応力による変

形しやすさは、結晶方位に依存している（1.4章）。したがって、Snに機械的応力を付与すると、特定の結晶方位を持つ隣り合ったSn粒子間に、過剰なひずみが蓄積する。その過剰ひずみによって、ある結晶方位を有するSn結晶粒が変形（双晶変形を含む）し、粗大なSn結晶粒とともにSnの双晶が形成される。双晶は、いったん形成されると安定に存在する。その後のさらなる応力を受け、双晶の周りにはひずみの蓄積が生じ、このひずみを緩和するために、新たに形成された双晶から、Snウィスカが発生・成長する。

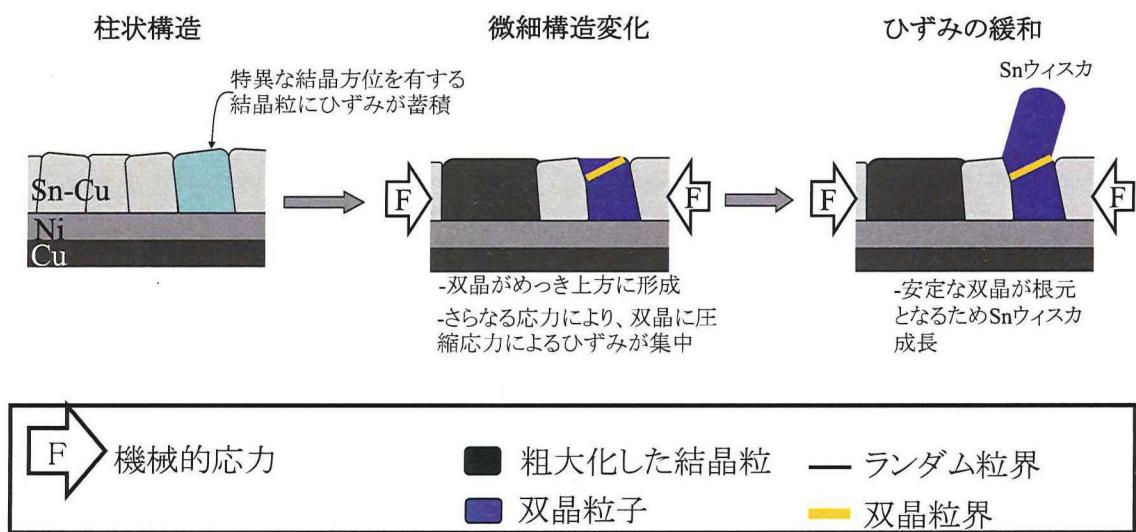


図2-18 機械的応力によるSnウィスカの発生過程（推定）

## 2.5 まとめ

Snの結晶方位が、機械的応力によるSnウィスカの発生・成長に及ぼす影響を見出すため、Sn-Cuめっきを試料として用い、SEMによる形態観察、およびEBSDによる結晶方位解析を行なった。その結果、めっきに機械的応力を付与すると、再結晶化や結晶粒成長により、粗大な結晶粒が形成され、またSnの双晶が形成されることが明らかとなった。形成されたSnの双晶の大部分は、{301}双晶であり、その数は応力付与前の約20倍に増加していた。再結晶化や結晶粒成長による大きな構造変化があったにもかかわらず、双晶は、いったん形成されると安定に存在していたことが着目すべき点である。機械的応力型ウィスカは、多くの場合、この新たに形成された双晶粒から、応力によるひずみを緩和するために、発生・成長すると結論される。

## 第3章 Sn ウィスカの成長過程における屈曲・湾曲部の形成と結晶方位の関係性

### 3.1 はじめに

第1.3章で述べたように、Sn ウィスカは、基本的には針状の単結晶の場合が多いが、成長の過程で、折れ曲がりを形成する。筆者の観察結果でも、後に示すように、Sn ウィスカが、様々な方向へ弓なりに曲がったり（以下、湾曲）、ある角度で急激に曲がったり（以下、屈曲）しながら、成長することが確認された。

これまでの報告例では、屈曲はすべり変形や再結晶により形成されるとするものや<sup>30-32)</sup>、屈曲角度と結晶方位との関連性を示唆した報告がある<sup>30,32)</sup>。また、湾曲の理由として多結晶ウィスカにおける結晶毎の結晶方位に依存することも報告された<sup>16)</sup>。

Sn は異方性のある結晶構造を有していることから、Sn の応力による変形しやすさは、結晶方位に依存している（1.4章）。また筆者の解析結果から、Sn ウィスカは、多くの場合、Sn の{301}面での双晶変形により発生することも明らかとなった（第2章）。このため、機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカの屈曲部や湾曲部も、双晶変形やすべり変形などの特徴的な変形により形成される可能性があると推察される。しかし、機械的応力による Sn ウィスカの屈曲部や湾曲部の形成要因と結晶方位の関係については、十分に理解されていない。そこで本章では、Sn ウィスカが多発する Sn-Cuめっきを試料とし、SEM、EBSD、HAADF-STEM、TEM を用いて、機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカにおける屈曲・湾曲部の形成と結晶方位の関係性を見出すための解析を行なった。

### 3.2 実験方法

本解析に用いた試料を図3-1に示す。試料は、りん青銅を母材とするコネクタ上に、1  $\mu\text{m}$  の Ni 下地、5  $\mu\text{m}$  の Sn-Cuめっきを施したコネクタであり、リフロー処理（熱処理）は行なっていない。この母材のりん青銅は、JIS H 3100に規定される合金番号C5212のものであり、Cuを主成分とし、Snを約4.4 at%、Pを約0.07 at%含む合金である。不純物

としては、Znが0.2 at%以下、Feが0.06 at%以下、Pbが0.02 at%以下含まれる。母材にCuや不純物が含まれる場合、それらのめっきへの拡散でCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> IMCsが形成し、IMCsによるウィスカが発生することが知られている<sup>1-3,7-16)</sup>。Ni下地は、Cuや不純物の拡散を抑制し、このIMC型ウィスカの発生・成長を抑制するために設けたものであり、Ni純度は99.7 at%以上である。Sn-Cuめっきは、Cuの含有量が2.0 at%のものと、1.5 at%のものの2種類を用いた。本章では、Cuの含有量が2.0 at%のものを中心として用い、「3.3.3.1章 Snウィスカの角度解析」にて、角度測定をおこなった81ヶ所中19カ所のSnウィスカについてのみ、1.5 at%のものに関する評価を行った。なお、2.0 at%のものと1.5 at%のものとでは、ウィスカの発生頻度、発生長さは同等であった。

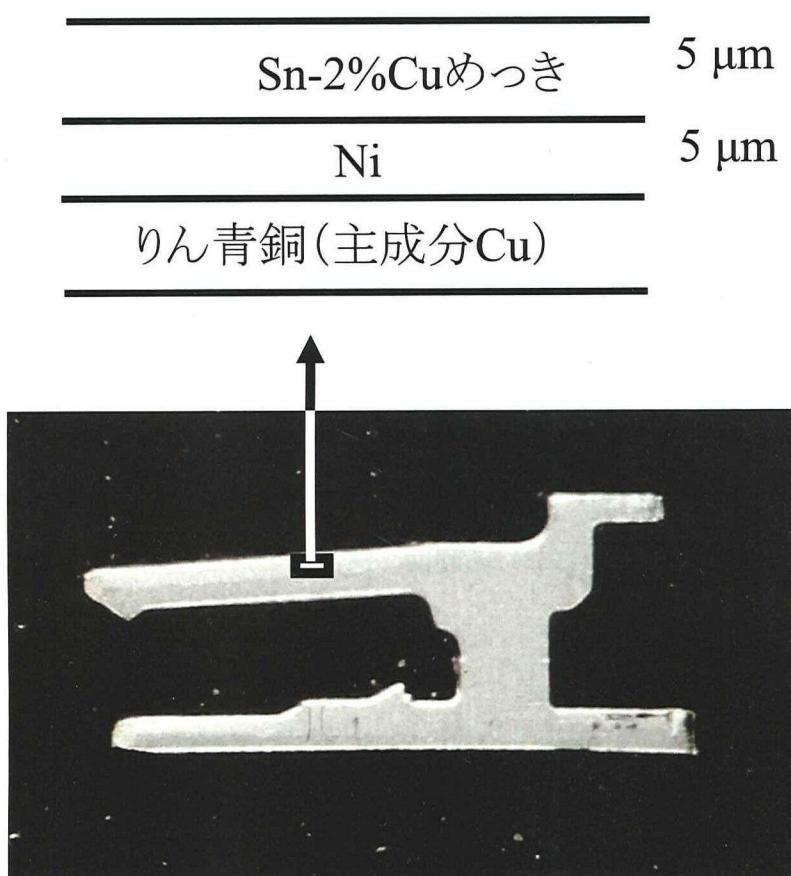


図3-1 試料とめっきの模式図

本章での試料座標は、第2章と同様に  $x_{sc}$ ,  $y_{sc}$ ,  $z_{sc}$  (sc: sample coordinate) で示し、機械的応力を付与した方向は  $y_{sc}$  とした。Sn–Cu めつき面への機械的応力の付与は、めつき後2週間のコネクタを、第2章の図2-2と同様な方法で加圧することにより行なった。

SEM観察は、日立社製S-4800型SEMを用い、加速電圧5kV、作動距離8mm、観察モードは混合信号モード（二次電子を主体とした像であるが、反射電子も含まれる像）にて行なった。

Sn ウィスカの屈曲・湾曲部の角度測定は、日立社製S-4800型SEMを用いて行なった。詳細は、「3.3.3.1 Sn ウィスカの角度解析」にて、SEM像とともに説明するが、この測定にあたっては、屈曲・湾曲部を直接倍率1.5万倍に拡大し、屈曲・湾曲前後で一様にSEMの焦点が合うようにSn ウィスカの試料台の位置合わせを行なった上で、紙面に対して垂直方向から角度を測定するようにした。

EBSD解析用の断面試料作製は、日本電子社製SM-09010を用い、アルゴンイオンミリング法（第2章 図2-4）により行なった。EBSD解析は、日立社製のSU-70型SEMに搭載されたOxford Instruments社製のEBSD装置HKL Nordlys S / CHANNEL5にて、加速電圧15kV、ステップサイズ0.1  $\mu\text{m}$ にて行なった。なお、本章で示す逆極点図マップ(inverse pole figure (IPF) map) はすべて、対応するイメージクオリティーマップ(image quality (IQ) map) の上に重ね書きしている。IQマップは、後方散乱電子回折の強度をグレースケールで示すものであり、例えば、結晶粒界は回折強度が弱いため、暗いコントラストで表示される。このことをを利用して、逆極点図マップで示される結晶方位と結晶粒界の位置とを対応づけて考察することが可能となる。以下、逆極点図マップは、すべてIQマップと重ね合わせているが、特にその旨記載せず、逆極点図マップと示す。

HAADF-STEMおよびTEM解析用の試料作製は、日立社製FB-2000およびFB-2100型FIB(focused ion beam)を用い、厚さ50-100nmの断面薄片にした。TEM観察は日本電子社製JEM 2000EXを用い、加速電圧200kVにて行なった。HAADF-STEM観察は、FEI社製Tecnai G2-F20を用い、加速電圧200kV、プローブ径1nmにて行なった。EDX(energy dispersive x-ray spectroscopy)による元素分析は、FEI社製Tecnai G2-F20付属のEDAX r-TEMを用い、加速電圧200kV、プローブ径1nmにて行なった。

### 3.3 Sn ウィスカ 屈曲・湾曲部の解析結果

#### 3.3.1 Sn ウィスカの形態

図3-2に、機械的応力を付与して3日後のコネクタを、 $y_{sc}$ 方向（機械的応力を付与した方向）から観察したSEM像を示す。このめっきは、加圧前はウィスカとノジュール（瘤状の突起）が発生していなかったが、加圧することにより長さが100  $\mu\text{m}$ 以上の無数の針状ウィスカがめっき面から発生した。

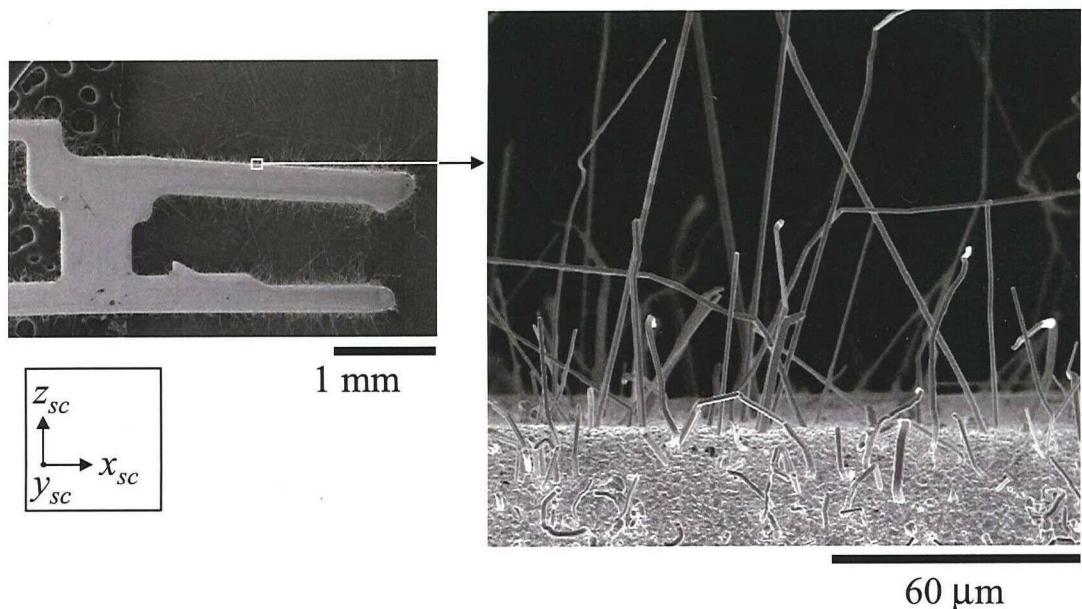


図3-2 機械的応力によりコネクタ上に発生したSn ウィスカのSEM像

Sn-Cu めっき上に発生した Sn ウィスカの形態を、 $y_{sc}$ 方向から SEM 観察した結果を図 3-3 に示す。Sn ウィスカの形態は、基本的には(a)に示すような直線状（針状）であったが、(b)竹の節のように観察される部分や、(c)ある角度で急激に曲がっている（屈曲）部分、あるいは(d)弓なりに曲がっている（湾曲）部分も多く観察された。(b)～(d)のような形態を有する部分は、図中矢印で示すように、Sn ウィスカの成長軸（成長方向）に対して SEM 像のコントラストが連続していない場合が多かったことから、成長の過程で転位、結晶粒界などの格子欠陥の形成により、形態変化が生じたと推察される。なお、図 3-2、図 3-3 から、応力の方向 ( $y_{sc}$ ) に対して、Sn ウィスカが屈曲・湾曲する方向は様々であり、特に関連性は認められなかった。

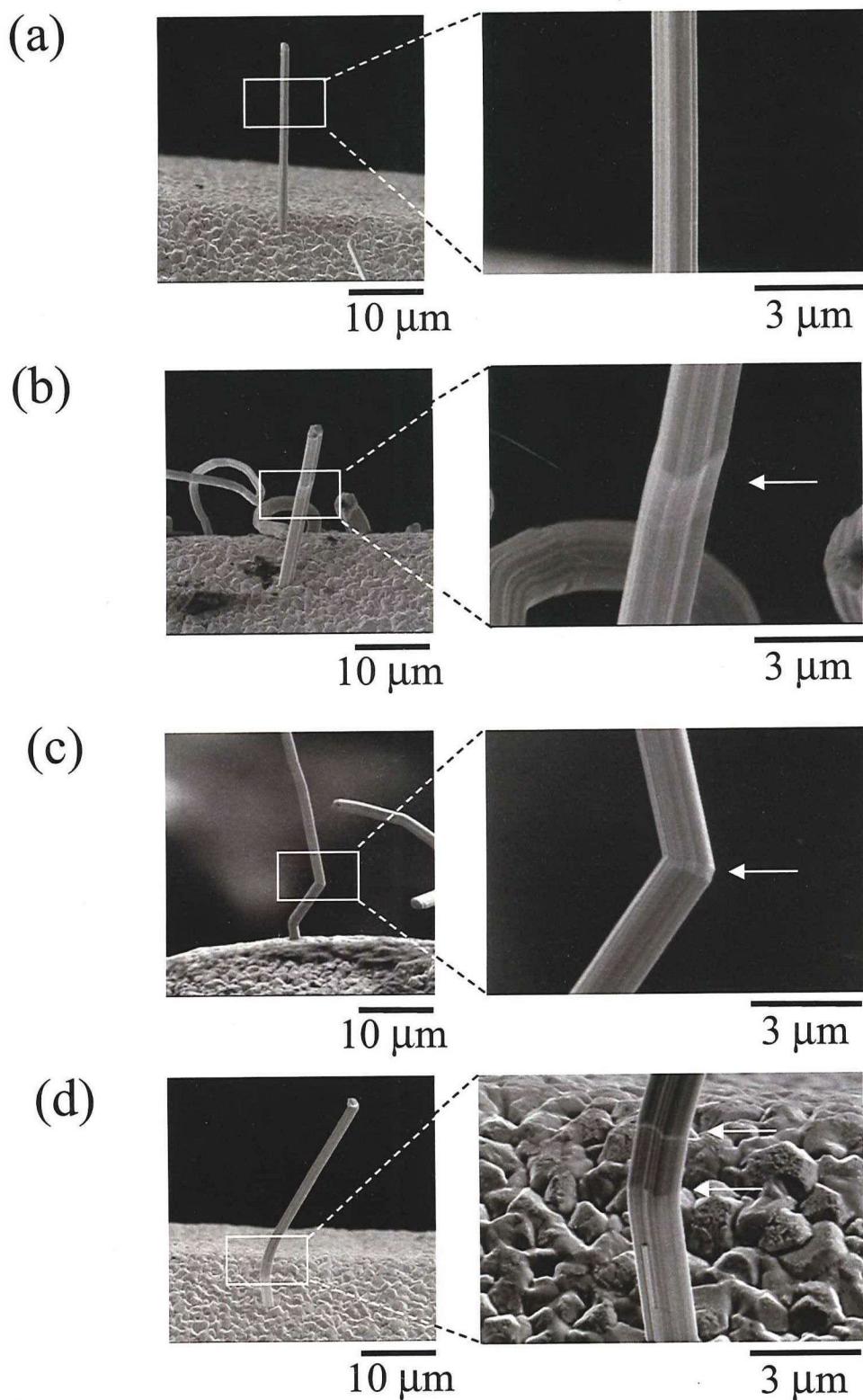


図 3-3 Sn ウィスカの形態

### 3.3.2 Sn ウィスカへのSn供給源の解析

Sn ウィスカ成長過程において、Sn ウィスカへの Sn の供給が主にめっき内であるかめっき表面であるかを調べるために、めっき表面に数 nm の厚みで Pt 膜を目印としてコーティングし、第 2 章 図 2-2 の方法で機械的応力を付与して Sn ウィスカを発生させた。この方法で発生させた Sn ウィスカは、Pt をコーティングしない場合と同等の長さで、加圧後 3 日以内に無数に発生した。このため、表面にコーティングした Pt は、機械的応力による Sn ウィスカの発生・成長にはほとんど影響を及ぼさないと仮定し、これについて、応力付与前後の Sn ウィスカの微細構造解析を行なった。

図 3-4 に、Pt コーティング直後（応力を付与する前）のめっきの断面 TEM 像（明視野像）を示す。観察の結果、Sn-Cu めっき面（層 3）上には、層 3 と異なる化学組成を有する 2 つの層（層 1 および 2）が存在しており、それぞれの厚みは、約 7nm、約 6nm であった。

図 3-5 に、図 3-4 の層 1、2、3 の EDX 分析結果を示す。層 1 では、他の層より Pt が強く検出され、また層 2 では、Sn ならびに他の層に比べて強く O が検出されたことから、Sn-Cu めっき上の 2 層の膜は、それぞれ約 7 nm の Pt コーティング膜、約 6 nm の Sn 酸化膜であると考えられる。

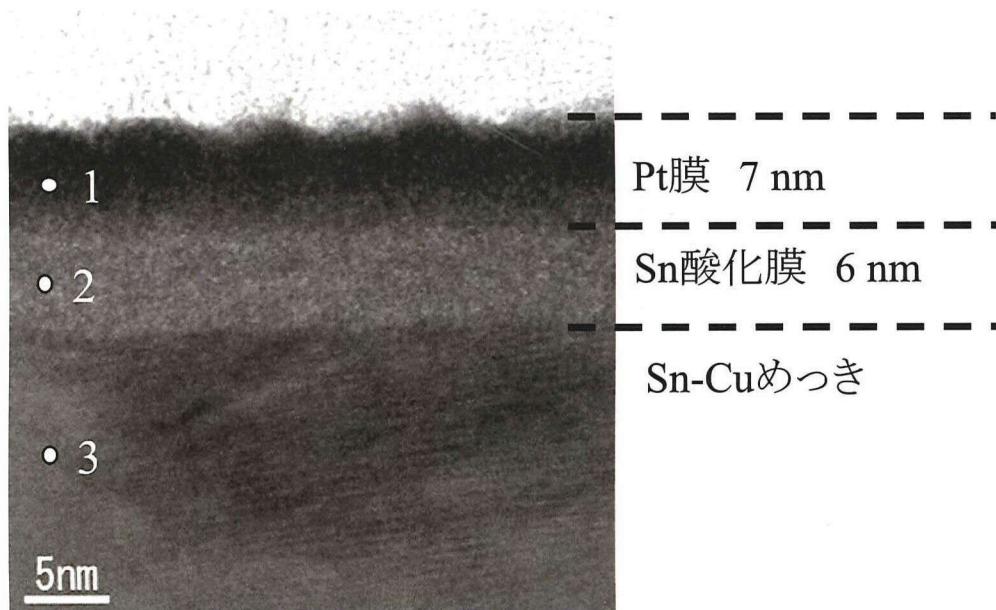


図 3-4 Pt をコーティングした Sn-Cu めっきの断面 TEM 像（明視野像）

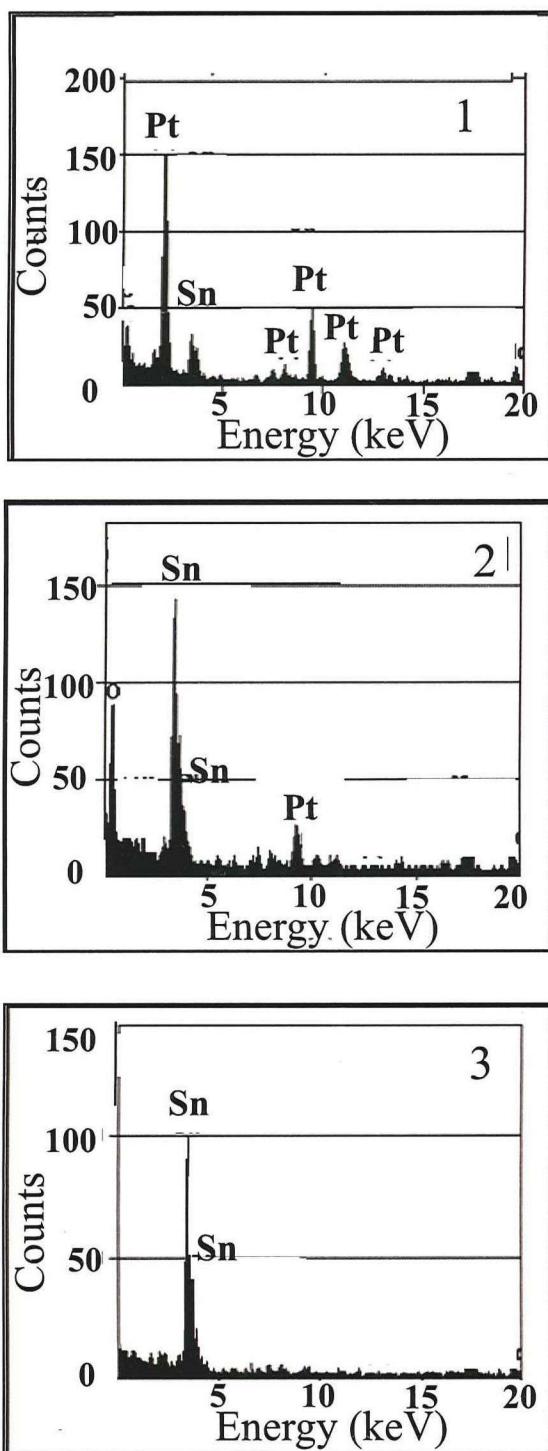


図 3-5 図 3-4 に示す層 1、2、3 の EDX 分析結果

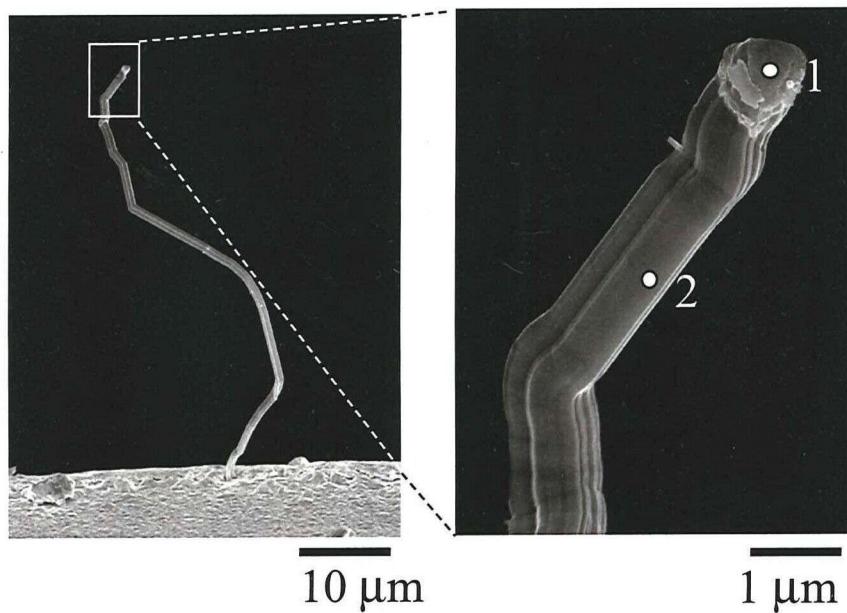


図 3-6 Pt をコーティングした Sn-Cu めっきから発生した Sn ウィスカの SEM 像

図 3-4 のめっきに、第 2 章 図 2-2 の方法で機械的応力を付与すると、図 3-6 に例示するような湾曲・屈曲を有するウィスカが、多数発生した。この方法で発生させたウィスカの 1 つについて、断面 TEM-EDX 解析を行なった。

図 3-7 に、Sn ウィスカの断面 TEM 像を示す。ウィスカ先端には、2 層（層 1, 2）存在しており、それぞれの厚みは約 7 nm、約 6 nm であった。

図 3-8 に、図 3-7 の層 1、2、3 の EDX 分析結果を示す。層 1 では他の層より Pt が強く検出され、また層 2 では、Sn ならびに他の層に比べて強く O が検出されたことから、ウィスカ先端部の 2 層は、それぞれ約 7 nm の Pt、約 6 nm の Sn 酸化膜であると考えられる。Sn ウィスカ先端で観察された Pt と Sn 酸化膜の厚み（図 3-7）が、めっき面で観察されたそれら（図 3-4）とそれぞれ同じ厚みであることから、Sn ウィスカの先端は、めっき表面がそのまま盛り上がって形成されたものと考えられる。Sn ウィスカの側壁部（図 3-7 の 4、図 3-8(b)の 4）については、EDX にて Pt は検出限界以下であり、また強く O が検出されたことから、Sn ウィスカ側壁部は、主にめっき内部からの Sn 原子の供給を受けて発生成長するとともに、Sn の表面酸化皮膜が形成されたものと考えられる。

以上のことから、Sn ウィスカは、めっきの表面がそのまま先端として発生し、主にめっき内部からの Sn 原子の供給を受けて成長すると考えられる。

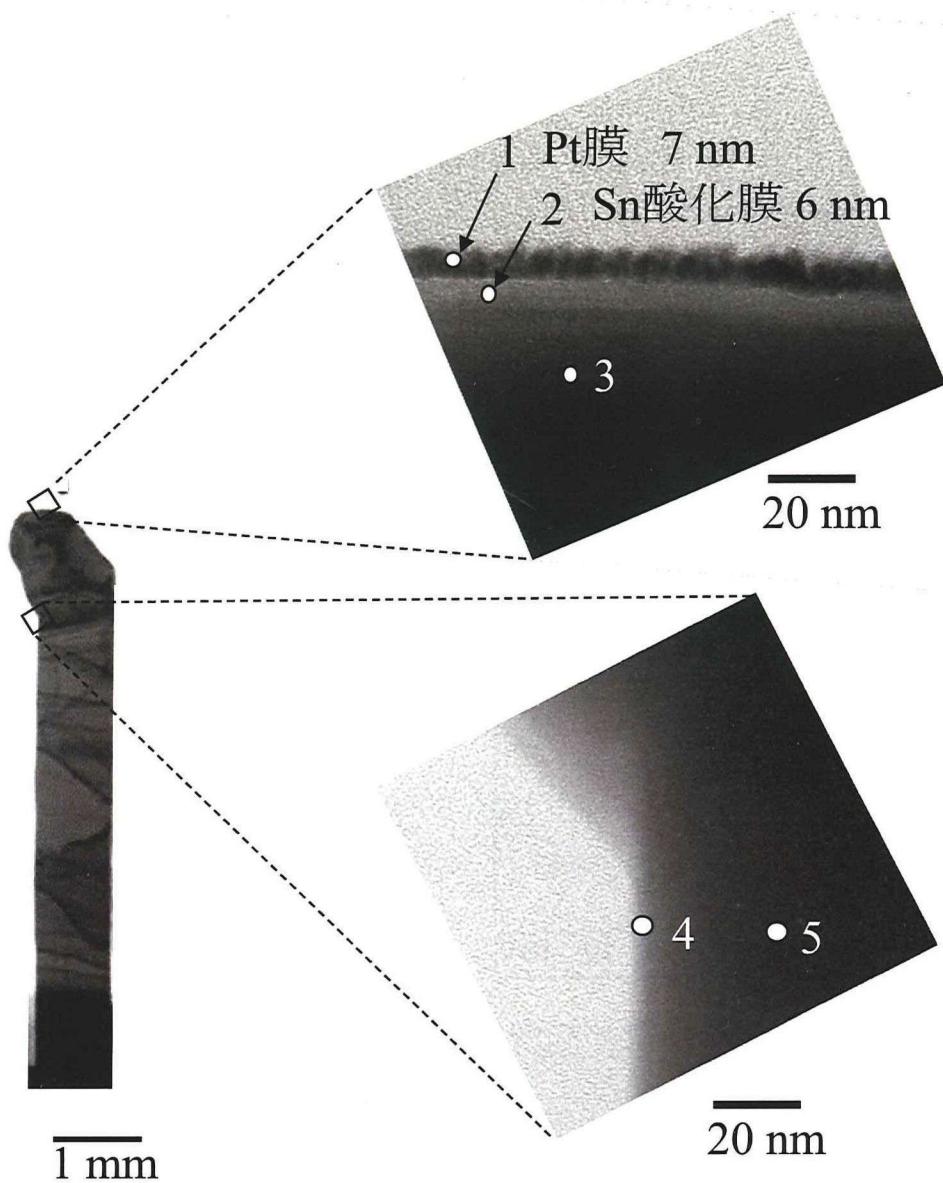


図 3-7 Pt をコーティングしためつき面から発生した Sn ウィスカの断面 TEM 像  
(明視野像)

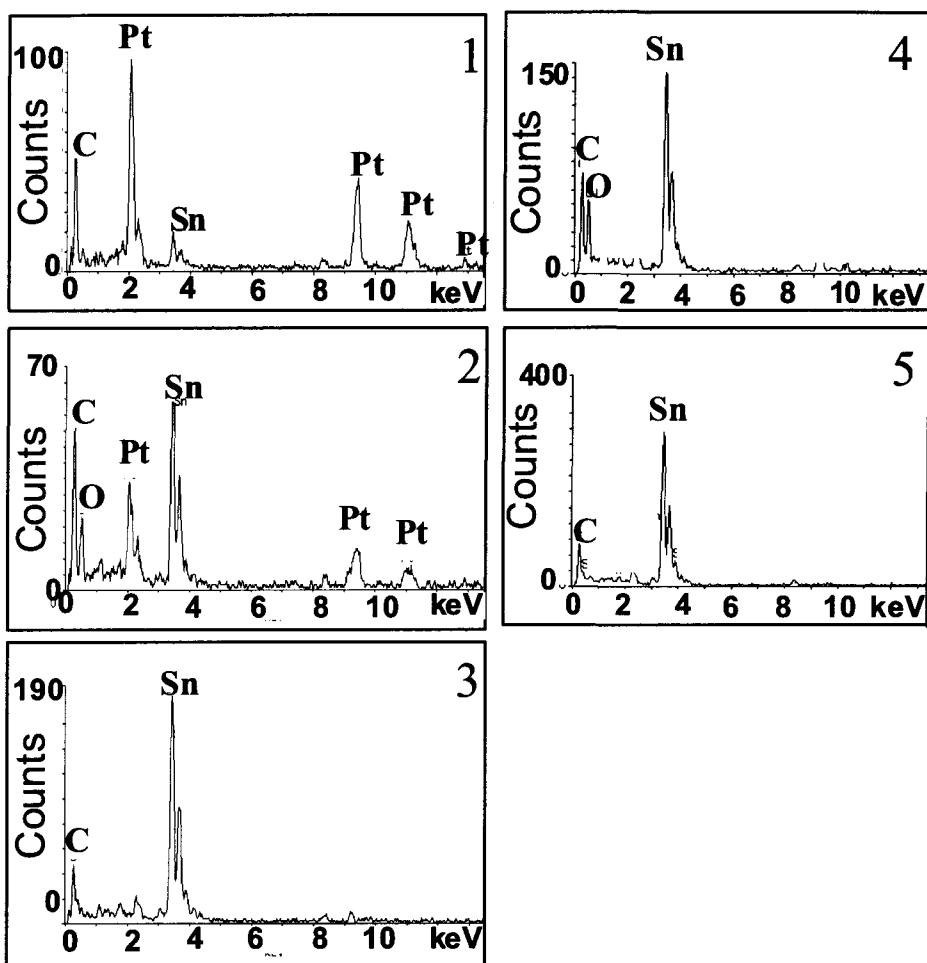


図 3-8 図 3-7 の Sn ウィスカのポイント 1~5 の EDX 分析

### 3.3.3 Sn ウィスカの節、屈曲部および湾曲部の解析

図 3-3 に示したように、Sn ウィスカは、成長過程において形態を変化させながら成長する。この要因を調べるために、SEM、EBSD、HAADF-STEM および TEM にて Sn ウィスカの微細構造解析を行なった。

#### 3.3.3.1 Sn ウィスカの湾曲・屈曲角度解析

Sn ウィスカの湾曲部・屈曲部 81ヶ所について、湾曲・屈曲角度を SEM にて評価し

た。図 3-9 は、実際に角度測定を行なった Sn ウィスカの例である。この測定は、屈曲・湾曲部を、紙面に対して垂直方向から観察することにより行なった。具体的には、SEM の場合、焦点深度は観察倍率を上げるほど浅くなる。したがって、屈曲・湾曲部が、観察面（紙面方向）に対して同一面内にない場合、高い観察倍率では屈曲・湾曲部の一部の画像がぼやけてしまう（焦点が合わなくなってしまう）（例えば、図 3-10(a)、(b)）。今回の観察条件（加速電圧と作動距離）では、直接倍率 1.5 万倍以上の倍率で、同一面内にない屈曲・湾曲部の焦点が合わなくなる傾向が見られた。このため、観察時には、1.5 万倍に拡大しても屈曲・湾曲前後で一様に焦点が合うように、Sn ウィスカの試料台の位置合わせを行なうことにより、Sn ウィスカが観察面（紙面方向）に対して同一面内に入るようとした。図 3-11 は、観察した湾曲・屈曲部 81 箇所について、角度とその数の関係を示したものであり、横軸（屈曲・湾曲角度）は  $5^\circ$  刻みで表示している。例えば  $60^\circ$  は、屈曲・湾曲部の角度が、 $60^\circ \pm 2.5^\circ$ （すなわち、 $57.5^\circ \sim 62.5^\circ$ ）の範囲内にある Sn ウィスカを示しており、屈曲・湾曲角度が  $58^\circ$  や  $62^\circ$  の Sn ウィスカは、ここに含まれる。

Sn ウィスカの湾曲部や屈曲部は、様々な角度を有していたが（図 3-11）、完全にランダムではなく、 $30^\circ$  未満、約  $45^\circ$ 、約  $60^\circ$ 、約  $90^\circ$  など、特定の角度を有する割合が高かった。

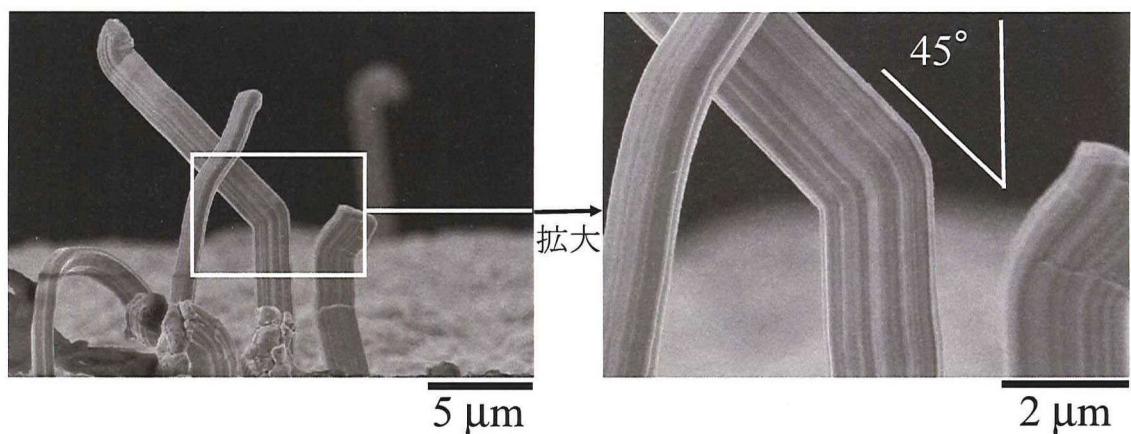


図 3-9 Sn ウィスカ屈曲部の例（SEM 像）

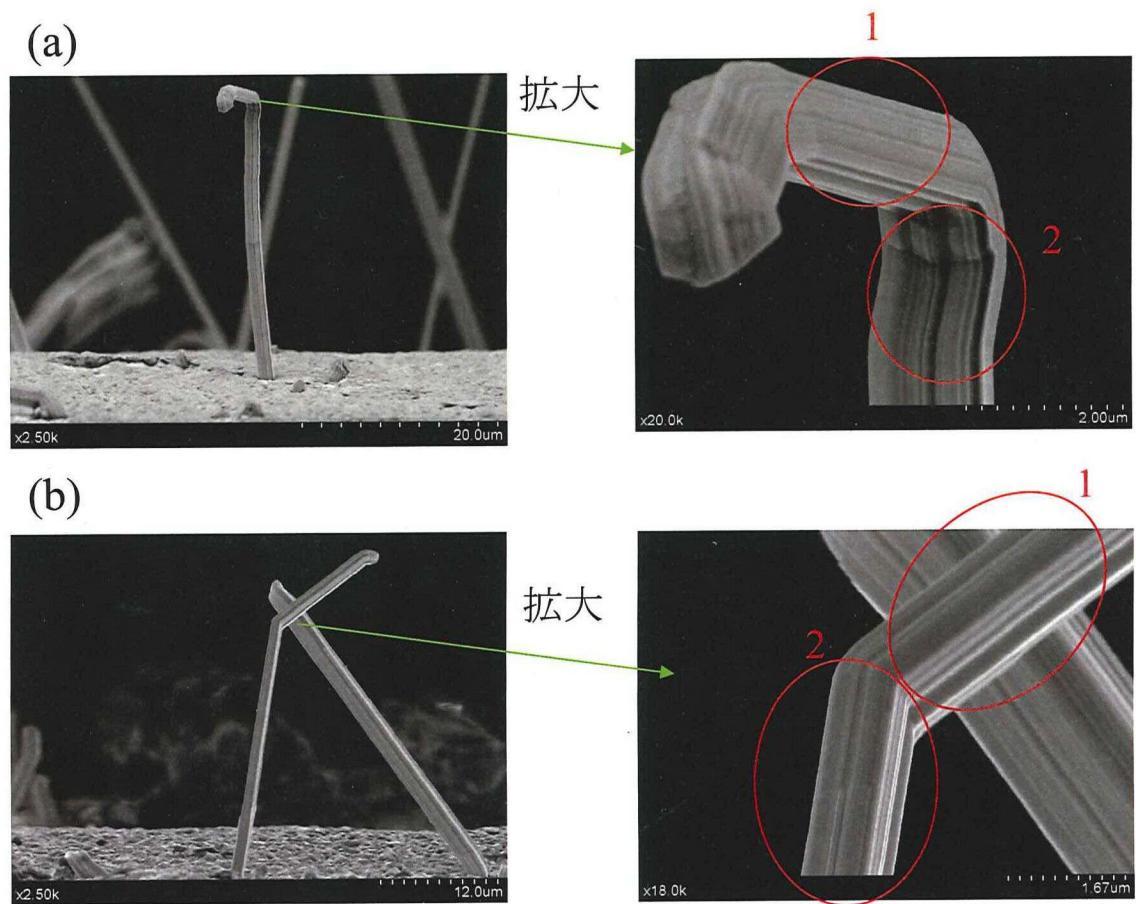


図 3-10 SEM 観察において、Sn ウィスカの屈曲部が同一平面内にない場合の例

(SEM 像) ; 2 の位置に焦点を合わせると、1 の位置の焦点が合わない。

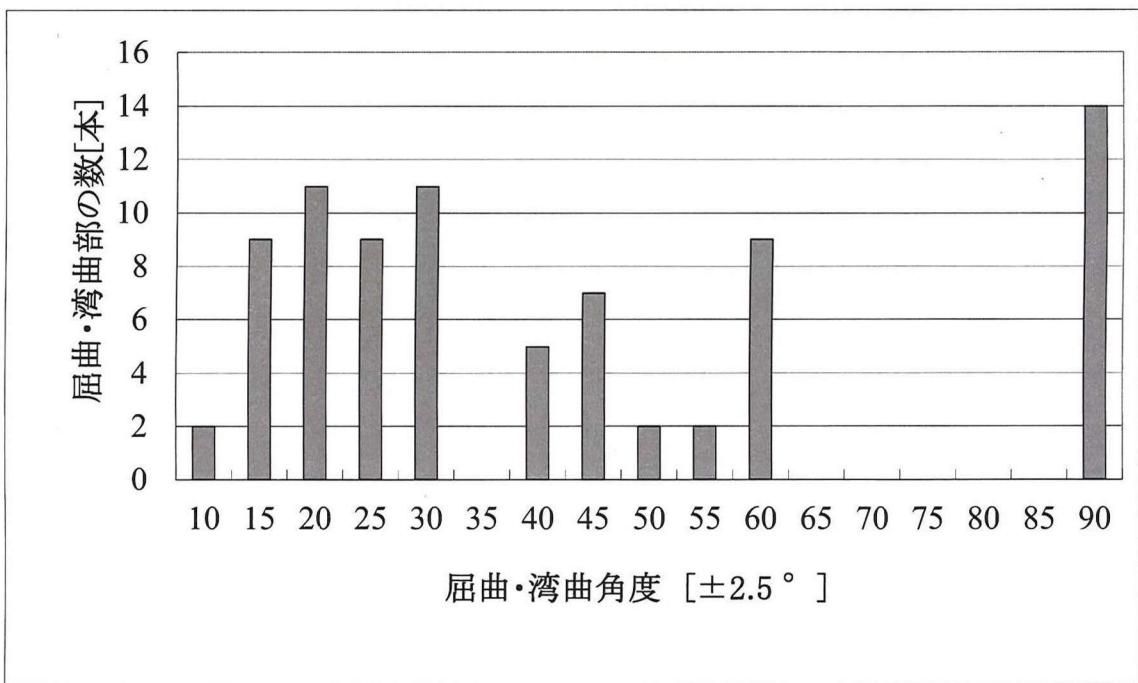


図 3-11 Sn ウィスカの屈曲・湾曲角度

### 3.3.3.2 Sn ウィスカの断面EBSD解析

節を有する Sn ウィスカについて、SEM による形態観察および EBSD による結晶方位解析を行なった（図 3-12～図 3-14）。

図 3-12 に、断面 SEM 像を示す。矢印の部分が、節のように観察された部分である。図 3-13 は、図 3-12 に示した断面試料について、試料  $z$  方向 ( $z_{sc}$ 、めつき法線方向) から表示させた逆極点図マップである。また、マップ内の色は、測定した結晶の結晶方位をカラーキーに基づいて表示させており、例えば青色の部分は、試料  $z$  方向 ( $z_{sc}$ ) に対して、Sn が<110>配向していることを示している。なお、理解を助けるため、Sn の結晶方位は単位胞（正方晶）（図 3-13 右）でも示した。図 3-13 から、節を有する Sn ウィスカは、1～5 の番号を付与した 5 つの結晶からなっており、このうち 1～4 は同じ色が繰り返されている、すなわち、同じ結晶方位が交互に繰り返されていることがわかった。図 3-14 に、図 3-13 の結晶粒 1～5 の極点図を示す。解析の結果、結晶粒 1 と 2、2 と 3、3 と 4、4 と 5 は、それぞれ<100>軸を中心に約 62°回転した結晶方位関係にあり、典型的な Sn の{301}双晶の関係であることがわかった<sup>33,34,36,37)</sup>。

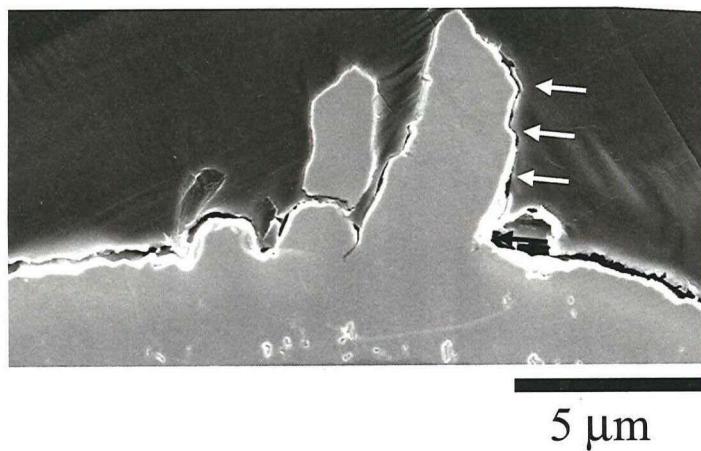


図 3-12 節を有する Sn ウィスカの断面 SEM 像

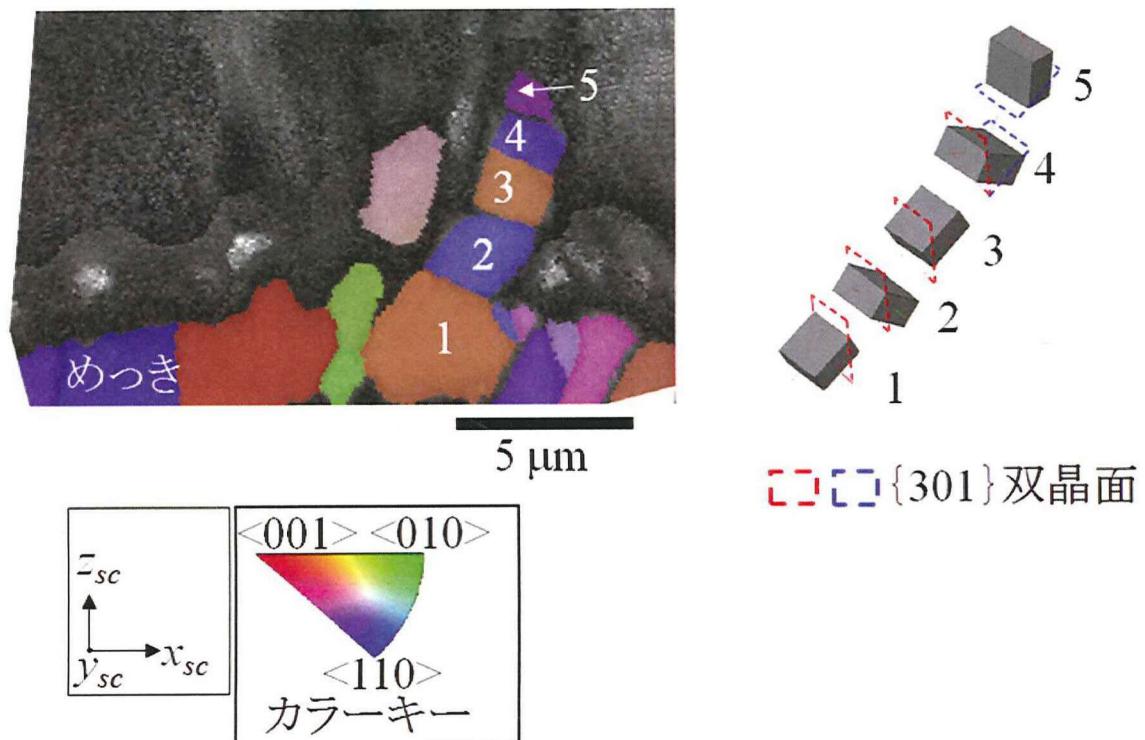


図 3-13 節を有する Sn ウィスカ断面 (図 3-12) の逆極点図マップ

この Sn ウィスカは、節の位置と結晶方位が変化している位置（双晶界面の位置）とがほぼ一致していることから、節が形成された要因は、双晶変形が起こったことによるものと考えられる。またこの Sn ウィスカが、双晶変形のような構造変化を起こしたのにも関わらず、見かけ上、大きな屈曲や湾曲をせずに成長した理由については、次のように考えられる。この Sn ウィスカは、約  $2.5 \mu\text{m}$  の太さで、 $6 \mu\text{m}$  以上の長さに成長している。その中で、双晶変形は約  $2 \mu\text{m}$  以下の短い周期で繰り返されている。ここで起こっている双晶変形は、Sn の結晶が、 $<100>$  軸を中心に約  $62^\circ$  回転しては  $62^\circ$  逆回転して元に戻る構造変形であり、この変形が短い周期で繰り返されたことにより、見かけ上、屈曲や湾曲として観察されなかつたものと考えられる。

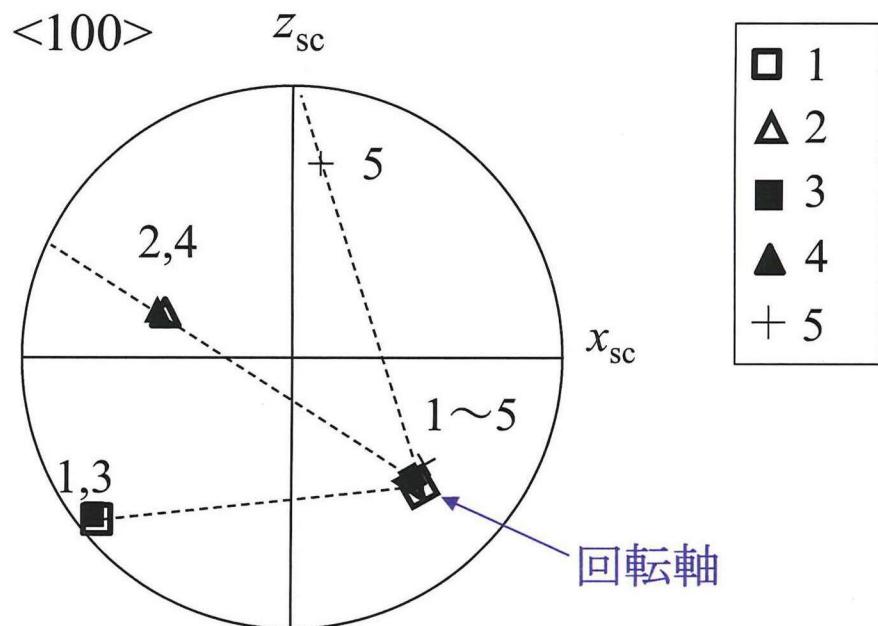


図 3-14 図 3-13 の結晶粒 1~5 の $<100>$ 極点図

屈曲している Sn ウィスカについて、断面を作製し、EBSD 解析を行なった（図 3-15、図 3-16）。

図 3-15 に、試料  $z$  方向 ( $z_{sc}$ 、めつき法線方向) から表示させた逆極点図マップを示す。Sn ウィスカ屈曲部は、約  $60^\circ$  の角度で屈曲しており、屈曲部は屈曲していない部分とは結晶方位が異なっていることがわかる。図 3-16 に、図 3-15 の結晶粒 1~3 の $<100>$

極点図を示す。解析の結果、結晶粒 1 と 2、2 と 3 は、それぞれ $<100>$ 軸を中心に約 58°、約 62°回転した結晶方位関係にあることがわかった。これらの関係は、それぞれ Sn の {101} 双晶および {301} 双晶の関係である<sup>33,34,36,37)</sup>。以上のことから、Sn ウィスカは、双晶変形が 1 つの要因となり、約 60°の角度で屈曲したものと考えられる。

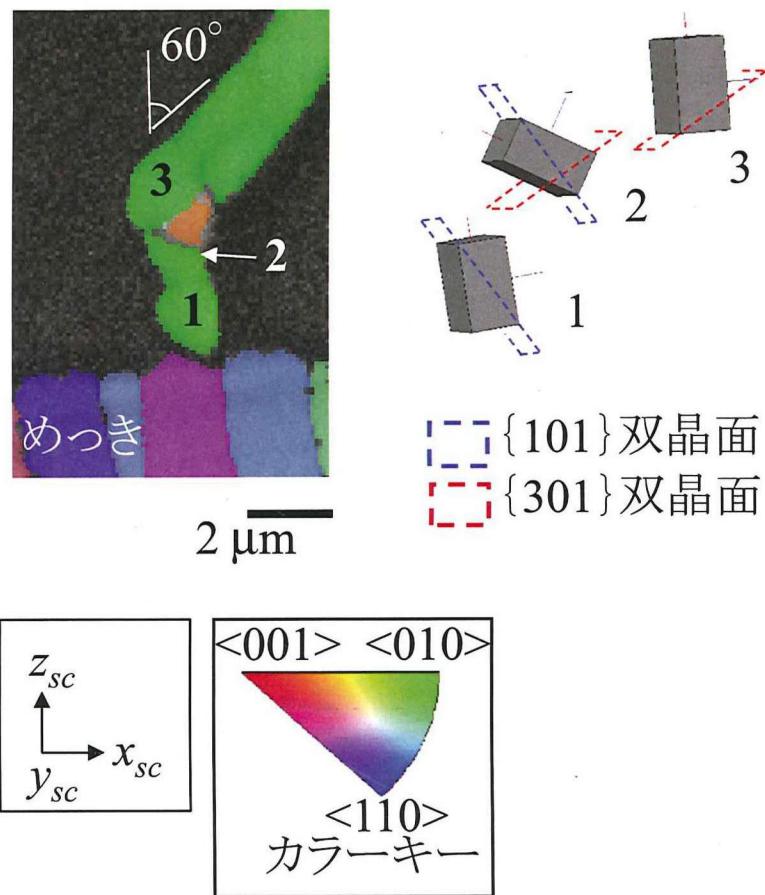


図 3-15 Sn ウィスカ屈曲部断面の逆極点図マップ

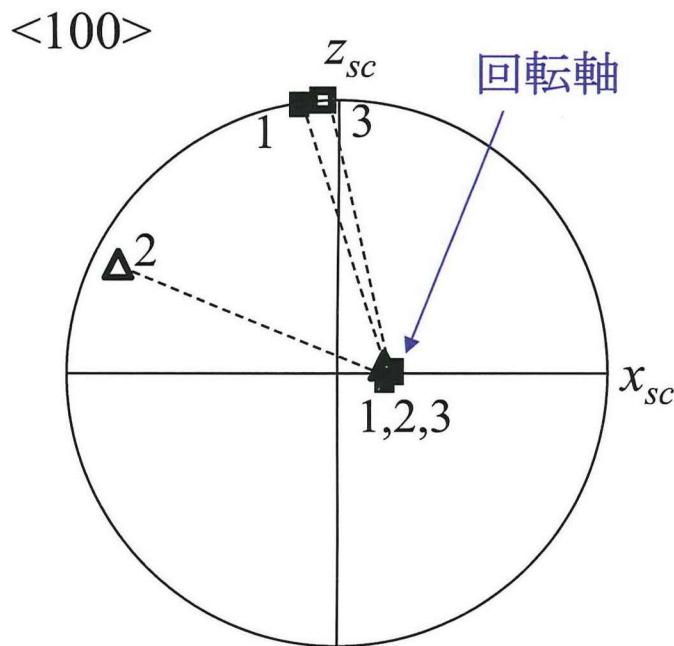


図 3-16 図 3-15 の結晶粒 1~3 の<100>極点図

湾曲している Sn ウィスカについて、断面を作製し、EBSD 解析を行なった(図 3-17、図 3-18)。

図 3-17 に、試料  $z$  方向 ( $z_{sc}$ , めつき法線方向) から表示させた逆極点図マップを示す。Sn ウィスカの湾曲部 (3 から 4 にかけて) は、マップの色のコントラストが変化していることから、結晶方位が変化していることがわかる。図 3-18 に示す極点図から、この部分は赤矢印で示す方向に結晶方位が徐々に変化していることがわかった。これらのことから、Sn ウィスカの湾曲部は、結晶方位が徐々に変化するような変形により形成されたと考えられる。

一方、この Sn ウィスカの根元近傍 (図 3-17 の 1, 2, 3) では、結晶粒 1 と 2, 2 と 3 とで結晶方位が異なっており、図 3-18 に示す極点図から、結晶粒 1 と 2, 2 と 3 は、それぞれ<100>軸を中心に約 62°回転した結晶方位関係の Sn の{301}双晶であることがわかった<sup>33,34,36,37)</sup>。このことは、双晶変形が Sn ウィスカの根元近傍で起こったことを示唆している。

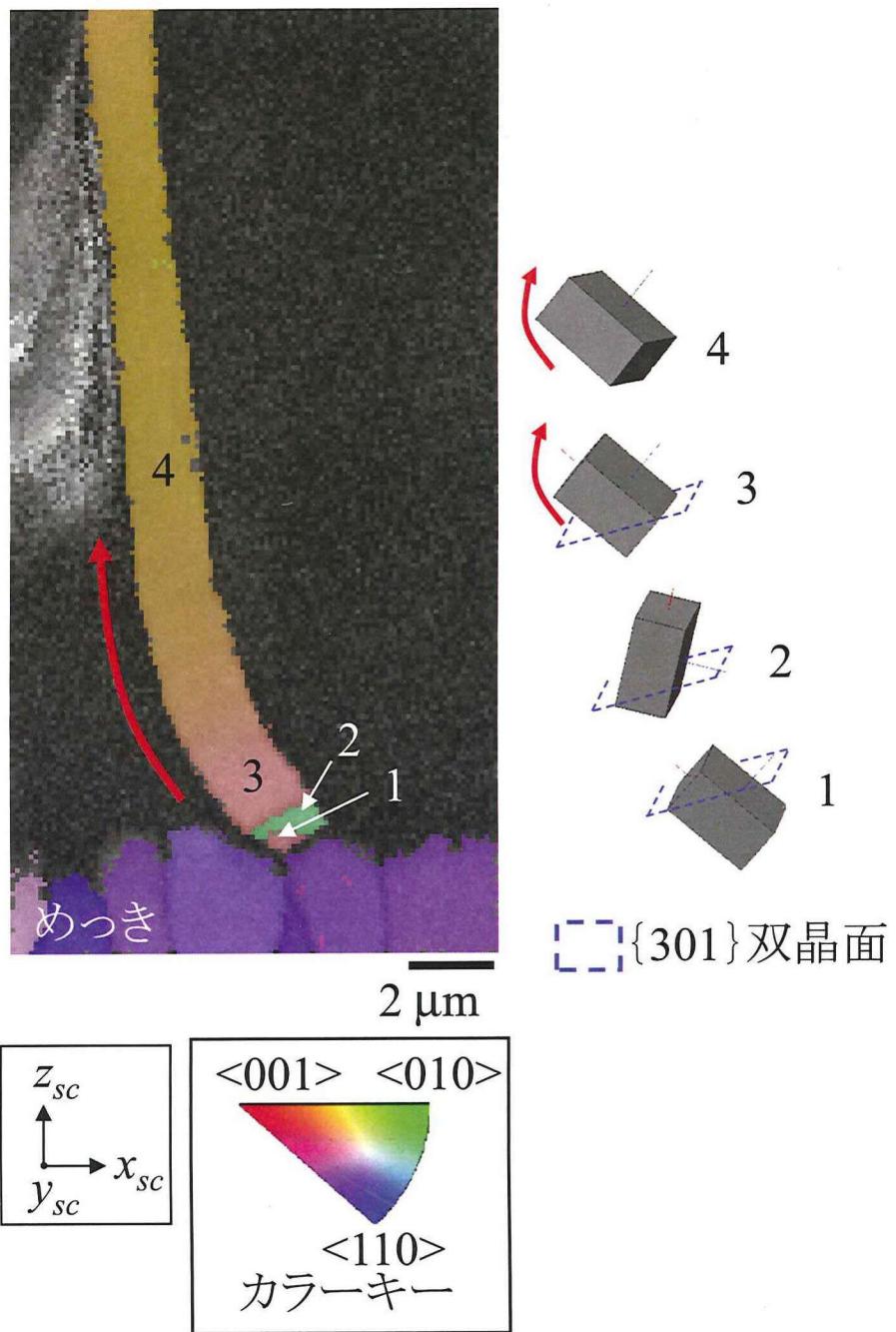


図 3-17 Sn ウィスカ湾曲部断面の逆極点図マップ

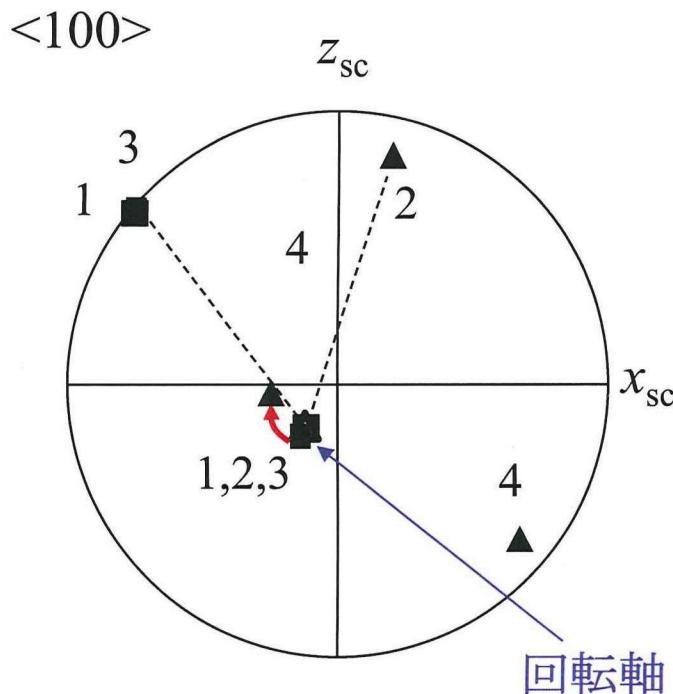


図 3-18 図 3-17 の 1~4 の位置における<100>極点図

### 3.3.3.3 Sn ウィスカ断面のHAADF-STEMおよびTEM解析

約 90°の角度で屈曲している Sn ウィスカ断面の HAADF-STEM 像を、図 3-19 に示す。観察の結果、屈曲していない部分は単結晶であったが、屈曲している部分は、数百 nm から 4  $\mu\text{m}$  程度の大きさの結晶粒からなる多結晶であった。

約 30°の角度で湾曲している ウィスカ断面の TEM 像（明視野像）を図 3-20 に示す。また、この明視野像の‘A’、‘A-B’、‘B’に対応する位置の電子線回折図形を、図 3-21 に示す。

図 3-21 の電子線回折図形から、Sn ウィスカの図 3-20 の‘A’、‘B’で示される部分は、[010] 方向に成長する単結晶であったが、‘A-B’で示される屈曲部は、円弧状のパターンが得られ、結晶の[010] 方向が徐々に変化していたことから、多結晶であることがわかった。

‘A-B’で示す屈曲部分は、[010] 方位が観察面内に存在するため、020 反射が起こる条件で観察すると、反射が不完全となる転位や結晶粒界などの結晶欠陥は、明視野像で

は暗いコントラストとして観察される。したがって、明視野像から、多結晶部分は、数百 nm から 1  $\mu\text{m}$  程度の大きさの微小結晶粒からなっており、この微小結晶粒内は、すべり変形などの塑性変形が起こったことを示す転位網が存在していることが明らかとなった。

のことから、Sn ウィスカの湾曲部は、結晶方位が徐々に変化する方向にすべり変形や双晶変形などの塑性変形が生じることにより形成されたものと推察される。

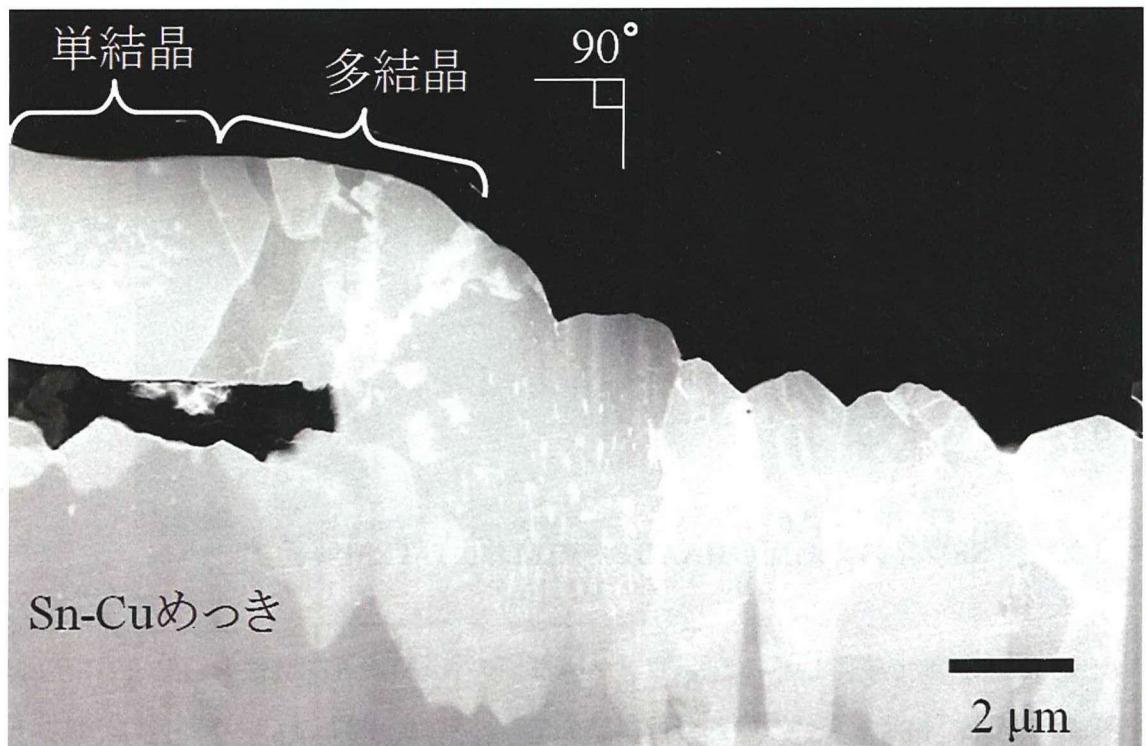


図 3-19 90°に屈曲した Sn ウィスカの断面 HAADF-STEM 像

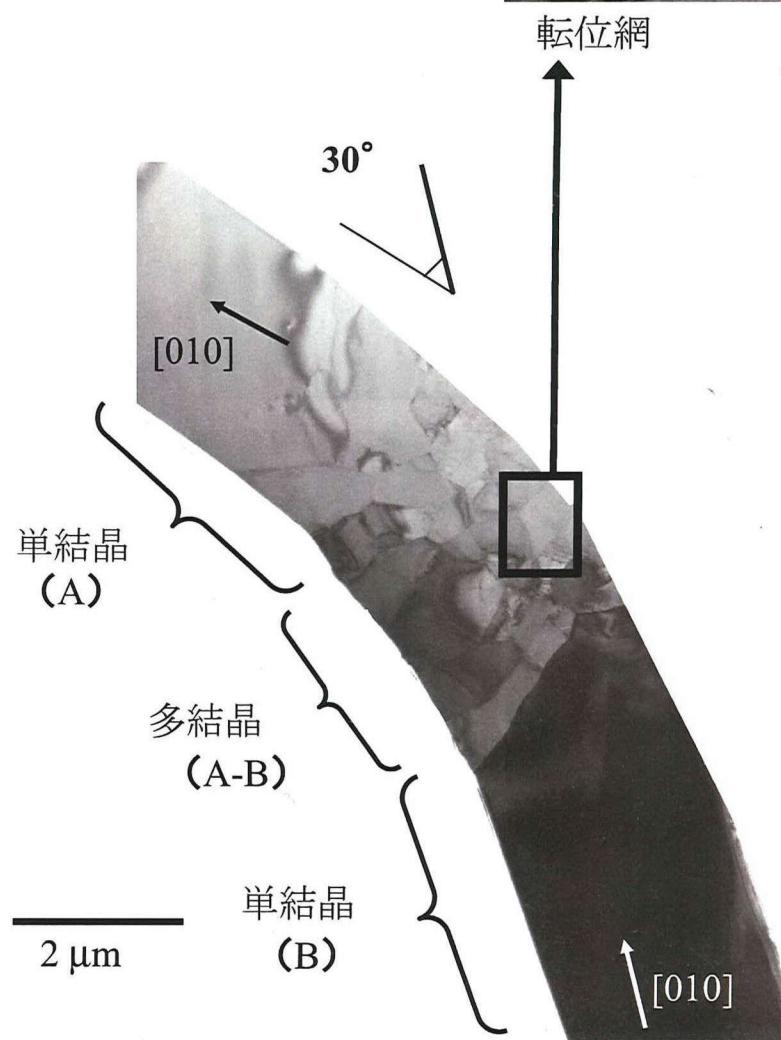
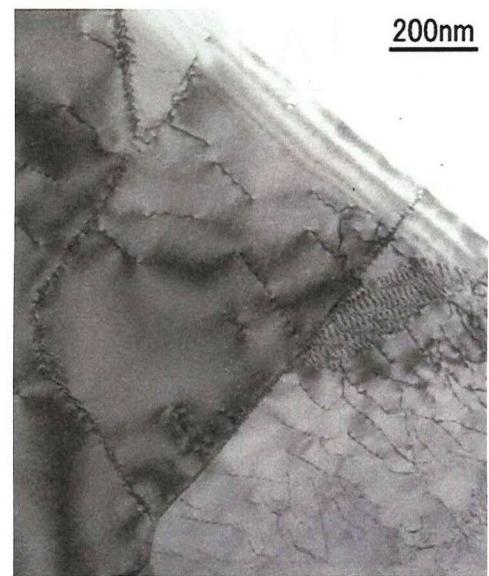


図 3-20 30° に屈曲した Sn ウィスカの断面 TEM 像 (明視野像)

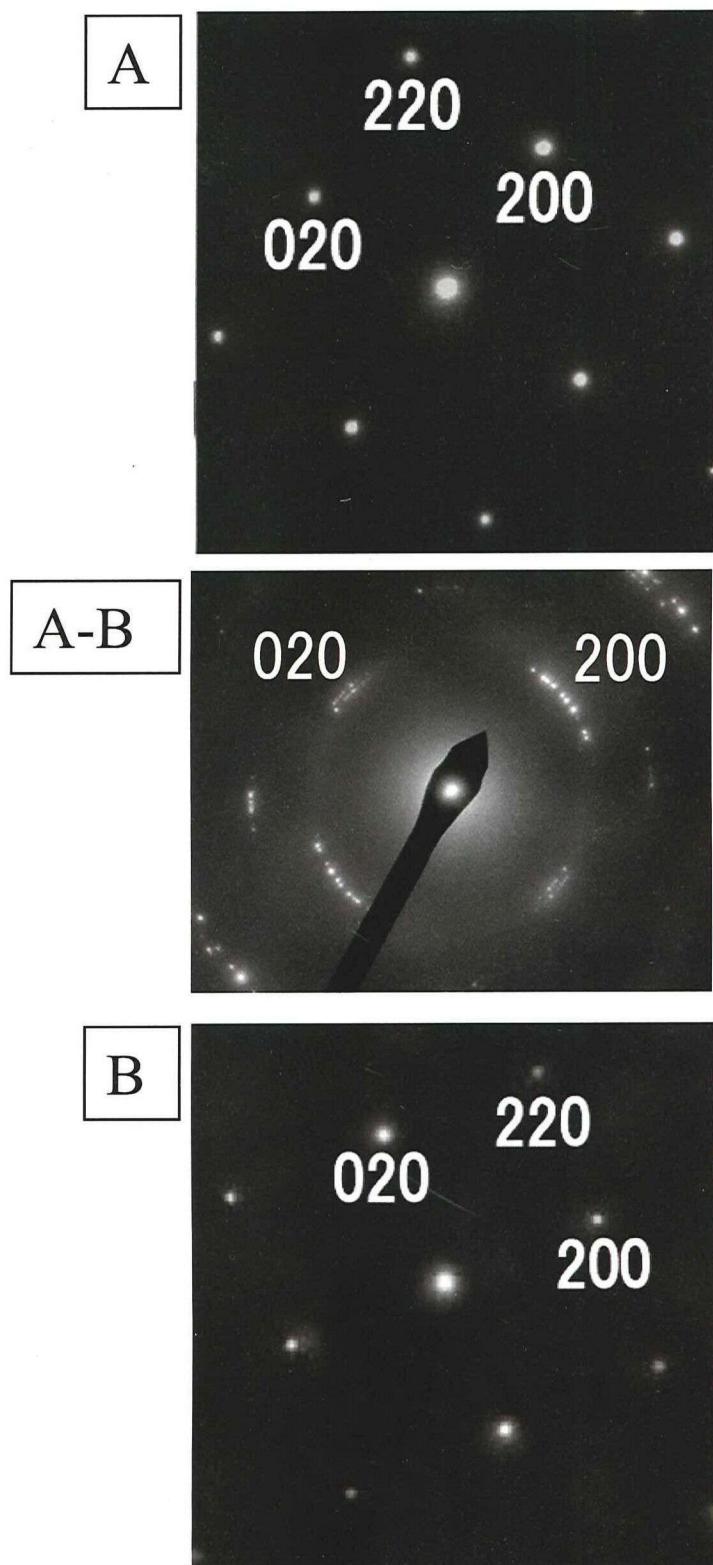


図 3-21 図 3-20 に示す Sn ウィスカの電子線回折図形

### 3.4 考察

以上の解析結果から、Sn ウィスカの屈曲部・湾曲部の形成要因について考察する。

Sn ウィスカの発生成長過程を解析した結果、Sn ウィスカは、めっき表面がそのままめっき上方に盛り上るように発生し、主にめっき内部からの Sn の供給を受けながら成長することがわかった（3.3.2 章）。

図 3-13、図 3-15、図 3-17 の逆極点図マップでは、Sn ウィスカの根元とその直下（めっき）の柱状結晶粒の色が異なっている（結晶方位が異なっている）ことがわかる。また第 2 章においても、Sn ウィスカとその直下の結晶粒の結晶方位が異なることが確認されている。さらに、図 3-13、図 3-15、図 3-17 および第 2 章の図 2-6(a)にて、Sn ウィスカの直径とめっきの柱状結晶粒の直径は、同等レベルであった。このため、複数の結晶粒から Sn ウィスカが発生したのではなく、めっき表面に存在した 1 つの結晶粒が、Sn ウィスカとなり成長したと考えられる。

Sn ウィスカは、その成長過程において、特定の角度で屈曲や湾曲しながら成長する場合が多い。Lee らは、 $27^\circ$ 、 $63^\circ$ 、 $90^\circ$  の角度で屈曲した IMCs による Sn ウィスカについて、屈曲の要因は、転位ループの上昇や特定の結晶面でのすべり変形によるものとしており、また Sn ウィスカが湾曲する要因は、多数のすべり変形が生じることによるものと推察している<sup>30)</sup>。また Furuta らは、機械研磨した Sn-Al 合金から自然発生した Sn ウィスカについて、屈曲角度と結晶方位との関係性から、対応粒界が形成され安定化するまですべり変形が起こることにより、屈曲部が形成されたとした<sup>31)</sup>。筆者の観察結果は、機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカのものであるが、屈曲部や湾曲部は、やはり  $30^\circ$  未満、約  $60^\circ$ 、約  $90^\circ$  など、ある特定の角度を有している場合が多く見られたことから（図 3-11）、特定の結晶方位に Sn の塑性変形（すべり変形など）が生じることにより、屈曲部や湾曲部が形成されたと推察される。

実際に、Sn ウィスカの屈曲部や湾曲部について、断面を作製し、EBSD、HAADF-STEM および TEM にて解析した結果、約  $60^\circ$  に屈曲する部分では、双晶が形成されていることがはじめて確認された（図 3-15、図 3-16）。一方、約  $30^\circ$  に湾曲する部分は、小傾角粒界を有する多結晶の内部に、すべり変形が生じたことが示唆される転位網が観察された（図 3-20、図 3-21）。また約  $90^\circ$  に屈曲する部分も多結晶であった（図 3-19）。これらのことから、例えば、約  $60^\circ$  の角度で屈曲している Sn ウィスカは、双晶変形

による結晶の回転 ( $\{301\}$  双晶は  $62^\circ$ 、 $\{101\}$  双晶は  $58^\circ$ ) が関与して形成されたと推察される。また、約  $30^\circ$  の湾曲部では、Lee らが示唆していたように<sup>30)</sup>、すべり変形が多数起こることにより形成されたと推察される。約  $90^\circ$  の屈曲部については、結晶方位解析は行なっていないが、結晶粒の微細化（多結晶化）が観察されたことから、やはりすべり変形や双晶変形などの塑性変形が関与して形成された可能性が考えられる。

屈曲や湾曲の角度が、 $30^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $90^\circ$  などの特定の角度ではなく、約  $20^\circ$ 、約  $45^\circ$  などの角度も散見された要因については、さらに解析する必要があるが、双晶変形やすべり変形がそれぞれ単純に起こるのではなく、複数回起こったことによるものではないかと筆者は考えている。

なお、Sn ウィスカの節の部分は、双晶となっていた（図 3-12～図 3-14）。双晶変形による構造変化が起こったにも関わらず、Sn ウィスカが見かけ上屈曲や湾曲しなかつた要因は、前に述べたように、短い周期で双晶変形を繰り返したことによるもの（Sn 結晶が、 $\langle 100 \rangle$  軸を中心に約  $62^\circ$  回転しては  $62^\circ$  逆回転して元の構造に戻る変化を繰り返したことによるもの）と考えられる。

また、双晶変形やすべり変形などの塑性変形の起こりやすさは、各結晶粒の結晶方位に依存している（1.4 章）。応力の方向 ( $y_{sc}$ ) に対して、屈曲・湾曲する方向が様々であった（応力と屈曲・湾曲方向に特に関連性が認められなかつた）ことに対しては、双晶変形やすべり変形などのおこりやすい方向に変形が起こったためと考えられる。

いずれにしても、機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカが、節や屈曲部、湾曲部を形成しながら成長するのは、双晶変形やすべり変形などの塑性変形を起こしながら成長するためと結論される。

以上の結果から、Sn ウィスカは、図 3-22 のような過程で、屈曲部・湾曲部を形成しながら成長すると推察される。機械的応力により、Sn 系めつき面に発生した Sn ウィスカは、圧縮応力を受け成長するが、その過程で、過剰な圧縮応力により、Sn ウィスカ根元近傍で双晶変形やすべり変形などの塑性変形を生じる。この部分が、双晶や多結晶となり、ウィスカが成長する。Sn ウィスカが湾曲したり屈曲したりするのは、この変形によるものである。

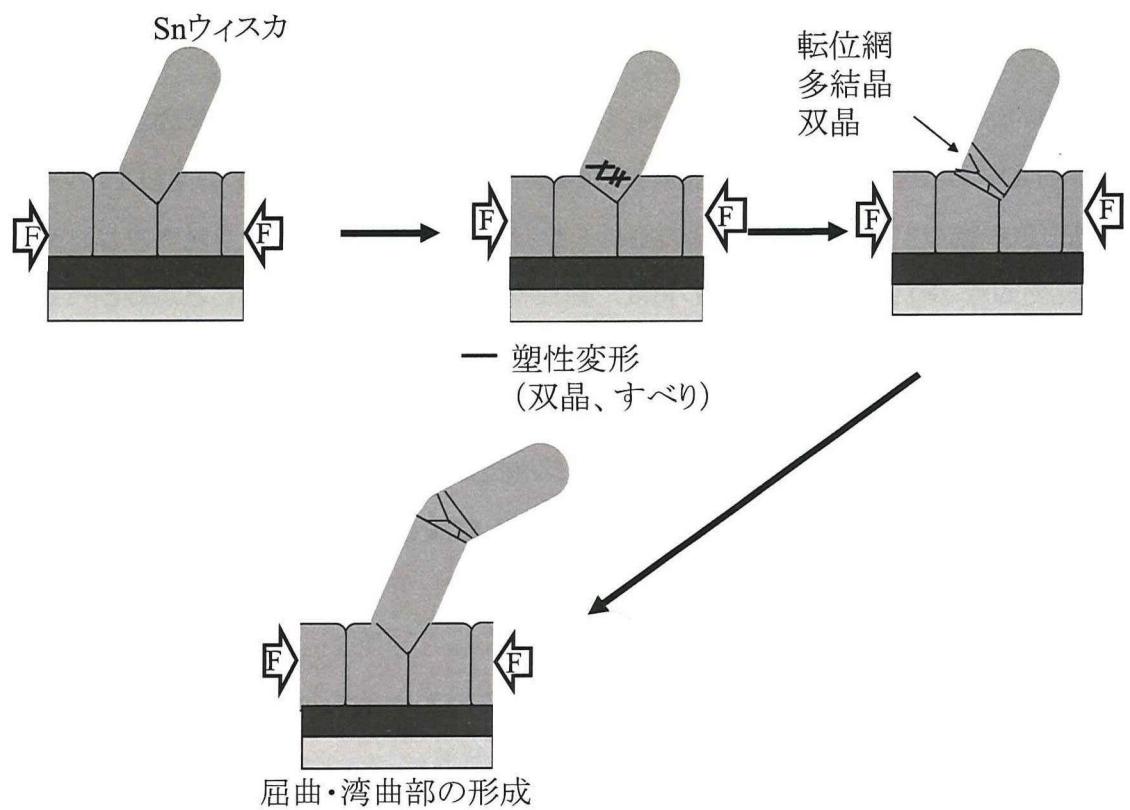


図 3-22 機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカの屈曲・湾曲部の形成過程  
(推定)

### 3.5 まとめ

機械的応力により発生・成長する Sn ウィスカの屈曲や湾曲部の形成要因を調べるため、Sn–Cu めっきを試料とし、SEM、EBSD、HAADF-STEM、TEM の手法を用いて、結晶方位の観点から屈曲や湾曲部の解析を行なった。その結果、Sn ウィスカは、30° 未満、約 60°、約 90° など、特定の角度で屈曲や湾曲する場合が多いことがわかった。また、Sn ウィスカの屈曲部や湾曲部は、双晶や多結晶となっていることもはじめて実験的に示された。屈曲部や湾曲部の角度と双晶や多結晶部分の結晶方位との関係から考察すると、機械的応力型ウィスカの屈曲部や湾曲部が形成される要因は、双晶変形やすべり変形などの塑性変形によるものであると結論される。

## 第4章 Snウィスカが抑制されたSn–Ag–Cuめっきの微細構造

### 4.1 はじめに

Snウィスカは、一般に、純SnやSn–Cuなどの柱状晶の上部に発生・成長する<sup>7,46)</sup>。筆者は、第2章で、柱状晶を有するSn–Cuめっきには、機械的応力により多数の双晶が形成され、またSnウィスカの多くは、この柱状晶の上に形成された双晶から発生することを明らかにした。したがって、機械的応力により発生・成長するSnウィスカを抑制するためには、柱状晶ではない結晶構造を有し、また双晶を形成しにくいめっきを使用することが有効と推察される。

一方、Pbを添加したSnめっき (Sn–Pbめっき) は、Snウィスカが抑制されていることが、古くから知られている<sup>2,4)</sup>。Boettinger らは、Sn–PbめっきにSnウィスカが発生しない要因は、結晶構造が柱状晶ではなく、等方的であるためであることを報告した<sup>46)</sup>。

以上のことから、Snめっきに1種類以上の元素を添加することにより、柱状ではない結晶構造が形成され、Snウィスカを抑制できると期待される。

本研究では、Snに1種類以上の元素が添加された材料として、典型的なPbフリーSn系はんだの1つであるSn–Ag–Cu 合金を、コネクタのめっき材料として用いた (以下、Sn–Ag–Cuを“SAC”と呼ぶ)。その結果、SACめっきからは、38日間もの機械的応力付与の下でも、Snウィスカが発生しないことがわかった。本章では、Snウィスカ抑制策に関する知見を得ることを目的とし、Sn ウィスカが多発するSn–CuめっきとSnウィスカが抑制されたSACめっきとの微細構造の差を、SEM、およびEBSDにて調べた結果について論じる。

### 4.2 実験方法

本解析に用いた試料を図 4-1 に示す。試料は、りん青銅を母材とするコネクタ上に、1 μm の Ni 下地、5 μm の Sn 系めっきを施したコネクタである。この母材のりん青銅は、JIS H 3100 に規定される合金番号 C5212 のものであり、Cu を主成分とし、Sn を約 4.4 at%、P を約 0.07 at% 含む合金である。不純物としては、Zn が 0.2 at%以下、Fe

が 0.06 at% 以下、Pb が 0.02 at% 以下含まれる。母材に Cu や不純物が含まれる場合、それらのめっきへの拡散で  $Cu_6Sn_5$  IMCs が形成し、IMCs によるウィスカが発生することが知られている<sup>1-3,7-16)</sup>。Ni 下地は、Cu や不純物の拡散を抑制し、この IMC 型ウィスカの発生・成長を抑制するために設けたものであり、Ni 純度は 99.7 at% 以上である。Sn 系めっきは、2 種類の材料を用いており、片方は Sn-Cu、もう片方は、SAC である。このうち SAC は、めっきの作業性から 2 回に分けてめっきし、合計で 5  $\mu\text{m}$  の厚みにした。Sn-Cu めっき、および SAC めっきを施したコネクタは、それぞれリフローしたもの (reflowed) とリフローしていないもの (non-reflowed (as-deposited) ) を用意した。図 4-2 に、リフローを行なった試料のリフロープロファイルを示す。リフローは、リフロー炉の中でピーク温度 240 °C にて行なった。表 1 には、本解析で使用した 4 試料について、めっきの化学組成とリフロー条件を示した。

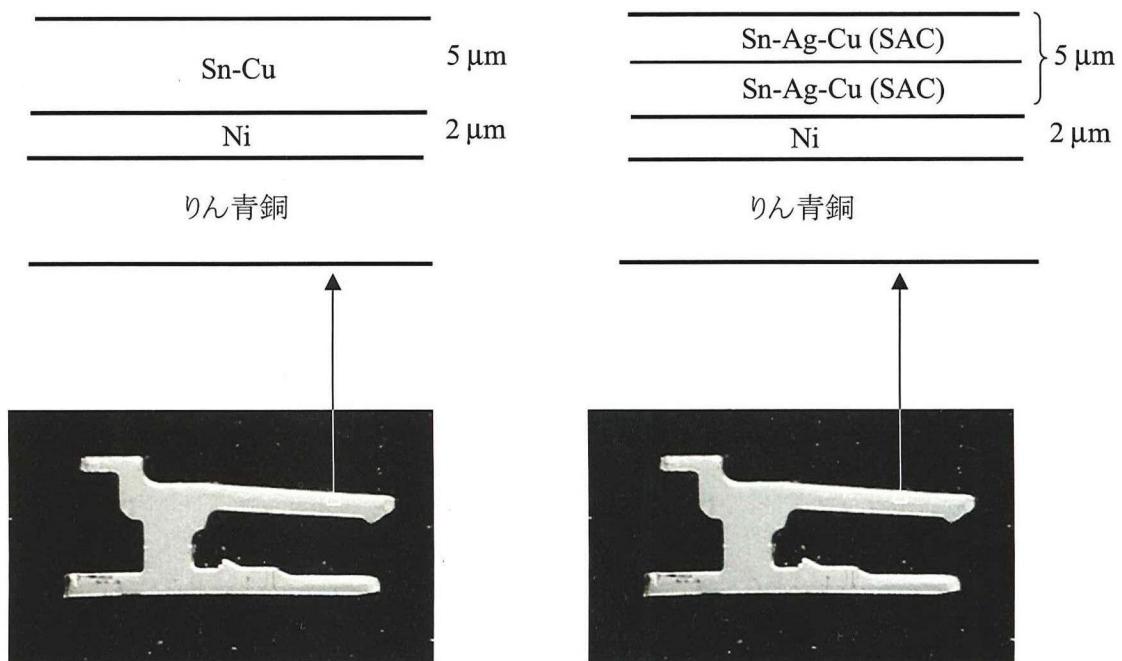


図 4-1 試料とめっき断面の模式図

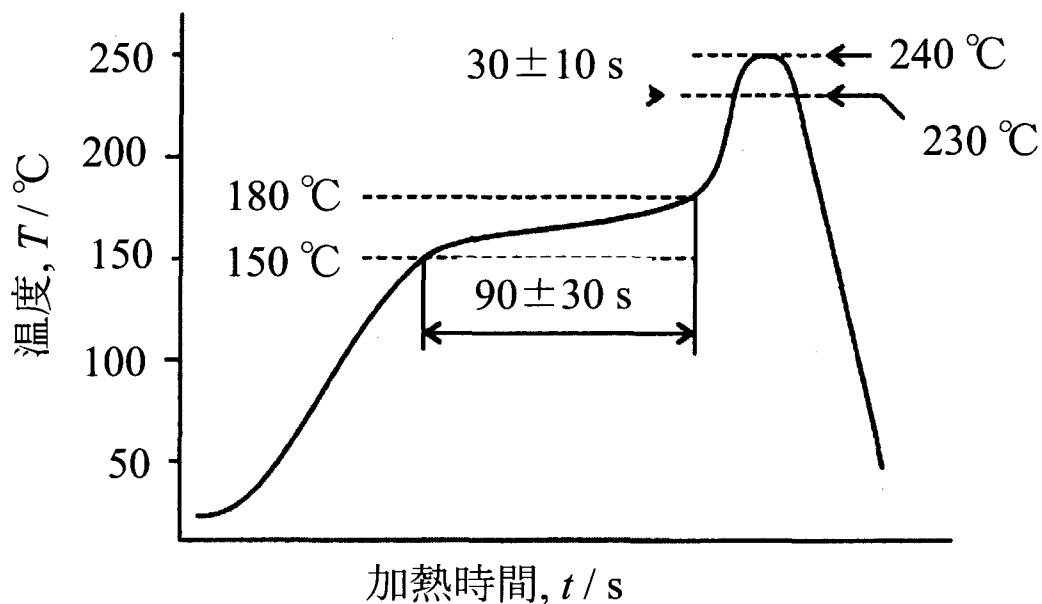


図 4-2 リフロープロファイル

表 1 めっきの化学組成とリフロー条件

試料名	めっきの化学組成	リフロー処理
Non-reflowed Sn-Cu	Cu: 2.0 at% Sn: balance	未実施
Reflowed Sn-Cu		実施
Non-reflowed SAC	Ag: 4.5 at% Cu: 0.5 at% Sn: balance	未実施
Reflowed SAC		実施

本章での試料座標の定義を図4-3に示す。試料座標は、 $x_{sc}$ ,  $y_{sc}$ ,  $z_{sc}$  (sc: sample coordinate) で示し、機械的応力を付与した方向は $y_{sc}$ とした。めっき面への機械的応力の付与は、めっき後2週間のコネクタを、第2章の図2-2と同様な方法で加圧することにより行なった。機械的応力を付与して38日後、コネクタを加圧治具から外して、SEM観察およびEBSD解析を行なった。

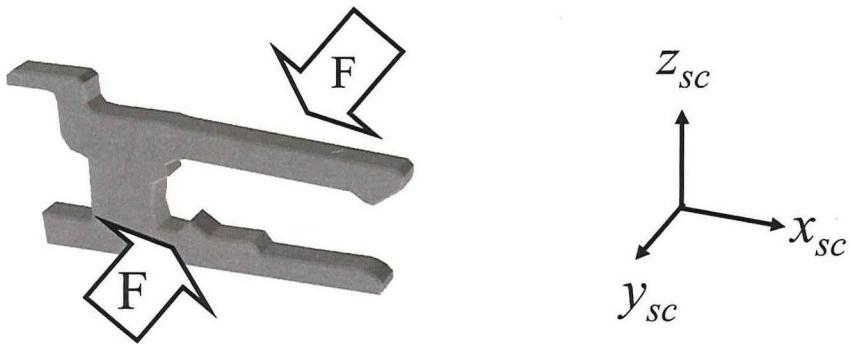


図 4-3 試料座標の定義

SEM 観察は、日立社製 S-4800 型 SEM を用い、加速電圧 5 kV、作動距離 8 mm にて、二次電子像を撮像するモードにて行なった。EDX 分析は、SEM に搭載された堀場製作所社製 E-MAX420 を用い、加速電圧 15 kV、作動距離 15 mm にて行なった。

EBSD 解析用の断面試料作製は、日本電子社製 SM-09010 を用い、アルゴンイオンミリング法（第2章 図2-4）により行なった。EBSD 解析は、日立社製の SU-70 型 SEM に搭載された Oxford Instruments 社製の EBSD 装置 HKL Nordlys S / CHANNEL5 にて、加速電圧 15 kV、ステップサイズ 0.1  $\mu\text{m}$  または 1  $\mu\text{m}$  にて行なった。なお、本章で示す逆極点図マップ (inverse pole figure map, IPF map)、および相分布像 (phase map; 結晶相の分布を示すマップ) はすべて、対応するイメージクオリティーマップ (image quality map, IQ map) の上に重ね書きしている。IQ マップは、後方散乱電子回折の強度をグレースケールで示すものであり、例えば、結晶粒界は回折強度が弱いため、暗いコントラストで表示される。このことを利用して、逆極点図マップの結晶方位、相分布像と、結晶粒界の位置とを対応づけて考察することが可能となる。以下、逆極点図マップと相分布像は、すべて IQ マップと重ね合わせているが、特にその旨記載せず、逆極点図マップ、相分布像と示す。

## 4.3 Sn ウィスカが抑制されたSn-Ag-Cuめっきの微細構造解析結果

### 4.3.1 機械的応力後のめっき面の外観

図 4-4 に機械的応力付与後のコネクタの SEM 像を示す。Non-reflowed Sn-Cu 上に、長さ 500  $\mu\text{m}$  以上の無数の Sn ウィスカが観察され、Reflowed Sn-Cu 上には、長さ 200  $\mu\text{m}$  以上の多数の Sn ウィスカと長さ 30  $\mu\text{m}$  以下のこぶ状の突起物（以下、ノジュール）が観察された。Non-reflowed SAC 上には、長さ 30  $\mu\text{m}$  以下のノジュールが観察された。一方、Reflowed SAC には、ウィスカとノジュールのいずれの発生も認められなかった。

ノジュールは、コネクタなどの端子間の距離（例えば 50  $\mu\text{m}$ ）よりも長さが短いため、ノジュールのみが発生した Non-reflowed SAC は、Sn ウィスカが発生した Non-reflowed Sn-Cu や Reflowed Sn-Cu に比べると回路短絡の問題を起こしにくい。Reflowed SAC は、ウィスカ未発生であったため、ノジュールのみが発生した Non-reflowed SAC よりもさらに回路短絡の危険性がなく、今回、試験した 4 試料の中で最も信頼できるめっきであると考えられる。

観察領域

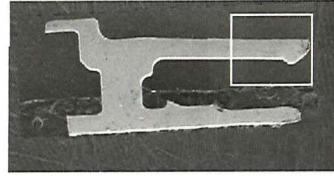
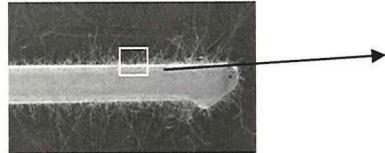
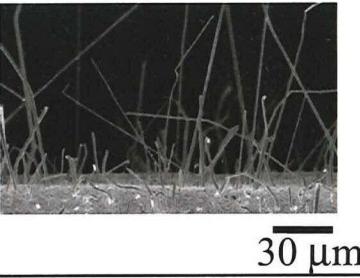
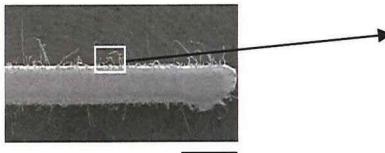
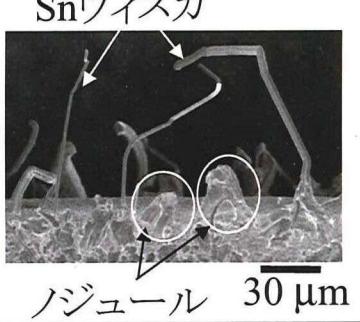
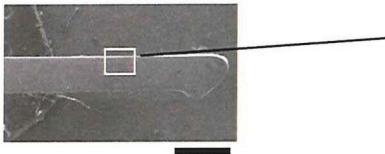
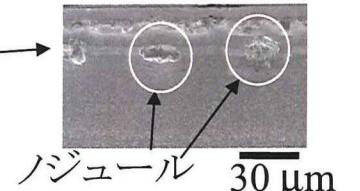
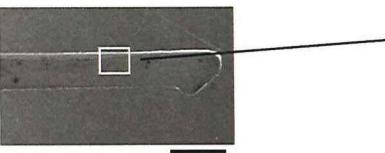
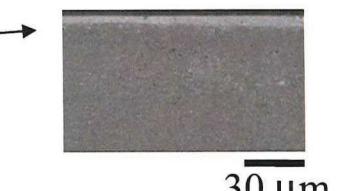
		
Non-reflowed Sn-Cu	 500 $\mu\text{m}$	 30 $\mu\text{m}$
Reflowed Sn-Cu	 500 $\mu\text{m}$	 30 $\mu\text{m}$
Non-reflowed SAC	 500 $\mu\text{m}$	 30 $\mu\text{m}$
Reflowed SAC	 500 $\mu\text{m}$	 30 $\mu\text{m}$

図 4-4 機械的応力を 38 日間付与した後のコネクタの外観 (SEM 像)

#### 4.3.2 機械的応力付与前のめっきの EBSD 解析(相分布および結晶方位解析)

図 4-5 に機械的応力付与前のめっきの断面について、EBSD 解析を行なった結果を示す。

図 4-5 左欄は、EBSD 相分布像である。相分布像の色は、対応する結晶相を示しており、青、赤、黄色は、それぞれ、 $\beta$ -Sn 相、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$  相、 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$  相を示している。Non-reflowed Sn-Cu および Reflowed Sn-Cu の結晶相は、 $\beta$ -Sn と同定された。Ni を含む材料の上に設けられた SAC はんたは、 $\beta$ -Sn 相 の中に $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$  合金相と  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  合金相が存在することが報告されている<sup>48-50)</sup>。今回の解析で用いた Non-reflowed SAC も同様に、 $\beta$ -Sn の中に、2  $\mu\text{m}$  以下のサイズの  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  析出物が確認された。また、Reflowed SAC は、5  $\mu\text{m}$  以上 の大きさの粗大な  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  析出物が確認された。なお、Non-reflowed SAC と Reflowed SAC は、ともに大きな $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$  合金は確認されなかった。これは、 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$  が存在していたとしても、大きさが測定したステップサイズ（分解能に相当）が 0.1  $\mu\text{m}$  程度以下の大きさであり、その多くは EBSD 解析では検出限界以下の大きさで存在していたためと推察される。

図 4-5 右欄に、試料  $z$  方向 ( $z_{\text{sc}}$ 、めっき面に垂直方向) から表示させた Sn の逆極点図マップを示す。これらはそれぞれ、図 4-5 左欄の相分布像と同じ場所を解析したものである。逆極点図マップ内の色は、測定した結晶の結晶方位をカラーキーに基づいて表示させたものであり、例えば赤色の部分は、試料  $z$  方向 ( $z_{\text{sc}}$ ) に対して、Sn が $<001>$ 配向していることを示している。これらのマップから、Non-reflowed Sn-Cu と Reflowed Sn-Cu は、柱状構造を有しており、各結晶粒の結晶方位はまちまちであった。Reflowed Sn-Cu は、Non-reflowed Sn-Cu よりも Sn の結晶粒の大きさが相対的に大きかった。Non-reflowed SAC は、「4.2 実験方法」で述べたように、2 回に分けてめっきしたため、Layer 1、Layer 2 で示す 2 層構造を有しており、各層が柱状構造となっていた。

柱状構造のめっきを比較すると、Sn の柱状晶の結晶方位は、直下の層の材料あるいは微細構造に影響されると推察される。なぜなら、Non-reflowed SAC の layer 1 は、直下の層 (layer 2) が Sn の柱状晶であり、Sn が試料  $z$  方向 ( $z_{\text{sc}}$ ) に対して $<001>$ 配向していた。それに対し、Non-reflowed SAC の layer 2、Non-reflowed Sn-Cu、Reflowed Sn-Cu は、直下の層が Ni であったが、いずれも Sn の結晶粒の結晶方位がまちまちであったためである。

Sn ウィスカが未発生であった Reflowed SAC は、柱状構造を有していなかったことが、着目すべき点である。このめっきの Sn の結晶粒の大きさは、他の 3 種類のめっきに比べて非常に大きかった。SAC の融点は 240 °C 未満であるため<sup>51-53)</sup>、2 層構造になっていた non-reflowed SAC のめっきは、240 °C でリフローすることにより融解し、 $\beta$ -Sn と粗大な  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  析出物は、SAC はんだのように、融解後の液体状態からの冷却過程で形成したものと考えられる。この結果から、SAC は、今回のような 5  $\mu\text{m}$  程度の薄膜の場合でも、数十~数百  $\mu\text{m}$  径のボール形状の場合と同様な過程をたどって、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$  析出物が形成されるものと考えられる<sup>48-50,53)</sup>。

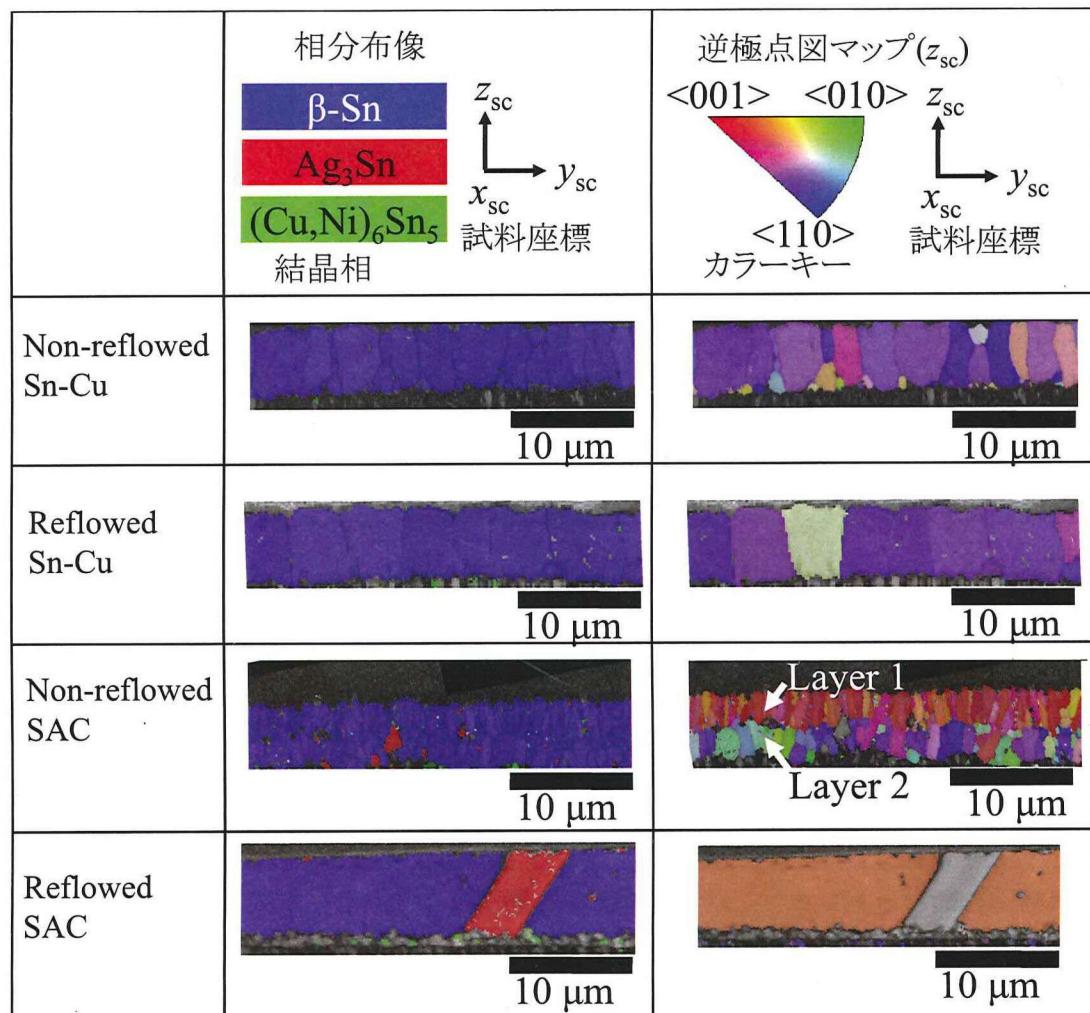


図 4-5 機械的応力付与前のめっきの断面 EBSD 解析（測定ステップサイズ 0.1  $\mu\text{m}$ ）

左欄:相分布像

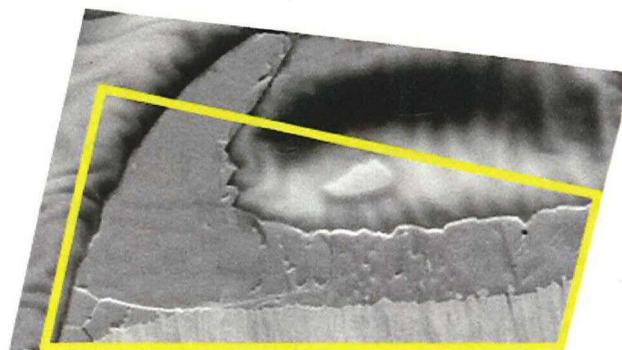
右欄:試料  $z$  方向 ( $z_{\text{sc}}$ 、めっき面に垂直方向) から表示させた Sn の逆極点図マップ

#### 4.3.3 ノジュールの微細構造

先に述べたように、ノジュールは長さが  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下と短いため、Sn ウィスカに比べると回路短絡の問題を起こしにくい(図 4-4)。このため、Sn ウィスカとノジュールの微細構造の違いを解析することで、ウィスカ発生・成長メカニズムを理解するための重要な手がかりが得られると推察される。そこで、Reflowed Sn-Cu と Non-reflowed SAC に発生したノジュールの SEM および EBSD 解析を行なった。

図 4-6(a)に、Reflowed Sn-Cu 上に発生したノジュールの断面 SEM 像を示す。図 4-6(b)に、試料  $z$  方向 (めっき面に対して垂直方向,  $z_{\text{sc}}$ ) から表示させた Sn の逆極点図マップを示す。図 4-6(b)で解析した領域は、図 4-6(a)に黄色枠で囲った部分であり、矢印 “F” は、機械的応力を付与した方向である。一般に Sn ウィスカは、柱状晶めっきの表面に形成される<sup>7,46)</sup>。一方、今回解析したノジュールは、柱状晶めっきの上には形成されず、柱状晶の粒界が応力の方向 (矢印 “F” ) に移動すると同時に、めっき面に盛り上がるようにして発生していた。ノジュールの大きさは、その周辺の柱状晶よりも大きかった。Sn 系の材料は、室温でも容易に再結晶化や結晶粒成長を起こすため<sup>27,47)</sup>、ノジュールは、機械的応力による塑性変形により生じた再結晶化や結晶粒成長により形成されたと推察される。

(a)



解析領域

5 μm

(b)

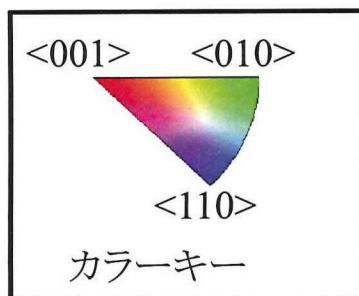
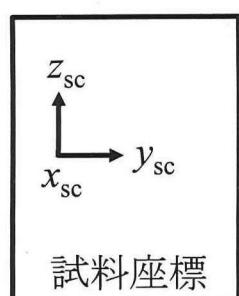
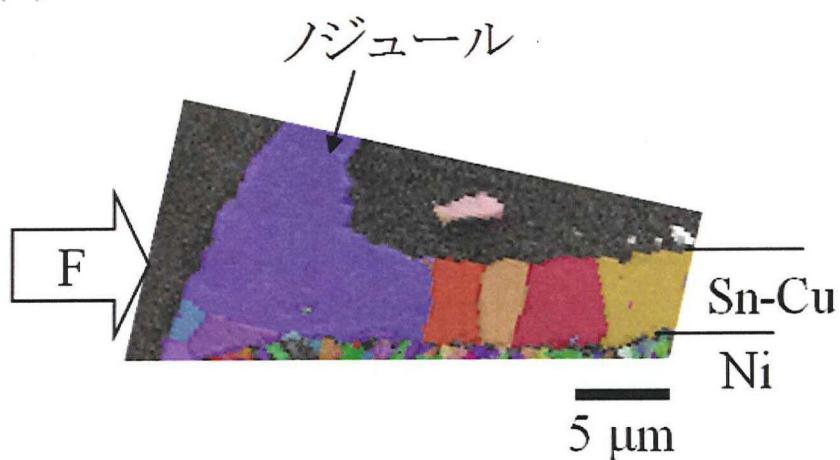


図 4-6 Reflowed Sn-Cu 上に発生したノジュールの断面(測定ステップサイズ 0.1 μm)

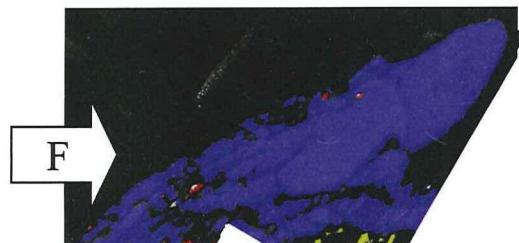
(a)SEM 像

(b)試料  $z$  方向 ( $z_{sc}$ 、めつき面に対して垂直方向) から表示させた Sn の逆極点図マップ

図 4-7(a)に、Non-reflowed SAC 上に発生したノジュールの相分布像を示す。図 4-7(b)に、図 4-7(a)に示したノジュールについて、試料  $z$  方向（めっき面に対して垂直方向,  $z_{sc}$ ）から表示させた Sn の逆極点図マップを示す。矢印 “F” は、機械的応力を付与した方向である。解析の結果、 $1 \mu\text{m}$  未満の大きさの  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  析出物が、 $\beta\text{-Sn}$  相の中に観察された（図 4-7(a)）。Sn の柱状晶は、Lin らに報告されたノジュールの周辺の Sn の柱状晶と同様に<sup>27)</sup>、機械的応力による塑性変形により、応力を付与した方向に沿って変形していた（図 4-7(b)）。またノジュールは、この変形した Sn 結晶粒の上にあり、周囲の Sn の柱状晶よりも大きさが大きかった（図 4-7(b)）。このため、Non-reflowed SAC のノジュールは、Reflowed Sn-Cu で観察されたノジュールと同様に、再結晶化や結晶粒成長により形成されたと推察される。

Sn ウィスカが発生・成長する条件は、Sn ウィスカの根元が、柱状晶めっきの表面に存在することである<sup>7,46)</sup>。また、Sn ウィスカの根元が、粒界のマイグレーションなどを起こすことなく安定に存在することである<sup>46)</sup>。第 2 章では、Sn-Cu めっきにおいて、機械的応力による Sn の再結晶化や結晶粒成長、双晶形成などの大きな構造変化が起こるが、新たに形成された双晶は Sn の柱状晶めっきの表面で変形せずに留まっており、また Sn ウィスカの根元にはこの新たに形成された双晶が存在することを明らかにした。それに対し、図 4-6、図 4-7 で解析したノジュールは、柱状晶の表面には形成されていなかった。すなわち、Non-reflowed Sn-Cu めっき上のノジュールは、直下の Ni 層から直接、めっき面に盛り上がるようにして発生し、また Reflowed SAC 上のノジュールは、変形した Sn 結晶粒の上に発生していた。さらに、双晶は、ノジュールの根元部分には確認されなかった。このため、Sn ウィスカではなく、ノジュールが発生した1つの要因は、機械的応力による再結晶化や結晶粒成長による粒界マイグレーションが起こり、その一方、Sn の双晶はめっき表面に形成されなかつたためと推察される。

(a)



(b)

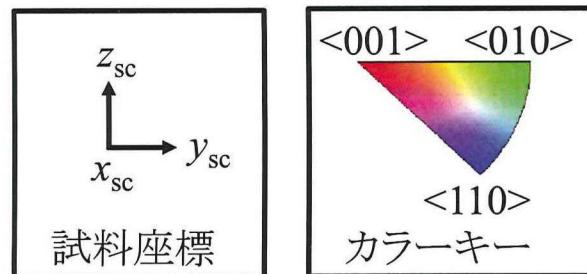
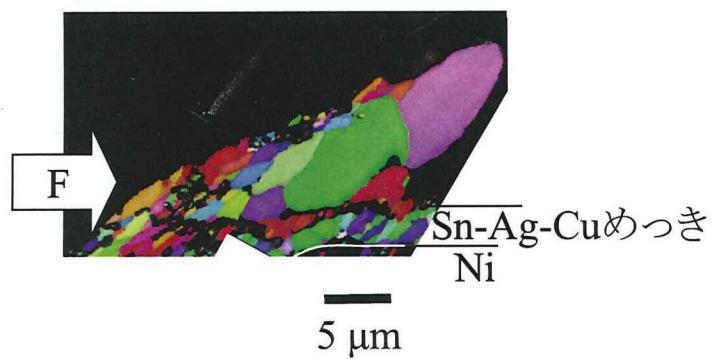


図 4-7 Non-reflowed SAC 上に発生したノジュールの断面 EBSD 解析 (測定ステップサイズ 0.1 μm)

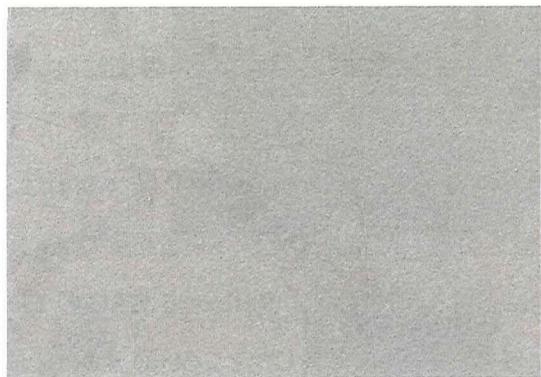
(a) 相分布像、(b) 試料  $z$  方向 ( $z_{\text{sc}}$ 、めつき面に対して垂直方向) から表示させた Sn の逆極点図マップ

#### 4.3.4 リフロー処理を行なっためっきの機械的応力による微細構造変化

図 4-8 に、Non-reflowed SAC と Reflowed SAC の表面 SEM 像を示す。Non-reflowed SAC の表面には、粗大な析出物が観察されなかったが、Reflowed SAC の表面には、粗大な析出物が観察された。

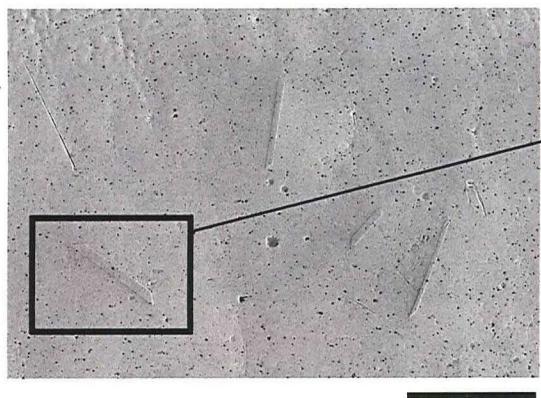
図 4-9 に、図 4-8 で示しためっき表面の EDX 分析結果を示す。図 4-9(a)は、図 4-8(a)に示す Non-reflowed SAC の任意の位置を分析した結果であり、Sn と少量の Ag が検出され、Cu は検出限界以下であった。図 4-9(b)は、図 4-8(b)に示す Reflowed SAC の EDX 分析結果である。析出物のない部分について、任意の位置を分析したところ、図 4-9(a)と同様に、Sn と少量の Ag が検出され、Cu は検出限界以下であった。それに対し、析出物の部分を分析した結果、Sn と Ag が検出され、主成分は Ag であった。またこの析出物は、後に示す図 4-10 の EBSD 解析から  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  と結晶相が一致していた。さらに、析出物の形状は、Kim らによつて報告された  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  析出物と形状が類似していた<sup>48)</sup>。以上のことから、析出物は、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$  と同定された。

(a)

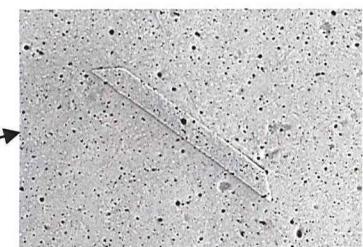


50  $\mu\text{m}$

(b)



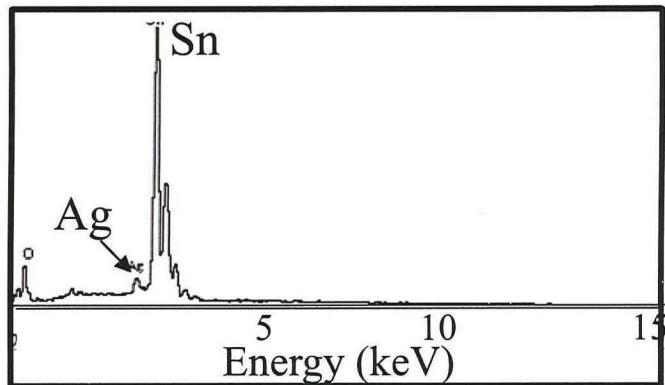
50  $\mu\text{m}$



15  $\mu\text{m}$

図 4-8 表面 SEM 像 (a) Non-reflowed SAC、(b) Reflowed SAC

(a)



(b)

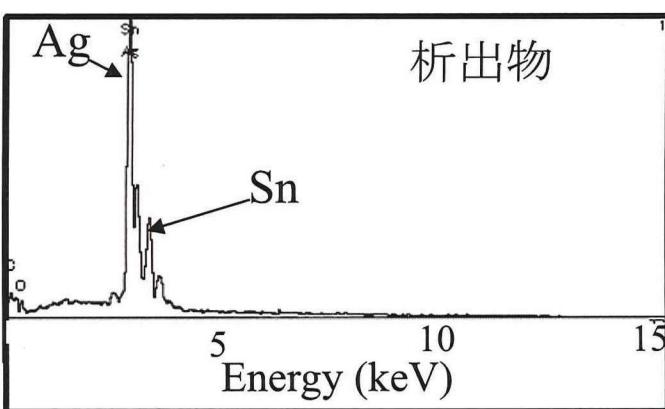
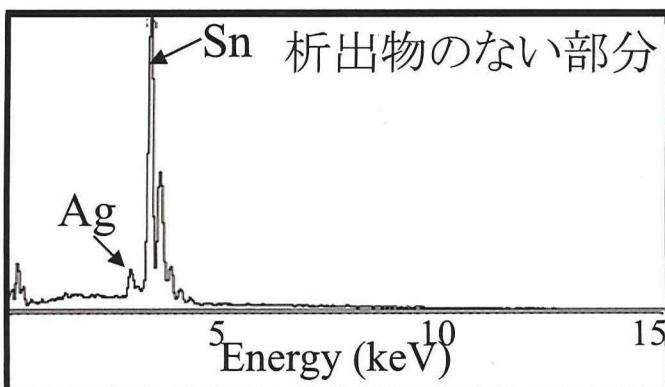


図 4.9 図 4.8 に示す SAC 表面の EDX 分析

(a) Non-reflowed SAC, (b) Reflowed SAC

図 4-10 に、Reflowed SAC について、 $600 \mu\text{m} \times 360 \mu\text{m}$  領域で解析した相分布像と逆極点図マップを示す。図の上下は、それぞれ、機械的応力付与前と 38 日間の機械的応力付与後である。ここでは、同一のコネクタの同一部分について、応力付与前後での微細構造変を調べることを目的としたため、測定の都合上、第 2 章の図 2-5 の赤枠内に相当する部分（本来、Sn ウィスカが発生しやすい部分）ではなく、側面側（図 2-2 のアクリル板が直接接する面）について、同一のコネクタを用いて測定を行なった。試料座標は、 $x_{\text{sc}}$ ,  $y_{\text{sc}}$ ,  $z_{\text{sc}}$  で示しており、 $y_{\text{sc}}$  が機械的応力を付与した方向、 $x_{\text{sc}}$  と  $y_{\text{sc}}$  はそれぞれ面内、面外（めっき面に垂直）方向である。機械的応力付与前は、相分布像で示されるように、細長い  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  析出物が  $\beta\text{-Sn}$  相の中に観察された。また逆極点図マップで示されるように、Reflowed SAC の Sn 結晶粒の大きさは数十～数百  $\mu\text{m}$  径であり、第 2 章で示した Sn-Cu めっきの結晶粒径が  $\mu\text{m}$  オーダーであったのに比べ、非常に大きかった。機械的応力付与後は、逆極点図マップと相分布像で示されるように、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$  の分布、Sn の結晶方位、Sn の結晶粒サイズなどの微細構造の変化は、面内 ( $x_{\text{sc}}$ )、面外 ( $y_{\text{sc}}$ ) ともに明瞭には認められなかった。この測定では、直接、応力を付与した面について解析を行なったため、微細構造変化を抑える拘束力がはたらいていた可能性はあるが、少なくとも今回付与した 240 MPa の応力では、機械的応力による微細構造変化（双晶変形を含む）が起こりにくいことを示唆している。

典型的な Sn ウィスカの直径は、1-5  $\mu\text{m}$  であることが知られている<sup>3,7)</sup>。また実際に第 2 章でも、多くの機械的応力型ウィスカは、 $\mu\text{m}$  サイズの Sn の双晶から発生することが確認された。このため、Reflowed SAC で Sn ウィスカが抑制されている要因を考察するためには、図 4-10 で示したような数百  $\mu\text{m}$  領域の広範囲での解析に加え、 $\mu\text{m}$  サイズでの局所的な微細構造変化を解析することも重要である。

図 4-11 に、機械的応力を付与した後の Reflowed SAC について、第 2 章の図 2-5 の赤枠内に相当する部分の断面の相分布像と IPF マップを示す。解析の結果、粗大な Sn の結晶粒が観察され、Sn の柱状晶も双晶も認められなかった。同様な解析を異なるコネクタにて 10 カ所以上行なったが、Sn の柱状晶も双晶も観察されなかった。このため、図 4-11 の結果は、図 4-10 の結果を支持するものと考えられる。すなわち、柱状ではなく粗大な結晶粒を持つめっきは、機械的応力による微細構造変化（双晶変形を含む）を起こしにくいと考えられる。

	相分布像	逆極点図マップ <sup>°</sup>	
		$x_{sc}$ 面内方向	$y_{sc}$ 面外方向
	$\beta\text{-Sn}$ $\text{Ag}_3\text{Sn}$ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$		
応力付与前			
	200 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$
38日間の応力付与後			
	200 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$

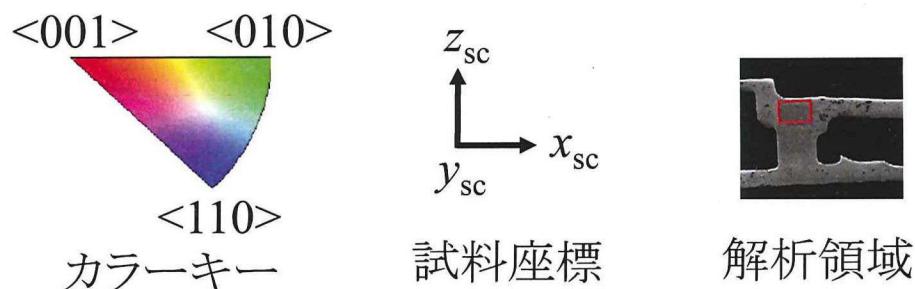


図 4-10 Reflowed SAC の相分布像と逆極点図マップ

(測定領域  $600 \mu\text{m} \times 360 \mu\text{m}$ 、測定ステップサイズ  $1 \mu\text{m}$ )

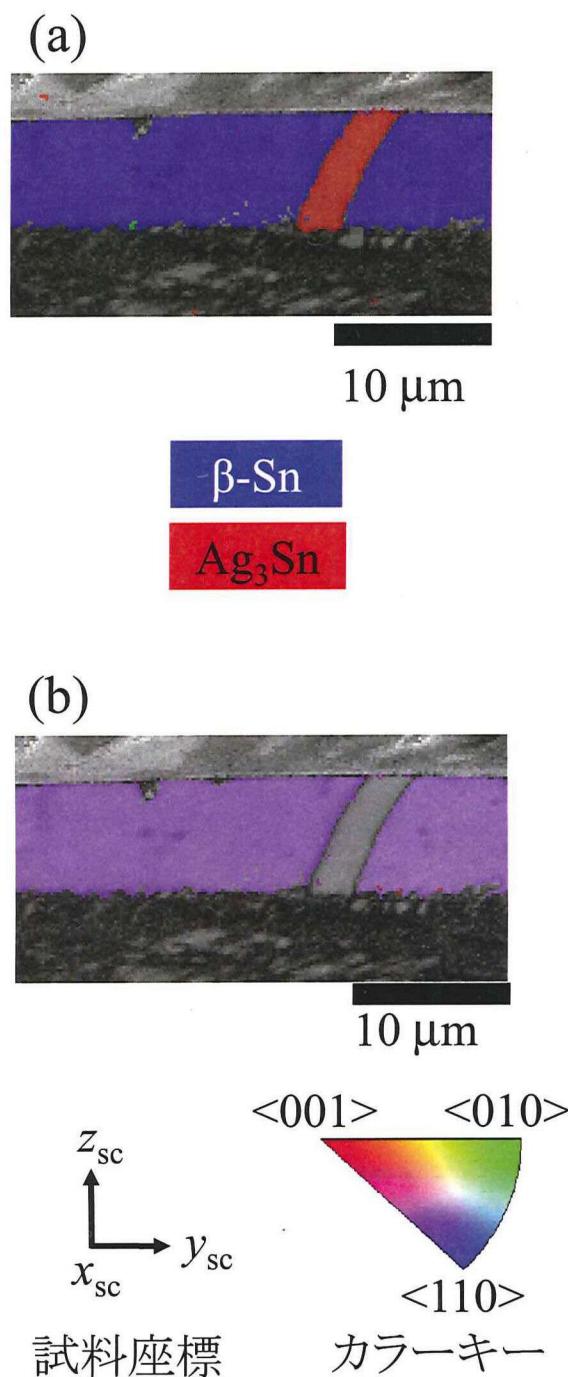


図 4-11 機械的応力付与後のめっきの断面 EBSD 解析 (測定ステップサイズ 0.1  $\mu\text{m}$ )

- (a) 相分布像
- (b) 試料  $z$  方向 ( $z_{\text{sc}}$ 、めっき面に垂直方向) から表示させた Sn の逆極点図マップ

#### 4.4 考察

以上の結果から、Sn ウィスカ抑制効果のあるめっき構造について考察する。

機械的応力により、Non-reflowed Sn–Cu は Sn ウィスカが多発し、Reflowed Sn–Cu は Sn ウィスカとノジュール、Non-reflowed SAC はノジュールが発生した。一方、Reflowed SAC は、38 日間もの応力付与でも Sn ウィスカとノジュールが未発生であった(図 4-4)。Sn ウィスカが発生しやすいめっき (Non-reflowed Sn–Cu と Reflowed Sn–Cu) の Sn 結晶粒は、様々な結晶方位を有する柱状構造であったが、Sn ウィスカ未発生のめっき (Reflowed SAC) は、結晶粒が粗大であった。言い換えると、異なる結晶方位を有する結晶粒の数が相対的に少なかった(図 4-5)。さらに、Reflowed SAC は、応力付与前後で大きな微細構造変化は認められなかった(図 4-10、図 4-11)。

Sn は、異方性のある結晶構造を有しているため、応力による変形のしやすさは、結晶方位に依存しており、例えば  $c$  軸に沿ったヤング率は、 $a$ 、 $b$  軸のそれに対して約 3 倍である(第 1 章 1-4)。このため、Sn に機械的応力が付与されると、特定の結晶方位を持つ隣り合った Sn 粒子間に、過剰なひずみが蓄積されると考えられ、その過剰ひずみによって、ある結晶方位を有する Sn 結晶粒が変形(双晶変形を含む)すると推察される。実際に、第 2 章では、結晶方位が不均一な Sn の柱状晶において、機械的応力により、多数の双晶が発生する傾向にあることを明らかにした。これは異なる結晶方位を持つ(隣り合った) Sn 粒子間に過剰なひずみが蓄積されることが 1 つの要因であると推察される。また、さらなる機械的応力による過剰ひずみを緩和するために、双晶から Sn ウィスカが発生すると結論された。一方、Sn ウィスカ未発生の Reflowed SAC は、柱状晶に比べて、異なる結晶方位を有する結晶粒の数が相対的に少なかった(図 4-5、図 4-10)。このことから、異なる結晶方位を有する結晶粒の数が少ない場合は、機械的応力による変形が少なく、Sn ウィスカが発生しにくいと推察される(図 4-10、図 4-11)。

上記の結果から、Sn ウィスカが発生するか発生しないか(図 4-4)は、めっきの微細構造の違いに起因するものと考えられる(図 4-5)。

Sn ウィスカを抑制する 1 つの方策は、柱状ではなく、粗大な結晶粒を有するめっき構造(異なる結晶方位を有する結晶粒の数が少ない構造)を構築することである。Reflowed SAC は、ウィスカ抑制めっきのもっとも良い候補の 1 つと結論される。

## 4.5 まとめ

機械的応力により発生・成長するSnウィスカについて、抑制策に対する知見を得ることを目的とし、SEMおよびEBSDにて解析した。Reflowed SACは、機械的応力を38日間付与後もSnウィスカ未発生であった。めっきの微細構造を解析した結果、Reflowed SACは、Snウィスカが多発するReflowed Sn–CuやNon-reflowed Sn–Cuのような柱状晶を有しておらず、結晶粒が粗大であった。またReflowed SACは、Reflowed Sn–CuやNon-reflowed Sn–Cuとは異なり、機械的応力を38日間付与した後も、めっきの微細構造変化は認められなかった。本研究の結果から、Snウィスカを抑制するためには、柱状ではないめっき構造を構築することであり、その1つの解決策は、粗大な結晶粒を有し、機械的応力による微細構造変化(双晶変形を含む)が起きにくい構造を構築することである。Reflowed SACは、Snウィスカが抑制されためっきのもっとも良い例の1つと結論される。

## 第5章 総括

機械的応力により発生・成長するSnウィスカについて、周囲の結晶粒との結晶方位関係を調べることにより、Snウィスカの発生・成長メカニズムと抑制策に対する知見を得ることを目的とし、本研究を行なった。以下に、本研究で得られた知見をまとめる。

第2章では、機械的応力によるSnウィスカの発生と結晶方位の関係性を見出すため、Snウィスカが多発するSn-Cuめっきを試料として用い、SEMによる形態観察、およびEBSDによる結晶方位解析を行なった。その結果、Sn-Cuめっきに機械的応力を付与すると、再結晶化や結晶粒成長により粗大な結晶粒が形成され、またSnの双晶が形成されることが明らかとなった。形成されたSnの双晶の大部分は、{301}双晶であり、その数は応力付与前の約20倍に増加していた。再結晶化や結晶粒成長などの大きな構造変化があったにもかかわらず、双晶はいったん形成されると、応力に耐えて安定に存在していたことが着目すべき点である。機械的応力により発生・成長するSnウィスカは、多くの場合、この新たに形成された双晶粒から、応力によるひずみを緩和するために、発生・成長すると結論された。

第3章では、Snウィスカの成長過程における屈曲・湾曲部の形成と結晶方位の関係性を見出すため、Sn-Cuめっきを試料として用い、SEM、EBSD、HAADF-STEM、TEMの手法を用いて、結晶方位の観点から屈曲部や湾曲部の解析を行なった。その結果、Snウィスカは、30°未満、約60°、約90°など、特定の角度で屈曲や湾曲する場合が多いことがわかった。また、Snウィスカの屈曲部や湾曲部は、双晶や多結晶となっていることもはじめて実験的に示された。屈曲部や湾曲部の角度と双晶や多結晶部分の結晶方位との関係から考察すると、Snウィスカの屈曲部や湾曲部が形成される要因は、双晶変形やすべり変形などの塑性変形によるものであると結論された。

第2章と第3章の結果をまとめると、機械的応力型によりSnウィスカは、図5-1に示す過程で発生・成長すると推察される。Sn系めっきに機械的応力を付与すると、ある特定の結晶方位を有する結晶粒にひずみが蓄積し、粗大なSn結晶粒とともにSnの双晶が形成される。双晶は、いったん形成されると安定に存在する。したがって、さらなる応力の付与により、双晶の周りにひずみの蓄積が生じ、このひずみを緩和するために、Snウィスカが発生する。Snウィスカの根元近傍では、さらなる圧縮応力により、双晶変形やすべり変形などの塑性変形が起こる。この部分が、双晶や多結晶となり、

Sn ウィスカに取り込まれてそのまま成長する。Sn ウィスカが湾曲したり屈曲したりするには、この塑性変形によるものである。

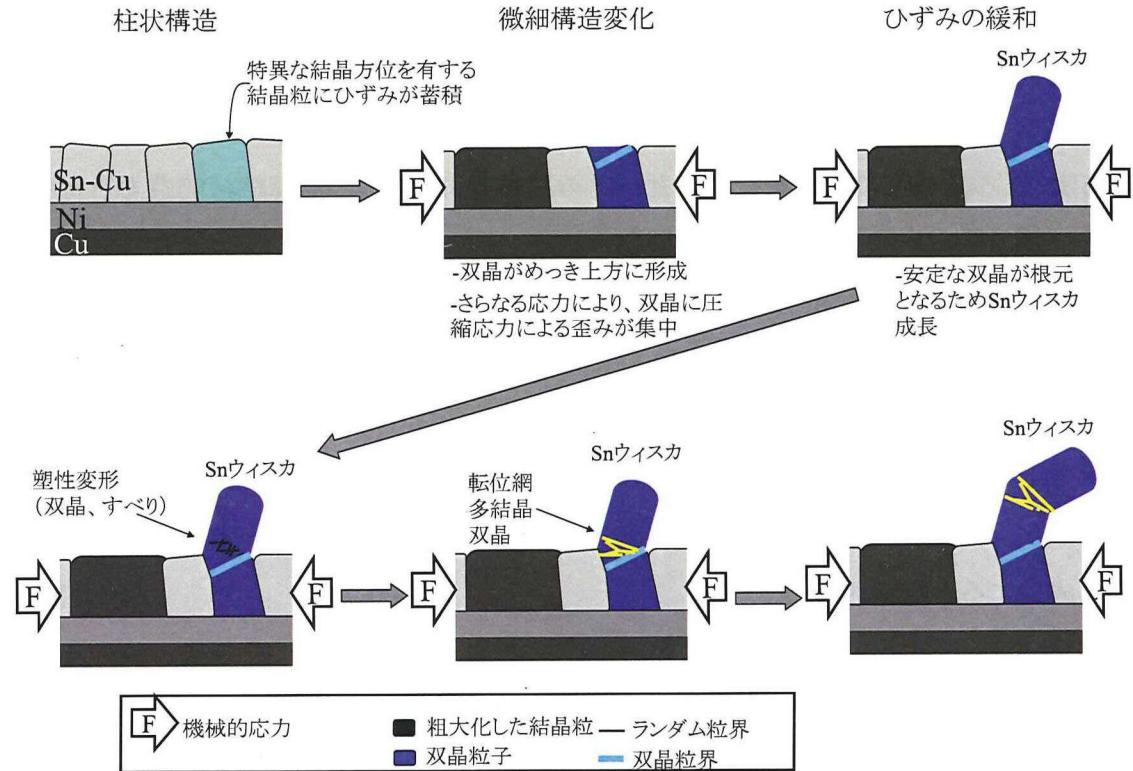


図5-1 推定される機械的応力型ウィスカの発生・成長過程と屈曲・湾曲部の形成過程

第4章では、Sn ウィスカが抑制された Sn-Ag-Cu めっきと Sn ウィスカが多発する Sn-Cu めっきについて、SEM、EBSDによる解析結果により微細構造を比較し、Sn ウィスカの発生・成長を抑制するための微細構造について考察した。リフロー処理を行なった Sn-Ag-Cu めっきは、機械的応力を38日間付与後も Sn ウィスカが未発生であった。めっきの微細構造を解析した結果、このめっきの Sn 結晶粒は、 $\mu\text{m}$  径の柱状晶を有しておらず、Sn ウィスカが多発する Sn-Cu めっきに比べて粗大であった。また、リフロー処理を行なった Sn-Ag-Cu めっきは、機械的応力を38日間付与した後も、微細構造の変化は認

められなかった。本研究の結果から、Snウィスカを抑制するためには、柱状ではないSnの結晶構造を構築することであり、その1つの解決策は、粗大な結晶粒を有し、機械的応力による微細構造変化（双晶変形を含む）が起きにくいめっき構造を構築することである。リフロー処理を行なった Sn-Ag-Cuめっきは、Snウィスカが抑制されためっきの最も良い例の1つと結論された。

## 参考文献

- 1) 菅沼克昭, “はじめての鉛フリーはんだ付けの信頼性”, 工業調査会, 2005
- 2) 菅沼克昭, 金槿鉢, “スズウィスカ一研究の最新動向”, 機能材料, Vol. 28, No. 8, pp. 6-14, 2008
- 3) G. T. Galyon, “Annotated tin whisker bibliography and anthology,” *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 28, No. 1, pp. 94-122, 2005
- 4) S. M. Arnold, “Repressing the growth of Tin whiskers,” *Plating*, 1, pp. 96-99, 1966
- 5) NASA tin whisker (and other metal whisker) homepage, <http://nepg.nasa.gov/whisker/index.html>, Accessed 28 September 2012.
- 6) JEITA 電子実装ウィスカ防止技術フォーラム資料集, 電子情報技術産業協会, 2010
- 7) J. Smetana, “Theory of tin whisker growth: “The end game”, ” *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.* Vol.30, No.11, pp. 11-22, 2007.
- 8) J. W. Osenbach, R. L. Shook, B. T. Vaccaro, B. D. Potteiger, A. N. Amin, K. N. Hooghan, P. Suratkar, and P. Ruengsinsub, “Sn whiskers: Material, design, processing, and post-plate reflow effects and development of an overall phenomenological theory,” *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 28, No. 1, pp. 36-62, 2005.
- 9) G. T. Galyon and L. Palmer, “An integrated theory of whisker formation: The physical metallurgy of whisker formation and the role of internal stresses,” *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 28, No. 1, pp. 17-30, 2005.
- 10) J. W. Osenbach, J. M. DeLucca , B. D. Potteiger , A. Amin, and F. A. Baiocchi, “Sn-whiskers: truths and myths,” *J Mater Sci: Mater Electron*, No. 18, pp. 283–305, 2007.
- 11) G. T. Galyon, “Whisker formation concepts-The end game,” *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, Vol. 1, No.7, pp. 1098-1109, 2011
- 12) 西村朝雄, “内部応力型ウィスカの発生メカニズムと抑制技術,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 11, No. 5, pp. 348-355, 2008
- 13) M. Sobiech, U. Welzel, E. J. Mittemeijer, W. Hügel, and A. Seekamp, “Driving force for Sn whisker growth in the system Cu–Sn,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, pp. 011906 1-3, 2008

- 14) M. Sobiech, M. Wohlschlögel, U. Welzel, E. J. Mittemeijer, W. Hügel, A. Seekamp, W. Liu, and G. E. Ice, "Local, submicron, strain gradients as the cause of Sn whisker growth," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, pp. 221901 1-3, 2009
- 15) N. Jadhav, E. J. Buchovecky, L. Reinbold, S. Kumar, A. F. Bower, and E. Chason, "Understanding the correlation between intermetallic growth, stress evolution, and Sn whisker nucleation," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 28, No. 1, pp. 1-10, 2011.
- 16) T. Kato, H. Akahoshi, M. Nakamura, T. Terasaki, T. Iwasaki, T. Hashimoto, and A. Nishimura, "Correlation between whisker initiation and compressive stress in electrodeposited tin-copper coating on copper leadframes," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 33, No. 3, pp. 165-176, 2010
- 17) P.T. Vianco, and J.A. Rejet, "Dynamic recrystallization (DRX) as the mechanism for Sn whisker development. Part I: A model," *J. Electron. Mater.*, Vol. 38, No. 9, pp. 1815-1825, 2009
- 18) P.T. Vianco, and J.A. Rejet, "Dynamic recrystallization (DRX) as the mechanism for Sn whisker development. Part II: Experimental study," *J. Electron. Mater.*, Vol. 38, No. 9, pp. 1826-1837, 2009
- 19) K. N. Tu, "Irreversible processes of spontaneous whisker growth in bimetallic Cu–Sn thin-film reactions," *Phys. Rev. B, Acta Mater.*, Vol. 49, No. 3, pp. 2030-2034, 1994
- 20) P. Oberndorff, M. Dittes, P. Crema, P. Su, and E. Yu, "Humidity effects on Sn whisker formation," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 29, No. 4, pp. 239-245, 2006
- 21) P. Su, J. Howell, and S. Chopin, "A statistical study of Sn whisker population and growth during elevated temperature and humidity tests," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 29, No. 4, pp. 246-251, 2006
- 22) J. W. Osenbach, J. M. DeLucca, B. D. Potteiger, A. Amin, R. L. Shook, and F. A. Baiocchi, "Sn corrosion and its influence on whisker growth," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 30, No. 1, pp. 23-35, 2007
- 23) K. Suganuma, A. Baated, K.-S. Kim, K. Hamasaki, N. Nemoto, T. Nakagawa, and T. Yamada, "Sn whisker growth during thermal cycling," *Acta Mater.*, Vol. 59, No. 19, pp.

- 24) Y. Fukuda, M. Osterman, and M. Pecht, "Length distribution analysis for tin whisker growth," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 30, No. 1, pp. 36-40, 2007
- 25) C.C. Wei, P.C. Liu, and C. Chena, "Electromigration-induced Pb and Sn whisker growth in SnPb solder stripes," *J. Mater. Res.*, Vol. 23, No. 7, pp. 2017-2022, 2008
- 26) R. M. Fisher, L. S. Darken, and K. G. Carroll, "Accelerated growth of tin whiskers," *Acta Mater.*, Vol. 2, pp. 369–373, 2054
- 27) S.-K. Lin, Y. Yorikado, J. Jiang, K.-S. Kim, K. Suganuma, S.-W. Chen, M. Tsujimoto, and I. Yanada, "Microstructure Development of Mechanical-Deformation-Induced Sn Whiskers," *J. Electron. Mater.*, Vol. 36, No. 12, pp.1732-1734, 2007
- 28) T. Shibutani, Q. Yu, T. Yamashita, and M. Shiratori, "Stress-induced tin whisker initiation under contact loading," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, Vol. 29, No. 4, pp. 259-264, 2006
- 29) T. Shibutani, Q. Yu, M. Shiratori, and M. G. Pecht, "Pressure-induced tin whisker formation," *Microelectron. Reliab.*, Vol. 48, pp. 1033–1039, 2008
- 30) B.-Z. Lee and D. N. Lee, "Spontaneous growth mechanism of tin whiskers," *Acta mater.*, Vol. 46, No. 10, pp. 3701-3714, 1998
- 31) N. Furuta, and , K. Hamamura, "Growth mechanism of proper tin-whisker," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 8, No. 12, pp. 1404-1410, 1969
- 32) G. S. Baker, "Angular bends in whiskers," *Acta mater.*, Vol. 5, pp. 353-357, 1957
- 33) F. Yang and J. C. M. Li, "Deformation behavior of tin and some tin alloys," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 18, pp. 191-210, 2007
- 34) T. R. Bieler, H. Jiang, L. P. Lehman, T. Kirkpatrick, E. J. Cotts, and B. Nandagopal, "Influence of Sn grain size and orientation on the thermomechanical response and reliability of Pb-free solder Joints," *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, Vol. 31, No. 2, pp. 370-381, 2008
- 35) K. Honda, "Configurations, formation and bagers vector of coupled dislocations straddling a polygon wall in white tin single crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 8, No. 12, pp. 1404-1410, 1969
- 36) J.G. Lee, A. Telang, K.N. Subramanian, and T. R. Bieler, "Modeling thermomechanical

- fatigue behavior of Sn-Ag solder joints," *J. Electron. Mater.*, Vol. 31, No. 11, pp.1152-1159, 2002
- 37) W. F. Hosford, Mechanical Behavior of Materials, Cambridge University Press, 2005
- 38) M. N. Alam, M. Blackman, and D. W. Pashley, "High-Angle Kikuchi Patterns," *Proc. R. Soc.*, 1954
- 39) EBSD users manual (guide), Oxford instruments, 2007
- 40) V. Randle, and O. Engler, Introduction to Texture Analysis, CRC Press, 2000
- 41) W.J. Choi, T.Y. Lee, K.N. Tu, N. Tamura, R.S. Celestre, A.A. MacDowell, Y.Y. Bong, and L. Nguyen, "Tin whiskers studied by synchrotron radiation scanning X-ray micro-diffraction," *Acta mater.*, Vol. 51, pp. 6253–6261, 2003
- 42) W. C. Ellis, D. F. Gibbons, and R. C. Treuting, "Growth of metal whiskers from the solid, growth and perfection of crystals", R. H. Doremus, B.W. Roberts, and D. Turnbull, Eds. New York, NY:Wiley, pp. 102–120, 1958
- 43) J.B. LeBret, and M.G. Norton, "Electron microscopy study of tin whisker growth," *J. Mater. Res.*, Vol. 18, No. 3, pp. 585-593, 2003
- 44) A. U. Terang and T. R. Bieler, "The orientation imaging microscopy of lead-free Sn–Ag solder joints," *JOM*, pp. 44-49, 2005
- 45) S. Maruyama, and H. Kiho, "Intersections of {301}, {101} twin bands in tin," *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 131, No. 5, pp. 516-521, 1956
- 46) 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 Mater.*, Vol. 53, pp. 5033–5050, 2005
- 47) J. T. Black and R. A. Kohser, DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing , Wiley, pp. 101-102, 2011
- 48) K.S. Kim, S.H. Huh, and K. Suganuma," Effects of intermetallic compounds on properties of Sn–Ag–Cu lead-free soldered joints," *J. Alloys. Compd.*, Vol. 352, pp. 226–236, 2003
- 49) D. Li, C. Liu, and P. P. Conway, "Characteristics of intermetallics and micromechanical properties during thermal ageing of Sn–Ag–Cu flip-chip solder interconnects," *Mater. Sci. Eng. A* 391, pp.95–103, 2005

- 50) C. E. Ho, S. C. Yang, and C. R. Kao, "Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* No. 18, pp. 155–174, 2007
- 51) S.-W. Chen, C.-H. Wang, S.-K. Lin, and C.-N. Chiu, Phase diagrams of Pb-free solders and their related materials systems, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, No. 18, pp. 19–37, 2007
- 52) D. Swenson, "The effects of suppressed beta tin nucleation on the microstructural evolution of lead-free solder joints," *J. Mater. Sci.: Mater Electron.*, No. 18, pp. 39–54, 2007
- 53) K.S. Kim, S.H. Huh, and K. Suganuma, "Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn–Ag–Cu alloys," *Mater. Sci. Eng. A* 333, pp. 106-114, 2002

## 研究業績

### 学術論文

- (1) Yukiko Mizuguchi, Yosuke Murakami, Shigetaka Tomiya, Tadashi Asai, Tomoya Kiga, Katsuaki Saganuma, "Effect of crystal orientation on mechanically induced Sn whiskers on Sn–Cu plating," *J. Electron. Mater.*, Vol. 41, No. 7, 1859-1867, 2012,
- (2) Yukiko Mizuguchi, Yosuke Murakami, Shigetaka Tomiya, Tadashi Asai, Tomoya Kiga, Katsuaki Saganuma, "Effect of Crystal Orientation on Sn Whisker-free Sn–Ag–Cu Plating," *Mater. Trans.*, Vol. 53, No. 12, 2078-2084, 2012
- (3) 水口由紀子、村上洋介、富谷茂隆、浅井正、気賀智也、菅沼克昭、機械的応力により発生する Sn ウィスカにおける屈曲・湾曲部の形成と結晶方位の関係性、電子情報通信学会誌、Vol. J95-C, No. 11, 333-342, 2012,

### 学会発表

#### 国際学会

- (1) Yukiko Mizuguchi, Yosuke Murakami, Shigetaka Tomiya, Tadashi Asai, Tomoya Kiga, "Whisker and Nodule Formation on Lead-Free Tin Plating by External Stress," 2nd international symposium on tin whiskers, Tokyo, Japan, 2008.4.24-25
- (2) Yukiko Mizuguchi, Yosuke Murakami, Shigetaka Tomiya, Tadashi Asai, Tomoya Kiga, "Microstructural Analysis of Whiskers Nucleated from Lead-Free Tin-copper Plating Films by Mechanical Stress," International Conference of Electronics Packaging (ICEP) 2011, Nara, Japan, 2011.4.13-15.
- (3) Yukiko Mizuguchi, Yosuke Murakami, Shigetaka Tomiya, Tadashi Asai, Tomoya Kiga, Katsuaki Saganuma, "Effect of Crystal Orientation on Mechanically Induced Sn Whiskers of Sn–Cu plating," TMS2012, U.S.A, 2012.3.11-15.

## 国内学会

- (1) 水口由紀子、村上洋介、富谷茂隆、浅井正、気賀智也、鉛フリーSnめっきにおける外部応力型ウィスカノジュールの解析、第38回信頼性保全性シンポジウム、日本教育会館（千代田区）、東京、2008年7月14日～15日

## 受賞

- (1) 信頼性保全性シンポジウム 推奨報文賞

水口由紀子、村上洋介、田中伸史、富谷茂隆、浅井正、気賀智也、“鉛フリーSnめっきにおける外部応力型ウィスカノジュールの解析”、東京、2009年7月13日

- (2) 2011 International Conference of Electronics Packaging (ICEP 2011), Outstanding Technical Paper Award

Yukiko Mizuguchi, Yosuke Murakami, Shigetaka Tomiya, Tadashi Asai, Tomoya Kiga, “Microstructural Analysis of Whiskers Nucleated from Lead-Free Tin-copper Plating Films by Mechanical Stress,” Tokyo, Japan, 2012.4.18

## 総説解説

- (1) フレキシブルプリント配線板の最新応用技術 第4章 第2節 “外部応力型ウィスカ発生要因とメカニズムの理解”、(株)CMC出版 2009年2月、水口由紀子、村上洋介、富谷茂隆、板橋昌夫、浅井正、気賀智也、
- (2) エレクトロニクス実装学会誌 “外部応力型ウィスカにおける現象解明と抑制機構”、(社)エレクトロニクス実装学会、Vol. 11, No. 5, pp. 356-362, 2008, 気賀智也、浅井正、水口由紀子、村上洋介、田中伸史、富谷茂隆
- (3) 表面技術 小特集：最新のSn ウィスカ研究と抑制技術 “外部応力型ウィスカの試験方法およびメカニズム解明”、(社)表面技術協会、Vol. 59, No. 4, pp. 225-227, 2008, 気賀智也、浅井正、水口由紀子、村上洋介、田中伸史、富谷茂隆

## 謝辞

本研究は、筆者がソニー株式会社 先端マテリアル研究所 材料解析センターに在職のまま、大阪大学大学院博士課程に入学し、大阪大学 産業科学研究所 菅沼克昭 教授の下で遂行したものです。本研究の間、菅沼教授には終始適切なご助言と丁寧なご指導を賜りましたことを、心から感謝いたしますとともに、厚く御礼申し上げます。

大阪大学大学院 工学研究科長 掛下知行 教授ならびに 同大学院 工学研究科 南埜宜俊 教授には、本論文を作成するにあたり、貴重なご助言を数多く賜りました。深く御礼申し上げます。また、本研究の遂行にあたり、ご助言、ご配慮を賜りました菅沼研究室の皆様に、感謝の意を表します。

入学の機会を与えて頂いたソニー株式会社 業務執行役員 SVP・先端マテリアル研究所 熊谷修 所長（旧職）（現・業務執行役員 SVP・メディカル事業ユニット薬事管理部門長）に心から感謝申し上げます。また本研究の遂行にあたり、ご助言、ご協力を頂いた同研究所 材料解析センター 板橋昌夫 統括部長、同 前坂明弘 統括課長に深く感謝いたしますとともに、ご協力頂いた材料解析センターの皆様に、感謝の意を表します。

本研究の遂行に際し、終始ご指導、ご討論頂き、また実験のご協力を頂きましたソニー株式会社 先端マテリアル研究所 材料解析センター 富谷茂隆 統括課長（旧職）（現・同研究所 化合物半導体開発部 担当部長）、同センター 村上洋介 様、ソニーエムシーエス株式会社 氣賀智也 統括課長、同 浅井正 様（旧職）（現・FCM 株式会社）には、ここに特記して感謝の意を表します。

