

## 高温環境下における水蒸気透過度測定技術の開発

飯塚 真也\*<sup>1</sup> 村田 一英\*<sup>1</sup> 関根 正裕\*<sup>2</sup>

### Development of High-temperature Water Vapor Transmission Rate Measurement Method

IIZUKA Shinya\*<sup>1</sup>、MURATA Kazuhide\*<sup>1</sup>、SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

#### 抄録

内圧の上昇を抑える圧力調整機構を組み込んだ新しいネジ式カップを開発し、高温下における水蒸気透過度測定に適用可能か検討した。85℃におけるポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリプロピレンフィルムの水蒸気透過度を測定したところ、カップ内空気の膨張による試料の破損を起こすことなく水蒸気透過度測定を行うことができた。また、25～85℃におけるポリプロピレンフィルムの水蒸気透過度にはアレニウスプロットの直線関係が見出され、改良カップ法による測定の妥当性が示された。

キーワード：水蒸気透過度、透湿度、カップ法、60℃ 90%RH、85℃ 85%RH

#### 1 はじめに

電子製品の長寿命化や高信頼性化につながる高気密パッケージの実現のため、有機・無機ハイブリッドによる水蒸気バリアフィルムや高耐熱シール材など、様々な防湿材料が開発されている。これらの材料開発を進めるうえで、電子製品の信頼性評価条件（60℃、90%RH<sup>1)</sup>あるいは85℃、85%RH<sup>1)-2)</sup>）に合わせた物性評価が求められているが、このような高温下における水蒸気透過度測定方法がISO等で定められておらず、現在は各々が独自の手法で実施している。

カップ法<sup>3)</sup>は最も基本的かつ簡易的な水蒸気透過度測定方法であるが、試料の固定に用いる封ろう剤の融点が50～60℃程度であることや、カップ内圧が上昇して試料に変形や破損が生じるなどの問題があり、信頼性評価条件のような高温下で

の測定には適さない。

本研究では、これらの問題について解決を試み、カップ法を用いた高温下における新たな水蒸気透過度測定手法の確立を目指した。

#### 2 実験方法

##### 2.1 試料

フィルム試料として、ポリエチレンテレフタレート（PET、東レ(株)、ルミラー-S10、膜厚25μm）、ポリプロピレン（PP、ワークアップ(株)、OPP袋、膜厚30μm）を用いた。吸湿剤として、無水塩化カルシウム（和光純薬工業(株)、水分測定用）を使用した。

##### 2.2 水蒸気透過度測定

水蒸気透過度はJIS Z 0208に従い測定した。すなわち、試料を装着した吸湿剤入りアルミカップを所定温度、90%RHの恒温恒湿槽内に設置し、所定の時間間隔でカップ質量を測定し、その質量変化から水蒸気透過度を求めた。高温測定では融

\*<sup>1</sup> 北部研究所 技術・事業化支援室

\*<sup>2</sup> 技術支援室 副室長

点の低い封ろう剤を使用できないため、JIS L 1099 に示されたネジ式カップ (図 1) を使用した。また、オイルコンパウンド (HIVAC-G、信越化学工業(株)) を塗布してカップの気密性を高めた。質量変化の測定はカップの質量変化が 2 g 以内となる時間間隔で行い、カップを槽外へ出した時間は経過時間から差し引いた。40 を超える恒温恒湿器から取り出したカップは、シリカゲル入りデシケータ内で 10~30 分間放冷した後に質量測定を行い、冷却時間も含めて経過時間から差し引いた。



図 1 ネジ式カップ (JIS L 1099)

### 2.3 圧力調整機構

測定中の内圧変化によって生じる試料の損傷を回避するため、図 1 のネジ式カップに圧力調整機構 (特許出願中) を設けた。すなわち、側面に穴を開けたポリプロピレンガasketとアルミラミネート袋 (HRS-1422S、メイワパックス) を組み合わせた圧力調整ガasket (図 2) を作成し、図 3 に示す位置へ設置して、カップ内部の圧力変化を抑える機構を組み込んだ。この方法で測定したアルミ箔 30  $\mu\text{m}$  厚の水蒸気透過度は 85 , 90 %RH において 0.2  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$  以下であり、カップは高い気密性をもつことを確認した。水蒸気透過度測定は 2.2 と同様の方法で行った。カップの質量を測定する際は、圧力調整ガasketを折りたたみ、分析用電子天秤 ((株)エー・アンド・デイ, GR-200) の風防内へカップを入れた。

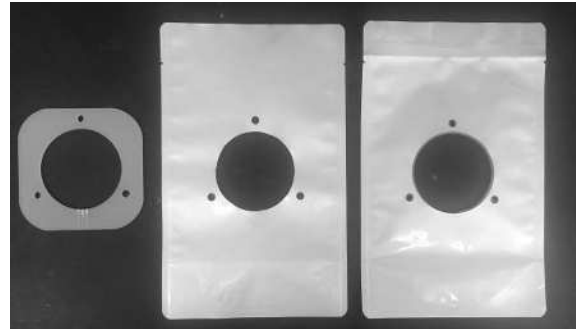


図 2 圧力調整ガasketと各部材

左：側面に穴を開けたポリプロピレンガasket

中：切り抜いたアルミラミネート袋

右：圧力調整ガasket

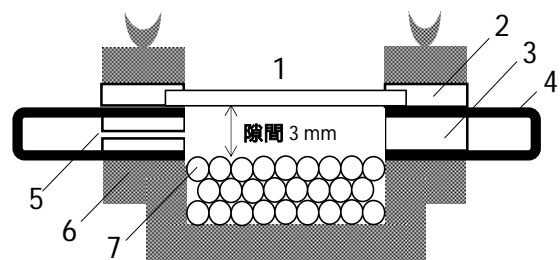


図 3 圧力調整機構を組み込んだカップの模式図

1. 試料 2. シリコンゴム

3. ポリプロピレンガasket

4. アルミラミネート袋 5. 側面の穴

6. アルミカップ 7. 塩化カルシウム

## 3 結果及び考察

### 3.1 圧力調整機構の効果

PET を装着した従来のカップ、および圧力調整機構を設けたカップ (以下、改良カップ) を 85 , 90 %RH の恒温恒湿器内に 24 時間静置し、次に室温で 30 分間放冷し、この加熱放冷操作を 3 回繰り返した後の試料の様子を図 4 に示した。従来のカップに装着した PET はカップの外側へドーム状に膨らんだ形状のまま冷却されており、改良カップの PET は水平に装着した状態を保っていた。

カップの中には吸湿剤と共に空気が密封されているため、従来のカップを室温から 85 へ加熱すると空気が膨張し、PET をカップの内側から外側へ押し上げた。その結果、PET がドーム状に変形した。PET の変形は透過面積の増加と膜

厚の減少につながり、測定値が大きくなる方向の誤差を与えるものと推察された。一方、改良カップの場合はカップ内圧を調整できるため、加熱により空気が膨張した場合においても PET には強い圧力が加わらず、PET の損傷を回避できた。

PP を従来のカップに装着した場合においても圧力変動による損傷が生じたが、改良カップではこれを回避できた。

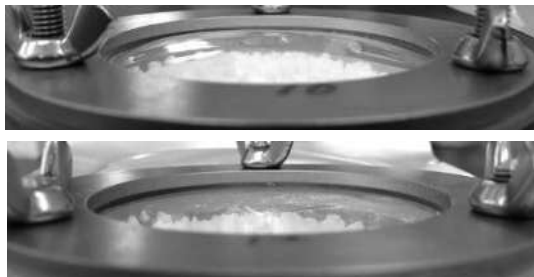


図4 85 水蒸気透過度測定後の PET の様子  
上：従来のカップ 下：改良カップ

### 3.2 高温環境下における水蒸気透過度測定

PP フィルムを 40 および 85 で測定した際の、従来のカップと改良カップの質量変化を図5に示す。40 の測定では従来のカップと改良カップでほぼ同一の結果が得られており、改良カップは JIS Z 0208 と同等の結果が得られることが示された。85 の測定では、従来のカップの方が改良カップよりも質量変化が大きかった。これは、従来のカップに装着された PP に損傷が発生したため水蒸気透過が過大になっているのに対し、改良カップの PP は損傷が発生しておらず正しい水蒸気透過が行われているものと推察された。

従来のカップおよび改良カップを用いて PP フィルムの水蒸気透過度を 25～85 の範囲で測定し、縦軸を水蒸気透過度の対数、横軸を温度の逆数としたアレニウスプロットを図6に示す。改良カップによる測定値は 25～85 の範囲で直線関係が見出された。一方、従来のカップでは 25～60 で直線関係が見られたものの、70 以上で直線関係から外れた。一般的な高分子膜の水蒸気透過現象はアレニウスの式に従うことが知られ

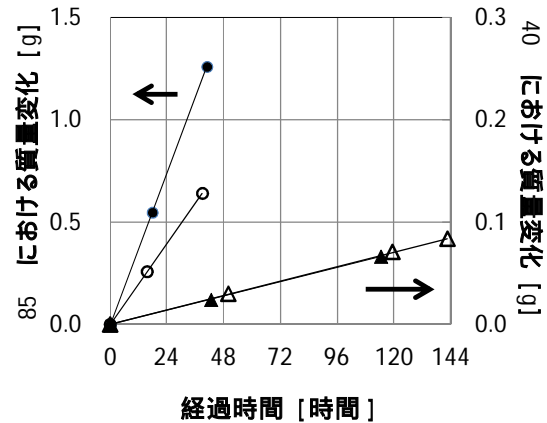


図5 PP を測定した場合のカップ質量変化

●：従来のカップ 85 ○：改良カップ 85  
▲：従来のカップ 40 △：改良カップ 40  
定常状態となった時間を 0 とした

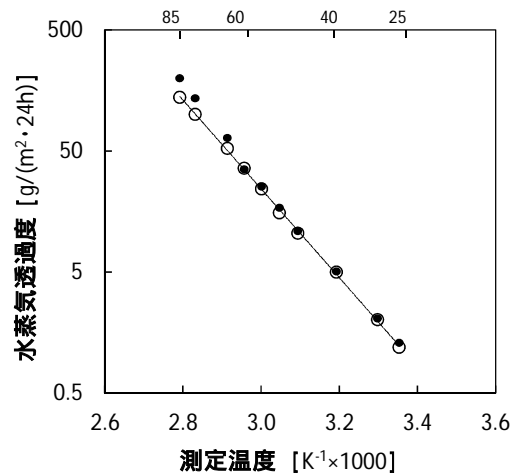


図6 25～85 で測定した PP の水蒸気透過度

●：従来のカップ ○：改良カップ

ていることから<sup>4)</sup>、改良カップによる PP の測定が 25～85 の範囲で妥当であり、従来のカップによる 70～85 の測定が不適であるものと推察された。

PET フィルムの水蒸気透過度も同様に 25～85 で測定してアレニウスプロットをとると、従来のカップではばらつきのある値となったが、改良カップにおいては透過性の“転移点”が見出された。この転移点は PET のガラス転移に関連する現象であると推察されるが、詳細については来年度の検討項目とした。

#### 4 まとめ

圧力調整機構を設けた改良カップを用いることで、高温下の水蒸気透過度測定時に発生していたPET フィルムの膨張を回避することができた。加えて、この改良カップでPPの水蒸気透過度を測定したところ、25～85 の範囲でアレニウスプロットの直線関係が見出され、この測定が妥当であることが推察された。

#### 参考文献

- 1) JEITA ED - 4701/100A 半導体デバイスの環境及び耐久性試験方法(寿命試験I)
- 2) JIS C 60068-2-67:2001 環境試験方法-電気・電子 - 基本的に構成部品を対象とした高温高湿, 定常状態の促進試験
- 3) JIS Z 0208:1976 防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)
- 4) 永井一清 編「バリア技術 基礎理論から合成・成型加工・分析評価まで」p.62, 共立出版(2014)