

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5517042号
(P5517042)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.		F I
C09J 133/14	(2006.01)	C09J 133/14
C09J 163/00	(2006.01)	C09J 163/00
C09J 11/04	(2006.01)	C09J 11/04
C09J 7/00	(2006.01)	C09J 7/00

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2009-289717 (P2009-289717)	(73) 特許権者	591045703 利昌工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番9号
(22) 出願日	平成21年12月21日(2009.12.21)	(74) 代理人	100091683 弁理士 ▲吉▼川 俊雄
(65) 公開番号	特開2011-127073 (P2011-127073A)	(72) 発明者	奥村 浩史 兵庫県尼崎市南塚口町4丁目2番37号 利昌工業株式会社尼崎工場内
(43) 公開日	平成23年6月30日(2011.6.30)	(72) 発明者	西 顕憲 兵庫県尼崎市南塚口町4丁目2番37号 利昌工業株式会社尼崎工場内
審査請求日	平成24年10月5日(2012.10.5)	審査官	澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤樹脂組成物、接着剤シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

グリシジル(メタ)アクリレート重合体、もしくはグリシジル(メタ)アクリレートとラジカル重合性モノマーとの共重合体であって共重合体全体に対しラジカル重合性モノマーが5~75重量%の範囲にある共重合体から選ばれる1種または2種以上のポリマーと、脂肪族エポキシ樹脂とを必須成分とすることを特徴とする接着剤樹脂組成物。

【請求項2】

さらに、エポキシ樹脂の硬化剤を配合してなることを特徴とする請求項1記載の接着剤樹脂組成物。

【請求項3】

白色顔料を前記接着剤樹脂組成物中、1~50重量%となるよう含有させてなることを特徴とする請求項1または2に記載の接着剤樹脂組成物。

【請求項4】

該グリシジル(メタ)アクリレート重合体もしくは該共重合体が、100-1000g/eqのエポキシ当量を有する、請求項1,2または3に記載の接着剤樹脂組成物。

【請求項5】

プリント配線板同士またはLED用のリフレクタとなる構造体の接着用である、請求項1~4の何れか1項に記載の接着剤樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1記載の接着剤樹脂組成物からなる接着剤層を、キャリア表面に積層してなる接着

剤シート。

【請求項 7】

LED用張基板製造用である、請求項 6 に記載の接着剤シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

プリント配線板同士やLED用のリフレクタとなる構造体の接着に好適な接着剤樹脂組成物、およびそれを用いた接着剤シートに関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品の発達にともない、プリント配線板や表面実装部品を製造するためのプリント基板も複雑な構造が求められるようになってきた。特に、チップLEDと呼ばれるようなプリント基板上にLED素子を直接実装した構造の表面実装部品の進歩は著しい。このチップLED実装用の基板には、従来ガラスエポキシ樹脂を用いた単純な両面プリント基板が用いられていたが、近年の高度な要求に応えるため、複数素子の同時実装や放熱性の確保など、プリント基板に求められる特性が高度になり、従来のように単純な両面プリント基板では要求特性を満たせなくなってきた。

【0003】

これまで、チップLEDの基板は、スルーホールを設けた配線板に単に直接実装する方式であったがLED素子が高性能になった反面、発熱も大きくなり、さらに部品の小型・高性能化の要求も強まったため、プリント基板は導通を確保するためだけでなく、放熱性も重要となった。そのため、従来のスルーホールを設けた両面板では、熱の逃げ道を確保することが困難になり、放熱を確保するために基板を多層化し、基板の表から裏へ立体的に熱を効率的に伝える手法も考案された。

【0004】

放熱性に優れたLED素子実装基板の解決方法の一つとして、ガラスエポキシのプリプレグを用いた一般的な多層成形手法(下記特許文献1参照)が挙げられるが、部品の小型化の要求に応えるような厚みの制限や、加工性・コストに課題が残る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-196872号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、熱及び紫外線等の光によっても劣化変色が小さく、接着性に優れ、シート状にした場合に接着時の流動特性の制御が容易であり、プリント配線板同士やLED用のリフレクタとなる構造体の接着に好適な接着剤樹脂組成物、およびそれを用いた接着剤シートを得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上記課題を解決するために下記の構成を有する。

【0008】

(1) グリシジル(メタ)アクリレート重合体、もしくはグリシジル(メタ)アクリレートを共重合成分として含有する共重合体から選ばれる1種または2種以上のポリマーと、脂肪族エポキシ樹脂とを必須成分とすることを特長とする接着剤樹脂組成物。

(2) さらに、エポキシ樹脂の硬化剤を配合してなることを特長とする前記(1)記載の接着剤樹脂組成物。

(3) 白色顔料を前記接着剤樹脂組成物中、1~50重量%となるよう含有させてなることを特長とする前記(1)または(2)に記載の接着剤樹脂組成物。

10

20

30

40

50

(4) 前記(1)記載の接着剤樹脂組成物からなる接着剤層を、キャリア表面に積層してなる接着剤シート。

【発明の効果】

【0009】

本発明の接着剤樹脂組成物は、熱及び紫外線等の光によっても劣化変色が小さく、接着性に優れ、シート状にした場合に接着時の流動特性の制御が容易であり、プリント配線板同士やLED用のリフレクタとなる構造体の接着に好適であって、部品の小型化の要求に応えるような厚みの低減が可能である。特にシート状にした場合、LED用張基板の製造に好適であり、製造時の歩留まりが向上し、LEDの寿命を大きく向上させ、また構造設計の多様性も加味されて、製造コストも下げられるという利点を有する。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の接着剤樹脂組成物は、グリシジル(メタ)アクリレート重合体、もしくはグリシジル(メタ)アクリレートを共重合成分として含有する共重合体から選ばれる1種または2種以上のポリマーと、脂肪族エポキシ樹脂とを必須成分とする。

【0011】

本発明の接着剤樹脂組成物において、グリシジル(メタ)アクリレートを共重合成分として含有する共重合体としては、グリシジル(メタ)アクリレートとラジカル重合性モノマーとの共重合体が好ましい。本発明の接着剤樹脂組成物においては、グリシジル(メタ)アクリレート重合体もしくはグリシジル(メタ)アクリレートとラジカル重合性モノマーとの共重合体を使用するのが、接着剤層の形成性が良く、好ましい。なお、本発明の接着剤樹脂組成物は、加熱により硬化させて所望の形態に成形し使用する。熱硬化性であることにより、硬化後の接着剤樹脂組成物は、耐熱性や寸法等の信頼性に優れる。

20

【0012】

上記グリシジル(メタ)アクリレートとラジカル重合性モノマーとの共重合体において、共重合の割合は、共重合体全体に対し、ラジカル重合性モノマーが5~75重量%の範囲であるのが好ましい。又、好適に使用できるラジカル重合性モノマーとしては、スチレン、メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート誘導体、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0013】

上記のグリシジル(メタ)アクリレート重合体、もしくはグリシジル(メタ)アクリレートを共重合成分として含有する共重合体としては、エポキシ当量が好ましくは100~1000g/eq、重量平均分子量が好ましくは200~250,000であるのが良い。重量平均分子量が200未満であると接着剤層の形成性が低下し、250,000を超えると重合が難しくなる。

30

【0014】

本発明の接着剤樹脂組成物において使用する脂肪族エポキシ樹脂としては、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、アルキルジオールジグリシジルエーテルなどが挙げられ、これらのうち、1種を単独であるいは2種以上を組み合わせ使用できる。

40

【0015】

本発明の接着剤樹脂組成物において、グリシジル(メタ)アクリレート重合体、もしくはグリシジル(メタ)アクリレートを共重合成分として含有する共重合体から選ばれるポリマーと、脂肪族エポキシ樹脂との配合割合は、前記ポリマーと脂肪族エポキシ樹脂との合計を100重量%として、脂肪族エポキシ樹脂が3~30重量%の範囲であるのが好ましい。脂肪族エポキシ樹脂が3重量%未満であると、接着強度の低下が生じやすく、30重量%を超えると、耐熱性が低下しやすくなるとともに接着剤層の強度が低下しやすい。特に5~10重量%の添加が最も効果が発揮され、好ましい。

【0016】

本発明の接着剤樹脂組成物は、さらに、エポキシ樹脂の硬化剤を配合してもよい。エポキ

50

シ樹脂の硬化剤を配合することにより、耐熱性の更なる向上が得られる。

【0017】

上記エポキシ樹脂の硬化剤としては、一級アミン（ジアミノジフェニルスルホン（以下D D Sと表記することもある）等）、二級アミン、三級アミン、さらにはそれらの塩の他に、酸無水物やその誘導体および芳香族ジアゾニウム塩や芳香族スルホニウム塩などの光硬化剤が挙げられる。

【0018】

特に、ジシアンアミド（以下、D I C Yと表記することもある）、尿素系硬化剤、有機酸ヒドラジド系硬化剤、ポリアミン塩系硬化剤アミンアダクト系硬化剤等の潜在性の硬化剤を用いることが、保存安定性、積層など後の工程に対する適応性の点から好ましい。なお、「潜在性の硬化剤」とは、ある温度を超えると硬化剤としての機能を発揮して熱硬化性樹脂を硬化させるものである。そのような温度は一般に「活性化温度」と呼ばれ、活性化温度より低い温度では熱硬化性樹脂の硬化は実質的に起こらない。該活性化温度は、特に規定しないが、80～170の範囲であれば、取り扱いしやすく実用上好ましい。

【0019】

本発明の接着剤樹脂組成物において、上記硬化剤の配合量は、硬化剤の種類により適宜設定されるが、グリシジル（メタ）アクリレート重合体、もしくはグリシジル（メタ）アクリレートを共重合成分として含有する共重合体から選ばれるポリマーと、脂肪族エポキシ樹脂との合計を100重量部として、0.5～10重量部となるようにすることが好ましい。0.5重量部未満であれば、硬化剤の配合効果が十分に現れず、また10重量部を超えると、樹脂組成物が着色したり、加熱加圧成型の際、自己反応熱によって焦げたりしやすくなり、また、反応残渣が残りやすくなって、信頼性が低下することがある。

【0020】

本発明の接着剤樹脂組成物において、硬化剤として上記のD I C Yを配合する場合、該硬化剤の他に、三級アミンやイミダゾール類等を硬化促進剤として配合しても良い。イミダゾール類としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。上記硬化促進剤を使用する場合は、グリシジル（メタ）アクリレート重合体、もしくはグリシジル（メタ）アクリレートを共重合成分として含有する共重合体から選ばれるポリマーと、脂肪族エポキシ樹脂と、硬化剤の合計に対し、0.05～5重量%とするのが良い。

【0021】

本発明の接着剤樹脂組成物は、着色用に白色顔料を含有してもよい。添加する白色顔料としては、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、二酸化チタン、アルミナ、合成スメクタイト、硫酸バリウムなどが例示でき、白色の無機粉末であれば特に限定されず、1種又は2種以上を使用できるが、可視光反射率や白色度、或いは電気特性といった観点から二酸化チタンを用いるのが最も好ましい。

【0022】

二酸化チタンの結晶構造はアナターゼ型とルチル型がある。両者の特徴を挙げると、アナターゼ型は可視光短波長領域の反射率が良好であり、ルチル型は長期の耐久性や耐変色性に優れる。本発明の樹脂組成物に添加する白色顔料としてはどちらでも良く、特に限定されるものではない。両者を混合して使用することも勿論可能である。

【0023】

本発明の接着剤樹脂組成物において、白色顔料の含有量は、接着剤樹脂組成物中に1～50重量%となるよう配合されるのが良い。好ましくは、10～50重量%である。白色顔料の含有量が10重量%以上であれば十分な白色度、反射率を得ることができ、50重量%以下であればシート状に成形でき、接着強度が低下したりといった不具合が発生することがない。

【0024】

白色顔料として二酸化チタンを使用する場合、二酸化チタンには表面処理としてアルミナ

10

20

30

40

50

、シリカ、ジルコニア処理等を行っても良い。又、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処理も可能である。

【0025】

本発明の接着剤樹脂組成物は、上記白色顔料以外に、必要に応じてシリカなどの無機充填材を含有できる。該無機充填材としては、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、Eガラス粉末、酸化マグネシウム、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、クレイ、タルク等が挙げられ、1種または2種以上を併用して使用できる。上記無機充填材を含有することにより、接着剤シート形成時の剛性率が向上する。配合量は特に限定されないが、接着剤樹脂組成物中、50重量%以下となるよう配合されるのが良い。無機充填材の含有量が50重量%以下であればシート状に成形でき、接着強度が低下したりといった不具合の発生がほとんどなくなる。

10

【0026】

本発明の接着剤樹脂組成物は、キャリア表面に積層し、接着剤層を形成して接着剤シートとすることができる。

【0027】

上記キャリアとしては、PETなどのフィルムが使用できる。該キャリア表面は、シランカップリング剤等による表面処理を行ってもよい。さらに、キャリア自身が白色に着色されたものであってもよい。

【0028】

上記接着剤シートは、本発明の接着剤樹脂組成物を、メチルエチルケトン等の溶剤に投入して樹脂ワニスを調製し、キャリア表面に塗工、溶剤を乾燥させて接着剤層を形成する方法により製造される。樹脂ワニスの塗工方法としては特に限定されず、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、ナイフコーター、コンマコーターなどの塗工方法が使用できる。塗工および乾燥等の条件は接着剤樹脂組成物の種類、接着剤層の厚み等により適宜設定される。

20

【0029】

上記接着剤層の厚みは、LED用張合わせ基板の材料として使用する場合、5~100μmであるのが好ましい。

【実施例】

【0030】

以下に、本発明について実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これに限定されるものではない。

30

【0031】

以下の化合物を、表1の組成で溶剤(MEK(メチルエチルケトン)/DMF(ジメチルホルムアミド)の混合溶媒)に溶解させ、接着剤樹脂組成物の樹脂ワニスを作成した。なお、実施例2のみ白色顔料(二酸化チタン、石原産業製CR-80)を表1の割合で配合、分散させた。この樹脂ワニスを、キャリアとしてノンシリコン系離型剤により離型処理された50μm厚さのPETフィルム表面の片面に、ダイコーターにより塗工し、加熱・乾燥して溶媒を乾燥させ、乾燥後厚みが30μmの接着剤層を形成して接着剤シートとした。

40

グリシジル(メタ)アクリレート共重合体：

日本油脂(株)製、マーブルーフG-2050M

ラジカル重合性モノマー；グリシジルメタクリレート

メチルメタクリレート、

共重合割合； 1：1

エポキシ当量； 310

重量平均分子量； 250,000

・脂肪族エポキシ樹脂：

ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(PGDGE)

50

潜在性の硬化剤：

ジシアンアミド（J E R 製、D I C Y 7）

硬化促進剤：

尿素系硬化促進剤（サンアプロ製、U - C A T 3 5 0 3 N）

【 0 0 3 2 】

【表 1】

化合物		実施例 1	実施例 2	比較例 1	参考例 1
グリジール(メタ) アクリレート共重合体	G-2050M	90	90	100	60
脂肪族エポキシ樹脂	PGDGE	10	10	0	40
硬化剤	DICY	2	2	2	2
硬化促進剤		0.5	0.5	0.5	0.5
白色顔料		-	40	-	-

単位：重量部

【 0 0 3 3 】

試験方法

1．成形性

上記実施例および比較例の接着剤シートについて、外観を目視で観察した。

2．樹脂フロー

上記実施例および比較例の接着剤シートを、厚さ 0.4 mm のガラスエポキシ積層板に重ね、 10 kg/cm^2 、 100°C で 10 分間加熱加圧処理して仮接着し、0.9 mm 径のドリルにて穴を開けた後、厚さ 18 μm の銅箔を重ねて、さらに 170°C 、 20 kg/cm^2 で、1 時間加熱加圧して銅張積層体を得た。得られた銅張積層体について、穴の内部の樹脂フローを測定した。

3．銅箔剥離強度

上記 2 の銅張積層体と同様に積層を行い、穴を開けずに作製した銅張積層体を、所定のサイズに切り出し、J I S - C 6 4 8 1 に準拠して銅箔剥離強度を測定した。

4．耐半田試験（ 260°C ）

上記 3 で使用したのと同様の銅張積層体を、所定のサイズに切り出し、J I S - C 6 4 8 1 に準拠して 260°C における耐半田性を測定した。

5．ガラス転移点温度

上記実施例および比較例の接着剤シートを 20 枚重ね、 20 kg/cm^2 、 170°C で 1 時間加熱加圧成形した積層体を作製し、7 mm x 70 mm の大きさに切り出し、変動的粘弾性測定装置（S I I 製、D M S 6 1 0 0）を用いて、測定周波数 10 Hz、昇温速度 2 / 分で測定し、測定データの損失正接のピーク温度からガラス転移温度を求めた。

6．耐熱変色性

実施例 2 の接着剤シートを 20 枚重ね、 170°C で 1 時間加熱加圧成形した積層体を作製し、該積層体表面の白色度を I S O 2 4 7 0 に準拠して、可視光反射率を J I S - Z 8 7 2 2 に準拠して測定した。上記積層体を 180°C で 4 時間加熱後、上記と同様に白色度および可視光反射率を測定し、着色度（E a b）を求めた。

7．耐紫外線性

実施例 2 の接着剤シートを 20 枚重ね、 170°C で 1 時間加熱加圧成形した積層体を作製し、該積層体表面の白色度を I S O 2 4 7 0 に準拠して、可視光反射率を J I S - Z 8 7 2 2 に準拠して測定した。上記積層体を 150°C 、1 時間加熱処理した後、および 5600 W の高圧水銀灯光（紫外線発光スペクトル 360 nm）を照射距離 15 cm で 30 秒ずつ計 50 回照射した後、上記と同様に白色度および可視光反射率を測定し、着色度（E a b）を求めた。

【 0 0 3 4 】

上記試験 1 ~ 5 の結果を表 2 に、試験 6、7 の結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 2】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	参考例 1
1	成形性 (外観)	均一 透明フィ ルム状	均一 白色フィ ルム状	均一 透明板状	均一 透明ゴム 状
2	樹脂フロー (μm)	20	20	0	200
3	銅箔剥離強度 (kN/m)	1.2	1.1	0.5	1.0
4	耐半田性 (260°C)	300以上	300以上	20以下	20以下
5	ガラス転移点温度 (°C)	140	140	190	60

10

【 0 0 3 6 】

【表 3】

	初期状態	加熱後	UV照射後
白色度	92	90	91
反射率	88	85	87
着色度 (ΔE_{ab})	-	3	2

20

【 0 0 3 7 】

表 2, 3 の結果より、本発明の接着剤樹脂組成物を用いた接着剤シートは、ガラスエポキシ積層板への仮接着が可能で、加熱加圧成形した際の樹脂フローが極めて小さいことがわかる。従って、プリント基板を作製する際のキャビティ構造の張り合わせに有用で、低樹脂フロー特性を活かして、微小な構造も製造できる

また、白色顔料を含有させた場合も、熱および紫外線による変色が極めて小さいため、LEDなどの光学用途に好適である。

【産業上の利用可能性】

30

【 0 0 3 8 】

本発明の接着剤樹脂組成物は、プリント配線板同士やLED用のリフレクタとなる構造体の接着に好適に用いられ、特にシート状にした場合、LED用張基板の製造に好適である。

。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-217859(JP,A)
特開昭61-204288(JP,A)

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