

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4482951号  
(P4482951)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO9D 179/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 179/08	B
<b>CO8L 79/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 79/08	C
<b>CO9D 7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 79/08	Z
		CO9D 7/02	

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-59398	(73) 特許権者	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年3月5日(1999.3.5)	(74) 代理人	100086494 弁理士 徳高 哲夫
(65) 公開番号	特開2000-256618(P2000-256618A)	(72) 発明者	小野瀬 勝博 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎工場内
(43) 公開日	平成12年9月19日(2000.9.19)	(72) 発明者	平田 知広 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎工場内
審査請求日	平成18年2月10日(2006.2.10)	(72) 発明者	大川原 敏一 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びそれを含む被膜形成材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂溶液に、無機フィラーを配合した処理剤溶液を分散させてなる、チクソトロピー性を有する樹脂組成物であって、  
樹脂溶液が、シリコン変性されたポリアミドイミド樹脂の溶液であり、  
処理剤溶液が、シロキサン繰り返し単位を2個以上有し、末端に無機フィラー表面の水酸基と反応する官能基を1個以上有する予め3次元架橋したシリコンオリゴマーの溶液である樹脂組成物。

【請求項2】

請求項1記載の樹脂組成物を含む被膜形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スクリーン印刷機、ディスペンサ、スピンコータなどの塗布方法に適したチクソトロピー性を有する樹脂組成物及びそれを含む被膜形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子部品の分野においては、小型化、薄型化、高速化への対応から、耐熱性、電気特性及び耐湿性に優れる樹脂としてエポキシ樹脂に代わり、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂が使用されている。これらの樹脂は、樹脂構造が剛直であり

薄膜基材に用いた場合、硬化後の基材が大きく反り、硬化膜は柔軟性に欠け、屈曲性に劣る問題がある。そこで、低反り性、柔軟性を改善するために、樹脂を可とう化及び低弾性率化した変性されたポリアミドイミド樹脂（特開昭62-106960号公報、特開平8-12763号公報、特開平7-196798号公報）が提案されている。これら樹脂に、耐熱性を付与させるために高分子量エポキシ樹脂を配合したり、塗布時の作業性及び塗布後の形状保持性を付与するために無機フィラーを直接分散させたりしているが印刷性及作業性の点で好ましくなかった。また、無機フィラーを直接粉体状態で樹脂溶液に分散させているため、無機フィラー同士が二次凝集する問題がある。

#### 【0003】

従来、無機フィラーの分散性を向上させる手法としては、3本ロールやろ過器等の機械的処理方法の他に、カップリング剤等の処理剤により予め表面処理した表面処理無機フィラーを用いる方法がある。しかしながら、表面処理無機フィラーはコストが高く、市販されている表面処理無機フィラーの種類も非常に限られているため、各種樹脂配合に適した表面処理無機フィラーを選択するのは困難であった。また、無機フィラーを処理する場合、通常は処理剤の希釈溶液に浸漬またはスプレー等による噴霧後、加熱乾燥させる。この乾燥工程は、次の2つの問題を持っている。一つは、表面処理無機フィラーの表面にカップリング剤がオリゴマー化して物理的吸着層を形成する。もう一つは、表面処理無機フィラーが凝集するため樹脂溶液等への配合時に微粉碎する必要がある。このため、物理的吸着層や不均一な処理層は、被膜形成した場合に界面の接着性を低下させる。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、印刷性、作業性、形状保持性及び分散性を一段と向上させた樹脂組成物及びそれを含む被膜形成材料を提供するものである。

#### 【0005】

##### 【解決するための手段】

本発明は、樹脂溶液に、無機フィラーを配合した処理剤溶液を分散させてなる、チクソトロピー性を有する樹脂組成物を提供するものである。

#### 【0006】

また、本発明は、上記の樹脂組成物を含む被膜被膜形成材料を提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明に用いられる樹脂溶液としては、熱可塑性又は熱硬化性の樹脂の溶液が用いられる。熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂等が好適に用いられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、変性されたポリアミド樹脂、変性されたポリアミドイミド樹脂、変性されたポリアミド樹脂等が好適に用いられる。好ましくは、耐熱性や電気的特性を考慮してポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、変性されたポリアミド樹脂、変性されたポリアミドイミド樹脂及び変性されたポリアミド樹脂が好適に用いられる。変性された樹脂としては、シリコンで変性されたポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は併用することもできる。

#### 【0008】

樹脂溶液は上記の樹脂を - ブチロラクトン、N - メチル - 2 - ピロリドン等の比較的高沸点の溶剤に、樹脂分が好ましくは30～60重量%になるように溶解した溶液が用いられる。

#### 【0009】

本発明の処理剤溶液としては、処理剤としてカップリング剤やシリコンオリゴマーを溶解した溶液が用いられる。カップリング剤としてはシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等があり、シラン系カップリング剤としては、一般にエポキシシラン系、アミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系及びこれらの複合系等がある。これらは数種類を併用してもよく、配合比も

10

20

30

40

50

特に制限はない。

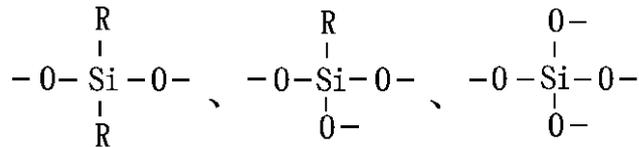
【0010】

処理剤としては、より優れた印刷性や分散性を発現する目的で、予め3次元架橋したシリコンオリゴマーが好ましく用いられる。シリコンオリゴマーとしては、シロキサン繰返し単位を2個以上有し、末端に無機フィラー表面の水酸基と反応する官能基を1個以上有するものが好ましく用いられる。その分子量や骨格等に特に制限はないが、シロキサン単位の重合度が2~70程度のものが好ましく、重合度はGPCによる重量平均分子量から換算して求められる。重合度が大きいと、処理むらが起こりやすく耐熱性が低下する傾向がある。2官能性、3官能性、4官能性シロキサン単位はそれぞれ下記に示す構造で示される。

10

【0011】

【化1】



ここで、Rはそれぞれ同じか又は異なる有機基であり、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基等を例示でき、これらが特に好適である。

20

【0012】

シリコンオリゴマーの無機フィラー表面の水酸基と反応する官能基としては、特に制限はないが、アルコキシル基やシラノール基等が好ましい。また、シリコンオリゴマーは分子内に3官能性以上のシロキサン単位を1種類以上含有していることが好ましく、更には4官能性シロキサン単位がシリコンオリゴマー全体のシロキサン単位に対して15mol%以上であるものがより好ましい。シリコンオリゴマーは、予め3次元架橋しているものが好ましく用いられるが、無機フィラーと配合する前にゲル状態とならない程度に反応させたものを用いることが好ましい。このためには、シリコンオリゴマーを合成する際の反応温度、反応時間、オリゴマー組成比、触媒の種類や量を変えて反応の程度を調整する。触媒としては、酢酸、塩酸、マレイン酸、リン酸等の酸性溶液を用いることが好ましい。シリコンオリゴマーは前記カップリング剤と併用することができる。併用するカップリング剤の種類等及び配合量は、特に制限はない。

30

【0013】

これらの処理剤は溶剤に溶解して希釈し処理剤溶剤とする。ここで用いられる溶剤には特に限定はなく、好ましくはエーテル系溶媒、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、含硫黄系溶媒、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、エステル系溶媒、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸セロソルブ、ケトン系溶媒、例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、芳香族炭化水素系溶媒、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられ、単独又は2種類以上組み合わせで使用することができる。これらは何種類かを混合してもよい。また、処理液の固形分濃度は特に制限はなく、処理剤の種類や無機フィラーへの付着量等により適宜変更できるが、0.1重量%~50重量%の範囲が好ましい。0.1重量%より低いと処理剤の効果は発現しにくい傾向があり、50重量%より多いと耐熱性等が低下する傾向がある。

40

【0014】

本発明においては処理剤溶液中に無機フィラーを配合しておく。ここで用いられる無機フィラーは特に制限はなく、例えば、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、溶融

50

シリカ、破碎シリカ、ヒュームドシリカ、硫酸バリウム、ガラス短繊維やホウ酸アルミニウムや炭化ケイ素等の各種ウスカ等が用いられる。また、これらを数種類併用しても良く、配合量や配合比率も特に限定するものではないが、処理剤溶液中に、処理剤溶液に対して好ましくは1～300重量%、より好ましくは5～150重量%になるように配合する。処理剤溶液に配合された無機フィラーは処理剤により処理され、表面処理した無機フィラーとなる。

#### 【0015】

前記樹脂溶液に前記処理剤溶液を分散させることにより本発明のチクソトロピー性を有する樹脂組成物が得られる。分散は好ましくは両溶液を常温で攪拌することにより行われる。このとき、樹脂溶液と処理剤溶液の配合割合は、樹脂溶液の固形分100重量部に対して処理剤溶液の固形分が5～100重量部となるように配合することが好ましい。

10

#### 【0016】

本発明の樹脂組成物は、被膜形成材料として好適に用いられる。この樹脂組成物には、塗工時の作業性及び被膜形成前後の膜特性を向上させるため、消泡剤、レベリング剤等の界面活性剤類、染料又は顔料等の着色剤類、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、滑剤を添加することもできる。

#### 【0017】

本発明になる樹脂組成物は、例えば、電子部品用オーバーコート材、液状封止材、エナメル線用ワニス、電気絶縁用含浸ワニス、注型ワニス、マイカ、ガラスクロス等の基材と組み合わせたシート用ワニス、MCL積層板用ワニス、摩擦材料用ワニス、プリント基板分野などにおける層間絶縁膜、表面保護膜、ソルダレジスト層、接着層などや、半導体素子などの電子部品にも使用でき、被膜形成材料として好適に用いられる。また、本発明の被膜形成材料はスクリーン印刷に好適に用いられる。

20

#### 【0018】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0019】

##### 実施例1

攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、シランカップリング剤として -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(A-187、日本ユニカー株式会社製商品名)とトリエチレングリコールジメチルエーテルを加えて、固形分20重量%の処理剤溶液を作製した。この処理剤溶液を硫酸バリウム(堺化学工業株式会社製 商品名:B-30)に対して固形分10重量%になるように配合し、表面処理した無機フィラー入り処理剤溶液を得た。シリコンで変性されたポリアミドイミド樹脂溶液(樹脂分40重量%、溶剤: -ブチロラクトン/トリエチレングリコールジメチルエーテル=65/35(重量比))の樹脂分100重量部に対してEp-1004(油化シェルエポキシ株式会社製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)を20重量部を加え、表面処理した無機フィラー入り処理剤溶液を無機フィラー換算で20重量部加え1時間攪拌してポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

30

40

#### 【0020】

##### 実施例2

攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、ジメトキシジメチルシランを72g、テトラメトキシシランを72g、メタノールを36g配合した溶液に、リン酸を1.1g、蒸留水を55.6g配合後50℃で8時間攪拌し、シリコンオリゴマーを合成した。得られたシリコンオリゴマーのシロキサン単位の重合度は23であった。このシリコンオリゴマー溶液にトリエチレングリコールジメチルエーテルを加えて、固形分20重量%の処理剤溶液を作製した。この処理剤溶液を硫酸バリウム(堺化学工業株式会社製 商品名:B-30)に対して固形分10重量%になるように配合し、必要に応じてトリエチレングリコールジメチルエーテル等の溶剤を加えて50℃で1時間攪拌し、表

50

面処理した無機フィラー入り処理剤溶液を得た。

【 0 0 2 1 】

シリコンで変性されたポリアミドイミド樹脂溶液（樹脂分 4 0 重量%、溶剤： - ブチロラクトン/トリエチレングリコールジメチルエーテル = 6 5 / 3 5（重量比））の樹脂分 1 0 0 重量部に対して E p - 1 0 0 4（油化シェルエポキシ株式会社製商品名、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂）を 2 0 重量部を加え、表面処理した無機フィラー入り処理剤溶液を無機フィラー換算で 2 0 重量部加え 1 時間攪拌してポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

【 0 0 2 2 】

実施例 3

実施例 2 においてシリコンオリゴマー処理剤溶液を硫酸バリウムに対して 5 重量%とした以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行いポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

【 0 0 2 3 】

実施例 4

実施例 2 においてシリコンオリゴマー処理剤溶液を硫酸バリウムに対して 3 重量%とした以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行いポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

【 0 0 2 4 】

実施例 5

実施例 2 においてシリコンオリゴマー処理剤溶液を硫酸バリウムに対して 2 重量%とした以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行いポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

【 0 0 2 5 】

実施例 6

実施例 2 においてシリコンオリゴマー処理剤溶液を硫酸バリウムに対して 1 重量%とした以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行いポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

【 0 0 2 6 】

比較例 1

実施例 2 においてシリコンオリゴマー処理剤溶液を硫酸バリウムに対して 0 重量%とした以外は、実施例 1 と全く同様の操作を行いポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

【 0 0 2 7 】

比較例 2

比較例 1 と全く同様の操作を行いポリアミドイミド樹脂ペーストを得た後に三本ロールを 3 回通過させてポリアミドイミド樹脂ペーストを得た。

【 0 0 2 8 】

上記の実施例及び比較例で得られたポリアミドイミド樹脂ペースト及びポリアミドイミド樹脂組成物の特性を下記の方法で測定し、結果を表に示した。

( 1 ) 印刷性

1 0 0  $\mu$ m のポリイミドフィルム上に、得られたポリアミドイミド樹脂ペーストを印刷機（ニューロング株式会社製 商品名： L S 3 4 G X ）とメッシュ版（株式会社ムラカミ製 1 5 0 メッシュ）で印刷速度 1 0 0 mm / s e c で 1 0 mm 角を印刷し、空気雰囲気 9 0 で 3 0 分乾燥後、空気雰囲気 1 6 0 で 6 0 分加熱硬化して得られたポリアミドイミド樹脂被膜について万能投影機（ニコン株式会社製 倍率 5 0 倍）でポリアミドイミド樹脂被膜表面状態を  $\circ$  : 表面に凹凸なし、 $\times$  : 表面に凹凸ありとして評価した。また、ポリアミドイミド樹脂被膜を厚み計（ONO S O K K I 製 商品名： G S 5 5 1 ）でポリアミドイミド樹脂被膜の厚みを 5 点測定してバラツキを調べた。

( 2 ) 形状保持性

1 0 0  $\mu$ m のポリイミドフィルムに 1 8  $\mu$ m の銅箔を用いた銅回路（回路幅が 5 0  $\mu$ m 回路間隔が 5 0  $\mu$ m ）上に、得られたポリアミドイミド樹脂ペーストを印刷機（ニューロング株式会社製 商品名： L S 3 4 G X ）とメッシュ版（株式会社ムラカミ製 1 5 0 メッシュ）で印刷速度 1 0 0 mm / s e c で 1 0 mm 角を印刷し、空気雰囲気 9 0 で 3 0 分乾燥後、空気雰囲気 1 6 0 で 6 0 分加熱硬化して得られたポリアミドイミド樹脂

10

20

30

40

50

被膜について万能投影機（ニコン株式会社製 倍率50倍）で印刷エッジ部分を観察し、銅回路際のにじみ出た樹脂被膜長さを形状保持性とした。

（3）分散性

分散性は粒度ゲージ（ヨシミツ精機株式会社 商品名：I I型）を用いて均等な速さで1秒以内でポリアミドイミド樹脂ペーストをかきとり用金属製刃を動かして溝内に10mm以上の連続した線が一つの溝について2本以上の線が揃い始めた点を最大粒子径とした。

（4）揺変性

揺変性は、B型粘度計（ブルックフィールド社 商品名：DV-III、スピンドル14番）を用いて温度25℃で10rpm、1rpmで測定し、1rpmの粘度測定値を10rpmの粘度測定値で割った値を揺変度とした。

10

【0029】

以上の結果から、次のことが分かる。

【0030】

実施例1～6は、印刷後の表面状態が良好で、印刷性及び分散性が向上する。また、シリコーンオリゴマー処理剤溶液量を使用した実施例2～6は、増やすに従い揺変性が大きくなり形状保持性が小さくなる。更に、実施例1は無機フィラーをシリコーンオリゴマーで表面処理することにより三本ロールを行った比較例2と同等以上に分散性が向上する。

【0031】

【表1】

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
印刷性	表面状態	○	○	○	○	○	○	×	×
	厚さ分布 ( $\mu\text{m}$ )	2	2	2	1.0	0.5	0.5	2	1.5
形状保持性 ( $\mu\text{m}$ )		138	83	109	116	125	120	137	140
分散性	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	7	7	10.5	12.5	13	18	20	8
揺変度		1.61	2.84	2.45	2.26	2.12	1.99	1.57	1.57
三本ロールの有無		無	無	無	無	無	無	無	有

20

30

【0032】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物及び被膜形成材料は、印刷性において表面状態や厚さ分布が良好で、回路上に樹脂被膜を形成した場合においても形状保持性が良好で、作業性に優れ、かつ従来行ってきた三本ロール等を行うことなく分散性に優れている。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高野 希

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館研究所内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 国際公開第97/001595(WO, A1)

特開昭50-064354(JP, A)

特開平03-031380(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00~10/00

101/00~201/10