

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年8月4日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246109

研究課題名（和文） 宇宙航空機器のすずウイスカ発生成長メカニズムの解明と抑制

研究課題名（英文） Tin whisker growth mechanism in aerospace electronics and its mitigation

研究代表者

菅沼 克昭（SUGANUMA KATSUAKI）

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：10154444

研究成果の概要（和文）：すずウイスカは、衛星の機器故障を引き起こし深刻な問題となっているが、未だにメカニズムが未解明であった。本研究では、過去に取り組み例の無い真空中の温度サイクル環境におけるウイスカ形成を調べ、大気中よりも真空中に於いてウイスカが細く長く成長することを明らかにした。さらに、すず表面の酸化膜の存在が影響することを突き止め、真空中ばかりで無く、大気中における温度サイクル・ウイスカ成長メカニズムを解明した。

研究成果の概要（英文）：Tin whiskers is one of the serious issues for aeronautics and the growth mechanism has not been understood yet. In the present work, the influence of vacuum environment on whisker formation in thermal cycling was examined. It was found that whiskers grow thinner and longer in vacuum than in air and that oxidation of tin has great influence. The whisker growth mechanism not only in vacuum but also in air was clearly clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	18,000,000	5,400,000	23,400,000
2010年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2011年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
総計	31,600,000	9,480,000	41,080,000

研究分野：工学

研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：電気接続・配線

## 1. 研究開始当初の背景

すずウイスカは、60年以上の長い年月に渡り、発生成長のメカニズムが未解明なために、

市場において多くの機器故障を起こしてきた。2000年以降の材料最先端解析技術と理論的な研究活動により、ようやくウイスカを生じ

る原因として 5 つの異なる環境因子が影響することが示唆された。その一つの因子として、電子部品とすずめっきの熱膨張差に起因するめっき内の圧縮応力が挙げられ、厳しい温度サイクルに曝される機器で、高密度のウイスカが発生する原因となる。ただし、その詳細なウイスカ発生メカニズムは解明されておらず、特に、宇宙衛星はウイスカによる機器故障が頻発しているにも関わらず、ウイスカ発生に対する宇宙環境、特に高真空の影響が全く未知であった。宇宙で用いる機器は、地上とは異なり補修が極めて困難であり、設計段階から高いレベルの信頼性が求められる。また、大電流が流れる場合に発生するエレクトロマイグレーション (EM) も、ウイスカ発生の原因となることが指摘されている。これは、パワー機器において懸念されるウイスカ発生であるが、研究の取組例は少なく、発生メカニズムは未解明であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、宇宙の特殊な真空環境におけるウイスカ発生・成長メカニズムを解明し、これに基づき抑制策を提案することを目標とした。特に、地球周回衛星は地上で用いる機器の桁高い温度サイクルに曝されることから、その成長メカニズムを理解し、成長速度を予測することは重要である。取り組む主な項目として、1) 温度サイクル・ウイスカに対する真空環境の影響、基材の材質影響の評価、さらに、ウイスカ成長速度予測、2) 表面コート (高分子によるコンフォーマルコート) の効果の評価、3) エレクトロマイグレーション・ウイスカのメカニズムの検討を行った。

## 3. 研究の方法

(1)ウイスカ発生用のサンプルは、純すずを所定の厚さにめっきしたセラミックチップ部品と Fe-42Ni 合金リードフレームを用いた。代表的な断面組織を図 1 に示す。いずれも、基材の熱膨張がすずめっきより小さい組み合わせである。

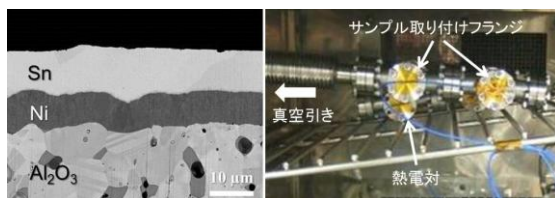


図 1 セラミックチップ 部品のめっき断面と温度サイクル試験装置。

真空中の温度サイクルにおけるウイスカ成長評価のために、2 つの真空装置を用いた。一つは、ペルチェ素子を用いた加熱冷却真空炉であり、1 サンプルを  $1 \times 10^{-4}$  Pa の真空中で

-20°Cから 80°Cの温度範囲で温度サイクルを掛けるもので、もう一つは多数のサンプルを同時に評価できるように、大型温度サイクル炉にステンレス鋼製の真空パイプを挿入し、-40°Cから最高 125°Cまでの温度範囲で評価することが出来るようにした (図 1)。また、これらの装置を用い、大気中における温度サイクル評価も比較として実施した。

評価は、一定の温度サイクル後の SEM および TEM による観察を行った。TEM サンプル作製には、Ar イオンミリングを用いた。

(2)ウイスカ抑制策として、ウレタン系およびシリコン系高分子塗布膜 (コンフォーマルコート) による効果を調べた。評価は、主として SEM によりウイスカ発生状況の観察で実施した。

(3)EM 評価は、現象の基礎的な知見を得るために、実用合金として Sn-3Ag-0.5Cu のバンプ接続、および、純すず、および Sn-In 合金を用いた図 2 の Cu 基板の突き合わせ接合体を用いた。電流密度としては、 $10 \text{ kA/cm}^2$  レベルで制御し、温度は 125°Cから 160°Cの範囲で制御した。試験中の電流値変化を測定し、破断寿命を評価した。また、EBSP によるすず結晶方位の評価を主として実施した。

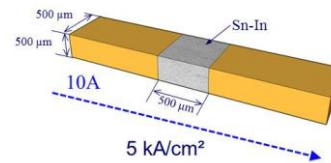


図 2 EM 試験用接合サンプル

## 4. 研究成果

(1)すずウイスカ発生に対する真空雰囲気の影響が、極めて大きいことを見出した。図 3 には、すなわち、大気中では、既に知られているように、曲がりくねった数十  $\mu\text{m}$  の長さの短いウイスカが成長するのに対して、真空中ではウイスカが直線的に成長し、サイクルの増加により 100  $\mu\text{m}$  を越えた長さになる。この結果は、今回の評価で真空中の温度サイクルを実施することで初めて知り得たことであり、宇宙における電子機器としては、信頼性を確保するための深刻な課題であることが明らかになった。

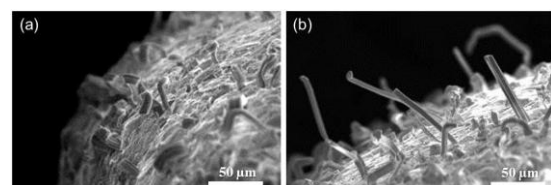


図 3 セラミックチップの端子に生じた温度サイクルウイスカ (SEM)。(a): 大気、(b): 真空、500 サイクル。

図4は、ウィスカの最大長さ、最大太さ、発生密度を測定した結果を示すが、大気中では500サイクル以上では長さが飽和しているのに対して、真空中では1500サイクルまで直線的に成長が継続している。ウィスカ発生密度は変化がないが、ウィスカ太さは、真空中がより細くなる。

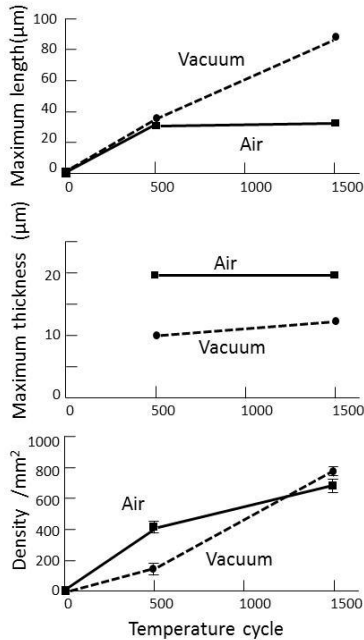


図4 セラミックチップ 端子に見られるウィスカ成長へ及ぼす雰囲気の影響。

(2)温度サイクル条件で生じるウィスカ成長における組織的な興味深い特徴が見出された。図5には、大気中の典型的なウィスカを示すが、曲がりくねった太いウィスカが成長方向に多数の筋状の組織を示している。これらの組織的特徴は既知であったが、加えて、(b)に示すウィスカ成長に垂直な方向に多数の筋状模様が形成していることが判明した。その間隔は数百 nm と細かい。このリングは、温度サイクルを1サイクルから変化させ詳細な測定を実施した結果、1つのリングが1サイクルに間に形成されることが判明した。

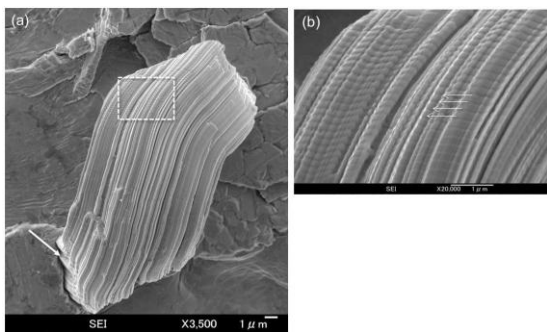


図5 大気中ウィスカの表面に見られる微細なリング (SEM)。また、(a)の矢印に、ウィスカ根本には深い溝が形成されている。

リングの間隔は、サイクル数と雰囲気の影響を受け、表1のように、ウィスカ先端よりも根本近くで間隔が狭くなり、真空中が大気中より間隔は長くなる。この間隔は、1サイクルのウィスカ成長を示すことから、ウィスカの成長速度を与えることが分かった。すなわち、ウィスカの発生初期は成長速度が速いが、温度サイクルとともに成長速度は鈍化する。また、真空中はより成長が早いことが示される。この情報により、ウィスカの成長速度予測可能であり、引いては機器の寿命予測を実現する。本研究では、さらに基材やめっき厚さを変えて評価を行い、それぞれがウィスカ成長速度へ影響を与えることが明らかになった。

表1 ウィスカ表面のリング間隔へ及ぼす雰囲気の影響 (nm).

雰囲気	大気	真空
ウィスカ根本	91	143
ウィスカ先端	222	354

(3)図5(a)に見られたウィスカ根本の深い溝の形成原因を探るために、組織観察を行った。図6は、溝の断面のTEM写真を示す。すずめっき表面、ウィスカ、溝の全てがSnOで覆われていることが分かった。温度サイクルを掛けない場合は、めっき表面は微細な粒子を含むアモルファスに近いSn-O酸化膜であるが、温度サイクルにより結晶化してSnOになると言える。興味深いことは、溝の先端には必ずずの結晶粒界があり、溝が結晶粒界に沿って形成されることが分かった。また、図で左側の結晶粒であるウィスカ最下部のSnO膜はAやBで示される割れを生じており、ウィスカが上方へ向かって最下部から成長し、酸化膜が破損したことを示している。溝の中ではSnO膜が両側からせり出し、中央付近で接触している。左側のウィスカが成長するときこの接触は大きな摩擦となり、ウィスカ成長を阻害するだろう。

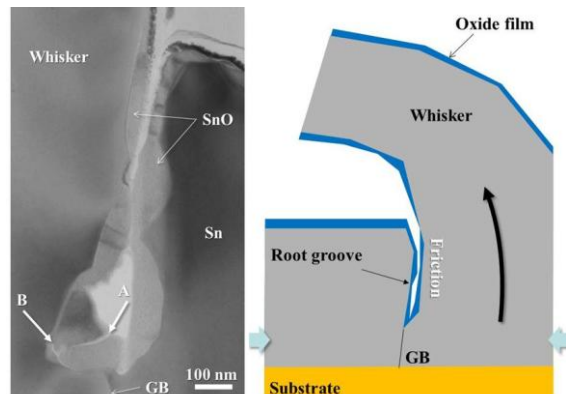


図6 ウィスカ根本の粒界割れ(TEM)と温度サイクルによる大気中ウィスカ成長メカニズム。



図6に示されるウィスカ成長は、次のように進むことが分かった。大気中の温度サイクルでは、すすめっき表面の酸化が進み、特に粒界で温度サイクルによる亀裂が生じ酸化膜が形成される。一度形成した粒界割れ酸化膜は、低温では再結合できず、次のサイクルで更に粒界割れが成長する。この現象は、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食現象に類似している。このようにして、めっき膜の粒界割れが表面から徐々に進行し、結晶粒の中で特に圧縮応力の蓄積した粒からウィスカ成長する。ウィスカ根本の粒界割れ壁面の酸化膜は温度サイクルごとに相対する壁面の酸化膜同士で摩擦を生じ、ウィスカは根本周囲の不均一な摩擦により曲がりくねった温度サイクルウィスカに特徴的な成長を示す。また、比較的太いウィスカとなるのは、表面酸化膜を押し上げるために、ウィスカの根本圧力が高い必要があることが原因と考えられる。

一方、真空中では酸化の影響が消失し、まずめっき膜粒界割れが生じるものの、次のサイクルで塞がる現象が見出されており、図6のような根本割れ—酸化の進行を見せない。従って、ウィスカは直線的となり、細く長く成長する。このように、宇宙環境では、真空であることがウィスカ成長を促進すること、その原因としてめっき表面の酸化の影響が大きいことを明らかにした。

(4)温度サイクルウィスカの抑制対策として、従来からウィスカ対策として用いられている各種コンフォーマルコートの効果の詳細を確認し、メカニズムを調べた。3種類のコーティングを調べた結果、全ての処理でウィスカの成長が効果的に抑制されることが分かった。図7には、短く抑制された典型的なウィスカ断面写真を示す。

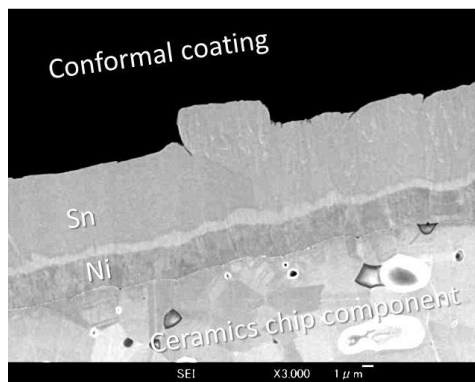


図7 コンフォーマルコートで成長が抑制されたウィスカ (SEM). 真空中 250 サイクル.

図8には、3種類のコンフォーマルコートされたチップ部品電極からのウィスカの最大長変化をまとめたが、いずれもウィスカ成長が  $15\mu\text{m}$  以下に抑制され、雰囲気の影響はほとんど無いことが示されている。

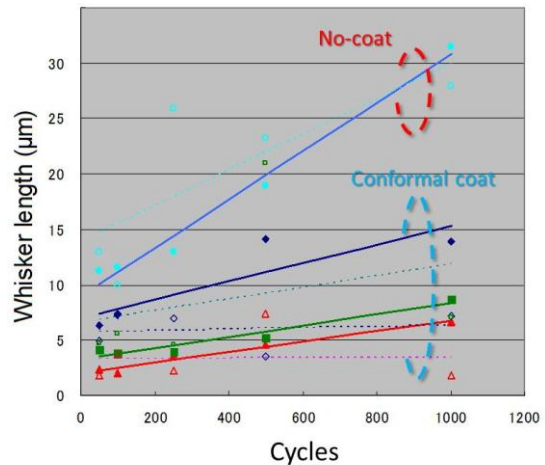


図8 コンフォーマルコートが及ぼすウィスカ最大長さへの影響. 実線は大気中、波線は真空中の温度サイクルで、色ごとに異なる高分子を示す.

(5)Sn-Ag-Cuはんだボールを用いたEM評価から、すずの結晶方位でc軸方位が電流方向が一致した場合に元素の拡散が速まり、銅電極の消失、ボイドの形成などで断線故障が生じ易くなることが明らかになった。

EMの抑制策として、合金化による微細化効果が優れていることをSn-In 2元合金で証明し、提案した。図9は、Sn-(0~16) wt%In合金のEM寿命を測定した結果を示している。0%Inが約220時間で断線しているのに対し、In添加量の増加に伴い寿命は延び、16%In添加で約430時間となる。

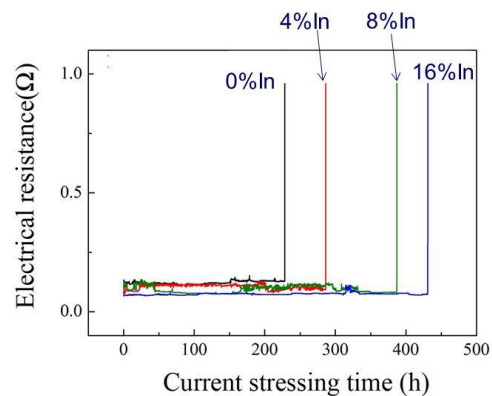


図9 Cu/Sn-xIn/Cu 接合体のEM断線寿命変化 ( $10\text{kA}/\text{cm}^2, 140^\circ\text{C}$ ).

In添加効果を調べるために、微細組織をEBSPを主として解析した。その結果を図10に示すが、純すずや4%In添加合金では、結晶粒が比較的粗大であるのに対して、In添加量が増加すると微細化し、特に、16%In添加合金は微細な等軸晶となっている。このことから、純すずの粗大な結晶のc軸が電流方向に対して一致した場合にEM劣化が促進されるのに対して、Inの添加効果は、In量が増える

に従い結晶が微細化・等軸晶化されることで、c軸が電流方向に対して連続にならず、EM寿命が延びることにある。すなわち、Inによる微細等軸晶化が、EM抑制のメカニズムであると判明した。

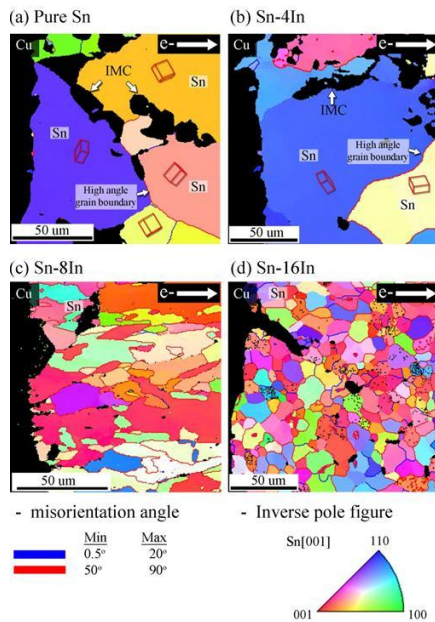


図1 0 Sn-xIn合金のEM後の結晶粒組織(EBSP).

(6)その他の成果として、銅基板上のすずめっきからの室温におけるウイスカ発生が、界面のすず粒界に沿った金属間化合物成長による圧縮応力であること、黄銅(Cu-Zn)基材上のすずめっきからは、室温におけるウイスカ成長がほとんど生じず、この原因が界面化合物の成長が遅いこと、鋼板上の垂鉛めっき空のウイスカ発生が、垂鉛の酸化とZn-Fe化合物形成による圧縮応力にあること、機械的圧縮で発生するウイスカがすずの双晶変形を伴うこと等を解明した。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(査読有り、計13件)

- ① Y. Mizuguchi, Y. Murakami, S. Tomiya, T. Asai, T. Kiga, K. Suganuma, Effect of crystal orientation on mechanically induced Sn whiskers on Sn-Cu plating, *J. Electron. Mater.*, 53[12] (2012), in press.
- ② 中川 剛, 根本規生, 山田敏行, 菅沼克昭, コンフォーマルコーティングによるウイスカ成長性抑制効果の評価, 電子情報通信学会論文誌, J95-C [11](2012), in press.
- 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ウイスカにおける屈曲・湾曲部の形成と結晶方位の関係性, 電子情報通信学会論文誌, J95-C [11] (2012), in press.

- ④ Y. Mizuguchi, Y. Murakami, S. Tomiya, T. Asai, T. Kiga, K. Suganuma, Effect of crystal orientation on Sn whisker-free Sn-Ag-Cu plating, *Mater. Trans.*, (2012), in press.
- ⑤ K. Lee, K.-S. Kim, K. Suganuma, Y. Tsukada, K. Yamanaka, S. Kuritani, M. Ueshima, Effects of the crystallographic orientation of Sn on the electromigration of Cu/Sn-Ag-Cu/ Cu ball joints, *J. Mater. Res.*, 26[3] (2011), 467-474.
- ⑥ A. Baated, K.-S. Kim, K. Suganuma, Effect of intermetallic growth rate on spontaneous whisker growth from a tin coating on copper, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, (2011), 10.1007/s10854-011-0346-5.
- ⑦ A. Baated, K.-S. Kim, K. Suganuma, Whisker growth behavior of Sn and Sn alloy lead-free finishes, *J. Electron. Mater.*, 40[11] (2011), 2278-2289.
- ⑧ K. Suganuma, A. Baated, K.-S. Kim, K. Hamasaki, N. Nemoto, T. Nakagawa, T. Yamada, Sn whisker growth during thermal cycling, *Acta Materialia*, 59[1](2011), 7255-7267.
- ⑨ K. Lee, K.-S. Kim, K. Suganuma, Influence of crystallographic orientation of Sn-Ag-Cu on electromigration in flip-chip joint, *Microelectron. Reliab.*, 51[12](2011), 2290-2297.
- ⑩ Influence of indium addition on electromigration behavior of solder joint  
K. Lee, K.-S. Kim, K. Suganuma, *J. Mater. Res.*, 26[20](2011), 2624-2631.
- ⑪ A. Baated, K.-S. Kim, K. Suganuma, Whisker growth from an electroplated zinc coating, *J. Mater. Res.*, 25[11](2010), 2175-2182.
- ⑫ A. Baated, K.-S. Kim, K. Suganuma, S. Huang, B. Jurcik, S. Nozawa, M. Ueshima, Effects of reflow atmosphere and flux on Sn whisker growth of Sn-Ag-Cu solders  
*J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 21 (2010), 1066-1075.
- ⑬ 金 權銖, 菅沼克昭, 寄門雄飛, 李奇柱, 阿龍恒, 辻本雅宣, 錫ウイスカ成長に及ぼす端子材の影響、銅と銅合金, 49(2010), 122-115.

〔雑誌論文および総説〕(査読無し、計3件)

- ① 菅沼克昭, 鉛フリーはんだ実装技術の高付加価値化、ロボット, No. 203 (2011), 34-37.
- ② 根本規生, 鈴木浩一, 中川 剛, 山田敏行, 菅沼克昭, 宇宙分野におけるすずウイスカの影響、第23回秋季信頼性シンポジウム発表報文集、東京、11月5日、(2010), pp. 15-18.
- ③ 金 權銖, 菅沼克昭, 錫ウイスカ抑制技術、生産と技術、Vol.62, No.3(2010), pp.16-19.

〔国際会議発表〕(計10件)

- ① (招待講演)Y. Mizuguchi, Y. Murakami, S.

- Tomiya, T. Asai, T. Kiga, K. Suganuma, Effect of crystal orientation on mechanically induced Sn whiskers of Sn-Cu platings, 2012 TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, FL, USA, March 11-15, 2012.
- ② J.-L. Jo, K. Lee, K. Suganuma, Behaviors of Sn surface with whisker generation after thermal cycle, International Symposium on materials Science and Innovation for Sustainable Society, Eco-Materials and Eco-innovation for Global Sustainability, Osaka, Nov. 28-30, 2011
- ③ J.-L. Jo, K.-S. Kim, K. Suganuma, Growth mechanism of Sn whiskers in a vacuum and air with thermal cycling, MS&T 2011, Ohio, USA, Ohio, USA, Oct.16-20, 2011
- ④ K. Lee, K.-S. Kim, K. Suganuma, Electromigration behavior of Sn-In lead-free solder alloy under high current stress, 2011 TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, CA, USA, Feb.27-Mar.3, 2011.
- ⑤ K.-S. Kim, J.-L. Jo, K.-J. Lee, A. Baated, K. Suganuma, N. Nemoto, T. Nakagawa, Toshiyuki Yamada, Whisker growth behavior in a high vacuum with thermal cycling, 2011 TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, CA, USA, Feb.27-Mar.3, 2011.
- ⑥ T. Nakagawa, T. Yamada, N. Nemoto, K. Suganuma, Evaluation of conformal coating for mitigation of tin whisker growth (Part II), 4th International Symposium on Tin Whiskers, June 23-24, Maryland, (2010)
- ⑦ N. Nemoto, T. Nakagawa, T. Yamada, K. Suganuma, Tin whisker evaluation status for space application, 4th International Symposium on Tin Whiskers, June 23-24, Maryland, (2010)
- ⑧ (招待講演)K. Suganuma, Prevention technologies of whisker growth for reliable electronic products, 11<sup>th</sup> JIC meeting (Jisso International Council), May, 26th -28th 2010, Kyoto Japan
- ⑨ (招待講演)K. Suganuma, Effects of alloying on tin whisker growth and some finding on fatigue mechanism, 6th Lead-Free Solder and Technology Workshop:139th Annual Meeting & Exhibition, February 14, Seattle, (2010).
- ⑩ K. Suganuma, K.S. Kim, Y. Shimada, K. Yamamoto, T. Kudoh, N. Nakamura, H. Oshima, S. Hayashi, Room temperature whiskers, thermal cycling whiskers and alloying effects, 3rd International Symposium on Tin Whiskers, Lyngby, June 23,(2009).

[学会発表] (計4件)

- ① 趙 亭來, 濱崎 恭子, 菅沼克昭, 辻本 雅宣, Pb 微量添加による室温 Sn ウィスカ発生の抑制と組織的特徴, 日本金属学会 2011 年秋季大会, 2011 年 11 月 7 日、沖

縄コンベンションセンター (沖縄)

- ② 菅沼克昭, 錫ウィスカ発生メカニズムと抑制策 (招待講演)、日本航空宇宙工業会素材専門委員会、2010 年 9 月 30 日、日本航空宇宙工業会 (東京)
- ③ 菅沼克昭, 鉛フリー実装は新たなステージへ～高信頼化のためのキーワード: ウィスカ、耐熱、更に高温/低温化へ～ (招待講演)、京都実装技術・信頼性研究会第五回例会、2010 年 3 月 16 日、京都府産業支援センター (京都)
- ④ 菅沼克昭, めっき膜と界面の微細構造とウィスカ発生の関連、電子実装ウィスカ防止技術フォーラム、電子情報技術産業協会、2010 年 3 月 2 日、芝浦工業大学豊洲キャンパス (東京)

[図書] (計3件)

- ① K. Suganuma, Tin whiskers, Lead-Free Solders; Materials Reliability for Electronics, ed.by K. N. Subramanian, John Wiley and Sons Ltd, (2012), pp.323-335.
- ② 菅沼克昭, Sn ウィスカによる機器故障の歴史、フレキシブルプリント配線板の最新応用技術、CMC 出版、(2009)、pp.133-142.
- ③ 菅沼克昭 (監修)、環境調和型エレクトロニクスの信頼性向上、シーエムシー出版、(2009)、344 ページ。

[その他]

ホームページ「鉛フリー相談室」において、ウィスカ現象など様々な技術相談を実施している。

<http://www.eco.sanken.osaka-u.ac.jp/PbFree/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

菅沼 克昭 (SUGANUMA KATSUAKI)  
大阪大学・産業科学研究所・教授  
研究者番号: 10154444

### (2)研究分担者

金 權鉄 (KIM KEUN-SOO)  
大阪大学・産業科学研究所・助教  
研究者番号: 90304857 (平成 22 年度まで分担者)

### (3)研究協力者 (平成 22 年度より)

根本 規生 (NEMOTO NORIO)  
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・安全信頼性推進部技術開発室 技術領域リーダー

中川 剛 (NAKAGAWA TSUYOSHI)

日本アビオニクス株式会社・情報システム事業部第二技術部 エキスパート