UDC 621.315.617.1.001.45 : 620.199.23
621.316.8-181.4

論文

56-A68

充てん剤効果による小形電子部品用 保護塗料の耐湿性の改善

正 員 渡 辺 英 紀 (都 立 大)

正 員 谷 野 克 巳 (富山工試)

正 員 加 納 享 一 (電 総 研)

1. ま え が き

近年の電子回路のモジュール化あるいはハイブリッド IC の普及などに伴って、小形抵抗器、コンデンサなどいわゆる汎用小形電子部品に対しても、他の構成部品に見合った高い信頼性を要求される場合が少なくない。

この種の部品は、その性質上なるべく簡単な工程で安価に量産できることが肝要である。従って、防湿および絶縁処理には、多くの場合最も簡易な封止方法、すなわち保護塗料によるコーティングが行なわれている。現在用いられている塗料の大部分はエポキシ樹脂系の焼付塗料である。エポキシ樹脂は一般に絶縁性、耐湿性、接着性、その他多くの点で優れた性質を兼備していると考えられている。しかしながら、汎用電子部品などに用いられる比較的安価な保護塗料には、植物油を加えてエステル化したものを用いる場合が多く、その耐湿性は必ずしも良いとは言えない⁽¹⁾⁽²⁾。そのため、最近ではしばしば他の樹脂との併用などにより性質の向上が図られてはいるが⁽³⁾、依然として小形抵抗器などには耐湿信頼性の低いものが見られ、保護塗料の耐湿性に一層の改善が望まれている。

通常、保護塗料は塗料樹脂、充てん剤および必要に応じて顔料(着色剤)の3種類の成分から成るが、塗膜

の耐湿性は主に塗料樹脂によって決まると考えられている。充てん剤の役割については種々列挙されているが⁽⁴⁾、実際上は高価な樹脂成分を節約するための増量剤としての役割以外はあまり重要視されていない。従って、その配合率も主に経済性とコーティング工程における作業性(塗料の流動性)を勘案して経験的に決定されているのが現状である。しかし一方では、いわゆる充てん剤効果、すなわち充てん剤の種類や配合率によって塗膜の諸性質が複雑に変化する現象が従来よりしばしば報告されている⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。また、充てん剤および顔料の主材料である種々の無機質粉体の化学的性質についても研究が進み、塗料樹脂分子との間の化学反応の機構なども明らかにされている⁽⁹⁾。

そこで著者らは、電子部品の耐湿信頼性向上のための研究の一環として、主に小形抵抗器用保護塗料として現在最も多く使用されているエポキシ樹脂系塗料を選び、充てん剤および顔料を種々の割合で配合した試料を調製して一連の耐湿性評価試験を実施した。その結果、特定の充てん剤配合率において塗料の耐湿性が飛躍的に改善されることを見いだした。また、主に白色塗膜の黄化を隠ぺいして部品の商品価値を維持することを目的として、カーボンブラックが比較的少量添加されるが、その添加量によっては塗料の耐湿性に無視できない影響を与えることが明らかとなった。

本論文では充てん剤効果による耐湿性の改善および顔料の影響に関する試験結果を報告し、塗料樹脂と充てん剤および顔料との間の化学的な相互作用による耐湿性改善の機構について考察する。更に種々の観点から最良と考えられる配合率を決定して改めて保護塗料を調製し、無電界めっき抵抗体⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾の実用化試験に供したところ、満足すべき結果を得たことを述べる。

Improvement in Moisture-Proof Characteristics of Paint Material for Electronic Parts by Means of Filler Effects. By Eiki Watanabe, Member (Department of Electrical Engineering, Tokyo Metropolitan University), Katsumi Tanino, Member (Industrial Research Institute, Toyama) & Kyoichi Kanou, Member (Electronic Device Division, Electrotechnical Laboratory).

渡辺英紀：正員，東京都立大学工学部電気工学科

谷野克巳：正員，富山県工業試験所

加納享一：正員，電子技術総合研究所

2. 試 料

〈2・1〉 塗料の調製 試験に用いた塗料の樹脂成分は、ビスフェノール系エポキシ樹脂の大豆油脂脂肪酸エステル (Shell: YS-5) に架橋剤としてブチル化メチロールメラミン 30% (重量比) を加えたメラミン併用エポキシ・エステル (以後、ME と略記) である。これに充てん剤および顔料として、それぞれチタンホワイト (ルチル形二酸化チタン粉末; 平均粒径約 $0.22\mu\text{m}$) およびカーボンブラック (以後、それぞれ TW および CB と略記) が配合されている。

今後、TW および CB の配合率がそれぞれ x (%) および y (%) の塗料または塗膜試料を $S_{x,y}$ と書くことにする。ただし、CB を含まない試料 (すなわち $y=0$ の試料) については、 y を省いて S_x と書く。また配合率は % で表わすが、すべて重量 % の意味である。

充てん剤効果を調べるために用意した試料は、塗料樹脂のみの透明塗料 (S_0) および $x=15, 20, 25$ の3種類の白色塗料 (S_x) である。ここに、現在使用されている多くの同種塗料について TW 配合率を調べた結果から、実用上意味のある x の下限を 15 とした。実際には 20~25% 程度のもが多く用いられている。 $x=30$ の試料も調整を試みたが、流動性の低下がはなはだしく、均一な塗膜の作成が困難なため試験の対象から除いた。

次に、顔料の影響を調べるために、 S_{20} および S_{25} をベースとして更に CB を各々 2, 5 および 8 % 配合した灰色塗料 ($S_{20,y}$ および $S_{25,y}$) を調整した。ただし、特に $S_{25,y}$ では $y \geq 5$ の塗膜の均一性が $x=30$ の場合と同様の理由で十分でなく、各種の試験結果にもかなりのばらつきが見られたことを付記する。

〈2・2〉 塗膜試験片の作製 S_x および $S_{x,y}$ の塗膜試験片多数を水銀はく離法により作製した。すなわち、塗料を平坦な亜鉛びき鉄板 (トタン板) の上に均一に塗布して硬化させた後、鉄板の一端を水銀中に漬して一昼夜放置する。その間に亜鉛層はアマルガム化してペースト状となるので、塗膜を容易にはく離することができる。塗膜は酸洗、水洗の後、十分に乾燥して実験に供する。硬化条件は 150°C 、1 時間で、塗膜の厚さは $30\sim 60\mu\text{m}$ 程度である。一試験条件あたりの試験片の数は 3~5 枚で、各試験の測定値としてはその平均値を用いた。

〈2・3〉 無電界めっき抵抗体試料^{(10),(11)} 保護塗料の耐湿性を電子部品に実際にコーティングした状態で総合的に評価するために、無電界めっき法により作製

された抵抗体素子 (初期抵抗値: $20\text{k}\Omega \pm 10\%$) を多数用意した。この抵抗体は耐湿性が極めて悪く、防湿処理なしで例えば後に述べる温湿度処理 (Ⅲ) のふんい気中に 1,000 時間放置すると、抵抗値は初期値に対して 40~50% も増大する。しかしながら、保護塗料の耐湿性を総合評価するための素子としては比較的短時間で容易に有意差を得られるので、むしろ好都合である。

コーティングは浸せき法で行ない、塗膜試験片と同じ硬化条件 (150°C 、1 時間) で焼付けを行なった。塗膜の厚さは約 $30\mu\text{m}$ である。一試験条件あたりの素子数 n は 15 個とし、各試験の測定値にはその平均値を用いた。

3. 試験方法

〈3・1〉 温湿度処理条件 耐湿性の評価試験には次の 3 とおりの温湿度処理条件を適宜用いた。なお、各条件の末尾に示した時間は最終試験時間である。

処理 (I): 室温, 97% RH (K_2SO_4 飽和水溶液による), 1 箇年 (8,760 時間) [主として塗膜試験片の処理条件として使用]

処理 (II): 40°C , $91 \pm 3\%$ RH, 3,000 時間 [JIS C 5023 に準拠]

処理 (Ⅲ): 70°C , $91 \pm 3\%$ RH, 3,000 時間 [処理 (II) で有意差を得にくい試料の処理条件として留意]

〈3・2〉 塗膜試験片の基本的性質 $S_0 \sim S_{25}$ の塗膜試験片に対して、それぞれ処理 (I) の前後および必要ならば適宜その途中において次の各項目の測定を行ない、 x による塗膜の基本的性質の変化を調べた。

(1) 絶縁抵抗 試験片の体積抵抗率 ρ および表面抵抗率 σ の温湿度処理過程における経時変化を測定した。

(2) 高周波誘電特性 3 MHz における誘電率 ϵ' および誘電正接 $\tan \delta$ を間げき変化法⁽¹²⁾ を用いて測定した。

(3) 吸湿等温特性 石英ばねばかりを用いて数点の相対湿度ふんい気中における吸湿平衡時の各試験片の吸湿量を秤量し、吸湿等温特性を求めた。

(4) 透湿率 透湿カップ法⁽¹³⁾ により測定した。

(5) 水酸基の光学密度 赤外線吸収スペクトルの測定を行ない、特に $3,430\text{cm}^{-1}$ に現われる O-H 伸縮振動による吸収帯の強度から、塗膜内の水酸基の光学密度を算出し、更に処理 (I) 前後における水酸基の光学密度の変化率を求めた (付録参照)。

次に、 $S_{x,y}$ の塗膜試験片に対しては、処理 (II) および (Ⅲ) の前後でそれぞれ上記項目 (1) および (5) の測

定を行ない、 y による塗膜の性質の変化を調べた。測定値のばらつきは、試験項目(1)、(3)および(4)ではおおむね 10% 以内、(2)項では 5% 以内、また(5)項では 20% 以内である。

〈3.3〉 抵抗体試料による評価 x および y の異なる ME 塗料によってコーティングされた多数の無電界めっき抵抗体に対して各々処理(Ⅱ)および(Ⅲ)を行ない、処理後の抵抗値の初期値を基準とした変化率を測定した。この評価方法は、塗料の素子に対する接着性など塗膜試験片に対する試験では評価できない多数の因子を総合的に包括している。なお、抵抗変化率の測定値のばらつきはいずれも 10% 以内に収まっている。

4. 充てん剤効果

〈4.1〉 電気的特性に対する充てん剤効果 処理(Ⅰ)の過程における $S_0 \sim S_{25}$ の各塗膜試験片の ρ および σ の経時変化の測定結果を図 1 に示す。ただし S_{15} については S_{20} と極めて近い結果を得たので、複雑を避けるため図中省略した。今後、 S_{15} については

図 1 温湿度処理(Ⅰ)による塗膜試料の ρ および σ の経時変化

Fig. 1. Changes of ρ and σ of film specimens under damp-heat test condition (I) with time elapsed.

表 1 塗膜試料の高周波誘電特性

Table 1. H.F. dielectric characteristics of film specimens.

試料	条件	誘電率 ϵ'	誘電正接 $\tan \delta (\times 10^{-4})$
S_0	処理前	3.04	214
	処理後	3.40	272
S_{20}	処理前	5.60	172
	処理後	5.80	194
S_{25}	処理前	9.25	284
	処理後	9.38	307

測定周波数: 3 MHz, 処理条件: 処理(Ⅰ)[室温: 97% RH]

しばしば同様の扱いをすることがある。

図 1 で特に注目されるのは、 S_{25} の ρ および σ が 1 年経過後も初期値とほとんど変わらず、極めて安定している点である。 $S_0 \sim S_{20}$ に関しては ρ , σ ともに時間の経過に伴って低下し、1 年後には ρ は 2 けた、 σ は 3 けた以上初期値より小さくなる。ただし、 x が大きくなるほど ρ および σ の低下が遅くなる傾向がある。

次に、高周波誘電特性の測定結果を表 1 に示す。処理(Ⅰ)後の各試料の ϵ' , $\tan \delta$ ともに初期値に比べて増大しており、吸湿劣化した高分子材料に共通の傾向を示している⁽¹⁴⁾。しかしながら、初期値を基準とした ϵ' および $\tan \delta$ の増加率は x の増加と共に減少し、 S_{25} における値がいずれも最少となっている。

〈4.2〉 吸湿および透湿特性に対する充てん剤効果

処理(Ⅰ)の前後における各塗膜試料の吸湿等温特性を図 2 に示す。図中の TW の吸湿等温線は、ここに使用したものと同じ平均粒径を持つ TW 粉末について Kumins 氏らが測定した結果である⁽¹⁵⁾。

さて、図 2 の余白に親水性官能基を含む高分子材料に、一般に適用される吸湿等温特性の模式図を示したが⁽¹⁶⁾、 S_x 塗膜試験片の特性はいずれもこの模式図の特徴、すなわち(Ⅰ)～(Ⅲ)の 3 領域から成る逆 S 字形の特性を示している。これらの領域はそれぞれ下記のような異なった吸湿のメカニズムに支配されていると考えられている。

領域(Ⅰ): 高分子材料内の無定形領域に遊離した親水性官能基を吸着座として水分子が吸着する。

領域(Ⅱ): 領域(Ⅰ)の吸着座が飽和した後、既に水素結合している親水性官能基にその結合を破壊して水分子が吸着する。

領域(Ⅲ): 水は高分子材料内の自由体積部分や表面にバルクの状態が存在する。

ちなみに、図 2 の測定結果を相対湿度でおおよそ区

図2 塗膜試料の吸湿等温特性

Fig. 2. Moisture absorption isotherms of film specimens.

分すれば、領域(I), (II) および (III) はそれぞれ 0~30, 30~70 および 70~100% RH 程度となる。

図2から明らかなように、 S_0 の吸湿率は未処理試験片においても 50% RH で 0.12% とかなり大きく(例えば、PVC と同程度)、また処理(I)後には相対湿度の全域にわたって2倍以上に増大し、TW 粉体のほぼ 1/2 にも達する。しかしながら、TW が配合されると $x=20, 25$ と増すに従って吸湿率は急速に減少する。また特筆すべきこととして、 $S_0 \sim S_{20}$ までの各塗膜試験片の吸湿等温特性が処理(I)の前後で明りように異なるのに対して、 S_{25} には全く差が認められないことが注目される。一般に、吸湿劣化が進むにつれて高分子鎖や架橋部分の弱点の切断が起こり、その断点に水分が吸着するために吸湿量が増加すると考えられる。 S_{25} ではこのような劣化の進行が極めて少ないと考えられる。

次に、 $S_0 \sim S_{25}$ 塗膜の透湿率と x との関連を処理(I)の前後において測定した結果を図3に示す。未処理塗膜の場合には、 x の増加に伴って透湿率は減少する傾向が見られるが、その程度は極めて緩やかである。これに対して処理(I)後の塗膜の吸湿率は、 $x=0$ では未処理の場合の値よりも 70% 程度増大しているが、 x が増加するにつれてははっきりと減少傾向を示し、これに伴って処理(I)の前後における透湿率の差

図3 塗膜試料の透湿率の
充てん剤配合率依存性

Fig. 3. Dependence of moisture permeability of film specimens of filler concentration.

も急速に縮小する。すなわち、処理後の透湿率の増大、言い替えば防湿能力の低下は TW の配合率が増すにつれて効果的に抑制されている。

〈4・3〉 水酸基の密度と充てん剤効果 赤外線吸収スペクトルの吸収強度は特定物質(官能基)の密度に対応する。ME 塗膜内に存在する種々の親水性官能基のうち、水酸基は塗膜の硬化反応に大きく関与し⁽¹⁷⁾、TW 粉体粒子の表面官能基としても相当量存在する⁽⁹⁾。そこで、 x の異なる塗膜の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ測定し、特に水酸基の光学密度 D および処理(I)後の D の変化率 ΔD を求めて水酸基の密度の比較を行なった(付録参照)。その結果を図4に示す。

D の値は x の増加に伴って未処理および処理後の試料ともに減少し、また x の全域 (0~25) にわたって未処理よりも処理後の試料のほうが大きくなっている。特に注目されるのは、 $x=0 \sim 20$ における ΔD の値が 12~13% 程度であり変化しないのに対し、 $x=25$ では約 7% と急減することである。すなわち、 S_{25} では処理後の水酸基の増加が他に比べて明らかに低く抑えられている。

〈4・4〉 抵抗体試料を用いた総合評価 Ni 系無電界めっき抵抗体試料⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に、 x の異なる各種 ME 塗料をそれぞれ浸せき塗りし、処理(II)の過程における抵抗値の変化率 ΔR を測定した結果を図5に示す。 $S_0 \sim S_{20}$ でコーティングした抵抗体の ΔR は、時間の経過と共にいずれも直線的に増大するが、その傾きは x の増加と共に緩やかとなる。 S_{25} でコーティングし

図4 OH基の D および ΔD の
充てん剤配合率依存性

Fig. 4. Dependence of D and ΔD of OH groups on filler concentration.

図5 各種塗料でコーティングした抵抗体試料の
 ΔR の温湿度処理(II)による経時変化

Fig. 5. ΔR of resistors coated by paint samples under damp-heat test condition (II) with time elapsed.

たものの ΔR の増加傾向は、1,000 時間までは S_{20} の場合とほとんど変わらないが、それ以後の傾きが約 1/3 に減少し、抵抗値が安定化する傾向が見られる。

〈4・5〉 充てん剤効果のメカニズム 以上の試験結果から、 x の増加と共に ME 塗膜の耐湿性が改善されるが、その程度は $x=20$ までは比較的緩やかで、 $x=25$ において急激に顕著となる共通の傾向が明らかになった。耐湿性における充てん剤効果については、耐湿性に劣る有機材料（塗料樹脂）の一部が水分に対して安定な無機材料（充てん剤）に置換された結果であるとする比較的単純な概念に基づく説明がしばしば行なわれる。しかしながら、ME 塗膜における上述のような特異な充てん剤効果を従来の考え方で論ずることは困難である。ここに得られた実験結果のみに

基づいて、上述の充てん剤効果のメカニズムを断定することはもとより不可能であり、本論文の本旨でもないが、ME 樹脂および TW 粉体に関する従来の知見も併せて、可能な耐湿性向上のメカニズムについて推論を試みたので、その概略を述べる。

図2の吸湿等温特性の測定結果によれば、ME 樹脂および TW 粉体は単独では共にかなり吸湿率が大きいにもかかわらず、両者を配合した塗膜の吸湿率は著しく小さくなる。一方、図4に示した水酸基の光学密度 D の測定結果から、 x の増加に伴って塗膜内の親水性官能基は明らかに減少する。

さきに述べたように、TW 粉体粒子の表面官能基は塗膜の硬化反応の過程に架橋座として寄与する。従って、 S_0 塗膜中に多量に残存している親水性官能基が TW の表面官能基と架橋反応を行なうために、TW を充てん剤として添加した $S_{15} \sim S_{25}$ 塗膜では水分子の吸着座が減少すると考えられる。同時に図2中の模式図において、領域(II)の説明に述べたような比較的破壊されやすい水素結合も減少するとすれば、図2および図4の測定結果を矛盾なく説明できる。

S_{25} 塗膜が特に著しい耐湿性を示す理由は明らかではない。あえて推論を行なえば、互いに架橋反応を行なう樹脂および充てん剤粒子表面の官能基が量的につり合って、結果的に水分子の吸着座として働く親水性官能基の量および不安定な水素結合の数が最小に近くなっていることが考えられる。

図3に示した透湿特性では、特に処理前の塗膜には他の測定結果に見るような顕著な x に対する依存性が見られない。これは測定時の高湿度側の相対湿度が 86% と高く、透湿の過程が主として図2中の模式図の領域(III)と同様に、パルクの状態で存在する水に支配されるためである。しかしながら、充てん剤の添加によって架橋部分や水素結合の破壊が抑制され、従って透湿の経路となる樹脂内の自由体積の増加が抑制される結果、 x が増すにつれて温湿度処理を経た後の透湿率の増加の割合も小さくなる。

5. 顔料添加の影響

一般の塗料と異なり、着色用顔料は白色塗膜に生じる黄化を隠ぺいするという副次的な目的で配合されており、添加量も一般に数%程度と少ないので、塗膜の諸特性に与える影響は従来ほとんど問題とされていない。しかしながら、CB 粉体粒子の表面にも種々の官能基が存在することが見いだされており⁽⁹⁾、また表面官能基が存在しない場合にも、CB 粉体粒子の表面はグラフト重合しやすい性質を持つと言われている。

従って、ME 樹脂内および TW 粉体粒子表面の官能基の間に、さきに推論したような量的つり合いの関係があるとすれば、たとえわずかな添加量であっても顔料が塗膜の諸性質に無視できない影響を与えることが予想される。

そこで、 S_{20} および S_{25} 塗料をベースとして、それぞれ CB の配合率の異なる塗料を調製し、塗膜の性質と CB の配合率 y との関連について充てん剤の場合と同様の試験を行なった。

〈5・1〉 絶縁抵抗 図1に見るように、絶縁抵抗の経時変化は充てん剤効果を極めて典型的に示しており、また導電材料である CB が塗膜の絶縁性能に与える影響を調べる目的も兼ねて測定を行なった。図6および図7は、それぞれ $S_{20,y}$ および $S_{25,y}$ の各塗膜試料の体積抵抗率 ρ の y に対する依存性を、処理前、処理(Ⅱ)後および処理(Ⅲ)後の三つの異なる条件で測定した結果である。

図6から明らかなように、処理前の $S_{20,y}$ の ρ は $y=0$ で $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $y=2\sim 8$ では1けた小さい $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ のオーダーを維持する。処理(Ⅱ)および(Ⅲ)後の ρ のオーダーは y の増加と共にほぼ直線的に低下する。すなわち、 y が大きいほど処理後の ρ の低下がはなはだしい。

一方、 $S_{25,y}$ の場合には、図7に示すように少なくとも $y=0\sim 2$ までは処理後の ρ の低下は1けた以内にとどまるが、 $y=5$ 以上では2けた以上に増加する。

表面抵抗率 σ の測定結果は省略するが、 $S_{20,y}$ および $S_{25,y}$ とともにそれぞれ ρ とほぼ同様の傾向を示している。

〈5・2〉 水酸基の光学密度変化率 処理(Ⅱ)の前後における $S_{20,y}$ および $S_{25,y}$ 塗膜の赤外線吸収スペクトルの変化から、水酸基の光学密度の変化率 ΔD

図6 $S_{20,y}$ 塗膜試料の ρ の顔料配合率依存性

Fig. 6. Dependence of ρ of $S_{20,y}$ film specimens on pigments concentration.

を算出した。図8に ΔD の y に対する依存性を示す。

$S_{25,y}$ の ΔD は $S_{20,y}$ よりも小さく、処理(Ⅱ)後の水酸基の増加が少ないことを示している。ただし、 $y=2$ 以上では両者の ΔD とともに直線的に増加し、同時に両者の差は小さくなる傾向にある。ここで特に注目されるのは、 $y=0$ よりも $y=2$ における $S_{20,y}$ の ΔD がわずかながら明らかに減少している点である。一方、 $S_{25,y}$ の ΔD については、 $y=0$ および2における値には全く変化が見られない。

〈5・3〉 抵抗体試料による総合評価 充てん剤効果の評価の場合と同様に、 $S_{20,y}$ および $S_{25,y}$ をそれぞれ無電界めっき抵抗体にコーティングして、処理(Ⅱ)後の抵抗変化率 ΔR を測定した。図9に ΔR の y による変化を示す。 $S_{20,y}$ の ΔR が $y=2$ において、いったん $y=0$ の値よりも減少し、以後ほぼ直線的に増加しているが、このような変化の傾向は図8に示した $S_{20,y}$ の ΔD の y に対する変化の傾向と良く一致

図7 $S_{25,y}$ 塗膜試料の ρ の顔料配合率依存性

Fig. 7. Dependence of ρ of $S_{25,y}$ film specimens on pigment concentration.

図8 OH基の ΔD の顔料配合率依存性

Fig. 8. Dependence of ΔD of OH groups on pigment concentration.

図 9 $S_{20,y}$ および $S_{25,y}$ 塗料でコーティングした抵抗体の ΔR の顔料配合率依存性

Fig. 9. Dependence of ΔR of resistors coated by $S_{20,y}$ and $S_{25,y}$ paint samples on pigment concentration.

しているように見える。一方、 $S_{25,y}$ の ΔR は全般的に $S_{20,y}$ の値よりも小さいが、 $y=2$ では小さなピークを示して $S_{20,y}$ とほとんど等しい値をとり、 $y=5$ では再びわずかに減少した後急増する。このような複雑な変化を示す理由は明らかではない。

〈5.4〉 顔料添加量の限度 顔料添加の影響を調べる目的で行なった ρ , ΔD および ΔR の測定結果 (図 6～図 8) から、共通した傾向を見いだすことは困難であるが、 $S_{20,y}$, $S_{25,y}$ とともに少なくとも $y=2$ までは耐湿性に悪影響はないと言える。むしろ $S_{20,y}$ の場合には、 $y=0$ よりも $y=2$ のほうが耐湿性がわずかながら改善される傾向さえ見られる。〈4.5〉 節に述べた推論に従えば、この現象は TW 粉体の量的な不足分を CB が補った結果とも考えられる。一方、 ΔR の測定結果 (図 9) から見れば、 $S_{25,y}$ の場合には $y=5$ においても良い結果が得られている。しかしながら、 S_{25} をベースとして更に CB を 5% 配合すると、塗料の流動性はかなり低下し、コーティング工程の作業性の点で問題を生ずる恐れがある。

6. 最適配合率の決定

以上の試験結果を総合すると、耐湿性の観点のみから見れば、TW 配合率 25% の塗料をベースとして、CB 配合率は 2% 程度にとどめるのが最良と考えられる。しかしながら、実用的な塗料としては作業性、色調などの因子も無視することはできない。実際、CB 配合率 2% では塗膜の変色 (黄化) を隠すには淡色に過ぎる難点がある。しかしながら、単純に CB を増量することは耐湿性および作業性に影響を与える恐れがある。

そこで、検討の結果、色調の観点から CB 配合率を 3% に増量し、他方 $S_{20,y}$ に見られた TW の量的な

図 10 最適配合率の塗料でコーティングした抵抗体の ΔR の経時変化

Fig. 10. ΔR of resistors coated by paint with optimum filler and pigment concentration with time elapsed.

不足分の CB による相補性にも期待して、TW 配合率を 1% 減じて 24% と決定し、改めて保護塗料を調製した。

この塗料を著者らが並行して進めている無電界めっき抵抗体の実用化研究において採用した⁽¹¹⁾。前述のように、この抵抗体の耐湿性はそのままでは極めて悪いので、安定化のための熱処理を施したうえでこの塗料によるコーティングを行なった。図 10 は処理 (III) の条件下に放置して抵抗変化率 ΔR を測定した結果で、1,000 時間経過後の ΔR を 1% 以下と定めた目標性能を十分満足している。

7. ま と め

ME 樹脂塗料の耐湿性改善を目的として、充てん剤効果および着色用顔料添加の影響について検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) $x=25$ 以下の場合、 x の増加と共に塗膜の耐湿性は改善される。
- (2) S_{25} 塗膜は耐湿性が著しく優れており、特異な充てん剤効果を示す。
- (3) そのメカニズムとして、ME 樹脂を TW 粉体の間の量的なつり合いの関係について推論した。
- (4) S_{20} および S_{25} に顔料として CB を配合する場合、ともに少なくとも配合率 2% までは耐湿性に影響はない。
- (5) S_{20} に 2% 程度の CB を添加すると、耐湿性がむしろ改善される傾向が見られる。
- (6) 耐湿性以外の諸因子を加味して決定した最適配合率の塗料 ($S_{24,3}$) を無電界めっき抵抗体の実用化

研究に採用し、満足すべき結果を得た。

従来、保護塗料成分の配合率は経験的に決定されてきたが、改めて定量的に検討することにより、組成材料、工程、経済性などに大きな変動を来すことなく、電子部品の信頼性を改善する余地のあることを示した。

また、他の樹脂、充てん剤または顔料の組合せについても、同様な充てん剤効果が期待できる。

最後に、誘電特性の測定に関して御助力をいただいた静岡大学 柿元 章教授、赤外線吸収スペクトルの測定に関して有益な御助言を賜った東京都立大学小林 靖二教授に深く謝意を表します。

(昭和56年2月16日受付)

文 献

- (1) 加納・渡辺:「エポキシ樹脂皮膜および塗料皮膜の吸湿劣化について」, 昭44 電氣四学会連大
- (2) 芹沢・渡辺・加納:「エポキシ樹脂皮膜および塗料皮膜の吸湿劣化について(その2)」, 昭44 電氣学会東京支大 No.79
- (3) 加納・渡辺:「電子部品コーティング用エポキシ樹脂の耐湿信頼性」, 昭46 電氣学会全大 No.299
- (4) 芹沢・谷口・井関・柳原・川井: 電氣絶縁塗料 p.61(昭46) 産業図書
- (5) W.K. Asbeck & Maurice van Loo: "Critical Pigment Volume Relationships", *Ind. & Eng. Chem.*, 41, 1470 (1949)
- (6) S. Eckhaus, I. Wolock & B.L. Harris: "Porosity of Paint Films", *ibid.*, 45, 426 (1953)
- (7) 茂木:「コイルエナメル」, 三の性質, 富士時報, No.10, 720 (昭35)
- (8) 山口:「エポキシ樹脂の吸湿・透湿」, 同上, No.10, 690(昭44)
- (9) 原崎:「コーティング工学」, p.111 (昭46) 朝倉書店
- (10) 柳沢・谷野・加納:「無電解メッキ抵抗体の耐湿性とその向上について(その1)」, 電総研彙報, 40, 148 (昭51)
- (11) 谷野・藤城・柳沢・加納:「熱処理法による無電解めっき高抵抗体の耐湿性向上の検討」, 信学論A, 98, 518 (昭53-10)
- (12) 柿元・一条:「薄膜の誘電特性の測定法」, 電学誌, 86, 518 (昭41-5)
- (13) JIS-Z 0208: 防湿包装材料の透過度試験方法(カップ法) (昭51)
- (14) 例えば, 芹沢・谷口・井関・柳原・川井: 電氣絶縁塗料, p.149 (昭46) 産業図書
- (15) 高分子学会編: 材料と水分ハンドブック, p.300 (昭43)
- (16) 高分子学会編: 材料と水分ハンドブック, p.104 (昭43)
- (17) 橋本: エポキシ樹脂, p.63 (昭44) 日刊工業新聞社

付 録

水酸基の光学密度 赤外線吸収スペクトルにおいて、ある物質の密度とそれに対応する吸収帯の強度との間には、Lambert-Beerの法則が成り立ち、次のような関係がある。

付図1 光学密度 D の決定法

app. Fig. 1. Determination method of optical density D .

$$d \propto \log_{10} \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (\text{付1})$$

ここに、 d : 密度、 I_0 および I : それぞれ入射光および透過光の強度

(付1)式の右辺

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (\text{付2})$$

を光学密度と呼び、物質の相対的な密度に対応する。

赤外線吸収スペクトルの測定結果から実際に D を求める方法を、付図1に示した試料 S_0 の $3,420\text{cm}^{-1}$ に現われる OH 基による吸収帯を例にとって述べる。

まず、未処理試料の場合には、 I_0 および I はそれぞれ $\overline{OP}$ および $\overline{OQ}$ [いずれも任意目盛による透過率(%)の読取値] に対応する。従って、未処理試料の水酸基の光学密度 D_0 は次式で与えられる。

$$D_0 = \log_{10} \frac{\overline{OP}}{\overline{OQ}} \dots\dots\dots (\text{付3})$$

同様に、処理後の試料の水酸基の光学密度 D_x は

$$D_x = \log_{10} \frac{\overline{OP'}}{\overline{OQ'}} \dots\dots\dots (\text{付4})$$

である。ここで、本来一定であるはずの I_0 の値に対応して $\overline{OP}$ または $\overline{OP'}$ のような値を用いる理由は、近傍に別の大きな吸収帯が存在する場合、その影響を極力抑えるためである。また、

$$\Delta D = \frac{D_x - D_0}{D_0} \times 100 (\%) \dots\dots\dots (\text{付5})$$

を光学密度変化率と呼ぶ。