

(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
2015年6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/083306 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 201/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C07F 7/21 (2006.01) *H01L 33/60* (2010.01)
C08G 77/388 (2006.01) *H01L 33/62* (2010.01)
C09J 9/02 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/004510
- (22) 国際出願日: 2014年9月2日(02.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-253023 2013年12月6日(06.12.2013) JP
- (71) 出願人: デクセリアルズ株式会社(DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渋谷 弘毅(SHIBUYA, Hiroki); 〒1410032 東京都品川区大崎1-1-1-2 ゲートシティ

大崎イーストタワー8F デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 森田 恵介(MORITA, Keisuke); 〒1410032 東京都品川区大崎1-1-1-2 ゲートシティ大崎イーストタワー8F デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-REFLECTING ANISOTROPIC CONDUCTIVE ADHESIVE, PRODUCTION METHOD OF DIGLYCIDYL ISOCYANURYL-MODIFIED CYCLIC POLYSILOXANE, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 光反射性異方性導電接着剤、ジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの製造方法、及び発光装置

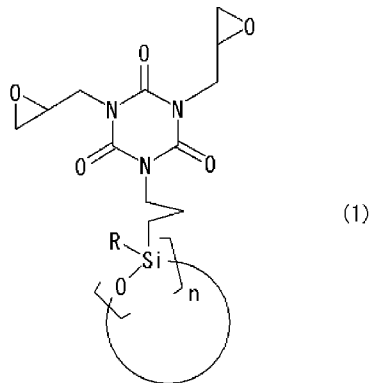
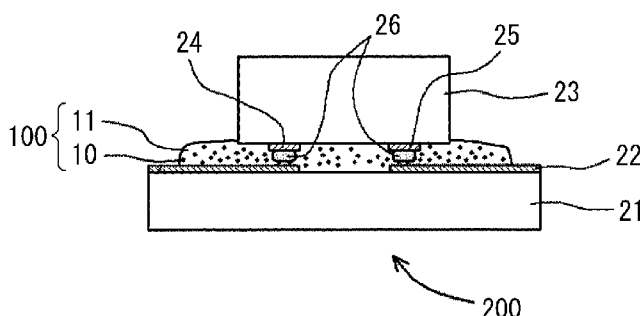


FIG. 2



(57) Abstract: Provided is an anisotropic conductive adhesive which, when manufacturing a light-emitting device involving flip-chip mounting of a light-emitting element such as a light-emitting diode (LED) to a wiring board using an anisotropic conductive adhesive, improves light emission efficiency without making it necessary to provide the LED element with a light-reflecting layer that would lead to increased costs, and which moreover exhibits a die shear strength which is in practice sufficient while not being prone to discoloration due to heat or light; also provided is a light-emitting device comprising a light-emitting element which is flip-chip mounted on a wiring board using said adhesive. In this light-emitting device, the light-emitting element is connected to the wiring board with anisotropic electric conductivity. The light-reflecting anisotropic conductive adhesive used for said anisotropic electric conductivity connection contains a thermosetting resin composition, conductive particles, and light-reflecting insulating particles. The thermosetting resin composition contains the diglycidyl isocyanuryl-modified cyclic polysiloxane represented in formula (1) and an epoxy resin curing agent.

(57) 要約:

[続葉有]



(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユー
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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

発光ダイオード (LED) 素子等の発光素子を配線板に異方性導電接着剤を用いてフリップチップ実装して発光装置を製造する際に、製造コストの増大を招くような光反射層をLED素子に設けなくても、発光効率を改善でき、しかも熱や光により変色しにくい上に実用上十分なダイシェア強度を示す異方性導電接着剤、その接着剤を使用して発光素子を配線板にフリップチップ実装してなる発光装置を提供する。発光装置は、発光素子が配線板に異方性導電接続されている。その異方性導電接続の際に使用する光反射性異方性導電接着剤は、熱硬化性樹脂組成物、導電粒子及び光反射性絶縁粒子を含有する。熱硬化性樹脂組成物は、式(1)で表されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンと、エポキシ樹脂用硬化剤とを含有する。

明 細 書

発明の名称：

光反射性異方性導電接着剤、ジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの製造方法、及び発光装置

関連出願へのクロスリファレンス

[0001] 本出願は、日本国特許出願2013-253023号（2013年12月6日出願）の優先権を主張するものであり、当該出願の開示全体を、ここに参照のために取り込む。

技術分野

[0002] 本発明は、発光素子を配線板に異方性導電接続するために使用する光反射性異方性導電接着剤、その接着剤に含有されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンを製造するジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの製造方法、及びその接着剤を用いて発光素子を配線板に実装してなる発光装置に関する。

背景技術

[0003] 発光ダイオード（LED）素子を使用した発光装置が広く使用されており、旧タイプの発光装置の構造は、図3に示すように、基板31上にダイボンド接着剤32でLED素子33を接合し、その上面のp電極34とn電極35とを、基板31の接続端子36に金ワイヤ37でワイヤボンディングし、LED素子33全体を透明モールド樹脂38で封止したものとなっている。ところが、図3の発光装置の場合、LED素子33が発する光のうち、上面側に出射する400～500nmの波長の光を金ワイヤ37が吸収し、また、下面側に出射した光の一部がダイボンド接着剤32により吸収されてしまい、LED素子33の発光効率が低下するという問題がある。

[0004] このため、LED素子の光反射に関する発光効率の向上という観点から、図4に示すように、LED素子33をフリップチップ実装することが提案されている（特許文献1）。このフリップチップ実装技術においては、p電極

34とn電極35とにバンプ39がそれぞれ形成されており、更に、LED素子33のバンプ形成面には、p電極34とn電極35と絶縁されるように光反射層40が設けられている。そして、LED素子33と基板31とは、異方性導電ペースト41や異方性導電フィルム（図示せず）を用い、それらを硬化させて接続固定される。このため、図4の発光装置においては、LED素子33の上方への出射した光は金ワイヤで吸収されず、下方へ出射した光の殆どは光反射層40で反射して上方に出射するので、発光効率（光取り出し効率）が低下しない。

[0005] また、LED素子の光反射に関する発光効率の向上という観点とは別に、LED素子の実装に用いた異方性導電ペーストや異方性導電フィルム中の絶縁性樹脂成分の熱や光による変色に伴ってLED素子の出射光が色変化してしまうことを防止するという観点から、耐熱性、耐光性に優れた2液硬化型メチルシリコーン樹脂や2液硬化型フェニルシリコーン樹脂を異方性導電ペーストや異方性導電フィルム中の絶縁性樹脂成分に採用することが試みられている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-168235号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の技術ではLED素子33に光反射層40を、p電極34とn電極35と絶縁するように金属蒸着法などにより設けなければならない、製造上、コストアップが避けられないという問題があり、他方、光反射層40を設けない場合には、硬化した異方性導電ペーストや異方性導電フィルム中の金、ニッケルあるいは銅で被覆された導電粒子の表面は茶色乃至は暗茶色を呈し、また、導電粒子を分散させているエポキシ樹脂バインダー自体も、その硬化のために常用されるイミダゾール系潜在性硬化剤のた

めに茶色を呈しており、発光素子が発した光の発光効率（光取り出し効率）を向上させることが困難であるという問題がある。

[0008] また、2液硬化型メチルシリコーン樹脂や2液硬化型フェニルシリコーン樹脂を異方性導電ペーストや異方性導電フィルム中の絶縁性樹脂成分に採用した場合、熱や光による絶縁性樹脂成分の変色は抑制できるものの、実装基板に対するLED素子の剥離強度（ダイシェア強度）が実用に適さないレベルになってしまうという問題があった。

[0009] 本発明の目的は、以上の従来の技術の問題点を解決することであり、発光ダイオード（LED）素子等の発光素子を配線板に異方性導電接着剤を用いてフリップチップ実装して発光装置を製造する際に、製造コストの増大を招くような光反射層をLED素子に設けなくても発光効率を改善でき、しかも熱や光により変色しにくい上に実用上十分なダイシェア強度を示す異方性導電接着剤、その接着剤を使用して発光素子を配線板にフリップチップ実装してなる発光装置を提供することである。

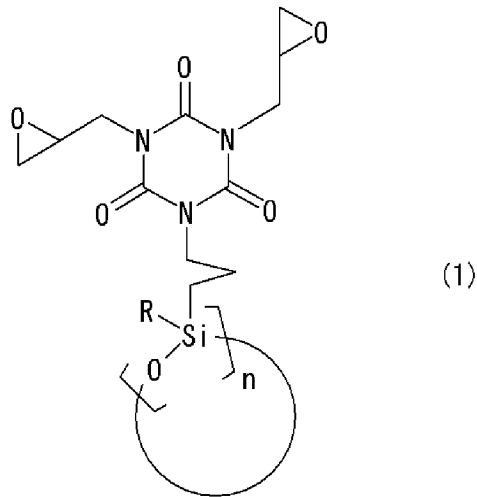
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、異方性導電接着剤そのものに光反射機能を持たせれば、発光効率を低下させないようにできるとの仮定の下、異方性導電接着剤に、光反射性絶縁粒子を配合することにより、発光素子の発光効率を低下させないようにできることを見出した。また、本発明者らは、異方性導電接着剤の絶縁性接着成分として、特定の構造を有するジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンを使用することにより、熱や光により異方性導電接着剤が変色してしまうことを防止でき、しかも実用上十分なダイシェア強度を示すことを見出した。そして、これらの知見に基づき本発明を完成させるに至った。

[0011] 即ち、本発明は、発光素子を配線板に異方性導電接続するために使用する光反射性異方性導電接着剤であって、熱硬化性樹脂組成物、導電粒子及び光反射性絶縁粒子を含有し、熱硬化性樹脂組成物が、式（1）で表されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンと、エポキシ樹脂用硬化剤

とを含有することを特徴とする光反射性異方性導電接着剤を提供する。

[0012] [化1]



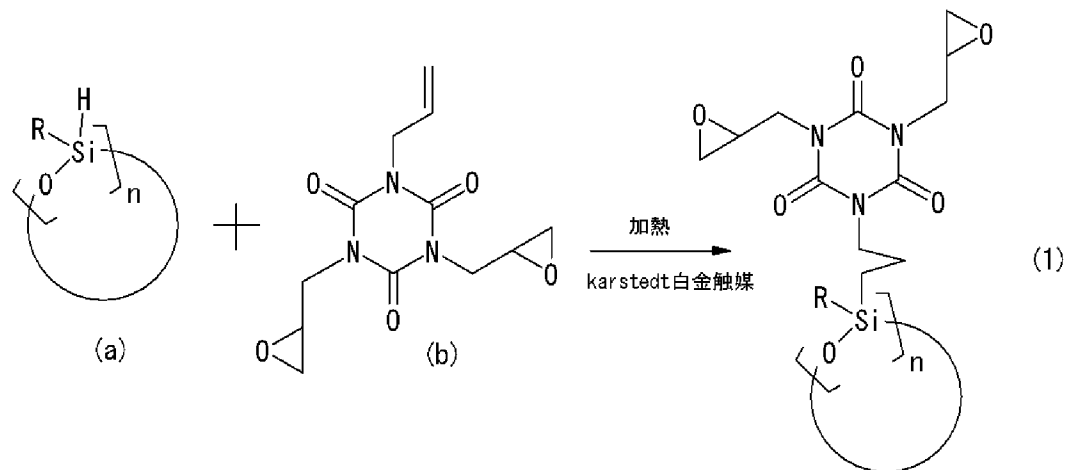
[0013] 式（１）中、Rはアルキル基又はアリール基であり、nは３～４０の整数であり、SiとOとを結ぶ円弧は、ポリシロキサンが環状であることを示している。

[0014] また、本発明は、この光反射性異方性導電接着剤の特に好ましい態様として、導電粒子が、金属材料により被覆されているコア粒子と、その表面に酸化チタン粒子、窒化ホウ素、酸化亜鉛粒子及び酸化アルミニウム粒子からなる群より選択される少なくとも一種の無機粒子から形成された光反射層とからなる光反射性導電粒子である光反射性異方性導電接着剤を提供する。

[0015] 更に、本発明は、式（１）のジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの製造方法であって、式（a）のヒドロジェン環状ポリシロキサンと、式（b）の１－アリル－３，５－ジグリシジルイソシアヌレートとを均一に混合した後、２０ppm以下の白金触媒の存在下でヒドロシリレーション反応させることを特徴とする製造方法を提供する。

[0016]

[化2]



[0017] 式中、Rはアルキル基又はアリール基であり、nは3～40の整数である。なお、式中のSiとOとを結ぶ円弧は、ポリシロキサンが環状であることを示している。

[0018] また、本発明は、上述の光反射性異方性導電接着剤を介して、発光素子をフリップチップ方式で配線板に実装されてなる発光装置を提供する。

発明の効果

[0019] 発光素子を配線板に異方性導電接続するために使用する本発明の光反射性異方性導電接着剤は、バインダーである熱硬化性樹脂組成物と、光反射性絶縁粒子と、導電粒子とを含有する。この熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂用硬化剤で硬化する式(1)で表されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンを含有する。この環状ポリシロキサンは、そのポリシロキサン環にジグリシジルイソシアヌリルアルキル基が結合している構造を有する。このような構造のため、理由は明確ではないが、熱や光により異方性導電接着剤が変色してしまうことを防止でき、しかも実用上十分なダイシェア強度を実現することができる。

[0020] また、本発明の光反射性異方性導電接着剤は、光反射性絶縁粒子を含有しているため、光を反射することができる。特に、光反射性絶縁粒子が、酸化チタン、窒化ホウ素、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも一種の無機粒子、又は鱗片状もしくは球状金属粒子の表面を

絶縁性樹脂で被覆した樹脂被覆金属粒子である場合には、粒子自体がほぼ白色であるため、可視光に対する反射特性の波長依存性が小さく、従って、発光効率を向上させることができ、しかも発光素子の発光色をそのままの色で反射させることができる。

[0021] 更に、導電粒子として、金属材料で被覆されているコア粒子と、その表面に酸化チタン粒子、窒化ホウ素粒子、酸化亜鉛粒子及び酸化アルミニウム粒子からなる群より選択される少なくとも一種の無機粒子から形成された白色～灰色の光反射層とから構成されている光反射性導電粒子を使用した場合、この光反射性導電粒子自体が白色～灰色を呈しているため、可視光に対する反射特性の波長依存性が小さく、従って、発光効率を更に向上させることができ、しかも発光素子の発光色をそのままの色で反射させることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1A]本発明の光反射性異方性導電接着剤用の光反射性導電粒子の断面図である。

[図1B]本発明の光反射性異方性導電接着剤用の光反射性導電粒子の断面図である。

[図2]本発明の発光装置の断面図である。

[図3]従来の発光装置の断面図である。

[図4]従来の発光装置の断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] <<光反射性異方性導電接着剤>>

本発明は、発光素子を配線板に異方性導電接続するために使用する光反射性異方性導電接着剤であって、熱硬化性樹脂組成物、導電粒子及び光反射性絶縁粒子を含有する光反射性異方性導電接着剤である。まず、バインダーである熱硬化性樹脂組成物について説明する。

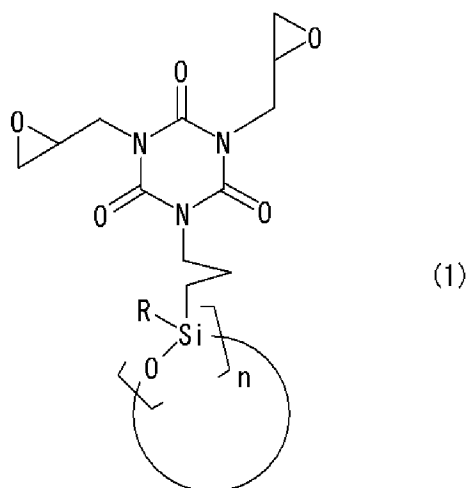
[0024] <熱硬化性樹脂組成物>

(ジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサン)

本発明において、熱硬化性樹脂組成物は、式(1)で表されるジグリシジ

ルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンと、エポキシ樹脂用硬化剤とを含有する。式（１）で表されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンを含有することにより、熱や光により異方性導電接着剤が変色してしまうことを防止でき、しかも実用上十分なダイシエ強度を実現することができる。

[0025] [化3]

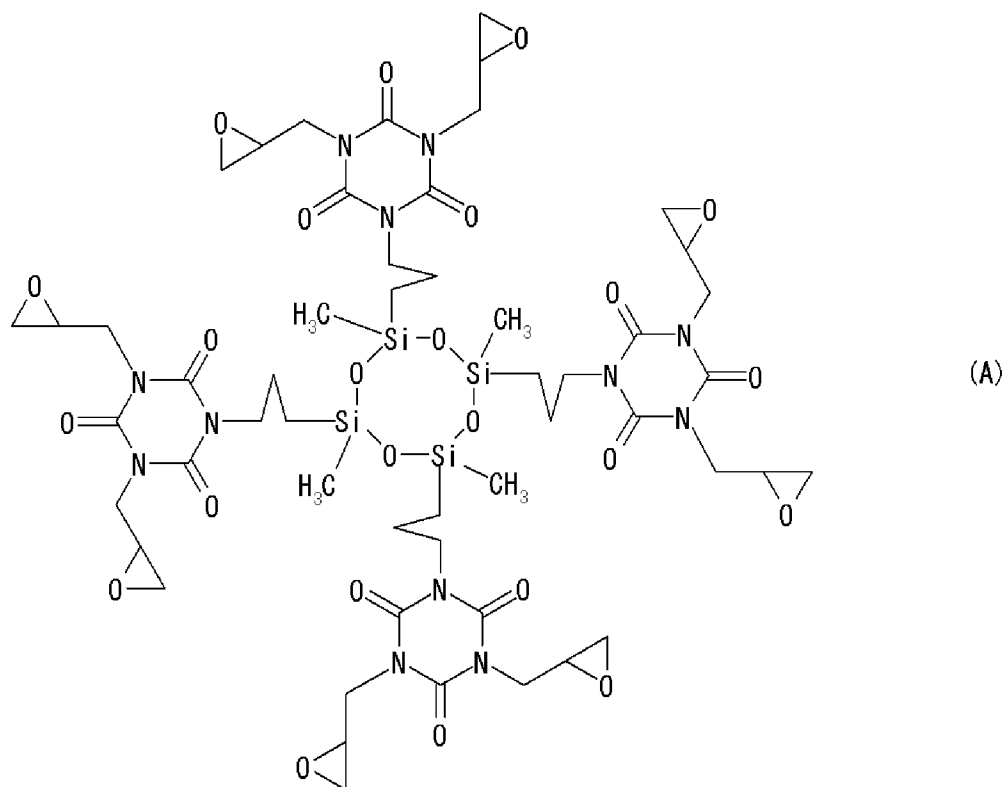


[0026] 式（１）中、Rは炭素数１～６の低級アルキル基等のアルキル基、又は炭素環式芳香族基、複素環式芳香族等のアリール基である。アルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基を挙げることができ、特に好ましいアルキル基としてはメチル基を挙げることができる。また、アリール基の好ましい具体例としては、フェニル基を挙げることができる。nは３～４０の整数であり、好ましくは３～２０の整数、より好ましくは４である。

[0027] 従って、特に好ましい式（１）のジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンは、以下の式（Ａ）で表される化合物である。

[0028]

[化4]



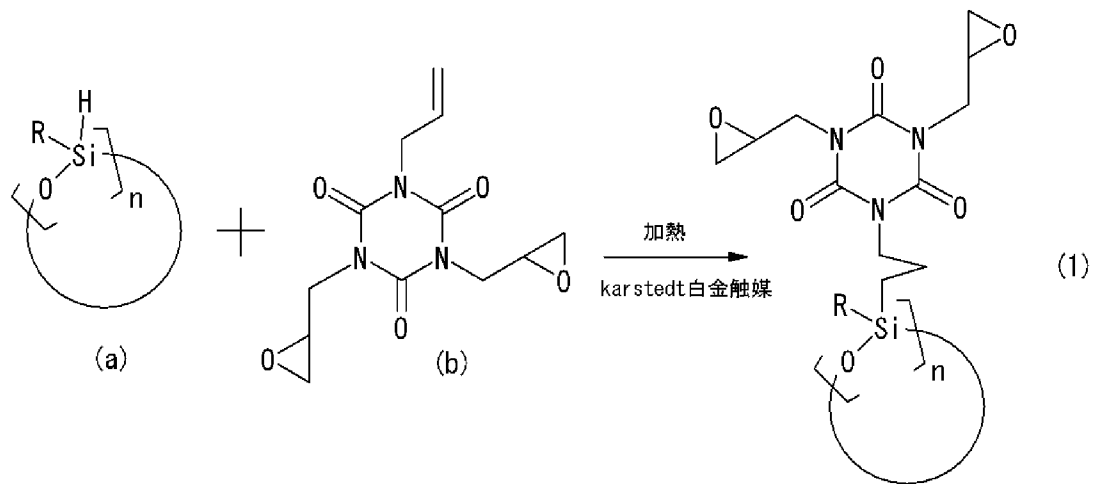
[0029] 式（１）で表されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの熱硬化性樹脂組成物中の含有量は、少なすぎると光反射性異方性導電接着剤の接着性能が低下する傾向があり、多すぎると未硬化エポキシ成分量が過多となる傾向があるので、好ましくは４５～６５質量％、より好ましくは５０～６０質量％である。

[0030] ＜ジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの製造方法＞

式（１）で表されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンは、以下の反応式に示すように、式（a）のヒドロジェン環状ポリシロキサンと、式（b）の１－アリル－３，５－ジグリシジルイソシアヌレートとを、窒素などの不活性ガス雰囲気下、適当な溶媒中で、好ましくは無溶媒で均一に混合した後、ヒドロシリル化を触媒可能な白金触媒の存在下で、好ましくは室温～１５０℃に加熱し、ヒドロシリレーション反応させることにより製造することができる。反応混合物からは、常法（濃縮処理・カラム処理等）により式（１）の化合物を単離することができる。なお、反応式中

の置換基は、既に式（１）に関連して説明したとおりである。

[0031] [化5]



[0032] <白金触媒濃度>

ここで、ハイドロシリレーション反応の際の白金触媒の濃度は、20 ppm以下、好ましくは15 ppm以下、特に好ましくは10 ppm以下である。なお、白金触媒の好ましい下限濃度は、少なくとも1.0 ppmである。白金触媒の濃度がこの範囲であれば、ハイドロシリレーション反応をスムーズに進行させ、また、光反射性異方性導電接着剤の熱や光による着色を、接着性を損なわずに抑制することができる。この白金触媒の濃度は、反応開始時点のハイドロゲン環状ポリシロキサンと末端不飽和アルケニル基を有するエポキシ基含有イソシアヌレートとの混合物中の濃度である。具体的には、白金触媒の濃度（Pt）は、ハイドロゲン環状ポリシロキサンや末端不飽和アルケニル基を有するエポキシ基含有イソシアヌレートに対し非常に微量であるため、ハイドロゲン環状ポリシロキサンの質量をW1、末端不飽和アルケニル基を有するエポキシ基含有イソシアヌレートの質量をW2、使用された白金触媒の固形分の質量をW3としたときに、以下の数式で定義される。通常は、“ppm”単位で表現される。

[0033] [数1]

$$(\text{Pt}) [\text{ppm}] = [\text{W}3 / (\text{W}1 + \text{W}2)] \times 10^6$$

[0034] なお、白金触媒は、反応混合物の単離・精製方法などによりエポキシ基含

有イソシアヌリル変性環状ポリシロキサン中にも残存してしまう場合があるが、着色の点から、白金触媒残存濃度は、好ましくは20ppm以下、より好ましくは15ppm以下となるようにする。これにより着色のない無色透明な樹脂の取得が可能となる。なお、エポキシ基含有イソシアヌリル変性環状ポリシロキサン中の残存白金触媒濃度は、市販の誘導結合プラズマ発光分析装置（例えば、Agilent 7500cx ICP-MS、アジレント・テクノロジー（株）製）を用いて測定することができる。

[0035]（白金触媒例）

ハイドロシリル化を触媒可能な白金触媒としては、マイナスの電荷を帯びた錯体、0価、2価または4価の白金化合物および白金コロイドが挙げられる。マイナスの電荷を帯びた錯体としては、白金カルボニルクラスターアニオン化合物、例えば、 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{4-}$ が例示される。0価の白金化合物としては、白金(0)ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金(0)テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体、白金(0)エチレン錯体、白金(0)スチレン錯体が例示される。2価の白金化合物としては、 $\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{II})\text{Br}_2$ 、ビス(エチレン) $\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_2$ 、(1,5-シクロオクタジエン) $\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_2$ 、白金(II)アセチルアセトナート、ビス(ベンゾニトリル) $\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_2$ が例示される。4価の白金化合物としては、 $\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6$ が例示される。中でも、カールステッド(Karstedt)白金触媒(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金(0)錯体)を好ましく使用できる。これらは、必要に応じてキシレンなどの溶媒に溶解させた溶液として使用することができる。

[0036]（その他のエポキシ化合物）

熱硬化性樹脂組成物は、式(1)のジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの他に、発明の効果を損なわない範囲で、複素環系エポキシ化合物や脂環式エポキシ化合物や水素添加エポキシ化合物などを含有するこ

とができる。

[0037] 複素環系エポキシ化合物としては、トリアジン環を有するエポキシ化合物を挙げることができ、例えば、1, 3, 5-トリス(2, 3-エポキシプロピル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン(換言すれば、トリグリシジルイソシアヌレート)を挙げることができる。

[0038] 脂環式エポキシ化合物としては、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するものが好ましく挙げられる。これらは液状であっても、固体状であってもよい。中でも、硬化物にLED素子の実装等に適した光透過性を確保でき、速硬化性にも優れている点から、グリシジルヘキサヒドロビスフェノールA、3, 4-エポキシシクロヘキサニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート好ましく使用することができる。

[0039] 水素添加エポキシ化合物としては、前述の複素環系エポキシ化合物や脂環式エポキシ化合物の水素添加物や、その他公知の水素添加エポキシ樹脂を使用することができる。

[0040] これらの脂環式エポキシ化合物や複素環系エポキシ化合物や水素添加エポキシ化合物は、式(1)のジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンに対し、単独で併用してもよいが、2種以上を併用してもよい。また、これらのエポキシ化合物に加えて本発明の効果を損なわない限り、他のエポキシ化合物を併用してもよい。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、ジアリールビスフェノールA、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、クレゾール、テトラブromoビスフェノールA、トリヒドロキシビフェニル、ベンゾフェノン、ビスレゾルシノール、ビスフェノールヘキサフルオロアセトン、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン、ビキシレノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどの多価フェノールとエピクロルヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエーテル；グリセリン、ネオペンチルグリコール、エチレンジ

リコール、プロピレングリコール、チレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの脂肪族多価アルコールとエピクロルヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエーテル； p -オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；フタル酸、メチルフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、重合脂肪酸のようなポリカルボン酸から得られるポリグリシジルエステル；アミノフェノール、アミノアルキルフェノールから得られるグリシジルアミノグリシジルエーテル；アミノ安息香酸から得られるグリシジルアミノグリシジルエステル；アニリン、トリイジン、トリブロムアニリン、キシリレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなどから得られるグリシジルアミン；エポキシ化ポリオレフィン等の公知のエポキシ樹脂類が挙げられる。

[0041] (エポキシ樹脂用硬化剤)

エポキシ樹脂用硬化剤としては、公知のエポキシ樹脂用硬化剤を使用することができる。例えば、アミン系硬化剤、ポリアミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、ポリスルフィド系硬化剤、三フッ化ホウ素-アミン錯体系硬化剤、ジシアンジアミド、有機酸ヒドラジッド等の中から選択して使用することができる。中でも、光透過性、耐熱性等の観点から酸無水物系硬化剤を好ましく使用することができる。

[0042] 酸無水物系硬化剤としては、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、あるいは4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ

無水フタル酸との混合物、テトラヒドロ無水フタル酸、メチル-テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等を挙げることができる。

[0043] 酸無水物系硬化剤等のエポキシ樹脂用硬化剤の熱硬化性樹脂組成物中の配合量は、式(1)で表されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサン100質量部に対して、少なすぎると未硬化エポキシ成分量が過多となる傾向があり、多すぎると余剰の硬化剤の影響で被着体材料の腐食が促進される傾向があるので、好ましくは、50～120質量部、より好ましくは60～100質量部である。

[0044] 熱硬化性樹脂組成物は、硬化反応を円滑に、かつ短時間で完了させるために、公知の硬化促進剤を含有することができる。好ましい硬化促進剤としては、第四級ホスホニウム塩系硬化促進剤やイミダゾール径硬化促進剤が挙げられる。具体的には、第四級ホスホニウムのブロマイド塩（「UCAT5003」（商標）、サンアプロ（株）製）、2-エチル-4-メチルイミダゾール等を挙げることができる。特に、酸無水物系硬化剤用の硬化促進剤としては、イミダゾール系硬化促進剤を好ましく使用することができる。この場合、イミダゾール系硬化促進剤の添加量は、少なすぎると硬化が不十分となる傾向があり、多すぎると熱・光に対する変色が大きくなる傾向があるので、酸無水物系硬化剤100質量部に対し、イミダゾール系硬化促進剤を好ましくは0.20～2.00質量部、より好ましくは0.60～1.00質量部である。

[0045] 以上説明した熱硬化性樹脂組成物は、なるべく無色透明なものを使用することが好ましい。異方性導電接着剤中の光反射性導電粒子の光反射効率を低下させず、しかも入射光の光色を変えずに反射させるためである。ここで、無色透明とは、異方性導電接着剤の硬化物が、波長380～780nmの可視光に対して光路長1cmの光透過率（JIS K7105）が80%以上、好ましくは90%以上となることを意味する。

[0046] <光反射性絶縁粒子>

本発明の光反射性異方性導電接着剤が含有する光反射性絶縁粒子は、異方性導電接着剤に入射した光を外部に反射するためのものである。

[0047] なお、光反射性を有する粒子には、金属粒子、金属粒子を樹脂被覆した粒子、自然光の下で灰色から白色である金属酸化物、金属窒素化物、金属硫化物等の無機粒子、樹脂コア粒子を無機粒子で被覆した粒子、粒子の材質によらず、その表面に凹凸がある粒子が含まれる。しかし、これらの粒子の中で、本発明で利用できる光反射性絶縁粒子には、絶縁性を示すことが求められている関係上、絶縁被覆されていない金属粒子は含まれない。また、金属酸化物粒子のうち、ITOのように導電性を有するものは使用できない。また、光反射性且つ絶縁性を示す無機粒子であっても、 SiO_2 のように、その屈折率が使用する熱硬化性樹脂組成物の屈折率よりも低いものは使用できない。

[0048] このような光反射性絶縁粒子の好ましい具体例としては、酸化チタン (TiO_2)、窒化ホウ素 (BN)、酸化亜鉛 (ZnO) 及び酸化アルミニウム (Al_2O_3) からなる群より選択される少なくとも一種の無機粒子が挙げられる。中でも、高屈折率の点から TiO_2 を使用することが好ましい。

[0049] 光反射性絶縁粒子の形状としては、球状、鱗片状、不定形状、針状等でもよいが、反射効率を考慮すると、球状、鱗片状が好ましい。また、その大きさとしては、球状である場合、小さすぎると反射率が低くなり、大きすぎると異方性導電接続を阻害する傾向があるので、好ましくは $0.02 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、鱗片状である場合には、長径が好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、短径が好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、厚さが好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

[0050] 無機粒子からなる光反射性絶縁粒子は、その屈折率 (JIS K 7142) が、好ましくは熱硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率 (JIS K 7142) よりも大きいこと、より好ましくは少なくとも 0.02 程度大きいこと

が好ましい。これは、屈折率差が小さいとそれらの界面での反射効率が低下するからである。

[0051] 光反射性絶縁粒子としては、以上説明した無機粒子を使用してもよいが、鱗片状又は球状金属粒子の表面を透明な絶縁性樹脂で被覆した樹脂被覆金属粒子を使用してもよい。金属粒子としては、ニッケル、銀、アルミニウム等を挙げることができる。粒子の形状としては、不定形状、球状、鱗片状、針状等を挙げることができるが、中でも、光拡散効果の点から球状、全反射効果の点から鱗片状の形状が好ましい。特に、好ましいものは、光の反射率の点から鱗片状銀粒子である。

[0052] 光反射性絶縁粒子としての樹脂被覆金属粒子の大きさは、形状によっても異なるが、一般に大きすぎると、異方性導電接続を阻害するおそれがあり、小さすぎると光を反射しにくくなるので、好ましくは球状の場合には粒径0.1～30 μm 、より好ましくは0.2～10 μm であり、鱗片状の場合には、長径が好ましくは0.1～100 μm 、より好ましくは1～50 μm で厚みが好ましくは0.01～10 μm 、より好ましくは0.1～5 μm である。ここで、光反射性絶縁粒子の大きさは、絶縁被覆されている場合には、その絶縁被覆も含めた大きさである。

[0053] このような樹脂被覆金属粒子における当該樹脂としては、種々の絶縁性樹脂を使用することができる。機械的強度や透明性等の点からアクリル系樹脂の硬化物を好ましく利用することができる。好ましくは、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化化物などのラジカル開始剤の存在下で、メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとをラジカル共重合させた樹脂を挙げることができる。この場合、2,4-トリレンジイソシアネート等のイソシアネート系架橋剤で架橋されていることがより好ましい。また、金属粒子としては、予めシランカップリング剤で γ -グリシドキシ基やビニル基等を金属表面に導入しておくことが好ましい。

[0054] このような樹脂被覆金属粒子は、例えば、トルエンなどの溶媒中に金属粒子とシランカップリング剤とを投入し、室温で約1時間攪拌した後、ラジカ

ルモノマーとラジカル重合開始剤と、必要に応じて架橋剤とを投入し、ラジカル重合開始温度に加温しながら攪拌することにより製造することができる。

[0055] 以上説明した光反射性絶縁粒子の、光反射性異方性導電接着剤中の配合量は、少なすぎると十分な光反射を実現することができず、また多すぎると併用している導電粒子に基づく接続が阻害されるので、光反射性異方性導電接着剤中に光反射性絶縁粒子を好ましくは1～50体積%、より好ましくは5～25体積%で含有している。

[0056] <導電粒子>

本発明の光反射性異方性導電接着剤を構成する導電粒子としては、異方性導電接続用の従来の導電粒子において用いられている金属の粒子を利用することができる。例えば、金、ニッケル、銅、銀、半田、パラジウム、アルミニウム、それらの合金、それらの多層化物（例えば、ニッケルメッキ／金フラッシュメッキ物）等を挙げることができる。中でも、金、ニッケル、銅は、導電粒子を茶色としてしまうことから、本発明の効果を他の金属材料よりも享受することができる。

[0057] また、導電粒子として、樹脂粒子を金属材料で被覆した金属被覆樹脂粒子を使用することができる。このような樹脂粒子としては、スチレン系樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、ナイロン樹脂粒子などが挙げられる。樹脂粒子を金属材料で被覆する方法としても従来公知の方法を採用することができる。また、被覆する金属材料の層厚は、良好な接続信頼性を確保するに足る厚さであり、樹脂粒子の粒径や金属の種類にもよるが、通常、0.1～3 μm である。

[0058] また、樹脂粒子の粒径は、小さすぎると導通不良が生じ、大きすぎるとパターン間ショートが生じる傾向があるので、好ましくは1～20 μm 、より好ましくは3～10 μm 、特に好ましくは3～5 μm である。この場合、コア粒子1の形状としては球状が好ましいが、フレーク状、ラクビーボール状であってもよい。

[0059] 好ましい金属被覆樹脂粒子は球状形状であり、その粒径は大きすぎると接続信頼性の低下となるので、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0060] 特に、本発明においては、上述したような導電粒子に対し光反射性を付与し、光反射性導電粒子とすることが好ましい。図1A、図1Bは、このような光反射性導電粒子10、20の断面図である。まず、図1Aの光反射性導電粒子から説明する。

[0061] 光反射性導電粒子10は、金属材料で被覆されているコア粒子1と、その表面に酸化チタン(TiO_2)粒子、窒化ホウ素(BN)粒子、酸化亜鉛(ZnO)粒子及び酸化アルミニウム(Al_2O_3)粒子からなる群より選択される少なくとも一種の無機粒子2から形成された光反射層3とから構成される。酸化チタン粒子、窒化ホウ素粒子、酸化亜鉛粒子又は酸化アルミニウム粒子は、太陽光の下では白色を呈する無機粒子である。従って、それらから形成された光反射層3は白色～灰色を呈する。白色～灰色を呈しているということは、可視光に対する反射特性の波長依存性が小さく、且つ可視光を反射しやすいことを意味する。

[0062] なお、酸化チタン粒子、窒化ホウ素粒子、酸化亜鉛粒子又は酸化アルミニウム粒子のうち、硬化した異方性導電接着剤の熱硬化性樹脂組成物の硬化物の光劣化が懸念される場合には、光劣化に対して触媒性がなく、屈折率も高い酸化亜鉛を好ましく使用することができる。

[0063] コア粒子1は、異方性導電接続に供されるものであるので、その表面が金属材料で構成されている。ここで、表面が金属材料で被覆されている態様としては、前述したように、コア粒子1そのものが金属材料である態様、もしくは樹脂粒子の表面が金属材料で被覆された態様が挙げられる。

[0064] 無機粒子2から形成された光反射層3の層厚は、コア粒子1の粒径との相対的大きさの観点からみると、コア粒子1の粒径に対し、小さすぎると反射率の低下が著しくなり、大きすぎると導通不良が生ずるので、好ましくは $0.5 \sim 50\%$ 、より好ましくは $1 \sim 25\%$ である。

[0065] また、光反射性導電粒子 10 において、光反射層 3 を構成する無機粒子 2 の粒径は、小さすぎると光反射現象が生じ難くなり、大きすぎると光反射層の形成が困難となる傾向があるので、好ましくは $0.02 \sim 4 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。この場合、光反射させる光の波長の観点からみると、無機粒子 2 の粒径は、反射させるべき光（即ち、発光素子が発する光）が透過してしまわないように、その光の波長の 50% 以上であることが好ましい。この場合、無機粒子 2 の形状としては無定型、球状、鱗片状、針状等を挙げることができるが、中でも、光拡散効果の点から球状、全反射効果の点から鱗片状の形状が好ましい。

[0066] 図 1 A の光反射性導電粒子 10 は、大小の粉末同士を物理的に衝突させることにより大粒径粒子の表面に小粒径粒子からなる膜を形成させる公知の成膜技術（いわゆるメカノフュージョン法）により製造することができる。この場合、無機粒子 2 は、コア粒子 1 の表面の金属材料に食い込むように固定され、他方、無機粒子同士が融着固定されにくいから、無機粒子のモノレイヤーが光反射層 3 を構成する。従って、図 1 A の場合、光反射層 3 の層厚は、無機粒子 2 の粒径と同等乃至はわずかに薄くなると考えられる。

[0067] 次に、図 1 B の光反射性導電粒子 20 について説明する。この光反射性導電粒子 20 においては、光反射層 3 が接着剤として機能する熱可塑性樹脂 4 を含有し、この熱可塑性樹脂 4 により無機粒子 2 同士も固定され、無機粒子 2 が多層化（例えば 2 層あるいは 3 層に多層化）している点で、図 1 A の光反射性導電粒子 10 と相違する。このような熱可塑性樹脂 4 を含有することにより、光反射層 3 の機械的強度が向上し、無機粒子の剥落などが生じにくくなる。

[0068] 熱可塑性樹脂 4 としては、環境低負荷を意図してハロゲンフリーの熱可塑性樹脂を好ましく使用することができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンやポリスチレン、アクリル樹脂等を好ましく使用することができる。

[0069] このような光反射性導電粒子 20 も、メカノフュージョン法により製造することができる。メカノフュージョン法に適用する熱可塑性樹脂 4 の粒子径は、小さすぎると接着機能が低下し、大きすぎるとコア粒子に付着しにくくなるので、好ましくは $0.02 \sim 4 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。また、このような熱可塑性樹脂 4 の配合量は、少なすぎると接着機能が低下し、多すぎると粒子の凝集体が形成されるので、無機粒子 2 の 100 質量部に対し、好ましくは $0.2 \sim 500$ 質量部、より好ましくは $4 \sim 25$ 質量部である。

[0070] 本発明の光反射性異方性導電接着剤中の光反射性導電粒子等の導電粒子の配合量は、少なすぎると導通不良が生じる傾向があり、多すぎるとパターン間ショートが生ずる傾向があるので、熱硬化性樹脂組成物 100 質量部に対し、光反射性導電粒子等の導電粒子の配合量は、好ましくは $1 \sim 100$ 質量部、より好ましくは $10 \sim 50$ 質量部である。

[0071] <光反射性異方性導電接着剤の製造>

本発明の光反射性異方性導電接着剤は、以上説明した光反射性絶縁粒子と導電粒子と熱硬化性樹脂組成物とを、常法に従って均一に混合することにより製造することができる。また、光反射性異方性導電接着フィルムとする場合には、それらをトルエン等の溶媒とともに分散混合し、剥離処理した PET フィルムに所期の厚さとなるように塗布し、約 80°C 程度の温度で乾燥すればよい。

[0072] <光反射性異方性導電接着剤の反射特性>

本発明の光反射性異方性導電接着剤の反射特性は、発光素子の発光効率を向上させるために、光反射性異方性導電接着剤の硬化物の波長 450 nm の光に対する反射率 (JIS K 7105) が、少なくとも 30% であることが望ましい。このような反射率とするためには、使用する光反射性絶縁粒子の反射特性や配合量、熱硬化性樹脂組成物の配合組成などを適宜調整すればよい。通常、反射特性の良好な光反射性絶縁粒子の配合量を増量すれば、反射率も増大する傾向がある。

[0073] また、光反射性異方性導電接着剤の反射特性は屈折率という観点から評価することもできる。即ち、その硬化物の屈折率が、導電粒子と光反射性絶縁粒子とを除いた熱硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率よりも大きいと、光反射性絶縁粒子とそれを取り巻く熱硬化性樹脂組成物の硬化物との界面での光反射量が増大するからである。具体的には、光反射性粒子の屈折率（J I S K 7 1 4 2）から、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率（J I S K 7 1 4 2）を差し引いた差が、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.2以上であることが望まれる。なお、通常、エポキシ樹脂を主体とする熱硬化性樹脂組成物の屈折率は約1.5である。

[0074] <発光装置>

次に、本発明の発光装置について図2を参照しながら説明する。発光装置200は、基板21上の接続端子22と、発光素子としてLED素子23のn電極24とp電極25とのそれぞれに形成された接続用のバンプ26との間に、前述の本発明の光反射性異方性導電接着剤を塗布し、基板21とLED素子23とがフリップチップ実装されている発光装置である。ここで、光反射性異方性導電接着剤の硬化物100は、光反射性絶縁粒子や導電粒子、好ましくは光反射性導電粒子10が熱硬化性樹脂組成物の硬化物11中に分散してなるものである。なお、必要に応じて、LED素子23の全体を覆うように透明モールド樹脂で封止してもよい。また、LED素子23に従来と同様に光反射層を設けてもよい。

[0075] このように構成されている発光装置200においては、LED素子23が発した光のうち、基板21側に向かって発した光は、光反射性異方性導電接着剤の硬化物100中の光反射性絶縁粒子や光反射性導電粒子10で反射し、LED素子23の上面から出射する。従って、発光効率の低下を防止することができる。

[0076] 本発明の発光装置200における光反射性異方性導電接着剤以外の構成（LED素子23、バンプ26、基板21、接続端子22等）は、従来の発光装置の構成と同様とすることができる。また、本発明の発光装置200は、

本発明の光反射性異方性導電接着剤を使用すること以外は、従来の異方性導電接続技術を利用して製造することができる。なお、発光素子としては、LED素子の他、本発明の効果を損なわない範囲で公知の発光素子を適用することができる。

実施例

[0077] 参考例 1～6（ジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの製造）

窒素気流中、還流冷却管と磁気攪拌子とを備えた 100 mL 三口フラスコに、29.82 g (104.36 mmol) の 1-アリル-3, 5-ジグリシジルイソシアヌレート (MADGIC、四国化成工業 (株) 製) と、5.11 g (21.25 mmol) の 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (Gelest Inc. 製) とを投入し、混合物を 80℃ で均一に溶融するまで攪拌した。続いて、この溶融混合物に 2% Karstedt 白金触媒溶液 (キシレン溶液) を以下の濃度となるように添加し、攪拌しながら 140℃ になるまで加熱し、溶融混合物の温度が 140℃ に到達してから、その温度を 6 時間保持して、1-アリル-3, 5-ジグリシジルイソシアヌレートと 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとを反応させた。

[0078] 反応終了後、反応混合物を冷却し、カラムクロマトグラフィ (担体: シリカゲル、溶出液; 酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒) で処理することにより、耐熱性、耐光性に優れ、着色の少ない参考例 1 の式 (A) のジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンを得た。同様に参考例 2～6 の式 (A) のジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンを得た。

[0079] 参考例 7～8

(側鎖型のジグリシジルイソシアヌリル変性ポリシロキサンの製造)

窒素気流中、還流冷却管と磁気攪拌子とを備えた 1000 mL 三口フラスコに、235.21 g (836.25 mmol) の 1-アリル-3, 5-ジグリシジルイソシアヌレート (MADGIC、四国化成工業 (株) 製) と、

125.00g (442.27mmol) の1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン（東京化成工業（株）製）とを投入し、混合物を80℃で均一に溶融するまで攪拌した。続いて、この溶融混合物に2%Karstedt白金触媒溶液（キシレン溶液）を表1の量[μL]で添加し、攪拌しながら140℃になるまで加熱し、溶融混合物の温度が140℃に到達してから、その温度を6時間保持して、1-アリル-3, 5-ジグリシジルイソシアヌレートと1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサンとを反応させた。なお、反応時の白金触媒濃度の計算値を表1に示す。

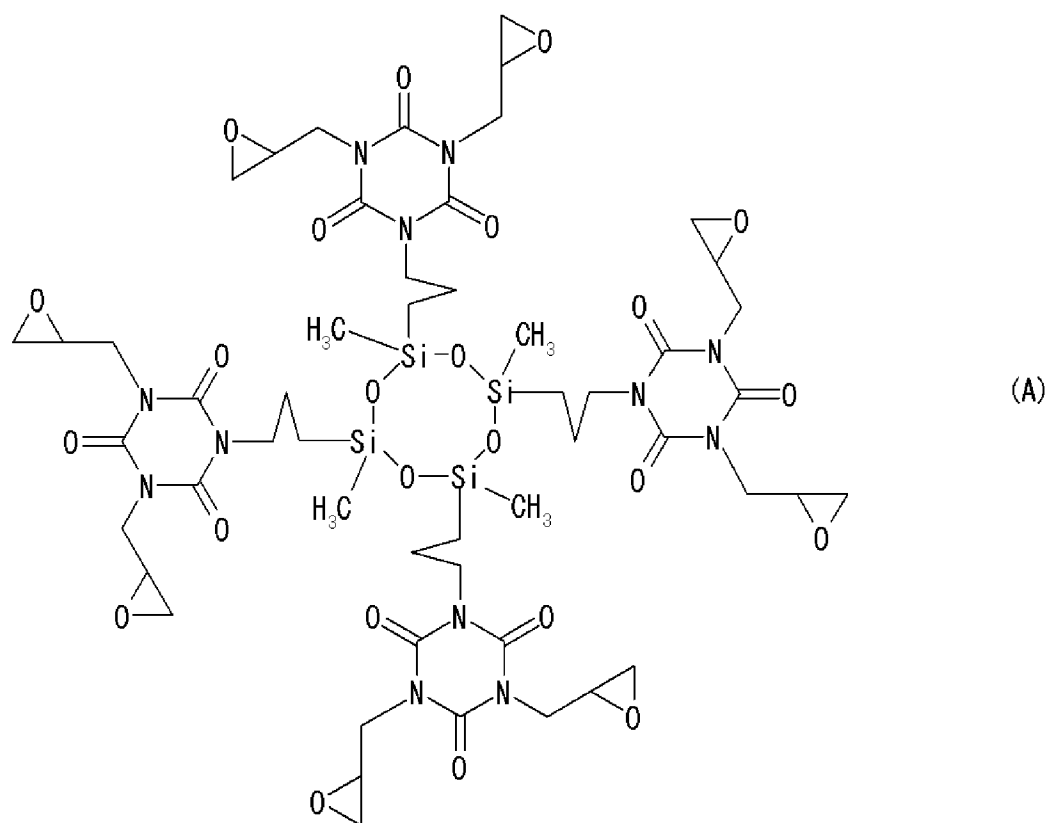
[0080] 反応終了後、反応混合物を冷却し、カラムクロマトグラフィ（担体：シリカゲル、溶出液；酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒）で処理することにより、参考例1, 2の式(A1)で示す側鎖型のジグリシジルイソシアヌリル変性ポリシロキサンを得た。なお、各参考例で得られたジグリシジルイソシアヌリル変性ポリシロキサン中の残存白金触媒濃度を、誘導結合プラズマ発光分析装置（Agilent 7500cx ICP-MS、アジレント・テクノロジー（株）製）を用いて測定した。測定された残存白金触媒濃度も併せて表1に示す。

[0081] [表1]

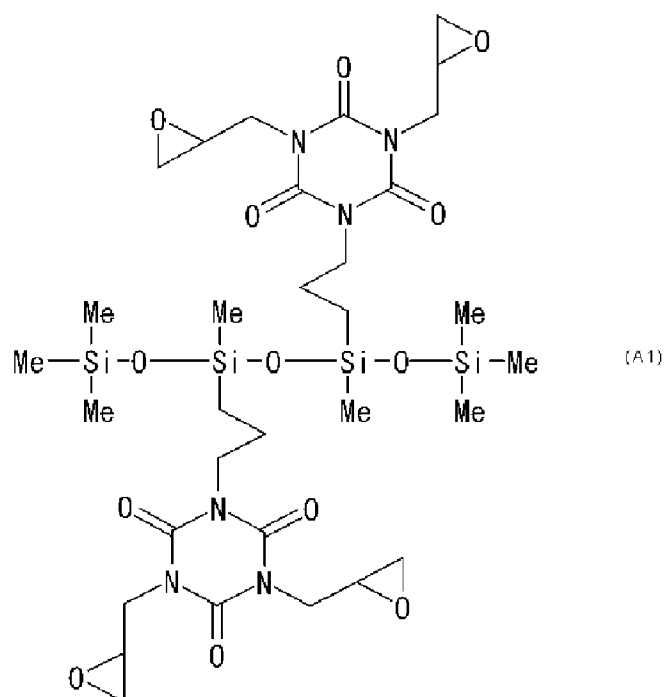
	白金触媒 溶液[μL]	反応時の白金触 媒濃度[ppm]	残存白金触媒 濃度[ppm]
参考例1	18	9	1.0
参考例2	23	12	2.0
参考例3	25	13	3.2
参考例4	27	14	7.2
参考例5	29	15	10
参考例6	37	19	15
参考例7	600	30	24
参考例8	1200	60	54

[0082]

[化6]



[0083] [化7]



[0084] 実施例 1 ～ 6, 比較例 1 ～ 2

表 2 に示す配合組成の成分を、エポキシ基／酸無水物の官能基数の比が 1
／ 1. 1 となるように、エポキシ化合物と酸無水物系硬化剤とを配合し、均
一に混合することにより光反射性異方性導電接着剤を調製した。

[0085]

[0086] (評価)

得られた光反射性異方性導電接着剤のダイシエ強度を以下に説明するように測定した。また、光反射性異方性導電接着剤から光反射性絶縁粒子と導電粒子とを除いた残りの熱硬化性樹脂組成物について、以下に説明するように、耐熱試験と耐熱光試験とを行った。得られた結果を表3に示す。

[0087] <ダイシエ強度試験>

金バンプ（高 $10\mu\text{m}$ 、径 $80\mu\text{m}$ 、ピッチ $190\mu\text{m}$ ）が形成された $10\mu\text{m}$ 厚の銀ベタ電極を有するLED用ガラスエポキシ基板（特注品、関西電子工業（株）製）に、径が 4mm となるように光反射性異方性導電接着剤を塗布し、そこへ 0.3mm 角のフリップチップ型LED素子（GM35R460G、昭和電工（株）製）を載せ、フリップチップ型LED素子が表側となるようにガラスエポキシ基板を 80°C に保持されたホットプレートに置き、2分間加熱してLED素子をLED用ガラスエポキシ基板に仮固定した。このLED素子が仮固定されたLED用ガラスエポキシ基板を熱圧着装置に適用し、LED素子に $80\text{gf}/\text{chip}$ の圧力を印加しながら 230°C で15秒間熱圧着処理を行うことにより、LED用ガラスエポキシ基板にLED素子が実装されたLED装置を作製した。

[0088] このようにして作製したLED装置について、ダイシエ強度（ gf/chip ）を測定した。実用上、 $200\text{gf}/\text{chip}$ 以上を良好「○」と評価し、 $200\text{gf}/\text{chip}$ 未満を不良「×」と評価した。

[0089] <耐熱試験>

1mm 高さのスペーサが四隅に配置された2枚のアルミニウム平板（長 100mm ×幅 50.0mm ×厚 0.500mm ）で熱硬化性樹脂組成物を挟み、まず 120°C で30分加熱し、続いて 140°C で1時間加熱することにより硬化樹脂シートを作製した。

[0090] 得られた硬化樹脂シートを、 150°C に設定されたオーブン内に 1000 時間放置し、放置前後の分光特性（ L^* 、 a^* 、 b^* ）を、分光測色計（CM-3600d、コニカミノルタ（株））を用いて測定し、得られた測定値から色

差 (ΔE) を算出した。実用上、 ΔE が 20 以下を非常に良好「◎」、20 超 35 以下を良好「○」と評価し、35 超を不良「×」と評価した。

[0091] <耐熱光試験>

耐熱試験に供した硬化樹脂シートと同様の硬化樹脂シートを作成し、それを、温度 120℃で光強度 16 mW/cm²に設定された熱光試験機（スーパーウインミニ、ダイプラ・ウインタス（株）製；メタルハライドランプ使用）内に 1000 時間放置し、得られた硬化樹脂シートを、150℃に設定されたオープン内に 1000 時間放置し、外観着色の有無を観察すると共に、放置前後の分光特性 (L^* 、 a^* 、 b^*) を、分光測色計（CM-3600d、コニカミノルタ（株）製）を用いて測定し、得られた測定値から色差 (ΔE) を算出した。実用上、 ΔE は 30 以下であることが望まれる。併せて耐熱光試験後の外観の着色の有無を目視観察し、着色が観察されなかった場合を良好「○」と評価し、観察された場合を不良「×」と評価した。

[0092] [表3]

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
反応時白金触媒濃度[ppm]	9	12	13	14	15	19	30	60
残存白金触媒濃度[ppm]	1.0	2.0	3.2	7.2	10	15	24	54
ダイア強度	○	○	○	○	○	○	—	—
耐熱試験	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×
外観着色	○	○	○	○	○	○	×	×
耐熱光試験 ΔE	6.7	12.7	11.8	12.2	12.1	25	—	—

[0093] 表3から解るように、実施例1～6の光反射性異方性導電接着剤は、ダイア強度、耐熱試験及び耐熱光試験の結果がいずれも実用上好ましいものであった。

[0094] なお、白金触媒濃度と外観着色との関係进行评估するために、側鎖型のジグリシジルイソシアヌリル変性ポリシロキサンを用い、ハイドロシリレーション反応時の白金触媒濃度が20 ppmを超え、しかも残存白金触媒量が24 ppmまたは54 ppmであった比較例1及び2の光反射性異方性導電接着剤を作成し評価したところ、耐熱試験結果が不良であり、しかも外観着色し

てしまい、使用できないものであった。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の光反射性異方性導電接着剤は、発光ダイオード（ＬＥＤ）素子等の発光素子を配線板に異方性導電接着剤を用いてフリップチップ実装して発光装置を製造する際に、製造コストの増大を招くような光反射層を発光素子に設けなくても、発光効率を低下させないようにすることができる。しかも、ダイシェア強度も高く維持でき、耐熱性、耐熱光性にも優れている。よって、本発明の光反射性異方性導電接着剤は、ＬＥＤ素子をフリップチップ実装する際に有用である。

符号の説明

- [0096] 1 コア粒子
2 無機粒子
3 光反射層
4 熱可塑性樹脂
10、20 光反射性導電粒子
11 熱硬化性樹脂組成物の硬化物
21 基板
22 接続端子
23 ＬＥＤ素子
24 n電極
25 p電極
26 バンプ
31 基板
32 ダイボンド接着剤
33 ＬＥＤ素子
34 p電極
35 n電極
36 接続端子

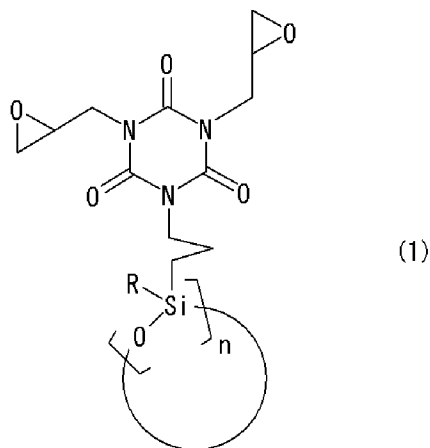
- ３７ 金ワイヤ
- ３８ 透明モールド樹脂
- ３９ バンプ
- ４０ 光反射層
- ４１ 異方性導電ペースト
- １００ 光反射性異方性導電接着剤の硬化物
- ２００ 発光装置

請求の範囲

[請求項1] 発光素子を配線板に異方性導電接続するために使用する光反射性異方性導電接着剤であって、熱硬化性樹脂組成物、導電粒子及び光反射性絶縁粒子を含有し、

熱硬化性樹脂組成物が、式（１）

[化1]



（式中、Rはアルキル基又はアリール基であり、nは3～40の整数であり、SiとOとを結ぶ円弧は、ポリシロキサンが環状であることを示している。）

で表されるジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンと、エポキシ樹脂用硬化剤とを含有することを特徴とする光反射性異方性導電接着剤。

[請求項2] Rがメチル基であり、nが4である請求項1記載の光反射性異方性導電接着剤。

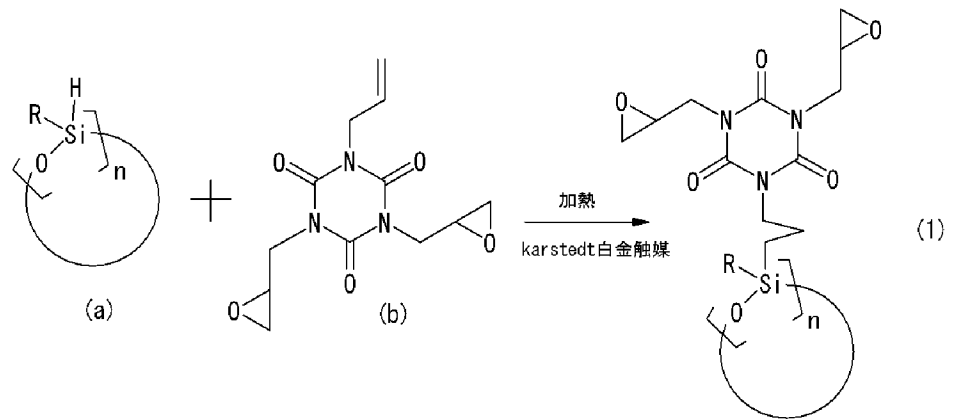
[請求項3] 熱硬化性樹脂組成物が、式（１）のジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサン100質量部に対し、エポキシ樹脂用硬化剤を50～120質量部含有する請求項1又は2記載の光反射性異方性導電接着剤。

[請求項4] エポキシ樹脂用硬化剤が、酸無水物系硬化剤である請求項1又は2記載の光反射性異方性導電接着剤。

- [請求項5] 熱硬化性樹脂組成物が、更にイミダゾール系硬化促進剤を含有する請求項4記載の光反射性異方性導電接着剤。
- [請求項6] 熱硬化性樹脂組成物が、酸無水物系硬化剤100質量部に対し、イミダゾール系硬化促進剤を0.20～2.00質量部含有する請求項5記載の光反射性異方性導電接着剤。
- [請求項7] 光反射性絶縁粒子が、酸化チタン、窒化ホウ素、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも一種の無機粒子である請求項1又は2記載の光反射性異方性導電接着剤。
- [請求項8] 光反射性絶縁粒子の屈折率（JIS K7142）が、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率（JIS K7142）よりも大きい請求項1又は2記載の光反射性異方性導電接着剤。
- [請求項9] 光反射性絶縁粒子が、鱗片状又は球状金属粒子の表面を絶縁性樹脂で被覆した樹脂被覆金属粒子である請求項1又は2記載の光反射性異方性導電接着剤。
- [請求項10] 光反射性異方性導電接着剤が、光反射性絶縁粒子を1～50体積％で含有している請求項1又は2記載の光反射性異方性導電接着剤。
- [請求項11] 導電粒子が、金属材料で被覆されているコア粒子と、その表面に酸化チタン粒子、窒化ホウ素粒子、酸化亜鉛粒子及び酸化アルミニウム粒子からなる群より選択される少なくとも一種の無機粒子から形成された光反射層とからなる光反射性導電粒子である請求項1又は2記載の光反射性異方性導電接着剤。
- [請求項12] 熱硬化性樹脂組成物100質量部に対する光反射性導電粒子の配合量が、1～100質量部である請求項11記載の光反射性異方性導電接着剤。
- [請求項13] 式（1）のジグリシジルイソシアヌリル変性環状ポリシロキサンの製造方法であって、式（a）のヒドロジェン環状ポリシロキサンと、式（b）の1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレートとを均一に混合した後、20ppm以下の白金触媒の存在下でヒドロ

シリレーション反応させることを特徴とする製造方法。

[化2]

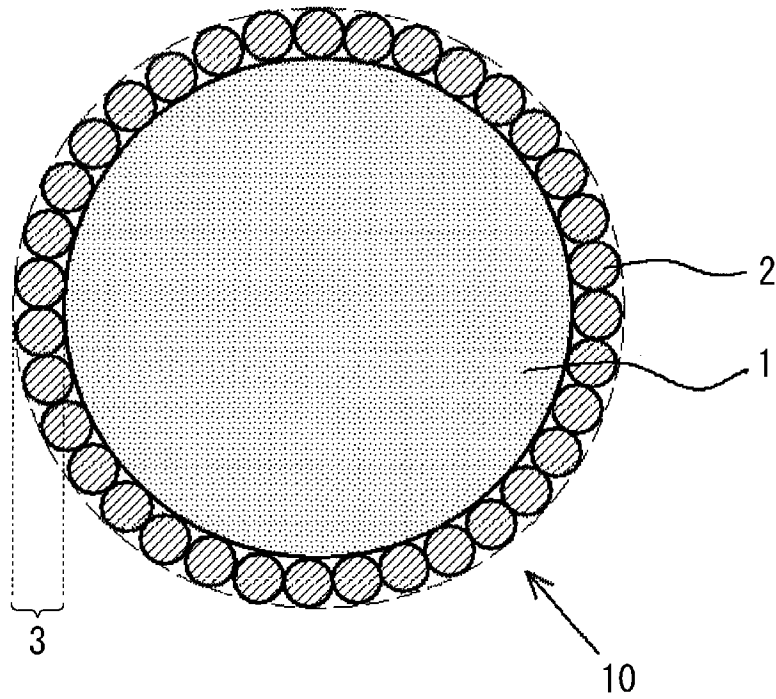


(式中、Rはアルキル基又はアリール基であり、nは3～40の整数であり、SiとOとを結ぶ円弧は、ポリシロキサンが環状であることを示している。)

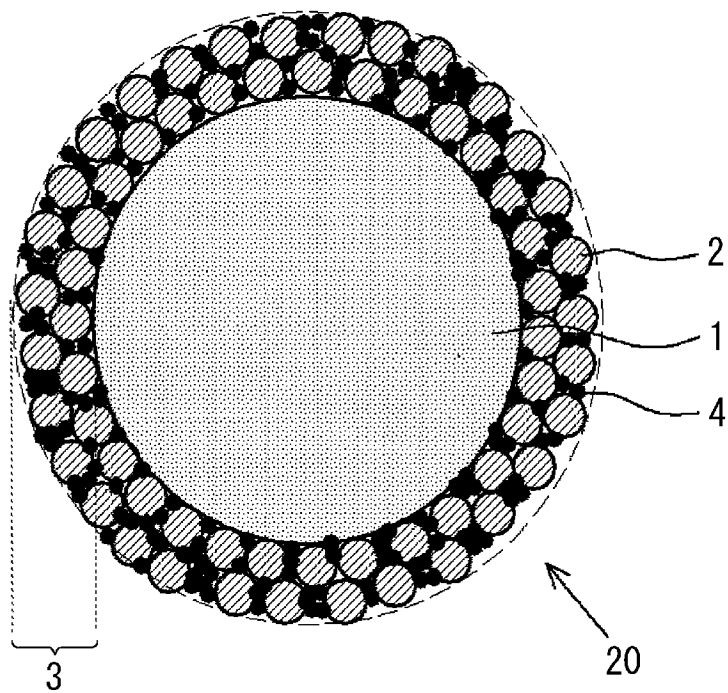
[請求項14] 請求項1又は2記載の光反射性異方性導電接着剤を介して、発光素子をフリップチップ方式で配線板に実装されている発光装置。

[請求項15] 発光素子が、発光ダイオードである請求項14記載の発光装置。

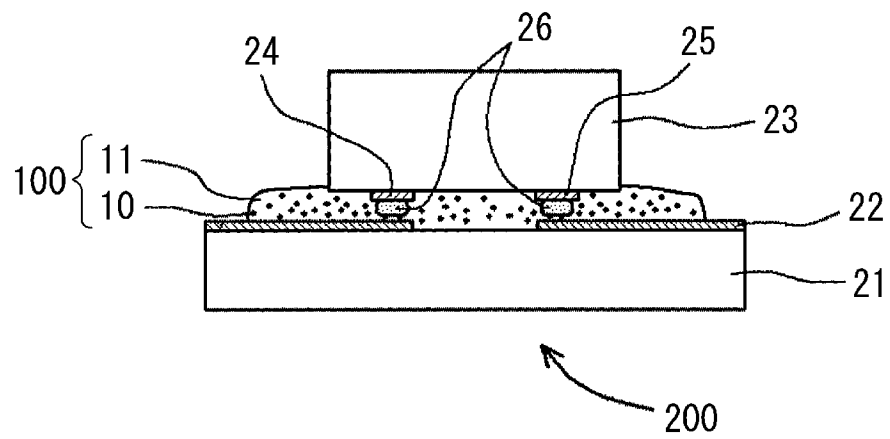
[図1A]

FIG. 1A

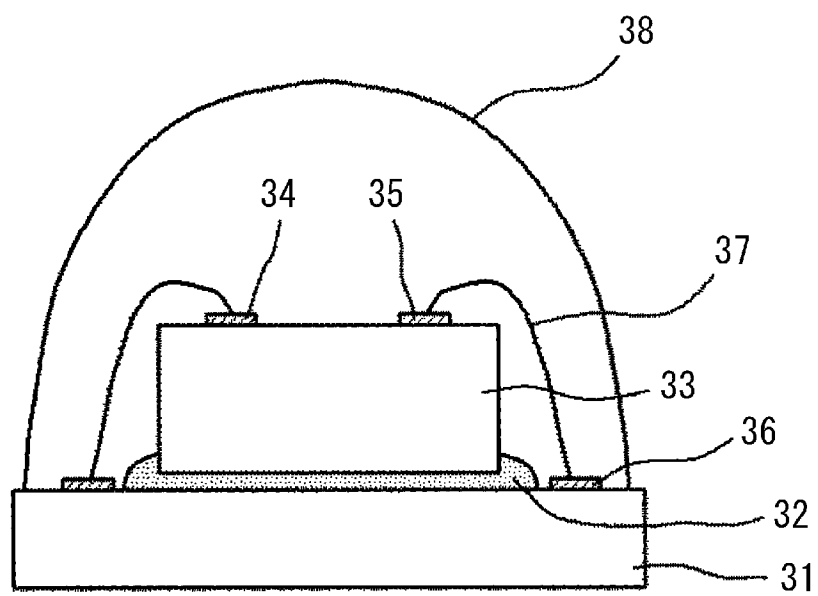
[図1B]

FIG. 1B

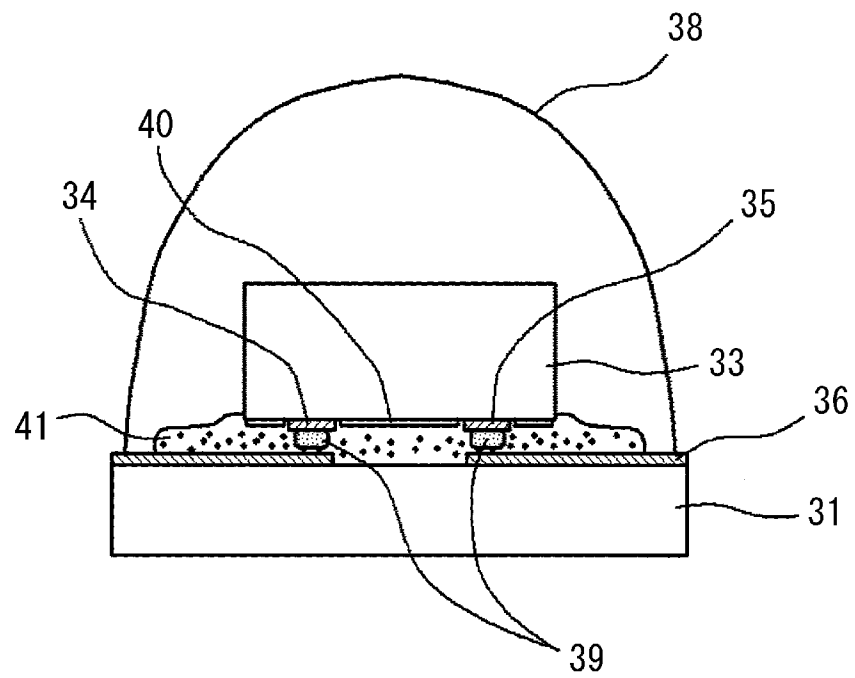
[図2]

FIG. 2

[図3]

FIG. 3

[図4]

FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09J201/00(2006.01)i, C07F7/21(2006.01)i, C08G77/388(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01L33/60(2010.01)i, H01L33/62(2010.01)i, C07B61/00(2006.01)n 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) C09J1/00-201/10, C07F7/21, C08G77/388, H01L33/60-33/62, C07B61/00 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 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 Y	JP 2009-235254 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; paragraphs [0017], [0022] to [0028], [0031] to [0032], [0041], [0061] to [0062] (Family: none)	13 1-12, 14-15
X Y	JP 2003-261783 A (Kaneka Corp.), 19 September 2003 (19.09.2003), claims; paragraphs [0077] to [0091], [0158], [0176] to [0177] (Family: none)	13 1-12, 14-15
☒ 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 01 December 2014 (01.12.14)		Date of mailing of the international search report 22 December 2014 (22.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004510

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/091338 A1 (Kaneka Corp.), 06 November 2003 (06.11.2003), page 122, line 13 to page 123 (synthesis example 3) & US 2005/0209400 A1 & TW 00I336345 B & KR 10-0969175 B1 & JP 2006-206919 A & JP 2004-292779 A & EP 1505121 A1 & DE 60318570 T & CN 1649964 A & CA 2483510 A & AT 383404 T	13
Y	JP 2012-207216 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims; paragraphs [0004], [0047] to [0061] & US 2013/0087825 A1 & EP 2584015 A1 & WO 2012/124724 A1 & TW 201242118 A & CN 103415585 A & KR 10-2013-0131299 A	1-12,14-15
A	JP 2012-052029 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), claims (Family: none)	1-15
P,A	WO 2013/187390 A1 (Dexerials Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims & JP 2014-1273 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C09J201/00(2006.01)i, C07F7/21(2006.01)i, C08G77/388(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, H01L33/60(2010.01)i, H01L33/62(2010.01)i, C07B61/00(2006.01)n			
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. C09J1/00-201/10, C07F7/21, C08G77/388, H01L33/60-33/62, C07B61/00			
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 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2009-235254 A（新日鐵化学株式会社）2009.10.15, 特許請求の範囲、【0017】【0022】 - 【0028】【0031】 - 【0032】【0041】	13	
Y	【0061】 - 【0062】 （ファミリーなし）	1-12, 14-15	
X	JP 2003-261783 A（鐘淵化学工業株式会社）2003.09.19, 特許請求の範囲、【0077】 - 【0091】【0158】【0176】 - 【0177】	13	
Y	（ファミリーなし）	1-12, 14-15	
☒ 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 0 1 . 1 2 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 2 . 1 2 . 2 0 1 4	
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） 澤村 茂実 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0	4 Z 9 1 5 8

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	WO 2003/091338 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 11. 06, 第 122 頁第 13 行-第 123 頁 (合成例 3) & US 2005/0209400 A1 & TW 00I336345 B & KR 10-0969175 B1 & JP 2006-206919 A & JP 2004-292779 A & EP 1505121 A1 & DE 60318570 T & CN 1649964 A & CA 2483510 A & AT 383404 T	13
Y	JP 2012-207216 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス 株式会社) 2012. 10. 25, 特許請求の範囲、【0004】【0047】 - 【0061】 & US 2013/0087825 A1 & EP 2584015 A1 & WO 2012/124724 A1 & TW 201242118 A & CN 103415585 A & KR 10-2013-0131299 A	1-12, 14-15
A	JP 2012-052029 A (信越化学工業株式会社) 2012. 03. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
P, A	WO 2013/187390 A1 (デクセリアルズ株式会社) 2013. 12. 19, 請求の範囲 & JP 2014-1273 A	1-15