

論 文

有機絶縁材料表面における銀および銅電極の移行現象

吉村 昇*, 西田 真*, 藤田 成隆**, 能登 文敏*

(1986年7月25日受理)

Migration Phenomena of Silver and Copper Electrodes on Surface
of Organic Insulating Materials

N. YOSHIMURA,* M. NISHIDA,* S. FUJITA** and F. NOTO*

(Received July 25, 1986)

Silver and copper migrations, under the influence of dc voltage, have been observed through the surface of three kinds of polymeric materials such as phenolic paper laminate (PL), epoxy resin contained glass fiber (GE) and polyester contained glass fiber (GMP). The test condition was 60°C, 80%RH and 100 V dc. The variation of surface resistivity for three kinds of polymeric materials has been measured by an electrometer. Also, the migration phenomena have been observed through an optical microscope. As the results, it was found that the silver migration for PL was easily occurred as compared with that for GE and GMP. The surface resistivity for PL was abruptly reduced against the application time of voltage. This is because the paper in PL easily adsorbed water and the silver migration occurred. On the other hand, no migration was found for copper electrode even PL during 200 hours.

1. まえがき

電気絶縁材料の絶縁劣化現象には、トラッキング劣化やトリーイング劣化といった放電劣化のほかに、銀の移行現象という劣化現象があり、1952年にアメリカで初めて発見されて以来、内外においてさまざまな研究が現在まで行なわれている¹⁻⁹⁾。この現象は一種の電気分解であるとして説明されているが¹⁾、その発生および進展の機構については不明の点が多い。

従来の研究では、材料としておもに紙基材フェノール樹脂積層板、ガラス繊維入りエポキシ樹脂およびフェノール樹脂単体が多く用いられ、相対湿度は70~90%の範囲内で銀電極を用いて多く行なわれている³⁻⁹⁾。その結果、移行現象の発生条件として、

- (1) 銀電極を用いていること、
- (2) 直流電圧が印加されていること、
- (3) 高温、高湿度の雰囲気中にあること

などが挙げられている。しかし、同じ環境下でも、絶縁材料の種類によって移行現象に違いが見られたり、電極の材質の相違によって違いが見られるなど、複雑な現象を呈している。銀は非常に良好な電気伝導体であるため、広い範囲で用いられているが、こうした移行現象の機構解明は重要な問題と考えられる。

本論文では、繊維を樹脂中に含んだ材料として、従来より報告されている紙基材フェノール樹脂積層板、ガラス繊維入りエポキシ樹脂に加えてガラスマットポリエステル樹脂の3種類を用いて、主として次に述べる三つの項目について実験的に検討した。

- (1) 絶縁材料の種類による銀電極の移行現象
- (2) 繊維をもつ絶縁材料の繊維方向と銀電極の移行現象
- (3) 銅電極の移行現象

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

試料としては、紙基材フェノール樹脂積層板(1.6 mm 厚さ)(以下PLと記す)、ガラス繊維入りエポキシ樹脂(1.6 mm 厚さ)(以下GEと記す)、ガラスマットポリエステル樹脂(1.0 mm 厚さ)(以下GMPと記す)の3種類を用いた。それぞれの材料の表面の顕微鏡写真を図1に示す。

* 秋田大学鉱山学部電気工学科(010 秋田市手形学園町1-1)
Department of Electrical Engineering, Mining College, Akita University, 1-1, Tegata Gakuencho, Akita, 010 Japan

** 八戸工業大学電気工学科(031 八戸市大字妙字大開88-1)
Department of Electrical Engineering, Hachinohe Institute of Technology, 88-1, Obiraki, Myo, Hachinohe, 031 Japan

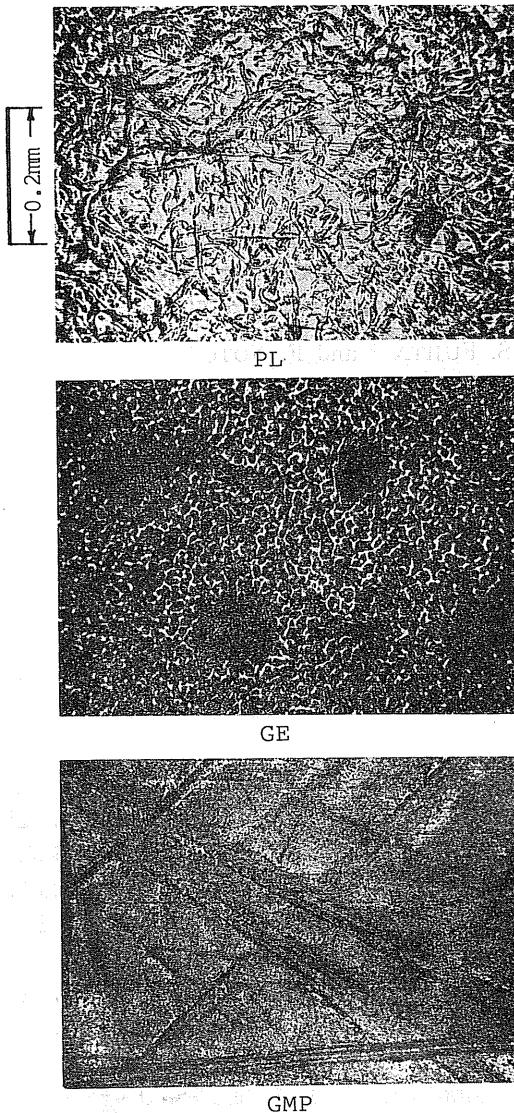


図 1 実験に用いた試料表面の顕微鏡写真

Fig. 1 Microscopic photographs of surface of three kinds of materials.

電極には、銀導電ペースト（アサヒ化学研究所製、LS-400）と銅導電ペースト（アサヒ化学研究所製、ACP-020J）を用いた。用いた電極の形状を図2に示す。なお、電極の焼付け条件は、銀導電ペーストの場合 120°C, 30 分、銅導電ペーストの場合 150°C, 2 時間である。

2.2 実験方法

実験環境の設定には恒温恒湿槽（田葉井製作所製、PSL-2E）を用いた。実験回路と表面抵抗率測定用回路を図3に示す。電流計にはエレクトロメータ（アドバンテスト製、TR-8651）を用いた。

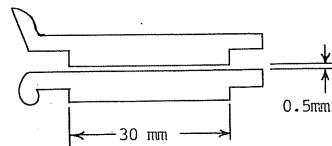


図 2 電極の形状

Fig. 2 Arrangement of electrode.

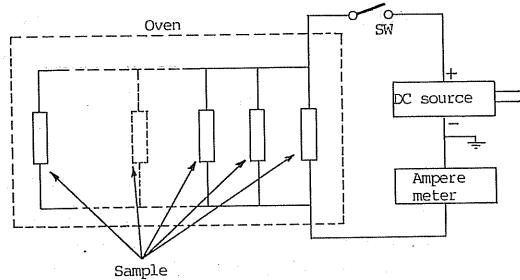


図 3 実験用および表面抵抗率測定用回路

Fig. 3 Experimental setup in the application of voltage and measurement of surface resistivity.

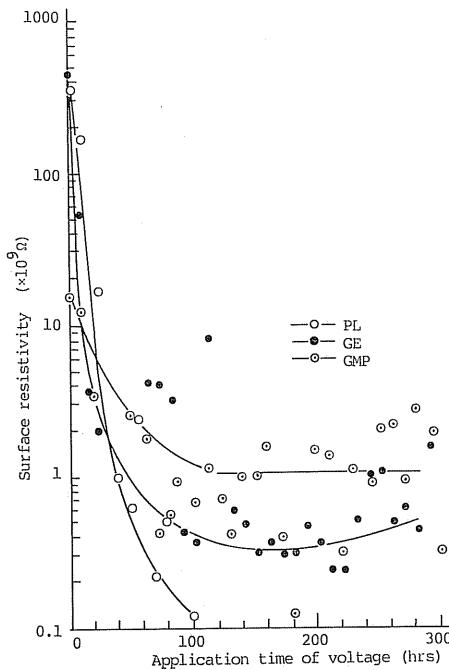


図 4 電圧印加時間と表面抵抗率の関係

Fig. 4 Relation between surface resistivity and application time of voltage.

実験条件は温度 60°C、相対湿度 80% の環境で、印加電圧は直流 100 V に設定した。なお、100 V を印加している間は微小電流計は短絡とし、10 時間経過ごとに表面抵抗率を測定するときにのみ使用した。表面抵抗率測

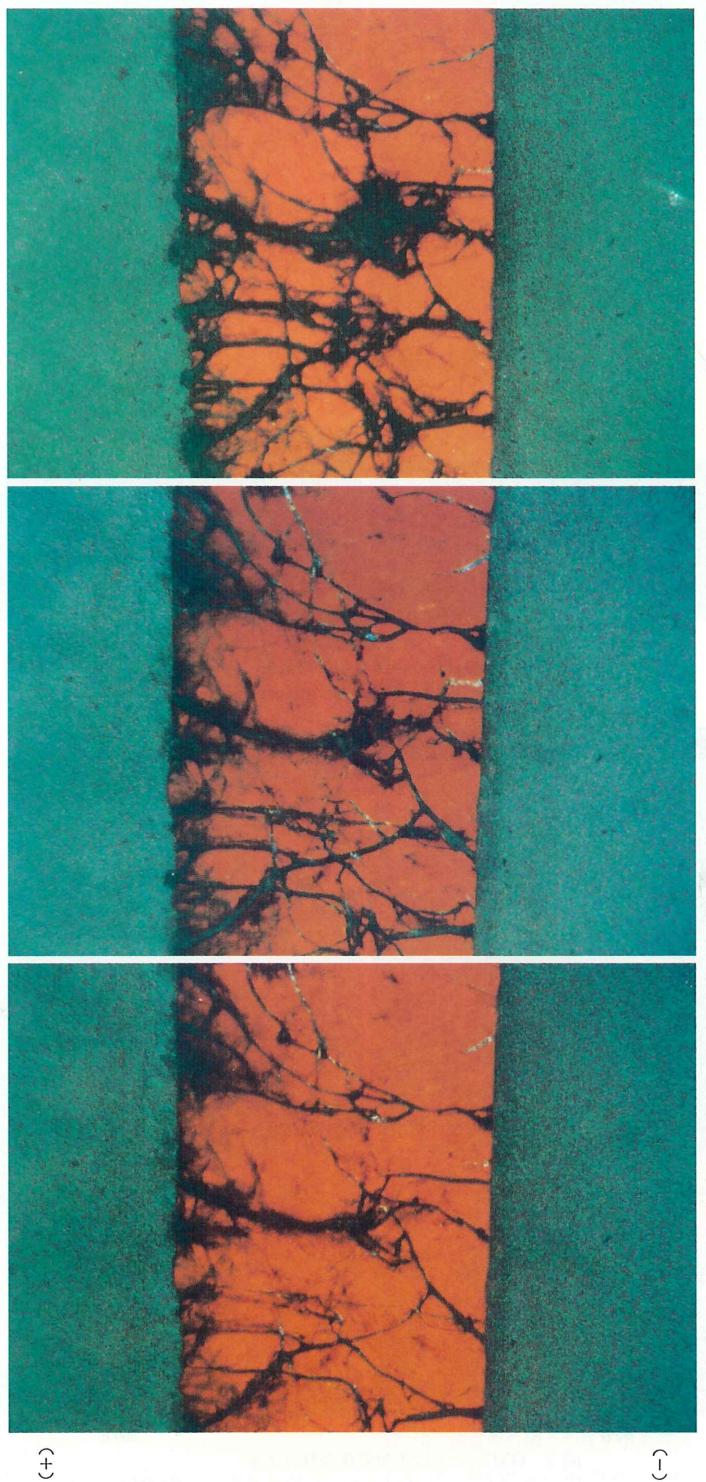


図 5 PL における銀電極の移行現象

Fig. 5 Migration of silver electrode on PL.

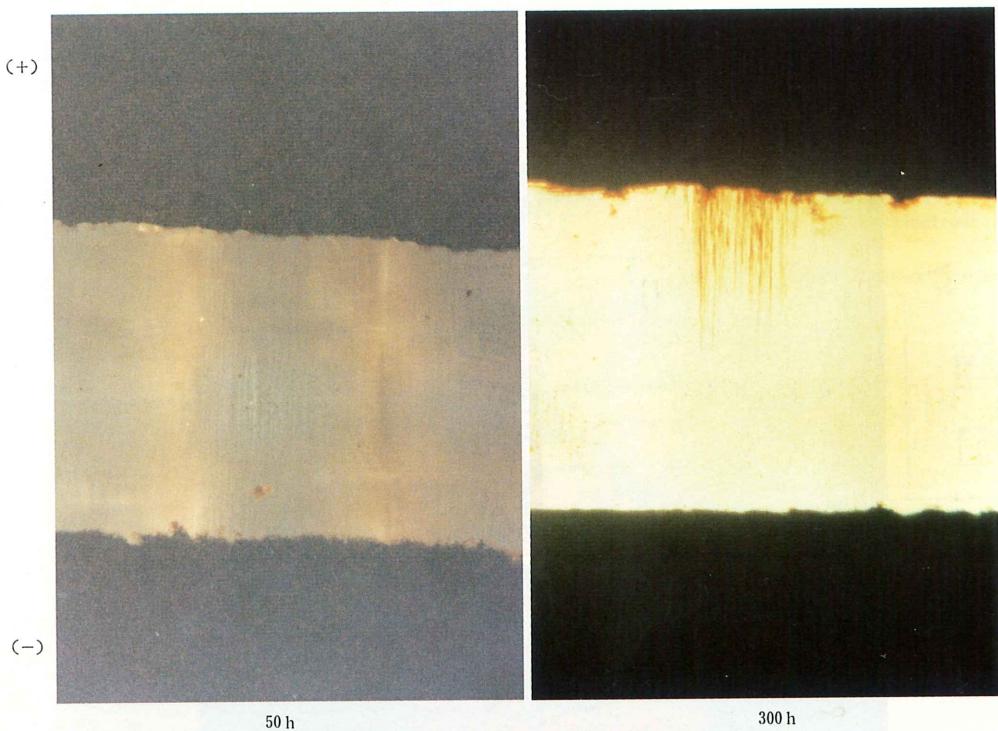


図 6 EX における銀電極の移行現象
Fig. 6 Migration of silver electrode on EX.

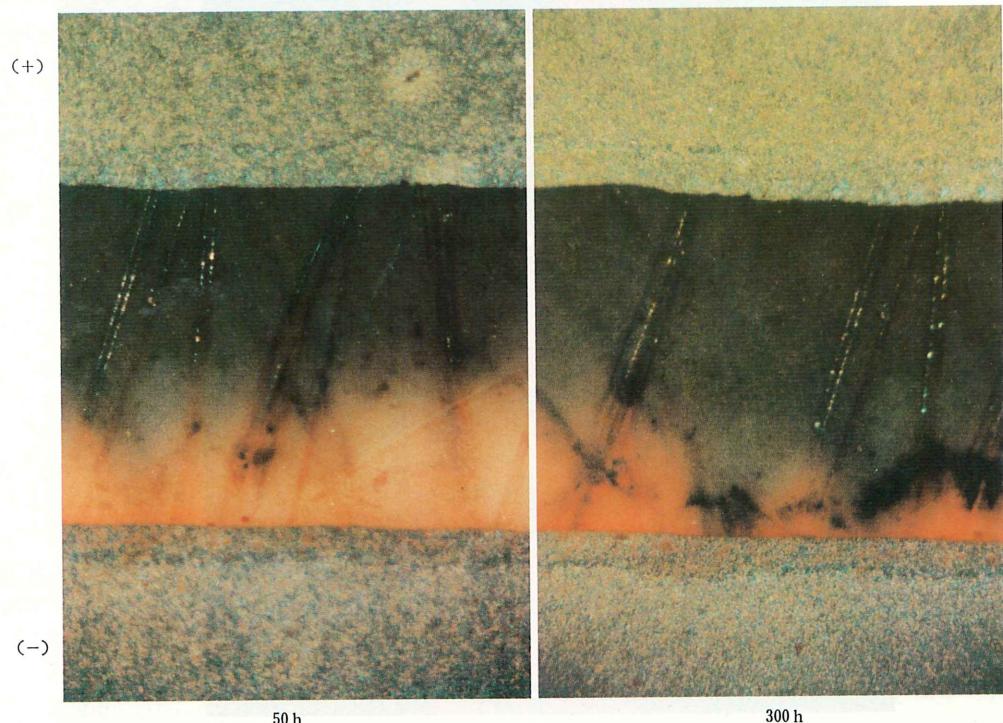


図 7 GMP における銀電極の移行現象
Fig. 7 Migration of silver electrode on GMP.

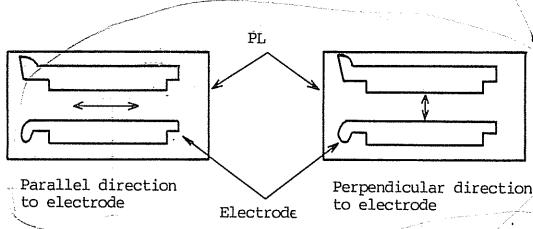


図 8 電極の形状と繊維の方向

Fig. 8 Arrangement of sample and electrode.

(a) is parallel direction to electrode and (b) is perpendicular direction to electrode.

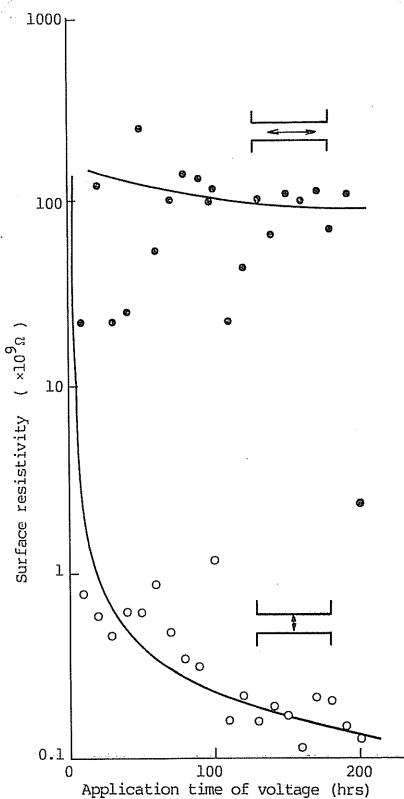


図 9 電圧印加時間と表面抵抗率の関係

Fig. 9 Relation between surface resistivity and application time of voltage.

定の際には、直流電圧として 30 V を印加した。

3. 実験結果

3.1 絶縁材料の種類による銀電極の移行現象

実験結果を図 4 に示す。GMP の表面抵抗率の変化が最も小さい。一方、PL の場合には電圧印加時間 100 時間で 3 衍程度低下している。GE は GMP に比較的近い特性を示している。

顕微鏡による 3 種材料の表面観察結果を写真で図 5 (PL), 図 6 (GE), 図 7 (GMP) にそれぞれ示す。図

5 の PL の場合、電圧印加後数時間で移行現象は認められ、50 時間ではすでに紙の繊維に沿って移行現象はかなり進んでいる。写真中で黒っぽい状態は酸化銀、銀色に輝いている部分は金属銀と推測される。図 6 の GE の場合には、300 時間で陽極側にわずかに黒っぽいすじ状の酸化銀の析出が認められるのみである。さらに、図 7 に示した GMP の場合には、ガラス繊維に沿って酸化銀、金属銀の析出が幾分認められる。また、陰極側は全面的に赤色に変質している。この赤色の変質は、無課電で水中に浸漬した場合にも認められることより、樹脂と水との反応により変質したもので、とくに移行現象とは直接かかわりはないものと考えられる。

3.2 繊維方向と銀電極の移行現象

PL 中に含まれる紙の繊維を図 8 に示すように電極と平行および垂直の二つの方向に分けた場合の表面抵抗率の測定結果を図 9 に示す。図 9 より、銀電極の移行には繊維の方向が影響する。すなわち、繊維方向を電極の垂直方向にそろえた場合のほうが、平行にそろえた場合に比較してその進展は大きい。なお、図 4 中 PL の表面抵抗率の値は、繊維方向をランダムにして得られた結果である。

3.3 電極として銅を用いた場合

電極として銅を用いた場合の PL の移行現象について実験した結果を図 10 に示す。銅電極の場合には、銀電極に比較して表面抵抗率の低下は小さく、また 200 時間の電圧印加時間範囲内では、移行現象は認められなかった。

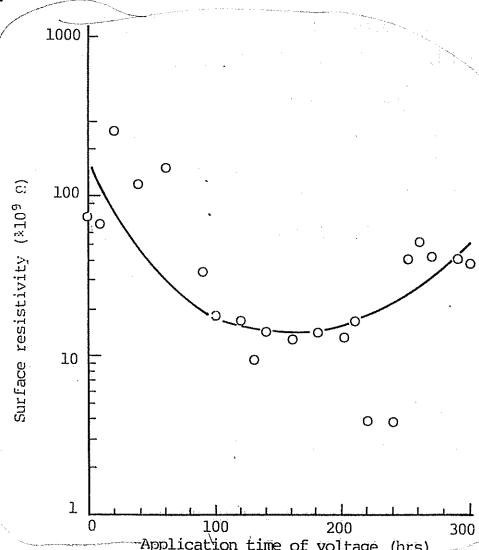


図 10 銅電極の場合の電圧印加時間と表面抵抗率の関係

Fig. 10 Relation between surface resistivity and application time of voltage with copper electrode.

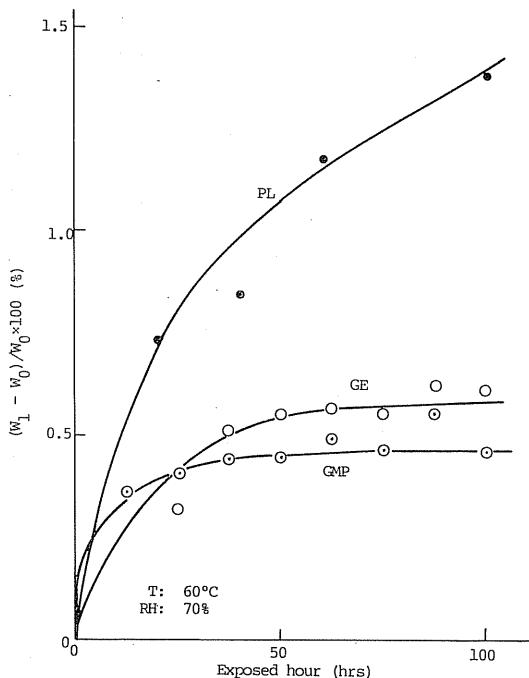


図 11 放置時間と重量増加率の関係

Fig. 11 Relation between $\{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100 (\%)$ and exposed hour.

4. 実験結果の検討

PL, GE, GMP の絶縁材料は、図 1 に示したようにいずれも繊維がそれぞれの樹脂中に含まれている点では共通しているが、GE と GMP のようなガラス繊維の場合と PL の紙繊維の場合とでは、銀電極の移行現象に顕著な差異が認められた。

図 11 は温度 60°C, 相対湿度 70% 中に 3種類の材料を放置した際の重量変化率を測定した結果である。同図中 W_0 は初期重量、 W_1 は相対湿度 70% 中に放置した後の重量である。放置時間の経過とともに PL の重量は急激に上昇するのに対し、GE, GMP は 40 時間程度で飽和に達するとともに、その値も PL に比較して極端に小さい。これは PL 中に含まれる紙繊維が水分を吸収し、時間の経過とともに重量増加をもたらすためと推測される。

銀電極の移行には、十分な湿度が必要と報告されており⁹、PL の場合には、水分を吸収した紙繊維に沿って銀電極の移行が進むものと考えられる。

銀電極および銅電極の移行現象を電極間の模式図にあてはめたものを図 12, 図 13 にそれぞれ示す。銀電極の場合、陽極で電子を放出し、イオンとなった銀は湿気にによる水分の中で解離した水酸基と結合し、水酸化銀とな

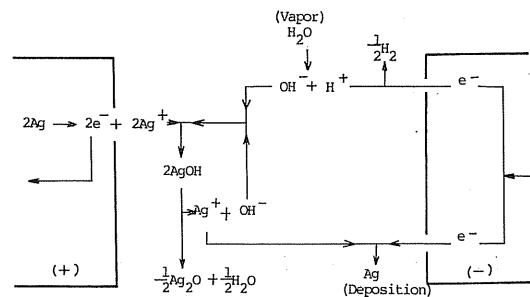


図 12 銀電極の移行機構

Fig. 12 Mechanism of silver migration.

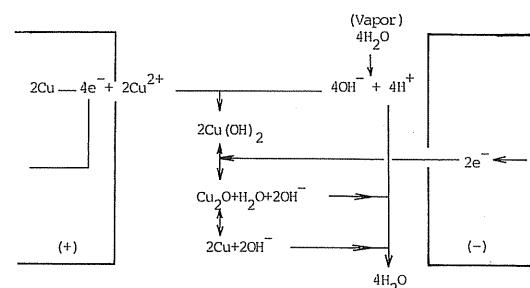


図 13 銅電極の移行機構

Fig. 13 Mechanism of copper migration.

る。これはすぐ酸化銀となるが、水酸化銀も酸化銀も形成エネルギーの絶対値がきわめて小さいため、すぐに分解して再び銀イオンとなる。この銀イオンはクーロン力によって陰極へ移動し、そこで電子と結合して金属銀となって析出するものと判断される。

一方、銅を電極として用いた場合、銅は酸化すると生成エネルギーが大きいため、容易には分解しない。したがって、銅がイオンとなって溶出してても、イオンの形で存在することが少ないと考えられ、陰極へ向かって移動する量が少ないものと考えられ、移行現象は容易には生じないものと考えられる。

5. む す び

温度 60°C, 相対湿度 80%, 印加電圧 100 V の条件下で、銀および銅電極を用いて繊維を含有する代表的な 3種類の材料の移行現象について検討した。得られた結果をまとめると次のようにになる。

(1) 銀電極の場合

1) PL の場合には、電圧印加数時間後より顕著な移行現象が認められ、紙繊維に沿って進展する。それに伴い、表面抵抗率も 2~3 衍程度低下する。

2) GE, GMP の場合には、電圧印加時間 300 時間では、幾つかの移行現象は認められ、表面抵抗率につい

ては 1~2 査程度低下する。

3) PL の場合、紙纖維の方向により移行現象に差が認められる。すなわち、電極に垂直に纖維方向をそろえると、急激に表面抵抗率は低下し、一方、平行にした場合には、顕著な低下は認められない。

(2) 銅電極の場合

1) PL についての結果では、200 時間程度の試験で顕著な移行現象は認められない。

2) 銀電極に比較して安定な酸化物を形成し、イオンとして存在する量が少ないため、移行現象は容易には発生しない。

本研究を進めるにあたり、実験に協力くだされた本学電気工学科高橋重雄技官、卒業生市沢俊憲、若吉功士郎、今野直樹の 3 氏に感謝する。なお、本研究の一部は昭和 60、61 年度文部省科学研究費（一般研究（C）、課題番号 60550191）の補助を受けて行なわれたことを付記する。

参考文献

- 1) G.T. Kohman, H.W. Hermance and G.T. Downes: Bell Syst. Tech. J., 34 (1955) 6
- 2) G.T. Kohman and H.W. Hermance: *Economics Metallurgy and Use*, p. 458, D. Van Nostrand Co. Netherland (1967)
- 3) 江口 畿、上原正光: OMRON Tech., 16 (1976) 231
- 4) 森田好彦: OHM, 4 (1979) 84
- 5) 藤城敏史、加納享一、谷野克己、藤井弘文: 昭和 54 年電気学会全国大会, 190, 電気学会 (1979)
- 6) 伊藤昭吉、川田紀右、小林定雄: 昭和 54 年電気学会東京支部大会, 75, 電気学会 (1979)
- 7) 柳沢 武、加納享一: 電子技術総合研究所彙報, 47 (1982) 147
- 8) 高萩 泰、鴨志田敏行、中嶋勝也: 茨城県工業試験所年報, 11 (1982) 27
- 9) 高萩 泰、鴨志田敏行、中嶋勝也、石川友彦: 同上, 13 (1984) 25