

●紫外線硬化型絶縁コート剤の開発 アロニックス UVX-5800

機能樹脂研究所 加藤 久雄

1 はじめに

電気機器の小型軽量化や高機能化に伴う高密度実装化により、実装回路基板の導体間距離(電極間隔)が狭くなる傾向にある¹⁾。そのため、湿気や埃などで絶縁不良がより発生し易くなることから、絶縁信頼性を高める目的で、基板上にアクリル系樹脂やシリコン系樹脂等の絶縁コート剤が塗布されている。

例えば薄型大画面テレビの場合、FPD(Flat Panel Display)パネルとFPC(Flexible Printed Circuit)の接続部(図1)に、絶縁コート剤が使用されている²⁾。

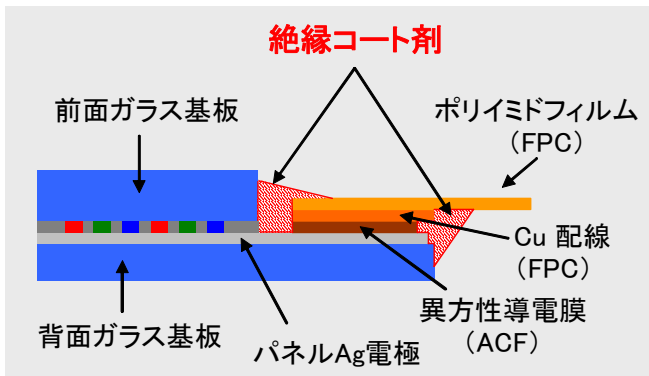


図1 絶縁コート剤の使用法(一例)

高精細化が進む薄型テレビでは、パネル電極の狭ピッチ化や高電圧化の傾向があり²⁾、それによりイオンマイグレーション(以下マイグレーション; 電極と絶縁材料が接する系において、電圧が印加された電極金属が絶縁材料の内部や表面を移動・析出する現象^{3),4)})が起こり易くなるため、絶縁コート剤にはその対応が求められる。

上記コート剤の場合、絶縁信頼性だけでなく基材であるガラスやポリイミドフィルムとの密着性が必須である。また、マイグレーションの状態を観察する上で、コート剤越しに目視で電極観測が可能なことも重要な条件となるケースがあった。

従来の絶縁コート剤では、上記特性を満足することができなかったため、本製品の開発を行なった。

本稿では、マイグレーションが発生し易いと一般に知られている銀を電極に用いたケースで、そのメカニズムについて紹介し、開発した紫外線硬化型絶縁コート剤 アロニックス UVX-5800の特性についてまとめた。

2 マイグレーションのメカニズム

マイグレーションは、図2のように「銀金属の溶解」、「銀イオンの移動」、「銀金属として析出」の3つの現象に分けられる^{3),5)}。

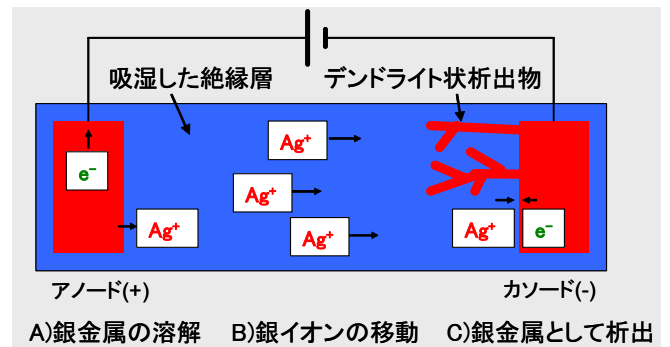


図2 マイグレーションのメカニズム

A) 銀金属の溶解

電極間に直流電圧が印加され且つ電極間に介在する絶縁層が吸湿した状態にある場合、アノード界面において、電子を放出する酸化反応(アノード反応)が起こる。つまり銀金属の自己酸化によるイオン化溶解反応が起こると考えられる。



銀の標準電極電位 E^0 は、0.799V(vs. SHE)と大きく、イオン化列でも知られるように銀は陽イオンになり難いにもかかわらず、銀はマイグレーションが発生し易い金属とされている。

表1 水溶液系の標準電極電位 E^0 (V)/25°C⁶⁾

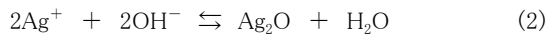
	標準電極電位 E^0 (V)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.257
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.340
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.799
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	+1.83
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.799
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.071

その理由の1つにハロゲン化イオンの存在が挙げられる。電極電位の低いハロゲン化物生成反応が平衡的に優先して起こるため、ハロゲン化イオンの存在により銀金属は溶解しやすくなる(表1)。

B) 銀イオンの移動

アノードから溶出した銀イオン(Ag⁺)は、水酸化物イオン(OH⁻)と反応して、酸化銀(Ag₂O)となってコロイド状に分散する。その一方で、酸化銀のコロイドは水和反応によって銀イオンになる。

つまり、アノードで溶解した銀は、吸湿した絶縁層中で酸化銀や銀イオンとして存在する。



銀イオンは電気泳動現象や物質の濃度差による拡散現象により、酸化銀は拡散現象により電極間を移動する。

マイグレーション現象においては、拡散現象より電気泳動現象の影響が大きいと言われている³⁾。

C) 銀金属として析出

電極間を移動してカソードに到達した銀イオンは、カソードから電子を受け取り、銀金属として析出する。

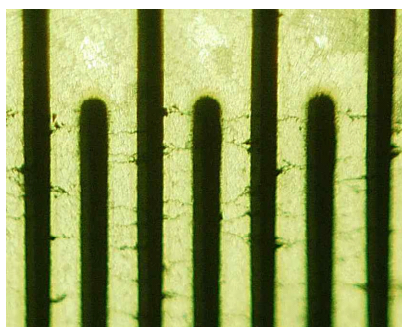
カソード界面に到達した銀イオンは、順次電子を受け取り銀金属として析出することで析出物が成長する。

銀イオン濃度はカソード界面から遠いほど高いので、一端銀金属が析出した凸部の先端は、平坦なカソード界面に比べて銀イオン濃度が高く、銀イオンとの接触頻度が高くなるため、析出物は枝状に成長する。

枝がある程度成長すると、枝の隙間に入り込んだ銀イオンが、枝の内部から析出するので分岐を形成する。これを繰り返すことで枝分かれが幾重にも重なったデンドライト状の析出物がカソードからアノードに向かって成長する。

これがアノードに到達することで短絡現象が発生する。

写真1には、デンドライト状析出物の一例を示す。



+ - + - + - +
絶縁信頼性試験後のカソード先端部

写真1 デンドライト状析出物の一例(透過光法)

絶縁コート剤の改良でマイグレーションを抑制する方法として、以下の3点が特に重要と考えられる。

1) 吸水率や透湿度の低減:

銀電極の溶解や銀イオンの移動を防ぐため

2) ハロゲン化イオン濃度の低減:

銀電極の溶解を防ぐため

3) 基材に対する密着性向上:

基材とコート剤の界面に隙間をつくらないため

3 アロニックス UVX-5800の特性

3.1 一般特性

アロニックス UVX-5800は、従来両立が難しかった防湿性能とポリイミドに対する密着性を合わせ持つ紫外線硬化型絶縁コート剤である。UVX-5800とその硬化物の一般的な特性を表2に示す。

また銀電極付ガラス基板(楯型、L/S=50 μm/50 μm)上に、UVX-5800をコートした画像を写真2に示す(コート剤厚=2 mm)。

高純度配合原料や特殊アクリレートの使用により、UVX-5800はイオン性不純物が非常に少なく、その硬化物は一般のアクリルポリマーより透湿度が低い特徴がある。

なお、ガラスとポリイミドに対して密着性が高い既存の接着剤を比較例とした。

表2 アロニックスUVX-5800とその硬化物の一般特性

	UVX-5800	比較例	
溶液粘度/25°C (mPa·s)	3,000-6,000	3,000-6,000	
硬化物T _g (°C) ^{a)}	24	15	
硬化物の吸水率 (%) ^{b)}	1.8	3.6	
硬化物の透湿度 (g/m ² ·24h) ^{c)}	13.5	27.0	
イオン性不純物濃度(ppm)	塩化物イオン ^{d)}	1.8	2.0
	Na及びそのイオン ^{e)}	0.5	0.5

・ UV硬化条件: メタルハライドランプ、照射光強度=0.2W/cm²(UV-A)、照射エネルギー=1J/cm²(UV-A)

a) tan δ maxにおける温度/周波数=1Hz

b) 浸漬条件: 40°C、24時間

c) 評価方法: JIS Z 0208に準ずる(40°C、90%RH、膜厚=2mm)

d) 評価方法: イオンクロマト法

e) 評価方法: ICP質量分析法

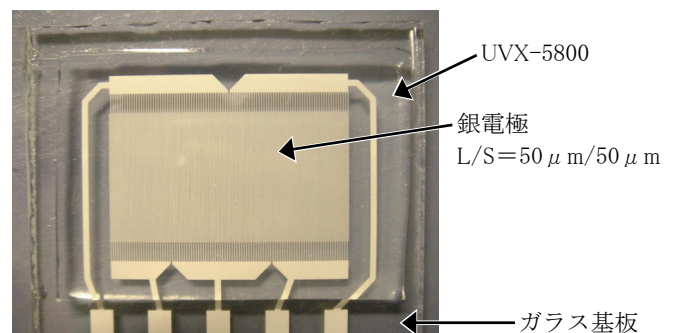


写真2 楯型銀電極付ガラス基板上にコートしたUVX-5800

3.2 基材に対する密着性

3.2.1 ポリイミドに対する密着性

コート剤厚が2mmになるように、ポリイミド(カプトン100H:東レ・デュポン(株)製)と易接着PET(A4300:東洋紡績(株)製)の間にUVX-5800を注入し、A4300越しにUV硬化した硬化物と、それに冷熱衝撃(液槽、 $-40^{\circ}\text{C} \leftrightarrow +85^{\circ}\text{C}$ 、浸漬時間=各30分、サイクル数=20回)を付与した硬化物の 180° 剥離強度を図3に示す。

冷熱衝撃試験前後のUVX-5800の 180° 剥離強度は 9.0N/cm 、 14.6N/cm と高く(両者ともコート剤とポリイミドの界面で剥離)、冷熱衝撃付与後に剥離強度が低下しない。冷熱衝撃付与後に剥離強度が増加した理由は、硬化収縮に伴って発生した内部応力が冷熱衝撃試験時の熱により緩和されたためと推測される。

UVX-5800はFPCが使用される携帯電話やデジタルカメラ等の精密機器に好適と期待される。

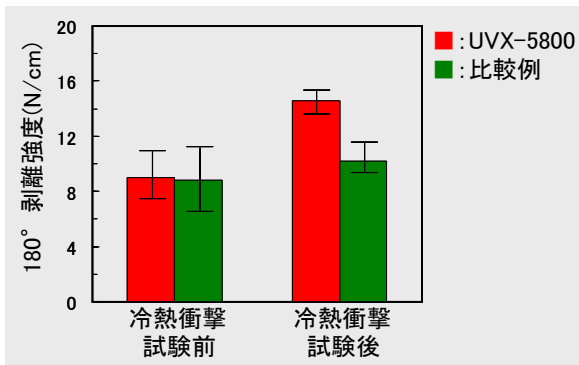


図3 ポリイミドに対する密着性

3.2.2 ガラスに対する密着性

コート剤厚が2mmになるように、2枚のガラス基板の間にUVX-5800を注入してUV硬化した硬化物と、それに冷熱衝撃を付与した硬化物の平面引張り強度を図4に示す。

冷熱衝撃試験前後のUVX-5800の平面引張り強度は 279N/cm^2 、 293N/cm^2 と高く(両者ともコート剤とガラスの界面で剥離)、冷熱衝撃を付与してもその剥離強度は低下しないことから、UVX-5800はガラス基板が使用されているディスプレイ等の用途にも応用が期待される。

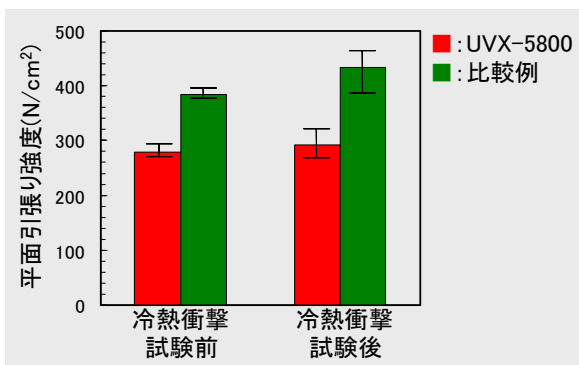


図4 ガラスに対する密着性

3.3 絶縁信頼性

40°C 、 $80\%RH$ の環境下、写真2に示したサンプルに 80V の電圧を印加して測定した抵抗値の経時変化を図5に、左記試験後の銀電極の状態を写真3に示す。

UVX-5800は1000時間後も良好な抵抗値を維持した(図5)。

また、絶縁信頼性試験後の電極基板から dendritic 状の析出物や電極幅の変化は観測されず(写真3)、UVX-5800の絶縁信頼性が高いことがわかる。

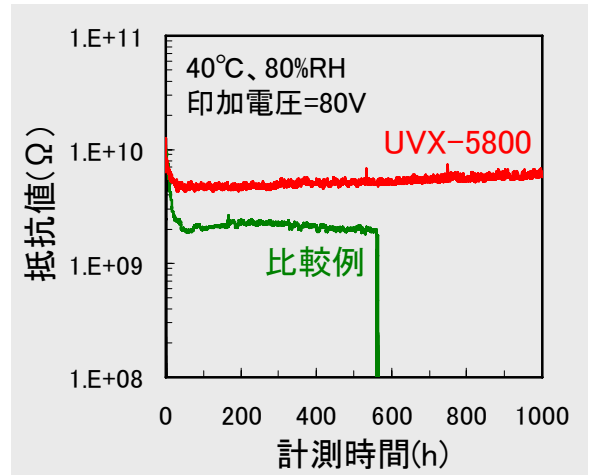
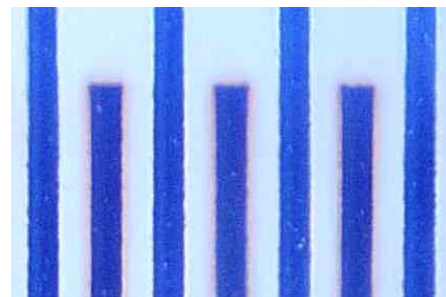
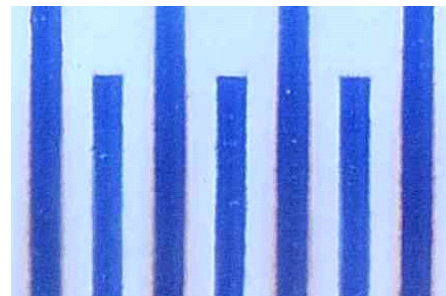


図5 絶縁信頼性の試験結果



a) 試験後のアノード先端部



b) 試験後のカソード先端部

写真3 絶縁信頼性試験後の銀電極 (透過光法、 $L/S=50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$)

4 まとめ

我々が開発したUVX-5800は、ポリイミドやガラスに対する密着性が良好で且つ絶縁信頼性に優れることから、携帯電話やデジタルカメラなどの精密機器やディスプレイなどの絶縁コートに有用と期待される。

#特徴：・透湿度が低い

- ・イオン性不純物が少ない
- ・ポリイミドやガラスに対する密着性が良好
- ・優れた絶縁信頼性

5 引用文献

- 1) 津久井勤, 横須賀洋児, サークットテクノロジー, **9**, 190 (1994).
- 2) 北村賢次, 松川容三, 松下電工技報, **54**, 53 (2006).
- 3) 電気学会・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と評価”, 第1版, オーム社 (2007) pp. 11~120.
- 4) 大鳥利行, 回路実装学会誌, **10**, 80 (1995).
- 5) (社)エレクトロニクス実装学会編, “エレクトロケミカルマイグレーション評価方法”, エレクトロニクス実装学会, (2007) p. 3.
- 6) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編)”, 改訂4版, 丸善 (1993) pp. 464~468.