

リード線溶接部における Sn ウィスカ
発生メカニズムと防止方法の検討

2013年

久保内 達郎

リード線溶接部における Sn ウィスカ発生メカニズムと防止方法の検討

目次

第1章 総論	1
1.1 研究目的と意義	1
1.1.1 アルミニウム電解コンデンサ	1
1.1.2 Pbフリー化と Sn ウィスカの発生	4
1.1.3 本研究の意義	4
1.1.4 本論文の構成	8
1.2 従来の研究	9
1.2.1 リード線溶接における研究状況	9
1.2.2 一般的 Sn めっきにおける研究状況	11
第2章 本研究で用いた実験方法	15
2.1 緒言	15
2.2 供試材料と実験方法	15
2.2.1 供試材料	15
2.2.2 リード線溶接の実験装置	17
2.2.3 リード線溶接部の温度測定	20
2.2.4 リード線溶接部の冷却条件の変更	22
2.2.5 Al-Sn 鑄造モデル合金の作製方法	22
2.3 金属組織の観察及び解析方法	23
2.4 溶接部の信頼性評価方法	24

第3章 Sn ウィスカの発生メカニズム	28
3.1 緒言	28
3.2 Sn ウィスカの成長挙動	29
3.2.1 Sn ウィスカ発生組織の観察	29
3.2.2 Al-Sn の casting model	46
3.2.3 溶接部の冷却条件の影響	49
3.3 Sn ウィスカ発生メカニズムの推定	52
3.3.1 Sn ウィスカ成長の駆動力の検討	52
3.3.2 Sn 相に発生する圧縮応力の推定	54
3.4 結言	57
第4章 接合界面のマイクロ構造に与える Sn の影響	59
4.1 緒言	59
4.2 接合界面の構造	60
4.2.1 接合界面のマイクロ構造の観察	60
4.2.2 接合メカニズムと Sn の挙動の推定	66
4.3 結言	69
第5章 Sn なし成形溶接の検討	70
5.1 緒言	70
5.2 Sn めっきがない CP 線の溶接の評価	70
5.2.1 Sn めっきの溶接部への影響	70
5.2.2 接合強度と接合構造の関係	75

5.3	Snなし成形溶接の検討	79
5.3.1	金型を用いた溶接部の成形加工	79
5.3.2	溶接方法の検討	79
5.3.3	成形金型の検討	83
5.3.4	成形金型の形状の影響	84
5.3.5	成形メカニズムの推定	87
5.4	Snなし成形溶接の評価	89
5.4.1	接合強度と接合構造の関係	89
5.4.2	溶接部の経時変化の評価	94
5.5	結言	97
第6章 Snなし成形溶接の関連技術		98
6.1	緒言	98
6.2	切削方式	98
6.2.1	切削方法の選択	98
6.2.2	切削バリへの対応	101
6.2.3	Cu露出部への対応	103
6.2.4	CP線の先端部でのSn残しの影響	108
6.3	後めっき方式	112
6.3.1	めっき方法の選択	112
6.3.2	めっき工程とめっき状態	112
6.3.3	Snめっき部の評価	113
6.4	結言	117

第7章 総括	1 1 9
7. 1 本研究のまとめ	1 1 9
7. 2 本研究の将来構想	1 2 1
7. 2. 1 溶接部の Sn ウィスカの成長メカニズムの追求	1 2 1
7. 2. 2 他の溶接技術への応用展開	1 2 2
7. 2. 3 Sn なし成形溶接の検討	1 2 2
謝辞	1 2 4
参考文献	1 2 5

第1章 総論

1.1 研究目的と意義

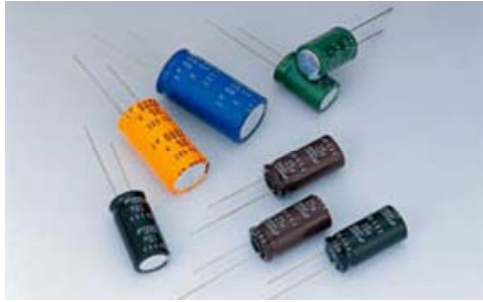
1.1.1 アルミニウム電解コンデンサ

本研究の目的はアルミニウム電解コンデンサのリード線の溶接部に発生する Sn ウィスカの発生メカニズムを明らかにし、Sn ウィスカの発生を防止することである。

本研究の対象となるアルミニウム電解コンデンサは、他のコンデンサに比較し、大容量で多様な形態の製品を作ることができるなど優れた特徴があるため、家電製品から情報通信機器、産業用機器、自動車まで幅広い用途がある。近年、長寿命、小型化、低抵抗化が進展し、さらに需要は拡大している。それらの需要に対応するためにも、信頼性の向上は不可欠な要素となっている。

アルミニウム電解コンデンサには用途に応じてリードタイプとチップタイプがある。図 1-1 にチップタイプのアルミニウム電解コンデンサの断面と本研究の対象とする溶接部を示す。リード線として Sn めっきされた銅被覆鋼線と Al 線とを突合せ溶接した部品が使用されている。

図 1-2 にアルミニウム電解コンデンサの構造を示す。リード線を接続した陽極用 Al 箔と陰極用 Al 箔および電解紙を巻回し、素子とする。素子に電解液を含浸し、リード線をゴムパッキンに挿入する。その後、素子を Al ケースに収納し、加締により密閉する。リード線に使用される材料は、機能的に内部端子と外部端子を接続したものが必要になる。内部端子は製品内部で電解液に接触するため、腐食しないように Al が選定される。外部端子は製品を電気回路基板に装着する際、折り曲げ加工後にはんだ付けされるため、機械的強度を有し、ぬれ性が良い Sn めっきを施した銅被覆鋼線が選定される。製品の要求仕様によっては、銅被覆鋼線ではなく銅線が選定される場合もある。銅被覆鋼線、銅線の何れの場合でも、めっき金属はぬれ性とともな安価で良好な耐食性や導電性を有する Sn が選定される。つまり、アルミニウム電解コンデンサにとって Al と Sn は必須の組合せである。



Lead type



Chip type (SMD)

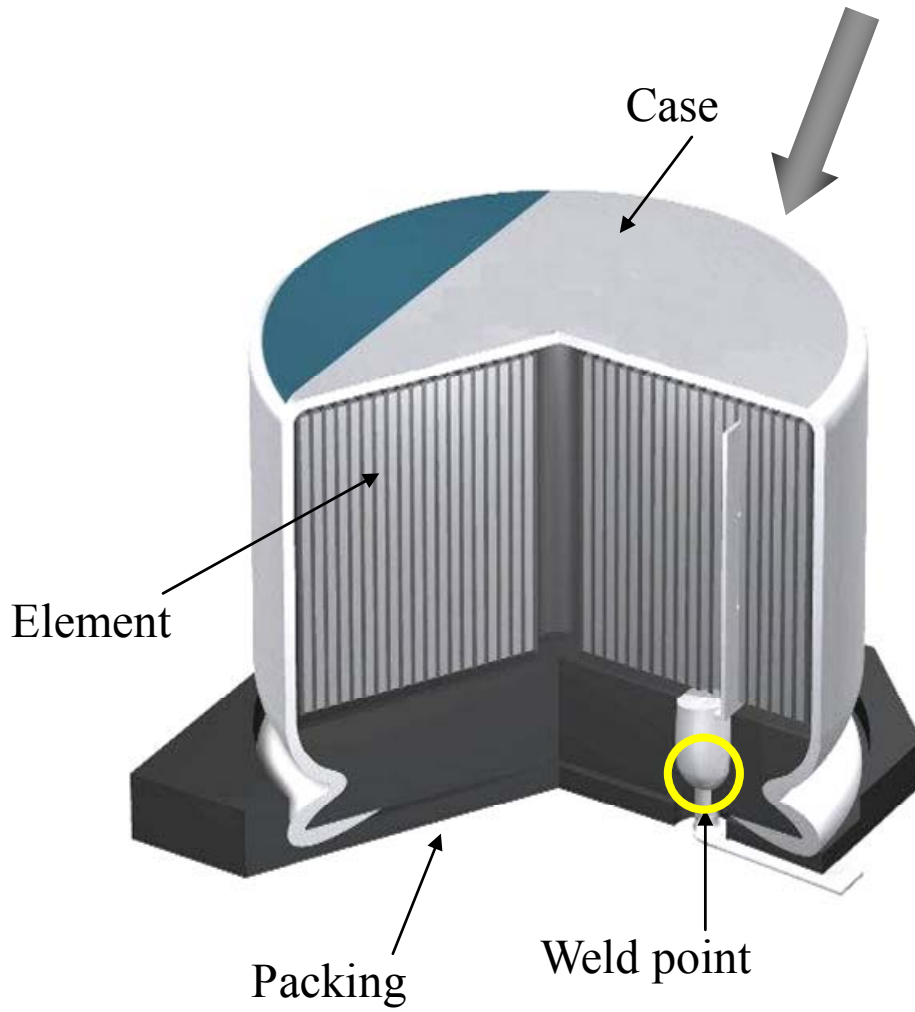


図 1-1 アルミニウム電解コンデンサ

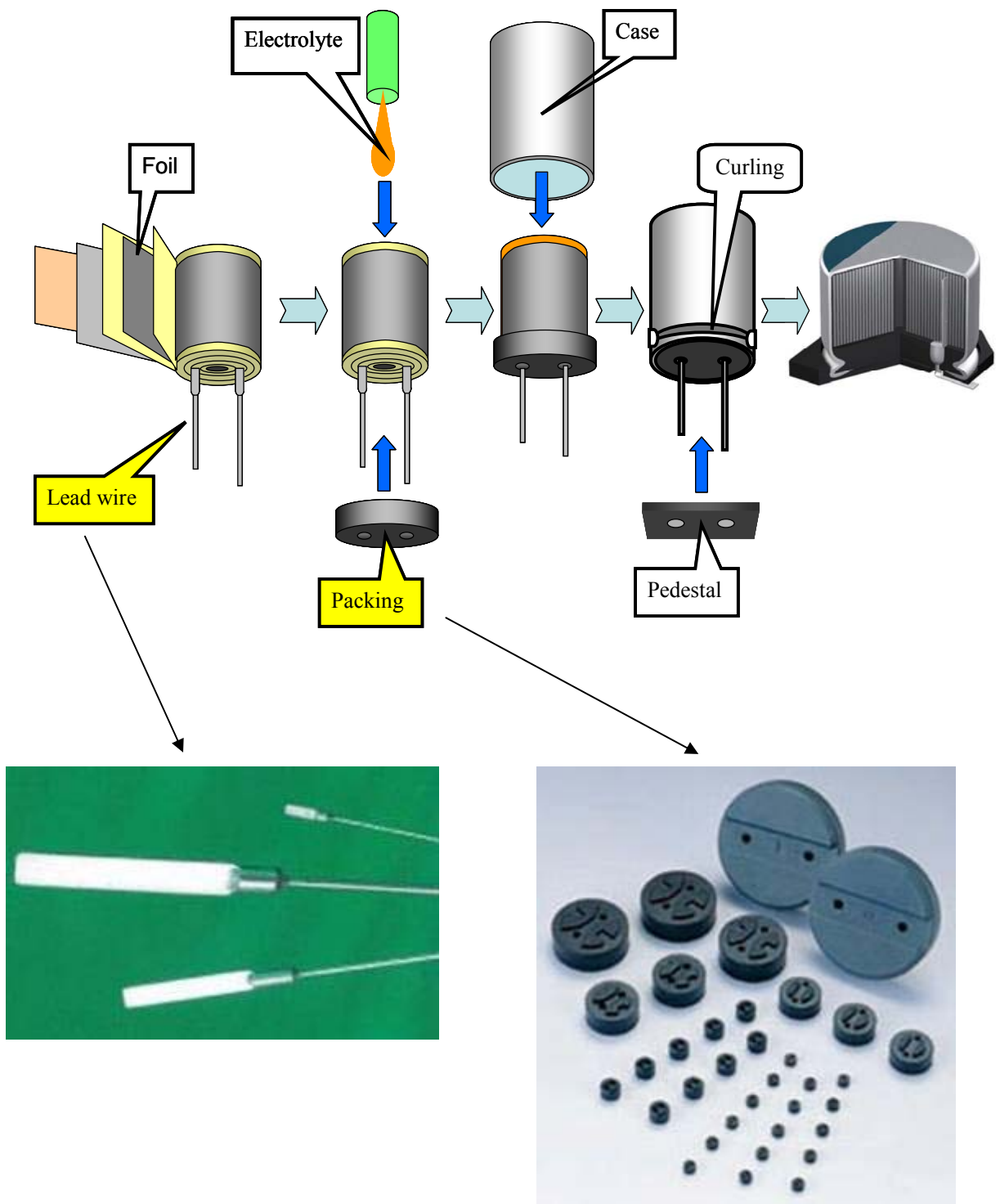


図 1-2 アルミニウム電解コンデンサの構造

1.1.2 Pbフリー化とSn ウィスカの発生

近年、環境問題に起因して、欧州の ROHS 指令にみられるように有害な Pb を産業界から排除する動きがある。アルミニウム電解コンデンサのリード線のめっきには従来、Sn と Pb の合金が使用されてきたが、上記の理由からめっきの Pb フリー化が進められている。Pb には溶接部に発生する Sn ウィスカを抑制する効果があり、Pb フリー化により溶接部からの Sn ウィスカが発生しやすくなり、問題化¹⁾した。

図 1-3 にリード線の溶接部に発生した Sn ウィスカを示す。Sn ウィスカとはヒゲ状に成長した Sn の結晶であり、直径は数 μm 、長さは数 μm から長いもので数 mm に達する。また、Sn ウィスカの成長は、製造後、数千時間経過した時点で発生するものもあり、製造段階では検出、排除できない性質を有する。

Pb フリー化に伴う Sn ウィスカの発生は、従来から Sn と Pb の合金をめっきとして使用してきた多くの電子部品で共通した問題となっている。電子部品に発生した Sn ウィスカが発生位置から脱落し、配線のパターン間に接触すると短絡が発生し、電子機器の故障を生じさせる危険性²⁾がある。現状の許容される Sn ウィスカの長さとして 50 μm 以下がガイドラインとされている。しかし、今後、電子機器の小型化の進展により電子回路の配線パターンは、さらに微細化される方向であり、50 μm 以下の Sn ウィスカに対しても、早急な防止技術の確立が求められる。

1.1.3 本研究の意義

現在、実用化されているリード線の溶接部に発生する Sn ウィスカの防止方法として溶接部をアルカリ系液体で洗浄する方法があり、JEITA でも対策方法¹⁾として提唱されている。この方法は、溶接部の表面のアルミニウムを溶解除去³⁾することによって Sn ウィスカの発生の防止を図るものであり、顕著な抑制効果があるが、Sn ウィスカの完全な防止には至っていない。そのため溶接部表面を樹脂でコーティングすることによって Sn ウィスカの発生を防止する方法⁴⁾も提案されている。このような状況から溶接部における Sn ウィスカの発生メカニズムの解明及び防止方法の開発の重要性は高まっている。

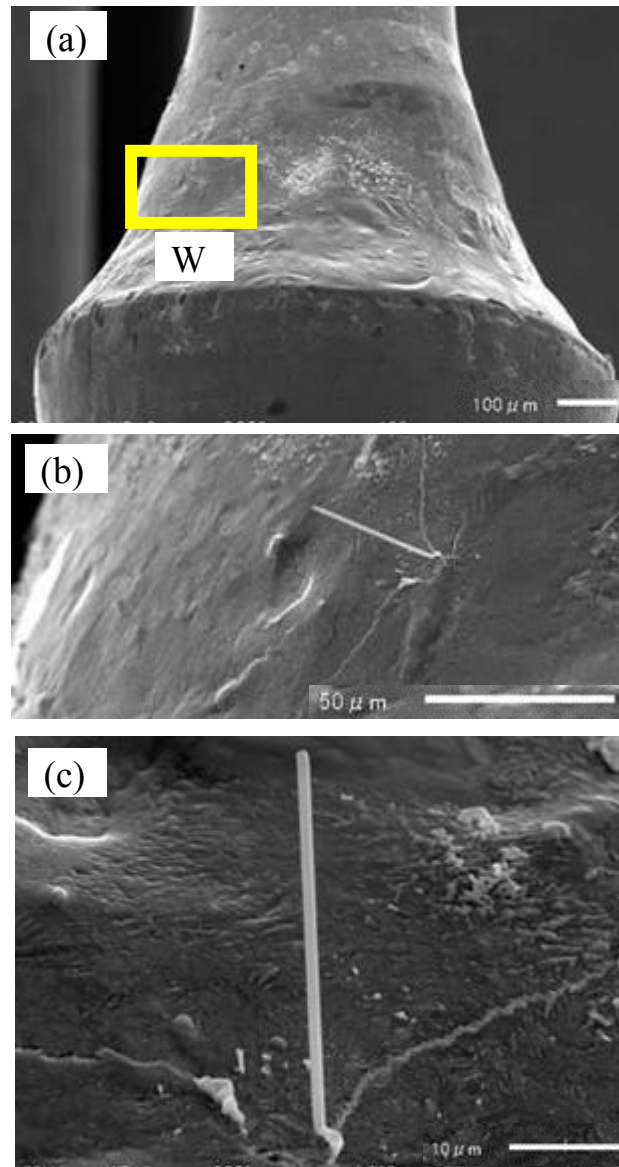


図 1-3 リード線の溶接部に発生した Sn ウィスカの外観写真

一方、上記の防止方法において溶接方法自体は従来の方法を踏襲しており、Sn ウィスカの防止方法として溶接技術に関する新たな提案は行われていない。溶接技術の観点から本研究の対象となる溶接方法を分類すると、アークエネルギーを用いた溶融圧接であり、アークスタッド溶接、パーカッション溶接⁵⁾ または、フラッシュ溶接⁶⁾ と呼ばれる方式に属する。また、溶接材料の観点からは Fe と Al の異種金属溶接であり、一般的に接合が困難とされる組合せである。本方法を用いたアルミニウム電解コンデンサのリード線の溶接技術は成熟した技術と言えるが、本方法に関する研究報告はほとんどない。つまり、溶接技術として、その構造、メカニズム、等については明確ではなかった。

したがって、本研究では溶接組織の構造と形成過程から検討を行った。Sn ウィスカの研究において溶接技術とめっき技術の最大の違いは組織コントロールにある。めっき技術は成分、厚さ、結晶粒度、結晶方位、等の組織形成に影響する要因の制御が可能である。一方、溶接技術における組織形成では、複数の金属元素の流動状態から偶然に決まる要素が多く、混沌としている。つまり、めっき技術にみられるような微細な組織制御は困難である。そのため、溶接組織の基本構造が明らかになっていなかった。

また、本溶接方法はアークエネルギーを用いた溶接としては特殊な方法ではないが、溶接は数 msec で終了する過渡的な現象であり、実験機を製作することに高度な機械設計技術が必要となる。そのため、溶接機をベースにした Sn ウィスカ研究はほとんどなく、溶接現象と Sn ウィスカの発生メカニズムとの関係について明らかにされていなかった。以上の背景をベースに本研究を進めるにあたり、以下に述べる 3 点を基本方針とした。

第一に、溶接部の構造を明らかにすることから始め、溶接組織の観察から Sn ウィスカの発生組織の特徴を検討した。溶接組織は混沌とした金属元素の分布状態であるが、Sn ウィスカには明確な駆動力が存在し、その組織には一定の規則性があると考えた。そのため、多くの Sn ウィスカが発生した組織について金属学的な解析方法を用いて検討した。また、その過程で従来、明らかにされてこなかった接合のメカニズムも検討した。Sn ウィスカ発生組織をモデル化し、定量的な検証を行ったことが本研究の特徴である。

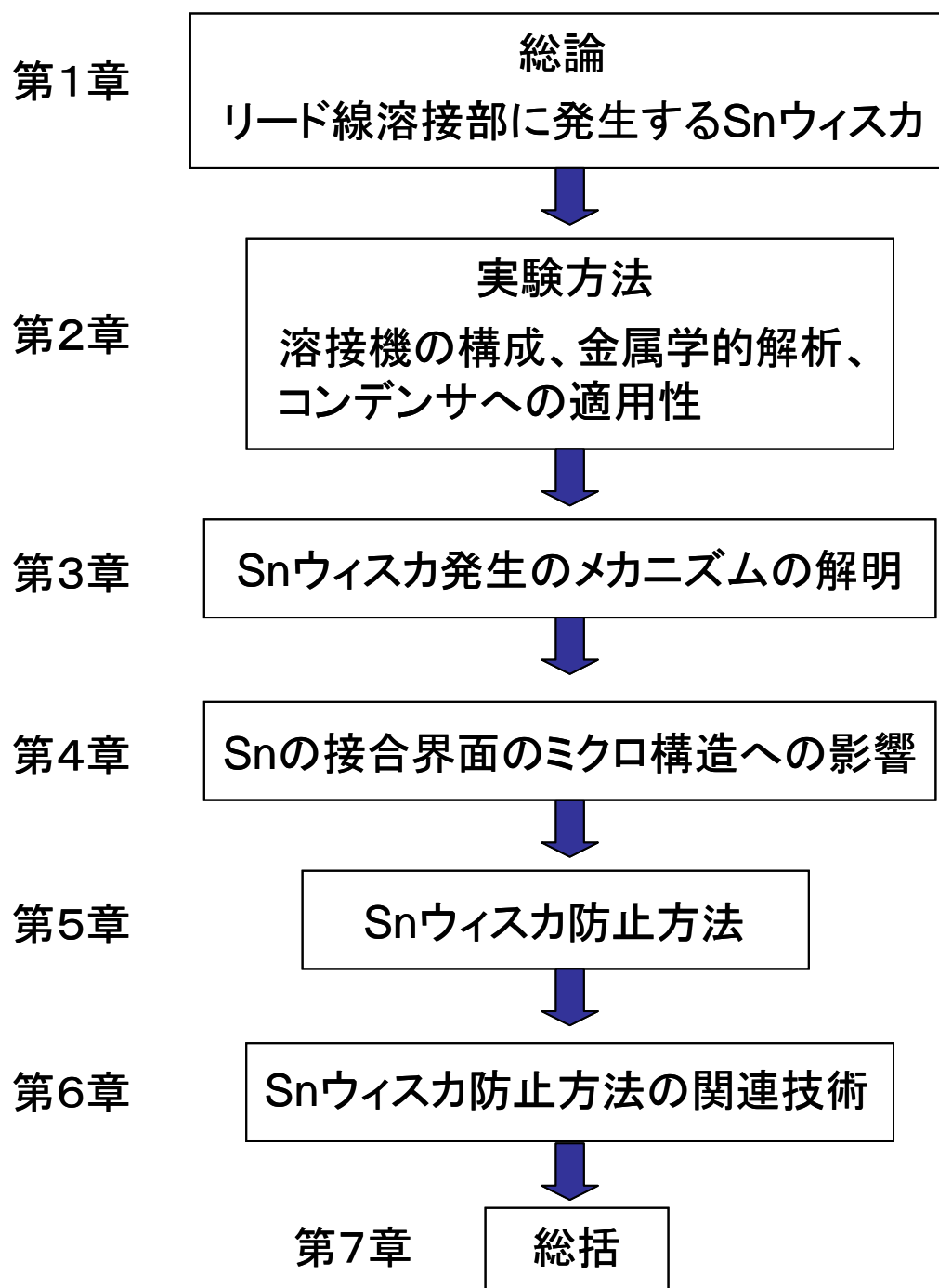


図 1-4 本論文の構成図

第二に、溶接機をベースにして検討を行ない、Sn ウィスカ発生の駆動力と溶接条件との関連についても検討を進めた。また、溶接機の機械的な特性を検討し、Sn ウィスカの防止方法として溶接機及び溶接条件の変更を検討し、実際に溶接を行い、効果を実証した。この手法によって実際の溶接機にも反映できる提案が可能になるからである。

第三に、アルミニウム電解コンデンサに適用できる方法として採用が可能であることを重視した。Sn ウィスカの防止のみに限定して検討を行った場合、アルミニウム電解コンデンサに適用できない可能性がある。なぜなら、リード線の溶接部に求められる機能は Sn ウィスカの防止だけではなく、基本的に満たすべき要件があるからである。その要件の主なものは、使用性能としての接合強度と生産工程上の溶接部形状の 2 点である。よって本研究では Sn ウィスカの防止が可能になる方法を検討することと並行して接合強度および溶接部の形状についても詳細な検証を行っている。

1.1.4 本論文の構成

本論文は以上のような状況を背景として研究を進めたものであり、次のような論文構成および内容となっている。図 1-4 に本論文の構成をフローチャートで示した。

第 1 章では、本研究の目的、意義、特徴について明らかにするとともに、研究の現状について述べた。

第 2 章では、本研究で用いた実験装置、金属学的な解析手法、接合強度試験方法、溶接部の評価方法について述べた。アルミニウム電解コンデンサに固有の評価方法についても説明をした。

第 3 章では、Sn ウィスカの成長メカニズムの検討を行い、Sn ウィスカが発生する溶接組織について詳細な観察を行った。多くのサンプルを観察し、Sn ウィスカが発生する組織と発生しない組織の差異について比較検討を行った。溶接部の温度変化を測定し、Sn ウィスカの発生との関連について明らかにした。また、Sn ウィスカの成長の駆動力を推定し、モデル化した。さらに、「焼嵌め」の解を適用して、駆動力の推定についての検証を定量的に行った。

第4章では、Sn ウィスカの発生源となる Sn 元素が溶接部のマイクロ構造に対する影響について検討を行った。従来、CP 線の芯材料である Fe と Al の溶接は困難であるという前提に基づいて、本溶接において Sn が不可欠であるとの間違っただイメージがあった。従って本章では、接合部での Sn の挙動について Sn めっきがある CP 線と Sn めっきがない CP 線で溶接を行い、詳細な解析結果に基づき比較検討した。Sn の挙動を含めた接合界面のマイクロ構造についてモデル化した。

第5章では、第4章の結果に基づき、Sn ウィスカの完全な防止を可能にする方法として Sn めっきがない CP 線を用いて溶接を行い、溶接部の詳細な評価を行った。溶接部の形状と接合強度の変化を溶接条件毎に観察した。その結果、Sn めっきがない CP 線で溶接を行った場合、接合強度に問題はないが、溶接形状がアルミニウム電解コンデンサに適用できないことが明らかになった。そこで溶接方法を変更し、成形金型で溶接部の形状を制御する方法を提案し、実際の溶接を行った。その結果、アルミニウム電解コンデンサに適用可能な溶接形状にすることが可能であることを実証した。また、適正な溶接条件についても明らかにすることができた。

第6章では、溶接部に Sn がない CP 線を用いて成形金型によって溶接形状を制御する方法にとって不可欠な関連技術について検討を行った。この方法には CP 線の溶接する部位に Sn めっきがない状態にすることが必要になる。一方、CP 線のはんだ付け部分には Sn めっきが必要である。これを実現するための2種類の方法を提案した。その方法が可能であることを実証した。

第7章では、全体の総括を行い、各章の関連を示した。また、本研究の将来構想を示した。

1.2 従来の研究状況

1.2.1 リード線溶接における研究状況

リード線の溶接部に発生する Sn ウィスカについては発生状況については、これまでいくつかの点が明らかにされている。洗浄による溶接部表面の Al 相除去の Sn ウィスカ抑制効

果に基づき、Al 相の酸化、水和による体積膨張が圧縮応力に与える影響を検討した松沢ら⁷⁾、牧野⁸⁾の研究、Sn ウィスカを FIB 断面観察から検討した熊谷ら⁹⁾の研究、Sn ウィスカを EBSP 測定から検討した川人ら¹⁰⁾の研究がある。神谷ら¹¹⁾は Sn ウィスカの成長の駆動力として溶接金属中において形成される過飽和固溶体の影響の可能性について報告している。Al と Sn は液相では完全に混合した状態で共存している。ゆっくりした冷却であれば初晶の Al と共晶組織になるが、急冷凝固した場合、Al-Sn の過飽和固溶体が形成される。その後、Al と Sn は固相分離し、Al から Sn の核に向かって Sn の拡散が起きる。この時、Sn 相に圧縮応力が発生し、Sn ウィスカの成長の駆動力になると推定している。また、神谷ら^{12) 13)}は溶接部の Sn ウィスカの抑制について、いくつかの方法を提案している。溶接時のシールドガスであるアルゴンガスに 13%以下の酸素を混合させると Sn ウィスカの抑制効果があり、これは溶接時に Al と Sn の分離を促進させ化学ポテンシャルを低下させることによる効果として説明されている。また、溶接部をグリセリンに浸漬した状態で溶接部に超音波振動を与えると Sn ウィスカの抑制効果があることが報告されている。これは Sn ウィスカの表面エネルギーを上昇させ、Sn ウィスカの成長を抑制し、さらに超音波振動で溶接部の応力の緩和を行ったことによる効果と説明されている。榎田ら^{14) 15)}は Sn ウィスカの成長について真空中では成長しないが、その後、大気中に開放すると成長する現象について報告している。村上ら^{16) -18)}は、溶接部の内部構造が複雑であることから、モデル実験として Al-Sn 二元合金を鋳造で作製し、その合金から発生する Sn ウィスカについて研究し、Al-Sn 二元合金における Sn の成分比率の影響について報告している。また、X 線回折による Sn の残留応力の測定が行われており、水酸化ナトリウム浸漬による Al 相の選択的除去後の残留応力の変化について調べられている。村田ら¹⁹⁾はアモルファス金属用装置を用いて急冷によるリボン状の Al-Sn 合金を作製し、急冷凝固させた場合の Sn ウィスカの発生状態を報告している。

JEITA（電子情報技術産業協会）の報告書¹⁾ではリード線の溶接部の Sn ウィスカの発生状況および抑制条件について多方面からの検討が行われている。複数のリード線溶接メーカーの製品について溶接条件の水準を変えてサンプルを作製し、Sn ウィスカの成長状況を

比較している。特に洗浄による Sn ウィスカ抑制効果について構造面からの詳細な検討が行われている。洗浄後の溶接部表面の Sn 相と Al 相の界面に空間が形成されていることが明らかにされており、この空間と Sn ウィスカ抑制効果との関連が述べられている。また、溶接部の Sn ウィスカの原因推定が行われている。Sn ウィスカの成長駆動力を Sn に誘起された内部応力とし、応力誘起の発生原因は Sn/Al 金属間化合物、元素間の熱膨張係数の差異、外部から加わる応力、Sn の腐食及びエレクトロマイグレーション以外の原因であり、溶接後冷却時の周囲の Al の Sn への関与が有力としている。しかし、その駆動力の内容については示されていない。

以上のようにリード線溶接部に発生する Sn ウィスカについて、その形態を扱った研究報告はあるが、Sn ウィスカの成長の駆動力について具体的に示された研究報告は少ない。

本研究ではリード線溶接部に発生する Sn ウィスカの成長メカニズム、特に駆動力について明らかにすることを目的とした。また、Sn ウィスカを完全に防止する方法を示し、これを実証することを目的とした。

1.2.2 一般的 Sn めっきにおける研究状況

一般的な Sn めっきに発生する Sn ウィスカについては多くの研究報告がある。

Sn ウィスカの発生機構として菅沼^{20)–23)}はいくつかの機構を提唱している。菅沼が提唱する Sn ウィスカ発生のメカニズムを JEITA 資料¹⁾より抜粋して図 1-5 に示す。室温において Sn めっき/銅界面に Cu_6Sn_5 化合物が形成され、めっき内に圧縮応力が発生する。Sn めっきの結晶粒界に沿って銅原子が拡散する。他に温度サイクル、Sn の酸化及び腐食、外圧、等が挙げられている。

川中ら^{24)–26)}は Sn ウィスカが発生する各種の環境条件の影響について報告した。酸素の影響として Sn の酸化皮膜の形成と Sn ウィスカ形態の関係を報告している。村上ら^{27)–30)}は Pb 添加が Sn 表面の酸化皮膜へ及ぼす影響を詳細に報告した。また、自由エネルギーの観点から Sn ウィスカ成長と原子空孔濃度の関係を報告している。斉藤ら³¹⁾は熱衝撃に

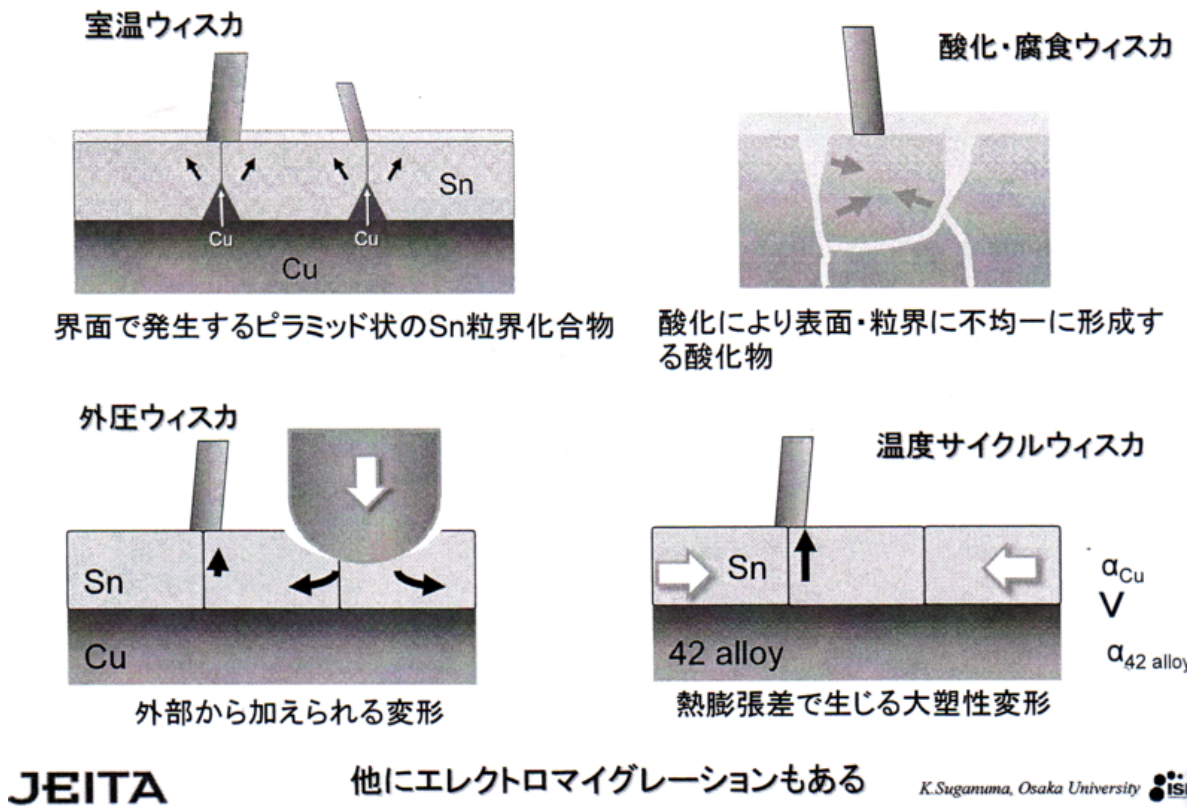


図 1-5 一般的 Sn めっきにおける Sn ウィスカ発生メカニズム 1)

よる Sn ウィスカの成長への影響因子について報告した。J.L Jo ら³²⁾は真空中と大気中における熱サイクルが Sn ウィスカ成長に与える影響について報告した。日野ら³³⁾は Sn ウィスカの成長に及ぼす腐食雰囲気の影響について報告した。C.L.Rodekohr ら³⁴⁾は基材の表面粗さが Sn ウィスカ成長に与える影響について報告した。中川ら^{35) 36)}はコンフォーマルコーティングによる Sn ウィスカ抑制効果について報告した。野津ら³⁷⁾は環境試験条件やはんだ工法が Sn ウィスカに及ぼす影響について報告した。渋谷ら^{38) 39)}は有限要素法解析によりめっき内部の応力場の評価を行い、Sn ウィスカ発生における金属間化合物や外圧の影響について報告した。田辺ら^{40) 41)}は鉛フリーはんだ付け部から発生する Sn ウィスカの発生メカニズムについて金属間化合物及び酸化の関係を報告した。Cheng-Fu Yu ら⁴²⁾は Sn ウィスカ成長に与える Sn の結晶構造の影響について報告した。岡本ら^{43) 45)}は無電解 Sn めっき膜より発生する Sn ウィスカについて結晶粒径と基板配向性が Sn ウィスカ形態に与える影響について報告した。寺崎ら^{46) 48)}は X 線回折で測定された結晶配向と分子動力学により算出した拡散係数を用いた応力-拡散解析により、Sn ウィスカ発生・成長度を評価する方法を報告した。水戸岡ら^{49) 50)}は Sn めっき皮膜へレーザを照射することによる Sn ウィスカ抑制効果について報告した。大野ら^{51) 52)}は、はんだ腐食が原因と考えられる Sn ウィスカについて高分解能 SEM, TEM により観察し、Sn ウィスカの発生成長機構を報告した。浅井ら⁵³⁾は Sn-Ag 合金めっき膜を熱処理することにより膜全体への応力負荷状態での Sn ウィスカ発生の抑制効果について報告した。西村^{54) 55)}は内部応力型 Sn ウィスカの発生メカニズムと抑制技術について報告した。大柿⁵⁶⁾は Sn めっきした Cu リードフレームの表面に発生した Sn ウィスカを断面加工し、Sn ウィスカの発生点の構造解析を報告した。気賀ら⁵⁷⁾は外部応力型 Sn ウィスカについて成長挙動の観察からめっき表面の物質移動を解明し、そのメカニズムに基づき抑制方法を報告した。高見沢ら⁵⁸⁾は Sn-Pb めっき膜の Sn ウィスカ成長に及ぼす Pb 共析の影響を調べ、Pb 共析量にかかわらず、膜厚の増加に伴い、ウィスカ成長は減少することを報告した。辻^{59) 61)}は Sn ウィスカの成長メカニズムを化学ポテンシャルの観点から検討し、成長の駆動力について報告した。加藤ら^{62) 65)}は Sn-Cu めっきに発生する Sn ウィスカの発生機構と抑制方法について報告した。

以上の Sn ウィスカ発生成長の原因をまとめると、内部応力型と外部応力型に分類される。内部応力型としては、金属間化合物の形成、酸化物の形成、化学ポテンシャルの変化、原子の拡散等がある。外部応力型としては、圧縮応力負荷、温度サイクル、レーザ照射、電流等が上げられる。そして、実際には内部応力と外部応力が相互作用を示して、複雑な現象を示している。

第2章 本研究で用いた実験方法

2.1 緒言

本研究においてはリード線溶接による溶接挙動と溶接部の組織との関連性を調べるため、リード線溶接の実験機を製作し、実験に用いた。金属組織を調べるためにいくつかの金属学的解析方法を用いた。また、アルミニウム電解コンデンサにとって必要な性能を調べるため、固有の評価方法を用いた。本章においては、それらの実験方法、解析方法の説明を行う。試料の作製方法として断面研磨、マイクロトム、イオンミリング、FIB、等を用いた。金属学的観察方法として、光学顕微鏡による組織観察はもちろんのこと、FE-SEM, TEM, EDX, EBSD, XRD, LEED, 等による解析を行った。また、アルミニウム電解コンデンサにとって必要な性能を確認するため、X線CTスキャン、軸方向引張試験、90度折り曲げ試験、PCT、恒温恒湿環境での放置による加速試験、はんだ付けのゼロクロス試験、等を行った。これらについて以下に説明を行う。

2.2 供試材料と実験方法

2.2.1 供試材料

アルミニウム電解コンデンサのリード線は一般に Sn めっき銅被覆鋼線 (Copper Plating Wire 以下 CP 線) とアルミニウムタブ (以下タブ) から構成される。CP 線の構造を図 2-1 に示す。本研究で使用した CP 線は直径 $\phi 0.45\text{mm}$ で、軟鋼線に Cu めっき $20\mu\text{m}$ を下地とし、表面に Sn めっき $12\mu\text{m}$ が施された構造である。タブは直径 $\phi 0.85\text{mm}$ で 99.9%Al である。また、Sn を含まない溶接部を形成するため、Sn めっきが施されていない CP 線も用意した。

本研究の対象となる Sn ウィスカは上記の 2 種類の線の突合せ溶接部に発生する Sn ウィスカである。CP 線の表面には一般的な Sn めっきが施されているが、このめっき部分に発生する Sn ウィスカは本研究の対象ではない。しかしながら、CP 線メーカー独自の Sn ウィスカ防止方法が実施されており、アルミニウム電解コンデンサにおいて、このめっき部分に Sn ウィスカが発生することは極めて稀である。また、CP 線のサイズについては最小で

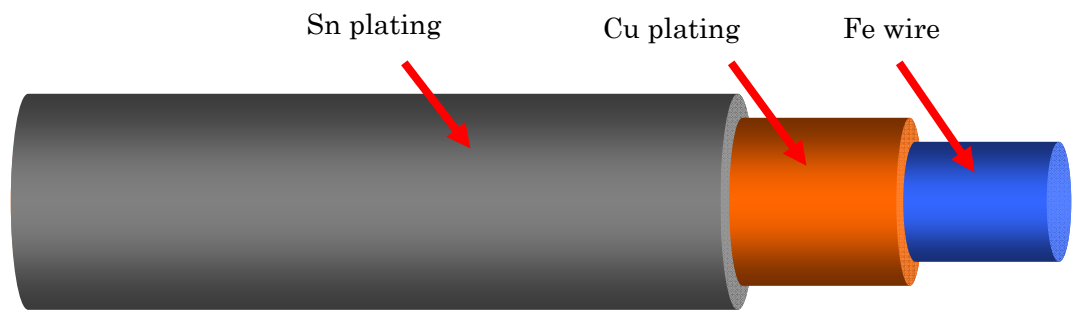


図 2-1 CP 線の構造

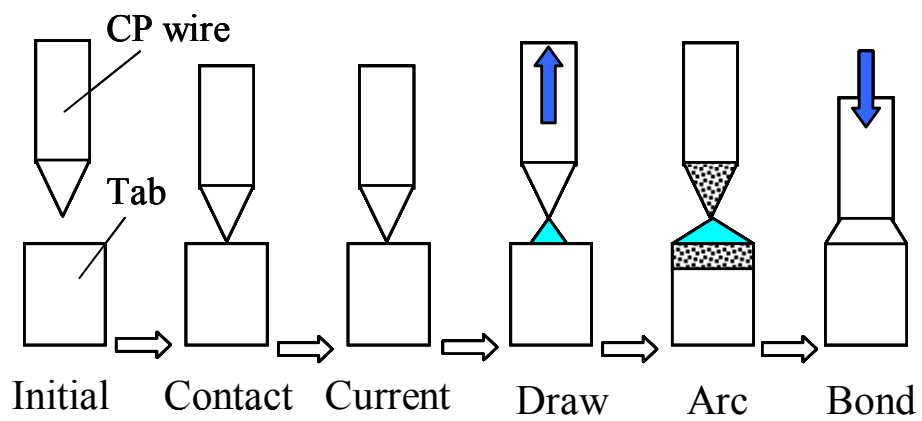


図 2-2 溶接動作

直径 ϕ 0.3mm, 最大で直径 ϕ 1mm の範囲であるが, 本研究では, 面実装対応のチップタイプとして使用量の多い直径 ϕ 0.45mm の CP 線を使用した. タブの直径は CP 線の直径に対応して製品仕様上, 決まった組合せになっており, CP 線 ϕ 0.45mm に対してはタブ ϕ 0.85mm になる. なお, CP 線のサイズによって溶接部の Sn ウィスカの発生に特異な傾向はみられない.

2.2.2 リード線溶接の実験装置

リード線の突き合わせ溶接の実験機としてアークスタッド溶接方法を採用した実験装置を製作した. 図 2-2 に溶接時の動作を示す. 図の上側の材料が CP 線, 下側の材料がタブを示す. アーク溶接においては陽極の発熱量の方が陰極より大きいため, 異種金属の突き合わせ溶接の場合, 融点の高い材料を陽極側に設定する. よって本研究では CP 線側を陽極に設定する.

リード線溶接における溶接挙動を以下に述べる. 本研究において溶接部の複雑な元素分布の基本的傾向を知るためには, 溶接挙動を把握することが重要となる.

①初期状態で CP 線とタブは接触していない. ②CP 線とタブは接触する. この接触の必要条件は確実に接触することである. よって, 先端部で CP 線をチャックした溶接レバーの位置を機械的に移動させ, CP 線に静加圧を与える. ③CP 線とタブが接触した状態で通電する. この際に②工程で CP 線が振動し, 接触が不安定であれば, 接触部分の電流密度が急激に上昇し, CP 線の先端が爆飛する場合がある. また, 爆飛までに至らなくても軽く溶接される場合は次工程の引き離しの際, 動作に対する運動抵抗となり, 引き離しのタイミングがずれる. その場合, アーク発生時間が変動し溶接は不安定となる. ④通電した状態で CP 線を引き離す. 通電状態で CP 線を引き離すことによって CP 線とタブ間にアークが発生する. ⑤アークの温度は $4000\sim 7000\text{K}$ ⁶⁶⁾ とされており, CP 線とタブはアークの熱エネルギーによって熔融する. この工程で重要な要素はアークの発生時間である. アークの発生時間が変動すると熱エネルギーの変動となり, 熔融金属量に影響を与え, 溶接部の形状が不安定化する. 一定のアーク時間を経過した時点で CP 線の運動は戻り方向に切り替わる. ⑥板

バネの先端の CP 線は圧縮バネのエネルギーにより加速度を有した状態でタブに衝突する。接触すると同時にアークは消滅し、溶接部の凝固が開始する。この衝撃的加圧力で溶融した CP 線は溶融したタブ内に侵入する。本来、CP 線は衝突時の反作用で反発し、タブから引き離される方向に力が働く。しかし、この時点で引き離されると接合部は破断し、接合強度は著しく低下する。この現象は先端部の振動であり、防止するために衝突時の反発を吸収する機構を必要とする。つまり、衝突時の CP 線の微小な動作により溶接部の金属流動は影響され、溶接部の内部が攪拌される可能性を有する。

図 2-3 に実験装置の機械的構成を示す。上述した溶接時の挙動を安定化させるように設計されている。材料は片側が固定で、もう一方が溶接レバーにチャックされ駆動する。溶接レバーには支点が設けられ、電磁石（溶接時起動）と圧縮バネ（常時 ON）により動作が制御される。引き離しは電磁石の吸引によって行われる。電磁石の磁力カーブは溶接運動にとって最適な設定が行われる。電磁石の磁力低下により吸引力が小さくなると圧縮バネの圧力により板バネは戻り方法に移動する

本研究で用いた実験装置では、アーク時間は溶接レバーである板バネの移動距離で設定する。移動距離は、板バネと電磁石の吸引面の隙間で設定する。隙間が小さいとアーク発生時間は短くなり、隙間が大きいとアーク発生時間は長くなる。本装置において機械的に重要な要件は、両材料が突き当たる際の衝突運動の反作用から生じる溶接レバーの振動を防止することである。凝固中の溶接部に溶接レバーから過剰な振動が加えられると、溶接形状の異常が発生する可能性がある。この過剰な振動の発生を防止するため、溶接レバーには十分な弾性変形範囲を有する板バネが使用される。また、板バネに対して、形状、重量、弾性、支点構造、吸引磁力、等の設定要素を最適化する必要がある。

本研究において溶接部のシールドガスとしては不活性ガスのアルゴンガスを使用した。アルゴンガスは溶接部の直下にノズルを設け、溶接時は常時流れている条件にした。シールドガスの吹きつけ条件は、溶接部の酸化および放熱に影響する。そのため、吹きつけ条件によっては溶接部の形状が変動する。本実験では流量計により安定したシールド状

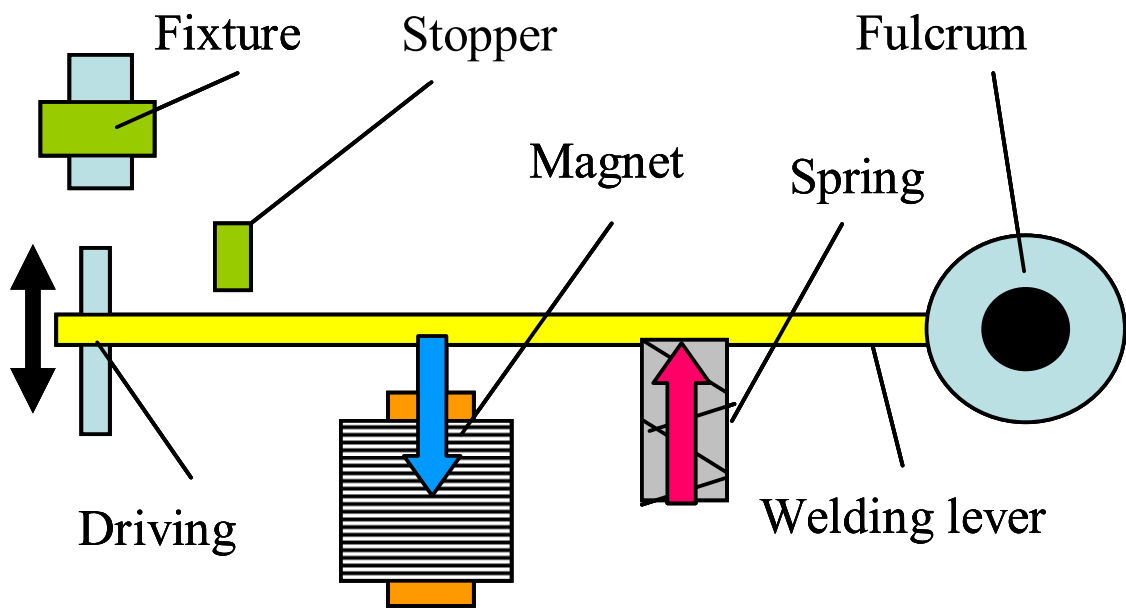


図 2-3 実験装置の構成

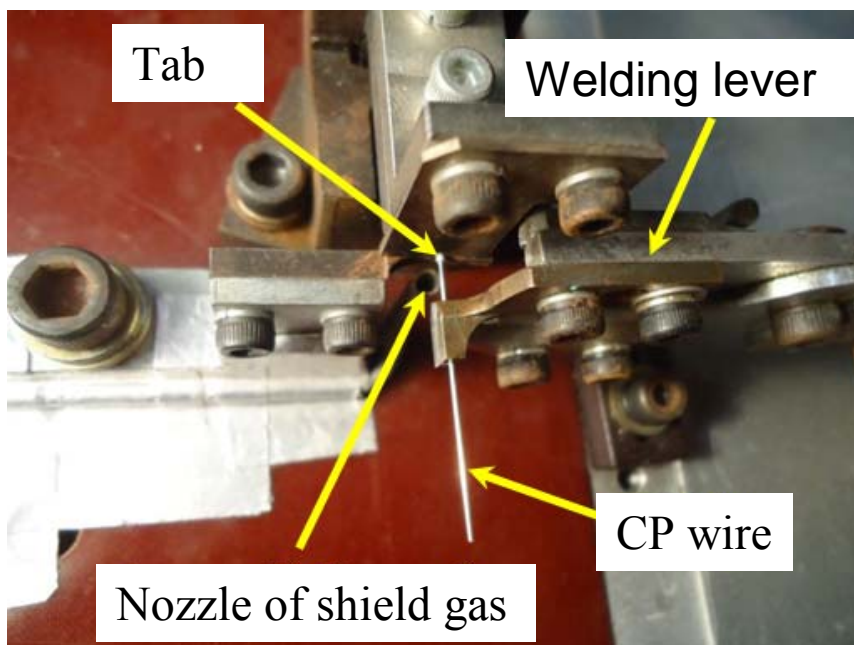


図 2-4 実験装置の外観写真

態を保った。

図 2-4 に本研究で使用した実験装置の溶接部近傍の外観写真を示す。CP 線とタブは治具で位置決めされ、溶接される状態を示す。

2.2.3 リード線溶接部の温度測定

従来の研究において Sn ウィスカの成長の駆動力を検討する際に、溶接部が凝固する際の Al と Sn の温度変化による相互関係に着目する事例があるが、実際の溶接部の温度を測定した報告はない。本研究では、リード線の溶接を実験装置で行うことができるため、溶接部の温度測定が可能になった。

溶接部の温度測定には、極細径の熱電対を使用した。測定する機器として、データロガー・グラフテック GL-900：サンプリング速度 10 μ s、K 熱電対・岡崎製作所 ST-55K-CA：素線径 ϕ 0.1mm セラミックコート、応答時間 0.2s (63.2%応答) を用いた。また、溶接部に熱電対を固定する接着剤として、東亜合成・耐熱アロンセラミック D を使用した。測定時にはタブに切り込みを入れ、熱電対をタブの中心部に挿入し、接着剤により封止を行った。この方法において測定される温度は、本来の溶接部の温度より低いと考えられる。その理由として、次の 2 点が挙げられる。一つ目には、熱電対自身から熱が吸収されることである。二つ目には、熱電対の取り付けスペースを確保するため、タブの端面より 0.3mm 離れた位置で測定しており、実際の Sn ウィスカ発生位置より温度が低いと推定されることである。こうして、実際よりわずかに低い温度が計測されるものの、本研究において溶接部の温度の差を推定するには十分であると考えられる。また、熱電対の応答時間 0.2s (63.2%応答) も温度測定結果に影響を与える。測定された温度曲線からアークの発生と同時に温度は急激に上昇するが、温度の立ち上がり後、2ms で温度の急激な低下が開始する。アークの発生時間は 7ms であるため、おそらく温度変化に追従できていないと推定される。しかし、本研究における温度変化時間の数 ms は、ほとんど結果に影響しないため、この点においても問題ないと考えられる。また、本研究において温度測定が可能となる大きな要因として熱電対を挿入できるタブを材料の固定側に設定していることである。タブを溶接レバーで

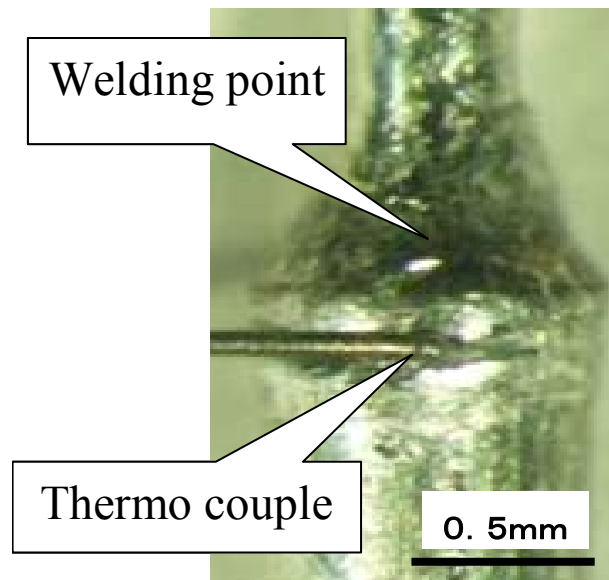


図 2-5 熱電対の写真

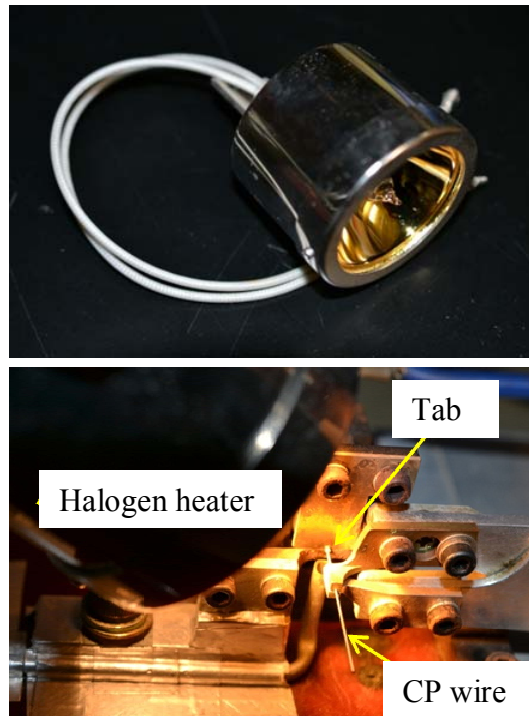


図 2-6 ハロゲンスポットヒーター

チャックされる駆動側に設定すると熱電対の取り付けにより溶接時の動作に支障が発生し、測定は困難となる。図 2-5 に本研究で使用した熱電対の測定部分の形状と溶接部における挿入位置を示す。

2.2.4 リード線溶接部の冷却条件の変更

本研究では、溶接時の冷却条件を変化させることによる Sn ウィスカの発生状況への影響について調べた。溶接時の冷却条件のコントロール方法として、ハロゲンスポットヒーターを溶接部に照射し、予熱を与えた。予熱温度は上記のタブに取り付けた熱電対で測定した。ハロゲンスポットヒーターによる溶接部の予熱温度を 373K(100°C)、473K(200°C)、573K(300°C)の 3 条件に設定し実験を行った。

図 2-6 に本研究で使用するハロゲンスポットヒーターの外観を示す。ハロゲンスポットヒーターは、光学機器用光源としてのハロゲンランプより色温度が高く、 $\phi 2\text{mm}$ の集光径で最高 873K (600°C) までの加熱が可能であり、電圧と焦点距離を調節することによって加熱温度の調整が可能である。また、アルゴンガスで溶接部を常時シールドしているため、予熱による溶接表面の酸化の影響は、ほとんどないと考えられる。

2.2.5 Al-Sn 鋳造モデル合金の作製方法

リード線溶接における実験結果を検証するために Al-Sn 二元合金を鋳造によりモデル合金として作製した。リード線溶接では、冷却条件を極端に変更させて、その影響を観察することは難しい。また、合金の成分比率をコントロールすることも難しい。そのため、鋳造でのモデル合金による実験評価を行った。Al-Sn 二元合金をモデルとした理由として、リード線溶接部の Sn ウィスカ発生部位の元素分析の結果、Al と Sn の 2 種類の元素で発生組織が構成されていたことも重要な前提である。鋳造モデルは Al 粒と Sn 粒とを 10g ずつ混合して、るつぼに投入し、973K(700°C)に設定した電気炉で 3.6ks 加熱溶融した。冷却条件は 3 種類に設定した。水冷は電気炉からるつぼを取り出した直後に水中に投入して冷却した。空冷は電気炉からるつぼを取出し室温で冷却した。炉冷では電気炉の電源を切り、

電気炉内で室温まで冷却した。鋳造塊の中心部を切断して観察した。

2.3 金属組織の観察および解析方法

溶接部の断面は樹脂埋め後、炭化けい素耐水研磨紙#400 から#2000 で粗研磨を行い、アルミナ懸吊液 0.3 μm で仕上げ研磨を行った。その後、イオンミリングで観察面を作製し、オスミウムを蒸着した。断面はFE-SEMで観察した。また、溶接部の元素分布を調べるため、溶接部の断面についてEDXで元素を面分析した。また、Sn ウィスカの断面構造を調べるため、溶接部をFE-SEMで観察し、観察すべきSn ウィスカを選択して、その長手方向の断面をFIBで作製し、FE-SEMで観察した。Sn ウィスカの結晶方位を調べるために上記のSn ウィスカ断面をEBSDで同定した。

溶接部の内部応力の影響を観察するため、溶接部をマイクロトームで切断し、FE-SEMで切断面に発生するSn ウィスカの成長状態を観察した。

接合界面のマイクロ構造は断面をFE-SEMで観察した後、選択した位置の成分をXRDで同定した。また、マイクロ界面をTEMで観察し、金属間化合物をLEEDで同定した。

PCT後の溶接部直近のCu露出面をESCAで同定した。

詳細な解析に使用した装置の名称と主な測定条件を下記に示す。

(1) FE-SEM

電解放射形走査電子顕微鏡，日本電子製 JSM-7000F 加速電圧 7.5kV

(2) EDX

エネルギー分散型 X 線分析装置，EDAX 製 Genesis4000 加速電圧 7.5kV

(3) CP

クロスセクションポリッシャ，日本電子製 SM-09010 イオン：アルゴン

加速電圧 5.0kV

(4) ウルトラマイクロトーム LEICA 製

(5) FIB

集束イオンビーム加工装置，日立ハイテクノロジーズ社製 FB-2100

イオン源：液化ガリウム 加速電圧 30kV

(6) イオンミリング

日立ハイテクノロジーズ社製 IM4000 加速電圧 4kV 加工時間 900s

(7) XRD

X 線回折装置，理学電機社製 PSPC/MDG-2000 X 線出力：Cu-K α 40kV-200mA コ
リメータ ϕ 30 μ m

(8) EBSD

結晶方位解析装置，TSL 社製 OIM Step0.1 μ m

電解放射形走査電子顕微鏡，日本電子製 JSM-7000F 加速電圧 20kV に取付け

(9) TEM

電界放出形透過型電子顕微鏡，日立製作所製 HF-2200 加速電圧 200kV

(10) LEED

電子線回折装置，日立製作所製 H-800 に搭載，加速電圧 200kV

(11) ESCA

X 線光電子分光装置，アルバック・ファイ社製 QUANTUM2000

2.4 溶接部の信頼性評価方法

第 5 章で述べる Sn なし成形溶接についてはアルミニウム電解コンデンサへの適用性について評価を行った。作製したサンプルは外観形状を確認後，X 線 CT スキャン：松定プレシジョン製 μ RayB700 を使用し，内部構造を観察した。その内部構造に基づき，サンプルの CP 線の挿入深さおよび最大直径を測定した。挿入深さと最大直径には相関関係があり，挿入深さが深い方が接合部強度の信頼性は上がるが，同時に最大直径も増加する。最大直径が大きくなるとリード線がゴムパッキンに入りにくくなる。よって両特性のバランスがとれる領域を溶接条件として見出すことができるかにより，アルミニウム電解コンデンサへの適用性が評価される。測定数は N=5 で行い，平均値を算出した。

溶接部の軸方向引張強度試験は精密万能材料試験機：島津製作所製オートグラフ AG-

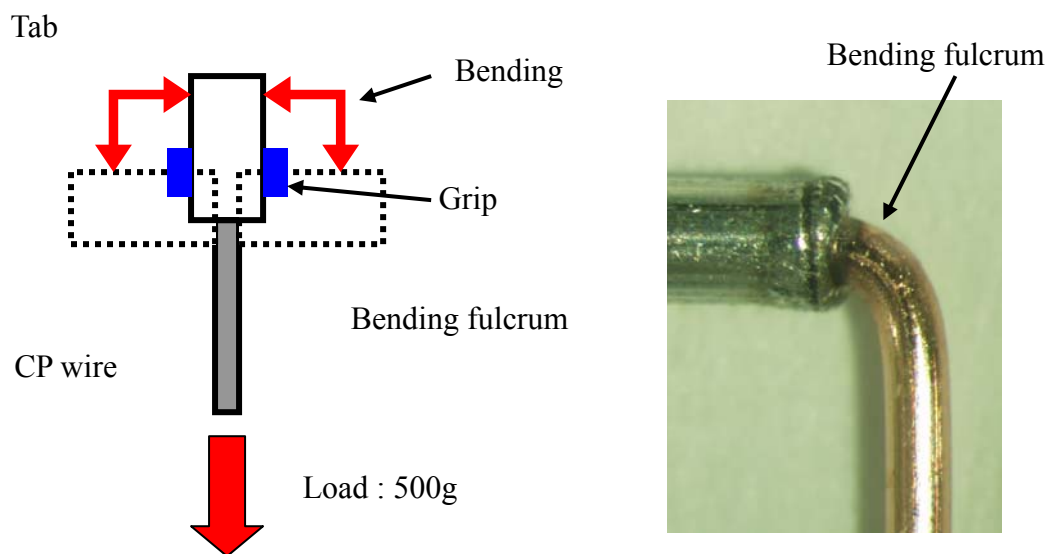


図 2-7 90度折り曲げ試験方法

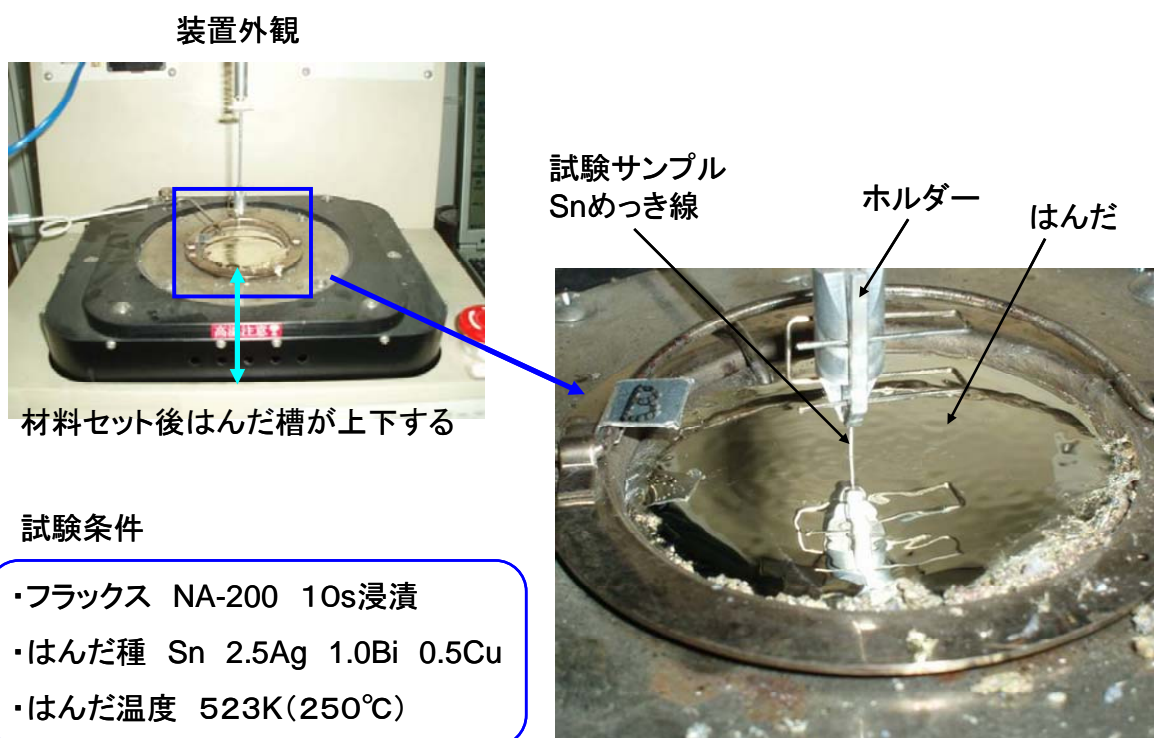


図 2-8 ゼロクロス試験方法

5kNS を使用し、0.17mm/s の速度で測定した。

リード線の溶接部の信頼性の評価としては、アルミニウム電解コンデンサの製造工程及び回路基板への装着時のストレスとの関係から、軸に対し 90 度方向からの負荷に対する強度の安定性が重要となる。その観点から最も重視される接合強度試験が 90 度折り曲げ試験である。溶接部の折り曲げ強度は図 2-7 に示す方法で専用の折り曲げ試験治具を用いて評価される。この試験方法は 500g の引張り方向の負荷を CP 線に与えた状態でタブをグリップし、CP 線の根元を折り曲げ点とし順方向、逆方向で溶接部が破断に至るまで 90 度の折り曲げを繰り返す。この試験結果は材料の破断モードで判断される。良品判定は CP 線での母材破断であり、この時の折り曲げ回数の規格は 8 回以上である。破断時に CP 線が溶接部から抜ける場合は不良判定となる。

リード線の溶接部に発生する Sn ウィスカの抑制効果の判定評価については、Sn ウィスカが成長するまでの潜伏期間があるため、通常は加速試験で評価する。本研究では JEITA での評価条件である 328K (55°C) 85%RH の恒温恒湿の環境下に放置し、 1.44×10^4 ks (4000 時間) 経過後の Sn ウィスカの発生状態を観察する。

後述する Sn なし成形溶接については、溶接部に Sn を含まないため、Sn ウィスカの放置による成長観察試験は必要ないが、溶接部から Sn をなくした影響を確認するため、同様の環境下 1.44×10^4 ks (4000 時間) に放置した。 3.6×10^3 ks (1000 時間) 毎に恒温恒湿槽からサンプルを取り出し、溶接部の外観形状の変化、特に腐食や剥離等の不具合の有無を観察した。また、アルミニウム電解コンデンサの耐久試験として PCT (プレッシャークッカー試験) を 394K (121°C), 100%RH, 0.2MPa(2atm) で 691ks (192 時間) 放置し、評価を行った。

Sn なし成形溶接の関連技術については表面状態の変化とはんだ付け性の評価を行った。CP 線の溶接位置に Sn がない部位を設ける過程で生じる露出した Cu 面に対して PCT 後の Cu の変化状態を ESCA で同定した。後めっき方式のはんだ付け性評価は、ぬれ性評価としてゼロクロス試験を行った。ゼロクロス試験装置：レスカ製ソルダーチェッカー SAT-5100 を図 2-8 に示す。試験条件はフラックス NA-200, 10s 浸漬, はんだ種 Sn-2.5Ag-1.0Bi

—0.5Cu, はんだ温度 523K (250°C) で行った.

第3章 Sn ウィスカの発生メカニズム

3.1 緒言

リード線の溶接部における Sn ウィスカの発生メカニズムを検討する場合、Sn ウィスカの成長機構（原子の移動）、成長の駆動力（圧縮応力の発生源）、表面エネルギー（Sn ウィスカが発生する表面の状態）の3点からの検討が必要になるが、成長機構と表面エネルギーについては、一般的 Sn めっきにおけるメカニズムと共通すると考える。リード線の溶接部に発生する Sn ウィスカが一般的な Sn めっきと比較し特異な性質を持つ点は成長の駆動力であると推定される。

Sn ウィスカとはヒゲ状に成長した Sn の結晶であるが、ヒゲ状に成長しない Sn の結晶の成長形態として、不定形な突起状のノジュールタイプ、ヒロックタイプがある。電子部品で問題化しているのはヒゲ状に成長し脱落する危険性が高い Sn 結晶であり、本研究において Sn ウィスカはヒゲ状に成長した結晶と定義して検討を行う。なお、Sn の結晶の成長形態をヒゲ状に成長し脱落する有害な Sn ウィスカから、脱落しない無害なノジュールタイプやヒロックタイプに変化させる要素としては実験的に Sn の表面の酸化抑制やぬれ性等が確認されている。それらの現象は表面エネルギーの影響と考えられるが、本研究では検討の対象とはしていない。今後の研究課題となる。

本研究ではリード線の溶接部に発生する Sn ウィスカの発生メカニズム、特に Sn に圧縮応力を与える成長の駆動力について検討を行った。従来の研究報告においては、リード線の溶接部に発生する Sn ウィスカの発生メカニズムについて明確に示されていなかった。溶接部の表面の Al が酸化・水和により体積膨張することによって酸化・水和された Al 周辺の Sn に圧縮応力が発生するという報告があるが、その推定を直接的に実験で検証する報告はない。この推定の間接的な根拠は、既存の Sn ウィスカ防止技術としてアルカリ洗浄により溶接部の表面に存在する Al を溶解除去することによって顕著な Sn ウィスカ抑制効果が示されるという現象に基づいている。しかし、酸化アルミの発生による体積の膨張率と Sn に与える圧縮応力との相関関係について定量的な検討は行われていない。また、溶接部が

凝固する際に Al が Sn に関与するという報告¹⁾があるが、その関与の金属組織について詳細に検討された報告はない。溶接部の凝固に関係する現象であるとした場合、溶接時の冷却条件を変更して検証する必要があるが、冷却条件の変更方法と溶接部の温度測定結果について実験的に明らかにされた報告はない。

本研究では多くのサンプルについてリード線の溶接部の詳細な組織観察を行い、Sn ウィスカ発生組織に共通する特徴を見出した。溶接部の元素分布の形成過程についても溶接挙動と関連して検討を行った。また、本研究においては Sn ウィスカの成長の駆動力を推定し、その妥当性について実験的および定量的に検証することに注力した。実験装置において Sn ウィスカの成長を抑制する溶接条件について検討を行い、工業上の実用性について検討を行った。その検討結果に基づいて第 4 章、第 5 章での研究を行った。

3.2 Sn ウィスカの成長挙動

3.2.1 Sn ウィスカ発生組織の観察

図 3-1 に、溶接部断面の面分析の結果を示す。溶接部の断面には Al, Sn, Fe, Cu の 4 種類の元素が分布している。この断面構造は、溶接時の変形挙動及び各元素の混合状態と融点の違いに基づき形成される。

CP 線とタブの溶接過程と溶接部の構造の関係は、次のようになる。アークにより、CP 線とタブの先端部は熔融する。両材料が接触してアークが消滅した時点で、溶接部の凝固が開始する。この瞬間に、CP 線をチャックした溶接レバーから加えられる衝撃的な加圧力により CP 線がタブ内に侵入する。次に、侵入した CP 線の体積に相当する熔融した Al が、加圧の後方である CP 線側に移動する。CP 線の侵入方向と Al の移動方向を図 3-1 に矢印で示した。この際、熔融した Al は CP 線の表面に存在する Sn めっきと接触し、Sn が熔融して Al と Sn の混合領域を形成する。一方、CP 線の先端で熔融した Fe の一部は、加圧により変形し CP 線側に移動する。先端部の Cu と Sn は、Fe と混合状態にあるため、熔融した Fe と同じ位置に分布している。Fe が熔融していない領域では、Cu めっきは熔融していない。このように 4 元素の分布は基本的には同じ傾向にはあるが、混合された熔融金属の

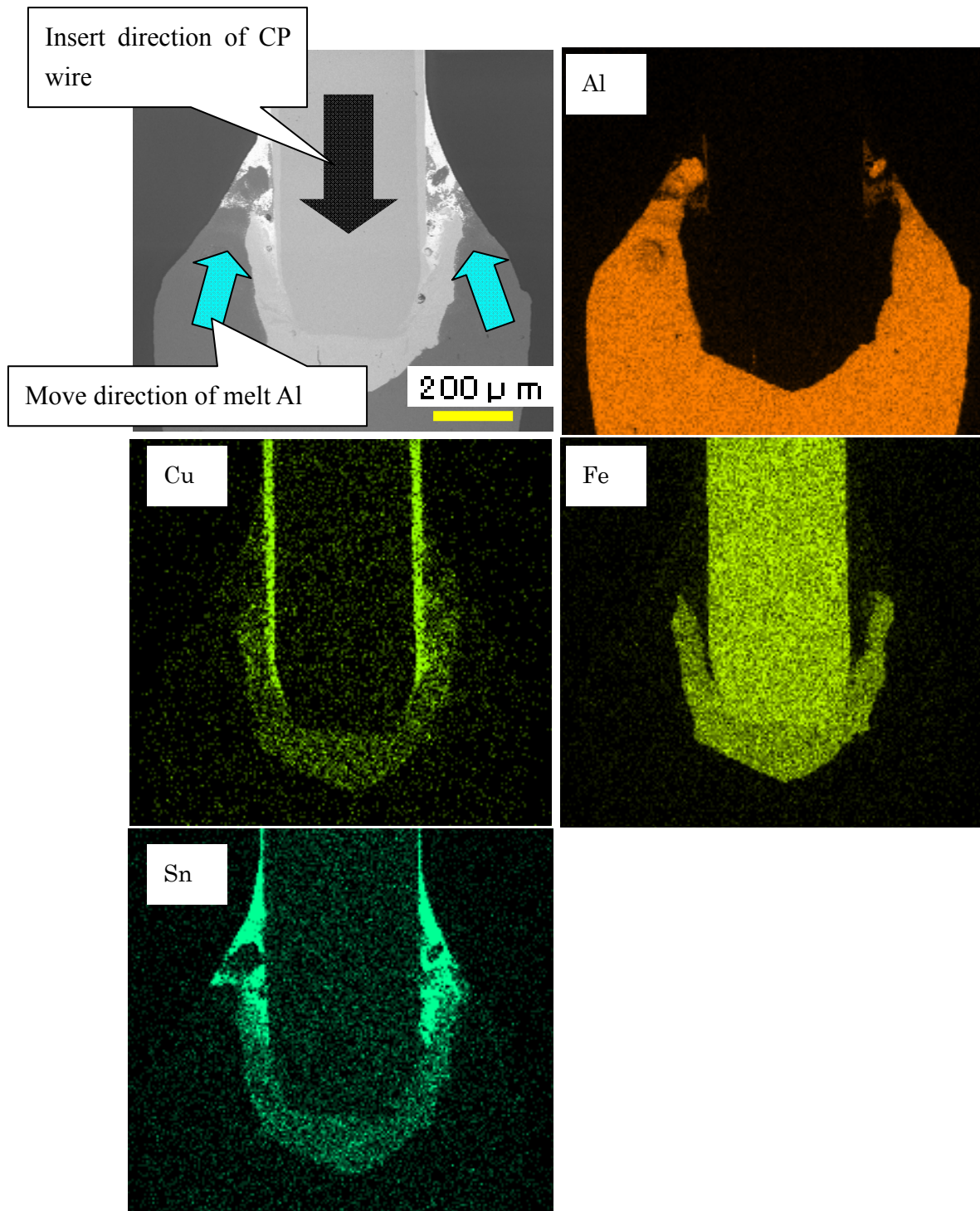


図 3-1 溶接部の断面構造一例 1

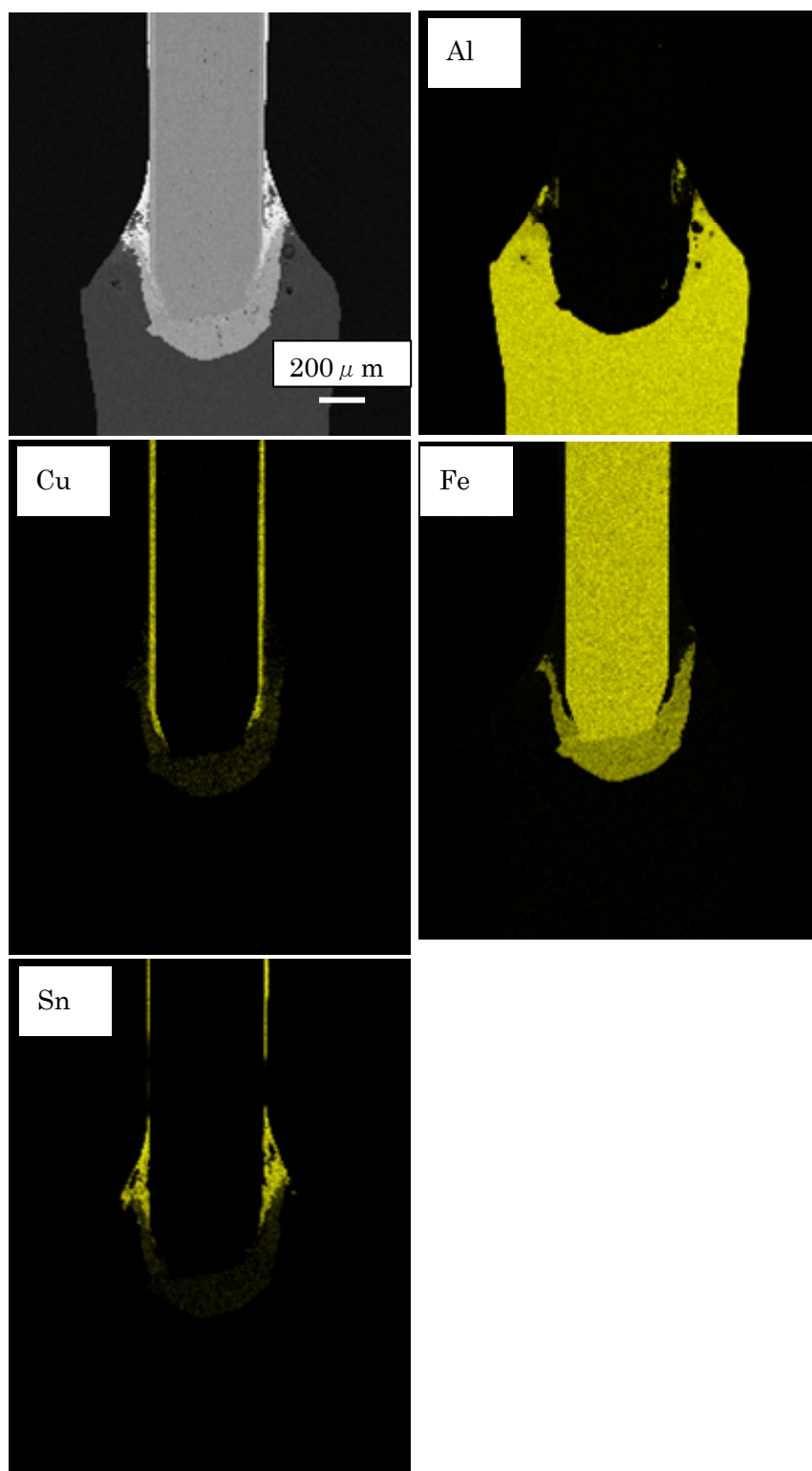


図 3-2 溶接部の断面構造一例 2

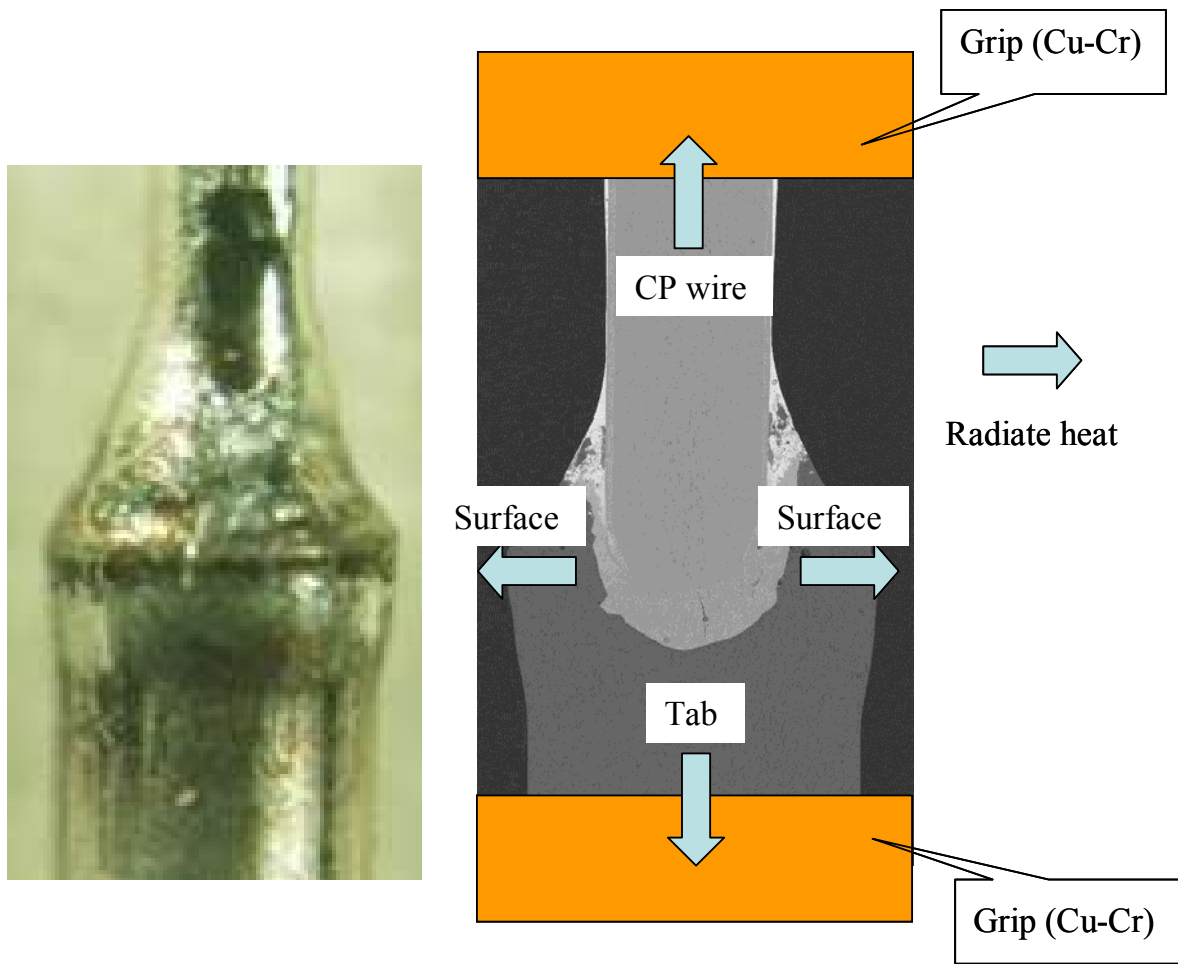


図 3-3 溶接部の放熱方向

流動現象であるため、その形状は溶接ごとに変化する。

図 3-2 に示す溶接部の断面は図 3-1 のサンプルと同一の条件で作製されたものである。4 元素の分布位置の基本的傾向は図 3-1 と同様であるが、Sn の分布形態は溶接部への拡がり領域や Al との混合状態において異なっている。

図 3-3 に示すようにアーク消滅直後の溶接部の放熱は、主に芯材である CP 線、タブからの放熱及び材料のチャック治具（クロム銅が使用される）への熱伝導によると推測される。加えて、溶接部表面にはシールドガスが吹き付けられているため放熱による表層部の凝固も早期に開始すると予想される。即ち、溶接部の凝固現象には複数の方向からの放熱による温度分布、冷却速度、融点、熱伝導度、等の多くの因子が関与しており、そのため元素分布と凝固方向が一様ではない。

溶接部の Sn ウィスカ発生の形態は不均一であり、同じ溶接条件で作製したサンプルでも Sn ウィスカの発生程度も発生位置も異なる。図 3-4 に Sn ウィスカが発生しない溶接部の断面を示す。

同様に図 3-5 に Sn ウィスカが発生している溶接部の断面を示す。図 3-4 と図 3-5 の構造を比較すると外観形状は同等であり、かつ、溶接部の内部に極端な偏析や欠陥はみられない。Sn ウィスカの発生は溶接条件の変動により生じる特異な組織によるものではない。これは上述のように凝固現象が一様でないことに起因すると推測される。

図 3-6 は図 3-5 を拡大したものであり、同一の溶接部の断面において Sn ウィスカが発生する部位と発生しない部位があることを示す。(a)は溶接部のマクロ断面であり、(b)は Sn ウィスカが発生している部位を示し、(c)は発生していない部位を示す。Sn ウィスカは(b)、(c)のように溶接部の CP 線側の終端部に発生する傾向にあるが、発生は内部組織に依存する。即ち、(b)と(c)とでは組織の特徴が異なる。(b)の領域では白い組織 (Sn) が黒い組織 (Al) 中に細く網目状に形成される。

Al-Sn の 2 元系状態図⁶⁷⁾ を図 3-7 に示す。完全固相分離型の共晶系である。この網目状の組織は、初晶 Al がセル状樹枝状晶組織⁶⁸⁾ として凝固するときに境界面に残留した Sn で

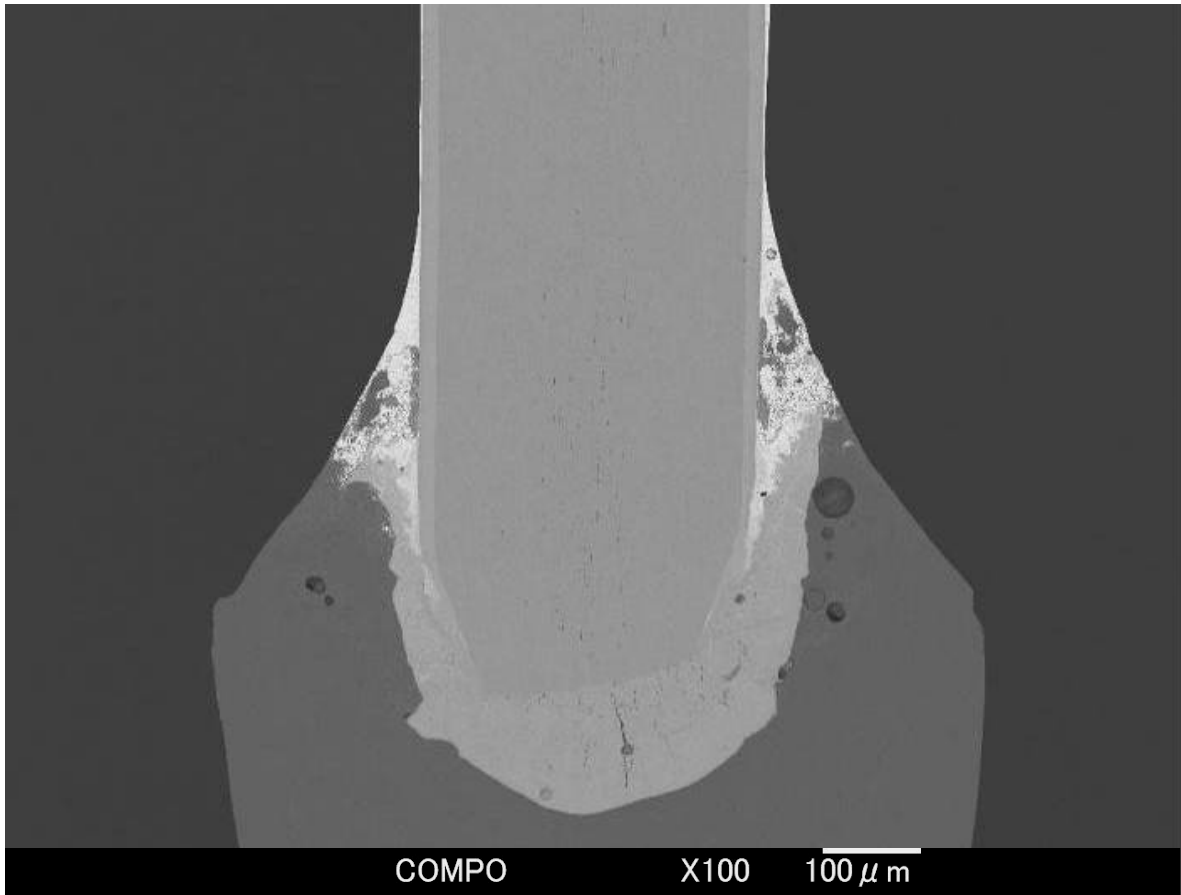


図 3-4 溶接部の断面 (Sn ウィスカが発生しない)

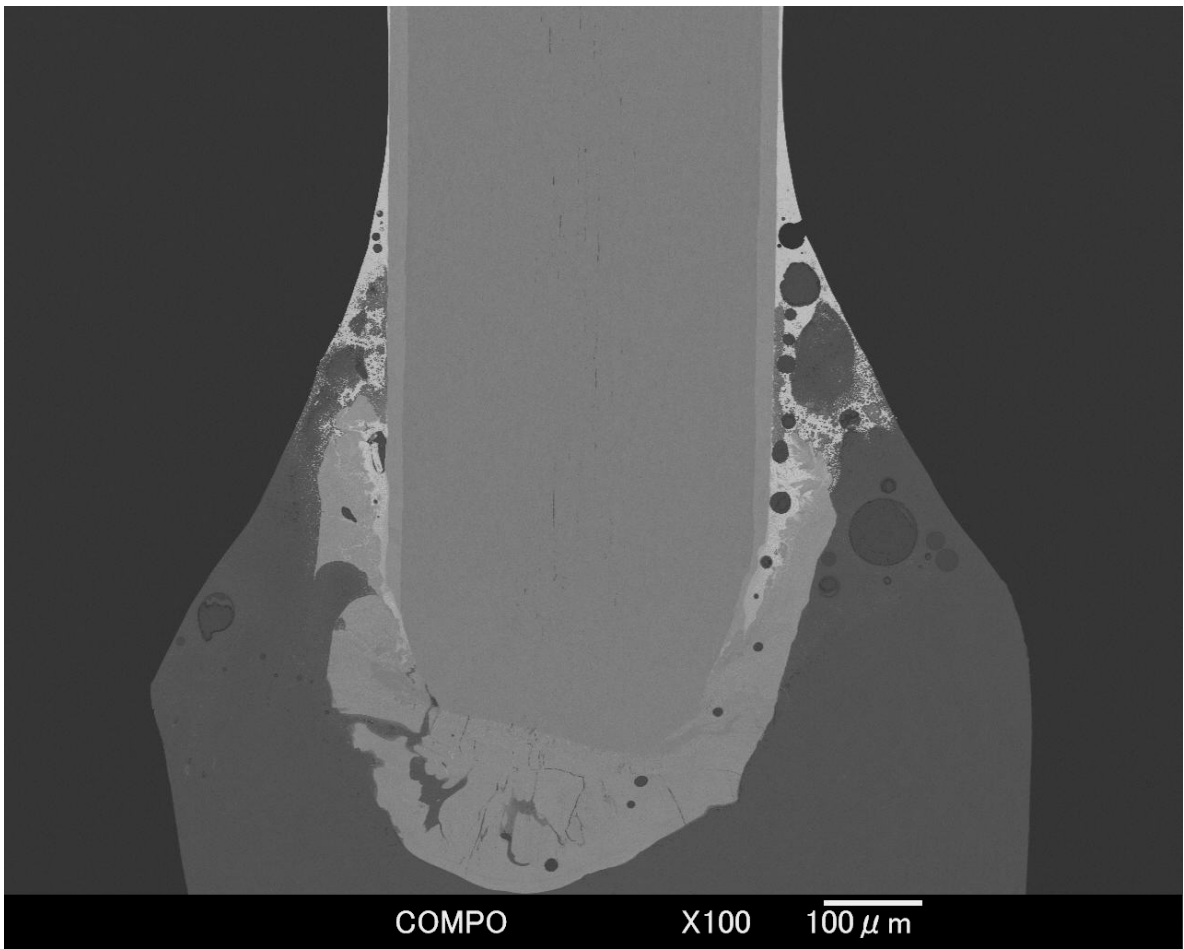


図 3-5 溶接部の断面 (Sn ウィスカが発生する)

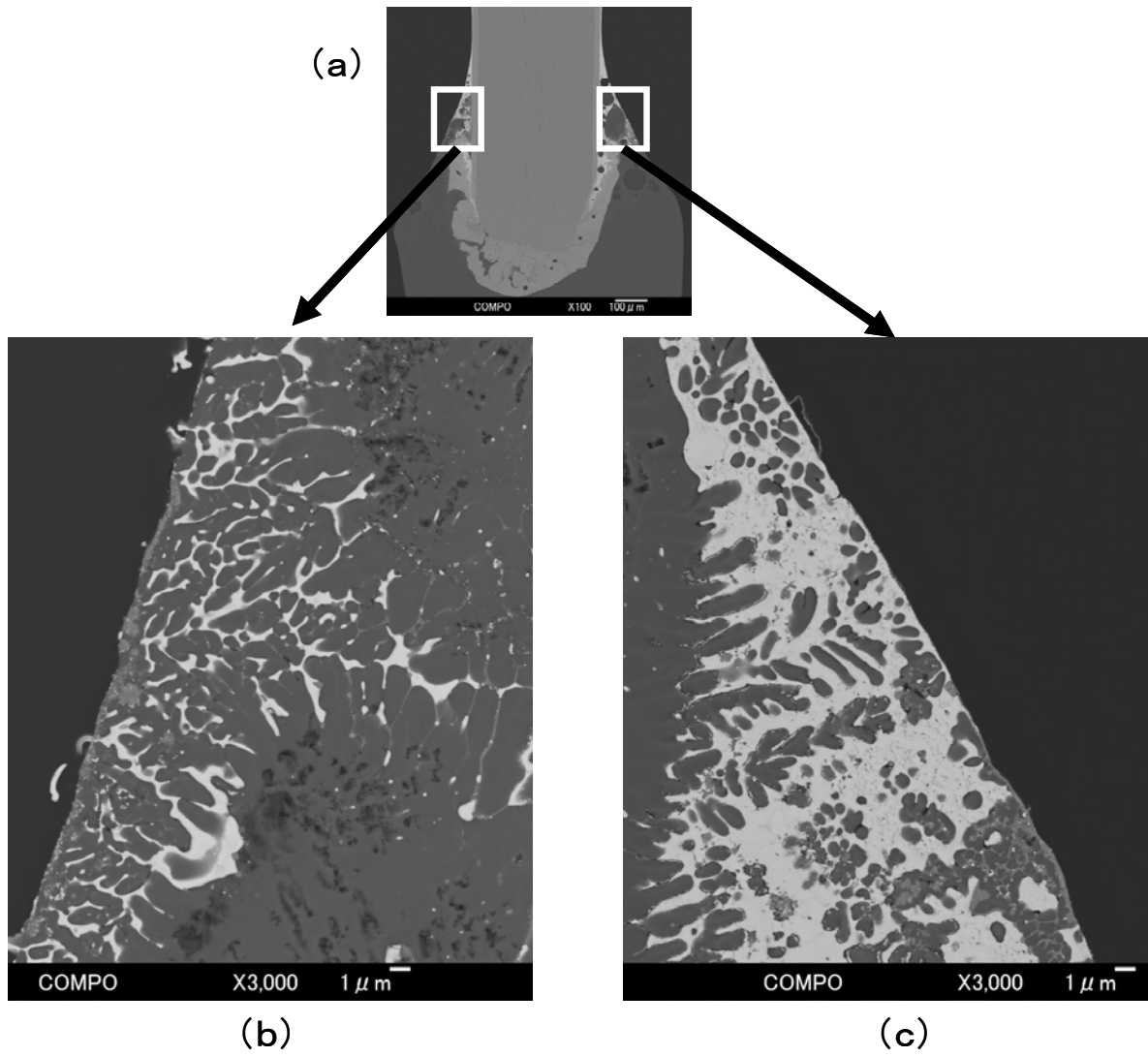


図 3-6 Sn ウィスカが発生する位置の特徴

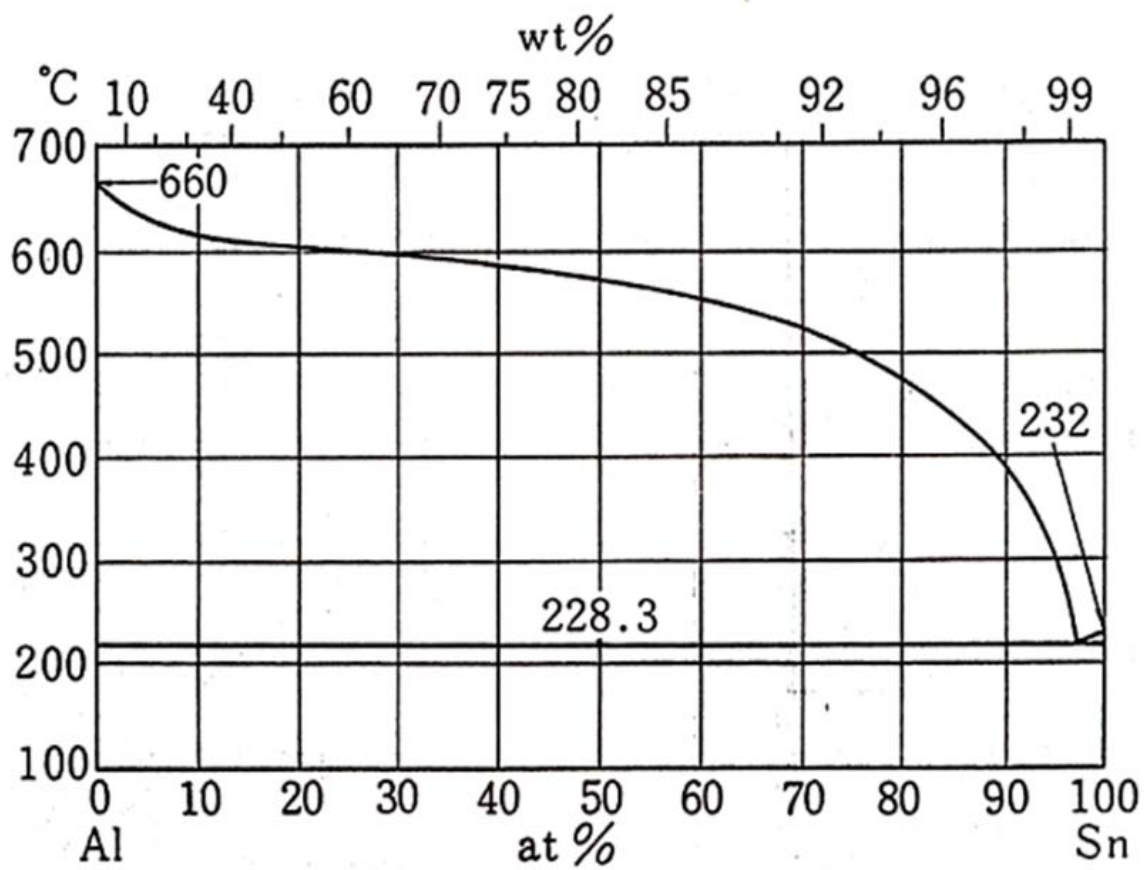


图 3-7 Al-Sn 平衡状态图

ある。この組織は 2 相合金が急冷され、組成的過冷域を形成する場合に生じる。以降ではこのような残留 Sn の形態を網目状と呼ぶ。一方、(c)の領域では白い組織(Sn)の占める割合が大きく、(b)とは逆に白い組織(Sn)が黒い組織(Al)を囲むように形成されている。前述のように Sn と Al の混合状態は不定形であるため、Sn の比率が多い領域と少ない領域が隣接することは容易に想像できる。これらの観察結果から Sn ウィスカ発生要因として Sn と Al の分布形態が重要であることがわかる。

図 3-6 (b) において Sn ウィスカの発生が確認できる部位を拡大し、元素の面分析を行った結果を図 3-8 に示す。Sn ウィスカ発生領域 P で面分析を行った。Al 中で Sn が細く網目状に分布する。Sn ウィスカ周辺では Cu, Fe, C, O は、ほとんど検出されない。即ち、Sn ウィスカは Al と Sn で構成される 2 元系の組織から発生している。この結果は、本事例以外のサンプルでも同様に観察される。

図 3-9 は Sn ウィスカの断面を示す。矢印で示された部分が Sn ウィスカである。(a) ~ (d) はいずれも同じ溶接条件で作製した別サンプルにおいて発生した Sn ウィスカの同一倍率による断面である。溶接部内で Sn ウィスカに連結して形成される Sn 相からなる根元組織の基本的構造は (a) ~ (d) において全て共通している。Sn ウィスカは Al 中に形成される Sn のルートから成長している。図 3-9 (e) のモデル図で示すルートとは溶接部の凝固時に Al のセル間に形成された細長い Sn 相であり、Sn ウィスカに連結している。その幅(直径)は $0.5\sim 1\mu\text{m}$ であり、ルートの幅と Sn ウィスカの幅はほぼ一致している。また、ルートは連結している部分がある一方、ルートの終端部は Al 中で途切れた状態になっている。Sn ウィスカ発生の根元組織は Sn 相が 3 次元網目状の組織として張り巡らされた形態になっている。

(d) では表面に成長した Sn ウィスカが根元組織のルートと切断されているようにみえるが、奥行き方向で連結していると推定される。その例として (b) の Sn ウィスカに対して深さ方向に削りながら観察した断面を図 3-10 に示す。①から③にかけて断面の位置が深くなっている。A の囲み部分と B の囲み部分を比較すると①では極めて細いルート、ま

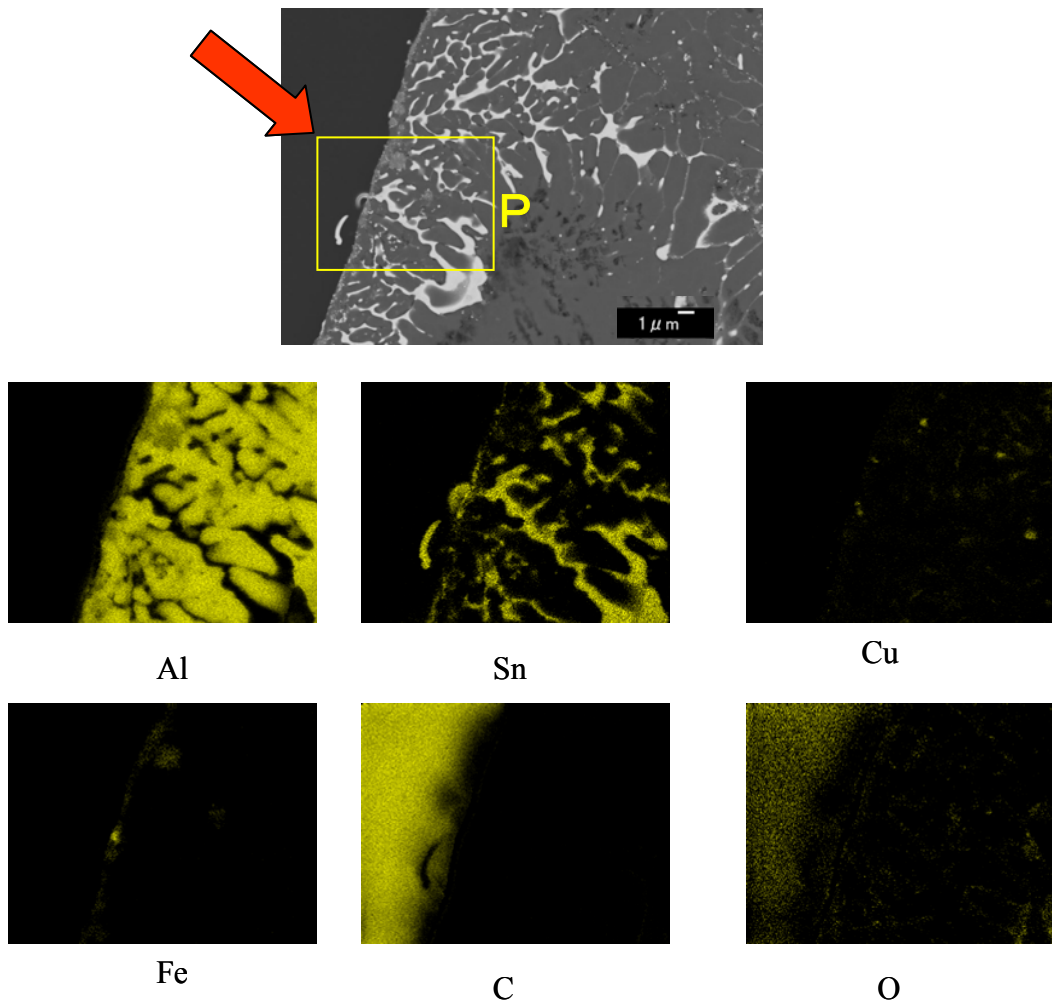


図 3-8 Sn ウィスカ発生部の元素分析

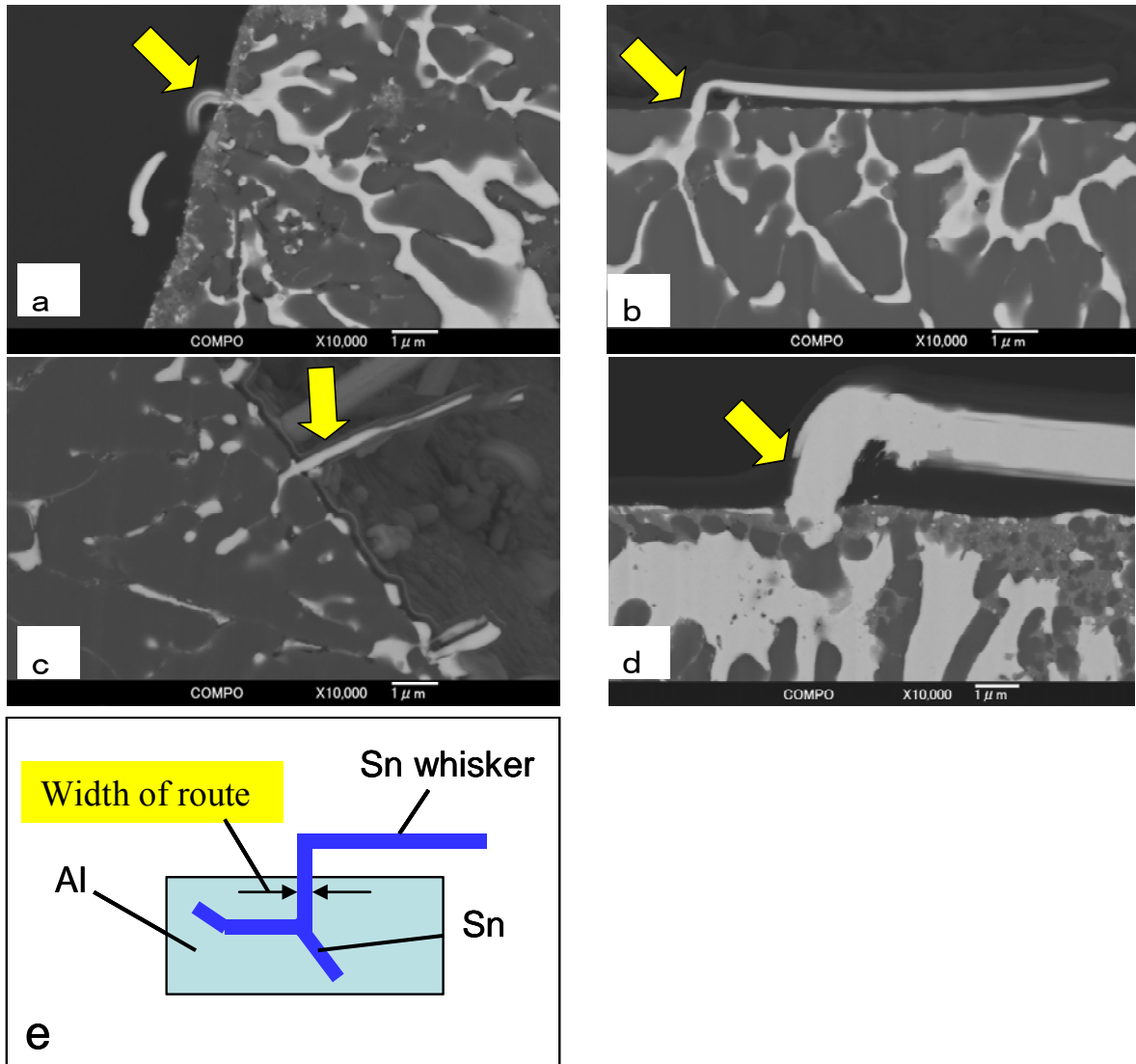


図 3-9 Sn ウィスカの断面例

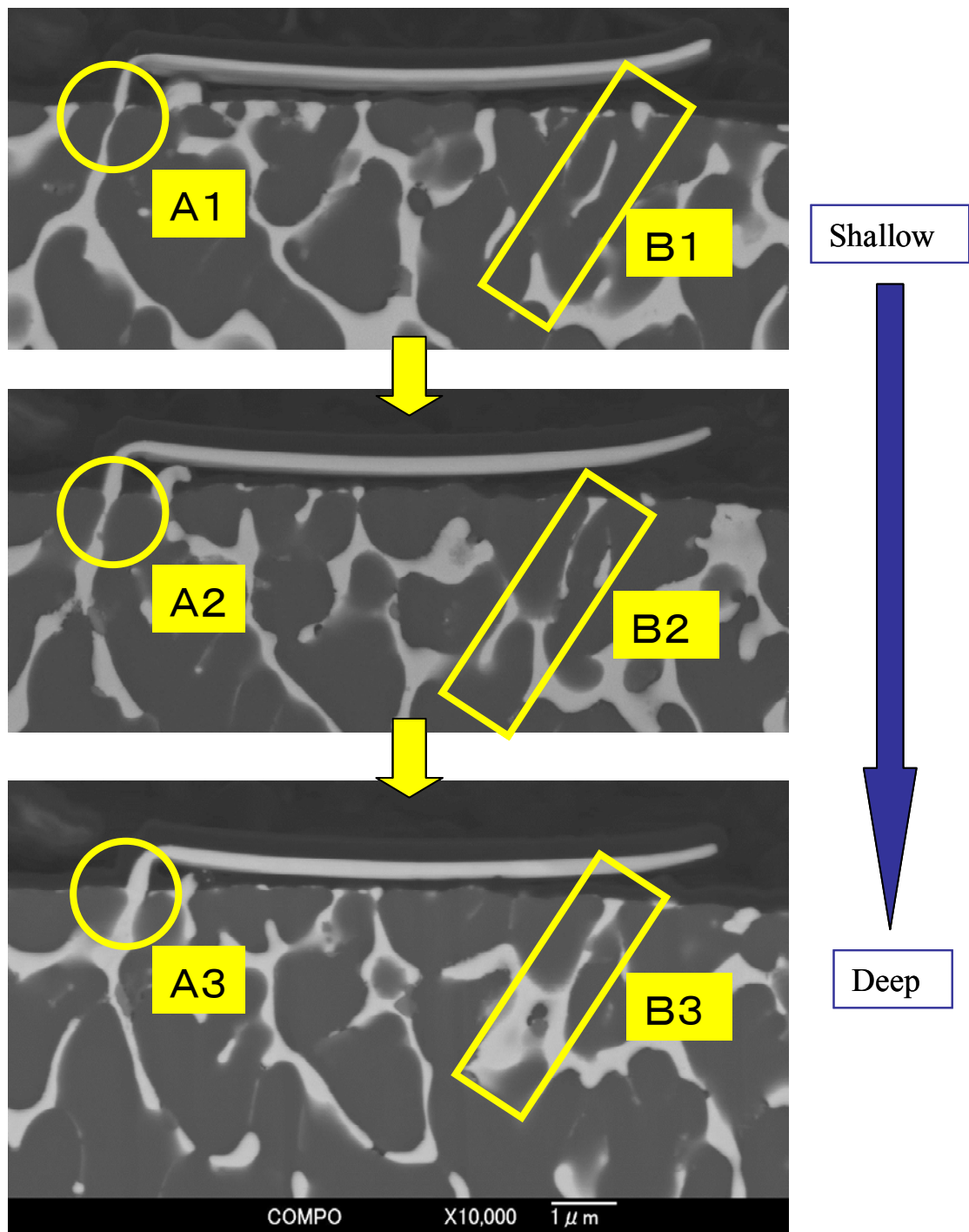


図 3-10 Sn ウィスカの観察位置による断面構造の見え方

たは分断されているように見えるが、②、③と位置を変えるに従い、連結状態が明瞭になる。よって Sn のルートの 3 次元構造は観察された断面以上に連結している部分が多いと推定される。これらの断面において Sn ウィスカの体積は連結したルートから構成される根元組織に比べて、かなり大きいように観察される。これは Sn のネットワークが広い範囲で形成されることを示唆する。

図 3-11 に Sn のネットワーク例を示す。ネットワークの範囲は広い。また、Sn ウィスカの成長長さはネットワークの広さの影響を受けていることも推定される。Sn ウィスカの表層部からの深さについても注目される。(a) では表層部から 10 μm 程度の深さにルートの終端部があるが、(c) では 30 μm 程度の深さまで広がっている。溶接部をアルカリ洗浄し、Al を溶解除去して Sn ウィスカを防止する方法の効果は、このネットワークの深さと Al を溶解除去する深さとの相対関係の影響を受ける。

図 3-12 にネットワークの表面方向における拡がりの例を示す。ネットワークの深さは 3 ~ 10 μm 程度であるが、溶接表面部での軸方向への拡がりには 100 μm 程度あり、断面写真からは判別できないが、円周方向にも広がっている。

Sn ウィスカの EBSD による結晶方位の測定結果を図 3-13 に示す。イメージ像に対して 3 方向からの結晶方位の測定結果を示す。Normal Direction は紙面に対して垂直方向、Reference Direction は紙面内の上下方向、Transverse Direction は紙面内の左右方向を示す。Sn ウィスカは屈曲により横方向に成長しており、その成長方向は Transverse Direction からの測定結果より [001] 方向である。また、Sn ウィスカは屈曲部に結晶粒界がみられ、多結晶になっている。別の Sn ウィスカの EBSD による結晶方位の測定結果を図 3-14 に示す。図 3-13 と同様の観察を行い、Sn ウィスカは Transverse Direction からの測定結果より [100] 方向に成長している。図 3-13、図 3-14 の両方とも Sn ウィスカの根元組織の Sn は Reference Direction からの測定結果より [110] 方向に成長している。ただし、この 2 件のサンプルから結晶方位データの有意性を判別することは難しい。一般的な Sn めっきにおける Sn ウィスカの結晶方位と成長挙動の関連性については多くの研究報告⁶⁹⁾があるが、溶接部に発生す

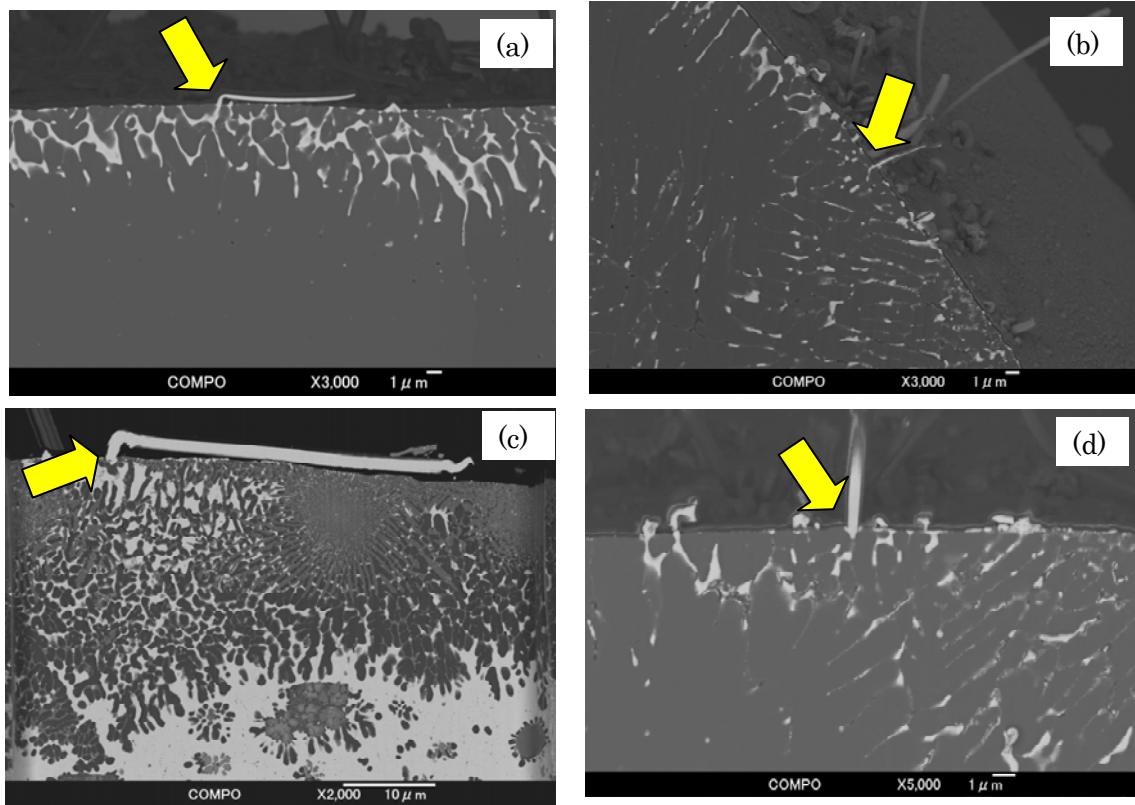


図 3-11 Sn 相のネットワーク例

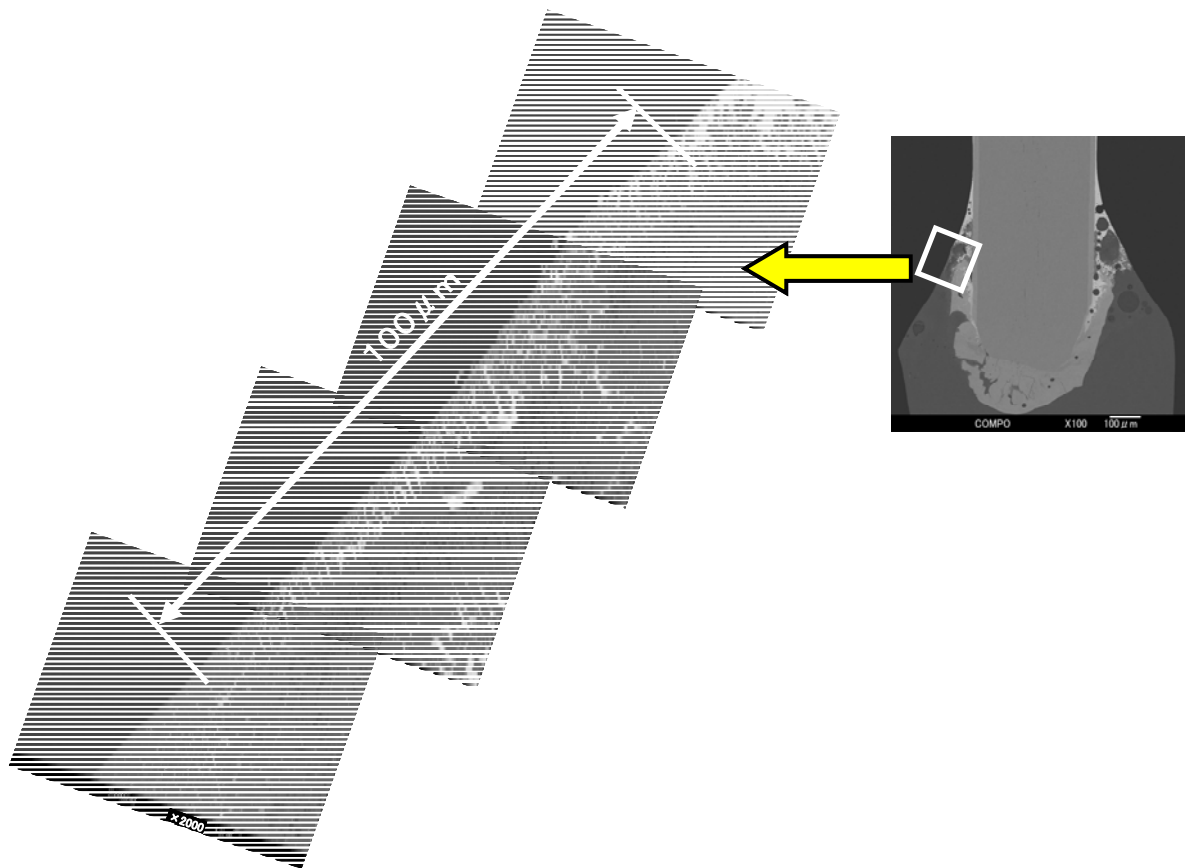


図 3-12 Sn 相のネットワークの拡がり例

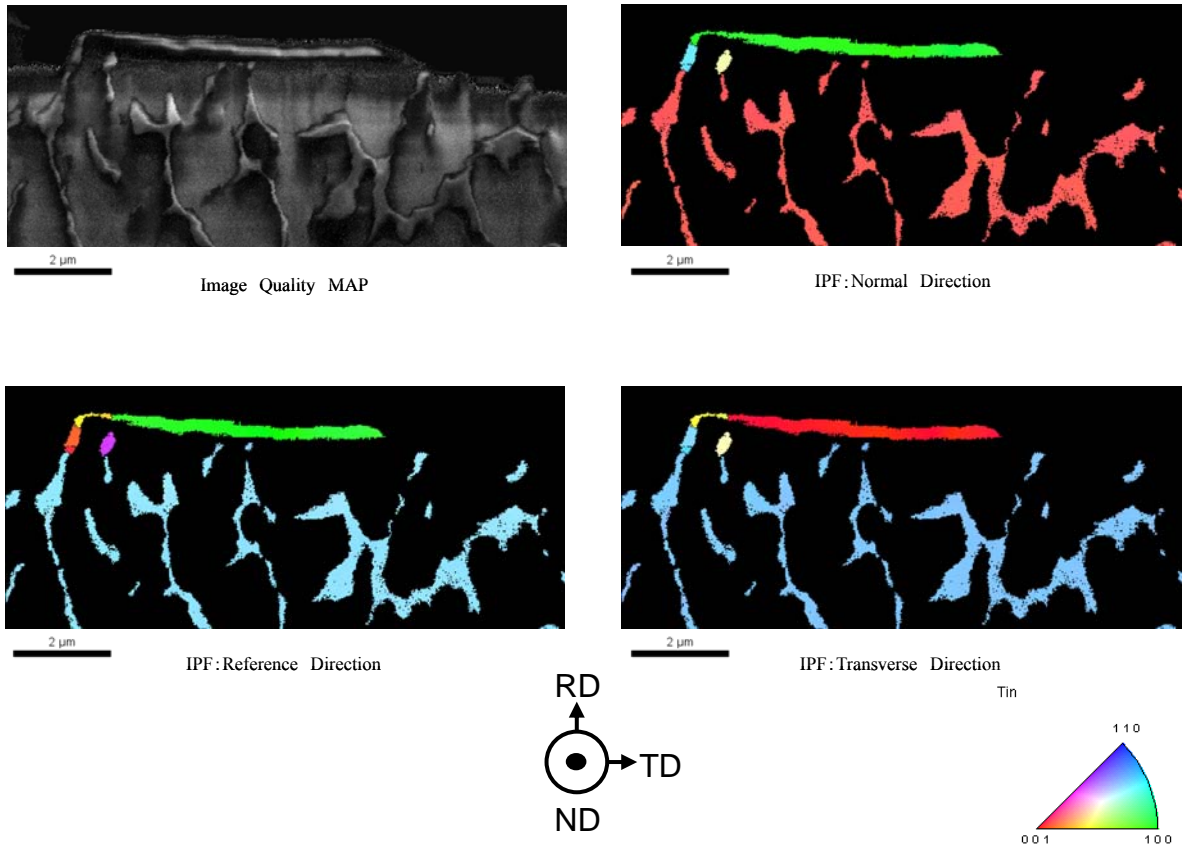


図 3-13 Sn ウィスカの EBSD 測定一例 1

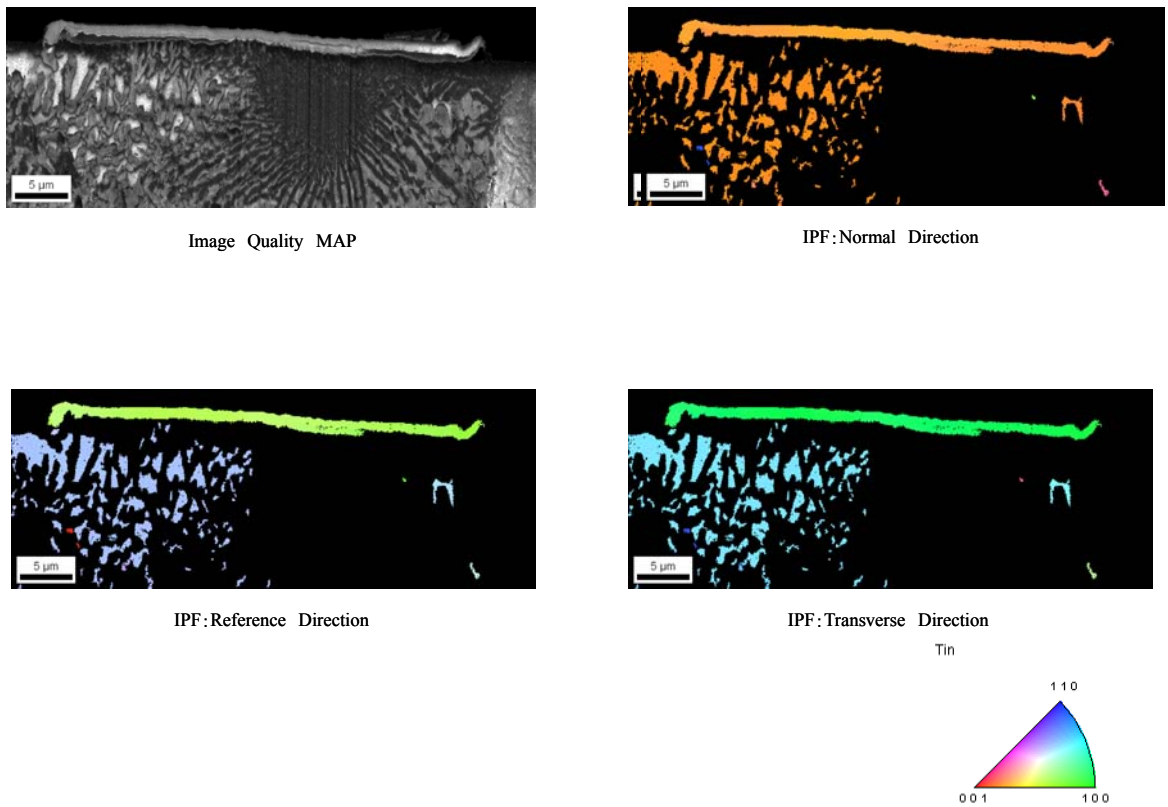


図 3-14 Sn ウィスカの EBSD 測定一例 2

る Sn ウィスカの結晶方位の規則性については、さらにデータ収集が必要であり、今後の課題となる。

図 3-15 に、溶接部の切断面から Sn ウィスカが発生している状態を示す。上部の平面が切断面であり、下部が溶接部である。この切断面は、溶接部に切断面加工による圧力、等の負荷を与えないようにマイクロームで切断し、室内に 173ks 放置後の状態である。一般に Sn ウィスカは表面に発生する現象として捉えられているが、溶接部に発生する Sn ウィスカは Sn 相と外部空間を遮断する Al 相を除去し、Sn 相を表面に露出させると溶接部の内部からも成長する。切断面から発生する Sn ウィスカの成長形態は、表面に発生する Sn ウィスカと同等である。つまり、圧縮応力を受けた Sn のネットワークが内部において閉塞状態で存在していることを示す。この現象から溶接部内部の残留応力が Sn ウィスカ成長の駆動力と推定される。

3.2.2 Al-Sn の casting モデル

これまでの結果から、溶接部の Sn ウィスカは Al-Sn の合金領域において Sn 相が 3 次元網目状の組織になると発生し、溶接部内部の残留応力が成長の駆動力になっていると考えられる。溶接部の組織を制御することは容易でないため、Al-Sn 合金を casting により作製し、その断面における Sn ウィスカの発生状態から上記の推論を検証した。

図 3-16 に Al-Sn 合金の組織形態を変えるため、冷却条件を 3 種類に設定した casting サンプルの断面写真を示す。冷却条件は (a) が水冷、(b) が空冷、(c) が炉冷である。(a) では写真上で白く見える Sn 相は細く分散し、網目状になっている。前述の溶接部における Sn ウィスカ発生位置の状態に近い。(b) では網目状になっているが、(a) と比較して Sn 相は太く、組織の網目も粗くなっている。(c) では Sn 相は網目状ではなく集合しておりコロニーを形成している。写真は 173ks 放置後の Sn ウィスカの発生状態も示す。(a) では長さ 50 μm 程度の Sn ウィスカが発生している。(b) では Sn ウィスカは、ほとんど発生していない。(c) では Sn ウィスカは全く発生していない。以上の結果から Al-Sn 合金から発生する Sn ウィスカは冷却条件の影響を受け、その原因は合金中の Sn 相の大きさや形態に起因すると考えられる。ま

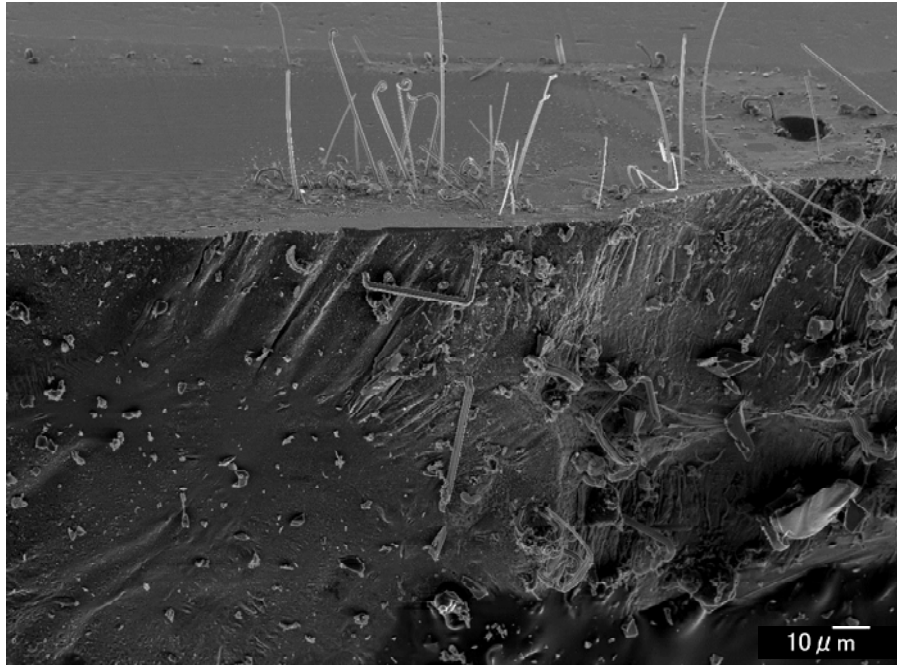


図 3-15 溶接部の切断面からの Sn ウィスカの発生

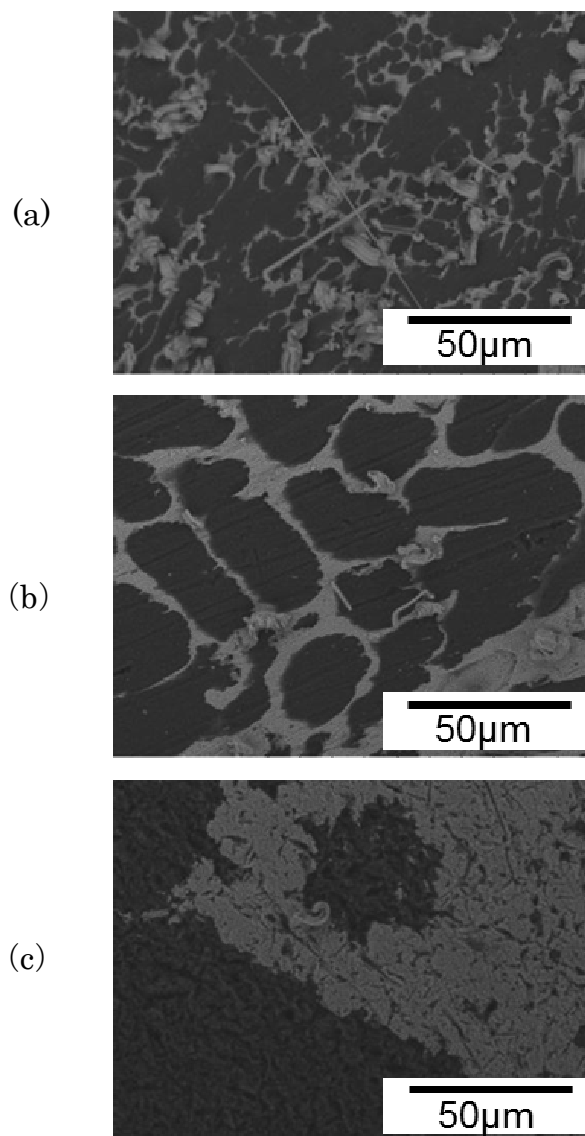


図 3-16 鋳造モデル合金からの Sn ウィスカの発生

(a)水冷 (b)空冷 (c)炉冷

た、Sn ウィスカを抑制するためには Sn 相を微細な網目状組織ではなく、コロニーとして形成することが有効である。

3.2.3 溶接部の冷却条件の影響

溶接部の冷却条件が Sn ウィスカの発生頻度に及ぼす影響について、冷却速度を変化させ、各条件での Sn ウィスカの成長を観察することによって定量的な検討を行った。室温 293K (20°C) における溶接部の温度測定結果を図 3-17 に示す。測定された温度のピーク値は 1473K(1200°C)付近であるが、溶接部においては Fe が溶融しているため、本来のピーク値は Fe の融点である 1812K(1539°C)以上に到達していると推定される。測定結果から溶接部はピーク温度から室温まで数 10ms 程度で急冷凝固されている。

ハロゲンスポットヒーターによる溶接部の予熱温度を 373K(100°C)、473K(200°C)、573K(300°C)の 3 条件に設定し、溶接後は 10s で室温まで徐冷した。凝固時の Al と Sn の関係に着目し、933K(660°C)から 505K(232°C)まで温度低下する時間を冷却時間と定義すると、冷却時間は室温で 5ms、予熱温度 373K(100°C)で 9ms、473K(200°C)で 42ms、573K(300°C)で 2s である。各予熱温度における冷却曲線を図 3-18 に示す。

溶接後に Sn ウィスカの発生頻度を調べるために、温度 308K(35°C)で、湿度 RH20%の環境において、605ks 放置し、86ks 毎に Sn ウィスカを観察した。図 3-19 に予熱温度と Sn ウィスカの平均長さ(n=5)との関係を示す。予熱温度が 473K(200°C)以下では室温 293K (20°C) との差は小さいが、573K(300°C)では Sn ウィスカの長さは大幅に減少し、顕著な抑制効果がみられる。この現象の原因として溶接部の応力緩和が考えられる。

また、本方法の意味する点は一般的な熱処理のように溶接終了後、室温まで温度が低下したリード線に再度、熱を加えて温度上昇させ所望の温度まで到達させる必要がないことであり、工業上の効果は大きい。再加熱する場合は、リード線の溶接部以外の部位まで加熱する必要がある。このため、加熱温度はリード線のめっき金属の融点が上限であり、Sn めっきの場合、505K (232°C) 以下に制約される。さらに、再加熱する場合は必要とする熱エネルギーと時間が大幅に増加する。

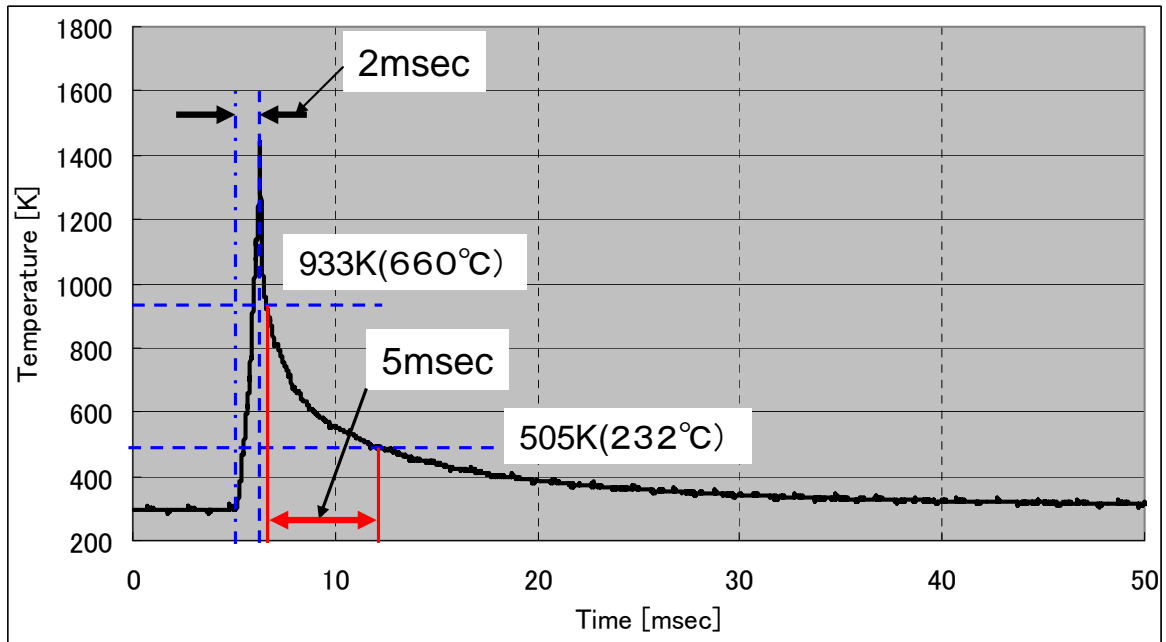


図 3-17 溶接部の温度測定結果

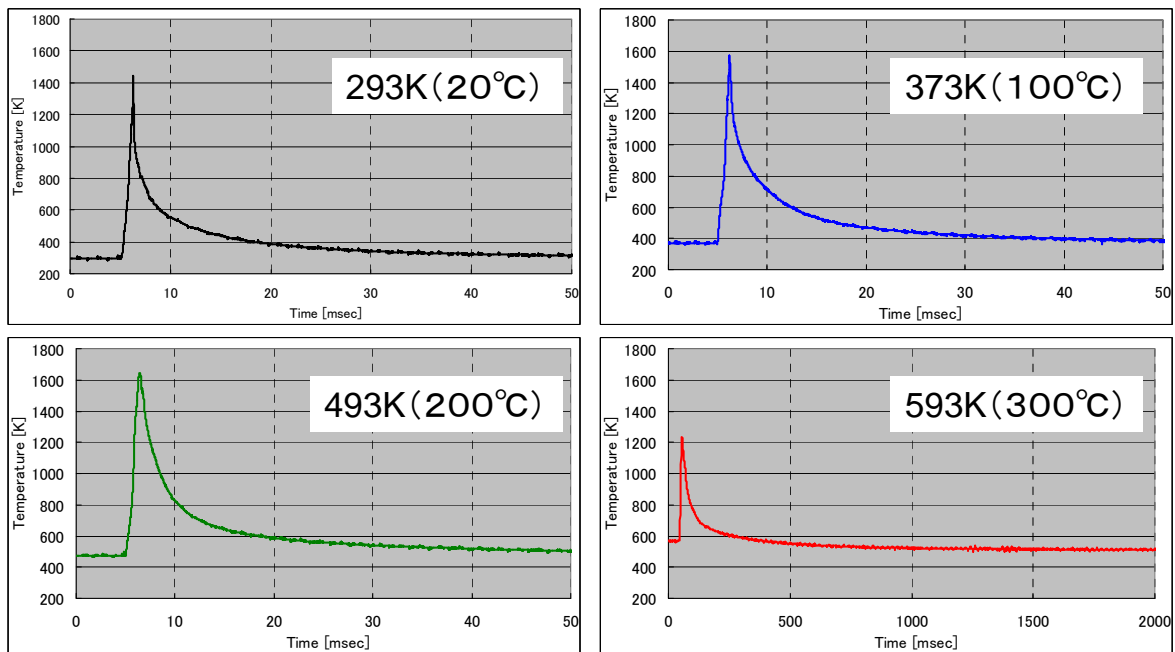
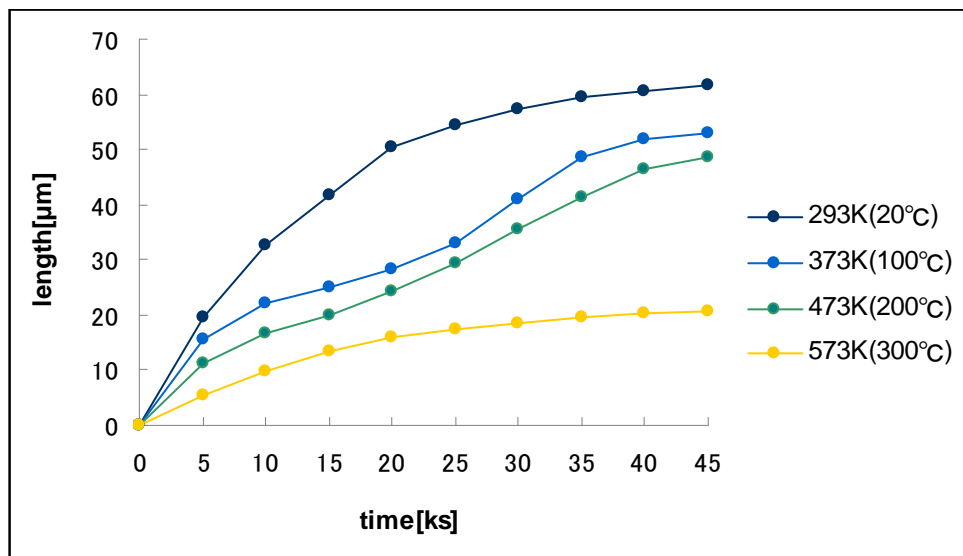


図 3-18 予熱温度別：溶接部の冷却曲線



	293K	373K	473K	573K
Cooling time [ms]	5.07	9.28	42.1	2000

図 3-19 予熱温度別の Sn ウィスカ成長状態

3.3 Sn ウィスカ発生メカニズムの推定

3.3.1 Sn ウィスカ成長の駆動力の検討

一般の Sn めっきにおける Sn ウィスカは、内部応力型と外部応力型に分類される。内部応力型では Sn めっき相と Cu 相との界面において金属間化合物 Cu_6Sn_5 が生成し、体積膨張が Sn 相に圧縮応力を及ぼし、Sn ウィスカ成長の駆動力となる。また、腐食や酸化も同様に体積膨張に伴う Sn 相への圧縮応力の発生原因となる。これらの圧縮応力により Sn 原子は拡散し、Sn ウィスカへ供給される。溶接部に発生する Sn ウィスカの成長駆動力として Sn 相への圧縮応力を想定することは一般の Sn めっき^{20) -23)}と同様である。

そこで溶接部の Sn ウィスカ発生メカニズムを下記のように推定する。Al と Sn が液体として共存する組織から初晶の Al がセル状に成長し、Al にほとんど固溶されない Sn がセル境界に 3 次元網目状の Sn 相として形成される。この組織のモデルを図 3-20 に示す。この組織は、溶接時の冷却速度及び Al と Sn の体積比の違いによって網目の間隔と太さが変化する。3 次元網目状の Sn 相はウィスカと同等な直径であり、Sn ウィスカの成長に十分な Sn を供給できるだけの体積を有するネットワークを形成し、かつ、溶接部の表面に達する開口部を有する。また、急冷されるため、内部では Sn 相が閉塞状態になっている。そのため、Sn 相の周囲の大量の Al が凝固収縮する際、Sn が液相として圧縮応力を吸収するだけの自由空間に連結していない。つまり、出口が少ない状態で Sn 液相は密封されと考えられる。Al の凝固収縮率は 6.26% であるが、Sn は 2.80% であり、この凝固収縮率の差が溶接部の内部において残留応力となり、Sn 相への圧縮応力として作用し、Sn ウィスカ成長の駆動力になると考えられる。Sn ウィスカの長さは Sn 相のネットワークに起因する Sn 供給量と圧縮応力及び開口部形状、等の要因により決定されると推定する。著者は、溶接部における Al と Sn の凝固収縮率の差による圧縮応力発生モデルを提唱する。

溶接部を 573K(300°C) で予熱し、冷却時間を 2s にすると Sn ウィスカが抑制される現象は、内部の残留応力が緩和されることにより Sn への圧縮応力が軽減されるためと推定する。溶接部の表面付近は、開放状態にあるため、凝固収縮による歪エネルギーは蓄積されにくい。

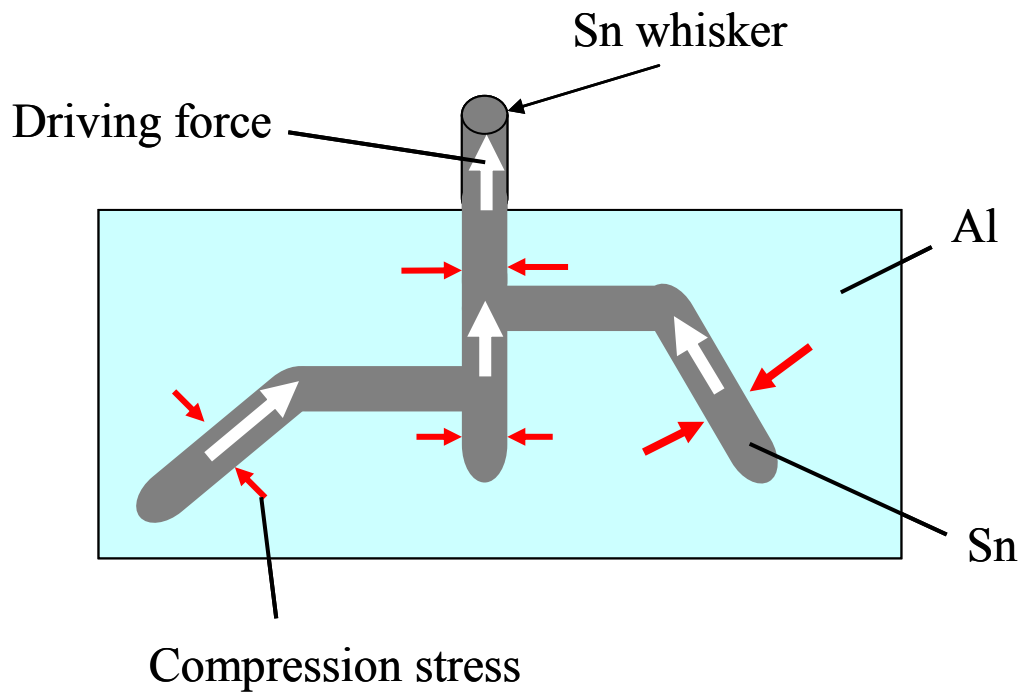


図 3-20 Sn ウィスカ発生組織のモデル

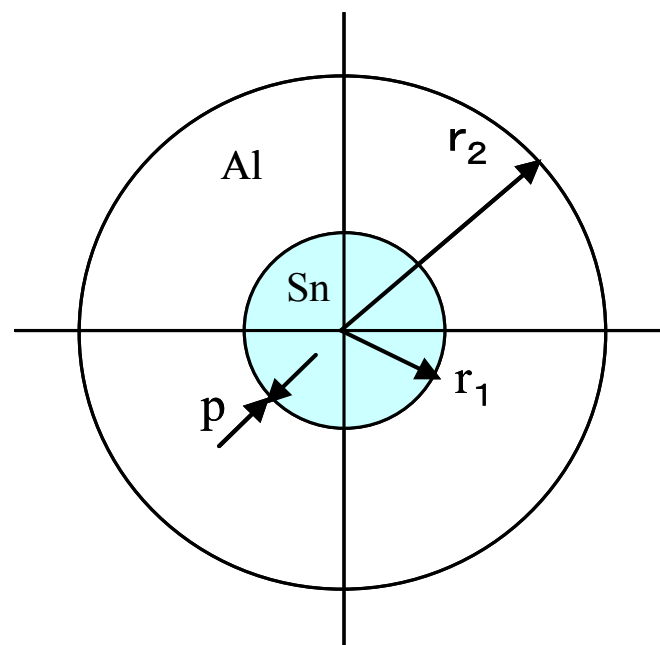


図 3-21 圧縮応力の発生モデル

一方、内部は歪エネルギーが高いため、表面と内部にエネルギー勾配が発生する。Sn ウィスカはエネルギー勾配によって開口部から発生しやすいと考えられる。

また、上記の歪エネルギー以外にも Sn ウィスカの発生条件として表面エネルギーの影響が挙げられる。^{17) 18)}

上記で推定した溶接部に発生する Sn ウィスカの発生原因と、従来、指摘されている Sn ウィスカの発生原因とを比較検討する。内部応力の発生要因として、熱による膨張収縮が挙げられるが、Al と Sn の熱膨張率は 575K(232°C)~933K(660°C)の間でほとんど同じであり、温度低下による応力発生は生じにくいと考えられる。

他の発生原因として、CP 線には Cu も含まれるため、Cu と Sn の金属間化合物も挙げられる。しかし、溶接部の Sn ウィスカ発生部位の面分析で Cu がほとんど検出されなかった点、及び Cu を含まない Al-Sn 合金で発生する Sn ウィスカが、溶接部で発生する Sn ウィスカと同様な成長を示す点から、Cu の影響度は小さいと考えられる。

以上のように、熱膨張率、金属間化合物、等の従来から提唱されているめっき層に対する Sn ウィスカの発生原因は、本論文で対象とする溶接部におけるウィスカの発生挙動を説明する事ができない。そこで、著者らは Al と Sn の凝固収縮差によって発生する内部応力に着目し、溶接部における Sn ウィスカの発生挙動及び微細組織の観察結果と矛盾しないモデルを検討した。以下に、材料力学的な検討をして内圧の定量的な検証を試みる。

3.3.2 Sn 相に発生する圧縮応力の推定

図 3-21 に溶接部の圧縮応力発生モデルを示す。Al と Sn を複合円筒とし、Al 円筒の中心に体積率 V_{Sn} の Sn 円柱が存在すると仮定する。この立体が急冷凝固する時の凝固収縮差 δ により内部応力が発生する可能性がある。その応力を弾性不静定問題として Sn に発生する応力を推定する。

Al の外側には応力がかかっておらず、Sn の外側及び Al 円筒の内側に圧力 p が発生する。この構造は「焼嵌め」として知られ、下記に樋口の解⁷⁰⁾を示す。

$$p = \frac{\delta}{r_1 \left[\frac{1}{E_{Al}} \left\{ \frac{(r_2^2 + r_1^2)}{(r_2^2 - r_1^2)} + \nu_{Al} \right\} + \frac{1}{E_{Sn}} \{1 - \nu_{Sn}\} \right]} \quad \dots (1)$$

r_1 は Sn 円柱の半径, r_2 は Al 円筒の外側半径, E はヤング率, ν はポアソン比を示す. Al および Sn の材料定数を 表 3-1 に示す.

ここで δ は焼嵌めにおける嵌め代であり, Al と Sn の凝固収縮差により発生すると解釈する. Sn と Al の凝固体積収縮率 D_{Sn} , D_{Al} は材料データベースより $D_{Sn}=0.028$, $D_{Al}=0.0625$ と示される.

急冷凝固においては Al が 933K(660°C)で先に凝固し, 微細な Sn が Al 内部に密封され, 575K(232°C)で凝固した時, 両金属の凝固収縮差により界面で応力が発生すると考える. 溶解している Al と Sn が凝固する時の収縮差による体積ひずみを $D_{(Al-Sn)}$ とすると次のように示される.

$$D_{(Al-Sn)} = D_{Al} - D_{Sn} = 0.0346 \quad \dots (2)$$

2次元複合円筒の半径方向ひずみを(δ/r_1)とすると, 体積ひずみとの関係は

$$1 + \left(\frac{\delta}{r_1} \right) = (1 + D_{(Al-Sn)})^{\frac{1}{2}} = 1.017 \quad \dots (3)$$

よって(δ/r_1)=0.017 となる.

$E_{Sn}=50$ GPa, $E_{Al}=70$ GPa, $\nu_{Sn}=0.36$, $\nu_{Al}=0.35$, また, r_1 及び r_2 は Sn の体積率 V_{Sn} から計算される. $(r_1/r_2)^2=V_{Sn}$ となるので

$$r_2^2 = \frac{r_1^2}{V_{Sn}} \quad \dots (4)$$

(4)を(1)に代入すると

$$p = \frac{\delta}{r_1 \left\{ \frac{(1+V_{Sn})}{E_{Al}(1-V_{Sn})} + \frac{\nu_{Al}}{E_{Al}} + \frac{(1-\nu_{Sn})}{E_{Sn}} \right\}} \quad \dots (5)$$

(5)式より凝固収縮差によって発生する応力は, 凝固収縮差の大きさ(δ/r_1)と Sn の体積比

表 3-1 Al と Sn の材料定数

Materials	Elastic stiffness E, GPa	Poissons ratio ν	Bulk modulus of elasticity κ , GPa	Freezing shrinkage rate %
Sn Value	50	0.36	59.5	2.80
Al Value	70	0.35	77.8	6.26

表 3-2 Sn への圧縮応力の計算結果

Sn Vol (%)	Al Vol (%)	Compression stress of Sn (MPa)
1	99	525
5	95	506
10	90	482
20	80	433
40	60	332
70	30	172
90	10	59

V_{Sn} によって決まり、金属組織の大きさ r_l などには関係しないことがわかる。表 3-1 に示す各種の定数を代入すると Sn に発生する圧力 p は次式で示される。

$$p(\text{MPa}) = \frac{0.017}{\left\{ \frac{(1+V_{Sn})}{70000(1-V_{Sn})} + \frac{\nu_{Al}}{70000} + \frac{(1-V_{Sn})}{50000} \right\}} \quad \dots (6)$$

(6)式で計算した値を表 3-2 に示す。この計算結果は Al の凝固収縮力が全て Sn に働くこと前提としている。しかし、実際の溶接部においては Al 間で干渉し、Al が Sn を囲まない場合も見込まれるため、実際の圧縮応力はこの計算値より小さいと推定する。また、Sn の体積比が小さいほど、この Al 間干渉の占める比率は大きくなるため、実際の圧縮応力は、より小さくなると考えられる。また、図 3-21 で Sn の体積率が多く、逆に Sn が Al を取り囲んだ場合は凝固収縮差に等しい空洞が形成されることになり残留応力は発生しない。

(6) 式で Sn の体積率が極めて少ない $V_{Sn}=0$ を考え、ポアソン比として具体的な値である $\nu_{Sn}=0.36$, $\nu_{Al}=0.35$ を代入すると。

$$p(\text{MPa}) = \frac{0.017}{\left\{ \frac{1+0.35}{70000} + \frac{1-0.36}{50000} \right\}} = 530 \text{ (MPa)} \quad \dots (7)$$

この値は、Sn と Al の凝固収縮差で発生する残留応力の最大値である。

表 3-2 の計算結果は Sn ウィスカ成長に要求される応力として辻が推定した 400MPa⁶⁰⁾ に近い。また、この値は Sn の降伏応力 80MPa を大きく超えており Sn ウィスカ発生の駆動力になり得る。

この計算結果から Al と Sn の体積比に対応して Sn への圧縮応力が変化することがわかる。これは Sn の細い 3 次元網目状の組織で Sn ウィスカが発生しやすい観察結果と一致する。さらに精度の高い圧縮応力の推定は今後の課題となる。

3.4 結言

本研究では、リード線溶接部に発生する Sn ウィスカの発生メカニズムと抑制条件について検討を行い、実験結果から次のことを示した。

- (1) Sn ウィスカの発生組織は Al と Sn で構成され、Al 中で 3 次元網目状に Sn 相のネット

ワークが形成されている。網目の太さは Sn ウィスカの直径とほぼ同等で、溶接部表面に達する開口部を有する。Sn 相のネットワークは溶接部の内部で閉塞している。

(2) Sn ウィスカは溶接部の切断面からも発生する。溶接部の内部に Sn ウィスカ成長の駆動力が存在する。

(3) Al-Sn 鑄造合金の組織観察の結果、凝固条件が水冷では Sn ウィスカは発生するが、炉冷では発生しない。凝固時の冷却速度を遅くし、Sn をコロニーとして形成させると Sn ウィスカの抑制効果がある。

(4) 溶接部は 1773K(1500°C)付近から室温まで数 10ms 程度の短時間で急冷凝固している。Sn ウィスカ成長の主たる駆動力は急冷凝固により発生する溶接部内部の残留応力であり Sn 相への圧縮応力として作用すると推定される。

(5) 溶接部を 573K(300°C)で予熱し、凝固時の冷却条件を変化させると Sn ウィスカの抑制効果がある。

(6) 著者は、焼嵌め理論によって Sn 相への圧縮応力を試算した結果、Sn ウィスカ成長の駆動力となる圧縮応力は Al と Sn の凝固収縮率の差に起因すると判断した。圧縮応力は Al と Sn の体積比の影響を受ける。この結果は溶接部の Sn ウィスカ発生組織の観察結果と一致する。

第4章 接合界面のマイクロ構造に与える Sn の影響

4.1 緒言

前章の結果から Sn ウィスカの成長の駆動力が Al と Sn の凝固収縮率の差に起因する溶接部の残留応力であることが明らかになった。さらに凝固時の冷却条件を変更することによって残留応力が緩和され、Sn ウィスカの発生に対して抑制効果があることが確認された。溶接機内で冷却を遅延させる方法として種々の方法があるが、本研究において著者は Sn ウィスカを最も確実に防止する方法は溶融した Al を Sn に接触させないことにより Al と Sn の混合状態を作らないことであると考えた。そのような観点から発想した場合、完全に実現する方法は溶接部に Sn を含まない状態を作ることである。

しかしながら、本溶接は一般的に溶接が困難とされている鉄とアルミニウムとの異種金属の組み合わせをベースにしている。鉄とアルミニウムの接合については主に自動車の軽量化を目的に鋼板とアルミニウム合金板との接合の研究報告^{71) -73)}がある。それらの研究においては鉄とアルミニウムの金属間化合物層の生成と接合強度の関係について詳細に検討されている。本溶接は同様の組み合わせによる異種金属の突合せ溶接であるが、本溶接に関する研究報告はほとんどない。

そのような背景があり、本溶接に対して鉄とアルミニウムの接合が主体ではなく、Sn のはんだ付けによって接合が成立しているという誤った概念が持たれている面がある。その誤った視点からみると、Sn は本溶接にとって必須の元素とみなされがちであるが、著者は接合部の信頼性という観点から、Sn は必ずしも必要ではない事を実験的に検証する。

電子部品の接合において既存の構造を変更する場合、実験的に接合強度を確認するだけでは不十分であり、データに基づいて金属学的な面からも信頼性を保証することが必要である。従って上記の接合界面に注目して詳細に観察し、その構造を金属学的に明確化するとともに Sn の接合への影響について確認することが必要となる。そこで本章では接合界面のマイクロ構造への Sn の寄与について調査した。

4.2 接合界面の構造

4.2.1 接合界面のマイクロ構造の観察

アークスタッド溶接は溶融圧接であり、加圧を受ける CP 線の先端部で接合される。最先端部は CP 線が溶融・凝固した組織となっている。CP 線の先端の Fe 凝固部と Al の境界部は上記の変形及び加圧の後方への溶融金属の排除により酸化物層が大幅に除去され、ほぼ新生面同士の接合となっていると推定される。

前章で示した溶接部断面の CP 線の Fe 凝固部と Al の接合界面の SEM 像を図 4-1 に示す。図 4-1(a) の C 部をさらに拡大した SEM 像を図 4-1(b) に示す。凝固部には白い粒状の組織が見られる。また、凝固部から Al 部に向かって柱状組織が 1.5 μm 程度の長さで伸びている。凝固部と Al の接合界面は、この柱状組織と Al との界面と考えられる。D 部を拡大して観察した結果を図 4-1(c) に示す。

図 4-1(c) の F 点付近を XRD 測定した結果を図 4-2 に示す。 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ と Fe が検出された。

図 4-1(c) の中の E, F 各点について EDX により成分元素を解析した結果を図 4-3 に示す。

図 4-1(c) の E 点は柱状組織の先端部付近、F 点は凝固部の界面付近を EDX 分析ポイントにしていることを示す。図 4-3 の E は、E 点の EDX 結果を示す。E 点では Al, Fe, Cu および C が検出された。C は CP 線の芯材である軟鋼の含有成分である。この現象は Al 中に Fe 等が拡散したものと考えられる。図 4-3 の F は F 点の EDX 結果を示す。F 点では Fe, Cu, Al, C 以外に Sn が検出された。図 4-1(c) の E 点, F 点以外の部位でも同様な分析結果が得られた。

柱状組織は根元が凝固部側にあることから凝固部から伸びていると推定されるが、成分として Sn を含んでいない。Sn は凝固部に留まっていると考えられる。凝固部に Al がわずかに検出されているが高温状態で加圧を受けた段階で Fe 中に Al が拡散したものと考えられる。

図 4-4 に、図 4-1(c) の柱状組織を拡大した TEM 像を示す。

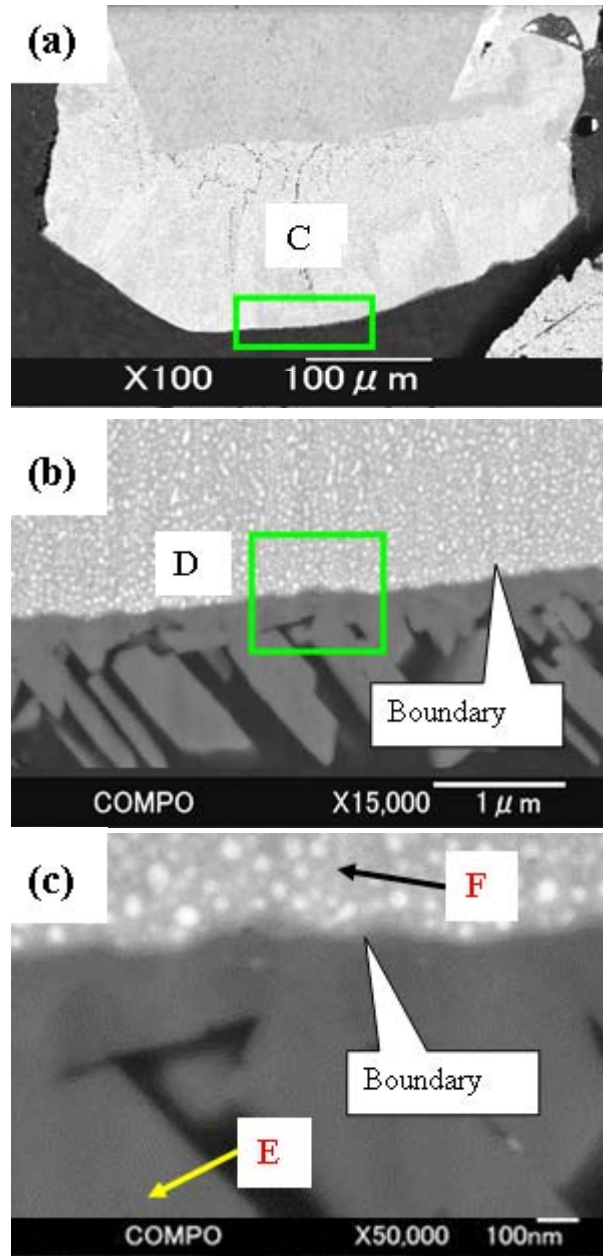


図4-1 SnめっきがあるCP線の接合界面

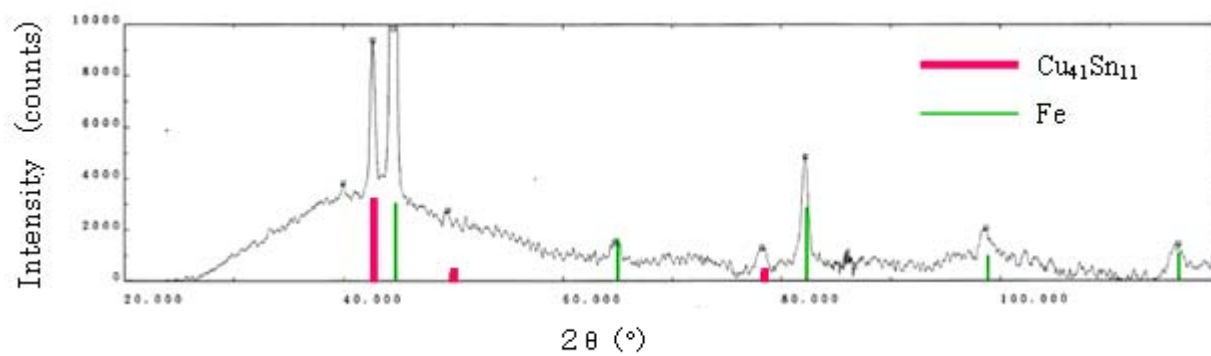


図 4-2 4-1(c)の F 点での XRD 結果

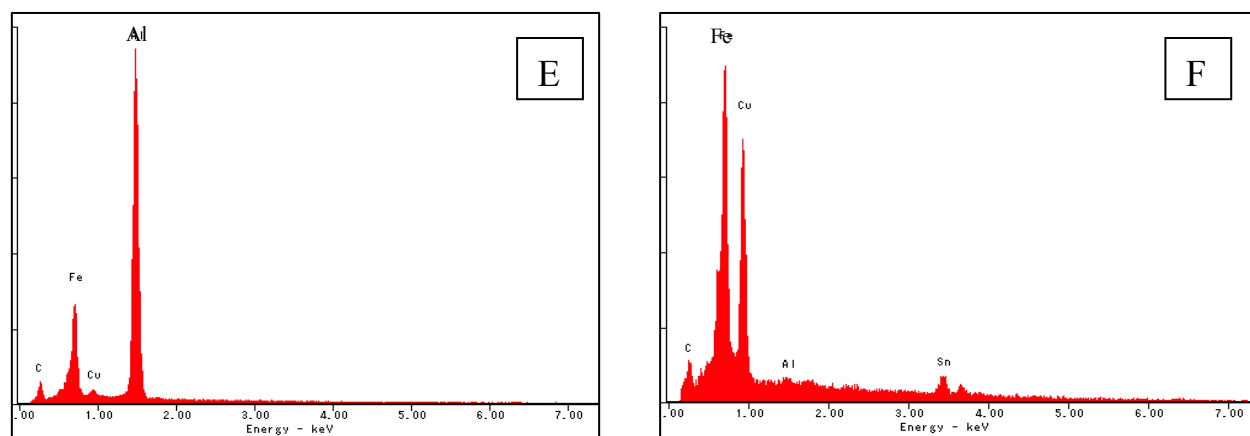


図 4-3 4-1(c)の E,F 点での EDX 結果

また、図 4-5 に柱状組織の LEED 結果を示す。Fe 側の P 点は Fe と Al の金属間化合物である Fe_2Al_5 であった。同様に柱状組織の Al 側 Q 点は FeAl_3 であった。Al リッチ領域で FeAl_3 が、また、Fe リッチ領域で Fe_2Al_5 が形成されている。今回の分析では金属間化合物として上記の 2 種類が確認されたが、 FeAl_2 が形成されている可能性もある⁷⁴⁾。柱状組織は Al 側の先端が鋭角状になっており、Fe 側では重なり、連なっている。CP 線とタブの接続強度を保証する接合界面は、この柱状組織と Al の界面となる。本溶接の接合構造では金属間化合物は柱状組織として確認されているが、これはアーク発生時間が 10ms 以下の短時間であり、その後急冷されているため、高温での保持時間が比較的短いことが原因と推定される。高温保持時間が長ければ金属間化合物層は一般に確認されている層状組織に成長すると考えられる。Fe - Al 金属間化合物は、一般には脆弱な物質であり、溶接部に発生する場合はしばしば強度不良の原因となる。しかし、Fe と Al の接合界面において、層状に FeAl_3 、 Fe_2Al_5 の金属間化合物が形成され、その厚さが $1\mu\text{m}$ 前後であれば接合強度を向上させるとの報告⁷⁵⁾もあり、本溶接において接合界面の Fe - Al 金属間化合物層は接合に支障を与えていないと考えられる。

以上は Sn めっきがある場合について分析した結果である。次に Sn めっきがない場合の分析結果について述べる。

Sn めっきがない場合の CP 線の凝固部と Al の接合界面の SEM 像を図 4-6 に示す。図 4-6(a)G 部をさらに拡大した SEM 像を図 4-6(b)に示す。Sn がない場合の熔融凝固部には Sn めっきがある場合に見られた白い粒状の組織は見られない。熔融凝固部から Al 側に向かって伸びる柱状組織は同様に存在している。図 4-6(b)の H 部をさらに拡大した SEM 像を図 4-6(c)に示す。図 4-6(c)の I 点付近を XRD 測定した結果、Fe と Al が検出された。

J 点の EDX 測定の結果を図 4-7 に示す。J 点では Al, Fe, Cu, C が検出された。これらの検出元素は Sn めっきがある場合と同じ結果となっており、Sn めっきがない場合でも柱状組織の構成元素は同じである。

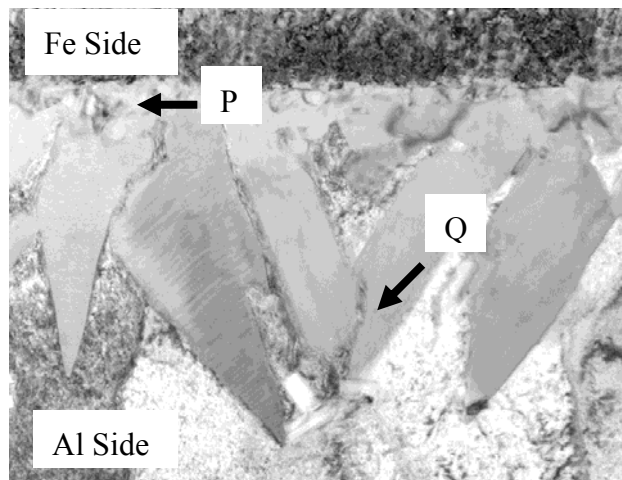


図 4-4 4-1(c)の TEM 像

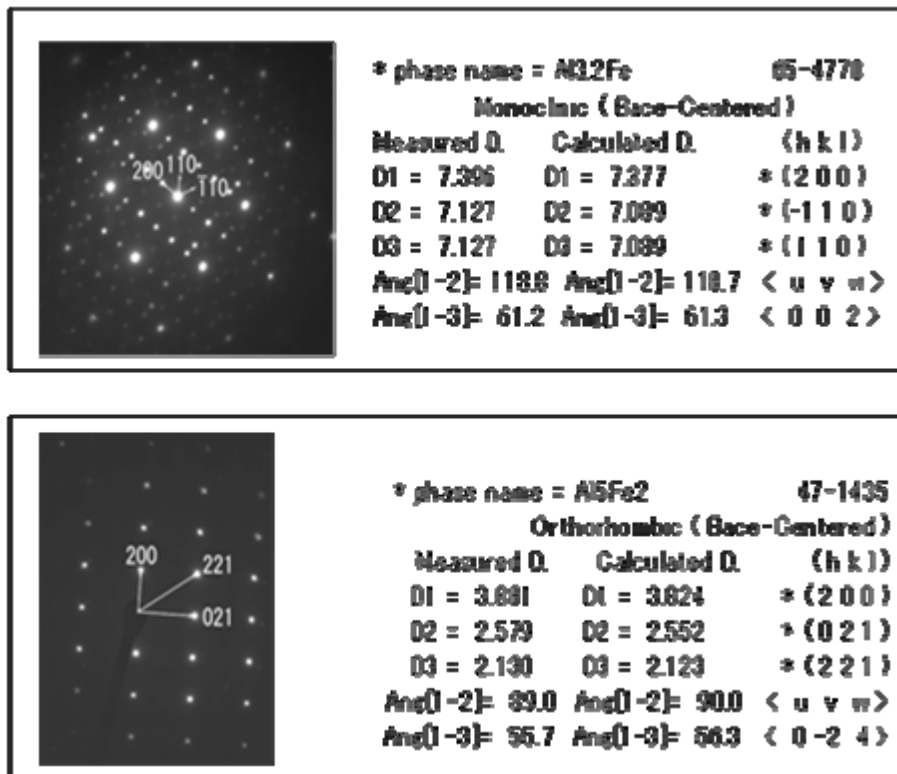


図 4-5 4-1(c)の LEED 像

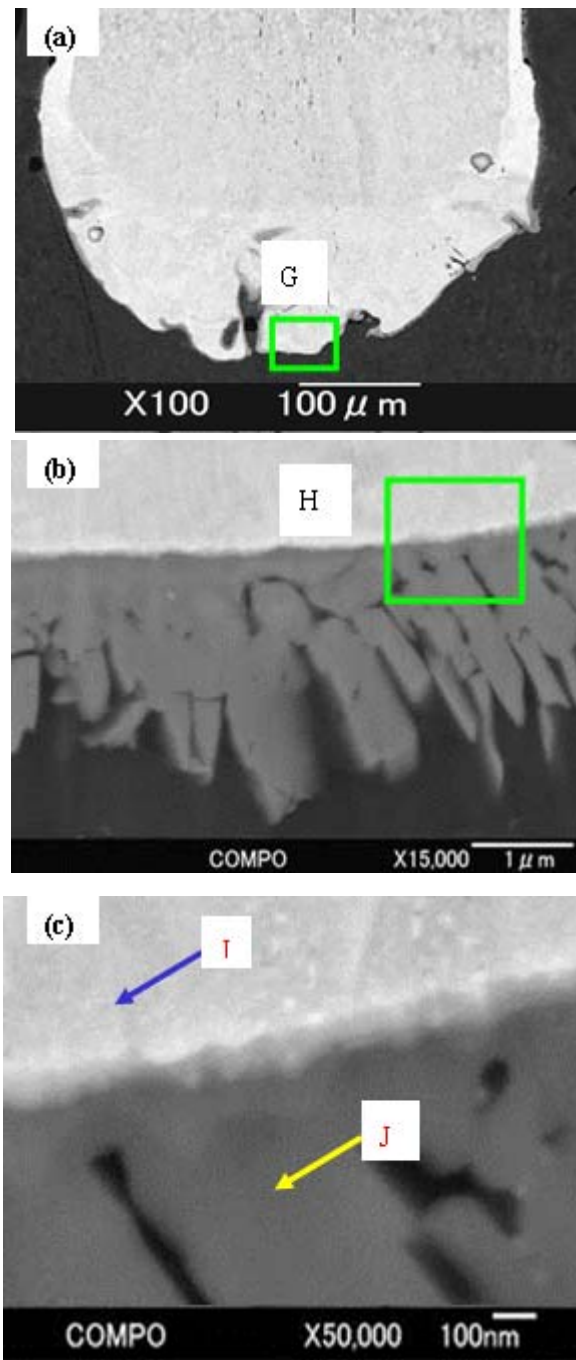


図4-6 SnめっきがないCP線の接合界面

図 4-6(c)の柱状組織を拡大した TEM 像を図 4-8 に示す。柱状組織の Fe 側の R 点で LEED を行った結果、Fe と Al の金属間化合物である Fe_2Al_5 であった。同様に柱状組織の Al 側 S 点は FeAl_3 であった。Al リッチ領域で FeAl_3 が、また、Fe リッチ領域で Fe_2Al_5 が形成されている。柱状組織は Al 側の先端が鋭角状になっており、Fe 側では重なり、連なっている。

これらの結果は Sn めっきがある場合と同じであり、接続界面には Sn の影響はないと推定される。

4.2.2 接合メカニズムと Sn の挙動の推定

以上の組織観察結果に基づき、本溶接の接合メカニズムと Sn の挙動について推定し、モデルで示す。

図 4-9 は CP 線の加圧から圧接に至る内部の変形を示す。アークエネルギーにより CP 線とタブの先端は熔融状態となり、表面張力で自己の形状を維持しながら接触する。接触と同時にアークは消滅し熔融部分は凝固を開始する。この時点で CP 線側から加圧を受けているため、半熔融状態の先端部は接続部となる T 部から排除される。凝固する過程で加圧力による界面での負荷は上昇し、凝固終了時にピークとなり、圧接が開始される。先端部から排除された熔融部分は T 部の周辺領域で円柱状に凝固し、T 部を保護するように形成される。強度的には T 部を周辺の溶接金属が補強していると解釈される。CP 線から加えられる負荷は上記の構造により CP 線の溶接部側の根元部に集中するため、T 部への応力集中は避けられる。本溶接の主たる接続領域は T 部であり、周辺部は強度上の保護領域として位置付けられる。CP 線の線径が太く、材料強度が大きい場合は、この保護領域を大きく形成し、材料強度と比較し十分な強度を有する構造を採ることによって CP 線に応力集中させることが必要となる。これらの構造により外力による破断は、溶接部ではなく CP 線での母材破断となり、安定した接合強度が得られる。

T 部での接合時の拡散に伴う現象を図 4-10 に模式的に示す。(A) の接合による拡散段階では Fe の Al 層への拡散が主体となる。わずかではあるが Al も熔融凝固部へ拡散する⁶⁷⁾。

CP 線側の熔融凝固部に存在する Sn は Al の熔融凝固部へは拡散していない。この原因とし

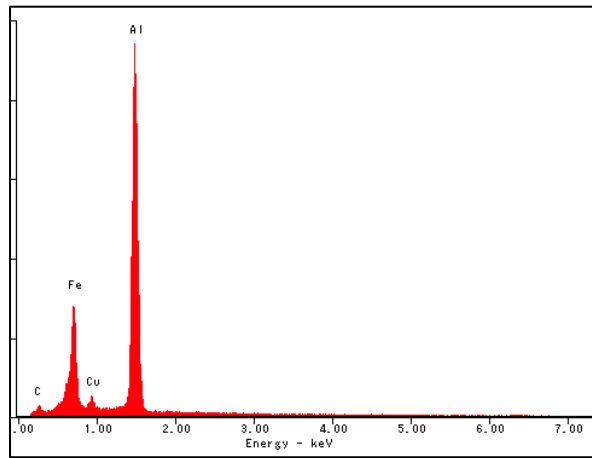


図 4-7 接合界面の EDX 結果

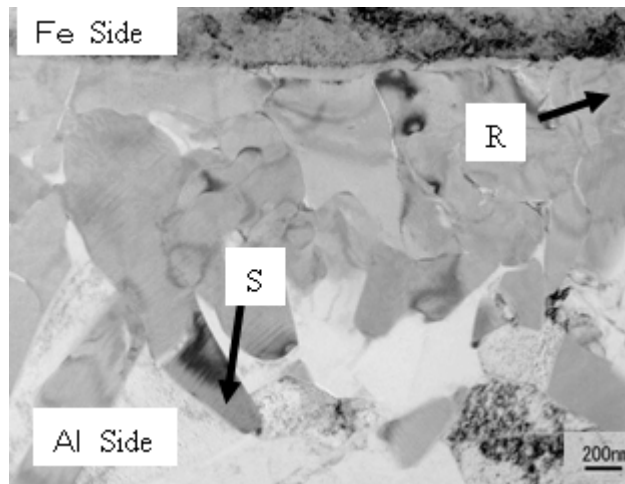


図 4-8 4-6(c)の TEM 像

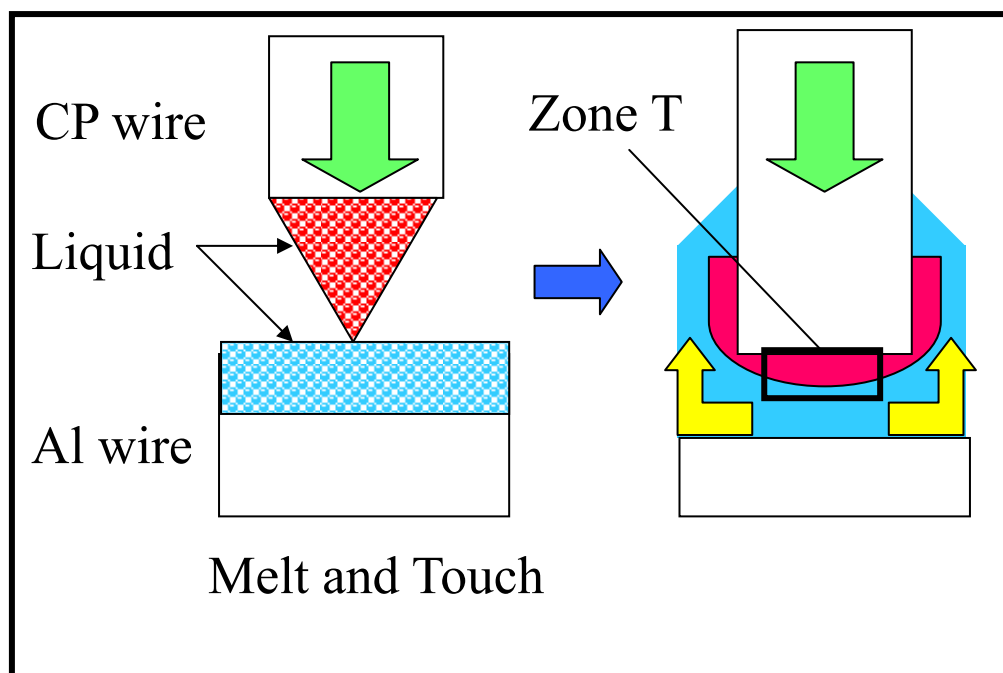


図 4-9 加圧のモデル図

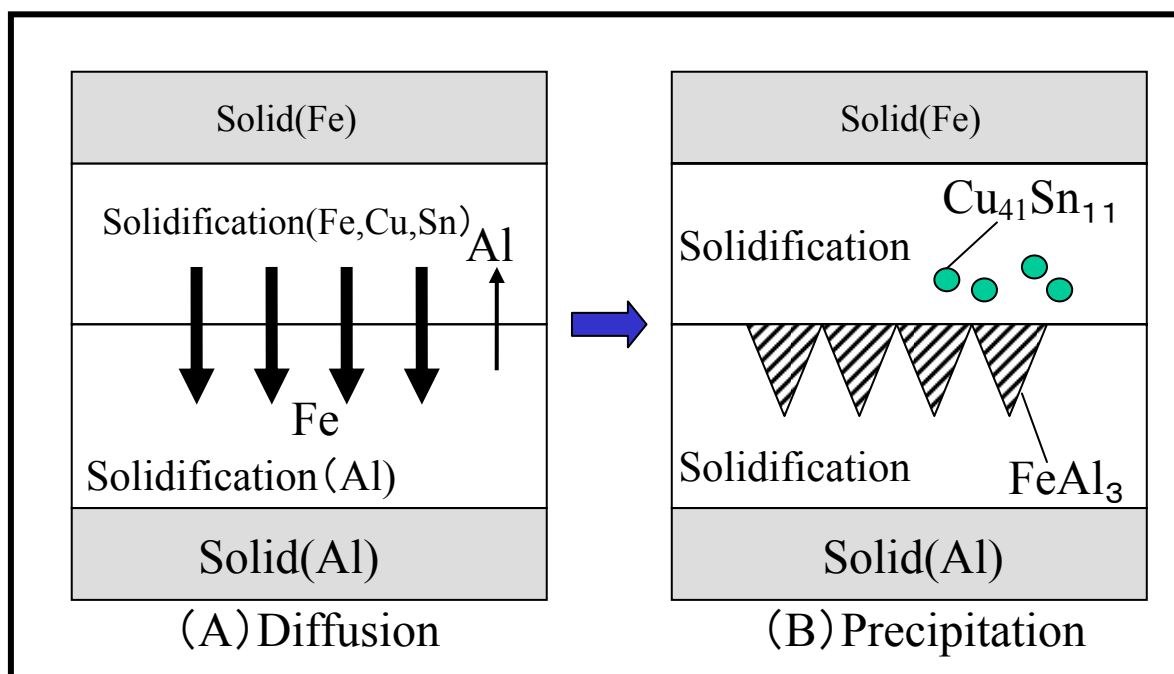


図 4-10 界面の拡散のモデル

て Sn は Al との金属間化合物を作らないことが考えられる。(B) の化合物形成段階では Al 中へ拡散した Fe が金属間化合物を形成している。Al の濃度勾配に対応して Fe-Al 金属間化合物は数種類になる。CP 線側の溶融凝固部に留まった Sn は Cu と反応し、 $\text{Cu}_4\text{Sn}_{11}$ を形成する。これら金属間化合物の形成は溶融熱により促進される。

CP 線とタブの溶接において接合の主体となる界面は、Fe が Al 中へ拡散して形成される Fe-Al 金属間化合物と Al の界面であり、Sn は介在していない。よって接合界面のマイクロ構造は Sn の影響を受けないと言える。

4.3 結言

アルミニウム電解コンデンサのリード線で実施されるアークスタッド溶接における Fe-Al 間の接合界面を詳細に観察し、次のような結果を得た。

- (1) CP 線とタブの接合界面には連なった柱状の Fe-Al 金属間化合物が $1.5\mu\text{m}$ 程度の層として存在し、この金属間化合物層と Al の界面が、接合界面におけるマイクロ構造である。
- (2) Fe-Al の金属間化合物は FeAl_3 と Fe_2Al_5 である。
- (3) Fe-Al の金属間化合物からなる上記の接合界面に Sn は介在していない。
- (4) CP 線の Sn めっきは接合界面のマイクロ構造には影響しない。

第5章 Snなし成形溶接の検討

5.1 緒言

前章においてリード線の溶接部から Sn を排除しても、接合の主体となる接合界面のマイクロ構造に影響がないことが確認された。CP 線の Sn めっきはアルミニウム電解コンデンサの外部端子として良好なはんだ付け性の確保を主たる目的としたものであり、製品の機能面からみた場合、溶接部のために設けられたものではない。換言すれば、CP 線の Sn めっきは外部端子としては必須であるが、Al との溶接に対しては排除することが出来ると言える。溶接部に Sn ウィスカの原因物質がなければ Sn ウィスカ発生の可能性はなく、完全な防止が可能となる。そのため、製造条件における品質管理や長期間に及ぶ恒温恒湿環境下での加速試験による評価が不要になり、そのメリットは大きい。ただし、アルミニウム電解コンデンサのリード線への適用を考えた場合、接合強度、外観形状、経時変化、等の各要求条件を満足することが必要になる。本章では Sn めっきがない CP 線を用いて溶接を行い、アルミニウム電解コンデンサへの適用性について調べた。その結果、接合強度は実用上、問題のないレベルであるが、溶接形状が適用できないことが明らかになった。そこで著者は溶接方法を変更し、溶接部に成形金型を設け、その金型内で溶接部の凝固を行うことによって溶接形状を改善することを提案した。溶接機には高い動作精度が必要になるが、上記の方法で溶接形状は改善され、接合強度も Sn めっきがある CP 線と同等のレベルとなり、改善方法による溶接が可能であることを実証した。

5.2 Sn めっきがない CP 線の溶接部の評価

5.2.1 Sn めっきの溶接部への影響

Sn めっきがある CP 線と Sn めっきがない CP 線でそれぞれ溶接電圧を変化させて溶接を行い、外観形状と接合強度を調べ、Sn めっきの影響について調査した。図 5-1 に Sn めっきがある CP 線での溶接電圧毎の外観形状を示す。溶接部の CP 線側の終端部において熔融金属が CP 線方向に緩やかに傾斜した形状になっており、滑らかな曲面を形成している。溶

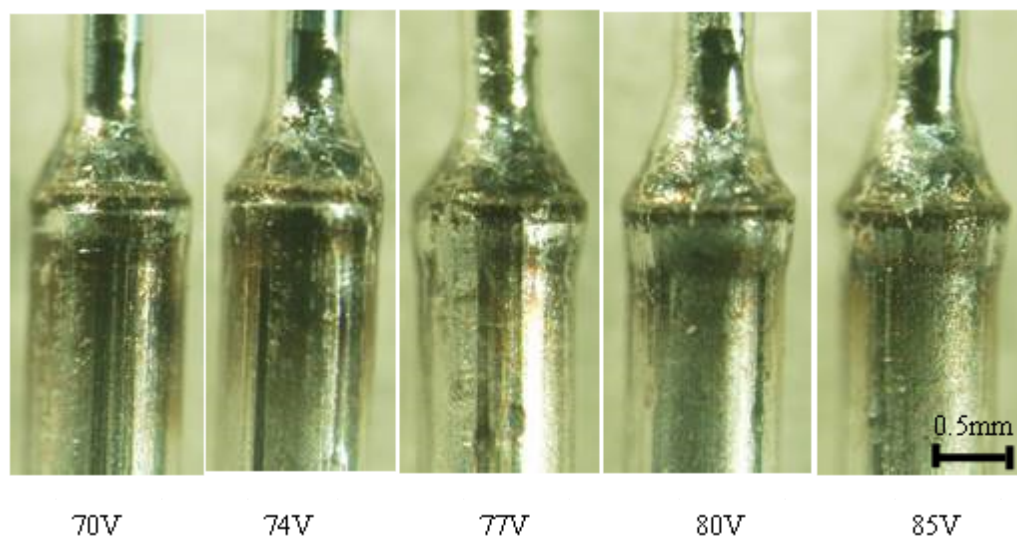


図 5-1 外観形状と溶接電圧 (Sn めっきあり)

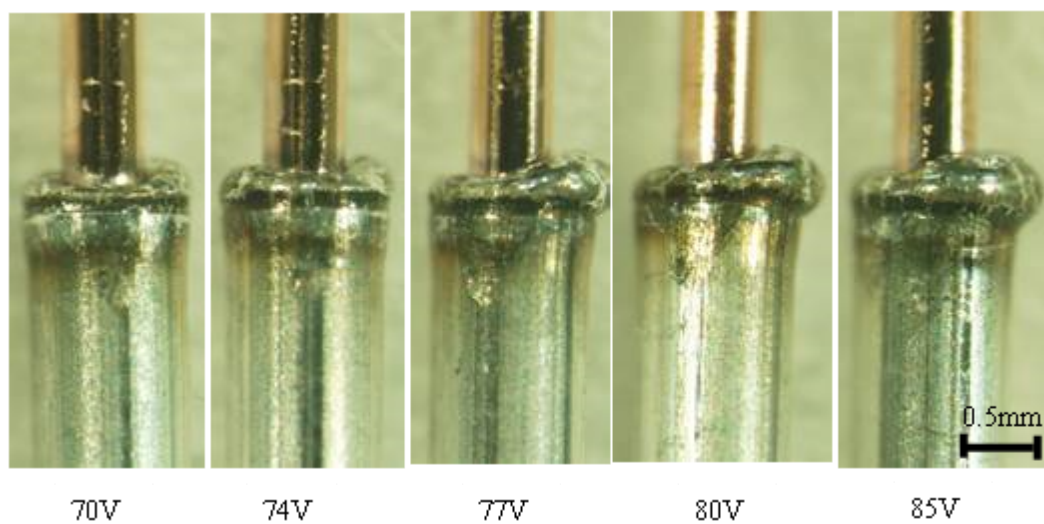


図 5-2 外観形状と溶接電圧 (Sn めっきなし)

接電圧の増大により溶接部は長さ、太さともに大きくなっているが、緩やかに傾斜した形状は維持されており、滑らかな曲面であることに変化はみられない。

図 5-2 に Sn めっきがない CP 線での溶接電圧毎の外観形状を示す。Sn めっきがある CP 線と異なり、溶接部はタブと CP 線間で不連続な形状になっており、滑らかな曲面を形成していない。溶接電圧 74V までは、溶融金属量が少ないため、溶接部はタブ直径内に収まっているが、溶接電圧 77V 以上では溶融金属の増加に伴い、溶融金属は偏りタブ直径より外側に大きく広がった形状になっている。

図 5-3 に溶接電圧 77V における溶接部の断面と元素分布を示す。Al を主体とする溶融金属は外側に向かって断面では球状に凝固している。対比のため、Sn めっきがある CP 線で溶接した場合の形状のラインを図中の点線で示す。この球状に凝固した溶融金属は CP 線の溶融していない Cu めっき面とは接触していない。このため、溶接部はタブと CP 線間で不連続な形状になる。この不連続な形状は Sn が存在しないため、溶融 Al の CP 線に対するぬれ性が悪く、溶融 Al の表面張力により形成されることが考えられる。一方、Fe、Cu の CP 線先端部での溶融状態は Sn めっきがある CP 線と同等である。

アルミニウム電解コンデンサの製造工程においては図 5-4 に示すようにリード線はタブまでゴムパッキンの穴に挿入される。そのため、リード線の溶接部の形状を滑らかな曲面にすることによってゴムパッキンへの挿入性を向上させ、ゴムパッキンの挿入時の破損を防止している。また、この挿入されたタブの直径はゴムパッキンの穴径より大きく設計されており、ゴムパッキンの弾性変形によってコンデンサの端子引き出し部の封止を行っている。よって Sn がいない CP 線の溶接部の形状は図 5-3 のように外側に大きく広がっているため、機能上、アルミニウム電解コンデンサに適用できない。

次に Sn めっきの有無による接合強度について調査した。接合強度試験は軸方向引張強度試験及び 90 度折り曲げ試験（CP 線側に 500g 負荷）の 2 種類の試験方法で行った。

軸方向引張強度試験の試験結果を図 5-5 に示す。Sn めっきの有無にかかわらず、軸方向引張強度試験の結果では溶接電圧の増大により、わずかに増加傾向が見られるが変化量

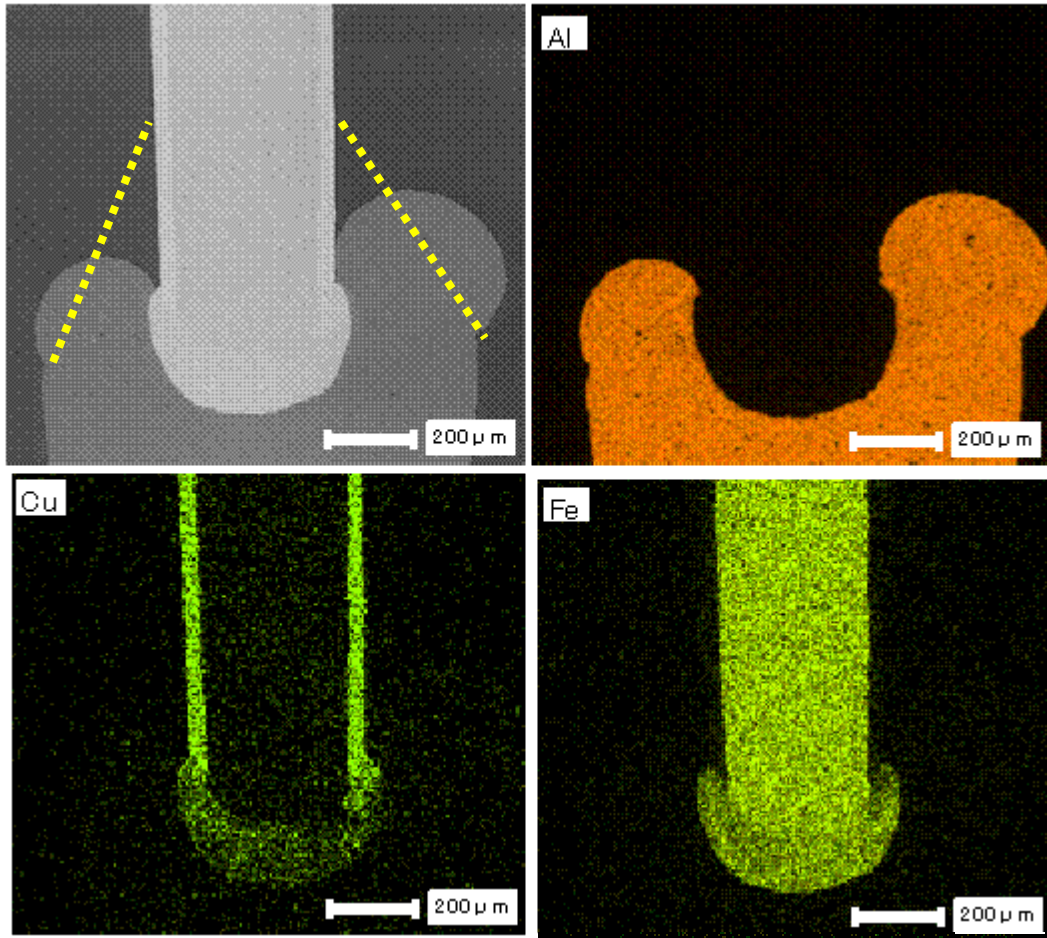


図 5-3 溶接部の元素分布 (Sn めっきなし)

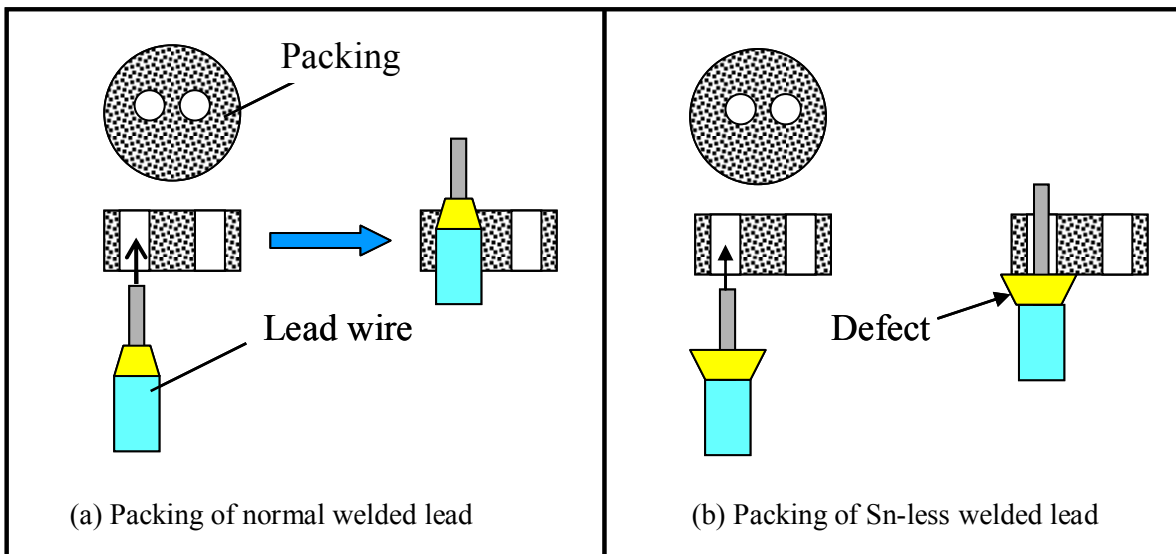


図 5-4 溶接部の形状によるゴムパッキンへの挿入性

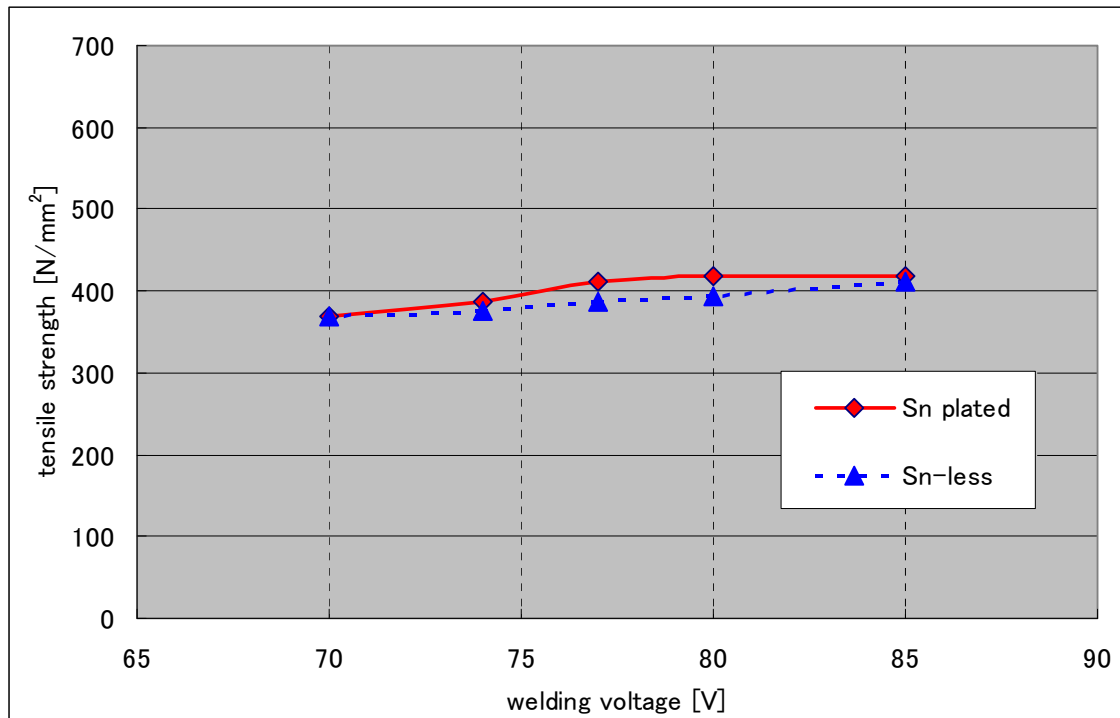


図 5-5 引張強度試験結果

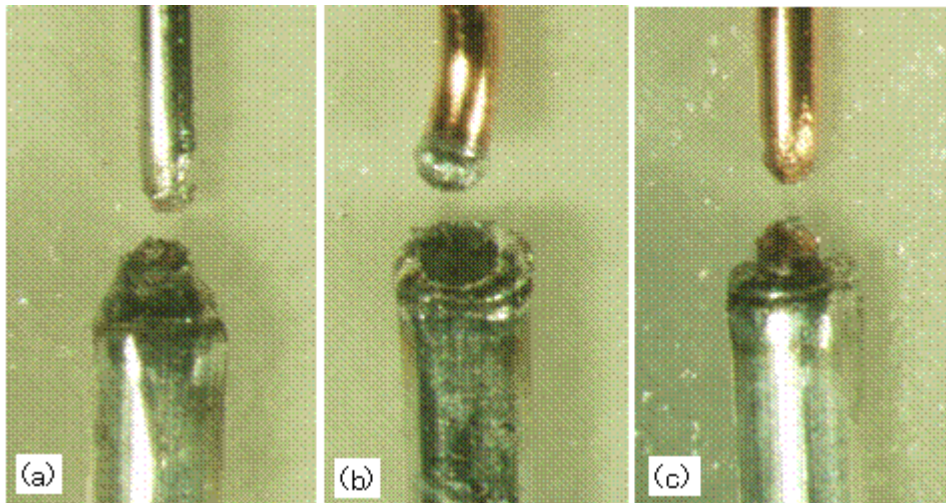


図 5-6 CP 線の破断部の状態

は小さく、Sn めっきの有無による差は小さい。

90 度折り曲げ試験の結果は Sn めっきの有無で明確な差が生じる。Sn めっきがある CP 線の場合は溶接電圧の全条件において CP 線で破断する。例として Sn めっきがある CP 線の溶接電圧 70V での破断状態を図 5-6 (a) 示す。CP 線で破断しており良好な接合強度が得られている。一方、同じ溶接電圧 70V において、Sn めっきがない CP 線の場合、破断状態は図 5-6 (b) に示すように CP 線がタブから抜けた状態になる。この時の折り曲げ回数は 2 回であった。この評価結果は不良判定となる。ただし、Sn めっきがない CP 線であっても溶接電圧を 74V 以上にすると図 5-6 (c) のように CP 線で破断し、良品判定となる。

以上の結果より、Sn めっきがある CP 線と Sn めっきがない CP 線の接合強度を比較した場合、軸方向からの引張りによる負荷に対しては、ほぼ同等であるが、90 度折り曲げ試験の結果は Sn めっきがない CP 線が劣る傾向がある。しかし、Sn めっきがない CP 線であっても溶接電圧を 74V 以上に増加することによって良好な接合強度が得られる。90 度折り曲げの負荷に対する接合強度を変動させる構造要因が、Sn めっきがない CP 線の溶接部に存在することが推測される。また、この構造要因は溶接電圧の影響を受ける。

5.2.2 接合強度と接合構造の関係

図 5-1 の Sn めっきがある CP 線での溶接電圧毎の外観形状に対応した溶接部の X 線透過写真を図 5-7 に示す。Sn めっきがある CP 線では、溶接部への CP 線の挿入深さ D1 (CP 線の溶融部先端から CP 線の溶接終端部までの長さ) は溶接電圧の増大に伴い、深くなる。これは前述のように Sn めっきがある CP 線では Sn により溶融金属と CP 線のぬれ性が良く、溶融金属が CP 線方向に拡がりやすい現象により発生する。

図 5-2 の Sn めっきがない CP 線での溶接電圧毎の外観形状に対応した溶接部の X 線透過写真を図 5-8 に示す。Sn めっきがない CP 線では溶接電圧の増大に伴い、溶融金属は外側に拡がる傾向がある。溶接部への CP 線の挿入深さ D2 の増加量は Sn めっきがある CP 線と比較して小さい。図 5-7 の D1 と図 5-8 の D2 を比較すると、同じ溶接電圧において常に $D1 > D2$ の関係にある。また、前章において Sn めっきがない CP 線の 90 度折り曲げ試験

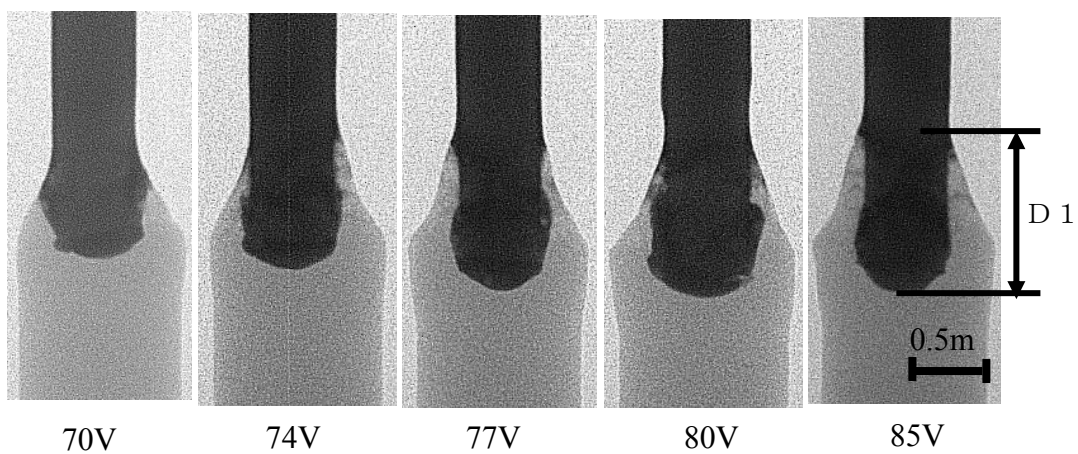


図 5-7 溶接部の X線透過写真 (Sn めっきあり)

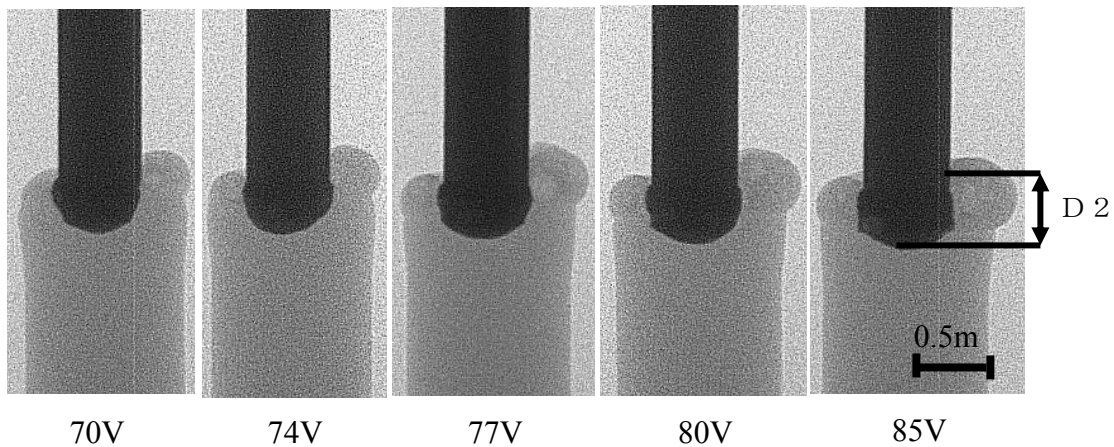


図 5-8 溶接部の X線透過写真 (Sn めっきなし)

で 70V が不良判定で 74V が良品判定になった現象も、 $D(74V) > D(70V)$ であることから、この挿入深さの差に起因すると推定される。この結果から前章で提起した 90 度折り曲げの負荷に対する接合強度を変動させる構造要因として、溶接部への CP 線の挿入深さが考えられる。この接合部の構造上の差異が生じる原因は Sn めっきがある場合、熔融金属と CP 線のぬれ性がよくなることが原因である。

次に Sn めっきがない CP 線が破断する場合、CP 線とタブの接合界面における剥離の発生の有無について調べた。Sn めっきがない CP 線の溶接電圧 77V での軸方向強度試験における CP 線側破断面の元素を分析した。破断面の SEM 像及び EDX の分析結果を図 5-9 に示しており、破断面では Al は検出されるが、Fe と Cu はほとんど検出されていない。これはタブ (Al) が CP 線側破断面に残留していることを示唆している。図 5-3 の溶接断面における接合界面での Fe と Al の元素分布と照合すると、Fe と Al は接合されており、CP 線とタブの接合界面における剥離が発生していないことがわかる。つまり、Sn めっきがない CP 線の溶接においては、ぬれ性の低下による構造的強度は低下する傾向があるが、接合界面の強度には影響していないと言える。

以上の接合強度試験の結果は、第 4 章で Al-Fe の接合界面について詳細に観察した結果、接合界面のマイクロ構造に Sn は影響しないという結果と一致している。

Sn めっきがない CP 線の接合強度試験の結果、溶接電圧を適切な条件に設定すると 90 度折り曲げ試験において CP 線で母材破断し、軸方向引張試験での強度は Sn めっきがある CP 線とほぼ同等である。よってアルミニウム電解コンデンサへの適用について、接合強度の面からは問題ない。

CP 線の Sn めっきは溶接部の接合強度の面では必ずしも必要ではないが、溶接部以外の外部端子として使用する領域には、良好なはんだ付け性を確保するために必要である。その結果、本手法を適用するためには、溶接部のみから Sn を排除するような特別な製造工程を実現することが必要である。この点に関しては、第 6 章において後述する。

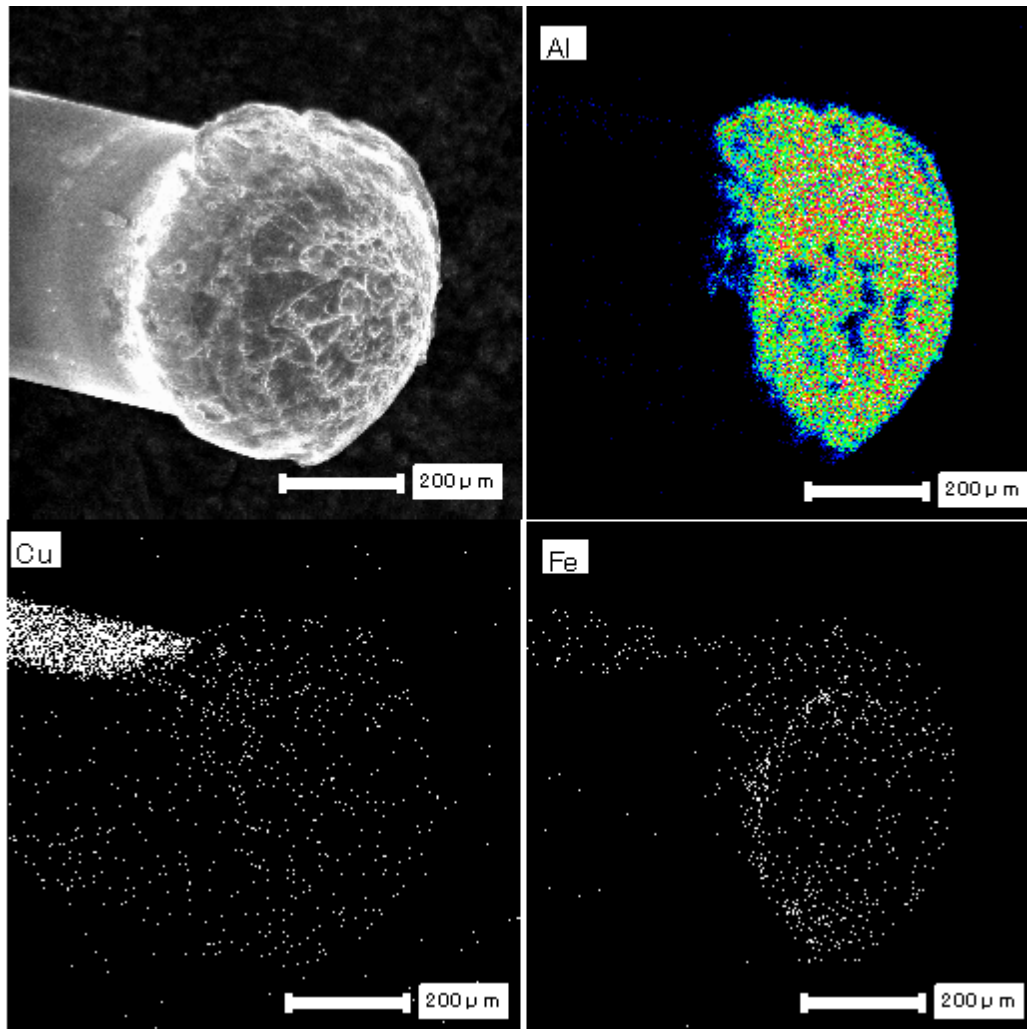


図 5-9 引張強度試験後の CP 線側破断部の元素分析

5.3 Sn なし成形溶接の検討

5.3.1 金型を用いた溶接部の成形加工

以上の検討結果よりアルミニウム電解コンデンサに Sn めっきがない CP 線を適用する場合、技術課題は溶接部が外部に拡がった形状の解決にあることが明らかになった。本研究の発想は Sn めっきがない CP 線を用い、溶接の凝固過程において溶接部を成形金型に挿入し、金型内で凝固完了させることで溶接部を所望の形状に成形加工しようとするものである^{76) 77)}これ以降、本溶接方式を Sn なし成形溶接と呼ぶ。

図 5-10 に Sn なし成形溶接の実験方法の概要を示す。本方式では Sn めっきがない CP 線を用いて溶接部の形状を制御するため、溶接部を熔融状態で成形金型内に入れる。成形金型の形状の影響を調査するため、成形金型は開口部 1.05mm で深さ 0.3mm と 0.6mm の 2 種類を用意した。また、熔融金属量の影響を調査するため、溶接電圧を 70~95V の範囲で変化させた。他の溶接条件として CP 線の挿入深さの影響を調査した。本方式において特に注目すべき点は、成形金型形状の熔融金属に対する転写性であり、溶接部に対して外観形状を中心に品質評価を行った。実験に使用した溶接機の基本工程は 5.3.2 で述べる理由により、図 5-11 (c) に示す方式を採用した。

この成形加工は、材料の流動性が高いので低い荷重での加工が可能であり、かつ、高い充填性が得られる。同様な成形加工を凝固完了後の溶接部に機械的なプレス加工、切削加工、等で行うと加工時に接合部への機械的な負荷が発生する可能性が高い。これは接合部の破壊の危険性が生じるため採用は困難である。あるいは溶接後に、溶接部を再加熱し、変形抵抗を低下させて成型加工することは製造工程を非常に複雑化するため、やはり採用は困難である。

以降に Sn なし成形溶接の実現性に対して実験により検討を行った結果を述べる。

5.3.2 溶接方法の検討

パーカッション溶接方式にはアークの起動方法がいくつか存在する。図 5-11 に基本工程を示す。(a) では両材料を接触させ、その状態で通電し、両材料を引き離すことによりアー

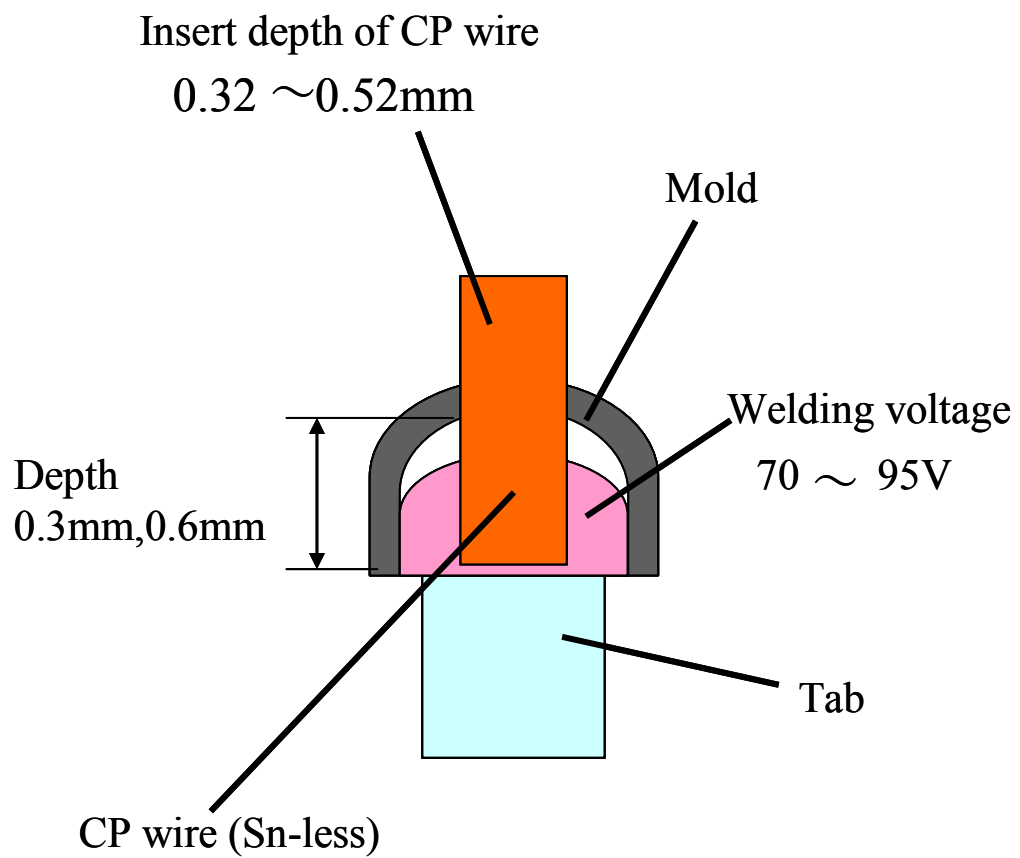


図 5-10 Sn なし成形溶接の実験概要

クが発生する。本研究では第2章で述べたように (a) をアークスタッド溶接と呼んでいる。

(a) の呼称は他にドローンアーク方式と呼ばれる場合もある。この溶接方式は本研究の対象となるリード線の溶接では最も一般的な方法である。(b) では両材料を接触させ、その状態で通電し、CP線の先端部の電流密度を上げて電気抵抗による急激な発熱で爆飛させることによりアークが発生する。本研究ではパーカッション溶接と呼ぶ。溶接機の動作から比較すると (a) は引き離し動作のため、移動側の材料が往復運動しているが、(b) は動作が一方向であるため単動である。この動作条件の違い(復動と単動)により、(b)の方がアーク発生時間を短く設定することが可能となる。アーク発生時間の機械的変動要因は(a)の場合、引き離しと再突入動作における装置の各構成要素の位置、タイミング、速度等があり多様である。(b)の場合は動作が単純化されているため機械的変動要因は少なく、溶接電圧を適切な条件に設定すればアーク発生時間は材料先端部の切断形状に支配される。よって材料(本研究の場合CP線)の切断技術が十分な精度まで確立されれば(b)の方がアーク発生時間の安定性が高い。そのため、アーク発生時間つまり溶接時の溶融金属量は安定し、溶接形状が安定する。SnめっきがあるCP線での溶接は溶融金属が自然凝固するため、溶融金属量の変動の影響は小さい、一方、SnめっきがないCP線を用いて成形金型内で溶接部を凝固する場合、溶融金属量を収納する容量が予め決まっているため、溶融金属量の変動の影響は大きい。

本章の装置における第一の必要条件は溶接時の溶融金属量の安定である。そのため、Snなし成形溶接にはアーク発生時間が安定しやすい(b)の方式を採用した。さらに(c)に示すように溶接部の成型金型をCP線のチャック部に設けることによりSnなし成形溶接の実験を行った。前述のように溶接時にCP線の先端にアークが発生し、CP線とタブは溶融する。その後、CP線とタブの溶融部同士が再接触し、アークが消滅すると同時に凝固が開始するが、凝固が完了するまでの間に固相と液相が混在した状態になるタイミングがあると推定される。

半球状の成形金型内部に突き出たCP線がほぼ100%溶融する条件に設定すると、溶接の

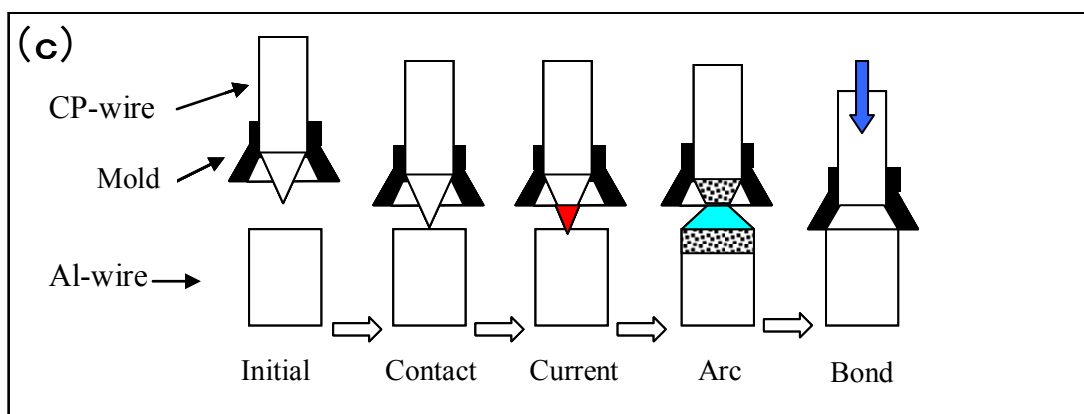
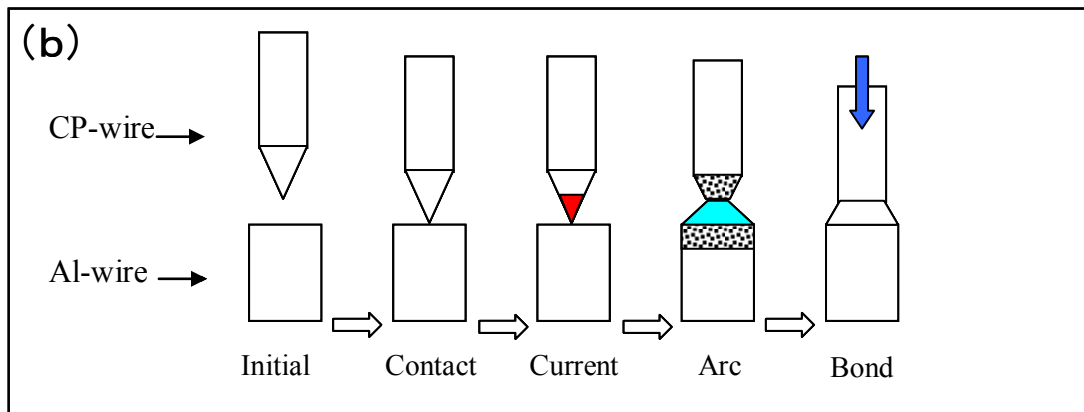
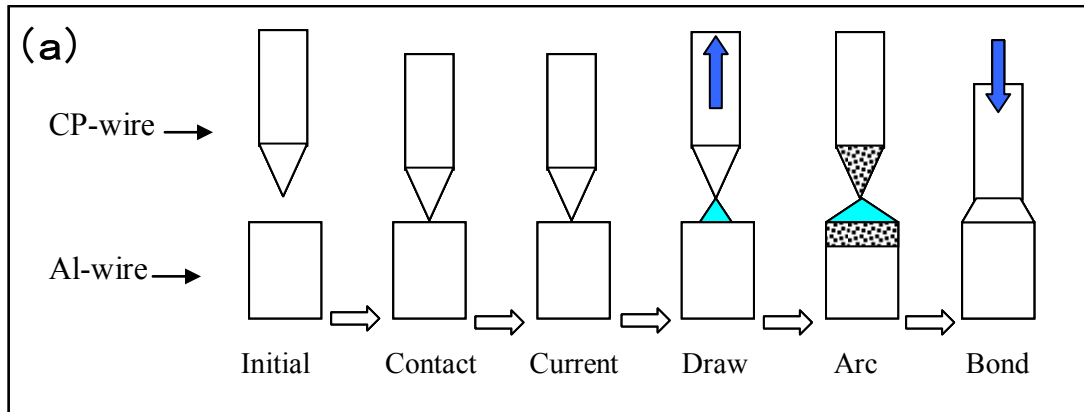


図 5-11 溶接の基本工程

突合せ時の加圧力により CP 線側に移動する Al を主体とする熔融状態の金属が成形金型内部に流動する。この一連の変形挙動により上記の加工は連続的に行われ、熔融状態の金属が成形金型内部に充填される。この溶接機構により接合と同時に金型形状の転写成形を行うことが可能となるため、構造が簡易な溶接装置によって安定した溶接形状が得られる。

5.3.3 成形金型の検討

成形金型の深さは基本的に任意に設定できる。この成形金型の深さはリード線の溶接部の長さとなる。溶接部長さはアルミニウム電解コンデンサの設計上は短い方が好ましい。通常のリード線溶接では、この溶接部長さは CP 線の直径が $\phi 0.45\text{mm}$ の場合、 0.7mm 程度になる。この長さは主に溶接エネルギーと熔融金属のぬれ性に支配されるため、図 5-1 にみられるように、従来の方法では直接的に寸法を制御することは困難である。本研究のように成形金型を使用する場合、溶接部の形状をある程度任意な形状にできるため、アルミニウム電解コンデンサを設計する上で有利な技術と言える。

図 5-12 (a) に溶接部長さを 0.5mm に設定した Sn なし成形溶接の実施例を示す。この成形金型において重要な設計要素は開口部の直径である。図 5-12 (b) に示すように成形金型の開口部は $\phi 0.95\text{mm}$ に設定した。タブの直径は $\phi 0.85\text{mm}$ で接合初期に 5%程度増加する。その結果、開口部とタブとのクリアランスは半径方向で 0.02mm 以下となり、このクリアランスにおいては熔融金属の成形金型内部からの漏れは極めて小さい。よって成形金型内部の熔融金属は成形金型深さ 0.5mm であっても高い充填率が得られる。

しかしながら、本研究の装置では量産時における CP 線とタブの中心軸合わせの許容精度を考慮し、成形金型の開口部を $\phi 1.05\text{mm}$ に広げた。これにより、溶接時に成形金型とタブのエッジが接触してタブが曲がることによる溶接不良の発生及び、溶接終了時に成形金型が溶接部から抜けなくなる不具合を防止する。後述するように溶接部直径は溶接条件と連動して変化するため、開口部寸法は溶接の品質及び量産時の安定性等を総合的に検討した上で設定する必要がある。この開口部のクリアランスの影響を考慮して溶接エネルギー（熔融金属量）及び成形金型深さ（溶接部の長さ）が設定される。量産時における CP 線とタブ

の中心軸合わせの精度を向上させることにより，成形金型（溶接形状）の設計の自由度を上げることが可能になると考えられる．

また，安定した溶接形状を得るためには溶融金属量が一定であることが前提となる．溶接装置には高い動作精度が求められる．さらに成型金型には繰り返しの衝撃荷重が加えられるため，量産時の耐久性については検証が必要である．

5.3.4 成形金型の形状の影響

Sn なし成形溶接における成形金型の深さを 0.3mm と 0.6mm の 2 種類に設定し実験を行った．開口部の直径はいずれも 1.05mm である．成形金型の深さ 0.3mm の場合における溶接電圧毎の外観形状を図 5-13 に示す．溶接電圧の増加に伴い溶融金属は増加するが，成形金型により拘束されているため，溶接部は金型形状が転写され半球状になっている．74V 以下のように溶融金属量が金型の容量より少ない条件では，溶接部の CP 線根元付近に 0.15mm 程度の凹みが発生する．77V では溶融金属量が適正となり，溶接部に凹みや突起の発生がなく金型形状が溶接形状に転写される．溶接電圧を 80V 以上にした場合，タブと溶接部の境界（以下，溶接境界部）に 0.1mm 程度の高さの突起が形成される．これは溶融金属量が成形金型の容量より大きいため，成形金型とタブのクリアランスから漏れ出した現象である．この突起は品質上，不良判定となる．この傾向は 85V になると顕著になり，突起は 0.15mm 程度の高さで溶接境界部の全周でリング状に形成される．この結果から Sn なし成形溶接においては溶融金属量の増加方向への変動は，溶接部の外周における突起高さの増加となり，不良が発生する危険性があることがわかる．溶接部の外観形状の観点からは突起がほとんど認められない溶接電圧 77V 以下が良好条件である．

次に成型金型の深さを 0.6mm にして溶接を行った．溶接電圧毎の外観形状を図 5-14 に示す．成型金型の深さのアップに期待する効果は，深さ 0.3mm で発生した溶接部の外周に発生する突起の抑制である．溶接電圧の増加に伴い溶融金属量は増加するが，77V 以下の条件では溶接境界部からの溶融金属のはみ出しによる突起の発生はみられない．溶接電圧 80V 以上では深さ 0.3mm の場合と同様に溶接境界部からの溶融金属のはみ出しが発生し，不良

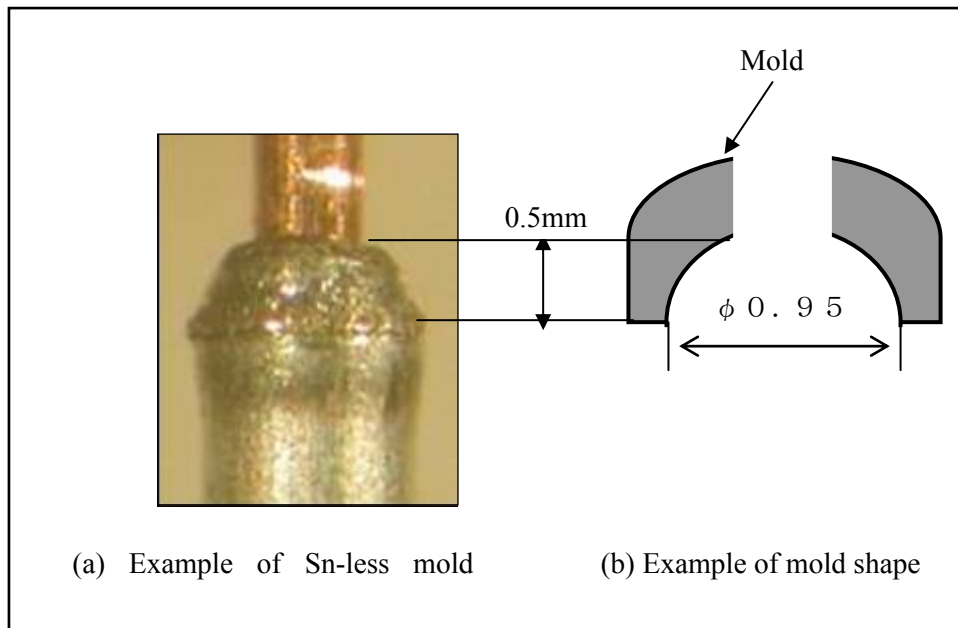


図 5-12 Sn なし成形溶接の実施例

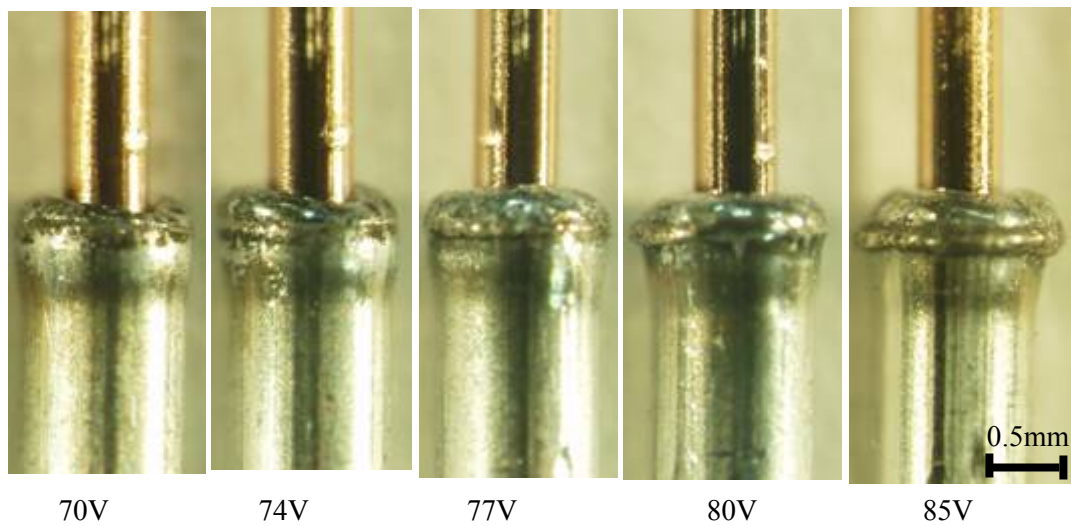


図 5-13 Sn なし成形溶接の外観形状 (溶接電圧毎) —

成形金型の深さ 0.3mm

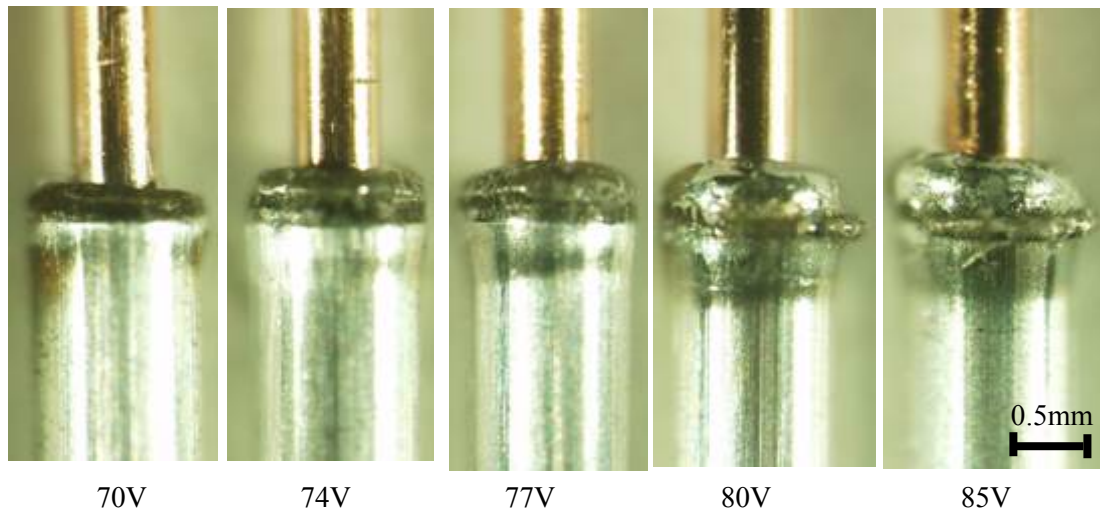


図 5-14 Sn なし成形溶接の外観形状（溶接電圧毎） —
成形金型の深さ 0.6mm

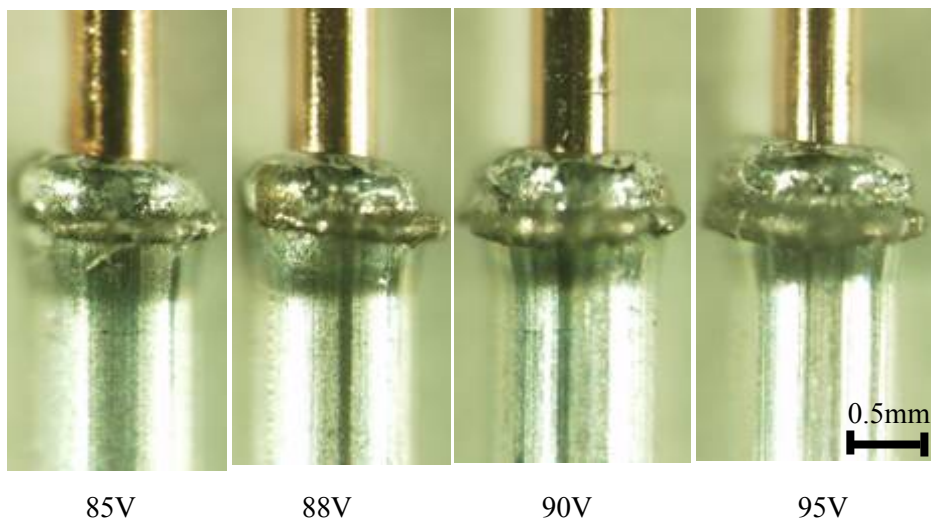


図 5-15 Sn なし成形溶接の外観形状（溶接電圧毎） —
成形金型の深さ 0.6mm

判定となる。成型金型の深さのアップは、熔融金属の深さ方向への流動促進として作用せず 0.3mm と同様の挙動を示し、期待された効果が得られない。

溶接電圧をさらに増加させ、熔融金属の熱量を上げることで成型金型の深さ方向への流動が促進され、金型内部への熔融金属の充填性が向上する可能性について確認した。85V から 95V まで溶接電圧を増加させたが図 5-15 に示すように溶接部の長さは 0.4mm で一定になり、それ以上の充填量の増加はみられない。成型金型の深さは 0.6mm であるため、成型金型内部に 0.2mm の空間を残した状態で凝固が終了している。溶接電圧の増加は熔融金属の増加につながり、リング状の突起の高さが高くなった。溶接電圧 95V では突起高さは最大 0.3mm になった。

5.3.5 成型メカニズムの推定

この現象について推定したモデルを図 5-16 に示す。これは成型金型内に流動した熔融金属が成型金型内面との接触による熱伝導と CP 線からの放熱により、成型金型内に完全に充填される前に溶接終端部で先行して凝固している現象と推定される。つまり、この溶接構造においては深さ 0.4mm の時点で充填は終了するため、成型金型の深さが 0.4mm 以上あっても充填は進行しない。それ以上に熔融金属量が増加すると、熔融金属が成型金型のクリアランスから漏れ出し、突起が形成される。熔融金属の流動が充填方向から漏れ出し方向に逆転するタイミングを遅らせれば充填率は向上すると推定できるが、この流動が逆転するタイミングには充填圧力の影響が大きいと考えられる。充填圧力を上げるためには、成型金型とタブのクリアランスを小さくして漏れ出す開口部を狭くし、流動抵抗を大きくすることが有効と推定される。

また、上記のメカニズムに基づいて改善に寄与する影響因子を検討すると次のような方法が考えられる。成型金型に予熱を与えることにより熔融金属が凝固して変形抵抗が上昇するまでの時間を遅延させること、成型金型の内面形状や内面の面粗さを変更し熔融金属が流動しやすい状態を作ること、成型金型の内面を熔融金属の主体である Al との親和性が低い材料にして摺動抵抗を下げること、等である。成型金型に予熱を与え冷却条件を変え

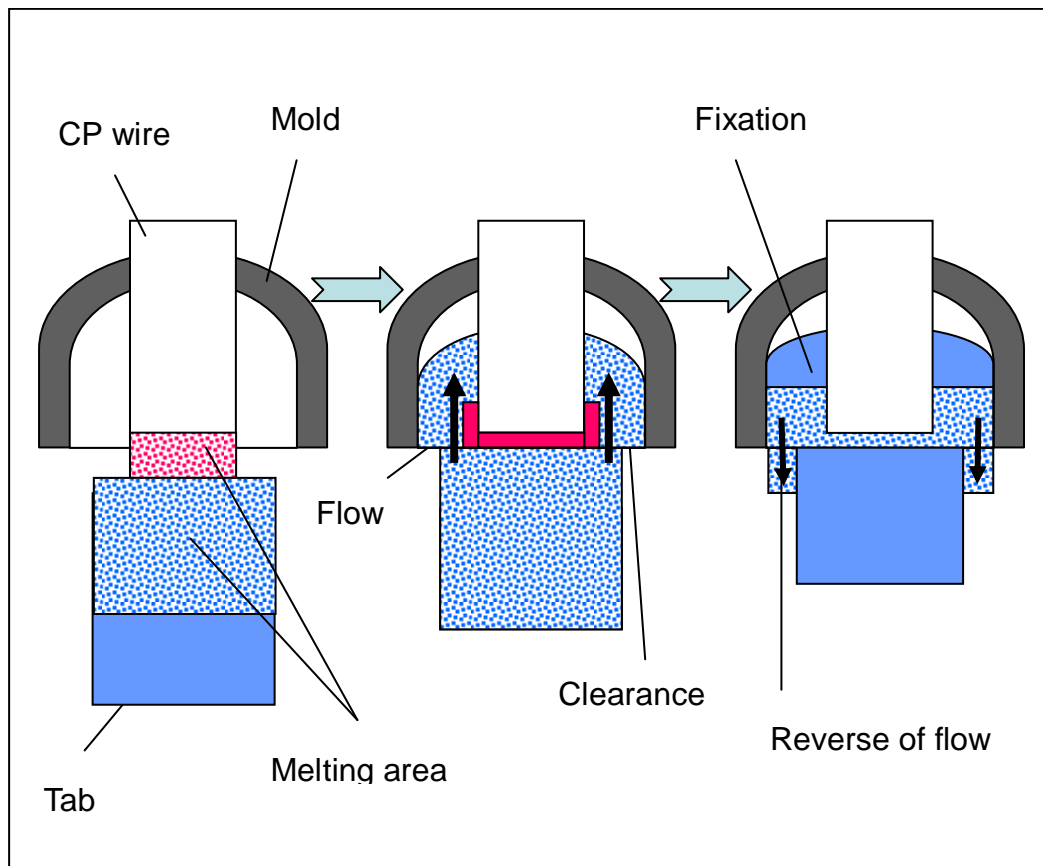


図 5-16 溶融金属の凝固モデル

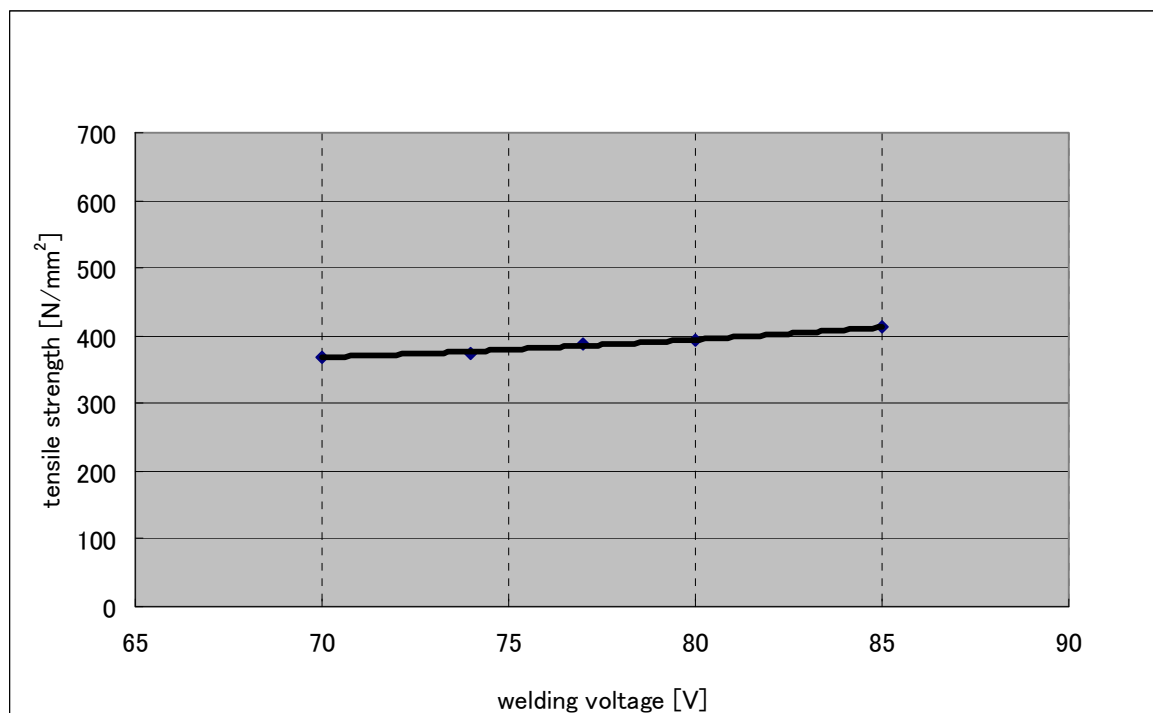


図 5-17 Sn なし成形溶接の引張強度 (溶接電圧毎)

る方法については、第 3 章で述べた溶接部の温度測定結果が参考になる。これらの一連の挙動はアークが消滅してから CP 線の挿入が終了する数 ms 間に行われるため、各改善方法の効果については実験による検討が必要である。

以上の考察から成形金型内部での充填率は、成形金型の開口部寸法及び熔融金属の温度低下が支配要因であると推定される。そのため、完全に充填できる成形金型の深さには限界がある。また、成形金型内部に空間がある場合、熔融金属は空間内で自由な形状で凝固するため、溶接形状に偏りが生じやすい。溶接形状を安定化させるためには高い充填率により熔融金属を成形金型内部に接触させた状態で凝固させることが有効と考えられる。本研究の結果から充填深さは最大でも 0.4mm であることから完全に成形金型内で充填できる深さと成形金型の加工公差を考慮した上で、成形金型深さを 0.3mm と設定した。開口部寸法を 1.05mm とし、溶接電圧 77V に設定すると図 5-13 に示されるように設計通りの安定した溶接形状が得られる。一方、溶接条件の変動等により、溶接エネルギーが過大になると溶接境界部に 0.1mm 以上の突起を生じさせ、アルミニウム電解コンデンサに適用できない。

成形金型使用時の熔融金属の流動から凝固までの挙動の解明を進め、溶接部成形メカニズムを検討し、溶接条件の変動等による過大な溶接エネルギーを許容できる成形金型の開発は今後の課題となる。

5.4 Sn なし成形溶接の評価

5.4.1 接合強度と接合構造の関係

前章で成形金型の深さを 0.3mm に設定した Sn なし成形溶接について、接合品質の評価を行った。図 5-17 に Sn なし成形溶接の溶接電圧毎の接合強度を示す。軸方向引張強度は溶接電圧の増大により、わずかに増加傾向がみられるが変化量は小さく、溶接電圧 70V 以上の領域で強度は 380~410N/mm² である。この接合強度範囲は Sn めっきがある CP 線と同等になっている。また、90 度折り曲げ試験の結果は溶接電圧 70V 以上の全条件において破断位置は CP 線母材になっており良品判定である。この 90 度折り曲げ試験結果から成形金型

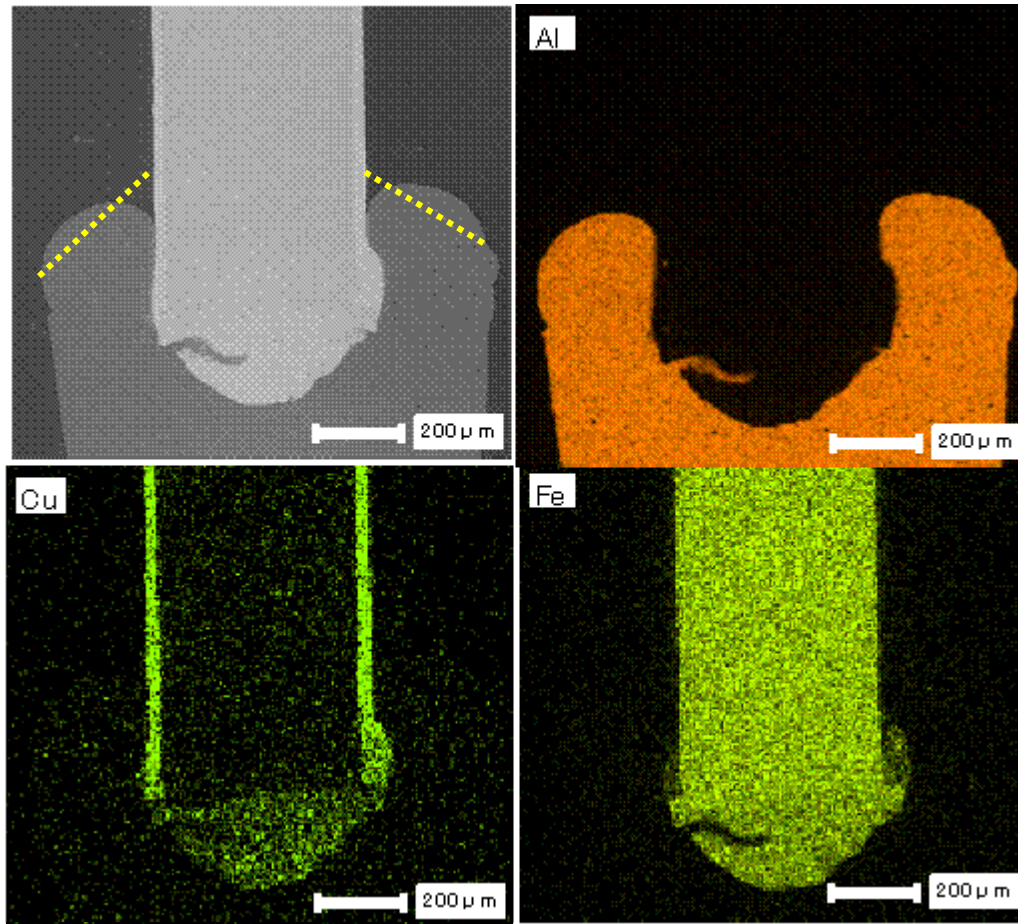


図 5-18 Sn なし成形溶接の断面の元素分布(77V)

の使用は、成形金型を使用しない場合と比較し、接合品質を安定化させることが明らかになった。

図 5-18 に溶接電圧 77V における溶接部の断面と元素分布を示す。溶接部の形状を決定する熔融金属は Al で構成されている。CP 線に Sn めっきがないため、溶接部の終端部において熔融 Al の Cu めっきとのぬれ性が低く、CP 線との境界は明瞭である。溶接形状は Sn めっきがある CP 線で見られる滑らかな曲線ではないが、成形金型により熔融金属が中心部に寄せられ、溶接部の形状が制御されている。Sn めっきがない CP 線を用いて成形金型を使用しない場合の断面形状に見られる外側に大きく広がった状態と比較し、明らかに改善されている。この結果からアルミニウム電解コンデンサへの適用上の課題であったゴムパッキンへの挿入性に対する支障はなくなったと考えられる。また、溶接終端部での形状は成形金型の転写であることから、熔融金属が凝固する際、さらに CP 線側に寄せられるように、成形金型の内面形状を半球状ではなく、曲率を大きくして傾斜を緩やかにすることによって、さらにゴムパッキンへの挿入性が向上するような形状にする方法は検討の余地がある。その改善効果が期待できる溶接形状の例を図 5-18 に点線で示す。一方、CP 線先端部での Fe, Cu の分布状態は Sn めっきがある CP 線と同じであり、接合品質の信頼性は同等である。

以上の結果から Sn なし成形溶接において溶接電圧 77V に設定した場合、溶接部が外側に広がることはなく、また、熔融金属の成形金型に対する充填性が高いため、溶接部の形状は半球状に制御され、かつ、十分な接合強度が得られることが実証された。

図 5-19 に Sn なし成形溶接の溶接電圧毎の X 線透過写真を示す。溶接電圧の増加に伴い熔融金属は増加し、溶接電圧 85V では、成形金型内部から熔融金属がはみ出し、溶接部外周で外側向かって突起が張り出している様子が明瞭にみえる。また、溶接電圧の増加に伴い、CP 線の挿入深さも深くなっている。

図 5-20 に前述の成形金型を使用しない場合と比較した溶接電圧と CP 線の挿入深さの相関関係を示す。成形金型を使用する場合、熔融金属が中心部に寄せられるため、挿入深さ

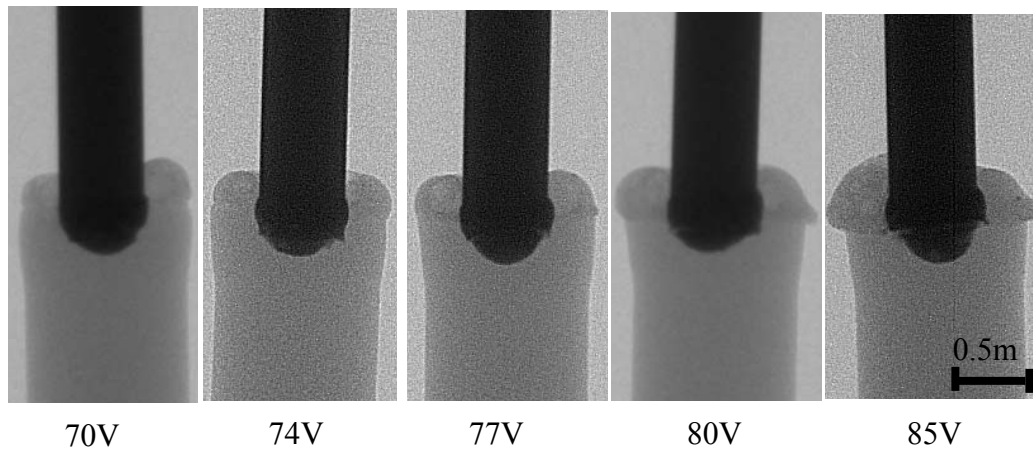


図 5-19 Sn なし成形溶接部の X 線透過写真

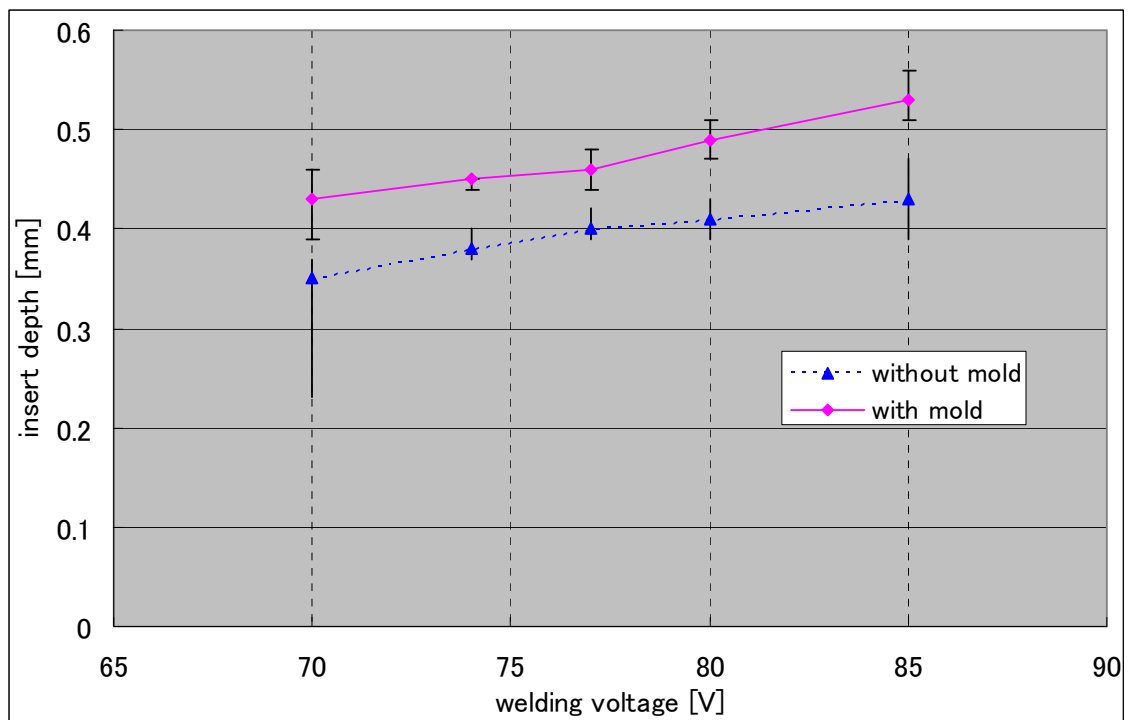
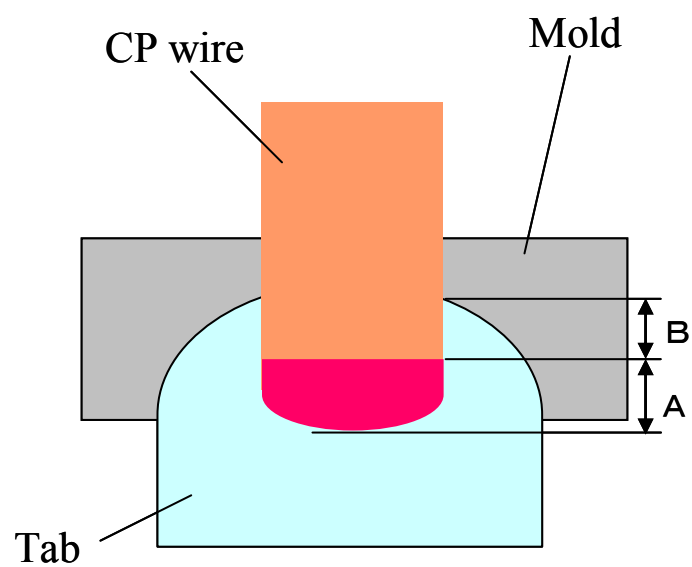


図 5-20 Sn なし成形溶接の挿入深さと溶接電圧の関係



A: Encroach area (melt)

B: Stick area to CP wire by mold

図 5-21 Sn なし成形溶接の挿入深さと構造モデル

は成形金型を使用しない場合と比較し、20～25%程度向上する。

この成形金型を使用する場合の挿入深さの形成モデルを図 5-21 に示す。挿入深さは、CP 線が溶融しているタブへの食い込み深さと溶融金属が盛り上がり、寄せられることによって形成される CP 線との密着部分の 2 種類の変形要素から構成される。

タブへの食い込み深さは溶接レバーのストッパーの位置で制御される。溶接電圧を 77V に固定し、ストッパーの位置の変更により CP 線の挿入深さを変えた溶接形状を図 5-22 に示す。挿入深さを 0.32mm から 0.52mm まで変化させている。挿入深さの増加に伴い、タブの溶接部近傍の直径が増加する。これは、溶融金属量は変化しないが、タブの中に侵入した CP 線の食い込み深さの増加に伴う体積の増加が原因と考えられる。この直径の増加量はアルミニウム電解コンデンサの封止性能の観点からは小さい方が好ましい。しかし本研究では前述のように設備上の不具合防止の観点から、成形金型の内径を溶接部近傍の増加した直径より大きい $\phi 1.05\text{mm}$ に設定しているため、成形形状の方が増加した直径より大きい。そのため、溶接部近傍の増加した直径が封止性能に与える影響は小さいと考えられる。

挿入深さと溶接部の直径及び接合強度の関係を図 5-23 に示す。図 5-5 に示す Sn めっきがある CP 線の溶接強度と比較して十分な溶接強度を得るために必要な挿入深さは 0.45mm 程度であり、その時の直径増加率は 5%程度になる。タブの直径増加率を抑えるためには、前述の成形金型の開口部寸法を小さくし金型内の充填率を上げて、挿入深さを適正な範囲とすることが有効と推定される。

5.4.2 溶接部の経時変化の評価

Sn なし成形溶接で作製したリード線の溶接部には Sn ウィスカの原因物質がないため、Sn ウィスカ発生状況に関する長時間の観察評価は前述のように不要である。なお、本研究の対象となる Sn ウィスカは溶接部に限定しているため、溶接部を除いたリード線めっき部については評価の対象とはしていない。

しかし、Sn がいないため、溶接部の構成元素が従来と異なる。そのため、溶接部の腐食、剥離、等の経時変化に対する評価が必要になる。加速試験として 328K85%RH の環境下に

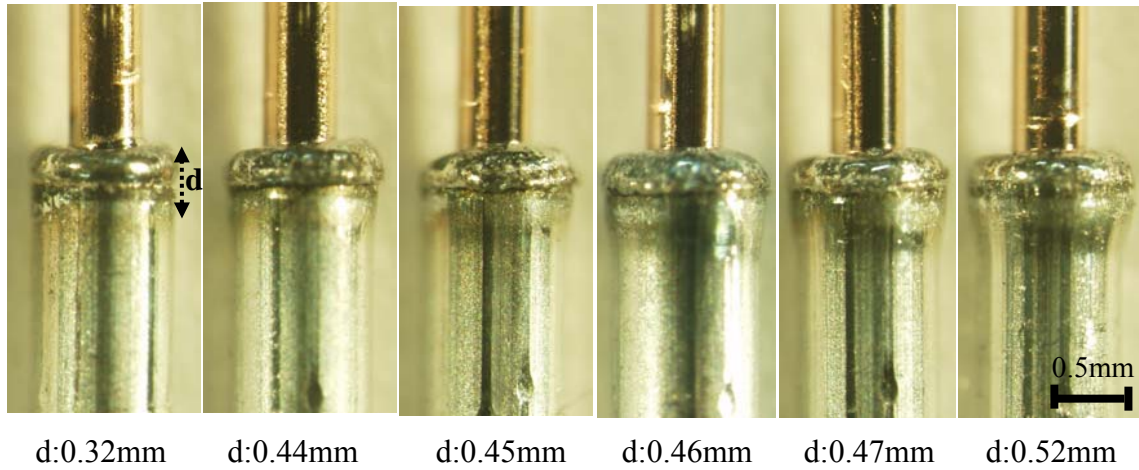


図 5-22 Sn なし成形溶接の挿入深さと外観形状

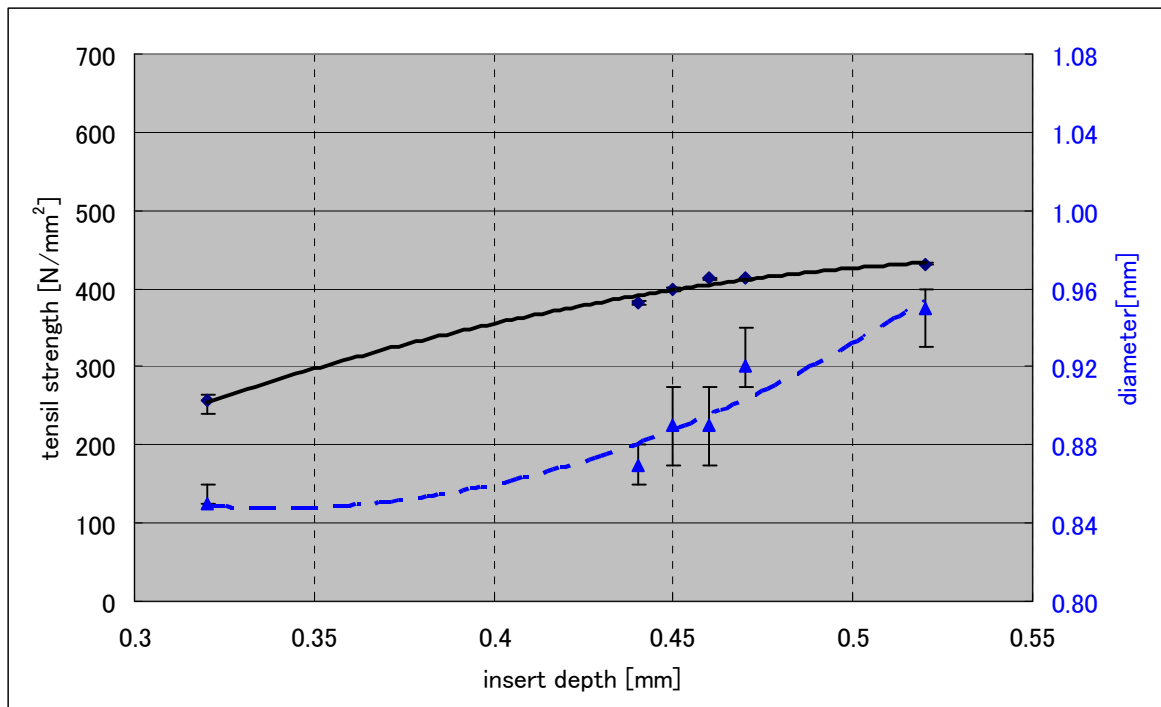


図 5-23 挿入深さと溶接部の直径および接合強度の関係

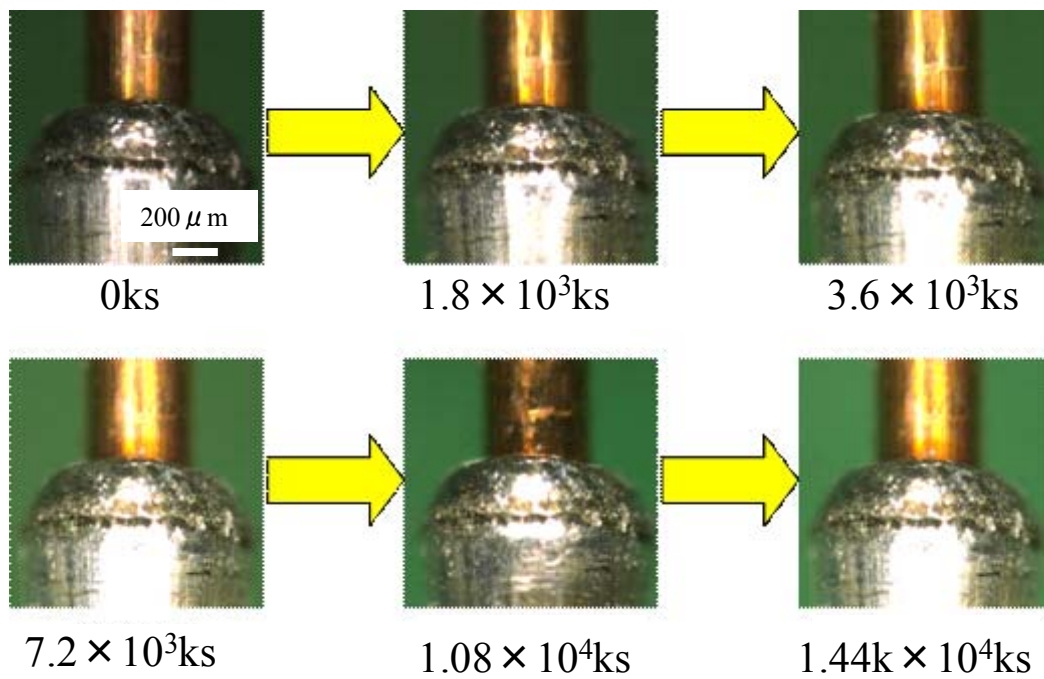


図 5-24 1,44 × 10⁴ks 後の溶接部の形状

1.44×10^4 ks 放置し、 3.6×10^3 ks 毎に溶接部を観察し、評価した。図 5-24 に 3.6×10^3 ks 毎の溶接部の形状を示す。 1.44×10^4 ks 経過後も溶接部の形状変化、及び溶接部と CP 線の境界部での腐食、剥離はみられなかった。PCT も行ったが 691ks 後の溶接部の変化はなかった。これらの試験結果から Sn なし成形溶接で形成される溶接部に経時変化はなく初期状態を保つことが実証された。

5.5 結言

アルミニウム電解コンデンサのリード線の溶接部に発生する Sn ウィスカの防止方法として Sn めっきがない CP 線を用いて溶接する方法を提案し、次のような結果を得た。

(1) Sn めっきがない CP 線を用いてリード線の溶接を行った場合、溶接部の形状がタブの直径を越えて外側へ広がる。このため、アルミニウム電解コンデンサに適用できない。

(2) リード線の溶接機において CP 線のチャック部に成型金型を設け、溶接部を成型金型内で凝固させることにより、Sn めっきがない CP 線を用いて溶接部形状を制御し、溶接部の外側への広がりを防止できる。この溶接方式を Sn なし成形溶接と呼ぶ。

(3) Sn なし成形溶接で作製された溶接部は、通常品と比較し同等の接合強度を有する。

(4) CP 線径 $\phi 0.45$ mm の Sn なし成形溶接で深さ 0.3mm、開口部寸法 $\phi 1.05$ mm の半球状の成型金型を用いた場合、溶接電圧 77V の条件で金型内部への充填率は、ほぼ 100%になり、溶接形状は安定する。

(5) 上記の設定において、溶融金属量が成型金型の容量を超えると、溶接部の外周にリング状の突起が発生する。

(6) Sn なし成形溶接により溶接部に発生する Sn ウィスカの原因物質をなくすることが可能であり、 1.44×10^4 ks の加速試験において溶接部形状の経時変化はない。

第6章 Snなし成形溶接の関連技術

6.1 緒言

前章の結果からリード線の溶接機においてCP線のチャック部に成型金型を設け、溶接部を熔融状態で成形加工することにより、SnめっきがないCP線において溶接部の形状を制御することが可能であり、接合強度も満足することを実証した。この方法によりリード線の溶接部からSnウィスカの原因物質が排除されるため、Snウィスカ発生の可能性はなくなる。また、リード線の溶接部からSnを排除しても、接合の主体となる接合界面のマイクロ構造に影響がないことも確認された。しかしながら、CP線のSnめっきはアルミニウム電解コンデンサの製品の機能面からみた場合、外部端子として良好なはんだ付け性を確保するため必要である。つまり、前章で提案したSnなし成形溶接はCP線の溶接部以外の外部端子として使用する部位にSnめっきを配置する方法を提示しなければ工学上、有用性がない。そこで著者は本章でSnなし成形溶接の関連技術として上記の部位にSnめっきを配置する2種類の方法を提案し、可能であることを実証した。

6.2 切削方式

6.2.1 切削方法の選択

CP線のSnめっきをストライプ状にして溶接部にSnめっきを配置しない方法を検討する。Snめっきを配置しない方法としてCP線にSnめっきを行う際に部分めっきを行う方法がある。この方法はCuめっき後に、CP線の溶接部に該当する位置のみにレジストをコーティングし、その状態でSnめっきを行う。その後、レジストを除去すると選択された位置のみにSnめっきを施されたCP線ができる。ただし、この場合、Snめっきを施す位置はCP線のめっき工程の段階で決定されるため、リード線の溶接工程において種々のリード線長さに対応するための材料管理が非常に煩雑になる。

そのため、本研究では通常のCP線を使用し、溶接部分のSnめっきを除去する方法を実施した。Snめっきの除去方法としては切削加工、研磨加工、熱加工、ブラスト加工、等の

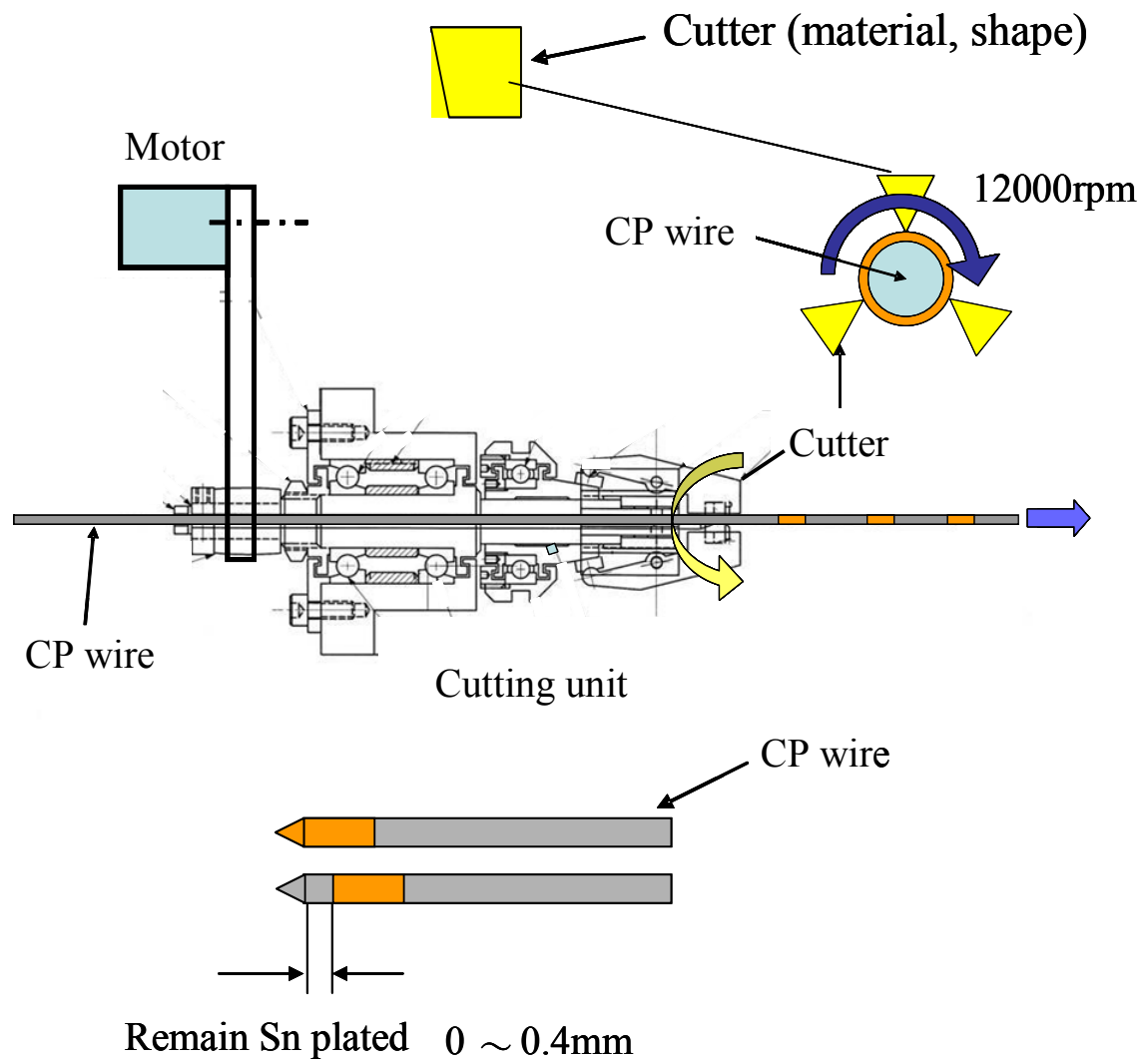


図 6-1 CP 線の切削加工の実験概要

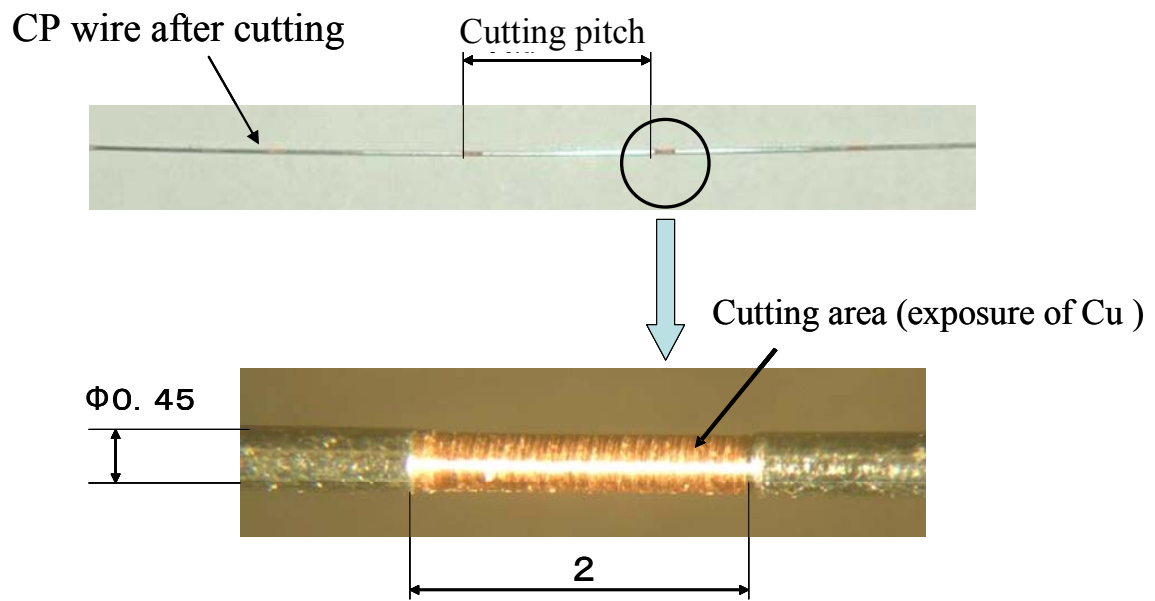


図 6-2 CP 線の剥離状態

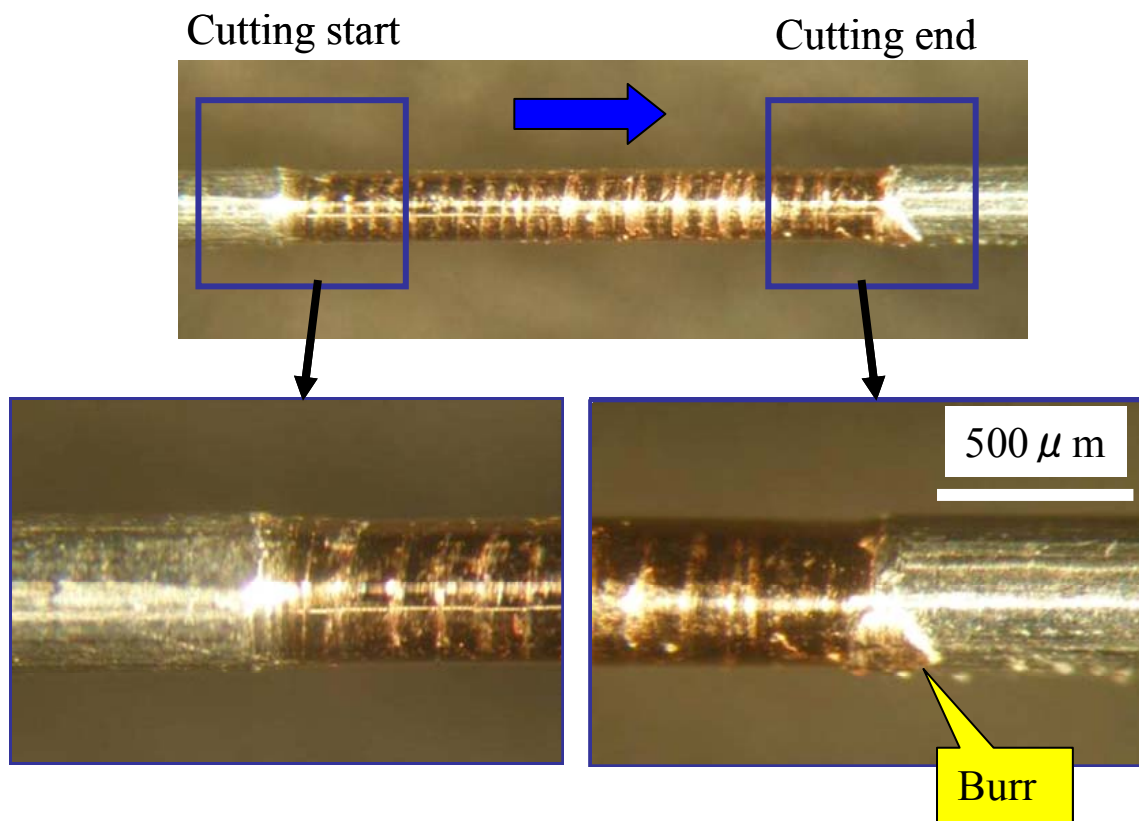


図 6-3 刃改善前の剥離状態

多くの方法があるが、本研究では切削加工を用いた。

図 6-1 に Sn めっき切削加工の実験方法の概要を示す。12000rpm で回転する 3 枚の回転刃により切削加工を行い、偏芯、バリを防止するとともに、刃の材質、形状について最適値を設定した。通常の Sn めっきがある CP 線を定ピッチで送り出し、回転刃の開閉及び移動を CP 線の送り出しと連動させストライプ状の Sn なし CP 線を作製した。また、Sn が溶接部に残留した場合の Sn ウィスカ発生への影響、ならびに切削加工で露出した Cu 面の経時変化について調査した。

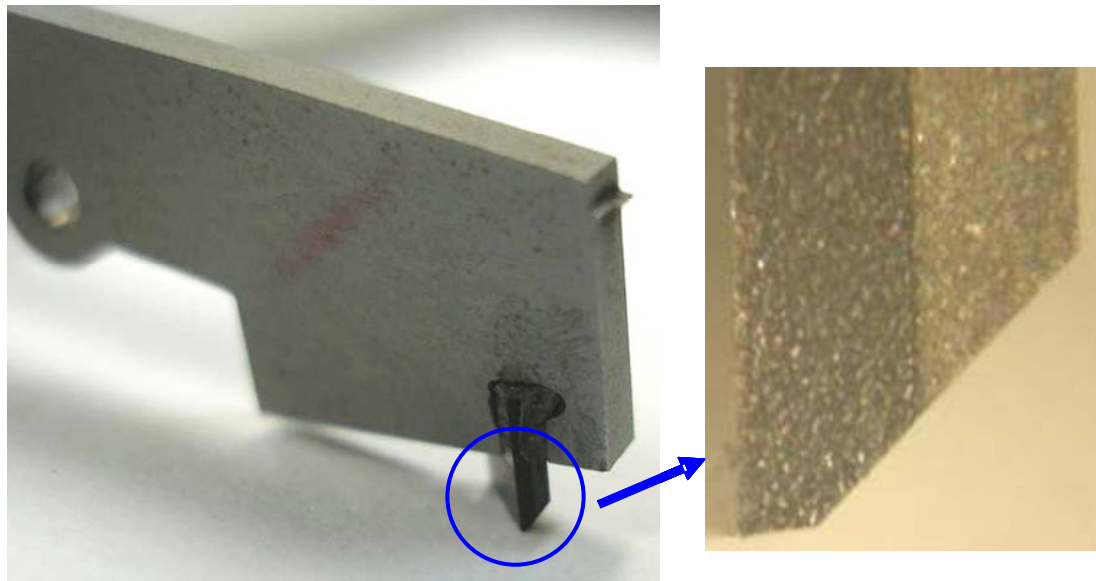
Sn は極めて軟らかい材料であり、一般的には切削加工の対象とはならない。よって鉄鋼のような汎用材料と異なり標準的な切削条件の適用データはない。また、切削工具に付着しやすく、非常に加工しにくい。予備実験として切削用工具材料に高速度工具鋼、超硬合金、各種のコーティング材料を用いたが、その中で最も切削加工の形状が安定していたのは焼結ダイヤモンドであった。

連続した CP 線に対してアルミニウム電解コンデンサのリード線長さに対応したピッチでストライプ状に Sn メッキを切削除去した実施例を図 6-2 に示す。Sn の切削加工で 10 μ m オーダーの外周均等加工は特殊な加工であり、技術的な難易度は高い。しかしながら、この加工方法を選択する場合は切削ユニットを溶接機に付加させることが可能となる。これは生産システム上、製造工程が増えないこと、溶接する直前に Cu が露出するため Cu の酸化に対する配慮が不要であること、等のメリットがある。

6.2.2 切削バリへの対応

CP 線の Sn めっきを除去する際、Sn が軟らかいため、図 6-3 に示すように切削終端部において、刃が CP 線から離れる位置で CP 線に Sn のバリが発生した。このような Sn のバリは脱落し、Sn ウィスカと同様な電子機器の故障要因となるため、防止する必要がある。

CP 線を切削する刃の外観写真を図 6-4 に示す。この刃を 120 度分割で 3 本設け、回転させることにより切削し、外周で均等の厚さになる。刃先形状を実験により図 6-5 に示すように変更することによってバリの発生はなくなった。



Holder of cutter

Shape of edge

図 6-4 切削刃の先端部形状

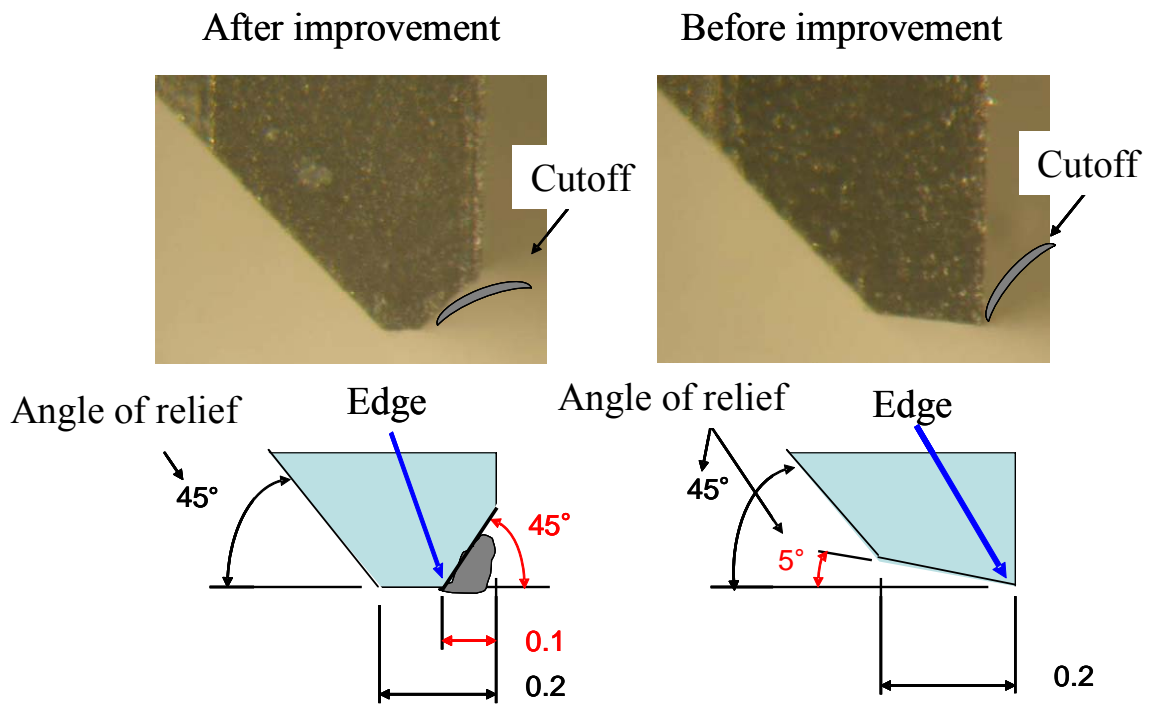


図 6-5 切削刃の形状変更

改善後の CP 線の切削部を図 6-6 に示す。CP 線の切削部分を SEM で観察すると図 6-7 に示すように、微量の Sn が残留していることが確認された。この Sn の残留は図 6-8 に示す Sn の構成刃先現象と考えられる。

構成刃先が切削面に微量に残留するメカニズムを図 6-9 に示す。刃に付着した微量の Sn が刃の切削面から脱落し、刃から押圧を受けることにより Cu 面に凝着するものと推定される。このような Sn の残留は、切削の切り込みを深くしても変わらない。評価の結果、このレベルの Sn の残留は溶接金属中では数 10ppm の濃度であり Sn 相樹枝状のネットワークを形成しないので Sn ウィスカの発生に至らないことが確認されている。

以上の切削の Sn 残留状態と CP 線のめっき厚さとの関連から本研究では Sn の切削の適正な条件として $\phi 0.39\text{mm} \pm 3\mu\text{m}$ 程度の切削精度が必要であることが実験により確認された。

6.2.3 Cu 露出部への対応

この切削方法を用いる場合、溶接部に Sn めっきが入らないようにするため、図 6-10 に示すように溶接部の根元に 0.3mm 程度の Cu めっきの露出部を設ける。露出部を設ける理由は、Sn めっきが切削除去された部分を溶接位置に配置するために位置決めが必要となるため、ストライプ状の CP 線でピッチ送りを行うが、ピッチ送りの位置精度に機械的な変動が生じるためである。この変動幅を見込んだ分だけ、Cu 露出部を設けないと溶接部に Sn が入る可能性がある。この Cu めっきの露出部は製品のはんだ付け領域には及ばない。この Cu 露出部の耐食性を PCT691ks で評価した結果、Cu 露出部は暗赤色に変色した。分析の結果、 Cu_2O が形成されていた。Cu 露出の懸念は、Cu が腐食し、鋼線が露出・腐食することによるリード線の断線である。一般的な Cu の腐食の過程を図 6-11 に示す。アルミニウム電解コンデンサの使用環境として水分、塩分、炭酸、等が懸念される場合は図 6-12 に示すように、この Cu 露出部のみを樹脂でコーティングし、外気と遮断することは可能である⁷⁸⁾。アルミニウム電解コンデンサの使用環境によっては、このような樹脂コーティングを施す製造工程を付加する必要がある。

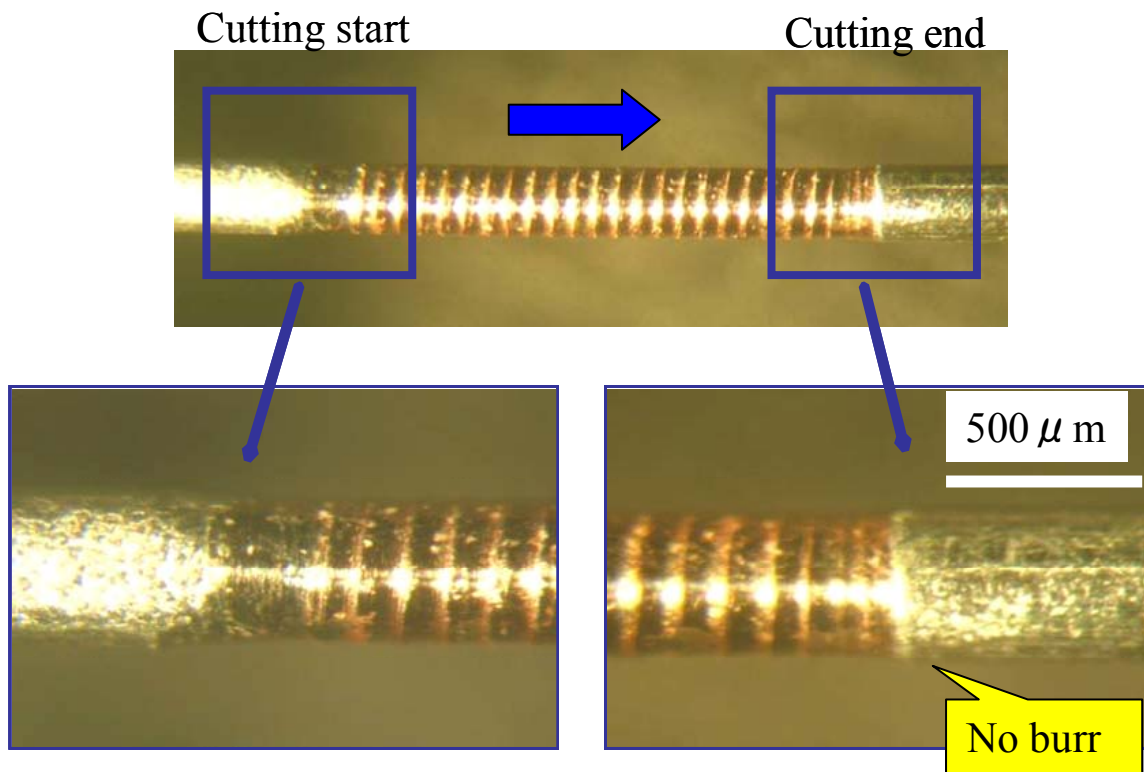


図 6-6 刃改善後の剥離状態

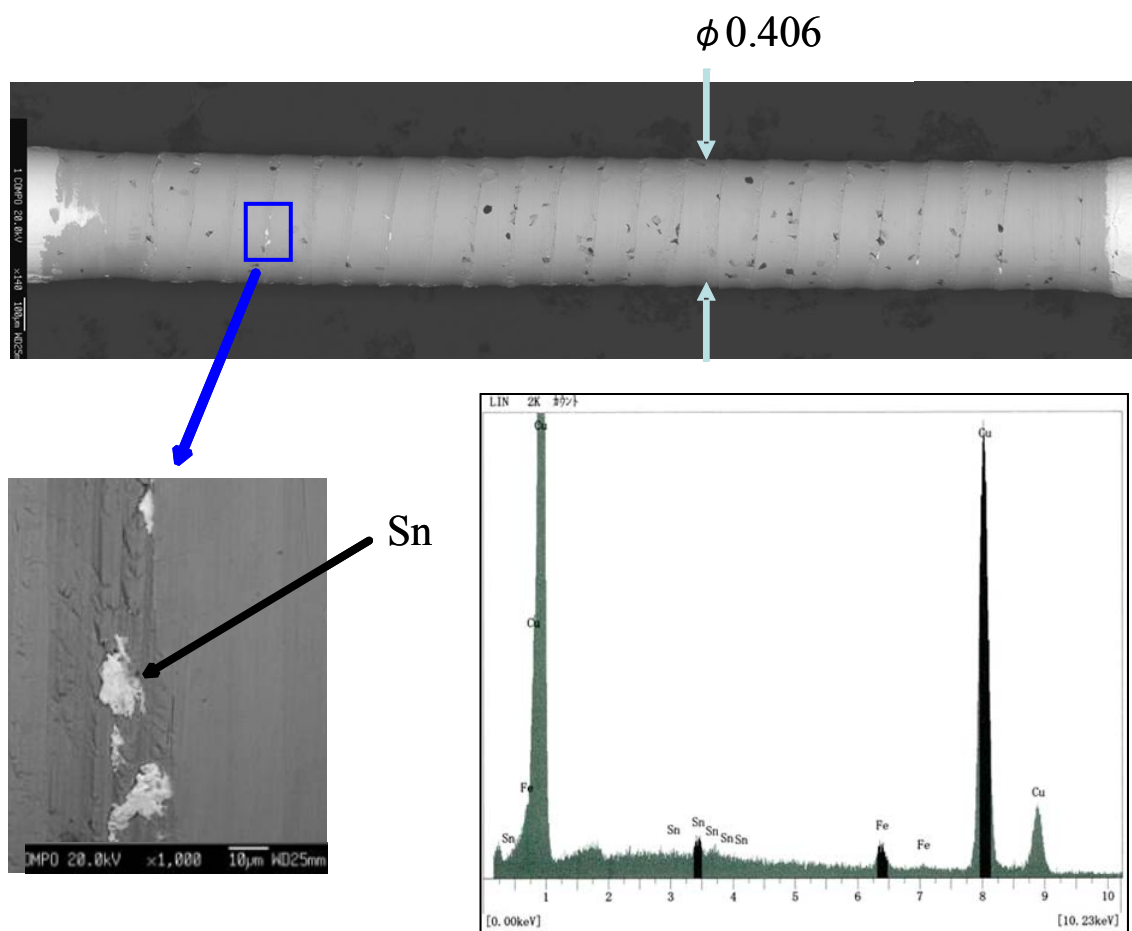


図 6-7 切削面での微量 Sn の残留

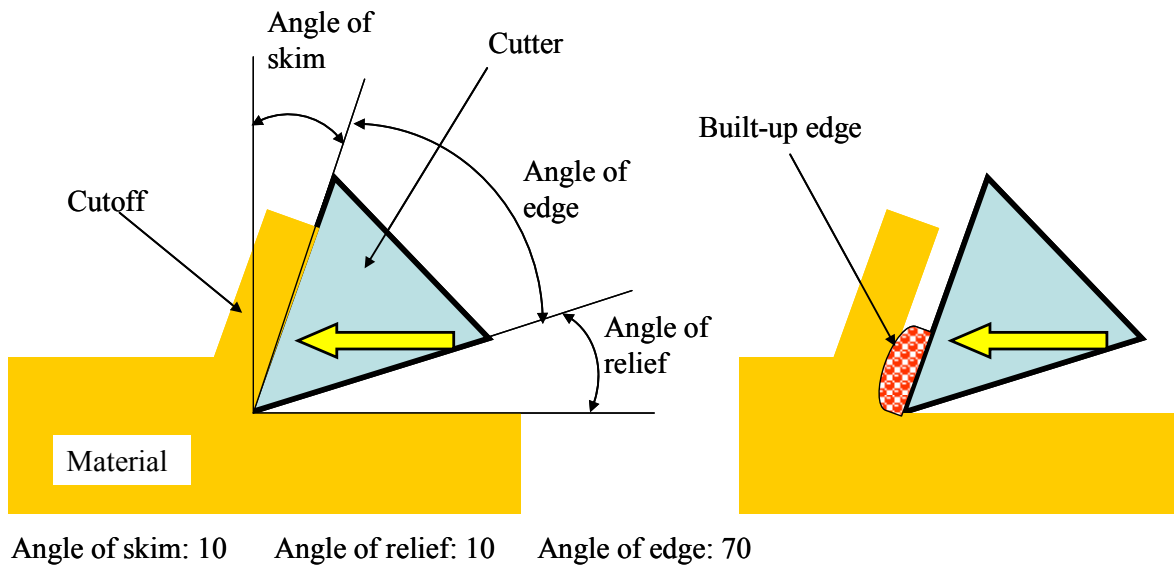


図 6-8 構成刃先と刃形状の関係

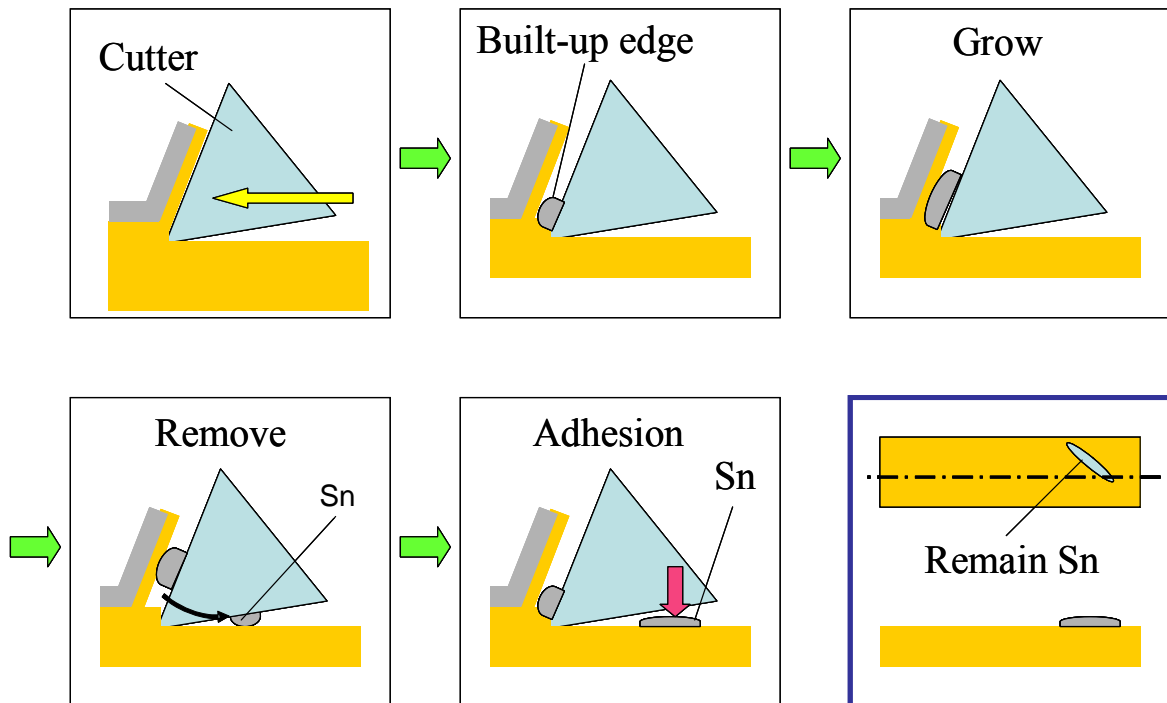
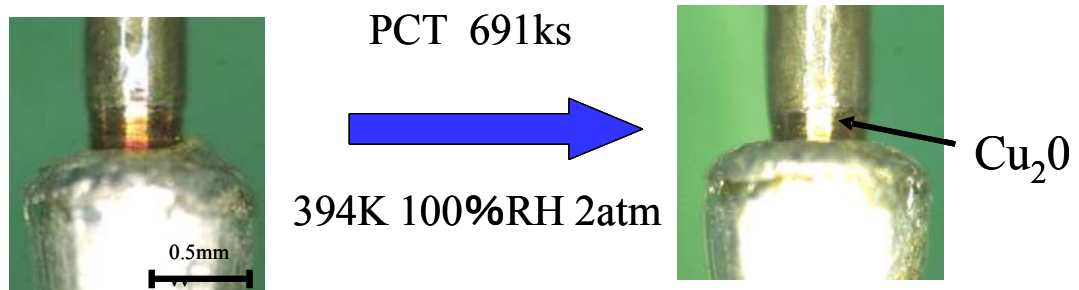


図 6-9 微小 Sn の残留メカニズム



ESCA

08122204.spe: none FUKUSHIMA
7.0333e+002 max 5.01 min
Cu2p/Point4: 1/1 (SG3)

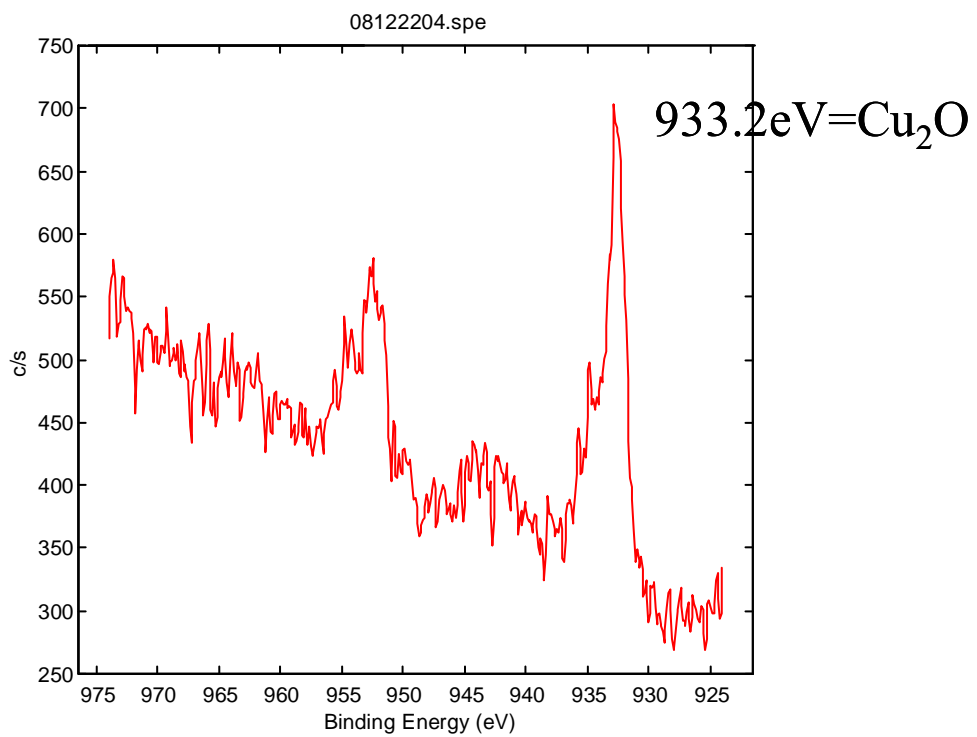


図 6-10 Cu 露出面及び PCT 結果

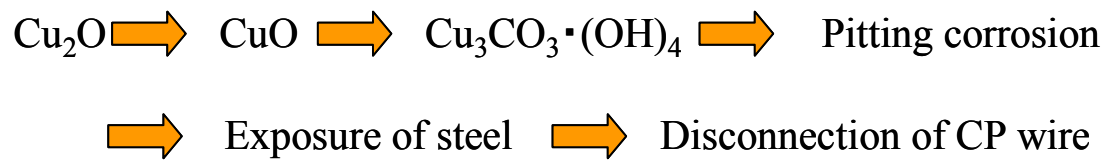


図 6-11 Cu 露出部の腐食から断線までの過程 (想定)

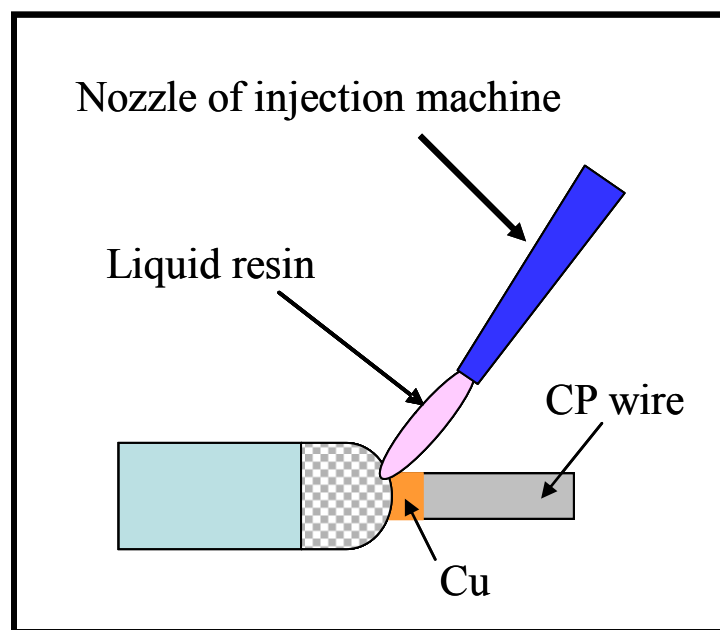


図 6-12 Cu 露出部への樹脂の塗布

6.2.4 CP線の先端部でのSn残しの影響

CP線は部分的にSnを除去されており、ストライプ加工状態の連続線として溶接機に供給される。センサーでSnのない部位を検出し、溶接機のカッターの位置まで送り出されて切断される。本章ではCP線の切断位置を変えてCP線の先端部にSnを残した状態で溶接を行い、その影響を調べた。

図6-13に先端部にSnを残したCP線の外観形状を示す。この実験には以下の目的がある。第一にSnウイスカを切断する時、送り出しピッチがずれて切断した場合を想定したピッチずれの許容度の確認、第二にSnウイスカの発生源の由来となるSnが溶接前の時点で存在する位置の確認である。

図6-14にCP線の先端部にSnを残した場合のSn残し寸法に対応した溶接形状を示す。いずれも成形金型を使用している。Sn残し寸法0.3mm以上では明らかに溶接部のぬれ性が向上し、CP線との境界部が滑らかなラインになっている。

図6-15にSn残し寸法0.3mmにおける溶接部の断面および溶接部のCP線側終端部の元素分析の結果を示す。溶接部の終端部のぬれ性が向上した部位において表面にSnが分布しておりAlとの混合領域が確認できる。Snウイスカの発生が想定される状態である。

図6-16にSn残し寸法0.1mmにおける溶接部の断面および溶接部のCP線側終端部の元素分析の結果を示す。ぬれ性の向上はみられないが、Snは終端部の近傍に分布している。Sn相は溶接部の表面には存在していないため、Snウイスカの発生には結びつかないが、流動状態の変動によっては、Snウイスカの発生の危険性がある。

表6-1にCP線の先端部のSn残し寸法毎のSnウイスカ評価結果を示す。55℃85%RH環境に346ks放置後のn=10でのSnウイスカ発生タブ数である。Sn残し寸法0.3mm以上では、ほぼ全数ウイスカが発生している。

以上の結果から、先端部のSn残し寸法が0.3mm以上で溶接部のぬれ性が向上し、溶接部の形状が滑らかな形状になるがSnウイスカの発生が伴うこと、CP線の先端部のSnは溶接時に熔融金属の流動によって溶接部の終端部まで移動していること、Sn残し寸法が0.1mm

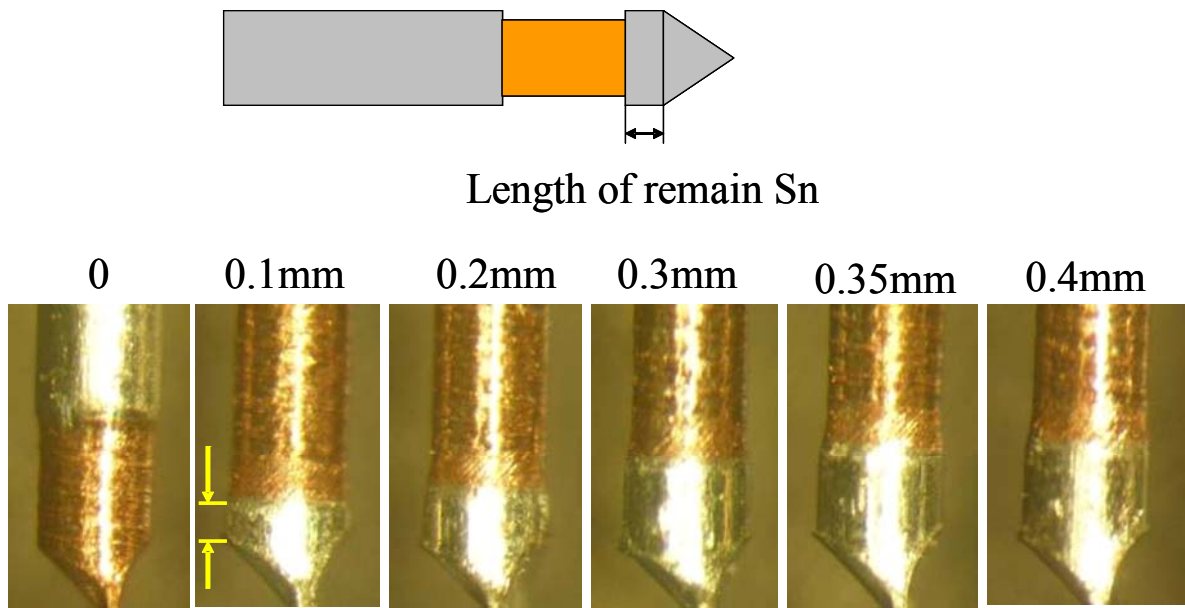


図 6-13 CP 線の先端部の Sn 残し形状

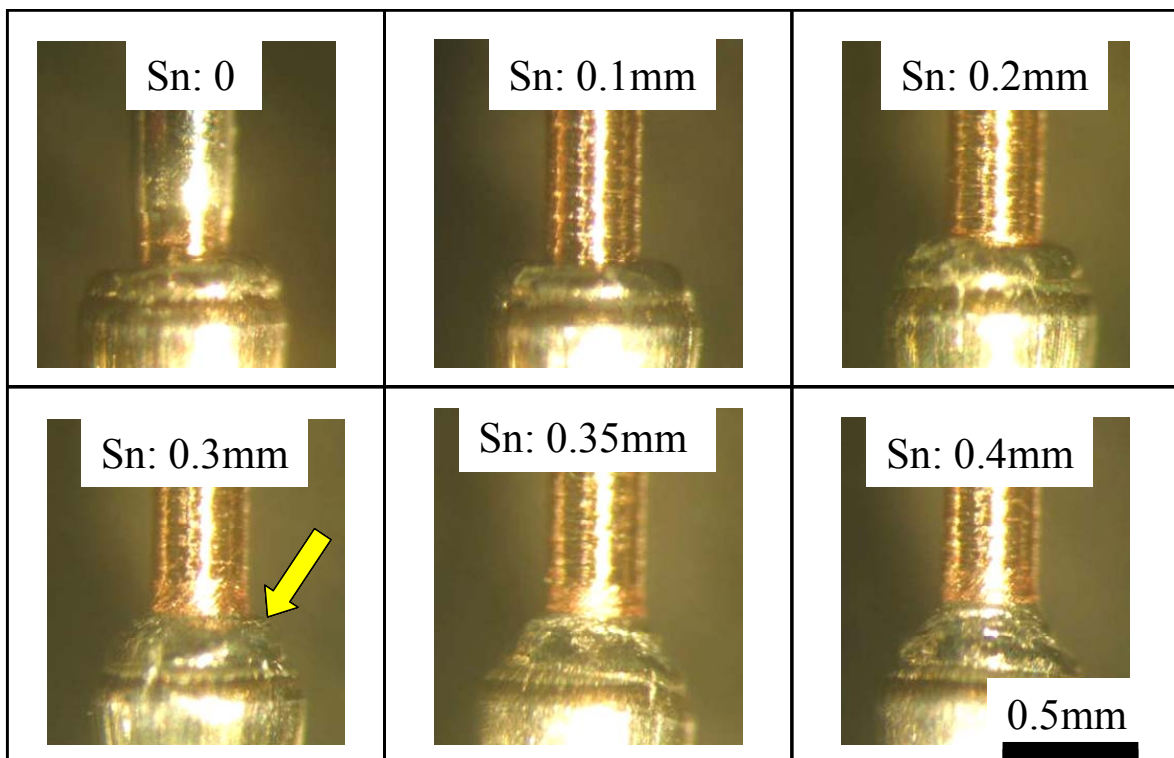


図 6-14 先端 Sn 残し時の溶接形状 (成形金型を使用)

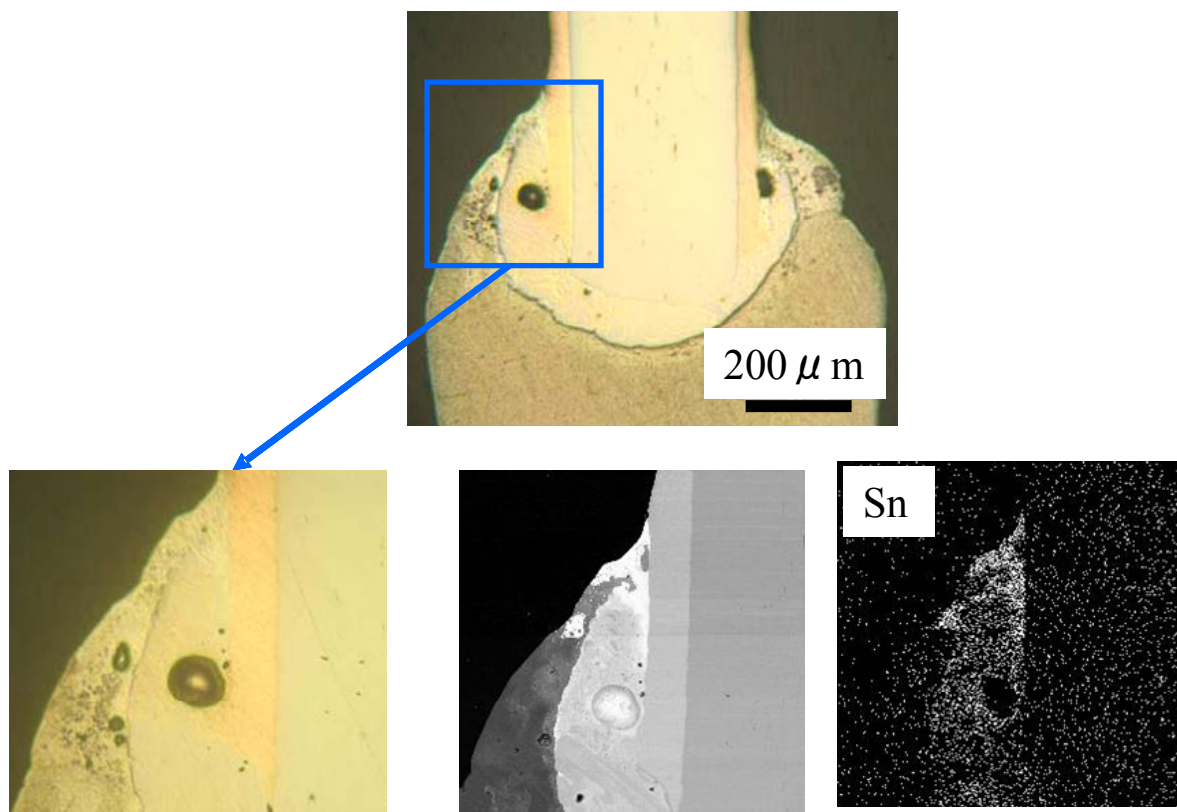


図 6-15 先端 Sn 残し 0.3mm の溶接部の断面

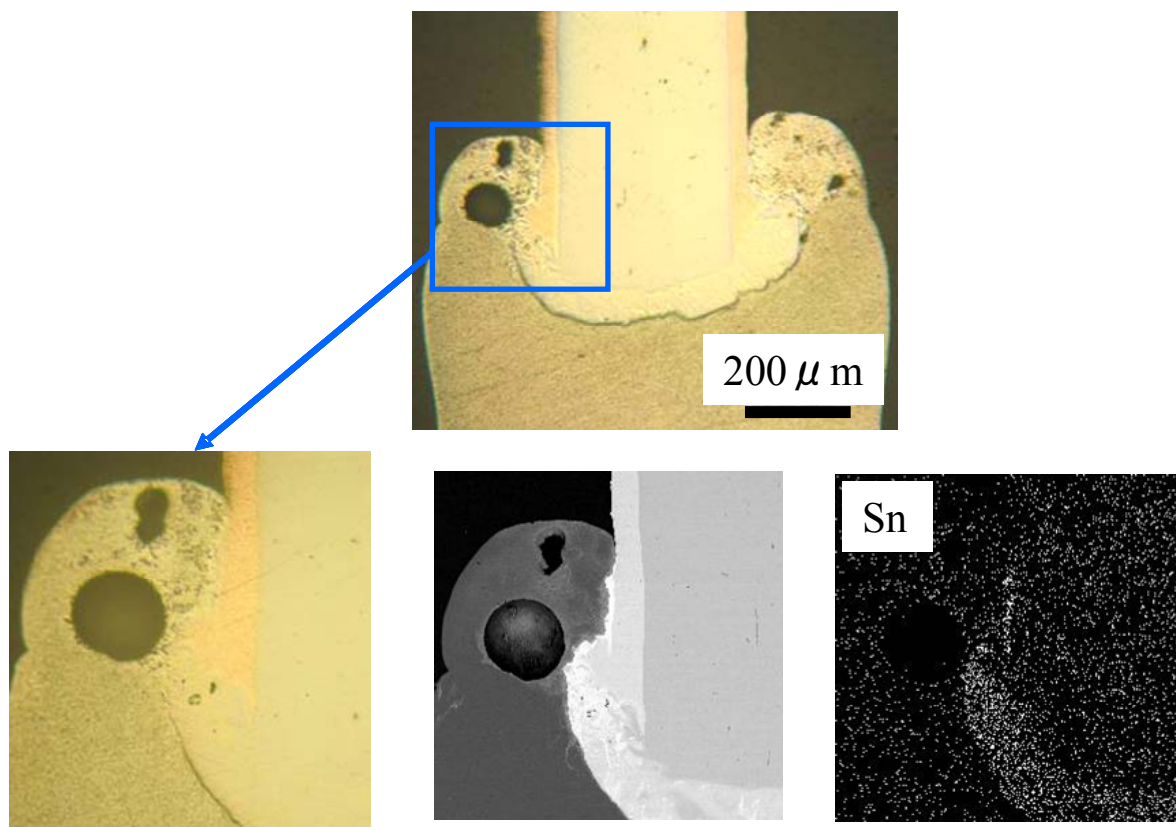


図 6-16 先端 Sn 残し 0.1mm の溶接部の断面

表 6-1 先端部の Sn 残し時の Sn ウィスカ発生数

After 346ks	Sn whisker
Sn: 0	0
0.1mm	0
0.2mm	0
0.3mm	8
0.35mm	10
0.4mm	10

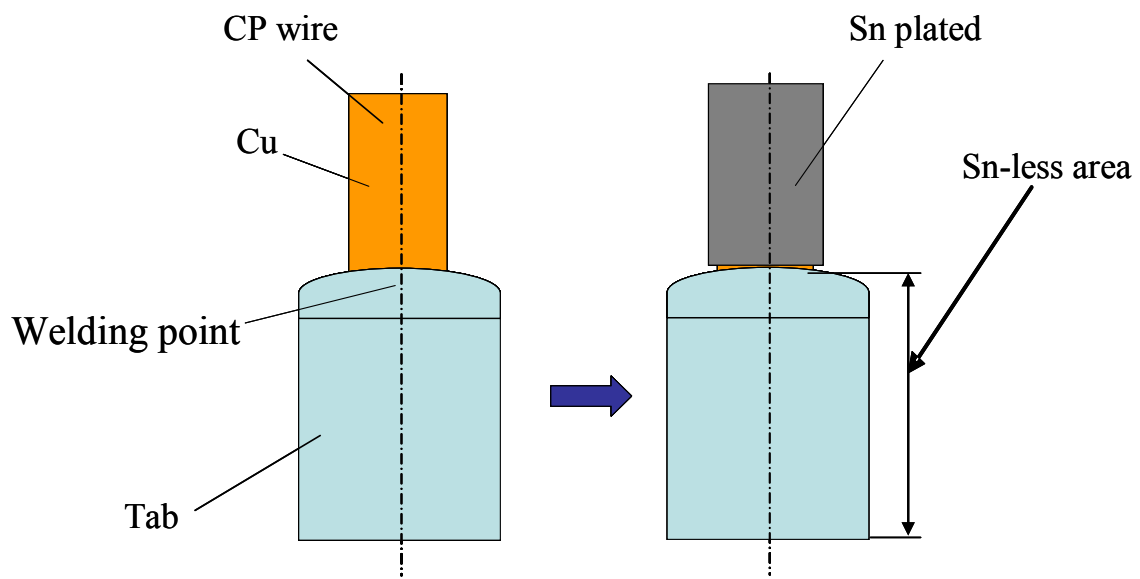


図 6-17 Sn めっきの選択位置

でも Sn ウィスカ発生の危険性があることが明らかになった。Sn なし成形溶接において Sn を部分的に除去したストライプ状の CP 線を用いる場合、CP 線の切断位置は Sn めっきが除去されていることが必須条件となる。

以上の結果より、CP 線のストライプ切削加工方法を用いて Sn なし成形溶接の実施が可能であることを実証した。ただし、Sn が溶接部に混入しないように、切削、切断及び溶接の各段階で厳密なプロセス管理が必要である。

6.3 後めっき方式

6.3.1 めっき方法の選択

CP 線の溶接部に Sn めっきを配置しない方法として、Sn めっきを施さない CP 線を用いて溶接を行い、その後に Sn めっきを施す方式がある。この方式の場合、めっき加工は既存技術で対応可能であり、最も確実に実現できる方法である。

ただし、図 6-17 に示すように Cu 面には Sn めっきを施し、Al 面（溶接部を含めたタブ）には Sn めっきを施さない、という同一部品内における位置の選択的めっきが必要となる。

6.3.2 めっき工程とめっき状態

CP 線の Cu 面のみに Sn めっきを施した状態を図 6-18 に示す。Sn めっきは電気めっきで行っている。電気めっきは基本的にめっき液中の全ての材料にめっき皮膜を形成する。溶接部は Al であるが、Al 面に形成される Sn めっき皮膜は剥がれやすい。剥がれた Sn 片が脱落すると Sn ウィスカと同様な電子機器の故障要因となるため、防止する必要がある。よって Cu 面のみに選択的に Sn めっきを施すにはめっき工程で CP 線の位置決めを正確に行い、めっき液の液面位置を管理する方法と図 6-19 に示すように Sn めっきを形成しない位置に予めレジストを塗布し、めっきを行う方法がある。

液面管理の場合、溶接部と Cu 面の境界位置と液面を完全に一致させることは不可能であるため Cu の露出部が残り 6. 2. 3 章で述べたように Cu 腐食に対する検討が必要になる。

Cu 面以外の部分にレジストを塗布する場合、めっき工程における液面管理が不要となるた

め、めっき工程は図 6-20 に示すようなバレルめっき方式で大量生産が可能になる。ただし、めっき工程の生産性は大幅に向上するが、めっき工程の前後にレジストの塗布工程とレジストの除去工程が必要になる。

そこでめっき工程の 2 段階化の検討を行った。めっきには電気めっきと置換型の無電解めっきがあり、電気めっきは液中の材料を基本的に全てめっきするが、置換型の無電解めっきは Cu 面のみを選択的にめっきする。ただし、置換型の無電解めっきはめっき厚さを厚くすることが難しい。そこで図 6-21 に示すように最初に置換型の無電解めっきを $1\mu\text{m}$ 程度の厚さで行い、次にはんだ付け部位に対して電気めっきを $12\mu\text{m}$ 程度の厚さで行う方法⁷⁹⁾がある。この場合の電気めっき工程の液面管理は Cu 露出のリスクがないため、比較的容易になる。図 6-22 に示すように 2 段階化されためっき工程では Al 面はめっきされず、かつ、Cu 面の露出はなくなる。

6.3.3 Sn めっき部の評価

リード線の Sn めっき部のはんだぬれ性試験を行ない、めっきの機能性に関する評価を行った。図 6-23 にゼロクロス試験の結果を示す。ゼロクロス時間 3s 以下が合格基準であり、 $n=5$ 本で全数の合格判定が得られた。

2 段階化されためっき工程のフローを図 6-24 に示す。無電解めっきを行う前に表面の酸化皮膜、等の汚染物質は除去され、めっきされる面は活性化される。そのため、CP 線メーカーで Cu めっきを行い、その後の滞留時間で Cu 面は酸化されるが、めっき工程への支障はない。つまり、めっき前にタブにレジストを塗布するか、または、めっき工程を 2 段階化することによって後めっきは可能である。

以上の結果より Sn めっきがない CP 線を用いて溶接し、その後、Cu 面に Sn めっきを施すことで Sn なし成形溶接の実施が可能であることを実証した。

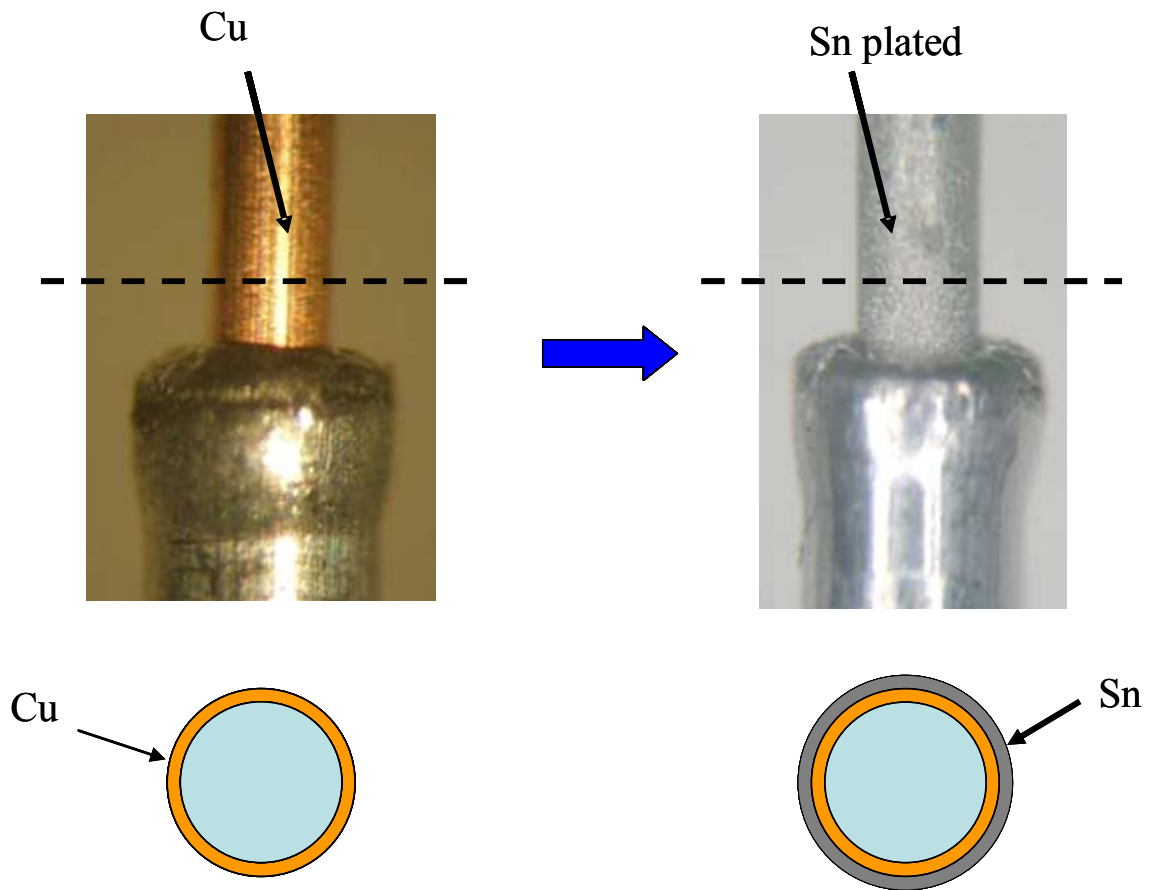


図 6-18 溶接後の CP 線の Sn めっき状態

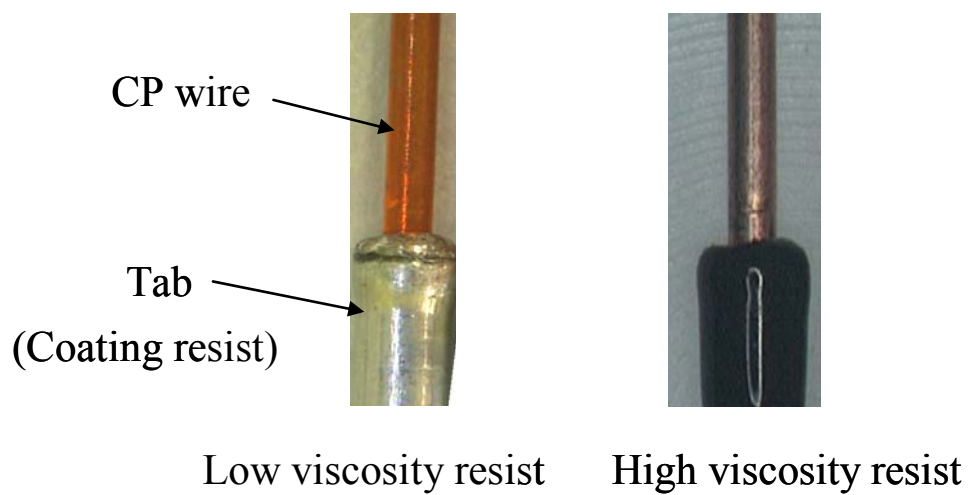


図 6-19 Sn めっき前のレジストの塗布

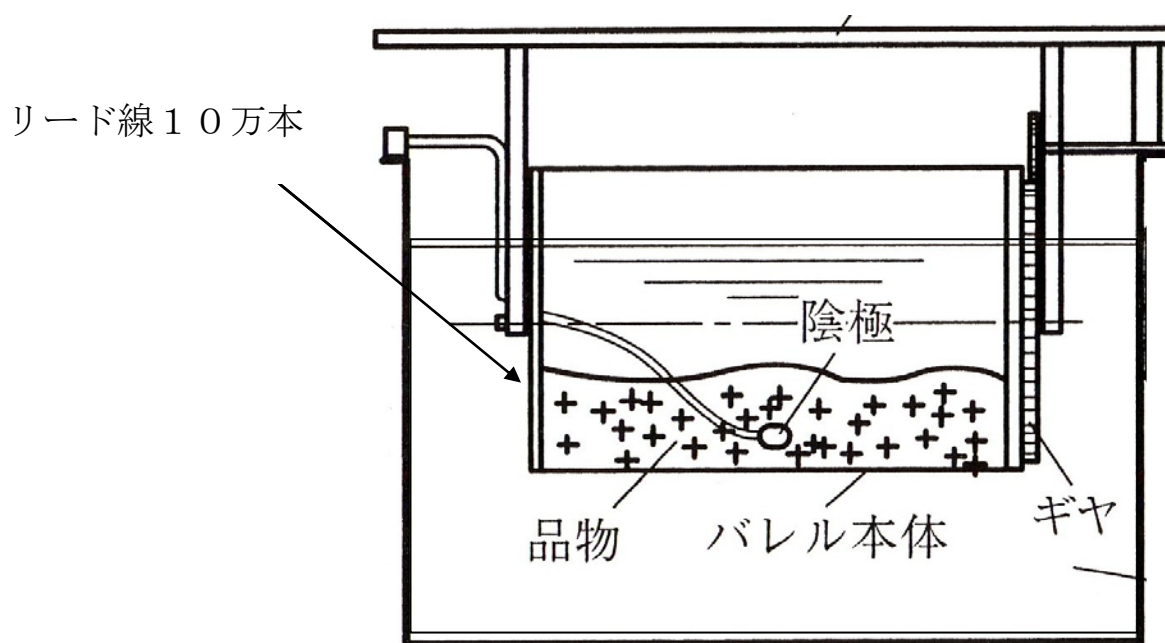


図 6-20 バレルめっき工程

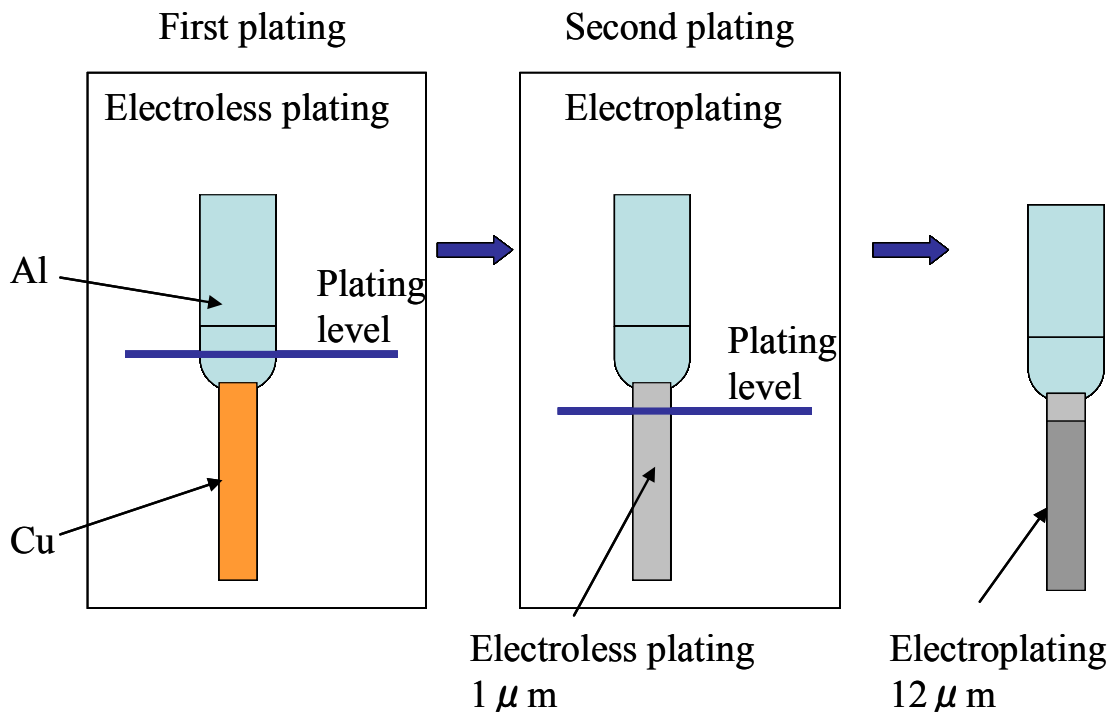


図 6-21 めっき工程の 2 段階化

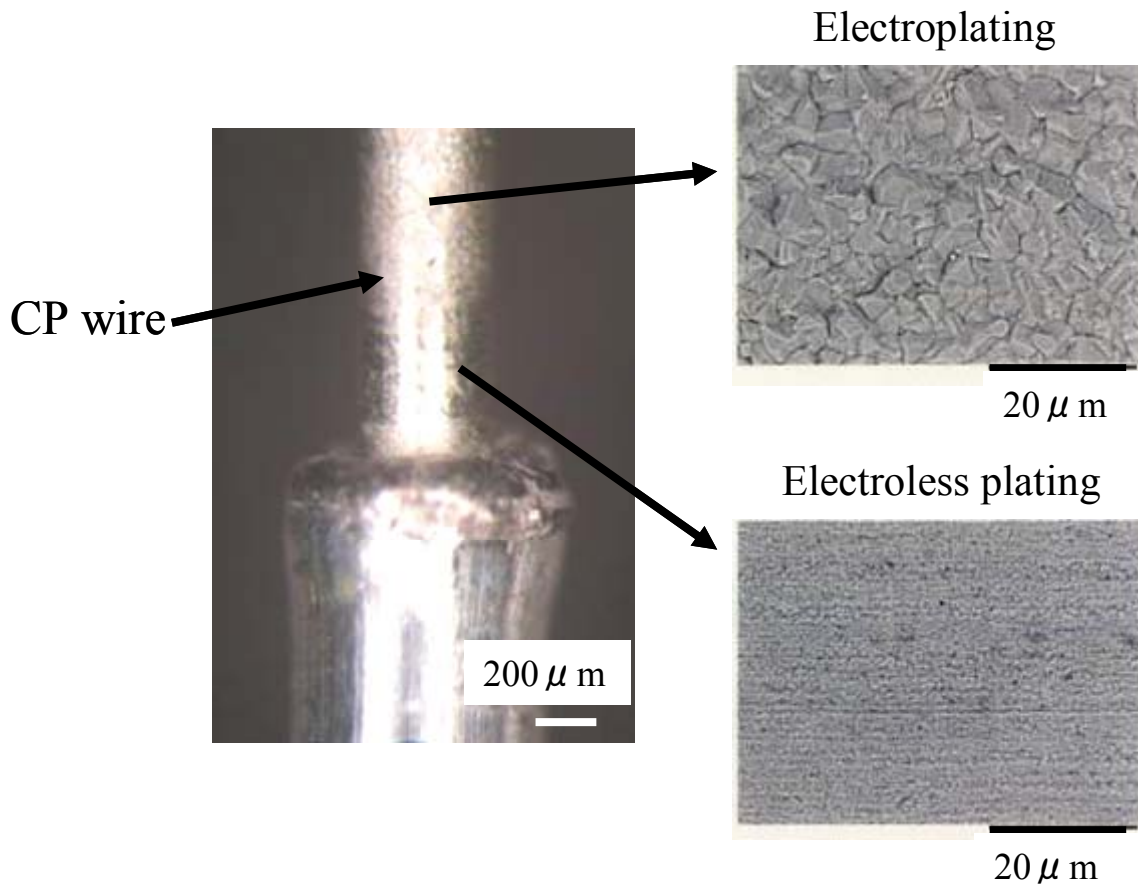


図 6-22 2 段階めっきの外観形状

6.4 結言

Sn なし成形溶接において、CP 線の溶接部に Sn めっきを配置しない方法について 2 種類の方法を提案し、次のような結果を得た。

(1) 3 本のダイヤモンド刃を CP 線の外周で回転・切削することにより、連続した CP 線に対する Sn めっきの部分的除去は可能になる。CP 線は切削装置上でピッチ送りされることによりストライプ状に加工され、Sn なし成形溶接機への供給が可能になる。

(2) Sn めっき切削において CP 線の切削面の終端部に Sn バリが発生しやすい。バリ発生を防止できる刃先形状を見出した。

(3) Sn の切削の適正な寸法条件として加工後の直径精度を $\phi 0.39\text{mm} \pm 3\mu\text{m}$ にすることが必要である。

(4) CP 線の先端部に 0.3mm 以上の長さで Sn が残留した場合、Sn ウィスカが発生する。0.1mm の残留でも Sn ウィスカが発生する危険性がある。

(5) Sn めっき切削において、溶接部への Sn 混入を防止するため、CP 線と溶接部との境界部に 0.3mm 程度の Cu 露出部を設ける必要がある。

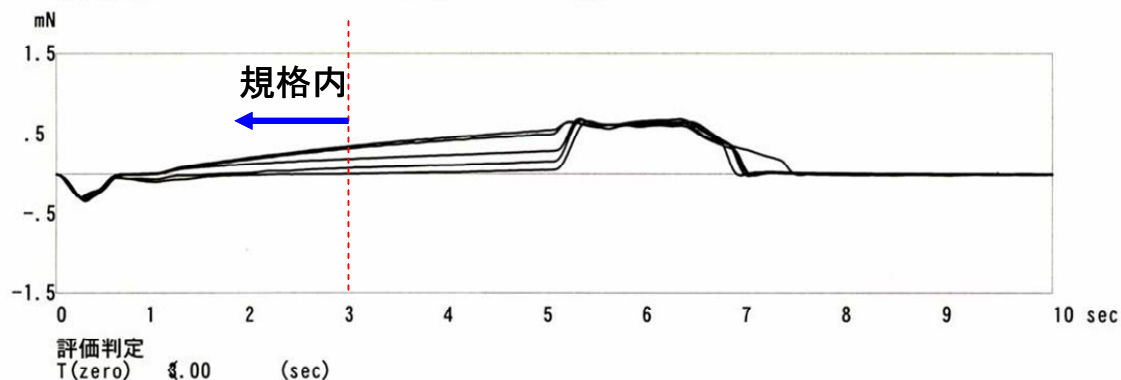
(6) 上記の Cu 露出部は 691ks 後に、表面に Cu_2O が形成されていた。この Cu_2O は Cu の腐食過程における初期の物質である。

(7) Sn めっきがない CP 線を用いて Sn なし成形溶接した後、電気めっきにより Cu 面に Sn めっきを施すことは可能である。この Sn めっき部のはんだ付け性はゼロクロス試験の結果、良好である。

(8) Cu 面に無電解めっきを行った後に、コンデンサとしてのはんだ付け領域に電気めっきを行ない、めっき工程を 2 段階化することにより Cu 露出部を発生させないことは可能である。

RHESCA SAT-5100 Test Report

浸漬時間 : 5 (sec)
 浸漬深さ : 2 (mm)
 浸漬速度 : 2 (mm/sec)
 測定レンジ : 2 (mN)



サンプルNo.	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
T(zero)	1.562	2.856	0.828	1.022	0.716

図 6-23 ゼロクロス試験結果

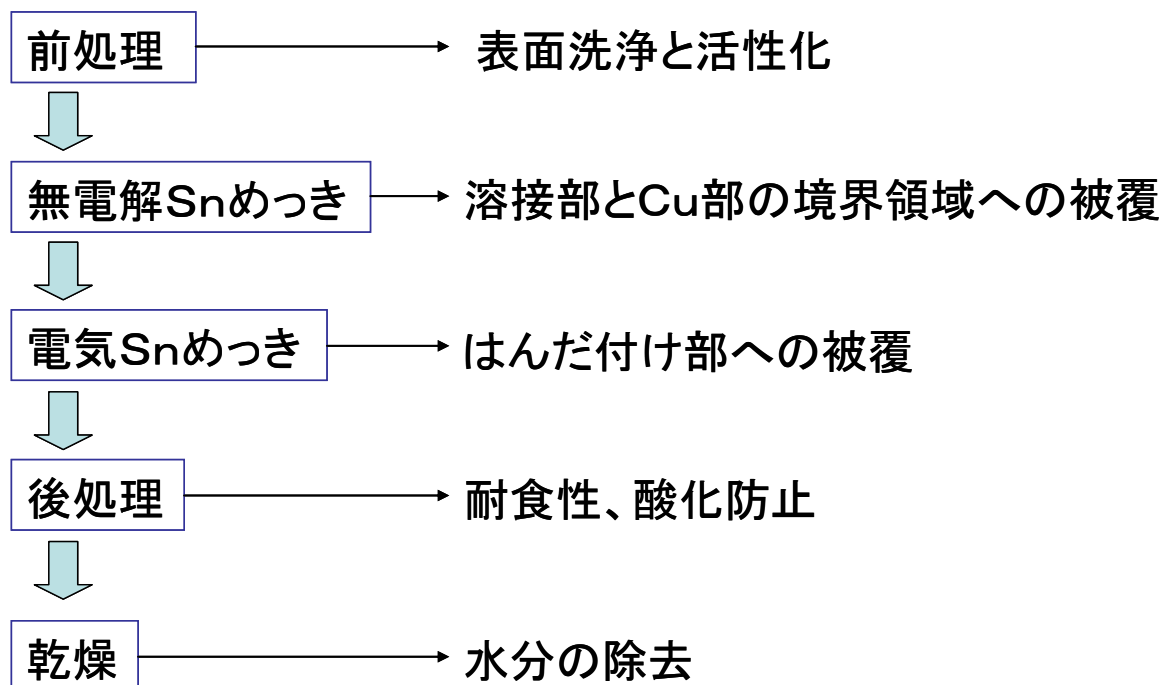


図 6-24 後めっき工程フロー

第7章 総括

7.1 本研究のまとめ

本研究はアルミニウム電解コンデンサのリード線の溶接部に発生する Sn ウィスカの発生メカニズムにおける、主に成長駆動力について実験的に調べ、検証を行ったものである。その過程においてリード線溶接の接合部のマイクロ構造及び Sn の影響についても解明を行った。また、Sn ウィスカの防止方法として Sn なし成形溶接方式を提案し、実際に試み、その有効性を実証した。得られた成果の要点について章を追って以下に示す。

第1章は総論であり、本研究の目的、意義、特徴を示すとともに、この分野における研究の現状について述べた。

第2章では本研究で用いた実験方法をまとめて示した。リード線溶接部の構造と Sn ウィスカ発生組織を明らかにするために、FE-SEM, EDX, EBSD, TEM, XRD, LEED を行った。溶接部の評価として X 線透過、軸方向引張試験、90 度折り曲げ試験、PCT (プレッシャークッカー試験)、恒温恒湿環境の放置試験を行った。推定された Sn ウィスカの成長の駆動力を明らかにするため、溶接部の温度測定、Al-Sn のモデル合金を鋳造で作製した。

第3章ではリード線溶接部の基本的構造と Sn ウィスカの発生する根元の組織を調べた。その結果、Sn ウィスカの発生組織は Al と Sn で構成され、Al 中で3次元網目状に Sn 相のネットワークが形成されている。網目の太さは Sn ウィスカの直径とほぼ同等で、溶接部表面に達する開口部を有する。Sn 相のネットワークは溶接部の内部で閉塞している。このネットワークをモデル化し、Sn への圧縮応力が溶接部の残留応力によるものと推定した。この推定を検証するため、いくつかの実験を行った。Sn ウィスカは溶接部の切断面からも発生し、溶接部の内部に Sn ウィスカ成長の駆動力が存在する。Al-Sn 鋳造合金の組織観察の結果、凝固条件が水冷では Sn ウィスカは発生するが、炉冷では発生しない。凝固時の冷却速度を遅くし、Sn 相をコロニーとして形成させると Sn ウィスカの抑制効果がある。溶接部は 1773K(1500°C)付近から室温まで数 10ms 程度の短時間で急冷凝固している。Sn ウィスカ成長の主たる駆動力は急冷凝固により発生する溶接部内部の残留応力であり Sn 相への圧縮

応力として作用すると推定される。溶接部を 573K(300°C)で予熱し、凝固時の冷却条件を変化させると Sn ウィスカの抑制効果がある。これらの結果に基づく推定を定量的に検証した。Sn ウィスカ成長の駆動力となる Sn 相への圧縮応力について「焼嵌め」を適用したモデルで試算を行った。その結果、圧縮応力は Al と Sn の凝固収縮率の差に起因し、Al と Sn の体積比の影響を受けることが確認された。

第 4 章ではリード線の溶接部に発生する Sn ウィスカを防止するため、Sn めっきがない CP 線で溶接を行うことを想定し、CP 線とタブの接合界面のマイクロ構造と Sn の影響について調べた。上記溶接は一般的に溶接が困難とされている鉄とアルミニウムとの異種金属の組み合わせをベースにしており、Sn の接合への寄与について金属学的な明確化が必要となる。CP 線とタブの接合界面には連なった柱状の Fe—Al の金属間化合物が 1.5 μm 程度の層として存在し、この金属間化合物層と Al の界面が、接合強度の主体となる接合界面であり、Fe—Al の金属間化合物は FeAl_3 と Fe_2Al_5 である。また、Fe—Al の金属間化合物からなる上記の接合界面に Sn は介在していない。よって CP 線の Sn めっきは接合界面のマイクロ構造には影響しない。

第 5 章では Sn めっきがない CP 線を用いてリード線溶接を行い、接合強度と溶接部の形状について調べた。その結果、Sn めっきがないリード線溶接では溶接強度は実用上、問題が生じないレベルであるが、溶接部の形状がアルミニウム電解コンデンサの構造に適用できないことを明確化した。そこで溶接部の形状の改善方法として、リード線の溶接機の CP 線チャック部に成形金型を設け、溶接部を熔融状態で成形加工することを提案した。

この方法で Sn めっきがない CP 線でも溶接部形状を制御し、溶接部の外側への拡がりを防止でき、かつ、通常の溶接と比較し同等の接合強度を有することを実証した。この溶接方式を Sn なし成形溶接と呼ぶ。本方式では Sn ウィスカの発生源となる Sn が溶接部にないので Sn ウィスカの完全防止は可能となる。本研究の結果、CP 線径 $\phi 0.45\text{mm}$ に対して明確化された良好な溶接条件は、成形金型は半球状で深さ 0.3mm、開口部寸法 $\phi 1.05\text{mm}$ とし、溶接電圧 77V の条件で溶接形状は安定することが見出された。また、Sn なし成形溶接では、成形金型の内容積と熔融金属量を一致させる必要があり、熔融金属量が増加方向へ変動す

ると、溶接境界部にリング状の突起が発生することを明らかにした。

第6章ではSnなし成形溶接に必要な関連技術について示した。溶接を行う時点でCP線にSnめっきがない領域を作り出す方法として、CP線は通常仕様とし、溶接部のみSnめっきを切削加工で除去する方法とSnめっきがなくCuめっきのみ施されたCP線を使用し、溶接後にCP線のCuめっき面にSnめっきを施す方法がある。2方法を実際のSnなし成形溶接で試み、その有効性を実証した。

第7章は総括であり、本研究の成果の要約と研究の将来構想について示した。

7.2 本研究の将来構想

7.2.1 溶接部のSnウイスカの成長メカニズムの追求

本研究においてSnウイスカの成長の駆動力が溶接部の凝固時に発生する残留応力であり、冷却条件を変更し、徐冷状態にすることがSnウイスカの抑制に有効であることが確認された。しかしながら、本研究で行った予熱方法を生産設備に導入することは、温度的・時間的な制約があったため保留とし、Snなし成形溶接の検討を行った。

一方、溶接部の凝固時に発生する残留応力を低減する目的で溶接部のみ徐冷する方法は本研究で実施した方法以外にも考えられる。例として溶接電流のスローダウンは抵抗溶接、等では一般的な手法であり、適用する余地がある。溶接部の局部加熱方法もレーザービーム、等で行うと熱のコントロール精度が向上し、また、溶接機を改造する際の取り付けスペース上の制約も緩和される。本研究で見出したSnウイスカ発生メカニズムの観点から、実用可能な防止方法を検討することは有意義な研究テーマである。

本研究ではSnウイスカ発生メカニズムとして主に成長の駆動力について検討を行ったが、Snウイスカの観察において、その成長に酸素が影響していることが実験で確認されている。真空中で溶接部を保管した場合、Snウイスカの発生はほとんど観察されず、無害なノジュール状に形成される。この状態のサンプルを大気中に解放するとSnウイスカが発生する。この現象には酸素が介在した溶接部表面のぬれ性が影響していると推定されるが、詳細な検討は行っていない。一般的なSnめっきにおいても同様な現象が確認されているが、その

原因については明らかにはなっていない。

表面状態の影響については、酸素濃度、酸素以外のガスの影響や真空度の影響、表面状態の詳細な観察、溶接部の表面のぬれ性を向上させる特定の物質を溶接部の表面に施すこと、等について検討を行うことが必要となる。また、ぬれ性を熱力学的な観点から捉えると表面エネルギーとして扱うことができる。Sn ウィスカの成長の駆動力を化学ポテンシャルにおける過剰エネルギー⁵⁶⁾とし、表面エネルギーの影響も含めて考察を行うことは、Sn ウィスカの成長現象を整理する上で有効な手法である。この場合、過剰エネルギーを生む要因として残留応力、圧縮外力、等による化学ポテンシャルの勾配が挙げられる。Sn ウィスカが成長することにより化学ポテンシャルが低下し安定した状態になると考えられる。

リード線溶接に固有の Sn ウィスカ成長の駆動力の原因として過飽和固溶体も有力であるが、Sn ウィスカの成長速度が過飽和固溶体で発生する拡散現象における速度と一致しているかについて詳細な調査が必要である。

7.2.2 他の溶接技術への応用展開

前述したようにアルミニウム電解コンデンサにおいて外部端子を使用する場合、Al と Sn の金属的な組合せは必須の技術である。本研究のテーマであるリード線の溶接以外にも Sn ウィスカの発生が懸念されるケースは今後も発生すると予想される。Al に対して Sn めっき端子を溶接する技術として抵抗溶接、レーザー溶接、等がある。これらの溶接方法では、影響因子は異なるが、Al と Sn が熔融混合した場合の現象は共通している。本研究で得られた知見に基づいた対策の展開が可能である。

7.2.3 Sn なし成形溶接の検討

本研究では Sn なし成形溶接を提案し、リード線の溶接部から Sn を取り除いた場合の品質的影響について検証し、さらに、Sn めっきをはんだ付け部分に配置する方法まで実際に行い、工学上の観点から可能であることを実証した。

Sn なし成形溶接を実施するための溶接機に対する改造は、成形金型の取り付けのみで簡

易である。また、新たに用意する部品は 1 点であり取り付け、取り外しも容易である。しかし、溶接機の基本的な性能である溶接動作には高い精度が要求される。

本研究では Sn なし成形溶接で実際にリード線を作製し、リード線としての品質評価を行ない、良好な結果が得られた。しかし、実際の製品への適用は行っていない。アルミニウム電解コンデンサに組み込んで各種の信頼性試験を行なうことにより、製品への適用性が判断される。

謝辞

本研究の遂行ならびに論文を完成させるにあたり、有益なる御指導と御教示を賜りました秋田大学工学資源学部教授 神谷修 博士に深甚なる謝意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり、有益なる御指摘や、適切なる御教示を頂きました秋田大学工学資源学部教授 渋谷嗣 博士，秋田大学工学資源学部教授 麻生節夫 博士，および秋田大学工学資源学部教授 大笹憲一 博士に深く感謝申し上げます。

本研究の実験遂行上御協力頂きました（旧）ニューセントラル株式会社 西川静夫氏，秋田大学工学資源学部で卒業論文を担当された学生諸氏に，深くお礼申し上げます。

最後に、本研究はおもに秋田大学工学資源学部，および日本ケミコン株式会社において行ったものであり，便宜を図っていただきました両機関の関係諸氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) (社) 電子情報技術産業協会 : JEITA 電子実装の信頼性向上のためのウイスカ防止技術開発成果報告書 (2010)
- 2) Bhanu Sood, Michael Osterman, Michael Pecht : Tin whisker analysis of Toyota's electronic throttle controls, Circuit World,37-3 (2011) 4-9
- 3) 萬隆行, 高桑秀樹, 森和彦, 西澤嘉彦, 藤岡聖 : 環境対応型ウイスカ抑制洗浄剤の開発, 日本パーカライジング技報, 23 (2011) 29-34
- 4) 矢野康洋, 蓮道雄, 山根淳二 : 電子部品及び電子部品用リード線, 特許番号 P4962676 (2012)
- 5) 青野進 : 抵抗溶接技術とその応用 (2), 機械の研究, 27-11 (1975) 1333-1337
- 6) 溶接学会軽構造接合加工研究委員会 : フラッシュ溶接, 溶接学会技術資料, 11 (1993)
- 7) 松沢健人, 牧野芳樹 : アルミ電解コンデンサのリード線溶接部における Sn ウイスカの成長について, 日科技連信頼性・保全性シンポジウム発表報文集, 34 (2004) 103-108
- 8) 牧野芳樹 : アルミ電解コンデンサ小型表面実装部品の熱対応とウイスカー問題, 日科技連信頼性・保全性シンポジウム発表報文集, 36 (2006) 265-270
- 9) 熊谷克也, 川人祐介, 廣岡知之, 井原惇行 : アルミ電解コンデンサの信頼性評価・解析, 電子情報通信学会技報, 107-386 (2007) 5-10
- 10) 川人祐介, 熊谷克也, 廣岡知之, 井原惇行 : アルミ電解コンデンサにおける溶接ウイスカの解析事例, 日科技連信頼性・保全性シンポジウム発表報文集, 38 (2008) 153-158
- 11) Kamiya,O., Morikawa,S., Kubouchi,T. :Sn-whisker Formation in Micro Bonding ,ICMR AKITA Keynote Session,B-1-4(2005)
- 12) 神谷修, 森川茂弘, 久保内達郎 : コンデンサ用リード端子の溶接方法, 特願 2005-158428 (2005)
- 13) 神谷修, 森川茂弘, 久保内達郎 : コンデンサ用リード端子の溶接方法, 特願 2008-150021 (2008)
- 14) 榎田智実, 木村勇貴, 久保内達郎, 宮野泰征, 森川茂弘, 神谷修 : 溶接部における Sn

- ウイスカの発生と抑制, 溶接学会東北支部, 溶接・接合研究会 22 (2010) 10
- 15) 榊田智実, 久保内達郎, 木村勇貴, 神谷修: アルミニウム電解コンデンサ溶接部の Sn ウィスカ発生に及ぼす雰囲気の影響, 22-A-8 (2012) 15-16
- 16) 村上浩二, 日野実, 金谷輝人: アルミニウム-すず合金からのウィスカ発生と鉛の影響, 日本金属学会講演概要, 412 (2012)
- 17) 村上浩二, 日野実, 水戸岡豊, 金谷輝人: アルミニウム-すず合金からのウィスカ発生・成長, 軽金属, 61-4 (2011), 142-148
- 18) 村上浩二, 日野実, 水戸岡豊, 金谷輝人: すずめっき皮膜ならびにアルミニウム電解コンデンサ接合部からのウィスカ発生・成長機構と抑制指針, 科学と工業, 85-9 (2011), 398-406
- 19) 村田安裕, 長谷川知治, 川中龍介, 掛下知行, 清水謙一: 錫ウィスカの観察VIII, 日本結晶成長学会誌, 12-3 (1985) 170
- 20) 菅沼克昭: 鉛フリーはんだ実装技術の高付加価値化の動向, エレクトロニクス実装技術, 26-5 (2010) 14-17
- 21) 菅沼克昭: ウィスカ研究の動向と発生メカニズムの理解, 表面技術, 59-4 (2008), 210-217
- 22) 菅沼克昭: すずウィスカ発生のメカニズムと対策の現状, Uyemura Technical Reports, 62 (2007) 3-15
- 23) 菅沼克昭: すずウィスカ発生の問題と対策の現状, エレクトロニクス実装技術, 23-8 (2007) 20-26
- 24) 川中龍介: 錫ウィスカの発生メカニズム, 電子情報通信学会技術研究報告, 105-134 (2005) 33-40
- 25) 川中龍介, 長谷川知治, 村田安裕, 黒川博志: 錫ウィスカの観察VII, 日本結晶成長学会誌, 11-1 (1984) 99
- 26) 村田安裕, 長谷川知治, 川中龍介, 南郷重行: 錫ホイスカの観察VI, 日本結晶成長学会誌, 11-1 (1984) 98

- 27) 村上浩二, 岡野雅子, 日野実, 高見沢政男, 仲井清真: すすおよびすず鉛めっき皮膜におけるウイスカ発生・抑制機構, 日本金属学会誌, 72—9 (2008) 648—656
- 28) 日野実, 村上浩二, 水戸岡豊: Sn めっき皮膜でのウイスカ成長に及ぼす Pb の影響, 岡山県工業技術センター報告, 37 (2011) 48—49
- 29) 日野実, 村上浩二, 水戸岡豊, 高見沢政男, 仲俊秀, 仲井清真: Sn めっき皮膜中の Pb の表面移動とウイスカ成長, 表面技術, 59—12 (2008) 925—930
- 30) 村上浩二, 日野実, 高見沢政男, 仲井清真: すずめっき皮膜からのウイスカ発生・成長機構, 日本金属学会誌, 72—9 (2008) 168—175
- 31) 齊藤彰, 岡本朗, 岩堀禎浩, 小川誠, 元木章博: 熱衝撃 Sn ウイスカの成長メカニズムに及ぼす板状の Ni—Sn の金属間化合物の影響, Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 18 (2012) 59—64
- 32) J.L Jo, K.Suganuma, K.S.Kim: Growth mechanism of Sn whisker in a vacuum and air with thermal cycling, Materials Science & Technology Conference and Exhibition, 16-20, (2011) 103-109
- 33) 日野実, 村上浩二, 水戸岡豊, 村岡賢, 高見沢政男: Sn めっきのウイスカ成長に及ぼす恒温恒湿試験による腐食雰囲気の影響, 表面技術, 62—1 (2011) 41—46
- 34) C.L.Rodekohl, G.T.Flowers, J.C.Suhling, M.J.Bozack: Influence of Substrate Surface Roughness on Tin Whisker Growth, Proceedings of the IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, (2008) 245-248
- 35) 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, 95—11 (2012) 343—350
- 36) 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, 日本信頼性学会秋季信頼性シンポジウム発表報文集, 23 (2010) 15—18
- 37) 野津敬, 古志益雄, 山本浩司, 増田純也, 西村哲郎: 高温高湿条件下におけるはんだウイスカの成長機構, 日本金属学会誌, 74—8 (2010) 485—492
- 38) 渋谷忠弘, 山下拓馬, 干強, 白鳥正樹: 錫ウイスカ発生における局所成長した金属間化合物の影響, エレクトロニクス実装学会誌, 12—1 (2009) 53—61

- 39) 渋谷忠弘：外圧によるウィスカ発生メカニズム，機能材料，28—8（2008）30—35
- 40) 田辺一彦，戸島浩，豊田良孝：Sn ウィスカ発生と成長機構に関する金属学的検討，金属，79—5（2009）430—435
- 41) 田辺一彦，戸島浩，豊田良孝：鉛フリーはんだ付け部におけるウィスカ発生要因の一考察，表面技術，59—4（2008）228—231
- 42) Cheng-Fu Yu, Chi-Ming Chan, Ker-Chng Hsieh：The effect of tin grain structure on whisker grows, *Microelectronics Reliability*, 50 (2010) 1146-1151
- 43) 岡本尚樹，藤井祐子，栗原宏明，近藤和夫：無電解 Sn めっき膜上に形成されるウィスカ発生に対する Sn めっき膜の結晶粒径と基板の結晶配向性の影響，日本金属学会誌，73—2（2009）116—123
- 44) 岡本尚樹，藤井祐子，栗原宏明，近藤和夫：無電解 Sn めっき膜上に形成されるウィスカ発生に対する基板の構造の影響，日本金属学会誌，72—6（2008）413—419
- 45) 岡本尚樹，藤井祐子，栗原宏明，近藤和夫：無電解 Sn めっき膜より発生したウィスカの形態，エレクトロニクス実装学会誌，10—4（2007）286—290
- 46) 寺崎健，大倉康孝，鈴木智久，岩崎富生，加藤隆彦，中村真人，橋本知明：応力一拡散解析を用いた温度サイクル中の錫ウィスカ成長に及ぼす結晶配向の影響評価，*Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics*, 15（2009）43—46
- 47) 寺崎健，大倉康孝，岩崎富生，加藤隆彦，中村真人，橋本知明：応力一拡散解析を用いた温度サイクル中の錫ウィスカの成長評価，*マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集*，18（2008）259—262
- 48) 鈴木智久，大倉康孝，寺崎健，岩崎富生，加藤隆彦，中村真人，橋本知明：応力一拡散解析を用いた錫ウィスカ成長に及ぼす結晶粒形状の影響評価，*日本機械学会計算力学講演会論文集*，21（2008）289—290
- 49) 水戸岡豊，村上浩二，日野実，高見沢政男，高田潤：すずめっき皮膜のウィスカ発生・成長に対するレーザー照射の効果，日本金属学会誌，73，3（2009）226—233
- 50) 日野実，水戸岡豊，村上浩二，高見沢政男，西村宣幸：Sn めっき皮膜へのレーザー溶融

処理, 表面技術, 60, 2 (2009) 134-136

- 51) 大野恭秀, 桑野範之, 猪口憲一, 平野俊介, 上島稔: はんだ腐食により成長した錫ウイスカーの観察, Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, 14 (2008) 155-160
- 52) 大野恭秀: はんだウイ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, 11, 5 (2008) 363-367
- 53) 浅井正, 気賀智也, 谷口芳邦, 森川浩志, 隅山兼治: Sn-Ag 合金めっき膜の熱処理による外部応力誘起 Sn ウイスカ発生の抑制効果, 日本金属学会誌, 73-11 (2009) 823-832
- 54) 西村朝雄: 内部応力型ウイ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, 11-5 (2008) 348-355
- 55) 西村朝雄, 中村真人: Sn 合金めっきのウイスカ抑制効果とそのメカニズム, エレクトロニクス実装学会誌, 15-5 (2012), 357-364
- 56) 大柿真毅: 鉛フリーめっきに発生するウイスカの内部構造解析, 表面技術, 59-4 (2008) 237-241
- 57) 気賀智也, 浅井正, 水口由紀子, 村上洋介, 田中伸史: 外部応力型ウイスカの試験方法およびメカニズム解明, 表面技術, 59-4 (2008) 223-227
- 58) 高見沢政男, 仲俊秀, 日野実, 村上浩二, 水戸岡豊, 仲井清真: 電界 Sn めっき皮膜のウイスカ成長に及ぼす Pb 共析の効果, 日本金属学会誌, 72-3 (2008) 229-235
- 59) 辻清貴: スズホイスカ成長のメカニズムの研究, 表面技術協会講演大会講演要旨集, 117 (2008) 360-363
- 60) 辻清貴: スズウイスカーの成長機構, 表面技術, 58-7 (2007), 406-411
- 61) 辻清貴: すずウイスカの成長機構に関する一考察, エレクトロニクス実装技術, 24-1 (2007) 60-64
- 62) 加藤隆彦, 赤星晴夫, 中村真人, 寺崎健, 岩崎富生, 橋本知明, 西村朝雄: Sn-Cu めっきリード線の室温におけるウイスカ発生・抑制機構, エレクトロニクス実装学会誌, 13-2 (2010) 145-155

- 63) 加藤隆彦, 赤星晴夫, 寺崎健, 岩崎富生, 中村真人, 橋本知明, 西村朝雄: SnCu めっきリードの室温におけるウィスカ発生・抑制機構, エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, 23 (2009) 161-164
- 64) 加藤隆彦, 赤星晴夫, 中村真人, 寺崎健, 岩崎富生, 橋本知明, 西村朝雄: SnCu めっきリードのウィスカ発生・抑制機構, エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, 22 (2008) 121-122
- 65) 加藤隆彦, 赤星晴夫, 中村真人, 橋本知明, 西村朝雄: リードフレーム材質選定による SnCu めっきウィスカの発生抑制とその機構, エレクトロニクス実装学会講演大会講演論文集, 21 (2007) 151-152
- 66) 安藤弘平, 長谷川光雄: 溶接アーク現象 (増補版), 産報 (1967) 56-57
- 67) 日本金属学会: 金属データブック (改定 2 版), 丸善 (1984) 428
- 68) 佐藤邦彦: 溶接強度ハンドブック, 理工学社 (1988) 2-30
- 69) 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, 電子情報通信学会論文誌, 95-11 (2012), 333-342
- 70) 樋口盛一, 弾性学, 岩波書店 (1949), 228
- 71) 加藤淳: アルミニウム-鋼接合技術の開発, 溶接学会論文集, 23-1 (2005) 169-174
- 72) 笹部誠二: 鋼とアルミニウム合金との異種金属接合, 自動車技術, 61-4 (2007) 24-29
- 73) 渡辺健彦, 土井悠平, 柳沢敦, 小沼静代: 軟鋼と Al-Mg 合金の抵抗スポット溶接, 溶接学会論文集, 23-3 (2005) 491-495
- 74) 及川初彦, 齋藤亨, 永瀬隆夫, 切山忠夫: 鋼板/アルミニウム板接合体の界面における金属間化合物の生成と成長, 鉄と鋼, 83-10 (1997) 37-42
- 75) 黒田晋一, 才田一幸, 西本和俊: A6061 と SUS316 の直接接合部の組織と特性, 溶接学会論文集, 17-3 (1999) 484-489
- 76) 久保内達郎, 太田誠: コンデンサ用リード端子の製造方法, 特許番号 P4877110 (2011)

- 77) T.Kubouchi, O.Kamiya, T.Sakakida, M.Chida, S.Nishikawa : Controlling technology of Sn whisker in welding of electronics lead, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 55-2 (2012) 727-733
- 78) 久保内達郎, 飯島誠 : コンデンサ用リード端子, 特開 2009-246223 (2009)
- 79) 久保内達郎, 清川肇 : 電解コンデンサの製造方法及び電解コンデンサ, 特開 2010-258220 (2010)