

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4990765号
(P4990765)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 163/10 (2006.01)
C O 9 J 163/00 (2006.01)
C O 9 J 11/06 (2006.01)
C O 9 J 11/04 (2006.01)
B 3 2 B 27/00 (2006.01)

C O 9 J 163/10
C O 9 J 163/00
C O 9 J 11/06
C O 9 J 11/04
B 3 2 B 27/00

D

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-519009 (P2007-519009)
(86) (22) 出願日 平成18年5月30日 (2006.5.30)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2006/310799
(87) 国際公開番号 W02006/129669
(87) 国際公開日 平成18年12月7日 (2006.12.7)
審査請求日 平成21年3月18日 (2009.3.18)
(31) 優先権主張番号 特願2005-158340 (P2005-158340)
(32) 優先日 平成17年5月31日 (2005.5.31)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 591021305
太陽ホールディングス株式会社
東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
(74) 代理人 100097135
弁理士 ▲吉▼田 繁喜
(72) 発明者 宇敷 滋
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地
太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
(72) 発明者 横田 昇平
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地
太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
(72) 発明者 日馬 征智
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地
太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤パターン形成用組成物、それを用いて得られる積層構造物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

部材同士を、アルカリ現像型フォトリソグラフィー法により形成された接着剤パターンの硬化物を介して接合するのに使用される組成物であって、該組成物が、(A)1分子中にカルボキシル基とエチレン性不飽和結合を併せ持ち、酸価30～160mg KOH/gを有するカルボキシル基含有感光性プレポリマー、(B)エポキシ樹脂及び(C)光重合開始剤を必須成分として含有する光硬化型・熱硬化型接着剤からなり、前記(A)カルボキシル基含有感光性プレポリマーは、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能のエポキシ化合物(a)のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸(b)のカルボキシル基をエステル化反応させ、生成した2級の水酸基にさらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c)を付加反応させて得られるカルボキシル基含有感光性プレポリマーであることを特徴とする、積層構造物の接着剤パターン形成用組成物。

【請求項2】

前記光硬化型・熱硬化型接着剤は、希釈剤として、有機溶剤及び/又は光重合性モノマーをさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の接着剤パターン形成用組成物。

【請求項3】

前記光硬化型・熱硬化型接着剤は、顔料、導電性粒子、セラミックス微粒子、フィラー、分散剤、熱重合禁止剤、増粘剤、可塑剤、流動性付与剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤、及びブロッキング防止剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤をさらに含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の接着剤パターン形成用組成物。

【請求項 4】

前記請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の接着剤パターン形成用組成物を、被接着部材表面に塗布し、活性エネルギー線により選択的にパターン露光した後、現像により未露光部を除去することによって接着剤パターンを形成し、次いで接合すべき接着部材を上記接着剤パターンに圧着して上記接着剤パターンを熱硬化させることを特徴とする積層構造物の製造方法。

【請求項 5】

部材同士が、前記請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の接着剤パターン形成用組成物から形成された接着剤パターンの硬化物を介して接合されていることを特徴とする積層構造物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、接着剤パターン形成用組成物、それを用いて得られる積層構造物及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、接着機能と共にスペーサー等の構造部材としての機能も有する光硬化型・熱硬化型接着剤からなる接着剤パターン形成用組成物、それを用いて形成された接着剤パターンの硬化物を介して部材同士が接合されている積層構造物及びその製造方法に関する。本発明の光硬化型・熱硬化型接着剤は、精細なパターンの構造支持部（スペーサー、リブ或いは隔壁と呼ばれる）としての接着剤パターンが必要な各種表示装置における積層構造の形成に適し、また、精細なパターンが要求される場合には、各種の基板上に形成された微細な配線パターンに対して他の配線パターン又は各種電子部品の電極を導電接続する積層構造、バックライト装置（背面照明装置）の光反射部などの形成にも適している。

【背景技術】**【0002】**

従来、この種の積層構造の形成に用いられる接着剤パターンとしては、一般に熱硬化型の接着剤が用いられている。例えば、従来のバックライト装置における光反射部の形成は、一般にバインダーとしての透明樹脂ワニスに酸化チタン等の反射材料を混入し、有機溶剤によって印刷に適した粘度に希釈したインクを、導光板の背面にドット状等所定のパターンでスクリーン印刷等により塗布して行うか、あるいは、特開平 6 - 194527 号公報に記載のように、白色のプラスチックシート（反射材シート）の片面に反射材料を含むインクを用いて反射パターンを印刷し、該反射パターン自体の接着性を利用して透明アクリル板（導光板）に接着することにより行われている。

【0003】

しかしながら、熱硬化型の接着剤の場合、印刷によって所定のパターン状に形成する必要があるため、精細な接着剤パターンの形成が困難である。

このような問題を解決するために、近年、フォトリソグラフィー法により接着剤パターンを形成する方法が開発され、各種積層構造の接着剤パターンの形成に用いられている（例えば、特開平 3 - 185086 号公報参照）。しかしながら、光硬化型の接着剤パターンの形成に用いられる感光性樹脂組成物の場合、一般に（メタ）アクリレート系化合物・光重合開始剤の組成からなるため、基板や積層されるシート部材に対する接着性が充分でない、という問題があった。また、形成される接着剤パターンの硬化物の硬度や耐熱性、耐薬品性等の特性の面でも改善すべき余地が残されていた。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明は、前述した従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、フォトリソグラフィー法により精細な接着剤パターンを形成する場合における前述した問題を解決し、各種部材、例えば各種基板やその表面に積層される各種シート部材に対する接着性に優れると共に、硬度や耐熱性、耐薬品性等の特性に優れる接着剤パターンの硬化物を形

10

20

30

40

50

成できる組成物、それを用いて形成された接着剤パターンの硬化物を介して部材同士が接合された積層構造物及び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】

前記目的を達成するために、本発明によれば、部材同士を、アルカリ現像型フォトリソグラフィ法により形成された接着剤パターンの硬化物を介して接合するのに使用される組成物であって、該組成物が、(A) 1分子中にカルボキシル基とエチレン性不飽和結合を併せ持ち、酸価30～160mg KOH/gを有するカルボキシル基含有感光性プレポリマー、(B) エポキシ樹脂及び(C) 光重合開始剤を必須成分として含有する光硬化型・熱硬化型接着剤からなり、前記(A) カルボキシル基含有感光性プレポリマーは、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能のエポキシ化合物(a)のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸(b)のカルボキシル基をエステル化反応させ、生成した2級の水酸基にさらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c)を付加反応させて得られるカルボキシル基含有感光性プレポリマーであることを特徴とする、積層構造物の接着剤パターン形成用組成物が提供される。

10

さらに本発明によれば、上記接着剤パターン形成用組成物を、被接着部材表面に塗布し、活性エネルギー線により選択的にパターン露光した後、現像により未露光部を除去することによって接着剤パターンを形成し、次いで接合すべき接着部材を上記接着剤パターンに圧着して上記接着剤パターンを熱硬化させることを特徴とする積層構造物の製造方法が提供される。

20

さらにまた、本発明によれば、部材同士が、上記接着剤パターン形成用組成物から形成された接着剤パターンの硬化物を介して接合されていることを特徴とする積層構造物が提供される。

【0006】

尚、本明細書において、「積層構造物」とは、被接着部材上に本発明の光硬化型・熱硬化型接着剤から形成された接着剤パターンの硬化物を介して、接着部材が接合された構造体を意味する。前記被接着部材及び接着部材としては、各種絶縁性部材、各種導電性部材、各種透明もしくは半透明部材又は着色部材など、用途に応じた任意の性質の部材を用いることができる。また、被接着部材及び接着部材としては、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック、紙等の各種材料から作製された成形品、板状成型品、シート等を用いることができ、所望の用途に応じて種々の部材を用いることができる。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明の積層構造物の接着剤パターン形成に用いる前記光硬化型・熱硬化型接着剤は、(A) カルボキシル基含有感光性プレポリマー、(B) エポキシ樹脂及び(C) 光重合開始剤を必須成分として含有するため、活性エネルギー線による選択的パターン露光、現像により高精細な接着剤パターンを形成でき、且つ、接着機能と共にスペーサー等の構造部材としての機能も有するため、部材同士が上記接着剤パターンの硬化物を介して強固に接合された積層構造物が得られる。また、部材同士を接合する接着剤パターンの硬化物は、硬度や耐熱性、耐薬品性等の特性にも優れているため、各種用途の積層構造物の製造に有用である。

40

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の光硬化型・熱硬化型接着剤を用いてフォトリソグラフィ法により積層構造物を形成する工程を説明するための概略部分断面図である。

【符号の説明】

【0009】

- 1：基板（被接着部材）
- 2：光硬化型・熱硬化型接着剤の塗膜
- 3：フォトマスク

50

4：接着剤パターン

5：シート部材（接着部材）

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、前記（Ａ）カルボキシル基含有感光性プレポリマー、（Ｂ）エポキシ樹脂及び（Ｃ）光重合開始剤を必須成分として含有する光硬化型・熱硬化型接着剤を積層構造物の接着剤パターン形成に用いた場合、被接着部材表面にアルカリ現像型フォトリソグラフィ法により精細な接着剤パターンを形成できると共に、驚くべきことに、露光、現像後に接合すべき接着部材を上記接着剤パターンに圧着して熱硬化させると、部材同士が接着剤パターンの硬化物を介して極めて強固に接合されることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。以下、添付図面を参照しながら説明する。

10

【0011】

本発明の光硬化型・熱硬化型接着剤を用いて、フォトリソグラフィ法により接着剤パターンを形成する方法の一例を図１に示す。まず、図１（Ａ）に示すように、被接着部材、例えば基板１の表面に光硬化型・熱硬化型接着剤の塗膜２を形成する。塗膜の形成は、光硬化型・熱硬化型接着剤に必要な応じて希釈剤（反応性希釈剤としての後述する光重合性モノマーや有機溶剤）を添加して粘度を調整した後、スクリーン印刷法、カーテンコーティング法、ロールコーティング法、ディップコーティング法、及びスピンコーティング法などの適宜の塗布方法により所望の基板上に塗布し、例えば約６０～１２０の温度で仮乾燥することで組成物中に含まれる有機溶剤を除去し、塗膜を形成する。

20

【0012】

次いで、以上のようにして形成された光硬化型・熱硬化型接着剤の塗膜をパターン露光する。パターン露光は、例えば図１（Ｂ）に示すように、該塗膜２の上に所定の露光パターンを形成したフォトマスク３を重ね（接触又は非接触いずれの方式でもよいが、一般には接触方式が採用される）、選択的に活性エネルギー線を照射して露光する。あるいは、パターン通りにレーザー光線等により直接描画して露光する。

上記活性エネルギー線の照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプや、各種レーザー光線などが適当である。その他、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線、 X 線中性子線なども利用可能である。

30

【0013】

その後、フォトマスク３を取り除いた後（又は、レーザー光線等により直接描画して露光した場合にはそのままの状態）、未露光部を例えば希アルカリ水溶液により現像することにより、図１（Ｃ）に概略的に示すように、所定の接着剤パターン４が得られる。尚、塗布、露光、現像の各工程を繰り返して所望の高さの接着剤パターンを形成することもできる。接着剤パターンとしては、所望の用途に応じて、点、線、面などの模様を構成する要素が任意の距離を隔てて配置されている模様、例えば縞状、斑点状、網目状などの種々の模様とすることができる。

上記現像に用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、アンモニア、有機アミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどの水溶液が使用できる。現像液中のアルカリの濃度は概ね０．１～５ｗｔ％であればよい。現像方式はディップ現像、パドル現像、スプレー現像などの公知の方法を用いることができる。

40

【0014】

次いで、図１（Ｄ）に示すように、接合すべき接着部材、例えばシート部材５を接着剤パターン４に圧着し、例えば約１４０～２００の温度、好ましくは約１５０前後に加熱して熱硬化させる。これにより、光硬化型・熱硬化型接着剤中の熱硬化性成分の硬化反応に加えて、光硬化性樹脂成分の重合促進並びに熱硬化性成分との共重合を通して、得られる接着剤パターンの硬化物の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性、硬度などの諸特性を向上させることができる。

50

なお、圧着の圧力は、形成された接着剤パターンが崩れない程度の圧力であればよく、露光、現像後の接着剤パターンの硬度に応じて任意に設定できる。

【 0 0 1 5 】

前記被接着部材及び接着部材としては、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック、紙等の各種材料から作製された成形品、板状成型品、シート等を用いることができ、所望の用途に応じて種々の部材を用いることができる。

特に被接着部材としては、ガラス板、ガラス・エポキシ基板、セラミックス基板、金属板、プラスチック板、これらの複合板あるいは他の材料との複合板などの各種基板を好適に用いることができ、所望の用途に応じて種々の材料を用いることができる。また、接合すべき接着部材としても、合成樹脂フィルム、金属フィルム、ガラスシート、紙、紙・合成樹脂複合フィルム、紙・金属箔・合成樹脂複合フィルムなどのシート部材を好適に用いることができ、所望の用途に応じて種々の材料を用いることができる。これら被接着部材及び/又は接着部材は、孔明け加工等の機械加工が施されたものであってもよい。

なお、これら被接着部材及び接着部材は、熱硬化処理の温度に耐えられるものとする必要がある。

【 0 0 1 6 】

次に、本発明の接着剤パターンの形成に用いられる光硬化型・熱硬化型接着剤についてさらに詳細に説明する。

まず、本発明に用いるカルボキシル基含有感光性プレポリマー(A)としては、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能のエポキシ化合物(a)のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸(b)のカルボキシル基をエステル化反応(全エステル化又は部分エステル化、好ましくは全エステル化)させ、生成した2級の水酸基にさらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c)を付加反応させて得られるカルボキシル基含有感光性プレポリマー(A-1)を好適に用いることができる。

このようなカルボキシル基含有感光性プレポリマー(A-1)は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数の遊離のカルボキシル基を付与したものであるため、この感光性プレポリマーを含有する光硬化型・熱硬化型接着剤は、希アルカリ水溶液による現像が可能となり、基板に塗布し、選択的に露光した後、アルカリ水溶液で現像することによって所定のパターンを形成することができる。

【 0 0 1 7 】

前記多官能エポキシ化合物(a)としては、全ゆるエポキシ樹脂が使用可能であるが、代表的な例としては、ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビスフェノールAのノボラック型、ピフェノール型、ピキシレノール型、N-グリシジル型等の公知慣用の多官能エポキシ化合物が挙げられる。これらの多官能エポキシ化合物(a)は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 1 8 】

一方、不飽和モノカルボン酸(b)の具体例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸等が挙げられる。これら不飽和モノカルボン酸(b)は、単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

【 0 0 1 9 】

また、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c)の具体例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アジピン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。さらに、無水ピロメリット酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類などの水酸基を有する不飽和化合物との部分反応生成物等が挙げられる。これら多塩基酸無水物(c)は、単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

る。

【 0 0 2 0 】

さらに、他のカルボキシル基含有感光性プレポリマー（Ａ）としては、

（１）側鎖にエポキシ基を有するオリゴマー又はポリマー、例えばアルキル（メタ）アクリレート等の不飽和二重結合を有する化合物とグリシジル（メタ）アクリレート等の１分子中に不飽和二重結合とエポキシ基を有する不飽和化合物からなる共重合体に、（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸を反応させた後、生成した２級の水酸基にさらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を部分的に付加反応させて得られるカルボキシル基含有感光性プレポリマー、

（２）水酸基とエポキシ基を有するオリゴマー又はポリマー、例えばヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとアルキル（メタ）アクリレートとグリシジル（メタ）アクリレートとの共重合体に、（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を部分的に付加反応させて得られるカルボキシル基含有感光性プレポリマー、

（３）カルボキシル基を有するオリゴマー又はポリマー、例えばアルキル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸との共重合体に、１分子中に不飽和二重結合とエポキシ基を有する不飽和化合物、例えばグリシジル（メタ）アクリレートを部分的に反応させて得られるカルボキシル基含有感光性プレポリマー、

（４）水酸基含有ポリマーに飽和又は不飽和多塩基酸無水物を付加反応させ、得られた反応生成物のカルボキシル基の一部に、１分子中に不飽和二重結合とエポキシ基を有する不飽和化合物をさらに反応させて得られるカルボキシル基含有感光性プレポリマー、

（５）無水マレイン酸等の不飽和多塩基酸無水物と、スチレン、イソブチレン等のビニル基を有する芳香族炭化水素又は脂肪族炭化水素との共重合体に、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させて得られるカルボキシル基含有感光性プレポリマー

等のカルボキシル基含有感光性プレポリマー（Ａ－２）が挙げられる。これらのカルボキシル基含有感光性プレポリマー（Ａ－２）は、形成される接着剤パターンの被接着部材及び接着部材への接着性の点で、前記したカルボキシル基含有感光性プレポリマー（Ａ－１）と併用することが好ましい。これらのカルボキシル基含有感光性プレポリマー（Ａ－２）の量的割合はカルボキシル基含有感光性プレポリマー全体量の５０質量％以下が好ましい。

【 0 0 2 1 】

このようなカルボキシル基含有感光性プレポリマー（Ａ）の酸価は、その種類によって好適な範囲は異なるが、３０～１６０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲にあることが必要であり、好ましい範囲は４５～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇである。酸価が３０ｍｇＫＯＨ／ｇより小さい場合にはアルカリ水溶液への溶解性が悪くなり、逆に１６０ｍｇＫＯＨ／ｇより大きすぎると、親水性が高くなりすぎるために、現像時に皮膜の密着性の劣化や光硬化部（露光部）の溶解が生じ易くなるので好ましくない。

【 0 0 2 2 】

前記エポキシ樹脂（Ｂ）としては、従来公知の全ての多官能エポキシ樹脂を用いることができ、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート８２８、エピコート８３４、エピコート１００１、エピコート１００４、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン８４０、エピクロン８５０、エピクロン１０５０、エピクロン２０５５、東都化成（株）製のエポトートＹＤ－０１１、ＹＤ－０１３、ＹＤ－１２７、ＹＤ－１２８、住友化学工業（株）製のスミ－エポキシＥＳＡ－０１１、ＥＳＡ－０１４、ＥＬＡ－１１５、ＥＬＡ－１２８（何れも商品名）等のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートＹＬ９０３、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン１５２、エピクロン１６５、東都化成（株）製のエポトートＹＤＢ－４００、ＹＤＢ－５００、住友化学工業（株）製のスミ－エポキシＥＳＢ－４００、ＥＳＢ－７００（何れも商品名）等のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート１５２

、エピコート154、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成（株）製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、日本化薬（株）製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業（株）製のスミ・エポキシESCN-195X、ESCN-220（何れも商品名）等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート807、東都化成（株）製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004（何れも商品名）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成（株）製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000（何れも商品名）等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート604、東都化成（株）製のエポトートYH-434、住友化学工業（株）製のスミ・エポキシELM-120（何れも商品名）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業（株）製のセロキサイド2021（商品名）等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のYL-933、日本化薬（株）製のEPPN-501、EPPN-502（何れも商品名）等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のYL-6056、YX-4000、YL-6121（何れも商品名）等のビシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬（株）製のEBPS-200、旭電化工業（株）製のEPX-30、大日本インキ化学工業（株）製のEXA-1514（何れも商品名）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート157S（商品名）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートYL-931（商品名）等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学（株）製のTEPIC、TEPIC-H（商品名）等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂（株）製のブレンマーDGT（商品名）等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成（株）製のZX-1063（商品名）等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学（株）製のESN-190、ESN-360、大日本インキ化学工業（株）製のHP-4032、EXA-4750、EXA-4700（何れも商品名）等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のHP-7200、HP-7200H（何れも商品名）等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂（株）製のCP-50S、CP-50M（何れも商品名）等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；さらにシクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂などの1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0023】

上記熱硬化性成分としてのエポキシ樹脂（B）の配合量は、前記カルボキシル基含有感光性プレポリマー（A）のカルボキシル基1当量に対して、エポキシ基が0.6～2.0当量、好ましくは0.8～1.6当量の割合であることが望ましい。エポキシ基の配合量が0.6当量未満の場合、カルボキシル基が残存し、耐アルカリ性や電気絶縁性が低下するので好ましくない。一方、エポキシ基の配合量が2.0当量を超えた場合、過剰なエポキシ樹脂が可塑剤として働き、塗膜強度が低下するので好ましくない。

【0024】

また、これらエポキシ樹脂（B）と前記カルボキシル基含有感光性プレポリマー（A）の反応促進剤として、アミン類、ジシアンジアミド、尿素誘導体、メラミン、S-トリアジン化合物、グアナミン化合物、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物及びその誘導体等の公知のエポキシ硬化促進剤を併用することができる。これらを併用し熱硬化させることにより、硬化塗膜の耐熱性、耐薬品性、密着性、鉛筆硬度などの諸特性を向上させることができる。

【0025】

前記光重合開始剤（C）の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾイ

10

20

30

40

50

ンアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1, 1 - ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 等のアミノアセトフェノン類；2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；又はキサントン類；(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - ペンチルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、エチル - 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィネイト等のフォスフィンオキシド類；各種パーオキシド類などが挙げられ、これら公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。これらの光重合開始剤の配合割合は、通常の量的割合で充分であり、前記感光性プレポリマー(A) 100重量部当り1 ~ 20重量部が適当である。

【 0 0 2 6 】

また、上記のような光重合開始剤は、N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N - ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル、ペンチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類、ロイコ染料等のような光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせ用いることができる。

さらに、より深い光硬化深度を要求される場合、必要に応じて、可視領域でラジカル重合を開始するチバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製C G I 7 8 4等のチタノセン系光重合開始剤等を硬化助剤として組み合わせ用いることができる。

【 0 0 2 7 】

また、本発明に用いる光硬化型・熱硬化型接着剤には、光硬化性の向上等を目的として、必要に応じて光重合性モノマーを配合することができる。

光重合性モノマーの代表的な例としては、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート類；N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類；N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類；ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の多価(メタ)アクリレート類；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ(メタ)アクリレート等のフェノール類のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジリイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート類；及びメラミン(メタ)アクリレート等を挙げることができる。さらに、水酸基含有(メタ)アクリレートと多価カルボン酸化合物の無水物との反応物が挙げられる。これらの光重合性モノマーは、前記したような感光性プレポリマーと混合して用いた場合、希釈剤として作用するだけでなく、組成物の光硬化性の促進及び現像性向上にも寄与する。

なお、光重合性モノマーの配合量は、前記カルボキシル基含有感光性プレポリマー(A) 100質量部に対し、60質量部以下の割合で用いることが望ましく、これより多い場合は指触乾燥性が悪くなるので好ましくない。

【 0 0 2 8 】

また、本発明に用いる光硬化型・熱硬化型接着剤には、必要に応じて各種顔料や導電性粒子を添加することができる。顔料としては、所望の用途に応じて、フタロシアニングリーン等の緑色顔料、フタロシアニンブルー等の青色顔料、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料等の黄色顔料、モリブデン赤、ベンガラ等の赤色顔料、カーボンブラック、ランプブラック、ボーン黒、黒鉛、鉄黒、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、四三酸化コバルト等の酸化コバルト、酸化ルテニウム等の黒色顔料、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料、酸化チタン（二酸化チタン顔料もしくはチタンホワイト）、酸化亜鉛等の白色顔料など、従来公知の任意の顔料を単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。導電性粒子としては、銅、銀、ニッケル、アルミニウム、錫、白金、タングステン、金、パラジウム、半田等の金属粒子や、樹脂粒子に上記金属の層を被覆したもの等が挙げられる。

10

このような顔料や導電性粒子の平均粒径は、解像度の点から20 μm以下、好ましくは5 μm以下が望ましい。また、これらの配合割合は、本発明の効果を損なわない限り、所望の用途に応じて任意の割合とすることができる。

【0029】

本発明に用いる光硬化型・熱硬化型接着剤は、さらに塗膜の密着性、硬度等の特性を上げる目的で、あるいは所望の用途に応じて、ガラスフリットや、アルミナ、コーゼライト、ジルコン等のセラミックス微粒子、硫酸バリウム、タルク、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム等のフィラー成分を含有することができる。また、顔料や導電性粒子、フィラー成分の２次凝集防止、分散性の向上を目的として、安定化剤として作用する有機酸、無機酸又はリン酸化合物（無機リン酸、有機リン酸）や、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等で予め表面処理したものをを用いたり、組成物を調製する時点で上記処理剤の少量を添加することができる。

20

【0030】

本発明に用いる光硬化型・熱硬化型接着剤には、さらに必要に応じて、粘度調整のために希釈剤を添加してもよい。希釈剤としては、前記したような液状単官能の光重合性モノマー等の反応性希釈剤の他、有機溶剤を用いることができる。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルピトール、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸プロピレン等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などの公知慣用の有機溶剤が使用できる。これらの有機溶剤は、単独で又は２種類以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0031】

さらに、本発明に用いる光硬化型・熱硬化型接着剤には、必要に応じて、安定したペーストとするために顔料や導電性粒子、フィラー成分に適した分散剤を添加したり、また、公知慣用の熱重合禁止剤、増粘剤、可塑剤、流動性付与剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤、ブロッキング防止剤等を本発明の効果を損なわない量的割合で添加することができる。分散剤としては、カルボキシル基、水酸基、酸エステルなどの顔料やフィラー成分と親和性のある極性基を有する化合物や高分子化合物、例えばリン酸エステル類などの酸含有化合物や、酸基を含む共重合体、水酸基含有ポリカルボン酸エステル、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアミドと酸エステルの塩などを用いることができる。市販されている分散剤で特に好適に用いることができるものとしては、Disperbyk（登録商標）- 101、- 103、- 110、- 111、- 160及び- 300（いずれもビック・ケミー

40

50

社製)が挙げられる。

【実施例】

【0032】

以下に実施例及び比較例を示して本発明についてより具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断わりのない限り、全て質量基準である。

【0033】

実施例1～4

表1に示す割合で各成分を配合し、攪拌後、3本ロールミルにて分散して光硬化型・熱硬化型接着剤を得た。

【0034】

【表1】

組成(質量部)		実施例 No.			
		1	2	3	4
カルボキシル基含有感光性プレポリマーのワニス		156	156	156	156
エポキシ樹脂	エポコート828	18	—	—	—
	エポコート1001のワニス	60	—	—	—
	DEN483のワニス	—	75	—	—
	エポコートYX-4000	—	—	75	—
	TEPIC-H	—	—	—	40
アロニックスM6200		35	35	35	35
イルガキュア-907		12	12	12	12
シリコーン系消泡剤		1	1	1	1
備考	カルボキシル基含有感光性プレポリマーのワニス:クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の1エポキシ当量に対して、アクリル酸0.95～1.05モルを付加させ、次いでテトラヒドロフタル酸無水物を0.6モル付加させて得られたカルボキシル基含有感光性プレポリマーのカルビトールアセテート35%含有ワニス				
	エポコート828:ジャパンエポキシレジン㈱製ビスフェノールA型エポキシ樹脂				
	エポコート1001のワニス:ジャパンエポキシレジン㈱製ビスフェノールA型エポキシ樹脂のカルビトールアセテート25%含有ワニス				
	DEN483のワニス:ダウケミカル㈱製ノボラック型エポキシ樹脂のカルビトールアセテート10%含有ワニス				
	TEPIC-H:トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート(日産化学工業㈱製)				
	エポコートYX-4000:ジャパンエポキシレジン㈱製ビスフェニル型エポキシ樹脂				
	アロニックスM6200:東亜合成化学㈱製両末端アクリレートポリエステルオリゴマー				
	イルガキュア-907:2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)				
	シリコーン系消泡剤:信越化学工業㈱製KS-66				

【0035】

以上のようにして調製した各光硬化型・熱硬化型接着剤を、1.6mm厚のガラスエポキシ基材(FR-4)全面に、スクリーン印刷にて膜厚40μmとなるように塗布し、熱風循環式乾燥炉で80℃で30分間乾燥させた。その後、ラインアンドスペース200μmのネガ型のフォトマスクを密着させ、メタルハライドランプの光源にて積算光量が400mJ/cm²の条件で露光した後、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液で現像し、水洗、乾燥させて、基材上に接着剤パターンを形成した。

次に、表2に示す各素材を、上記接着剤パターンの上に密着させ、50g/cm²で固定して圧着させ、熱風循環式乾燥炉で150℃で60分間熱硬化させ、積層構造物を得た。このときの接着剤パターンの形状は、いずれも膜厚約20μmで、ラインアンドスペース200μmの構造を有し、接着剤として機能すると共に高精細な構造部材として機能することが確認できた。

このようにして得られた各積層構造物の接着性の評価結果を表2に示す。

【0036】

【表 2】

シート部材	実施例 No.			
	1	2	3	4
FR-4基材(厚さ1.6mm)	○	○	○	○
ポリイミドフィルム(厚さ100 μ m)	○	○	○	○
紙-フェノール複合基材(厚さ1.6mm)	○	○	○	○
BT基材 ^{*1)} (厚さ1.6mm)	○	○	○	○
ノンハロ基材 ^{*2)} (厚さ1.6mm)	○	○	○	○
ガラス板(厚さ1mm)	○	○	○	○
銅板(厚さ0.8mm)	△	△	△	△
ステンレス鋼板(厚さ0.8mm)	△	△	△	△
紙(上質紙)	○	○	○	○
PETフィルム(厚さ125 μ m)	△	△	△	△
備考	○ 強く接着して引き剥がしたときに素材が壊れる。 △ 接着はするが、きれいに引き剥がせる。 *1) BT基材: ビスマレイミド-トリアジン樹脂基材 *2) ノンハロ基材: 日立化成工業特製 MCL-RO-67G (MCLは登録商標)			

10

表 2 に示す結果から明らかなように、各種接着部材（構造部材）との接着性も良好であることが確認できた。

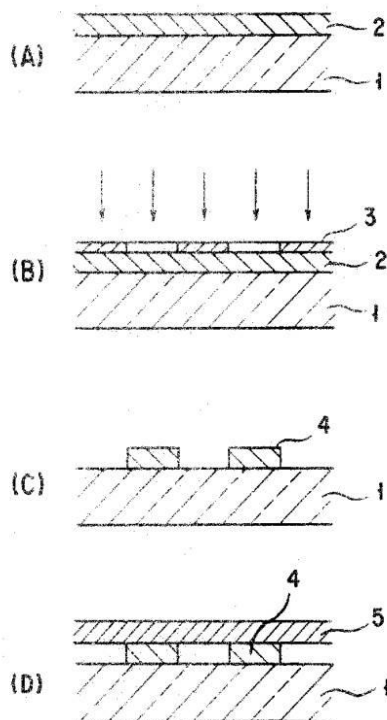
【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明の光硬化型・熱硬化型接着剤は、精細なパターンの構造支持部（スペーサー、リブ或いは隔壁）としての接着剤パターンが必要な各種表示装置における積層構造の形成に適し、また、各種の基板上に形成された微細な配線パターンに対して他の配線パターン又は各種電子部品の電極を導電接続する積層構造、バックライト装置（背面照明装置）の光反射部などの形成にも適している。

20

【図 1】



フロントページの続き

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 1 6 6 1 0 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 3 5 3 5 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 3 / 0 7 8 4 9 4 (W O , A 1)
ダイセル・サイテック株式会社ホームページ, U R L , www.daicel-cytec.com/products/product12.html

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09J 1/00-201/10
B32B 27/00