

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-155207

(P2017-155207A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 175/14 (2006.01)	C O 9 D 175/14	4 J O 1 1
C09D 4/02 (2006.01)	C O 9 D 4/02	4 J O 3 8
C09D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	4 J 1 2 7
C09D 5/25 (2006.01)	C O 9 D 5/25	5 G 3 0 5
C08F 290/06 (2006.01)	C O 8 F 290/06	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-155219 (P2016-155219)	(71) 出願人	000100698
(22) 出願日	平成28年8月8日 (2016.8.8)		アイカ工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-38938 (P2016-38938)		愛知県清須市西堀江2288番地
(32) 優先日	平成28年3月1日 (2016.3.1)	(72) 発明者	田代智史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		愛知県あま市上萱津深見24 アイカ工業株式会社内
		Fターム(参考)	4J011 QA03 QA34 QA45 QB24 SA89 UA01 VA01 WA01 WA02 4J038 DG191 DG221 FA111 FA121 FA131 KA02 MA07 NA04 NA21 PA17 PB09 PC02 4J127 AA03 BA041 BB221 BC151 BD461 BE161 BE16X BF011 BF01X BF141 CB133 CB151 CB152 CC021 CC092 FA08 FA38
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LED硬化型防湿絶縁コート剤

(57) 【要約】

【課題】

電子部品を搭載する回路基板で用いられる防湿絶縁コート剤で、照射する光源がLEDの場合でも短時間に硬化可能で、絶縁信頼性に優れた組成物であると共に、それを用いて絶縁処理した回路基板を提供する。

【解決手段】

水添ポリブタジエンジオールから合成された数平均分子量が1,000~20,000であるウレタンアクリレート(A)と単官能(メタ)アクリレートモノマー(B)と380nm以上の波長で吸収帯域を持つ開始剤(C)と、を含む光硬化性樹脂組成物であって、(C)成分の含有量が(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対し10~15重量部であるLED硬化型防湿絶縁コート剤組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水添ポリブタジエンジオールから合成された数平均分子量が 1,000～20,000 であるウレタンアクリレート (A) と単官能 (メタ)アクリレートモノマー (B) と 380 nm 以上の波長で吸収帯域を持つ開始剤 (C) と、を含む光硬化性樹脂組成物であって、(C) 成分の含有量が (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対し 10～15 重量部である LED 硬化型防湿絶縁コート剤組成物。

【請求項 2】

前記単官能 (メタ)アクリレートモノマー (B) が、脂肪族環状骨格を含むモノマーと、水酸基を含むモノマーと、直鎖アルキル基を含むモノマーからなる請求項 1 記載の LED 硬化型防湿絶縁コート剤組成物。

10

【請求項 3】

前記開始剤 (C) が、0.1% 濃度のアセトニトリル溶液において 380 nm の波長吸収率が 0.5% 以上である、請求項 1 または 2 いずれかに記載の LED 硬化型防湿絶縁コート剤組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の LED 硬化型防湿絶縁コート剤組成物を用いて絶縁処理されることを特徴とする実装回路基板。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品を搭載する回路基板で用いられる防湿絶縁コート剤で、LED (発光ダイオード: ライトエミッティングダイオード) 光源により短時間で硬化が可能な絶縁信頼性に優れた組成物であると共に、それを用いて絶縁処理した実装回路基板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ガラスエポキシ、紙フェノール、ポリイミド等の基材に代表されるプリント配線板へ半導体等の電子部品を実装する際に、その接続部には接続信頼性を高めるため防湿絶縁コート剤が塗布される場合がある。従来このコート剤には熱硬化樹脂の使用、あるいは有機溶剤に溶解した樹脂を塗布後に乾燥する方法が一般的であった。しかし熱硬化樹脂の場合は樹脂硬化に加熱工程が必要で硬化時間がかかるため生産性に問題があり、有機溶剤を使用する樹脂は塗布時に溶剤を揮発させるため環境への負荷が高いという問題があった。

30

【0003】

こうした問題を解決すべく、短時間で硬化が可能な紫外線硬化性コート剤が開発されてきた。例えば特許文献 1 では末端がアクリロキシ基またはメタクリロキシ基であるポリブタジエンと、不飽和二重結を有する単量体と重合開始剤を含有する組成物が開示されている。また更に、透湿度が小さく基板材料に対して十分な接着性を持つコート剤として、特許文献 2 では水添ポリブタジエンジオールから合成したエチレン性不飽和二重結合を有するウレタン化合物と、イソボルニルアクリレートとベンゾフェノンを含む組成物が開示されている。しかしながらこれら組成物は、光源が LED の場合は硬化性が不十分という課題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 179655 号公報

【特許文献 2】特許第 5162893 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0005】

本発明は、電子部品を搭載する回路基板で用いられる防湿絶縁コート剤で、照射する光源がLEDの場合でも短時間に硬化可能で、絶縁信頼性に優れた組成物であると共に、それを用いて絶縁処理した回路基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項1記載の発明は、水添ポリブタジエンジオールから合成された数平均分子量が1,000～20,000であるウレタンアクリレート(A)と単官能(メタ)アクリレートモノマー(B)と380nm以上の波長で吸収帯域を持つ開始剤(C)と、を含む光硬化性樹脂組成物であって、(C)成分の含有量が(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対し10～15重量部であるLED硬化型防湿絶縁コート剤組成物を提供する。

10

【0007】

請求項2記載の発明は、前記単官能(メタ)アクリレートモノマー(B)が、脂肪族環状骨格を含むモノマーと、水酸基を含むモノマーと、直鎖アルキル基を含むモノマーを含む請求項1記載のLED硬化型防湿絶縁コート剤組成物を提供する。

【0008】

請求項3記載の発明は、前記開始剤(C)が、0.1%濃度のアセトニトリル溶液において380nmの波長吸収率が0.5%以上である、請求項1または2いずれかに記載のLED硬化型防湿絶縁コート剤組成物を提供する。

【0009】

請求項4記載の発明は、請求項1～3のいずれか記載のLED硬化型防湿絶縁コート剤組成物を用いて絶縁処理されることを特徴とする実装回路基板を提供する。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明の防湿絶縁コート剤は、防湿および絶縁特性に優れた紫外線硬化型の樹脂組成物で、特に照射する光源がLEDの場合でも短時間に硬化可能な特性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下本発明について詳細に説明する。

【0012】

本発明の組成物の構成は、水添ポリブタジエンジオールから合成された数平均分子量が1,000～20,000であるウレタンアクリレート(A)と単官能(メタ)アクリレートモノマー(B)と380nm以上の波長で吸収帯域を持つ開始剤(C)である。なお、本明細書において(メタ)アクリレートとは、アクリレートとメタクリレートの双方を包含する。

30

【0013】

本発明の水添ポリブタジエンジオールから合成された数平均分子量が1,000～20,000であるウレタンアクリレート(A)は、防湿絶縁層を構成するベースオリゴマーであり、ポリオールに、複数のイソシアネート基を有する化合物、および水酸基を有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる。使用するポリオールは、透湿度が低く絶縁性に優れまた成形皮膜に適度な柔軟性を付与する水添ポリブタジエン系である。数平均分子量が1,000未満では得られる硬化物の粘着性が強く表面にべとつき感残り、20,000を超えると組成物の粘度が高くなり、作業性に悪影響を及ぼす。数平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー法により、スチレンジビニルベンゼン基材のカラムでテトラヒドロフラン展開溶媒を用いて、標準ポリスチレン換算の分子量を測定・算出した。

40

【0014】

本発明で使用される(A)の原料である、複数のイソシアネート基を持つ化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフ

50

ェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートがあり、単独または2種類以上を組み合わせて使用できる。これらの中では、イソホロンジイソシアネートが好ましい。また水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートがあり、これらの中では2-ヒドロキシエチルアクリレート好ましい。

【0015】

配合量は(C)を除く全組成物100重量部に対し、硬化物の透湿度と組成物の特性バランスから25~45重量部が好ましく、30~40重量部である事がより好ましい。25重量部未満では透湿度が高くなる傾向があり、45重量部を超えると粘度が高くなり作業性が悪化する。市販の水添ポリブタジエン骨格を持つウレタンアクリレートとしてはExcelateRX71-44(商品名:亜細亜工業社製、数平均分子量3,000)、RX71-67(商品名:亜細亜工業社製、数平均分子量13,000)がある。

10

【0016】

本発明で使用される単官能の(メタ)アクリレートモノマー(B)は、(A)を希釈すると同時に(A)と反応して皮膜硬度を上げるために配合される。基材との密着力、透湿性、(A)との相溶性など観点から、脂肪族環式および水酸基含有および直鎖アルキル構造を持つ単官能の(メタ)アクリレートであることが好ましい。配合量は(C)を除く全組成物100重量部に対し、皮膜強度と粘度等の特性バランスから55~75重量部が好ましく、60~70重量部が更に好ましい。

20

【0017】

脂肪族環式の(メタ)アクリレートとしては、例えばジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンタニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどがあげられ、単独または2種類以上を組み合わせて使用できる。これらの中ではイソボルニルアクリレートが、低粘度で皮膚刺激性や臭気の観点から好ましい。

【0018】

水酸基を含有する(メタ)アクリレートとしては、例えば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、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノアクリレートなどがあげられ、これらの中では安全性や汎用性、柔軟性の観点から4-ヒドロキシブチルアクリレートが好ましい。また直鎖アルキル構造を有する(メタ)アクリレートとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどがあり、これらの中では汎用性、良希釈性、低臭気、低アウトガスの観点からn-オクチルアクリレートが好ましい。

30

【0019】

本発明で使用される光重合開始剤(C)は、紫外線や電子線などの吸収でラジカルを生じ、そのラジカルが重合反応のきっかけとなるもので、LEDの発光波長である380nm以上で吸収帯域をもつ特性が必要である。配合量は(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対し10~15重量部であり、10重量部以上とすることで速硬化性を得られ、15重量部以下とすることで長期信頼性を確保できる。

40

【0020】

380nm以上で吸収帯域をもつ指標としては、アセトニトリルに0.1%溶解した(C)溶液を分光硬度計で各波長の吸収スペクトルを測定した時の380nmにおける吸収量が0.5%以上である事が望ましい。例えば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、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリノ-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、ビス

50

(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があり、単独または2種以上を組み合わせ使用できる。市販品ではIrgacure 379、379EG、369および369E、Lucirin TPO、Darocur 4265（商品名：BASFジャパン社製）などがある。

【0021】

さらに必要に応じ、光増感剤、酸化防止剤、消泡剤、難燃剤、充填剤、重合禁止剤、着色剤、可塑剤、レベリング剤、分散剤、チクソ付与剤などの添加剤も併用することができる。

【0022】

光増感剤としては、例えばニトロ系、アンスラキノン系、チオキサントン系、アンスロン系化合物がある。

【0023】

以下、本発明を実施例、比較例に基づき詳細に説明するが、具体例を示すものであって特にこれらに限定するものではない。なお表記が無い場合は、室温は25℃相対湿度65%の条件下で測定を行った。

【0024】

実施例 1

水添ポリブタジエンジオールから合成された数平均分子量が1,000～20,000であるウレタンアクリレート(A)としてExcelate RX71-44（商品名：亜細亜工業社製、数平均分子量3,000）を、単官能(メタ)アクリレートモノマー(B)としてIB-XA（商品名：共栄社化学社製、イソボルニルアクリレート）および4HBA（商品名：大阪有機化学工業社製、4ヒドロキシブチルアクリレート）およびNOAA（商品名：大阪有機化学工業社製、n-オクチルアクリレート）を、開始剤(C)としてIrgacure 379EG（商品名：BASFジャパン社製）を用い、表1記載の配合で均一に溶解するまで攪拌し実施例1の防湿絶縁コート剤組成物を調整した。

【0025】

実施例 2～6

実施例1で用いた材料の他、(A)としてRX71-67（商品名：亜細亜工業社製、数平均分子量13,000）、(C)としてIrgacure 369E（商品名：BASFジャパン社製）を、光増感剤としてKAYACURED ETX-S（商品名：日本化薬社製、チオキサントン系）およびカレンズPE1（商品名：昭和電工社製、チオール系）を用い、表1記載の配合で均一に溶解するまで攪拌し実施例2～6の防湿絶縁コート剤組成物を調整した。

【0026】

比較例 1～7

実施例で用いた材料の他、ポリテトラメチレングリコール骨格のウレタンアクリレートRX8-7（商品名：亜細亜工業社製）を、(B)としてACMO（商品名：KJケミカルズ社製、アクリロイルモルホリン）を、開始剤としてIrgacure 184（商品名：BASFジャパン社製、380nmの波長吸収率が0.1%以下）およびLucirin TPO（商品名：BASFジャパン社製）を、2官能の(メタ)アクリレートモノマーとしてライトアクリレートDCP-A（商品名：共栄社化学社製、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート）を用い、表1記載の配合で均一に溶解するまで攪拌し比較例1～7の防湿絶縁コート剤組成物を調整した。

【0027】

表 1

10

20

30

40

材料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	備考
RX71-44	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0		A
RX71-67						35.0								A
RX8-7													35.0	PTMG骨格
IB-XA	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0		B
4HBA	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	B
NOAA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	B
ACMO													50.0	B
ライトアクリレート DCP-A											5.0			2官能
Irgacure 379EG	10.0	10.0	10.0	13.0		10.0	8.0	9.0	5.0	5.0	5.0		10.0	C
Irgacure 369E					10.0									C
Lucirin TPO												6.0		C
Irgacure 184												4.0		開始剤
KAYACURE DET-X-S		1.0							1.0			1.0		増感剤
カレンズ PEI			5.0							5.0				増感剤

10

20

30

【0028】

評価方法は以下の通りとした。

【0029】

表面硬化性：ガラス板上に厚さ100 μ mとなるよう防湿絶縁コート剤組成物を塗布し、その上からパナソニック製のLED-UV照射装置UD-40を用い、出力400mW/cm²、積算光量が1000mJ/cm²となる様に紫外線照射により硬化させ、皮膜表面のべたつき有無を指触で確認し、べたつき無を○、べたつきは有るが樹脂が指に付かないを△、べたつき有で樹脂が指に付くを×とした。

40

【0030】

粘度：東機産業製のコーンプレート型粘度計RC-550を用い、コーン角3°×R17.65で25±1℃、回転数20rpmで測定した。作業性の観点から1,000mPa・s未満を○とした、1,000mPa・s以上を×とした。

【0031】

50

剥離強度：ガラス板上に厚さ100 μm となるよう防湿絶縁コート剤組成物を塗布し、その上に24 mm幅にカットしたPETフィルム（商品名、東洋紡製、A4300、厚み125 μm ）を重ね合わせ、その上から同上の条件で紫外線照射して硬化させ、当該PETフィルム端部をミネベア製の引張圧縮試験機テクノグラフ TGI-1 kNを用いて180度方向にクロスヘッドスピード300 mm/分で引張った際の剥離強度を測定し、剥離強度が1.0 N/m以上を○、1.0 N/m未満を×とした。なお紫外線の照射条件は、特別な表記が無い場合は以下も同じとする。

【0032】

耐マイグレーション試験：25×50 mmの板ガラス上に0.6×10.2 mmのエリアに描画したITO電極基板（アノード／カソード間のライン／スペース＝15／15 μm ）上に、厚さ100 μm となるよう防湿絶縁コート剤を塗布し、同上の条件で紫外線照射して硬化させた試験片を作製し、60℃／90%RHの環境下でDC5Vを印加し、300時間経過後の絶縁抵抗変化と腐食性について評価し、目視で腐食無しを○、腐食有りを×とした。

【0033】

評価結果

表 2

材料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
表面硬化性	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×	×	△	○
粘度 (mPa・s)	○ 215	○ 215	○ 220	○ 225	○ 215	○ 900	○ 211	○ 213	○ 208	○ 220	○ 250	○ 215	○ 230
剥離強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
マイグレーション 試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

10

20

30

【0034】

実施例は表面硬化性、粘度、剥離強度、マイグレーション試験すべての面で問題は無く良好であった。

40

【0035】

一方、開始剤の配合量が10%未満および請求項3に非該当となる(C)を一部含む比較例1、2、3、4、5、6は表面硬化性が劣り、(A)の代わりにPTMG骨格のウレタンアクリレートを用いた比較例7はマイグレーション試験で腐食が発生し、いずれも本願発明に適さないものであった。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明は、電子部品を搭載する回路基板で用いられる防湿絶縁コート剤で、照射する光源がLEDの場合でも短時間に硬化可能で、絶縁信頼性に優れた組成物として有用である。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
<i>C 0 8 F</i>	<i>2/50</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>2/50</i>	
<i>H 0 1 B</i>	<i>3/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>3/22</i>	C
<i>H 0 1 B</i>	<i>3/30</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>3/30</i>	M
<i>H 0 1 B</i>	<i>3/44</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>3/44</i>	N
			<i>H 0 1 B</i>	<i>3/44</i>	A

Fターム(参考) 5G305 AA07 AA11 AB01 AB26 BA05 CA07 CD05