

ECMの発生し易い材料—考察

A Study for Hazard Material on ECM

伊藤 貞則*

Sadanori ITOU

概要

ECMの発生し易い絶縁材料を考察した。ECMは金属イオンが溶出して移行するメカニズムなのでペア因子が存在する必要がある。このペア因子は絶縁材料に起因することがある。その要因を検討するためECMの発生し易い金属としてAg, Sn, Cuを選び、それらの金属の可能なペア因子を絞って考察した結果、AgとCuについて絶縁材料として使われているアミン系因子を持つポリアミド樹脂、ノボラックフェノール樹脂、アミン硬化型エポキシ封止樹脂が発生し易い材料と云える。

1. はじめに

ECMについて以下の伸長メカニズムの基本について考察を行ってきた。残留液体フラックス中で発生する高温ECM伸長メカニズムでは水でなくとも極性溶液であれば発生する[1]、電解腐食とECMの基本メカニズムは金属のイオン化と溶出と異なる[2]、金属イオンが溶出し易い尺度は交換電流密度でわかる[2]、Cuが+極から伸長できる特性は銅の触媒酸化作用である[3]。

今回は実用面の考察を行った。ECMの基本は金属イオンの溶出/移行であるためペアとなる因子が必要である。そのペア因子はフラックスや環境ガスなど外的要因もあるが回路構成上の構成材である絶縁材料が持っていたり、生成を助けたりすると危険である。そのため発生し易い絶縁材料とはという観点で考察した。対象とした金属はこれまでの考察からAg, Cu, Snとした。

2. ECM現象をめっき技術から考える

◇金属イオンとの電離ペアの存在

めっきの電解液中で金属イオンだけが泳いでいるわけでない。たとえば硫酸銅のようなイオン結合の物質として溶液中で解離してCu²⁺とSO₄²⁻のようにペアのイオ

ンとして存在している。この金属イオン(M⁺)とペア因子とのセットが図1に示すように水分子(極性基)に囲まれて溶液中を電界に順って移動している。

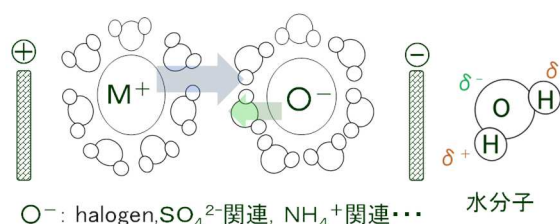


図1 金属イオンペアモデル(極性基なら水でなくとも良い)

この状況をECMに当てはめる。ECMの発生し易い金属として溶出し易いAg, Sn, 溶出性は1ランク下がるが+極からも析出できるCuを選んでペア例(想定物質)とその水溶性、および発生し易さ(ギブスのエネルギーΔGf)を表1に示す。

表1 反応物の標準生成ギブスのエネルギーと水溶性

まず表からわかるように

Ag₂S, CuS, Cu₂S, SnSは水に溶けないためECM対象外である(めっきも対象外)。先端が腐食すると下地から金属イオンが補給されて腐食物が伸びるクリープ現象はECMではない。

一方Cl(塩素)とBr(臭素)ほどの金属もペアを作れて水に溶けるため危険物質と云える。

またAgとCuは周期律表のIb族のためアンモニアとの配位結合で錯体を作るので錫に比べECM発生要因の幅が広いことがわかる。

つぎにAg, Cu, Snとのペア物質の標準生成ギブスエネルギーを比較してみる。AgはECM伸長の障害となる

想定物質	水溶	ΔGf (kJ/mol)
AgBr	▲	-97
AgCl	▲	-110
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	○	-162
Ag ₂ S	×	-40
Ag ₂ SO ₄	△	-619
Ag ₂ O	▲	-11
Ag(OH)	▲	-92
CuBr	○	-101
CuBr ₂	▲	-122
CuCl	◎	-120
CuCl ₂	◎	-176
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	◎	-値?
CuSO ₄	○	-661
CuS	×	-54
Cu ₂ S	×	-86
CuO	×	-130
Cu(OH) ₂	×	-249
SnBr ₂	◎	-200
SnBr ₄	◎	-359
SnCl ₂	◎	-282
SnCl ₄	○	-440
SnSO ₄	○	-値?
SnS	×	-98
SnO	×	-257
SnO ₂	×	-520
Sn(OH) ₂	×	-492
Sn(OH) ₄	×	-936

◎:易溶 ○:可溶
△:微溶 ▲:難溶 ×:不溶

* イトケン事務所

〒610-0101 京都府城陽市平川室木 28-2 e-mail:s.itou@sepia.plala.or.jp

本報文は審査を受けていない技術報告であり、将来、著者により拡張・修正等されたものが、学術雑誌等に掲載される可能性があります。

This article is a technical report without peer review, and its polished or extended version may be published elsewhere.

酸化銀や水酸化銀でも完全に水に溶けないだけでなく、またそのギブスエネルギーの値は他の反応想定物質より一値が小さいため酸化し難く、分解し易いのでECM伸長の障害になり難いことがわかる。溶出し易さと合わせてECMの発生し易さがわかる内容である。

Agに比べてCuやSn(特にSn)の酸化物の値の大きさは他のペアより大きく、ECM伸長には酸化しない安定な電解状態(環境)が必要なことがわかる。

3. ECMの発生し易い絶縁材料とは

◇樹脂絶縁材料

絶縁部に表1で示したECM生成条件の電離状態となれるペア因子があれば高湿下で該当金属のECMが発生し易いと云える。電子機器の設置場所の環境やアッセンブリ工程で使われるフラックスなどの外部因子がなくとも樹脂系絶縁材料のなかにはこのような因子を持っているものもあるので注意が必要である。

まず電子機器用としての樹脂系絶縁材料であるが、酸性残留物が存在すると金属が腐食するので製品の軽薄短小密閉化が進む中で除去されてきている。しかしエポキシ樹脂のように一般材には図2に示す製造過程の副生成物のClが残留している。

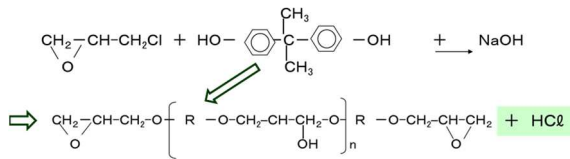


図2 エポキシ樹脂の脱塩素反応

また多くの樹脂に難燃剤として使われているBrは添加型と反応型があり添加型は成形時にHBrが生成するためHBr含有成形樹脂となり使用時に反応物として作用するので危険である。新規メーカー材採用やコストダウン材など材料選択時は注意が必要である。

酸性系と違いアンモニア系は金属の腐食とは直接関係しないので多くの樹脂に残留物として存在している。表2に各種絶縁材料について銀のECM発生性を30°C RH90%で調べた結果に吸水率を追記して示す。

表2 各種絶縁材料の銀のECM試験結果

絶縁材料	ECM	吸水率	
ポリアミド(PA)	発生	0.6~1.9	遊離アミン アンモニア
フェノール(ノボラック)	発生	0.55	
エポキシ(EP)	発生	0.05~0.40	アミン硬化 *アミン硬化
ガラス・エポキシ積層板	極く	0.35	
ポリカーボネート(PC)	せず	0.07~0.20	
フェノール(レゾール系)	せず	0.28	
ポリスチレン(PS)	せず	0.01~0.02	

結果から吸水率の高い材料が発生しているが見えるが、吸水率が高いと云うことはイオン性物質が絡むことが多く、発生している樹脂はつぎのような特徴がある。

(1) ポリアミド樹脂

製造過程は図3に示すような反応式になるが開環重合未反応物の遊離アミンが残留している。



図3 ポリアミド樹脂と遊離アミン

(2) ノボラックのフェノール樹脂

製造過程は図4に示すように脱アンモニア反応なので副生成物のアンモニアが残留している。

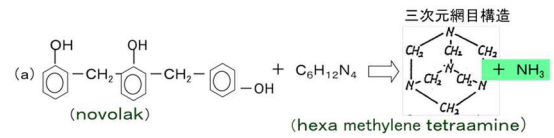
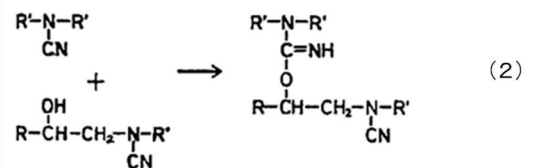
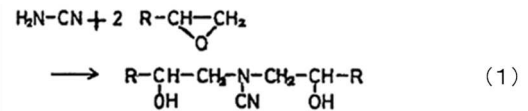


図4 ノボラック系フェノール樹脂の脱アンモニア反応

(3) エポキシ樹脂

成形品は一般にアミン硬化なのでその残留物が残る。図5に反応事例を示す。まずエポキシ基の開環付加反応(1)で低分子量直鎖状ポリマをつくる。これが次の段階でOH基とCN基が橋掛け反応(2)して3次元構造となる。このようにアミン基が始点の反応なので残り易い。



ここで、R: エポキシ樹脂残基, R': R-CHOH-CH₂-

図5 エポキシ樹脂の2次元反応, 3次元反応[4]

(4) エポキシ基板

エポキシ基板もアミン硬化なのだが二段階凝固や凝固後の加熱など工程が長く、また貼り付けた銅箔による吸収や酸による銅箔剥離面となり影響が少なくなる。

このように表2に示すECMが発生した樹脂絶縁材料にはアンモニア系因子を含有しているものである。

この試験結果で発生していない他の樹脂は吸水率が低いとともにイオン性物質とは無縁である。

つぎにこの基礎試験結果が実際の市場での発生している事例と合致するか確認する。

写真1は使用環境でノボラックフェノール樹脂上に伸長したECMである

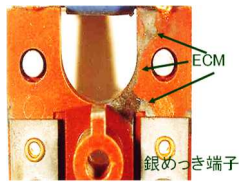


写真1 ノボラックフェノール樹脂上のECM

また写真2は使用環境でノボラックフェノール板上に伸長したECMである。

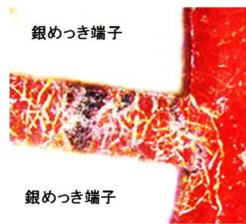


写真2 ノボラックフェノール板上のECM

このようにノボラックフェノールの事例は副生成物のアンモニアが残留していることもあり、太い形態となるECMが多く見られる

写真3は使用環境でエポキシ封止樹脂上に伸長したECMである。流れる電流値による違いも併せて示した。+極からの伸長、電気力線に沿って樹木状に伸長、電気力線の集中による線形と変化が分かる。

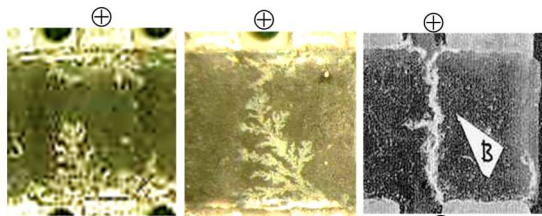


写真3 エポキシ封止樹脂上のECM

写真3 (a)電流が非常に小さい (b)電流が小さい (c)電流が大きい

写真4は表2の基礎試験にはなかったメラミン系の絶縁物に伸長した例である。アミン基が関係してる。

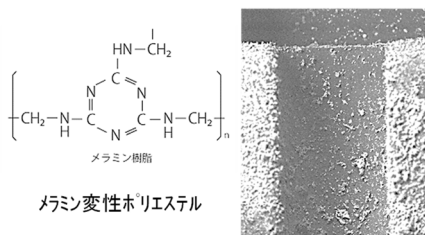


写真4 エポキシ封止樹脂上のECM

このように試験データを裏付ける実態はいくつもある。

銅もアンモニア系とペアを組めるので事例がある。写真5は製造条件評価85℃85%試験で見つかった事例である。ソルダレジストがアミン硬化のエポキシ系で硬化不足のためアミン残留物がペアとなった。ソルダレジストと基材の層間の伸長なので安定な絶縁劣化状態ではないため+極から伸長している。

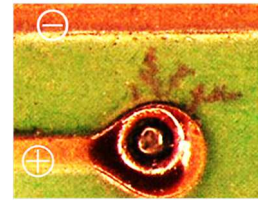


写真5 アミン硬化不足起因のSR中に発生したECM

ポリアミドについては適切な写真ないので示せないがAgもCuも事例がある。

このようにアミン系は幾つかの樹脂絶縁材料に存在しているのでペアを作るAgとCuは吸水率と共に注意が必要である。

◇無機絶縁材料

つぎにセラミックやガラスなどの無機質の絶縁材料だが一般に吸湿性はなくイオン性物質の残量もない。したがって絶縁物としては特優と云える。しかし親水性であり結露による水膜ができ易い欠点がある。そのため外部ペア因子があれば表層はもちろん樹脂材料の内部でもECMを引き起こし易い材料と云える。

写真6に示したSnのECM事例はセラミック(BaTiO₃)上に温度急変でできた結露が厚い水膜となり酸化し易いSnイオンでも一極まで移行できた結果である。外部ペア因子は、はんだフラックスのBrである。

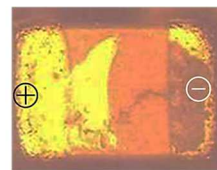


写真6 熔融シリカに沿って発生したECM

写真7のCuのECM事例は、酸化作用の難しい窒素雰囲気中という影響もあると思われるが、移行性の弱いCuイオンが絶縁ガラス(SiO₂)上にできた露点による結露中を一極まで移行して析出し伸長している。外部ペア因子は、はんだフラックスのBrである。

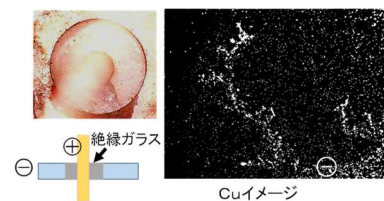
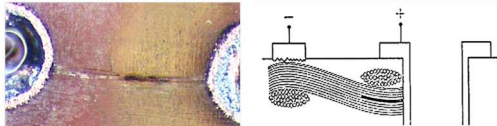


写真7 窒素雰囲気中ガラス上にできたCuECM

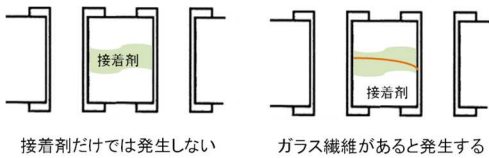
つぎは樹脂内部の例である。

写真8はエポキシ基板内で発生したCAFでガラス繊維(SiO₂)に沿って伸長している。ペア因子はガラス繊維と樹脂を接着しているシランカップリング剤などである。写真は121℃85%での過酷試験結果例だが、基板は通常雰囲気にて1週間放置するだけではんだ付け時にミーズリング現象が発生することで分かるようにガラスクロス点は吸湿し易く写真内図の+-間を0.5mm以上離すべきとされている。図6に示すようにガラス繊維がないと接着剤だけでは発生しない。



ガラス繊維に沿って伸びるCAF

写真8 CAF(Conductive Anode Filament)例



接着剤だけでは発生しない ガラス繊維があると発生する

図6 CAFにはガラス繊維がないと発生しない

写真9は添加型の無機りん系難燃剤使用エポキシ封止半導体で発生した例で熔融シリカ(SiO₂)沿いにAgが+極から伸長している。ペア因子は無機りん系難燃剤が吸湿してアミン残留物とで発生したりん酸アンモニウム(液体)である。りん還元作用で電子ができるので+極から伸長している。熔融シリカが両極間を結ぶように配置されるとその界面に沿って絶縁劣化が発生してECMは伸長した。図7で説明している通り熔融シリカがないと伸長しない。

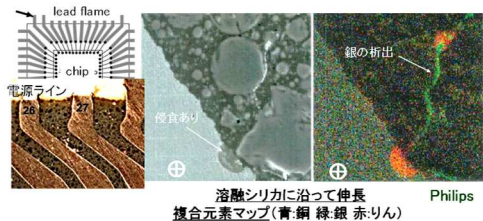


写真9 熔融シリカに沿って発生したECM[5]

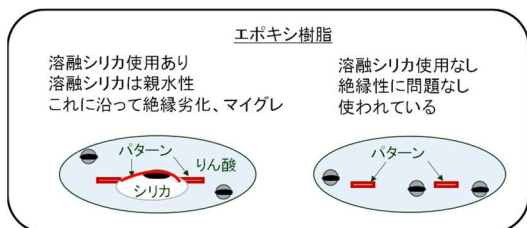


図7 熔融シリカがなければ発生しない説明図

4. まとめ

EMCの発生し易い絶縁材料はつぎのように云える。

- (1) EMCの発生し易い金属はAg, Sn, Cuである。これらの金属にハロゲンが共通して発生し易い因子となっている。そのため電子機器対象用材料はハロゲン除去や反応しないように対応されている。(たとえばエポキシ樹脂の副生成物である塩素除去, 臭素難燃剤は反応型使用など)したがって新規のメーカー材やコストダウン材採用時にはこの基本を忘れてはならない。
- (2) AgとCuはアンモニアイオンと水溶液中を泳げるペアを組める。樹脂系絶縁材料にはアンモニアイオン起因物質を持つポリアミド樹脂やノボラックのフェノール樹脂, アミン硬化型エポキシ成型品などがあるので高湿下での使用では注意が必要である。
- (3) ガラスやシリカなど無機材料は吸湿がなくイオン性物質を含有しなくとも多くは親水性で結露が発生し易くECMの基となる絶縁劣化し易い材料である。金属と溶出ペアを組める要因を近づけない工夫が必要である。

参考文献

- [1] 伊藤: エレクトロケミカルマイグレーション(ECM)の生成メカニズム—考察(高温ECMと高温ECM) REAJ第30回春季シンポジウム2-1(1922)
- [2] 伊藤: 耐湿, 腐食, ECM試験を故障メカニズムから考察 REAJ第31回春季シンポジウム1-1(1923)
- [3] 伊藤: +極からのECM伸長メカニズム—考察 REAJ第36回秋季シンポジウム2-2(1923)
- [4] 加藤 佐伯: ジシアンジアミド硬化エポキシ樹脂の構造とその硬化過程 高分子論文集 Vol.34 No.7(1977) p537-543
- [5] Philips技術資料

(いとう さだのり/イトケン事務所)