

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59358

(P2004-59358A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C04B 35/632	C04B 35/00 108	4G030
C08F 220/18	C08F 220/18	4J002
C08K 5/12	C08K 5/12	4J100
C08L 33/10	C08L 33/10	
//(C08F 220/18	C08F 220/18	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-218032 (P2002-218032)	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成14年7月26日 (2002.7.26)	(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
		(72) 発明者	高戸 幸一 大阪府八尾市大竹1-73
		(72) 発明者	山本 恵造 大阪府泉大津市尾井千原町3-4-501
		Fターム(参考)	4G030 PA22 4J002 BG012 BG051 EH146 FD026 GH00 GQ00 4J100 AJ02Q AL04P AL05P CA04 DA01 DA25 FA19 JA03 JA46

(54) 【発明の名称】 低温焼成セラミックバインダー樹脂

(57) 【要約】

【課題】低温焼成ガラスセラミック基板、感光性ガラスペースト、光分解触媒セラミックバインダー樹脂に関して、熱分解温度が低く、グリーンテープに適度の強度と柔軟性を付与し、積層性や密着性に優れたセラミックバインダー樹脂を提供する。

【解決手段】重合性原料としてメタクリル酸アルキルエステルを90重量%以上用いてなるバインダー樹脂であり、該バインダー樹脂の重量平均分子量が20万以上であり、且つ、ガラス転移温度が-20~60の範囲のメタクリル樹脂であることを特徴とする低温焼成セラミックバインダー樹脂である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

重合性原料としてメタクリル酸アルキルエステルを90重量%以上用いてなるバインダー樹脂であり、該バインダー樹脂の重量平均分子量が20万以上であり、且つ、ガラス転移温度が-20～60の範囲のメタクリル樹脂であることを特徴とする低温焼成セラミックバインダー樹脂。

【請求項 2】

重合性原料中にメタクリル酸を0.01～1.0重量%の範囲で含有する請求項1記載の低温焼成セラミックバインダー樹脂。

【請求項 3】

メタクリル酸アルキルエステルが、メタクリル酸イソブチル及びノ又はメタクリル酸2-エチルヘキシルである請求項1又は2記載の低温焼成セラミックバインダー樹脂。

【請求項 4】

更に、可塑剤として、アルキル基の炭素数が1～8の範囲であるフタル酸ジアルキルをバインダー樹脂に対して、0.1～20重量%含有する請求項1～3の何れか一項に記載の低温焼成セラミックバインダー樹脂。

【請求項 5】

示差熱分析法（測定条件：示差熱天秤 TG8110、（株）リガク製、試料量10±1mg、空気気流中、空気流量150ml/分、昇温速度20/分）による測定において、熱分解温度が400以下であり、且つ、400での残炭率が0.5重量%以下である請求項1～4の何れか一項に記載の低温焼成セラミックバインダー樹脂

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、セラミック成形に使用されるバインダー樹脂、特に低温焼成されるセラミックバインダー樹脂に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、半導体素子を実装する基板において、絶縁性に優れ、熱伝導率の高いセラミック材料として、例えば、アルミナ、窒化珪素、ガラスセラミックなどが使用されつつある。その中でもガラスセラミックは、基板と同時焼成される配線材料の導通抵抗が低いAg、Cu、Auを使用できることからその有用性が高まっている。

【0003】

配線印刷を施すための焼成前生シート（グリーンシート）は、通常は積層、脱バインダー、焼結という一連の工程を経て製造される。この用途でのセラミックグリーンシートに対する要求特性としては、1 脱バインダー性〔即ち、バインダーの熱分解温度が低く、且つ焼成後の残炭物（有機残査）が少ないこと〕、2 ピアホール（積層基板間の導通孔）加工や積層成形されるための十分なグリーンテープ強度、3 適度の柔軟性、4 適度の密着性などが要求される。

【0004】

また、プラズマディスプレイ（PDP）で使用されるガラス粉末と感光性樹脂組成物からなる感光性ガラスペーストにおいても、低温焼成可能で焼成後の残炭物の少ないバインダー樹脂は脱バインダー時間の短縮による生産性、ユーティリティコストの面からも有用視されている。

【0005】

更に、屋外汚染物の光分解機能を持つ酸化チタンが研究され、屋外標示物の表面コート材や抗菌、防汚タイルとして実用化されてきている。耐久性を要求されるこのような用途でガラス等低融点素材に焼き付けできるコーティング材やグリーンテープ、釉薬のバインダーとして低温熱分解性で且つ薄膜グリーンテープ強度と適度の柔軟性と密着性をもつバインダー樹脂が求められている。

10

20

30

40

50

【0006】

セラミックバインダー樹脂としては、従来、PVB（ポリビニルブチラール）、PVA（ポリビニルアルコール）、PEG（ポリエチレングリコール）、PEO（ポリエチレンオキサイド）等が使用されてきた。中でもPVBはグリーンテープ強度と適度の柔軟性を付与できることから広く用いられてきた。PVA、PEG、PEOは経済的優位性からセラミック粉体をプレス成形する用途で主に使用されている。しかしこれらのバインダー樹脂は熱分解温度が高いために本発明の目的とする用途には適さない。

【0007】

セラミックバインダー樹脂の中で比較的低温で熱分解する樹脂として、アクリル系バインダー樹脂（特開平9-142941号公報、特開平10-291834号公報など）が提案されているが、かかるアクリル系バインダー樹脂は、用いられる（メタ）アクリル樹脂のモノマー組成によって熱分解温度に著しく差があり、ガラス転移温度（Tg）の高い樹脂はグリーンテープに成形した場合に脆く、また積層性や密着性が悪く本発明の用途に適さないという問題があった。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、低温焼成ガラスセラミック基板、感光性ガラスペースト、光分解触媒セラミックバインダー樹脂に関して、熱分解温度が低く、残炭率が低く、グリーンテープに適度の強度と柔軟性を付与し、積層性や密着性に優れたセラミックバインダー樹脂を提供することにある。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、低温焼成セラミックバインダー樹脂として、メタクリル酸アルキルエステル的一种又は二種以上を90重量%以上からなるバインダー樹脂であり、重量平均分子量（Mw）が20万以上であり、且つガラス転移温度（Tg）が-20～60のメタクリル樹脂であることを特徴とする低温焼成セラミックバインダー樹脂を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明は、重合性原料としてメタクリル酸アルキルエステルを90重量%以上用いてなるバインダー樹脂であり、該バインダー樹脂の重量平均分子量が20万以上であり、且つ、ガラス転移温度が-20～60の範囲のメタクリル樹脂であることを特徴とする低温焼成セラミックバインダー樹脂である。

30

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

【0012】

本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂は、重合性原料としてメタクリル酸アルキルエステルを90重量%以上用いてなるバインダー樹脂であり、該バインダー樹脂の重量平均分子量が好ましくは20万以上であり、且つ、ガラス転移温度が好ましくは-20～60の範囲のメタクリル樹脂であることを特徴とする。

40

【0013】

本発明で使用するメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル（MMA）、メタクリル酸エチル（EMA）、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル（IBMA）、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリルなどが挙げられ、これらの中的一种又は二種以上を用いることができる。かかるメタクリル酸アルキルエステルの中でもメタクリル酸イソブチル（IBMA）、メタクリル酸2-エチルヘキシルが好ましく、これらは単独使用でも併用でも構わない。

【0014】

更に、本発明においては、前記メタクリル酸アルキルエステルと共に共重合可能なメタク

50

リル酸エステルを重合性原料として併用することが可能である。前記メタクリル酸アルキルエステルと共重合可能なメタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0015】

その他に前記メタクリル酸アルキルエステルと共に共重合可能な重合性原料として併用することが可能なものとしては、メタクリル酸(MAA)、アクリルアミド(ADM)、メタクリルアミドなどが挙げられる。これらの中の一つ又は二種以上をメタクリル酸アルキルエステルと共に用いることができる。

10

【0016】

本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂は、重合性原料中にメタクリル酸を0.01~1.0重量%の範囲で含有することが好ましい。かかる範囲でメタクリル酸を用いることにより、該バインダー樹脂のセラミックスへの優れた分散性と親和性を付与することができ、グリーンシートの成形性、加工性改善に優れた効果がある。

【0017】

本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂は、重合性原料としてメタクリル酸アルキルエステルを90重量%以上用いてなるバインダー樹脂であり、熱分解温度が低く、残炭量も少なく、本発明の目的とする用途(例えば、集積回路用ガラスセラミック基板やプラズマディスプレイ用ガラス基板、光分解性酸化チタン含有テープ等の低温焼成)には最適である。

20

【0018】

本発明で用いるメタクリル酸アルキルエステルや共重合可能なメタクリル酸エステルなどの重合性原料を使用したバインダー樹脂の製造方法としては、特に限定しないが、例えば、トルエン等の有機溶剤中に当該メタクリル酸アルキルエステルと重合開始剤としての有機過酸化物を希釈滴下する溶液重合法、水を溶剤にして界面活性剤で当該メタクリル酸アルキルエステルを水溶性無機過酸化物で重合する水分散重合法、あるいは乳化重合法などの方法が挙げられる。

【0019】

本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは20万以上、より好ましくは20万~80万の範囲、特に好ましくは25万~55万の範囲である。バインダー樹脂のMwがかかる範囲であれば、グリーンシート強度、伸率に優れる。

30

【0020】

尚、バインダー樹脂のMwはゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)法により標準物質を用いて測定した値である。

【0021】

本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂で用いるメタクリル樹脂は、Tgが-20~60の範囲であることが好ましい。Tgがかかる範囲にあれば、グリーンシートを成形、加工するのに十分な強度と伸率を付与することが出来る。

40

【0022】

バインダー樹脂のガラス転移温度(Tg)は以下のフォックス式に従って、バインダー樹脂を構成する各構成ポリマーのTgnから計算できる。

フォックス式： $100/Tg = (Wn/Tgn)$

Tg : 重合体の計算Tg(絶対温度)

Wn : 単量体nの重量分率(%)

Tgn : 単量体nのホモポリマーのガラス転移温度(絶対温度)

【0023】

単量体nのホモポリマーのTg値(Tgn)としては、例えば、三菱レイヨン(株)など

50

のモノマーメーカーの技術資料や高分子データハンドブック（培風館発行、高分子学会編（基礎編）、昭和61年1月初版）に記載されている。例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）（105）、ポリメタクリル酸イソブチル（PIBMA）（48）、ポリメタクリル酸ラウリル（-65）、ポリメタクリル酸2-エトキシエチル（-31）、ポリメタクリル酸ジエチルアミノエチル（-5）などである。

【0024】

更に、本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂は、可塑剤を含有することができる。本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂が含有する可塑剤としては、好ましくは、アルキル基の炭素数が1～8の範囲であるフタル酸ジアルキルであり、かかる可塑剤をバインダー樹脂に対して、好ましくは0.1～20重量%の範囲、より好ましくは0.5～5重量%の範囲で含有する。前記フタル酸ジアルキルをかかるとして含有することにより、グリーンシートの強度と伸率のバランスを精密に制御することができ、成形、加工性の優れたグリーンシートを得ることが出来る。

【0025】

本発明で使用する可塑剤は、好ましくはアルキル基の炭素数が1～8の範囲であるフタル酸ジアルキルであり、例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル（DBP）、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）等である。

【0026】

本発明に使用できるセラミックスとしては、例えば、ホウケイ酸系ガラス粉末、アルミナ、窒化珪素などの配線基板セラミック、ガラス転移温度（Tg）350～500、且つ熱軟化温度400～550のプラズマディスプレイ（PDP）などで使用されるガラス粉末、光触媒活性を有する酸化チタン微粉末などである。

【0027】

本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂の熱分解温度は、示差熱分析（DTA）を用いて試料の重量減少率で表示できる。本発明のバインダー樹脂は、例えば、昇温速度20/分、空気気流中の測定で350～400の温度範囲での熱分解率が95%以上であることが好ましい。

【0028】

本発明の低温焼成セラミックバインダー樹脂は、示差熱分析法（測定条件：示差熱天秤TG8110、（株）リガク製、試料量10±1mg、空気気流中、空気流量150ml/分、昇温速度20/分）による測定において、熱分解温度が400以下であり、且つ、400での残炭率が0.5重量%以下であることを特徴とする。

【0029】

セラミックグリーンシートを成形する前のセラミックスラリーや感光性ガラスペーストに使用する溶剤としては、例えば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどが使用できる。

【0030】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、部及び%は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。又、樹脂の諸性質は以下の方法に従い測定した。

【0031】

《実施例1》バインダー樹脂（A-1）の製造

攪拌機、還流冷却器、滴下装置及び温度計をつけた反応器内にトルエン550gを取り、窒素雰囲気下、メタクリル酸2-エチルヘキシル360g、メタクリル酸メチル90gと、ベンゾイルパーオキサイド1.3gをトルエン50gに希釈した重合開始剤を用意する。85に昇温後3時間でメタクリルモノマーと重合開始剤をそれぞれ別個に滴下させる。滴下終了後、110に昇温、5時間保持して重合を完結させた。得られた樹脂は重量平均分子量（Mw）が32万であり、Tgが0であり、粘度が2500mPa・sであ

った。この樹脂をメタクリル系 A - 1 とした。得られた本発明のバインダー樹脂 (A - 1) の特性値 (T g、重量平均分子量 M w、熱分解温度、残炭率) を表 1 にまとめた。

【 0 0 3 2 】

《実施例 2 ~ 5》バインダー樹脂 [(A - 2) ~ (A - 5)] の製造

実施例 1 と同様の操作でメタクリル酸アルキルエステルの種類と比率を変え、表 1 のメタクリル系バインダー樹脂 (A - 2) ~ (A - 5) を得た。得られた (A - 2) ~ (A - 5) の特性値を表 1 にまとめた。

【 0 0 3 3 】

《比較例 1 ~ 4》

比較例として表 1 に、《比較例 1》アクリル 1 (E A / M M A / M A A 系樹脂)、《比較例 2》ポリビニルアルコール (P V A)、《比較例 3》ポリエチレンオキサイド (P E O)、《比較例 4》ポリビニルブチラール (P V B) の特性値をまとめた。

【 0 0 3 4 】

樹脂の熱分解温度、残炭率の測定方法は、熱分析機器 (T G - D T A) の測定条件を昇温速度 2 0 / 分、空気雰囲気下に設定して、樹脂の重量減少率が 9 5 % を越える温度 (熱分解温度) 及び試料容器底部残炭物の状態を目視にて判断した。その結果を表 1 にまとめた。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

表 1 特性値	樹脂の 種類	モノマー組成	T g (°C)	分子量 Mw	熱分解温 度 (°C)	残炭率 (%)
実施例1	A - 1	2-EHMA/MMA	0	320,000	350	0.01以下
実施例2	A - 2	2-EHMA/IBMA	10	350,000	350	0.01以下
実施例3	A - 3	2-EHMA/IBMA/MAA	15	300,000	350	0.03
実施例4	A - 4	MMA/IBMA/2-EHMA/ADM	45	280,000	370	0.2
実施例5	A - 5	2-EHMA/MAA	-8	250,000	350	0.02
比較例1	アクリル 1	EA/MMA/MAA	12	350,000	450	0.8
比較例2	P V A	ポリビニルアルコール	---	---	500	2.0
比較例3	P E O	ポリエチレンオキサイド	---	---	450	1.2
比較例4	P V B	ポリビニルブチラール	---	---	500	1.8

【 0 0 3 6 】

表中に略称を記載した化合物は、以下の通りである。

2 - E H M A : メタクリル酸 2 - エチルヘキシル

M M A : メタクリル酸メチル

I B M A : メタクリル酸イソブチル

M A A : メタクリル酸

A D M : アクリルアミド

E A : アクリル酸エチル
 P V A : ポリビニルアルコール
 P E O : ポリエチレンオキサイド
 P V B : ポリビニルブチラール

【0037】

《応用実施例1～5》及び《応用比較例1～3》

セラミック原料粉末 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 を主成分とするホウケイ酸系ガラス粉末) 100g に表2に示すメタクリル系樹脂と、応用実施例3及び5、応用比較例2の場合のみ更に可塑剤を加え、溶剤としてトルエンを加えて混合分散させ、脱泡してスラリー状にした。このスラリーをポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に均一に塗布し、80 の乾燥機中で2時間保持して、厚さ0.3mmの生シートを得た。この生シートの引っ張り強度、伸び率、テープ表面平滑性、積層性、脱バインダー後の脱バインダー性を評価した。その結果を表2に示す。

10

【0038】

[引っ張り試験の試験条件]

機種: A G S - 5 K N G

メーカー: (株) 島津製作所

試片の大きさ: 10mm × 70mm × 0.3mm

引っ張り速度: 5mm/分

【0039】

[テープ表面平滑性の評価方法]

生シートを用いて、以下の基準に従い目視にて判定した。

: 良好 (凹凸、亀裂の無い状態)

x: 不良 (凹凸または亀裂がみられる状態)

20

【0040】

[脱バインダー性の評価方法]

熱分析測定後のアルミナ容器残部の着色にて判定した。

: 良好 (炭化物がない)

x: 不良 (炭化物が黒色化している)

【0041】

[積層性 (密着性) の評価方法]

生テープを3枚重ねて、50 で加圧 ($150 \text{ Kg} / \text{cm}^2$) 後の層間剥離を指触判断する。

: 良好 (密着している。)

x: 不良 (層間脆化又は亀裂が発生している。)

30

【0042】

《応用実施例6～7》及び《応用比較例4》

セラミック原料粉末 ($\text{ZnO} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ 系) 100g にバインダー樹脂、及びトルエンを混合してスラリー化し、PETフィルムに塗布し、実施例1と同様の操作で厚さ0.3mmの生テープを得て、同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

40

【0043】

《応用実施例8～9》及び《応用比較例5～6》

アナターゼ型酸化チタン100g にバインダー樹脂、応用実施例9の場合のみ更に可塑剤を加え、トルエン、分散剤としてグリセリンモノオレートを混合して実施例1と同様の操作で生テープを得て、同様の評価をした。その結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

表 2-1	セラミックス類/用途	可塑剤有無種類	バインダー特性			生テーパー特性				脱バインダー性
			モノマー組成	Tg (°C)	分子量 Mw, 万	強度 (MPa)	伸び率 (%)	表面平滑性	積層性	
応用実施例 1	ガラス基板	なし	A-1			2.5	23	○	○	○
応用実施例 2	ガラス基板	なし	A-2			2.8	15	○	○	○
応用実施例 3	ガラス基板	DBP	A-4			2.5	20	○	○	○
応用実施例 4	ガラス基板	なし	A-5			2.6	25	○	○	○
応用実施例 5	ガラス基板	DMP	A-3			2.3	27	○	○	○
応用比較例 1	ガラス基板	なし	MMA/IBMA/MAA	80	35	0.7	5	×	×	○
応用比較例 2	ガラス基板	DBP	EA/MMA	10	28	2.6	15	○	○	×
応用比較例 3	ガラス基板	なし	ポリビニルブチラール			2.8	21	○	×	×

10

20

30

40

【 0 0 4 5 】

【 冊 3 】

表2-2	セラミック種 類/用途	可塑剤 有無 種類	ハインダー特性				生テープ特性				脱ハイン ダー性	
			モノマー組成	T _g (°C)	分子量 M _w , 万	強度 (MPa)	伸び率 (%)	表面 滑性	積層性			
応用実施例6	PDPガラス	なし	A-4			2.1	15	○	○	○	○	
応用実施例7	PDPガラス	なし	A-5			1.8	17	○	○	○	○	
応用比較例4	PDPガラス	なし	ポリビニルアルコール				0.8	6	×	×	×	×

10

20

30

40

【 0 0 4 6 】

【 表 4 】

表 2-3	セラミック粉 類ノ用途	可塑剤 有無 種類	バインダー特性			生テープ特性				脱バイン ダー性
			モノマー組成	Tg (℃)	分子量 Mw, 万	強度 (MPa)	伸び率 (%)	表面平 滑性	積層性	
応用実施例 8	光分解チタン	なし	A-3			1.5	1.2	○	○	○
応用実施例 9	光分解チタン	DOP	A-4			1.2	1.8	○	○	○
応用比較例 5	光分解チタン	なし	カルボキシメチルセルロース			0.3	4	×	×	×
応用比較例 6	光分解チタン	なし	EA/IBMA/MAA	65	30	1.8	1.2	○	×	×

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

【 発 明 の 効 果 】

セラミック粉末とバインダー樹脂を含む生シートにおいて、バインダー樹脂の平均分子量が20万以上、ガラス転移温度が-20~60の範囲のメタクリル樹脂を用いることにより、生テープの成形加工に適した特性(強度、伸び率)を有し、低温熱分解性、脱バインダー性に優れ、集積回路用ガラスセラミック基板やプラズマディスプレイ用ガラス基板、光分解性酸化チタン含有テープ等の低温焼成に有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 F 220:06)

F I
C 0 8 F 220:06

テーマコード(参考)