

車載基板用低 VOC 防湿絶縁 コーティング剤の開発



佃 孝彦

北澤 謙太郎

堤 洋介

Development of Low VOC Conformal Coatings for Automotive Usages

佃 孝彦 北澤謙太郎 堤 洋介 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 樹脂・化成製品開発室
Takahiko Tsukuda Kentaroh Kitazawa Yosuke Tsutsumi Resins & Tall Oil Products Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

自動車にはエンジンや各種メーターをはじめとしたさまざまな電子制御機器が搭載されており、これらの機器は ECU (Electronic Control Unit) と呼ばれる電子基板で制御されている。この ECU には異物や腐食性ガス、結露、湿気などによる不具合の発生を防止するために、一般的に表面を絶縁性の保護膜で覆う処理がされている (図1)。

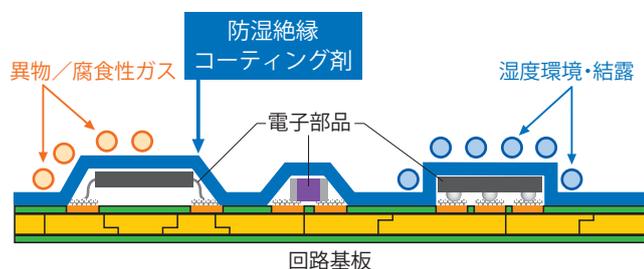


図1 防湿絶縁コーティング剤の模式図

この保護膜は電子基板に直接コーティング剤を塗布し膜を形成するものであり、防湿絶縁コーティング剤やコンフォーマルコーティング剤と呼ばれている (以下、防湿絶縁コーティング剤と呼ぶ)。近年、自動車の高性能化にともなう自動車1台当たりの ECU 搭載量の増加や搭載環境の過酷化により、防湿絶縁コーティング剤に求められる要求性能も高まっている¹⁾。

また、化学製品の製造や使用において、環境面、健康面のリスクを考慮して VOC (Volatile Organic Compounds: 揮発性有機化合物) 対策が行われるようになってきている。VOC とはトルエン、キシレン、酢酸エチルなど、常温常圧で大気中に揮発しやすい化合物を指し、大気汚染防止法の改正法案が施行された2006年からは法規制に加え、自主的取組による VOC 削減も徹底されるようになってきている。経済産業省の報告によると2014年の自主的取組における全国の VOC 排出量は18.2万トンで2000年の50.2万トンに

比べて約32万トン減と大幅に削減されている²⁾。

この低 VOC 化の流れの中で、車載用の防湿絶縁コーティング剤も従来使用されていた熱乾燥硬化型樹脂 (樹脂を有機溶剤に溶解させ、塗液に含まれる有機溶剤を乾燥させることで成膜する方式) から、より VOC の少ない種類の樹脂へと移行しつつある。これらの低 VOC 防湿絶縁コーティング剤としては主に、紫外線硬化型樹脂や湿気硬化型樹脂が提案されている。

紫外線硬化型樹脂とは、塗液に紫外線を照射することで硬化させる樹脂であり、反応時間が極めて短いことが特徴であるが、紫外線の照射されない部分は硬化しない問題がある。特に、ECU では大型の部品の直下やその周辺などで陰となり紫外線が照射されにくい箇所が生じ、これらの箇所では保護膜が形成されない恐れが生じる。一方、湿気硬化型樹脂は塗液が空気中の水分と反応することで硬化膜が得られる樹脂である。湿気硬化型樹脂は紫外線硬化型樹脂と異なり、部品の陰となるような箇所においても硬化し膜が得られる利点があるが、硬化に時間を要するため、生産性が低いという問題が存在する。

当社は長年培ってきた樹脂の合成技術や、車載・家電用はんだペーストなどの電子材料分野での製品評価技術を保有している³⁾⁻⁵⁾。これらの強みを活かし、硬化が速くかつ硬化不良を引き起こさない、加えて優れた塗膜性能を有する低 VOC 防湿絶縁コーティング剤を開発し、防湿絶縁コーティング剤という当社として新しい市場への参入を計画している。本稿では、当社で開発した防湿絶縁コーティング剤について紹介する。

2 車載用防湿絶縁コーティング剤に求められる主な特性

車載用防湿絶縁コーティング剤に求められる性能をまとめた。

①低VOC

環境面、健康面から可能な限り削減することが望ましく、特にVOC量を5%以下にすることで有機溶剤中毒予防規則（有機則）適用除外となるため、5%以下を目標とした。

②速硬化性

塗布後の硬化時間を短縮する。硬化時間が短ければ、次の工程に移行しやすくなり生産性が向上する。

③塗膜形成性

部品などの凹凸の影響を受けずに塗膜が形成される。

④高絶縁性

電子基板に直接塗工するため、高いレベルの絶縁性が必要となる。

⑤耐久性

自動車のエンジンルーム内ではエンジンのオン、オフによって温度環境が大きく変化する。低温と高温の温度サイクルを繰り返した際に塗膜の割れが発生しないことが求められる。

これらの必要特性をすべて満たす材料を開発するためには樹脂設計が鍵となる。次に、一般的な樹脂の種類とその特徴について説明する。

3 硬化法の違いによる樹脂の分類と特徴

これまでに述べてきたように塗液から硬化膜を得る方法はさまざま存在しており、硬化方法により樹脂を分類することができる。一般に、熱乾燥硬化型樹脂や紫外線硬化型樹脂、湿気硬化型樹脂、硬化剤混合型樹脂などが知られている（表1）。

表1 硬化方法による樹脂の分類とその特徴

	長所	短所
熱乾燥硬化型	・低粘度で操作性がよい	・成膜に大きなエネルギーが必要である ・VOC量が多い ・硬化時間が長い
紫外線硬化型（ラジカル重合）	・硬化時間が短い ・VOC量が少ない	・紫外線非照射部が硬化しない
湿気硬化型	・硬化炉の設置を必要としない	・硬化時間が非常に長い
硬化剤混合型	・保管安定性がよい	・混合、攪拌の手間がかかる ・混合後の塗液は保存できず、無駄が生じやすい

この中でも近年、車載用防湿絶縁コーティング剤として使用されている樹脂が紫外線硬化型樹脂と湿気硬化型樹脂である。紫外線硬化型樹脂はラジカル重合型とカチオン重合型の2種類が代表的であり、反応のメカニズムはそれぞれ紫外線によって重合開始剤からラジカルおよび強酸が発生し、低分子（モノマー）が活性化されて次々と反応し、高分子となる。産業分野においては、モノマーの種類の豊富さやコスト面からラジカル重合を用いることが多く、ま

た、防湿絶縁コーティング剤ではカチオン重合の重合開始剤由来で発生する強酸による基板の腐食や絶縁性低下の恐れがあるため、ラジカル重合型が多く使用されている（図2）。

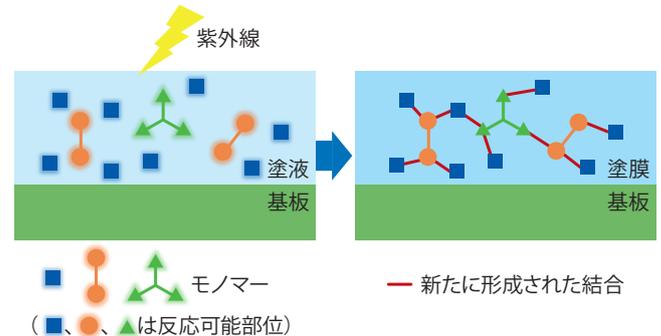


図2 紫外線硬化型樹脂の反応の模式図

このラジカル重合は硬化時間が数秒～数十秒と非常に短いため、生産性が高く、低温でも硬化可能であることが魅力である。また、最近では紫外線照射技術が進歩しており、紫外線LED（Light Emitting Diode：発光ダイオード）光源も登場している。紫外線LED光源は単一波長で発熱が少ないためエネルギー効率に優れ、また、従来のランプ方式に比べて長寿命化しており、ランニングコストの低減が可能となっている。今後ますます紫外線LED光源が普及していくと考えられるため、従来のランプ光源のみならず紫外線LED光源でも十分に硬化が進行するようにモノマーと重合開始剤を選定することが望ましい。

次に、湿気硬化型樹脂の特徴について述べる。湿気硬化型樹脂は空気中の水分によって硬化が進行するため、車載用防湿絶縁コーティング剤として考えた場合、電子部品の凹凸の影響を受けずに硬化することが可能である（図3）。また、硬化炉の設置が必要なく、室温で静置するだけでよいことも利点として挙げられる。

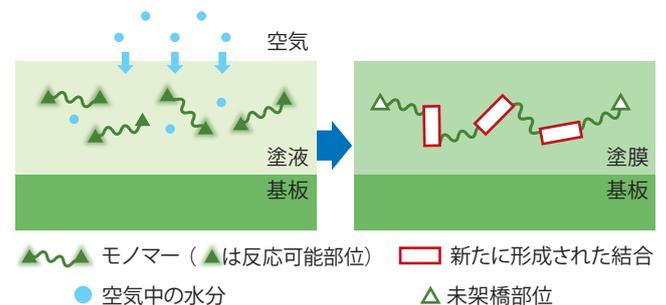


図3 湿気硬化型樹脂の反応の模式図

しかし、紫外線硬化型樹脂、湿気硬化型樹脂ともに欠点も存在する。これまでに述べてきたように、紫外線硬化型樹脂は電子部品の直下やその付近で紫外線が十分に照射されず硬化しない箇所が生じる恐れがある。また、湿気硬化型樹脂では硬化に時間がかかるため、電子基板の生産性が低下することが問題となる。そこでこれらの課題を克服するための当社の設計について説明する。

4 車載用防湿絶縁コーティング剤の樹脂設計

我々は車載用防湿絶縁コーティング剤用の樹脂として紫外線硬化型樹脂と湿気硬化型樹脂を併用することを考えた。具体的には、紫外線硬化部位と湿気硬化部位の両方を有する樹脂を開発した。この設計により、紫外線硬化型樹脂の硬化時間の速さを活かしつつ、陰の部分が硬化しない問題を湿気硬化型樹脂で補うことに成功した。加えて、樹脂設計によって紫外線が照射されない箇所の硬化時間の短縮も達成した。

種々の樹脂を検討した結果、必要な特性をすべて満たしうる樹脂としてウレタン樹脂を見いだした。ウレタン樹脂とは1分子中に2つ以上イソシアネート基を持つ化合物（ポリイソシアネート）と1分子中に2つ以上ヒドロキシル基を持つ化合物（ポリオール）を反応させてできる樹脂であり、弾性、耐久性、接着性、耐摩耗性に富んでいる。また、ウレタン樹脂は使用するポリイソシアネート種とポリオール種の組み合わせにより硬い塗膜から柔らかい塗膜までさまざまな設計が可能な樹脂である⁶⁾。

検討を行う中で、防湿絶縁コーティング剤の必要特性のうち絶縁性と耐久性はトレードオフの関係にあることが分かった。すなわち、塗膜を硬くすることによって電解質の移動を抑えることができるため、高い絶縁性を示すが、硬く割れやすいために温度サイクル試験において亀裂が生じてしまう。逆に塗膜を柔らかくすると亀裂が発生しにくい耐久性に優れた塗膜となるが、絶縁性が低くなってしまふ。そこで、種々の原料を検証し、硬さの異なるポリイソシアネートとポリオールを複数組み合わせることで両特性のバランスを確保することに成功した。

続いて、湿気硬化による塗膜形成の時間を短縮させるため、樹脂に枝分かれ構造を導入した。具体的には、イソシアネート基もしくはヒドロキシル基を3個以上有する原料を用いることで枝分かれ構造を有する樹脂を設計した。また、樹脂の末端がイソシアネート基となるように樹脂の設計を行った（図4）。

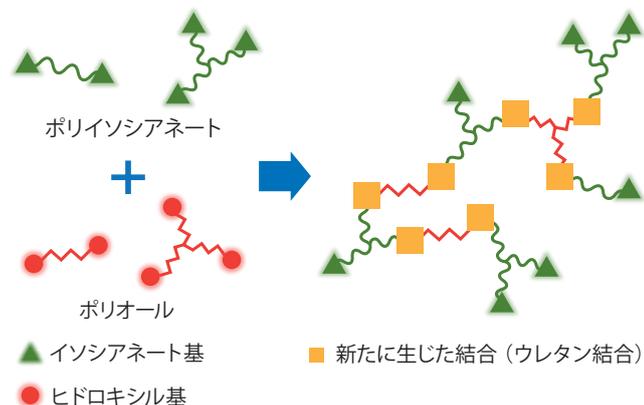


図4 当社で設計した樹脂の模式図

この樹脂は水分と反応すると網目状に架橋が進むため、少ない反応回数でも高分子化し、優れた塗膜性能を発揮することができ、塗膜形成時間の短縮を達成した（図5）。

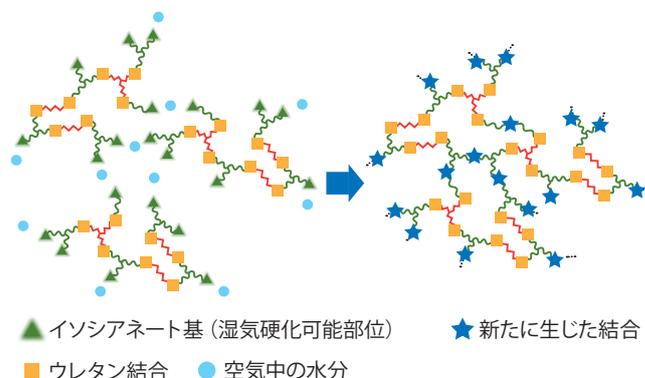


図5 設計した樹脂の湿気硬化の模式図

湿気硬化型樹脂と同様に、紫外線硬化型樹脂の検討も実施した。上述の湿気硬化型樹脂に紫外線で硬化可能な部位を導入することで、紫外線と湿気の両方で硬化可能な樹脂を設計した。さらに、最適な紫外線硬化型のモノマーを用いることで塗布の際に取り扱いが容易な低粘度と低VOCを両立させた。次に、我々が開発した防湿絶縁コーティング剤の塗膜特性について述べる。

5 塗膜特性

塗膜特性の評価では、紫外線が照射される部分と、陰などにより十分に照射されない部分の両方の塗膜特性を確認するため、紫外線で硬化させた塗膜と紫外線を照射せず湿気のみで硬化させた塗膜の両方を評価した。

5-1 塗膜作製条件（膜厚：約50 μ m）

・紫外線硬化膜

防湿絶縁コーティング剤を試験基板に塗布し、波長365nmの紫外線LED光源で硬化させ、23 $^{\circ}$ C -50%RHに設定した恒温恒湿室内に12時間静置して成膜した。

・湿気硬化膜

防湿絶縁コーティング剤を試験基板に塗布し、23 $^{\circ}$ C -50%RHに設定した恒温恒湿室内に12時間静置して成膜した。

5-2 絶縁性

JIS2型くし型基板上に防湿絶縁コーティング剤を塗布し、硬化方法の異なる2種類の試験片を作製した。これらを85 $^{\circ}$ C -85%RHに設定した恒温恒湿槽に入れ、印加電圧32Vで1,000時間経過するまでの絶縁抵抗を測定した。

開発品HLC-1は紫外線硬化膜、湿気硬化膜ともに試験開始直後で 10^{10} Ω 以上の高い絶縁性を示した。さらに、1,000時間まで評価を継続したが絶縁抵抗の低下は見られず 5×10^{10} Ω 以上の高い絶縁性を示している（図6）。

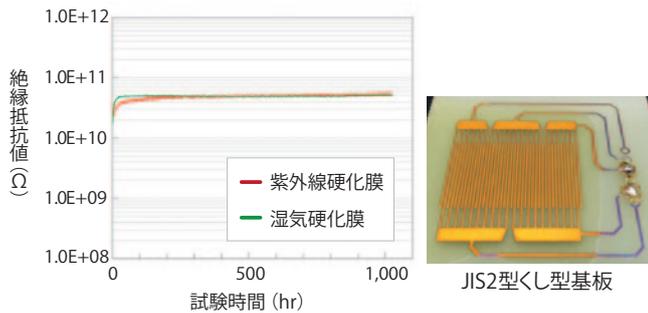


図6 開発品HLC-1の絶縁性試験結果(左)と試験後の基板外観(右)

また、試験後に取り出した基板を観察した際に、銅電極部分に腐食が見られないことから防湿性も問題ないことが確認できる。防湿絶縁コーティング剤は、はんだ上でも使用されるが、当社で販売しているさまざまな種類のはんだを用いた評価においても、はんだやフラックス（はんだ付け時に使用される樹脂成分）残渣との相溶不良は見られず、同様に高い絶縁性を示すことを確認している。

5-3 耐久性

ガラスエポキシ基板にはんだを印刷し、チップ抵抗のはんだ付けを行った。この基板に防湿絶縁コーティング剤を塗布し、硬化方法の異なる2種類の試験片を作製した。この試験片を125℃にて30分間保持した後、-40℃にて30分間保持した。これを1サイクルとし、1,000サイクル後に、塗膜の亀裂の発生有無を顕微鏡で確認した。

1,000サイクル経過後のチップ抵抗およびはんだ周辺の塗膜を拡大して観察を行ったが、亀裂の発生は認められなかった。このような厳しい温度サイクル条件においても亀裂が発生しなかったことから、優れた耐久性を有していると言える（図7）。

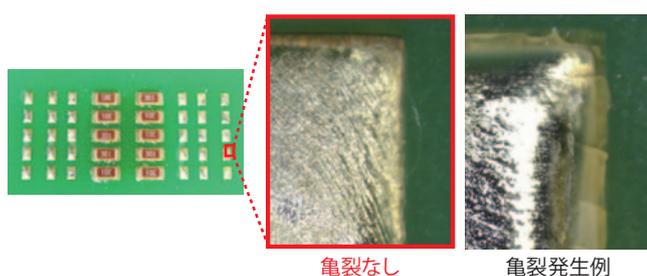


図7 温度サイクル試験後の基板外観と拡大図

6 当社開発品の紹介

当社が開発した低VOC防湿絶縁コーティング剤の特性を右記の表にまとめた（表2）。

開発品は、VOC量が5%以下の低VOCタイプのHLC-1とVOCを含有しない無溶剤タイプのHLC-2の2種類ある。それぞれ粘度は70mPa・sと低粘度であり、霧化スプレーやカーテンコートなど幅広い塗布方法に対応している。

紫外線硬化と湿気硬化の2種類の硬化方式を併用してお

り、紫外線の照射により数秒で硬化が可能なおうえに、電子部品の陰などで紫外線の照射が十分でない箇所においても湿気硬化による硬化が可能である。また、紫外線硬化に必要な光源は、従来用いられてきた高圧水銀灯やメタルハライドランプなどに加え紫外線LED光源にも対応可能である。

塗膜特性では、紫外線照射部と非照射部の両方で、高い絶縁性と厳しい温度サイクル試験条件でも亀裂の発生しない高い耐久性を有していることを確認している。さらに、100μm以下の薄膜でも優れた塗膜特性が発現し、防湿絶縁コーティング剤の使用量の低減も達成できる。

表2 当社開発品の塗液特性と塗膜物性

項目		開発品HLC-1 (低VOCタイプ)	開発品HLC-2 (無溶剤タイプ)
固形分		>95%	100%
粘度		70mPa・s @25℃	70mPa・s @25℃
推奨膜厚		10~100 μm	10~100 μm
硬化条件		1,000~2,000mJ/cm ² @365nm (紫外線LED光源対応)	1,000~2,000mJ/cm ² @365nm (紫外線LED光源対応)
絶縁抵抗 JIS2型くし型基板	紫外線照射部	1×10 ¹⁰ Ω (初期) 5×10 ¹⁰ Ω (1,000hr)	1×10 ¹⁰ Ω (初期) 2×10 ¹⁰ Ω (1,000hr)
	非照射部	1×10 ¹⁰ Ω (初期) 5×10 ¹⁰ Ω (1,000hr)	1×10 ¹⁰ Ω (初期) 2×10 ¹⁰ Ω (1,000hr)
体積抵抗率 JIS C 2139	紫外線照射部	1.7×10 ¹⁵ Ω・cm	1.8×10 ¹⁴ Ω・cm
	非照射部	4.5×10 ¹⁶ Ω・cm	7.3×10 ¹⁵ Ω・cm
絶縁破壊強さ JIS C 2110-1	紫外線照射部	76kV/mm	80kV/mm
	非照射部	110kV/mm	84kV/mm
耐久性 -40℃⇄125℃	紫外線照射部	1,000サイクル亀裂なし	1,000サイクル亀裂なし
	非照射部	1,000サイクル亀裂なし	1,000サイクル亀裂なし

7 おわりに

開発品のHLCシリーズは紫外線硬化と湿気硬化を併用した独自の設計により、従来の熱乾燥硬化型樹脂に比べて大幅なVOC量の削減を達成した。さらに、短時間での硬化と大型部品などの紫外線照射が不十分な箇所での硬化を両立させ、低粘度で操作性もよく、電気特性や温度サイクル試験における耐久性など優れた塗膜性能が得られる材料である。

今後は、車載分野だけでなく、冷蔵庫、洗濯機、エアコンなどの家電分野への展開も視野に入れ、顧客のニーズに合わせたものづくりを行い、社会に貢献できるように開発を進めていきたいと考えている。

<参考文献>

- 1) 経済産業省ホームページ、自動車産業に関する検討
http://www.meti.go.jp/policy/economy/keiei_innovation/sangyokinyu/GB/04.pdf
- 2) 経済産業省ホームページ、揮発性有機化合物（VOC）排出抑制のための自主的取組の状況、http://www.meti.go.jp/policy/voc/
- 3) 中井亮一、木口雅雄、Harima Quarterly No.99 (2009 ハリマ化成株式会社)
- 4) 大橋祐紀、Harima Quarterly No.122 (2015 ハリマ化成株式会社)
- 5) 中西研介、Harima Quarterly No.128 (2016 ハリマ化成株式会社)
- 6) ポリウレタンの材料選定、構造制御と改質 事例集 (樹技術情報協会 (2014))