

電子材料としての銀の腐食挙動 (1) 腐食変色皮膜の形成

石川雄一*

腐食防食学会 腐食センター

Corrosion Behavior of Silver with a Special Reference to Electronics Application (1) Tarnish Film Formation

Yuichi Ishikawa

Corrosion Center, Japan Society of Corrosion Engineering

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 113-0033 東京都文京区本郷 2-13-10 (2-13-10 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan)
Email: ishikawayuichi7696@gmail.com.

Metallic materials used in electronic components and devices corrode in the same ways as automobiles and bridges, but their small dimensions make them orders of magnitude more susceptible to corrosion failure. The corrosion involves interactions with environment. These interactions can be put to use under control. This article presents the tarnishing film formation characteristics of silver as the first part of a series of articles describing corrosion behavior of silver in electronics application. The mechanisms and processes of tarnishing are discussed and indoor tarnishing film formation rates are presented.

Key words : electronic components, silver, tarnish, indoor corrosion, corrosion products, corrosion rate

1. はじめに

近年、スマートフォン、モバイル端末、自動車などに使用される電子部品は小型化(チップ化)、高集積化、軽量化が進んでいる。それに伴い、部品に使用される電子材料も微細化、薄膜化が進んだため、材料の腐食許容量が大きく減少している。電子部品にはフレームや筐体として用いられる炭素鋼、亜鉛めっき鋼、ステンレス鋼などの構造材料に加えて、非常に広い範囲の材料が用いられている。Table 1 に主な電子部品とその主な構成材料を示す。ここで特徴的なことは、一つの部品に多種類の材料が使用されていること、そして導電性が高い非鉄金属材料の使用が主体で、耐食材料の使用は一見して少ないことである。

本稿では電子材料として用いられる銀の腐食挙動に関して一連の解説記事(変色皮膜の形成、電子部品としての使用における特徴的な腐食形態、防食方法、そして腐食促進試験法)により概説する。ここでの腐食環境は主に屋内大気であり、屋外環境で使用する場合は、筐体内への設置が前提となる。銀は、高い熱伝導性、電気伝導性を有する上に耐酸化性も良いため、電子部品の接点、回路材料、微小配線材料、反射膜材料などとして用いられている。しかし、硫化物を主とする変色皮膜を生成しやすいため、抵抗増加、反射率低下、さらには断線、短絡などによるトラブルが報告されている¹⁾⁻³⁾。

ここでは先ず(公社)腐食防食学会腐食センターで取り扱った銀の腐食問題を紹介し、電子部品に用いる銀の腐食に関する問題点を指摘し、湿潤状態における銀の基本的耐食性を金、銅、アルミニウムと比較して説明する。

Table 1 Electronic components, design, and materials

| Components | Design | Materials |
|--------------------------------|---|---|
| Printed Circuit Board | Metallic conductor isolated by insulator | Cu, Cu alloys, Solder, Sn, Pb, Electroplating, Epoxy, Ceramics |
| Contacts | Electrical contact maintained by mechanical force | Base...Cu, Cu alloys Contact surface...Au, Pd, Ag-Pd, Ag, Sn, Sn-Pb |
| Connectors | Electrical connections between systems | Spring...Be-Cu, Stainless steel Contact surface (Plating)...Au, Pd, Ag-Pd, Ag, Sn, Sn-Pb |
| Switches and Relays | Periodical electrical connection | Cu, Cu alloys, Electroplating surface |
| Reflector | For reflecting light | Al, Ag |
| Integrated circuits Microchips | Small dimension complex systems | Au, Ag, Al, Kovar, Cu, Fe-Ni, Solder, W, Ti, Mo, Glass, Ceramics, Si |

続いて腐食性物質の影響，さらに屋内大気中での腐食データとの関連について言及し，最後に今後の腐食課題について検討する。

2. 腐食センターにおける腐食問い合わせから見る銀の腐食現象

1993年12月に創立された腐食センターにおけるこれまでの30年弱の腐食相談業務の傾向を分類，分析し，その内容の変化についてまとめてみる。当初の10年間の2003年まで電子部品関連の相談は6%強であったが，その後の10年では12%弱と2倍近くに増加し，最近では約16%に達している。これは自動車も含めて種々の産業分野において電子部品が広く使われていることに起因し，特に2000年以降モバイル使用が著しく進展したことにもよると考えられる。

Fig. 1(a)に示すように，相談対象部品の電子材料の種類では，銅と銀が2/3強を占める。部品としては，Fig. 1(b)に示すように導体/電極と抵抗を合わせると1/3を占める。いずれもプリント基板に搭載されたケースがほとんどであった。また相談内容を分析すると，材料として銀が使用される上での機能的特徴と故障事象が大きく変化している。

これまでに最も多かったのは，チップ型抵抗の銀電極の硫化による腐食断線であった。主にシールやクッションに使用したゴム・スポンジからの硫黄含有ガスの放出が原因となっている例が多く見受けられた。チップ型抵抗の銀電極の硫化は最近でも相談は持ち込まれているが，ゴムからの硫黄含有ガスの放出^{4),5)}が知られてきたこともあり，専門家との技術相談に至るゴム起因の腐食相談は減少している。

一方最近では接触部品(スイッチ，コネクタ)の変色皮膜形成による抵抗増大がもたらすノイズ発生，そして反射膜の腐食変色による反射率低下の問題が持ち込まれている。断線がマイクロン単位の腐食問題であるのに対し，抵抗増大，そして変色はサブマイクロン以下の腐食問題である。腐食変色は以前CD/DVDメディアで問題になったことがあるが⁶⁾，ここでの問題はより厳しい環境・使用条件での腐食変色である。形成した変色皮膜の厚さと機能低下の定量的関係やプラスチック・コーティングを通してのガスの透過，そしてそれら自体からのガス放出(アウトガス)の評価などが必要となっている。

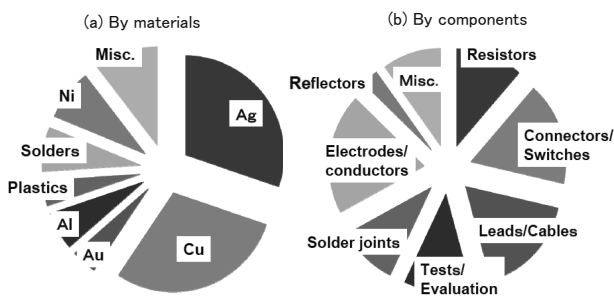


Fig. 1 The corrosion consultation statistics at the Corrosion Center of JSCE

3. 銀の基本的耐食性

銀は耐酸化性にすぐれるものの，貴金属中では最も活性な金属で，腐食により変色皮膜を形成しやすい。形成する変色皮膜は主に硫化銀 Ag_2S であり，環境により AgCl を生成することもある。自然界に存在する銀を含む主な鉱物としては，酸化物 (Ag_2O)，硫化物 (Ag_2S)，塩化物 (AgCl)，硫酸塩 (Ag_2SO_4)，硝酸塩 (AgNO_3)，炭酸塩 (Ag_2CO_3) が知られているが，銀の変色皮膜の構成物質として検出が確認されているのは，硫化物と塩化物が主で，稀に少量の酸化物が確認されることがある⁷⁾。硫化物と塩化物は溶解度積が 10^{-14} 以下と非常に低い難溶性塩である。

銀はその貴金属性から室温の乾燥状態ではほとんど表面酸化物を形成しない。ただだか1分子層の酸素原子しか付着していないことが報告されている^{7),8)}。表面が湿潤状態(表面に水膜があり，濡れている状態)になると酸化物として Ag_2O が高 pH 域，かつ強い酸化剤が存在し，電位が高くなる場合のみ安定となる。Fig. 2(a)に示す湿潤状態における銀の電位-pH 図は⁹⁾，腐食の基本反応の平衡電位および平衡 pH を，縦軸に銀の電極電位(標準水素電極基準)，横軸に水膜の pH をとり，その図中に熱力学的に安定な化学種，すなわち金属 Ag ， Ag イオン， Ag 酸化物などと水の安定領域を書き込んだ図である。縦軸の電位は酸化性の尺度で，酸化数の最も低い金属銀の安定域が下にあり，酸化数が大きくなる上方に酸化数+1の Ag^+ が位置する。 Ag が腐食するか否かを熱力学的平衡論から判断するものであり，速度論的な情報を得ることはできない。また，腐食の平衡論的な検討をする場合，pH を定義できる，あるいは測定できる程度の厚さの水膜下での腐食が対象となる。以下に25℃で Ag が水中に $1\mu\text{M}$ 溶解したときの $\text{Ag-H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 図の読み方について，Fig. 2(a)を用い簡単に説明する。

右下がりの破線①は H_2 を1気圧としたときの水素電極 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$) の平衡ラインであり，破線②は O_2 を1気圧としたときの酸素電極 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$) の平衡ラインである。破線③より下は水素 (H_2) ガス安定(発生)域で，水素イオンが還元され， H^+ が腐食を駆動する酸化剤として作用する。破線④より上は酸素 (O_2) ガスの安定(発生)域である。破線①-②間が液体の水が分解されず安定に存在する通常の状態，すなわち H_2O の安定域(自然の水環境)で，水中に溶け込んだ酸素ガス(溶存酸素)の不安定域で，還元されて腐食を駆動する酸化剤として作用する。

金属 Ag の安定域は，表面皮膜なしでも腐食しない非腐食域で，イオン (Ag^+) の安定域は Ag がイオンとして溶出する腐食域である。 Ag_2O が安定な領域は強アルカリ性の狭い pH 範囲に限定され，銀は電位が 0.44 V vs SHE (標準水素電極基準) 以上の高電位にならない限り，広い pH 領域で安定であると言える。ステンレス鋼が腐食を起こさず不動態を維持している定常腐食電位が pH7 で 0.32 V vs SHE であることから考えても，この 0.44 V vs SHE という電位は酸化剤が溶存酸素のみでは到達しえない高電位である。このように Ag の電極電位と水膜の pH を測定すれば，その水膜下での Ag の安定状態を

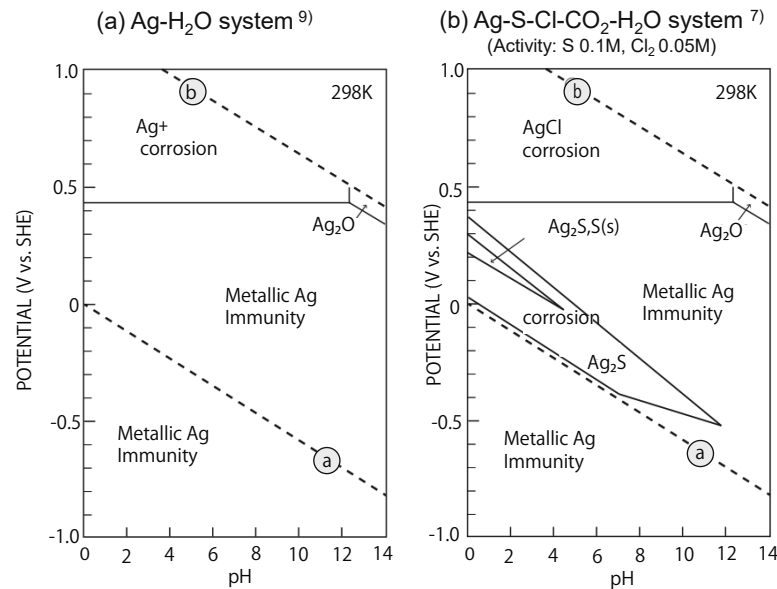


Fig. 2 Potential-pH equilibrium diagrams (Ag^+ concentration $1\mu\text{M}$, at 25°C)

この図から知ることができる。ただし、腐食は材料側の安定状態を知るだけでは不十分であり、水膜側の酸化剤についての情報も必要となる。ここで酸化剤として、塩素(Cl)と硫黄(S)について検討する。 Cl_2 ガスは酸化性が非常に高く、1V以上の高電位、強酸性でのみ安定、またHClは $\text{pH}=0$ 以下のみで安定、またHClOは Cl_2 より高電位の中性から酸性領域でのみ安定(Fig. 2の範囲外)、 ClO^- はアルカリ側の高電位領域に安定領域を有し、そして全ての水の安定領域内では Cl^- が安定である。一方 H_2S は還元性のガスである。単体硫黄(S^0)の安定領域を水の安定領域の弱アルカリから酸性領域の狭い電位範囲に示すとともに H_2S 分子の安定領域を単体硫黄の安定域より低い電位域に酸性から弱アルカリ性のpH域に示す。そして弱アルカリ性から高アルカリ性では HS^- が安定である。単体硫黄より高い電位では強酸性領域に HSO_4^- 、それより高いpHでは広い範囲で SO_4^{2-} が安定である。

塩素系ガスは銀に高電位をもたらし、溶解を推進すると共に生成した Ag^+ と化合し、沈殿して AgCl 皮膜を形成し、一方単体硫黄と H_2S および HS^- は金属Agが安定である電位域で銀をイオン化して Ag_2S 皮膜を形成することが予想される。事実、Fig. 2(b)に示す多成分系の銀鉍物の電位-pH図では水の安定領域の高電位側で塩化銀、そして低電位側で硫化銀の存在が示されている⁷⁾。このことは還元性硫黄ガス・蒸気の下では銀は貴金属ではなく、卑金属であることを意味している。

次に、電子部品に用いられる主要金属材料である金(Au)、銅(Cu)、ならびにアルミニウム(Al)の電位-pH図(図の引用は省略)と比較する。金属金(Au)の安定域は、金属銀(Ag)の安定域よりさらに高い電位である水の安定域の外にある。このことは、酸化剤が溶存酸素のみでは、金は酸化されず、酸化するには電圧を印加するか、錯体を形成するハロゲンイオンを添加する必要がある。金属(Cu)の安定域は、金属Agの安定域より0.4Vほど低い電位である。そして金属アルミニウム(Al)の安定域は、 -1.6V 以下と非常に低い電位域にある。この

ように電気化学特性が大幅に異なる電子材料を組み合わせ構成し、使用しているのが電子部品である。

4. 銀の変色皮膜形成

4.1 銀の変色皮膜形成のメカニズム

銀の変色皮膜は物理的、化学的、そして電気化学的プロセスにより形成する。基本的には銀表面において水膜と酸素の存在下で起こる電気化学的プロセスが主になることが多い。ただし屋外と異なり、雨、霧に直接当たることはなく、表面に付着したエアロゾル粒子、そして腐食生成物が洗い流されることはほとんどないことが特徴である。大気中の水分が銀表面に吸着・結露し、表面に薄い水膜が形成し、大気中の酸素や硫黄化合物、窒素酸化物などの腐食性ガス、さらには建物・管体内部に使用または設置された材料から発生する蒸気がこの水膜中に溶け込み電気化学反応に必要な電解質となり腐食環境を構成する。また表面に付着したエアロゾル粒子などは水膜形成のプロセスを促進し、腐食の発生・進行に寄与する。水膜/銀界面で起こる電気化学反応は(1)式に示す金属Agがイオン Ag^+ に酸化され、水膜中に溶解するとともに1ヶの電子 e^- を発生するアノード反応と大気中の酸素が、大気/水膜界面で溶解した水膜中に溶解した溶存酸素 O_2 が銀表面に拡散して、(2)式に示すアノード反応で発生した電子 e^- により還元されるカソード反応を伴って進行する。



Fig. 3に反応機構を模式的に示す。この反応により腐食が進行すると表面に腐食生成物粒子が形成し、その後粒子の成長、凝集が起こり、変色皮膜($\sim 10\text{nm}$)として成長する。Fig. 4に水膜の形成から始まる一連の腐食変色プロセスを示す。腐食性物質はこの水膜中に溶け込み、水膜を酸性化し、アノード反応を促進する。Fig. 5に腐食性物質として、ppbオーダーの微量の H_2S による反応機構を模式的に示す。 H_2S は水膜中に溶解、拡散

し、銀表面に吸着する。また pH が中性の水膜では解離して、HS⁻を生じるとともに H⁺を生成しアノード反応を促進する。なお腐食性ガスによっては水膜中で電子を受け取り還元され、カソード反応の促進に寄与するガスもある。

4.2 水膜の形成

水膜の形成には相対湿度、温度変化、表面の汚染が重要な要因である。銀の清浄な表面上の水分吸着量と相対湿度の関係を Fig. 6 に示す¹⁰⁾。水晶マイクロ天秤(Quartz

Crystal Microbalance : QCM, 共振周波数 6 MHz) で測定した結果で、左の縦軸に共振周波数の低下量 Δf(Hz) を、右の縦軸に周波数低下と質量増加の関係式から換算した水分吸着による質量増加量 Δm (μg/cm²) の相対湿度依存性を表している。

ここで特徴的なことは、相対湿度 80% 位から水分吸着量は増大するが、90% RH 以上でも、高々 0.3 μg/cm² 程度の増加である。これは水膜厚さに換算すると、約 3 nm = 10 分子層(1 分子層の水分子 = 0.028 μg/cm²) である。通常の表面では真の表面積は幾何学的表面積の 2~3 倍あるから、水膜厚さは数分子層、約 1 nm 程度の厚さとなる。したがって清浄な表面では、90% 近い高湿度になっても、水膜下の電気化学反応を十分維持し、問題となるような腐食を進行させるだけの水膜厚さおよび大きさを有していない。なお Fig. 6 には相対湿度を上昇させていくときの水分吸着量の増加と低下させていくときの減少曲線を示してある。両者が一致していることは水の吸着が可逆的であり、銀表面ではほとんど腐食が起こっていないことを示す。短時間の試験であることもあるが、銀は水膜に含まれる溶存酸素では酸化されにくいことを示唆している。事実銅製のリードフレーム、銅線、はんだめっき線、錫めっき線を重ねて放置すると、重なり部分で結露による腐食変色が起こることがある¹¹⁾。一方銀めっきをしたリードフレーム、銀めっき線では、結露だけではこうした変色はほとんど起きない。すなわち溶存酸素程度の酸化力では銀は酸化されないためである。

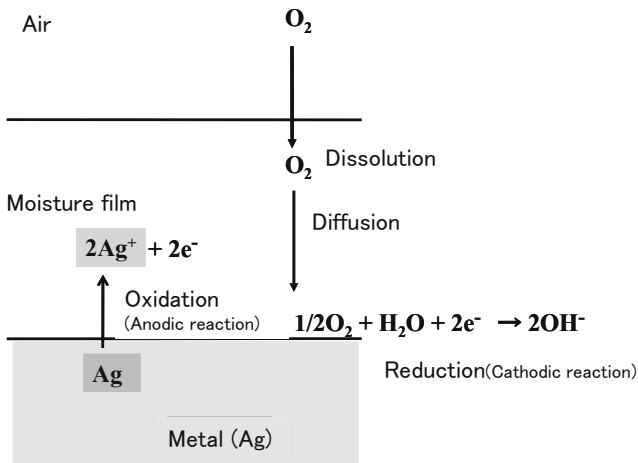


Fig. 3 Corrosion processes of silver occurring through moisture film

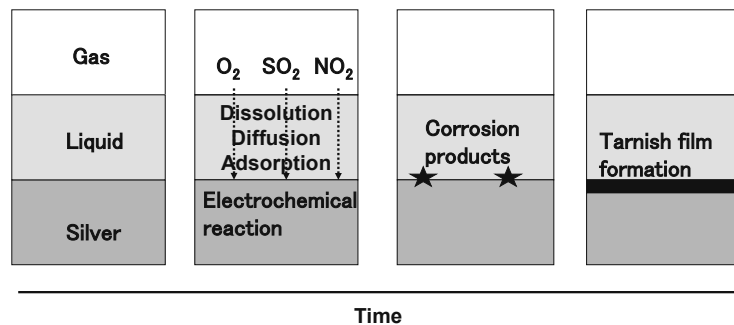


Fig. 4 Schematics for silver tarnishing process

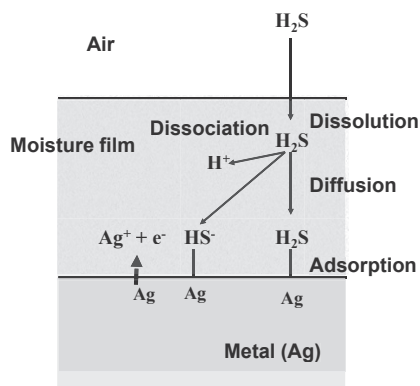


Fig. 5 Schematics for H₂S dissociation in the moisture film

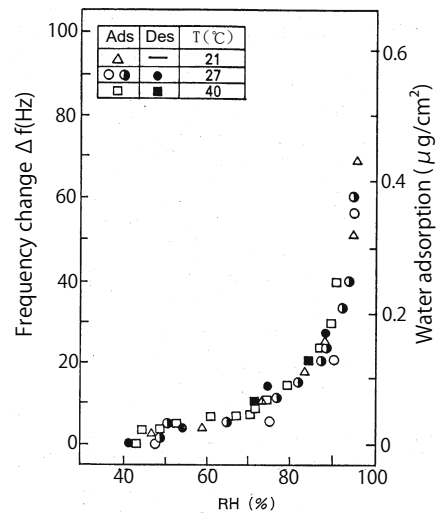


Fig. 6 Composite adsorption and desorption isotherms for water vapor on silver¹⁰⁾

次に温度低下により相対湿度が上昇し、100%となり結露するケースを述べる。腐食に関しては温度の絶対値よりも、温度変化が問題である場合が多い。これは相対湿度が空気中に含まれる水分量(絶対湿度)と温度との関係で決まるためである。例えば22℃で、相対湿度75%の空気を15℃に冷却すれば、結露が起こる。この場合Fig. 7に示すように¹²⁾、水分吸着量は時間とともに増加し、水分吸着量の3桁以上大きい10 mg/cm²(水膜厚にして数十μm)のオーダーとなり、腐食の進行を継続するに十分な十μm オーダーの厚みおよび大きさを持つようになる。

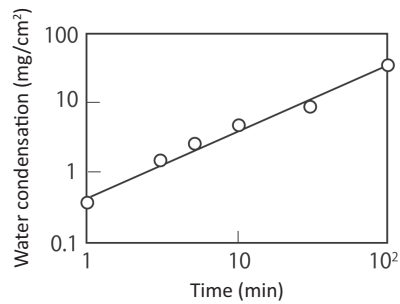


Fig. 7 Condensation progress by the temperature change from 22℃ to 15℃¹²⁾

4.3 銀の屋内大気中での腐食速度

4.3.1 屋内腐食測定法と電子材料用腐食測定法

一般的に屋内での金属材料の腐食速度は屋外に比べて1~2桁ほど低い。そのため腐食量が質量減少測定のみでなく、質量増加によって測定されることもある。これは生成した腐食生成物皮膜が屋外に比べて薄いことやち密で除去しにくいことによる。屋内大気の腐食性は、一定期間暴露後の標準試験片の単位面積当たりの質量変化(増量・減量)または腐食減肉による電気抵抗変化から計算した腐食量から測定される。また生成した腐食皮膜のカソード還元電気量による腐食量の測定も可能である。

超精密天秤による質量増加測定は微粒子付着ならびに水分吸着による誤差が出るものの、微粒子の試験片への付着を防止できれば、非常に低い腐食性の屋内でも腐食評価に適用できる。一方質量減少は腐食損傷を直接測定できる長所があるが、腐食生成物除去による感度低下の問題から腐食性の低い屋内では2年以上の長期間暴露を必要とすることが指摘されている¹³⁾。QCMを含めて、各測定方法の特徴を模式的にFig. 8に示し、検出限度をTable 2にまとめる。この他に電子材料特有の機能測定法である接点の接触抵抗、誘電体の絶縁抵抗、そして電極間のリーク電流で腐食状況を評価することもある。

4.3.2 銀の変色皮膜形成に及ぼす腐食性物質の影響

銀の変色皮膜形成には、温度・相対湿度(H₂O)、エアロゾル粒子の他に、腐食性ガスである還元性硫黄ガス

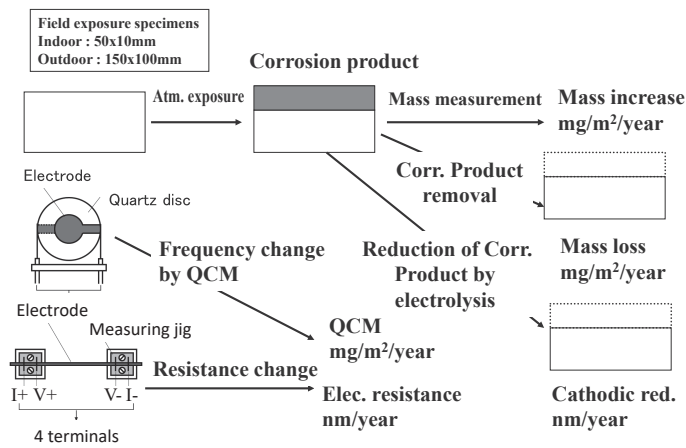


Fig. 8 Indoor atmospheric corrosion rate measurement method

Table 2 Indoor atmospheric corrosion rate measurement method

| Measuring type | Measurement Method | Measuring Items | Detection limit (mg/m ²) |
|----------------|---|--|--------------------------------------|
| Cumulative | Microgravimetry | Mass change (Loss) | ~10 |
| | | Mass change (Increase) | 2~3 |
| | Electrolytic reduction (Cathodic reduction) | Electrical charge to reduce corrosion products | 5 |
| Continuous | Quartz Crystal Microbalance (QCM) | Resonance frequency (Decrease) | 0.1 |
| | Electrical resistance | Electrical resistance (Increase) | 2~3 |

(H₂S, COS, S₈ など), 亜硫酸ガス(SO₂), アンモニア(NH₃), また酸化力のある腐食性ガス, Cl₂, HCl, NO₂, O₃, 建材などから発生するアルデヒド, 有機酸なども影響する。

ここでは先ず銀と他の電子材料, 特に銀と同様に接点, 回路材料などに使用される銅と対比してその皮膜形成挙動の特徴について説明する。腐食促進混合ガス雰囲気(25°C, 相対湿度 70%, ガス流速 0.36 m/s, SO₂ 810, NO₂ 940, O₃ 334, Cl₂ 8.6, H₂S 21 μg/m³)で単一ガス成分の量を変化させて, 腐食速度 r_i (μg/cm²h) を測定し, 腐食性ガス濃度 C_i (μg/m³) との関係(3)式で整理し, 腐食性ガス成分の各種電子材料に対する反応性を表す n_i の値を求めた結果から SO₂ と H₂S の結果を抜き出して Fig. 9 に示す¹⁴⁾。

$$r_i = A(C_i)^{n_i} \quad (3)$$

ここで A と n_i は定数である。

n_i の値が高いということは, その腐食性ガス成分がその材料に対する反応性が高いことを示す。SO₂ では銀を除いて, n_i は 0.4 から 0.5 と高い値を示し, 水膜の pH 低下による表面酸化皮膜の溶解が促進されることを示唆している。銀が SO₂ 濃度に対し依存性を示さないのは, 希硫酸に強いことからもうなずける。一方 H₂S は, 銀では $n_i = 0.55$, 銅では $n_i = 0.30$ と高い値を示す。これに対しニッケル, 鉄では n_i は 0.05 以下で, H₂S は腐食にはほとんど影響しない。銀と銅では硫化物のギブスの標準生成自由エネルギーの値が負に大きく, 硫化物(Ag₂S, Cu₂S)が容易に形成されるためである。なお銅の場合, 後に述べるように, 酸化物の値は硫化物より大きく, より安定であり, 表面に先に酸化物が緻密に形成すると硫化の進行は抑制される。一方銀は酸化物がそれほど安定でなく, (4)式, (5)式に示すように還元性硫黄や反応性塩素に容易に置換されるようである¹⁵⁾。これが銀の変色皮膜の構成物質に酸化物があまり検出されない原因と考えられる。

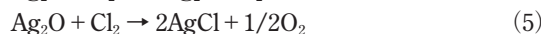
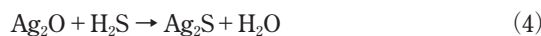


Fig. 10 に銀と銅の腐食に及ぼす相対湿度の影響を示す¹⁶⁾。これは上記の腐食促進混合ガス雰囲気中で相対湿度を変化させたときの, 銀と銅の腐食速度の測定結果である。

銀と銅の腐食挙動の違いは顕著である。銅の腐食速度は相対湿度に対して指数関数的に依存するのに対し, 銀の

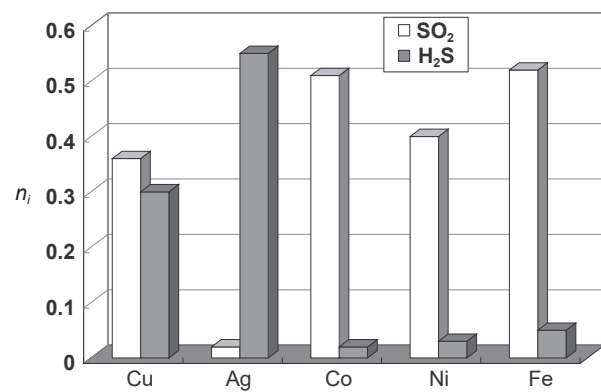


Fig. 9 Reactivity index n_i of SO₂ and H₂S to various metals¹⁴⁾ (value of n_i in $r_i = A(C_i)^{n_i}$)

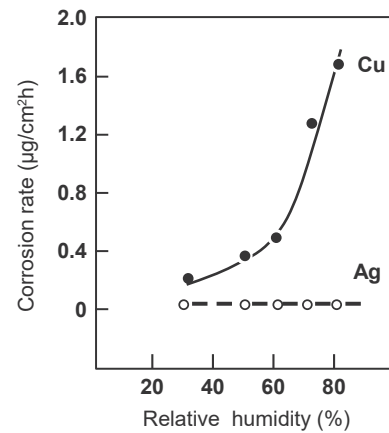


Fig. 10 Effect of relative humidity on corrosion of copper and silver¹⁶⁾

腐食速度は相対湿度にほとんど依存せず, 0.09 μg/cm²/h と低い。この腐食促進雰囲気では SO₂ 濃度が H₂S 濃度と比べて非常に大きく, SO₂ が銅の腐食挙動を決定しているためと考えられる。すなわち水膜に溶解した SO₂ が HSO₃⁻, さらに HSO₄⁻, SO₄²⁻ を生成し, 水膜を酸性化し銅の表面酸化皮膜の溶解を促進する。そして相対湿度の上昇は水膜の厚みを増加し, SO₂ 溶解量を増大させ pH 低下によるアノード反応の促進に寄与しているものと理解できる。一方, 銀の場合は検討範囲の濃度では SO₂ の反応性が低く, その腐食挙動は主に H₂S により決定されていると考えられる。

Fig. 5 に示したように, H₂S も水膜中や銀表面に吸着して解離し, HS⁻ を生成し銀の腐食を促進する。しかしこの試験雰囲気では, H₂S に比べて多量に共存する酸化剤(Cl₂, O₃, NO₂)が H₂S に作用し, H₂S の分解を促進し, HS⁻, 硫黄原子または分子を形成するため, 相対湿度の効果が見れにくいものと考えられる。硫黄華の蒸気による銀の硫化腐食試験においても腐食速度の顕著な相対湿度依存性は観察されていない¹⁷⁾。

Table 3 は腐食性ガスによる銀, アルミニウム, 銅, 鉄, ニッケルの腐食感受性(半定量的評価)である¹⁸⁾。ここでは, 銀の腐食反応に強く関与する 8 種類の腐食因子に対する腐食感受性を 4 レベル, 高い順に × (高), △ (中), ○ (低) および ◎ (無) に分類して示した。

腐食性ガスの発生源は屋内外大気に限らず, 建材, 電子機器・部品構成材料(接着剤, ゴム, 封止樹脂など)からも発生する。銀は鉄, 銅ほどではないが, 比較的多くの腐食因子に対し中以上の腐食感受性を有している。特に H₂S, COS, S₈ などの還元性の硫黄ガスに対する腐食感受性が高く, ppb オーダーの微量濃度であってもその使用には格段の配慮が必要である。

4.3.3 銀の変色皮膜とその成長挙動

通常の屋内環境, 例えば住宅の居間では, 反応性塩素ガス(Cl₂, HCl, HOCl)がほとんど存在しないが, 還元性硫黄ガス・蒸気(H₂S, S₈, CH₃SH)は ppb オーダー存在するケースもあり, 形成する銀の変色皮膜としては硫化銀が主体となることが多い¹⁹⁾。ただし海岸地域での潮風が吹き込む環境では, 海塩粒子により²⁰⁾, また反応性塩素ガスの存在する特殊な環境では塩化銀を形成することも見受けられる。例えば, 英国の A~K の 11 箇所の

電話局の電子交換室内で銀を半年間暴露した試験で生成した変色皮膜は Fig. 11 に示すように、Ag₂S とともにかなりの厚みの AgCl の存在が検出されている²¹⁾。

一般に腐食の進行とともに、表面に形成する腐食生成物皮膜が厚くなり、その環境遮断能力(保護性)により腐食速度が低下することが多い。腐食速度を計算するには腐食量のデータを(6)式のような腐食の速度式に当てはめて検討する。

$$r = At^n \quad (6)$$

ここで r は暴露時間 t における腐食量、 A と n は定数である。 n の値は表面に形成した腐食生成物皮膜の保護

性に依存し、通常 $n=0.5\sim 1$ (放物線則～直線則) である。 $n=1$ は腐食量が時間に対して線形に比例して進行する直線則の速度則である。屋内では通常腐食性物質の供給が制限されているため金属表面への輸送過程が腐食を支配していることにより起こる。銀の屋内大気腐食ではこのケースがよく見受けられる。Fig. 12(a) は米国の工業地域の電話交換局の空調のない地下室に設置した純銀試験片の変色皮膜のカソード還元量から求めた腐食減量の暴露時間依存性を示す²²⁾。一方、(b) は米国の大気腐食区分が都市、田園、海岸地域に属する地域の電話交換局内に暴露した純銀試験片に形成した変色皮膜による質量

Table 3 Electronic materials sensitivities to atmospheric corrodants¹⁸⁾

| | Ag | Al | Cu | Fe | Ni |
|--|----|----|----|----|----|
| CO ₂ /CO ₃ ²⁻ | ○ | - | - | △ | ○ |
| NH ₃ /NH ₄ ⁺ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |
| NO ₂ /NO ₃ ⁻ | ◎ | ○ | △ | △ | △ |
| H ₂ S | × | ○ | × | ○ | ○ |
| SO ₂ /SO ₄ ²⁻ | ○ | △ | × | × | × |
| HCl/Cl ⁻ | △ | × | △ | × | △ |
| RCOOH/COOH ⁻ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| O ₃ | △ | ◎ | △ | △ | △ |

◎ : no sensitivity, ○ : low sensitivity, △ : moderate sensitivity, × : high sensitivity

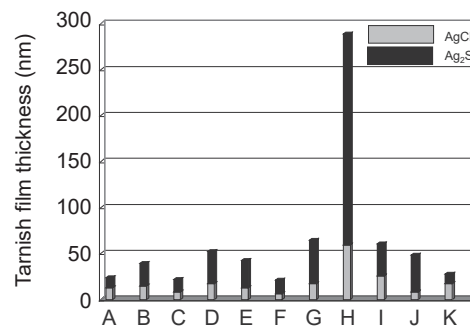


Fig. 11 An example of silver corrosion products variation (in UK telephone exchange stations A~K)²¹⁾

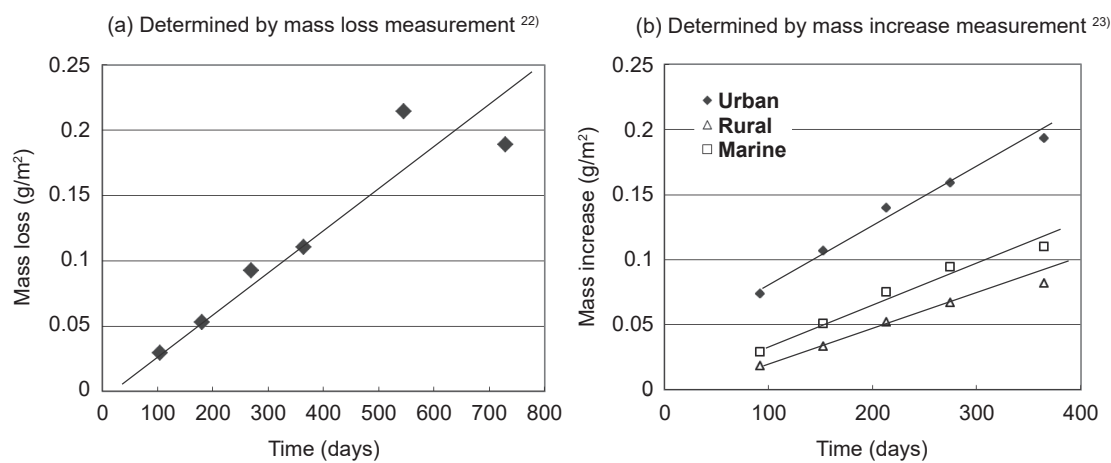


Fig. 12 Examples of tarnish progress for silver in different atmospheric environments

増加から求めた質量増加量の暴露時間依存性である²³⁾。

質量減量測定、増量測定、いずれも暴露時間に線形依存を示し、銀の屋内腐食が直線則で進行することが明らかである。n=0.5は腐食量が時間の平方根に比例して進行する放物線則の速度則であり、腐食生成物皮膜を通しての腐食性物質の供給が腐食を支配していることにより起こる。後述するように銅ではこのケースがしばしば観察される。さらにnが小さくなり、時間のべき乗より時間の対数に比例する対数則で表される場合が特に腐食性が緩やかな屋内環境で見受けられる²⁴⁾。ただし、銀では腐食速度が0.1 g/m²/year以下になっても腐食量が直線的に増加する場合が見受けられ、形成する硫化皮膜Ag₂Sの保護性が乏しいことが推定される。しかし塩化物皮膜AgClが形成した場合には、腐食の時間依存性が平方根に変化することが指摘されている²⁵⁾。

Fig. 13は、銀および銅を大気区分が異なる工業地域と都市地域の屋内実環境下で長期間暴露した際、表面に形成した変色皮膜の厚さを暴露時間に対して整理した結果である²⁶⁾。

初期には銅の変色皮膜は銀に比べて厚いが、やがて皮膜厚は逆転する。このような銀と銅の皮膜形成挙動の違いは、酸化物と硫化物の密着性や保護性の違いに起因する。大気環境における銅の腐食生成物として、Cu₂O、CuO、Cu(OH)₂、Cu₂S、CuCl、CuSO₄の他に、緑青[CuCO₃·Cu(OH)₂、CuSO₄·Cu(OH)₂]があり、銅では酸化と硫化が起こる。一方、銀の変色皮膜はこの場合主としてAg₂Sであり、銀では硫化のみが起きている。

銀と銅では硫化物のギブスの標準生成自由エネルギーの値(kJ/mol)が負に大きく(Ag₂S-40.67, Cu₂S-86.2, CuS-53.6)、硫化物(Ag₂S, Cu₂S)を容易に形成する。しかし銅の場合、酸化物の値(Cu₂O-146.0, CuO-129.5)は硫化物より負に大きく、より安定であり、表面に先に酸化物が形成すると硫化の進行は抑制される。すなわち銅は酸化物が硫化物より安定であるのに対して、銀では硫化物が酸化物より安定である。また形成する硫化物皮膜が多孔性で、腐食に対し保護性がないのに比べ、銅表面に形成する酸化物皮膜は緻密で、保護性が大である。このため銀の硫化は時間に対してほぼ線形(直線則)で進むのに、銅では時間の1/3~1/2乗の放物線則で進行することが多い。銀の皮膜成長速度則がワグナー理論で有名な高温200℃での銀の硫化(放物線則)と異なるのは、室温での

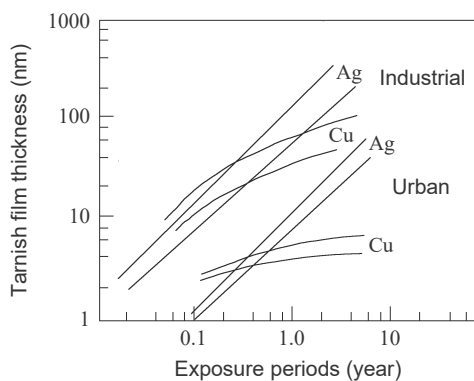


Fig. 13 Temporal progress of tarnishing film formation for silver and copper exposed in different atmospheric types²⁶⁾

暴露試験で形成する皮膜厚は最大でも1μm以下と薄い。そのため、Ag₂S皮膜を通してのAgの拡散が腐食速度を律速するに至らないためであろう。

Table 4に銀の屋内腐食における腐食速度の測定例を(a)質量増加測定と(b)質量減少測定に分けて、皮膜の成長速度則、腐食生成物の主成分とともにまとめて示す。また参考までにISO規格ISO 11844-1の屋内大気腐食性分類の内から腐食性の非常に低い環境と低い環境での上限腐食速度を示す。

腐食生成物はAg₂Sが主で、皮膜の成長は直線則であることが分かる。ここにリストアップした環境で測定した腐食速度例は腐食性が非常に低いか、低い環境に分類される。しかし1μm程度の膜厚の薄膜で構築した電子部品では、バイアス電圧を印加することに加えて、光学特性を活用するケースでは15~20 nmの変色皮膜形成で問題が起きることがある。したがって電子部品の設計においては、銀表面に水膜の形成を防止するとともに腐食性物質などが到達しないよう工夫することが最重要課題である。

0.5~1.5年間の屋内暴露試験結果から、皮膜生成速度r(μg/cm²h)は還元性硫黄ガス(H₂S, COS, S₈など)の平均濃度(μg/m³)、[S_x]、の回帰式(7)式で与えられる¹⁶⁾。

$$r = 0.00423[S_x]^{0.33} \quad (7)$$

同様にH₂S濃度に回帰した式も東南アジアでの屋内暴露試験で提示されている³⁰⁾。酸化剤のCl₂, NO₂, O₃などが存在すると、腐食は大きく加速される。なお国内の暴露試験結果をH₂S濃度とCl_x濃度で重回帰した腐食速度式も提示されている²⁵⁾。またH₂S-NO₂-SO₂-Cl₂を含む環境に対応した式も提案されている³¹⁾。

前述したように建物の建築した地域の大気に加えて、同じような建物の内部であっても、腐食性物質の供給に大きいばらつきがあるため、銀の腐食速度は大きく変動する。銀の腐食速度に関する公開文献を収集、調査し、その結果を世界各国での屋内の暴露場所ごとの腐食速度のばらつきとして対数正規確率紙において、暴露場所毎のデータをランク付けし、累積確率分布で縦軸に表示し、横軸に質量減少測定の腐食速度をプロットした³²⁾。

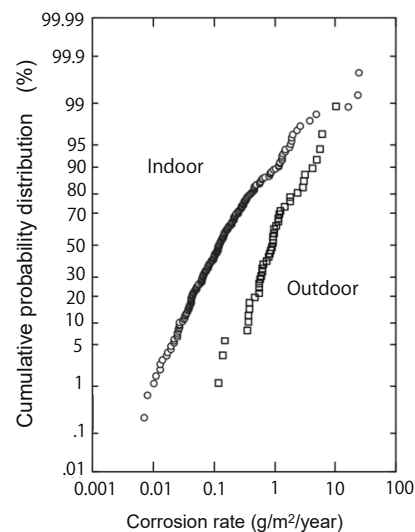


Fig. 14 Comparison of global indoor and outdoor corrosion rate cumulative probability distributions for silver³²⁾

Table 4 Typical indoor corrosion rates for silver
(a) Determined by mass increase

| Indoor exposure site | | | | Exposure periods(Mo) | Corrosion rate (g/m ² /year) | Corrosion kinetics | Corrosion products | References |
|--|------------------|---------------------------------|--|----------------------|--|--------------------|------------------------|------------|
| Country | Atmospheric type | Building | Air conditioning | | | | | |
| USA | Urban | Computer room | AC Dehumidified Air flow 2.5m/s | 6-18 | 0.27 | Linear | Ag ₂ S/AgCl | 16) |
| USA | Industrial | Computer room | AC Dehumidified Air flow 2.5m/s | 6-18 | 0.41 | Linear | Ag ₂ S/AgCl | 16) |
| USA | Industrial | Factory | No AC, Air flow 2.5m/s | 6-18 | 0.36 | Linear. | Ag ₂ S/AgCl | 16) |
| | Urban | Telephone exchange | Exhaust fan filter Air flow 1m/s | 5 | 0.15 | - | Ag ₂ S/AgCl | 27) |
| Norway | Urban | AI box (Sheltered) | Ventilated | 12-48 | 0.035 | Linear. | Ag ₂ S | 28) |
| | Industrial | | | 12-48 | 0.097 | Linear. | Ag ₂ S | 28) |
| | Rural | | | 12-48 | 0.031 | Linear. | Ag ₂ S | 28) |
| UK | Urban | AI box (Sheltered) | Ventilated | 12-48 | 0.091 | | Ag ₂ S | 28) |
| | Industrial | | | 12-48 | 0.08 | | Ag ₂ S | 28) |
| | Rural | | | 12-48 | 0.032 | | Ag ₂ S | 28) |
| ISO classification of indoor atmospheres | | Category IC1 Very low indoor | | 12 | ≤0.025 | | | 29) |
| | | Category IC2 Low indoor | | 12 | ≤0.100 | | | 29) |

(b) Determined by mass loss

| Indoor exposure site | | | | Exposure periods(Mo) | Corrosion rate (g/m ² /year) | Corrosion kinetics | Corrosion products | References |
|--|------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------|--|--------------------|------------------------|------------|
| Country | Atmospheric type | Building | Air conditioning | | | | | |
| USA | Industrial | Telephone exchange | No AC Air flow 1.3m/s | 3.5-24 | 0.11 | Linear | Ag ₂ S/AgCl | 22) |
| Sweden | Urban | Royal Palace Library | | 12 | 0.096 | | Ag ₂ S | 13) |
| | Marine | Military storage | Low Temp. | 12 | 0.16 | | Ag ₂ S | 13) |
| Czech | Urban | Cathedral of Prague castle | | 5 | 0.46 | - | Ag ₂ S | 13) |
| Norway | Urban | Sheltered AI box | Ventilated | 12-24 | 0.023 | Linear. | Ag ₂ S | 28) |
| | Industrial | | | 12-24 | 0.053 | Linear. | Ag ₂ S | 28) |
| | Rural | | | 12-24 | 0.016 | Linear. | Ag ₂ S | 28) |
| UK | Urban | Sheltered AI box | Ventilated | 12-24 | 0.049 | Linear. | Ag ₂ S | 28) |
| | Industrial | | | 12-24 | 0.058 | | Ag ₂ S | 28) |
| | Rural | | | 12-24 | 0.023 | | Ag ₂ S | 28) |
| Japan | Urban | Lab. Office | AC | 1-6 | 0.09 | Linear. | Ag ₂ S/AgCl | 30) |
| | Marine | Factory | No AC | 3-42 | 0.13 | Linear. | Ag ₂ S | 25) |
| | Rural | Factory | No AC | 3-42 | 0.038 | Linear. | Ag ₂ S | 25) |
| ISO classification of indoor atmospheres | | Category IC1 Very low indoor | | 12 | ≤0.170 | | | 29) |
| | | Category IC2 Low indoor | | 12 | ≤0.670 | | | 29) |

Table 5 Indoor atmospheric corrosion rates for silver in different geographic regions³²⁾ (Determined by mass loss measurement)

| Area | Number of sites | Median value (g/m ² /year) | Range (g/m ² /year) |
|---------------------------|-----------------|--|-----------------------------------|
| Japan | 61 | 0.10 | 0.04 - 0.42 |
| Asia (excluding Japan) | 43 | 0.61 | 0.035 - 4.74 |
| North America | 21 | 0.14 | 0.007 - 0.837 |
| Europe | 61 | 0.12 | 0.022 - 0.46 |
| Outdoor (Global) | 48 | 0.84 | 0.099 - 10.46 |

そしてその結果を同様に整理した屋外大気環境での腐食速度と比較した結果を Fig. 14 に示す。

屋内での銀の腐食速度のばらつきは比較的小さく、累積確率分布 10% から 95% では一本の直線で近似できる。また屋外データのプロットのデータ点のばらつきは同様に小さくこれも累積確率分布 10% ~ 95% では一本の直線で近似できる。対数正規確率の最頻値である累積確率分布 = 32% で比較すると、屋内大気中の Ag の平均腐食速度は、 $0.1 \text{ g/m}^2/\text{year}$ 、屋外大気中では $0.9 \text{ g/m}^2/\text{year}$ となる。屋内外の腐食速度の比は約 1 : 10 となる。一方 1970 年代に米国の 8 箇所の計算機室と工場での銀の質量増加速度を測定して、その結果を対数正規確率で整理した結果でもばらつきは比較的小さく、最頻値での屋内質量増加速度は $0.165 \text{ g/m}^2/\text{year}$ であるが、屋外では $0.062 \text{ g/m}^2/\text{year}$ と屋内の質量増加速度より小さい結果が示され、他の電子材料に比べて特異であることが指摘されている¹⁴⁾。しかし、これは対象とした暴露サイトが限定され、また標本数も少数であったためと考えられる。また世界各国での質量減少測定による腐食速度データを地域ごとにまとめて、腐食速度値の中央値、最大値・最小値の範囲を Table 5 に示す。アジア地域を除いて各地域の腐食速度の中央値は $0.1 \sim 0.14 \text{ g/m}^2/\text{year}$ で屋外の 1/6 以下であり、他の電子材料や構造材料と同様な傾向を示した。

5. おわりに

本稿ではまず腐食センターで取り扱った銀の腐食事象を紹介し、電子部品に用いる銀の腐食に関する問題点を指摘し、表面が湿潤状態にある際の銀の基本的耐食性を電極・導体材料として使用される他の主要金属材料である金、銅、アルミニウムと比較して説明した。続いて湿潤大気中での腐食への腐食性物質の影響、さらに屋内大気中での変色皮膜形成に関するデータについて言及して電子部品に用いる銀の腐食課題を明らかにした。

参考文献

- O. Hiramoto, Proc. 62nd Technical seminar, JSCE, p.32 (2013).
- K. A. Folgner, "Towards understanding the environmental durability and corrosion behavior of protected mirrors", Ph.D. Dissertation, UCLA (2019).
- R. Bauer, "Sulfide corrosion of silver contacts during satellite storage", USAF AD-A196217 (1988).
- R. Minamitani, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, p.96 (2008).
- M. Omoda, T. Oshika, J. Sakai and Y. Ishikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, p.368 (2008).
- Q&A on Corrosion of electronics* (edited by JSCE), Maruzen Publication, Tokyo, p.21 (2006).
- T. E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, pp.1963-1970 (1992).
- G. Saleh, C. Xu, S. Sanvito, *Angew. Chem.*, **131**, pp.6078-6082 (2019).
- Corrosion Handbook* (Jpn), CD-ROM ed. Maruzen Publication, Tokyo (2005).
- M. Seo, Y. Ishikawa and T. Honda, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **59**, p.697 (1990).
- Q&A on Corrosion of electronics 2nd ed.* (edited by JSCE), Maruzen Publication, Tokyo, p.6 (2019).
- Y. Ishikawa, *Electrochemistry*, **73**[2] pp.150-155 (2005).
- E. Johansson, C. Leygraf and B. Rendahl, *Brit. Corr. J.*, **33**, pp.59-66 (1998).
- D. W. Rice, R. J. Cappell, P. B. P. Phipps and P. Peterson, *Atmospheric Corrosion*, ed. W. H. Ailor, Wiley Interscience, p.658 (1982).
- G. T. Burstein, <https://www.assayofficelondon.co.uk/media/2566/the-tarnishing-conundrum-of-silver-g-timburstein.pdf>, 2019.
- D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappell and R. Tremoureaux, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, pp.275-284 (1981).
- R. Aoki, K. Osaka, M. Omoda, J. Sakai and Y. Ishikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, p.56 (2009).
- C. Leygraf and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons, p.38 (2000).
- O. Hiramoto, Proc. Corrosion and Protection Committee, JSMS, p.49 (1998).
- S. Capele, P. H. Homem, J. Cavalheiro, J. I. E. Formeca, *J. Solid State Electrochem.*, **17**, pp.223-234 (2013).
- W. Wiltshire, *Brit. Telecom Technol. J.*, **2**, pp.74-80 (1984).
- S. P. Sharma, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, pp.2005-2011 (1978).
- W. E. Campbell and U. B. Thomas, Proc. Holm Seminar (1968) p.233.
- Ref.18), pp.140-141.
- S. Shiga, Rust Prevention and Control, Japan, No. 8, 245 (1986).
- W. H. Abbott, *Materials Performance*, **24**[8] pp.46-50 (1985).
- R. Schubert, B. Meagher, C. C. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, pp.3157-3164 (1995).
- J. Tidblad, C. Leygraf, V. Kucera, ASTM STP 1239, Ed. by W. W. Kirk, H. H. Lawson, ASTM (1995), p.11.
- ISO 11844-1:2006, "Corrosion of metals and alloys-Classification of low corrosivity of indoor atmospheres- Part 1; Determination and estimation of indoor corrosivity.
- Y. Fukuda, T. Fukushima, A. Saeiman, I. Musaalam, L. C. Yap, L. Chotimongcal, S. Judabong, A. Potjanart, O. Keowkangwal, K. Yoshihara and M. Tosa, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, pp.1238-1243 (1991).
- R. Minamitani, *Zairyo-to-Kankyo*, **64**, p.14 (2015).
- Collection of global indoor corrosion data, SUGA Weathering Technology Foundation, Tokyo (2019).

(2022 年 11 月 22 日受理)

要 旨

電子部品やデバイスに使用される金属材料は、自動車や橋梁と同じように腐食するが、寸法が小さいため、腐食破壊の影響を桁違いに受けやすい。腐食には環境との相互作用が伴う。これらの相互作用は、制御下で使用することができる。この解説では、エレクトロニクス用途における銀の腐食挙動を説明する一連の解説の第 1 報として、銀の変色皮膜形成特性を紹介した。変色のメカニズムとプロセスについて説明し、室内での変色皮膜の形成速度を示した。

キーワード 電子部品, 銀, 変色, 屋内腐食, 腐食生成物, 腐食速度