

# 高耐熱性無溶剤ワニス

## New Heat Resistant Solventless Varnish

近年、電気機器の小形軽量化、使用条件の過酷化などの傾向が一段と強くなり、これに伴って絶縁材料もますます耐熱性が要望されている。

最近、日立製作所では、これにこたえるものとして、200～225°Cで連続使用可能なC種無溶剤ワニスを開発した。

この耐熱性無溶剤ワニスは、25°Cでの粘度が2 Pと低く、含浸、注型作業が極めて容易であり、かつこの硬化物は従来の耐熱性材料に比べ、格段に優れた高温強度、耐熱劣化特性、電気特性、耐薬品性、耐湿性などを持っている。また、このワニスは無溶剤ワニスだけでなく、成形材料、積層材料、接着剤、フォーム、溶剤型ワニスなど幅広い用途が期待できる。

奈良原俊和\* *Narahara Toshikazu*

唐沢吉治\* *Karasawa Yoshiharu*

向井淳二\*\* *Mukai Junji*

### 1 緒 言

電気機器は小形軽量化、大容量化、信頼性の向上などの要求が強く、これに使用する絶縁材料に対しても、より耐熱性の優れたものの開発が要望されている。

従来、耐熱性材料は、主としてエナメル線や積層材料を対象とした溶剤型ワニスの分野で研究が進み、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリアミドイミド、シリコーン、ポリジフェニルエーテルなど、優れた材料が開発されている<sup>1),2)</sup>。

これらの材料では、分子構造中にヘテロ環を導入して耐熱性を上げる方法が研究の主流となっている。しかし、ヘテロ環を分子中に導入すると、粘度が非常に高く、一般に固体となるため、これら材料をワニスとして使用する場合には溶剤を必要とする。溶剤型ワニスは、硬化の際溶剤が揮発し、ポイドが多量に残りやすいため、無溶剤ワニスに比べ、熱放散が悪い、耐電圧特性、接着力が低い、耐湿性が悪く熱劣化が大きいなどの欠点がある。このため、電気機器用絶縁ワニスとしては、溶剤を含まない無溶剤型であることが非常に重要となってくる。

耐熱性の良い無溶剤ワニスを得るため、マレイミド系材料や、イミドエポキシ系材料に見られるようにヘテロ環を導入し、しかも低分子量にする方法が種々検討されている<sup>3)</sup>。しかし、ワニスの低粘度化と、耐熱性の両立が極めて困難なため、含浸や注型に適した無溶剤ワニスはまだ満足すべきものが無い。

現在、耐熱性の比較的優れた無溶剤ワニスとしてエポキシレジンは広く使用されているが、一般的なものでは、その最高使用温度は180°Cが限度である<sup>4)</sup>。また無溶剤シリコーンは熱安定性が良いため注目されているが、高温での強度が低く、用途が限定されている<sup>5)</sup>。

そのため、200°Cの壁を破る高耐熱性無溶剤ワニスの研究が盛んに行なわれているが、ワニスの低粘度化と耐熱性の両立が極めて困難なため、まだ実用化できるものは開発されていない。

我々はこのたび、ポリマーの分子構造中に耐熱性の優れたヘテロ環をうまく導入することにより、最高225°Cで使用できる新しいタイプの高耐熱性C種無溶剤ワニスの開発に成功した。

この新耐熱性無溶剤ワニスは、硬化前には含浸が容易な低粘度の液体で、その硬化物は、高温強度、耐熱劣化特性、電気特性、耐薬品性、耐湿性などが極めて優れている。

以下、新しいタイプの高耐熱性無溶剤ワニスの特性、用途について紹介する。

### 2 高耐熱性無溶剤ワニスの性質

#### 2.1 一般特性

新しいタイプの耐熱性無溶剤ワニス(以下、新レジンを略す)の特性を明らかにするため、エポキシレジンで最も耐熱性が良いと思われるもの、及び無溶剤シリコーンと比較した。これらレジンは110°C/5h+180°C/5h+225°C/15hの硬化を行なった。表1に新レジンと耐熱性エポキシレジンの特性を示す。

新レジンの粘度は、25°Cで2 Pであり、図1に示すように

表1 無溶剤ワニスの特性 新レジンは優れた諸特性を持った強じんな材料である。

項 目	新 レ ジ ン	耐 熱 性 エポキシ レジン
比 重 (25°C)	1.27	1.20
ワニスの粘度 (P/25°C)	2	1,500
ワニスのシェルフ ライフ (d/40°C)	> 100	1
ゲル化時間 (min/120°C)	5.4	10.2
体積収縮率 (%)	3.6	3.3
線膨張係数 (cm/cm°C)	$5.7 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-5}$
熱変形温度 (°C)	> 240	200
曲 げ 特 性 (25°C測定)	モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	$4.6 \times 10^4$
	曲げたわみ (%)	6.0
	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1,750
耐 湿 性 (120°C, 2気圧, 水蒸気中100日後)	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> , 25°C測定)	160
	吸水率 (%)	2.9

\* 日立製作所日立研究所 \*\* 日立製作所日立研究所 理学博士

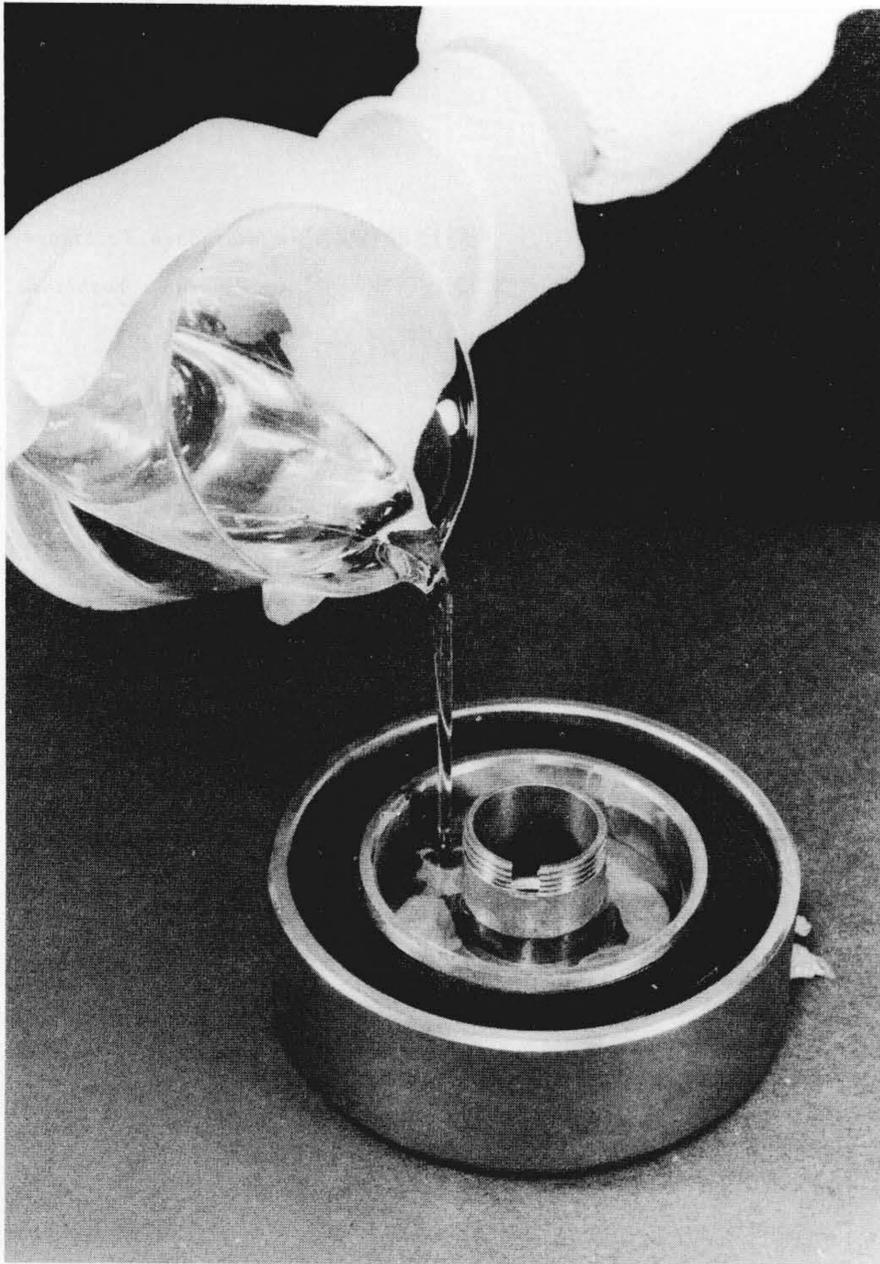


図1 高耐熱性無溶剤ワニス 新レジンは低粘度な液体のため、含浸、注型作業が極めて容易である。

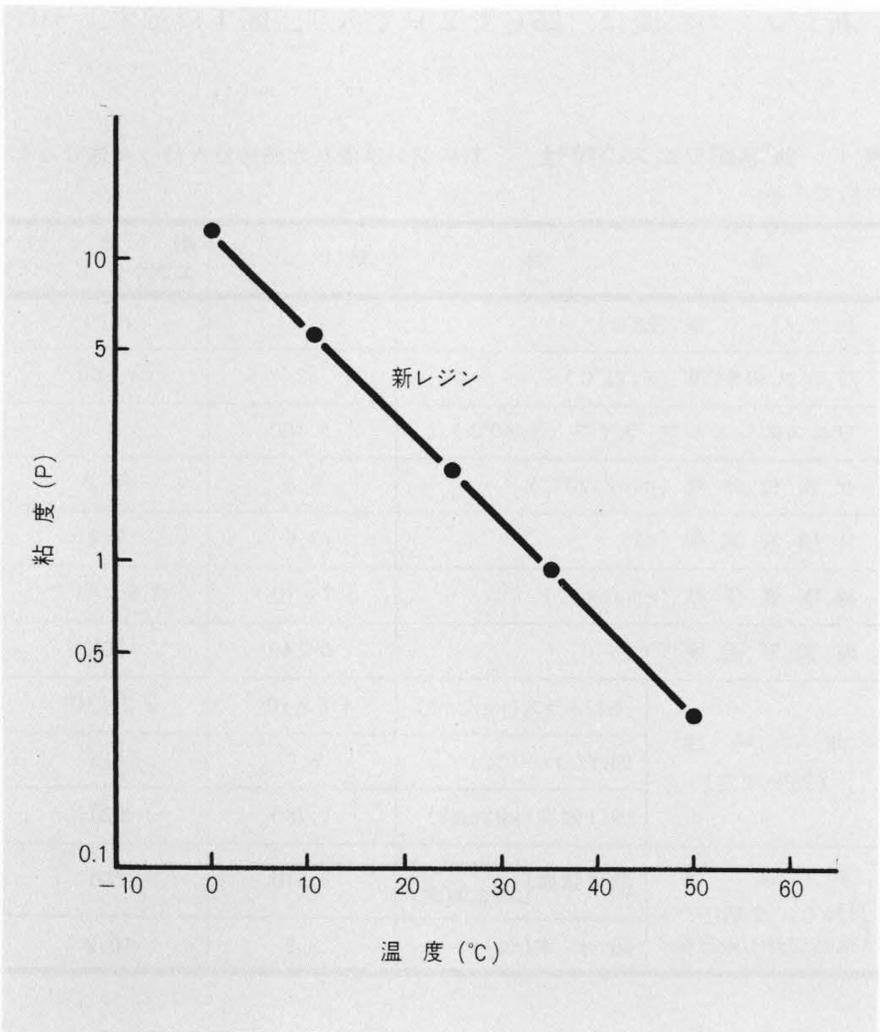


図2 新レジンの粘度の温度特性 硬化前は低粘度な液体のため、作業性が極めて良い。

含浸や注型に適した粘度である。また、この新レジンは図2に示すように、50°Cでの粘度が0.32Pと低いため、小形アーマチュア コイルなど、細いエナメル線を使用した機器の場合でも、極めて含浸性が良い。この新レジンの粘度は、組成の一部を変えることにより、硬化物の特性をほとんど損なうことなく、0.3Pより固体まで変えることができる。

新レジンのシェルフ ライフは室温で6箇月放置後も初期とほとんど変わらない粘度を示し、非常に長いシェルフ ライフを示している。

ゲル化時間は、120°Cで5.4分であるが、触媒の種類及び量を変えることにより、1分~10時間まで任意に変えることができる。図3にゲル化時間の温度特性を示す。新レジンはエポキシ レジンに比べゲル化時間-温度特性のこう配が緩やかであり、低温側でも硬化性の良いことを示している。

収縮率は表1に示すように3.6%でエポキシ レジン並みである。熱膨張係数は、 $5.7 \times 10^{-5}$ でエポキシ レジンより若干低い。熱変形温度は240°C以上で、従来の耐熱性材料に比べ非常に高い。

## 2.2 機械特性(初期)

図4に引張強度の温度特性を示す。新レジンは耐熱性エポキシ レジンやシリコンに比べ格段に高い引張強度を示し、耐熱性材料として極めて望ましい性質を持っている。

また、従来高温強度の高い材料は、室温でもろい傾向があったが、新レジンは表1に示すように、室温でも高い曲げ強度(1,750kg/cm<sup>2</sup>)、大きいたわみ(6%)及び高い弾性率( $4.6 \times 10^4$ kg/cm<sup>2</sup>)を示し、極めて強じんな材料といえる。

## 2.3 熱劣化特性

図5に引張強度 240°Cでの熱劣化特性を、図6に240°Cでの重量減少率を示す。新レジンは図5に示すように、耐熱性エポキシ レジンやシリコンよりも格段に優れた耐熱劣化特性を示し、しかも30日以降ほぼ一定になっている。

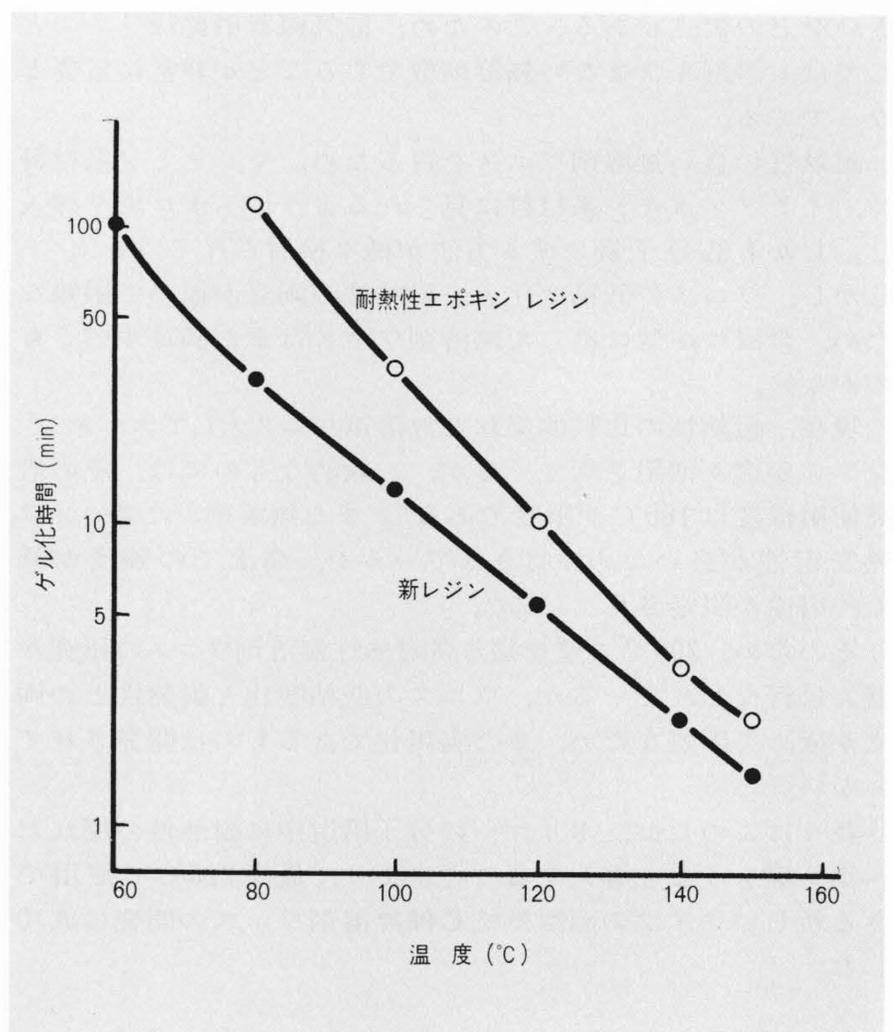


図3 ゲル化時間の温度特性 新レジンは硬化性が良い。

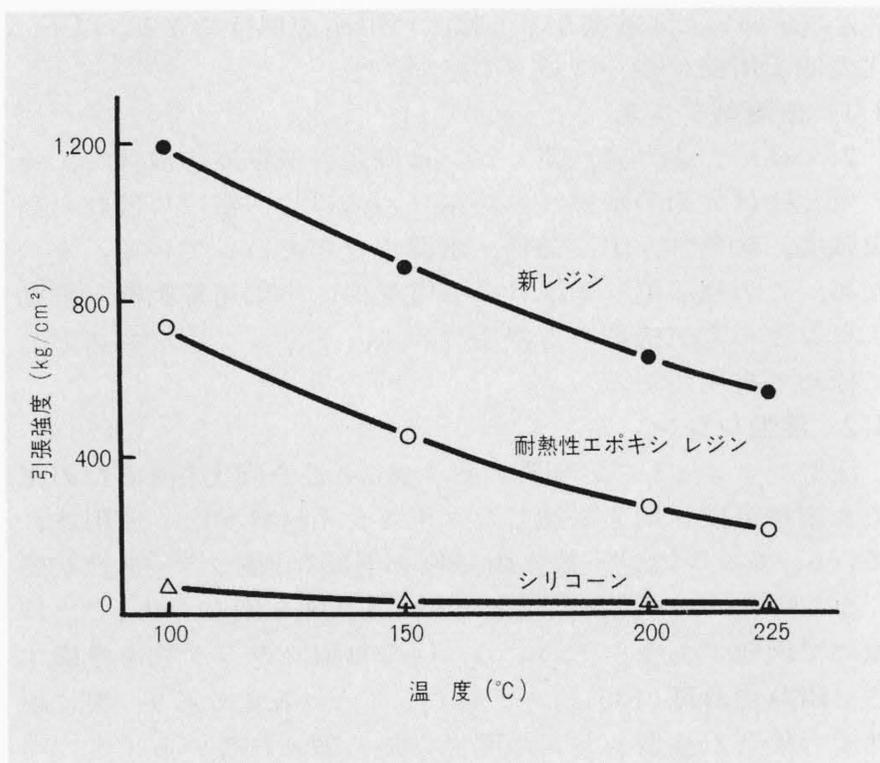


図4 引張強度の温度特性 新レジンは高温強度が高い。

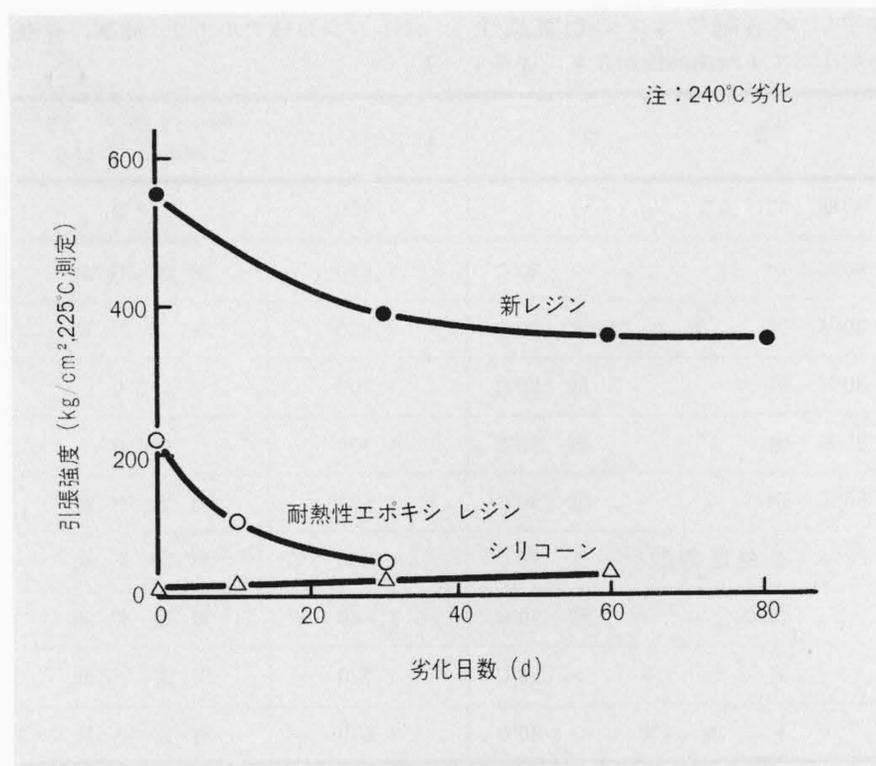


図5 熱劣化による引張強度の変化 新レジンは熱劣化による強度の低下が少なく、耐熱性材料として望ましい性質を持っている。

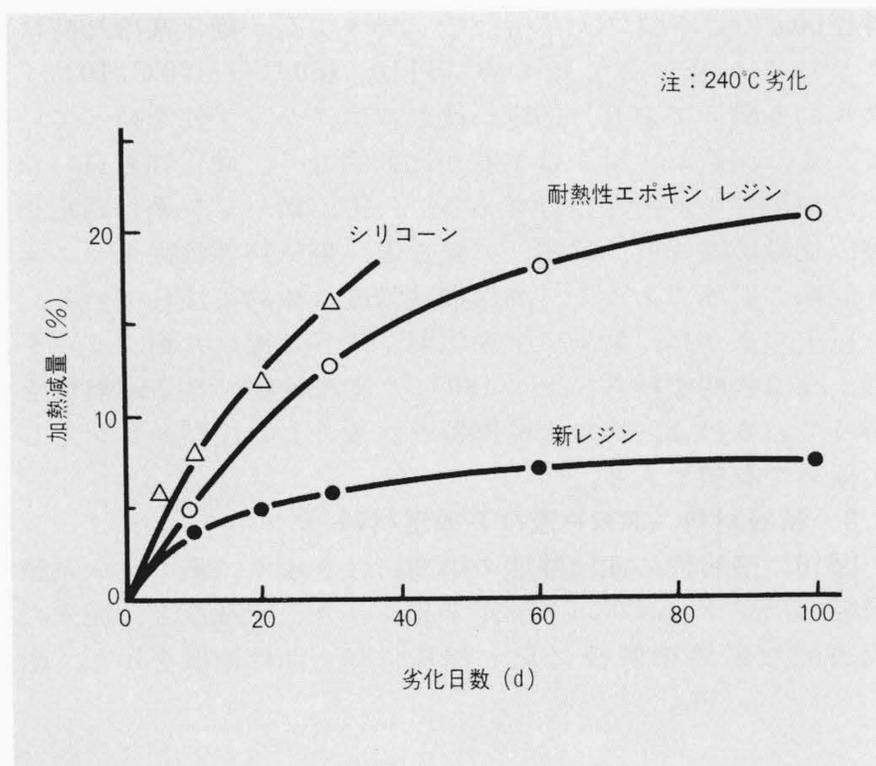


図6 熱劣化による加熱減量の変化 新レジンは加熱減量も極めて少ない。

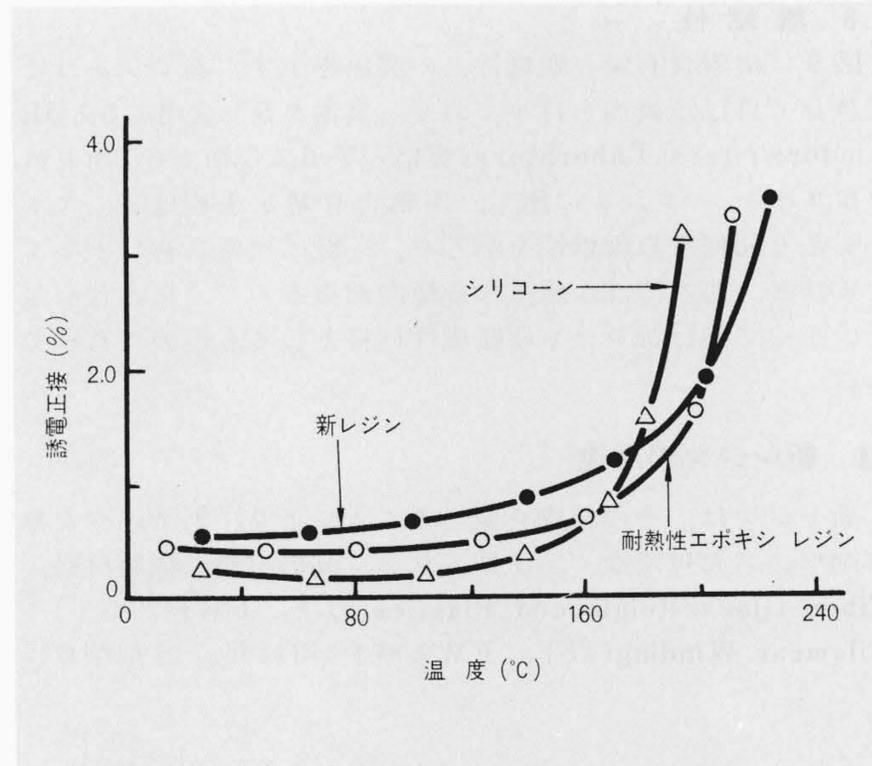


図7 誘電正接の温度特性 新レジンは高温での誘電正接の立上りが比較的緩やかである。

また、加熱減量も図6に示すように、従来の耐熱性材料よりかなり少ない。

以上の結果を総合すると、新レジンは200～225°CのC種無溶剤ワニスとして十分使用できることが分かる。

#### 2.4 電気特性

図7に誘電正接の温度特性を示す。新レジンは225°Cで誘電正接が3.4%であり、その他誘電率は4.0、体積抵抗率は $8 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ であり、C種として十分使用可能な電気特性を示している。

#### 2.5 耐湿性

過酷な耐湿試験であるPCT(プレッシャー クック テスト)(120°C, 2気圧水蒸気中)で、耐熱性エポキシは曲げ強度が急激に低下しているが、新レジンは表1に示すように、100日放置後でも初期値の15%程度の低下であり、極めて優れた耐湿性を示している。

#### 2.6 耐薬品性

一般に耐薬品性の良いと評価されているエポキシレジンでも、85°Cの25%水酸化ナトリウム水溶液、10%硝酸水溶液、20%次亜塩素酸ソーダ水溶液などの中に100日放置すると、20～30%曲げ強度が低下する。しかし、新レジンは、エポキシレジンより初期値の高いのはもちろんのこと、上記条件で劣化後も表2に示すように、初期値とほとんど変わらず、非常に優れた耐薬品性を示している。また、新レジンは、トルエン、アセトンなどの有機溶剤に対しても優れた耐薬品性を示した。

#### 2.7 エナメル線との接着性

1φAIW(アミド・イミド・ワイヤ)エナメル線で作製した8φヘリカルコイルを用い接着性を評価した。図8にヘリカルコイルの曲げ強度の温度特性を示す。新レジンはエポキシレジンに比べ、特に高温で格段に優れた曲げ強度を持つ

表2 無溶剤ワニスの耐薬品性 新レジンは強アルカリ、強酸、有機溶剤に対する耐薬品性が非常に優れている。

項目	新レジ	耐熱性 エポキシレジン
初期 (曲げ強度, kg/cm <sup>2</sup> )	1,750	920
50% 苛性ソーダ 90°C	1,620	測定不能
30% アンモニア水 90°C	1,570	測定不能
30% 硫酸 90°C	1,700	450
35% 塩酸 90°C	1,700	140
50% 硝酸 90°C	1,530	測定不能
20% 次亜塩素酸ソーダ 90°C	1,650	測定不能
酢酸 90°C	1,680	測定不能
アセトン 56°C	1,720	測定不能
トルエン 90°C	1,690	測定不能

ており、エナメル線との接着性が極めて優れていることを示している。

2.8 難燃性

図9に臭素含有量と難燃性との関係を示す。新レジンはそれ自身で自己消炎性を持っており、臭素を5%含有するとUL (Underwriters Laboratory)規格のV-0に合格する。新レジンはエポキシレジンに比べ、臭素含有量が約半程度で、エポキシ系と同程度の難燃性を示した。一般に臭素含有量が多くなるほど、他の特性が悪くなる傾向があるので、臭素含有量が少なく済む新レジンは難燃性材料としても極めて有利である。

3 新レジンの用途

新レジンは、その組成を変えることにより、2.で述べた無溶剤ワニスだけでなく、注型レジン、成形材料、積層材料、Fiber Glass Reinforced Plastics(以下、FRPと略す)やFilament Winding(以下、FWと略す)用材料、溶剤型ワニス、フォーム、接着剤などの幅広い用途が期待できる。以下、代表的な用途について述べる。

3.1 無溶剤ワニス

2.で述べたように、新レジンは硬化前低粘度の液体で、その硬化物は従来の耐熱性無溶剤ワニスに比べ格段に優れた高温強度、耐熱性、耐薬品性、耐湿性などを持っている。そのため、この無溶剤ワニスは誘導電動機、車両用電動機、電動工具などの電気機器の含浸用ワニス、ドリップ用ワニスとして極めて有用である。

3.2 注型レジン

注型レジンとしては現在、耐クラック性を向上させるため充填剤や可撓化剤を添加したエポキシ系材料が広く使用されている。レジンに、一般に耐熱性を上げると耐クラック性が悪くなる傾向にあり、耐熱性と耐クラック性を両立させることは極めて困難である。そのため、従来は耐クラック性を考慮すると耐熱度B種(130°C)~F種(155°C)が限度であり、更に耐熱度の優れた注型レジンの開発が強く望まれている。

表3に新レジンをベースとして開発した注型レジンと、代表的なエポキシ系注型レジンの特性を示す。

新レジ系注型レジンには、熱変形温度が220°C以上であるにもかかわらず、極めて厳しい耐クラック性試験である7.5t、外径60φのC字型ワッシャ法で、エポキシ系が硬化後冷却時にクラックが発生しているのに対し、180°C↔-70°C/10サイクルにも耐えており、格段に優れた耐クラック性を持っている。また、新レジ系は粘度が比較的low、硬化性も良いため、作業性の点でも良好である。一方、新レジ系は誘電正接、絶縁破壊強度、耐アーク性など、電気特性は従来のエポキシ系と同等であるが、高温曲げ強度は極めて優れている。

以上のように、新レジ系注型レジンには優れた耐クラック性、高温強度を持ち、かつ180°Cで連続使用できる耐熱性を持っているので、特に大形機器を対象とした注型レジンとして極めて有望である。

3.3 積層材料、FRP及びFW用材料

図10に積層板の曲げ強度の温度特性を示す。新レジ系積層板は、ジフェニルエーテル系やシリコン系など、従来の代表的な耐熱積層板に比べ格段に高い曲げ強度を示し、耐

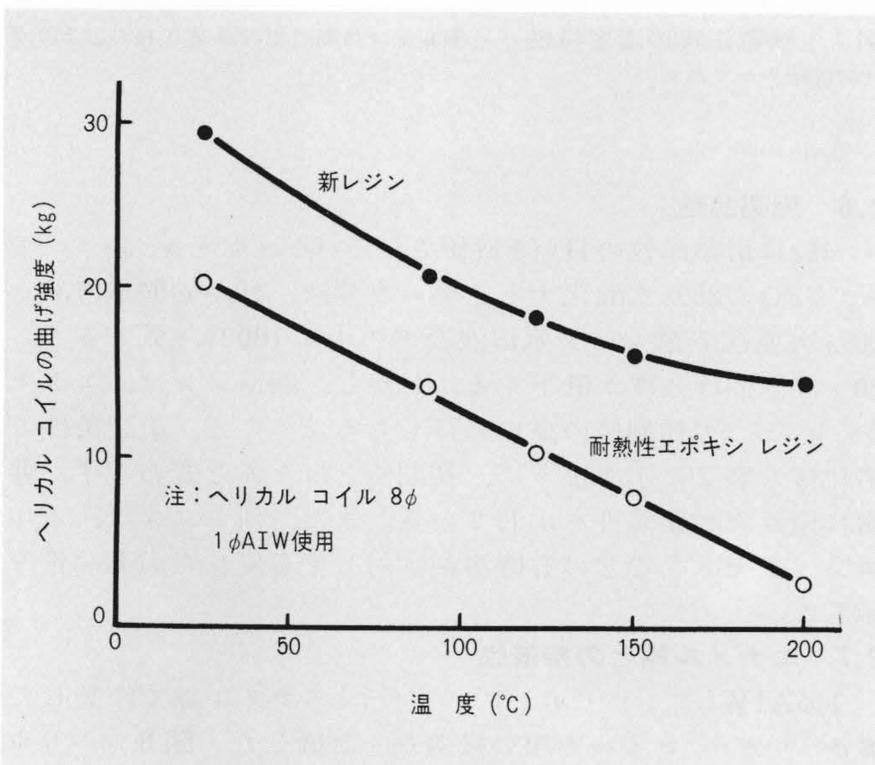


図8ヘリカル コイルの曲げ強度の温度特性 新レジンはAIWエナメル線との接着性が良く、高温での強度も高い。

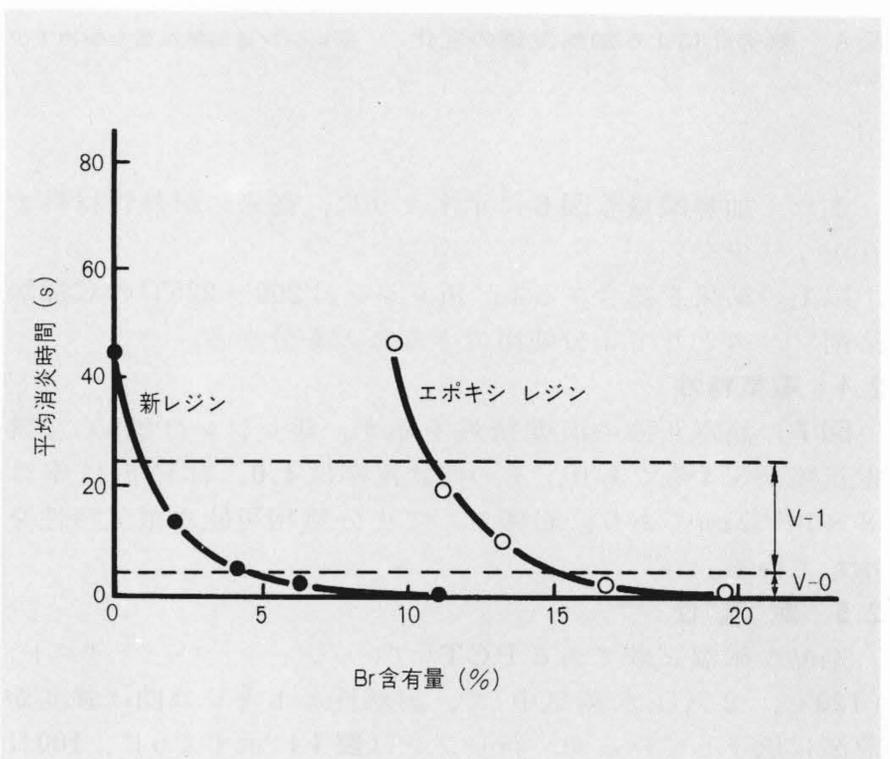


図9 Br含有量と難燃性 新レジンは自己消炎性を持ち、エポキシレジンの約半のブロム含有量で同程度の難燃性を示す。

表3 注型レジンの特性 新レジンは、高温強度が高いにもかかわらず耐クラック性が格段に優れている。

項 目		新レジン系	エポキシ系
注型レジン粘度(P/温度)		17/80°C	23/100°C
ゲル化時間(min/100°C)		100	150
熱変形温度(°C)		> 220	169
曲げ特性 (180°C測定)	曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )	650	120
	曲げたわみ(%)	1.9	3.3
線膨張係数(cm/cm°C)		2.7×10 <sup>-5</sup>	1.9×10 <sup>-5</sup>
耐クラック性 (C字型) (ワッシャ法)	5t, 外径40φ	180°C ↔ -70°C / 10回 パス	180°C ↔ -20°C クラック発生
	7.5t, 外径60φ	180°C ↔ -70°C / 10回 パス	硬化後, 冷却時 クラック発生
誘電正接(%, 180°C測定)		4.3	5.2
絶縁破壊強度(kV/mm)		21	20
耐アーク性(s)		170	180

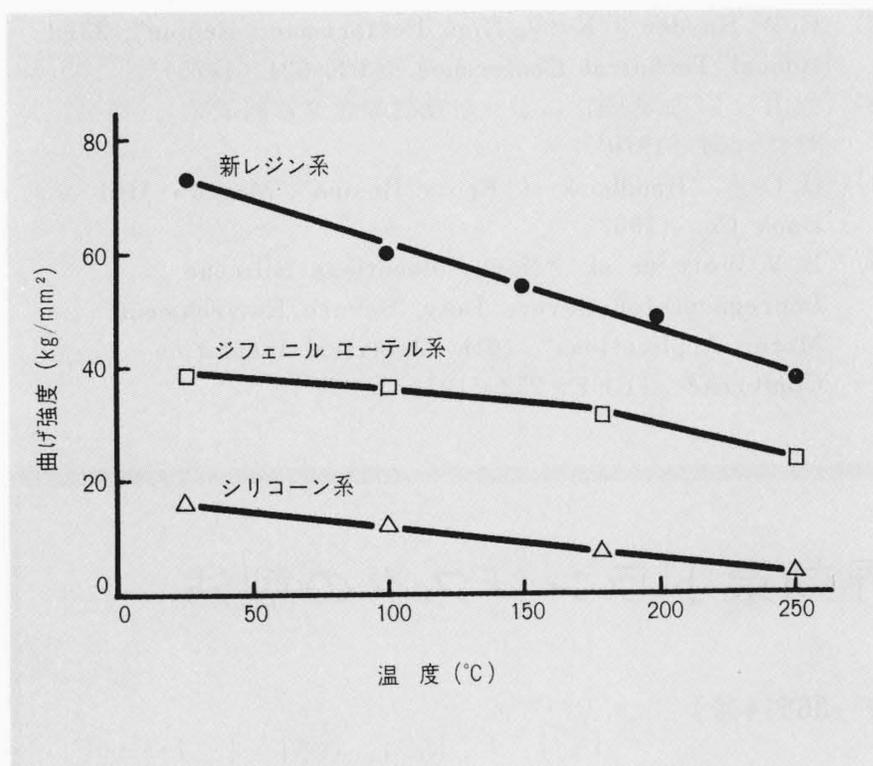


図10 積層板の曲げ強度の温度特性 新レジンは従来の耐熱積層材料に比べ優れた高温強度を持っている。

熱性材料として極めて望ましい性質を持っている。また、新レジンには表2に示したように、優れた耐薬品性、耐有機溶剤性を持っているので、強酸、強アルカリ、有機溶剤に接するFRP、FW製パイプ、タンクなどに使用するレジンのとしても有望である。

### 3.4 成形材料

表4に成形材料の特性を示す。新レジン系成形材料は、現在最も耐熱性の良いシリコーン系成形材料と同等以上の特性を持ち、電子部品や電気機器の成形材料として有用である。

### 3.5 溶剤型ワニス

表5に溶剤型ワニスの特性を示す。新レジン系溶剤型ワニスは、ジフェニルエーテル系やアルキッド系溶剤型ワニスに比べ総合的に見て優れた特性を持ち各種電気機器の絶縁ワニスとして役立つ。

表4 成形材料の特性 新レジン系成形材料は、シリコーン系と同等以上の特性を持っている。

項 目		新レジン系	シリコーン系	エポキシ系
スパイラルフロー, SF(in)		31	34	45
硬 度 (バコール No. 935)		70	45	60
シェルフ ライフ (30日後のSF / 初期のSF)		1.0	1.0	0.9
ガラス転移温度 (°C)		> 220	> 200	145
曲げ特性 (180°C測定)	曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )	620	410	130
	曲げたわみ(%)	0.9	0.6	1.8
線膨張係数 (cm/cm°C)		2.2	2.2	2.2
体積抵抗率 (Ω·cm)		1 × 10 <sup>16</sup>	6 × 10 <sup>16</sup>	9 × 10 <sup>15</sup>
耐湿性 (120°C, 2気圧水 蒸気中, 100h後)	体積抵抗率(Ω·cm)	9 × 10 <sup>14</sup>	4 × 10 <sup>16</sup>	8 × 10 <sup>13</sup>
	吸水率(%)	0.4	0.8	0.9
リーク電流が100μAになる温度(°C)*		> 200	150	90

注: \* MOS (Metal Oxide Semiconductor) 形半導体使用

表5 溶剤型ワニスの特性 新レジン系は、溶剤型ワニスとしても比較的特性のバランスがとれている。

項 目		新レジン系	ジフェニル エーテル系	アルキッド系	
特 ワ ニ ス 性 の	粘 度 (P/25°C)	0.3	0.4	0.6	
	シェルフ ライフ (d/40°C)	> 180	> 180	> 180	
	不揮発物(%)	34	50	45	
焼 付 塗 膜 の 特 性	せん断接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	180	170	290	
	ごはん目試験	問題なし	問題なし	問題なし	
	鉛筆硬度 (室温)	初 期	> 9H	> 9H	9H
		200°C/300h劣化後	> 9H	> 9H	> 9H
		175°C油中/100h劣化後	> 9H	4H	> 9H
	絶縁破壊強度 (kV/μ)	370	390	340	
体積抵抗率 (Ω·cm)	4 × 10 <sup>15</sup>	2 × 10 <sup>14</sup>	2 × 10 <sup>12</sup>		
加熱減量(%, 200°C/100h劣化後)	3.2	2.1	7.6		

### 3.6 フォーム

現在、断熱材としてウレタンフォームやポリスチレンフォームが広く使用されているが、これらは耐熱性が十分でなく、100℃が限度である。新レジンベースとしたフォームは、ウレタンフォームのように注入発泡でき、しかも図11に示すように寸法安定性など諸特性が優れ、連続150～180℃で使用できる耐熱性を持っている。

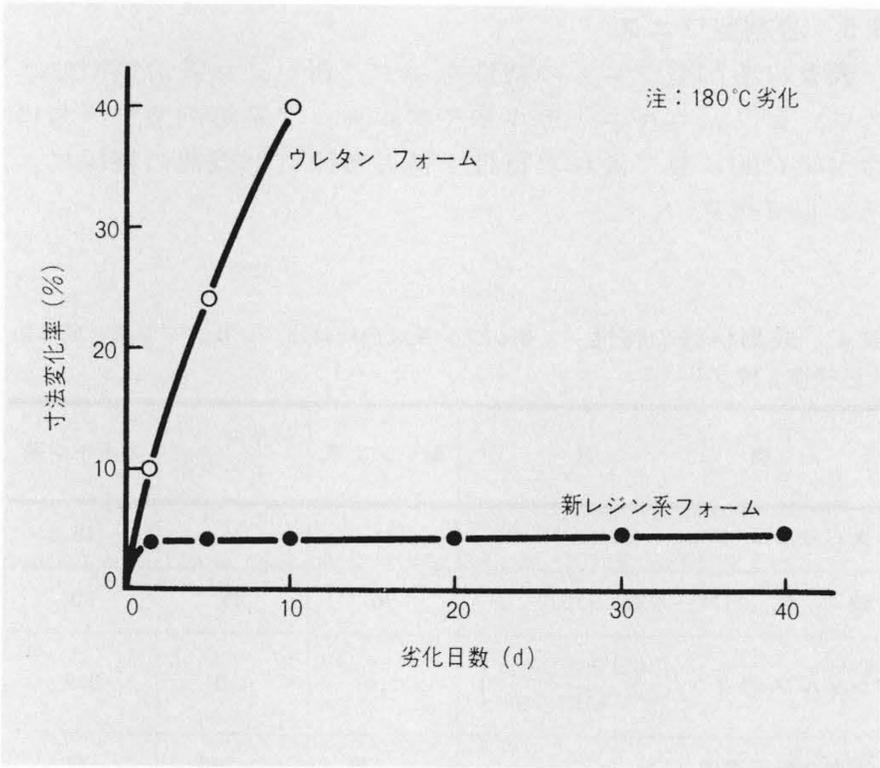


図11 熱劣化によるフォームの寸法変化率 新レジン系フォームは、ウレタンフォームに比べ高温寸法安定性が極めて良い。

### 4 結 言

以上、日立製作所で開発した新しいタイプの高耐熱性無溶剤ワニスの特性と用途について述べた。この高耐熱性無溶剤ワニスは次に示すような特長を持っている。

- (1) 硬化前低粘度な液体で、その硬化物は200～225℃の高温で連続使用が可能である。
- (2) 従来の耐熱性材料に比べ、格段に優れた高温強度、耐熱劣化特性、耐食性、耐水性、難燃性、接着性、電気特性などを持っている。

そのため、この高耐熱性無溶剤ワニスは、現在絶縁材料として広く使用されているエポキシレジンをはじめ新レジンとして、無溶剤ワニスだけでなく、注型レジン、成形材料、積層材料、FRP及びFW用材料、溶剤型ワニス、フォーム、接着剤など幅広い用途が期待できる。

### 参考文献

- 1) 神戸：「高分子の熱分解と耐熱性」，培風館（1974）
- 2) C. W. Snyder：“Xylok High Performance Resins”，33rd Annual Technical Conference, SPE 624（1975）
- 3) 秋山ら：「加熱硬化により耐熱樹脂化する組成物」，特公昭45-954（1970）
- 4) H. Lee：“Handbook of Epoxy Resins”，McGraw-Hill Book Co.（1967）
- 5) B. V. Wert et al：“New Solventless Silicone Impregnant for Severe Duty, Severe Environment Motor Applications”，10th Electrical Insulation Conference, IEEE, 253（1971）



## 絶縁ゲート型電界効果トランジスタの製法

吉田 功・徳山 魏・他2名  
特許 第776625号（特公昭49-36514号）

本発明は、絶縁ゲート型電界効果トランジスタ（以下、MIS-FETと略す）の製法に関するものであり、特に、ドレイン領域が低不純物濃度領域とこの領域内に設けられた同一導電型の高不純物濃度領域とから構成されたMIS-FETの製法に関するものである。

本発明は、まず半導体基板①の表面にゲート電極⑩を設け、その電極をマスクにして基板と逆導電型の不純物のイオン⑪を打ち込み、少なくともドレイン領域に相当する箇所に低不純物濃度領域③を形成し、更にその低不純物濃度領域及びソース領域に相当する領域に基板と逆導電型の高不純物濃度領域④、⑤を形成することによりMIS-FETを製作する。

本発明によれば、ドレイン領域を低不純物濃度領域と、これに囲まれた高不純物濃度領域とから構成するため、空乏層のゲ-

ト領域への伸びは抑制され、その結果、チャンネル長を短くでき、しかもドレインソース間の耐圧が高いMIS-FETが得られる。

また、本発明では、イオン打ち込み法を利用するために不純物濃度の制御が極めて容易であり、製作時間が短く、製作温度が低くて済み、大量生産に適した製作方法である。

更に、本発明ではイオン打ち込み法の利用により、ソース領域、ドレイン領域がセルフアラインされているので、安定性、肩特性の優れたMIS-FETが得られる。

図1で、(a)は低不純物濃度領域形成工程図、(b)は高不純物濃度領域形成工程図、(c)は完成図である。

同図中の符号は、①：半導体基板、②、③：低不純物濃度領域、④、⑤：高不純物濃度領域、⑥：絶縁膜、⑦：絶縁層、⑧：ソース電極、⑨：ドレイン電極、⑩：ゲート電極、⑪：不純物イオンを示す。

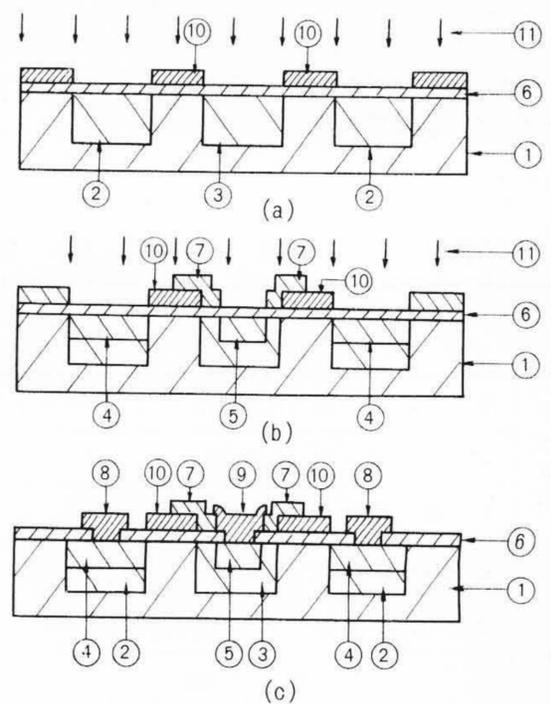


図1 MIS-FET製作工程図（特許第776625号図面）