静電気防止透明塗料

吉 住 素 彦*

Transparent Anti-static Paint

Motohiko YOSHIZUMI*

酸化 Sb ドープ SnO_2 の超微細粉末を用い、これを塗料化することで新しい方式の静電気防止塗料を開発した。この塗料の原理・塗布法・塗布膜特性等について紹介する。

1. 緒 言

帯電防止（静電気防止）は古くから研究されているが、今だ十分に満足できるものがない。近年 IC・LSI の発達に伴い、ほこりやごみの付着を完全に除去することはもちろん、静電気によるこれらの部品の故障をおさえる要求が非常に高くなった。また、IC・LSI の製造現場・半導体・高純度物質を扱う部所でもクリーンルームが使用されており、この室内でのほこり・ごみの除去のため、帯電防止が施されている床・壁材・衣類等のニーズも高まっている。

帯電防止のためには、導電化することが通常行われている。従って、一般には絶縁体である樹脂への導電化が主要な対象となる。樹脂の導電化としては以下の方法が知られている。

- (1) 樹脂自体を導電化する。
- (2) 導電フィラーを加える。
- (3) 導電フィラー含有塗料を塗布する。
- (4) 樹脂表面に導電薄膜を形成する。

(1)の方法は TCNQ, (SN)_x 等に見られるように、現在導電性高分子の開発が盛んに行われているが、まだ実用化されていない。(2), (3)の方法は導電性を有する粉末、繊維を樹脂に練り込むか、または塗料化して表面に塗布する方法であり、帯

電防止の目的には界面活性剤も用いられている。(4)はフィルム表面に酸化 In, Au 等の薄膜を作るもので、透明で導電性の高いフィルムが得られている。

本報告は、不導体基材表面に導電塗料を塗布する(3)の方法に関する。導電塗料に含有させる導電フィラーとしては、粉末状又は繊維状の金属・カーボン等が知られているが、これらは黒色、又は黒色に近い色をしており、塗布した時に透明にはならない。透明性を呈する帯電防止は下地を隠えない、内容物が見える等の点で望まれていることは言うまでもない。筆者等は超微粒子の導電フィラーを用いることで透明性を呈する帯電防止塗料を開発したので、この塗料を中心に紹介する。

2. 導電性、透明性の測定法

ここで、導電性、透明性の言葉の意味並びにその測定法についてふれておく。

一般に導電性樹脂の導電性は、体積固有抵抗が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を高導電性、 $1 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ を導電性、 $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ を帯電防止、 $10^7 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ を半導性と区別している。しかし、塗布面の実際の測定また実用的意味からは表面抵抗で表わす方が適している。

両者は次式の関係にあり、

* (株)三菱金属中央研究所
〒330 大宮市北袋町1-297
☎0486-42-3081

* Mitsubishi Metal Research Institute
297, Kitabukuro 1-chome, Omiya-shi, Saitama 330

$$\text{表面抵抗} = \text{測定値} \times \frac{R + \gamma}{R - \gamma}$$

図1 表面抵抗の測定法

$$\text{表面抵抗}(\Omega/\square) = \frac{\text{体積固有抵抗}(\Omega \cdot \text{cm})}{\text{厚さ}(\text{cm})}$$

体積固有抵抗が低くても、そのものの厚さが薄い状態で使用されれば、表面抵抗は高くなる。表面抵抗の測定はJIS-K 6911等で定められているように、図1に示した円環を用いて測定される。表面抵抗の分類から言えば $10^{10} \sim 10^7 \Omega/\square$ が帯電防止、 $10^4 \Omega/\square$ 以下が導電性と言える。

透明(Transparent)とは、光(可視光)が吸収、散乱されずに通過することで、光が吸収はされないが散乱しながら通過する透光性(Translucent)と区別される。後者は全透過率は高いが、散乱で透過する部分が多いものである。

透明性を示すにはヘーズ値(曇価)が用いられる。これはサンプルを通過する光を全透過と散乱

透過とに分離し、散乱透過/全透過でヘーズを示すもので、市販のヘーズメーターで簡単に測定できる。

3. 透明静電気防止塗料の種類

3-1 界面活性剤使用

通常、良く使用されている静電気防止塗料は、界面活性剤を含有したものである¹⁾。界面活性剤の種類としてはカチオン系・アニオン系・ノニオン系があり、単独または複合して用いられているが、一般に使用されるものはカチオン系が多い。

界面活性剤含有塗料は、スプレー・刷毛塗り・浸せき法により簡単に塗布できることから広く使用されているが、図2²⁾に見られるように低湿度の環境下で高抵抗になることが問題である。これは界面活性剤の導電機構が水分の吸着により生ずるイオン伝導性のためであり、塗布直後又は高湿度の環境下で $10^8 \Omega/\square$ 程度の表面抵抗を有していたものが、低湿度下、又は温度が高くなると $10^{10} \Omega/\square$ 以上になる。

また、界面活性剤の塗布のみでは帯電防止効果の寿命に問題がある。すなわち密着性が十分でなく、ふき取りによりはく離しやすい。このため基材をプラズマ処理することや界面活性剤を高分子量化すること等が行われている。

静電気防止塗料として市販されているものにはアキレス(スカイリック)、TDK(スタティサイド)、アトム化学(ノンスタテックス)、日本化薬(プレシヨッド)、伯東(コロコート)、日本スタチック(ホタック)、シムコジャパン(シムコ)等がある。

3-2 超微粒子分散塗料

界面活性剤以外の導電フィラーを含有した塗料で透明性を呈するものはなかった。これは先にも述べたように導電フィラーが、カーボン・金属粉末等のように光を吸収し、一般には黒色に近い色を有するためである。

しかし後に示すように、樹脂に分散されている物質が光の波長(可視光 $0.4 \sim 0.8 \mu$)よりも小さくなると、光の散乱が減少し透明性を呈することが予想される。だが導電

図2 表面抵抗と相対湿度(高分子電解質)

フィラーで超微細な粉末を得ることが難しかった。例えば、金属では超微細になると表面の酸化が激しくなり実質上導電性が失われてしまう。

筆者等は酸化Sbドーピング SnO_2 の超微細粉末を用い、これを塗料化することで静電気防止を目的とした透明塗料を開発した。この導電機構は電子伝導性で、環境の温度、湿度が変化しても導電性は安定しており、本質的にはどのような基材にも塗工することができる。以下は、当塗料の原理・塗料・塗布法・塗布膜の特性について説明する。

4. 微粒子分散型塗料

4-1 超微粒子による光の散乱

粉体が透明な樹脂中に分散された状態で樹脂の透明性が保持されるためには、粉体が光を吸収せず、しかも光の散乱が少なくなることが必要である。光の散乱を減少するには粉体の屈折率が樹脂の屈折率と等しく、粉体と樹脂との界面での散乱が減少するか、または下記に述べるように粉体を微細化させることが必要となる。

粉体に光を照射した場合の光の散乱については、レイリー、ミー等により理論的に解析されている。これによると、光の散乱(S)は、光の波長(λ)・粒子の屈折率(m)・粒子の粒径(D)によって変化するが³⁾、図3に示したように、粒子の粒径が光の波長よりも小さくなると散乱は急激に減少する。酸化物の粉末の屈折率は一般には、樹脂の屈折率(1.5～1.6)より大であるため、透明性を出すには微細な

図3 光散乱能、媒体の屈折率、光の波長および顔料粒径の関係

表1 SnO_2 超微粉末の特性

比 表 面 積	60～70 m^2/g
比 表 面 積 径	0.01～0.02 μ
Sb 含 有 量	10 %
比 抵 抗	1～5 $\Omega \cdot \text{cm}$
比 重	6.6
見 掛 比 重	0.3
耐 熱 性	800℃
耐 薬 品 性	良 好

写真1 透明導電粉の電顕写真

粉末が必要となる。

4-2 超微粒 SnO_2 粉末

酸化Sbドーピング SnO_2 は、酸化物でありながら導電性を呈する物質として知られていた。筆者等は共沈法により超微細な酸化Sbドーピング SnO_2 粉末を製造した。すなわち、塩化Sn、塩化Sbの混合液にアルカリを加え、共沈により水和酸化物を得、これを加熱焼成することで超微細な粉末を得た。

この際、粉末粒度の微細化・分散性向上のため、共沈速度・粒成長の制御・付着塩分の除去等について厳密に管理することが必要である。製造している粉末の特性を表1に、電子顕微鏡写真を写真1に示した。粉末の電気抵抗は、粉末を一定の荷重(50 kg/cm^2)で加圧した状態で測定している。

この測定法であると粉体同志の接触面積により抵抗は変化するので、物質固有の値とはならないが、当粉末では1～5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、導電性カーボン粉末は約 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、Cu、Ni等の金属粉末では約 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ となり、 SnO_2 粉

末は金属粉末に比べると5桁ほど抵抗が高い。このため、樹脂に分散した最終使用の状態においては、半導電性グレードとなり、用途も静電防止等が主となる。

4-3 粉末の分散方法

写真1からもわかるように、一般に粉末は凝集状態で存在し、粉末を樹脂に分散させて使用する際は、凝集状態をはぐしてできるだけ分散を良くすることが透明性を出すために必要なことは言うまでもない。SnO₂粉末の場合、導電性という機能を出すことも目的としており、導電性は逆にある程度粉末同士が接触することにより生じるため、樹脂中の粉末含有量を多くする必要がある。

従って、粉末の粒径の微細化とともに分散性が重要な問題となる。このため、SnO₂粉末を使用する方法も限定され、図4に示したように、粉末を有機塗料に加え、湿状態でボールミル・サンドミル等を用い良く分散させ、このようにして製造した塗料を薄く塗布することにより透明導電膜を得ることができる。

粉末の分散は、用いた樹脂・溶媒とのなじみ、また粉末表面の状態・吸着水分等の影響により大きく変化するため、個々のケースについて条件を選択しなければならない。

図5はポリエステル塗料を用い、上記のように粉末を分散した塗料をポリエステルベースフィル

図5 ポリエステル塗料における導電性、透光性

表2 透明導電塗料の特性

	TEP-20	TEP-30
表面抵抗	$10^8 \sim 10^9 \Omega/\square$	$10^5 \sim 10^6 \Omega/\square$
ヘーズ	10~20%	15~20%
比重	1.0~1.1	1.1~1.2
粘度	10~20cp	10~20cp
固型分	~25%	~30%
溶媒	トルエン- MEK	トルエン- MEK

ムの上に約1 μ （乾燥後）の厚さで塗布した塗膜の導電性・透明性を示したものである。横軸は、固型分（樹脂+粉末）中の粉末の割合を示しており、粉末含有量が60%以上で導電性を呈するようになる。

このように多量に粉末を加えた状態であっても超微粉末を用いることで、光の透過は全透過で80%以上、ヘーズ20%以下にすることが可能である。現在のところポリエステル塗料を中心に開発を行っている。以下はこの塗料について紹介する。

5. SnO₂分散ポリエステル塗料の特性

5-1 塗料の種類

図5で示したように、固型分中の粉末含有量を変えることにより塗布膜の抵抗が変化する。標準品として $10^8 \sim 10^9 \Omega/\square$ (TEP-20と称す)、

図4 透明導電粉の分散、塗布法

図6 塗料の粘度

図7 TEP-30の密栓時の経時変化(室温)

$10^5 \sim 10^6 \Omega/\square$ (TEP-30と称す)の抵抗が出せる塗料を製造している。これらの特性を表2にまとめた。

TEP-30は、TEP-20よりも固型分が多く、抵抗は低いが塗布膜のヘーズは若干高い。溶剤はトルエン-MEKを用いているが、水溶性のポリエステル塗料を使用することにより水系塗料も製造できる。

5-2 塗料の粘度

TEP-20塗料粘度の温度変化を図6に示した。TEP-30もほぼ同様である。固型分が少ないこともあり、塗料の粘度は低い。これは粉末を分散させるために必要であり、粘度が高くなると分散が悪くなりヘーズが落ちる。標準品ではないが、固型分を多くし100cp程度まで粘度を高めることは可能である。標準品のように粘度を低く調整したの

は、塗工の際、塗布膜を薄くするためでもある。

5-3 塗料の経時変化

本塗料は微粒子が分散しているので、貯蔵中に粒子が沈降し、特性が劣化することが考えられる。図7は、塗料を製造後、長時間放置(密封状態)した時の変化を示した。時間が経つと少しずつ固型分が沈降するが、沈降は粗粒子から起るため残った塗料を使用した場合、ヘーズはかえって良好になる。

しかし100日以上経つと、塗料中の導電粒子が少なくなり、抵抗が上昇するようになるため、ある期間内に使用しなくてはならない。但し、抵抗が高くなった塗料であっても、粒子を再び少量添加し、再分散すると元の状態にもどる。

5-4 塗工方法

試験的には、ワイヤバーを用いて塗布を行っている。TEP-20を用いた場合、ワイヤバーの線径が0.2mmでは、塗膜厚さは約0.8~1 μ であった。TEP-30でもほぼ同様である。乾燥は通常、自然乾燥で行っている。

工業的な塗工の場合、フィルム、シートの面に塗布する時は、ロールコーターで行うことができる。1m幅のPETフィルム(75 μ 厚さ)上に、約30m/分の速度で塗布した実績がある。この時の乾燥は熱風による強制乾燥で、自然乾燥よりもヘーズが増加した。

また、厚手の板、平面状でない物への塗工はスプレー法でできる。しかしスプレー塗布は経験による所が多く、良好な塗膜面を得るためには、スプレーガン・ノズル・塗布面からの距離・塗布速度等を最適に選択しなくてはならない。

重要なことはいずれの塗工法においても、塗布表面を平滑にすることである。表面の平滑性がないと、そこでの光の散乱が多くなり、全透過率は変らなくても散乱で透過する光が多くなりヘーズが高くなる。

これを改良するために、塗布表面を軽く研磨すること、または、表面に更に一層通常の塗料(導電粉末を含まない)を塗布すること等が行われている。特に後者は、上塗りの塗膜厚さが数 μ 以内であれば表面抵抗の増加を1~2桁以内におさえることができるため、TEP-30を第一層の塗料に

用いることで表面抵抗が $10^8 \Omega/\square$ 以下、透明性の良好な（ヘーズ10%以下）塗膜が得られる。

6. 塗布膜の特性

6-1 表面抵抗

図5に示したように、当粉末を用いて得られる導電性は $10^5 \Omega/\square$ の表面抵抗がほぼ限界である。これは厚さが 1μ の時であり、体積固有抵抗に直すと約 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ となる。TEP-20塗料で、塗布膜の厚さを変えた時の表面抵抗を図8に示したが、塗布膜厚さを変えることで若干抵抗は下るものの、厚さが増せばそれだけ塗料も必要となるため、当塗料の場合はできるだけ薄く塗布する方が望ましい。

6-2 帯電特性

塗料中の導電粉末の含有量、塗布膜厚さを変え

図8 TEP-20の塗布膜厚に対する表面抵抗とヘーズの変化

図9 種々の表面抵抗を持ったフィルムの帯電圧

ることにより、種々の表面抵抗を有したフィルムを試作し、これらのフィルムについてオネストメーター法で帯電圧を測定した。測定は、川口電機製ペーパーアナライザーを用い、コロナ放電5kVを10秒かけた時の帯電圧、またコロナ放電を切った後の減衰をみた。

帯電圧の測定結果を図9に示した。表面抵抗が $10^{11} \Omega/\square$ 以上のフィルムであると、帯電圧は高く、この減衰もほとんど起らない。 $10^{11} \Omega/\square$ 以下になると帯電圧も低くなり時間とともに減衰がみられるようになり、 $10^8 \Omega/\square$ のフィルムでは帯電圧が、100V以下になった。このように、 $10^8 \Omega/\square$ 以下の表面抵抗にすれば十分その帯電防止効果が期待できる。

図10 表面抵抗の温度変化

図11 表面抵抗の湿度変化(20°C)

図12 透明導電塗料を塗布したPETフィルムの表面抵抗の耐湿経時変化(40℃, 相対湿度100%)

6-3 環境雰囲気の影響

三種のフィルムについて、環境の温度・湿度による表面抵抗の変化を図10・11に示した。この粉末の導電性は電子伝導性によるため、温度・湿度による変化は少ない。またほぼ100%に近い湿度中に、40℃にて長時間放置した時の表面抵抗変化は図12に示した。初期に抵抗が若干低下するが、ほぼ一定の抵抗を保つ。

6-4 基材との密着性

TEP-20, TEP-30を塩ビ・アクリル・ポリカーボ等の基材表面に塗布した時は、塗膜の密着性は1kg/25mm以上あり、使用に耐えうる。PET

フィルム基材においては密着性が弱くなり、コ罗纳放電加工等の後に塗布する必要がある。

また、密着性が悪い時は、5-4で述べた二重塗布を行うことで改良できる。この時は、塗膜の表面特性は上塗りに用いた塗料によるため、耐擦傷性・耐摩擦性も変えることができる。

7. 結 言

帯電防止を目的とした透明導電塗料について紹介した。界面活性剤使用の塗料に比較し、新たに開発した微粒子分散型塗料は低抵抗であり、安定性等の点で優れているが、塗工にあたっては表面の平滑性を出すように注意しなくてはならない。塗工方法等については、まだデータが足りず説明不足の点も多いが一つの参考にしていただければ幸いである。

参 考 文 献

- 1) 角田光雄, 小石真純; 工業材料, **30** [1] 142 (1982)
- 2) H. F. Hoover, H. E. Carr; TAPPI **51** [12] 552 (1968)
- 3) 井伊谷綱一編“粉体ハンドブック”

先進の技術でグレードアップを!

米国ウィットコ社アーライドキライト
部門の無電解ニッケルめっき液——

**ナイクラッド
シリーズ**

**多様化に応える
技術のオクノ**

●ニッケル—ハウ素合金

ナイクラッド 740 熱処理なしでも高硬度の皮膜の得られる B 1~5%タイプ
ナイクラッド 752 高ニッケル純度 B 0.5~1%タイプ
ナイクラッド 754 アルカリタイプのプリント配線板用 B 0.3~0.5%タイプ

●ニッケル—リン合金

ナイクラッド 1000 塩水噴霧1000時間をクリアーする高耐食性タイプ

●ニッケル—スズ—ハウ素合金

ナイクラッド 4001 銅表面にニッケル皮膜をめっきする際に密着を向上させるユニークなストライクめっき

* カタログ・技術資料は最寄の営業所へお問合せ下さい。

奥野製薬工業株式会社

本 社 〒541 大阪市東区道修町3丁目23番地 ☎(06)203-0721(代)
東京 ☎(03) 912-9241・名古屋 ☎(052) 871-1601・大 阪 ☎(06) 968-6931
高 崎 ☎(0273)46-1833・京 浜 ☎(044) 555-6511・浜 松 ☎(0534)63-2443
信 州 ☎(0263)36-1318・広 島 ☎(082) 294-2970・九 州 ☎(092)431-2478
東 北 ☎(0245)31-2056・工 場 ☎(06) 961-7781・外国部 ☎(06) 203-6667

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.