
外部応力型錫ウィスカーに関する考察

Study about Tin-Whisker under the Condition of Outer Stress

藤田 滋*

Shigeru FUJITA

河合 栄二*

Eiji KAWAI

宮武 直**

Sunao MIYATAKE

花野井 隆**

Takashi HANANOI

要 旨

2006年7月施行のEU-RoHs指令の鉛フリー化活動において世界的な課題である外部応力型錫ウィスカー対策に関する研究内容である。電子機器の神経回路を形成するFFC並びにコネクタ部品の接触部に発生する錫ウィスカーは、回路の短絡事故を惹き起こした事例が報告されてきた。錫ウィスカーは、その発生モードから(1)内部応力型と(2)外部応力型に大別される。前者の発生メカニズムはほぼ定説化されている。一方、後者はこれまでメカニズムは未明であった。背景としては対象物が多岐に亘ること、また再現性が乏しく、実験検証が極めて困難であることによるものである。著者らはウィスカー発生傾向、結晶解析、応力解析などで有機的に現象解析作業を実施し、モデルを構築した。本報告では、FFCとコネクタ嵌合部において金属間化合物Cu₆Sn₅の壁に純錫めっきが閉じ込められ、高い圧縮応力場が形成される。応力勾配に沿って錫原子が短時間で表面に押し出されウィスカーが成長する、応力緩和時に伴い成長が停止するモデルを紹介する。

ABSTRACT

The external stress type tin whisker is studied, which is a worldwide problem in the lead-free activity of the EU-RoHs instruction of enforcement in July 2006. The short-circuit accident induced by tin whisker has been reported about various kind of products, in the contact parts of FFC and the connector parts that form the nerve system of an electronic equipment. According to the generation mode, the tin whiskers are roughly classified to (1) the internal stress type and (2) the external stress type. The generation mechanism of the former is almost established. On the other hand, the latter mechanism is not clear, because the problem relates to many topics, the reproducibility is insufficient and the experimental verification is very difficult.

We analyze the phenomena considering the whisker generation tendency, the crystal analysis, and the stress analysis, etc. and proposed model. In this paper, the whisker growth model in connector engagement part are described.

* 研究開発本部 基盤技術研究所

Core Technology Research Center, Research and Development Group

** MFP事業本部 QAセンター

Quality Assurance Center, MFP Business Group

1. 背景と目的

鉛フリー化に伴いめっき表面から発生する針状の錫ウイスキーは成長して隣接する電極間に跨り短絡事故を惹き起こした事例が報告された。2003年頃から、電子部品メーカーで構成される業界団体JEITAではEU-RoHs指令の鉛フリー化に向けて錫ウイスキー対策作業を進めてきた。しかし2006年7月施行までに完了できないとの危機感から2005年2月に「JEITA鉛フリー化完遂緊急提言 報告書」の中で下記の声明を出した。

「錫系メッキを使用する限り、錫ウイスキーの発生はゼロとはならないためセットメーカーが構造、アプリケーションを考慮し個別に規格を設定する必要がある」その声明を受けて、セットメーカーは、各社独自に現象解明を急ぎ、納入メーカー選定・仕様決め作業に拍車をかけた。

錫ウイスキー（以下、ウイスキーと表現する）は、その発生モードから①内部応力型と②外部応力型に大別される。前者①の発生メカニズムはほぼ定説化されている。即ち、錫めっきと基板の界面に形成される金属間化合物層Cu₆Sn₅の成長に伴う圧縮応力を駆動力とする説である。エネルギー緩和現象として、拡散錫原子が結晶粒界を押し上げてウイスキーとして成長する。

（文献1, 2, 4）一方、後者②は対象物が多岐にわたり且つ再現性が乏しく、実験検証が極めて困難であるため学会、業界の鋭意研究を以ってしてもメカニズムは未解明であった。

この現状を鑑み、電子機器の神経回路ともいえるデータ通信用のFFCとコネクタ嵌合部（Fig.1）におけるウイスキー（Fig.2）を最重要視した。本報告ではウイスキー発生傾向、結晶解析、応力解析など総合的な現象解析の結果を紹介する。

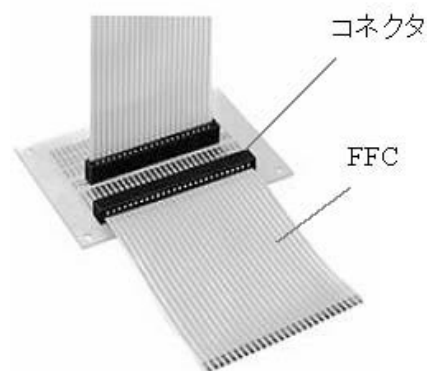


Fig.1 Outlook of FFC & Connector.

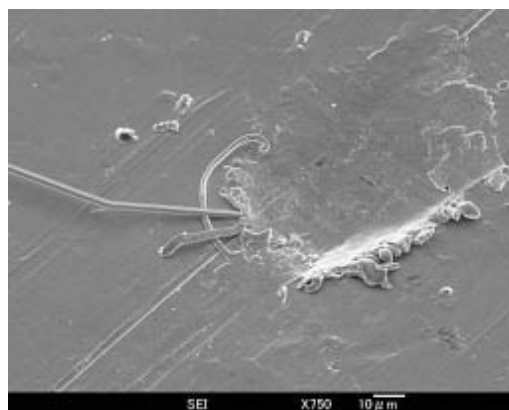


Fig.2 Example Tin Whisker on the FFC (FFC : Flexible Flat Cable).

2. 技術

2-1 解析概要

予備実験と文献調査で判明した疑問を掲げ、これらを総合的に説明できるモデル提唱を研究目標とした。外部応力型の錫ウイスキーの特徴を列挙する。

- 1) 自然型に対して、成長速度が10000倍以上速い。
- 2) 複雑多岐なウイスキー形状をしている。
- 3) コネクタ／FFCの組み合わせの違いで発生率が変化する。
- 4) 室温状態の方が発生しやすい。

2-2 解析方法

2-2-1 解析手順

解析手順をFig.3に示す．外部応力型ウィスカーを考察するには嵌合部での現象をミクロからマクロまで総合的にデータ化する必要がある．特に嵌合系の固有現象を整理，定量化することが極めて重要であると考えた．応力解析計算も必須である．

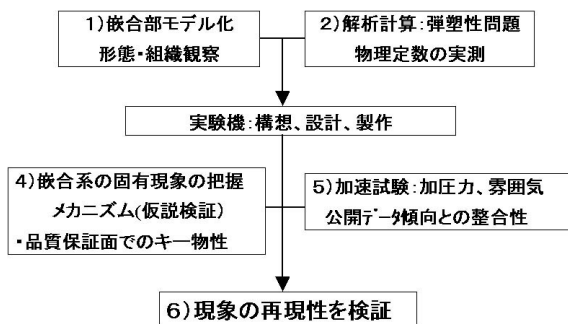


Fig.3 Procedure of study.

2-2-2 現象把握

現象把握の予備ステップとして，FFCとコネクタの嵌合部の形態観察を実施した．

- (1) 予備観察：レーザ顕微鏡とSEMで表面凹凸状態とFFC長手方向の変形を調べた．変形モードをFig.4aに模式化する．また観察結果をFig.4bに示す．嵌合部はコネクタ周辺が隆起しながら，全体としては基板も含め湾曲している．嵌合領域は0.3um深さである．隆起部の体積は嵌合痕体積の約10%であった．典型的な弾塑性変形モードであることが判った．更に，嵌合部の錫めっき表面は無数の線状痕とマイクロクラックが認められた．周辺の隆起部にはめっきの擦れ屑も付着している．

予備観察をもとに，以下(2)から(9)の各解析方法で本格的な解析を実施した．

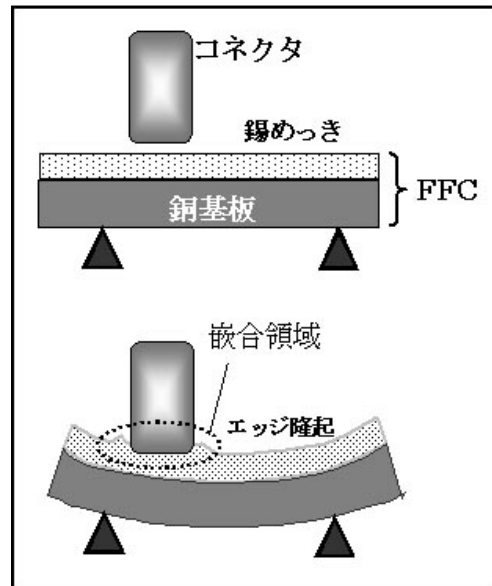


Fig.4a Model of Tin Whisker derived from outer force.

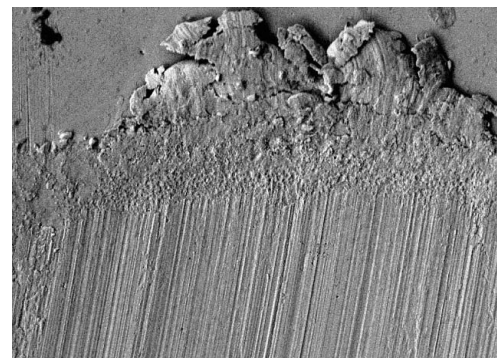


Fig.4b Concave of Tin Whisker derived from outer force.

Fig.3の1)と4)に対応するのは(2)～(6)，2)に対応するのが(7)と(8)である．

- (2) 断面組織観察：純錫の結晶粒界，面積率，厚み分布を観察する．Cu-Tin化合物層の形態，厚み，表面への近接様相を観察する．
- (3) 嵌合痕を含む断面変形観察：嵌合応力の解析のため，代用特性としてめっき厚みの変化を圧縮率で定量化する．
- (4) 表面結晶観察：結晶サイズと分布を観察する．2次元の断面情報と組み合わせることで3次元的な理解が得られる．広い面積で観察可能なのでマクロ解析にも有効である．

- (5) ウィスカー形態観察：嵌合ウィスカーの形態を分類し，現象のマクロ的な傾向を把握する．
 - (6) ウィスカー根元の組織観察：ウィスカー発生起点の組織観察により，ウィスカー形態との関連性を確認する．特に化合物層，純Snの粒界情報（傾斜，サイズ等）を知る．（弾塑性変形シミュレーションのモデルに反映）
 - (7) 結晶方位解析（EBSP）：ウィスカー成長挙動に関する情報を得る．
 - (8) 断面組織の機械的性質（ヤング率，硬度）：めっき断面でのナノインデント計測を実施する．変形拘束多軸応力を考察するための基礎データとする．またFEMによる応力計算の材料定数として用いる．
- 注）(2)～(6)はFig.3の1)と4)に対応，(7)と(8)はFig.3の2)に対応している．

2-2-3 有限要素法による応力・歪み解析

FFC，コネクタの実計測データを用い計算モデルを設計した．押し込み深さ（ μm ）を入力値として弾塑性変形場を計算した．モデルは2次元1/2対称モデルとし，MARC要素タイプは#11（平面ひずみ要素）を用いた．

形状，物性値，境界条件は全て実観察データを反映させることとした．

2-2-4 試料と解析装置

- (1) 解析サンプル：市販品500 μm ピッチのFFCとコネクタを使用した．FFCは純銅板にリフロー処理済みの純錫めっき，コネクタは純銅板にNiめっき後に純錫めっきが施されている．それらから純錫の厚み比率の異なるサンプルを選択した
- (2) 条件：嵌合試験（Fig.6）で試験荷重1N/Pin，500時間放置した．
- (3) サンプルの分類：全Pinを観察してウィスカー最大長さをFig.5にプロットした．横軸は純錫の厚み比率である．錫ウィスカーの発生しやすさの目安として0～30 μm ，100～500 μm の2グループに分け，比較解析を実施した．
- (4) 解析装置：用途別に(a)(b)(c)を使用した．

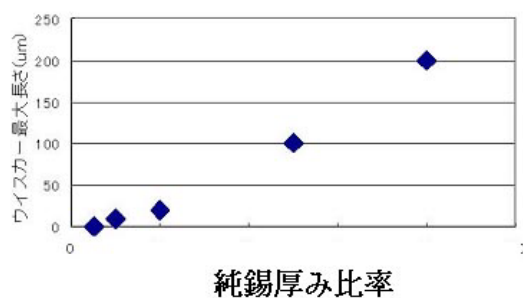


Fig.5 Relationship between a quantities of pure-Tin and tin Whisker max.Length.



Fig.6 An experimental device.

- (a) 断面作成：SII社 収束イオンビーム加工装置 SMI2050（50 μm 角，AccV30KV），マイクローム，FIB（FB2000A），フラットミリング装置（GATAN製Model691）
- (b) 形態観察：日本電子社製JSM-6500F（50 μm 角，AccV 7KV）
- (c) 結晶方位解析（EBSP）：TSL社製 OIM（50 μm 角，AccV 25KV）(5) ナノインデント装置（MTS社製）

2-3 結果

2-3-1 結晶学的な形態観察

ウィスカーが頻発するサンプルの結果を纏めた．

- (1) 嵌部直下ではめっき層は60%以上圧縮変形する．
- (2) めっきAsDepo状態の5倍以上の結晶サイズが多い．

- (3) 化合物層は純錫の30倍硬い. (Table 1)
 - (4) ウィスカ発生場所は偏在する. 0.1 μ mオーダの極細タイプが発生するケースがある. (Fig.2&9)
 - (5) 嵌合部エッジ部には弾塑性変形で盛り上がり形状が顕著である. (Fig.4b)
 - (6) 嵌合部直下では純Sn層が殆ど存在しない. (Fig.17)
 - (7) 嵌合圧が高いほどニードル型錫ウィスカが発生する傾向が認められた.
- 以下, 詳細に述べていく.

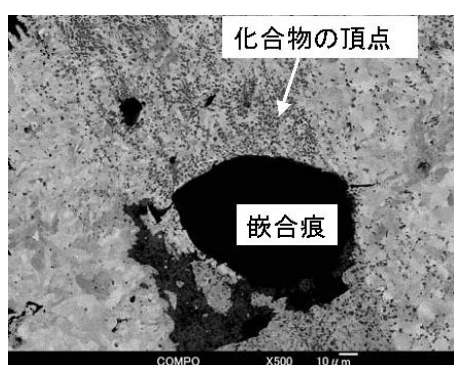


Fig.7 istribution of Cu-Tin Intermetallic Compound (*500).

Fig.7は嵌合部（黒い円形領域）を含むFFCの表面の極く浅い平面観察結果である. 図中の黒い斑点は露出した化合物の頂部である. 画像倍率は500倍である. 分布に疎密があり, 斑点は独立している.

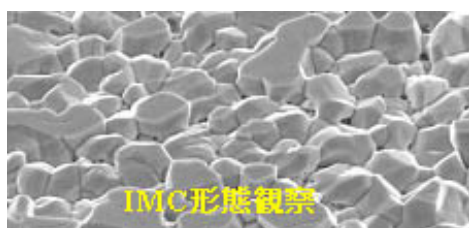


Fig.8 Surface of Cu-Tin Intermetallic Compound.

純錫層のみを溶解する薬品を用いて直接観察した. 剣山状である. EBSP解析から六方晶C軸方向成長が主であった. 純錫と大傾角 Σ 3粒界を形成していた.

Fig.9は直径2 μ mと0.2 μ mのニードル型ウィスカである. 応力開放に必要な原子量を一定とすれば, 径の2乗に反比例して長く成長することになる.

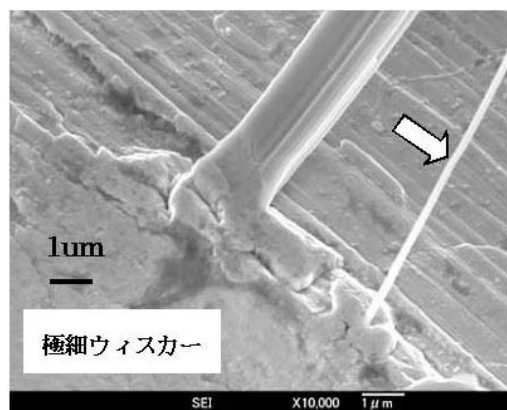


Fig.9 Needle type Tin Whisker.

実用面での効果を考慮すると, 太くて短いウィスカの形態が, 短絡事故回避には好ましいと考えた. 従ってコラム型とニードル型の違いを解析することも重要な観点であると考えた. Fig.10の左は極細のウィスカ根元断面, 右は太くて短いコラム型の断面である. 図中の赤線マーカは1 μ m長さである. コラム型では粒界3重点があり, 根元の結晶サイズと同じウィスカである. 極細のウィスカでは右上の嵌合痕と化合物層で形成された極めて狭い根元を有している.

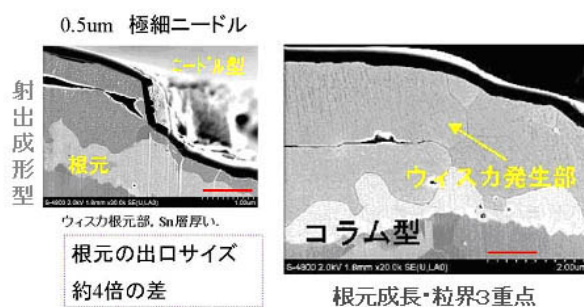


Fig.10 Observation of Tin Whisker's root.

Fig.11は純錫めっき組織の平面観察結果である. 結晶サイズを定量化すべく, 個々の結晶の面積を算出してグラフ化した. Fig.12は横軸に結晶No.を縦軸に結晶面積 (μ m²)をとったグラフである. 図で黄色で囲んだ部分 (通常サイズ) が結晶の直径が5 μ m以下の領域

である。グラフに示した如く、通常サイズの2倍～10倍の大きさを持つ結晶が多数観察された。特にNo.19では20 μm 近い結晶が観察された。

FFCの製造では所定の断面を得るために複数段のダイス線引き工程を経る。加工歪み除去の熱処理とリフロー処理が施される。そのためめっき初期よりも大型の再結晶組織となる。

めっき結晶サイズより遥かに小さな径を有するウィスカーの説明には、自然発生型ウィスカーで一般的な結晶粒サイズを維持する現象とは異なるモデルの導入が必要であることが判った。

以上の観察結果は次の2つの可能性を示唆するものである。

- 極細ニードル型は、細い出口から錫原子が塑性流動で絞りだされた可能性が高い。
- コラム型は原子の拡散速度が極めて速い条件下で根元結晶サイズで成長した可能性が高い。

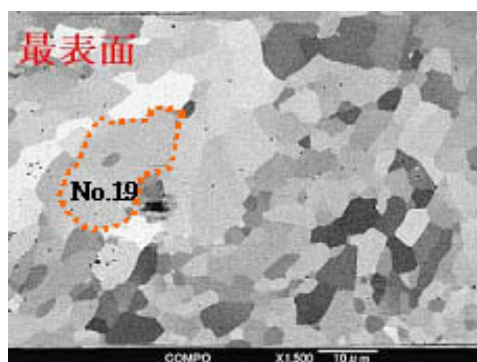


Fig.11 Observation of Tin grain size.

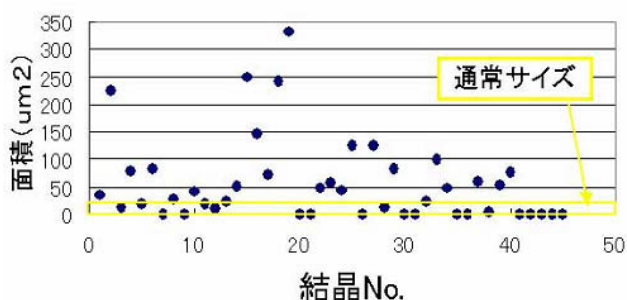


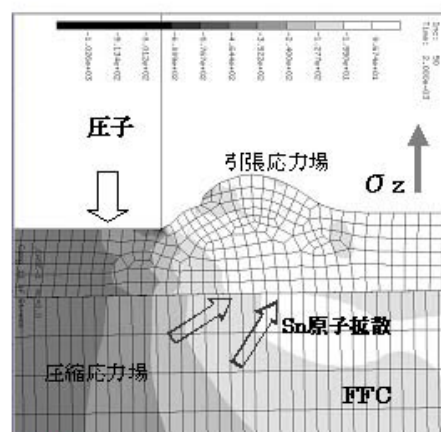
Fig.12 Distribution of Tin grain size on Whisker rich sample.

2-3-2 弾塑性変形モードによる計算結果

断面観察をもとに、有限要素法による応力・歪み解析を実施した。(Fig.13)

めっき全厚み2 μm 、コネクタの押し込み深さ0.4 μm 、コネクタ構成は銅基板、Ni層、めっき層とした。更にめっきの寄り現象も反映してコネクタエッジ部は硬いNi要素を配置した。FFC側は平坦な化合物層の厚み、コネクタエッジ形状、摩擦係数、加圧軸の傾斜角度などをパラメータとし、種々の計算を実施した。最終ステップでは金属間化合物層を凹凸形状として計算を実施した。化合物層の頂点とコネクタエッジの位置関係を変えたシミュレーションを実施した。

■ 応力勾配、歪み場



剛体矩形圧子と平滑合金層でのSn原子移動図

Fig.13 A model of inner stress calculation.

計算結果を纏めると

- 隆起部には2箇所引っ張り歪みの極大点 (Fig.15) がある。
- 純Sn厚みが薄い程、圧縮応力が高い。
- 加圧軸傾斜で隆起傾向大である。亀裂促進効果がある。
- 摩擦係数 μ 増大は隆起を抑制する効果がある。
- コネクタエッジのNi露出は、圧子引っ張り応力を軽減する。FFCでは応力集中増加の効果がある。

- (6) 化合物頂点と圧子エッジの接近で圧縮応力増大する。

凹凸形状の化合物を三角形に近似した計算例を示す。

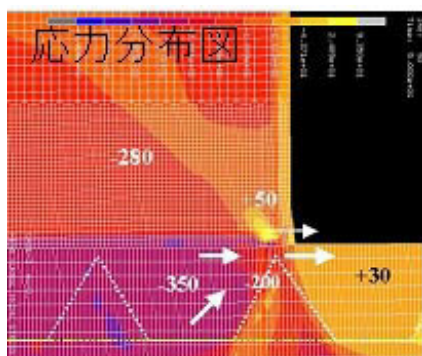


Fig.14 Stress chart.

Fig.14はコネクタ（上半分）とFFC（下半分）の外部応力負荷時の応力場の計算結果である。応力値は各主応力を用いて、静水圧 $\sigma = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3}$ とした。また、押し込み深さ0.4umの条件、即ち、1N/Pinとした。

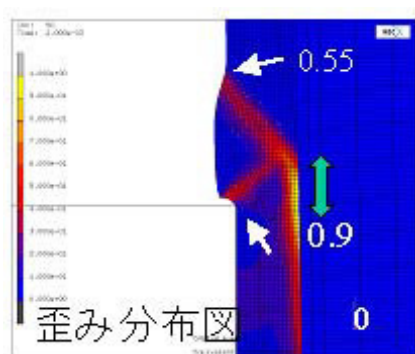


Fig.15 Strain chart.

変形場の拘束壁である化合物層（図中白線三角形）に沿って応力勾配が形成されている。最大で-350Mpaの圧縮応力が得られ、FFC表面には+30MPaの引っ張り応力値が得られた。この値は純錫の塑性流動が起こるに十分な値である。コネクタ側はエッジ部に硬いNiを露出させている。応力値は内部で-280Mpa、表層部で+50Mpaである。FFC・コネクタともに嵌合エッジに向かった勾配応力場を形成していることが判った。

Table 1 : Mechanical properties measured by Nano-indenter apparatus.

硬度(GPa)比較 (MTS製 ナノインデント)		0.5mm (A)	0.5mm (B)	1.0mm
Sn	-----	0.246	0.282	
Cu6Sn5	9.02	7.643	7.756	
Cu	1.09	1.12	1.11	
樹脂	0.185	0.041	0.382	

Table 1はナノインデント計測で実測した各層の機械的物性値である。計算にはこれらの数値を使用した。

3. 考察

メカニズム解析すなわちウィスカー発生モデルの妥当性は次の単純な疑問に答えられるかどうかで判断できる。①どんな力で？ ②どんな経路で？ ③どこから顔をだす？ ④いつ止まる？

品質保証面でのキーパラメータを抽出するために、発生しやすい条件とその効果を説明していく。

- ・ウィスカー長さ：出口のサイズが微小で、拘束状態の純錫体積が大きい程長くなりやすい。
- ・発生箇所：Z方向の内圧勾配が大で、Cu6Sn5の凹凸の急峻度が高く、表面への近接し、マイクロクラック分布密度が高いほど発生しやすい。
- ・発生時期：外力の大きいほど、環境温度が室温に近いほど短期間で発生しやすい。低温になる程、再結晶化が抑制されやすい。従って応力緩和が進行しにくく、内部応力が高く維持されると考えた。
- ・発生しやすいさ：表面の酸化物SnOxが薄いほど（根拠：還元除去処理でのウィスカー発生実験から）、純錫層の結晶欠陥が少ないほど（根拠：TEM観察結果による）発生しやすい。SnOx膜は脆い性質を有するのでマイクロクラックが発生しやすく出口形成の確率が増すためである。
- ・金属間化合物の形態：凹凸が急峻で段差が大きい程発生しやすい。AsDepo状態とFFC化後のIMC形態比較から、線引き工程と熱処理工程がIMC成長を促進したことを確認できた。個々の結晶成長速

度のばらつきが平面観察像で疎密像に見え、断面では凹凸差として認識される。

- ・ 錫原子の移動経路：基本的に結晶粒界であるが、極細型のウィスカーの場合は、錫の塑性流動の影響が濃厚である。成長速度が自然型では 0.4 \AA/s 、外力型では $1500\text{-}10000 \text{ \AA/s}$ と極端に異なる現象は新規な塑性流動説で説明できる。

錫の塑性流動は高い剛性を有する Cu_6Sn_5 化合物層の壁で形成される急峻な応力勾配の場に沿ってなされる。ウィスカーの源は化合物層とコネクタで圧接された領域から供給される。（根拠：Fig.17断面写真による）

FEMによる応力・歪み計算からコネクタにおいても同様のモデルが適用可能である。Fig.16に示したNi-Sn金属間化合物の凹凸形状と物性と負荷圧を考慮すると自然な結論である。各種公開データにおいてコネクタでのウィスカー発生は数多く報告されている。

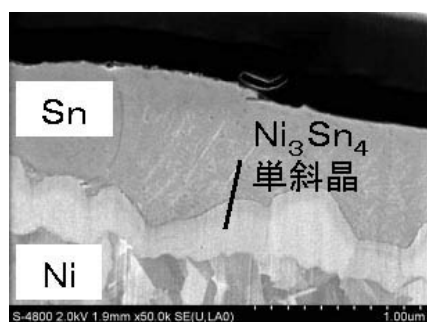


Fig.16 Observation of Connector section.



Fig.17 part of pure-Tin squeezed toward surface (white : IMC, grey : pure Tin).

Fig.18でFFC・コネクタでの外部応力型ウィスカーモデルを解説すると以下ようになる。

コネクタ押し込みは化合物の凸部頂点で停止する。それ以後は基板も含め全体が大きく弾塑性変形をする。

純錫めっきより遥かに高い剛性を有する Cu_6Sn_5 化合物層が壁となり、その内部に閉じ込められた純錫原子領域には 300Mpa の圧縮応力場が形成される。表面近傍では引っ張り応力場が形成され、且つ、集中的な歪み発生部が形成される。この部分でマイクロクラックが生じる。根元の結晶サイズより小さなウィスカーは、この出口から短期間で押し出される形で成長する。出口の形状と応力の大きさ、純錫の量がウィスカー断面形状や長さに影響を与える。内部応力が緩和されると成長も停止する。

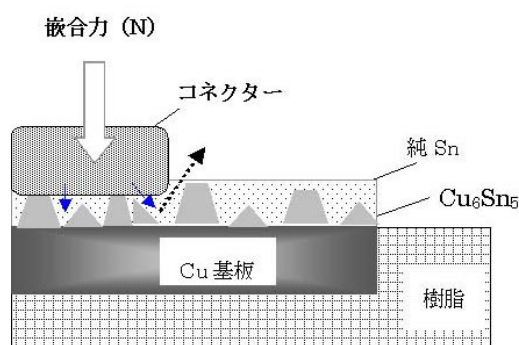


Fig.18 New model of Tin Whisker derived from outer force.

4. 結論

ウィスカー形態、根元部、組織観察、応力計算から新たなモデルの妥当性を検証することが出来た。

種々の因子の複合的な作用を明らかに出来た。

5. 成果

外部応力型ウィスカー解析は、業界、学会では数例の試験データがあるが現象が複雑かつ高度な解析が必要なため、現在も尚、データに裏付けられたモデルの発表例は無い。（文献3）

メーカーと共同の膨大な組み合わせ試験を回避するために着手した本研究は、一応の妥当な結論を得ることに成功した。このことはFFC・コネクタ等の汎用電極

部品を搭載するセットメーカーにとっては製品の品質保証面で非常に大きな成果である。更にグリーン購買管理用の社内技術ガイドも制定でき、今後の継続的な活動として定着することができた。

6. 今後の展開

金属間化合物層の凹凸成因を知るべく、銅基板との結晶整合性の解析を実施中である。特にEBSP等の手法で結晶解析・粒界解析を実施し法則性の有無確認を狙うものである。

7. 謝辞

本解析に当たり（株）コベルコ科研と（株）メカニカルデザインの多大な協力に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Whiskers: Truth and Mystery IPC/NEMI Symposium on Lead-Free Electronics I.Boguslavsky September 19, 2002
- 2) Understanding Whisker Phenomenon: Driving Force for Whisker Formation Chen Xu, Yun Zhng, C.Fan and J.Abys
- 3) フリーはんだ実用化検討の 2005, 2006 年成果報告書 （社）電子情報技術産業協会（JEITA）実装技術標準化委員会 山本克己 他
- 4) ACCELERATED GROWTH OF TIN WHISKERS R. M. FISHER, L. S. DARKEN AND K. C. CARROLL