

スズウィスカーの成長機構

辻 清 貴*

*石原薬品(株)(〒652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5-26)

Growth Mechanism of Tin Whisker

Kiyotaka TSUJI*

*Ishihara Chemical Co., Ltd.(5-26, Nishi-yanagiwara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

Keywords: Tin, Whisker, Growth Mechanism, Driving Force

1. はじめに

1940年代初頭において通信機器のトラブルが多発したため、その原因を調査したところ、コンデンサーの電極に施されたCdめっきから針状のウィスカーが成長して、電極間が短絡したためと判明してから、ウィスカーの問題が広く知られるようになった¹⁾。1950年代には、Snめっきをはじめ、Znめっきからもウィスカーが発生することが知られるようになった²⁾。しかし、Arnold³⁾により、Pbを3~10%含むSn-Pb合金めっきからはウィスカーが成長しないことが示され、その後今日にいたるまで、電子部品の表面処理として同めっきが多く採用されてきた。

ところが、最近ではEUにおけるRoHS規制などにみられるように、電子機器から鉛を排除する動きが広がる中で、ウィスカーの問題が、半世紀以上を経て再び注目されるようになってきている。この問題については、多くの研究がなされてきたが、今のところウィスカー成長機構について、完全に理解されるには至っていない。しかし、ウィスカー対策は電子機器の信頼性を確保する上で、最も重要な課題の一つであり、その成長機構の解明が急務となっている。

ここでは、これまでに報告された研究から、ウィスカーの重要な特徴や、成長に影響を及ぼす要因についてまとめ、これまでに提出されているウィスカー成長のモデルを概観し、それらの問題点について考えていくとともに、著者の考え方も提示していく。

2. ウィスカーの特徴

2.1 形態および強度

ウィスカーはその根元から成長し⁴⁾、大抵の場合単結晶で、全体がほとんど同じ太さの針状を呈している。直径は1~4 μm、長さはその1000倍程度であり、最長9mmのものが確認されている⁵⁾。Herringら⁶⁾はSnウィスカーの曲げ試験をおこない、通常のSnの最大降伏歪が約 10^{-4} であるのに対し、ウィスカーが 10^{-2} 以上の弾性歪に耐えることを示した。こ

れは、通常の金属では、その中に運動し得る転位が多数含まれていて、容易に塑性変形するのに対し、ウィスカーの場合、転位の数が極端に少なく、転位を全く含まない理想結晶の理論強度に近い強度を持つためだと考えられている。実際、LeBretら⁷⁾はSnウィスカーをTEMで観察し、転位が含まれていないことを報告している。このように、転位密度が極端に低い理由としては、その成長過程の中に再結晶や結晶成長過程が含まれているからと考えられる。後述のように、転位の増殖や転位の運動により、ウィスカーの成長機構を説明しようとする説が多く提出されているが、上記事実はこのような説とは相容れるものではないと思われる。

2.2 成長方向

ウィスカーはおおむね直線的に成長するが、中には振れたものや、キックを有するものがある。また、報告されているSnウィスカーの成長方向を表1にまとめた^{7~10)}。これらから分かるように、ウィスカーの成長方向は、比較的low indexの結晶軸と一致する。これらの成長方向がSnの塑性変形におけるすべり方向と一部一致することから、すべり、つまり転位の運動がウィスカー成長の原動力であるとの考え方に根拠を与えている。しかし、表1にはSnのすべり面、すべり方向¹¹⁾も記載したが、すべり方向と一致するウィスカーの成長方向は[001]と[101]のみである点に着目することが必要である(詳細後述)。

Baker¹²⁾によると、キックしているウィスカーは、たと

表1 ウィスカーの成長方向とSnのすべり方向

研究者	成長方向	文献
Ellis	[001], [100], [101], [111]	8)
Smith	[001], [100], [101], [111]	9)
Morris 他	[100], [210], [101], [001], [110]	10)
LeBret 他	[110], [103], [321]	7)
Snの{すべり面}[すべり方向]:		
	{110}[001], {100}[001], {100}[101], {101}[101], {121}[101]	11)

えば [100] 方向から [101] 方向へと成長方向を変えるだけで、キックしている部分においても結晶が連続しているという。このことは、LeBret ら⁷⁾が TEM を用いて確認している。

一方、ウィスカーのように微細な構造物の場合、表面エネルギーが、その成長条件や構造自体を決定する重要な因子となっていると考えられる¹³⁾。ウィスカーが上記のような低指数方向に成長する場合、その側面は表面エネルギーの低い低指数面で構成することができる。つまり、成長方向を軸とする晶帯面群のうち、特に表面エネルギーの低い面で側面を構成できる。このように一定の結晶学的な方向に成長するということは、ウィスカーの表面エネルギーを最小化するための結果であると考えられる。

3. ウィスカー成長に影響を及ぼす要因

3.1 外部応力の影響

Fisher ら¹⁴⁾は、鋼板上の Sn めっきにリング状のクランプで外部応力を印加すると(17~52 MPa)、その周辺に著しく多くの、しかも著しく速い成長速度(1500~10000 Å/s)でウィスカーが成長することを示した。通常の条件下では 0.2~0.4 Å/s 程度^{15)~17)}と報告されているのに比較すると、その程度が分かる。この Fisher らの実験結果は、Sn 原子が圧縮応力の存在する場所からウィスカーの根元へ移動(拡散)することを示したことで、重要な意味がある。

3.2 内部応力の影響

従来から多くの研究者により、めっき時に生成する内部応力がウィスカー成長の駆動力と考えられてきた^{5),15),19),31)}。また、素地と Sn めっき間の結晶不整合に起因する歪が、Sn めっき層の内部応力の源とも考えられてきた^{15),18),19)}。ウィスカー成長は、そのような内部応力の緩和現象であると理解されてきたのである。しかし、最近まで特にそのことが実証されることはなかった。Tu(ら)^{17),20),21)}は、クォーツ上に成膜した Cu と Sn の二層薄膜の界面において、X 線回折法により Sn 側に圧縮応力が、Cu 側に引張り応力が生成することを示した。また、Tu は、この応力が Sn と Cu の界面に生成する金属間化合物(以下 IMC。室温の場合、Cu₆Sn₅ が生成する)と Sn および Cu の密度の違いにより発生すると考えた(Sn, Cu, IMC の密度はそれぞれ、7.28, 8.96, 8.27 g·

cm⁻³)。さらに、Tu は皮膜表面にたまたま存在する酸化膜の破れ目から、圧縮応力に押し出されるようにして、ウィスカーが成長すると考えた。このモデルでは、酸化膜が全体としては皮膜内の圧縮応力を支えていることになるが、Sn の酸化皮膜は精々 100-200 Å²²⁾でしかなく、局所的にウィスカーを押し出すことができるほどの応力を支えられるとは考えにくい。

Xu²³⁾は、Cu に直接 Sn めっきをした場合、光沢 Sn、無光沢 Sn のいずれも圧縮応力が観察され、一方 Ni 下地めっきを施した場合は、いずれも引張り応力が観察されたと報告している。Ni 下地めっきはウィスカー成長を有効に抑制することが知られていることから、今日では IMC 生成に起因する圧縮応力がウィスカーの駆動力と考えられるようになってきている。

3.3 サーマルサイクリングの影響

最近になって、サーマルサイクリングが著しくウィスカー成長を促進することが知られるようになった^{24),25)}。Sn 皮膜と素地金属の間の熱膨張係数(CTE)の差が大きいほど、このようなウィスカーが発生しやすいと考えられている。Sn, Cu, Alloy 42(Fe-42 mass%Ni)の CTE はそれぞれ 23.5×10^{-6} , 17.0×10^{-6} , $4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である^{24),26)}。Sn と Cu の CTE の差はあまり大きくはないが、Sn と Alloy 42 では非常に大きくなっている。図 1 に素地が Alloy 42 の場合と、Cu の場合のサーマルサイクリング後の Sn めっきの表面状態を示す。素地が Cu の場合ウィスカーは認められないが、Alloy 42 の場合多数のウィスカーが認められる。このような場合、素地との CTE の違いにより生成される熱応力が、ウィスカー成長を駆動しているものと考えられる。ウィスカーの側面には、1 回ごとのサイクルに対応するストライエーションが認められ²⁵⁾、Sn めっき皮膜に圧縮応力が生成する高温側に保持されている間にウィスカーが押し出されるように形成されたことがわかる。つまり、圧縮応力による粒界や粒内のすべり(転位の運動)によってウィスカーが形成されると考えられる。

このようにして形成されるウィスカーは、自然に成長するウィスカーとは形状や発生密度が著しく異なっている。自然に成長するウィスカーのように、直線的に成長するものはほとんど見られない。また、短いウィスカーが極めて多数現れ

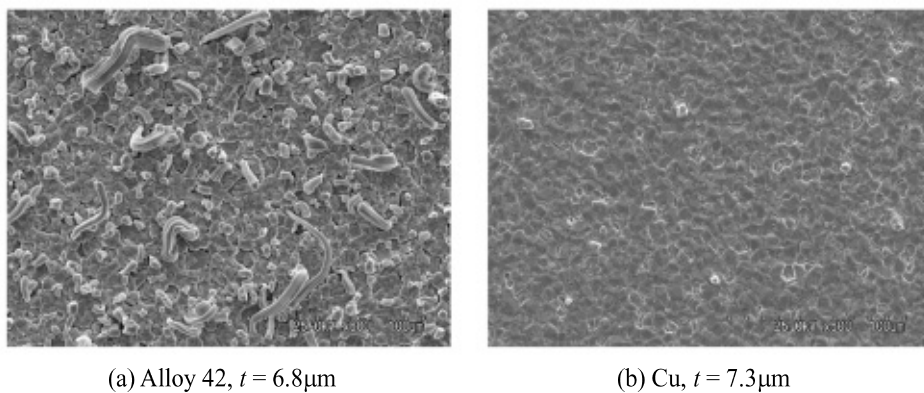


図 1 (a) Alloy 42 上および、(b) Cu 上の無光沢 Sn めっきのサーマルサイクリング後の表面状態温度: $-45^\circ\text{C}/+85^\circ\text{C}$, 保持時間: 1800 s, サイクル数: 1000 回

るのも特徴である。成長方向が曲がってしまう理由としては、結晶粒が繰り返し圧縮応力を受けるため、粒内に多数のすべりを生じ、結晶粒内ですべり面が回転するためと考えられる。つまり、湾曲したウィスカーが観察されるということは、このようなウィスカーが圧縮応力によるすべりによって形成されていることを裏付けていると思われる。

圧縮応力によるすべり(つまり転位の運動)によってウィスカーの成長を説明しようとする考え方が根強くあるが、もしそうだとすれば、自然に成長するウィスカーもサーマルサイクリングによって成長するウィスカーと同じ様相を呈していなければならない。しかし、実際には両者は大きく異なり、自然発生するウィスカーには別のモデルが必要と考えられる。

3. 4 Sn 皮膜構造の影響

無光沢 Sn めっきは、電析時において、いわゆる“幾何学的選択(geometrical selection)”²⁷⁾という機構にしたがって成長すると考えられる^{13),28)}。このような場合、膜厚 t と皮膜表面における粒子の半径 r_g との間には $r_g = k\sqrt{t}$ という関係が成り立つ。ここで、 k は定数を表す。つまり、膜厚が薄くなるほど粒子半径は小さくなる。

著者²⁸⁾はウィスカーの半径と無光沢 Sn めっき(Cu 素地上)表面の結晶粒の半径を調べ、図 2 に示す関係を得た。表面結晶粒の半径は、ほぼ膜厚の平方根に比例し、無光沢 Sn めっきが“幾何学的選択”という機構にしたがって成長することが分かる。また、ウィスカーの半径は、ほとんど完全に皮膜表面の結晶粒の半径に一致しているのが分かる。このことは、ウィスカーは皮膜表面に存在する結晶粒を核として成長することを示唆している。言い換えれば、ウィスカーは皮膜表面の結晶粒がその周辺から Sn 原子を吸収しながら、皮膜の外側へ成長した結果、形成されるものと理解できる。

0.5 μm 以下の膜厚の Sn めっきからは、ウィスカーは成長しなかったと報告されている¹⁶⁾、著者らの実験においても同様な傾向が確認された。すなわち、膜厚が 0.5 μm まではウィスカーが発生したが、0.2 μm 以下の膜厚ではウィスカーは認められなかった。しかし、このことは膜厚とウィスカーの成長とが直接関係があるということを意味しない。上記のように、ウィスカーは Sn 皮膜の表面結晶粒を核として成長することから、膜厚が薄い場合、表面結晶粒のサイズが

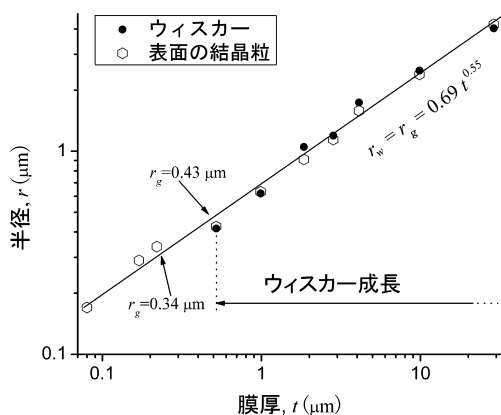


図 2 膜厚とウィスカー半径、皮膜表面結晶粒半径の関係

あまりにも小さくなりすぎ、表面効果(表面積が体積に対し、大きくなりすぎる)により、成長できなくなるためではないかと考えられる。すなわち、ウィスカーにはそのような成長の可否を決定づける臨界半径があると考えられる。この臨界半径は後述のように、ウィスカーの駆動力に関する重要な手がかりを提供してくれることになる。図 2 に示したように、Cu 上の無光沢 Sn めっきの場合、臨界半径 r^* は $0.34 \leq r^* \leq 0.43 \mu\text{m}$ の範囲内にあると考えられる。

4. 従来のウィスカー成長モデル

4. 1 転位モデル

Eshelby²⁹⁾は、図 3 に示したように、金属の表面が、酸化により負の表面エネルギー γ を持っているとして仮定する。通常、物質は正の表面エネルギーを持っており、その物質が曲率を持つ場合、その曲率の中心に向かう力が作用する。しかし、もし表面エネルギーが負になるとすれば、また、図 3 のように、めっき表面に微小な突起が存在すれば、その突起の曲率の外側に向かう力が作用し、その結果その突起を引き抜こうとする力が作用することになる。Eshelby はこの突起の直下の表面に平行な面(b)上に、Bardeen-Herring 源が存在すると仮定している(Eshelby 自身は、Frank-Read 源が存在するとしているが、転位のバーガーズベクトル \mathbf{b} が表面に垂直方向だとしていることから見て、これは今日 Bardeen-Herring 源といわれるものを意味すると解される。)。Bardeen-Herring 源とは、図 4 (a) に示したように、Sn 原子を吸収し、空孔を放出して転位の上昇運動といわれる運動により、ある大きさまで拡張し、一層の余分な原子面からなる転位ループを形成する。Bardeen-Herring 源は、このような転位ループを次々と生成する源と考えられている。次に、図 4 (b) に示したように、上記の負の表面エネルギーによる突起を引き抜こうとする力によって、この拡張した転位ループはバーガーズベクトル \mathbf{b} の方向に運動を始める。これは転位のすべり運動を意味する。そして、このループが表面の突起の根元に達したとき、そこに新たな原子面が加わることになる。Eshelby はこのように、Bardeen-Herring の転位

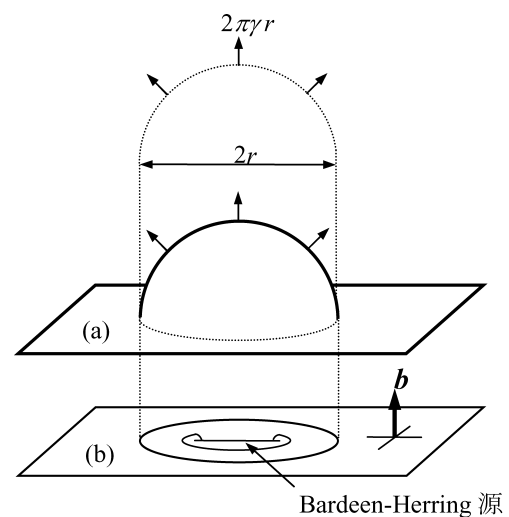


図 3 Eshelby のモデル

ループが拡張とすべりを繰り返すことにより、ウィスカーが成長すると考えた。

しかし、金属表面が酸化されて表面エネルギーが低下することはあっても、負になることは考えにくい。現在では、真空中でもウィスカーが成長することが知られており³⁰⁾、表面酸化のみを駆動力とするこの説には、この点からも難点がある。しかし、Bardeen-Herring 源により一原子層ずつ成長するというアイデアは、その後も転位モデルの基本的な考え方として受け継がれていく。

Lindborg³¹⁾ の場合、より具体的な皮膜の構造と関連させたモデルを提唱している。ウィスカーの駆動力としては、電析時に皮膜内に生成されるマクロ圧縮応力を想定している。また、結晶粒界に Bardeen-Herring 源が存在するとし、マクロ圧縮応力により次々と生成される転位ループがウィスカーに成長する結晶粒内に導入され、その結晶粒と同じ大きさまで拡張した後、通常の粒内のすべり、または粒界すべりによってめっきの表面方向に移動すると考えた。

一方 Lee ら³²⁾ は、Lindborg と Tu のモデルを折衷したモデルを提案している。Lee らの場合、Cu と Sn の金属間化合物が Sn の粒界に沿って優先的に形成されるため、Sn 皮膜内に圧縮応力が生じると考える。このモデルでも Tu のモデルと同様に、酸化膜の破れ目からウィスカーが成長すると考えるが、その破れ目ができる原因として、個々の結晶粒の方位差による、弾性的性質の異方性により、周囲に比べて表面に対して垂直方向の歪がより大きい結晶粒において酸化膜が破断すると考える。また成長機構としては、このモデルでも Bardeen-Herring の転位ループが増殖-拡張を繰り返すことでウィスカーが成長すると考える。

これら転位モデルといわれる説によれば、針状のウィスカーが形成されることは説明できる。しかし、Bardeen-Herring 源により生成される転位ループは、バーガーズベクトル b の方向にしか移動することができないことに注意する必要がある。転位ループの移動は塑性変形におけるすべりを意味し、Sn の場合すべり方向は $[001]$ と $[101]$ だけで

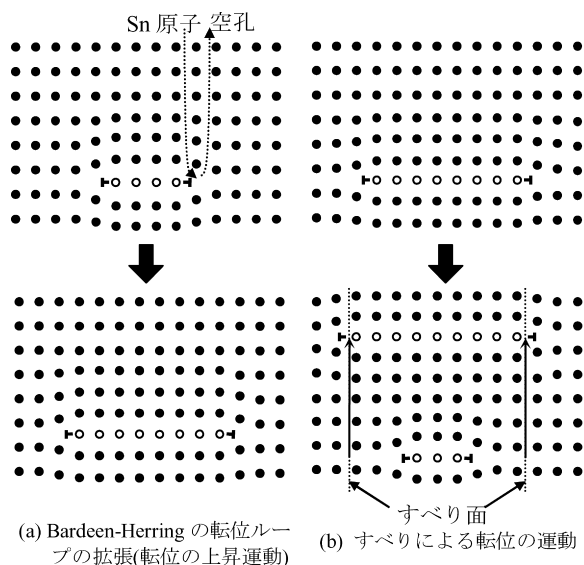


図4 Bardeen-Herring の転位ループの運動の模式的説明

あり、それ以外の方向へのウィスカーの成長はこのモデルでは説明できない。さらに、しばしば観察されるキンクしたウィスカーも、このモデルでは説明が困難である。

4.2 再結晶モデル

Ellis ら³³⁾ や Furuta ら³⁴⁾ は、内部応力または外部応力が誘発する再結晶がウィスカー成長の原動力と考える。通常、再結晶は粒子成長という形で進行する。つまり、エネルギー(歪エネルギーや粒界エネルギー)的に有利な結晶粒が、隣接する結晶粒を侵食しながら成長し、金属原子を再配列することで歪を除去し(転位が含まれていればその転位も除去し)、結晶粒成長(粒界移動)することにより系全体の自由エネルギーを減少させる。Ellis らによる再結晶モデルでは、図5に示したように、再結晶粒が皮膜の内部で結晶粒成長しないで、皮膜の外側に向かって成長すると考える。この時、再結晶の駆動力が結晶粒界の調整にではなく、外側に向かって結晶を成長させるという形をとるためには、結晶粒界が移動しないことが必要とされる。Ellis らは、膜厚が薄いことによって結晶粒サイズが制限されることや、表面の酸化物によって結晶粒界が固定されると考えた。このモデルによれば、2.1節で触れたウィスカーの転位密度が非常に小さいことをよく説明することができる。さらに、キンクしたウィスカーや、すべり方向以外の方向への成長も、無理なく説明できる。このことから、再結晶過程がウィスカーの成長過程の中に含まれると考えることに、充分妥当性があるように思われる。しかし、通常再結晶は転位や粒界による $10^4 \sim 2 \times 10^7 \text{ Jm}^{-3}$ ($10^{-2} \sim 20 \text{ MPa}$) 程度のエネルギーによって進行するが³⁵⁾、その程度のエネルギーがウィスカー成長を駆動できるかどうかは、検討を要する。

5. ウィスカー成長の駆動力とその起源^{28),36),37)}

ここで、ウィスカー成長の駆動力とその起源について考察する。ここでは、ウィスカー成長を駆動しているのは、皮膜内に含まれる過剰エネルギーだと考える。また、この過剰エネルギーを測る尺度を化学ポテンシャルとする。ウィスカーが成長するためには、周辺部からウィスカーへと Sn 原子が拡散しなければならないが、その駆動力は濃度勾配ではなく、化学ポテンシャルの勾配である。ここで、過剰化学ポテンシャル $\Delta\mu^*$ を $\Delta\mu^* \equiv \mu^a - \mu^0$ と定義する。 μ^a は過剰エネルギーが存在する場所における Sn 原子の化学ポテンシャル、

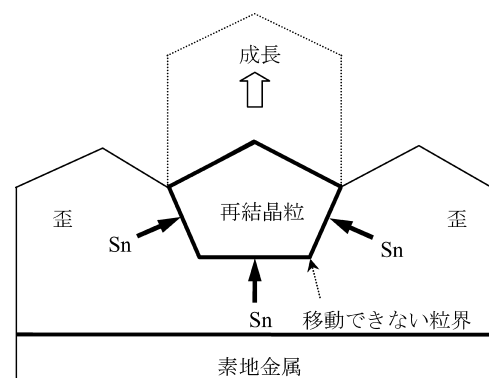


図5 再結晶モデル

μ^0 は過剰エネルギーが存在しない場所における Sn 原子の化学ポテンシャルである。ウィスカーは過剰エネルギーを解放するために形成されるとすれば、その内部には過剰エネルギーは存在しない。過剰エネルギーが存在する場所からウィスカーへ Sn 原子一個が移動すると系全体の自由エネルギーは $\Delta\mu^*$ だけ減少することになる。ただし、ウィスカーが成長すると、その側面に新たな表面が形成されることになる。したがって、その表面エネルギー分だけ系全体の自由エネルギーは増加することになる。そこで、ウィスカーの形状が円柱状と仮定し、その半径を r_w 、長さを l とすると、一本のウィスカーが形成されることによる、系全体の自由エネルギーの変化 ΔG は $\Delta G = 2\pi r_w l \gamma_s - \pi r_w^2 l \cdot \Delta\mu^* / \Omega$ で与えられる。ここで γ_s は Sn の表面エネルギー密度、 Ω は Sn の原子容を表す。一個の Sn 原子の自由エネルギー変化は $\Delta G \times \Omega / \pi r_w^2 l$ で与えられるから、ウィスカーが生成することによる、化学ポテンシャルの変化 $\Delta\mu^e$ は次式で与えられる。

$$\Delta\mu^e = \frac{2\Omega\gamma_s}{r_w} - \Delta\mu^* \quad \text{Eq. 1}$$

ここで $-\Delta\mu^e$ は、ウィスカーの生成による表面エネルギーの増加を考慮にいたれた、つまり個々のウィスカーの半径に応じた個々のウィスカーの成長のための駆動力(これを有効駆動力と呼ぶ)を与える。

ウィスカーが自然に成長するためには、Eq. 1 において $\Delta\mu^e$ が負になる必要がある。したがって、ウィスカーの臨界半径 r^* において、 $\Delta\mu^e = 0$ となる。Eq. 1 において $r_w = r^*$ 、 $\Delta\mu^e = 0$ とすれば、

$$\Delta\mu^* = 2\Omega\gamma_s / r^* \quad \text{Eq. 2}$$

なる関係が得られる。この式は、ウィスカーの臨界半径と過剰化学ポテンシャルの関係を与える。つまり、Eq. 2 を用い、3.4 節に示した臨界半径からウィスカー成長に要求される過剰化学ポテンシャルを推定することができる。Sn の原子容は、 $2.703 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ であり、また Sn の表面エネルギー密度は約 0.7 J m^{-2} と考えてよいから²⁸⁾、 $\Delta\mu^* \cong 1 \times 10^{-22} \text{ J atom}^{-1}$ が得られる。図 6 にこの値と Eq. 1 から求めたウィスカーの半径と有効駆動力の関係を示す。ウィスカーの半径

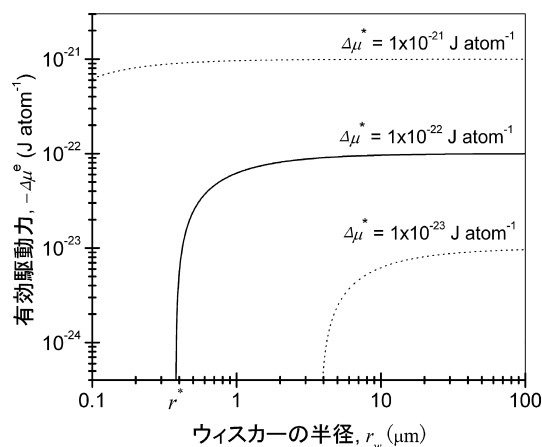


図 6 ウィスカーの半径と有効駆動力の関係
点線は過剰化学ポテンシャルの値を少しずらせた場合を示す。

の多くは 1～数 μm であり、同図から少なくとも上記の過剰化学ポテンシャルの推定値が高すぎることはないといえる。

以上のように、過剰エネルギー(過剰化学ポテンシャル)が推定できると、もしその起源が歪(応力)であるとすると、どの程度の歪(応力)が必要かを推定することができる。著者²⁸⁾は歪の過剰化学ポテンシャルへの寄与 $\Delta\mu^s$ が次式で与えられることを示した。

$$\Delta\mu^s = \frac{E \cdot \epsilon^2 \cdot \Omega}{1 - \nu} \quad \text{Eq. 3}$$

ここで、 ϵ は歪、 E はヤング率、 ν はポアソン比を表す。Sn の E と ν はそれぞれ $4.99 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ および 0.357 で与えられる³⁸⁾。また、歪と応力 σ の関係は、 $\sigma = E \cdot \epsilon / (1 - \nu)$ で与えられる。

これらの式から、ウィスカー成長に要求される過剰化学ポテンシャルに匹敵する応力は約 400 MPa と計算される。Sn 皮膜中に観測される応力は 10 MPa 程度であり^{23),32)}、またバルク材料としての Sn の降伏応力は 11 MPa といわれる³²⁾。薄膜の降伏応力はバルク材料のそれより幾分高いといわれるが、400 MPa という高いマクロ応力が Sn 皮膜中に保持されるということはあるまい。ここで少なくともいえることは、観測されるマクロ応力はウィスカーの原因ではないということである。しかし、一方において、観測されるマクロ応力は、ウィスカーが成長したあとに残留する応力と考えることもできる。その場合、降伏応力を超える応力はすべり、つまり塑性変形によって解放されると考えられる。そのすべりの結果がウィスカー成長と考えることもできる。しかし、そのようなことが起こるとすれば、図 1 (a) に示したサーマルサイクリングの場合のように、いたる所にウィスカーが出現しなければならない(その場合のウィスカーは、通常観察されるウィスカーよりずっと短いはずである)。Tu や Lee らは、そのような矛盾を回避するため、Sn 皮膜表面の酸化膜の破れ目のみからウィスカーが成長すると考えたのであろうが、前述の通り、Sn の酸化膜は精々 100-200 Å の厚さしかなく、Sn の降伏応力を超えるような応力を支えるだけの強度はない。

それでは、ウィスカー成長に必要な 400 MPa という応力はどのように理解すればよいのだろうか。転位そのものは結晶格子が局所的に大きく歪んでいる場所である。また、粒界や、格子間原子なども局所的に大きな歪エネルギーを持っている。したがって、ウィスカー発生を引き起こす過剰エネルギーの起源は、マクロ応力ではなく、このような原子レベルでの大きな歪にあるのではないだろうか。Tu²¹⁾ は W のマーカーを使い、Cu と Sn の二層薄膜間における相互拡散では、Cu の方が優先的な拡散種であることを示した。その場合、形成される金属間化合物の Cu 側にはカーケンダルボイドが形成されることは良く知られている。それとは逆に、上記の不均衡な拡散の結果、Sn 側には原子レベルで高い歪エネルギーを持った Sn 原子が形成されると考えられる。そしてこのような Sn 原子が表面に存在する Sn めっきの結晶粒の根元まで拡散し(この拡散は前記のように実効的駆動力つまり化学ポテンシャルの差により駆動される)、その結晶格子に次々と組み込まれることによって、ウィスカーとなっ

て成長するのではないかと考えられる。ウィスカーが応力によって皮膜の外に押し出されて形成されると考えるのではなく、表面にある Sn めっきの結晶粒が、高い過剰の化学ポテンシャルを有する Sn 原子を吸収し、結晶成長によってウィスカーが形成されると考えるのである。

6. おわりに

3.4 節および 5 章では著者の考え方を提示したが、これは主に無光沢 Sn めっきについて得られた知見に基づいている。ウィスカー成長のメカニズムは皮膜の構造と無関係ではないと考えられる。したがって、無光沢 Sn とは構造を異にする光沢めっきからのウィスカー成長メカニズムは、ここで述べてきたことを若干モディファイする必要があると思われる。また、5 章で述べた原子レベルで高い歪エネルギーを持った Sn 原子とは具体的にどういうものかということや、表面結晶粒の内ウィスカーに成長する結晶粒がどのような条件を備えたものなのかなど、今後課題を残す。

(2007-4-27 受理)

文 献

- 1) H. L. Cobb ; *Monthly Rev. Am. Electroplater's Soc.*, **33**, 28 (1946).
- 2) K. G. Compton, A. Mendizza and S.M. Arnold ; *Corrosion*, **7**, 327 (1951).
- 3) S. M. Arnold ; *Plating*, **53**, 96 (1966).
- 4) S. M. Arnold ; *Electrical Manufacturing*, Nov., 110 (1954).
- 5) N. A. J. Sabbagh and H. J. McQueen ; *Metal Finishing*, **3**, 27 (1975).
- 6) C. Herring and J. K. Galt ; *Phys. Rev.*, **85**, 1060 (1952).
- 7) J. B. LeBret and M. G. Norton ; *J. Mater. Res.*, **18**, 585 (2003).
- 8) W. C. Ellis ; *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **236**, 872 (1966).
- 9) H. G. Smith and R. E. Rundle ; *Journal of Applied Physics*, **29**, 679 (1958).
- 10) R. B. Morris and W. Bonfield ; *Scripta Metallurgica*, **8**, 231 (1974).
- 11) C. S. Barret ; *Structure of Metals*, 2nd Ed., p. 337, McGraw-Hill (1952).
- 12) G. S. Baker ; *Acta Metallurgica*, **5**, 353 (1957).
- 13) K. Tsuji ; *Proceedings of AESF SUR/FIN 2003*, p. 169 (2003).
- 14) R. M. Fisher, L. S. Darken and K. G. Carroll ; *Acta Metallurgica*, **2**, 368 (1954).
- 15) 土肥信康, 小幡恵吾 ; 金属表面技術協会第 47 回学術講演大会要旨集, p. 86 (1973).
- 16) V. K. Glaznova and K. M. Gorbunova ; *Journal of Crystal Growth*, **10**, 85 (1971).
- 17) K. N. Tu ; *Acta Metallurgica*, **21**, 347 (1973).
- 18) S. C. Britton ; *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **52**, 95 (1974).
- 19) 土肥信康 ; 酸性溶液からの光沢すずおよびすず-鉛合金電析に関する研究, 博士論文 (1975).
- 20) K. N. Tu and R. D. Thompson ; *Acta Metallurgica*, **30**, 947 (1982).
- 21) K. N. Tu ; *Materials Chemistry and Physics*, **46**, 217 (1996).
- 22) 石川誠一, 鈴木和彦, 熊谷淳一 ; 銅と銅合金, **44**, 206 (2005).
- 23) C. Xu ; Presentation Material of NEMI, NIST and TMS Workshop on Tin Whiskers (2003).
- 24) M. Dittes, P. Oberndorff, P. Crema and V. Schroeder ; Proc. 5th Electronics Packaging Technology Conference, p. 183 (2003).
- 25) 岡田誠一, 樋口庄一, 安藤壽浩 ; 第 13 回 RCJ 電子デバイス信頼性シンポジウム予稿集, (2003).
- 26) C. J. Smithells ; *Metal Reference Book*, 4th Ed., p. 685, Butterworths (1967).
- 27) 上羽牧夫 編集 ; 結晶成長のしくみを探る, p. 73, 共立出版 (2002).
- 28) K. Tsuji ; Proc. IPC/JEDEC 10th International Conference on Lead Free Electronic Components and Assemblies, p. 11 (2005).
- 29) J. D. Eshelby ; *Phys. Rev.*, **91**, 755 (1953).
- 30) D. H. V. Westerhuyzen, P. G. Backes, S. C. Merrell and R. L. Poeschel ; Proc. The 18th International Symposium for Testing & Failure Analysis, p. 407 (1992).
- 31) U. Lindborg ; *Acta Metallurgica*, **24**, 181 (1976).
- 32) B.-Z. Lee and D. N. Lee ; *Acta Mater.*, **46**, 3701 (1998).
- 33) W. C. Ellis, D. F. Gibbons and R. G. Treuting ; *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley, New York, p. 102 (1958).
- 34) N. Furuta and K. Hamamura ; *Jap. J. App. Phys.*, **8**, 1404 (1969).
- 35) F. J. Humphreys and M. Hatherly ; *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, p. 8, Pergamon (2002).
- 36) 辻 清貴 ; 表面技術, **57**, 451 (2006).
- 37) 辻 清貴 ; 表面技術, **57**, 529 (2006).
- 38) C. J. Smithells ; *Metal Reference Book*, 4th Ed., p. 708, Butterworths (1967).