

# 特集 鉛フリーはんだ付部のウィスカ発生メカニズム\*

## Whisker Generation Mechanism of Lead-free Soldered Joints

吉野 睦

Mutsumi YOSHINO

三治真佐樹

Masaki SANJI

井黒俊太郎

Syuntaro IGURO

Due to the environmental restriction of SOC (Substances of Concern) in Europe, the lead-free solder for electronic devices, especially for consumer products, has been undergoing vigorous development in Japan. Also for automobiles, the ELV instruction was approved in Europe and restrictions on the substances Pb, Cr6+, Hg and Cd, were implemented in 2003. At present, the Sn-Pb solder for electronic contacts is excluded from these restrictions, but in the near future, Sn-Pb solder will be included in these restrictions.

As is well known, automobiles operate in a severe environment, i.e. high temperature and high humidity, therefore the application of lead free solder faces a lot of issues. One of the most important issues is that of whiskers. Usually, it is said that whiskers can be prevented by melting the solder to release the stress. However we discovered whiskers in naturally solid solders. Consequently, we examined some tests to study the mechanism of whisker generation. In this paper, we introduce the results of these tests and the whisker generation mechanism.

**Key words:** Whisker, Lead-free solder, ELV instruction, SOC (Substances of Concern)

### 1. 緒言

#### 1.1 本研究の背景

欧州の環境負荷物質規制に呼応して、わが国では民生用を中心に電子機器の鉛フリーはんだ化が進められている。自動車においても、欧州でELV (End of Life Vehicle=廃車) 指令が成立し、2003年7月1日より自動車に使用される鉛、六価クロム、水銀、カドミウムの規制が始まった。現在、電気接続用途のはんだに含まれる鉛は適用除外されているものの、近い将来規制されることが見込まれる。

このような情勢を受け、自動車用電子機器の鉛フリーはんだ化技術の研究開発が進められている。しかし、自動車の使用環境における温湿度の厳しさから、その前途には課題も多い。例えば、鉛フリーはんだは従来のSn-Pb共晶はんだに比べ融点が高くぬれ性が悪いため、フローはんだ付に適用する場合、フラックスの活性力を向上しぬれ性改善を行うのが普通であるが、高活性化は一方で湿度環境下での信頼性を低下させるため、高信頼性の鉛フリーフローはんだ付用フラックスの開発も重要な課題の一つである。

本報では、このフロー用フラックスの開発過程において、耐久試験後のテストピースから後出のPhoto 1のようなウィスカが観察されたので、その詳細について報告する。

#### 1.2 本研究の目的

本研究で取り上げるウィスカ (whisker:ねこのひげ) とは、針状やノジュール状の金属結晶で、SnめっきやZnめっきから発生することが知られている。ウィスカはその形状によって回路の短絡を招く恐れがあるため、これまでも成長を抑制する対策が講じられてきた。

一般的にウィスカはめっきから生じる。その原因は、主にめっき内部の残留応力により、めっきされた金属が再結晶することであると分かっている。そこで、めっきのウィスカの成長防止には、めっきをリフローして再凝固させ内部応力を除去すればよい。また、特にSnめっきのウィスカの防止には、リフローによるめっきの内部応力の解放のほか、Snめっき中にPbを添加しラメラ状結晶化することも有効であると確認されており、工業的にはPb含有Snめっきがよく用いられる。しかし、鉛フリー化に伴い、Pb含有めっきが使用できなくなったため、再度Snめっきのウィスカの対策に関心を集めている。

さて、今回発見されたウィスカは、凝固したままのはんだから発生している。世間にはこのような状況でウィスカが発生するという予見は全くなかった。はんだから発生するウィスカはめっきのウィスカとは異なる発生機構を有していると考えられる。そこで、本研究ではこのウィスカの発生メカニズムの解明を行うことを目的とした。メカニズムの解明は、対策の観点からも工業的に意義があると思われる。

\* (社) 溶接学会の了解を得て、「マイクロ接合研究会主催セミナー予稿集：鉛フリーはんだ再考 (2006)」より転載

最初にウイスカの発生状況をSEM（走査型電子顕微鏡）にて詳細に観察した。その結果をPhoto 1に示す。ウイスカの発生箇所はプリント基板の銅箔のエッジ部分の中段である。表面にある生成物のようなものを突き破って成長している。

次に観察されたウイスカについて、EMPAによる元素分析を行った。その結果をFig. 1に示す。これより、観察されたウイスカの成分は純Snであることが判明した。

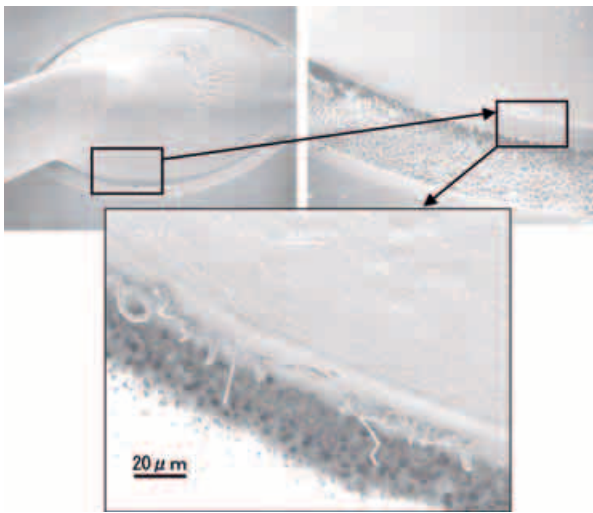


Photo 1 Out-view of whisker on PCB

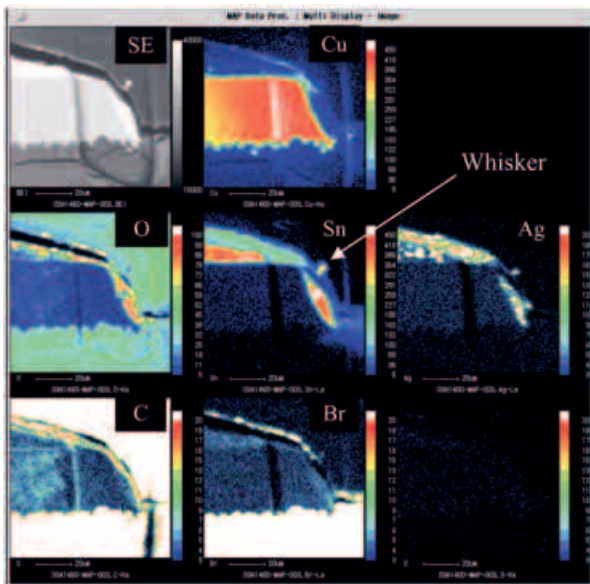


Fig. 1 Results of EPMA analysis

## 2. 試験サンプルおよび調査要領

原因究明を行うため、要因として考えられる条件を種々振って再現試験を行った。

### 2.1 試験サンプルと調査要領

供試サンプルは当社試作品を用いた。はんだはSn-3.0Ag-0.5Cu、フラックスはA社製低活性フラックス、およびB社製鉛フリー用開発フラックスを用い窒素雰囲気フローはんだ付装置ではんだ付した。その後、無洗浄のまま80℃95%RH無バイアス試験にかけ、200、400、600、800、1000、2000hの各経過時間後に試験槽から取り出しウイスカ調査を行った。

### 2.2 製造要因を変更したときのウイスカ感受性

はんだ材、基板メーカ、基板表面処理、はんだ付雰囲気、フラックス塗布量、プリヒート温度、はんだ付温度、防滴材種類、フラックス残渣の洗浄有無、フローはんだ付条件の異なるサンプルをそれぞれ作製し、ウイスカ調査を行った。

### 2.3 環境要因を変更したときのウイスカ感受性

試験環境条件の違いによるウイスカの発生の差をみるため、耐久試験条件を変えた試験も行った。なお、特に断り書きの無い場合は、80℃95%RH中無バイアス放置である。

### 2.4 ウイスカの測定

ウイスカの計数・計測は次のように行った。

- (1) 実体顕微鏡（OLYMPUS SZX7）を用い50～80倍でサンプルのはんだ付部を観察し、ウイスカの有無を確認した（この段階では、ウイスカかどうか怪しいものも対象として位置を記録しておいた）。
- (2) ウイスカ発生部位について、工具顕微鏡（OLYMPUS STM6-LM）を用い200倍で観察した。Photo 2に示すようにウイスカの根元から先端までの長さを基板上への投影長さとして測定した。

## 3. 結果

### 3.1 ウイスカ成長挙動

まず、フラックスの開発過程で最初に見つかった一般的な条件下でのウイスカの成長挙動をFig. 2に示す。グラフの横軸は試験時間（h）、縦軸がウイスカ長さ（ $\mu\text{m}$ ）である。（a）が低活性フラックス、（b）は鉛

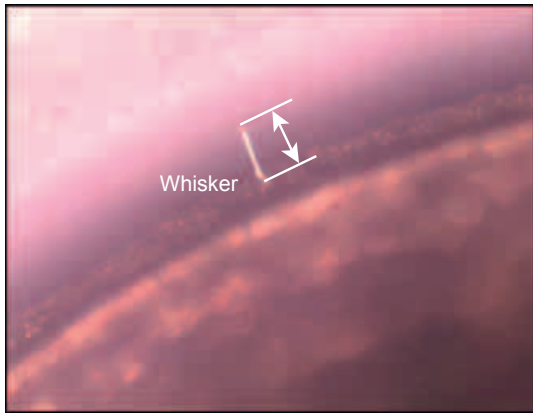


Photo 2 Out-view of whisker

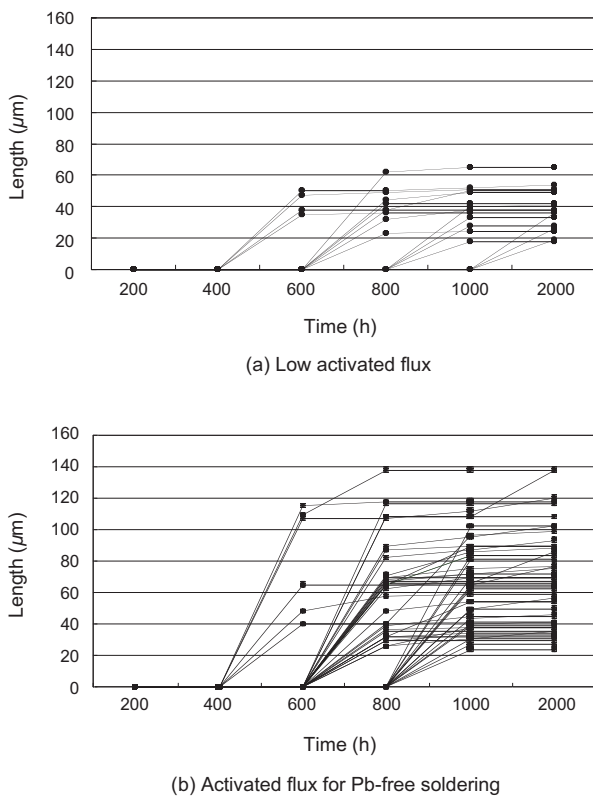


Fig. 2 Whisker length change with the lapse of time

フリーはんだ用フラックスである。いずれのサンプルも、200、400h経過時はウイスカは全く発生しておらず、600h経過後の測定で初めて観測された。また、発生したウイスカの成長はやがて飽和し、その後大きく成長することはなかった。以上より、今回のウイスカは一定の潜伏期間を有すること、成長長さは飽和するという特徴を持つことが判明した。いずれのサンプルも、2000h経過時点では、新たに発生するウイスカは全く無かった。1000hから2000hの間で成長するウイ

スカもほとんど無く、飽和は1000h程度で完了してしまうと考えられた。最大ウイスカ長さは低活性フラックスで約70 μm、鉛フリー用フラックスでは約140 μmであり、発生数においても鉛フリー用フラックスは低活性フラックスに比較し多かった。

### 3.2 製造要因を変更したときのウイスカ感受性

#### 3.2.1 リファレンス品のウイスカ発生状況

ウイスカ発生要因を振る前に、銅プリフラックス基板ではんだをSn-3.0Ag-0.5Cuとし低活性フラックスでN<sub>2</sub>はんだ付し、その後防滴材を塗布したリファレンス品のウイスカ調査結果をFig. 3に示す。グラフは試験1000h経過時点でのウイスカ長さ(μm)を横軸、ウイスカ発生数(本)を縦軸にとったヒストグラムである。ウイスカ発生数は9個、最大ウイスカ長さは51 μmであった。

#### 3.2.2 はんだ材による差

はんだの材を変えたサンプルのウイスカ精査結果をFigs. 4-9に示す。

用いたはんだと結果は、

- ・ Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.3Sb Fig. 4
- ・ Sn-4.0Ag-0.5Cu Fig. 5
- ・ Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.04Ni Fig. 6
- ・ Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.04Ni-0.003P Fig. 7
- ・ Sn-Cu-Ni (組成比守秘義務あり) Fig. 8
- ・ Sn-Pb共晶 Fig. 9

であり、それぞれ製品2台づつ試験に供した。結果は2台の合計である。

Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.3Sbはリファレンスであるサンプル(Fig. 3)と比べウイスカ数が少なく、Sbの添加によりウイスカの発生が抑制されているとも考えられる。

Sn-4.0Ag-0.5Cu、Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.04Ni、Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.04Ni-0.003Pはリファレンスと同程度のウイスカ発生数、最大長さであり、ウイスカの抑制効果はほ

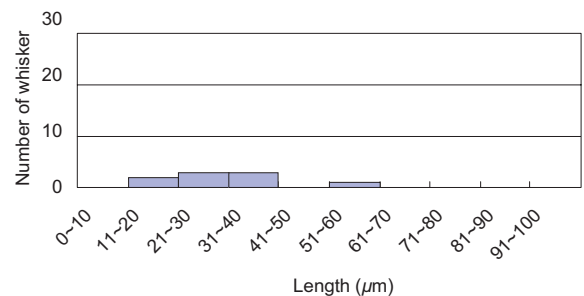


Fig. 3 Distribution of whisker length appeared from ref.

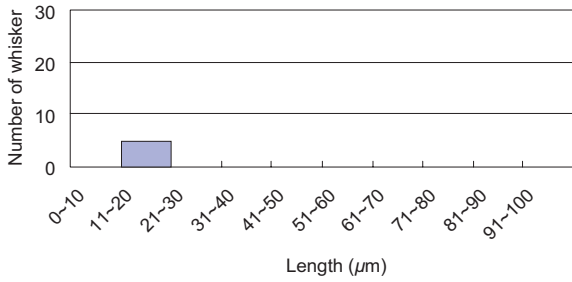


Fig. 4 Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.3Sb

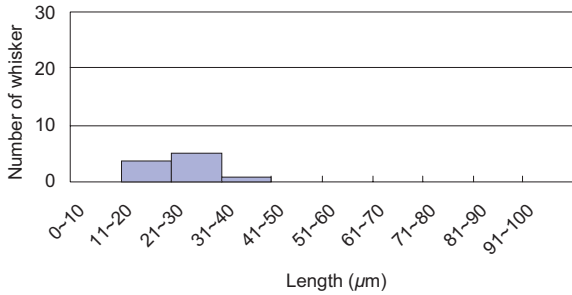


Fig. 5 Sn-4.0Ag-0.5Cu

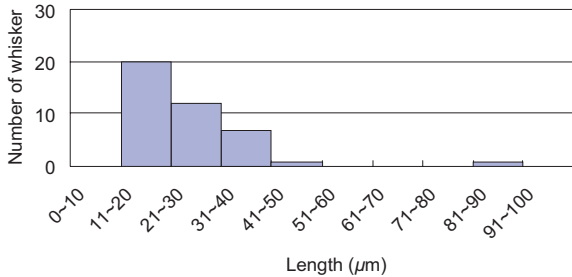


Fig. 6 Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.04Ni

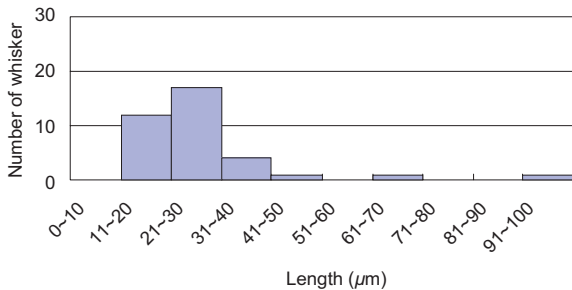


Fig. 7 Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.04Ni-0.003P

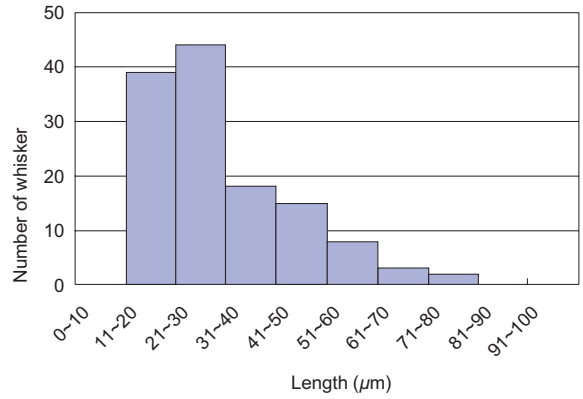


Fig. 8 Sn-Cu-Ni

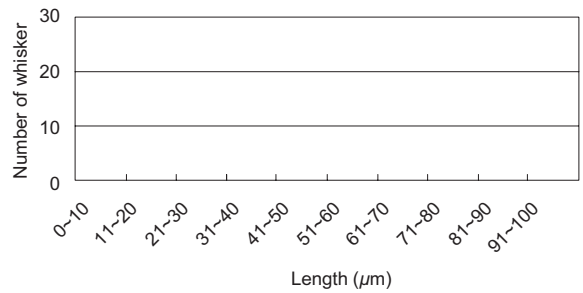


Fig. 9 Sn-Pb eutectic

とんど無いと考えられる。

Sn-Cu-Niはリファレンスに比べウィスカ発生数が多かった。Sn-Pb共晶はんだでは、耐久試験2000h終了時でもウィスカの発生は全く無く、Pbの添加によりウィスカが完全に抑制されることがあらためて確認された。

### 3.2.3 基板メーカーによる差

基板メーカーによるウィスカ発生差をみるため、基板メーカーを変えたサンプルを作製、ウィスカ精査を行った。その結果をFig. 10に示す。この図に見られるように、ばらつきの範囲内であると見なされる程度の違いしか現れなかった。なお、D社基板はオーバーレジスト状態の設計になっているため、ウィスカが全く観察されなかった。

### 3.2.4 基板表面処理

基板表面処理は特に無いのが一般的であるが、Cu上にNi/Auめっきした基板も用いられる。Ni/Auめっき基板は、めっきの内部応力に起因するウィスカの抑制効果があることが確認されている。そこで、Ni/Auめっきした基板のウィスカを調査した。すると、100 μmに達するウィスカが認められた。はんだからのウィスカに関してはNi/Auめっきによる抑制効果は無いと考えられる。

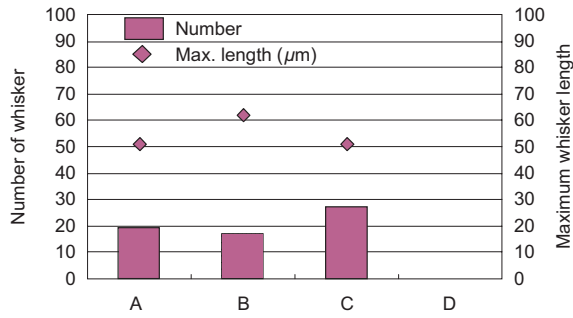


Fig. 10 Difference from PCB suppliers

### 3.2.5 防滴材有無および種類

腐食に関連すると考えられる防滴材の有無、防滴材種の違いによる差について調査した。

防滴材有/無でのウイスカ調査結果は、防滴材無しサンプルではリファレンス品との有意な差は無かった。また、防滴材を現行から他製品に変更した場合もリファレンス品と同程度のウイスカ発生数であり、防滴材種類が違ってウイスカの抑制に関して差は無いことが分かった。

### 3.2.6 フラックス残渣洗浄有無

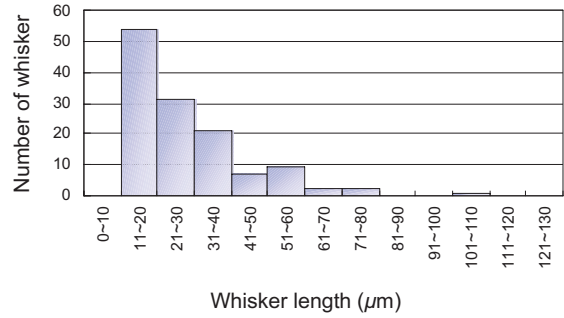
フラックス残渣の影響をみるため、はんだ付後の基板をクロロホルムに浸漬、3min.超音波洗浄し、さらに洗浄後防滴材有無でサンプルを作製しウイスカ調査を行った。その結果をFig. 11に示す。洗浄後防滴材無しのサンプルは非常にウイスカ発生数が多く、最大ウイスカ長さは104 μmであった。一方、洗浄後防滴材有りの場合ではウイスカ発生数は5個、最大長さも30 μm程度であり、ウイスカの発生は少なかった。洗浄しコーティングを行うことはウイスカの抑制につながると言える。

### 3.2.7 はんだ付雰囲気による差

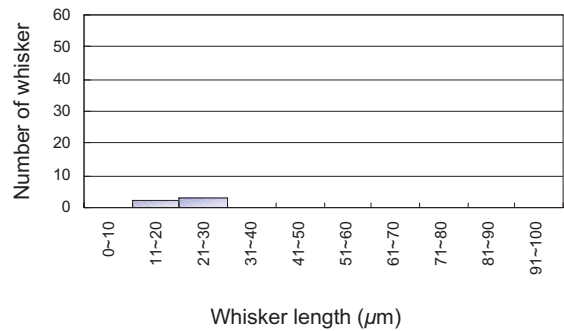
はんだ付雰囲気を大気としたサンプルのウイスカは、ばらつきがあるものの、リファレンスに比較し有意な差は無かった。

### 3.2.8 フラックス塗布量およびはんだ付条件による差

フラックス塗布量、プリヒート温度、はんだ付温度、時間を変えたサンプルを作製、ウイスカ調査を行った。フラックス塗布量が多くプリヒート温度、はんだ付温度が低い場合は、フラックス残渣が多く残り、一方、フラックス塗布量が少なくプリヒート温度、はんだ付温度が高い場合は、フラックス残渣が残りにくいという両極端の状況を想定してサンプルを作製した。結果は、いずれの条件においてもリファレンスと比較して有意な差は無かった。



(a) No conformal coated



(b) Conformal coated

Fig. 11 Whisker distribution after cleaning

### 3.3 試験条件の違いによる差

試験条件を60°C95%RH×1000h、80°C40%RH×1000h、85°C95%RH×1000h、80°C一般空調×1000hとして試験を行った。結果は、それぞれの試験条件の絶対水蒸気量で整理し、水蒸気量とウイスカ発生数、最大ウイスカ長さを比較した。その結果をFig. 12に示す。

60°C95%RH×1000h、80°C40%RH×1000h、80°C一般空調×1000hの条件では、全くウイスカが発生しなかった。85°C95%RH×1000hの条件ではウイスカ発生数がリファレンス品9個に対し66個、また最大ウイスカ長さもリファレンス品51 μmに対し96 μmに達し、非常にウイスカの発生しやすい条件であることが分かった。試験の絶対水蒸気量とウイスカ発生数、最大ウイスカ長さとの関係から、雰囲気中の水蒸気量とウイスカの発生・成長が関連していることが判明した。

## 4. メカニズムの推定

### 4.1 ウイスカ成長挙動のまとめ

ウイスカは一定の潜伏期間後に発生し、一度成長したウイスカはその後成長が飽和することが判明した。例えば、80°C95%RHの試験条件下では600h経過時点

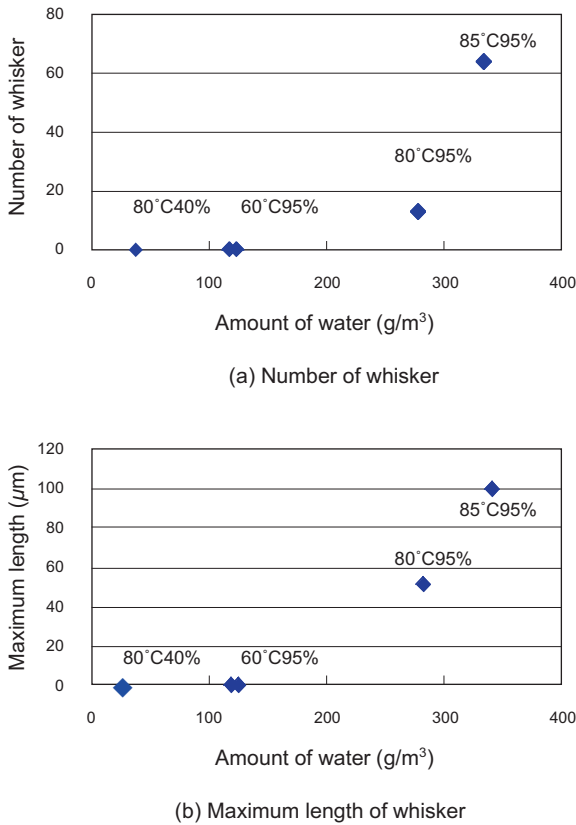


Fig. 12 Difference of test condition

で初めて確認され、一方2000h経過後に発生するウィスカはわずかである。このことは1000hでウィスカの発生、成長が飽和してしまうことを示している。

#### 4.2 ウィスカ要因の調査結果のまとめ

前項にてフローはんだ付における様々な条件を振ったサンプルでウィスカの発生数、長さを評価した結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) はんだ材質は、Sn-3.0Ag-0.5CuにSbを添加することでウィスカの発生が少なくなる。
- (2) フラックス残渣を洗浄し防滴材を塗布することで、ウィスカの発生は少なくなる。逆に洗浄後防滴材を塗布しない場合はウィスカが多発する。
- (3) 試験環境の水蒸気量とウィスカの発生傾向には大きな関連がある。試験環境中の絶対水蒸気量が多くなる程、ウィスカは多発、成長する。
- (4) 一方、基板メーカーの違いをはじめ、基板表面処理(Ni/Auめっき処理)、防滴材の有無、種類、はんだ付雰囲気、フラックス塗布量、プリヒート温度、はんだ付温度、時間などの条件で有意な差は出ない。
- (5) また、ウィスカの発生するランドと発生しないラ

ンドがあるため、その違いを調査したところ、Fig. 13のような傾向が見られることが分かった。

以上のとおり、試験条件としては、高温高湿環境下でのみ発生し、環境中の水蒸気量が多いほどウィスカは多発傾向にあることから、はんだの腐食がウィスカ発生 の主要因であると推察される。

#### 4.3 ウィスカ発生メカニズムの推定

次に、ウィスカ発生メカニズムの推定を行う。

上記の各知見から、腐食生成物による内部応力増加説が有力である。ウィスカが発生しているランド側面のはんだはウィスカが発生していない部位に比べはんだの付着が薄く、腐食生成物が生成しその部位が体積増加した際に応力を逃がす余裕が無い。ランド側面のはんだの局所的な腐食に関しても、エッジ部で基板銅箔の銅が露出していることより、局所電池作用により腐食がより進行しやすいのではないかと考えられるからである。

つまり、Fig. 14のごとく、ランド側面のはんだの腐食が、銅ランドとはんだが局所電池を形成するランド上下端から側面の中心に向かって進行し、腐食による体積増加がはんだ中央部の未腐食部に圧縮応力をもたらしその部分が再結晶化することによりウィスカが発生すると推定した。

潜伏期間については腐食初期がそれに相当し、成長の飽和については、腐食が全体に及んでしまうことが相当していると考えれば説明が可能であり矛盾はない。

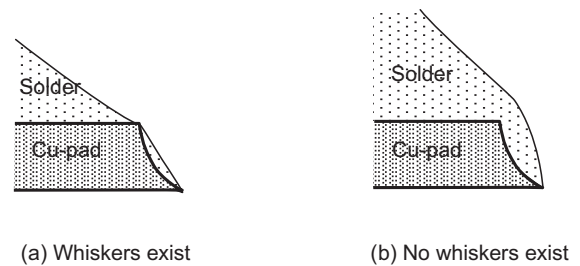


Fig. 13 Difference on the cross-section of soldered pad

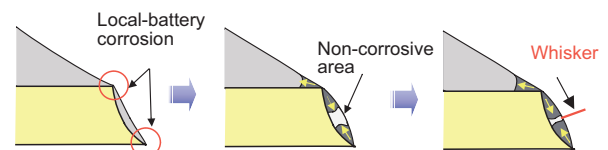


Fig. 14 Whisker growth processes

## 5. メカニズムの検証

### 5.1 ランド側面のはんだ腐食の経時変化

ウイスカの発生をもたらす薄く付着したはんだ腐食の経時変化について調査を行った。80℃95%RHの条件で、200、400、600、1000、2000h経過したサンプルのランド側面部の断面観察を行い、各試験時間における腐食率（Fig. 15）を算出した。その結果をFig. 16に示す。

Fig. 16より、試験時間が経過するに従い腐食率は大きくなり、1000hで約80%、2000hでほぼ100%に達していることが分かった。このように試験時間とともにランド側面のはんだの腐食が進行していくことが検証できた。

### 5.2 はんだ腐食の経時変化の定量化

腐食がO元素の拡散（酸化）によるものとするれば、式(1)に示す拡散の法則に従うと仮定できる。

そこで、80℃95%RH、85℃95%RH、60℃95%RH、80℃40%RHのそれぞれの環境条件で1000h経過したサンプルのランド側面部の断面観察を行い、ランド側面のはんだの腐食長さを測定し（n=15）、その平均値を

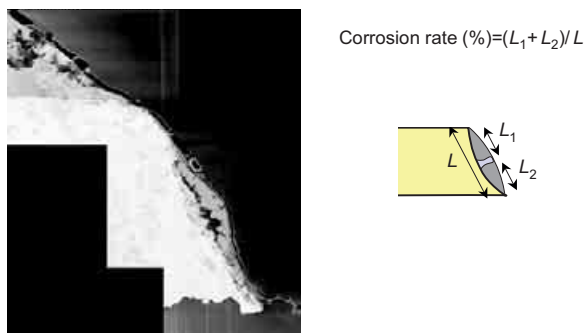


Fig. 15 Cross-section of Cu-circuit edge

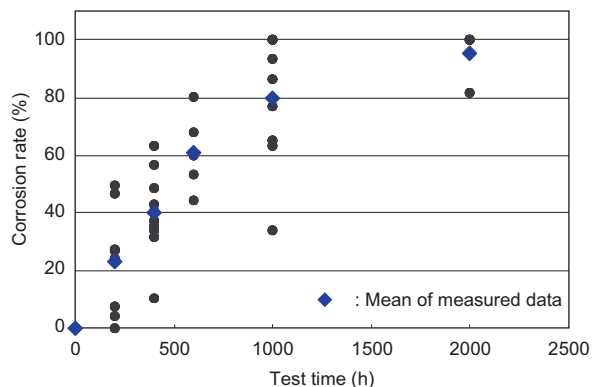


Fig.16 Corrosion ratio change with the lapse of time

各条件の腐食量（W）とし、式(1)の未知係数A、Q、k、Bを求め、拡散の法則による腐食進行の式を導出した。その理論式の値をFig. 16のグラフに重ね合わせるとFig. 17のようになる。

$$W = \sqrt{2Dt} \tag{1}$$

$$D = A \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \exp\left(\frac{B}{RH}\right)$$

W: 腐食量 D: 拡散係数 T: 温度 RH: 湿度  
A, Q, k, B: 未知係数

拡散の法則によって求めた腐食進行率は実際に測定した腐食進行率とよく一致していた。ランド側面のはんだはO元素の拡散による酸化、つまり腐食が試験時間の経過とともに進行していくことが検証できた。

また、温度、湿度で決まる  $-\left(\frac{C}{T} + \frac{B}{RH}\right)$  をパラメータとし、80℃95%RH、85℃95%RH、60℃95%RH、80℃40%RHの各試験条件における腐食量（ランド側面のはんだの腐食長さ）とウイスカ発生数をグラフにプロットするとFig. 18のようになる。温度、湿度が高く  $-\left(\frac{C}{T} + \frac{B}{RH}\right)$  の値が小さいほど、つまり言い換えれば高湿な環境条件であるほど、腐食量およびウイスカ発生数は増加することが読み取れる。

つまり、高湿な環境であるほど腐食は進行し、腐食とともにウイスカの発生も増加するという、腐食生成物による内部応力増加説の前半部分が検証できた。

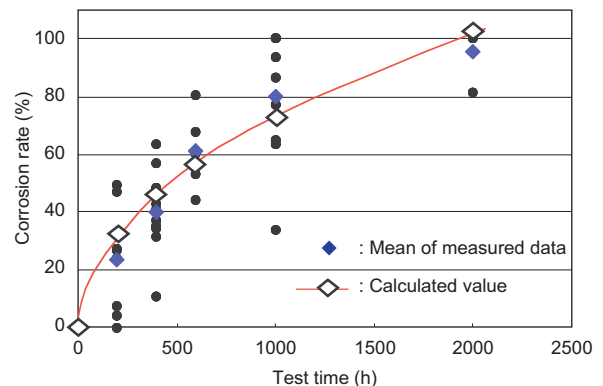


Fig. 17 Corrosion ratio change with the lapse of time

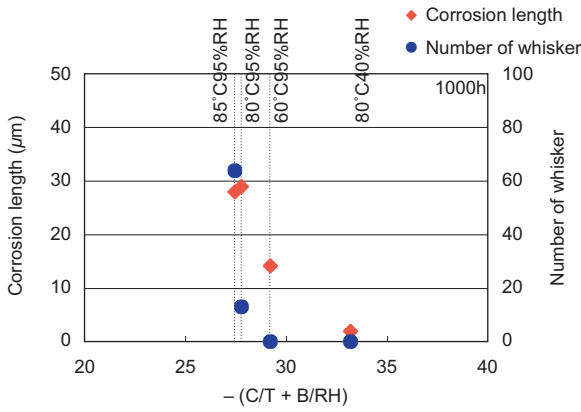


Fig. 18 Corrosion length vs. number of whisker under several corrosion parameter

### 5.3 腐食による内部応力発生を検証

前節で述べたようにランド側面部のはんだの腐食が進行することで、未腐食部に圧縮応力が生じることを確認するため、ランド側面をメッシュモデル化しFEMによる解析を行った。

#### 5.3.1 解析モデル

未腐食部の圧縮応力を評価するための解析に用いたモデルは、ランド側面のはんだを模擬した2次元平面モデルで、ランドの上下端からの腐食が腐食率20, 40, 60, 80%の場合をモデル化した。それをFig. 19に示す。

必要な物性値は文献より引用した。Sn→SnOの体積膨張率は1.4倍とした。腐食部に体積増加率1.4倍に相当する線膨張係数を与え、一定の温度幅で熱応力解析を行い未腐食部の応力を評価した。ヤング率は、Sn：50GPa、SnOはSnより硬い酸化物であることから便宜的にSnの10倍の500GPaを与えた。

#### 5.3.2 解析結果

Fig. 20に解析結果を示す。横軸に腐食率、縦軸に未腐食部の圧縮応力をとった。腐食率が大きいほど、未腐食部の圧縮応力は大きくなっている。つまり、ランド上下端からの腐食進行により未腐食部に圧縮応力が生じているという発生メカニズムの前半部分が今回の解析の仮定の下であらためて検証できた。Snの再結晶を生じる閾値が不明で定量的なことは分からないので、横軸に試験経過時間、縦軸にウイスカ発生数をとったグラフ (Fig. 21) と比較して考察する。この二つのグラフを比較してみると、内部応力の増加とウイスカの発生数は関連があることが分かる。以上の結果から、ランド側面の上下端からの腐食の進行により、はんだ未腐食部に圧縮応力が生じ、ウイスカの発生につながるという、腐食生成物による内部応力増加説の後半部分も検証できた。

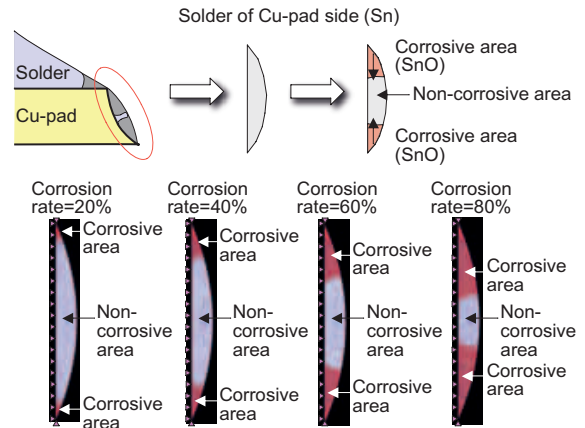


Fig. 19 Analysis model

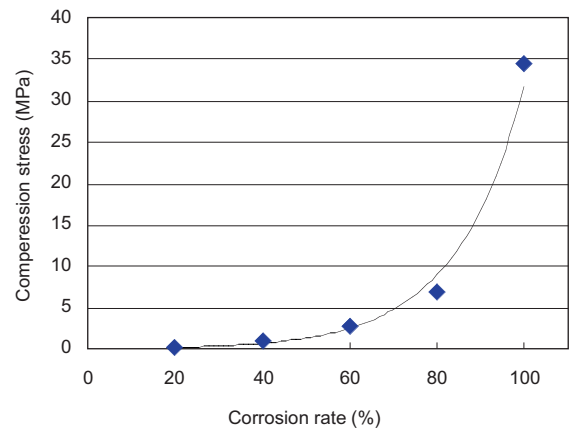


Fig. 20 Compression stress under several corrosion ratio

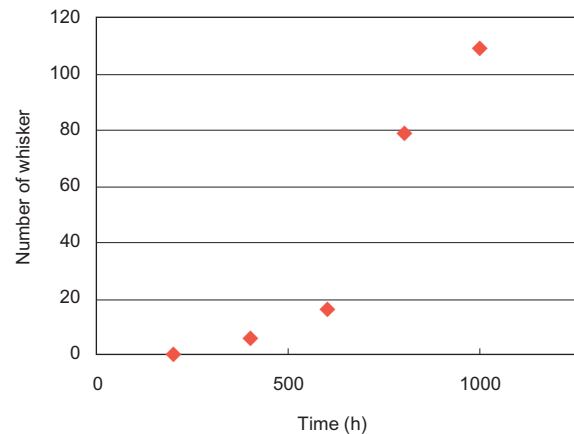


Fig. 21 Number of whisker under several corrosion ratio



## 6. 結言

鉛フリーはんだ付部からのウイスカについて、ウイスカ発生部の精査および発生メカニズムの推定、検証を行い、その成果として以下の知見を得た。

- (1) ウイスカは、そのほとんどがランド側面の薄くはんだが付着した部位から発生している。ウイスカ発生部のランド側面のEPMAによる分析結果から、ランド側面のはんだからはO元素が多く検出され、局所的に酸化（腐食）していた。
- (2) 高温高湿試験に供したサンプルのランド側面のはんだを経時的に観察したところ、試験時間が経過するにつれて、ランド側面のはんだはランド上、下端から中心に向かって挟み込むような形態で腐食が進行していることが分かった。ランド側面のはんだの腐食率を定義し測定したところ、試験時間の経過につれ腐食率は大きくなり、試験時間1000hではランド側面のはんだのほぼ全体が腐食し腐食率は100%近かった。
- (3) ウイスカの発生メカニズムは、ランド側面のはんだの上、下端部で一部露出したランド（Cu）とはんだ間の異種金属接触腐食（Cuをカソードとした局部電池作用によるはんだ（Sn）の腐食）により、ランド上、下端から腐食が進行、ランド中央部の未腐食部のはんだが圧縮応力を受けウイスカが発生するものと推定される。

- (4) 拡散法則の式を用い、はんだの腐食とウイスカの発生についての関連を調査した。上記（2）で述べたランド側面のはんだの腐食率は試験時間経過とともに大きくなっていくこと、試験が高湿な条件であるほどはんだの腐食率は大きく、ウイスカ発生数も増大することが検証できた。
- (5) 腐食による圧縮応力の発生について調査するため、ランド側面のはんだをメッシュモデル化し、FEMによる熱応力解析を行った。ランド上、下端からの腐食が20、40、60、80%進んだモデルのはんだ中央部の圧縮応力を比較したところ、腐食が進むにつれてはんだ中央部の圧縮応力は増大していくことが分かった。
- (6) 以上より、ウイスカの発生メカニズムは、腐食生成物による内部応力増加によるものであることが検証できた。

### <参考文献>

- 1) 渋谷忠弘ら:「外部付加による錫めっきのウイスカ発生・成長機構の解析的研究」, RTP13-7 (2005), 日本機械学会.
- 2) 坂本一三ら:「鉛フリーはんだ実用化検討の2004年成果報告書」, JEITA (2004), pp.45-56.
- 3) S.M.Arnold:「Repressing the Growth of Tin Wisker」, Plating, Vol.53 (1966), pp.96-99.



### <著者>



吉野 睦  
(よしの むつみ)  
生産技術開発部  
電気製品の要素技術先行開発に従事



三治 真佐樹  
(さんじ まさき)  
生産技術開発部  
接合分野の固有技術開発に従事



井黒 俊太郎  
(いぐろ しゅんたろう)  
生産技術開発部  
接合分野の固有技術開発に従事