

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4339033号  
(P4339033)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C09D 163/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 163/00
<b>B05D 5/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B05D 5/12 C
<b>B05D 7/24</b>	<b>(2006.01)</b>	B05D 7/24 302U
<b>C09D 5/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 5/24

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-203181 (P2003-203181)	(73) 特許権者	000002299 清水建設株式会社 東京都港区芝浦一丁目2番3号
(22) 出願日	平成15年7月29日(2003.7.29)	(73) 特許権者	000127639 株式会社エービーシー商会 東京都千代田区永田町2丁目12番14号
(65) 公開番号	特開2005-47965 (P2005-47965A)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
(43) 公開日	平成17年2月24日(2005.2.24)	(72) 発明者	田中 勲 東京都港区芝浦一丁目2番3号 清水建設株式会社内
審査請求日	平成18年4月17日(2006.4.17)	(72) 発明者	梶間 智明 東京都港区芝浦一丁目2番3号 清水建設株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低アウトガス性帯電防止型塗料および施工方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビスフェノールAタイプ液状エポキシ樹脂、ネオペンチルグリシジルエーテルである反応性希釈剤、硫酸バリウムである無機質充填フィラー、及び導電性粉末からなる基材を100重量部と、

アルキルフェノールにより活性水素がマスクングされた変性アミンを含む硬化剤を20重量部と

が混合されてなり、硬化塗膜としたときの表面抵抗値が $10^8$  cm以下となることを特徴とする、低アウトガス性帯電防止型塗料。

【請求項2】

エポキシ当量が184から194である前記ビスフェノールAタイプ液状エポキシ樹脂45重量部、前記反応性希釈剤10重量部、前記無機質充填フィラー15重量部、及び前記導電性粉末30重量部からなる前記基材を100重量部と、

活性水素当量76の前記硬化剤を20重量部と  
が混合されてなり、硬化塗膜としたときの表面抵抗値が $10^8$  cm以下となることを特徴とする、請求項1に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

【請求項3】

前記硬化剤における未変性のアミンの含有量が、塗料全体に対して5質量%未満であることを特徴とする、請求項1または2に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

【請求項4】

10

20

さらに前記硬化剤に導電性粉末が含まれることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

【請求項 5】

前記導電性粉末が、ニッケル、ステンレス、導電性酸化亜鉛、錫アンチモンドープ型導電性酸化チタン、錫アンチモンドープ型導電性チタン酸カリウム、カーボン繊維からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料を塗布することを特徴とする施工方法。

【請求項 7】

水性のエポキシ系導電塗料を下塗り材として塗布する工程をさらに含み、前記水性のエポキシ系導電塗料の上塗り材として前記低アウトガス性帯電防止型塗料を塗布することを特徴とする、請求項 6 に記載の施工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低アウトガス性帯電防止型塗料およびアウトガス抑制するための施工方法に関し、詳しくは高集積度半導体デバイス製造用クリーンルームなどの建造物における構成材料から放出されるアンモニアガス等のアウトガスの放出量を抑制し、かつ帯電防止する、低アウトガス性帯電防止型塗料および施工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの集積度の高度化に伴い、その製造・処理作業用のクリーンルームにおいては、作業雰囲気中に浮遊する微細粒子のみでなく、その構成材料等から放出されるガス状汚染成分（アウトガス）の低減が重要となっている。ガス状汚染物質として、例えば、有機ガスやアンモニアガスが挙げられるが、ある種の有機系ガスはシリコンウェハー上に吸着し SiC を生成し、またアンモニアはフォトレジストと反応し、これらによってデバイスの回路製造に悪影響を与える。

【0003】

アウトガス対策としては、低アウトガス性塗料として、特開平 11 - 43643 号公報（特許文献 1）、特開 2001 - 2976 号公報（特許文献 2）などに記載がある。

【0004】

また、オフィスや住居においても、VOC（Volatile Organic Compound：揮発性有機化合物）対策が求められている。上記のアウトガス対策は VOC 対策としても有効であり、上記アウトガス対策技術は幅広く建造物に利用されるに至っている。

【0005】

ところで、近年の建造物では、アウトガス対策に加え、より効果的な帯電防止策を講じることにも一層求められている。例えば、半導体や液晶の生産・開発施設であるガス状汚染成分対策型のクリーンルームなどが典型的な例である。このようなクリーンルームなどでは、人体などに帯電する静電気によりデバイスが破壊されることも問題視されており、アウトガス対策に加え、静電気対策をより徹底して行うことが強く要求されている。

【0006】

建造物の床などに導電性を付与する施工方法については、例えば特開 2002 - 30794 号公報（特許文献 3）がある。

【0007】

【特許文献 1】

特開平 11 - 43643 号公報

【特許文献 2】

特開 2001 - 2976 号公報

10

20

30

40

50

## 【特許文献3】

特開2002-30794号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況の下、本発明は、アウトガスを抑制すると共に帯電防止することができる塗料および施工方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、アウトガスの発生や静電気による障害を極度に嫌う建造物のコーティング材料として好適な塗料および前記のような建造物における施工方法を提供することを課題とするものである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、低アウトガス性塗料として、エポキシ樹脂系塗料に着目した。一般に、エポキシ樹脂系の塗料は基材に配合されているエポキシ樹脂と硬化剤であるアミンとが反応して、3次元化して硬化し、硬化塗膜を生成する。

## 【0010】

硬化塗膜中には、一般的に施工作业性確保を目的として粘度を低減するために主として基材側に配合する有機溶剤や、比較的低揮発性の希釈剤（ベンジルアルコール等）、及び反応しなかったアミンが含有され、時間とともに徐々に塗膜外にアウトガスとして放出される。特にこのアウトガスの放出は、塗膜の硬化後、長時間継続してしまう。この対策として有機溶剤や希釈剤の配合量の低減、硬化剤として非アミン系の有機酸やアミノ樹脂、フェノール樹脂を使用することがあげられる。

## 【0011】

しかし、塗料の施工作业性確保のためには希釈剤は除去できず、また非アミン系硬化剤の有機酸やアミノ酸、フェノール樹脂等は、エポキシ樹脂との反応硬化のためには、一般的に80程度以上の加熱養生が必要であることから、常温硬化性を前提とする建築用途には使用困難である。

## 【0012】

また、エポキシ樹脂を主成分とする液状基材に、硬化剤としてアミン系または非アミン系の硬化剤を添加して形成される硬化塗膜はこのままでは表面抵抗値が大きく、静電障害の発生が懸念される。

## 【0013】

本発明者らは、低アウトガス性塗料について鋭意研究を進め、エポキシ樹脂を主成分とする液状基材に、アミンを主成分とする硬化剤を添加して硬化させ、硬化塗膜を形成することができる塗料において、基材中の希釈剤としてアミンと反応性を有する希釈剤を添加し、さらに導電性粉末を配合することにより、施工時における塗布しやすさを損なうことなく、優れた低アウトガス性、帯電防止性を有する塗料とすることができることを見だし、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は下記の低アウトガス性帯電防止型塗料および施工方法を提供するものである。

## 【0014】

〔1〕 液状の基材に硬化剤を添加して硬化し塗膜を形成するエポキシ樹脂系の塗料であり、前記塗料により形成される塗膜からのアウトガスの放出が極めて少ない塗料であって、

前記基材が液状エポキシ樹脂と、硬化剤であるアミンと反応する反応性希釈剤と、導電性粉末とを含み、かつ、前記基材を硬化させるための硬化剤がアミンを含むこと特徴とする低アウトガス性帯電防止型塗料。

〔2〕 さらに前記硬化剤に導電性粉末が含まれることを特徴とする、上記〔1〕に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

〔3〕 前記硬化剤に含まれるアミンが、経時的に分解してアンモニアに変化することの少ないアミンであることを特徴とする、上記〔1〕または〔2〕に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

10

20

30

40

50

〔４〕 前記硬化剤に含まれるアミンが、有機成分によって低揮発性に変性されたものであることを特徴とする、上記〔１〕から〔３〕のいずれか一項に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

〔５〕 前記硬化剤のアミンを変性する有機成分が、フェノールホルマリン変性手段であることを特徴とする、上記〔４〕に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

〔６〕 硬化剤に含まれるアミンのうち、未変性のアミンの含有量が塗料全体に対して５質量％未満であることを特徴とする、上記〔４〕または〔５〕に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

〔７〕 前記導電性粉末が、ニッケル、ステンレス、導電性酸化亜鉛、錫アンチモンドープ型導電性酸化チタン、錫アンチモンドープ型導電性チタン酸カリウム、カーボン繊維からなる群より選ばれる１種または２種以上であることを特徴とする、上記〔１〕から〔６〕のいずれか一項に記載の低アウトガス性帯電防止型塗料。

10

〔８〕 アウトガスを抑制するためのコーティング方法であって、水性エポキシ樹脂系導電性塗料を下塗り材として使用することを特徴とする施工方法。

〔９〕 前記水性エポキシ樹脂系導電性塗料が、液状の基材に硬化剤を添加して硬化し塗膜を形成するエポキシ樹脂系の塗料であり、前記塗料により形成される塗膜からのアウトガスの放出が極めて少ない塗料であって、前記基材が液状エポキシ樹脂と、硬化剤であるアミンと反応する反応性希釈剤とを含み、前記基材を硬化させるための硬化剤がアミンと導電性粉末とを含む、水性の低アウトガス性帯電防止型塗料であることを特徴とする、上記〔８〕に記載の施工方法。

20

【００１５】

【発明の実施の形態】

本発明の低アウトガス性帯電防止型塗料および施工方法の実施形態について説明する。

< １ > 低アウトガス性帯電防止型塗料

本発明は、以下のように塗料の基材および硬化剤を特定のものに限定した配合とすることによって塗膜からのアウトガスの放出が極めて少ない低アウトガス性帯電防止型塗料を提供するものである。

【００１６】

(Ａ) 基材

基材の主成分はエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂は、エポキシ基を有するポリマーの集合体であり、本発明においては硬化剤としてのアミンと反応し、硬化塗膜を形成するものであれば用いることができる。

30

【００１７】

また、基材には、施工時における作業容易性の確保を目的として配合する希釈剤として、硬化剤であるアミンと反応する反応性希釈剤を配合する。すなわち、この反応性希釈剤と硬化剤のアミンとを反応させ、希釈剤自体がアウトガスとして塗膜から放出されることを抑制し、さらに未反応のアミンを低減して硬化塗膜中にアンモニアの発生の原因物質（低分子量アミン）が残量することを防止する。

【００１８】

反応性希釈剤としては、末端にエポキシ環を１以上有するグリシジルエーテルやグリシジルエステル、２重結合を有するアクリルオリゴマー等が挙げられ、好ましくは反応が確実に行われるよう２以上のエポキシ環を有する反応性希釈剤が適当である。

40

【００１９】

また、基材には、硬化塗膜に導電性を付与するために導電性粉末が配合される。導電粉末として好ましくは、導電性酸化亜鉛、錫・アンチモンドープ型酸化チタン、錫・アンチモンドープ型チタン酸カリウム、カーボン繊維、ステンレスファイバー、ニッケルフレークなどが挙げられ、特に好ましくは導電性酸化亜鉛、錫・アンチモンドープ型チタン酸カリウム、カーボン繊維、ステンレスファイバーなどが挙げられる。導電性粉末は、１種を単独で配合してもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

【００２０】

50

導電性粉末の配合量は、硬化塗膜の表面抵抗値が $10^5 \sim 10^8$  cm以下、より好ましくは $10^8$  cm以下となるように配合することが好ましい。より具体的な配合量は、導電性粉末の種類などによっても異なるが、目安として硬化塗膜100重量部に対して好ましくは20~50重量部、より好ましくは30重量部以下とすることが好適である。

【0021】

上記のように導電性粉末を配合することにより、帯電防止が要求される建材におけるコーティング塗料として好ましい塗料とすることができる。また、上記のように導電性粉末を配合することにより、塗装時の作業性も損なわれず、アウトガスや微小粒子などの拡散抑制という、本発明にかかる塗料に本来求められる特性についても問題を生じさせない。

【0022】

また、本発明の塗料には、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の成分、例えば着色料、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどを配合してもよい。

【0023】

(B) 硬化剤

硬化剤は、アミンを主成分とする。硬化剤として用いられるアミンは、アウトガス発生の抑制という点から、経時的に分解してアンモニア等に変化することの少ないアミンであることが好ましい。

【0024】

経時的に分解してアンモニア等を生じさせることが少ないアミンとしては、変性アミンが例示される。変性アミンは、低揮発性となすため、有機成分にて変性する。すなわち、硬化塗膜中に未反応アミンとして残存しても、未反応アミンがアンモニアガス等として塗膜外へ放出されることを実質的になくすためである。変性手段としてはアミンの分子量をやや高くし、アミンの活性水素をアルキルフェノールのOH基による水素結合にてマスクングする効果を有するフェノールホルマリン変性が好ましい。

【0025】

未変性アミンの含有量は少ない方が好ましいが、施工作业性の観点などからは、0質量%とはせず、ごくわずかに含まれている方が好ましい。具体的には未変性アミンの含有量は、硬化塗膜全体に対して5質量%以下とすることが好適である。また若干量含まれる未変性アミンは、イソホロンジアミンをはじめとする他種のアミンを多く含有するものであることが好ましい。これもまた、硬化塗膜中に未反応アミンとして存在しても、未反応アミンがアンモニアガスとして塗膜外へ放出されることを実質的になくすためである。

【0026】

上記のように、本発明の塗料の一実施形態として、硬化剤が、変性アミンと未変性アミンを含む形態も例示される。

【0027】

また、導電性粉末は、硬化剤中に配合してもよく、特に水系の下塗り用としては導電性粉末を硬化剤に配合することが好適である。

【0028】

< 2 > 施工方法

従来は、下塗り材として、溶剤系のエポキシ導電塗料を使用されていたが、有機ガスの放散量が多かった。

【0029】

これに対し本発明では、アウトガスを抑制するコーティング方法として、水性のエポキシ系導電塗料を下塗り材として使用することによって、施工中を含め有機ガスの放散量が少ない施工方法を提供する。本発明の施工方法で用いられる水性エポキシ系導電塗料の上塗材は、上記本発明の低アウトガス性帯電防止型塗料を用いることができる。

【0030】

本発明の施工方法は、水性エポキシ樹脂系導電塗料を用いることにより、施工中および施工後の有機ガスの放散量が少ない施工法であり、またアウトガスが生じるのを抑制すると共に、建材に帯電防止機能を付与することができる施工方法である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 1 】

## 【実施例】

次に本発明の実施例について説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 3 2 】

## 1. 低アウトガス性帯電防止型塗料の配合

実施例1の基材及び硬化剤からなる低アウトガス性塗料の配合を以下に示す。

## 【 0 0 3 3 】

## [実施例1]

## [基材]

液状エポキシ樹脂（「エピコート828」商品名；ジャパンエポキシレジン社製のビスフェノールAタイプエポキシ樹脂）；45重量部、  
 反応性希釈剤（「エピクロン825」商品名；大日本インキ化学工業社製のネオペンチルグリシジルエーテル）；10重量部、  
 無機質充填フィラー（「硫酸バリウム」）；15重量部、  
 導電粉末；30重量部、  
 小計；100重量部。

10

## 【 0 0 3 4 】

## [硬化剤]

ケミクリートEX硬化剤（活性水素当量76）商品名；エービーシー商会株式会社製の变性脂肪酸ポリアミン；100重量部、  
 小計；100重量部。

20

## 【 0 0 3 5 】

## [基材と硬化剤の配合比]

上記組成の基材と硬化剤を下記の配合比で混合する。

基材：硬化剤 = 100：20

## 【 0 0 3 6 】

## 2. 硬化塗膜からのアンモニアガス等の発生量測定

次に、本発明実施例1の低アウトガス性塗料であるエポキシ樹脂系塗料と他のエポキシ塗料を用いて各塗膜を作製し、各塗膜からのアウトガス放出量を測定する比較試験を行った。その結果を表1に示す。

30

## 【 0 0 3 7 】

なお、比較例の配合は次の通りである。

## [基材]

液状エポキシ樹脂（「エピコート828」商品名；ジャパンエポキシレジン社製）；45重量部、  
 反応性希釈剤（「アデカレジンED-503」商品名；1,6-ヘキサンジグリシジルエーテル、旭電化工業株式会社製）；10重量部、  
 無機質充填フィラー（「硫酸バリウム」）；45重量部  
 小計；100重量部

40

## 【 0 0 3 8 】

## [硬化剤]

「ケミクリートEトップ硬化剤」商品名；变性脂肪酸ポリアミン、エービーシー商会株式会社製；100重量部  
 小計；100重量部

## 【 0 0 3 9 】

## [基材と硬化剤の配合比]

上記組成の基材と硬化剤を下記の配合比で混合する。

基材：硬化剤 = 100：20

## 【 0 0 4 0 】

50

【表 1】

表 1 硬化塗膜からのアンモニアガス等の発生量

材料	硬化塗膜からのガス発生量	
	アンモニアガス ( $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	有機ガス ( $\mu\text{gC}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )
比較例	4. 1 8	1 0. 3 4
実施例 1	0. 3 9	1. 1 8
試験方法	イオンクロマトグラフィ ガスクロマトグラフィ	

10

\*有機ガス量「 $\mu\text{gC}$ 」は炭素 (C) 量として測定した。

## 【 0 0 4 1 】

表 1 に示されるように、上記実施例 1 の低アウトガス性帯電防止型塗料は、反応性希釈剤および低揮発性のアミンを用いており、硬化塗膜から発生するアンモニアガスが極めて少なく、有機ガス発生量も非常に少ないという効果があることが明らかとなった。

20

## 【 0 0 4 2 】

## 3. 表面抵抗値の測定

次に、発明実施例 1 の低アウトガス性塗料の電導値を測定した結果を表 2 に記載する。

## 【 0 0 4 3 】

## 【表 2】

表 2 実施例 1 の塗料の表面抵抗値の測定

	表面抵抗値 ( $\text{M}\Omega \text{ c m}$ )
実施例 1	0. 8

30

## 【 0 0 4 4 】

上記のように、本発明の低アウトガス性帯電防止型塗料は、基材中に配合される導電性粉末により、硬化塗膜の表面抵抗値を極めて低く抑制することができる。

## 【 0 0 4 5 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、塗膜からのアウトガス放出量が極めて少なく、帯電防止効果を有する塗料が提供される。本発明の塗料は、アウトガスの発生や人体などに帯電する静電気による障害を嫌う特殊な建造物用のコーティング塗料として好適に使用できる。

40

## 【 0 0 4 6 】

また、本発明の施工方法は、施工中および施工後の有機ガスの放散量が少ない施工法であり、また施工後の硬化塗膜からアウトガスが拡散するのを抑制すると共に、建材に帯電防止機能を付与することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 良延

東京都港区芝浦一丁目2番3号 清水建設株式会社内

(72)発明者 野瀬 貴弘

埼玉県川越市南台1-6-6 株式会社エービーシー建材研究所内

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平11-071537(JP,A)

特開平11-043643(JP,A)

特開2002-322415(JP,A)

特開平05-306375(JP,A)

特開昭63-275681(JP,A)

特開昭62-027473(JP,A)

特開昭54-056700(JP,A)

特開平09-241543(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D

B05D