

十一、圖式：

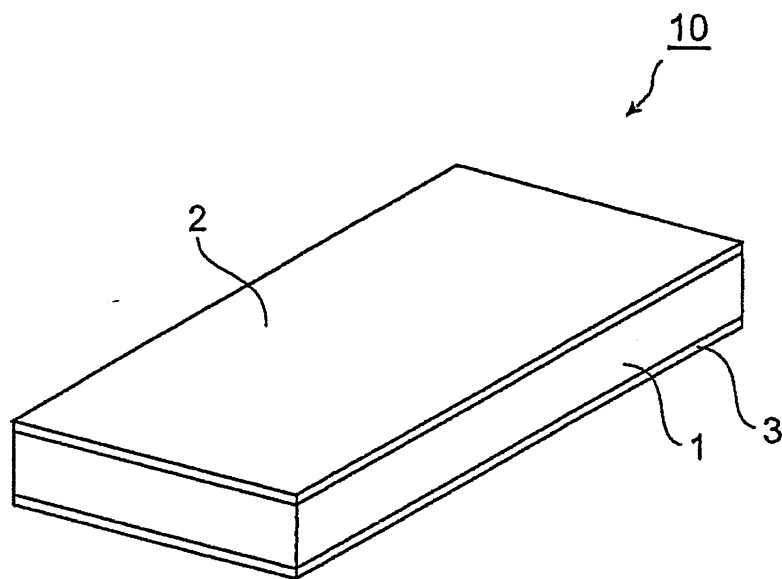


圖 1

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94121985

※ 申請日期：94.6.29

※IPC 分類：C08L 63/00, H01C 7/02

一、發明名稱：(中文/英文)

熱阻器原料體形成用樹脂組合物及熱阻器

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商 TDK 股份有限公司

TDK CORPORATION

代表人：(中文/英文)

澤部 肇

SAWABE, HAJIME

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋一丁目13番1號

1-13-1, NIHONBASHI, CHUO-KU, TOKYO 103-8272, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 森 由紀江
MORI, YUKIE
2. 白井 智士
SHIRAI, SATOSHI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年06月29日；特願2004-192026

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關用於形成熱阻器原料體之樹脂組合物以及熱阻器。

【先前技術】

由聚合物層以及分散在其中的導電性粒子構成的材料作為熱阻器原料體的熱阻器，一般被稱為有機熱阻器，特別是具有隨著溫度的升高電阻值急劇增大的PTC(Positive Temperature Coefficient：正溫度係數)特性的熱阻器，有時被稱為有機正特性熱阻器。這樣的熱阻器被用在過電流-加熱保護元件、自控型發熱體、溫度感測器等器件中，但這樣的器件要求室溫電阻值非常小、從室溫加熱到高溫時的電阻值變化率(電阻變化率)非常大、以及在經受加熱和冷卻等的熱歷程時的電阻值變化(使用初期的室溫電阻值與經受熱歷程後的室溫電阻值之差)小，而要求能同時高水準地達到這些特性的熱阻器。

以往，作為構成熱阻器的熱阻器原料體的聚合物層，廣泛熟知者為熱塑性樹脂。但是，在使用熱塑性樹脂時，為了提高其耐熱性，必須進行交聯處理或阻燃處理等，因此存在熱阻器原料體製造程序複雜化的問題。

因此，為了以更簡單的程序容易地製造，正在研究使用熱固性樹脂作為構成熱阻器原料體的聚合物層。作為使用熱固性樹脂的熱阻器，例如，曾提出過在熱固性樹脂中分散纖維狀導電性物質的方案(例如，參照專利文獻1)、在熱

固性樹脂中分散具有釘子形狀突起的導電性粒子的方案(例如，參照專利文獻2)、在熱固性樹脂中分散具有釘子形狀突起的導電性粒子和導電性短纖維的方案(例如，參照專利文獻3)。

[專利文獻1]美國專利4966729號說明書

[專利文獻2]日本專利3101047號公報

[專利文獻3]日本專利3101048號公報

但是，以專利文獻1中敘述的熱阻器為代表的以往的熱阻器，難在維持非常大的電阻變化率的同時降低其室溫電阻值。

另外，專利文獻2以及3中所述的熱阻器，當能夠以實際耐用的水平同時具有低的室溫電阻值和大的電阻變化率時，經受熱歷程後的電阻值的變化增大，存在損害其動作穩定性的問題。

【發明內容】

本發明是鑒於上述以往的技術中存在的問題，目的是提供一種具有低的室溫電阻值以及大的電阻變化率、同時具有優異動作穩定性的熱阻器，以及用以獲得此熱阻器之熱阻器原料體形成用樹脂組合物。

爲了解決上述問題，本發明之熱阻器原料體形成用樹脂組合物的特徵在於，含有包括脂環族環氧樹脂的環氧樹脂、固化劑和導電性粒子。

在使用上述樹脂組合物所形成的熱阻器原料體中，源自含有脂環族環氧樹脂的環氧樹脂的聚合物層中分散有導電

性粒子。由此，具備這種熱阻器原料體的熱阻器，在具有低的室溫電阻值和大的電阻變化率的同時，其動作穩定性也優異。據本發明人推測，此效果的原因是由於使用脂環族環氧樹脂，使得構成熱阻器原料體的聚合物層的膨脹係數以及撓曲性能比過去大。

當分散有導電性粒子的聚合物層的膨脹係數大時，隨著溫度的變化，期待導電性粒子之間的距離或接觸頻度變化。由此認為：伴隨著熱阻器原料體的溫度變化，電阻變化率變得非常大。另外，當聚合物層的撓曲性能變大時，當由於加熱以及冷卻反復地進行膨脹和收縮時，能夠抑制在聚合物層中產生微細的裂紋、或抑制在聚合物層與導電性粒子介面上發生剝離。本發明者認為：當發生許多此種裂紋或剝離時，會導致熱阻器原料體的室溫電阻值升高，進而導致電阻變化率降低。

上述的脂環族環氧樹脂為具有環狀脂肪族烴基的脂環基且具有兩個以上環氧基的環氧樹脂。在此，脂環基主要由飽和烴基構成，只要環氧基以外為環狀基即可，作為構成環的原子包含含有氧原子、氮原子以及硫原子等的雜原子的基，或含有部分不飽和鍵的基。另外，此脂環基團亦可具有取代基。特別是，脂環族環氧樹脂中所含的脂環基較好為環狀的飽和脂肪族烴基，並且，此環狀的脂肪族烴基更好為具有環己烷環或環戊烷環的基。

樹脂組合物中的固化劑，較好是含有酸酐的化合物。藉由組合此酸酐與脂環族環氧樹脂，特別顯著地顯示出如上

所述的本發明效果。

本發明的熱阻器具備相對放置的一對電極和熱阻器原料體，其特徵在於，此熱阻器原料體係由上述本發明的熱阻器原料體形成用樹脂組合物的固化物所構成。

藉由將上述本發明的熱阻器原料體形成用樹脂組合物的固化物作為熱阻器原料體，本發明的熱阻器除了具有低的室溫電阻值和大的電阻變化率，又具有優異的動作穩定性。

【實施方式】

以下詳細說明本發明較佳的實施方式。

圖1是概視性地表示本發明熱阻器之一較佳實施方式的立體圖。圖1中所示的熱阻器10係由相對配置的一對電極2及電極3、設置在電極2以及電極3之間並且分別與兩個電極黏合的具有正電阻-溫度特性的熱阻器原料體1所構成，整體呈大致立方體的形狀。另外，根據需要，在熱阻器10中亦可設置與電極2電連接的引線(lead)(圖中未顯示)，以及與電極3電連接的引線(圖中未顯示)。此熱阻器10可以適用於過電流-加熱保護元件、自控型發熱體及溫度感測器等。

電極2以及電極3只要由發揮作為熱阻器之電極功能的導電性材料形成即可。作為構成電極2以及電極3的材料，較好由鎳、銀、金、鋁等金屬或碳所構成。另外，其厚度較好為1~100 μm ，從熱阻器輕量化的觀點觀之，更好為1~50 μm 。另外，引線只要具有能夠分別從電極2以及電極3將電荷釋放到外部或者注入其中的導電性，對其形狀或材質沒有特別的限制。

熱阻器原料體1係由含有含脂環族環氧樹脂之環氧樹脂、固化劑和導電性粒子的本發明熱阻器原料體形成用樹脂組合物(下文，根據情況稱為"樹脂組合物")的固化物所構成。在此熱阻器原料體1中，在主要來源於環氧樹脂以及固化劑之形成交聯結構的聚合物層中分散有導電粒子。此熱阻器原料體1被認為是藉由導電粒子之間形成的導電通道的傳導效率伴隨著溫度變化而變化，從而顯示出正的電阻-溫度特性。

構成熱阻器原料體1的固化物係藉由使上述樹脂組合物加熱固化而得者。此樹脂組合物可以藉由一般使用的方法等混合如下所述的構成成分而得到。

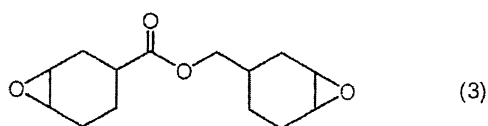
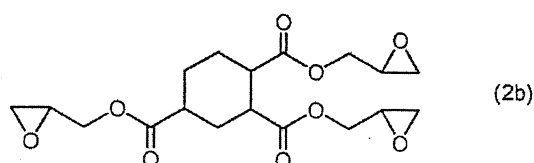
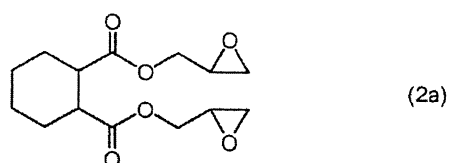
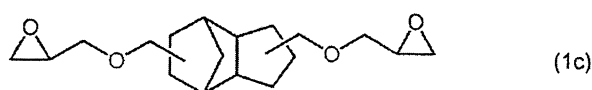
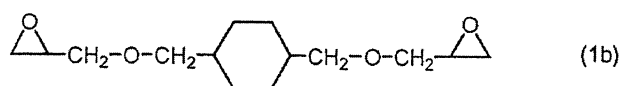
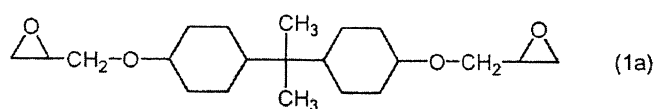
脂環族環氧樹脂為具有脂環基和兩個以上的環氧基的環氧樹脂。作為此脂環族環氧樹脂中具有環氧基團以外的環狀基團，較好只具有脂環基，但在無損本發明效果的限度內，也可具有芳香族基。具體地說，脂環族環氧樹脂具有芳香族基時，其數目較好少於脂環基的數目。

在此，脂環基只要是主要由飽和烴構成的環狀基即可，包括作為構成環的原子含有氧原子、氮原子和硫原子等雜原子的基，或具有部分不飽和鍵的基。另外，此脂環基亦可具有取代基。為了進一步加大固化物的撓曲性，此脂環基較好是具有環己烷環、環戊烷環、二環戊二烯環等的環狀飽和脂肪族烴基的基，特別是更好為具有環己烷環以及環戊烷環中的至少一種的基。

再者，為了提高熱阻器所要求的各種特性(耐熱性、動作

穩定性等)，脂環族環氧樹脂較好具有兩個環氧基。進而，脂環族環氧樹脂中的環氧基，更好以縮水甘油醚基的形式引入。

作為脂環族環氧樹脂的適當具體例，可以舉出例如以如下通式(1a)、(1b)、(1c)、(2a)、(2b)以及(3)表示者，這些化合物可以單獨使用也可以組合使用。其中，特佳為通式(1a)、(1b)或(1c)表示的脂環族環氧樹脂。



可以採用例如對雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂等的具有芳香族環之環氧樹脂的芳香族環進行加氫還原的方法，或對環狀烯烴環的不飽和鍵進行氧化從而環氧化等的公知的方法得到脂環族環氧樹脂。

樹脂組合物中的環氧樹脂，也可以含有如上所述脂環族

環氧樹脂以外的環氧樹脂。但是，脂環族環氧樹脂以外的環氧樹脂的比例較好為全部環氧樹脂的0~97質量%，更好為0~50質量%。

作為脂環族環氧樹脂以外的環氧樹脂，可以舉出例如雙酚A、雙酚F、雙酚AD、鄰苯二酚、間苯二酚以及四甲基二苯酚等的多元酚；或者，甘油、聚乙二醇、雙酚化合物的環氧烷烴加成物等的多元醇與環氧氯丙烷反應得到的聚縮水甘油醚；對羥基苯甲酸和 β -羥基萘甲酸等的羥基羧酸與環氧氯丙烷反應得到的縮水甘油醚酯；鄰苯二甲酸以及對苯二甲酸等的多元羧酸與環氧氯丙烷反應得到的聚縮水甘油酯等。

固化劑只要能夠與環氧樹脂反應形成固化物就沒有特別限制，例如可以使用酸酐、脂肪族多胺、芳香族多胺、聚醯胺、多元酚、聚硫醇、三級胺以及路易斯酸錯合物等的公知固化劑。

這些化合物中，在與脂環族環氧樹脂組合使用時，較好使用酸酐作為固化劑。當使用酸酐時，與使用脂肪族多胺等的胺系固化劑的情況相比，有能夠降低熱阻器初期的室溫電阻值、或加大電阻變化率的傾向。

作為酸酐，可以舉出例如六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、甲基3,6-內亞甲基-1,2,3,6-四氫鄰苯二甲酸酐(methyl nadic acid)、馬來酸酐、苯甲酮四羧酸酐、二偏苯三酸乙二醇酯、

三偏苯三酸甘油酯、內次甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基內次甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基丁烯基四氫鄰苯二甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、甲基環己烯二羧酸酐烷基苯乙烯-馬來酸酐共聚物、氯菌酸酐、四溴鄰苯二甲酸酐和聚壬二酸酐等。

另外，爲了對固化物賦予撓性，可以使用例如十二碳烯基琥珀酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐、聚癸二酸酐、聚(乙基十八烷二酸)酐、聚(苯基十六烷二酸)酐、2,4-二乙基戊二酸酐、二偏苯三酸酐乙二醇酯以及三偏苯三酸甘油酯等的酸酐。

在樹脂組合物中，可以單獨使用上述酸酐、或者組合使用多種上述酸酐。

樹脂組合物中的固化劑的含量，可以根據環氧樹脂和固化劑的種類等適當地決定，例如在使用酸酐作爲固化劑時，相對於環氧樹脂中環氧基，以當量比計算，較好爲0.5~1.5，更好爲0.8~1.2。當相對於環氧基的固化劑當量比不滿0.5、或超過1.5時，由於未反應的環氧基以及酸酐基增加，有使熱阻器原料體的機械強度降低、熱阻器的電阻變化率降低的傾向。

只要是具有導電性的粒子，導電性粒子就沒有特別的限制，例如可以使用碳黑、石墨、各種形狀的金屬粒子或陶瓷系導電性粒子。作爲金屬粒子的金屬材料，可以舉出銅、鋁、鎳、鎢、鉬、銀、鋅、鈷以及在銅粉上進行鍍鎳的粒子。作爲陶瓷系導電性粒子，可以舉出TiC和WC等。此等

導電性粒子，可以單獨使用一種或者組合使用兩種以上。

特別較好使用金屬粒子作為導電性粒子。當使用金屬粒子作為導電性粒子時，在維持熱阻器非常大的電阻變化率的同時，還能夠更加降低室溫電阻值，例如能夠把本發明的熱阻器適合地用作過電流保護元件。特別是，從難以氧化和化學穩定性的觀點觀之，金屬粒子中特佳為鎳粒子。

對導電性粒子的形狀沒有特別限制，可以舉出球狀、薄片狀、纖維狀以及棒狀等，較好在粒子表面上具有釘子(spike)狀的突起。藉由使用具有釘子狀突起的導電性粒子，相鄰粒子之間的隧道電流很容易流過，所以在充分確保熱阻器的電阻變化率的同時，還能夠更加降低室溫電阻值。另外，與真球狀的粒子相比，由於能夠使粒子之間的中心距離增大，能夠得到更大的電阻變化率。並且，與使用纖維狀粒子的情況相比，能夠降低熱阻器的室溫電阻值的偏差。

具有釘子狀突起的導電性粒子，也可以是一次粒子各別分散的粉末，但較好是10~1000個左右的一次粒子連成鏈狀的單纖(filament)狀的二次粒子。另外，其材質較好為金屬，更好為以鎳為主要成分者。另外，其比表面積較好為 $0.3 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，表觀密度較好在 3.0 g/cm^3 以下。在此，所謂"比表面積"意指基於BET一點法由氮氣吸附法求出的比表面積。

另外，導電性粒子的一次粒子的平均粒徑較好為 $0.1 \sim 7.0 \text{ }\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.5 \sim 5.0 \text{ }\mu\text{m}$ 。在此，一次粒子的平均粒徑是

用費歇爾-亞篩(Fischer subsieve)法測量的值。

作為以商品能獲得的具有釘子狀突起的導電性粒子，可以舉出例如"INCO Type 210"、"INCO Type 255"、"INCO Type 270"、"INCO Type 287"(均為INCO公司的商品，商品名)等。

在樹脂組合物中導電性粒子的含量，以全部樹脂組合物為基準，較好為5~90質量%，更好為60~80質量%。當導電性粒子的含量不滿50質量%時，具有難以得到低的室溫電阻值的傾向；當超過90質量%時，具有難以得到大的電阻變化率的傾向。

為了降低固化溫度或縮短固化時間，可以在樹脂組合物中加入固化促進劑。作為固化促進劑，可以舉出例如三級胺、胺加成化合物、咪唑加成化合物、硼酸酯、路易斯酸、有機金屬化合物、有機酸金屬鹽以及咪唑等。

除了上述各種成分以外，在樹脂組合物中更好含有聚合物粒子。藉由含有聚合物粒子，能夠抑制所得到的熱阻器的電特性偏差，而且，能夠進一步加大電阻變化率，並且，在維持高耐熱性的同時能夠改善耐熱衝擊性。

抑制電性能偏差的效果被認為是由於聚合物粒子的溶脹或溶解，當為了固化而加熱樹脂組合物時抑制了樹脂組物流動性而引起者。當被加熱的樹脂組合物的流動性低時，在固化過程中難以引起樹脂滲出或導電性粒子的沈降。在脂環族環氧樹脂的情況下，多為比雙酚A型環氧樹脂等的具有芳香族環的環氧樹脂黏度低的化合物，因此藉由

聚合物粒子抑制流動性的作用特別有效。

另外，由於含有聚合物粒子，具有使聚合物層的膨脹係數增大的傾向。由此，能夠進一步增大電阻變化率。

另外，一般環氧樹脂固化物與熱塑性樹脂相比具有易脆的傾向，但藉由分散聚合物粒子使固化物韌性提高，在維持熱固性樹脂所具有的高耐熱性的同時，還改善了耐熱衝擊性能。

關於聚合物粒子，只要是藉由加熱能夠與樹脂組合物中的其他成分相溶或者溶脹，使樹脂組合物成為高黏度、或者使其凝膠化者，就沒有特別限制，例如可以舉出熱塑性樹脂粒子、核殼(core-shell)型聚合物粒子、橡膠粒子、熱固性樹脂粒子等。其中，較好為熱塑性樹脂粒子或核殼型聚合物粒子。

聚合物粒子的平均粒徑P1，較好在0.1～15 μm的範圍內。或者，較好聚合物粒子的平均粒徑P1和導電性粒子的平均粒徑P2滿足如下式(I)表示的關係。

$$0.1 \leq (P1/P2) \leq 10 \quad \dots\dots(I)$$

認為：藉由使聚合物粒子的平均粒徑在如上所述的特定範圍內，由導電性粒子形成的導電通道被聚合物粒子切斷的頻度降低，能夠更確實且容易地降低室溫電阻值。

相對於100重量份環氧樹脂，聚合物粒子的含量較佳為5～30重量份，更佳為10～20重量份。當此含量不滿5重量份時，具有難以得到防止樹脂組合物滲出的效果的傾向；當超過30重量份時，聚合物粒子的分散性降低，或具有導致

得到的熱阻器的室溫電阻值升高、耐熱性降低的傾向。

在使用熱塑性樹脂粒子作為聚合物粒子的情況下，作為構成熱塑性樹脂粒子的熱塑性樹脂，例如可以舉出聚乙烯以及聚丙烯等的聚烯烴樹脂、丙烯酸類樹脂、氯乙烯樹脂以及聚醯胺樹脂等。特別是，在含有環氧樹脂的樹脂組合物的情況下，較好為丙烯酸樹脂、氯乙烯樹脂或甲基丙烯酸樹脂。另外，為了增加與環氧樹脂的相溶性，熱塑性樹脂粒子較好以例如羧基等進行化學改性。

為了有效地提高樹脂組合物黏度，熱塑性樹脂的數平均分子量較好為 10,000 ~ 10,000,000，更好為 100,000 ~ 5,000,000。

如上所述的熱塑性樹脂粒子，可以是從商業品得到。作為丙烯酸樹脂粒子的商品，例如可以舉出"ZEON丙烯酸樹脂 F-301"、"ZEON丙烯酸樹脂 F-351"、"ZEON丙烯酸樹脂 F-320"、"ZEON丙烯酸樹脂 F-325"、"ZEON丙烯酸樹脂 F-340"和"ZEON丙烯酸樹脂 F-345"(以上均為日本 ZEON 公司製造，商品名)。而作為氯乙烯樹脂粒子的商品，可以舉出"氯乙烯系 G151"、"氯乙烯系 G351"和"氯乙烯系 G576"(以上均為日本 ZEON 公司製造，商品名)。另外，作為聚醯胺樹脂粒子的商品，可以舉出例如"SUNMIDE # 15"、"SUNMIDE # 15K-5"以及"SUNMIDE # HT-170"(以上均為三和化學工業(株)製造，商品名)。作為熱塑性樹脂粒子，該等可以單獨使用或組合多種使用。

另外，作為聚合物粒子，可以適合地使用核殼型聚合物

粒子。在此，所謂"核殼型聚合物粒子"意指具有由核層、和覆蓋在殼層上的殼層構成的多層結構的粒子。但是，核層未必完全被殼層覆蓋，可以露出核層的一部分。另外，構成核層的聚合物與構成殼層的聚合物可以以共價鍵相結合。

構成核殼型聚合物粒子的殼層的聚合物，較好是具有極性基的熱塑性樹脂。在此情況下，作為極性基可以舉出鹵基、羥基、胺基、硝基、羧基、甲醯基、烷氧基、酯基、腈基等。其中，特別是與環氧樹脂不發生反應的極性基，較好為鹵基、酯基或腈基。

核殼型聚合物粒子的核層，較好比殼層軟，即硬度更低。核層以及殼層的硬度，可以在例如室溫(25℃)下測量其劃痕硬度、壓痕硬度、回跳硬度等。或者，核殼型聚合物粒子核層的彈性係數較好小於核殼型聚合物粒子殼層的彈性係數。核層以及殼層的彈性係數，可以在例如室溫(25℃)下測量彎曲彈性係數、拉伸彈性係數、壓縮彈性係數等。硬度和彈性係數的比較，可以藉由分別準備構成核層的聚合物和構成殼層的聚合物，對其硬度和彈性係數進行比較來進行。

作為核殼型聚合物粒子，可以舉出例如核層由在室溫下呈橡膠狀的熱塑性樹脂構成、殼層由在室溫下呈玻璃狀的熱塑性樹脂構成的粒子。作為此種核殼型聚合物粒子，可以舉出例如由玻璃化轉變溫度(T_g)在-20℃以下、較好在-30℃以下的聚合物(包括共聚物)構成的核層，和玻璃化

轉移溫度在60℃以上、較好在80℃以上的聚合物(包括共聚物)構成的殼層形成的粒子。

作為形成核層的聚合物，具體可以舉出：具有碳原子數4～8的烷氧基的單官能基的(甲基)丙烯酸酯化合物、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯等二(甲基)丙烯酸多元醇酯、(甲基)丙烯酸酯化合物，或二乙烯基苯等芳香族二乙烯基化合物等單體，與(甲基)丙烯酸烯丙基酯、馬來酸二烯丙基酯等的聚合速度不同的具有兩種官能基的二官能單體的共聚物。另外，該等共聚物亦可進一步與苯乙烯、丙烯腈等其他單體共聚合。

作為形成殼層的聚合物，具體可以舉出丙烯酸丁酯等的丙烯酸酯化合物；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸第三丁酯等的甲基丙烯酸酯化合物；丙烯腈以及氯乙烯等的單體的聚合物；或是其共聚物。另外，該等聚合物亦可進一步與苯乙烯，二乙烯基甲苯等共聚合。特別是作為形成殼層聚合物的單體，較好為丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物。

在核殼型聚合物粒子中，在核層或殼層中聚合物可經交聯。此時，核層之交聯度較好大於殼層之交聯度。

如上所述的核殼型聚合物粒子，可以使用公知的方法例如在美國專利第4,419,496號公報、歐洲專利第45,357號公報、日本特開昭55-94917號公報中揭示的方法得到。或者可以以商品的形式得到。

作為以商品形式以得到的核殼型聚合物粒子，可以舉出

例如由丁二烯-甲基丙烯酸烷基酯-苯乙烯共聚物構成的 "Paraloid EXL-2655"(吳羽化學工業公司製造，商品名)、由丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物構成的 "Staphyloid AC-3355"、" Staphyloid TR-2105"、" Staphyloid TR-2102"、" Staphyloid TR-2122"、" Staphyloid IM-101"、" Staphyloid IM-203"、" Staphyloid IM-301"和 "Staphyloid IM-401"(武田藥品工業公司製造，商品名)、"Paraloid EXL-2314"(吳羽化學工業公司製造，商品名)、"PALALOID EXL-2611"以及 "PALALOID EXL-3387"(羅門哈斯公司製造，商品名)、"ZEON丙烯酸樹脂 F-351"(日本 ZEON 公司製造，商品名)、由丙烯酸酯-丙烯腈-苯乙烯共聚物構成的 "Staphyloid IM-601"(GANZ化成株式會社製造，商品名)等。這些核殼型聚合物粒子可以單獨使用、或者組合多種使用。

根據需要，在樹脂組合物中也可以加入其他成分，例如蠟、油脂、脂肪酸、高級醇等的低分子有機化合物。

熱阻器 10 可以藉由如下的方法製造，此方法例如包括：在第 1 導體箔上形成由樹脂組合物構成的樹脂組合物層而形成積層體的層形成步驟；為使一對相對的導體箔夾住樹脂組合物層，在積層體上層合第 2 導體箔或者其他積層體從而得到夾持體的積層步驟；加熱夾持體使樹脂組合物固化的固化步驟；將夾持體截斷成預定形狀和尺寸而得到熱阻器的截斷步驟。

在層成形步驟中使用的樹脂組合物係藉由使用各種攪拌機、分散機、碾磨機等裝置，將上述的構成成分混合而得

到者。此時，爲了降低黏度，可以在樹脂組合物中加入乙醇或丙酮等有機溶劑、或反應性稀釋劑等的溶劑做成混合液，用其來形成樹脂組合物層。混合時間沒有特別限制，通常混合10～30分鐘就能夠使各成分均勻地溶解或分散。另外，混合溫度也沒有特別的限制，但較好爲100～150℃。對於混合後的樹脂組合物或混合液，爲了除去在混合時混入的氣泡，較好在真空下進行脫除氣泡。

藉由塗布等方式將此樹脂組合物或混合液塗布在導體箔上，就得到在導體箔的一面上形成樹脂組合物層的積層體。在使用混合液的情況下，較好加熱樹脂組合物等以除去溶劑。另外，樹脂組合物含有聚合物粒子時，可以在預定溫度下加熱預定時間，直到由於聚合物粒子的溶脹或溶解使樹脂組合物失去流動性。在此情況下，預定溫度和預定時間，可以根據固化劑以及聚合物粒子的種類及其含量適當地決定。例如，預定溫度較好爲使聚合物粒子溶脹或溶解、而又未達使所用樹脂組合物開始固化的溫度的範圍。具體說，例如在組合使用環氧樹脂和丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物構成的核殼型聚合物粒子的情況下，較好在80～120℃加熱30秒～5分鐘。

接著，爲使一對相對的導體箔夾住樹脂組合物層，在積層體上層合第2導體箔或者其他積層體從而得到夾持體。此時，較好對整體加壓，使導體箔和樹脂組合物層緊密結合。

在固化步驟中，在預定溫度下加熱夾持體預定時間，使樹脂組合物充分固化。此時的加熱條件可根據固化劑的種

類等適當地設定。例如，在使用酸酐作為固化劑的情況下，通常藉由在80～200℃下加熱30～600分鐘就能夠充分地進行固化。另外，此固化步驟也可以邊加壓邊進行，在此情況下，上述積層步驟和固化步驟可以同時進行。

然後，在截斷步驟中，藉由衝壓等將經固化之樹脂組合物的夾持體截斷為所需形狀(例如3.6 mm×9 mm)，就能夠得到熱阻器10。衝壓可以用手動偏心壓機等通常製造熱阻器用的方法而進行。

另外，根據需要可以在由導體箔構成的電極2以及電極3的表面分別連接引線，從而能製造具有引線的熱阻器。

代替如上所述的製造方法，例如藉由由樹脂組合物的固化物製造薄片、之後在其兩面上形成導體層的方法，也可以得到熱阻器10。此時，由固化物構成的薄片，藉由在相對的一對脫模性支撐體薄片之間夾住的狀態下、使樹脂組合物固化，再將支撐體薄片剝離等的方法來製造。在此方法中，作為形成導體層的方法，可以舉出例如電鍍、塗布金屬漿液、濺鍍、蒸鍍等。

實施例

下列舉出實施例和比較例更具體地說明本發明。但是，本發明並不限於如下的實施例。

(實施例1)

使用以上述化學式(1a)表示的環氧樹脂"E4080S"(商品名，旭電化工業公司製造，環氧當量210 g/eq.)作為脂環族環氧樹脂，使用酸酐系固化劑"B570"(商品名，新日本理化

公司製造，酸酐當量168 g/eq.)作為固化劑，使用環氧樹脂胺加成化合物"PN-40J"(商品名，味之素精細化學株式會社製造)作為固化促進劑，使用單纖狀鎳粒子"Type 255鎳粉"(商品名，ICON公司製造，平均粒徑 $2.2 \sim 2.8 \mu\text{m}$ ，表觀密度 $0.5 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ ，比表面積 $0.68 \text{ m}^2/\text{g}$)作為導電性粒子調製樹脂組合物。即，於100質量份的脂環族環氧樹脂E4080S中加入64質量份的固化劑B570、1質量份的固化促進劑PN-40J的混合物，用攪拌機攪拌，然後在此混合物中，以含有鎳粒子的樹脂組合物全部為基準，加入75質量%的量的鎳粒子，再進行攪拌，得到分散有鎳粒子的樹脂組合物。

然後，在Ni箔的一面上塗布該得到的樹脂組合物，形成厚度為0.5 mm的樹脂組合物層，在此樹脂組合物層上再層合一層Ni箔以後，在 130°C 的烘箱中加熱，使樹脂組合物固化，得到薄片狀的夾持體。

然後，衝壓此薄片狀的夾持體，得到具有 $3.6 \times 9.0 \text{ mm}$ 的大致長方形的主面的熱阻器。此熱阻器是由Ni箔構成的一對相對的電極、和在此電極之間形成的由上述樹脂組合物的固化物組成的熱阻器原料體所構成。

將得到的熱阻器在恒溫槽內從室溫開始以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升高到 200°C 加熱之後，以同樣的速度冷卻降溫。此時，用4端子法測量熱阻器的電阻值，得到溫度-電阻曲線。從得到的溫度-電阻曲線確認初期(加熱前)的室溫電阻值為 $1.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $0.7 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，以及，在 130°C 附近電阻值迅速增大、達到室溫電阻值 10^7 倍的程度(即，電阻變化

率達 10^7 數量級)。而且，經受過上述加熱-冷卻之後的熱阻器的室溫電阻值為 $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $1.3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，維持在與初期室溫電阻值相同的程度。

另外，爲了另外評價耐熱性，將如上所述得到的熱阻器放置在大約 200°C 高溫中、然後取出放入室溫，用目測確認其外觀的結果，沒有看到由於熱歷程造成的變形。

(實施例2)

除了使用具有以上述化學式(1b)表示結構的"E4085S"(商品名，旭電化工業公司製造，環氧當量145 g/eq.)作爲脂環族環氧樹脂，且固化劑B570的配合量爲93質量份以外，其他與實施例1相同，從而得到熱阻器。

對於得到的熱阻器，與實施例1同樣地得到溫度-電阻曲線，從得到的溫度-電阻曲線確認初期的室溫電阻值為 $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $1.3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，電阻變化率爲 10^7 的數量級。另外，加熱-冷卻以後的室溫電阻值爲 $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $1.3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，維持在與初期室溫電阻值相同的程度。

另外，爲了另外評價耐熱性，將如上所述得到的熱阻器放置在大約 200°C 高溫中、然後取出放入室溫，用目測確認其外觀的結果，沒有看到由於熱歷程造成的變形。

(實施例3)

除了使用具有以上述化學式(1c)表示結構的"E4088S"(商品名，旭電化工業公司製造，環氧當量170 g/eq.)作爲脂環族環氧樹脂，且固化劑B570的配合量爲79質量份以外，其他與實施例1相同，從而得到熱阻器。

對於得到的熱阻器，與實施例1同樣地得到溫度-電阻曲線，從得到的溫度-電阻曲線確認初期電阻值是 $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $1.3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，電阻變化率為 10^6 的數量級。另外，加熱-冷卻以後的室溫電阻值為 $3.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $1.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，維持在與初期室溫電阻值相同的程度。

另外，爲了另外評價耐熱性，將如上所述得到的熱阻器放置在大約 200°C 高溫中、然後取出放入室溫，用目測確認其外觀的結果，沒有看到由於熱歷程造成的變形。

(實施例4)

除了使用胺系固化劑"B002"(商品名，日本環氧樹脂(Japan Epoxy Resins)公司製造)作爲固化劑且其配合量爲50質量份、以及固化所用的加熱溫度爲 100°C 以外，其他與實施例1同樣，從而得到熱阻器。

對於得到的熱阻器，與實施例1同樣地得到溫度-電阻曲線，從得到的溫度-電阻曲線確認初期電阻值是 $4.0 \times 10^{-3} \Omega$ ($2.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，電阻變化率爲 10^5 的數量級。另外，加熱-冷卻以後的室溫電阻值爲 $5.0 \times 10^{-3} \Omega$ ($3.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，維持在與初期室溫電阻值相同的程度。

另外，爲了另外評價耐熱性，將如上所述得到的熱阻器放置在大約 200°C 高溫中、然後取出放入室溫，用目測確認其外觀的結果，沒有看到由於熱歷程造成的變形。

(比較例1)

除了使用雙酚A型環氧樹脂"EPICLON850"(商品名，大日本油墨化學工業公司製造，環氧當量 190 g/eq.)作爲環氧樹

脂、配合88質量份的固化劑以外，其他與實施例1同樣，從而得到熱阻器。

對於得到的熱阻器，與實施例1同樣地得到溫度-電阻曲線，此時，初期的室溫電阻值是 $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $1.3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，加熱-冷卻以後的室溫電阻值為 $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $1.3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，但沒有看到伴隨著溫度變化的電阻的急劇變化(PTC特性)，不適合作為熱阻器使用。

(比較例2)

除了使用雙酚A型環氧樹脂"EPICLON850"(商品名，大日本油墨化學工業公司製造，環氧當量190 g/eq.)作為環氧樹脂以外，其他與實施例4同樣，從而得到熱阻器。

對於得到的熱阻器，與實施例1同樣地得到的溫度-電阻曲線，此時，初期的室溫電阻值是 $3.0 \times 10^{-3} \Omega$ (電阻率： $1.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)，電阻變化率為 10^2 數量級，加熱-冷卻以後的室溫電阻值為 $4.0 \times 10^{-1} \Omega$ (電阻率： $2.6 \Omega \text{ cm}$)。

表 1

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1	比較例2
環氧樹脂	E4080S	100	-	-	100	-	-
	E4085S	-	100	-	-	-	-
	E4088S	-	-	100	-	-	-
	E850	-	-	-	-	100	100
固化劑	B570	64	93	79	-	88	-
	B002	-	-	-	50	-	50
Ni粒子(質量%)		75	75	75	75	75	75
室溫電阻值(Ω)	初期	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}
	加熱 冷卻後	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	4.0×10^{-1}
室溫電阻率(Ω)		0.7×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-2}	2.6×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.9×10^{-2}
	加熱 冷卻後	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.9×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1.3×10^{-2}	2.6
電阻變化率		10^7	10^7	10^6	10^5	-	10^2

如表1中所示，按照實施例1～4時，初期的室溫電阻值低，電阻變化率非常大，而且，加熱-冷卻後沒有看到室溫電阻值有很大的變化。與此相反，按照沒有使用脂環族環氧樹脂的比較例1和2時，只是初期的電阻值比較低，在比較例1中沒有看到PTC特性，在比較例2中電阻變化率停留在極低的水平。另外，在比較例2的情況下，加熱-冷卻後的室溫電阻值比初期有較大的上升，從動作穩定性的觀點觀之亦不充分。因此，可以確認按照本發明可以得到具有低的室溫電阻值以及大的電阻變化率的同時、還具有優異的動作穩定性的熱阻器。

依據本發明，提供一種具有低的室溫電阻值以及大的電阻變化率且動作穩定性優異之熱阻器以及用以獲得該熱阻器之熱阻器原料體形成用樹脂組合物。

【圖式簡單說明】

圖1係概視性地表示本發明熱阻器一實施方式的立體圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|------|--------|
| 1 | 熱阻器原料體 |
| 2, 3 | 電極 |
| 10 | 熱阻器 |

五、中文發明摘要：

本發明提供一種熱阻器，其具備一對相對的電極與配置在該對電極之間的熱阻器原料體，此熱阻器原料體係由含有包括脂環族環氧樹脂之環氧樹脂、固化劑、導電性粒子的樹脂組合物的固化物所構成。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種熱阻器原料體形成用樹脂組合物，其含有：

包含脂環族環氧樹脂的環氧樹脂、固化劑和導電性粒子，其中該固化劑係選自酸酐、脂肪族多胺、芳香族多胺、聚醯胺、多元酚、聚硫醇、三級胺以及路易斯酸錯合物，而該導電性粒子係選自碳黑、石墨、金屬粒子及陶瓷系導電性粒子，在該樹脂組合物中導電性粒子的含量，以全部該樹脂組合物為基準，為5～90質量%。

2. 如請求項1之熱阻器原料體形成用樹脂組合物，其中所述脂環族環氧樹脂中所含的脂環基為環狀的飽和脂肪族烴基。
3. 如請求項2之熱阻器原料體形成用樹脂組合物，其中所述環狀的飽和脂肪族烴基為具有環己烷環或環戊烷環的基。
4. 如請求項3之熱阻器原料體形成用樹脂組合物，其中所述固化劑包含酸酐。
5. 如請求項2之熱阻器原料體形成用樹脂組合物，其中所述固化劑包含酸酐。
6. 如請求項1之熱阻器原料體形成用樹脂組合物，其中所述固化劑包含酸酐。
7. 一種熱阻器，其具備相對的一對電極和配置在該一對電極之間的熱阻器原料體，其中

所述熱阻器原料體係包含請求項1之熱阻器原料體形成用樹脂組合物的固化物。

8. 一種熱阻器，其具備相對的一對電極和配置在該一對電極之間的熱阻器原料體，其中

所述熱阻器原料體係包含請求項2之熱阻器原料體形成用樹脂組合物的固化物。

9. 一種熱阻器，其具備相對的一對電極和配置在該一對電極之間的熱阻器原料體，其中

所述熱阻器原料體係包含請求項3之熱阻器原料體形成用樹脂組合物的固化物。

10. 一種熱阻器，其具備相對的一對電極和配置在該一對電極之間的熱阻器原料體，其中

所述熱阻器原料體係包含請求項4之熱阻器原料體形成用樹脂組合物的固化物。

11. 一種熱阻器，其具備相對的一對電極和配置在該一對電極之間的熱阻器原料體，其中

所述熱阻器原料體係包含請求項5之熱阻器原料體形成用樹脂組合物的固化物。

12. 一種熱阻器，其具備相對的一對電極和配置在該一對電極之間的熱阻器原料體，其中

所述熱阻器原料體係包含請求項6之熱阻器原料體形成用樹脂組合物的固化物。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 熱阻器原料體

2, 3 電極

10 熱阻器

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：