

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5144852号
(P5144852)

(45) 発行日 平成25年2月13日 (2013. 2. 13)

(24) 登録日 平成24年11月30日 (2012. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F 1
C 0 8 F 2/44 (2006. 01)	C O 8 F 2/44 B
C 0 8 F 2/50 (2006. 01)	C O 8 F 2/50
C 0 9 J 4/02 (2006. 01)	C O 9 J 4/02
C O 8 F 220/36 (2006. 01)	C O 8 F 220/36

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2007-168523 (P2007-168523)	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成19年6月27日 (2007. 6. 27)		電気化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-7430 (P2009-7430A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年1月15日 (2009. 1. 15)		日本橋三井タワー
審査請求日	平成22年4月13日 (2010. 4. 13)	(72) 発明者	比 舎 佑 基
			群馬県渋川市中村1135番地 電気化学
			工業株式会社渋川工場
		(72) 発明者	依 田 公 彦
			群馬県渋川市中村1135番地 電気化学
			工業株式会社渋川工場
		審査官	久保田 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物、接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 1分子中に2個以上のアリル基を有する化合物、(2) 1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物、(3) 光重合開始剤、及び(4) メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート・モノエタノールアミンハーフソルトを含有してなる光硬化性組成物。

【請求項 2】

成分(1) がトリアリルイソシアヌレート及び／又はマレイン酸ジアリルであり、成分(2) がトリスー2-ヒドロキシエチル-イソシアヌレート・トリスーβメルカプトプロピオネート及び／又はトリメチロールプロパン-トリスー(β-チオプロピネート)であり、成分(3) がベンゾインエチルエーテルであり、(1) の二重結合と(2) のメルカプト基とが、モル比で5:1~1:5の範囲であり、成分(3) の配合量は、成分(1) 及び(2) の合計量100質量部に対して、0.001~20質量部である請求項1記載の光硬化性組成物。

【請求項 3】

請求項1又は請求項2に記載の光硬化性組成物からなる金属用接着剤。

【請求項 4】

金属が銅材である請求項3記載の金属用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化性組成物に関する。さらに詳細には、光硬化性組成物とそれよりなる金属用接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロニクス分野では、機器の高性能化に伴い、より高い接着性を有する接着剤の要求が高まっている。高い接着強さが得られる光硬化性組成物としてはアクリル系の原料を主体とする組成物が知られている。

【0003】

しかし、光硬化性組成物ならびにアクリル系接着剤は、プリント基板、或いはガラス、透光性樹脂等の基材上に金属箔を形成した電気部材に使用される銅やニッケル等の金属箔（被着対象）に対しては、強固な接着性が得られず、基板や電気部材分野への応用は困難とされてきた。

10

【0004】

また、光硬化性組成物として、例えば、特許文献1に、ポリエチン、ポリチオールを原料とする硬化性組成物が提案されているが、このタイプの硬化樹脂のガラス転移温度は、20℃未満であるため、加熱工程を要する基板分野において、高い接着性が得られないという課題があった。

【特許文献1】特公昭63-020255号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、銅やニッケル等の従来は光硬化性組成物の難被着材とされてきた材料に対して高い接着性を示し、且つ加熱工程を有するプリント基板、電気部材等の分野へ適用可能な光硬化性組成物、接着剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、(1) 反応性二重結合を有する化合物、(2) 1分子中に2個以上のメルカプト基(—SH)を有する化合物、(3) 光重合開始剤、および(4) リン酸エステル基を有する光硬化性組成物であり、好ましくは、(1) 反応性二重結合を有する化合物が1分子中に2個以上のアリル基を有する化合物からなる前記の光硬化性組成物である。

30

【0007】

本発明は、前記の光硬化性組成物からなる金属用接着剤であり、好ましくは金属が銅である前記の金属用接着剤である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の硬化性組成物は、前記特定な組成を有するので、従来難被着材料とされた銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等の透光性材料への接着に用いて好適である。また、本発明の接着剤は、特に、銅材との接着性に優れ、銅を被着材とする用途に用いて好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0009】

(1) 反応性二重結合を有する化合物としては、アリルアルコール誘導体、(メタ)アクリレート誘導体が挙げられる。

【0010】

アリルアルコール誘導体としては、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルアジペート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル及びソルビトールジアリルエーテル等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

50

【0011】

(メタ) アクリレート誘導体としては、アリル (メタ) アクリレート、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、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ベンジルメタクリレート、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、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートメチル (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールモノ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールモノ (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルジ (メタ) アクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジ (メタ) アクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリ (メタ) アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

20

【0012】

(1) 反応性二重結合を有する化合物の中でも、トリアリルイソシアヌレートが、(2) メルカプト基を有する化合物との反応性という理由で好ましい。

【0013】

(2) 1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物としては、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル類、脂肪族ポリチオール類及び芳香族ポリチオール類、その他ポリチオール類が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0014】

メルカプトカルボン酸としては、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸及び β -メルカプトプロピオン酸等が挙げられる。

30

【0015】

多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びソルビトール、トリス-2ヒドロキシエチルイソシアヌレート等が挙げられる。

【0016】

脂肪族ポリチオール類及び芳香族ポリチオール類としては、エタンジチオール、プロパンジチオール、ブタンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール、トリレン-2, 4-ジチオール及びキシレンジチオール等が挙げられる。

40

【0017】

その他ポリチオール類としては、ジグリコールジメルカプタン、トリグリコールジメルカプタン、ポリオキシプロピレングリコールジメルカプタン等が挙げられる。

【0018】

これらの中で、 β -メルカプトプロピオン酸である、トリス-2-ヒドロキシエチル-イソシアヌレート・トリス- β -メルカプトプロピネート、トリメチロールプロパントリス- (β -チオプロピネート) が特に(1) アリル基を有する化合物との反応性という理由で好ましい。

【0019】

50

(1) 反応性二重結合を有する化合物と、(2) 1分子中に2個以上のメルカプト基(—SH)を有する化合物の配合割合は、(1)の二重結合と(2)のメルカプト基とが、モル比で5:1～1:5の範囲が好ましい。

【0020】

(3) 光重合開始剤は、紫外線や可視光線等の活性光線により増感させて樹脂組成物の光硬化を促進するために配合するものであり、公知の各種光重合開始剤が使用可能である。具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、チオキサントン、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、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、p-クロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルサルファイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1等が例示できる。これらの中で、ベンゾインエチルエーテルが表面硬化性が良好であるという理由で好ましい。

10

【0021】

前記の光重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤の配合量は、成分(1)及び(2)の合計量100質量部に対して、0.001～20質量部、好ましくは0.1～15質量部である。

【0022】

(4) リン酸エステル基を有する化合物は、金属被着体への密着性を一層向上させるために配合するものであり、具体的にはヒドロキシエチルメタクリレートリン酸エステル、メタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェート、メタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェートモノエチルアミンハーフソルト等が挙げられる。これらの中で、本発明の目的である、従来難被着体とされていた、銅、ニッケル、アルミニウム等との接着力を高めるために、メタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェート、メタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェートモノエチルアミンハーフソルトが好ましく、メタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェートモノエチルアミンハーフソルトが一層好ましい。

20

【0023】

成分(3)として、ベンゾインエチルエーテルを選択し、更に、成分(4)として、メタクリロキシオキシエチルアシッドフォスフェートモノエチルアミンハーフソルトを選択するときには、当該発明の目的を確実に達成できることから、特に好ましい。

30

【0024】

本発明は、(1)～(4)を配合することによって、従来難被着体と言われていた、銅、銅合金、ニッケル、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、鉄合金、インバー等の金属板、又はそれらのクラッド板等への密着性が格段に向上し、前記難被着体と強固に接合する樹脂硬化体を提供できる。

【0025】

また、本発明の光硬化性組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤や酸化防止剤、硬化促進剤、染料、充填剤、顔料、チキソトロピー付与剤、可塑剤、界面活性剤、滑剤、帯電防止剤などの添加剤を加えることができる。

40

【0026】

本発明における(1)反応性二重結合を有する化合物、(2)1分子中に2個以上のメルカプト基(—SH)を有する化合物、の混合物は、予め反応させて、プレポリマーとして使用することができる。予め反応させてプレポリマーを製造する方法としては、(1)、(2)の混合物を単に加熱する方法や、有機過酸化化物等を少量添加して加熱する方法、少量の光重合開始剤からなる(3)を添加して紫外線を照射する方法等があげられるが、反応速度の制御の面からは、(1)と(2)の混合物を単に加熱する方法が好ましい。反応させる温度としては反応速度の制御の点で5℃から70℃が好ましい。

【0027】

50

本発明の光硬化性組成物が適用できる被着体としては、銅、銅合金、ニッケル、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、鉄合金、インバー等の金属板、又はそれらのクラッド板が挙げられる。中でも、本発明の光硬化性樹脂組成物は、密着性の付与が困難とさえ言われてきた銅、これらを含む合金若しくは複合金属に対して、高い接着性を示す。従い、本発明の光硬化性組成物よりなる接着剤は銅材に用いて強固な接着力を示す特徴を有する。

【実施例】

【0028】

以下実験例により本発明を説明する。各物質の使用量の単位は質量部で示す。

主な実験条件、各種物性の測定方法は次の通りである。

【0029】

〔光硬化条件〕

光硬化に際しては、無電極放電ランプを使用したフュージョン社製硬化装置により、365nmの波長の積算光量3000mJ/cm²の条件にて硬化させた。

【0030】

〔銅箔／ガラス接着基板の作製〕

一枚のガラス板(26×70×0.95mm)の中心部(10×70mm)に約0.050gの接着剤をライン塗布し、銅箔(10×150mm)を接合する。次いで、ダブルクリップにより6点留めを行い、上記紫外線照射装置を用いて硬化させた。なお、基板特性評価の一助として、作製した基板を170℃2時間の条件で処理(以下、「高温試験」という)前後について測定した。

【0031】

〔ピール強度測定〕

銅箔／ガラス接着基板に関し、高温試験を実施する前後のものについて、90度ピール試験によりガラスと銅箔を剥離し、ピール強度を測定した。ピール強度の測定機としてはオリエンテック社製、「TENSILON RTM-1T」を用いた。

【0032】

〔実施例1～4、比較例1～4〕

表1の配合量で各物質を混合して光硬化性組成物を調製し、これを用いて基板を作製し、ピール強度を評価した。結果を表1に併記した。なお、ピール試験後の破壊状態は、比較例1～4の光硬化性組成物については銅箔の界面破壊を示すのに対し、実施例1～4の光硬化性組成物については、約50%のガラス界面破壊と約50%の銅箔界面破壊を示していた。

【0033】

【表1】

組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(1)	トリアリルイソシアヌレート		37.0		37.6		37.0		37.6
	マレイン酸ジアリル	25.7		26.2		25.7		26.2	
(2)	トリス-2-ヒドロキシエチル-イソシアヌレート・トリス-β-メルカプトプロピオネート	74.3		73.8		74.3		73.8	
	トリメチロールプロパン-トリス-β-チオプロピオネート		63.0		62.5		63.0		62.5
(3)	ベンゾインエチルエーテル	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	ビニルトリシロキシ(β-メトキシエトキシ)シラン	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	N-ニトロフェニル-ヒドロキシシランアミンモニウム塩	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	1-ジエチルアミノ-2-プロピン	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
	10-メタクリロイルオキシデカメチレンリン酸	0.025	0.008	0.008	0.008	0.025	0.008	0.008	0.008
(4)	メタクリロイルオキシエチルアジドフオスフェート・モノエタノールアミンハーフソルト	1.00	1.00	1.00	1.00	—	—	—	—
	ピール強度初期[kg/cm]	1.10	0.90	0.78	0.79	0.71	0.65	0.45	0.32
測定結果	ピール強度170℃2時間加熱処理[kg/cm]	2.70	1.96	1.45	1.32	1.30	1.10	0.83	0.50

【産業上の利用可能性】

【0034】

本発明の光硬化性組成物は、前記特定の組成物を有しており、従来難被着体とされていた銅材との接着性に優れ、しかも耐高温特性にも優れる特徴があるので、銅材を初めとする金属用の接着剤を提供でき、プリント配線基板、或いは透光性基材上に金属箔を形成した導電性テープ等の電気部材を初めとするいろいろな分野において極めて有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-076018 (JP, A)
特開平04-141278 (JP, A)
特開昭61-136566 (JP, A)
特開昭56-081338 (JP, A)
特開平06-306172 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00- 2/60
C08F 12/00- 34/04
C09J 4/00-201/10
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)