

技術紹介

1

イオンマイグレーション抑制機能を持つ樹脂-クレイナノ複合体

Resin-Clay Hybrid Nanocomposites as an Ion Migration Inhibitor

山田 一彦	Kazuhiko Yamada	商品開発センター
大西 賢	Ken Onishi	商品開発センター 主任 博士(工学)
中島 伸一郎	Shin-ichiro Nakajima	商品開発センター シニアマネージャー 博士(薬学)

キーワード: プリント配線板, イオンマイグレーション, 銀, クレイ, ナノ複合体

Keywords: Printed circuit board, Ionic migration, Silver, Clay, Nanocomposites

要旨

プリント回路板の配線の高密度化に伴い、高温や多湿時に起こるイオンマイグレーションという現象が、製品の性能や品質に関わる大きな課題として近年問題視されています。アノードでの金属溶解やカソードでの金属析出を抑制するための合金化により、これらの課題を解決しようとする研究が古くから行われていますが、今後ますますエスカレートする電極の微細化に対応するためには、このような合金化に関する研究に加え、金属と水との接触を防ぐコーティング樹脂のさらなる改良、とりわけクラックやピンホールのないコーティング樹脂の開発が強く望まれています。

一方、クレイは海底などに堆積した火山灰が変質することでできた粘土鉱物の一種であり、古くから陶磁器の材料として利用されてきました。最近では、クレイの持つ特長をエレクトロニクス材料に展開しようとする試みが活発になされており、たとえばポリプロピレンとクレイをハイブリッド化することにより、ガスバリア性と強度の向上を図る報告などがなされています。この高機能化は高分子に混入されたクレイが高分子鎖を配向させる核として機能することで、樹脂中のクラックやピンホールの発生が抑制され発現しているものと推測されています。

筆者らは、クレイの有するこの特徴がプリント銀配線板におけるイオンマイグレーションの抑制にも効果を示すのではないかと考え、樹脂とクレイとのハイブリッド化合物を種々合成しました。それらの電気化学特性を明らかにすることで銀イオンのマイグレーションを抑制することのできるコーティング樹脂の開発に成功しましたので、その電気化学特性と分子設計について報告いたします。

SUMMARY

Along with the development of high-density mounting techniques for printed circuit boards, ionic migration has emerged as a major electronic problem related to the performance and the quality of the products. A number of studies on migratory characteristics for various types of alloys have been reported for the purpose, providing an excellent inhibition for electrochemical migration. In order to correspond to an escalating demand for downsizing and high performance to electric devices, a coating resin, which can prevent the contact between silver on the board and moisture, has been required for such printed circuit boards. That is, the coating resin, which enables to inhibit a generation of cracks and pinholes in the resin, has been strongly desirable.

On the other hand, organic/inorganic hybrid nanocomposites have attracted a great interest since they frequently exhibit unexpected properties synergistically derived from two components. For example, layered silicates act as fillers in the polymer to reinforce the hybrid material, and the nanocomposite often exhibits improved tensile strength or decreased gas permeability due mainly to an inhibition of cracks and pinholes.

We have recently succeeded in developing the hybrid nanocomposites consisting of a conventional coating resin and a clay compound as an additive, which can greatly inhibit the ionic migration in the silver-printed circuit boards. Here, we wish to enclose the electrochemical properties of the hybrid nanocomposites and the molecular design.

1. まえがき

イオンマイグレーションとは、水分が付着した状態で配線の導体金属に電圧が印加されたときに、配線に使用されている金属が溶解・移行・析出を繰り返した際、陰極で金属がデンドライト状に析出することにより回路間が短絡する現象です。⁽¹⁾ 一般に電極間隔が狭くなるほど起こりやすく、プリント回路板で汎用される銀や半田などで起こりやすいことが知られています。⁽²⁾ これまで、イオンマイグレーションの抑制を目指した研究は数多くなされており、アノードでの金属溶解やカソードでの金属析出を抑制するための合金化に関する研究などが活発に行われてきました。⁽³⁾ 今後、ますますエスカレートする電極の微細化に対応するためには、このような合金化に関する研究に加え、金属と水との接触を防ぐコーティング樹脂のさらなる改良、とりわけクラックやピンホールのないコーティング樹脂の開発が強く望まれています。

一方、クレイは古くから陶磁器の材料として利用されている無機層状化合物のひとつです(図1)。最近では、クレイの持つ特長をエレクトロニクス材料に展開しようとする試みが数多くなされており、たとえばポリプロピレンとクレイをハイブリッド化することにより、ガスバリア性と強度の向上を図る報告などがなされています。⁽⁴⁾ このような高機能化は高分子に混入されたクレイが高分子の分子鎖を配向させる核となることで、樹脂中のクラックやピンホール発生が抑制されることにより発現しているものと推測されています。さらに、数%程度のクレイ添加で大幅なガス透過抑制が達成されている点も大変興味深い特長のひとつです。⁽⁵⁾

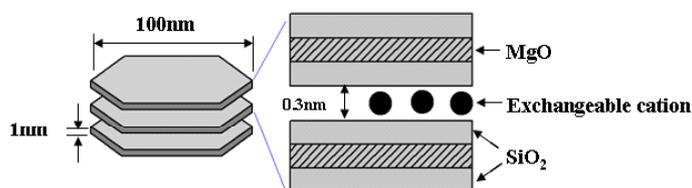


図1 クレイの構造

筆者らは、クレイの有するこの特徴がプリント回路板におけるイオンマイグレーションの抑制にも効果を示すのではないかと考えました。⁽⁶⁾ すなわち、コーティング樹脂とクレイをハイブリッド化すれば、クラックやピンホールの発生を抑制することができるコーティング樹脂が得られるものと考えました。本報告では、ベース樹脂としてポリエステル樹脂やフェノール樹脂などコーティング樹脂として汎用される樹脂をとりあげ、それらとクレイとのハイブリッド化合物の合成およびそれらの電気化学特性について報告いたします。

2. 銀イオンのマイグレーション評価方法

イオンマイグレーションの評価には、測定的时间短縮化と定量化の観点から電気化学-水晶振動子マイクロバランス(EC-QCM)法を利用しました。⁽⁷⁾ 水晶振動子は共振振動を起こし、水晶振動子に設けられた金電極表面で起こる物質の吸着・脱離に伴いその共振周波数は変化するため、この変化を解析することでイオンマイグレーションの定量的な評価が可能となります。測定装置の概念図を図2に示します。本測定方法で用いる陽極は、PETフィルム上に印刷された銀配線部に対してクレイ含有(0-10 w/w%)のコーティング樹脂をスクリーン印刷でコート(10 μm厚)することで作製しました(図3)。一方、陰極には共振周波数 6 MHz の金蒸着 AT カット水晶の QCM 電極を用いました。電解質塩には TEAClO_4 (0.1 mol/dm³ の水溶液)、参照電極には Ag/AgCl 線を用いました。QCM 測定は、北斗電工(株)製 HZ-3000 電極システムを使用して、-1.5 ~ -1.0 V vs. Ag/AgCl の電位印加で行いました。

本報告で検討した樹脂は、プリント銀配線板のコーティング樹脂として汎用されるポリエステル樹脂(高松油脂(株)製)やフェノール樹脂(大日本インキ(株)製)で、一方、クレイにはラポナイト、 $[\text{Mg}_{5.34}\text{Li}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0.66}$ 、スメクトン SA: $(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.33}$ 、およびクニピア F: $(\text{Si}_8\text{Al}_{3.34}\text{Mg}_{0.66})\text{Na}_{0.66}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ を用いました。

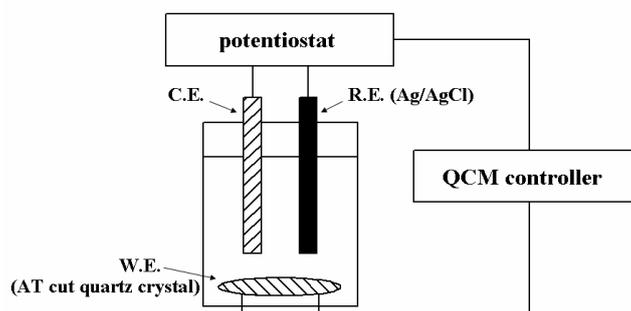


図2 EC-QCM法を利用したマイグレーション評価法の概念図

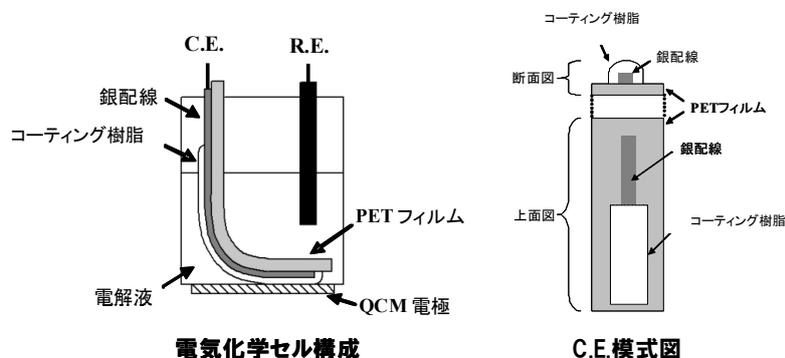


図3 イオンマイグレーション評価用の電極

3. クレイを含むコーティング樹脂によるイオンマイグレーション抑制

3-1 クレイ含有ポリエステル樹脂によるイオンマイグレーション抑制

はじめに、クレイを含まないポリエステル樹脂でコーティングした場合の結果を示します。図 4 に QCM 電極の共振周波数偏差の時間変化を示しました。コーティング回数が 1 回のサンプルでは、電位印加後、直ちに共振周波数偏差 Δf が減少しました。

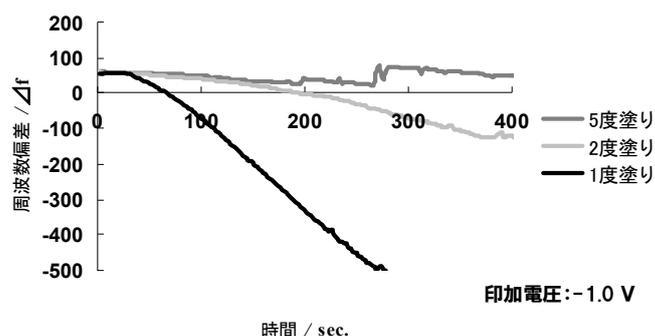


図 4 共振周波数偏差の時間変化(クレイを含まないポリエステル樹脂コーティング)

このことは、陽極(銀配線)から溶出した銀イオンが陰極上で還元され、水晶振動子上に銀が析出したことを示すものであり、実際、測定後の陽極には銀の溶出を示す形跡が認められました(図 5 左)。一方、水晶振動子上には銀の析出が認められました(図 5 右)。ポリエステル樹脂によるコーティング回数を増やすと、時間経過に伴う共振周波数偏差 Δf の減少率は低下しますが、その減少を抑制するには、最低、5 回のコーティング回数が必要であることが示されました。

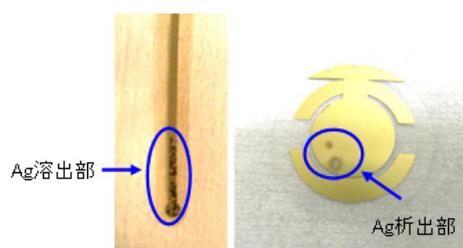


図 5 測定後の陽極(プリント銀配線)と陰極(QCM 電極)

つづいて、クレイとしてラポナイトを用い、それを含むポリエステル樹脂コーティングについて、イオンマイグレーションに対する抑制機能の有無を明らかにすることを目的として同様の評価を行いました。ラポナイトをポリエステル樹脂に対して 2-10 w/w% 添加した樹脂を用いてコーティング(コーティング回数は 1 回)した場合、クレイ含有率が 2 w/w% のコーティング樹脂では、測定開始から約 150 秒後には共振周波数偏差 Δf の減少が認められましたが、クレイを 4 w/w% 以上含有させると、1 回のコーティングであるにもかかわらず、 Δf の減少は認められず、イオンマイグレーションが抑制されることが示されました(図 6)。このことは、銀イオンのマイグレーション抑制に対するクレイ添加の有効性を示すものと考えられます。

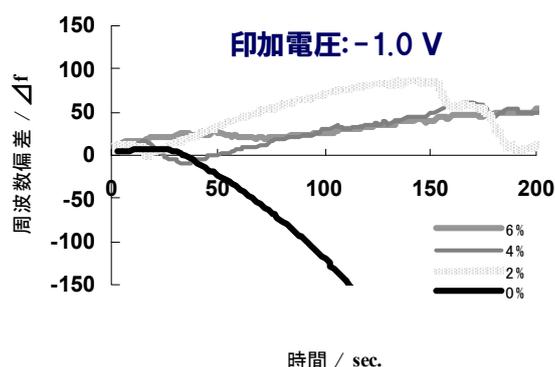


図 6 共振周波数偏差の時間変化(クレイ含有ポリエステル樹脂、印加電位: -1.0V)

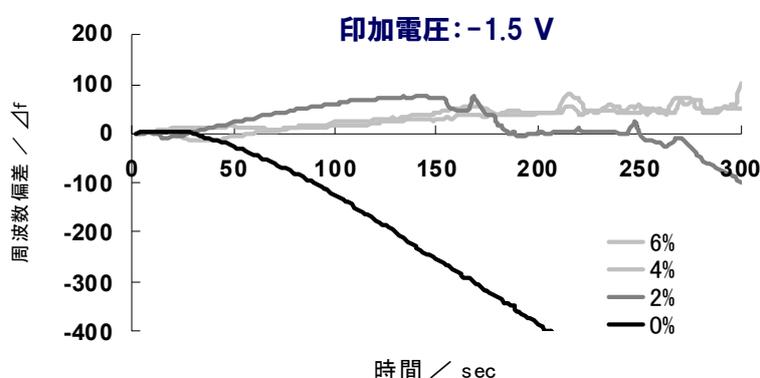


図 7 共振周波数偏差の時間変化(クレイ含有ポリエステル樹脂、印加電位: -1.5V)

また、4 w/w%以上のクレイを含有するコーティング樹脂を用いた場合では、EC-QCM評価における印加電位を昇圧しても、そのイオンマイグレーション抑制機能が保持されることが示されました(図 7)。

3-2 クレイ含有フェノール樹脂によるイオンマイグレーション抑制

つづいて、ポリエステル樹脂とともにコーティング樹脂として汎用されるフェノール樹脂をベースとしたコーティング樹脂について、イオンマイグレーション抑制に対するクレイの添加効果について調べました。

クレイとしてラポナイトを用い、それをフェノール樹脂に対して 2-10 w/w%添加した樹脂でコーティングした場合、クレイを含有しない樹脂を用いた場合よりも長時間(約 5 倍)、銀の溶出を抑制できることが確認できました(図 8)。クレイの添加量に関しては、2 w/w%の含有率で十分にイオンマイグレーションを抑制できることが判りました。しかしながら、印加する電位を -1.0 V から -1.5 V vs. Ag/AgCl に昇圧すると、クレイを含有したコーティング樹脂を用いてもイオンマイグレーションは抑制されず、電位印加 160 秒後には QCM 電極上に銀の析出が認められました(図 9)。

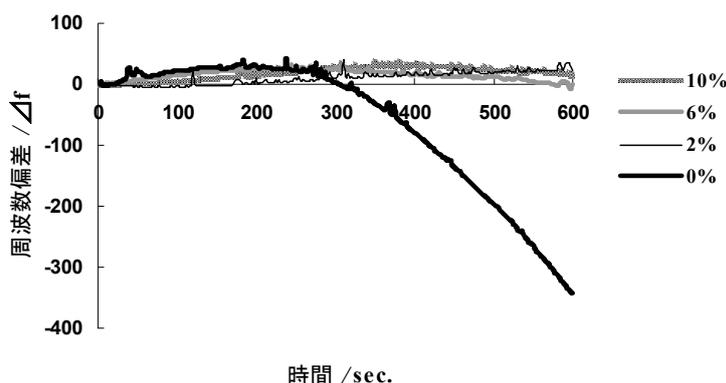


図 8 共振周波数偏差の時間変化(クレイ含有フェノール樹脂、印加電位: -1.0V)

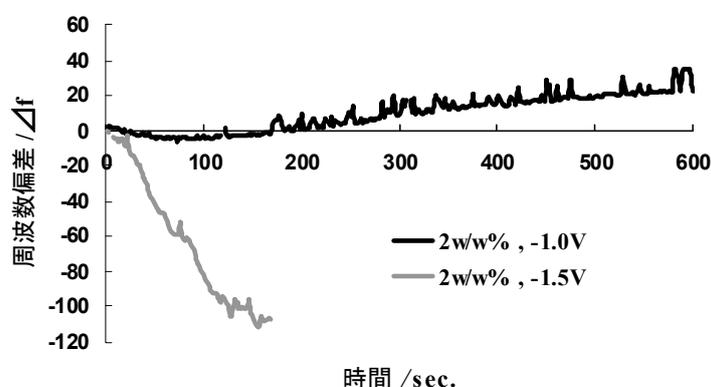


図 9 共振周波数偏差の時間変化(クレイ含有フェノール樹脂、印加電圧の比較)

フェノール樹脂をベースとしたコーティング樹脂においても、クレイの添加によりプリント銀配線に対するイオンマイグレーションが抑制されることを明らかにしましたが、 $-1.0\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の印加電位では良好なマイグレーション抑制を示すものの、印加電位を $-1.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ に昇圧すると、その抑制能は著しく減少することが示されました。次項では、高い電位印加での課題に対応するためのクレイの分子設計について述べます。

3-3 ハイブリッドクレイ含有コーティング樹脂によるイオンマイグレーション抑制

筆者らは、フェノール樹脂との相溶性に優れ、フェノール樹脂の配向制御の核となることのできるクレイを開発すれば、一般に非結晶性であるフェノール樹脂を結晶性の高次構造に改変することができ、結果として、クラックやピンホールの発生を抑制することができるのではないかと考えました。図 2 に示したとおり、クレイはケイ酸四面体をアルミナ八面体を挟んだ層状構造(高さ 1 nm、幅 100 nm)をとる無機層状化合物です。層間には、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの陽イオンが介在しており、これらの陽イオンは容易に交換できるという特徴を有しています。最近、この特徴を利用してクレイ層間に存在する陽イオンを有機アンモニウム塩で置換した機能化クレイを合成することにより機能性ポリマーを創出しようとする試みが数多くなされています。^(4,5)

筆者らは、クレイの層間にインターカレートする有機アンモニウム塩として、炭素鎖長(フェノール樹脂中のメチレン鎖部位との相互作用を期待)、芳香環の有無(フェノール樹脂中のベンゼン環部位との相互作用を期待)、アンモニウム骨格の立体構造(クレイとアンモニウム塩との相互作用を期待)の観点から、以下の分子構造(1-5)を設計しました(図 10)。インターカレート手法は、文献記載の方法に従いました。(4)

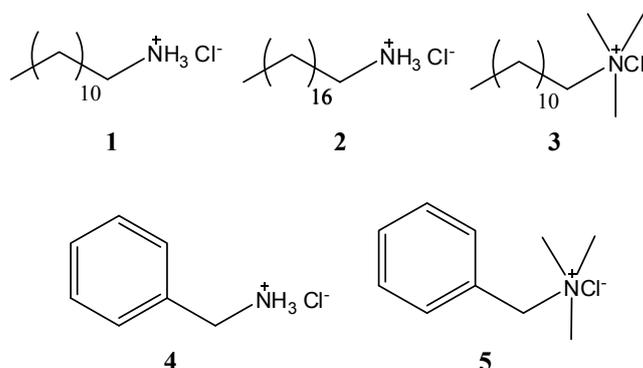


図 10 クレイ層間にインターカレートした有機アンモニウム塩

各種アンモニウムをインターカレーションしたクレイの構造は、IR 測定(KBr 拡散反射法)および UV-Vis 測定により同定しました。すなわち、ドデシルアンモニウム塩、オクタデシルアンモニウム塩、および *n*-ドデシルトリメチルアンモニウム塩との反応で得られた機能化クレイについては、それらの IR スペクトルにおいて、 $3000\sim 2840\text{ cm}^{-1}$ の領域に現れる C-H 伸縮振動を観測することによりインターカレーションを確認しました。一方、ベンジルトリメチルアンモニウム塩およびベンジルアンモニウム塩との反応で得られる機能化クレイは、それらを溶解した水溶液の UV スペクトルにおいて、フェニル環に由来の吸収帯(*ca.* 250 nm)の存在を観測することによりインターカレーションの有無を確認しました。

5 種類の有機アンモニウム塩(1-5)を含有する機能化クレイ(2 w/w%)をフェノール樹脂に混入し、攪拌することで機能化クレイ含有フェノール樹脂を合成しました。前実験と同様の方法で、機能化クレイ含有フェノール樹脂を PET フィルム上に印刷された銀配線部に対してスクリーン印刷でコート(10 μm 厚)することで陽極を作製し、 $-1.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の印加電位で EC-QCM 評価を行いました。図 11 に電位印加に伴う QCM 電極の共振周波数偏差の時間変化を示します。有機アンモニウム塩(1-5)で機能化されたクレイを含有したフェノール樹脂でコーティングしたプリント銀配線板は、天然のクレイおよびクレイ未添加のフェノール樹脂でコーティングしたプリント銀配線板に比較して、共振周波数偏差の変化が抑制されていることが示されました。このことは、銀イオンのマイグレーション抑制に対する機能化クレイの有効性を示すものです。有機アンモニウム塩(1-5)の分子構造と実験結果を照らし合わせると、有機アンモニウム塩としては、長鎖アルキル基を有するアンモニウム塩を含有した樹脂を用いた場合、高いマイグレーション抑制機能が示され、とくに長鎖アルキル基を有し、かつ四級アンモニウム塩(3)を用いた場合、最も良好なマイグレーション抑制を示しました。四級アンモニウム塩のカチオン部分の構造は、他のアンモニウム

塩と比較して嵩高い立体構造を有しています。そのため、クレイ層間の無機イオンに対するイオン交換後、そのカチオン部分は他のカチオン種に比べてクレイの表層部に存在し、長鎖アルキル基部分がクレイからより離れた遠位部に存在することが予測できます。この予測に基づけば、長鎖アルキル基を有する四級アンモニウム塩をハイブリッド化した場合、長鎖アルキル基とフェノール樹脂との相互作用は、他の機能化クレイと比較して大きな分子間相互作用が誘起されるはずですが、筆者らは、得られた実験事実はクレイに有機アンモニウム塩をインターカレートしたことにより、クレイとフェノール樹脂との相溶性が向上し、フェノール樹脂のクラックやピンホール発生が抑制されたために観察されたものと推測しています。

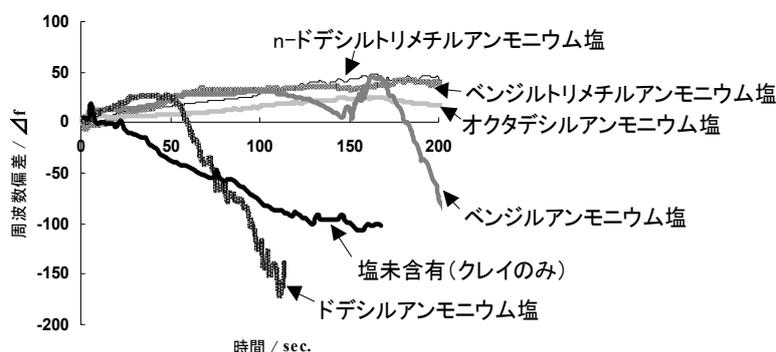


図 11 共振周波数偏差の時間変化(機能化クレイ含有フェノール樹脂)

本項では、有機アンモニウム塩で機能化したクレイをいくつか合成し、それらを含むフェノール樹脂のプリント銀配線に対するイオンマイグレーション抑制効果を明らかにしました。すなわち、機能化クレイを含むフェノール樹脂は、天然のクレイを含む樹脂やクレイの存在しない樹脂に比較して長時間に渡り、マイグレーションを抑制することを見出しました。ハイブリッド化する有機アンモニウム塩の分子構造を検討した結果、フェノール樹脂でコーティングしたプリント銀配線のマイグレーション抑制には長鎖アルキル基を有する四級アンモニウム塩(*n*-ドデシルトリメチルアンモニウム塩, 3)が有効に機能することを見出しました。

4. むすび

本報告ではプリント銀配線のバインダーとして汎用されるポリエステル樹脂やフェノール樹脂に対して、数%のクレイを添加するだけで、銀イオンのマイグレーション抑制が可能になることを示すことができました。さらに、天然のクレイを有機アンモニウム塩で機能化することで、マイグレーション抑制機能を向上させることが可能となることを明らかにし、本方法論の拡張性を示すことができました。

[参考文献]

- 1) G. T. Kohman, H. W. Hermance, and G. H. Downes, "Silver migration in electrical insulation", *Bell System Technical Journal*, 1995, Vol. 34, pp. 1115-1147; Y. Liu, J. Long, X. Zhu, and W. Liu, "Electrochemical migration characteristics of Ag-plated Cu powders in conductive thick film", *Adv. Mater. Res.*, 2011, Vol. 146-147, pp. 1070-1074.
- 2) G. Ripka and G. Harsanyi, "Electrochemical migration in thick-film ICs", *Electrocomp. Sci. Technol.*, 1985, Vol. 11, pp. 281-290.
- 3) J. C. Lin and J. Y. Chan, "On the resistance of silver migration in Ag-Pd conductive thick films under humid environment and applied d.c. field", *Mater. Chem. Phys.*, 1996, Vol. 43, pp. 256-265.
- 4) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", *Macromolecules*, 1997, Vol. 30, pp. 6333-6338; M. Shibayama, T. Karino, S. Miyazaki, S. Okabe, T. Takehisa, and K. Haraguchi, "Small-angle neutron scattering study on uniaxially stretched poly(N-isopropylacrylamide)-clay nano-composite gels", *Macromolecules*, 2005, Vol. 38, pp. 10772-10781; D. Kong and C. E. Park, "Real time exfoliation behavior of clay layers in epoxy-clay nanocomposites", *Chem. Mater.*, 2003, Vol. 15, pp. 419-424; D. J. Frankowski, S. A. Khan, and R. J. Spontak, "Chain-scission-induced intercalation as a facile route to polymer nanocomposites", *Adv. Mater.*, 2007, Vol. 19, pp. 2450-2453; Y. C. Chua and X. Lu, "Polymorphism behavior of poly (ethylene naphthalate)/clay nanocomposites: Role of clay surface modification", *Langmuir*, 2007, Vol. 23, pp. 1701-1710.
- 5) A. Usuki, "Organic-inorganic hybrid materials produced by dispersion of inorganic fillers", *Kobunshi/High Polymers, Japan*, 2007, Vol. 56, pp. 122-124.
- 6) Y. Ohtani and S. Nakajima, "Effects of resin-clay nano-composites on the ionic migration inhibitors in Ag-printed circuits", *IEICE Tech. Report*, 2011, EMD2010-140, pp. 29-34; Y. Ohtani and S. Nakajima, "Resin-clay nanocomposites as an ionic migration inhibitor", *The Papers of Technical Meeting on Dielectrics and Electrical Insulation, IEE Japan*, DEI-11-56, pp. 13-16; S. Nakajima, Y. Ohtani, and K. Onishi, "Resin-clay hybrid nanocomposites as an ionic migration inhibitor in Ag-printed circuits", *The 12th Electronic Circuits World Convention Proceedings*, pp. 674-677.
- 7) H. Tanaka, M. Yamashita, H. Hiramatsu, M. Nakamura, F. Ueta, S. Yoshihara, and T. Shirakashi, "Investigation on ionic migration phenomenon of hot dipped lead-free solders using QCM method", *Japan Institute of Electronics Packaging*, 2002, Vol. 5, pp. 135-139.