Research Reports of the National Institute
of Industrial Safety, NIIS-RR-99 (2000)
UDC 621.315.611: 621.3.049.75: 541.13: 537.521: 661.248

電気化学マイグレーションによる配線板の絶縁低下における SO_2 ガスの影響

本山建雄*，市川健二**

Influence of SO_2 Gas on Insulation Failure of Wiring Board Caused by Electrochemical Migration

by Tatsuo MOTOYAMA* and Kenji ICHIKAWA**

Abstract : With progress of science and technology, highly compacted electronic equipments with high density wiring having multi-functions and high quality have been developed. And according to the change of the using environment, electronic equipments have become easy to receive the adverse effect from environments involving dew condensation or pollutant. SOx in the environment is increasing due to automotive exhaust gases and acid rain, etc., while SOx that discharged from factories is decreasing. Increase of SOx is one of the main causes of insulation troubles of electronic equipments which may affect the control system in systematized facility. Consequently this insulation trouble causes the malfunction of the equipment, and may cause the danger to workers. The purpose of this study is to prevent insulation trouble caused by the electrochemical migration under the SO_2 gas environment. Experiments are carried out to clarify 1) the effect of SO_2 gas on the generation of migration, and 2) the generation mechanism of migration under the SO_2 gas environment.

The experiments were carried out using the circuit board set in the cycle testing tank controlling temperature and humidity. The voltage applied to the test wirings was 50 V. SO_2 gas concentrations were 0, 0.3, 12 and 85 ppm. Distances between wirings were 0.16, 0.4, 1, 2.5 and 6.3 mm. The one cycle of the cycle testing was first (5°C, 60%RH, 20 min.) and second (25°C, 90%RH, 20 min.). The results are as follows :

1) SO_2 gas accelerates the progress of the migration and causes the migration with wirings of 6.3 mm distance.
2) The cause of the affection of SO_2 gas is attributed to the dissolution in the water adsorbed on the circuit board.
3) For preventing the generation of migration under the SO_2 gas environment, prevention of the adhesion of the water is important.

Keywords ; Electrochemical migration, Cyclical temperature-humidity environmental test, SO_2 gas, Printed circuit board

1．まえがき

科学技術の進展により，電子機器は小型・軽量・高機能化及び多機能化の道を進んでいる。これらは高密度実装による配線の狭ピッチ化を生み出しており，そのため使用環境の拡大に伴って結露，汚染物質などのストレスを受けやすくなっている[1),2),3)]。

一方，排気ガスや酸性雨などにより環境中の SOx は増加しており，電子機器の導電性不良，あるいは絶縁性不良の原因の一つになっている[4),5)]。

*物理工学安全研究部　Physical Engineering Safety Research Division
**産業安全技術協会　Technical Institution of Industrial Safety

このような故障はSO_2ガスを使用するプラントや屋外に設置される電子機器，地下室など湿潤な条件下で使用される電子機器において発生している[6]。また，SO_2ガスはアンモニア，塩化水素に次いで水に溶けやすいガスであることから，湿度と故障の関係も指摘されている。

このような課題は，20年以上前から化学プラント等で解決すべき項目の一つとなっており，SO_2ガス，Cl_2塩素ガスなど化学プラントで使用されるガスの電子機器に対する影響についての技術報告書[7]がある。しかし，この時点では現在のような配線板の狭ピッチ化は想定されていないし，また，電子機器が種々の環境下で使用されることを前提にしていない。特に，計測制御がシステム化され，コンピュータが製造工程を制御するようになった現在において，計測制御回路の単純な絶縁不良がシステム全体に波及し，製造システムを止めたり，その誤作動による作業者への危険性を高めている。

本研究の目的は，このような状況の下で発生が予想される電気化学マイグレーション（以下，単にマイグレーションと記す。）による絶縁不良を防止する技術の開発にあり，特に，多くの故障が報告[7),8]されているSO_2ガス環境下での，マイグレーションの発生に及ぼすSO_2ガスの影響及びそのメカニズムを明らかにし，その対策を提言することにある。

ここでは，温度・湿度の変化が大きい屋外，あるいは結露や水分の付着の多い環境を想定し，そこで使用される電子機器配線板の絶縁不良（マイグレーション等）の発生に及ぼすSO_2ガスの影響及びそのメカニズムを明らかにするため，直流電圧を印加した配線板をサイクル試験槽に入れ，配線板の絶縁不良の発生過程及びその要因を検討した。

2．配線板の劣化要因と電気化学マイグレーション

配線板は，通常，有機絶縁材料と銅の配線から構成されており，その劣化要因としては絶縁材料自体の劣化要因の他に配線金属に係る要因がある。**Fig. 1** は主な要因と環境との相互作用で発生する劣化形態を示したもので，電気化学マイグレーションによる絶縁不良は主に電気的要因・化学的要因・環境要因の相互作用によって引き起こされる現象である[1]。

3．実験方法

3.1　試験片

試験片は **Fig. 2** に一部を示すように，5種類の配線間距離を有する15組［配線間距離0.16 mm（4組：以下同じ），0.4 mm（4），1.0 mm（3），2.5 mm（2）および6.3 mm（2）］の配線からなる。これは片面銅張りガラスエポキシ基板をエッチングし，作成した基板であり，これを10分間，エタノールで超音波洗浄し，乾燥させて試験片とした。

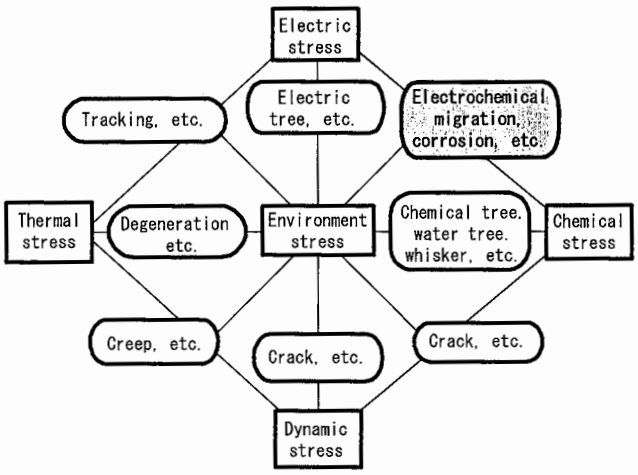


Fig. 1　Relationship between degradation factors and degradation phenomena of the circuit board.
配線板の劣化要因と劣化現象の関係

3.2　試験回路

試験回路は **Fig. 3** に示すように，直流電源V_0（50 V），電流制限用抵抗R_d（100 kΩ），試験槽及び試験片からなる。実験では，同じ配線間距離のものを一つにまとめた計5組の試験回路の試験片を用いて，それぞれに電圧を印加した。

3.3　試験環境条件

試験方法に関する規格等がないことから，ここでは研究報告など[3),4),8]を参考に，次のような方法で試験を行った。

a．サイクル試験と温度・湿度

試験片を試験槽に入れ，25°C/60%RHの雰囲気に約1時間保つ。その後，直流50 Vを配線間に印加して，温度，湿度を25°C/90%RHに20分間，次に5°C/60%RHに20分間保ち，これを1サイクルとした。試験片表面は温度・湿度が5°C/60%RHから25°C/90%RHに変化したときに湿度の高い状態（以下，高湿度状態と記す。）になり，25°C/90%RHから5°C/60%RHに変化したときに乾燥した状態（以下，低湿度状態と記す。）になる。

試験槽の温度・湿度の変化は試験片の表面抵抗の変化として現れる。ここではJIS K 6911の5.13に示す電極パターン（**Fig. 4**）を利用してサイクル試験槽の

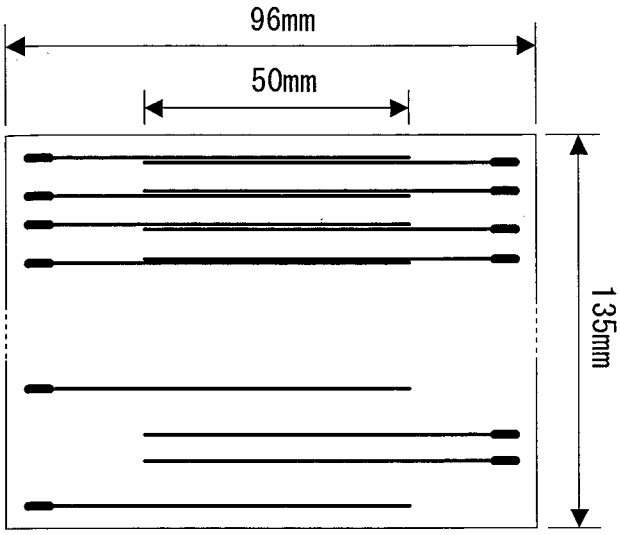


Fig. 2 Schematic diagram of test specimen.
試験片

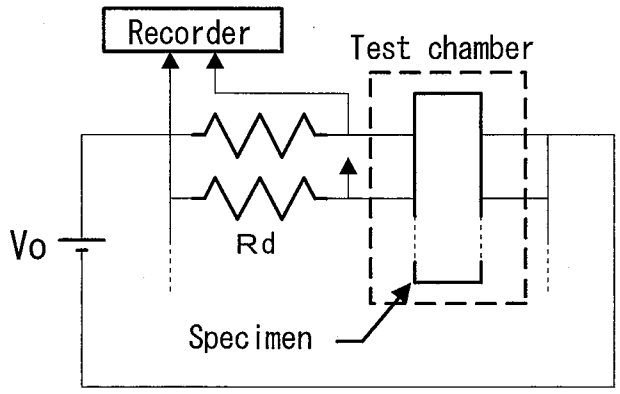


Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup.
試験回路の概要

特性を評価した。評価に用いた配線版の材質はガラス基材エポキシ樹脂の銅張り積層板であり，グレイドはFR 4 相当である。**Fig. 5** は（a）1サイクルの設定温度・湿度と時間，(b) 試験槽内の乾球の温度，湿球の温度，（c）電極間の抵抗を示している。**Fig. 5** によると，高湿度状態は温度・湿度が 5°C/60%RH から 25°C/90%RH に変化した直後の約 20 分間であり，電極間の抵抗は最小 $10^7\Omega$ 程度になる。この時間に電極間の表面に水分が付着あるいは結露が発生して抵抗は減少する。一方，低湿度状態はこれ以外の部分であり，抵抗がほぼ回復しており，試験片表面は乾燥したと推定される。

b. SO_2ガス濃度

SO_2ガス濃度の測定は検知管式ガス測定器により行い，調整は手動で行った。実験中に多少の変動があることから，一日 2 回程度，ガス濃度の測定及び微調整を行った。以下に示すガス濃度は各測定値を直線で結び，その面積を時間で平均化した値である。

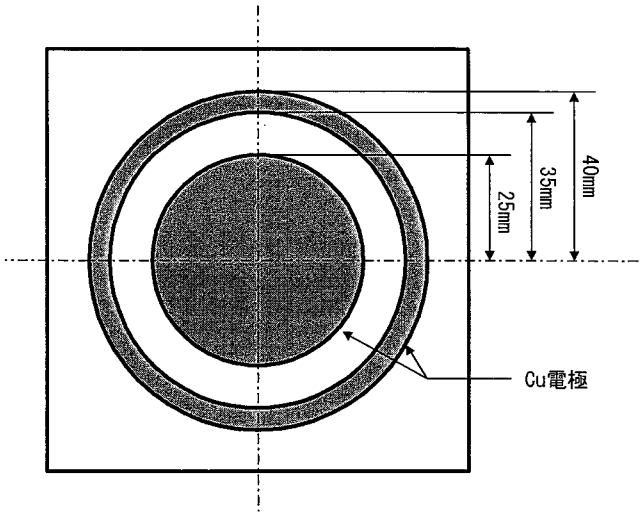


Fig. 4 Electrode pattern it shows characteristics of the test chamber.
電極パターン

3.4 電圧印加時間

試験片の配線間の抵抗が 1 サイクルを通じて低下し，その最大値が 10^4～$10^5\Omega$ になったとき当該試験回路の電圧印加を中止したが，試験の都合上，他のすべての試験回路が上記の抵抗になるまで試験片を試験槽に残した。この場合，電圧が印加されていない状態でも SO_2ガス中において，腐食による生成物が発生する可能性がある。

3.5 配線間抵抗の測定

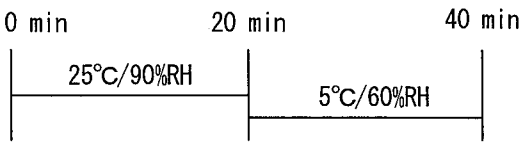
配線間抵抗 Rx（Ω）は，**Fig. 3** の電流制限用抵抗から得られた電圧 Vk（V）をレコーダで記録し，次式から算出した。

$$Rx=(50/Vk-1)\times10^5 \quad (1)$$

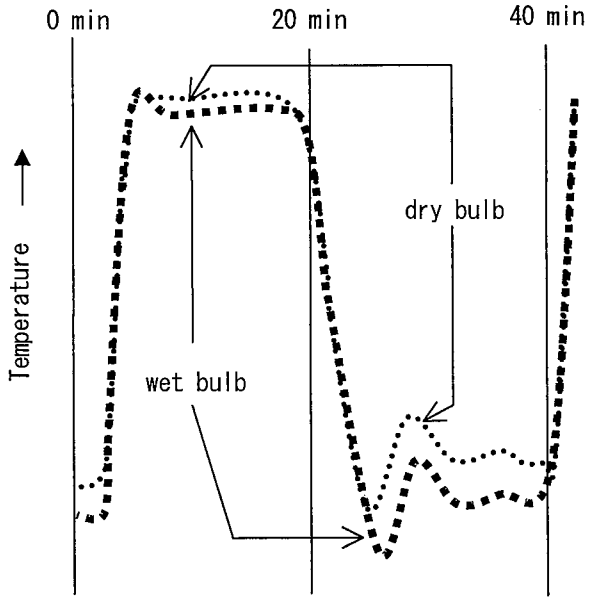
3.6 配線間の絶縁不良

3.3 b で述べたように，試験片が温度の低いまま高い温度の空気に曝されると，試験片に結露または水滴の付着が発生し，配線間の絶縁が低下する。その後，試験片と周囲の空気との温度差がなくなると試験片に付着した水分は蒸発し，配線間の抵抗は大きくなる。しかし，マイグレーションによる絶縁低下が進展すると，配線間の抵抗は回復せず，絶縁が低下した状態が持続する。この状態が配線間の絶縁不良に相当する。

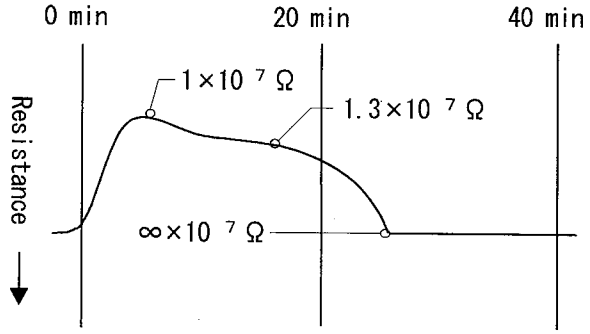
一般に，電子機器が安定した性能を発揮するためには配線間は $10^8\Omega$ 以上の絶縁が必要であるといわれている[1]ことから，ここでは配線間の抵抗（配線の長さ



(a) Set values of temperature and humidity in the one cycle



(b) Tempereture change in the test tank



(c) Resistance between electrodes

Fig. 5　Evaluastion for characteristics of the testing tank.
環境試験槽の特性評価

50 mm 当たりの配線間抵抗，以下同じ。）が低湿度状態でも $10^8\Omega$ 以下となったとき絶縁不良が発生したとみなす。

4．実験結果及び検討

4.1　低湿度状態と高湿度状態における配線間抵抗の変化

a．空気中の場合

Fig. 6 は空気中での測定値であり，配線間距離をパラメータとして，各低湿度状態における配線間抵抗の低い値（b）及び各高湿度状態における配線間抵抗の高い値（p）のサイクル数による変化を示している。これらの値は，それぞれ低湿度状態における絶縁の回復，高湿度状態における短絡を除いた値に近い。電圧の印加はそれぞれの配線間抵抗が 10^4～$10^5\Omega$ になるまで行い，最大 745 サイクルまでのデータを示している。配線間距離 0.16 mm，0.4 mm（以下，配線間距離を単に単位 mm を付けた数値として示す。）については高湿度状態（p）での値，低湿度状態（b）での値を示し，両者の差がほとんど無い 1 mm，2.5 mm，6.3 mm の配線間抵抗は高湿度状態と低湿度状態との平均で示した。なお，6.3 mm の配線間抵抗は 2.5 mm とほぼ同じ値であった。

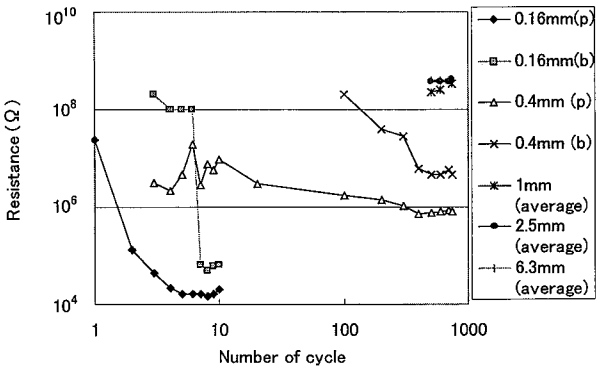


Fig. 6　Change of resistance between wirings with number of cycle in the air.
各サイクルにおける配線間抵抗（空気中）

Fig. 6 に示されるように，0.16 mm の場合，1 サイクル目の高湿度状態（0.16 mm（p））における抵抗は $10^8\Omega$ 以下であるものの $10^7\Omega$ を越えている。試験片表面には環境中の湿度に依存した水分の吸着層が存在する[1]ことから，測定された配線間の抵抗はこれによる抵抗と考えられる[9]。このことから，水分の吸着層以外に配線間を橋絡するような結露あるいは水分の付着はなかったと推定される。このことは 0.4 mm 以上の配線間距離においても同様である。

また，0.16 mm，0.4 mm の結果が示すように，高湿度状態における配線間抵抗はほぼ連続的に減少するが，低湿度時においてはある時点を境に大きく減少している。これは高湿度状態の配線間抵抗が主に配線間に吸着した水分に依存するのに対して，低湿度状態では，マイグレーションによる生成物が配線間を橋絡したときに配線間の抵抗が大きく減少することによる。

b．SO_2ガス濃度と抵抗変化

Fig. 7～10 は SO_2ガス濃度をパラメータとして各高湿度状態及び各低湿度状態における 0.4 mm と 6.3

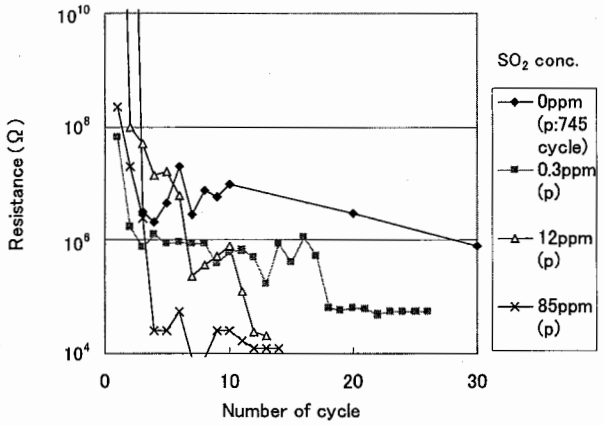


Fig. 7　Change of resistance between wirings with number of cycle in SO_2 gas environment ; distance between wirings=0.4 mm, high humidity condition.
各サイクルにおける配線間抵抗（0.4 mm，SO_2環境中，高湿度状態）

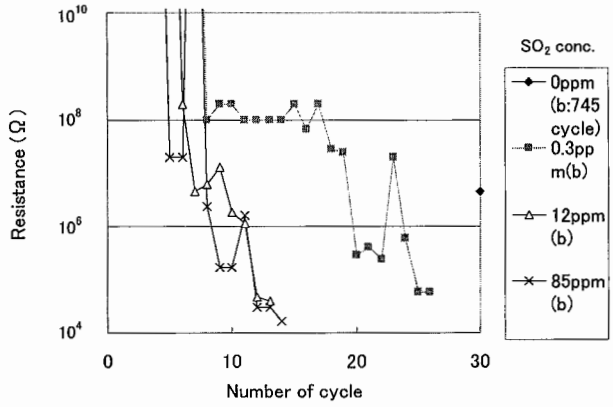


Fig. 8　Change of resistance between wirings with number of cycle in SO_2 gas environment ; distance between wirings=0.4 mm, low humidity condition.
各サイクルにおける配線間抵抗（0.4 mm，SO_2環境中，低湿度状態）

mm の配線間抵抗の最小値を示している。ただし，6.3 mm における空気中の値は Fig.6 に示す 745 サイクル時の値を参考までに記入した．

Fig. 7～10 に示すように，配線間抵抗はサイクル数の増加とともに増減を繰り返しながら減少の傾向を示す。これは空気中の場合（**Fig. 6**）と同じ傾向であるが，減少の速さは大きく異なり，0.4 mm（低湿度状態）において $10^8\Omega$ となるサイクル数が空気中で 100 サイクルを越えるのに対して，SO_2ガス濃度が 0.3 ppm では 18 サイクルになっている。このような差異は低湿度状態の方が大きく，また配線間距離が大きいほど顕著となっている。

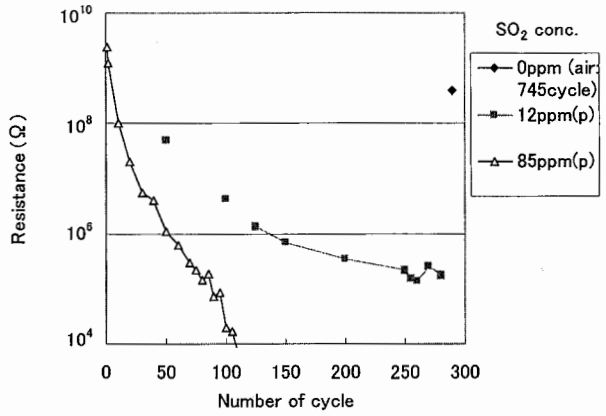


Fig. 9　Change of resistance between wirings with number of cycle in SO_2 gas environment ; distance between wirings=6.3 mm, high humidity condition.
各サイクルにおける配線間抵抗（6.3 mm，SO_2環境中，高湿度状態）

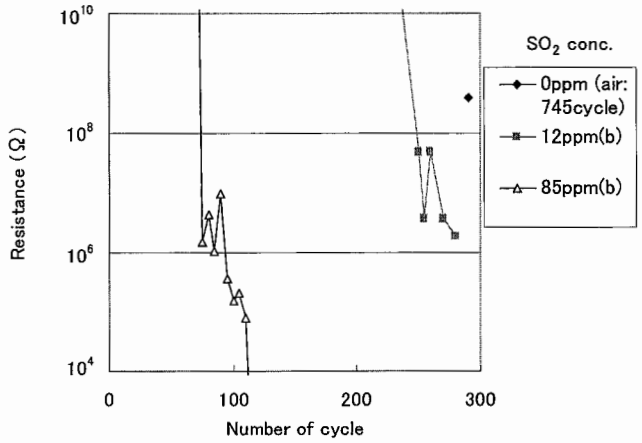


Fig. 10　Change of resistance between wirings with number of cycle in SO_2 gas environment ; distance between wirings=6.3 mm, high humidity condition.
各サイクルにおける配線間抵抗（6.3 mm，SO_2環境中，低湿度状態）

4.2　配線間抵抗が $10^8\Omega$ 以下となるサイクル数

3.6 で述べたように，配線間の抵抗（b）が 1 サイクル全区間にわたって $10^8\Omega$ 以下となるサイクル数と配線間距離及び試験ガス濃度との関係を **Fig. 11, 12** に示す。なお，**Fig. 12** では空気のガス濃度は，一般的な環境中の SO_2ガス濃度に近い値（0.01 ppm）を考慮して図示した。

a. 空気中の場合

配線間の抵抗が 1 サイクル全区間にわたって $10^8\Omega$ 以下となるサイクル数は，**Fig. 11** より 0.16 mm では約 5 サイクル，0.4 mm 以上では 180 サイクルを越え

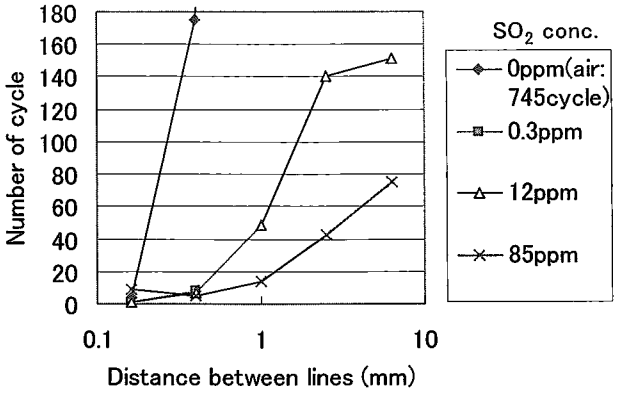


Fig. 11　Relationship between distance of wirings and the number of cycle which the resistance between wirings becomes equal or less than 10^8 Ω through a cycle.
1サイクルを通じて配線間の抵抗が 10^8Ω 以下となるサイクル数と配線間距離

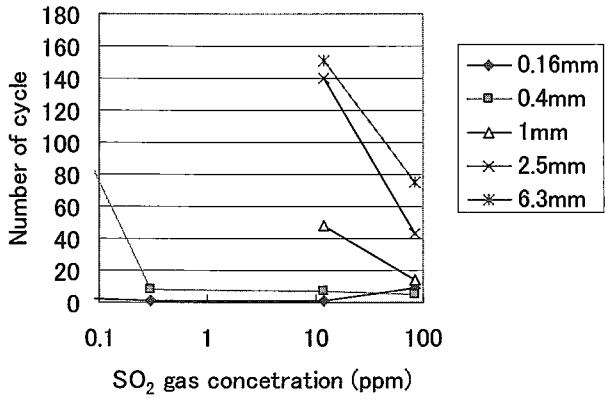


Fig. 12　Relationship between SO_2 concentration and number of cycle which the resistance between wirings just becomes equal or less than 10^8Ω through a cycle.
1サイクルを通じて配線間の抵抗が 10^8Ω 以下となるサイクル数と配線間距離

ており（0.4 mm では約 220 サイクルそして 1 mm 以上では 700 サイクル以上），実験のような温度湿度サイクルでは，温度・湿度の変化を 700 回以上繰り返しても約 1 mm 以上の配線間距離ではマイグレーションによる絶縁不良はほとんど発生しないと評価される。

b. SO_2ガス環境条件の場合

Fig. 12 より，0.16 mm におけるサイクル数は SO_2 ガス濃度との相関性は明確でないものの，0.4 mm 以上では試験環境の SO_2ガス濃度が増加すると配線間の抵抗が 10^8Ω となるサイクル数は大きく減少することがわかる。0.16 mm において相関性が明確にならないのは，配線間距離が短いために結露や水滴の付着による試験片の撥水性など，表面特性の不均一性が直接配線間の抵抗に影響するためと推測される。

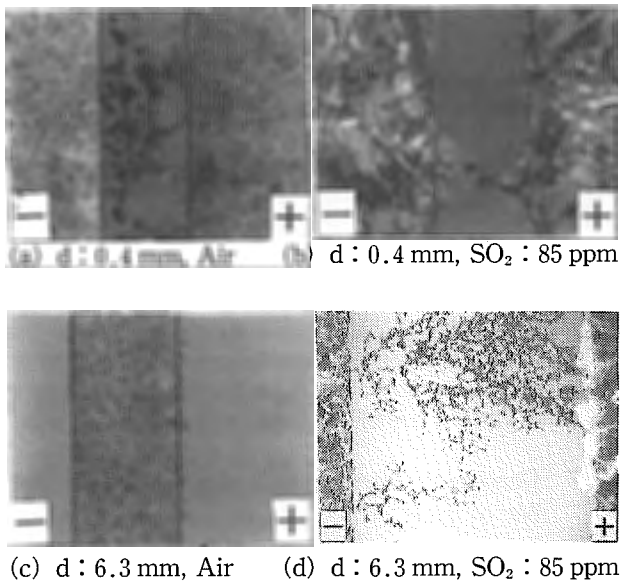


Fig. 13　Photos of products generated by electro-chemical migration.
マイグレーション生成物の例

4.3　生成物の形状

Fig. 13 は試験終了後に観察された生成物の例を示している。0.4 mm の場合，3.4 に述べたように電圧印加を中止した後，試験槽にそのままおかれていたため，腐食等により生成物の形状が変化した可能性がある。空気中での生成物は褐色であり，移動した銅イオンが途中で析出したような形状をしている。6.3 mm ではこれらの生成物はマイナス側の配線付近にだけ存在した。

一方，85 ppm では，配線間を橋絡する樹枝状のマイグレーション生成物の他に，青色透明及び白色の銅の硫化物が観察された。特に，85 ppm の 2.5 mm，6.3 mm では白色のウィスカ（結晶状の生成物）に沿って進展したと推測される褐色の樹枝状生成物がみられた。

Fig. 13 及びその他の条件での生成物の観察結果から，0.3 ppm 以上の SO_2ガス濃度では，配線間を橋絡していないものもあるが，樹枝状の生成物が観察されており，実験を続けると配線間を橋絡するマイグレーションが発生すると推定された。

4.4　SO_2ガス環境下におけるマイグレーション発生機構

SO_2ガスは水 1 ml（20°C）あたり 39 ml とアンモニア，塩化水素に次いで水に溶けやすいガスであり，

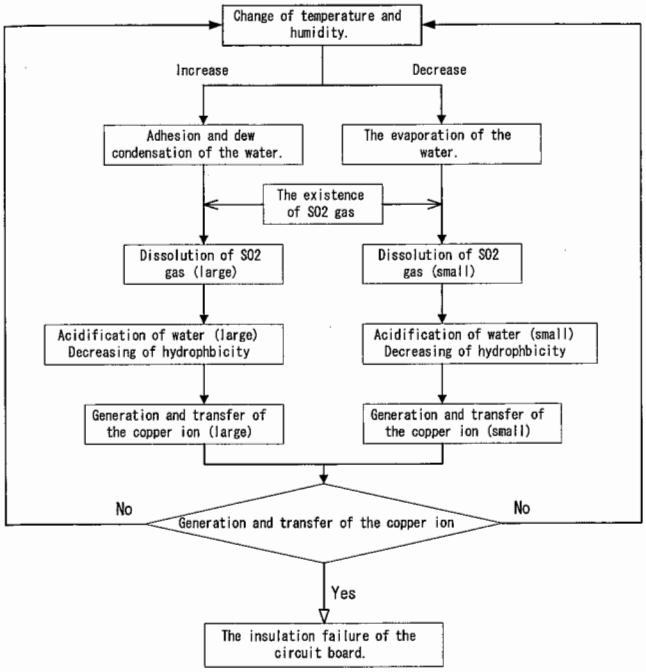


Fig. 14 Generatring mechanism of electrochemical migration generation under SO_2 gas environment.
SO_2ガス環境下におけるマイグレーション発生のメカニズム

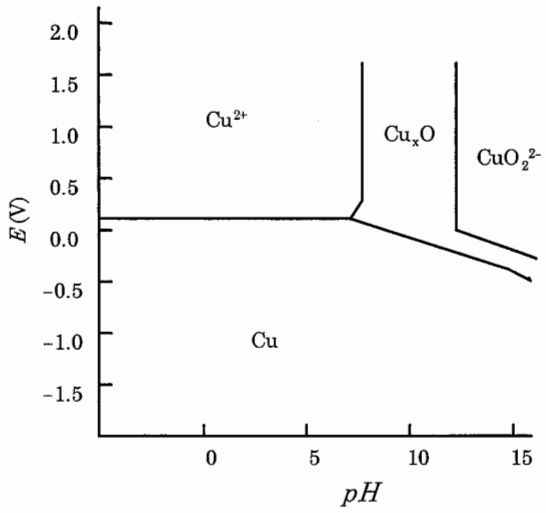


Fig. 15 Potential-pH equilibrium diagram (copper).
銅の電位-pH 平衡図

水に溶けると亜硫酸になり，酸性を示す。このことから，SO_2ガス環境下では **Fig. 14** に示すようなマイグレーション発生過程が想定される。

まず，4.1 (a) で示したように，配線間には水分の吸着層と温度・湿度の変化による結露あるいは水分が存在する。このような状況の下で，SO_2ガスが存在することから，SO_2ガスは水に溶解し，次の反応式により亜硫酸を形成する。

$$SO_2 + H_2O \leftrightharpoons H_2SO_3 \quad (2)$$

Fig. 15 の電位-pH 平衡図に示されるように，配線間の水分が酸性になると，電圧の印加によって銅イオンが形成される。銅イオンが形成されると，電界により銅イオンが移動析出するが，銅イオンのような金属イオンが存在すると試験片の酸化が促進され，撥水性が減少する[10]。この結果，付着した水分は広がり，配線間を水分が橋絡することになり，マイグレーションが急速に進展する。

サイクル試験においては高湿度状態と低湿度状態の繰り返しにより，水分は濃縮され，その酸性度は高くなる。このため，銅がイオン化し，これが更に撥水性を減少させ，配線間距離が大きくてもマイグレーションを進展させる原因になる。

本研究において，配線間距離が 6.3 mm でも，マイグレーションの発生が観測されたのはこの理由によると推定される。このことは，電力設備のように配線間距離が大きい場合でも硫化物のガスが存在するとマイグレーションが発生しやすいという事例とも一致する。

一方，銅の金属の硫化物はマイグレーションを抑制することが報告されているが，これは水分が中性の条件下であり，本研究のように水分が酸性になる条件下ではこの例は当てはまらない[1),11)]。

4.5 SO_2ガス環境下でのマイグレーション防止対策

4.4 で示したように，結露あるいは水分が付着するとマイグレーションが発生する。したがって，SO_2ガスのように，水に溶けやすく，酸性を示すガスが存在する環境でのマイグレーション防止対策としては，水分の過剰な付着を減らすため，配線板などを周囲の温度よりも高くすることが考えられる。

5．あとがき

本研究ではこれまで多くの故障が報告されているSO_2ガス環境下での，電気化学マイグレーションによる絶縁不良の防止を目的としてSO_2ガスの影響の解明及びSO_2ガス環境でのマイグレーション発生機構の解明を検討した。

実験から得られた結果は次の通りである。

(1) SO_2ガスはマイグレーションの進展を加速する。この影響は配線間距離が大きいほど，またSO_2ガス濃度が高いほど大きい。

(2) SO_2ガス濃度 12 ppm 以上では，配線間距離が 6.3 mm においてマイグレーションが発生する。

(3) マイグレーションの進展を加速する原因は，SO_2

ガスが水に溶け，水分を酸性に変えることにより，配線の銅をイオン化し，有機絶縁物の撥水性を減少させることに起因する。

(4) SO_2ガス環境でのマイグレーションによる配線間の絶縁不良防止対策の一つは，周囲の環境よりも配線板の温度を高くし，水分の付着を防止することである。

参考文献

1) 電気学会技術報告第615号，プリント配線板の絶縁信頼性に関する研究の動向－特に耐イオンマイグレーション性について，プリント基板高信頼性調査専門委員会，電気学会機器絶縁信頼性評価専門委員会（1996）

2) 例えば田中，青木，山本，イオンマイグレーションの結露による影響の検討，電気学会誘電・絶縁材料研究会資料，DEI-96-83（1996）

3) 例えばJSO規格：日本自動車工業界規格，ISO 10062（1991）

4) Dumouin, P., Seurin, J.P., and Marce, P., Metal migration outside the package during accelerated life test, Electron Components Conf.（USA）32 nd., IEEE, pp.229-236（1982）

5) 本山，山野，市川，プリント配線板の絶縁性に及ぼす環境因子の影響，平成7年電気学会全国大会予稿集，p.527（1995）

6) 例えば川口，樫原，“大型ビルにおける電気設備の異常現象とその対策”，OHM，68-5，pp.28～36（1981）

7) 電気学会技術報告第65号，化学工場における腐食性ふんいきと電気設備の腐食状況に関する調査報告，電気設備防食専門委員会（1964）

8) 原口，井田，渡辺，後藤，電子部品に対する大気腐食試験評価方法について，電気学会研究会資料，DEI-96-8，p.25（1996）

9) 本山，市川，配線板の絶縁低下に及ぼすオゾンの影響，NIIS-RR-95，pp.103～111（1996）

10) H. Deg and H. Hackam, Hydrophobic Property of XLPE Filled with Calcium Carbonate, IEEE Transavtion on Dielectrics and Electrical Insulation, 3, 4, p. 577（1996）

11) G. DiGiacomo, Metal Migration（Ag, Cu, Pb）in Encapsulated Modules and Time-to-Fail Model as a Function of the Environment and Package Properties, 20 th Ann., Proc. Rel. Phys., p.27（1982）

（受理日　平成12年2月24日）