電気化学インピーダンス法による銀配線における エレクトロケミカルマイグレーションの成長過程評価 － 温度および電圧依存性の検討 －

四反田 功^{a,*}, 井上 和也^a, 山元 克浩^a, 星 芳直^a, 板垣 昌幸^a

^a東京理科大学 理工学部(〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Electrochemical Impedance Analysis for Growth Process of Electrochemical Migration on Screen-Printed Silver Wiring Electrode - Effect of Temperature and Voltage -

Isao SHITANDA^{a,*}, Kazuya INOUE^a, Katsuhiko YAMAMOTO^a, Yoshinao HOSHI^a and Masayuki ITAGAKI^a

^aFaculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (1641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

Effects of temperature and voltage on the growth process of electrochemical migration (ECM) for screen-printed silver wiring electrodes were investigated using electrochemical impedance spectroscopy. The reaction resistances for the anode and cathode decreased along with the decrease of temperature during the initial growth of a silver dendrite on the cathode surface. However, no change in the reaction resistance for the anode with temperature was observed immediately before short-circuiting of the silver wiring electrodes because the rate-determining step of the anodic reaction changed with dendrite growth from the charge transfer reaction of silver dissolution to the diffusion of the silver ion. Growth processes can be classified as four stages according to the time variation of the reaction resistances and solution resistance for voltages lower than 0.7 V.

Keywords : Electrochemical Migration, Silver Wiring Electrode, Electrochemical Impedance Spectroscopy

1. 緒 言

近年、電子基板の小型軽量化、高性能化のために回路の微細配線化、配線間隔の微細化が行われている。微細配線化、配線間隔の微細化の方法としてプリント配線を使用することが多くなってきた。このプリント配線は現在様々な電子機器に広く使用されエレクトロニクス回路には欠かせないものになっている。しかし、配線間隔の微細化や使用環境の多様化に伴い、クラック、クリープ、腐食やエレクトロケミカルマイグレーション(ECM)などの様々な故障が起こりやすくなっている¹⁾。

ECMは電圧が印加された金属配線間に水分が存在する系において、配線間の基板表面や内部を金属イオンが移動、析出する腐食現象で、以下の過程を経て生じる¹⁾。

- (1) プリント配線板の金属配線間に電圧が印加されている状態で、吸湿や結露によって水膜が生成する。
- (2) 生成した水膜が電解質溶液として働くことで、アノードから金属が溶解する。
- (3) アノードから溶解した金属イオンが、カソード方向に拡散、泳動する。

- (4) 拡散、泳動している金属イオンが、基板上で金属もしくは酸化物や水酸化物として析出するか、カソードで還元析出する。

上記の過程が繰り返されることで析出物が成長し、配線間の絶縁劣化を引き起こし、最終的には配線同士を短絡させる。配線の短絡は電子機器の故障の原因となるため、ECMの発生や成長の検知、評価が重要となっている。

ECMによる析出物はその発生場所や環境、材料などによって以下のように分類される²⁾。

- (1) デンドライト(dendrites)

基板の表面や内部に見られ、枝の張った樹木のような形状の析出物。

- (2) CAF (Conductive Anodic Filaments)

基板中の繊維質に沿ってアノードからカソード方向にのびる析出物。

- (3) 橋状(bridge)

デンドライトやCAFが配線同士を短絡させた状態。二つの配線をつなぐ橋状になり、急激な絶縁抵抗の低下が起きる。

- (4) 雲状(clouds)

基板上に雲の様に広がって見える析出物。ECMの初期段階などで観察できる。

ECMの発生、成長には配線金属や基板の種類、配線間距離、

* E-mail : shitanda@rs.noda.tus.ac.jp

温度湿度、印加電圧、不純物の存在などが影響を及ぼすことが知られている³⁾。

ECMの試験法には目的によって様々な方法がある。温湿度定常試験、温湿度サイクル試験はJPCA規格²⁾やJIS規格⁴⁾などで規格化された測定環境下で電圧を印加し、絶縁抵抗を測定する環境試験である。これらは電子部品や製品の寿命予測やECM耐性などに用いられる。脱イオン水滴下法は簡易試験法の一つで、試験電極に直接脱イオン水を滴下して直流電圧を印加し、電極が短絡するまでの時間を測定する試験法である。簡易試験法は電極や基板の種類によるECMの発生しやすさを短時間で評価することができる。

このほかの評価法として水晶振動子マイクロバランス(QCM)法などがある。吉原らは、ECMの反応過程の評価に水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を適用した^{5)~12)}。QCM法を用いることで、アノードおよびカソードの質量変化を*in-situ*に評価することが可能であることを報告した。

電極電解液界面の構造や素過程を検出することが可能な測定方法として電気化学インピーダンス法(EIS)を用いたECM評価法が提案されている。EISは測定系に微小な交流信号を印加し、この入力と入力に対する応答信号を比較することで電極反応の伝達関数であるインピーダンスを求め、電極や電解液の電気的特性を評価する解析法である¹³⁾。EISは電極界面で起こっている様々な反応をスペクトルとして分離することができるため電極の構造や反応プロセスを詳細に調べることができる。近年、ECM評価にEIS法を適用した例が報告されている^{14)~18)}。大関ら¹⁴⁾は銅のくし型電極のECM評価にEIS法を適用した。高温高湿環境下におけるECMの成長過程ではナイキスト線図に容量性半円が一つ現れることを報告している。また、得られた容量性半円を反応抵抗 R_{ct} 、界面容量 C 、溶液抵抗 R_{sol} からなる等価回路モデルを用いて解析し、インピーダンスの測定中にECMが発生する場合には、 R_{ct} が時間の経過とともに徐々に減少する傾向にあると述べている。

著者ら¹⁹⁾は銀のくし型電極のECM評価にEIS法を適用した。ECMの成長過程では条件によってナイキスト線図に2つもしくは3つの容量性半円が現れると報告した。また、アノード反応、カソード反応を考慮した等価回路モデルを提案し、カーブフィッティングにより各パラメータの評価を行った。

本報では、スクリーン印刷によって作成した銀電極を用いて温度がECMのインピーダンススペクトルに与える影響を評価した。今回著者らは、いくつかの異なる温度条件下で銀電極のインピーダンスを測定した。アノード反応、カソード反応を考慮した等価回路モデル¹⁹⁾を適用してカーブフィッティングによりアノードおよびカソードの反応抵抗の温度依存性を評価した。また、反応抵抗の時間変化の電位依存性について検討し、その結果よりECMの初期発生および成長過程を4つのステップに分けたECMの発生、成長モデルを提案した。

2. 実験方法

2.1 電極の作製

ポリイミド基板に、スクリーン印刷機(LS-150TV, ニューロング精密工業社製)を用いて電極材料であるAgペースト(ECM-100 AF5200E, 太陽インキ製造社製)を印刷した。その後、印刷した電極は120℃で30分間乾燥させた。電極幅は1.2 mm, 電極間距離は250 μm , 電極厚さは10 μm とした。さらに、リード部、電極部以外にレジストインク(TF-200 FR1, 太陽インキ製造社製)を印刷し、120℃で30分間乾燥させた。

2.2 電気化学インピーダンス測定

図1に電気化学インピーダンス測定の実験装置図を示す。恒温恒湿器(LHL-113, エスベック社製)内で温度湿度を制御し、CCDカメラ(CS5111L, 駿河精機社製)を用いてモニタリングしながら電気化学インピーダンスを測定した。電極はサーモプレート(TP-80, アズワン社製)上に固定し、表面の温度を制御した。測定はマイクロシリンジを用いて電極上に10 μL の水を滴下して行う滴下実験と、結露によって水を付着させる結露実験の二種類を行った。滴下実験では、湿度は80 %Rh, 温度は20℃, 25℃または30℃の条件下でインピーダンスアナライザ付ポテンシostat(Compactstat, Ivium社製)を用いてインピーダンスを測定した。電極間に0.5 Vの直流電圧と電位振幅50 mVの交流電圧を印加し、100 mHz-1 MHzの周波数範囲を測定した。測定はECMによって電極が短絡するまで行った。結露実験では、恒温恒湿器内の温度を30℃, 湿度を80 %Rhとし、サーモプレートで電極表面の温度を制御して結露を発生させながらインピーダンス測定を行った。電圧は0.3 Vの直流電圧と振幅50 mVの交流電圧を印加した。

3. 結果と考察

フレキシブルプリント配線板の一つに、ポリイミドフィルム上に導電性銀ペーストをスクリーン印刷して回路形成した銀印刷配線板(メンブレン配線板)がある²⁰⁾。銀は同程

Fig. 1 Schematic illustration of experimental setup.

度の比抵抗を持つ銅と比べ酸化しにくいなどの利点があるが銅やスズと比べて ECM を起こしやすいという欠点がある¹⁾。そこで、メンブレン配線板の ECM を評価するためのデバイスとして、ポリイミドフィルム(カプトン, 東レデュボン社製)上に、銀配線を模擬した電極をスクリーン印刷により作製した(図 2)。

3. 1 ECM に対する温度の影響

恒温恒湿槽内に設置したサーモプレート上に電極を固定して電圧を印加し、電極上に水滴を滴下して ECM を発生させた。温度が 20℃、25℃または 30℃の条件下で ECM が発生した直後に測定されたインピーダンススペクトルを図 3 に示す。どの温度条件においても、1 MHz から 100 kHz 付近の高周波数域と 10 kHz から 100 mHz 付近の低周波数域に一つずつ容量性半円が確認できた。また、1 Hz-1 kHz 付近の中間周波数域には容量性半円の一部が確認できた。以前報告したとおり、高周波数域に現れる容量性半円は電極間容量と溶液抵抗に起因する半円、低周波数域に現れる容量性半円はカソードの電荷移動抵抗と電気二重層容量に起因する半円、中間周波数域の容量性半円はアノードの電荷移動抵抗と電気二重層容量に起因する半円である¹⁹⁾。なお、電極間容量とは電極間の電気容量(静電容量)のことであり、電気二重層容量は含まれない。電極間容量は、電極作製直後に電極間のインピーダンスを測定することで得られる。温度の変化によって容量

性半円の数には変化しなかったが、低周波数領域に現れたカソード反応に起因する容量性半円は温度が高いほど小さくなっている。これより、温度が高いほど ECM は発生しやすいと言える。

図 4 は温度が 20℃、25℃または 30℃の条件下における銀のデンドライト成長により短絡する直前のインピーダンススペクトルである。どの温度においても図 3 と比較してインピーダンスの絶対値が小さくなっているが、容量性半円の数に変化は無かった。カソード反応に起因する低周波数域の容量性半円は温度が高いほど小さくなっている。これより、温度が高いほどデンドライトの成長が速く、ECM が進行しやすいと言える。

それぞれのスペクトルを図 5 に示した等価回路¹⁹⁾でカーブフィッティングを行い、各パラメータを得た。等価回路は、電極間容量 CPE_{EL} 、溶液抵抗 R_{sol} 、カソードの電荷移動抵抗 $R_{ct,c}$ 、カソードの電気二重層容量 $CPE_{dl,c}$ 、アノードの電荷移動抵抗 $R_{ct,a}$ およびアノードの電気二重層容量 $CPE_{dl,a}$ から構成される。

なお、CPE を用いた容量リアクタンス Z_{CPE} は次式で与えられる¹³⁾。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^P T} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 j は虚数単位、 ω は角周波数、 T は CPE 定数、 P

Fig. 2 Photograph of the screen-printed silver electrodes. Gap of the electrodes: 250 μ m. Electrode width: 1.2 mm.

Fig. 3 Impedance response measured just after dendrite generation on the cathode surface. The humidity of the thermo-hygrostat was kept at 80 %. The temperature of the thermo-hygrostat was kept at (○) 20℃, (△) 25℃ and (□) 30℃.

Fig. 4 Impedance response measured just before short-circuiting. The humidity of the thermo-hygrostat was kept at 80 %. The temperature of the thermo-hygrostat was kept at (○) 20℃, (△) 25℃ and (□) 30℃.

Fig. 5 Equivalent circuit of the silver wiring electrodes. CPE_{EL} : Inter-electrode capacitance, $CPE_{dl,a}$: Double layer capacitance of anode, $CPE_{dl,c}$: Double layer capacitance of cathode, R_{sol} : Solution resistance, $R_{ct,a}$: Reaction resistance of anode, $R_{ct,c}$: Reaction resistance of cathode.

は CPE 指数である。 T の単位は Fs^{p-1} 、 P は無次元数である。本報では便宜上 T を電気二重層容量として扱い、解析を行った。20 °C、25 °C または 30 °C の条件下における ECM 開始直後のインピーダンススペクトルのフィッティングに用いたパラメータを表 1 に、短絡直前のインピーダンススペクトルのフィッティングに用いたパラメータを表 2 にまとめた。

図 6 (a) にデンドライト発生直後と短絡直前のカソードの電荷移動抵抗を温度に対してプロットしたものを示す。また、図 6 (b) にデンドライト発生直後と短絡直前のアノードの電荷移動抵抗を温度に対してプロットしたものを示す。カソード、アノードともに ECM 開始直後において温度が高いほど電荷移動抵抗は小さくなった。電極反応の反応速度定数 k は、アレニウス式 (Arrhenius equation) によって表される¹⁹⁾。

$$k = A \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 6 Relationship between temperature and reaction resistance of (a) cathode and (b) anode of the impedance spectra measured (◇) just after dendrites generation and (△) just before short-circuiting.

Table 1 Curve fitting parameters of the impedance response measured just after dendrite generation

Temperature (°C)	CPE- T_{EL} (Fs^{p-1})	CPE- P_{EL}	CPE- $T_{dl,a}$ (Fs^{p-1})	CPE- $P_{dl,a}$	CPE- $T_{dl,c}$ (Fs^{p-1})	CPE- $P_{dl,c}$	$R_{ct,a}$ (kΩ)	$R_{ct,c}$ (kΩ)	R_{sol} (kΩ)
20	2.34×10^{-12}	1.00	1.08×10^{-7}	1.00	2.24×10^{-7}	0.95	80.5	757	584
25	2.40×10^{-12}	1.00	3.16×10^{-7}	1.00	2.56×10^{-7}	0.97	55.3	562	626
30	2.27×10^{-12}	1.00	2.71×10^{-7}	1.00	3.43×10^{-7}	0.93	41.7	379	330

Table 2 Curve fitting parameters of the impedance response measured just before short-circuiting

Temperature (°C)	CPE- T_{EL} (Fs^{p-1})	CPE- P_{EL}	CPE- $T_{dl,a}$ (Fs^{p-1})	CPE- $P_{dl,a}$	CPE- $T_{dl,c}$ (Fs^{p-1})	CPE- $P_{dl,c}$	$R_{ct,a}$ (kΩ)	$R_{ct,c}$ (kΩ)	R_{sol} (kΩ)
20	2.07×10^{-12}	1.00	1.37×10^{-6}	0.91	7.65×10^{-7}	0.76	4.99	608	265
25	2.24×10^{-12}	1.00	1.00×10^{-6}	1.00	7.03×10^{-7}	0.83	7.30	385	284
30	2.19×10^{-12}	1.00	1.78×10^{-6}	0.97	1.06×10^{-6}	0.79	6.22	308	173

ここで、 A は頻度因子、 $\Delta G^\ddagger$ は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。アレニウス式より温度 T が高いほど反応速度定数 k は大きくなるのが分かる。電極反応において、電荷移動律速の場合、電流は電極反応速度に比例する。そのため電極反応速度が大きいほど、電荷移動抵抗は小さくなる。よって、温度が高いほど電荷移動抵抗は小さくなると思われる。

電極がデンドライト成長によって短絡する直前においては、カソードの電荷移動抵抗は温度が高いほど小さくなったが、アノードの電荷移動抵抗は温度の影響はほぼなかった。

ECM が開始してまもなくの溶液 (水膜) 中には銀イオンがほとんど含まれていないため、溶液抵抗 R_{sol} がきわめて大きい。溶液中の銀イオン濃度が低いときには、IR ドロップが大きく実際にアノードに印加されている電圧は小さい。このため、ECM 開始直後のアノード反応は電荷移動律速であると考えられる。しかし、ECM が進むとアノード反応で発生した銀イオンが溶液に拡散していき、 R_{sol} が小さくなるので IR ドロップは減少し、アノードに印加されている電圧が大きくなる。また、カソードの表面積の増加に伴い、アノード電流は大きくなる。この場合、アノード反応速度は銀の溶液中への拡散に支配されるようになる。拡散速度も温度に依存して変化するが、温度に対して指数関数的に変化する反応速度定数 ((2) 式) と比べると、拡散に対する温度の影響は小さい。このため、短絡直前のアノードの電荷移動抵抗は温度の影響を受けなかったのではないかと推察された。なお、拡散が反応速度に寄与する反応系においては、拡散のインピーダンスを考慮した等価回路を用いる必要があるが、今回は図 4 において測定周波数範囲 (1 MHz-100 mHz) では、拡散のインピーダンススペクトル (実軸との角度が 45° の直線) の軌跡は明確に現れなかったため、図 5 の等価回路を用いてフィッティングを行った。

一方、ECM 開始直後において、カソード、アノードともに電気二重層容量は温度の影響をあまり受けなかった。これは ECM 開始直後では、銀の溶解もしくは析出があまり起こっておらず、電極表面積の変化がほとんど無いためである。ECM が進行するとアノード、カソードともに電気二重層容量は大きくなった。アノードでは ECM の進行にともな

銀の溶解反応が進み、電極表面のラフネスが大きくなり実行表面積が大きくなるため電気二重層容量が大きくなったと考えられる。カソードではデンドライトの成長が進むことで電極の実効表面積が大きくなるため電気二重層容量が大きくなったと考えられる。

3.2 ECMの発生成長過程の電位依存性

本節では、ECMの発生・成長過程の電位依存性について調査した結果について述べる。恒温恒室槽内に設置したサーモプレート上に電圧を印加した電極を固定し、サーモプレートの温度を制御することで電極上に結露を発生させた。図7に印加電圧0.3 Vにおける(a)アノード電荷移動抵抗 $R_{ct,a}$ 、(b)カソード電荷移動抵抗 $R_{ct,c}$ 、(c)溶液抵抗 R_{sol} の経時変化を示す。これらのパラメータは得られたインピーダンススペクトルを図5に示した等価回路を用いてカーブフィッティングを行うことによって求めた。

図7は、得られたインピーダンススペクトルの形状から四つの段階に分けることができる¹⁹⁾。

(1)第一段階(結露発生前のインピーダンススペクトルの特徴)：ナイキスト線図上に電極間容量 CPE_{EL} に起因する虚数軸に平行な容量性挙動。

(2)第二段階(結露発生後からデンドライト発生前のインピーダンススペクトルの特徴)：ナイキスト線図上に電極間容量 CPE_{EL} /溶液抵抗 R_{sol} 、カソードの電荷移動抵抗 $R_{ct,c}$ /電気二重層容量 $C_{dl,c}$ に起因する二つの容量性半円。

(3)第三段階(デンドライト発生直後からデンドライト析出過程のインピーダンススペクトルの特徴)：ナイキスト線図

上に電極間容量 C_{EL} /溶液抵抗 R_{sol} 、カソードの電荷移動抵抗 $R_{ct,c}$ /電気二重層容量 $C_{dl,c}$ 、アノードの電荷移動抵抗 $R_{ct,a}$ /電気二重層容量 $C_{dl,a}$ に起因する三つの容量性半円。

(4)第四段階(電極短絡後のインピーダンススペクトルの特徴)：電極が短絡して抵抗になるため、ナイキスト線図上において実数軸の一点に収束する。

図7においては、測定開始0秒から300秒間は結露の発生していない第一段階、300秒から1500秒は結露発生後からデンドライト発生前の第二段階、1500秒から12000秒はデンドライト発生直後からデンドライト析出過程の第三段階である。印加電圧が0.3 Vでは測定終了まで電極が短絡することがなかったため第四段階には至らなかった。また、第一段階では結露が発生していないため、得られたインピーダンススペクトルに対して図5の等価回路が適用できない。そのため図7中にプロットは表記していない。

第二段階においてアノード電荷移動抵抗 $R_{ct,a}$ 、カソードの電荷移動抵抗 $R_{ct,c}$ 、溶液抵抗 R_{sol} のすべての抵抗値は測定時間が経過するにつれて減少した。吉原ら²¹⁾は、デンドライト発生前段階ではカソードでは酸素還元反応が起こり、その後アノード反応によって生成した銀イオンがカソードに到達すると銀の析出反応が起こると述べている。第二段階においては、カソード反応は酸素還元が起きていると推察される。 $R_{ct,a}$ および $R_{ct,c}$ が減少したのは、時間の経過とともに電極表面の水分の吸着量が増加し反応面積が増加したためである。溶液である水膜は結露によって発生したものであり、初期には支持電解質が含まれていないため R_{sol} は大きい。しかし、アノード反応の進行によって生成した銀イオンが溶液中に拡散していくため、溶液中の銀イオンの濃度が高くなる。このため、時間の経過とともに R_{sol} は減少する。

第三段階では、3000秒から7000秒にかけてアノード電荷移動抵抗とカソード電荷移動抵抗が増加した。以下ではこの原因について考察する。第三段階ではアノード電極で銀の溶解反応、カソード電極で酸素の還元および銀の析出反応が起こる^{19), 21)}。アノード上では溶解した銀イオンと溶液中の水酸基イオンの反応によって水酸化銀が生成される。さらに水酸化銀は不安定なので直ちに分解して黒色の酸化銀として析出する²²⁾。これにより $R_{ct,a}$ が増加したと考えられる。アノード上での酸化銀の生成によって、アノード反応速度は小さくなり、銀の溶出量が減少する。これに伴い、カソードでの銀の析出反応速度も減少する。従って、 $R_{ct,c}$ も増加したと考えられる。

図8に印加電圧とECMの成長の関係を図示した。第一段階から第二段階への移行速度は結露の成長速度に依存する。第一段階から第二段階へ移行するまでに要する時間は電圧に依存せずほぼ一定であった。

第二段階から第三段階へ移行する時間はカソード電極で銀の析出反応が起こり始めるまでの時間と同義である。つまりアノード電極で銀が溶解しカソード電極まで拡散する速度が速いほど移行時間が短いことになる。この拡散の速度は銀イオンの濃度と電極間にかかる電界の強さによって決定する。そのため、印加電圧が大きいほど移行時間が短いことになる。

印加電圧が0.6 Vのときには第二段階と第三段階の分離が困難となった。これはアノード電極での銀の溶解速度が大き

Fig. 7 Time variation of (a) reaction resistance of anode (b) reaction resistance of cathode (c) solution resistance. The applied voltage was 0.3 V. (A) Stage 1: no dew condensation on the electrode surface. (B) Stage 2: generation of dew condensation, but no initial growth of a silver dendrite on the cathode surface. (C) Stage 3: dendrite growth on the cathode surface.

Fig. 8 Relation between applied voltage and ECM growth. The transition times to (●) stage 2, (▲) stage 3 and (■) stage 4 were estimated from the time variation of the reaction resistance of anode and cathode and solution resistance at each potential. Stage 1: no dew condensation on the electrode surface. Stage 2: generation of dew condensation, but no initial growth of a silver dendrite on the cathode surface. Stage 3: dendrite growth on the cathode surface. Stage 4: short-circuiting between the anode and the cathode.

く、インピーダンス測定中に短絡してしまうためである。

第三段階から第四段階へ移行する時間はデンドライトの成長速度によって決まる。印加電圧 0.3 V の場合、アノード表面が酸化皮膜に覆われて保護皮膜となり測定終了時間である 12000 秒まで電極が短絡することはなかった。一方、印加電圧がそれ以上になった場合、酸化皮膜の形成によりアノードの反応抵抗は大きくなるが、銀の溶解も十分起こるので最終的に第四段階に至った。以上の結果より、インピーダンス測定から得たパラメータの経時変化より、ECM の発生・成長過程と電位の関係を明らかにすることができた。

今回行った試験は加速試験であり、温度湿度を制御しているほか、配線金属として銀の単体を用いている。実際の電子基板では、マイグレーションを防ぐために配線をコーティングして保護する場合が多い。コーティング材として、現在はエポキシ樹脂が良く用いられ、そのほかにはアクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂などが候補にあがる。また、現在は銀の単体ではなく耐 ECM 性を改善した Ag-Pd 系合金、Ag-Cu 系合金などの銀合金も検討されている。しかしこれらの保護層も完全ではなく、塗膜下腐食のような現象で ECM が起こる。今回報告した評価法はそのような系の ECM 評価にも有用であると考えている。

4. 結 言

スクリーン印刷を用いて作製した銀電極の ECM 成長過程における、温度の影響について電気化学インピーダンス法を用いて評価した。温度が高いほど、ECM の発生直後においては、アノードおよびカソードの反応抵抗が減少することが分かった。短絡直前では、アノードの反応抵抗は温度の影響がなかった。これは、ECM の成長に伴ってアノード反応で

ある銀の溶解反応が拡散律速であることによると考えられた。アノード、カソードの反応抵抗および溶液抵抗の経時変化から、ECM の成長過程は 4 つのステージに分類して評価できることが示された。

謝 辞

本研究は、文部科学省の「地域イノベーション戦略支援プログラムグローバル型第Ⅱ期(信州スマートデバイスクラスター)」の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。

(Received August 8, 2012 ; Accepted September 7, 2012)

文 献

- 1) 電気化学・イオンマイグレーションの発生特性と防止方法調査専門委員会編；プリント基板の試験方法, p.17 (オーム社, 2007)。
- 2) JPCA-ET01-09-2007。
- 3) 腐食防食協会編；電子機器部品の腐食・防食Q & A, p.54 (丸善, 2006)。
- 4) JIS C 60068-2-3。
- 5) S. Yoshihara ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 1196 (1998)。
- 6) S. Nonaka, M. Nakamura, K. Tsuruta, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 1356 (1998)。
- 7) K. Tsuruta, S. Nonaka, H. Tezuka, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 514 (1998)。
- 8) H. Tanaka, M. Nakamura, F. Ueda, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packaging*, **3**, 600 (2000)。
- 9) S. Nonaka, H. Tezuka, M. Nakamura, K. Tsuruta, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packaging*, **2**, 24 (1999)。
- 10) M. Nakamura, S. Nonaka, S. Yoshihara, K. Tsuruta ; *Hyomen Gijutsu*, **50**, 1142 (1999)。
- 11) H. Tanaka, F. Ueda, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *Mater. Trans.*, **42**, 3401 (2001)。
- 12) H. Tanaka, M. Yamashita, H. Hiramatsu, M. Nakamura, F. Ueda, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packaging*, **5**, 135 (2002)。
- 13) 板垣昌幸；電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, p.2 (丸善, 2008)。
- 14) H. Ozeki, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packaging*, **9**, 199 (2006)。
- 15) H. Tanaka, H. Hiramatsu, K. Kumekawa, F. Ueda, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packaging*, **5**, 188 (2002)。
- 16) M. Sato, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packaging*, **7**, 271 (2004)。
- 17) J. Yokota, S. Yoshihara, T. Shirakashi ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packaging*, **9**, 563 (2004)。
- 18) D. Chiba, S. Yoshihara, N. Yokoyama ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packaging*, **11**, 437 (2008)。
- 19) I. Shitanda, K. Yamamoto, K. Watanabe, M. Itagaki, Y. Asano ; *Hyomen Gijutsu*, **60**, 342 (2009)。
- 20) A. Ono, K. Okada, N. Kondo, M. Kurosawa, M. Ohyama, S. Kodate, K. Okamoto, M. Ito ; *Fujikura Giho*, **109**, 41 (2005)。
- 21) K. Tsuruta, S. Yoshihara and T. Shirakashi ; *Hyomen Gijutsu*, **48**, 324 (1997)。
- 22) 英 一太；電子部品の信頼性対策, p.110 (シーエムシー出版, 1983)。