

配線板の絶縁低下に及ぼすオゾンの影響*

本山 建雄**, 市川 健二**

Influence of Ozone on Insulation Deterioration of Wiring Board Composed of Organic Materials*

by Tatsuo MOTOYAMA** and Kenji ICHIKAWA**

Abstract: Ozone generated by switching discharge reacts with wiring board surface composed of organic materials and changes their hydrophobic characteristic to hydrophilic. So, the insulation between the tracks becomes deteriorated.

This paper describes the insulation deterioration on wiring board surfaces composed of organic materials caused by ozone.

Two kinds of wiring boards were tested. One was a glass-reinforced epoxy resin board with copper tracks and the other a phenolic resin board with filler and copper tracks. They were exposed to ozone at levels between 0.5~1.5 ppm, 10~17 ppm and 45~55 ppm, for 24, 120 and 240 hours and at a constant temperature of 20°C. The contact angles of water of the wiring boards were measured in ambient condition and their surface resistances measured in a vessel at 65, 80 and 95% RH. The temperature was kept constant at 40°C.

The experimental results are summarized as follows:

1) Contact angle of water (θ), concentration of ozone (C) and exposure time (H) were related by the following equation, provided that D is greater than zero.

$$\theta \cong -D \cdot \log(C \times H)$$

2) The surface resistances between the tracks decrease with increasing ozone concentration and exposure time. In the case of the glass-reinforced epoxy resin board, which was exposed to ozone at 45~55 ppm for 120 hours, its value of surface resistance measured at 40°C/95% RH was approximately 100 times less than the value measured at 0 ppm ozone concentration.

3) Surface resistance (R_s) between the tracks of the glass-reinforced epoxy resin board was approximated by the following equation, provided that F is greater than zero.

$$R_s \cong F/(C \times H)$$

Keywords; Wiring board, Insulation deterioration, Surface resistance, Contact angle, Ozone, Humidity

1. はじめに

電気機器の絶縁低下に起因する故障, 火災などの障災害が増えている¹⁾。これらの障災害は配線板においても

増えているが, これは電気機器の小型軽量化と高機能化に伴い配線間距離が短くなったことに起因すると考えられる。

配線間距離が短くなると, これまで影響の小さかった環境中の因子が配線間の絶縁を低下させ, 障災害を発生させることから, これらの因子の影響を明らかにしておく必要がある²⁾。ここでは絶縁低下の因子としてオゾンを取り上げた。

*平成8年1月23日, 電気学会誘電・絶縁材料研究会において一部発表した。

**物理工学安全研究部 Physical Engineering Safety Research Division

オゾンスイッチ類の開閉に伴う放電や高電圧部からのコロナ放電などによって発生する。電気機器の構造上、発生したオゾンは狭い空間に閉じ込められ、高濃度になることが多い。

また、オゾンは化学的に高い反応性があり、有機絶縁材料と反応して、材料表面を疎水性から親水性に変える³⁾。このため、水分や埃が付着しやすくなり、絶縁が低下する。配線間の距離が短い場合にはイオンマイグレーションによる絶縁劣化やそれが原因となってトラッキングに進展し、制御機器の誤動作や火災、感電等の障災害に至る危険性が高い⁴⁾。

有機絶縁材料に対するオゾンの影響についての研究は主に屋外で使用される高電圧用有機材料や天然ゴムなどに関するものが多く⁵⁾、配線板のような電気機器の部品を対象とした研究は少ない。また、電気機器の停止後に予想される設置環境の湿度の増加を想定した報告はほとんどみられないのが現状である。

このような状況から、配線板の絶縁低下に伴う障災害を防止するため、配線板の基材として使用されている有機絶縁材料のオゾンの影響を明らかにする必要がある。

ここではプリント配線板を試験片として、オゾン

曝露による水濡れ性及び湿度をパラメータとしてオゾンに曝露した材料の表面抵抗を測定し、配線板の絶縁低下に及ぼすオゾンの影響を検討した。

2. スイッチの開閉時に発生するオゾン

電気機器では、回路の開閉に伴う放電や高電圧部からのコロナ放電によってオゾンや二酸化窒素が発生する。そこで、オゾンの発生量を推定するために、市販のトグルスイッチを利用して、接点の開閉時に発生するオゾンの量を検知管式ガス測定器（以下、検知管と記す。）で測定した。検知管の特性上、オゾンや二酸化窒素の測定値は両方の混合ガス中では高く表示されるが、ここでは一つの推定値として、得られた測定値を表1に示す。

測定に使用したトグルスイッチの開閉部分は1 ml程度の密閉された箱に収められていることから、接点の開閉1回で生じるオゾンの濃度は数 ppm から十数 ppm になると推定される。

3. 実験方法

3.1 試験片

3.1.1 試験片のパターン

Fig. 1 は試験片の配線パターンを示しており、JIS-K-6911 (5.13) の、表面抵抗を測定する電極配置に準じている。これは市販のフェノール樹脂及びガラスエポキシ樹脂の片面銅張積層板からエッチングによって作成したものである。以下、これらの試験片をフェノール樹脂、ガラスエポキシ樹脂と記す。

Fig. 1 の配線パターンでは、配線間の抵抗 R_s は解析的に求まり、表面抵抗率を ρ_s とすると次式で表される。

$$R_s = \rho_s \cdot (1/2\pi) \cdot \log(35/25) \quad (1)$$

3.1.2 試験片表面の形状および材質

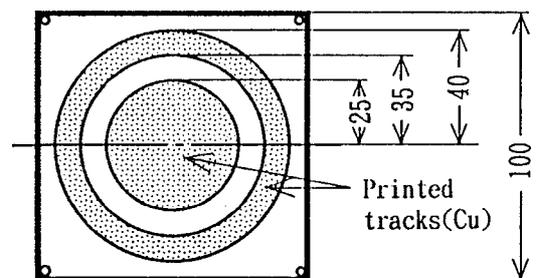
Photo 1 は試験片表面の形状を電子顕微鏡で観察したものである。Photo 1(a), (b) に示すように、ガ

Table 1 Estimated value of concentration of ozone generated by opening and closing discharge of contact.

スイッチの開閉によるオゾン発生量の推定値

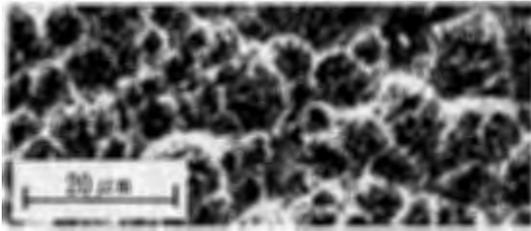
Measuring condition	
Contact	Toggle switch
Circuit voltage and current	100 V, 7.15 A
Number of repetition of opening and closing operation of contact	200
Volume of vessel containing the contact	about 500 ml
Reading value of gas detector tube type gas measuring instrument*	O ₃ 1.5~6.5 ppm NO ₂ 1.2~5 ppm
Estimated value of concentration of ozone generated by one operation of contact in 1 ml vessel	about 3.75~16.25 ppm

* Accurate value is lower than reading value owing to characteristics of its instrument.

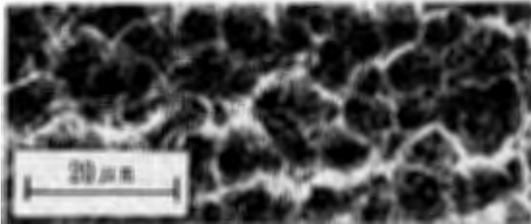


(Dimension in millimetres)

Fig. 1 Pattern of printed wiring board for testing. 試験片の配線パターン



(a) Glass-fiber reinforced epoxy resin



(b) Phenolic resin with filler

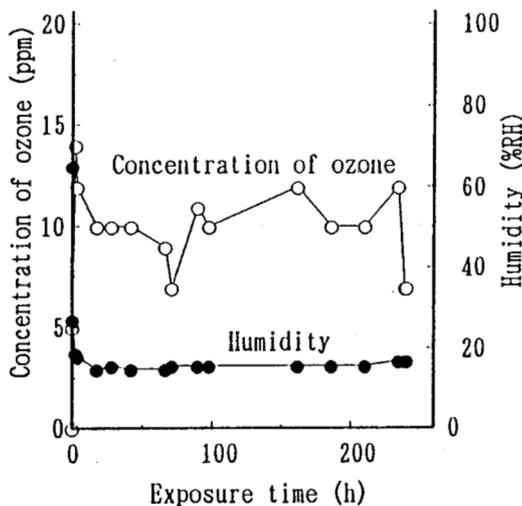
Photo 1 Surface between tracks of specimen.
試験片の表面（配線間）

Fig. 2 Example of fluctuation in concentration of ozone and humidity in ozone exposure test. (mean concentration value = 10.3 ppm, ozone exposure time = 240h)
オゾン曝露試験中のオゾン濃度と湿度 (平均オゾン濃度 10.3 ppm の場合, オゾン曝露 240 時間)

ラスエポキシ樹脂, フェノール樹脂のいずれの材料も, ミクロにみると表面は凸凹であるが裏面はともに滑らかである。表面の凸凹は, 銅箔の接着性をよくするために作られたものと思われる。

これらの試験片を表面とはほぼ平行な面で割り, 清浄な面を露出させ, XPS (光電子分光分析装置) で組成分析をしたところ, ガラスエポキシ樹脂の場合, O, C, N,

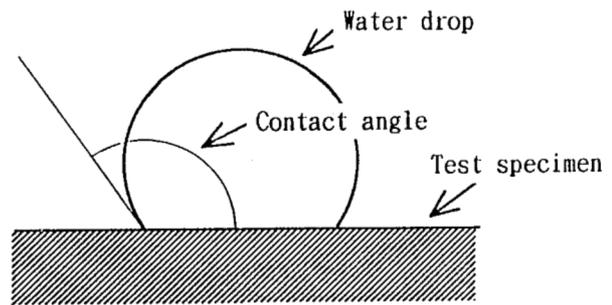


Fig. 3 Definition of contact angle of water.
接触角の定義

Si と微量の汚れが, フェノール樹脂の場合, C, O と微量の汚れが検出された。XPS は水素を検出できないが, 素材の分子構造から考えて, これらに H を加えた元素から構成されていると考えられる。

3.2 オゾン曝露試験

試験片をまず, エチルアルコールで 10 分間超音波洗浄する。その後, アルコール分を蒸発させるため少なくとも 24 時間室内に放置し, 試験槽でオゾンに曝露した。

試験槽のオゾン濃度の設定は手動であるため, 検知管で随時オゾン濃度を測定し, でき得る限り所定の濃度になるように調整した。また, 試験槽の性能上, 試験中の湿度を設定できないことから, 試験槽内の湿度は時間の経過とともに, コンプレッサーを經由した空気の湿度に近づくことになる。一例として, 平均オゾン濃度が 10.3 ppm の場合のオゾン曝露試験 (240h) におけるオゾン濃度, 湿度の変化を Fig. 2 に示す。

3.3 測定方法

3.3.1 接触角

接触角は材料表面の水濡れ性を表す指標の一つであり, Fig. 3 に示すように試験片と水滴のなす角として定義される。この角度が小さいほど水濡れ性がよいことになる。水滴の大きさは滴下した水滴が球の一部になる大きさであることが望ましいが, ここでは一般的に用いられている大きさ (直径約 1.5 mm) とした。測定は室内で行ったが, 超音波洗浄およびオゾン曝露試験時の乾燥状態の影響を出来るだけ小さくするため, 測定前に試験片を約 24 時間室内に放置した。

3.3.2 表面抵抗

表面抵抗は測定雰囲気中の温度, 湿度の影響を受けることから, 試験片を所定の温度, 湿度に設定した恒

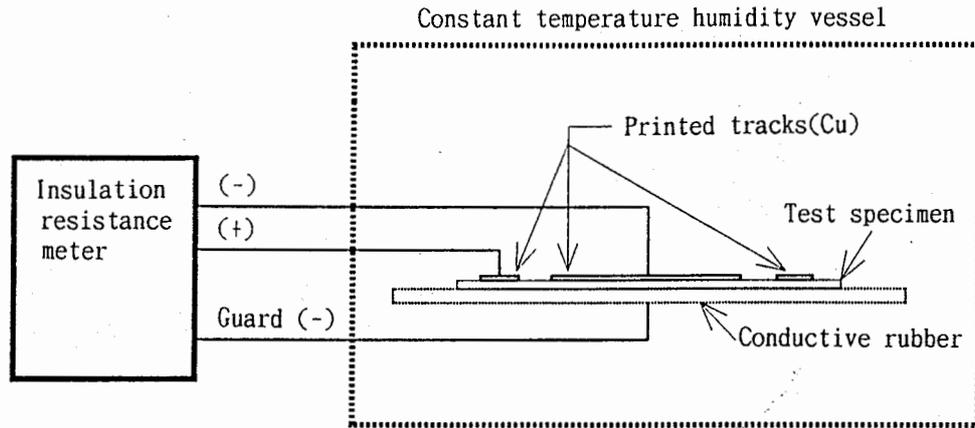


Fig. 4 Schematic showing of surface resistance measurement.
表面抵抗測定の概要

温恒湿槽内に置き、絶縁抵抗計で表面抵抗を測定した。

まず、接触角測定後の試験片を恒湿恒湿槽に入れ、20°C、相対湿度65%の条件に48時間以上保った後、表面抵抗を測定する。つづいて、温度を40°Cとし、相対湿度を65%、80%さらに95%の順に15%ずつ増やし、それぞれ48時間以上その状態を保った後、表面抵抗を測定した。

温度40°Cは電気機器の通常の使用条件およびJIS C 6481-1990「5.体積抵抗測定(5.9吸湿処理方法)」の条件を考慮したものである。

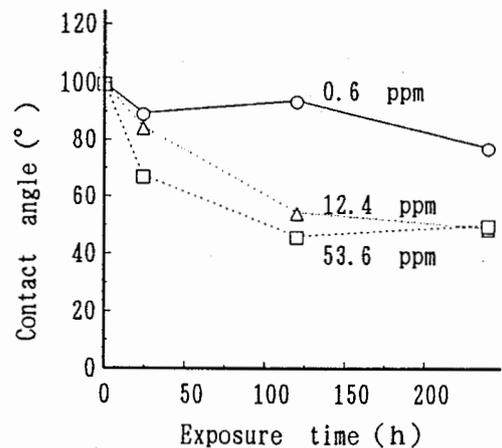
測定までの時間48時間は、ガラスエポキシ樹脂のように吸湿性の小さな充填材が含まれている材料の湿度に対するおおよその飽和時間に相当⁶⁾しており、本測定のように湿度を15%ずつ段階的に増加させていること及び材料表面の測定であることを考慮すれば、ほぼ十分な時間と考えられる。

Fig. 4は測定装置の概要を示しており、Fig. 1のプリント配線の中心の円を-極、円環を+極、また、試験片の下に敷いた導電性ゴムをガード電極(-極)とし、恒湿恒湿槽内でそれぞれ絶縁抵抗計のリード線と接続させた。測定電圧は100Vである。

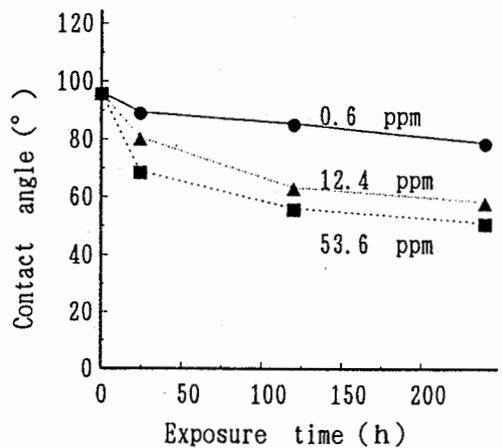
表面抵抗の測定は試験片に通電してから10分後(10分値)に行った。測定値は相対湿度65%の条件において多少ばらつくものの80%、95%では安定したことから、試験片の枚数を各条件において2枚とした。なお、オゾンに曝露しない試験片はガラスエポキシ樹脂、フェノール樹脂ともに7枚である。

4. 実験結果

3.2節で述べたように、オゾン曝露試験では、オゾン濃度の設定は手動であるため、すべての曝露条件においてオゾン濃度(平均)を所定の値にすることはできなかった。このため、多少の誤差は含むものの、試験オ



(a) Glass-fiber reinforced epoxy resin



(b) Phenolic resin with filler

Fig. 5 Relation between contact angle and ozone exposure time.
オゾン曝露時間と接触角の関係

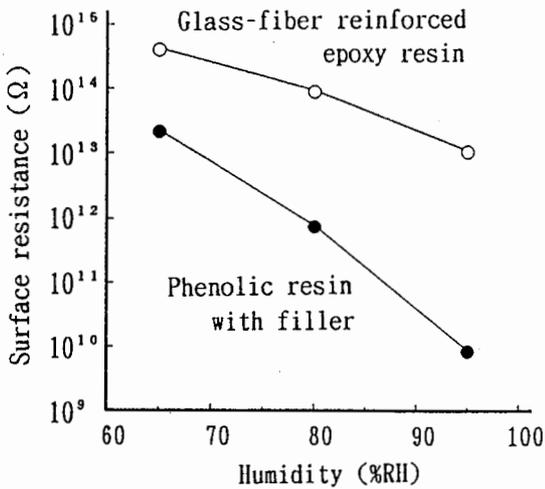


Fig. 6 Relation between surface resistance and humidity at 40°C. (no exposure to ozone)
湿度と表面抵抗の関係 (40°C, オゾン曝露無し)

ゾン濃度が 0.5~1.5 ppm, 10~17 ppm, 45~55 ppm の範囲に含まれる測定値をそれぞれまとめ、それらの試験オゾン濃度の平均 0.6 ppm, 12.4 ppm, 53.6 ppm (順不同) における測定値として処理した。なお、測定値は算術平均で示してある。

4.1 接触角

Fig. 5 はオゾン濃度をパラメータとしてオゾンの曝露時間と接触角の関係を示している。オゾン濃度が大きく、曝露時間が長くなるほど接触角は小さくなる傾向を示している。また、曝露開始から 24 時間以内の接触角の低下は大きく、オゾン曝露の初期において水濡れ性が大きくなることを示している。

4.2 表面抵抗

オゾン濃度、曝露時間および湿度をパラメータとして表面抵抗を測定した結果を以下に示す。

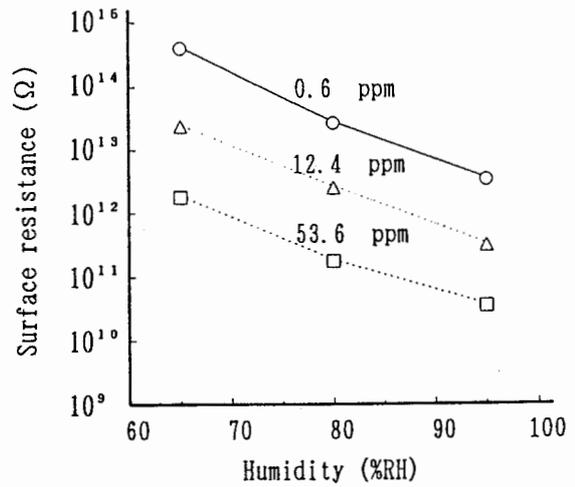
4.2.1 表面抵抗と湿度

Fig. 6 はオゾンに曝露しない試験片の表面抵抗と湿度の関係を示している。40°C においては、相対湿度が高くなると表面抵抗が大きく低下する。

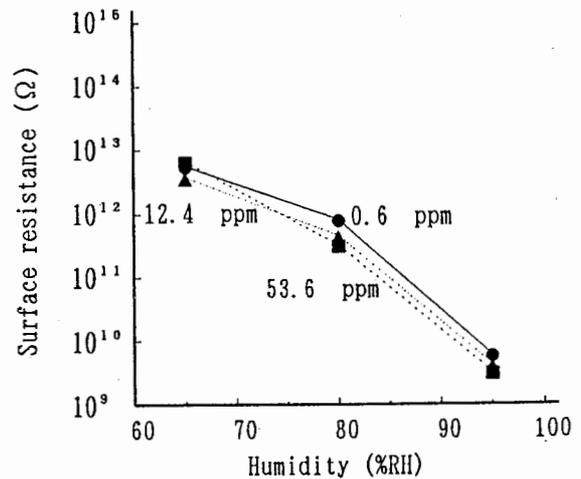
Fig. 7 は曝露時間を 120 時間とし、オゾン濃度をパラメータとしたときの試験片の表面抵抗と相対湿度の関係を示している。Fig. 6 と同様に、ガラスエポキシ樹脂、フェノール樹脂ともに相対湿度の増加により表面抵抗は大きく減少する。また、ガラスエポキシ樹脂の場合、表面抵抗がオゾン濃度によって大きく変化するが、フェノール樹脂はわずかな変化しか示していない。

4.2.2 表面抵抗と曝露時間

Fig. 8 は 40°C, 相対湿度 95% において、オゾン濃度をパラメータとしたとき表面抵抗と曝露時間の関係を示



(a) Glass-fiber reinforced epoxy resin



(b) Phenolic resin with filler

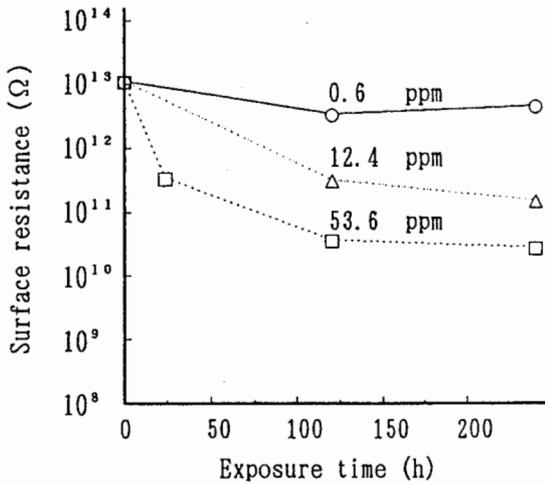
Fig. 7 Relation between surface resistance and humidity at 40°C. (ozone exposure time = 120h)
湿度と表面抵抗の関係 (40°C, オゾン曝露 120 時間)

している。ガラスエポキシ樹脂の場合、オゾン濃度 53.6 ppm に 24 時間曝露した試験片の表面抵抗は大きく低下しており、オゾン曝露開始から短い時間の中に表面抵抗は大きく減少すると推定される。Fig. 5 の接触角の変化から他のオゾン濃度においても同様にオゾン曝露開始から短い時間の中に大きく減少するものと類推される。また、表面抵抗の低下はガラスエポキシ樹脂において顕著であるが、フェノール樹脂では小さい。

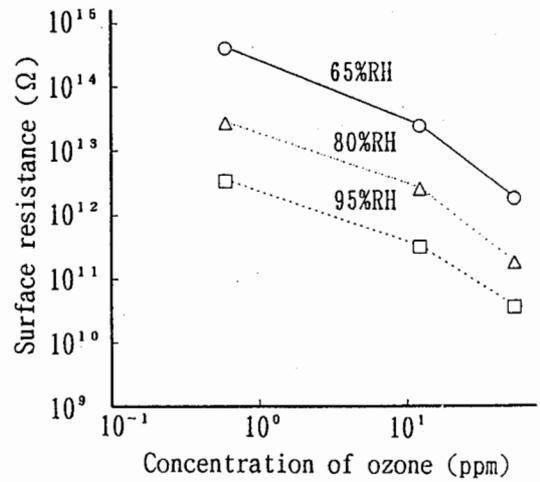
4.2.3 表面抵抗とオゾン濃度

Fig. 9 は曝露時間 120 時間の試験片の、湿度をパラメータとしたときのオゾン濃度と表面抵抗の関係を示している。

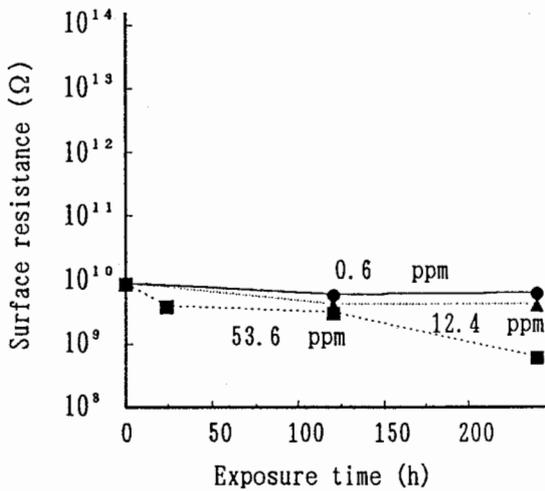
ガラスエポキシ樹脂の場合、表面抵抗はオゾン濃度



(a) Glass-fiber reinforced epoxy resin

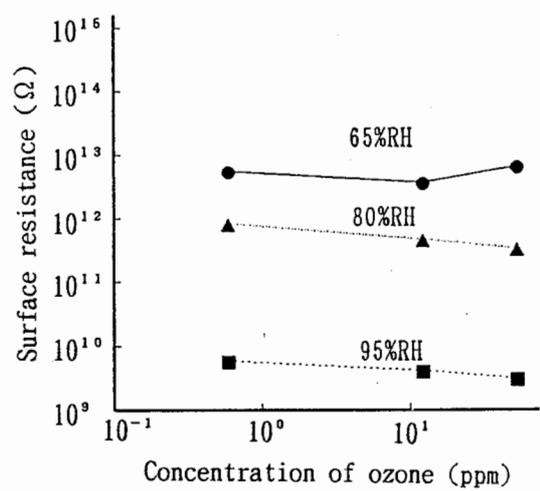


(a) Glass-fiber reinforced epoxy resin



(b) Phenolic resin with filler

Fig. 8 Relation between surface resistance and ozone exposure time at 40°C, 95% RH.
オゾン曝露時間と表面抵抗の関係 (40°C, 相対湿度 95%)



(b) Phenolic resin with filler

Fig. 9 Relation between surface resistance and concentration of ozone at 40°C. (ozone exposure time = 120h)
オゾン濃度と表面抵抗の関係 (40°C, オゾン曝露 120 時間)

の増加に対して大きく減少するがフェノール樹脂はほとんど変化していない。

5. 考 察

5.1 オゾンの曝露量とその影響

オゾンの有機材料への作用は主に化学的な反応であると考えられることから、オゾンの影響は曝露したオゾンの量と相関性があると予想される。そこで、オゾン濃度と曝露時間の積をオゾン曝露量とし、オゾン曝露量と接触角および表面抵抗の相関性を一次回帰直線から検討した。

5.1.1 接触角とオゾン曝露量

Fig. 10 は接触角とオゾン曝露量の関係を示してい

る。図中の直線は一次回帰直線である。相関係数はガラスエポキシ樹脂の場合、-0.92、フェノール樹脂の場合、-0.97であり、接触角とオゾン曝露量の関係はよい相関関係にあることを示している。

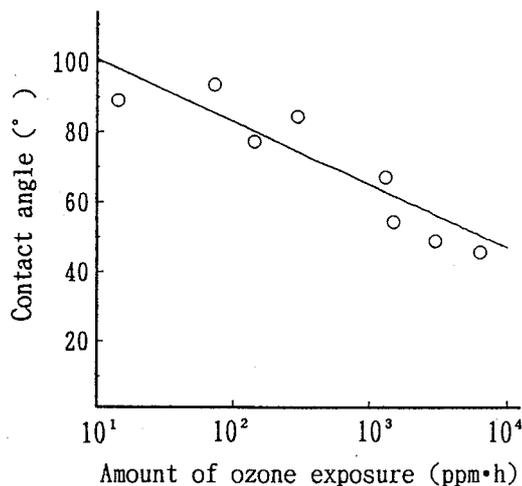
接触角とオゾン曝露量の関係はオゾン曝露量を M 、接触角を θ とおき、Fig. 10 の一次回帰直線直線で近似すると、(2)、(3) 式で表される。

(ガラスエポキシ樹脂の場合)

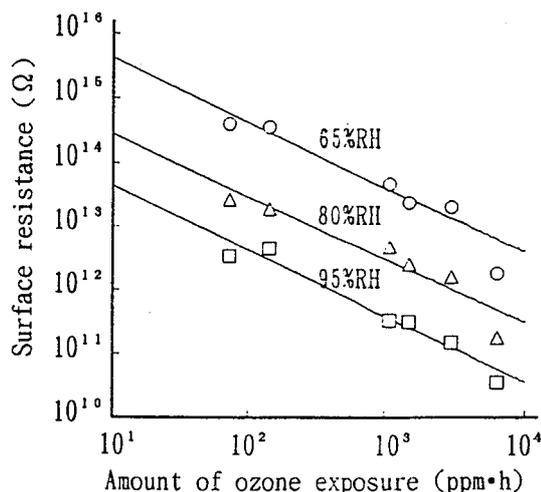
$$\theta = -17.8 \log M + 118.3 \quad (2)$$

(フェノール樹脂の場合)

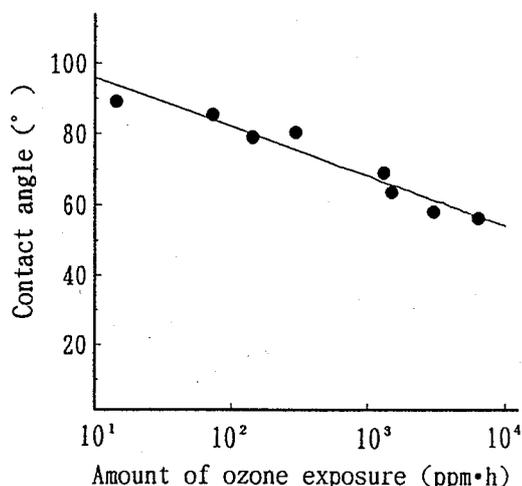
$$\theta = -13.9 \log M + 109.6 \quad (3)$$



(a) Glass-fiber reinforced epoxy resin

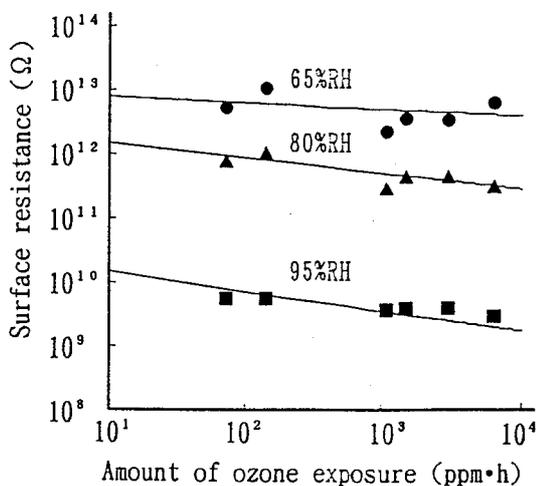


(a) Glass-fiber reinforced epoxy resin



(b) Phenolic resin with filler

Fig. 10 Correlation and linear regression line between contact angle and amount of ozone exposure.
オゾン曝露量と接触角の相関関係と一次回帰直線



(b) Phenolic resin with filler

Fig. 11 Correlation and linear regression lines between surface resistance and amount of ozone exposure at 40°C.
オゾン曝露量と表面抵抗の相関関係と一次回帰直線 (40°C)

(2), (3) 式が試験の範囲を超えて外挿できるかについては今後の検討課題である。

5.1.2 表面抵抗とオゾン曝露量

Fig. 11 は 40°C において相対湿度 65%, 80%, 95% のそれぞれにおける表面抵抗とオゾン曝露量の関係を示している。図中の直線は一次回帰直線である。

ガラスエポキシ樹脂の場合、いずれの相対湿度においても相関係数が -0.94 を超えていることから、表面抵抗とオゾン曝露量にはよい相関関係にあることを示している。表面抵抗とオゾン曝露量の関係は表面抵抗を R_s とおき、Fig. 11 の一次回帰直線で近似すると、(4) 式で表される。

$$\log R_s \doteq -\log M + a \quad (4)$$

ここで、 a は正の定数であり、湿度が小さいほど a は大きくなる。(4) 式において、 $a = \log k (k > 0)$ とおくと (5) 式が得られる。

$$R_s \doteq k/M \quad (5)$$

(5) 式は、表面抵抗がオゾン曝露量に反比例する式で近似できることを示している。なお、(5) 式がなりたつ範囲及びその理由については今後の課題とする。

一方、フェノール樹脂の場合、相関係数は、相対湿度 65% のとき -0.38, 80% のとき -0.85 そして 95% のとき

-0.76 であり、表面抵抗とオゾン曝露量との相関関係が小さいことを示している。

なお、20°C、相対湿度 65%においても、ガラスエポキシ樹脂、フェノール樹脂ともに同様の傾向が得られた。

5.2 表面抵抗と接触角

(3) 及び (5) 式からガラスエポキシ樹脂における表面抵抗と接触角との関係は (6) 式の形になると予想される。

$$(\text{接触角}) \div \log(b/\text{表面抵抗}) + c \quad (6)$$

ここで、 b 、 c は正の定数である。

しかし、有機絶縁材料の種類によっては接触角は時間の経過とともに変化するものもあり⁵⁾、両者の関係については今後の検討課題である。

5.3 フェノール樹脂の表面抵抗と試験片の構造

5.1 節の検討で明らかになったように、フェノール樹脂の場合、表面抵抗とオゾン曝露量との相関関係は小さい。しかし、接触角においてオゾン曝露量とよい相関関係にあることからオゾン曝露の影響を受けたと推定される。そこで、表面抵抗とオゾン曝露量の相関関係が小さかった原因を試験片の構造から検討した。

測定された表面抵抗は、厳密に言えば、試験片表面だけでなく深さ方向に厚みを持った部分の抵抗値である。したがって、表面のごく近傍に抵抗の小さな充填材の層が存在すれば、測定された抵抗はその層の抵抗に大きく依存することになる。

そこで、試験片の断面及び内面を電子顕微鏡で観察し、ガラスエポキシ樹脂、フェノール樹脂の構造を比較した。

Photo 2 はガラスエポキシ樹脂とフェノール樹脂の表面に平行な充填材の面および断面を示している。

ガラスエポキシ樹脂の場合、ガラス繊維が織られた布のように入っており、樹脂とガラスの間の隙間は見られない。

一方、フェノール樹脂の場合、断面の写真からわかるように、約 200 μm の厚さの層が重ねられた構造をしている。また、内層面の写真に示すような繊維状の充填材が入っている部分（断面の写真の層間の白い部分）には隙間が見られる。

充填材の層に隙間が見られることから、この層は水分を吸着しやすいと考えられ、試験片として用いたフェノール樹脂は抵抗の小さい充填材の層を表面近くに有する構造であったと推定される⁶⁾。充填材の層は表面と並列に存在することから、オゾン曝露による表面抵抗の低下分は充填材の層の抵抗の低下分に隠されてし

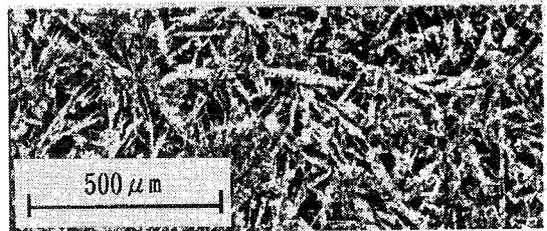


Internal surface



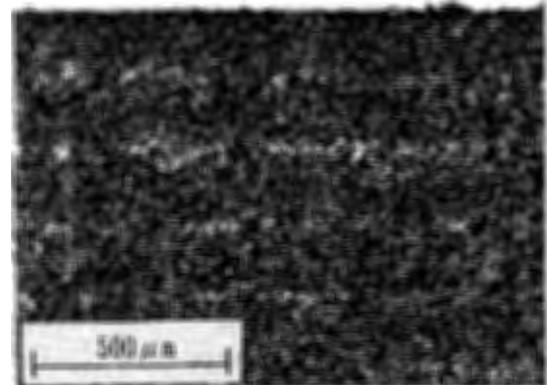
Section

(a) Glass-fiber reinforced epoxy resin



Internal surface

Surface



Section

(b) Phenolic resin with filler

Photo 2 Structure of specimen.
試験片の構造

まったと推定される。

これが、測定値として、表面抵抗とオゾン曝露との相関関係を小さくした主な原因と考えられる。

5.4 配線板に及ぼす絶縁低下の影響

オゾン濃度 12.4 ppm は Table 1 からスイッチの周辺で予想されるオゾン濃度に近く、この濃度に曝露されたガラスエポキシ樹脂を基材とする配線板が 40°C、相対湿度 65% の雰囲気中で 120 時間使用された場合、配線間の抵抗はガラスエポキシ樹脂において 40°C、相対湿度 65%、曝露無しの配線間の抵抗の約 1/15 に、接触角は約 1/2 になる。一方、フェノール樹脂の場合、配線間の抵抗は多少減少しており、接触角は約 2/3 近くになっている。

このようにオゾン曝露による配線間の絶縁抵抗の低下は大きくないものの絶縁抵抗が 1 桁減少すると漏れ電流が 1 桁増えることになり、配線間の距離が小さい場合にはイオンマイグレーションが発生して誤動作などの原因となることが考えられる。また、接触角はいずれの材料でも大きく低下しており、水に濡れやすくなるとともに汚れやすくなり、トラッキングの原因になることが予想される。

また、湿度との相乗効果によって漏れ電流が増え、漏電事故や火災などの災害が起こりやすくなると推定される。

6. 結 び

スイッチの開閉による放電、高電圧部からのコロナ放電などによりオゾンが生成される。これに配線板が曝されると絶縁が劣化し、漏電災害に結びつく危険性がある。そこでガラスエポキシ樹脂、フェノール樹脂製のプリント配線板をオゾンに曝露し、接触角、表面抵抗の変化を測定した。得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) ガラスエポキシ樹脂、フェノール樹脂の場合、接触角は $\log(\text{オゾン濃度} \times \text{曝露時間})$ に比例し、次式で近似される。

$$(\text{接触角}) = -d \cdot \log(\text{オゾン濃度} \times \text{曝露時間}) + e$$

ここで、 d 、 e は試験片によって異なる正の定数

- 2) ガラスエポキシ樹脂の場合、表面抵抗はオゾン濃度が大きいほど、曝露時間が長いほど大きく減少し、53.6 ppm (平均)、120h オゾン曝露品の 40°C、相対湿度 95% における表面抵抗は同じ温度・湿度における曝露無しの場合の 1/100 程度になる。
- 3) ガラスエポキシ樹脂の場合、表面抵抗は相対湿度 65, 80, 95% において、次式で近似される。
(表面抵抗) $\approx F / (\text{オゾン濃度} \times \text{曝露時間})$
ここで、 F は正の定数とする。
- 4) フェノール樹脂の場合、表面抵抗とオゾン曝露量の相関関係はほとんどみられなかった。電子顕微鏡による観察の結果、表面の近くに充填材の層があることがわかり、この層の抵抗が低いためオゾン曝露の影響が測定値に現れなかったと考えられる。

なお、結果の適用範囲、放電に伴って発生する二酸化窒素の影響については今後の課題としたい。

参 考 文 献

- 1) 例えば、東京消防庁予防調査課、差込プラグ両刃間のトラッキング現象の研究、火災学会誌、44-6、32~37 (1994).
- 2) 例えば、J. Tvaruzkova and J. Gothardova, Influence of ozone on the electric properties of organic insulators subjected to the effect of an electric field and moisture, *Plasty a Kaucuk*, 17-4, 114~117 (1990).
- 3) 例えば、本山、市川、門谷、複合碍子笠カバーのはっ水性とフラッシュオーバー電圧、平成 5 年電気学会電力・エネルギー部門大会予稿集、580~581 (1993).
- 4) 東京消防庁予防部調査課、マイクロスイッチのマイグレーションによる火災、火災学会誌、32-6、39~41 (1982).
- 5) R.S. Gorur, J.W. Chang and O.G. Amburgey, Surface hydrophobicity of polymers used for outdoor insulation, *IEEE/PES 90WM023-2PWRD*, 1~6 (1990).
- 6) 吉村、西田、藤田、能登、有機絶縁材料表面における銀及び銅電極の移行現象、静電気学会誌、11-2、119~125 (1987).

(平成 8 年 4 月 26 日受理)