

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



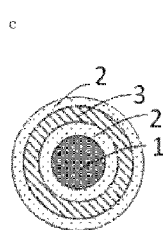
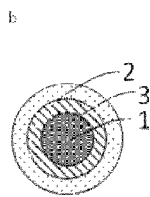
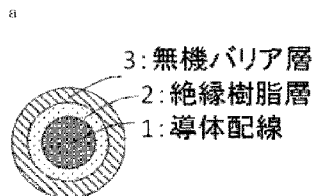
(10) 国際公開番号
WO 2014/102921 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 7/02 (2006.01) *H01B 7/42* (2006.01)
C03C 8/24 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 7/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/083551
- (22) 国際出願日: 2012 年 12 月 26 日(26.12.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 天羽 悟(AMOU Satoru); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 梶原 ゆり(KAJIHARA Yuri); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 内藤 孝(NAITO Takashi); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 井上 学, 外(INOUE Manabu et al.); 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 株式会社 日立製作所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: HEAT-RESISTANT WIRING COMPONENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 耐熱配線部品とその製造方法



- 1 Conductor wiring
2 Insulating resin layer
3 Inorganic barrier layer

(57) Abstract: Provided are: a wiring component, which is configured from an inorganic barrier layer having crack/pinhole repairable characteristics, and excellent adhesiveness, an insulating resin layer, and conductor wiring; and a method for manufacturing the wiring component. This wiring component is characterized in having at least one insulating resin layer (2) and at least one inorganic barrier layer (3) disposed on conductor wiring (1). It is preferable that a softening point of the inorganic barrier layer (3) is 200°C or higher but below 350°C, and a temperature at which the insulating resin layer (2) has 5 wt% thermal weight reduction is higher than the softening point of the inorganic barrier layer (3). The inorganic barrier layer (3) is preferably a lead-free glass composition, contains 75 wt% or more Ag₂O, V₂O₅ and TeO₂, and is formed by means of a cold spray method.

(57) 要約: クラックやピンホールの補修性能と優れた密着性を有する無機バリア層、絶縁樹脂層、導体配線から構成される配線部品とその製造方法を提供する。配線部品は、導体配線 1 上に、絶縁樹脂層 2 と無機バリア層 3 を各々 1 層以上設置することを特徴とする。無機バリア層 3 の軟化点が 200°C 以上、350°C 未満であり、絶縁樹脂層 2 の 5 wt% 熱重量減少温度が無機バリア層 3 の軟化点よりも高いことが好ましい。無機バリア層 3 が、無鉛のガラス組成物であって Ag₂O と V₂O₅ と TeO₂ とを 75 wt% 以上含有することが好ましく、コールドスプレー法によって形成されることが好ましい。



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：耐熱配線部品とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、従来よりも低い焼成温度で軟化流動する無鉛のガラス組成物の無機バリア層と絶縁樹脂層との積層構造を導体配線上に有する耐熱配線部品とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子・電気機器においては小型化、軽量化が進行している。これに伴い機器の電流密度、発熱量が増しており、それに用いる絶縁材料には高耐熱化、高耐湿化が求められている。一方、電子・電気機器の絶縁材料としては、低コスト性、高接着性、耐熱性、加工性等のバランスが求められており、その解決策のひとつとして無機バリア層を低コストな絶縁樹脂層上に設置する方法が考えられる。特許文献1には、熱電素子を金属、合金、セラミックス、ガラスとセラミックスとの混合物でコーティングし、酸素、湿気、化学薬品、熱による劣化を防止することが記載されている。コーティング方法としては、電気泳動析出、溶射、スパッタリング、電気化学析出、ディップコートが例示されている。しかし、前述のコーティング方法では、絶縁樹脂層と無機バリア層との接着性や無機バリア層の緻密性に課題を有する。特許文献2にはADL (Atomic Layer Deposition) 法によるポリマーフィルム上への無機バリア層の設置が開示されている。本方法によれば、接着力が高く、緻密な無機バリア層の形成が可能である反面、環境制御されたチャンバー内において分子レベルでの成膜反応を複数回行う必要があり、生産性に課題を有する。また、何れの例においても無機バリア層にクラックやピンホールが発生した場合への、対処法方を確立する必要があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2012-523110号公報

特許文献2：特表2004-535514号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、クラックやピンホールの補修性能と優れた密着性を有する無機バリア層、絶縁樹脂層、導体配線から構成される配線部品とその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0005] 配線部品は、導体配線上に、絶縁樹脂層と無機バリア層を各々1層以上設置することを特徴とする。前記無機バリア層の軟化点が200℃以上、350℃未満であり、前記絶縁樹脂層の5wt%熱重量減少温度が無機バリア層の軟化点よりも高いことが好ましい。前記無機バリア層が、無鉛のガラス組成物であって Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 とを75wt%以上含有することが好ましい。

発明の効果

- [0006] 本発明によれば、クラックやピンホールの補修性能と優れた密着性を有する無機バリア層、絶縁樹脂層、導体配線から構成される配線部品を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0007] [図1]本発明のエナメル線の一例を表す断面模式図。
[図2]本発明における代表的な無機バリア層（ガラス組成物）の示差熱分析（DTA）の昇温過程における熱流量を表すチャート。
[図3]本発明における絶縁樹脂層と無機バリア層との界面構造（アンカー構造）を表した模式図。
[図4]本発明のフィルム配線の一例を示す断面構造模式図。
[図5]活性化エネルギーの算出に関する説明図。
[図6]比抵抗の測定に用いたサンプルを作製するスペーサーを示す図。

発明を実施するための形態

- [0008] 以下、図面を用いて、本発明を詳細に説明する。

[0009] 導体配線 1 上に、少なくとも 1 層以上の絶縁樹脂層 2 と無機バリア層 3 を設置する配線部品である。無機バリア層の効果によって絶縁樹脂層 2 または／および導体配線 1 が酸化劣化、加水分解を受けにくくなり、耐熱性、耐湿性が向上する。図 1 には、本発明のエナメル線の断面構造例を示した。図 1-a は、導体配線 1 の直上に絶縁樹脂層 2 を有し、最外層に無機バリア層を有する。本構成においては、無機バリア層 3 が絶縁樹脂層 2 や導体配線 1 と酸素や水分の接触を抑制することからエナメル線の耐熱性、耐湿性が改善される。図 1-b は、導体配線 1 の直上に無機バリア層 3 を有し、最外層に有機絶縁層 2 を有する。本構成においては、導体配線 1 の酸化劣化や吸湿による腐食を防止する。また、最外層に柔軟な有機絶縁層 2 を有することから導体配線からの無機バリア層 1 の剥離を防止することができる。図 1-c は、導体配線 1 の直上に絶縁樹脂層 2 を有し、次いで無機バリア層を有し、最外層に絶縁樹脂層 2 を有する。本構成においては、無機バリア層 3 が内層の絶縁樹脂層 2 や導体配線 1 と酸素や水分の接触を抑制することからエナメル線の耐熱性、耐湿性が改善され、最外層の絶縁樹脂層 2 の効果によって無機バリア層 3 の剥落を防止することができる。

[0010] 無機バリア層 3 の軟化点が 200°C 以上、 350°C 未満であり、絶縁樹脂層 2 の 5 w t % 熱重量減少温度が無機バリア層の軟化点よりも高い材料構成を用いた配線部品である。これにより無機バリア層 3 を溶融塗布、熱ラミネート、熱プレス等の簡便な方法で形成することが可能となるほか、無機バリア層にクラックやピンホールが生じた際に、無機バリア層の軟化点以上の温度に配線部品を加熱することによってクラックやピンホールを補修することができる。

[0011] そのような無機バリア層 3 の構成材料としては、前記、無機バリア層 3 が、無鉛のガラス組成物であって Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 とを 75 w t % 以上含有する低融点ガラスを用いることが環境への配慮の観点から好ましい。低融点ガラスとしては、特許文献 1（特表 2012-523110 号公報）に記載の鉛ガラスのほか、無鉛の低融点ガラスも種々提案されているが、一般に無鉛ガ

ラスにおいては軟化点の低下にともない熱的安定性の低下（結晶化しやすくなる）、化学的安定性の低下（耐湿性の低下）といった問題を有していた。対して本発明の低融点ガラス組成物は、結晶化や耐湿性の問題を生じることなく軟化点を低温化することができる。Ag₂OとTeO₂はガラス組成物の軟化点の低温化に寄与し、V₂O₅はガラス組成物からの金属Agの析出を抑制し、ガラス組成物の熱的安定性や化学的安定の向上に寄与する。

[0012] ここで本発明におけるガラス組成物の軟化点について説明する。図2は、本発明における代表的なガラス組成物の示差熱分析（DTA）の昇温過程における熱流チャートである。本発明では、第一吸熱ピークの開始温度をガラス転移温度T_g、第一吸熱ピークのピーク温度を屈伏点T_d、第二吸熱ピークのピーク温度を軟化点T_s、第一発熱開始温度を結晶化温度T_cと定義した。DTAの観測条件は、参照試料にα - アルミナ、大気中、昇温速度5℃／分の条件とした。

[0013] 更に無機バリア層3は、P₂O₅、BaO、K₂O、WO₃、MoO₃、Fe₂O₃、MnO₂、Sb₂O₃、ZnOのいずれか1種類以上を25wt%以下の範囲で含有することができる。これらの成分は、耐湿性の向上、結晶化の抑制に寄与する。

[0014] 更にバリア層3の印加電圧100Vにおける比抵抗を10の9乗Ω・cm以上とすることが好ましい。これにより配線部品の絶縁信頼性を向上することができる。

[0015] そのような無機バリア層3の構成は、無鉛のガラス組成物であって、Ag₂OとV₂O₅とTeO₂とを75wt%以上含有し、Ag₂Oの含有率が30wt%以下、V₂O₅の含有率が25wt%以上であり、Ag₂O含有量/V₂O₅含有量で表される比率が1.2以下である。

[0016] 前記絶縁樹脂層2は、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリスチレン、水素添加スチレンーブタジエンエラストマー、ポリフェニレンエーテル、フェノキシ樹脂、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミドから選ばれる樹脂成分を含有する単独または複合材料が好ましく用いられる。

- [0017] 前記無機バリア層 3 と前記絶縁樹脂層 2 との界面がアンカー効果によって接合されている。アンカー構造の形成により絶縁樹脂層 2 と無機バリア層 3 との密着力を増すことができる。本発明におけるアンカー構造とは、絶縁樹脂層 2 と無機バリア層 3 の界面が凹凸を有し、相互に入り込んだ図 3 の断面構造で模式的に表される構造である。アンカー構造の一つの形成方法としては、少なくとも無機絶縁層 2 表面に前記低融点ガラスのフィラーを含有する低融点ガラス分散層を形成し、その分散層上に無機バリア層 3 を融着することによって、前記低融点ガラスのフィラーと無機バリア層 3 を一体化させることによってアンカー構造を形成することができる。
- [0018] 更に簡便な方法として、前記無機バリア層 3 をコールドスプレー法によって形成する。コールドスプレー法によって形成された無機バリア層 3 と絶縁樹脂層 2 の界面には、低融点ガラスフィラーの衝突によって凹凸が形成され、これによってアンカー構造が形成される。また、コールドスプレー法で形成された無機バリア層 3 は、薄いため、配線部品を折り曲げても無機バリア層 3 の剥落が防止できる。
- [0019] 前記無機バリア層 3 を形成した後、無機バリア層 3 の軟化点以上の温度で加熱処理する。これによって無機バリア層 3 内に発生したピンホール、クラックを補修することができる。なお、本熱処理は配線部品の完成時に実施しても良いし、電子、電気機器に配線部品を組み込んでから実施しても良い。
- [0020] 前記加熱処理を、レーザーまたは赤外線で行うことによって、絶縁樹脂層 2 や、周辺の部品の熱劣化を抑制しつつ、無機バリア層 3 の補修を行うことができる。鉛ガラス等の透明ガラスは、レーザー光、赤外光を吸収しないが、本発明で用いる低融点ガラスはレーザー光、赤外光を吸収し、軟化する。これにより絶縁樹脂層 2 や周辺の部品への熱的ダメージを抑制しつつ、低融点ガラスを軟化させ、クラックやピンホールを補修することができる。
- [0021] 配線部品は、補修可能な無機バリア層 3 の効果によって耐熱性、耐湿性が優れる。配線部品の形態としては、導体配線 1 の形状が丸線、角線、より線であるエナメル線または電線として用いることができる。

[0022] 更に別の形態としては、絶縁樹脂層 3 内に 1 本以上の導体配線 1 を設置してなるフィルム配線として用いることができる。図 4 にフィルム配線の例を表す断面構造の模式図を示した。図 4 では、複数の導体配線を 2 枚の接着フィルムで固着し、その外層に無機バリア層を設置した構造を示している。無機バリア層と基材フィルム界面には、前述のようにアンカー構造を形成することが好ましい。また、エナメル線、電線の例と同様にして、無機バリア層上に更に絶縁樹脂層を形成してしても良い。

[0023] これら配線部品を電子・電気機器に用いることによって機器の耐熱、耐湿性の向上に寄与することができる。

[0024] 以下、本発明で用いる耐熱性評価法について説明する。

＜活性化エネルギーの算出＞

本発明における 5 % 重量減少に基づく活性化エネルギーとは、絶縁材料の耐熱性を支配する因子の一つであり、以下の方法で求めた値を指す。大気中において、樹脂の熱重量測定 (TGA) を昇温速度 5℃、10℃、20℃の各条件で実施する。各昇温条件において樹脂中の有機成分が 5 wt % 減量する温度 (絶対温度 T5、T10、T20) を観測する。図 5 のように昇温速度の対数 (log (5)、log (10)、log (20)) を横軸に、観測した 5 % 重量減少温度の逆数 (1/T5、1/T10、1/T20) を縦軸にとり、直線で近似する。直線の傾きの絶対値 a を下記の式 1 に代入して 5 wt % 重量減少に基づく活性化エネルギーを求めた。その活性化エネルギーの算出に関する説明が図 5 に示されている。

[0025] 活性化エネルギー (kcal/mol) = $1/a \times R \div 0.4567 \div 1000$ … 式 1

(R は気体定数、1.987 kcal/K・mol)

[9] 式 1 中の 0.4567 とは

小澤丈夫「非等温的速度論 (1) 単一素過程の場合」, Netsu Sokutei Vol. 31, (3), pp 125-132 に記載の小澤法

による活性化エネルギー導出の近似式の係数である。

＜耐熱温度指数の算出＞

上記のようにして求めた活性化エネルギーを用いて、下記式 2 により耐熱温度指数 T_i を求めた。但し、 t_i は 5 w t % 減量に達する時間であり 20000×60 (分)、 E_a は、単位を J/mol に換算した活性化エネルギーであり、 R はガス定数 8.3122621 ($J/K \cdot mol$)、 V_t は昇温速度 ($K/分$)、 T_n は、前記 TGA 観測によって重量減少が 5 w t % に達した温度 (K) である。以下、本手法を小澤—Flynn—Wall 法と称す。

$$t_i = (E_a / V_t R) \times 10^{(-2.315 - 0.4567 \times E_a / R T_n)} \times \exp(E_a / R T_i) \cdots (式 2)$$

(実施例)

以下に、実施例および比較例を示して本発明を具体的に説明する。

[0026] [実施例 1]

本実施例では、種々の組成を有する低融点ガラスを作製し、ガラス組成物の軟化点および比抵抗を調査した。

(ガラス組成物の作製)

後述する表 1 に示す組成を有するガラス組成物 A V T 1 ~ 10 を作製した。表中の組成は、各成分の酸化物換算における質量比で表示した。出発原料は、(株)高純度化学研究所製の酸化物粉末(純度 99.9%)を用いた。Ba 源、P 源には $B(P O_3)_2$ (リン酸バリウム、ラサ工業(株)製)を用いた。

[0027] 表に示した質量比で各出発原料粉末を混合し、白金るつぼに入れた。原料中の $A g_2 O$ の比率が 40 w t % 以上の場合は、アルミナるつぼを用いた。混合は、原料粉末の吸湿を避けるため金属製スプーンを用いて、るつぼ内で混合した。原料混合粉末が入ったるつぼをガラス溶融炉内に設置し、加熱、融解した。10℃/分で昇温し、設定温度 700℃~900℃で融解ガラスを攪拌しながら、1時間保持した。その後、るつぼを取り出し、150℃に加熱した黒鉛鑄型にガラスを鑄込んだ。次いで、予め、歪取り温度に加熱された歪取り炉に入れ、1時間保持して歪みを除いた。1℃/分の速度で室温まで冷

却してガラスロッドを得た。次いでガラスロッドを粉砕してガラス組成物の粉末を作製した。

(軟化点の評価)

上記で得られた各ガラス組成物の粉末の示差熱分析 (DTA) を実施し、軟化点Tsを求めた。DTA測定は、参照試料に α -アルミナを用い、参照試料、ガラス組成物の粉末サンプル量を650mgとし、大気中、昇温速度5℃/分の条件で実施した。第二吸熱ピークのピーク温度を軟化点Tsとして求めた (図2参照)。結果を表1に併記した。

[0028] [表1]

実施例／ 比較例	試料番号	ガラス組成の名目成分 (wt%)									Ag ₂ O／ V ₂ O ₅	ガラス軟化 点 T _g (°C)	比抵抗 at 100V (Ωcm)
		Ag ₂ O	V ₂ O ₅	TeO ₂	P ₂ O ₅	その他の酸化物			Ag ₂ O＋ V ₂ O ₅ ＋ TeO ₂	Ag ₂ O＋ V ₂ O ₅			
						BeO	WO ₃	Fe ₂ O ₃					
実施例1	AVT1	25	30	30	4.8	5.2	5	—	88	65	0.8	267	8.10E+00
	AVT2	30	30	30	—	10	—	—	90	60	1	270	2.20E+10
	AVT3	30	30	30	5	—	—	5	90	60	1	295	2.50E+10
	AVT4	30	30	30	5	—	5	—	90	60	1	282	1.60E+11
	AVT5	30	25	30	4.8	5.2	5	—	88	55	1.2	281	8.20E+10
	AVT7	30	25	30	10	—	—	5	85	55	1.2	332	1.50E+10
	AVT8	15	10	50	—	—	15	10	75	25	1.5	315	—
	AVT9	38	17	30	4.8	5.2	5	—	85	55	2.2	260	1.90E+06
	AVT10	43	17	30	—	5	5	—	90	60	2.5	233	5.60E+07
	比較例1	AVT11	10	45	10	35	—	—	—	65	55	0.22	388
	AVT12	5	50	0	45	—	—	—	55	55	0.1	425	—

[0029] 表1に示したように、本発明に係わるAVT1～10 (成分を酸化物で表したときにAg₂OとV₂O₅とTeO₂とを少なくとも含有し、Ag₂OとV₂O₅とTeO₂との合計が75wt%以上である無鉛ガラス組成物) は、DTA評価の結果、軟化点Tsが350℃以下にあることが確認された。

(比抵抗の評価)

図6に示した厚さ3mmのポリテトラフロロエチレン製のスペーサーを作製した。スペーサー内に前記ガラスロッドを約8g入れて、真空プレスによって加熱、加圧して約20mm×20mm×3mmのガラス板を作製した。本ガラス板をサンプルとして (株) 三菱化学アナリティック製、ハイレスタUP、MCP-HT450型高抵抗抵抗率計を用いて印加電圧100Vにおける比抵抗を測定した。結果を表1に併記した。

[0030] 表1に示したように本発明に関わるAVT1～8 (成分を酸化物で表したときにAg₂OとV₂O₅とTeO₂とを少なくとも含有し、Ag₂OとV₂O₅とTeO₂との合計が75wt

%以上であり、 Ag_2O の含有率が30wt%以下であり、 V_2O_5 の含有率が25wt%以上であり、 Ag_2O 含有量/ V_2O_5 含有量で表される比率が1.2以下である無鉛ガラス組成物)は、軟化温度が350℃以下であり、比抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが確認された。

[実施例2]

本実施例では、無機バリア層による絶縁樹脂の耐熱改善効果を検討した。無機バリア層にはAVT2無鉛ガラス組成物を用いた。絶縁樹脂としては、エナメル線の被覆材であるポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、電線被覆材であるポリエチレンを用いた。TGA用アルミパンに約5mgの絶縁樹脂を採取し、秤量した。次いでアルミパンを300℃のホットヤプレート上で加熱しながら、約180mgのAVT2無鉛ガラス組成物をアルミパン内に入れ、ガラスを溶融させてアルミパン内の絶縁樹脂を完全に被覆した。本サンプルを無機バリア層サンプルとした。別途、TGA用アルミパンに樹脂サンプルを約5mg採取し、無機バリア層のない比較サンプルを作製した。

(耐熱温度指数の試算)

耐熱温度指数の試算方法について説明する。本発明において、耐熱温度指数は、絶縁樹脂を一定の温度条件下、20000時間保持した際に5wt%の重量減少が生じる温度を試算した値を示す。TAインスツルメント社製Q500型熱重量測定装置(TGA)を用い、空気気流下(mL/100分)、昇温速度5℃/分、10℃/分、20℃/分の条件で熱減量挙動を観測し、絶縁樹脂の初期重量が5wt%減少する温度を求めた。次いで先に述べた小澤-Flynn-Wall法により、耐熱温度指数を求めた。結果を表2に示した。無機バリア層を有する実施例2の耐熱温度指数は、無機バリア層のないそれよりも高い値を示し、無機バリア層の設置が絶縁樹脂の耐熱性の改善に有効であることが確認された。

[表2]

絶縁樹脂名	比較例2 無機バリア層なし	実施例2 無機バリア層あり
ポリイミド	292°C	340°C
ポリアミドイミド	232°C	316°C
ポリエステルイミド	194°C	307°C
ポリエチレン	93°C	163°C

[0032] [実施例3]

本実施例では、フィルム配線材料の基材であるポリイミドフィルムの耐湿改善効果について検討した。供試試料を以下に示す。

(供試試料)

基材ポリイミドフィルム：(株)カネカ製 (R) アピカルAH、厚さ $25\ \mu\text{m}$

ビスフェノールA型フェノキシ樹脂：東都化成工業(株)製YP-50

2-イソシアナトエチルメタクリレート：昭和電工(株)製(R)カレンズM0I

ジラウリン酸ジブチル錫：和光純薬工業(株)

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール：和光純薬工業(株)

4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド：大和化成工業(株)

$0.5\ \mu\text{m}$ Niめっき付銅箔：日立電線(株)

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン：信越化学工業(株)製KBM503

ガラス組成物：AVT10

メチルエチルケトン：和光純薬工業(株)

(銅箔の表面処理)

$0.5\ \mu\text{m}$ Niめっき付銅箔を $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ に切り出し、UVオゾン洗浄した。次いで銅箔をKBM503の1wt%水溶液に2分間浸した。水溶液から銅箔を取り出し、 100°C の恒温槽にて30分間乾燥して銅箔の表面処理を実施した。

(ワニスの調整)

表3に示した2種類のワニスを作製した。

[0033] [表3]

材料名または商品名	接着剤ワニス	プライマーワニス
YP-50	85	85
BMI-1000	15	15
カレンズMOI	11.6	11.6
ジラウリン酸ジブチル錫	0.1	0.1
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	0.05	0.05
AVT10	0	50
メチルエチルケトン	348	348

[0034] (接着フィルムの作製)

15 cm×20 cmの基材ポリイミドフィルムにバーコーターを用いて接着剤ワニスを塗布し、80℃で30分間乾燥し、接着フィルムを作製した。次いで接着層を塗布していない面に、プライマーワニスを塗布し、80℃で30分間乾燥した。接着フィルムを5 cm×5 cmに切断した。切り出した接着フィルムの一辺の接着層を幅1 cmのポリイミドテープにてマスクし、接着フィルム1とした。接着層の厚さは約30 μm、プライマー層の厚さは約50 μmとした。同様にしてプライマー層を設置していない接着フィルム2を作製した。

(薄膜ガラス担持ポリイミドフィルムの作製)

20 cm×20 cmのポリイミドフィルム ((R)ユーピレックス50S) を20 cm×20 cmの鏡板にポリイミドテープで貼り付けた。該ポリイミドフィルム上にAVT10の粉体を約5 g載せ、別のポリイミドフィルム ((R)ユーピレックス50S) で覆い、その上から鏡板を載せた。本積層体を真空プレスにて加熱、加圧してAVT10を薄膜化した。薄膜化したAVT10から一方のポリイミドフィルムを剥離し、ガラス層が担持されたポリイミドフィルムを得た。加熱条件は280℃/30分、加圧条件は鏡板の温度が280℃に達してから4 MPaで加圧した。ポリイミドフィルム上のガラス薄膜層の厚さは約50 μmであった。

(表面処理銅箔と接着フィルムとの接着)

20cm×20cmのポリイミドフィルム（(R)ユーピレックス50S）を20cm×20cmの鏡板にポリイミドテープで貼り付けた。その上に表面処理を施した銅箔を置き、接着フィルムの接着層側の面が銅箔と接するように重ねた。その上に厚さ1mm、20cm×20cmのポリテトラフロロエチレン板を重ね、更に20cm×20cmの鏡板を載せた。本積層体を真空プレスによって加圧、加熱して銅箔と接着フィルムを接着した。プレス条件は、圧力1MPaで160℃／30分、180℃／1時間とした。接着フィルム1、2を用いてそれぞれで接着サンプルを作製した。

（無機バリア層の設置）

20cm×20cmのポリイミドフィルム（(R)ユーピレックス50S）を20cm×20cmの鏡板にポリイミドテープで貼り付けた。その上にプライマー層を有する接着サンプルと薄膜ガラス担持ポリイミドフィルムをプライマー層とガラス層が接するように載せた。その上に厚さ1mm、20cm×20cmのポリテトラフロロエチレン板を重ね、更に20cm×20cmの鏡板を載せた。本積層体を真空プレスによって加圧、加熱してプライマー層とガラス層を融着した。プレス条件は、280℃／30分、圧力は4MPaとした。プレス成型後、ガラスを担持していたポリイミドフィルムから接着サンプルを外し、無機バリア層付き接着サンプル作製した。

（耐湿性の評価）

無機バリア層付き接着サンプルと無機バリア層のない接着サンプルの初期接着力と85℃、湿度90%の環境下で1000時間劣化させた後の接着力をピール試験によって比較した。結果を表4に示した。

[0035] [表4]

劣化条件	比較例3 無機バリア層なし	実施例3 無機バリア層あり
初期	1.4kN/m	1.4kN/m
85℃、湿度90%/1000h	0.4kN/m	0.9kN/m

[0036] 劣化後の接着力は無機バリア層を有する実施例3において高い値が観測さ

れた。いずれのサンプルも剥離モードは接着フィルムの破断であったことから、無機バリア層を持たない比較例3の基材ポリイミドフィルムは高温高湿下において劣化が進行したものと思われる。無機バリア層の設置は、絶縁樹脂の耐湿性向上に寄与することが確認された。

[実施例4]

ポリフェニレンサルファイド（PPS）を絶縁層とするエナメル線にコールドスプレー法による無機バリア層の設置を検討した。OCP S社製のDymet 403 i型コールドスプレー装置を用いて室温においてAVT1のガラス粉末を吹き付けた。その後、赤外線照射してガラス層を溶融した。SEMによる断面観察の結果、PPS層とガラス層との界面には凹凸が存在し、アンカー構造が確認された。また、ガラス層形成後にガラス層を再溶融することによって緻密な無機バリア層が形成できることが確認された。

[0037] 本発明によれば、各種配線部品の耐熱性、耐湿性を著しく改善することができる。本発明の配線部品は、高耐熱化の要求が高い、自動車用フィルム配線材料、モーターや発電気変圧器用コイルのエナメル線等に好適である。

符号の説明

[0038] 1…導体配線、2…絶縁樹脂層、3…無機バリア層、4…アンカー構造、5…基材フィルム、6…接着層、7…スペーサー。

請求の範囲

- [請求項1] 導体配線上に、絶縁樹脂層と無機バリア層を各々1層以上設置することを特徴とする配線部品。
- [請求項2] 請求項1において、前記無機バリア層の軟化点が200℃以上、350℃未満であり、前記絶縁樹脂層の5wt%熱重量減少温度が無機バリア層の軟化点よりも高いことを特徴とする配線部品。
- [請求項3] 請求項1または2において、前記無機バリア層が、無鉛のガラス組成物であって Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 とを75wt%以上含有することを特徴とする配線部品。
- [請求項4] 請求項3において、前記無機バリア層が、さらに、 P_2O_5 、 BaO 、 K_2O 、 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 および ZnO から選ばれる少なくとも1種を25wt%以下の範囲で含有することを特徴とする配線部品。
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれかにおいて、前記無機バリア層が、印加電圧100Vにおいて10の9乗 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有することを特徴とする配線部品。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれかにおいて、無機バリア層が無鉛のガラス組成物であって、30wt%以下の Ag_2O と25wt%以上の V_2O_5 を含有し、 Ag_2O 含有量/ V_2O_5 含有量で表される比率が1.2以下であることを特徴とする配線部品。
- [請求項7] 請求項1乃至6のいずれかにおいて、前記絶縁樹脂層が、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリスチレン、水素添加スチレン-ブタジエンエラストマー、ポリフェニレンエーテル、フェノキシ樹脂、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、及びポリイミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂成分を含有することを特徴とする配線部品。
- [請求項8] 請求項1乃至7のいずれかにおいて、前記無機バリア層と前記絶縁樹脂層との界面がアンカー効果によって接合されていることを特徴と

する配線部品。

- [請求項9] 請求項 1 乃至 8 のいずれかにおいて、前記導体配線の形状が丸線、角線、より線であるエナメル線または電線であることを特徴とする配線部品。
- [請求項10] 請求項 1 乃至 9 のいずれかにおいて、前記配線部品は、前記絶縁樹脂層内に1本以上の導体配線を設置してなるフィルム配線であることを特徴とする配線部品。
- [請求項11] 請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の記配線部品を用いたことを特徴とする電子・電気機器。
- [請求項12] 請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の配線部品の製造方法であって、前記無機バリア層が、コールドスプレー法によって形成されることを特徴とする配線部品の製造方法。
- [請求項13] 請求項 12 において、前記無機バリア層を形成した後、無機バリア層の軟化点以上の温度で加熱処理することを特徴とする配線部品の製造方法。
- [請求項14] 請求項 13 において、前記加熱処理が、レーザー加熱または赤外線加熱であることを特徴とする配線部品の製造方法。

補正された請求の範囲
[2013年4月5日(05.04.2013)国際事務局受理]

- [請求項 1] (補正後) 導体配線上に、絶縁樹脂層と無機バリア層を各々 1 層以上設置し、前記無機バリア層の軟化点が 200°C 以上、 350°C 未満であり、前記絶縁樹脂層の 5 w t % 熱重量減少温度が無機バリア層の軟化点よりも高いことを特徴とする配線部品。
- [請求項 2] (削除)
- [請求項 3] (補正後) 請求項 1 において、前記無機バリア層が、無鉛のガラス組成物であって Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 とを 75 w t % 以上含有することを特徴とする配線部品。
- [請求項 4] (補正後) 請求項 2 において、前記無機バリア層が、さらに、 P_2O_5 、 BaO 、 K_2O 、 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 および ZnO から選ばれる少なくとも 1 種を 25 w t % 以下の範囲で含有することを特徴とする配線部品。
- [請求項 5] (補正後) 請求項 1 乃至 3 のいずれかにおいて、前記無機バリア層が、印加電圧 100V において 10 の 9 乗 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有することを特徴とする配線部品。
- [請求項 6] (補正後) 請求項 1 乃至 4 のいずれかにおいて、無機バリア層が無鉛のガラス組成物であって、30 w t % 以下の Ag_2O と 25 w t % 以上の V_2O_5 を含有し、 Ag_2O 含有量/ V_2O_5 含有量で表される比率が 1.2 以下であることを特徴とする配線部品。
- [請求項 7] (補正後) 請求項 1 乃至 5 のいずれかにおいて、前記絶縁樹脂層が、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリスチレン、水素添加スチレン-ブタジエンエラストマー、ポリフェニレンエーテル、フェノキシ樹脂、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、及びポリイミドから選ばれる少なくとも 1 種の樹脂成分を含有することを特徴とする配線部品。
- [請求項 8] (補正後) 請求項 1 乃至 6 のいずれかにおいて、前記無機バリア層と前記絶縁樹脂層との界面がアンカー効果によって接合されていることを特徴とする配線部品。
- [請求項 9] (補正後) 請求項 1 乃至 7 のいずれかにおいて、前記導体配線の形状が丸線、角線、より線であるエナメル線または電線であることを特徴とする配線部品。
- [請求項 10] (補正後) 請求項 1 乃至 8 のいずれかにおいて、前記配線部品は、前記絶縁樹脂層内に 1 本以上の導体配線を設置してなるフィルム配線であることを特徴とする配線部品。

- [請求項 11] (補正後) 請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の配線部品を用いたことを特徴とする電子・電気機器。
- [請求項 12] (補正後) 請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の配線部品の製造方法であつて、前記無機バリア層が、コールドスプレー法によって形成されることを特徴とする配線部品の製造方法。
- [請求項 13] (補正後) 請求項 1 1 において、前記無機バリア層を形成した後、無機バリア層の軟化点以上の温度で加熱処理することを特徴とする配線部品の製造方法。
- [請求項 14] (補正後) 請求項 1 2 において、前記加熱処理が、レーザー加熱または赤外線加熱であることを特徴とする配線部品の製造方法。

条約第19条(1)に基づく説明書

1. 補正の内容

請求項1に、請求項2を追加する補正を行いました。補正の根拠は、明細書「0010」にあります。

請求項11の誤記を訂正する補正を行いました。

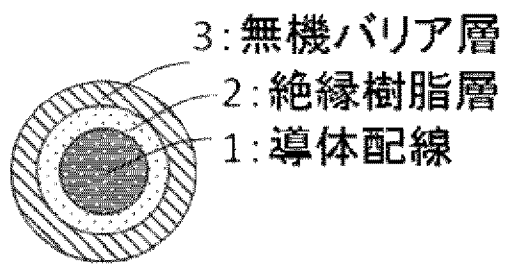
2. 説明

いずれの引用文献にも「無機バリア層の軟化点が200℃以上、350℃未満であり、絶縁樹脂層の5wt%熱重量減少温度が無機バリア層の軟化点よりも高いこと」を開示、示唆、動機づける記載はありません。

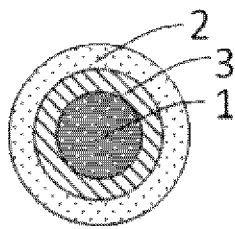
以上

[図1]

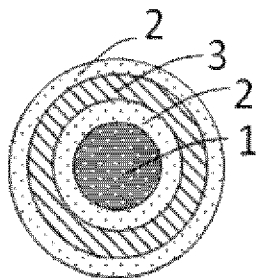
a



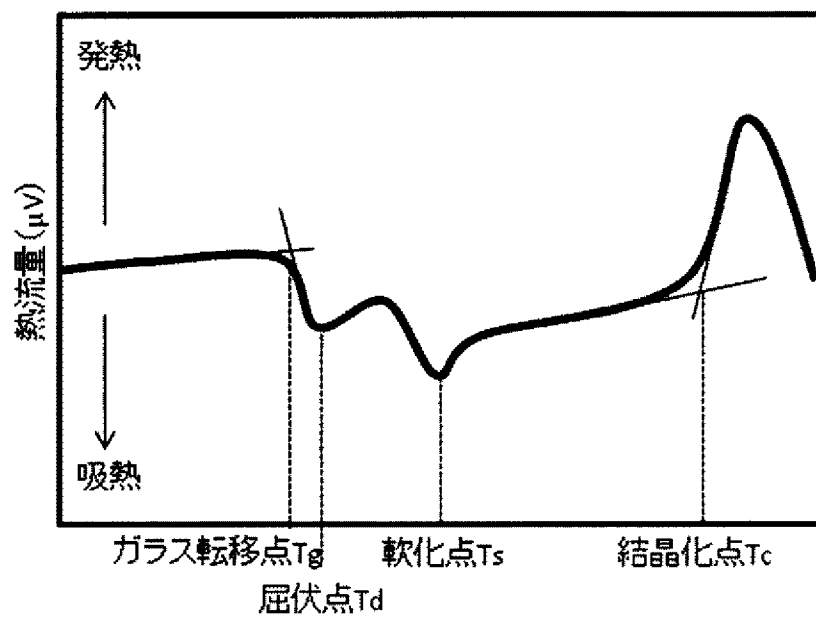
b



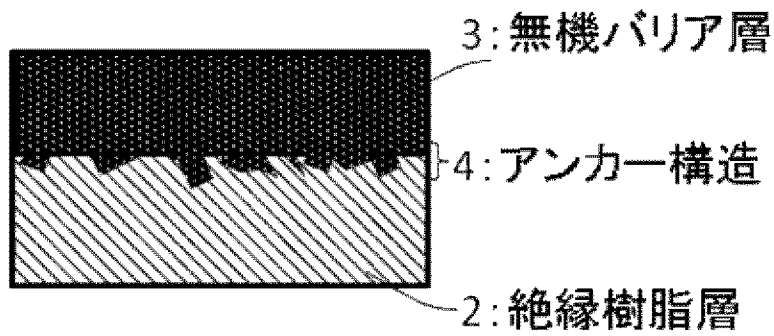
c



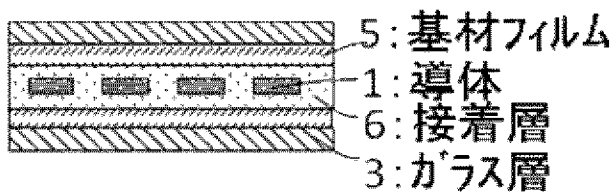
[図2]



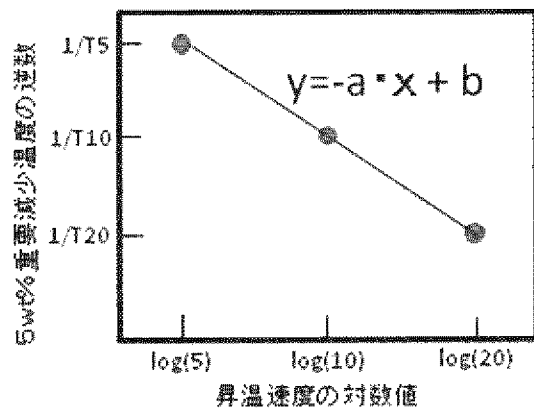
[図3]



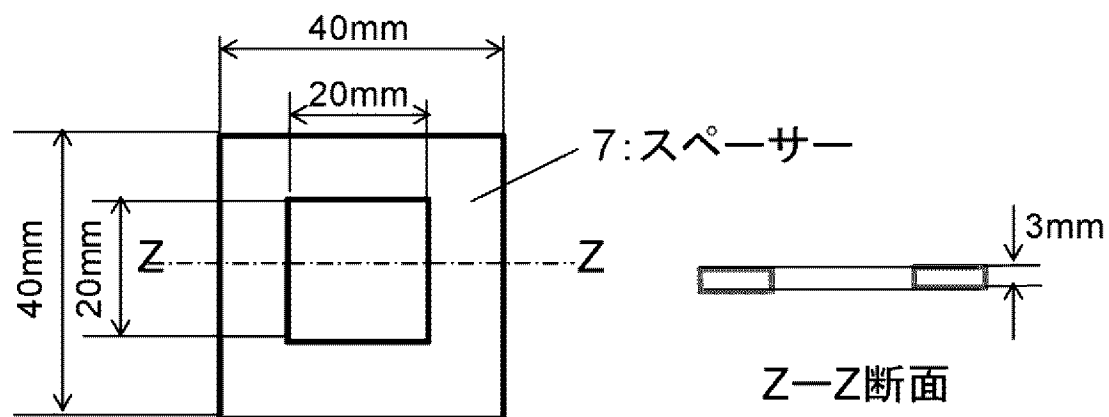
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B7/02(2006.01)i, C03C8/24(2006.01)i, H01B7/08(2006.01)i, H01B7/42(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B7/02, C03C8/24, H01B7/08, H01B7/42, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-214168 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1, 5, 7-11
X	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 047119/1981 (Laid-open No. 158123/1982) (Dainichi-Nippon Cables, Ltd.), 04 October 1982 (04.10.1982), entire text; all drawings (Family: none)	1, 5, 7, 9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 February, 2013 (13.02.13)

Date of mailing of the international search report
26 February, 2013 (26.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 047120/1981 (Laid-open No. 161712/1982) (Dainichi-Nippon Cables, Ltd.), 12 October 1982 (12.10.1982), entire text; all drawings (Family: none)	1, 5, 7, 9, 11
X	JP 57-011413 A (Fujikura Electric Wire Corp.), 21 January 1982 (21.01.1982), entire text; all drawings (Family: none)	1, 5, 7, 9, 11
X	JP 2010-165517 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1, 7, 9, 11
A	JP 2006-278094 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 08-259262 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 08 October 1996 (08.10.1996), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2012-079659 A (Yoshio TAKEBE), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2002-343138 A (Yazaki Corp.), 29 November 2002 (29.11.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B7/02(2006.01)i, C03C8/24(2006.01)i, H01B7/08(2006.01)i, H01B7/42(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B7/02, C03C8/24, H01B7/08, H01B7/42, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-214168 A (大日本印刷株式会社) 2004. 07. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 5, 7 - 1 1
X	日本国実用新案登録出願56-047119号(日本国実用新案登録出願公開 57-158123号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイ クロフィルム (大日本電線株式会社) 1982. 10. 04, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 9, 1 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 慎也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 6 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	日本国実用新案登録出願56-047120号(日本国実用新案登録出願公開57-161712号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(大日日本電線株式会社)1982.10.12, 全文, 全図(ファミリーなし)	1, 5, 7, 9, 11
X	JP 57-011413 A (藤倉電線株式会社) 1982.01.21, 全文, 全図(ファミリーなし)	1, 5, 7, 9, 11
X	JP 2010-165517 A (住友電気工業株式会社) 2010.07.29, 全文, 全図(ファミリーなし)	1, 7, 9, 11
A	JP 2006-278094 A (住友電気工業株式会社) 2006.10.12, 全文, 全図(ファミリーなし)	1-14
A	JP 08-259262 A (日本電気硝子株式会社) 1996.10.08, 全文, 全図(ファミリーなし)	1-14
A	JP 2012-079659 A (武部 義男) 2012.04.19, 全文, 全図(ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-343138 A (矢崎総業株式会社) 2002.11.29, 全文, 全図(ファミリーなし)	1-14