

# 1 章

## 錫ウイスカとは

## 1.1 錫ウイスカの歴史

「ウイスカ」(whisker)という言葉は、「ほおひげ」または猫など動物の「ひげ」のことを表すが、その形状や発生の方が「ひげ」のようであることから、金属やその他の固体の細線状の結晶成長 (filamentary growth) を「ウイスカ」と呼んでいる。古くは16世紀のヨーロッパで、輝銀鉱 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) から毛髪状に成長する一種の自然銀であるヘアシルバー (hair silver) というものとして知られ、昆虫標本を突き刺した錫めっき黄銅ピン (tinned brass needles) の腐食した箇所からウイスカが発生したという報告もある<sup>1)</sup>。

ウイスカが大がかりな研究の対象になったのは、1940年代からのエレクトロニクス分野での障害対策からで、ウイスカが初めて人間の生活の障害物としてかかわるようになった。1946年に米国のCobbによって、ラジオのバリアブルコンデンサに使用されたカドミウムめっきからウイスカが発生する障害が報じられた<sup>2)</sup>。また、当時しばしば発生した電話線システムの故障も広く知られている。その原因では、電話搬送回線のチャンネルフィルタ内のバリアブルコンデンサをシールドするための亜鉛めっき冷延鋼板から自然発生したウイスカが、バリアブルコンデンサのステータと接触したことによるとの報告がある。このとき、Bell研究所のArnoldらは詳細な調査と実験を行い、錫からもウイスカが発生することを発見した<sup>3), 4)</sup>。

このように、市場故障を出発点として1950年代にウイスカの研究は大いに進んだ。1952年、Herringらによって、錫ウイスカは驚くべき強度を有する理想結晶であることが発見され、学問的な面でも多くの研究者の注目を浴びた<sup>5)</sup>。金属ウイスカばかりでなく、炭化ケイ素や窒化ケイ素などのセラミック・ウイスカの研究や、複合材料への応用のため人工的に生成する方法などの研究がなされた。

種々の研究などから、ウイスカは表1.1に示すように、固体表面から直接生じ、その固体の成分から成る真性ウイスカと気相または液相を通じて何らかの

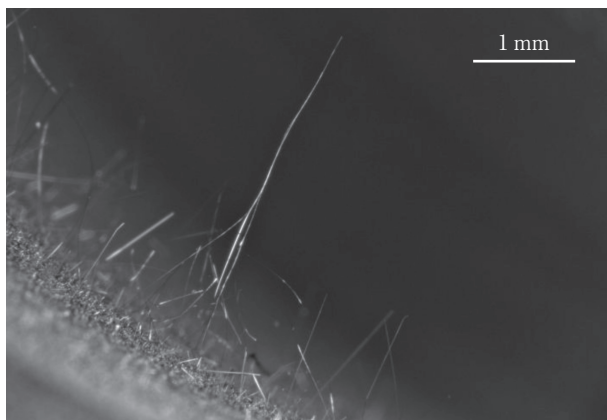
表 1.1 ウイスカの分類

名称	概要
真性ウイスカ	<p>固体から何らの相変化も伴わず、直接生じるもので、下地と同一元素または下地が合金の場合は、その成分元素からなる。</p> <p>圧縮応力を駆動力とすることが認められ、成分が下地から供給されウイスカの根元から成長する。</p> <p>金属、特に常温で発生するものとしては、カドミウム、錫、亜鉛、アンチモンなどの低融点金属が有名である（図 1.1 参照）。</p> <p>高温下では銀、金、銅、鉄、鉛などで発生する。</p> <p>上記の金属の合金でも発生することが知られている。</p>
非真性（または反応）ウイスカ	<p>気相または液相を通じて、何らかの化学反応によって生じるもので、分解、還元などによって純物質として生成するものや、雰囲気と反応して、酸化物、硫化物などとして生成するものなどがある。</p> <p>VLS (Vapor-Liquid-Solid) 機構と呼ばれるウイスカ成長機構が有名で、以下のようなものが知られている（図 1.2 参照）。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ケイ素の単結晶面上に金の小球をおき、加熱すると SiAu 共晶合金の液滴を形成する。さらに気相からケイ素を供給すると液滴中に取り込まれてケイ素を析出し、ケイ素ウイスカが成長する。</li> <li>・グラファイト上の鉄とで、鉄熔融により炭素を溶解した液滴を形成する。気相からの炭素およびケイ素供給により、SiC ウイスカが成長する。</li> </ul> <p>銀からは、硫黄雰囲気では <math>Ag_2S</math> ウイスカが成長する。この <math>Ag_2S</math> ウイスカは樹枝状形状（基体に平面的ではなく立体的、基体に平面的なものはデンドライト）のウイスカ成長としても有名である。</p> <p>無電解錫めっきでは、めっき中に発生し、めっき浴から引き上げた後は成長しない多結晶の擬似ウイスカが、非真性ウイスカとして知られている（COLUMN 1 参照）。</p>

化学反応によって生じる非真性（または反応）ウイスカに大別される<sup>注1)</sup>。真性ウイスカの代表的なものとしては、図 1.1 に示すような、錫、亜鉛などの低融点金属から成るものが有名である。

非真性（または反応）ウイスカの代表的なものとしては、VLS (Vapor-Liquid-Solid) 機構によるものが挙げられる。図 1.2 は VLS 機構を簡単に図示

注 1)：真性ウイスカ、非真性ウイスカは、真正ウイスカ、非真正ウイスカと表記する場合がある。本書では前者で統一する。



数 mm 長さに発生した錫のウイスカ  
(光学顕微鏡像)



らせん状に発生した亜鉛のウイスカ  
(電子顕微鏡像)

図 1.1 真性ウイスカの事例

したものであるが、ウイスカの先端部となる金属液滴が形成されると、その触媒作用と周囲の雰囲気とから、ウイスカを構成する元素が液滴に凝縮して取り込まれ、結晶化して成長するものである。

本書で主に取り上げる錫ウイスカは、真性ウイスカに分類されるもので、思わぬときに思わぬところで発生して、電氣的障害といったやっかいな信頼性問

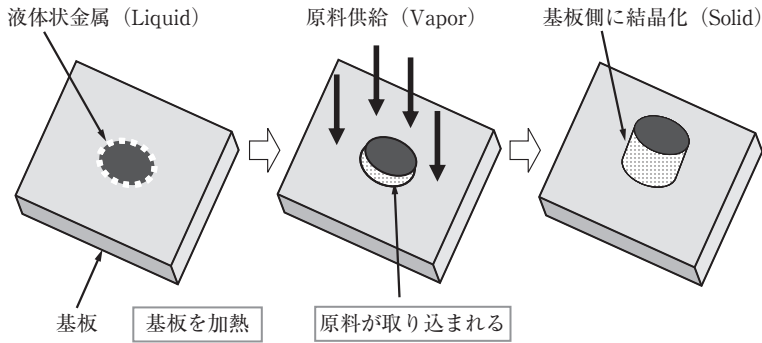


図 1.2 VLS (Vapor-Liquid-Solid) 機構

題を起こしてきた。

電気・電子部品の電極端子などには、耐食性やはんだ付け性を向上させる金属仕上げ（表面処理）＝めっき皮膜による保護を施しているが、電子産業の発展途上においては、回路の複雑化、部品の小型化などに加えて、量産性、経済性などが追求されるようになり、はんだ付け作業の効率化は重要な事項であった。このため、部品の端子類に施されるめっき皮膜としては、はんだ付け性に優れたものである必要があった。錫めっき技術について見てみると、後述の 2.1.1 項で述べているように、大きく分けて無光沢めっきと光沢めっきがある。この中で、元々の錫めっきは無光沢で、耐食性、外観などが悪いことから、カドミウムめっきが広く用いられていた。しかしながら、その後、錫めっきの光沢剤が開発され、はんだ付け性、耐食性、外観などに優れためっき皮膜が得られるようになったこと、および 1970 年にカドミウム公害の問題が発生したことにより、カドミウムめっきに替わって光沢錫めっきが広く用いられるようになった。

ところが、この光沢錫めっきは無光沢錫めっきよりもウイスカが発生しやすく、電子機器における部品の小型化、配線の複雑微細化、使用電流電圧の微小化とからみ合い、錫ウイスカによる故障が顕在化した。

さらに、自動車やカメラなどあらゆる分野においてエレクトロニクス化が進展したこと、貴金属価格の高騰により金・銀めっきから錫めっきへ変更する傾向が進んだことから、錫ウイスカによる短絡などの危険性が増大した。そのた

め、錫ウイスカの発生防止対策が求められ、錫ウイスカ抑制の研究が活発になされ、光沢剤、めっき厚、下地金属、純錫/合金成分、熱処理の影響など、様々な面からの検討がなされた。

その中で、発生メカニズムが十分に解明されぬまま、錫に数%の鉛を添加することで、錫ウイスカを抑制できることが明らかになり<sup>6)</sup>、この方法が世界中で活用され、1980年代から、発生防止の研究は一旦終息してしまう形となってしまった。

その後、有害物質を規制しようとする世界的な流れの中で、EU圏において、RoHS指令（2006年7月より施行）により、電子機器に特定の6物質（鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル、ポリ臭化ジフェニルエーテル）の使用禁止が義務付けられたことから、6物質の1つである鉛の使用が禁止された。そのため、1990年代ころから、鉛フリー化を余儀なく推進せざるを得なくなった。鉛フリー化の一環として錫-鉛めっきの鉛フリー化により、錫ウイスカは再び深刻な問題となったのである。

一方、2000年代には、亜鉛ウイスカによるコンピュータの故障問題も大きくなり、ウイスカ問題が再燃した。亜鉛ウイスカは、錫ウイスカとよく似た性質を持つものであり、亜鉛のひげ状結晶（導電性を持ったウイスカ）が何らかの原因で床下からコンピュータ室内に浮遊してコンピュータ機器の中に入り込み、プリント配線板や端子部分で電氣的短絡が発生する障害を招いた。短絡する場所により現れる現象が異なるために、発生原因の特定が難しかったことや、一過性の障害として処理されてしまうことなどから、原因究明に時間のかかる深刻な問題であった。コンピュータ室内の電気めっきを施した床パネル、ストリング、支柱、耐震用平鋼などに亜鉛ウイスカが発生し、これが飛散して悪影響を与えた事例が報じられた。

2006年～2009年には、錫ウイスカについて、金属学的な見地から、ナノ技術、シミュレーション技術を駆使して、そのメカニズム解明に産官学共同体制にて取り組むプロジェクト活動による評価方法の標準化などが進められ、現在に至っている。ウイスカ対策の流れをまとめて図1.3に示した。