

電子材料としての銀の腐食挙動

(2) 銀の腐食故障モードと 関連メカニズム

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 (2) Corrosion Failure Modes of Silver and Related Mechanisms

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

As the second part of a series of articles describing corrosion behavior of silver, this article presents corrosion mechanism and failure modes seen for the electronic equipment under corrosive conditions. Inherent electrical bias associated with electronics application may cause electrolytic corrosion and electrochemical migration when the surface insulation resistance of dielectrics is reduced because of moisture absorption and condensation. Even a very thin tarnishing film formed may cause degradation of electrical and electronic performance as well as optical performance. Galvanic corrosion, corrosion product creep and whisker formation are also described.

Key words : electronic equipment, silver, tarnish, electrochemical migration, corrosion product creep, whisker

1. はじめに

銀は、非常に優れた電子・電気伝導性と熱伝導性、そして光学特性の故に電子・電気部品のコネクタ、スイッチ、リレーなどの接点・電極/導体に固体材料または電気めっき皮膜として使用されるとともに可視光から赤外光の反射膜にも利用されている。銀は、可視および赤外線スペクトル領域であらゆる金属の中で最高の反射率を持っている。可視領域のほとんどで97%以上、赤外線では99%以上である。また、あらゆる金属の中で最高の電気伝導性と熱伝導性を備えている。銀は清浄な大気中では酸化されないが、微量の硫化水素などの還元性の含硫黄ガス、そして塩素ガスによって簡単に腐食し腐食変色皮膜を形成して回路特性や光学特性を劣化させることがある。第一報では電子材料として用いられる銀の腐食挙動に関して、(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から始めて、湿潤状態における銀の基本的耐食性、変色皮膜の形成挙動、そして屋内大気中での腐食データを紹介した¹⁾。電子材料の腐食は構造材料の腐食よりも重大なことが多い。目視や顕微鏡でもほとんど見えない少量の腐食生成物が壊滅的な結果をもたらす障害を引き起こす可能性がある。この問題は多種類の材料が電子機器に使用されているという事実と、ユニットの小型化とコンパクト化への傾向によって悪化している。本稿では、電子材料としての使用において最もよく観察される特徴的な腐食故障モードを紹介するとともに、そのメカニズムについて概説する。

2. 電子材料としての銀に関連した腐食故障モードの概要

電子材料の腐食も構造材料の腐食と同様に、実用上の理由からその視覚的な形状により分類されている。銀に観察される最もよく知られている腐食故障モードをTable 1にまとめて示す。まず最も頻繁に起こる腐食故障モードは硫化物の黒色の変色皮膜(tarnish film)の形成で、光学特性の劣化や接触不良の主因となる均一腐食(uniform corrosion)である。なお海塩粒子が付着する環境では白灰色の塩化物変色皮膜を形成することもある。さらに銀の腐食は光、特に紫外光の照射により促進すること、そして腐食生成物の塩化銀は光分解を起こすことが知られている²⁾。ガルバニック腐食(galvanic corrosion)は、2つの異なる金属が密接に接触したときに発生する。湿度の高い条件下では、2つの金属がガルバニック対を形成し、卑な金属が腐食し、貴な金属が保護される。銀は通常貴金属特有の高い電位を示すので卑な相手材料の腐食を促進することがある。また導体間をプラスチックなどの吸湿性物質で電氣的に絶縁分離している場合、電解腐食(electrolysis)と生成した金属イオンの移動に伴うエレクトロケミカルマイグレーション(electrochemical migration: ECM)が発生することがある。いずれも分離した導体経路間に存在する水分と印加電圧のために発生する。電位の高い導体(アノード)が溶解する現象が電解腐食である。導体間の電圧差が非常に小さい場合でも、経路間の距離が小さいと高い電界強度が生じるため、電解腐食が発生する可能性がある。電解腐食で生成したイオンが反対側の導体(カソード)に向かって移動し、還元、析出して金属銀の樹枝状(dendrite)成長が起こる現象がECMである。銀は導体材料の中で最もECMを起

こしやすいことが知られている³⁾。また腐食生成物が表面を移動する現象としてポアコロージョン(pore corrosion)とクリープコロージョン(creep corrosion)がある。ポアコロージョンは表面めっき皮膜の欠陥であるポア(細孔)部分から下地の金属が腐食して腐食生成物が表面に這い上がり、ポアを満たす現象である。クリープコロージョンは、腐食生成物の這い上がりはんだ、金めっき表面や絶縁基板の表面を覆っていき接触不良、絶縁不良、そして短絡、さらには導体の銀が消耗して断線を起こす原因となる。金属材料に一定荷重を加えたときに起こる変形をクリープ(creep)と呼ぶが、用語は同じであるが、別の現象であることを指摘しておく。この他にも電子材料特有の腐食形態としてよく知られているすず、亜鉛、カドミウムめっきからの金属ひげ結晶の成長であるウイ

スカ(whisker)に類似した銀の腐食生成物である硫化銀の針状結晶生成が知られている⁴⁾。以下の章でこれらのメカニズムについて概説する。

3. 腐食故障メカニズム

3.1 均一腐食(uniform corrosion)

均一腐食は露出した金属表面の全面でほぼ同一の速度で進行する腐食である。電子機器に使用する金属材料の中で、銀、銅、鋼および亜鉛が均一腐食によって損傷する例である。屋内大気腐食で観察される腐食速度がさまざまな屋内環境で収集・整理されている⁵⁾。これら4種の材料の屋内大気環境で観察された腐食速度を収集・整理した結果を Fig. 1 に示す。世界各国での屋内の暴露場

Table 1 Major corrosion failure modes of silver in electronic components and devices

Corrosion failure modes	Functional failure	Summary
Tarnish film formation	<ul style="list-style-type: none"> Contact resistance increase Noise & contact failure Poor reflectivity 	<ul style="list-style-type: none"> Ag₂S: semiconductor AgCl: insulator
Photo corrosion	<ul style="list-style-type: none"> Contact resistance increase & contact failure 	<ul style="list-style-type: none"> Corrosion acceleration Photo decomposition of AgCl to produce metallic Ag
Galvanic corrosion	<ul style="list-style-type: none"> Bonding degradation & failure 	<ul style="list-style-type: none"> Promotion of corrosion & oxidation of coupled materials
Electrolytic corrosion & electrochemical migration	<ul style="list-style-type: none"> Surface insulation degradation & short or open circuit 	<ul style="list-style-type: none"> Leakage current Very fast migration Dendritic formation
Pore corrosion & creep corrosion	<ul style="list-style-type: none"> Insulation degradation & short or open circuit 	<ul style="list-style-type: none"> Ag₂S: Highest creep rate
Whisker formation	<ul style="list-style-type: none"> Short or open circuit 	<ul style="list-style-type: none"> Ag₂S needles & dendrites

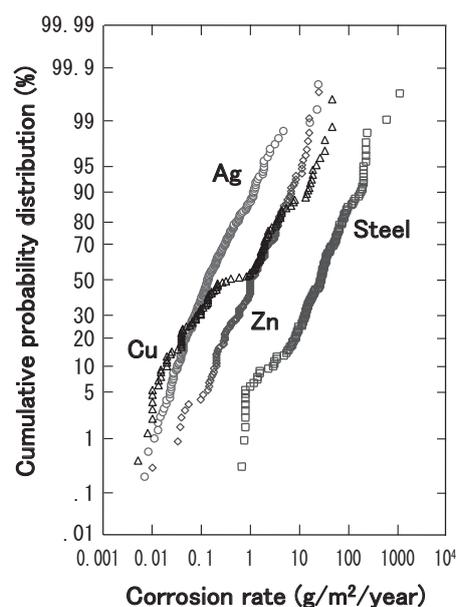


Fig. 1 Comparison of indoor corrosion rate cumulative probability distributions for silver with those for steel, zinc and copper.⁵⁾

所ごとの腐食速度のばらつきを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結果である。銀と銅の腐食速度が鋼と亜鉛に比べて著しく低いことが分かる。したがって銀、銅は防食なしで使用できる場合が多い。しかし、非常に低い腐食速度でも光学特性や接触特性が劣化し、また回路にリーク電流が発生する可能性がある電子部品では防食手段が必要になることもある。

銀に形成される変色皮膜は、可視光の反射率を著しく低下させるとともに、皮膜の導電率に応じて電気回路に望ましくない抵抗の増大を引き起こす可能性がある。変色皮膜は前報で指摘したように¹⁾、硫化銀と塩化銀が主体であるが、大気環境中の腐食性ガスならびにエアロゾル粒子の濃度に応じて、その形成割合が変化する。Table 2に硫化銀と塩化銀の結晶形態や電気特性、光学特性などを金属銀と比較して示す⁶⁾。硫化銀は黒色でn型半導体であり、 $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ とかなり高い導電率を持つ。また溶解度積が非常に低く($K_{sp} = 6.0 \times 10^{-30}$)、水に不溶性(溶解度: 25°C で 3.4×10^{-16})である。均一腐食によって形成された硫化銀皮膜は、比較的柔らかく、低荷重で圧延され、機械的に、また電氣的に簡単に破壊することが可能である。ただし、金めっき接点に一般的に使用されるものよりも高い接触力が必要であり、設計は効率的なワイピング動作を提供する必要がある。高い接触力の確保に大きな部品が必要になるため、電子機器での銀めっき接点の使用は減少している。接点使用で、荷重が高く、開閉動作する場合には容易に皮膜の変形が起こ

り、接触抵抗はそれほど増加しないため、形成皮膜厚がサブミクロンオーダーまで使用可能である⁷⁾。銀に形成した皮膜の厚さとその時の接触抵抗の値の関係を他の接点めっき材料である銅、すず、ニッケルと比較した例をFig. 2に示す⁸⁾。接触抵抗の測定は、通常接触荷重と電流値を規定して実施する。ここでは接触抵抗は荷重 100 g、電流 1 mA で測定した。屋内暴露した銀と銅に形成した皮膜の違いが明らかである。銀の皮膜はすずよりも軟かで、接点部の皮膜破壊を起こしやすい。一方、銅とニッケルの皮膜は硬く、皮膜破壊を起こしにくく、皮膜厚さの増加とともに接触抵抗が急激に上昇する。

さて接触抵抗がなぜ存在するかを考えてみる。二つの平らな表面を重ねて接触させた場合、接触界面は微細な凹凸があるため、二つの表面の凹凸が交わる小さな接触点でのみ電氣的な接触が発生する。機械的な接触面積は、主に接触荷重と材料の硬度によって決まる。接触界面を流れる電流は小さな接触点を通過するとき、これらの点で電流が制限され、電圧降下が発生する。これらの結果として生じる抵抗は電流が一点に集中することから集中抵抗と呼ぶ⁹⁾。さて銀表面に腐食皮膜が存在すると、さらに電流の流れを低下させる。こうした腐食皮膜により生ずる抵抗を皮膜抵抗と呼ぶ。接触抵抗は集中抵抗と皮膜抵抗の和である。さて銀の抵抗率($1.6 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$)と硫化銀の抵抗率($1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$)を比べても分かるように、集中抵抗(約 1 m Ω)に比べて皮膜抵抗の方がはるかに大きい。そこでFig. 2に示したように、腐食皮膜の厚さの増加につれて接触抵抗が上昇することになる。従来硫化銀皮膜の厚みとしては 20 nm から伝導の問題が生じ

Table 2 Characteristics of major silver corrosion products by indoor atmospheric corrosion⁶⁾

Substance	Crystal system	Formula	Color	Property	Electrical property	Optical property
Acantile	monoclinic	Ag ₂ S	Dark brown-black	Soft Easy to elongate	n-type semiconductor	absorptive
Chlorargyrite	Cubic	AgCl	White-grey	Hard brittle	Insulator	Photo sensitive
Silver	Cubic	Ag	metallic	Soft Easy to elongate	Best conductor	Best reflector

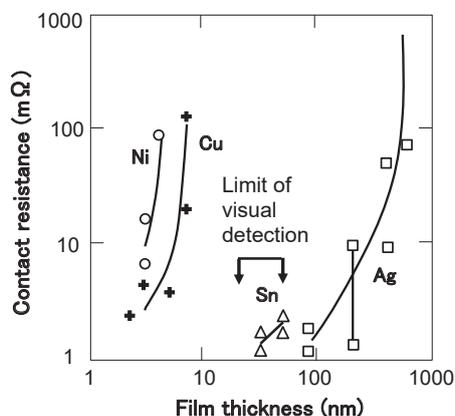


Fig. 2 Effect of film thickness on contact resistance measured at 100 g normal force⁸⁾

るとされている¹⁰⁾。しかし最近の低荷重、小電流の回路ではこのオーダーの皮膜の形成も問題になることがある。なお形成した硫化銀皮膜は、他のほとんどの腐食皮膜とは異なり、時間とともに直線的に成長する。そしてFig. 3に示すように、皮膜が厚くなり過ぎると亀裂が入り、剥がれやすくなる。事務機器用プリント配線板に設置した抵抗体のリード線(銀めっき銅線、銀めっき厚 $4\mu\text{m}$)のめっき膜が硫化し、剥がれて脱落しピン間を短絡させた事例がある¹¹⁾。

硫化銀は非常に光吸収性が高い化合物で、光学特性に強く影響し、銀表面に僅かな赤褐色の変色が起きただけで銀の青から紫外における反射率を著しく低下させて散乱を増加させる。したがって反射板やミラーとして使用する場合は注意が必要である¹²⁾。LED照明の光学的劣化は、LED素子自体よりも銀反射板と銀めっきリードフレームの硫化による反射率の低下が原因と指摘されている¹³⁾。なお腐食による銀表面の色調の変化¹⁴⁾、変色領域の進展¹⁵⁾を目視して、大気雰囲気腐食程度を定量化し、モニターする試みもある。

塩化銀は白灰色で性状が硬く、かつ電気絶縁体である。塩化銀皮膜の形成は電気特性に強く影響するとともに負荷で割れることはあっても延伸せず、接触抵抗を大きく増大させる。そしてその溶解度積は硫化銀と酸化銀の間($K_{sp}=6.0\times 10^{-19}$)であり、水に対しては比較的溶解しやすい。

なお銀と銀化合物は光感受性が高く、光を吸収し、そのエネルギーを利用して、通常では起こらないような化学反応を起こすことが知られている^{2),6)}。銀板写真に用いられた感光材の銀ハライド(ヨウ化銀、臭化銀)ほどではないが、塩化銀は光に非常に敏感であり、特に紫外線に感光し、塩化銀が還元されて、塩化銀中に金属銀のナノ結晶を生じることがある²⁾。その結果、塩化銀が白灰色から黒色に変色する。この黒ずみは、表面の化合物中に金属銀が存在するためである。銀化合物の光感受性が高く、その結果分解してしまうため、銀の腐食表面の検討では、ラマン分光におけるレーザー出力を $1/10\sim 1/100$ に変化させる必要があったことも報告されている²⁾。また塩化銀は電位が非常に低い亜鉛などの金属とガルバニック対形成により還元されて同様な金属銀ナノ結晶を形成することがある^{16),17)}。

なお銀製の美術品の保存の観点から、紫外光、 O_3 、 CO_2 、

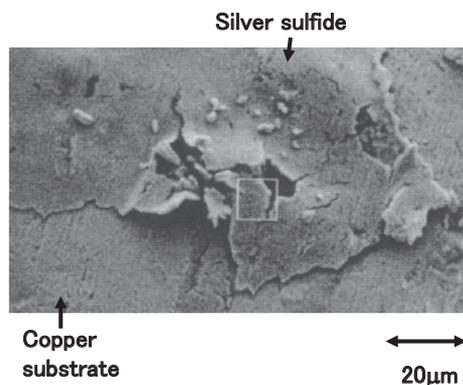


Fig. 3 Thick silver sulfide formation on silver plated copper wire used for a resistor¹¹⁾

SO_2 、 H_2S 、そして湿度と銀表面との相互作用^{2),18)-22)}の腐食への影響、そして著名博物館の展示室、世界遺産の教会の宝物庫に銀試験片を暴露した結果を種々の表面分析機器、腐食量測定法を用いて詳細に調査した研究^{23),24)}もあることを参考までに言及しておく。

3.2 ガルバニック腐食 (galvanic corrosion)

前報に主な電子部品とその主な構成材料を示した。そこで指摘したのは、一つの部品に多種類の材料が使用されていることであった。その結果、プリント配線板、コネクタ、接点、ワイヤボンディングなどでは異なる種類の金属を接触して使用、または近接して使用することが多い。ガルバニック腐食は、2つの異なる金属A、Bが密接に接触したときに発生する。湿度の高い条件下では、2つの金属がガルバニック対を形成し、アノードになる電位が低い方の卑な金属Bの腐食がB単独の場合に比べて腐食が促進し、一方、カソードになる電位が高い方の貴な金属Aでは腐食が抑制される。Fig. 4に、模式図で金属A、B間に形成したガルバニック腐食モデルを示す。アノードでは金属の溶解が、そしてカソードでは酸素の還元反応が起こり、その結果としてアノードからカソードへガルバニック電流が流れる。Bに発生する腐食の程度は、AとBの電位差、水膜に覆われたAとBの面積比、水膜の厚さ・溶解イオン種濃度・伝導度など多くの要因に依存する。たとえば、金と銀の間などのように金属間の電位差が小さい場合、腐食反応の推進力は低く、ガルバニック腐食はほとんどない。金属間の電位差が大きい場合の典型的な例が、アルミニウムの導体(数十 μm 幅)を金、銀、あるいは銅のワイヤ(約 $10\mu\text{m}$ 径)で接続するケースである。金および銅では接続部でアルミニウムとの Au_4Al 、 Al_2Cu 金属間化合物を生成し、耐食性が劣化し、接合部の強度が低下することが知られている²⁵⁾。促進腐食試験環境であるが、銀ワイヤとアルミニウム電極の接続で、アルミニウムの腐食酸化が起こり、アルミ酸化物を形成して亀裂が生じ、接続不良を起こした事例が報告されている²⁶⁾。屋内大気条件下での薄い水膜と露出領域のサイズにより、腐食は金属間の接触領域の近くに集中し、接続部の剥離が生じたものであろう。また2006年のEUにおける有害物質使用制限指令RoHS (Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)規制の施行により鉛の使用が規制され、はんだの代替に開発されてきた導電性接着剤は、LED、ディスプレイ、センサなどに広く使用されている。導電性接着剤はエポキシ樹脂ベースに銀粒子を体積率で60%ほど含有している。銀がすすとはんだ付け温度での相性が悪いこと、さらに樹脂が水分を吸収した時に銀との接触によるすすのガルバニック腐食の発生が指摘

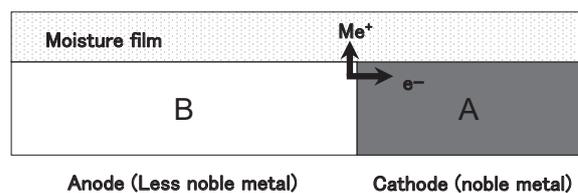


Fig. 4 A schematic representation of a galvanic cell formation on two different metals under wet conditions

されている¹³⁾。

ガルバニック腐食の駆動力である電位差を検討する参考に、10%はんだフラックス溶液中で測定した8種類の材料の腐食電位を Fig. 5 に示す²⁷⁾。銀は貴金属として存在し得る環境では、電位が貴であり、自身がガルバニック腐食で損傷するケースは考えにくい。ただし、還元性硫黄の存在する雰囲気では電位が卑となる。例えば、0.001 MNa₂S 溶液中では約 -0.7 V(vs. SSE)²⁸⁾になる。金との電位差が無視できなくなり、後述する腐食生成物のクリープにおいて電位差が駆動力となっていると想定できるケースもある。10%人工汗液中の電子材料・プリント配線板の被覆材料²⁷⁾および配線材料・バリア層材料の2000 ppmNH₄Cl 溶液中²⁹⁾での腐食電位データもある。

3.3 絶縁劣化・電解腐食 (electrolysis) とエレクトロケミカルマイグレーション (electrochemical migration : ECM)

電子機器・部品の小型化、軽量化、高集積化が進むにつれて、使用される電子材料の微細化(薄膜化, 狭ピッチ化, 多層化)に加えて、これら機器・部品の駆動時には腐食系では極めて高いと言える2~450 Vに及ぶ電圧がかけられる。電力機器との比較で絶縁距離と電界の関係を Fig. 6 に示す³⁰⁾。電子機器・部品は電力機器の2桁以上短い絶縁距離で同様な電界を経験していることになる。エレクトロケミカルマイグレーション (ECM) が絶縁劣化の要因となるプリント配線板は1937年の発明以

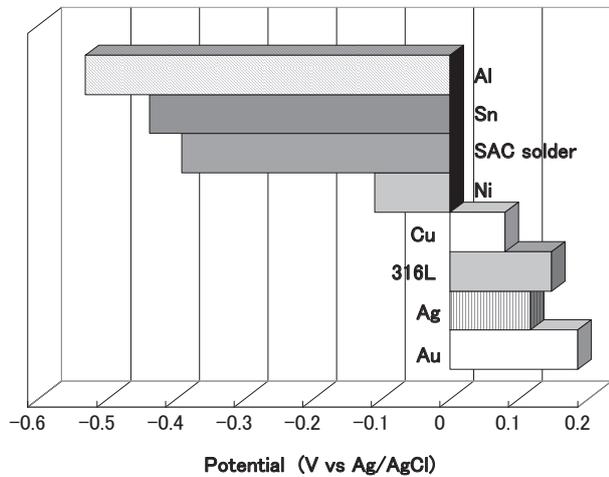


Fig. 5 Corrosion potentials of different metals and alloys used for electronics in 10% solder flux solution²⁷⁾

来トランジスタと集積回路の発明、そして大規模集積回路の進展とほとんど時期を同じくして高集積化が進んだ。配線間の狭ピッチ化そして配線の多層化が進んだ。したがって少しでも結露、水分吸収で絶縁が劣化すると、直ちに腐食損傷の発生につながりかねない。したがって銀を使用する場合は、電解腐食、そしてエレクトロケミカルマイグレーション (ECM) の影響も考慮する必要がある。これは、絶縁材料の上または場合によっては絶縁材料を介して金属銀の成長として現れ、短絡を引き起こす可能性がある。

Fig. 4 に示したガルバニックモデルの腐食の駆動力は回路を構成する金属間の電位差であるが、電解質と接触した二つの銀導体間に印加する電圧によっても同様の効果を得ることができる。ここで、二つの導体間に印加する電圧は、一方の導体(アノード)を正の電位に、他方の導体(カソード)を負の電位に誘導する。このとき、供給した電気エネルギーによって化学反応(腐食)が引き起こされる。このような印加電圧による腐食回路生成を電解腐食モデルと呼ぶ。この回路形成モデルを Fig. 7 に模式的に示す²⁷⁾。電子機器の腐食の厳しさの象徴は、この電解回路の形成があり得るといえる点であろう。

低電力電子機器の最低電圧レベルでも、水の電気分解を引き起こすのに十分な電圧レベルである±1 V より高くなることもある。さてアノードとカソード間の距離が近いと、電子機器の結露、吸湿などで水分子層が形成されたときに電氣的に接続しやすくなり、微小な電解回路が形成される可能性が高くなる。アノードでは、(1)式

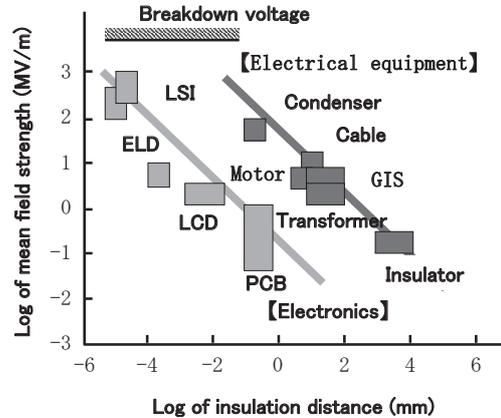


Fig. 6 Relationship between insulation distance and electrical field strength experienced in electronic and electrical power equipment³⁰⁾

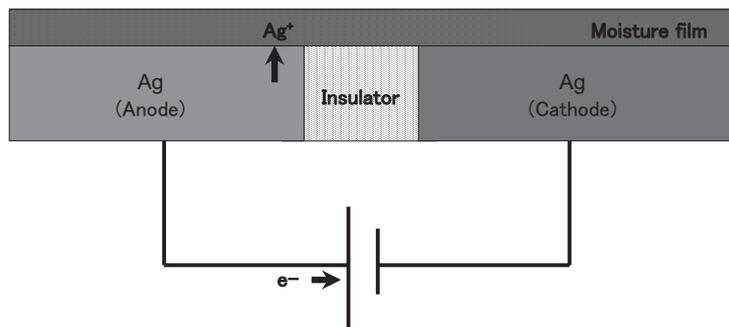


Fig. 7 A schematic representation of an electrolytic cell formation on two terminals under wet conditions²⁷⁾

に示す銀が溶解して銀イオンと電子を発生する反応と水の電気分解による(2)式に示す酸素ガス、水素イオンと電子を発生する反応が起こる。



一方カソードでは、(3)式に示すカソードへ移動してきた銀イオンが還元され、金属銀が析出する反応と(4)式に示す水の電気分解による水素ガスと水酸イオンを発生する反応が起こる。



すなわち、アノードでは H^+ が生成し、pH が低下、そして可溶性の Ag^+ が放出され、印加電圧の影響を受けてカソードに移動し、アルカリ性の環境下で金属銀として析出する。これらの反応の継続により、カソードにデンドライト状(樹枝状)に銀が析出する ECM が起こる。この現象については 1955 年に初めて実験的かつ詳細に調査した研究が米国のベル研究所で実施された³¹⁾。電話交換機に用いた積層接続部品の黄銅に銀めっきした端子の銀がフェノール樹脂の絶縁部を通して移行することを見出し、銀の電気的マイグレーションと呼んだ。そして発生の原因が直流電圧と高湿度の存在であると考えて、これらをパラメータとして絶縁抵抗測定や表面観察などの詳細な実験を行った。また銀以外の金属材料、種々の絶縁材料についても発生し易さや形態を検討している。この現象はその後、デンドライトの電気的成長、イオンマイグレーション、ECM、エレクトロマイグレーションなどと呼ばれた。最近では ECM で統一されたようである。

その後、プリント配線板の高密度実装化の進展による ECM によるフィールドでの機器故障が時々出現するようになり、発生要因、メカニズムについての研究が 1990 年代に数多く行われた。現時点では、プリント配線板における ECM は以下のプロセスで起こると理解されている。

プリント配線板に用いる絶縁材料基板・フィルム(主に樹脂、セラミックス)表面または基板中における水分吸収と水膜形成、そしてその結果としての基板の絶縁抵抗の低下が ECM 発生プロセスの初期段階である。これが ECM の潜伏期にあたり、通常最も時間がかかるプロ

セスである。高温高湿度雰囲気でのプリント配線板の保持時間を変化させて、電圧を印加し ECM 発生時間を求めた実験では、高温高湿度雰囲気での保持時間が長いほど、電圧印加後短時間で ECM が発生している³²⁾。電圧が印加された二つの導体が水膜によって接続されると、電気化学的なプロセスにより、アノードで発生した銀イオンをキャリアとして水膜を介した電流が流れる。この電流の流れは、表面絶縁抵抗の低下の結果、リーク電流(leakage current)として現れ、デバイスの電気的機能に影響を与える。リーク電流は導体間を分離している絶縁物質が吸湿して抵抗が $10^8 \Omega/\text{cm}$ 以下になると電気回路以外(ここでは絶縁物質あるいは表面結露水)を介して流れる電流である。Fig. 8 に模式的にプリント配線板におけるリーク電流の経路を示す²⁷⁾。ここで I_1 は配線板を通してのリーク電流、 I_2 は配線板表面を流れるリーク電流である。通常は配線板の表面絶縁抵抗は G Ω レベルであり、 I_1 、 I_2 は極めて小さい。しかし配線板自体が吸湿すると、 I_2 は増加することがある。 I_3 は配線板表面に形成した水膜を通して流れるリーク電流であり、水膜の厚さ、汚染度などに依りて増大し、全体のリーク電流を支配するようになる。この様子を示したのが、Fig. 9 に示す電話交換機に用いたプリント配線板上への塵埃微粒子付着によるリーク電流(印加電圧: 400 V、ただしくウェットサンプルは 10 V)の増加傾向の湿度依存性である³³⁾。ここで合成塵埃は硫酸アンモニウムと硫酸水素アンモニウムを含む模擬塵埃、そしてクウェートは 1991 年の湾岸戦争による油田火災最頂期に収集した塵埃で、黒鉛性炭素の含有率が高く、電気伝導率が高い。またピナツボ山は 1991 年の噴火時に採取した火山灰で、水溶性の化合物が少ないため、リーク電流の相対湿度依存性が低

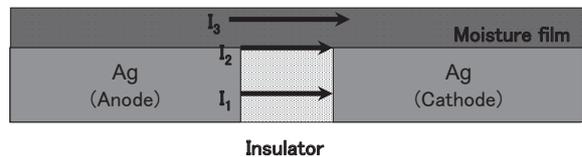


Fig. 8 Schematics showing different pathways for leak current on a printed circuit board surface²⁷⁾

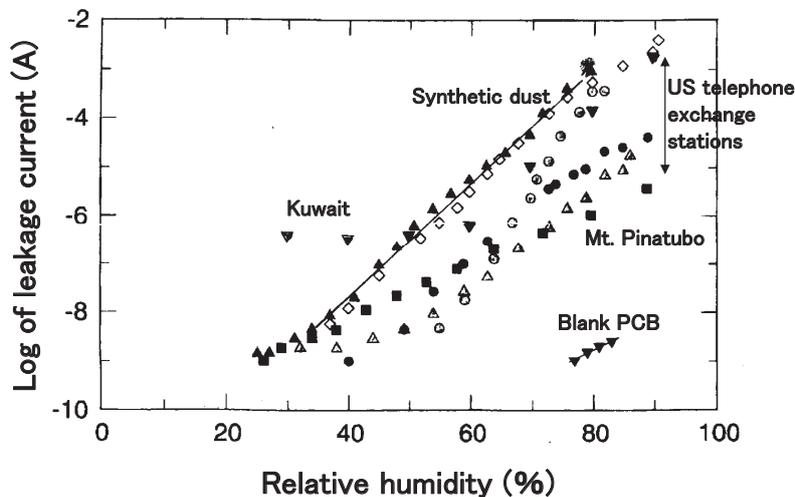


Fig. 9 Effect of fine particle dust deposition and relative humidity on leakage current of print circuit board³⁴⁾

い。米国内の4か所はいずれも塵埃微粒子の付着による故障を経験したサイトで採取した塵埃微粒子を付着させた結果である。ブランクに用いた清浄な配線板に比べて、塵埃微粒子が付着した配線板のリーク電流に対する I_3 の寄与が極めて大きく、湿度の増加に応じて指数的に増大していくことが明らかである。

そしてリーク電流は Ag^+ イオンの蓄積とともに増大する。なお Ag^+ イオンのカソード側への電場の影響による移動は非常に速いプロセスと考えられている。カソードに到着した Ag^+ イオンはカソードで電子を授与し、還元されて金属銀として析出する。このプロセスの継続により金属銀がアノード側に向かってデンドライト形状で成長をする。長期的には、回路の短絡あるいはアノードでの銀の溶解による導体の消耗と開回路をもたらす可能性がある。銀は他の金属に比べてECMを起しやすいうことで知られている。主な電子材料のECM感受性は、起りやすい順に $Ag > Pb > Cu > Sn$ で、これは各金属の水酸化物の溶解度積の大きさに関連していることが示唆されている³⁴⁾。

銀の形状としては、ペーストが最も発生し易く、次いでめっき皮膜、箔の順である。なおECMの析出形態としては、デンドライト形状のみでなく、コロイド粒子状、酸化銀粒子も見られることがある。また析出極もカソードだけでなく、アノード側から酸化物、水酸化物として析出することもあり、フィラメント形状の析出はCAF (Conductive Anodic Filament) と呼ばれる。これも1976年にベル研究所で初めて報告されている²⁷⁾。CAFは、リーク電流 I_2 の寄与が大きくなったことによると考えられる。

2000年初頭に発生したハードディスクのプリント基板に用いたLSIの銀めっき端子間で銀のECMにより短絡を起し、100万台の対策に至った事例がある³⁵⁾。この事例は、LSIの封止樹脂に用いた難燃剤の赤りんが吸湿により溶出し、常に直流電圧が印加される電源系の端子において、電解腐食条件を形成したものと推測されている。ここで、電解腐食モデル形成による腐食問題は予測不可能であり、リーク電流の発生に必要な導電性条件の存在のみを必要とすることを指摘しておく。

3.4 腐食生成物の這い上がり：ポアコロージョン (pore corrosion) とクリープコロージョン (creep corrosion)

クリープも腐食生成物が表面のめっき皮膜またははんだ表面、さらには絶縁物表面を移動する現象である。この現象もベル研究所で1960年に初めて報告された³⁶⁾。銀の試験片の半面に金めっきを施して、60℃の硫黄華の飽和蒸気中に暴露した結果、金めっきを施さなかった銀表面から硫化銀が金めっき表面を50hで約1mm、300hで2mm覆い、その移動速度が非常に大きいことを指摘した。

めっき表面を全面貴金属で被覆しても、めっき被覆に存在する欠陥部、ポア(細孔)のため、基板の銀や銅が腐食し、その腐食生成物が貴金属めっき表面に這い上がり皮膜を形成することがある。これがポアコロージョンである。まためっき表面の一部または端面が露出している場合、めっきのない表面または端面の銀が腐食し、その腐食生成物が端面から貴金属めっき表面に這い上がる

ことがある。これがクリープコロージョンである。エッジクリープと呼ばれることもある。

ポアコロージョンは、金めっき被覆した銀や銅の電気接点でよく見られる特殊なタイプのガルバニック腐食である。ポアにより下地基板が露出し、腐食してその腐食生成物がポアを満たし、ポア壁に沿って移動し、最終的に表面に到達する。腐食生成物は金属より電気伝導度が低いので、接点の接触抵抗は増加する可能性があり、接触不良の原因となり得る。特に金めっき被覆は、経済性の点から厚く被覆できず、存在する欠陥のため過酷な環境での耐用年数がかなり短くなる。また銀の電気めっき皮膜においても皮膜厚さと品質は重要な特性であり、特に銅基板の場合、エッジやポアからの銅の腐食生成物がクリープして、銀めっき接点の接触特性を低下させる可能性がある。

ここで銀の腐食生成物は、金めっき表面をクリープする。一方、銅の腐食生成物は銀めっきと金めっき表面の両方でクリープする。金めっき表面上の銀と銅のクリープ速度を比較したデータをFig. 10に示す³⁾。硫化銀の導電率の約80%は移動性の高い銀イオンから生じているとされている。そしてこの高い移動度のために、硫化銀は金めっき表面上を数mmも這い上がり移動する可能性がある。

クリープコロージョンによる腐食生成物の移動は、ECMと同様にプリント基板上の隣接する機能間の接続を作成し、電気的短絡と断線につながる可能性もある。前報の腐食センターにおける問い合わせで言及したチップ型抵抗ではガラス層または保護膜とはんだのすき間からの銀電極のクリープが起こった。Fig. 11に模式的に示すように、基板搭載の際または実働後に生じたはんだめっきとガラス層または保護膜との間に生じたすき間から還元性の硫黄ガス S_x ($x=1\sim 8$)が侵入し、 Ag_2S を形成する。さらに反応が進行すると、 Ag^+ と e^- が Ag_2S を通して拡散し、 Ag_2S は成長し、やがて表面に這い上がる。これに伴い、電極の銀が消耗し断線に至ることもある。類似の腐食断線故障が通信装置基板導体パターン³⁷⁾の1% Ptを含む銀合金で観察されている。

Cl_2 , H_2S , SO_2 などの腐食性ガスは、クリープコロージョンを促進することが知られており、表面実装用のチップ型抵抗のガラス層または保護膜とはんだめっきと銀電極のすき間形成促進のための熱サイクルと混合流ガス試験

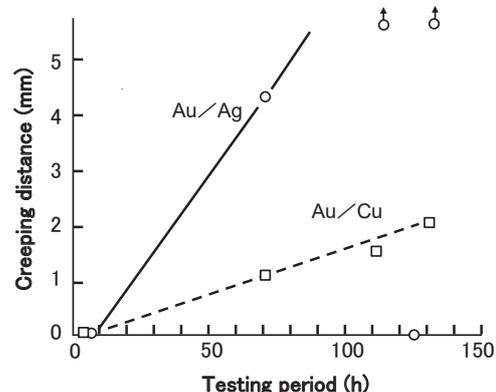


Fig. 10 Effect of substrate metal on creep corrosion on gold plated surface³⁾ (0.17 ppm S_8 , 100%RH, 40℃)

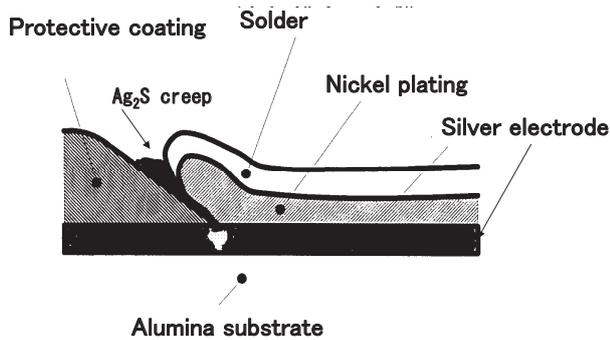


Fig. 11 Schematics showing a silver sulfide creep pathway in a chip resistor

を組み合わせた腐食促進試験が提案されている³⁸⁾。腐食発生に硫黄ガスのすき間内への浸透が必須のためである。また問題となる硫黄ガス濃度であるが、硫黄ガスと湿度の相乗効果もあり、それ以下ではクリープコーロジョンの問題は比較的軽微になる湿度や硫化水素濃度の閾値があることが報告されている⁸⁾。ただし塩素系ガスがない雰囲気のみで適用できるとされている。なおLEDの銀めっきリードフレームが反射フィルムからアウトガスした硫黄ガスにより腐食して、硫化銀が接続していた金ワイヤにクリープした例もある。

プリント配線板の銅配線の酸化防止の表面処理として鉛含有はんだの使用規制が厳しくなり、鉛はんだレベリング(Hot air solder leveling: HASL)の代わりに、置換型無電解めっきである置換銀めっき(Immersion silver: ImAg)を使用することが多くなった。さらに硫黄を含むガスや微粒子が多く含まれる湿潤な気候条件下で、世界的に電子機器が使用されるようになった。その結果、硫黄を多く含む環境にさらされると、 Ag_2S の生成による腐食変色が発生することは想定されていた。しかしこれは外観上の懸念に過ぎなかった。2007年にデル社のデスクトップ型パソコンおよびワークステーションに使用したImAg仕上げのプリント配線板の銅配線が、硫黄ガス濃度が高い現場で Cu_2S のクリープコーロジョンにより故障し、中には使用開始後4週間以内に故障したという発表は驚くべきものであった。部品としてはハードディスクドライブ、グラフィックカード、マザーボードで故障が発生した。プリント配線板のソルダーマスクの端部およびビアホール内側でのImAg仕上げの銀の被覆が不完全な部分および被覆が薄い部分の銅が硫化してクリープしたものであった。銀による銅配線のガルバニック腐食がクリープの駆動力となっていることが示唆されている³⁹⁾。

3.5 ウィスカ (whisker)

ウィスカは、主にめっき表面に発生、成長する細い針状の金属析出物である。すずめっきや亜鉛めっきに発生しやすく、直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ 、長さ数 μm から数十 mm にも成長することが知られている。成長の駆動力は残留応力などの応力に起因すると考えられている。いずれも金属の単結晶で、電話交換機の筐体ならびに計算機室床のめっきから発生し、プリント配線板の回路の短絡を引き起こした事例が知られている⁴⁰⁾。銀も硫化物を含む厳しい環境下では、硫化銀ウィスカを発生させることがあり、数年で数 $\text{mm}\sim\text{cm}$ の長さで成長する場合もある。

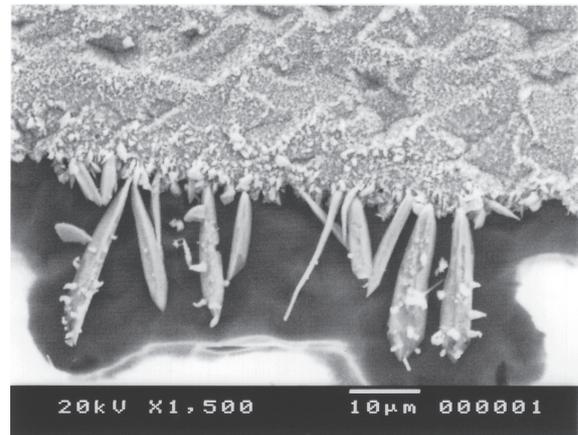


Fig. 12 Silver sulfide whiskers grown on the edge of silver coated QCM in saturated sulfur vapor environment⁴³⁾ (S_8 for 8 h at $T=75^\circ\text{C}$, 40%RH).

硫化銀は半導体であるため、これらのウィスカが絶縁不良、そして短絡の原因になることもある。製紙工場の電流開閉装置⁴¹⁾や温泉地で使用した電子装置の銀めっきICリード部⁴²⁾で発生した硫化銀ウィスカが報告されている。硫黄蒸気中での試験で銀試験片の端面、さらには表面にも生成することがある。形態は針状のみでなく、デンドライト状に成長することもある。その様子をFig. 12に示す⁴³⁾。また硫黄蒸気中での硫化銀ウィスカの針状からデンドライト状への成長形態とその機構を抵抗のネットワークモデルで説明した報告もある⁴⁾。

4. おわりに

本稿では電子部品に用いる銀に起こる腐食故障モードを紹介し、その腐食メカニズムを概説した。絶縁物質の吸湿による絶縁劣化と電解腐食、エレクトロケミカルマイグレーションは電圧の印加を必要とする電子機器特有の腐食故障モードであり、ガルバニック腐食との対比でその過酷さを指摘した。また均一腐食による変色皮膜形成とその電氣的ならびに光学的機能への影響、ポアコーロジョン、クリープコーロジョンと呼ぶ腐食生成物の表面への這い上がりや移動、そして硫化銀ウィスカの形成についても説明した。

参考文献

- 1) Y. Ishikawa: *Zairyo-to-Kankyo*. **72**(2023)105-114.
- 2) I. Martina, R. Wiesinger, D. J-Simburger and M. Schreiner: *Preservation*. **9**(2012)1-8.
- 3) S. Shiga: *Rust Prevention & Control Japan*. **30**(1986)245-252.
- 4) S. Kasukabe: *Hyoumen-Gijutsu*. **40**(1989)515-520.
- 5) Collection of global indoor corrosion data, SUGA Weathering Technology Foundation, Tokyo (2019).
- 6) T. E. Graedel: *J. Electrochem. Soc.* **139**(1992)1963-1970.
- 7) M. Myers: Overview of the use of silver in connector applications, (Tyco Electronics, 2009) pp.503-1016.
- 8) W. H. Abbott: Atmospheric corrosion of control equipment (MTI publication, 1993)p.23.
- 9) T. Shitubani, J. Wu, Q. Yu and M. Pecht: *Microelectronics Reliability*. **48**(2008)1613-1627.
- 10) R. Bauer, Sulfide corrosion of silver contacts during satellite storage, USAF AD A196217, March 1988.
- 11) T. Ozaki: *Bousei-Boushoku Gijutsu-Souran*, ed. N. Masuko, (Sangyou-Gijutsu Service Center, Tokyo 2000)p.899.

- 12) K. A. Folgner: "Towards understanding the environmental durability and corrosion behavior of protected mirrors", Ph.D. Dissertation, UCLA (2019).
- 13) JSCE: Q&A on corrosion of electronics, 2nd. Ed. (Maruzen Publication, 2019).
- 14) M. Hashimoto, S. Ichimura and M. Ide: *Kuukichouwa-Eiseikougaku*. **63** (1989) 185-192.
- 15) R. Minamitani: *EUROCORR 2014, WS B: Electronic Devices 7203* (2014).
- 16) S. Shiga, N. Shibata, H. Suda and A. Matsuda: *Furukawa-Denkou Jihou*. (1985) pp.93-108.
- 17) H. Lin, G. S. Frankel and W. H. Abbott: *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) C345-C355.
- 18) Ch. Kleber, R. Wiesinger, J. Schneller, U. Hilfrich and H. Hutter: *Corrosion Sci.*, **50** (2008) 1112-1121.
- 19) R. Wiesinger, M. Schreiner and Ch. Kleber: *Appl. Surface Sci.* **256** (2010) 2735-2741.
- 20) R. Wiesinger, R. Grayburn, M. Dowsett, P.-J. Sabbe, P. Thompson, A. Adriaens and M. Schreiner: *J. Anal. Atomic Spectrometry*. **30** (2015) 694-701.
- 21) I. Martina, R. Wiesinger, D. J-Simburger and M. Schreiner: *J. Raman Spectroscopy*. **44** (2013).
- 22) Z. Y. Chen, D. Liang, G. Ma, G. S. Frankel, H. C. Allen and R. G. Kelly: *Corrosion Eng. Sci. & Technol.* **45** (2010) 169-180.
- 23) K. Hallett, D. Thickett, D. S. McPhail and R. J. Chater: *Appl. Surface Sci.* (2003) 203-204, 789-792.
- 24) S. Capelo, P. M. Homem, J. Cavalheiro and I. T. E. Fonseca: *J. Solid State Electrochem.* **17** (2013) 223-234.
- 25) Y. Ishikawa: *J. Reliability Engineering Assoc., Japan*, **41** (2019) 214-220.
- 26) C. Jong-Soo: *Electronic Components and Technology Conf.* **60** (2010) 1541-1546.
- 27) R. Ambat and K. Plotroska: *Humidity and electronics: corrosion reliability issues and preventive measures*, (Woodhead Publishing, 2021) pp.33-35, 48-77.
- 28) R. Endo: Influence of Pd addition on silver sulfide formation in sulfur vapor, Master's thesis, Waseda Univ. (2013).
- 29) A. J. Griffin, Jr., F. R. Botzen and C. F. Dann: *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 807.
- 30) T. Tsukui: *Hyoumen-Gijutsu*. **51** (2000) 473-478.
- 31) G. T. Kohman, H. W. Hermance and G. H. Downes: *Bell System J.* **6** (1955) 1115-1147.
- 32) T. Yanagisawa: *Hyoumen-Gijutsu*. **51** (2000) 479-483.
- 33) R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi and J. D. Sinclair: *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 3129-3134.
- 34) X. J. Fan and E. Suhir eds: *Moisture sensitivity of plastic packages of IC devices*, (Springer, 2010) p.506.
- 35) Y. Miyata: *Zairyo-to-Kankyo*. **52** (2003) 399.
- 36) T. F. Egan and A. Mendizza: *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960) 353-354.
- 37) T. Handa and Y. Miyata: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000) 649-654.
- 38) M. Reid, M. H. Collins, E. Dalton, J. Punch and D. A. Tanner: *Microelectronics Reliability*. **52** (2012) 1420-1427.
- 39) R. Schueller: *Proc. SMTFA Int'l*, Oct.2007, pp.643-654.
- 40) Y. Miyata: *Proc. JSCE Materials and Environments*, (JSCE, 2003) pp.283-286.
- 41) B. H. Chudnovsky: *Proc. 48th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, 2002, pp.140-150.
- 42) T. Iikawa and T. Kitakohji: *Zairyo-to-Kankyo*. **44** (1995) 364-369.
- 43) R. Aoki, K. Osaka, M. Omoda, J. Sakai and Y. Ishikawa: *Zairyo-to-Kankyo*. **58** (2009) 58-63.

(2023年7月12日受理)

要 旨

銀の腐食挙動を解説するシリーズの第2報として、腐食環境下での電子機器用途で見られる腐食機構と故障モードについて紹介した。電子機器の用途に伴う固有の電気バイアスは、吸湿や結露により誘電体の表面絶縁抵抗が低下した場合に電解腐食やエレクトロケミカルマイグレーションを引き起こす可能性がある。また、ごく薄い変色皮膜が形成された場合でも、電気・電子的性能、そして光学的性能の低下の原因となることがある。また、ガルバニック腐食、腐食生成物のクリープやウイスカ形成についても記述した。

キーワード 電子部品, 銀, 変色, 電解腐食, エレクトロケミカルマイグレーション, 腐食生成物クリープ, ウイスカ