

# 電子部品めっき皮膜のウイスキー発生障害調査とその対策研究

川田 淳一郎<sup>1</sup>, 長谷川 毅<sup>2</sup>

<sup>1</sup>基礎教育課程

<sup>2</sup>群馬県工業試験場

## The Study on the Damage caused by Metal Whisker on the Electro-plated Electronic Components

Jun-ichiro KAWADA<sup>1</sup>

Takeshi HASEGAWA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Division of Liberal Arts and Science*

<sup>2</sup>*Gumma-Pref. Industrial Technology Research Laboratory*

(Received October 15, 1997 ; Accepted January 14, 1998)

Electronic Devices has been getting more popular in our social life. On the other hand they have to be produced higher and more strict specification. Especially, the higher durability is required for electric communication equipments for satellite, underground and submarine, which have to endure as long as 20 years. In contrast, consumer-use equipments is less than 10 years. This is because the former is to be used under severer circumstances than the latter. We have frequently an obstacle to reliability of heavy-duty electronic components. It is called "Out-break of Metal Whisker." This reaction takes place on the surface of electro-plated components which have been left in the field for several years. These whiskers causes short-circuit damages.

In this paper we show the results of analysis on damages caused by metal whiskers and propose prevention measures against such damages.

### 1. ま え が き

電子装置の進歩発展は、今世紀後半において著しいものがあつた。これは第二次大戦の影響と言われているが、現今では平和産業のリーダー格として世界経済の推進役となつて来た。電子装置は一般社会や産業、交通、その他あらゆる学術、教育面などに取入れられ、我々の社会生活に不可欠の存在となつている。

このように電子装置があらゆる分野に普及し、一方において電子装置が高度化してくると、その電子装置を構成する各種電子部品の性能の進歩発展も著しいものがある。かくして、各種電子装置および電子部品の高性能化と普及が地下、地上および海洋から宇宙にまで及ぶことによつて、今まであまり問題にならなかつたような現象が電子部品や電子装置に致命的な障害を与えることが明かになつて来た。これらの現象は電子装置および各種電子部品の重大な信頼性問題としてクローズアップされた。

ここで特に問題として指摘されたのが各種めっき皮膜のウイスキー発生障害とイオンマイグレーション障害であつた。いまや電子装置や電子部品に表面処理技術を欠かすことはできない。これら装置の電子機能を十全にはたすための必要不可欠の技術であるため、機能めっきと言う術語が生まれ認められたのである。このようにして電子装置の構成回路や電子部品の実装が、軽薄短小化の要求と共に高密度化の一途をたどり、従来解決されていた問題が再び脚光を浴びるようになって来た。本報では、このように重大問題であるにもかかわらず、かならずしもこれらの問題が解明され改良されているとは限らないので、ウイスキー障害とその対策として、その発生環境と対策についての研究結果を報告する。

### 2. めっき皮膜のウイスキー発生障害の現状

#### 2.1 ニッケルめっき品の場合

電子部品では鉄素地の部品に、銅めっきおよびその最

上層めっきに耐食性と耐磨耗性を向上させるため、ニッケルめっきを行う場合がしばしばある。たとえば回路結合のためのラグ板やコネクタ、ブザーの可動鉄片などを始め相当多くの部品、部材に使用されている。これらのめっき品は一般に銅下・ニッケルめっきと言われている。

一般的に、ニッケルめっき品にはウイスキーは発生しないと言われている。しかし、めっき品の置かれた環境条件では写真1に示したようにピンホール腐食部分の周辺にウイスキーの発生障害を発見した。

写真1のウイスキー発生障害は、フィールドに設置さ

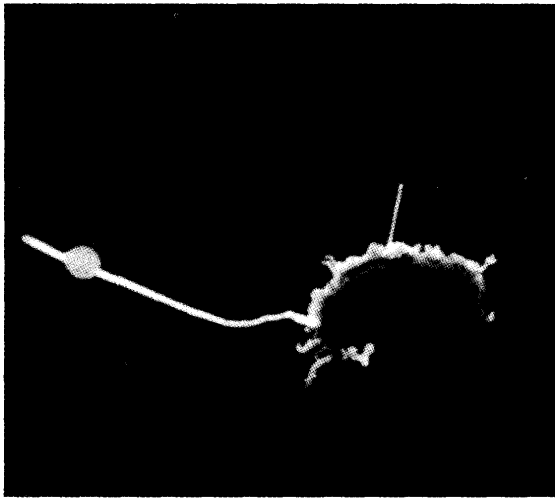


写真1 銅下ニッケルめっき品のピンホール腐食に生成したウイスキーの例 (SEM×3000)

れた電子装置の電子部品で、設置後約3年を経過したものである。鉄素地に銅めっき $3\mu\text{m}$ 、その上にニッケルめっき $5\mu\text{m}$ をした部品である。ウイスキー部分を塩酸で溶解除去し、金属顕微鏡で観察した写真を写真2に示す。ここでわかるように、ウイスキーの発生は素地のピンホール上の周辺部にあるめっき不着部分を中心として発生したことが理解される。

さらにこの部分を走査型電子顕微鏡で拡大して観察すると、写真3のようになっていることがわかる。さて、ここで素地のピンホールが何故発生したかを検討してみよう。

まずピンホール発生部分を合成樹脂、この場合ではアクリル樹脂に埋込み、硬化させてから、ピンホール部の近傍をダイヤモンド・カッターで縦断し、表面研磨機を使用して注意深くピンホールの中心断面を顕出させ、金属顕微鏡で断面を観察スケッチしたのが図1である。図1で示したように、めっき前処理に行った表面研磨で、研磨材として使用した研磨粉粒が素地表面に埋込まれ、その部分がめっき不着となり、ピンホールを形成したことが明かとなった。

一方、発生したウイスキーは調査結果から多結晶体ウイスキーであった。

## 2.2 亜鉛めっき・クロメート品の場合

各種電子装置の筐体めっきとして、一般に亜鉛めっき・クロメート処理技術が使用されている。写真4で示



写真2 ウイスキー発生部を塩酸で溶解除去した部分の顕微鏡写真 (光学顕微鏡×100)

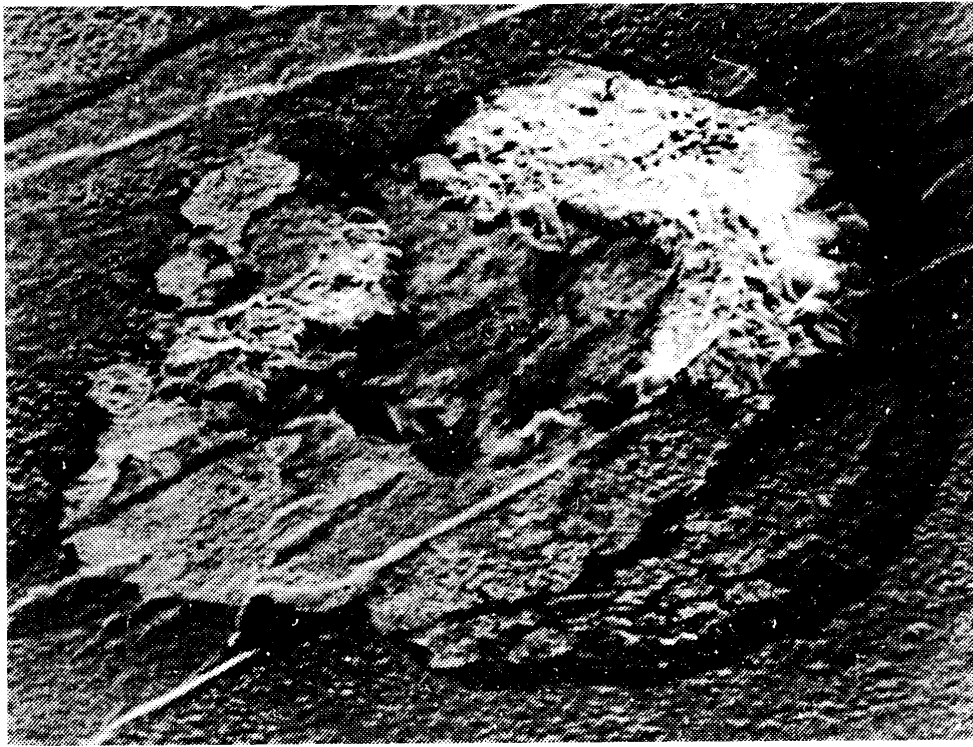


写真3 写真2を走査型電子顕微鏡で拡大観察した場合 (SEM×300)

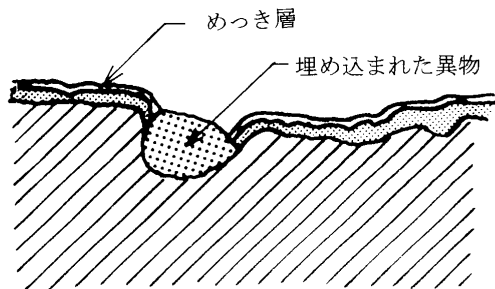


図1 母材表面の研磨に使用された研磨粉が除去されずピンホールの原因となった (スケッチ, ×400)

した例は、亜鉛めっき・クロメート処理した場合である。亜鉛めっきの表面にあるピンホール部が、次工程のクロメート処理で十分な安定したクロメート皮膜が形成されず、亜鉛めっき・クロメート処理された電子装置用筐体がフィールドに出てから、環境の水分と温度の影響で腐食し、ピンホール部から亜鉛ウイスキアの生成を見たものである。

ピンホール部腐食部のすべてからウイスキアが成長するわけではなく、あるものはコブ状突起物となったままのものもある。したがって亜鉛ウイスキアを成長し得る亜鉛の移動を行えるだけのエネルギーを部分的に保有していたのかは不明である。鉄素地の上に亜鉛めっき、クロメート処理によってピンホール腐食部に、鉄、銅および亜鉛めっきによる異種金属の接合が形成され、クロ

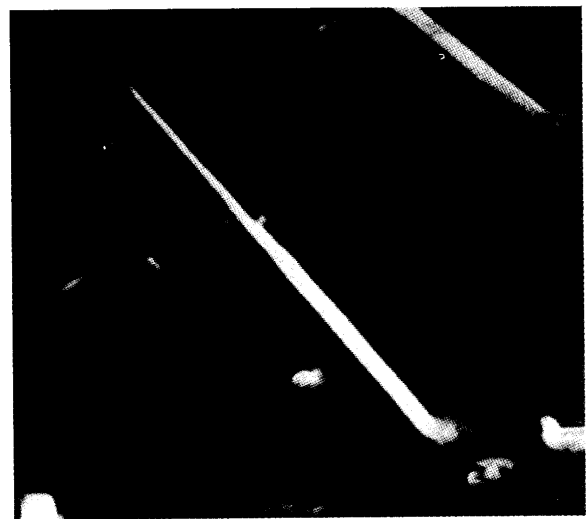


写真4 亜鉛めっき・クロメート品のピンホール部に発生したウイスキア (SEM×3000)

メート処理によって部分電池を形成し、そのエネルギーが何等かの形で移送されたものと考えられるが、次の再現性調査で実証したい。

写真5の例では、クロメート皮膜のクラック部からウイスキアが発生した場合である。

クロメート皮膜のクラックを金属顕微鏡写真でわかりやすく示したのが写真6である。写真6で示したようなクラックは、亜鉛めっき後工程のクロメート処理後の水洗、乾燥工程で発生したものと断定できる。クロメート

皮膜は水洗後の乾燥温度の影響を受けやすく、指定乾燥温度は一般に60～70℃とされている。この場合90℃以上で乾燥するとクロメート皮膜にクラック障害の発生を見る。したがって写真5の場合では、クロメート処理水洗後の乾燥炉を、一般のめっき乾燥炉と間違えて使用したものと判断される。このようにして発生したクラック部から、フィールドに出た後数年間経過し、周囲環境の湿度、温度の影響を受けて表面腐食が進行し、先例と同じような状況でウイスキー発生となったものであろう。

### 2.3 銅めっき品の場合

電子装置では地下設置の電子通信装置がある。通信線を地下設置の場合では、コンクリート製パイプを埋設

し、その中に通信線を通すわけであるが、保守などのため必要個所にマンホールが設置してある。したがってマンホール蓋の鍵穴から、空気中の水分や自動車の排気ガスが流入し、銀めっきまたは銅めっき品の表面に腐食障害を発生する場合がある。

写真7に示したのは、地下中継器の高周波電子部品の銅めっき部品に発生したウイスキー障害である。このウイスキーは調査結果から硫化銅ウイスキーであることが判明した。この場合では装置が地下中継器として設置されてから約4年経過後に発見されたものである。

このように、銅めっき品の表面に硫化銅ウイスキーが成長するが、硫化物性のガス、例えば  $H_2S$ 、 $SO_x$  がたえず



写真5 亜鉛めっき・クロメート品のクラック部に発生したウイスキー (SEM×3000)



写真7 銅めっき品表面に硫化銅ウイスキーを発生した例 (SEM×1000)



写真6 クロメート皮膜クラック障害の顕微鏡写真 (光学顕微鏡×400)

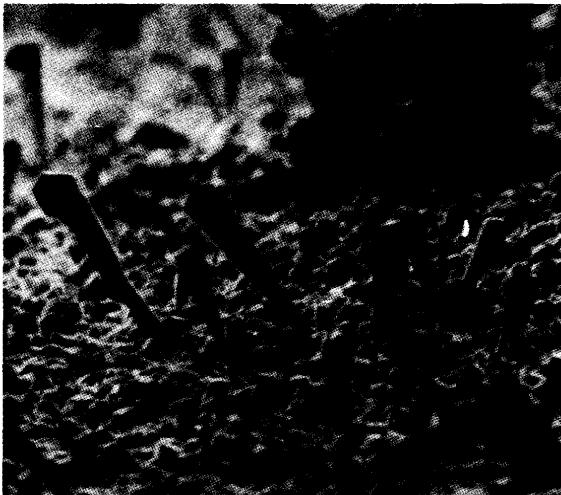


写真8 銅めっき品表面に発生した硫化銅ウイस्カー，時間と共に成長する (SEM×3000)

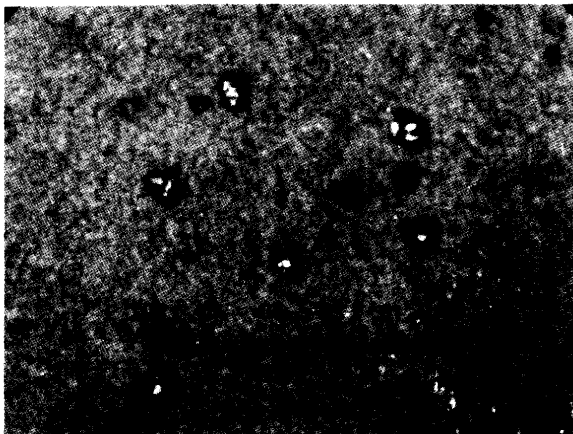


写真9 すずめっき皮膜に発生した，こぶ状突起の写真 (SEM×400)

供給され，一方において銅が供給され続ければ，硫化銅ウイस्カーは成長し続けることになる。しかし，ウイस्カーが対極に接触すると電氣的にショート障害を発生する。ショート障害を発生すると火花放電により，ウイस्カーの一部または全部が消散し，その部分のショート再発生は当分の間は起こらないことになる。数10日及至数カ月後には再び硫化銅ウイस्カーが成長し，ショートをくりかえすことになる。

銅めっき部品に電圧60ボルト，雰囲気ガスとして  $H_2S$  ガス10ppm を含む空気を3l/分で流通，湿度90%の雰囲気，周囲温度30°C で6ヶ月放置した場合の再現実験で発生した硫化銅ウイスカの写真8を示す。

写真8でわかるように，この小さな硫化銅ウイスカが約4年経過で写真7のモンスター状の硫化銅ウイスカに成長することになる。

2.4 すずめっき品の場合 すずめっきは，はんだ付け性が良好なので，電子部品の表面処理としてしばしば使用

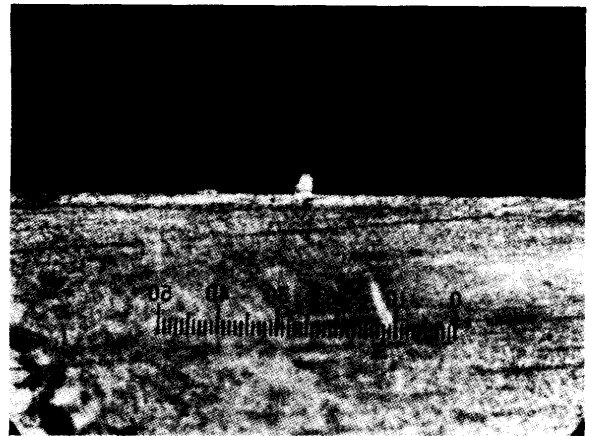


写真10 こぶ状突起部の断面写真 (SEM×400)

される。しかし，すずめっき品では以前からすずウイスカの成長が知られており，その対策も十分とられている。

すずめっきの場合では，めっき浴が硫酸浴，硼弗化浴，アルカリ浴など種々ある。これらは下地材料やめっき厚さの違いなどが微妙に影響し，一方ではすずめっき析出物中の不純物金属の含有量がウイスカ発生に関係していることがはっきりしている。川田，花房等<sup>1)</sup>は表面技術協会のめっき研究会にすでに報告したが，これ等は，めっき皮膜の予備テストでウイスカの発生有無および状況を十分確認することが可能である<sup>2)</sup>。これ等については後の第3章で詳述する。

すずめっき皮膜で，ウイスカの前段であるコブ状突起部発生状況の顕微鏡写真9を示す。

これは上面方向から観察したもので，コブ部の断面写真を写真10に示す。

### 3. ウイスカ発生の確認実験

今まで述べて来たように，電子部品のめっきでは前もってウイスカの発生有無を確認する必要がある。電子装置および電子部品の信頼性確保のためには不可欠のものである。本章では，筆者等が使用している確認実験装置の概観を示す。

#### 3.1 ウイスカ発生有無確認装置

めっき試験サンプルの並べ台を写真11に示す。この並べ台は，並べ台からの影響を無くするため石英製のものを使用している。

つぎに，並べ台に実験サンプルを並べ，加湿，加熱器にセットするが，この加熱，加湿，ガス流入用の容器の外観を写真12に示す。この容器は耐熱ガラスできており，容器外周をバンドヒーターでしっかりと巻いてある。これによって容器を希望の温度で一定に加熱できるようになっている。

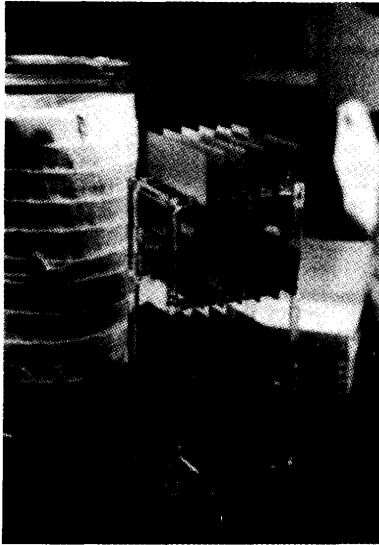


写真11 試験サンプルを並台にセットしたところ

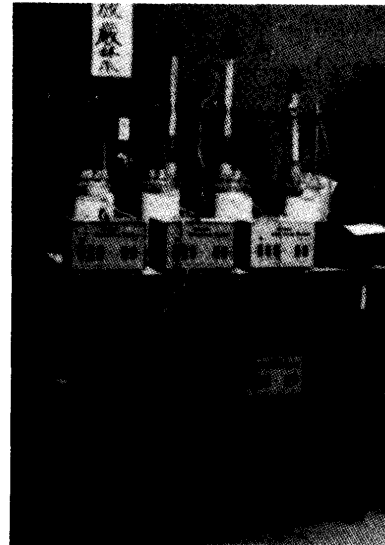


写真13 試験容器を制御装置に組み立て

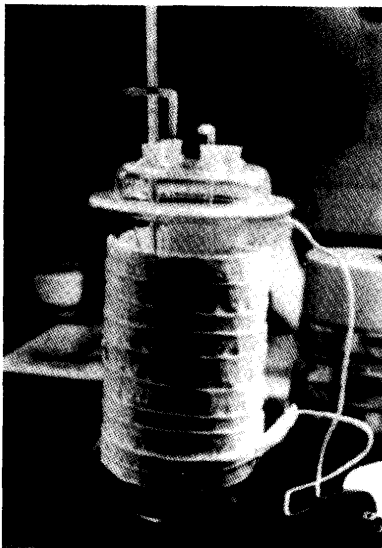


写真12 並台を加熱，加湿容器に収納

これらの試験容器は、自動温度調節装置が蓋を介して設置されており、写真13に外観を示す。

### 3.2 ウイスキー加熱雰囲気実験条件

加速雰囲気条件として、一般的には温度条件として50~80°C、湿度条件としては80~90%の環境での放置試験を行う。筆者の試験条件を示すと表1のようである。

室温と加速温度での差を見る。一方湿度条件をKNO<sub>3</sub>水溶液とKCl水溶液によって変化させて見る。これらによって温度と湿度のいずれに加速効果があるかを知ることが可能である。

### 3.3 試験経過時間の設定

経過時間は、24, 48, 100, 200, 500, 1000, 2000時間の経過毎に試料表面の変化を顕微鏡観察する。顕微鏡は金属顕微鏡および走査型電子顕微鏡(sem)を必要に応じ

表1 すずウイスキー発生加熱雰囲気

容器No.	温度°C	相対湿度% RH	金属塩飽和水溶液
1	室温23~25	90	KNO <sub>3</sub>
2	60	90	KCl
3	60	常湿 (室内の空気を送入)	—

て使い分ける。

## 4. すずめっき品のウイスキー再現実験

### 4.1 実験サンプルの作成

すずめっき品は、めっき液の酸性またはアルカリ性浴によって金属的特性を異にする場合がある。まためっき液の製造メーカーによって、やはりめっき皮膜の金属的特性を異にする場合があるので、表2に示したようにA社、B社、C社およびD社の4社製すずめっき液を用いし、建浴してめっきサンプルとした。

### 4.2 実験結果

すずめっきウイスキー発生有無再現実験の評価規準を表3のように設定し、実験結果を評価した。この実験では実験期間を6週間とした。

この評価規準によって評価した結果を表4に示す。

表4に示されたように、A社製すずめっき浴でめっき

表2 すずめっき浴の種類

記号	メッキ浴の種類	めっき条件	浴温度°C
A	硫酸浴	2 A/dm	23
B	硫酸浴	2 A/dm	23
C	ほうふつ化浴	2 A/dm	20
D	アルカリ浴	5 A/dm	70

したサンプルは、実験条件のいずれの場合においてもす  
ずウイスキーの発生を見た。この場合ではいずれもサン  
プルベースがBS(黄銅)の場合の方がCuの場合よりウイ  
スキー発生密度が高い。また、めっき厚の厚い方が薄い  
ほうよりウイスキー発生密度が高く、めっき厚が3μm以  
上でその差が顕著である。実験雰囲気は室温(20~25°C)  
の場合では湿度(90%)の影響が大きく、高温(60°C)の  
場合では湿度よりも温度の影響の方が大きいのは興味深  
い結果と言えよう。

B社製すずめっき浴でめっきしたサンプルでは、Cuベ  
ースの場合では、実験条件のいずれの場合にもウイスカ

ーの発生は認められなかった。BSベースの場合にNO.1  
の実験条件で1~5μmめっき厚で少量のウイスキーの発  
生が認められた。一方において、BSベースでめっき厚10  
μmでNO.2の実験条件で少量のウイスキー発生が認め  
られた。C社製すずめっき浴によるサンプルにはCuベ  
ースおよびBSベースのいずれの場合にもウイスキーの発  
生は認められなかった。D社製すずめっき浴によるサン  
プルには、BSベースの場合に高温、高湿条件でめっき厚  
3μmと5μmの場合に少量のウイスキー発生が認められ  
た。A社製めっき浴サンプルでCuベースのNO.2条件  
でのウイスキー発生状況を写真14に、BSベースのウイ  
スキー発生状況を写真15に示す。

写真14のCuベースサンプルの場合には、ウイスキー発生  
密度がBSベースの場合より少ないが、ウイスキーが長  
く成長し、BSベースの場合ではウイスキーの長さは比較  
的短い、発生密度は大きい。写真15のSEMの倍率をさ  
らにあげた場合の写真を写真16に示す。

写真16では、すずウイスキーの生成方向に細い筋があ  
るのが認められる。

4.3 ウイスキー発生要因の探索

すずめっきサンプルでは、めっき浴の違いが、ウイ  
スキー再現実験結果の表4に示されたように、特徴的な差

表3 ウイスキー発生評価基準

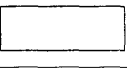
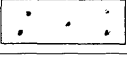



評価記号	ひげ成長度合	備 考
-		(劣化による表面変化は) 評価に入れない ひげ成長なし
+		数本のすずひげ成長
++		10数本のすずひげ
+++		数10本のすずひげ
++++		無数のすずひげ成長 (カビ状に確認できる)

表4 6週間経過後の観察結果

めっき浴 の種類	すず めっき厚 [μ]	No. 1		NO. 2		No. 3	
		室温	90% RH	60°C	90% RH	60°C	常温
		Cu	BS	Cu	BS	Cu	BS
A	0.3	-	-	-	+	-	-
	0.5	-	-	-	+	+	-
	1	++	++	+	+	++	+
	3	++	+++	+	+++	-	++
	5	++	+++	-	+++	-	+++
	10	++	+++	-	+++	-	+++
B	0.3	-	-	-	-	-	-
	0.5	-	-	-	-	-	-
	1	-	+	-	-	-	-
	3	-	+	-	-	-	-
	5	-	+	-	-	-	-
	10	-	-	-	+	-	-
C	0.3	-	-	-	-	-	-
	0.5	-	-	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-
	10	-	-	-	-	-	-
D	0.3	-	-	-	-	-	-
	0.5	-	-	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	+	-	-
	5	-	-	-	+	-	-
	10	-	-	-	-	-	-

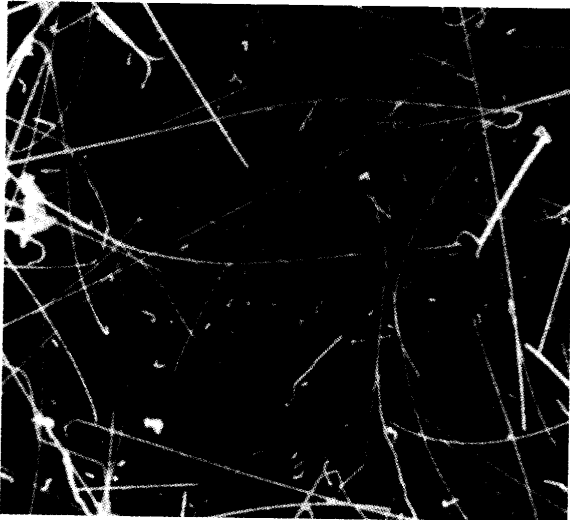


写真14 A社製めっき浴で、Cuベース品。No.1試験条件でのウイスキー発生状況 6週間経過 (SEM×500)

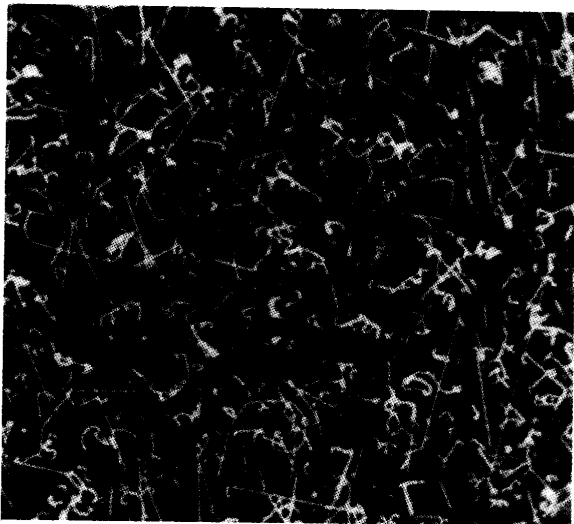


写真15 A社製めっき浴で、黄銅(Bs)ベース品 No.1試験条件でのウイスキー発生状況 6週間経過 (SEM×500)



写真16 写真14の倍率をさらにあげた場合 (SEM×3000)

が認められる。この要因をどう考えたらよいのであろうか。これはめっき皮膜の吸蔵ガスの影響であろうか、またはめっき皮膜の内部応力であろうかなどが考えられるので、これらの要因探索実験を行った。まずめっき厚さと吸蔵ガスの関係を調査した結果を図2に、めっき厚さとめっき皮膜の内部応力の関係を調査した結果を図3に示す。

### 5. 実験結果の考察

まずウイスキー発生再現実験結果の表について見ると、つぎのようにまとめることができる。

1) 実験サンプルベースは、 $C_u$ の場合よりBSの場合の方がウイスキー発生密度が高い。これは $C_u$ ベースの場合よりBSベースの方が、ウイスキーの発生ポイントの密度が高いと考えられる。しかし、この要因は図2および図3から、めっき皮膜内部の吸蔵ガスおよびめっき皮膜内部の蓄積された内部応力の影響とも考えにくい。即ち、最も吸蔵ガス量の多いC浴の実験サンプルにウイスキーの発生が認められないからである。また内部応力の大きかったA浴の実験サンプルはウイスキー発生密度が最も大きかったが、最も内部応力の低いB浴の実験サンプルにも発生密度は小さいがウイスキーの発生が認められた。この結果から、ウイスキー発生要因として、 $C_u$ ベースとBSベースの違いがはっきりとしている。特に同じ硫酸浴すずめっきでもA社とB社製品に大きく差が

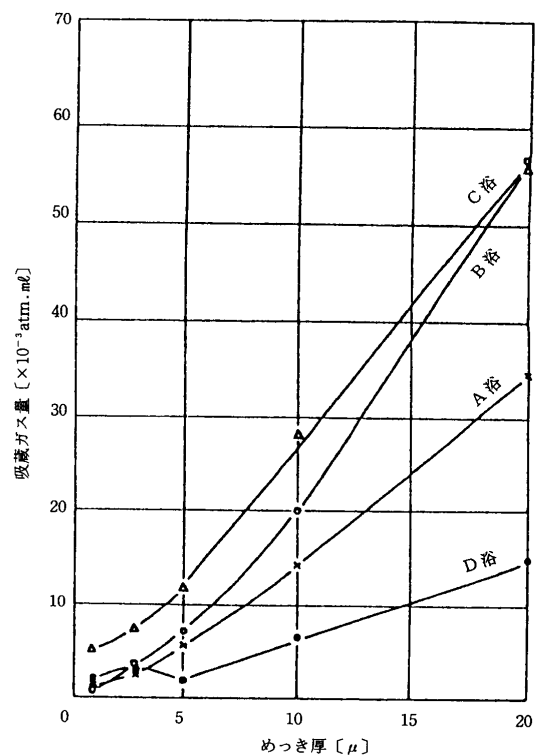


図2 めっき厚と吸蔵ガスの関係



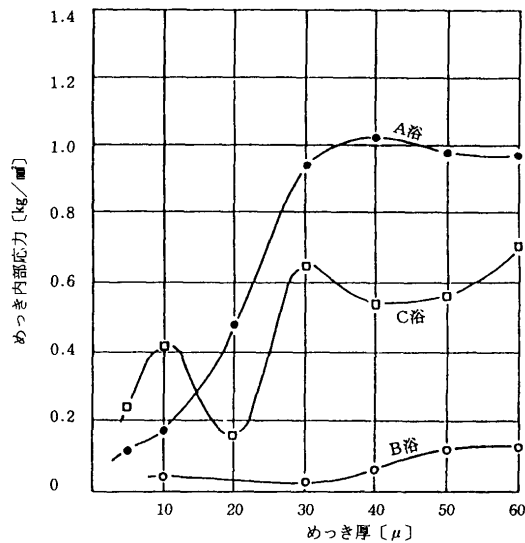


図3 めっき厚と内部応力の関係

あるので、A社製とB社製のすずめっき液の詳細なめっき液分析を必要とすることがわかった。

2) C社製のホウフッ化浴は非常に安定したすずめっき皮膜を形成することがわかった。

3) C社製アルカリ浴はBSベースの場合に少量ではあるが、ウイスキー発生が認められたので、使用に際してはベース材に留意する必要がある。

4) 環境条件では、加熱(60°C)試験がウイスキーの発生有無を、めっき厚の薄い場合でも再現され易い傾向が認

められる。

## 6. まとめ

めっき品は、調査をすればする程従来知られていた事実と反することや新発見がある。今回の電子装置および電子部品のめっき皮膜のウイスキー発生障害調査において、それ等が浮き彫りされたと言えよう。今回の研究結果から、めっき浴組成の違いがウイスキー発生に大きく影響することがはっきりしたので、使用前にウイスキー発生有無の確認実験によって、未然に障害防止可能なことが明らかになったことは大きな成果であった。しかし、ウイスキーの発因要因の確定のためには、ベース素材の相違が、ウイスキー発生の要因として何が原因になっているかの追求が残されている。今回の結果から、Cuベース材とBSベース材の金属学的解明、例えば金属の格子定数の影響、およびめっき浴組成の分析を実施し、めっき浴の添加剤の影響、さらには酸性またはアルカリ性の影響、ホウフッ化物の影響などについての調査研究を行いたい。

## 参考文献

- 1) 川田, 花房, 第21回接合技術委員会(金属表面技術協会, 日本電子材料技術協会共催)にて発表(1973)於:全電通労働会館
- 2) 川田, 表面技術協会・めっき技術部会, 9月号研究部会誌, 1~9, VOL. 9 (1990)