

電気端子接合部の S n ウィスカ発生に及  
ぼす接合環境の影響と防止法に関する研究

平成 2 9 年 1 月

榊田 智実

## 目 次

第 1 章 総 論 .....	4
1. 1 研究目的と意義 .....	4
1. 2 従来の研究状況 .....	4
第 2 章 本研究で用いた実験方法 .....	7
2. 1 緒 言 .....	7
2. 2 供試材料と接合方法 .....	8
2. 3 ウィスカと金属組織観察法 .....	8
第 3 章 接合部の S n ウィスカ発生状況とメカニズム .....	12
3. 1 緒 言 .....	12
3. 2 化学ポテンシャルエネルギー .....	14
3. 3 凝固収縮による圧縮応力 .....	17
3. 4 粒界拡散による S n の移動 .....	23
第 4 章 S n ウィスカ発生に及ぼす金属組織の影響 .....	26
4. 1 緒 言 .....	26
4. 2 A l と S n の混合領域に発生するウィスカ .....	27
4. 3 冷却速度の影響 .....	31

4. 4	Sn ウィスカ発生機構を考慮した考察	36
4. 5	結 言	46
第5章	Sn ウィスカ発生と成長に及ぼす雰囲気の影響	47
5. 1	緒 言	47
5. 2	実験結果	48
5. 3	考 察	52
5. 4	結 言	57
第6章	Sn ウィスカの防止法	58
6. 1	緒 言	58
6. 2	化学ポテンシャル低減	59
6. 2. 1	冷却速度低減法（凝固後の徐冷）	59
6. 2. 2	固相分離促進法（酸素雰囲気，フラックス）	59
6. 2. 3	凝固速度低減法（凝固時の徐冷）	61
6. 2. 4	表面処理法（表面化学エッチング）	63
6. 2. 5	高温保持法（後熱処理法）	66
6. 3	成長環境の効果	68
6. 3. 1	結晶粒微細化法（凝固時の超急冷）	68
6. 3. 2	真空保持法（表面自由エネルギー増加）	71
6. 3. 3	溶液保持法（酸素分圧の低下）	73
6. 3. 4	残留応力低減法（超音波など）	73
6. 3. 5	極低温変態法（ $\beta$ から $\alpha$ スズへ変態）	73

第7章 総括 .....	76
--------------	----

謝 辞 .....	79
-----------	----

参考文献 .....	80
------------	----

本論文に関する著者の発表論文	
----------------	--

## 第1章 総論

### 1. 1 研究目的と意義

本研究では、電解コンデンサなどに使用される端子接合部における Sn ウィスカの発生と成長におよぼす接合条件や雰囲気などの溶接環境の影響を示す。ウィスカに関する研究は、主に「めっき」と「はんだ」に関するものが多く、電気端子の溶接部に特化したウィスカの研究は少ない。電気端子では、Al 線と Sn メッキした鉄線を接合する場合が多い。この、接合に Sn ウィスカが発生成長することがある。このようなウィスカは回路に悪影響を及ぼすので、ウィスカの発生成長を抑制する必要がある。このような観点から、本研究は電気端子接合部の Sn ウィスカ発生成長の接合条件や雰囲気などの溶接環境の及ぼす影響を明らかにすることと、環境をどのようにしたら Sn ウィスカを防止できるかを明確にすることが目的である。

### 1. 2 従来の研究状況

産業発達の歴史において、金属ウィスカが問題となったのは、1940 年代に電話交換機などの回路で、細いヒゲ状の金属結晶が発生して電氣的な短絡事故を起こすようになったからである。そのため、50 年代には大いにウィスカに関する研究が行われた。しかし、十分にメカニズムが解明されないうち、Sn に Pb を添加する事により劇的にウィスカを防止できることが分かり、Pb という特効薬の出現とともに研究は終結したかに見えた。

ところが、Pb は人間の健康に悪影響をおよぼすことが分かり、環境問題の観点から日本では 2000 年以降に実装用はんだの Pb フリー化が進められることになり、Sn には Pb を添加することが出来なくなった。さらに、同じ理由で 2006 年には EU 加盟国で定められた RoHS 指令により Pb は厳しく排除されるよう

になった. このように, メッキやはんだ工程に純 Sn が使用されるようになり, Sn ウィスカは再び発生し自動車産業を初め, 短絡事故などの問題が再燃した.<sup>1)-6)</sup>.

NASA の検証によると, 2003 年型の日本車のアクセルペダルにおける位置センサーに Sn ウィスカが発生して, 速度制御不能に陥る事故が発生したことを報告した<sup>1)</sup>. また, 11 年間稼動した人工衛星が Sn ウィスカの発生により, 制御用コンピュータに短絡事故を起こして使用できなくなった事を報告した<sup>1)</sup>. このウィスカは Sn メッキから発生したもので, 樹脂によるコーティング (コンフォーマルコーティング) でも防ぐことは出来なかったと結論付けている. そして, 発生原因を解明する前に Sn から Ni メッキへと転換する対策を取り, これにより人工衛星の重量が 90kg 増加してしまうことを報告した.

ここで, ウィスカ発生現象におよぼす Pb の影響を示す. 村上浩二の詳細な観察<sup>3)</sup>によると, Sn(比重 7.28)に添加された Pb (比重 11.34) が, 高圧縮応力側に移動して体積を減少させて, 応力を均一化することが示された. また, Pb 添加によって, 表面の酸化膜が脆弱となり, Sn ウィスカの発生箇所が増加して分散し, ノジュール形態のみとなり, 針状に成長するウィスカは無くなることが観察されている. すなわち, Pb は「応力の均一化」と「発生箇所の増加」により針状 Sn ウィスカの発生を防止していたと結論づけられる.

日本においては, 電子情報技術産業協会(JEITA)が中心になり 2006 年から 2008 年までの 3 年間に産学官の共同研究である「電子実装の信頼性向上のためのウィスカ防止技術の開発」を実施して成果を 2010 年に報告した. エレクトロニクス実装学会の錫ウィスカ研究科では, Sn めっきと Sn はんだにおけるこれまでの多くの Sn ウィスカに関する報告をまとめ 2013 年に「高信頼性鉛フリーめっきと錫ウィスカ対策」を出版した<sup>4)</sup>.

以上のように, 21 世紀当初に Sn ウィスカ問題は, 環境に配慮して鉛が排除されると同時に再燃し, 主に「めっき」と「はんだ」に関して集中的に研究と対策が施され, 2016 年現在ではウィスカに関する検討は一段落して落ち着きを

見せている．しかし，本研究で注目している電子端子接合部の様に，Sn と他の金属との混合領域におけるウヰスカ発生に関しては，その原因も対策もほとんど知られていない．

著者らは，これまで電解コンデンサ端子溶接部に発生するウヰスカについて検討してきた<sup>6)・10)</sup>．大型の電解コンデンサは，電気二重層コンデンサ（キャパシタ）に形を変えて電気容量を増やし，風車やハイブリッドカーなどに多用されるようになった．Sn ウヰスカを発生しない，信頼性の高い接合部が要求されている．本研究では，このようなコンデンサなどに使用される電気端子部の Sn の発生と防止について，発生メカニズムの観点から検討し，特に溶接条件や溶接雰囲気などの，接合環境の影響を明らかにするものである．

## 第2章 本研究で用いた実験方法

### 2. 1 緒 言

ウイスカの標準的な試験方法として、国際規格 IEC 60068-2-82 がある。これは、対象とする試料の観察条件を規定するものであり、工業製品の評価がメーカーによって変わらないように統一されている。これによると観察条件は、室温条件、高温高湿試験条件および温度サイクル試験条件の3種類が規定されている。対象とする工業製品としては、めっき、はんだを施したコネクタ、電気部品である。機械的な応力に起因して成長するウイスカには適用しないとしている。本研究では、Snを含む接合部の評価であり、めっきやはんだとは異なるのであるが、本国際規格の、室温条件および判定基準に準拠する。すなわち、IEC 60068-2-82における室温条件とは、 $30\pm3^{\circ}\text{C}$ で湿度  $60\pm5\%$ とし、最大 4000 時間の保持とした。また、ウイスカの最大長さを  $50\mu\text{m}$  とし、これを超えない場合は安全であると判定した。溶接部における評価に関しては、JEITA の報告の中で日本ケミコン(株)のケースが報告されており、室温において 1000 時間保持し、ウイスカの長さ  $50\mu\text{m}$  以下で合格としている。

本研究では、製品としての安全性の確認のみならず科学的な観点から、ウイスカ発生メカニズムを検討するために、必ずしも規格による環境のみならず、高温条件や真空条件など幅広い環境で試験を実施することとした。



## 2. 2 供試材料と接合方法

Fig.2.2.1 に実際の CP 線の構造と接合部を示した．直径 0.85mm の 99%Al 線材に対して，直径 0.45mm の Fe を芯線として表面に厚さ 20 $\mu$ m の Cu 電気メッキし，さらに 12 $\mu$ m の Sn 溶融メッキを施した線を，Fig.2.2.2 および Fig.2.2.3 に示すようなアークスタッド溶接により接合する．電解コンデンサの製造においては，Al 線の部分を「Al タブ」，Cu および Sn メッキした Fe 線を「CP 線」と呼ぶ場合が多いので，これにならい以降の実験においてはこのような記述をする．溶接時の電氣的条件は，60V，25A で溶接時間は 12ms であり，通常の電解コンデンサの接合条件に一致させた．接合時の雰囲気すなわち溶接シールドガスとしては，不活性ガスである Ar を用いた．

また，ウィスカ発生のメカニズムを考え，溶接組織の影響をさらに詳しく検討するために，Ar 雰囲気炉で Al と Sn を 1:1 の比率で溶融して，凝固時の冷却速度を炉冷，空冷，水冷および銅板上急冷の 4 段階に変化させ，再現凝固組織を製作して，金属組織とウィスカの発生成長を観察した．Fig.2.2.4 は，溶融した合金を冷却した銅板上に注ぐことにより急冷して再現凝固組織を得るための装置である．

## 2. 3 ウィスカと金属組織観察法

接合後は，走査型電子顕微鏡(SEM)によりウィスカ発生成長の観察をすると共にエネルギー分散型 X 線分光器(EDS)，電子線後方散乱回折法(EBSD)，および収束イオンビーム加工観察法(FIB)により金属組織の分析をした．

SEM による観察では，接合後に室温の空气中に所定の時間保持してから観察

した．保持時間は，ゼロから 4000 hr とした．また，比較のため真空中に保持する場合は，電子顕微鏡の内部に保持した．電子顕微鏡の真空度は， $10^{-3}$  Pa である．

金属組織に関しては，主に電子顕微鏡中において二次電子像で観察した．本研究で注目した溶接部では，Sn ウィスカは Al と Sn の混合領域に観察されるので，二次電子像において白い部分が Sn であり黒い部分は Al と判断できる．観察をした．元素の定量分析のためには，エネルギー分散型 X 線分光器(EDS)を用いた．Sn の成長方向と発生位置の結晶方位観察には，電子線後方散乱回折装置(EBSD)を用いた．さらに，Sn ウィスカの根元付近の断面を観察するために収束イオンビーム加工観察法(FIB)を用いて行った．

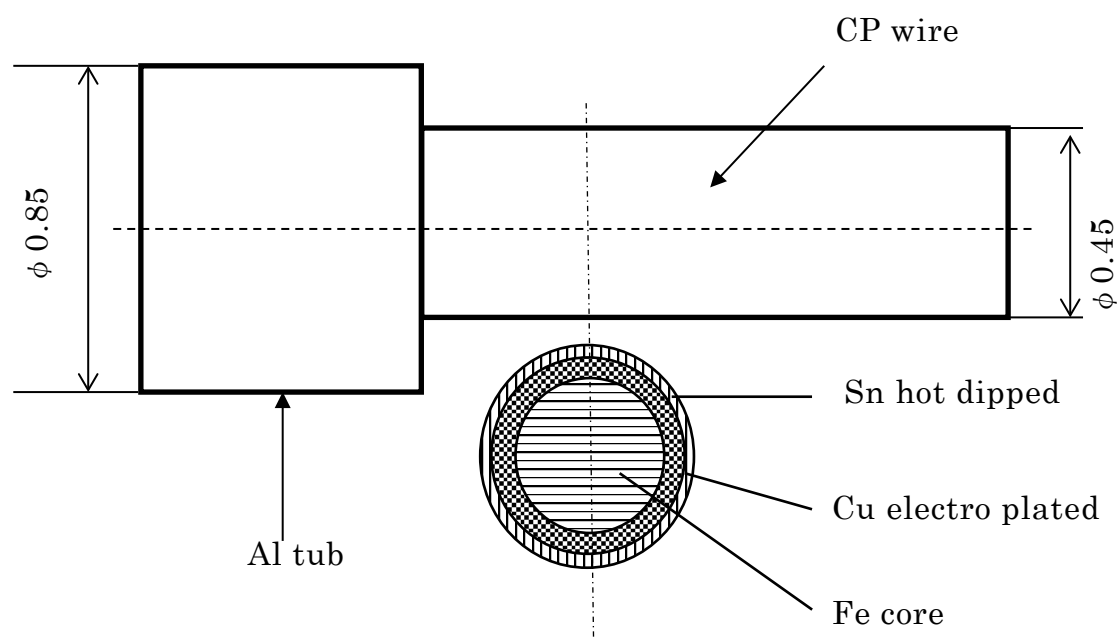


Fig.2.2.1 Electrical wire geometry. Welded structure with Al tub and CP wire which copper electronic plated and Tin hot dipped.

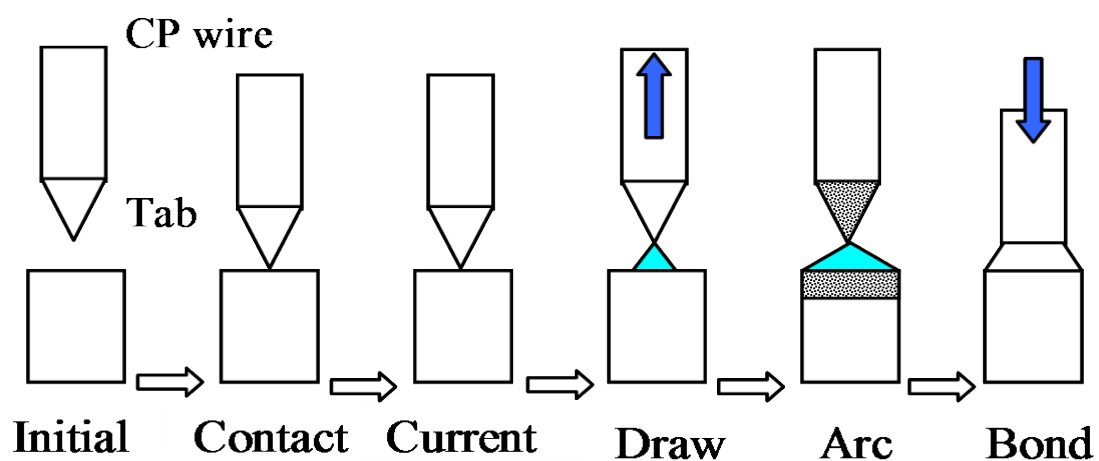


Fig.2.2.2 Arc stud welding process for CP wire in argon gas shield.

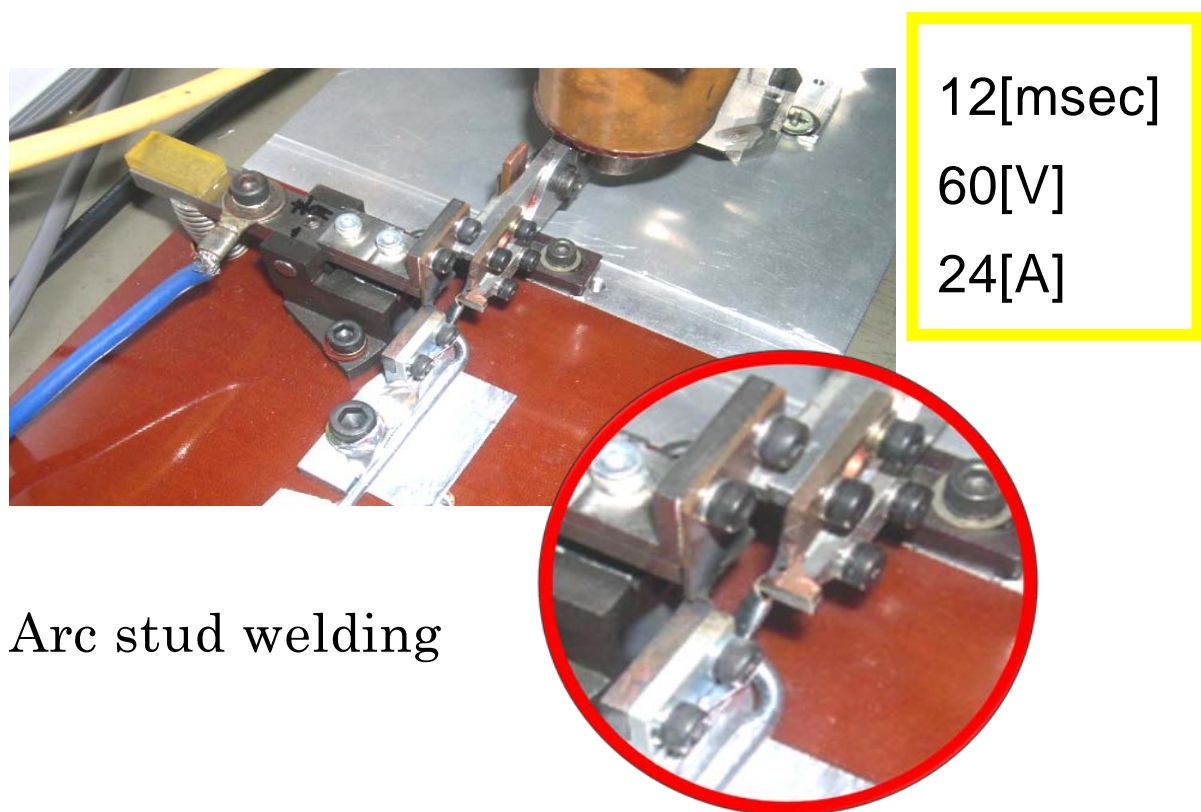


Fig.2.2.3 Arc stud welding equipment for electrical wire.

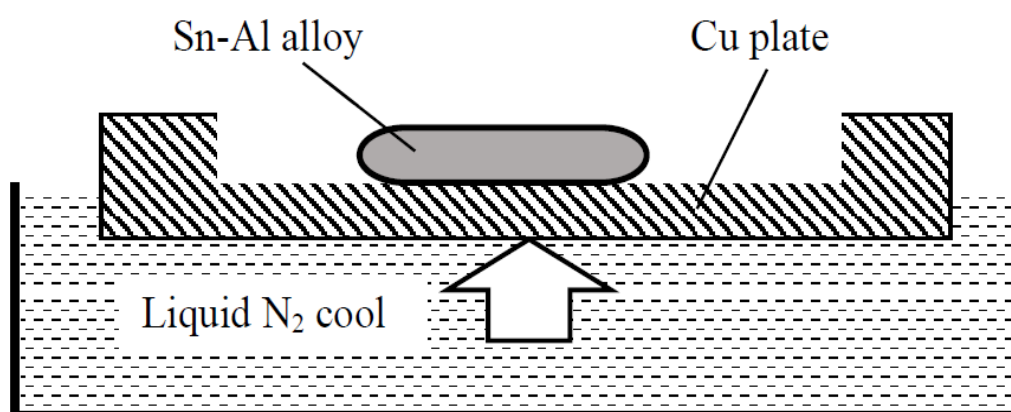


Fig.2.2.4 Equipment for quick cooling on the Cu plate

### 第3章 接合部の Sn ウィスカ発生状況とメカニズム

#### 3. 1 緒 言

本章の目的は、溶接部に観察される Sn ウィスカの発生と成長のメカニズムを科学的に説明できる理論を示すことである。溶接部における金属表面から発生成長する Sn ウィスカのメカニズムを考える場合に、本質的に二つのことを明らかにしなければならない。ひとつは、ウィスカを形成している Sn はどのような手段で移動してきたかである。ふたつには、Sn を移動させるための駆動力は何であるかということである。

まず、移動する手段を考える。研究で観察された接合部の Sn ウィスカは全て根元から成長しているので、溶接金属内部から根元までに Sn が移動する手段を考えればよい。急冷凝固した接合部の Al と Sn の混合組織に関しては、これまで多くのメカニズムが提唱されてきた。ひとつには、転位の移動によってクリープ変形して Sn 原子が移動したとするものである<sup>4)</sup>。この現象をマクロ的な現象でたとえると、ダイカスト工程における金属の塑性流動や押出し加工であると考えられるものである。しかしながら、Sn ウィスカは全く転位を含まないことと、根元における結晶粒界は移動しないことを考えた場合に、転位の移動機構は否定される。その他に、熱力学的な原子空孔濃度の平衡であるとする説<sup>14)</sup>、過飽和固溶体から固相分離すると考える説<sup>7)</sup>、再結晶説などがある。著者が、最も可能性の高いと考える理論は、Sn 原子の粒界拡散理論<sup>6)</sup>である。粒界拡散係数は、粒内拡散係数に比べて一桁以上大きいといわれている。後述する

ように、粒界拡散理論で計算すると実際に観測される成長速度に近い値になるので、Sn の移動は粒界拡散であると考えた。

次に、Sn を移動させる駆動力は何かということである。これに関しては、過剰なエネルギーの均一化と考える。すなわち、本研究では溶接金属における Sn 原子の中で化学ポテンシャルエネルギーの高い領域から、これを緩和するために化学ポテンシャルエネルギーの低い領域に Sn 原子が移動すると考える立場をとる。化学ポテンシャルエネルギーの最も低いものは、転位を持たない純 Sn から形成されるウィスカである。つまり、ウィスカを形成してエネルギーを消費することにより溶接部では、化学ポテンシャルの均質化が行われている。これは熱力学の第二法則そのものであり、ポテンシャルエネルギーの高い場所から低い場所に原子が移動し、そのときエネルギーは熱に変化し Sn はエネルギーの低いウィスカを形成して安定する。このように、溶接金属におけるウィスカの発生現象は、全体としてはポテンシャルエネルギーの高いところから低いところに原子が移動する過程と理解できる。

ここで、溶接金属中で化学ポテンシャルエネルギーが高くなる最も大きな要因は、圧縮残留応力と考える。本研究で対象としている溶接部では、Al と Sn の混合領域に Sn ウィスカの発生成長が見られ、それ以外の場所では発生していない。そのことから、Al と Sn の凝固収縮率の差に起因する圧縮応力であると考えられる。久保内<sup>11)</sup>らは、Al と Sn の凝固収縮差を「焼き嵌め」の理論にあてはめて、圧縮応力を計算すると実際の現象をよく説明できることを明らかにした。

### 3. 2 化学ポテンシャルエネルギー

辻は、主に **Sn** メッキ層におけるウィスカの発生挙動は、化学ポテンシャルエネルギーにより説明することが出来ることを示した<sup>14)</sup>。

著者は、溶接部におけるウィスカ発生現象においてもエネルギーにより説明できることを示す。Fig.3.2.1 に示すように、ウィスカを形成するときに消費するエネルギーは、形成前後のポテンシャルエネルギーの差  $\Delta\mu^e$  である。この値は、ウィスカを形成する駆動力であると見なせる。 $\Delta\mu^e$  次の(3.2.1)式のように示される。

$$\Delta\mu^e = \mu^a - \mu^0 - \gamma_s \quad (3.2.1)$$

$\Delta\mu^e$  : ウィスカ駆動力としてのエネルギー差

$\mu^a$  : ウィスカ形成前の高いポテンシャルエネルギー (関連因子: 高い転位密度, 溶接残留応力, 外的な圧縮力, 酸化物形膨張, 金属間化合物膨張 IMC, 熱サイクル, アモルファス, 相変態, 過飽和固溶体)

$\mu^0$  : ウィスカ形成後の最小ポテンシャルエネルギー (関連因子: 点結晶, 転位を含まない, 純すず, 最小エネルギー)

$\gamma_s$  : **Sn** ウィスカの表面エネルギー (この値を左右する関連因子: 成長環境, 表面酸化物, 液体中, 真空中, 空气中)

著者は、以上のエネルギー論を使うことにより、**Sn** ウィスカ発生成長に関連する現象を説明することが出来る。ひとつには、1 $\mu\text{m}$  以下のウィスカが存在しないことである。つまり、ウィスカの直径が 1 $\mu\text{m}$  以下になると、体積に対するウィスカ表面積が大きくなり、上記の  $\gamma_s$  が過大になり、駆動力がマイナスになるためと説明できる。

さらに、本研究で初めて見出した真空環境と大気環境におけるウィスカ成長挙動の違いを、ウィスカ表面における酸化による表面エネルギー変化の観点から考察することが出来る。すなわち、酸素が存在するかどうかで  $\gamma_s$  が大きく変化する。酸素が存在する場合は **Sn** が酸化皮膜を形成して表面が覆われるので、表面エネルギーを低下させる。

ウイスカの表面エネルギーとは、内部で結合していた原子を引き裂いて、表面を新たに作り出すときに消費する全エネルギーと理解される。内部の原子よりも表面の原子のほうが大きなエネルギーを有すると考えることができる。真空中に存在する原子の表面エネルギーが最も高く、表面が酸化膜などで覆われると表面エネルギーは低くなる。Fig.3.2.1に示すように、表面が酸化して表面エネルギー  $\gamma_s$  が小さくなると、ウイスカ形成に消費されるエネルギー  $\Delta\mu_e$  が大きくなりウイスカは発生成長しやすくなる。



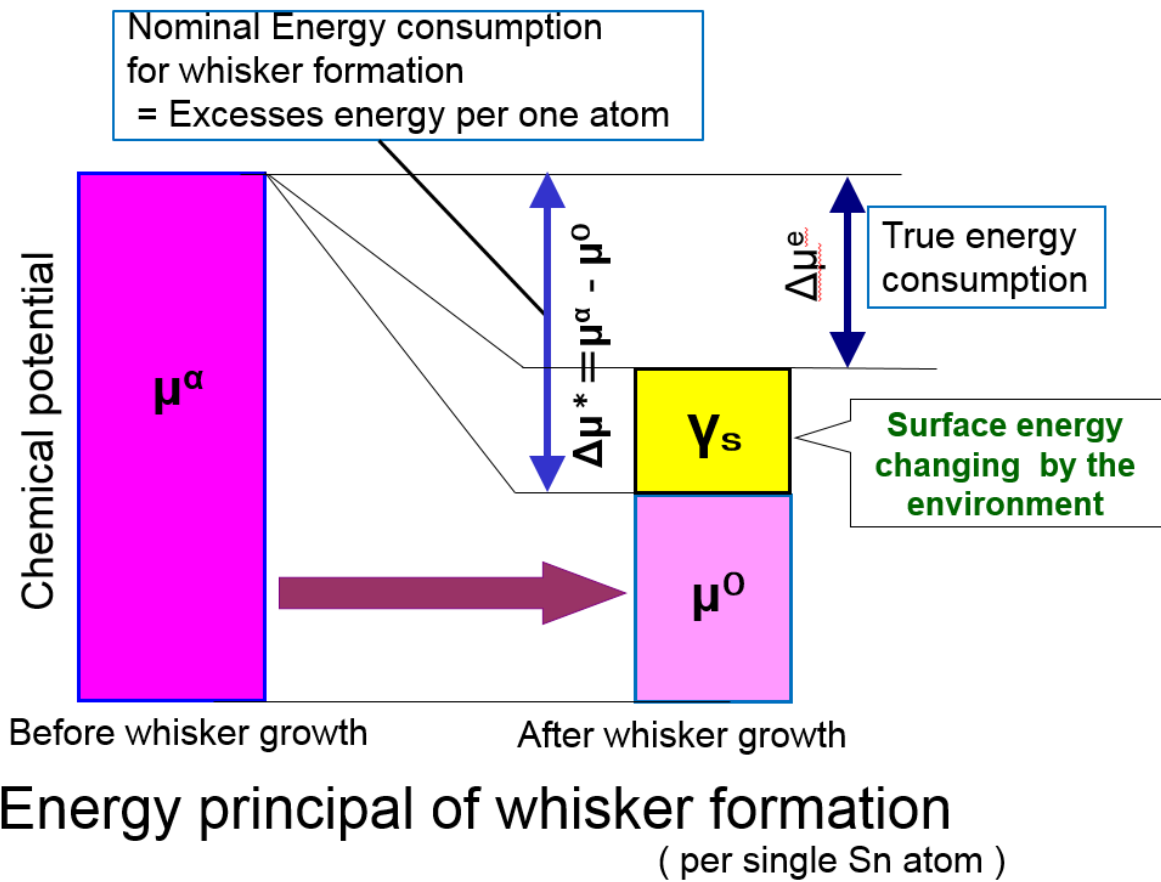


Fig.3.2.1 Principal of Chemical potential energy balance and energy consumption for Sn whisker formation

一方、ウィスカの直径が小さいほど、Sn 単位体積あたりの  $y_s$  が大きくなるので、式 (3.2.1) の  $\Delta p^e$  が小さくなる。それにより直径の小さいウィスカは真空にすると簡単に成長を停止する。大きなウィスカほど、真空の影響は小さくなり、真空による制止が難しくなると考えられる。

以上のように、Sn ウィスカ発生に伴ういくつかの疑問点を、化学ポテンシャルの観点から矛盾無く説明することが出来る。

### 3. 3 凝固収縮による圧縮応力

溶接部における Sn ウィスカの発生領域が例外なく Al と Sn の混合域であることを考慮したとき、溶接時に発生する残留応力は単に熱ひずみだけでは説明できない。久保内らは、金属組織を観察した結果、Al と Sn との凝固収縮率の差に起因する「焼きばめ理論」で説明できることを始めて明らかにした<sup>11)</sup>。

Fig.3.3.2 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  $\delta$  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<sup>10)</sup>を示す。

$$p = (\delta / r_1) \left[ 1 / \left\{ (r_2^2 + r_1^2) / E_{Al} (r_2^2 - r_1^2) + v_{Al} / E_{Al} + (1 - v_{Sn}) / E_{Sn} \right\} \right] \quad (3.3.1)$$

$r_1$  は Sn 円柱の半径、 $r_2$  は Al 円筒の外側半径、 $E$  はヤング率、 $v$  はポアソン比を示す。Al および Sn の材料定数を Table2 に示す。

ここで  $\delta$  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

$D_{\text{Sn}}=0.028$ ,  $D_{\text{Al}}=0.0625$  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. 溶融している Al と Sn が凝固する時の収縮差による体積ひずみを  $D_{(\text{Al-Sn})}$  とすると次のように示される.

$$D_{(\text{Al-Sn})}=D_{\text{Al}}-D_{\text{Sn}}=0.0346 \quad \dots (3.3.2)$$

2次元複合円筒の半径方向ひずみを $(\delta/r_1)$ とすると,

体積ひずみとの関係は

$$1+(\delta/r_1)=(1+D_{(\text{Al-Sn})})^{1/2}=1.017 \quad \dots (3.3.3)$$

よって $(\delta/r_1)=0.017$  となる.

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

$$r_2^2=r_1^2/V_{\text{Sn}} \quad \dots (3.3.4)$$

(4)を(1)に代入すると

$$p=(\delta/r_1)[1/\{(1+V_{\text{Sn}})/E_{\text{Al}}(1-V_{\text{Sn}})+v_{\text{Al}}/E_{\text{Al}}+(1-v_{\text{Sn}})/E_{\text{Sn}}\}] \quad \dots (3.3.5)$$

(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 $(\delta/r_1)$ と Sn の体積比  $V_{\text{Sn}}$  によって決まり, 金属組織の大きさ  $r_1$  などには関係しないことがわかる. 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.

$$p(\text{MPa})=0.017[1/\{(1+V_{\text{S}})/70000(1-V_{\text{S}})+v_{\text{Al}}/70000+(1-v_{\text{Sn}})/50000\}] \quad \dots (3.3.6)$$

$V_{\text{Sn}}=0.1$  として(6)式で計算すると  $p=482 \text{ MPa}$  となり, ほぼ  $500 \text{ MPa}$  となることが示された. この計算結果は Al の凝固収縮力が全て Sn に働くと前提としている. 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. 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  $400 \text{ MPa}$ <sup>8)</sup>

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 of 駆動力になり得る．

次に，金属の凝固組織について検討する．Fig3.3.1 (a) では Sn が Al によって取り囲まれている基本的なモデルである．この場合，Sn は Al によって圧縮応力を受ける．同様に，Fig3.3.1 (b) のような，Sn が Al の間を枝状に残留した場合も圧縮応力を受ける．しかし Fig.3.3.1 (d) に示したように Al 組織が Sn により分断された場合には，Al は Sn を取り囲んではいないので，Al 凝固収縮により Sn に圧縮応力が発生することは無い．実際にはこのような領域は比較的多いと考えられる．さらに，この時は，Al と Sn の凝固収縮の差は，Sn 内部における「ひけ巣」などの空洞になると考えられる．このような空洞は，実際の観察結果と一致する．

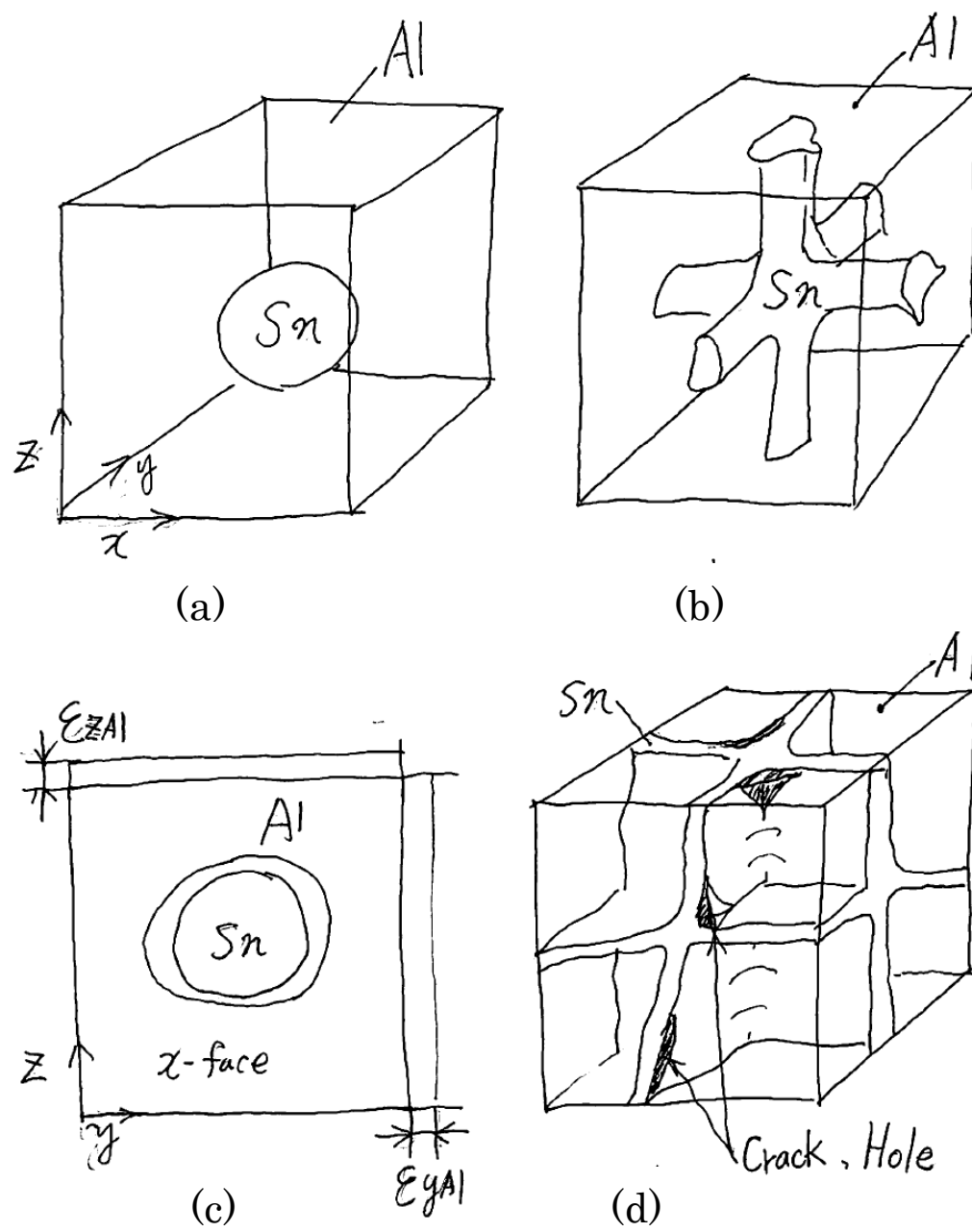


Fig.3.3.1 Solidification model of Sn and Al microstructure

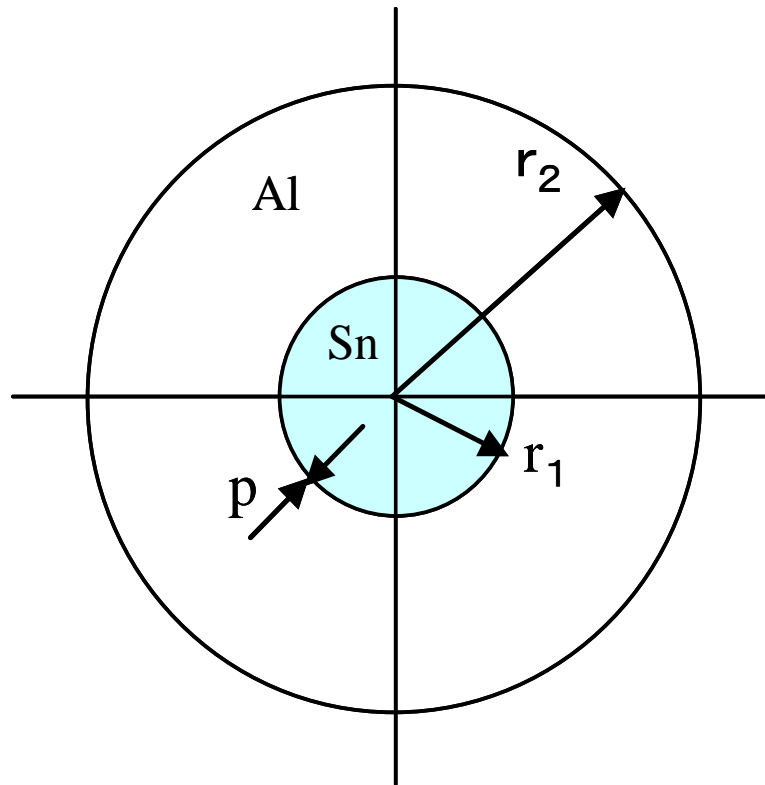


Fig.3.3.2 Proposed model for compressive stress in Al-Sn alloy

Table 3.3.1 Materials constant of Sn and Al

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

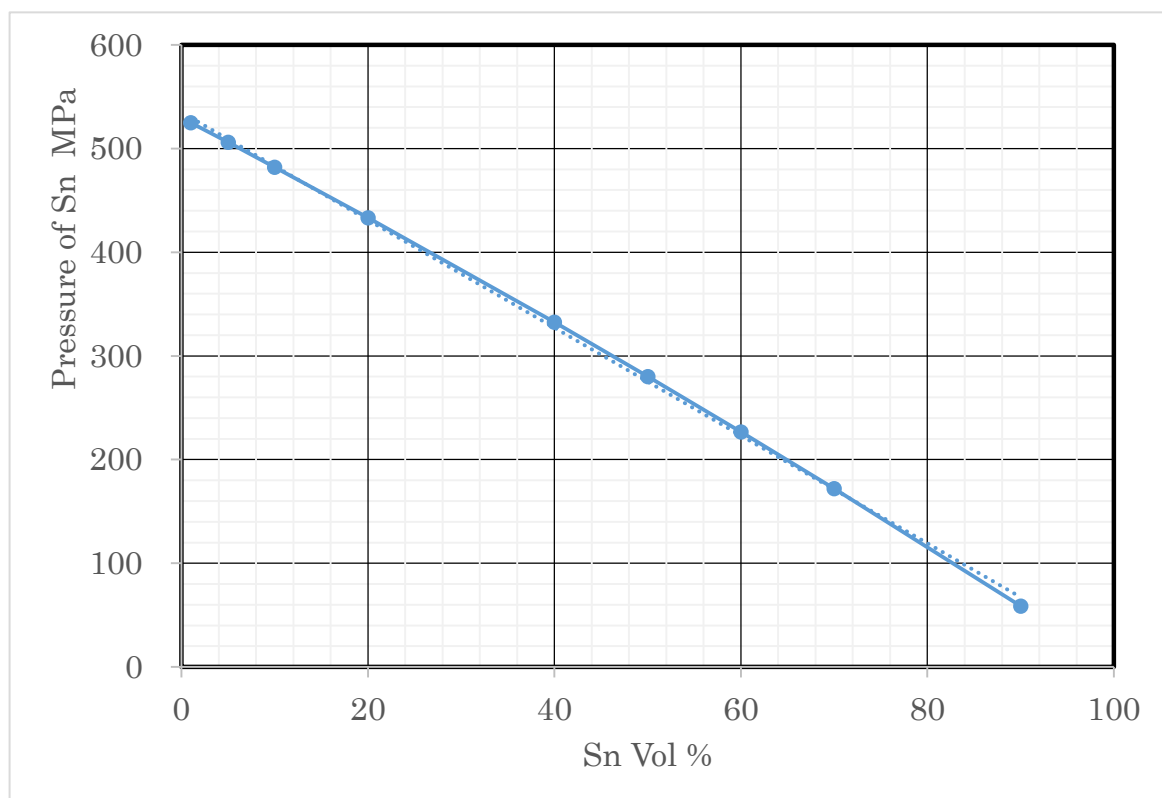


Fig. 3.3.3 Relation between volume ratio and compressive stress

### 3. 4 粒界拡散による Sn の移動

これまでの著者の観察結果から，Sn ウィスカは全く転位を含まないこと，根元における結晶粒界は移動しないことがわかった．また，従来の研究で粒界拡散係数は，粒内拡散係数に比べて一桁以上大きいことが分かっている<sup>6)</sup>．ここで，粒界拡散とは，原子が粒界に沿って拡散で移動することを示す．

以上のことから，溶接金属における Sn 原子の移動機構は，粒界拡散である可能性が高い．従って著者は，「焼き嵌め」により発生した残留応力により Sn 原子の，化学ポテンシャル勾配が大きくなり，これを駆動力として，拡散が容易である結晶粒界に沿って移動すると考えた．このように，著者は始めて，「焼き嵌めによる残留応力」，「化学ポテンシャルエネルギー勾配」そして「粒界拡散の機構」を結びつけた．ある位置の化学ポテンシャルを  $\mu$  とすると，

$$\mu = \mu_0 - \sigma\Omega \quad (3.4.1)$$

ここで， $\mu_0$  は Sn 原子の化学ポテンシャルエネルギー，そして  $\Omega$  は原子体積である．このとき，粒界拡散によって生じる原子流速  $J_B$  は次の式で示すことができる．

$$J_B = -\frac{n_L D_b}{kT} \text{grad} \mu \quad (3.4.2)$$

ここで， $D_b$  は粒界拡散係数であり，粒内の拡散係数に比較して桁違いに大きい．また， $k$  はボルツマン定数であり， $T$  は絶対温度である．さらに， $\text{grad} \mu$  は化学ポテンシャル勾配であり， $n_L$  は単位体積あたりの結晶格子数である．式(3.4.1)を(3.4.2)に代入することにより以下の式が求まる．

$$J_B = \frac{n_L D_b \Omega}{kT} \text{grad} \sigma \quad (3.4.3)$$



ここで、 $\text{grad } \sigma$  は結晶粒界に沿った応力勾配である．結果として、応力の高い領域から低い領域に向かって Sn 原子は、粒界拡散というメカニズムで移動することを示している．Sn 原子の移動速度，すなわちウィスカの成長速度を (3.4.3) 式より定量的に計算できる．Sn に関連する材料定数は、表 3.4.1 に示した値を用いた．

その結果、応力勾配が  $300 \text{ N/mm}^3$  のとき、ウィスカ成長速度は 1000s で  $3.59 \times 10^{-3} \mu\text{m/s}$  であり、実際に観察される速度に近い．つまり、溶接直後の 1000s (18 分) で  $4 \mu\text{m}$  成長しているウィスカは一般に良く見られる．

Table 3.4.1 Material constants for grain boundary diffusion

$D_b$	The grain boundary diffusion coefficient	$1.0 \times 10^{-35} [\text{m}^2/\text{s}]$
$k$	Boltzmann's constant	$1.38 \times 10^{-23} [\text{J/K}]$
$T$	Absolute temperature	300 [K]
$\Omega$	The atomic volume	$1.59 \times 10^{-5} [\text{m}^3]$
$n_L$	The number of lattice sites per unit volume	$9.27 \times 10^{27} [1/\text{m}^3]$

応力勾配は、原子の拡散に伴って緩やかになる．つまり、応力勾配は以下の様に時間の関数となる．

$$\text{grad } \sigma = F(t) \quad (3.4.4)$$

式(3.4.3)から解るように、応力勾配が緩やかになると、原子流速は小さくなり、ウィスカ成長速度は遅くなる。このことから、応力勾配を人為的に低下することが出来れば、ウィスカの成長を制御できることになる。

これまでの、溶接部の Sn ウィスカ成長速度から応力勾配を推測する。通常の条件で、Al タブと CP 線を接合した場合、その直後の 24 時間後に 50 $\mu\text{m}$  のウィスカは普通に見られる。このときに、応力勾配が一定であるとするなら、式(3.3)より 48.3 N/mm<sup>3</sup>となる。また、成長速度の緩やかな Sn ウィスカが 1 ヶ月で 40  $\mu\text{m}$  成長したとするならば、このときの応力勾配は 1.29 N/mm<sup>3</sup> となる。このように、小さな応力勾配でも粒界拡散のよりウィスカは成長を続けることが解る。したがって、溶接凝固に伴う残留応力が、焼きばめの理論で 500 MPa に達する場合、Sn ウィスカは数分で数  $\mu\text{m}$  の成長をし、その後急激に成長速度は低下して応力勾配が 1N/mm<sup>3</sup> など極めて小さい場合でも成長を続けることが分かった。これらの、小さな応力勾配は溶接以外の、「熱膨張」、「酸化物形成」、「金属間化合物形成」などによる体積変化により発生する可能性は高い。

佐々木と榊田は、Sn や Zn のメッキにより、応力勾配を人工的に低下しウィスカの成長を防止することが出来ることを示した<sup>20)</sup>。つまり、溶接金属の表面を、内部応力を持たない純スズメッキでカバーするとウィスカ成長は制御できる。これは、溶接部に高分子を塗布する、いわゆる「コンフォーマルコーティング」とは原理的に異なる防止法と言える。

## 第4章 Sn ウィスカ発生に及ぼす金属組織の影響

### 4. 1 緒 言

本章においては、溶接金属の冷却速度を変化することにより金属組織の細かさを変えて、Sn ウィスカの発生を防止することを目的とする。

著者は、溶接部においては、例外無しに Al と Sn の混合領域で Sn ウィスカが発生することを見いだした。混合領域の中でもウィスカの発生しやすい場所と発生しにくい場所があるため、金属組織的な観点から検討する必要がある<sup>12)</sup>。

これまで、久保内らは混合領域では、Al と Sn の凝固収縮率の差による圧縮残留応力が発生し、これらがウィスカの発生駆動力となっていることを示した<sup>12)</sup>。このような残留応力の大きさには、凝固時の冷却速度とそれに対応する金属組織のサイズや形態の変化が大きく影響すると考えられる。

エネルギー的な観点から考えると、溶接部を構成する原子の化学ポテンシャルエネルギーが高く、Sn ウィスカを形成することによってエネルギーを開放していると見ることができる<sup>14)</sup>。一方では、Sn ウィスカは自由表面を形成するために、内部に存在しているときに比較して表面エネルギーは増加する。発生するウィスカ直径が小さくなるほど単位体積あたりのエネルギーは大きくなる。そのため表面エネルギーを考慮した場合には、ある直径以下の微細なウィスカは発生できないと言われている<sup>14)</sup>。ウィスカ直径は溶接金属組織の細かさに関連すると考えた場合、ウィスカの発生しにくい、微細な金属組織を得ることができる可能性は高い。

森川らは、溶接シールドガスに酸素を 10% 混入することにより、Al と Sn との固相分離を促進してウィスカを防止できることを示した<sup>7)</sup>。しかし酸素混入により溶接部の酸化や溶接部形態が乱れるなど実用面では問題があった。また森川は、超音波や各種の溶液を使うことによりウィスカを防止することが出来ることを示し特許を取得した<sup>19)</sup>。

本研究では、残留応力とエネルギーバランスの観点から、溶接金属組織のうちで固相分離と結晶及び Sn 相の大きさに注目して検討した。すなわち、溶接部表面の冷却速度変化により金属組織を制御して、ウィスカ発生を防止する手法を検討したので報告する。

#### 4. 2 Al と Sn の混合領域に発生するウィスカ

Fig.4.2.1 に、Al タブと CP 線を Ar 雰囲気中でアークスタッド溶接をして 1 ヶ月を経過した接合部を示した。溶接境界部の CP 線側に多量のウィスカが発生していることがわかる。Fig.4.2.2 にウィスカが発生している接合部を切断して SEM 観察および EDS 面分析をした結果を示した。この中で観察される針状の組織がウィスカであるが、切断研磨後に新たに発生したものである。このことから、ウィスカは溶接部表面から発生、成長して終了するのではなく、溶接金属内部では、長時間にわたりウィスカを発生する駆動力が内在していることがわかる。接合部は Fe, Al, Sn, Cu の 4 元素から形成されているのであるが、ウィスカの発生している領域は、全て Al と Sn の 2 元素の混合領域であった<sup>6),8),9),10)</sup>。Cu と Fe のウィスカ発生への影響は見られなかった。したがって今後は、Al と Sn の 2 元素について検討する。Fig.4.2.3 に示した状態図によると、Al と Sn は 973K(660℃)以上の温度では、完全に混合しているが 501.3K(228.3℃)以下では、固相分離する。冷却過程を段階的に見ると、液相線より温度が低下すると初晶アルミが晶出して徐々に固相のアルミが増加する。それと同時に、液相中のスズ濃度は徐々に増加する。各温度における固相と液相の比率は、てこ関係から計算できる。この時の、金属組織の細さは、冷却速度に影響すると考えられる。温度が 228.3℃になると残っていた液相が一斉に

凝固する。

大きな領域で Al と Sn が完全に分離した場合は、Fig.4.3.2 に示すようにウィスカが発生しないことが観察されたことから、冷却速度は遅い方が、Sn ウィスカの発生は抑えられると考えた。

本研究室の千田は、溶接後に 573K (300℃) で保持して残留応力を低減する手法を提案し、実際にウィスカの減少に効果があることを示した<sup>20)</sup>。このような溶接後熱処理においても一定の効果はあるが、完全に防止することは出来なかった。それは、一旦形成された Al と Sn の混合領域の形態を、後熱処理で改善することが難しいことが理由となっている。従って、溶接直後に理想的な金属組織となるような溶接手法を考える必要がある。

以上の議論を踏まえて、本章の実験を進めた。



Fig.4.2.1 Whisker formation at lead wire weld.

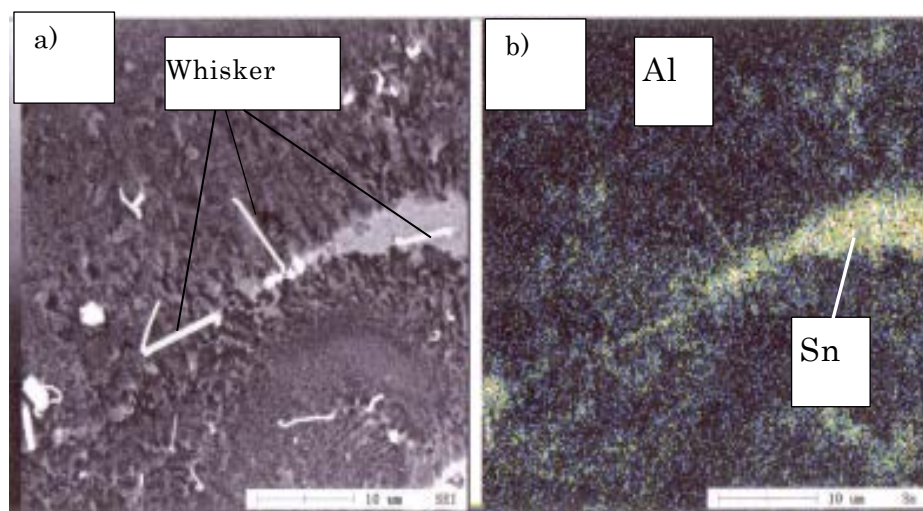


Fig.4.2 2 Electron microscopic analysis of weld, a) whiskers observed as white lines, b) whiskers produced in mixture area of Al and Sn

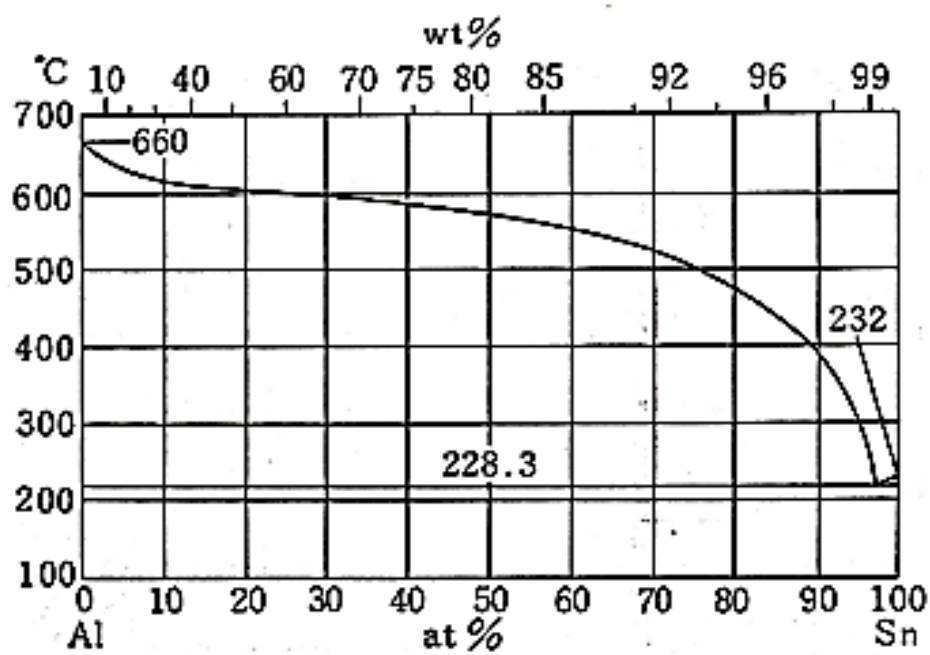


Fig.4.2.3 Al-Sn binary phase diagram

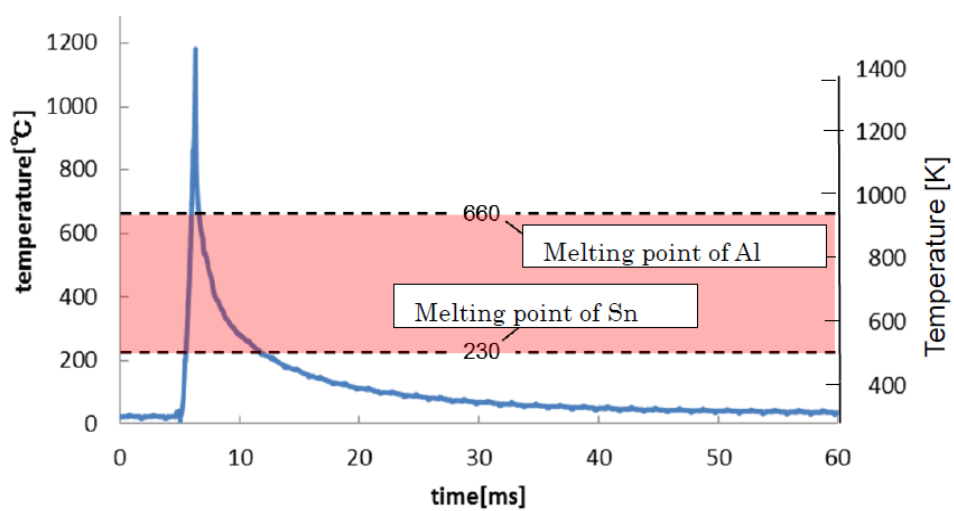


Fig.4.2.4 Heat cycle of the arc stud welded zone of Al tub and CP wire. 5.07ms of cooling time from 660 to 230°C.

#### 4. 3 冷却速度の影響

ここで、金属組織の細かさを変えてウィスカの発生状況を調べることにする。ここで金属組織の細かさとは、Al 相と Sn 相の混合している状況の細かさを示すのであり、結晶粒径のサイズのみを言うものではない。著者らは、前の報告で Al 相に取り囲まれるように Sn 相が細かく分散すると、凝固収縮率の差により Sn 相に圧縮応力が発生することを、焼き嵌めの理論から数値解析した<sup>9)</sup>。つまり、冷却速度が速い場合には、凝固に伴う圧縮残留応力が内在しており、これがウィスカの駆動力となっている。そのことから、冷却速度を緩やかにして、Al 相と Sn 相が成長して固相分離する十分な時間があつた場合、Al 相が凝固収縮する間に Sn 相は液相として移動して圧縮応力を緩和すると考えられる。

そのために、溶接金属やジグを予熱して、冷却速度を緩やかにすることを試みた。Fig.4.2.4 は、余熱無しで通常に接合した場合の Al タブの熱履歴である。この場合の冷却時間  $T_c$  (660-230℃, 933-503K) は、5.07ms であつた。余熱温度を 200℃にしても、冷却速度は 42.1ms に変化するに留まり、金属組織はあまり変化しなかった。その結果、ウィスカの本数が半分以下になるなどの抑止効果は確認されたが、100%停止するまでには至らなかった。尚、Fig.4.2.4 の熱履歴は、Fig.2.2.3 に示す実験装置の銅ジグに近い Al タブ<sup>20)</sup>のデータであり、溶接部における Sn 相は熱伝達率が Al より低く、銅ジグから離れているので、Al タブより遅いと推測される。

この手法は、溶接金属やジグを予熱して、主に凝固後の冷却速度を低下して圧縮残留応力を緩和するウィスカ軽減策のひとつとして位置づけられる。



そこで、本研究では Al と Sn を質量比で 1:1 に混合して合計質量を 6 g とし、最高温度 973K に加熱して溶融した後に空冷、水冷および銅板上での急冷の 3 種類の溶接部における冷却を再現した合金を作った<sup>12)</sup>。Fig.4.3.1 にこのときの熱サイクルを示す。これらの冷却時間は、質量 6 g の合金の中央で計測した値である。炉冷では、約 18 ks、空冷で 230s、水冷で 20s そして銅板上では 7s と計測され、冷却速度にすると 1.9 K/s、21.5 K/s および 61.4 K/s である。銅板上での冷却速度は溶融金属中央の平均値であり、実際には銅冷却板（チル）境界面では更に速い冷却速度になっていると推測される。鈴木らの Sn 溶融金属のチルを用いた急冷実験<sup>16)</sup>によれば、冷却速度はチル上 0.2mm の位置で  $1.7 \sim 6.4 \times 10^3$  K/s であり、本研究においても銅板チルを用いているので、これに接触している Sn 表面の冷却速度は  $10^3$  K/s より速いと考えられる。

Fig.4.3.2 および Fig.4.3.3 に、4 種類の冷却速度で作成した再現熱サイクル金属における、1 週間(168 時間)後の金属組織表面を SEM で観察した。白く見える部分は Sn のネットワーク組織である。Fig.4.3.2 に示した、冷却速度が最も遅い炉冷では、Sn ネットワークは数百ミクロンときわめて大きい。このとき、針状ウィスカの発生は見られない。この理由は、凝固までの十分な時間があり、Al と Sn は完全に分離することにより Sn 相のサイズが大きくなり、Al により取り囲まれることがほとんど無くなる。Sn 相を Al 相が囲まないのであれば、凝固収縮差による圧縮応力は発生しないので、ウィスカは発生しないことになる<sup>9)</sup>。

Fig.4.3.3 には、空冷、水冷および銅板（チル材）急冷の金属組織とウィスカの発生状況を示す。Fig.4.3.3(a)の空冷凝固組織では、Sn 相の大きさは  $50\mu\text{m}$

程度でありウイスカの数も極めて少なく、しかもその長さは  $50\mu\text{m}$  以下であった。実用的な観点から、長さ  $50\mu\text{m}$  以下のウイスカは短絡事故を起こす可能性は極めて低く、安全であると言われている<sup>4)</sup>。Fig.4.3.3(b)の水冷凝固組織では、Sn 相の大きさは  $5\mu\text{m}$  程度であり、ウイスカが多量に発生し、 $50\mu\text{m}$  以上に成長している。この状況は、Fig.4.2.2 で示した実溶接部の金属組織に近く、最もウイスカの発生しやすい金属組織である。次に、Fig.4.3.3(c)に銅板チルを使った急凝固組織を示した。銅板に接触した表面では  $1\mu\text{m}$  以下の Al 結晶に更に微細な Sn が分散した領域が存在しており、ここでは Sn ウイスカが発生しない。

以上の結果より、溶接部の金属組織の観点からウイスカを防止するには、2つの方法が考えられる。ひとつには、凝固時の冷却速度を、極めて遅くして Al と Sn が完全に固相分離させ、残留応力を発生させないことである。ふたつ目は、まったく逆の考えであり、固相分離を起こす時間を与えずに Sn を細かく分散するものである。チル銅板を用いた溶接は実用的にも可能であると考えられる。久保内は、溶接部を成形するために銅金型を用いた接合を提案している。この際の金型を十分に冷却しておき、アークスタッド溶接直後に熔融金属を接触させることにより急凝固を実現させることができる。

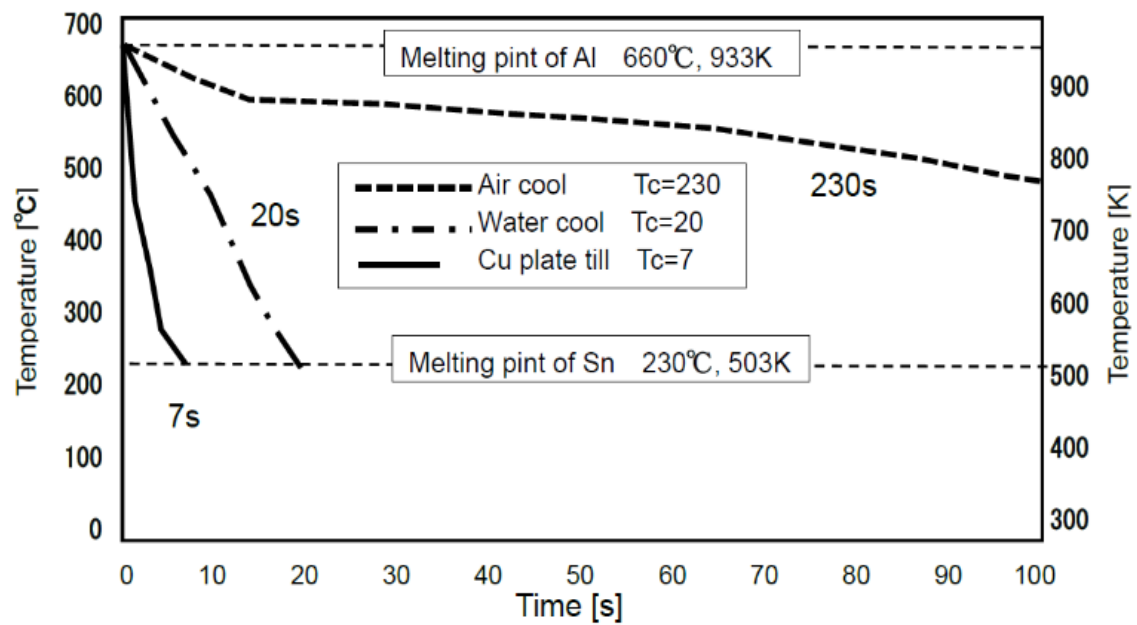


Fig.4.3.1 Simulated heat cycle of

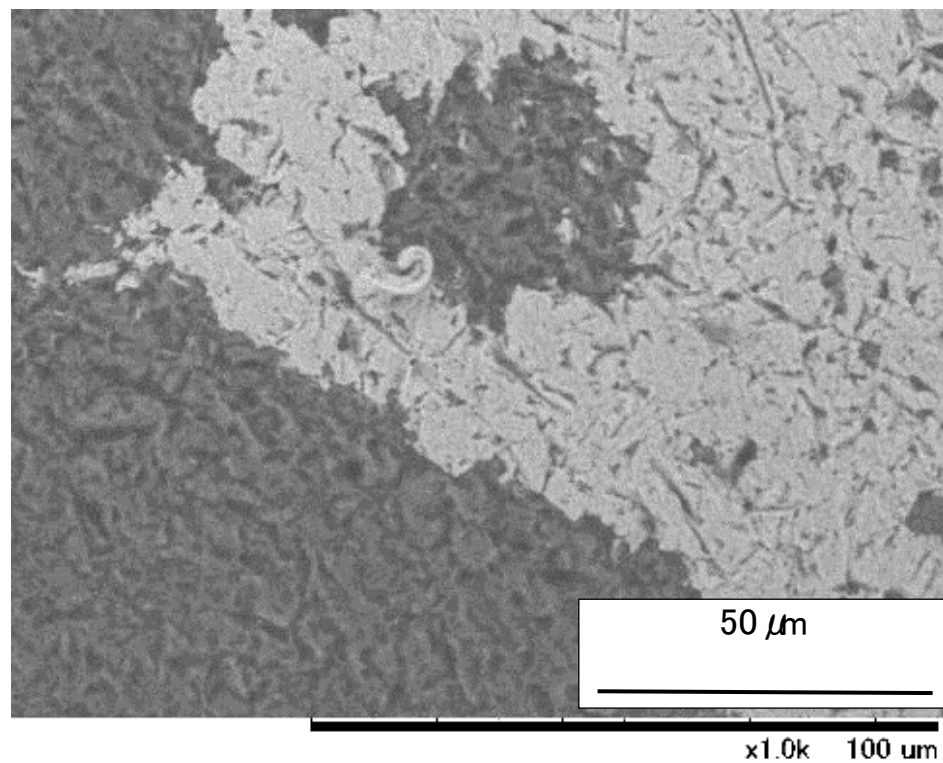


Fig.4.3.2 Microstructure cooled in the furnace.  $T_c = 18$  ks.

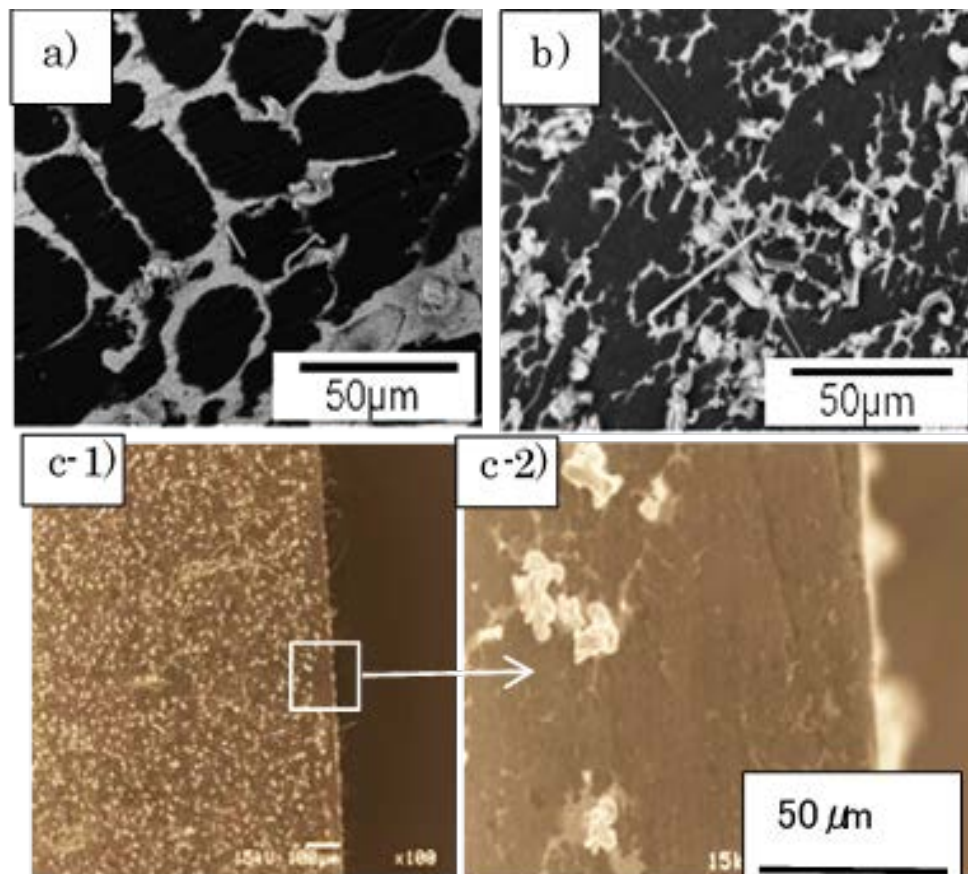


Fig.4.3.3 Whisker formation on three Al-Sn microstructures of different cooling conditions  
a) cooled in air,  $T_c=230s$ , b) water quench,  $T_c=20s$   
c) cooled on Cu,  $T_c=7s$ .

#### 4. 4 Sn ウィスカ発生機構を考慮した考察

久保内は<sup>12)</sup>、ウィスカの発生原因を急凝固による Al と Sn の収縮率の差によって発生する圧縮応力とした。そして、数値シミュレーションにより Sn が Al に取り囲まれた場合に圧縮応力は 400MPa に達することを示した。

著者は、本研究の溶接金属や再現熱サイクル金属においても、久保内が示した焼き嵌め機構により圧縮応力が発生していると考えている。しかしながら、ウィスカはこの圧縮応力により、機械的に押し出されているのではなく、結晶粒界を Sn が拡散することによりウィスカの根元で再構築<sup>14),15)</sup>されていると考えている。

粒界拡散を直接的に証明することは難しいが、著者が示す Fig.4.4.1 の収束イオンビーム (FIB) による写真で二次的に確認することができる。Fig.4.4.1(a),(b)に示すようにウィスカの根元部分は Al と Sn の混合組織になっているが、発生したウィスカには Al を全く含まないことが解る。加えて Fig.4.4.1(d)のウィスカ根元における EDS 分析結果を見ると、ウィスカは純 Sn で形成されている。一方、Fig.4.2.3 の状態図に示すように、Al-Sn 合金の凝固組織は純 Al 相と 1%Al-99%Sn の共晶相から形成されているのであり、凝固組織中には Sn 単相領域は存在しないはずである。しかしながら、ウィスカが純 Sn 相から形成されているということは、共晶相としての Sn 原子がクリープにより移動したのではなく、Sn 原子のみが粒界拡散により移動してウィスカの根元で再結晶したことの証拠と考えられる。

以上のように、溶接部においては凝固収縮によって圧縮の残留応力が発生し、それが駆動力となり Sn 原子は Sn の結晶粒界を拡散して移動し表面において再

結晶しウィスカを形成することを考慮して Fig.4.4.6 の SEM および EDS 観察写真によりにこれまでの結果をまとめることができる.

すなわち Al と Sn の凝固収縮差により,「焼き嵌め」の原理で発生する圧縮応力<sup>12)</sup>を考慮して,本金属組織を考察すると, Fig.4.4.6(a-1), (a-2)に示すように,冷却速度が遅い場合は,Al 相が Sn 相を取り囲むことが少ないために残留応力が発生しない. Fig.4.4.6(b-1),(b-2)に示すように,水冷程度の冷却速度では各相のサイズが 5 $\mu\text{m}$  程度となり Sn 相を Al 相が囲み圧縮残留応力が発生する. Sn 原子が連続した粒界を拡散<sup>3)</sup>することにより溶接表面まで移動して再結晶しウィスカが形成される. この場合,最もウィスカ発生密度が多くなる.

一方では, Fig.4.4.6(c-1),(c-2)に示したように,銅板チルによる  $10^3 \text{ K/s}$  以上の急冷凝固においては,サブミクロンの Al 中に Sn 相が更に細かく分散するので,粒界は連続していないために Sn 原子は拡散することができずにウィスカは形成されない. このように,溶接金属を凝固時に急冷凝固することは,ウィスカの完全な防止法として効果的である.

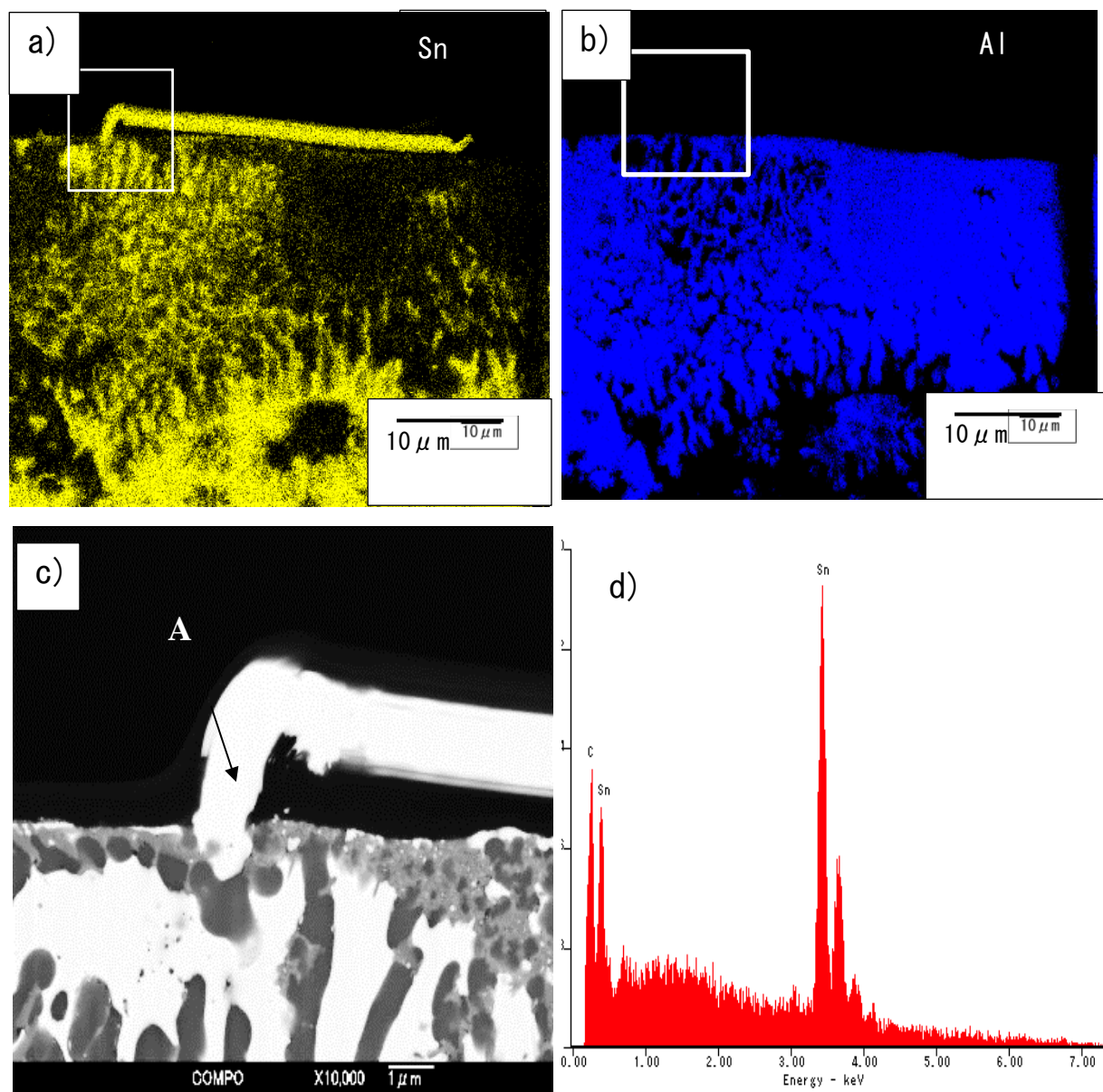


Fig.4.4.1 Sn whisker observed by FIB and EDS.



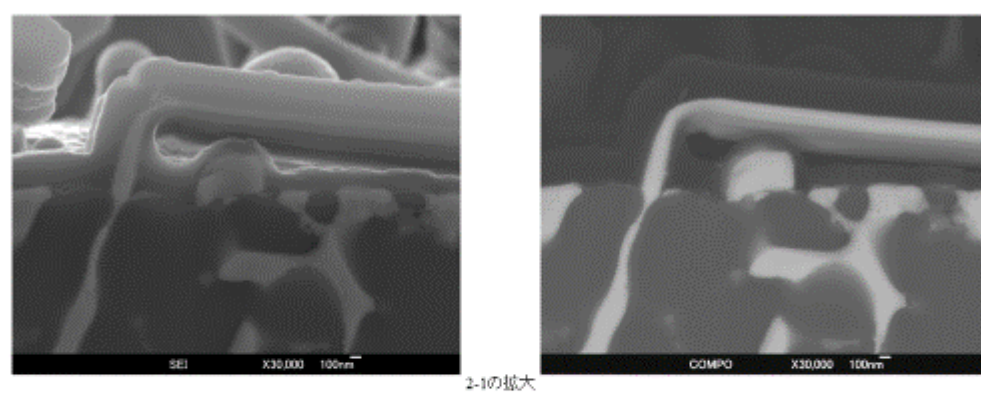
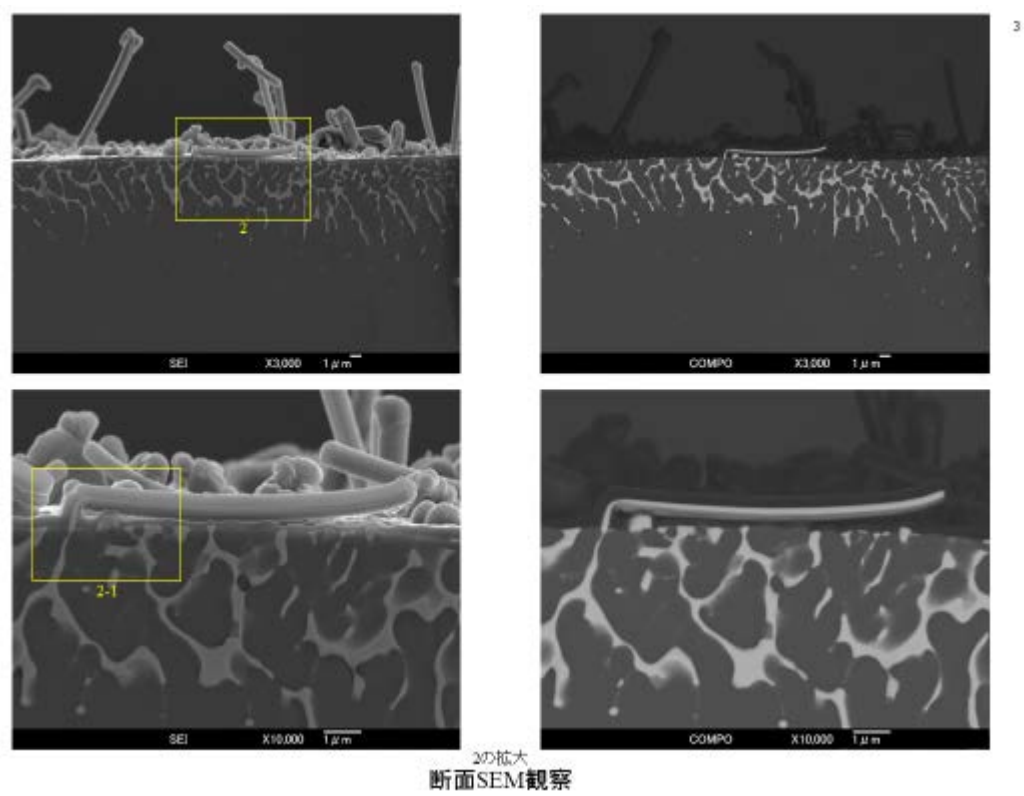
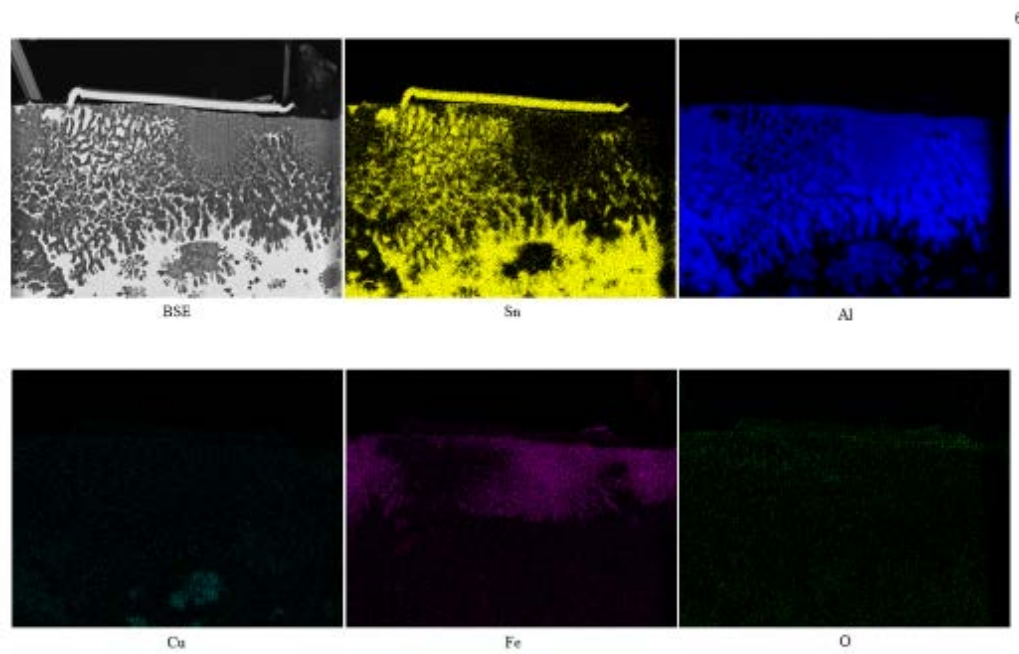


Fig.4.4.2 Microstructures by FIB





断面EDXマッピング分析

Fig.4.4.3 Microstructures by FIB and EDS

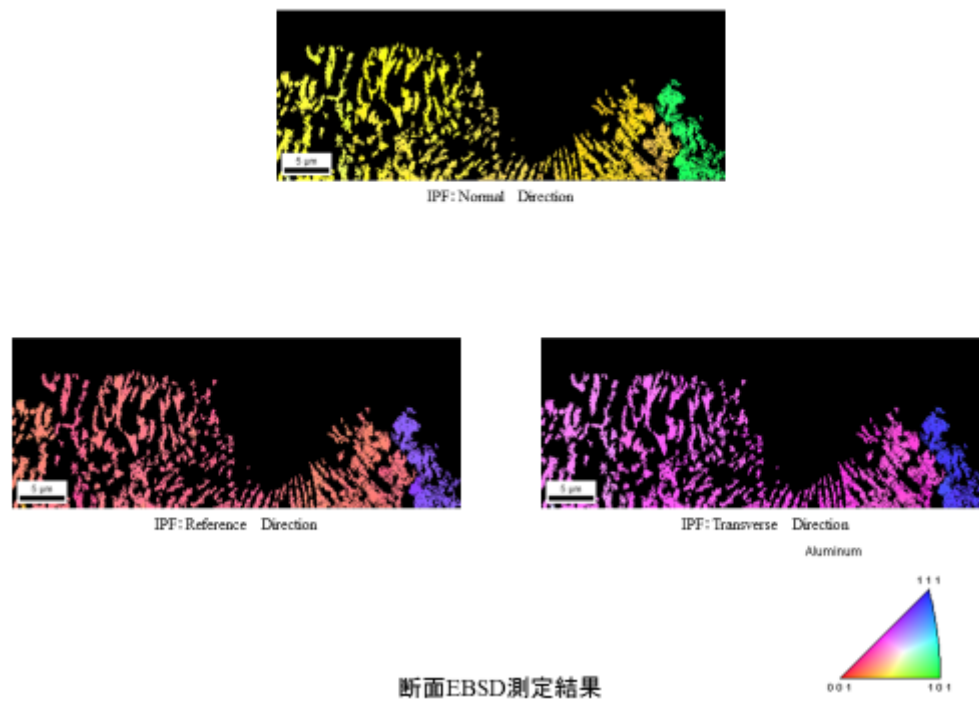
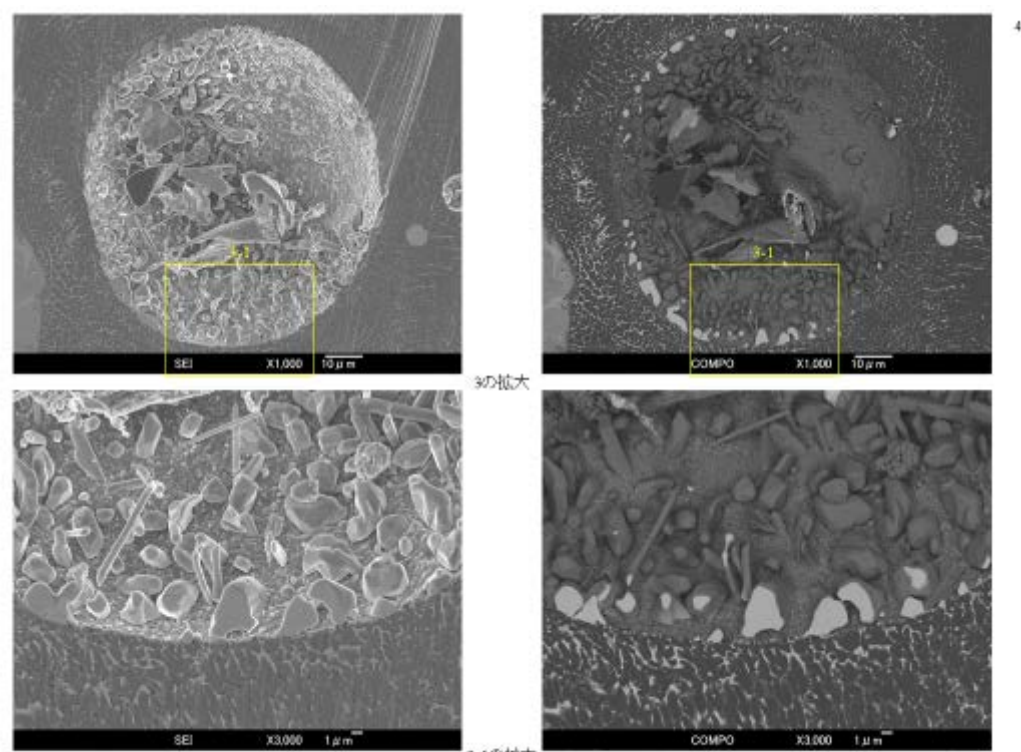
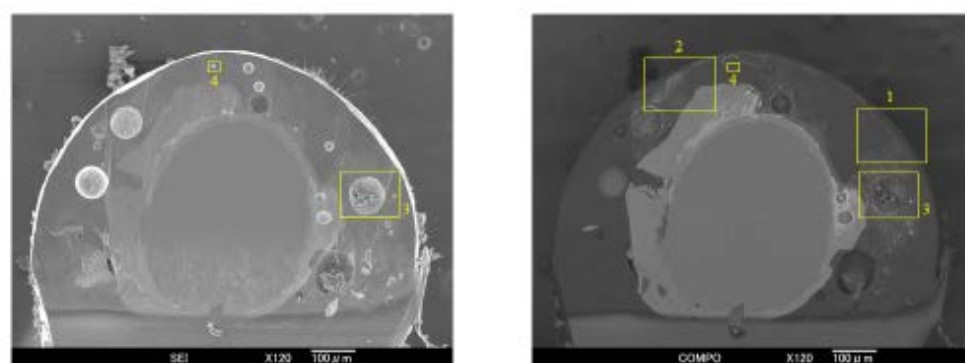


Fig.4.4.4 Microstructures by FIB and EBSD

本研究では、Sn ウィスカのメカニズムを解明するのみならず、電解コンデンサの製造現場で実際に役に立つ、効果的な防止法を考えることである。本章の実験では、銅板をチル（冷し金）として用いたので、このままでは製造現場の技術としては相応しくない。そこで、著者は Fig.4.4.7 に示したように冷却した銅の金型を使用して接合部を急冷する手法を提案する。この手法は、もともと久保内らが、溶接金属の成形<sup>11)</sup>をするために行ったものであるが、著者は、急冷凝固を実現するために使用することができると考え、実用的な手法として提案する。



CP加工後 断面SEM観察



CP加工後 断面SEM観察

Fig.4.4.5 Sn whisker formation in void of welded zone.



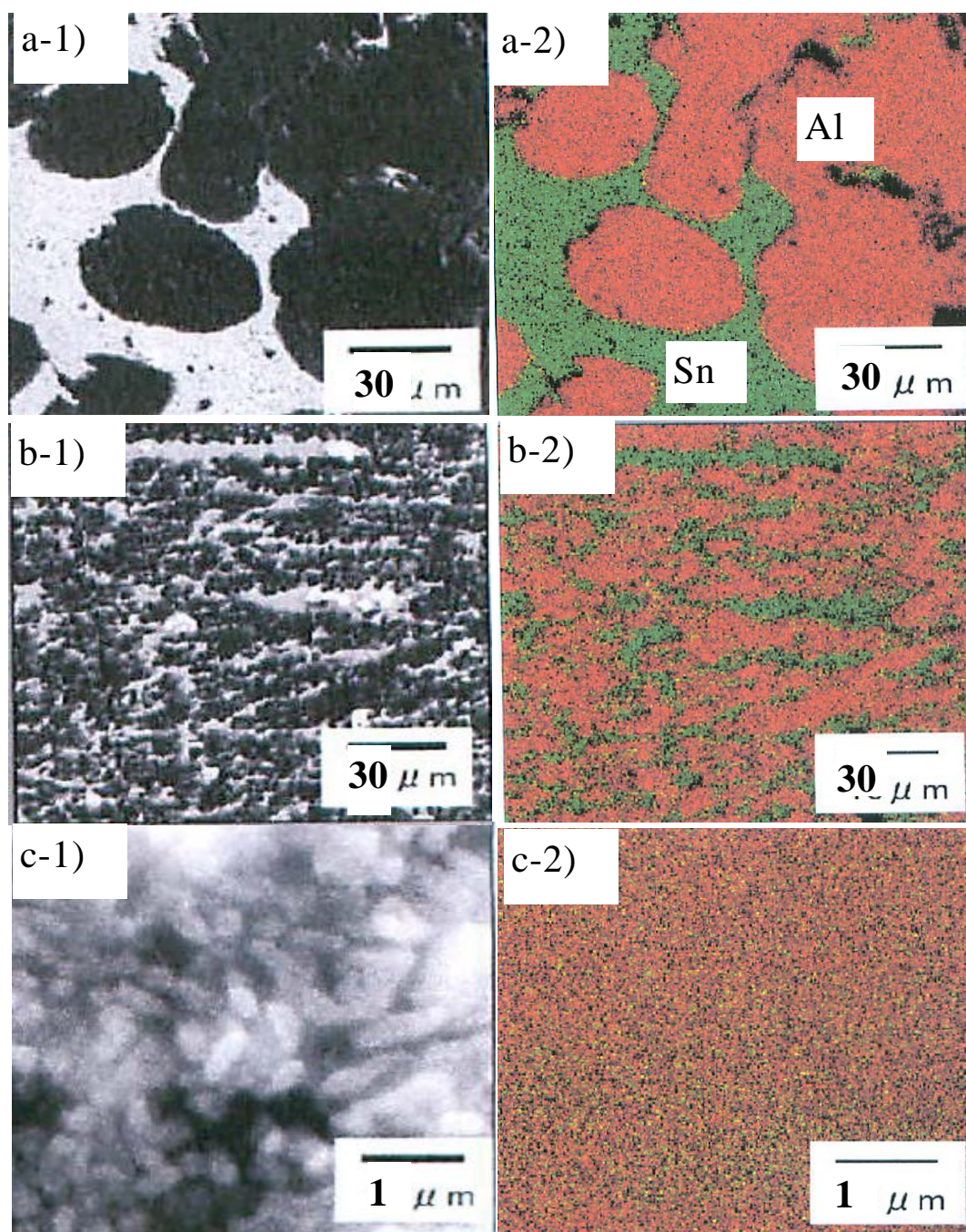


Fig.4.4.6 Three types of microstructures observed by SEM and EDS, a) cooled in air,  $T_c=230\text{s}$ , b) water quench,  $T_c=20\text{s}$ , c) cooled on Cu,  $T_c=7\text{s}$ .

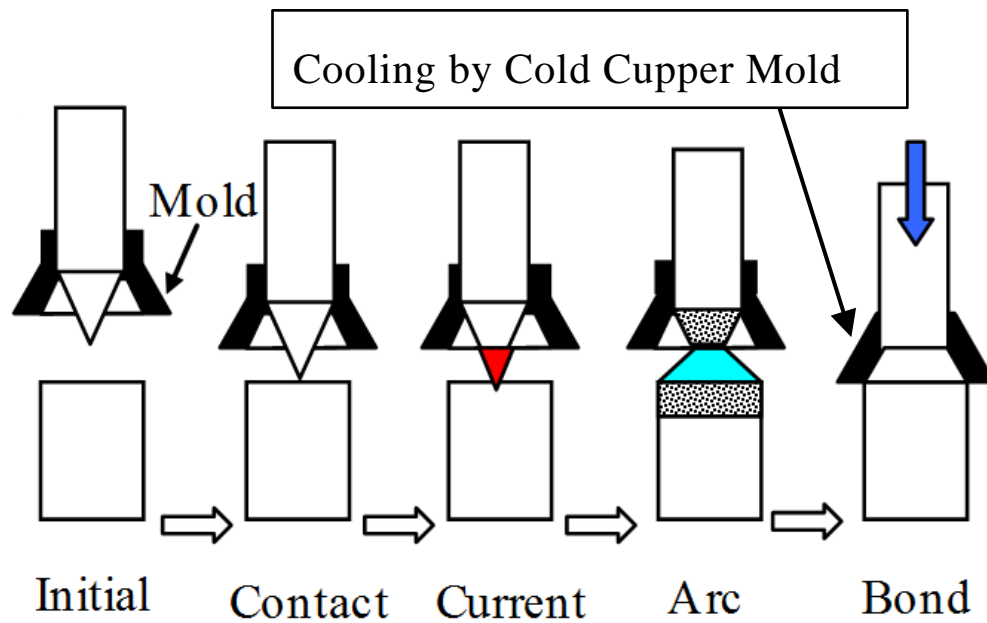


Fig.4.4.7 Practical cooling method by the copper mold

#### 4. 5 結 言

Al と Sn を含む電気端子接合部の冷却条件を変化させ, Sn ウィスカの発生状況に及ぼす金属組織の影響を検討し次の結果がえられた.

- 1) Sn ウィスカは Al と Sn の混合領域に発生する. 接合部が空冷及び水冷など比較的冷却速度が速い場合( $10^2 \sim 10^3$  K/s), Sn 相は Al 相に取り囲まれた混合領域を形成して凝固収縮率の差により圧縮の残留応力を発生してウィスカを形成する可能性が高い.
- 2) 冷却速度を遅くする( $< 1.9$  K/s)ことにより Sn 相組織は粗大になり, ウィスカは発生しにくくなる. Al 相と Sn 相が数百ミクロンに分離し, 残留応力が開放されるためと考えられる.
- 3) 冷却速度を極度に速くした場合( $> 10^3$  K/s),  $1\mu\text{m}$  以下の結晶粒の Al 相に微細な Sn 相が分散した相を形成して, ウィスカの発生を防止できる. すなわち, 分散している Sn 相のサイズが, 観察されるウィスカの最小直径  $1\mu\text{m}$  を下回る場合には, ウィスカを発生しない.

## 第5章 Sn ウィスカ発生と成長に及ぼす雰囲気の影響

### 5. 1 緒 言

著者は、これまでの研究成果を考慮し、電気端子部の Sn ウィスカ現象は、「駆動力の発生」、「原子の粒界拡散」、「表面から発生成長」というプロセスと考えている。これらの現象は、化学ポテンシャルエネルギーの移動として理解することができる。つまり、急冷凝固によって発生した内部圧縮応力が高くなり、化学ポテンシャルエネルギーの高い領域が Al と Sn 混合相に発生する。これが駆動力となり、結晶粒界拡散により Sn 原子が移動して表面から Sn ウィスカとなって発生成長する。

このとき、ウィスカ表面では Sn の結合が無くなり、表面エネルギーが増加することになる。このとき、ウィスカの発生成長の環境により、表面エネルギーが変化する。この表面エネルギーは低いほど、エネルギーが緩和されるのでウィスカは発生しやすくなる。ウィスカの発生成長環境としては、「真空中」、「気体中」、「液体中」、「固体中」が考えられる。理論的には、最も表面エネルギーが高い環境は、Sn 原子がむき出しになっている真空中であり、ウィスカは発生しにくいと予測される。一方、最も表面エネルギーが低い環境は固体の Sn 自身であるといえる。

本章では、ウィスカの発生成長挙動を、「真空中」と「大気中」で比較する。そして、真空中ではウィスカの成長が停止するなど、興味深い現象を観察したので報告する。



## 5. 2 実験結果

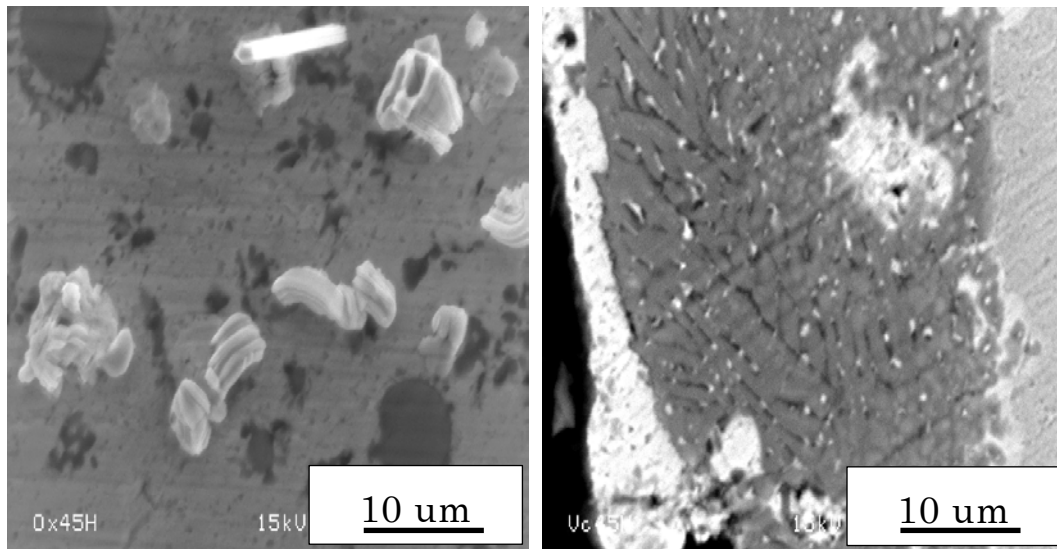
接合後の試料は、大気中および電子顕微鏡の真空状態を利用して  $10^{-3}\text{Pa}$  の真空下で保存し、溶接部における Sn ウィスカの発生と成長挙動を検討した。また、 $700^{\circ}\text{C}$  で Al と Sn を 50% 質量比で溶解して急冷させた Al-Sn 合金試料についても観察した。

Fig.5.2.1 に溶接後の試料を、大気中及び真空中に保持してその影響を示した。大気中に 45 時間保持した試料では多量のウィスカが発生している。一方、真空中に 24 時間保持した試料では、ほとんどウィスカが観察されない。

また、Al-Sn 合金試料を大気中と真空中に保持した場合の観察結果を Fig.5.2.2 に示す。大気中に 90 時間保持した Fig.5.2.2(a) の試料で、長さが  $50\mu\text{m}$  程度のウィスカが発生している、一方では、真空中に 150 時間保持したものでは、実溶接部の結果と同様に、ほとんど Sn ウィスカが発生していない。さらに注意深く観察すると、 $1\mu\text{m}$  程度の小さな Sn ウィスカが発生しているが、それが全く成長していないことが解る。このことから、真空にすることにより Sn ウィスカの成長が抑制されると言える。

さらに詳しく検討するために、実溶接部において、真空から大気に環境を変え同じ場所を観察した場合を Fig.5.2.3 に示す。真空中に保持している間は、ほとんどウィスカの発生成長は無いが、大気中に出すと 70 時間後には Sn ウィスカが発生し、250 時間後には多量のウィスカが形成されていることが解る。

以上のような現象を定量的に示すために、大気と真空の断続繰返し試験を実施した。Fig.5.2.4 に、溶接金属表面に発生した Sn ウィスカの成長を示す SEM 写真を示し、Fig.5.2.5 には成長曲線を示した。



(a) 45 hours in air

(b) 45 hours in vacuum

Fig. 5.2.1 Effects of environment on Sn whisker formation after welding.

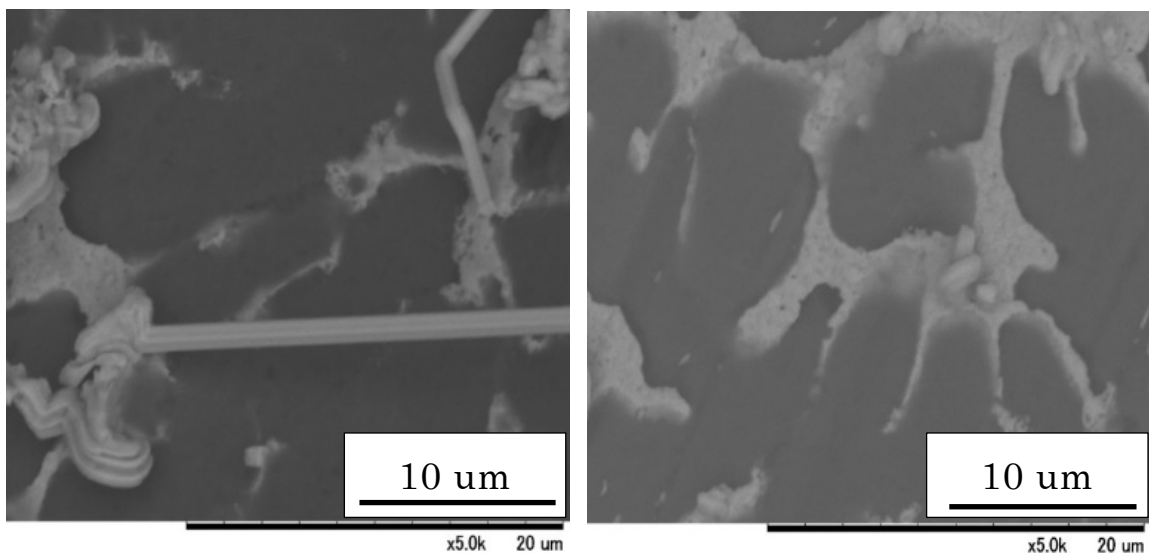


Fig.5.2.2 Sn whisker formation on the quenched Al-Sn alloy after holding in the air and vacuum environment. (a) 90 hours in air (b) 150 hours in vacuum.

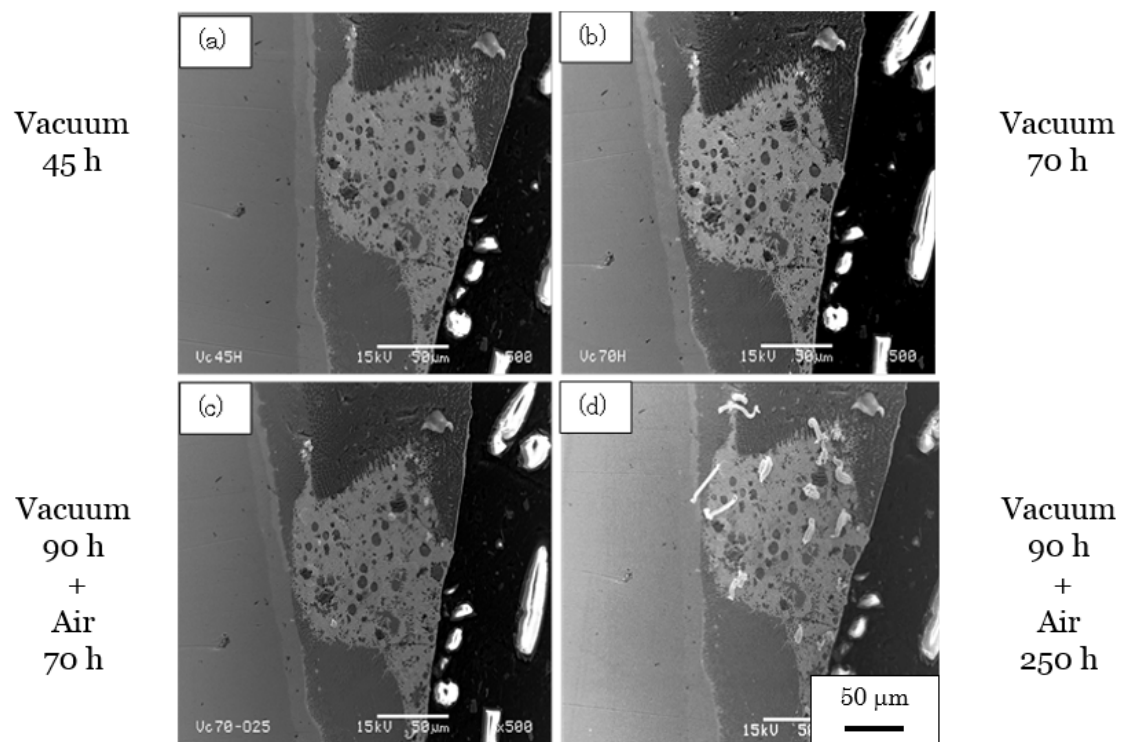


Fig.5.2.3 Observation of Sn whisker, a) no whisker with 45h keeping in vacuum, b) no whisker with 70h keeping in vacuum, c) initiation of whisker with 70h keeping in air, d) many whisker with 250h in air.

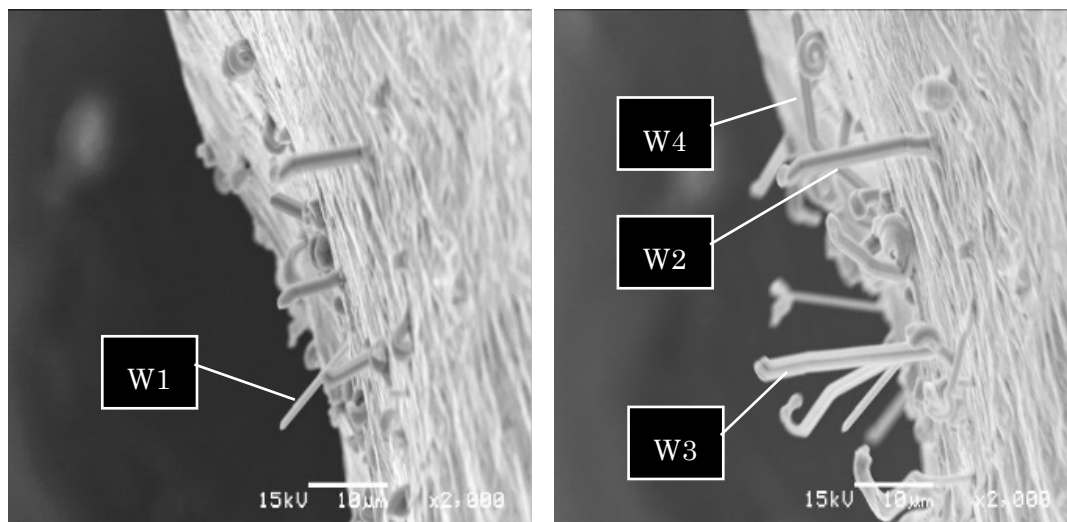


Fig.5.2.4 Sn whisker growing at welded surface of Al tab and CP

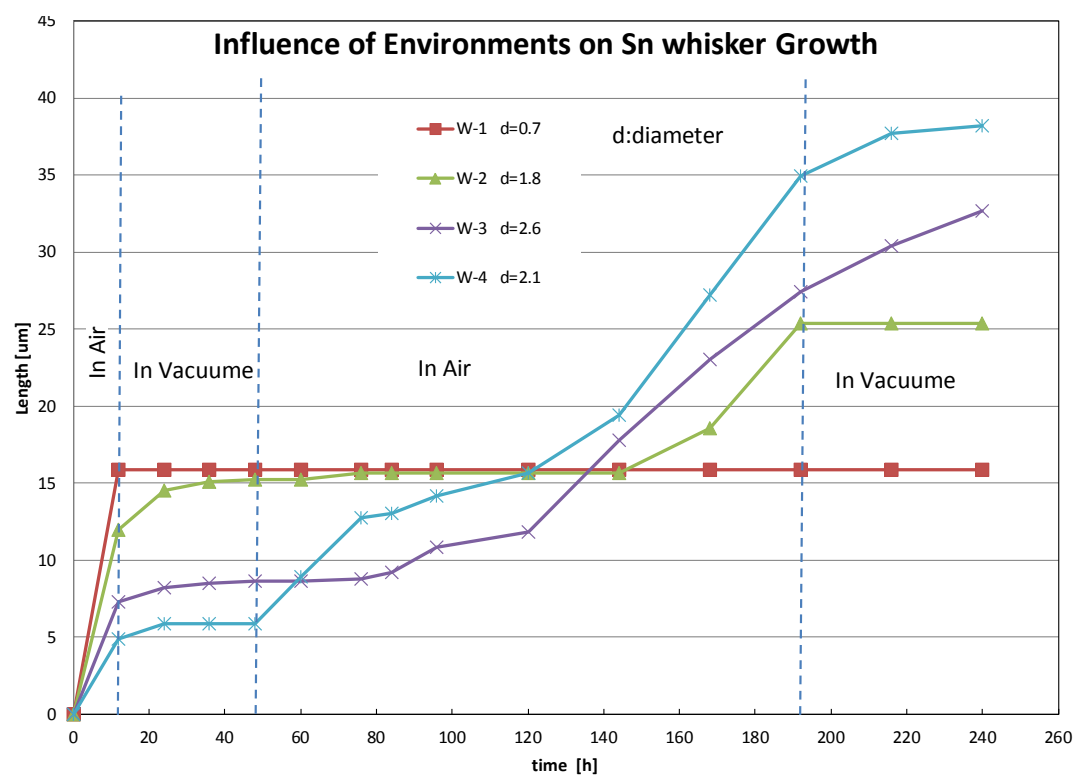


Fig.5.2.5 Sn whisker growing in air condition and stopping in vacuum

それぞれの Figure における W1～W4 のウィスカの番号は対応する．溶接直後に，大気中に 12 時間保持したことにより，ウィスカは 5～15 $\mu\text{m}$  程度成長する．真空中に保持した 24 時間すると 36 時間ではほとんど成長しない．また，この時，直径 1  $\mu\text{m}$  以下の小さなウィスカでは，真空中にすると直ちに停止して，その後に大気中にも戻しても成長しない．直径が 2 $\mu\text{m}$  程度のウィスカは，真空中にすると成長速度が急に減速して真空中にして 36 時間後には完全に停止した．次に，溶接後 48 時間後に真空中から大気中に戻すとウィスカは再び成長を始める．しかし，w-2 と w-3 のウィスカでは大気に戻して数 10 時間後に成長を開始した．溶接後，192 時間後にもう一度，大気中から真空中にすると，再びウィスカは成長速度を減速してやがて停止する．このように，直径が 0.7～2.6 $\mu\text{m}$  のウィスカは，大気中では成長して，真空中では成長を停止する．ただし，ウィスカ保持環境を大気と真空中で相互に切り替えた場合は，ウィスカの成長と停止は遅れ時間を伴って発生する．

### 5. 3 考 察

真空環境と大気環境におけるウィスカ成長挙動を酸化による表面エネルギー変化の観点から考察する．Fig.に示すように，ウィスカを成長させるときに消費するエネルギー  $\Delta\mu^e$  は，成長前後のポテンシャルエネルギーの差で有り，次の(5.3.1)式に示される．

$$\Delta\mu^e = \mu^a - \mu_o - \gamma_s \quad (5.3.1)$$

酸素が存在するかどうかで  $\gamma_s$  が大きく変化する．酸素が存在する場合は Sn が酸化物を形成して表面が覆われるので，表面エネルギーを低下させる．一方，真空中では結合していない Sn 原子が現れるので表面エネルギーは高くなる．ウィスカの直径が小さいほど，Sn 単位体積あたりの  $\gamma_s$  が大きくなるので，式(1)の  $\Delta\mu^e$  小さくなるので，Fig.5.2.4 において記号 W1 で示したように，小さいウ

ウィスカは真空にすると簡単に成長を停止する．大きなウィスカほど，真空の影響は小さくなり，真空による制止が難しくなると考えられる．

ここで，真空にするとウィスカの成長が停止することについてエネルギー的な観点から整理する．Fig.5.2.6 に示すように，溶接金属において高い化学ポテンシャル  $\mu^a$  を有していた Sn が，ウィスカを発生して  $\mu^0$  と表面エネルギー  $\gamma^s$  になったと考える．エネルギー  $\mu^0$  は，単結晶で無欠陥のウィスカであり下限値を示すものであり一定値である．表面エネルギーは，酸化膜などで覆われれば低下するなど環境によって変化する．Fig.5.2.6 でウィスカ形成のために消費されるエネルギー  $\Delta\mu^e$  は，駆動力と考えても良い．

ウィスカの発生成長について

【大気中保持】ウィスカの表面が酸化膜覆われるので，表面エネルギー  $\gamma^s$  は小さくなり，その結果ウィスカ形成に消費されるエネルギー  $\Delta\mu^e$  は大きくなるので，ウィスカの駆動力が大きく，発生しやすくなる．

【真空中保持】ウィスカの表面はむき出しになり，表面エネルギー  $\gamma^s$  は最大となる．その結果ウィスカの形成に消費されるエネルギー  $\Delta\mu^e$  は小さくなるので，ウィスカの駆動力は小さく，成長は停止する．

また，ウィスカのぬれ性に関しても Fig.5.2.6 を使ってエネルギー的な説明が可能である．

ウィスカのぬれ性について

【大気中保持】酸化皮膜で覆われているので表面エネルギーは小さく，それに伴って表面自由エネルギーは小さくなる．表面自由エネルギーは，表面張力に等しいのでぬれ性は悪くなる．

【真空中保持】ウィスカはむき出しで表面エネルギーは最大値を持つ．それに伴って表面自由エネルギーは大きくなる．表面自由エネルギーは，表面張力に等しいのでぬれ性は良くなる．

以上の様に，ウイスカのエネルギー論により，真空中における不思議な現象と考えられた，ウイスカの成長停止は科学的に説明が可能となった．さらに次のような，応用が考えられる．

【宇宙溶接】宇宙などの高真空中で接合すれば，ぬれ性が良くなるので，溶接部の形状は良くなり，ウイスカは全て **Fig.5.2.7** のノジュール状になり，針状 7 ウイスカの成長は完全に防止できる可能性がある．

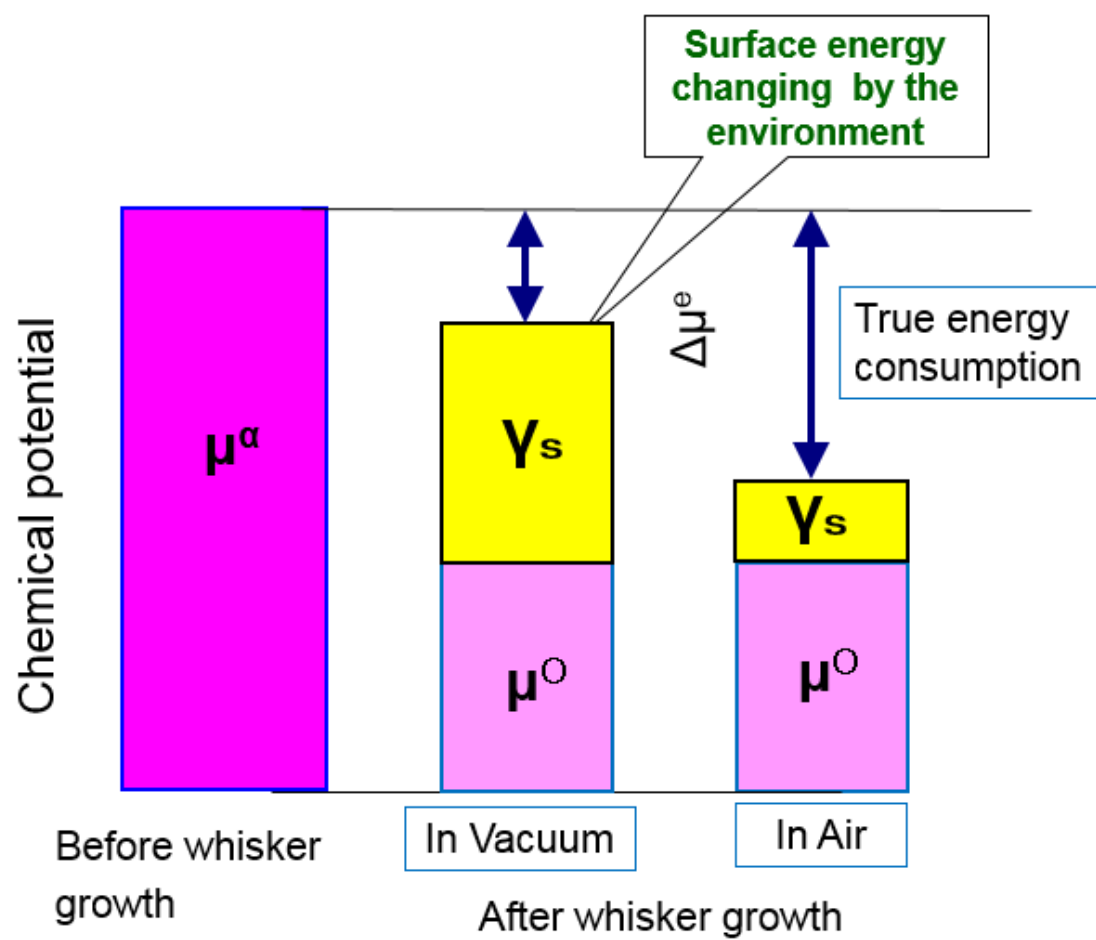


Fig.5.2.6 Whisker Surface energy in vacuum and air



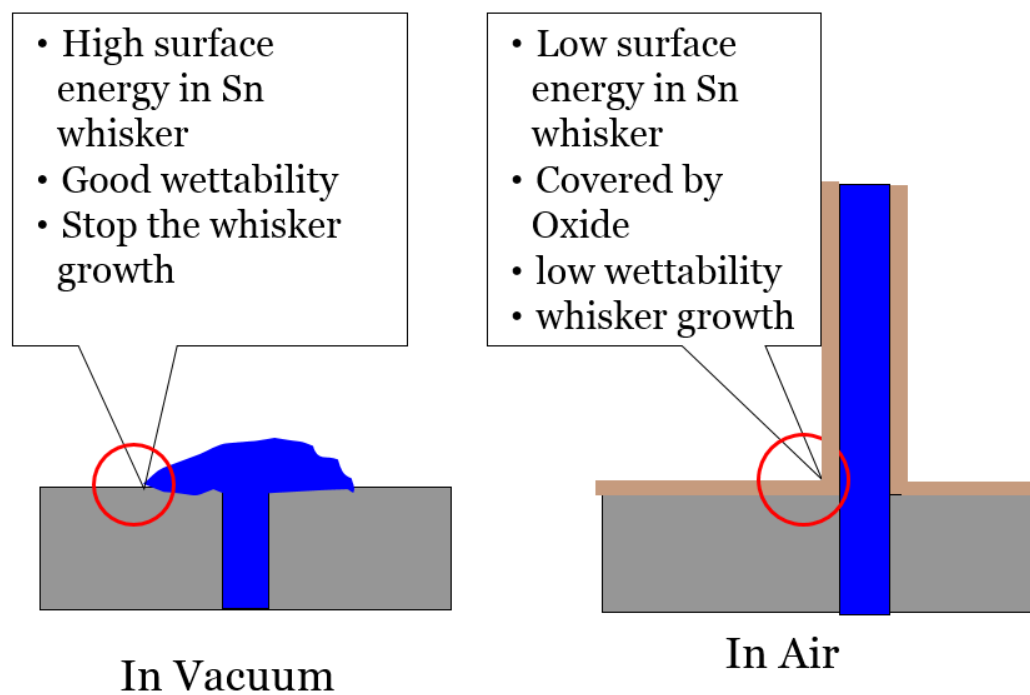


Fig.5.2.7 Schematic modeling of whisker formation in vacuum and air environment

#### 5. 4 結 言

アルミニウムタブと Sn メッキした CP 線のアークスタッド溶接部を，大気中および真空中環境下に保持して，発生成長する Sn ウィスカを観測し，次の結果が得られた．

- 1) 大気中では，Sn ウィスカが発生成長するが， $10^{-3}\text{Pa}$  程度の真空中では，Sn ウィスカは発生するが成長しない．
- 2) 大気中で成長している Sn ウィスカを真空中に保持すると，成長速度を減少して，その後に停止する．細いウィスカほど停止するのが速い．
- 3) 真空中で停止しているウィスカを大気中に保持すると，直径  $1\mu\text{m}$  以下のウィスカは停止したままであるが，直径  $2\mu\text{m}$  以上のウィスカは成長を再開する．
- 4) 真空中において Sn ウィスカの成長が停止する原因は，真空中では Sn は酸化しないため，ウィスカの表面エネルギーが真空中では大きくなるので，停止する．ウィスカの発生と成長は，溶接金属中で化学ポテンシャルの高い領域が，ウィスカを発生することによりエネルギーを低下させるというポテンシャルエネルギー論によって説明する事が出来た．すなわち，真空中ではウィスカの発生により反ってエネルギーが増加するのであれば，発生しないと考えられる．
- 5) 直径  $1\mu\text{m}$  以下の細いウィスカでは，単位体積あたりの表面積が大きくなり，真空中で成長を停止しやすくなる．また，一旦停止したウィスカは再成長しない．

## 第6章 Sn ウィスカの防止法

### 6.1 緒言

電気部品端子の溶接部における Sn ウィスカの現象に関して、これまでに論じた中で、ウィスカを防止するための多くの方策が提案された。ここでは、これらの防止法を科学的な観点から考察し、具体的に接合現場で適用する際の効果と問題点を、10 種類の手法についてまとめた。

これらの手法は、2 つに分類できる。ひとつには駆動力として化学ポテンシャルを低減する方法であり、もうひとつはウィスカ発生の環境を制御しようとするものである。著者はこれまで、自身が発見に至った防止法のみならず、研究室内において共同で発見したいくつかの防止法がある。これらを、10 の手法に分けて以下に分類する。著者自身が発見して実証した防止法は、6.2.3, 6.3.1 および 6.3.2 であり、6.3.5 は著者のアイディアであるが実験はこれからである。他の研究者が主体となり、著者と共同で実験をして発見に至った防止法は、6.2.1, 6.2.2, 6.2.4, 6.2.5 および 6.3.3 である。そして、当研究室において見出され著者が関わっていない防止法は、6.3.4 である。

尚、溶接部に塗装するなど機械的にカバーするような「コンフォーマルコーティング」と呼ばれる手法に関しては、今回の防止法の対象としていない。

## 6. 2 化学ポテンシャル低減による防止法

### 6. 2. 1 冷却速度低減法

この手法は、「4. 3 冷却速度の影響」において、溶接金属やジグを予熱して、凝固後の冷却速度を低下させる方法に相当する。

溶接後の冷却速度を低下させるほど、残留応力が緩和される。金属組織には変化が起こらないが残留応力が低下することにより化学ポテンシャルエネルギーが減少し、その結果 Sn ウィスカの発生は軽減される。

通常、溶接現場において溶接後の冷却速度を低下させる場合は、溶接材料とジグを予熱すれば良い。本研究においては、473K(200℃)まで予熱した。これにより冷却速度は低下し、Sn の発生数は低減されるが、完全に防止することは出来ない。つまり、余熱による冷却速度の低下により残留応力を十分に取り除くことはできないが、ウィスカの発生数を極めてわずかにすることが可能である。

### 6. 2. 2 固相分離促進法（酸素雰囲気、フラックス）

この手法は、「4.1 緒言」で示した、溶接シールドガスに酸素を混入する手法に関連する。また、Fig.4.4.7 で示した金型を組合せて溶接部を成形する必要がある。

Al と Sn の固相分離を促進して、化学ポテンシャルを低下させる方法が、本研究の過程で見ついている。溶接雰囲気のアルゴンガスに酸素を 10%程度混合する方法である。通常アルゴン雰囲気で作成した金属組織と比較すると、

Sn は丸みを帯びて大きな塊で分離している．これにより，ウィスカはほとんど発生することは無くなった．酸素混合による固相分離の促進効果の原因は特定されていない．著者の推測では，酸素の影響により接合時のアーク温度が高くなり，溶接金属がより高温になることにより，金属の流動性が良くなり Al と Sn の分離が促進されたと考えている．一方で，この手法を実際に接合現場で使用する事には抵抗がある．それは，酸素を混合すると言うことは，電子部品端子接合部に酸化膜が生じて変色することを意味する．また，アルゴン 100% の雰囲気と比較して溶接部は酸化して，そのマクロ的な形状も変化する．つまり，アルゴン雰囲気では，滑らかな形状を示しているが，酸素 10% 雰囲気で接合すると，「たまねぎ状」の膨らんだ形になる．このような形は，コンデンサを組立てる過程でゴムのシールをする場合の抵抗になり，この手法を使用することが出来ない．

マクロ的に変形した接合部を改善する方法は 2 つある．ひとつにはフラックスを用いる方法である．酸素の存在により変化した Sn のぬれ性を，フラックス剤で改善するものであるが，この手法は製造現場で用いることは出来ない．なぜなら，フラックスには強い化学反応性を持つフッ化物や塩化物が入っているので，電子部品にダメージを与える可能性があるためである．フラックスの使用は，研究室でのウィスカ防止法としては成立するが，現場では NG となる．

もうひとつの溶接形状改善法は，金型を使用する方法である<sup>11)</sup>．冷却した小さな銅製の金型を使用することにより溶接金属の形状を組立てに支障の無いようにすることが出来る．この手法は，過去においてある中小企業で実施されていた<sup>11)</sup>．著者らも，共同研究を実施していたのであるが，極めてアナログ的な

装置で調整が難しく、その企業の消滅と同時に金型による Al タブと CP 線の接合法は実施が出来なくなった。今後は、本研究の成果を基にして、金型接合をデジタル溶接機で再現する試みが必要と考えられる。

### 6. 2. 3 凝固速度低減法

本方法は、Fig.4.3.2 の炉冷金属組織に相当するものであり、凝固速度を緩やかにして Al と Sn の固相分離を促すものである。本研究の Fig.6.2.3 は、溶接金属を再現するために、Al と Sn の合金を冷却する際に、700℃付近から炉冷をし、1 週間を経過した試料である。粗大な金属組織になり、Sn ウィスカの発生は抑制される。これは、急冷凝固した接合部では、Sn の周りを Al が取り囲み、圧縮残留応力を発生するのであるが、炉冷では Sn を取り囲むことが無くなり、応力が緩和されるためと考えられる。

この手法は極めて効果のある手法であるが、実際の接合部に適用することは難しい。電子接合部を、Al の融点以上に加熱して緩やかに数時間かけて冷却することは製作に時間がかかるだけでなく、大がかりな装置を必要とするからである。

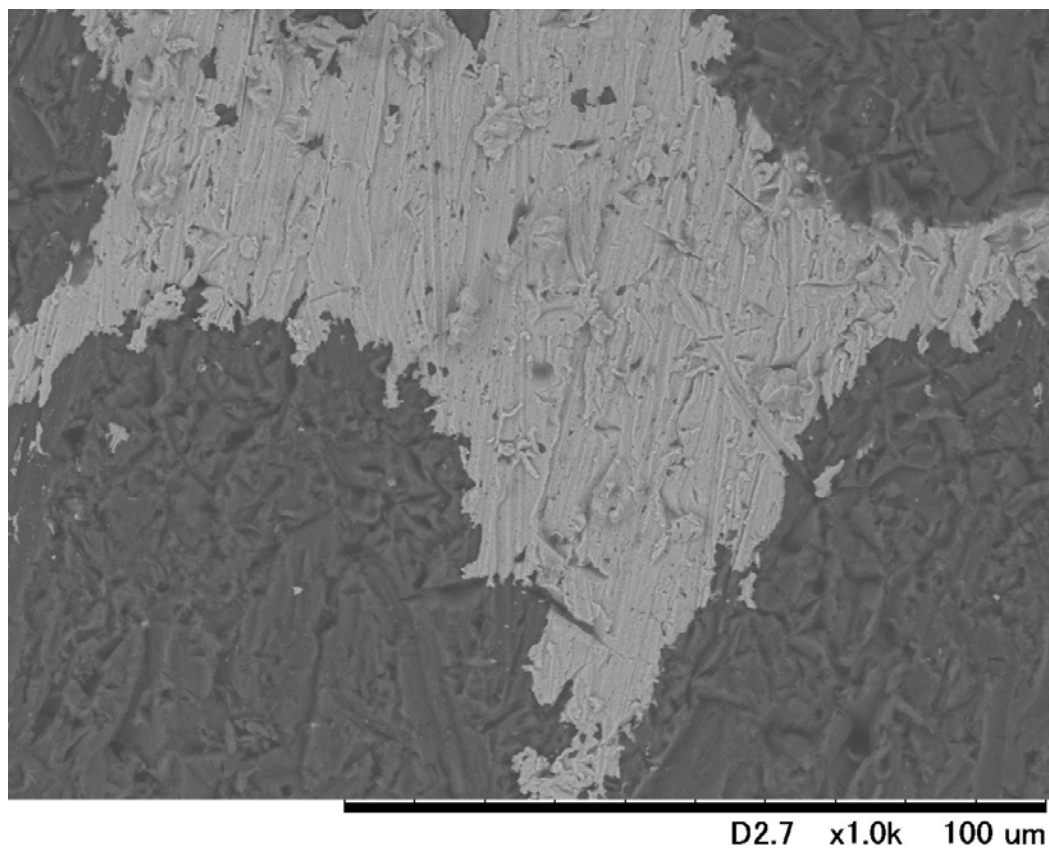


Fig.6.2.1 Microstructure cooled in the furnace.

#### 6. 2. 4 表面処理法

溶接部においては、ウイスカは Al と Sn の混合相から発生することが観察された。これは Sn を取り囲む Al が Sn に圧縮の残留応力を発生させているからである。そこで、化学処理により金属組織を変化させてウイスカの発生を低減する方法がある。ひとつには、表面において水酸化ナトリウムを用いて Al を選択的に除去するものである。村上らは、Sn を取り囲む Al が無くなるので、残留応力が緩和されてウイスカの発生は低減される事が報告されている<sup>12)</sup>。一方で、強い薬品を使うことは電子部品に悪影響を及ぼすこともあり製造工程に使用する難しい。

佐々木、榊田は、金属コーティングをすることによってウイスカを防止できることを発表した<sup>21)</sup>。Fig.6.2.2(a)に示す。これは、残留応力の無い Sn メッキ層を付加することにより、粒界拡散を示す 3.4.3 式における  $grad\sigma$  がゼロになり、それに対応して Sn の拡散速度がゼロになり、ウイスカの成長がストップすることによると考えている。

この場合に、Fig.6.2.3 に模式図で示すように効果的なメッキ層の厚さは、Sn の結晶粒径の  $5\mu\text{m}$  以上である必要がある。つまり、メッキ層は  $10\mu\text{m}$  以上で結晶粒が厚み方向に 2 個以上存在しなければ効果は低いことがわかった。



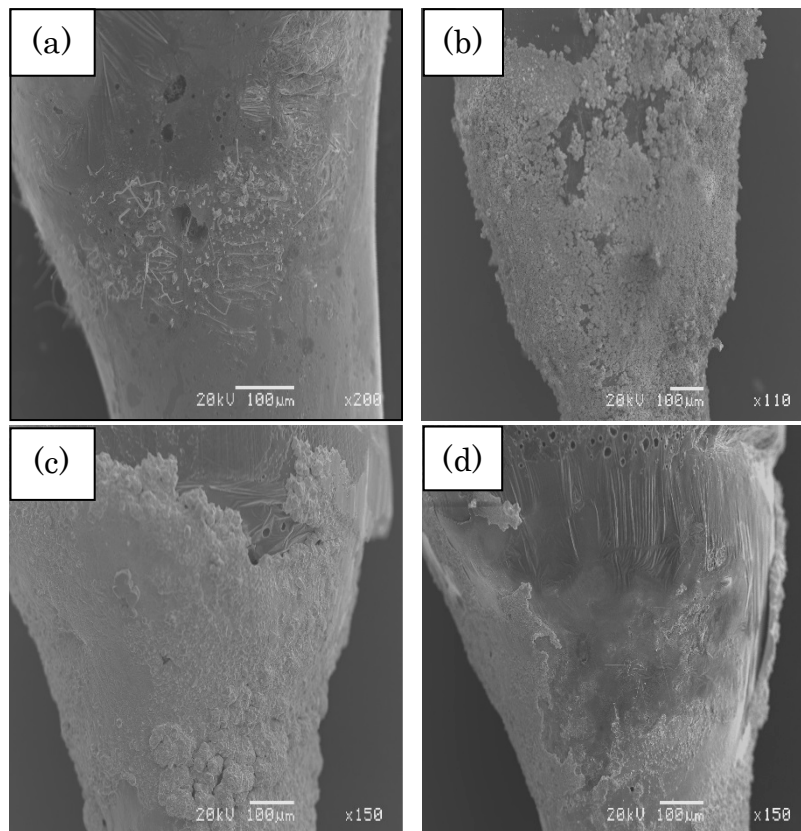


Fig. 6.2.2 Whisker suppression by plating the welded zone. SEM images of the welded zones (a) without plating, and with (b) Zn plating, (c) Sn plating, and (d) incomplete Sn plating.

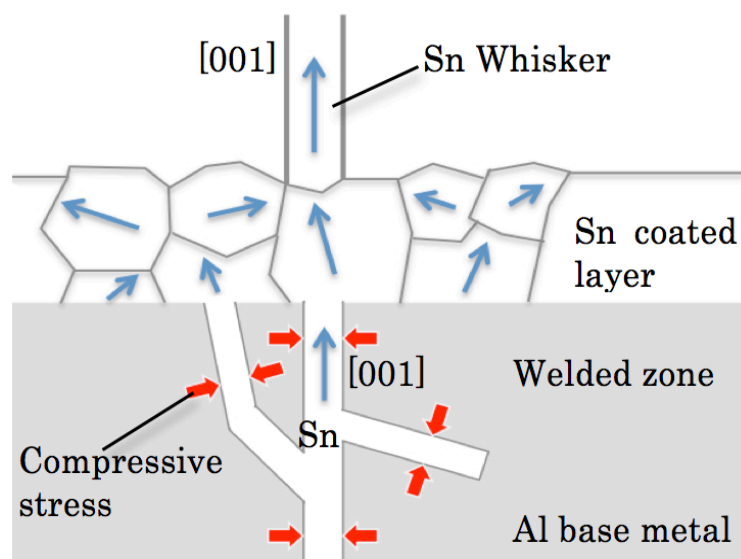


Fig.6.2.3 Schematic of Sn whisker formation and the Sn coated layer on a welded *metal zone*.

## 6. 2. 5 残留応力低減法

4章 4.2に示したとおり接合後に残留応力を低減して Sn ウィスカの発生を低減する方法がある。ひとつは、後熱処理 (PWHT) によるものである。Al および Sn の融点以下で加熱すると、応力低減効果は少なく、かえって Sn ウィスカを促進することになる。本研究室において、千田が Al と Sn で形成される溶接部を 573K に保持することによりウィスカが著しく減少することを確認した<sup>17)</sup>。したがって、この場合 Sn 凝固温度 505K (232℃) 以上の 573K (300℃) で保持して残留応力を低減する。Sn は溶融するので微細組織中を液体として移動して応力は緩和されることが多い。また、既に成長した Sn ウィスカは溶融するので除去される。しかしながら、Sn が完全に Al によって囲まれた場合は、Sn の流動は起こらないので、この部分では応力は低減しない。これまでの当研究室でのデータによれば、300℃保持後に常温で観察すると、ウィスカの発生数は 1/10 以下になるが完全な防止には至らなかった。したがって、300℃保持は、既に発生したウィスカ除去とその後の発生の抑制に効果的である。

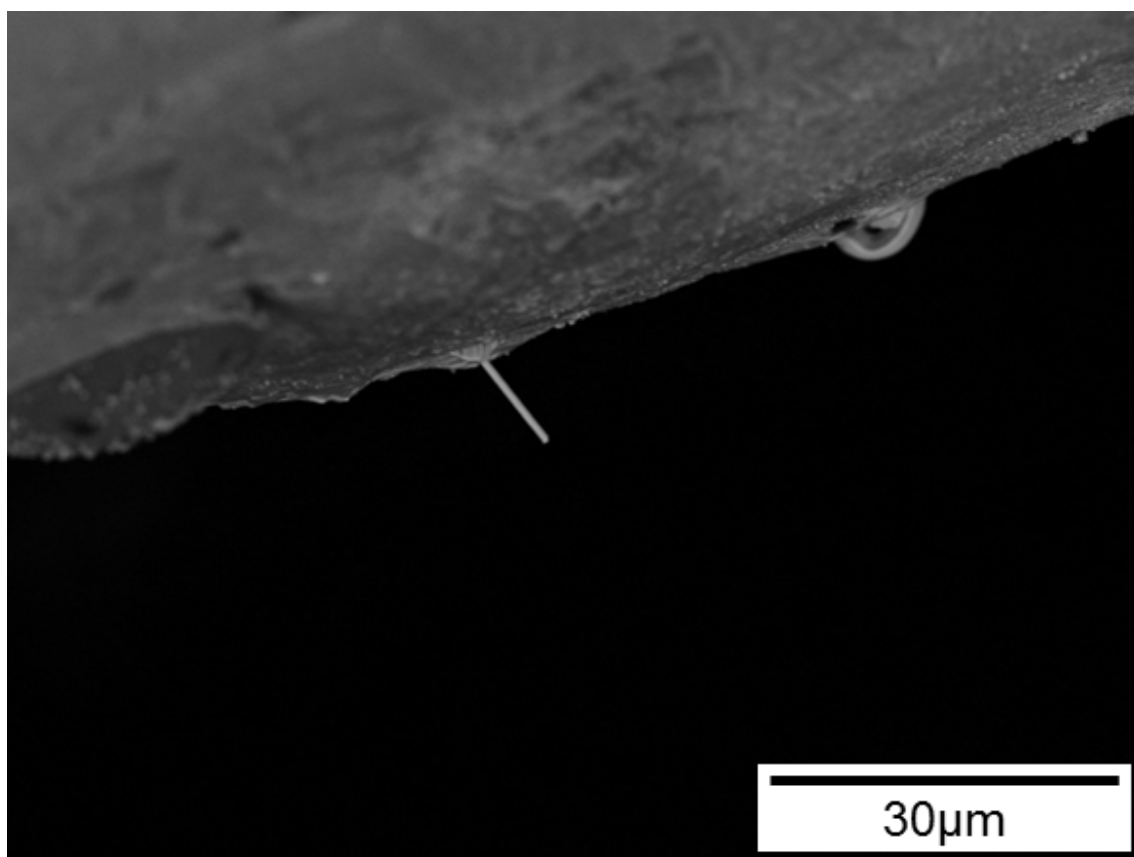


Fig.6.2.4 Small whisker formation after PWHT at 300°C.

## 6. 3 成長環境の効果

### 6. 3. 1 結晶粒微細化法

本研究では急冷凝固により Sn を  $1\mu\text{m}$  以下にして Al 相に分散して Sn ウィスカの発生を防止する方法を考案して、効果的であることを実証した。この現象をエネルギー的に説明すると、ウィスカの直径が小さくなると単位体積あたりの表面エネルギーが大きくなるためである。そのため、直径  $1\mu\text{m}$  以下のウィスカはほとんど観察されず、Sn の直径を  $1\mu\text{m}$  以下にして分散することはウィスカの防止になる。一方で、この手法の難しさは、銅板などのチル金属により  $10-3\text{K/s}$  以上の超急冷凝固を実現する必要がある。

4 章 4.4 および Fig.4.4.7 で示したように、製造現場でこの手法を行う場合は、金型を使った特殊な接合をする必要があるため、効果的な方法ではあるが、現実的には行うことが難しい。

著者らは 2012 年に発表した論文中(8)で、金型による接合部の成形について発表した。この手法は、連名者である西川（ニューセントラル株）が開発して実施していたが、独自のアナログ機械を使用した特殊技術であり、現在は会社も装置も残っていない。金型による CP 線のマイクロ接合は、過去において実施されていたことを明記しておく。学術的には、ウィスカを防止できる可能性のある優れた技術であるが、経済的な観点から消失してしまった技術である。

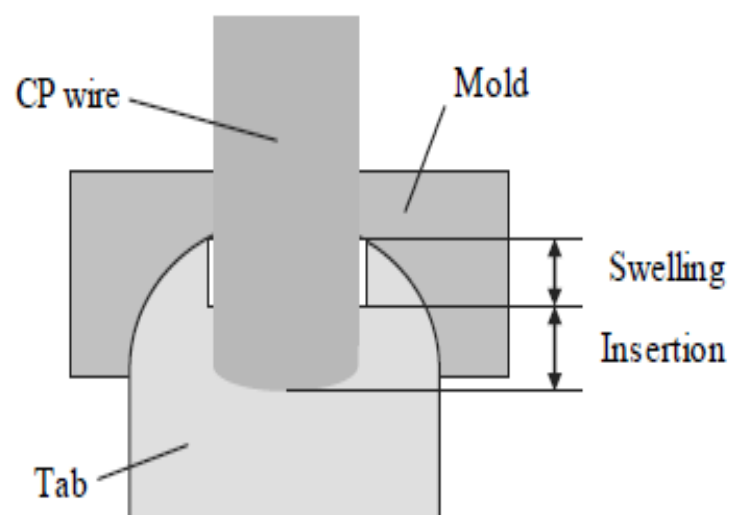


Fig.6.2.5 Cooling method by copper mold

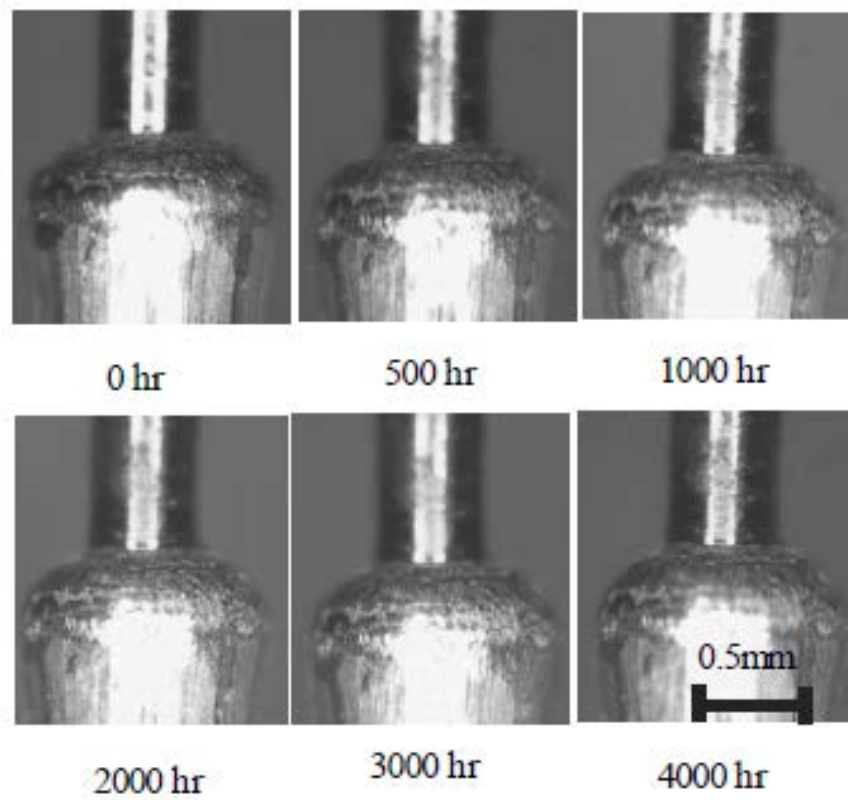


Fig.6.2.6 Whisker accelerated test on 55°C, 85% humidity

### 6. 3. 2 真空保持法

本論文の 5 章で述べた「真空中ではウイスカが発生しにくい」という原理を、ウイスカ発生防止法として実際に用いることは可能である。この防止原理をエネルギー的に説明すると、真空中ではウイスカ表面がむき出しになり、この表面エネルギーが増加するため、駆動力として化学ポテンシャルが消費されるのでウイスカは発生しにくくなる。一方、酸素が含まれると、ウイスカ表面は酸化膜で覆われるために、ウイスカの表面エネルギーは真空中に比べて低下することとなり、駆動力は有効に働きウイスカが発生成長する。

アースタッド溶接においては Ar シールドガスで保護しているが、溶接後も真空中に保つか、もしくは不活性ガスや酸素を含まない液体中などに保つ必要がある。生産工程として真空中を保つことは可能であるが、その後に真空を保ち続けるためには特別な配慮が必要である。その手法には、2 つ考えられる。

ひとつには、製品として接合部が真空を保つように設計することである。すなわち、接合部が製品内部に封入され、酸素を遮断することである。大気中で遮断しようとした場合、金属や溶液中を拡散してくる酸素原子も防ぐ必要があるので、特殊な物質によるコーティングの開発が望まれる。

次に、完全に真空中における使用に限定した場合、表面の酸化を原因とする Sn ウイスカの発生を防止できる可能性は高い。例えば、真空環境で作動する人工衛星用の部品として使用することなどが考えられる。



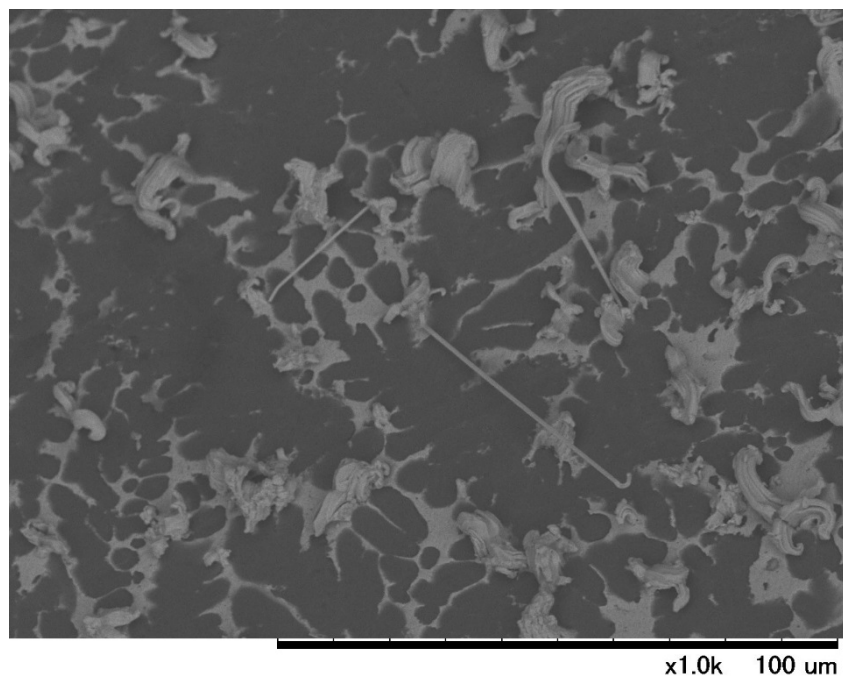


Fig.6.3.1 Many whisker observed in Al-Sn alloy held in air 150hr.

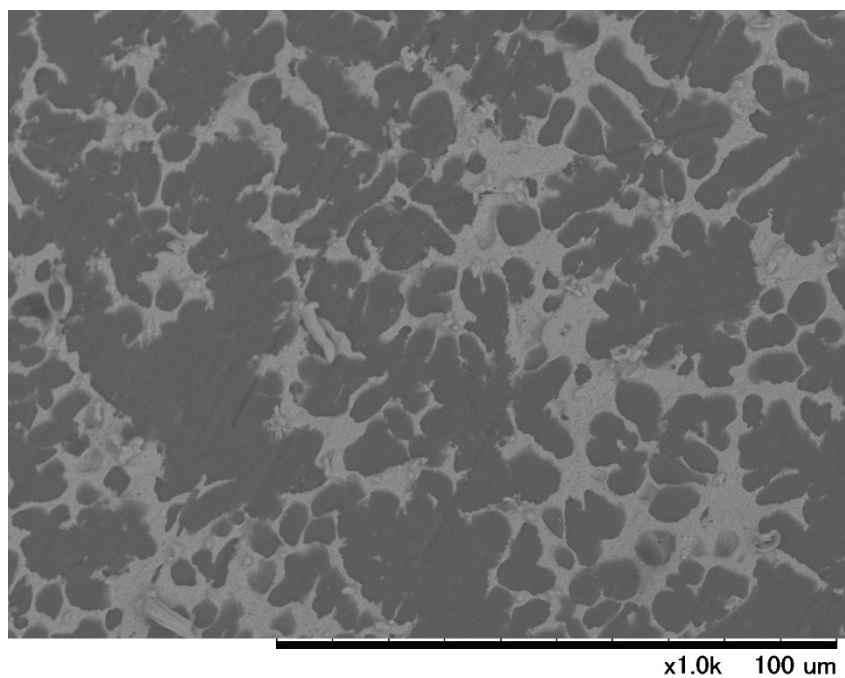


Fig.6.3.2 No whisker in Al-Sn alloy held in vacuum 150hr.

### 6. 3. 3 溶液保持法

著者らは、溶接部を水の中に数時間漬けることによりウイスカの発生を効果的に防止すること出来ることを見出した(15)。この原因については未だ検討中であるが、溶接部における Al 相が酸化して、微細粒子に変化して部分的に除去されることにより応力が緩和されていると考えている。すなわち、表面における Al が水と反応して水酸化物を経て最終的に酸化物に変化している。実際に、表面は粉状に白くなることが観察されている。表面における Al が粉状に崩れることにより、拘束されている Sn の残留応力が開放されて、ウイスカの発生が停止したものと考えている。

このような水に浸漬する手法は、電子部品製品に対する影響を少ないので、適用できる可能性はある。

### 6. 3. 4 残留応力低減法

ここでは、熱処理や化学処理以外の残留応力低減の可能性について示す。4章 4.1 に示したように、本研究室における森川らは、溶接部を溶液中の浸漬し、超音波をかけるとウイスカが制御できることを明らかにして特許を取得した<sup>21)</sup>。これは、溶接の残留応力が超音波により部分的に開放されるためと考えている。ウイスカをかなり低減できるが完全ではない。溶接金属表面にダメージを与えることなく、短時間でウイスカ軽減効果を得ることが出来るという特色を持つ。

### 6. 3. 5 極低温変態法

本論文で対象としている Sn は、常温で延性の高い  $\beta$  スズである。 $\beta$  スズは、263K(-10℃)の温度で  $\alpha$  スズへの変態を開始する。 $\alpha$  スズは、ダイヤモンド構造

で脆くウィスカを発生しない．ウィスカ防止だけを目的とするのであれば，低温に保持して Sn を  $\alpha$  に変態させることは有効であると考えられる．一方では， $\alpha$  変態により，スズの特徴がセラミックス状の脆い物質に変化し，接合部に悪影響をおよぼす可能性も存在することを考慮しておかなければならない．また， $\alpha$  スズへの変態は極めて緩やかであり，製造工程としては時間がかかりすぎるという問題点がある．極低温での  $\alpha$  変態と Sn ウィスカ発生との関係については今後検討する必要があると考える．

以上の様に，本研究では電気端子接合部の Sn ウィスカの防止方法を具体的に 10 件示した．本研究により現象を理論的に説明できるようになった．それにより，10 件の防止方法を科学的な考察から次のように分類することが出来る．

- 1． 圧縮残留応力を緩和する．
- 2． Sn の表面エネルギーを高く保つ．
- 3． 粒界拡散を起こりにくくする．
- 4． 金属組織学的手法（微細化，変態）

以上を，Table 6.1 に整理した．

Table 6.1 電気端子接合部の Sn ウィスカ防止策のまとめ

理論的裏づけ	各種の防止策	メカニズム
圧縮残留応力の発生	冷却速度低減法 固相分離促進法 凝固速度低減法 表面処理法 高温保持法 超音波法	「焼きはめ」の理論 Al と Sn の凝固収縮率がそれぞれ、6.26%と 2.80%と異なるために発生.
エネルギー原理	真空保持法 溶液保持法	Sn の表面エネルギー変化
粒界拡散	結晶粒微細化法 金属メッキ法	応力勾配に生じる Sn 原子の粒界拡散
金属学的手法	極低温 $\alpha$ 変態法	$\beta$ から $\alpha$ へ変態

マーカーで示した防止法は直接筆者が行い本論文でも対象としたものである。その他は、研究室において間接的に関わった、防止法である。

## 第7章 総括

これまで、電解コンデンサの専門メーカーと共同研究として Sn ウィスカの研究を実施してきた。21 世紀に入り、それまで Sn ウィスカ防止の特効薬であった Pb が環境規制で使用できなくなり、ウィスカ問題が再燃したことにより、電子部品製造各社が競って対策を検討した。J E I T A（電子情報技術産業協会）が主体となってウィスカ防止技術を研究した。これらの成果は、2013 年 12 月 10 日に発行された「高信頼性鉛フリーめっきと錫ウィスカ対策」にまとめられている。このような一連の研究では、主に Sn メッキと Sn はんだにおける検討であり、電子部品のアーク接合部における検討はほとんどなされていない。

そのような中で、本研究はスタートした。当初は、原因もわからずに闇雲に対策を講じていた。シールドガスに酸素を混入すると防止できる。ある種の水に漬けると成長が停止する。真空中で保持すると成長が止まる。など、奇妙な現象が相次いだ。それらの防止策としての様々な現象には関連すら見出せずに、かえって対策が、むしろわれわれを混乱させていた。

Sn ウィスカは、Al と Sn の混合領域から発生することがわかっていた。共同研究者である、久保内はこの現象が、両金属の凝固収縮差による焼き嵌め理論で説明できることを始めて明らかにした。その発見がきっかけとなり、溶接部におけるウィスカにまつわる現象は、一連の統一的なプロセスで説明できるようになってきた。本研究は、著者が久保内らと協力しながら、溶接を取り巻く環境の影響を検討して成果をまとめたものである。

第 1 章は総論であり，本研究の目的，意義，特色を示すとともに本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ものである．本研究では実験室の装置だけでなく，電解コンデンサの端子に実用的に使用される溶接機を用いて接合したことである．それにより，実用的な環境下での実験を実施することが出来た．観察装置は，光学顕微鏡，SEM，EDS などを用いて，金属組織のミクロ的な特徴を明らかにした．

第 3 章では，溶接部における Sn ウィスカを科学的に説明するための理論を示した．Sn ウィスカは，溶接部の急冷凝固により圧縮の残留応力を発生し，これが化学ポテンシャルエネルギーの高い領域を生み出した．これを開放するために，Sn 原子は応力勾配を駆動力として，粒界拡散して移動し，溶接部表面で単結晶として再構築されて成長する．これが，本研究で明らかにした溶接部の Sn ウィスカ発生のメカニズムである．以降の章では，この統一的なメカニズムにより具体的な現象を説明することが出来ることを明らかにしている．

第 4 章では，溶接部における微細な金属組織が Sn ウィスカの発生と成長に及ぼす影響について明らかにしている．

第 5 章では，環境の影響として，真空中での現象を取り上げた．真空中では Sn ウィスカの成長が停止することがあることをエネルギーバランスとして説明した．

第 6 章では，著者が研究室の中で取り上げてきた現象の中から，Sn ウィスカの防止法として 10 件を取り上げた．これまで，説明できなかった現象に対して本研究で，初めて科学的な説明を試みるとともに，現実的な観点から電解

コンデンサの製造工程への適用の可能性についても明らかにした.

以上の様に, 本研究を通じで, これまで説明のつかない現象に対して, 統一的な説明が可能となり, Sn ウィスカの実態を科学的に説明した.

第 7 章は総括であり, 本研究の成果を要約するとともに意義を明らかにした.

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり，様々な支援と有益な指導を頂きました日本ケミコン株式会社に深く感謝を申し上げます。

また，本論文をまとめるにあたり，丁寧な指導を賜りました秋田大学大学院理工学研究科の方々に深く感謝申し上げます。

さらに，秋田大学大学院理工学研究科の神谷研究室に所属してきた数多くの先輩と後輩学生に対して感謝するとともに，ここまで支えてくれた家族に対してもここに記して謝意を示します。

多くの方々の支援が無ければ，本研究を遂行することは出来ませんでした。皆様のお陰で，本論文を纏め上げることが出来たことは，大きな喜びとするものです。ありがとうございました。



## 参 考 文 献

- 1) NASA Basic Info/FAQ: Whisker Failure Modes, <https://nepp.nasa.gov/whisker/background/index.htm>
- 2) Peng Su: Current Investigation Focuses of iMEMI's Sn Whisker Committee, Advancing Manufacturing Technology, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Tin Whiskers, Tokyo, Japan, April 24(2008).
- 3) 村上浩二: Sn ウィスカの発生機構, 日本溶接協会第 3 回ろう部会技術委員会先端材料委員会委員会資料, 2010 年 3 月 19 日 14:30~15:15 講演資料.
- 4) エレクトロニクス実装学会, 錫ウィスカ研究会: 高信頼性鉛フリーめっきと錫ウィスカ対策, 日刊工業新聞社(2013)
- 5) 社団法人電子情報技術産業協会(JEITA): 電子実装ウィスカ防止技術フォーラム報告書(2010)
- 6) 菅沼克昭: ウィスカ研究の動向と発生メカニズムの解明, 表面技術, 59-4(2008),p210-217
- 7) Osamu Kamiya, Shigehiro Morikawa, Tatturo Kubouchi: Sn-Whisker Formation in Micro Bonding, International Conference on Materials Engineering for Resources 2005AKITA, Keynote Session, B-1-4(2005)
- 8) 榊田智実: 冷却条件変化によるウィスカの発生状況の変化と抑制, 秋田大学大学院平成 22 年度修士論文(2010)
- 9) Tomomi Sakakida, Tatsuo Kubouchi, Yasuyuki Miyano, Mamoru Takahashi and Osamu Kamiya: Effect of Environment on Sn Whisker Growth during Welding of Electronic Wires, Advanced Materials Research, 1110(2015), p235-240.
- 10) 榊田智実, 佐々木淳平, 宮野泰征, 高橋護, 神谷修, 渡部雄大, 千田将博, 久保内達郎: 電気端子接合部の Sn ウィスカ発生に及ぼす金属組織の影響, スマートプロセス学会誌, 5-6(2016), p380-385.

- 11) Tatsuo Kubouchi, Osamu Kamiya, Tomomi Skakida, Masanori Chida and Shizuo Nishikawa: Controlling Technology of Sn Whisker in Welding of Electronics Lead, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 55-2(2012), p727-733.
- 12) 久保内達郎, 神谷修: リード線溶接における Sn ウィスカ発生メカニズムに関する研究, スマートプロセス学会誌, 2-3(2013), p135-141.
- 13) 久保内達郎, 神谷修: アルミニウム電解コンデンサのリード線溶接における接合界面のミクロ構造に及ぼす Sn メッキの影響, 日本素材物性学会誌, 23-1(2010), p13-18.
- 14) 辻清貴: スズウィスカの成長機構, 表面技術, 58-7(2007)406-411.
- 15) 村上浩二, 日野実, 水戸岡豊, 金谷輝人: アルミニウム-スズ合金からのウィスカ発生・成長, 軽金属, 61-4(2011), p142-148.
- 16) 鈴木俊夫, 宮田保教, 佐久田博司, 大田睦彦: 溶融金属 - チル間の伝熱係数の測定, 鉄と鋼, 73-2(1987)289-296.
- 17) Conyers Herring: Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid, Journal of Applied Physics, 21(1950), p437-445.
- 18) 渡部俊: 電子部品の接合部における S n ウィスカに関する研究, 平成 27 年度秋田大学工学資源学部卒業論文
- 19) 森川茂弘: 錫メッキの針状ウィスカの発生を抑制する方法, 特許第 4986141 号 (2012)
- 20) 千田将博: マイクロ接合部における冷却条件が及ぼすウィスカ成長への影響の検討, 秋田大学大学院平成 24 年度修士論文(2012)
- 21) Junpei Sasaki, Shun Watanabe, Tomomi Sakakida and Osamu Kamiya: Effect of Metal Coating on Sn Whisker Growth at Welded Zone, 10<sup>th</sup> International Conference on Trends in Welding Research, CD-Proceedings, p713-716.