



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： 93129075

※ 申請日期： 93.9.24

※IPC 分類： H01C 7/02

一、發明名稱：(中文/英文)

有機正特性熱阻器

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 1 人)

姓 名：(中文/英文)

森 由紀江

MORI, YUKIE

國 籍：(中文/英文)

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.

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003年03月25日；2003-083638

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】

本發明係關於一種能用於例如溫度感測器、加熱及過電流保護元件等，具有隨溫度上升而電阻值增大之PTC(Positive Temperature Coefficient, 正溫度係數)特性之有機正特性熱阻器。

【先前技術】

有機正特性熱阻器係由於高分子有機化合物中分散有導電性粒子之電阻體(熱阻器基體)、及以卡夾方式配置之相向的一對電極所成。藉由一對電極間流過電流，可用作為過電流及過熱保護元件、自己控制型發熱體以及溫度感測器。

對於有機正特性熱阻器之特性，要求室溫電阻值低而電阻變化率高，同時要求電阻值重現性等之可靠性高。作為相應於這些要求之有機正特性熱阻器，於美國專利第3243753號明細書與美國專利第3351882號明細書中，揭示了用高分子有機化合物中結晶性高分子之有機正特性熱阻器。而且，於美國專利第4966729號明細書中揭示了用熱固化性樹脂之有機正特性熱阻器。

而且，特開平5-198403號公報及特開平5-198404號公報中，揭示有用具有釘齒狀突起之導電性粒子作導電性粒子之有機正特性熱阻器。此外，特開平5-198404號公報中揭示有用導電性短纖維之有機正特性熱阻器。

而且，特開平5-198404號公報中，使用有釘齒狀突起之金屬粉及片狀金屬粉作為導電性粒子，低分子量之3官能團

以上之醇與胺等混合作為高分子有機化合物，可得到低室溫電阻及大電阻變化率。且揭示了能得到於加熱冷卻後室溫電阻值變化小、具有高電阻值重現性之有機正特性熱阻器。

隨著近年電子機器之小型化，進一步要求有機正特性熱阻器元件小型化。有機正特性熱阻器元件小型化主要在於電極表面之小型化，換言之，電極面積減小即可實現。

【發明內容】

但是，先前之有機正特性熱阻器的電極面積一旦減小，室溫電阻值有增加之趨勢。而且，由於與外部空氣接觸之熱阻器基體之比例增大，熱阻器基體變質加速，導致可靠性急劇下降。特別是一旦曝露於熱循環及熱衝擊環境下，加速變質熱阻器基體中所含高分子有機化合物，室溫電阻值無法恢復至先前值，電阻值重現性低下顯著。

為減小室溫電阻，應用下面兩種方法。第一種方法係通過減小電極間距離得以實現。第二種方法係通過增加熱阻器基體中導電性粒子之比例得以實現。

但是，這兩種方法分別由於以下原因，存在有機正特性熱阻器之電阻變化率降低之問題。

於第一種方法中，熱阻器基體於整個溫度範圍內，電阻減小。但是，有機正特性熱阻器之電阻為熱阻器基體之電阻與電極-熱阻器基體間接觸電阻之和。因此，電極間距離一旦減小，低溫下即於低電阻狀態下，即不可忽略電極-熱阻器基體間接觸之電阻。其結果，有機正特性熱阻器之電

阻變化率減小。另一方面，於第二種方法中，由於高分子有機化合物之比例減小，電阻變化率降低。

為解決該等問題，用隨熱而膨脹和收縮率高之環氧樹脂作為高分子有機化合物。但熱膨脹和收縮性高之先前之環氧樹脂，一旦往復加熱和降溫，樹脂結構漸漸發生變化，熱膨脹率和收縮率降低。特別顯著出現保持膨脹後狀態不收縮之現象。因此，使用熱膨脹性高之環氧樹脂之有機正特性熱阻器電阻值的重現性即成為問題。

於此，本發明即以解決上述問題而提供保持有低室溫電阻值和高電阻變化率、且電阻值重現性高之有機正特性熱阻器為目的。

為實現上述目的，本發明之有機正特性熱阻器特徵在於：具備互相相向配置之一對電極，及於該電極間配置有正的電阻-溫度特性之熱阻器基體；且，上述熱阻器基體由含有可撓性環氧樹脂之環氧樹脂、固化劑、及導電性粒子之混合物之固化物所成。

根據本發明，可製得保持有低室溫電阻值和高電阻變化率、且電阻值重現性高之有機正特性熱阻器。

於此，本發明中所謂之可撓性環氧樹脂，係指具有鏈狀結構之環氧樹脂、橡膠變性環氧樹脂、矽酮變性環氧樹脂、環氧化聚烯烴、胺基甲酸酯(urethane)變性環氧樹脂、聚硫醇系環氧樹脂、多元醇系環氧樹脂、及有聚羧基化合物之結構之環氧樹脂。

且，於本發明所涉及之熱阻器基體中，相對上述環氧樹

脂之總質量，含上述可撓性環氧樹脂質量比率3-100%為佳。由此，本發明之有機正特性熱阻器可保持有低室溫電阻值和高電阻變化率、且電阻值重現性增大。

而且，本發明之有機正特性熱阻器之特徵如下亦可：具備互相相向配置之一對電極，及配置於該電極間、有正的電阻-溫度特性之熱阻器基體；且，上述熱阻器基體由含有具有2700 Mpa以下撓曲彈性率之可撓性環氧樹脂、及導電性粒子之混合物固之化物所成。於此，本發明中之所謂撓曲彈性率(MPa)係指按照JISK6911所測定之值。以進一步發揮本發明之效果之觀點，上述撓曲彈性率在2550 Mpa以下為佳。

而且，本發明中，上述導電性粒子表面有突起為佳。如此，能更低地保持有機正特性熱阻器之室溫電阻值。且，與圓球狀導電性粒子比，由於粒子之中心間距離變大，因此能呈現更加陡峭之PTC特性。

【實施方式】

以下，參照圖面對本發明之有機正特性熱阻器作詳細說明。此外，於以下之說明中，於同一或大部相同處附有同一符號，略去重復之說明。

圖1為示意本發明之有機正特性熱阻器之一適當實施方式之模式立體圖。

圖1所示本發明之有機正特性熱阻器(以下依據情形稱之為"熱阻器")1由互相相向狀態配置之一對電極3、及於該電極間所配置之有正的電阻-溫度特性之熱阻器基體2(以下

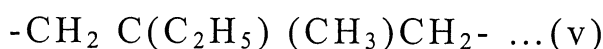
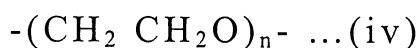
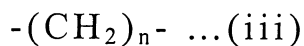
依據情形稱之為"熱阻器基體")所成。且，根據需要，亦可於電極處備置與電性連接之端子(lead，圖中未作標示)。

電極3作為熱阻器之電極，只要具有電子傳導性之功能，不特別限定其形狀和材質。且，端子只要具有可分別經熱阻器基體2和電極3向外部放出或由外部流入電子之傳導性，不特別限定其形狀和材質。

熱阻器基體2由含有可撓性環氧樹脂之環氧樹脂、固化劑、及導電性粒子之混合物之固化物所成。

如上所述，可撓性環氧樹脂例如可為有鏈狀結構之環氧樹脂、橡膠變性環氧樹脂、矽酮變性環氧樹脂、環氧化聚烯烴、胺基甲酸酯變性環氧樹脂、聚硫醇系環氧樹脂、聚醇系環氧樹脂、及由聚羧化物所得之環氧樹脂。

於此，所謂有鏈狀結構之環氧樹脂，意為具有平均一分子2個以上環氧基(縮水甘油基醚基)、及其骨架中有以下式子(i)-(vi)所表示之2價有機基團之環氧樹脂，即含有與縮水甘油基醚基相結合之以下式子(i)-(vi)所表示之2價有機基團的環氧樹脂。



上述式子(i)-(v)中，m表示1至20之整數，n表示1至20之

整數。環氧樹脂於其骨架上有上述之鏈狀基團，能賦予環氧樹脂以可撓性。熱阻器基體中含有該等可撓性環氧樹脂，能使熱阻器具有所期望之PCT特性。

橡膠變性環氧樹脂例如可為分散有液狀橡膠微粒之環氧樹脂。液狀橡膠例如可為其末端有羧基、羥基或環氧基之聚丁烯橡膠(BR)、聚丁二烯橡膠(PBR)、及丁二烯-丙烯腈橡膠(NBR)。液狀橡膠之重量平均分子量(Mw)為例如1000左右。於此，所謂之Mw係指依據透膠層析法(GPC, gel permeation chromatography)之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

矽酮變性環氧樹脂例如可為含有於末端有反應性基團之矽橡膠微粒子之環氧樹脂、及於分子內有矽氧烷鍵結(-Si-O-Si-鍵合)之環氧樹脂。矽橡膠例如可為用以下1)~4)中所記載之方法之所得物。

1)將環氧樹脂與末端有氨基丙基之(聚)二甲基矽氧烷反應所得物微粒子化後之所得物。

2)將雙酚A與末端有環氧基之(聚)二甲基矽氧烷反應所得物微粒子化後之所得物。

3)用油滴作為分散劑，將有反應性之矽油分散於環氧樹脂中，將該矽油於油滴內經架橋反應之所得物微粒子化後之所得物。

4)使用表面活性劑，將熱固化性矽橡膠分散於酚醛樹脂中之所得物再經過微粒子化後之所得物。

胺基甲酸酯變性環氧樹脂例如可為分子內有胺基甲酸酯

鍵結之環氧樹脂。該環氧樹脂例如可為聚異氰酸酯 (polyisocyanate) 與聚酯型多元醇或聚醚多元醇反應所得之胺基甲酸酯預聚合物再與分子內有羥基之環氧樹脂反應所得物。

有聚羧基化合物結構之環氧樹脂例如可為環氧氯丙烷 (epichlorohydrin) 與二聚酸 (dimer acid) 等聚羧酸反應之所得物。

該等物質中，橡膠變性環氧樹脂、胺基甲酸酯變性環氧樹脂、及矽酮變性環氧樹脂為佳。橡膠變性環氧樹脂、胺基甲酸酯變性環氧樹脂及矽酮變性環氧樹脂，該等變性樹脂所具有之羥基與環氧樹脂之環氧基能發生脫水縮合反應。由此，因該等變性樹脂與環氧樹脂能形成化學鍵結，故特別能減小斷續負荷實驗之室溫電阻值之變化。

且，代替上述之可撓性環氧樹脂，使用有脂環結構之環氧樹脂形成熱阻器基體亦可。如上所述，有脂環結構之環氧樹脂例如為有環己烷骨架、環戊二烯骨架等且平均每1分子有2個以上環氧基之環氧樹脂。

且，上述可撓性環氧樹脂及有脂環結構之環氧樹脂之含有比例，為相對於環氧樹脂總質量之3~100%為佳。該等樹脂之含有量一旦未滿3%，室溫電阻值與電阻變化趨於變小，電阻值重現性趨於不足。

且，使用可撓性環氧樹脂，其撓曲彈性率為2700 MPa以下為佳，2550 MPa以下更佳，以之形成熱阻器基體亦可。能獲得所涉及之可撓性環氧樹脂商品，例如，理化樹脂

(リカレジン)BPO20E、理化樹脂 BPO60E、理化樹脂 DME100、理化樹脂 DME200(以上為新日本理化公司製之商品名)、EP4000、EP4005、EP4085(以上為旭電化工業公司製之商品名)、YD-171、YD-716、YH-300、及PG202(以上為東都化成股份有限公司製之商品名)。

熱阻器基體2中，含有可撓性環氧樹脂以外之環氧樹脂亦可。可撓性環氧樹脂以外之環氧樹脂例如可為平均每1分子有2個以上環氧基之化合物，其分子量及骨架結構等無特別限制。例如可為雙酚A(bisphenol)、雙酚F、雙酚AD、鄰苯二酚(catechol)、間苯二酚等之多元酚，以及丙三醇、聚乙二醇 (polyethyleneglycol) 等多元醇與環氧氯丙烷反應所得之聚縮水甘油基醚。且可例如為，p-羥基安息香酸、 β -羥基萘甲酸(hydroxy-naphthoic acid)等羥基羧酸與環氧氯丙烷反應所得之縮水甘油基醚酯，或鄰苯二甲酸、對苯二甲酸等聚羧酸與環氧氯丙烷反應所得之聚縮水甘油基醚。再則例如可為，環氧化酚醛樹脂、環氧化甲酚酚醛樹脂及二環戊二烯環氧樹脂。

熱阻器基體2形成所用之固化劑，用一般使用之固化劑亦可，其中尤其較胺系固化劑更具有降低初期電阻值之效果之酸酐系固化劑為佳。酸酐系固化劑例如可為六氫鄰苯二甲酸酐、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、苯偏三甲酸酐、苯均四酸(Pyromellitic acid) 酐、甲基ナジック酸酐、順丁烯二酸酐、二苯基酮四羧酸

(benzophenone-tetra-carboxylic acid) 酐、乙二醇二偏苯三甲酸酯 (ethylene glycol bis-trimellitate)、甘油三偏苯三甲酸酯 (glycerol tris-trimellitate)、內亞甲基四氫 (endo-methylene tetra hydro) 鄰苯二甲酸酐、甲基內亞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酐烷基苯乙烯 (alkyl styrene)-順丁烯二酸酐共聚物、氯菌酸酐 (chlorendic acid)、四溴鄰苯二甲酸酐、聚壬二酸酐 (azelaic acid)、十二碳烯基琥珀酸酐 (Dodecenyl Succinic Anhydride, DDSA)、辛烯基琥珀酸酐 (Octenyl Succinic Anhydride, OSA)、十五碳烯基琥珀酸酐 (Pentadecenyl Succinic Anhydride)、及辛基琥珀酸酐 (octyl Succinic Anhydride)。

該等化合物中尤其十二碳烯基琥珀酸酐 (DDSA)、辛烯基琥珀酸酐 (OSA)、十五碳烯基琥珀酸酐、及辛基琥珀酸酐一旦使用，能賦予環氧樹脂可撓性。

且，形成熱阻器基體時，亦可添加固化促進劑。於製造時藉由添加固化促進劑而可縮短固化溫度降低與固化所需時間。固化促進劑不特別限於某種物質，例如可為皮胺、胺加成物化合物、咪唑加成化合物、硼酸酯、路易斯酸 (Lewes acid)、有機金屬化合物、有機酸金屬鹽、及咪唑等。

且，本實施方式中，為賦予環氧樹脂可撓性，可使用反應性稀釋劑、及可塑劑等添加劑。反應性稀釋劑例如可為單環氧化物化合物 (mono-epoxide)。單環氧化物化合物例如可為 n-丁基縮水甘油基醚、烯丙基 (allyl) 縮水甘油基醚、2-

乙基己基縮水甘油基醚、氧化苯乙烯(styrene oxide)、苯基縮水甘油基醚、甲酚縮水甘油基醚、對-2-丁基苯基(p-sec-Butylphenyl)縮水甘油基醚、甲基丙烯酸縮水甘油酯(glycidyl methacrylate)、及3級羧酸縮水甘油酯。可塑劑例如可為聚乙二醇、及丙二醇等多元醇。

固化劑之含有比例，相對於環氧樹脂之當量比(環氧樹脂:固化劑)1:0.5~1:1.5為佳，1:0.8~1:1更佳。固化劑含有比例一旦未滿1:0.5，由於固化劑不足反應趨於不充分，另一方面，固化劑含有比例一旦超過1:1.5，由於殘留有未反應之固化劑，難以得到所期望功能之環氧樹脂固化體。

且，以構成熱阻器基體之導電性粒子而言，使用表面有突起之導電性粒子為佳。突起之形狀以釘齒狀為佳。一旦使用有釘齒狀突起之導電性粒子，由於相鄰粒子間隧道(tunnel)電流易於流過，能保持低的室溫電阻值。再則，較之於圓球狀導電性粒子，由於粒子的中心間距離變大，能呈現出陡峭之PTC特性。且，較之於使用上述特開平5-198404號公報中所記載之纖維狀導電性物質之情形，能抑制電阻值之偏差。

且，導電性粒子的材質從導電性之角度考慮，金屬為佳，由於其特別的化學穩定性，鎳金屬為佳。考慮其與高分子有機化合物之混合性、溫度-電阻特性、及於室溫狀態之低電阻化，導電性粒子之粒徑 $0.5\sim 4\ \mu\text{m}$ 為佳。未滿 $0.5\ \mu\text{m}$ 時，電阻變化率降低，超過 $4\ \mu\text{m}$ 時，因導電性粒子之分散性降低、室溫電阻值變大，不適於實際應用。

相對於混合物之總質量，導電粒子之含有比例質量百分比於50~90%為佳，60~80%更佳。一旦導電粒子之含有比例未滿質量百分比50%，導電通道形成困難，電阻值趨於增大，另一方面，一旦質量百分比超過90%，導電通道難以切斷，難以根據動作溫度而發生電阻變化。

其次，揭示本發明之有機正特性熱阻器製造方法之一例。

首先，將特定量之環氧樹脂、固化劑、導電性粒子、及所需之固化促進劑等添加劑混合(混合工序)。該混合工序中所用裝置例如為各種攪拌機、分散機及碾磨機等眾所周知之設配。混合時間無特別限制，通常混合10~60分鐘即能分散開各種成分。

混合過程中有氣泡混入之情形，採用真空脫泡為佳。而且，為調節黏度，亦可使用反應性稀釋劑及醇等一般有機溶劑。

其次，將所得到之混合物根據網板印刷法(screen printing)等方法塗布於作為電極之金屬箔上。再次，用另外的金屬箔夾制，由擠壓成形製成片狀。且，亦可將混合物流入鎳及銅等金屬箔電極間以形成片狀。

其次，將所得到片狀物加熱處理實施固化(固化工序)。

於固化工序中，固化處理可用加熱爐於100~180°C下加熱30~300分鐘得以實施。且，由刮刀法(doctor blade)及網板印刷法等僅將混合物成形為片狀物，於將其固化後之所得物上塗布導電性膏(paste)即可形成電極。

將所得到片狀固化體模裁切(die cutting)為所希望之形狀

(例如 3.6 mm×9 mm)即可製得熱阻器(模裁切工序)。模裁切方法可用模裁切通常的有機正特性熱阻器之方法，無特別限制。

且，必要時，於由模裁切工序所製得熱阻器之電極之表面上接合各種端子，即可製得有端子之熱阻器。端子接合方法可用通常之有機正特性熱阻器製造方法，無特別限制。

以下，對本發明之適當實施例作更詳盡說明，但本發明不限於該等實施例。

本實施例之有機正特性熱阻器由如圖1中至少1對相向配置之電極、與配置於該電極間之熱阻器基體所成。使用雙酚A(bisphenol A)型商品名為EPICLON850(大日本油墨化學工業製，還氧當量190g/eq，撓曲彈性率2800MPa)之還氧樹脂。且，使用商品名為E4005(旭電化工業股份有限公司製，環氧當量510g/eq)之可撓性環氧樹脂、及商品名為EPR4023(旭電化工業股份有限公司製，環氧當量222g/eq)和商品名為EPR-21(旭電化工業股份有限公司製，環氧當量210g/eq)之橡膠變性環氧樹脂。再則，用甲基四氫鄰苯二甲酸酐系之商品名B570(大日本油墨化學工業製，縮水物當量168g/eq)之固化劑，用商品名PN-40J(味の素ファインテックノ製)作固化促進劑。再則，使用商品名為Type255鎳粉(INCO公司製，平均粒徑2.2~2.8 μm ，表觀密度0.5~0.65g/cm³，比表面積0.68m²/g)之有釘齒狀突起絲狀鎳粒子作為導電性粒子。

有機正特性熱阻器之製作方法及評價方法記載如下。

將含有可撓性還氧樹脂之還氧樹脂、相對於還氧樹脂當量比為1:1之固化劑、及相對於還氧樹脂質量百分比為1%之固化促進劑用攪拌機攪拌混合，製得混合物。向該混合物中添加質量百分比為60%之導電粒子，再次攪拌，製得熱阻器基體原料。

將該熱阻器基體原料塗布於鎳箔上，再於其上疊合一枚鎳箔，於150°C下加熱製得片狀固化物。

將該片狀固化物模裁切成3.6×9.0 mm之形狀，製得本實施例之有機正特性熱阻器。微調整熱阻器基體之厚度使初期室溫電阻值達到5~6 mΩ。此時熱阻器基體之厚度均約為0.5 mm。

為消除電極-測定端子間接觸電阻所導致之測定誤差，由4端子法測定有機正特性熱阻器之電阻值，一邊監測電阻值，一邊以2°C/min之速度從室溫(25°C)加熱至180°C，然後以2°C/min之速度冷卻至室溫，測定溫度-電阻曲線。由該測定，算出加熱前之室溫狀態中之電阻及電阻變化率(180°C之電阻值相對於初期電阻值)。

且，為評價電阻值重現性，於該元件上加載6V10A之負荷10秒，然後，於無負荷狀態放置350秒，以此作為1次循環，如此斷續負荷循環5次，測定負荷後元件之室溫電阻值。

再則，作為有機正特性熱阻器之可靠性評價，將其於200°C高溫中放置後，室溫下取出，觀察元件之形變。任何實施例及比較例中，均全然未見形變。

其次，詳細說明各實施例及比較例。

表1中揭示實施例1~12及比較例1~7之有機正特性熱阻器之詳細條件及評價結果。

	可撓性環氧樹脂(商品名)	其它環氧樹脂(商品名)	可撓性環氧樹脂之配比(質量%)	初期電阻值(m Ω)	電阻變化率(log 10)	斷續負荷試驗後之室溫電阻值(m Ω)
實施例 1	EP4005	-	100	5.7	10	28
實施例 2	EP4005	EPICLON850	25	5.5	10	26
實施例 3	EP4005	EPICLON850	5.2	5.5	9	55
實施例 4	EP4005	EPICLON850	3	5.5	8	70
實施例 5	EPR4023	-	100	5.5	10	35
實施例 6	EPR4023	EPICLON850	25	5.5	10	59
實施例 7	EPR4023	EPICLON850	5.2	5.4	10	83
實施例 8	EPR4023	EPICLON850	3	5.3	9	89
實施例 9	EPR-21	-	100	5.6	10	33
實施例 10	EPR-21	EPICLON850	25	5.4	10	53
實施例 11	EPR-21	EPICLON850	5.2	5.5	10	53
實施例 12	EPR-21	EPICLON850	3	5.3	9	84
比較例 1	EP4005	EPICLON850	2	5.7	9	379
比較例 2	EP4005	EPICLON850	1	5.1	8	327
比較例 3	EPR4023	EPICLON850	2	5.1	8	377
比較例 4	EPR4023	EPICLON850	1	6.0	8	403
比較例 5	EPR-21	EPICLON850	2	5.6	10	205
比較例 6	EPR-21	EPICLON850	1	6.0	9	324
比較例 7	-	EPICLON850	0	5.8	9	595

表 1

表1中所揭示之實施例及比較例有機正特性熱阻器之電阻變化率得到 10^7 以上之特性。另一方面，所有涉及之可撓性還氧樹脂，隨可撓性環氧樹脂之配比(質量比率)增大，斷續負荷試驗後之電阻值變小。特別，可撓性環氧樹脂之配比(質量比率)為3%以上之實施例1~12、與配比(質量比率)為2%以下之比較例1~7中斷續負荷試驗後的電阻值之差顯著。由此可見，調配環氧樹脂中可撓性環氧樹脂之比例，無論可撓性環氧樹脂之種類，電阻值重現性提高，且可見，該質量配比一旦超過3%，其效果變得顯著。

其次，改變為無可撓性、商品名為EPICLON830(大日本油墨化學工業製，還氧當量172g/eq)及商品名為AER250(旭化成公司製，還氧當量185g/eq)之環氧樹脂，製作實施例13~18及比較例8~13有機正特性熱阻器，實施特性評價。實施例13~18及比較例8~13之詳細條件及評價結果如表2所示。

	可撓性環氧樹脂(商品名)	其它環氧樹脂(商品名)	可撓性環氧樹脂之配比(質量%)	初期電阻值(m Ω)	電阻變化率(Log 10)	斷續負荷試驗後之室溫電阻值(m Ω)
實施例 13	EP4005	EPICLON830	2.5	5.2	7	47
實施例 14	EP4005	EPICLON830	5..2	5.8	7	77
實施例 15	EP4005	EPICLON830	3	5.5	7	99
實施例 16	EP4005	AER250	2.5	5.3	8	56
實施例 17	EP4005	AER250	5.2	6.0	8	83
實施例 18	EP4005	AER250	3	5.1	7	81
比較例 8	EP4005	EPICLON830	2	5.1	6	203
比較例 9	EP4005	EPICLON830	1	5.4	6	191
比較例 10	--	EPICLON830	0	5.4	6	311
比較例 11	EP4005	AER250	2	5.2	6	163
比較例 12	EP4005	AER250	1	5.1	6	182
比較例 13	--	AER250	0	5.9	6	471

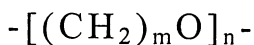
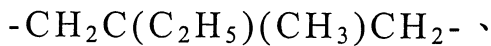
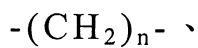
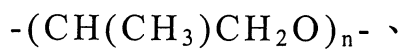
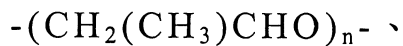
表 2

實施例 13~18 之電阻變化率得到 10^7 以上之特性。另一方面，比較例 8~13 之電阻變化率未得到 10^6 以上之充分特性。認為此係由於以下起因：電阻變化率之變化依賴於熱阻器基體中所含高分子有機化合物之主成分環氧樹脂之熱膨脹

性，可撓性環氧樹脂之配比一旦增大，由於可撓性環氧樹脂之熱膨脹性，電阻變化率增大。

再則，所涉及之所有可撓性環氧樹脂，隨可撓性環氧樹脂之配比(質量比率)增大，斷續負荷試驗後電阻值減小。特別是，可撓性環氧樹脂之配比(質量比率)為3%以上之實施例13~18、及配比(質量比率)為2%以下之比較例8~13中，斷續負荷試驗後電阻值差異顯著。由此可見，調配環氧樹脂中可撓性環氧樹脂之比例，無論可撓性環氧樹脂之種類，電阻值重現性提高，且可見，該質量配比一旦超過3%，其效果變得顯著。

由以上實施例1~18,本發明之有機正特性熱阻器,就其可撓性環氧樹脂而言,不限於本實施例中所列舉之環氧樹脂,容易推測,即使使用可撓性結構,例如,分子內具有



等鎖狀結構之環氧樹脂、橡膠變性環氧樹脂、矽酮變性環氧樹脂、環氧化聚烯烴、胺基甲酸酯變性環氧樹脂、聚硫醇系、聚醇系、及有聚羧化物結構之環氧樹脂，亦可得到同樣效果。

再則，本發明之有機正特性熱阻器，容易推測，不限於

環氧樹脂，只要係有可撓性之高分子有機化合物，能得到同樣之效果。

其次，將商品名為EPICLON850(大日本油墨化學工業製，環氧當量190g/eq，撓曲彈性率2800MPa)之樹脂用作環氧樹脂。且，用商品名為E4080(旭電化工業製，環氧當量240g/eq)、商品名為E4088S(日本化藥公司製，環氧當量167g/eq)、及商品名為AK-601(日本化藥社製，153g/eq)之樹脂作為有脂環結構之環氧樹脂。再則，用商品名為B570(大日本油墨化學工業製，酸酐當量168g/eq)之甲基四氫鄰苯二甲酸作固化劑，用商品PN-40J(味の素ファインテクノ製)作固化促進劑。再則，用商品名為Type255鎳粉(INCO公司製，平均粒徑2.2~2.8 μm ，表觀密度0.5~0.65g/cm³，比表面積0.68m²/g)之絲狀鎳作導電性粒子。用該等混合物，製作實施例19~30及比較例14~19之有機正特性熱阻器。表3中揭示實施例19~30及比較例14~19之有機正特性熱阻器之詳細條件及評價結果。

表 3

	可撓性環氧樹脂(商品名)	其它環氧樹脂(商品名)	可撓性環氧樹脂之配比(質量%)	初期電阻值(mΩ)	電阻變化率(10 ⁵ 10)	斷續負荷試驗後之室溫電阻值(mΩ)
實施例 19	E4080	-	100	6.0	10	87
實施例 20	E4080	EPICLON850	25	6.0	8	70
實施例 21	E4080	EPICLON850	5.2	5.5	8	82
實施例 22	E4080	EPICLON850	3	5.5	8	97
實施例 23	E4088S	-	100	5.1	9	30
實施例 24	E4088S	EPICLON850	25	5.5	8	45
實施例 25	E4088S	EPICLON850	5.2	5.8	8	89
實施例 26	E4088S	EPICLON850	3	5.8	7	80
實施例 27	AK-601	-	100	5.9	9	42
實施例 28	AK-601	EPICLON850	25	5.8	10	52
實施例 29	AK-601	EPICLON850	5.2	5.2	9	69
實施例 30	AK-601	EPICLON850	3	5.7	8	68
比較例 14	E4080	EPICLON850	2	5.7	7	206
比較例 15	E4080	EPICLON850	1	5.0	6	328
比較例 16	E4088S	EPICLON850	2	5.5	6	448
比較例 17	E4088S	EPICLON850	1	5.4	6	422
比較例 18	AK-601	EPICLON850	2	5.3	6	398
比較例 19	AK-601	EPICLON850	1	5.7	4	356

如表3，實施例19~30及比較例14~19之有機正特性熱阻器之電阻變化率可得到 10^7 以上之特性。再則，所涉及全部有脂環結構之環氧樹脂，隨有脂環結構之環氧樹脂之配比(質量比率)增大，斷續負荷試驗後之電阻值減小。特別是，有脂環結構之環氧樹脂之配比(質量比率)為3%以上之實施例

19~30、及配比(質量比率)為2%以下之比較例14~30中，斷續負荷試驗後之電阻值差異顯著。由此可見，一旦調配有脂環結構之環氧樹脂與環氧樹脂，無論有脂環結構之環氧樹脂之種類，電阻值重現性增大，再則，可見該配比(質量比率)為3%以上之效果變顯著。

以上列舉實施例說明了本發明，但本發明並非係限於上述實施例者，可有各種變形。例如，上述實施方式及實施例中，作為副成分僅使用PN-40J作固化促進劑，但進一步添加其他成分亦可。

如以上所述，若根據本發明，能提供維持低室溫電阻值及高電阻變化率、且電阻值重現性高之有機正特性熱阻器。

【圖式簡單說明】

圖1係有機正特性熱阻器之模式立體圖。

【主要元件符號說明】

- 1 有機正特性熱阻器
- 2 配置於該電極間、有正的電阻-溫度特性之熱阻器基體
- 3 互相相向配置之一對電極

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種有機正特性熱阻器，其特徵在於：具備互相相向配置之一對電極，及配置於該電極間、有正的電阻-溫度特性之熱阻器基體；且，上述熱阻器基體由含有可撓性環氧樹脂之環氧樹脂、固化劑、及導電性粒子之混合物之固化物所成。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種有機正特性熱阻器，其特徵在於：包含一對電極，其係互相相向配置者；及熱阻器基體，其係配置於該電極間、有正的電阻-溫度特性者；且，上述熱阻器基體包含混合物之固化物，該混合物係含有包含可撓性環氧樹脂之環氧樹脂、固化劑及導電性粒子者。
2. 如請求項1之有機正特性熱阻器，其中相對於上述環氧樹脂之總質量，上述熱阻器基體係含3~100質量%的上述之可撓性環氧樹脂。
3. 一種有機正特性熱阻器，其特徵在於，包含一對電極，其係互相相向配置者；及熱阻器基體，其係配置於該電極間、有正的電阻-溫度特性者；且，上述熱阻器基體包含混合物之固化物，該混合物係含有具2700 MPa以下之彎曲彈性率之可撓性環氧樹脂，及導電性粒子者。
4. 如請求項1至3中任一項之有機正特性熱阻器，其中上述導電性粒子表面有突起。

十一、圖式：

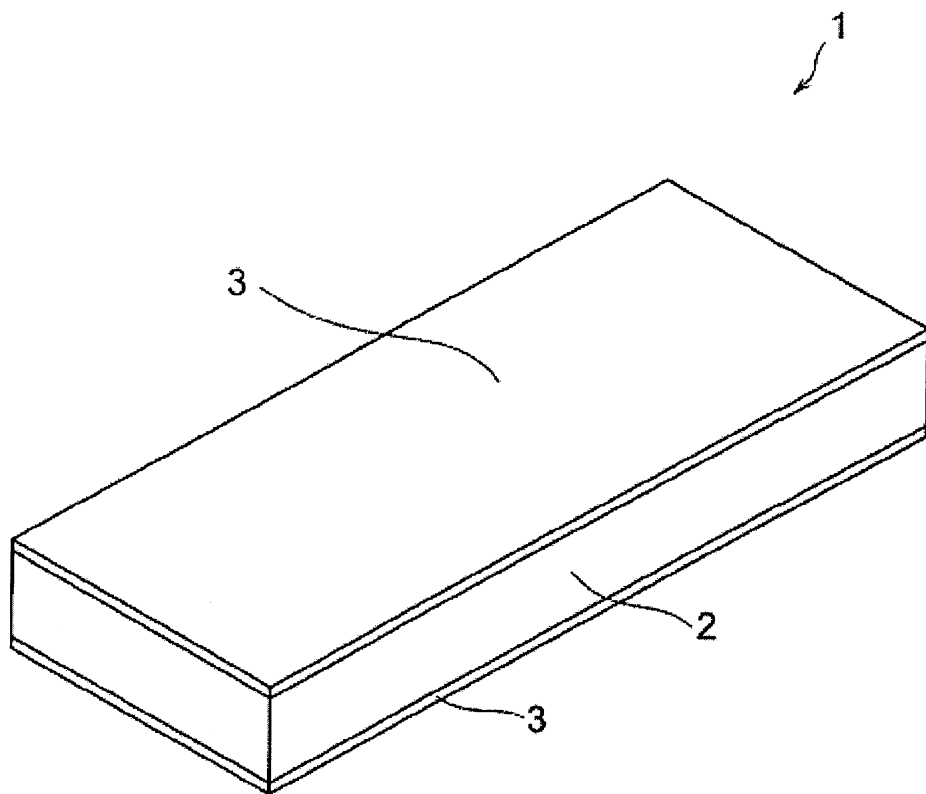


圖 1

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 有機正特性熱阻器
- 2 配置於該電極間、有正的電阻-溫度特性之熱阻器基體
- 3 互相相向配置之一對電極

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)