

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6168005号
(P6168005)

(45) 発行日 平成29年7月26日(2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日(2017.7.7)

(51) Int.Cl.	F I				
HO 1 L 23/29	(2006.01)	HO 1 L	23/30	B	
HO 1 L 23/31	(2006.01)	HO 1 L	23/28	B	
HO 1 L 23/28	(2006.01)	CO 8 G	73/10		
CO 8 G 73/10	(2006.01)	CO 8 G	73/12		
CO 8 G 73/12	(2006.01)	CO 8 G	59/50		

請求項の数 6 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-135864 (P2014-135864)	(73) 特許権者	000004260
(22) 出願日	平成26年7月1日(2014.7.1)		株式会社デンソー
(65) 公開番号	特開2016-15372 (P2016-15372A)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(43) 公開日	平成28年1月28日(2016.1.28)	(74) 代理人	110000648
審査請求日	平成27年10月28日(2015.10.28)		特許業務法人あいち国際特許事務所
		(72) 発明者	高倉 朗
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会 社デンソー内
		(72) 発明者	奥平 浩之
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会 社デンソー内
		審査官	▲吉▼澤 雅博

最終頁に続く

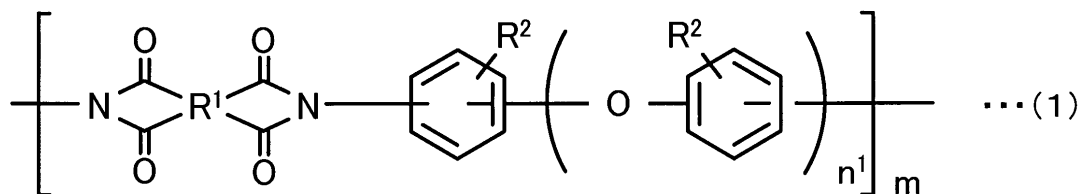
(54) 【発明の名称】 電装部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電子部品(2)と、
 該電子部品(2)を少なくとも部分的に被覆するプライマー層(3)と、
 上記電子部品(2)及び上記プライマー層(3)を少なくとも部分的に被覆する封止樹脂(4)と、を有し、
 上記プライマー層(3)は、下記の式(1)で表される構造を有するポリイミド重合体を含有し、
 上記封止樹脂(4)は、エポキシ系樹脂及び/又はマレイミド系樹脂を含有し、
上記封止樹脂(4)は、上記エポキシ系樹脂及び/又は上記マレイミド系樹脂として、
エポキシ化合物及び/又はマレイミド化合物を含む主剤と、下記の式(2)で表されるジ
アミン化合物を含有する硬化剤とを含むモールド材の硬化物を含有することを特徴とする
 電装部品(1)。

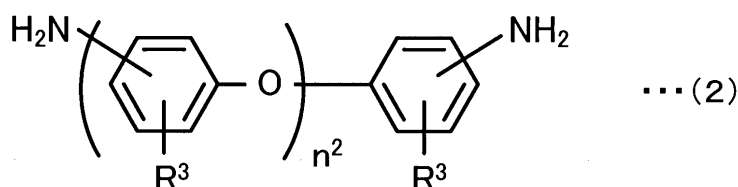
【化 1】



(ただし、式(1)中、 R^1 は、4価の脂環族炭化水素基、4価の脂肪族炭化水素基、4価の芳香族炭化水素基であり、O、Sを含んでいてもよい。また、式(1)中、 R^2 はH又は炭素数1~3のアルキル基であり、 n^1 は3であり、 m は1~100000の整数である。また、式(1)におけるベンゼン環は、酸素原子を介してパラ位で結合している。)

10

【化 2】



20

(ただし、式(2)中、 R^3 はH又は炭素数1~3のアルキル基であり、 n^2 は3である。また、式(2)におけるベンゼン環は、酸素原子を介してパラ位で結合している。)

【請求項 2】

上記式(1)において、 R^2 はHであることを特徴とする請求項1に記載の電装部品(1)。

【請求項 3】

上記式(2)における R^3 と上記式(1)における R^2 とが同じであること特徴とする請求項1又は2に記載の電装部品(1)。

30

【請求項 4】

上記式(2)において、 R^3 はHであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の電装部品(1)。

【請求項 5】

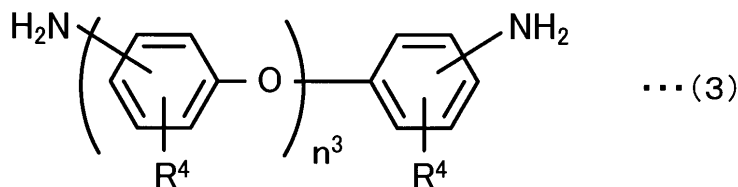
上記封止樹脂(4)は、少なくとも上記マレイミド系樹脂を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の電装部品(1)。

【請求項 6】

上記ポリイミド重合体は、酸無水物とジアミン化合物とが重合してなるポリアミック酸をイミド化してなり、上記ジアミン化合物は、下記の式(3)で表される化合物を40質量%以上含有することを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の電装部品(1)。

40

【化 3】



(ただし、式(3)中、 R^4 はH又は炭素数1~3のアルキル基であり、 n^3 は3である。

50

また、式(3)におけるベンゼン環は、酸素原子を介してパラ位で結合している。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品と、これを被覆するプライマー層と、電子部品及びプライマー層を被覆する封止樹脂とを有する電装部品に関する。

【背景技術】

【0002】

電装部品においては、衝撃、圧力、湿度、熱等の外部環境から電子部品を保護するために、封止樹脂が用いられている。従来、例えば、銅箔上に設けられた被覆層の表面に形成されたプライマー樹脂層と、さらにその上に形成されたポリイミド層とを有する銅張積層板を用いた配線基板が提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-76363号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述の従来の構成の電装部品においては、封止樹脂と電子部品との間の親和性が十分ではない。そのため、広範囲の温度領域において使用すると、封止樹脂と電子部品との間に剥離が生じるおそれがあり、耐久性の点で更なる改良が望まれている。

20

【0005】

本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、広範囲の温度領域における使用に耐えることができる、耐久性に優れた電装部品を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様は、電子部品と、

該電子部品を少なくとも部分的に被覆するプライマー層と、

上記電子部品及び上記プライマー層を少なくとも部分的に被覆する封止樹脂と、を有し

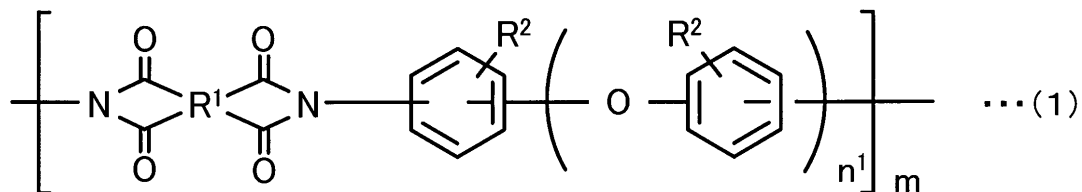
30

、上記プライマー層は、下記の式(1)で表される構造を有するポリイミド重合体を含有し、

上記封止樹脂は、エポキシ系樹脂及び/又はマレイミド系樹脂を含有し、

上記封止樹脂は、上記エポキシ系樹脂及び/又は上記マレイミド系樹脂として、エポキシ化合物及び/又はマレイミド化合物を含む主剤と、下記の式(2)で表されるジアミン化合物を含有する硬化剤とを含むモールド材の硬化物を含有することを特徴とする電装部品にある。

【化1】



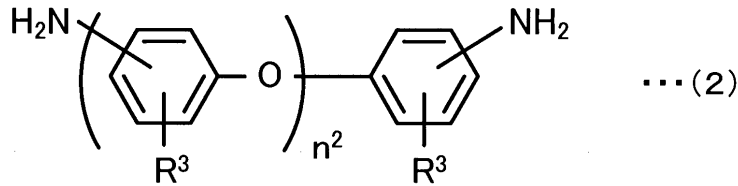
40

(ただし、式(1)中、R¹は、4価の脂環族炭化水素基、4価の脂肪族炭化水素基、4価の芳香族炭化水素基であり、O、Sを含んでもよい。また、式(1)中、R²はH又は炭素数1~3のアルキル基であり、n¹は3であり、mは1~100000の整数である。また、式(1)におけるベンゼン環は、酸素原子を介してパラ位で結合している。

50

)

【化 2】



(ただし、式(2)中、 R^3 はH又は炭素数1~3のアルキル基であり、 n^2 は3である。また、式(2)におけるベンゼン環は、酸素原子を介してパラ位で結合している。)

10

【発明の効果】

【0007】

上記電装部品は、上記特定の構造を有するポリイミド重合体を含有するプライマー層を有する。そのため、プライマー層が、エポキシ系樹脂及び/又はマレイミド系樹脂を含有する封止樹脂と高い親和性を発揮することができる。その結果、電装部品が例えば-40~250という広範囲の温度領域で使用されても、封止樹脂の内部剥離が抑制される。即ち、電装部品は、広範囲の温度領域における使用に耐えることができ、優れた耐久性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0008】

【図1】実施例1における、電装部品の断面図。

【図2】実施例1における、ジアミン化合物の熱分析データ解析の結果を示す説明図。

【発明を実施するための形態】

【0009】

次に、上記電装部品の好ましい実施形態について説明する。

電子部品は、SiC基板等からなるパワー素子を有することが好ましい。SiC基板等を用いたパワー素子は、例えば240を超える高温環境下に曝されるおそれがあるため、この場合には、電装部品が広範囲の温度領域において優れた耐久性を示すという上述の効果が顕著になる。電装部品としては、例えば車両用、特にハイブリッド車(HV)用のパワーコントロールユニット(PCU)に用いられる半導体モジュール(パワーカード)等がある。

30

【0010】

エポキシ系樹脂及び/又はマレイミド系樹脂を含有する封止樹脂は、例えばエポキシ化合物及び/又はマレイミド化合物を含む主剤と、硬化剤とを含むモールド材の硬化物からなる。硬化剤としては、例えばアミン系硬化剤、フェノール系硬化剤等を用いることができる。一般的な主剤と硬化剤との関係のように、主剤は1分子内に少なくとも2つ以上の官能基を含有することが好ましい。即ち、マレイミド化合物及び/又はエポキシ化合物を含有する主剤は、エポキシ基とマレイミド基との合計で2つ以上の官能基を有することが好ましい。マレイミド化合物及びエポキシ化合物は、硬化剤との反応により高分子化するプレポリマーであり、例えばモノマーである。

40

【0011】

主剤と硬化剤との配合割合は、一般的な主剤と硬化剤との関係になるように、主剤と硬化剤との官能基の当量比に基づいて適宜調整することができる。具体的には、両者の官能基の当量比が例えば0.5~1.5の範囲、好ましくは0.8~1.2の範囲、より好ましくは0.9~1.1の範囲となるように適宜調整することができる。

【0012】

モールド材においては、主剤の官能基数の合計(マレイミド基の数 N_M とエポキシ基の数 N_E との合計)と、硬化剤の官能基数の合計(アミノ基の数 N_A と水酸基の数 N_H との合計)との比 $(N_M + N_E) / (N_A + N_H)$ が0.9~1.1の範囲であることが好ましい。

50

主剤の官能基数の合計と硬化剤の官能基数の合計との比 $(N_M + N_E) / (N_A + N_H)$ 、即ち、主剤と硬化剤との当量比は、最も好ましくは1がよい。

【0013】

マレイミド化合物は、分子内にマレイミド基を2つ以上有することが好ましい。この場合には、他の主剤を用いることなく架橋が可能になる。このようなマレイミド化合物としては、例えば4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、ビスフェノールAジフェニルエーテルビスマレイミド、3,3-ジメチル-5,5-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサンの2官能タイプのビスマレイミド化合物が用いられる。また、フェニルメタンマレイミド等の多官能タイプのマレイミド化合物も用いられる。マレイミド化合物中のマレイミド基の数は2つ以上かつ5つ以下であることが好ましい。

10

【0014】

好ましくは、マレイミド基が2つであるビスマレイミド化合物を少なくとも含むマレイミド化合物が用いられる。より好ましくは、ビスマレイミド化合物を主成分とするマレイミド化合物が用いられる。この場合には、マレイミド化合物の軟化温度が比較的低下するため、主剤と硬化剤との相溶性をより向上させることが可能になる。

【0015】

エポキシ化合物は、分子内にエポキシ基を2つ以上有することが好ましい。この場合には、他の主剤を用いることなく硬化が可能になる。なお、以下の列挙において、「エポキシ樹脂」は分子内に2つ以上のエポキシ基を有する化合物の総称である。このようなエポキシ化合物としては、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、芳香族多官能エポキシ樹脂、フェノール系多官能エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、又はこれらのエポキシ樹脂のベンゼン環が水添された脂環骨格を有するエポキシ樹脂等が用いられる。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールF型等が挙げられる。芳香族多官能エポキシ樹脂としては、例えばグリシジルアミン型等が挙げられる。フェノール系多官能エポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等が挙げられる。ナフタレン型エポキシ樹脂としては、例えばDIC社製のEPICLON HP-4032D等の2官能タイプのエポキシ樹脂が挙げられる。また、ナフタレン型のエポキシ樹脂としては、例えばDIC社製のEPICLON HP-4700等の4官能タイプのエポキシ樹脂も挙げられる。その他にも、エポキシ化合物としては、例えばトリメチロールプロパン、エチレングリコール等の脂肪族骨格を有するエポキシ樹脂を用いることも可能である。

20

30

【0016】

これらの中でも、エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型、グリシジルアミン型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ナフタレン型等のように芳香環を有するエポキシ樹脂を用いることが好ましい。この場合には、硬化物の機械的特性、ガラス転移温度がより向上する。硬化物の機械的特性、ガラス転移温度がさらに向上するという観点から、エポキシ化合物としては、クレゾールノボラック型、ナフタレン型のエポキシ樹脂がより好ましい。ガラス転移温度がさらに向上するという観点から、エポキシ化合物としてはナフタレン型のエポキシ樹脂が特に好ましい。

40

【0017】

主剤は、少なくともマレイミド化合物を含有することが好ましい。この場合には、硬化物(封止樹脂)の耐熱性がより向上する。その結果、電装部品は、高温環境下で用いられる用途により好適になる。マレイミド化合物とエポキシ化合物とを併用する場合には、両者の合計量100質量部に対するエポキシ化合物の含有量が30質量部以下であることが好ましい。

【0018】

また、硬化剤は、芳香族ポリアミンを含有することが好ましい。芳香族ポリアミンは、アミノ基を2つ以上有する芳香族化合物である。このような芳香族ポリアミンとしては、

50

例えばジアミノジフェニルスルホン（DDS）、ジアミノジフェニルメタン（DDM）等の芳香族ジアミン等が用いられる。また、芳香族ポリアミンとしては、例えば、フェニレンオキサイド骨格を有するポリアミン、フェニレンスルフィド骨格を有するポリアミン等も用いられる。

【0019】

封止樹脂は、上述の主剤と、上記式（2）で表されるジアミン化合物を含有する硬化剤とを含むモールド材の硬化物からなることが好ましい。この場合には、封止樹脂が、プライマー層における上記式（1）で表される構造に類似の構造を有する。そのため、封止樹脂とプライマー層との親和性をより高めることができる。また、この場合には、封止樹脂が接着性に優れたフェニレンオキサイド骨格を有するため、優れた接着性を示すことができる。さらに、この場合には、封止樹脂の靱性が向上する。これは、封止樹脂におけるマレイミド部位同士、エポキシ部位同士、又はマレイミド部位とエポキシ部位との強い相互作用と、硬化物においてジアミン化合物の主骨格が平面に並ぶことによって生じる強い相互作用のためであると考えられる。

10

【0021】

式（2）において、アミノ基、 R^3 は、ベンゼン環のいずれの位置に結合していてもよい。即ち、アミノ基、 R^3 は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれの位置に結合していてもよい。また、硬化剤としては、式（2）で表される化合物のうち、1種又は2種以上の化合物を用いることが可能である。

【0022】

また、式（2）におけるベンゼン骨格は、O原子を介してメタ位又はパラ位で結合していることが好ましい。この場合には、封止樹脂の靱性がより向上する。これは、樹脂構造中の立体障害がより小さくなり、ベンゼン環が平面に並びやすくなるためであると考えられる。より好ましくは、式（2）におけるベンゼン骨格は、O原子を介してすべてパラ位で結合していることがよい。また、式（2）におけるアミノ基もO原子に対してパラ位に結合していることが好ましい。

20

【0023】

また、式（2）における n^2 が大きくなりすぎるとジアミン化合物の合成が困難になるだけでなく、ジアミン化合物の融点が高くなることが予想される。かかる観点から、式（2）における n^2 は、上述のごとく1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～3であることがさらに好ましい。式（2）で表される化合物としては、 n^2 が1～10の範囲にある化合物から選ばれる1種の化合物を用いることができる。また、 n の値が異なる2種以上の化合物からなる混合物を用いることもできる。

30

【0024】

また、硬化剤としては、フェノール系硬化剤を用いることもできる。フェノール系硬化剤としては、例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールA骨格を含有するノボラック等を用いることができる。フェノール系硬化剤としては、例えばフェノール性OH当量が120以下で、軟化点又は融点が130以下の化合物が好ましい。フェノール系硬化剤のフェノール性OH当量は90以下であることがより好ましく、軟化点又は融点は100以下であることがより好ましい。なお、フェノール性OH当量は、ベンゼン環に結合した水酸基の当量である。

40

【0025】

フェノール系硬化剤として例えば市販品を用いる場合には、フェノール性OH当量は、製造メーカーによって示される。フェノール性OH当量は、例えば次のようにして測定することも可能である。具体的には、まず、ピリジンと無水酢酸との混合液中にフェノール系硬化剤が添加される。このときフェノール系硬化剤から生成するアセチル化物をアルカリによって逆滴定することにより、フェノール性OH当量の測定が可能である。また、フェノール類の軟化点又は融点は、フェノール類の骨格構造を調整したり、フェノール類の混合物を用いることにより調整することができる。軟化点は例えば環球法により求められる。

50

【 0 0 2 6 】

また、モールド材は、さらに硬化触媒を含有することが好ましい。この場合には、モールド材の硬化を促進させることが可能になる。硬化触媒としては、マレイミド樹脂及び/又はエポキシ樹脂の硬化反応に用いられる市販の硬化触媒を用いることができる。硬化触媒としては、例えばリン系触媒、アミン系触媒等が用いられる。より具体的には、リン系触媒としては、例えばトリフェニルホスフィン又はその塩等が用いられる。また、アミン系触媒としては、例えばアルキルイミダゾール、CN含有イミダゾール、又はこれらのカルボン酸塩等が用いられる。また、アミン系触媒としては、トリアジン変性イミダゾール類、そのイソシアヌル酸付加物、ヒドロキシ基含有イミダゾール類等を用いることも可能である。

10

【 0 0 2 7 】

アルキルイミダゾール類としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。CN含有イミダゾールとしては、例えば1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。トリアジン変性イミダゾールとしては、例えば2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン等が挙げられる。ヒドロキシ基含有イミダゾール類としては、例えば2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。また、アミン系触媒としては、その他にも、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等を用いることも可能である。これらの中でも、硬化触媒はイミダゾール類であることが好ましい。この場合には、モールド材の硬化速度が向上する。

20

【 0 0 2 8 】

また、硬化物の線膨張係数を調整するために、モールド材は、さらにシリカ、アルミナ等のフィラーを含有することができる。この場合には、封止材の剥離をより一層防止することができる。モールド材全量中におけるフィラーの含有量は60~95質量%であることが好ましく、65~90質量%であることがより好ましく、70~85質量%であることがさらに好ましい。具体的には所望の線膨張係数になるように適宜調整することができる。

【 0 0 2 9 】

また、モールド材には、さらに密着助剤を添加することができる。この場合には、封止樹脂の密着性がより向上する。密着助剤としては、例えばシラン化合物等が用いられる。具体的には、シラン化合物としては、例えばグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

30

【 0 0 3 0 】

上記プライマー層は、上記式(1)で表される構造のポリイミド骨格を有するポリイミド重合体を含有する。式(1)において、 R^1 は、4価の脂環族炭化水素基、4価の脂肪族炭化水素基、4価の芳香族炭化水素基であり、O、Sを含んでいてもよい。より具体的には、 R^1 は、スルフィド結合、スルホニル基、エーテル結合、エステル結合、及びカーボネート基から選ばれる少なくとも1つの官能基又は結合を有していてもよい。

40

【 0 0 3 1 】

また、式(1)中、 R^2 はH又は炭素数1~3のアルキル基である。 R^2 の炭素数がさらに大きくなると、ポリイミド骨格中の立体障害が大きくなり、プライマー層と封止樹脂との親和性が低下するおそれがある。また、式(1)における n^1 は1~10の整数であり、 m は1~100000の整数である。 n^1 及び m がさらに大きくなると、ポリイミド重合体の合成が困難になるおそれがある。 n^1 は、1~5であることがより好ましく、1~3であることがさらに好ましい。ポリイミド重合体は、上記式(1)で表される構造を少なくとも有していればよく、上記式(1)以外の構造のポリイミド骨格を部分的に有していてもよい。

【 0 0 3 2 】

50

上記プライマー層は、ポリアミック酸を含有するプライマー液を電装部品に塗布し、加熱することにより形成することができる。この加熱により、ポリアミック酸の脱水及び閉環反応（イミド化）が起こり、上記式（１）で表される構造を形成することができる。

【 0 0 3 3 】

ポリアミック酸は、例えば酸無水物とジアミン化合物とを重合させることにより得られる。具体的には、ジアミン化合物と、酸無水物と、溶剤との混合液を作製し、混合液中でジアミン化合物と酸無水物とを反応させることによりポリアミック酸を含むプライマー液を得ることができる。プライマー液中のポリアミック酸の含有量は、好ましくは 2 ~ 50 質量%、より好ましくは 3 ~ 40 質量%、さらに好ましくは 10 ~ 25 質量%であることがよい。ポリアミック酸の含有量が少なすぎる場合には、プライマー層形成時に重ね塗り等が必要になるため、作業が煩雑になるおそれがある。一方、ポリアミック酸の含有量が多すぎる場合には、プライマー液の粘度が高くなり、塗布し難くなるおそれがある。また、ジアミン化合物と酸無水物との配合割合は、両者の官能基の当量比に基づいて適宜調整することができる。具体的には、両者の官能基の当量比が例えば 0.5 ~ 1.5 の範囲、好ましくは 0.8 ~ 1.2 の範囲、より好ましくは 0.9 ~ 1.1 の範囲となるように適宜調整することができる。当量比は、最も好ましくは 1 がよい。

10

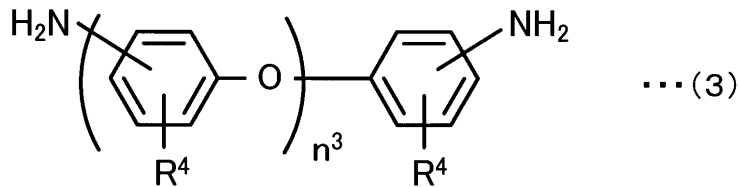
【 0 0 3 4 】

酸無水物としては、2官能性の酸無水物が好ましい。また、酸無水物としては、例えばジフェニルスルホン型、エチレングリコール型等を用いることができる。ジアミン化合物としては、下記の式（３）で表される化合物を少なくとも用いることが好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

【化 3】



（ただし、式（３）中、 R^4 はH又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 n^3 は3である。また、式（３）におけるベンゼン環は、酸素原子を介してパラ位で結合している。）

30

【 0 0 3 6 】

また、上記式（２）で表される化合物と上記式（３）の化合物とが同じ化合物であることが好ましい。この場合には、封止樹脂とプライマー層とが骨格中に同じ構造を有する。そのため、封止樹脂とプライマー層との親和性がより一層向上する。そのため、広範囲の温度領域における剥離の発生をより一層防止することができる。

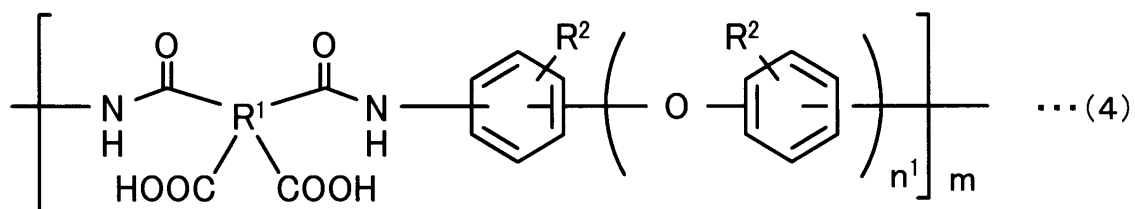
【 0 0 3 7 】

ポリアミック酸は、下記の式（４）で表される構造を有することが好ましい。この場合には、加熱などにより、上記式（１）で表される構造のポリイミド重合体からなるプライマー層を容易に形成することができる。

40

【 0 0 3 8 】

【化 4】



（式（４）中、 R^1 、 n^1 、 m は式（１）と同様である。）

50

【実施例】

【0039】

(実施例1)

次に、電装部品の実施例について説明する。本例においては、

図1に示すごとく、本例の電装部品1は、電子部品2と、プライマー層3と、封止樹脂4とを有する。プライマー層3は、電子部品2を少なくとも部分的に被覆している。また、封止樹脂4は、プライマー層3及び電子部品2を少なくとも部分的に被覆している。

【0040】

図1に示すごとく、本例の電装部品1は、ハイブリッド車用のパワーコントロールユニットに用いられる半導体モジュール(パワーカード)である。この電装部品1においては、パワーデバイス(パワー素子)21、銅スペーサー22、及び放熱用銅板23、24がリフロー方式によりはんだ付けされて電子部品2を構成し、この電子部品2が電極端子25、26と共に封止樹脂4により封止されている。なお、図1において、パワーデバイス21と銅スペーサー22との間、及びパワーデバイス21と放熱用銅板24との間の領域は、はんだからなる接合部28、29である。電子部品2と封止樹脂4との間には、プライマー層3が設けられている。

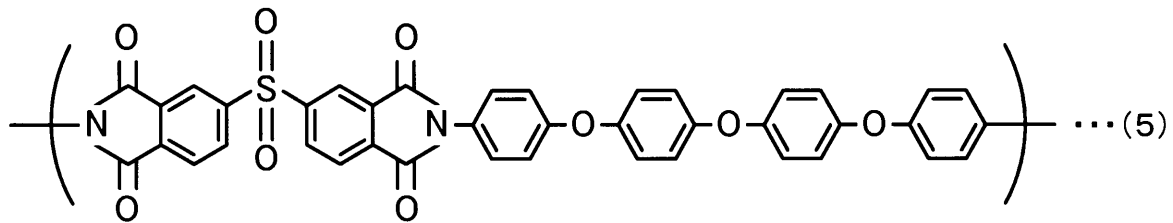
10

【0041】

プライマー層3は、所定構造を有するポリイミド重合体を含有する。具体的には、ポリイミド重合体は、下記式(5)で表される構造を有する。

【0042】

【化5】



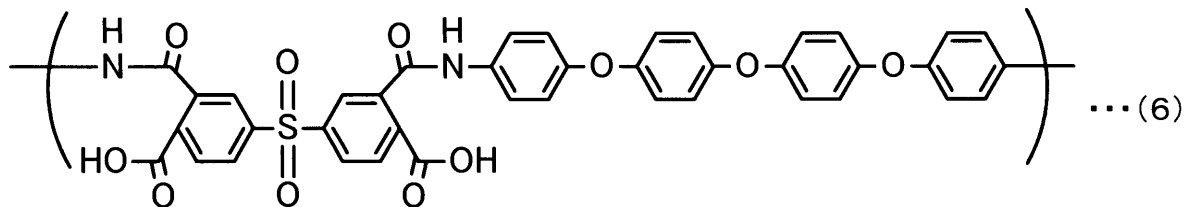
【0043】

式(5)で表されるプライマー層3は、下記の式(6)で表される構造を有するポリアミック酸を用いて得られる。

30

【0044】

【化6】



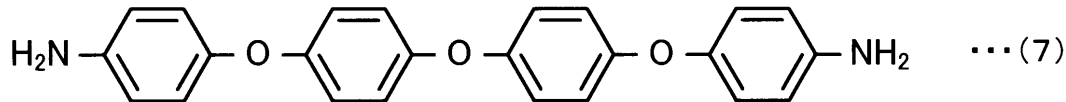
40

【0045】

式(6)で表されるポリアミック酸は、式(7)で表されるフェニレンオキサイド骨格のジアミン化合物と、式(8)で表されるジフェニルスルホン型の酸無水物とを重合することにより得られる。

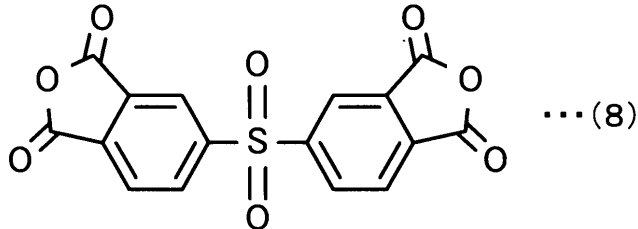
【0046】

【化7】



【0047】

【化8】



10

【0048】

また、封止樹脂4は、マレイミド系樹脂からなり、主剤と硬化剤とを含有するモールド材の硬化物からなる。主剤としてはマレイミド化合物を含有し、硬化剤としては、上述の式(7)で表されるフェニレンオキサイド骨格のジアミン化合物を含有する。また、封止樹脂4は、フィラーとしてシリカを含有する。以下、本例の電装部品の製造方法を説明する。

20

【0049】

まず、ポリアミック酸の原料及び封止樹脂の硬化剤として用いられるジアミン化合物を次のようにして合成する。具体的には、まず、反応溶媒としてのN,N-ジメチルアセトアミドに、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルとp-クロロニトロベンゼンとを、当量比でOH:Cl=1:1.1となる割合で混合した。次いで、反応溶媒を温度80

まで昇温させた後、反応溶媒に炭酸カリウムを4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルの水酸基との当量比がOH:炭酸カリウム=1:1.1となる割合で添加した。

【0050】

次いで、反応溶媒を温度125で5時間加熱して反応させた。その後、反応溶液をイオン交換水に投入して再沈殿を行い、ろ過により固形物を得た。さらに、固形物を熱メタノールにて洗浄した後、ろ過により固形物を得た。得られた固形物を乾燥させることにより、両末端にニトロ基を有するフェニレンエーテルオリゴマー(n=3)を得た。フェニレンエーテルオリゴマーの収率は90%であった。

30

【0051】

次に、反応溶媒として、イソプロピルアルコールとテトラヒドロフランとの混合溶媒を作製した。この反応溶媒に、上記のようにして作製した両末端にニトロ基を有するフェニレンエーテルオリゴマーとパラジウムカーボンとを添加した。フェニレンエーテルオリゴマーとパラジウムカーボンとの配合比は質量比で1:0.05(フェニレンエーテルオリゴマー:パラジウムカーボン)とした。

40

【0052】

次いで、反応溶媒を温度55まで昇温させた後、反応溶媒に水加ヒドラジンを1時間かけて添加した。水加ヒドラジンの添加量は、フェニレンエーテルオリゴマーのニトロ基と水加ヒドラジンとの当量比が1:4(ニトロ基:水加ヒドラジン)となる割合に調整した。次いで、温度60で5時間加熱して反応させることにより、フェニレンエーテルオリゴマーの末端のニトロ基をアミノ基に還元させた。次いで、熱時ろ過によりパラジウムカーボンを反応溶媒から除去した後、減圧濃縮を行い、仕込み量に対して2/3量(体積)の溶媒を留去した。次いで、留去した溶媒と同量(体積)のイソプロピルアルコールを新たに添加し、温度80まで昇温した。その後、冷却を行うことに固形物を析出させた

50

【 0 0 5 3 】

次いで、ろ過により固形物を得た後、乾燥させた。これにより、両末端にアミノ基を有するフェニレンエーテルオリゴマー（ $n = 3$ ）、即ち、上記式（7）で表されるジアミン化合物（分子量384）を得た。その収率は85%であった。得られたジアミン化合物について、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製の示差走査熱量計「EXSTAR6000」を用いて、示差走査熱量分析（DSC）を行った。その結果、得られたジアミン化合物においては、温度126 付近に目的物の融点を示す鋭いピークが確認された。参考までに、その結果を図2に示す。なお、図2は、DSC曲線と時間の関係、並びに温度と時間の関係を示し、同図において、左側の縦軸は熱流（mW）を示し、横軸は時間（分）を示し、右側の縦軸は温度（ ）を示す。図2中には、DSCにおける測定条件を併記してある。また、図示を省略するが、核磁気共鳴（NMR）測定により、得られたジアミン化合物の構造を確認し、高速液体クロマトグラフィ（HPLC）によって、得られた化合物の純度を確認している。

10

【 0 0 5 4 】

次に、上記のようにして得られたジアミン化合物5gと、これと同じ当量のジフェニルスルホン型の2官能酸無水物（上記式（8）参照、分子量358）4.7gと、溶剤90.3gとを混合し、混合物を室温で1時間攪拌した。これにより、固形分10質量%のポリアミック酸溶液からなるプライマー液を得た。なお、溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いた。

20

【 0 0 5 5 】

次に、電子部品2にプライマー液を塗布し、温度290 で3時間加熱した。これにより、電子部品2にプライマー層3を形成した（図1参照）。図1に示すように、プライマー層3は、電子部品2と封止樹脂4とが直接接触しないように両者の間に形成した。

【 0 0 5 6 】

次に、モールド材を作製した。具体的には、まず、マレイミド化合物として、フェニルメタン型ビスマレイミド（大和化成工業（株）製のBMI-2300、マレイミド当量179）を準備した。硬化剤としては、上述のように式（7）で表されるジアミン化合物を用いた。また、密着助剤として、グリシドキシプロピルトリメトキシシランを準備した。また、硬化触媒として、四国化成工業（株）製の2-フェニルイミダゾールである「2PZ」を準備した。さらに、フィラー（球状シリカ）として（株）龍森製の「RD-8」を準備した。そして、これらのマレイミド化合物、ジアミン化合物、密着助剤、硬化触媒、及びフィラーを温度120 に加熱したオープンロール型の混練機（東洋精機（株）製）中に投入し、5分間混練した。フィラーの添加量は、原料全量中に78質量%である。このようにして、モールド材を得た。

30

【 0 0 5 7 】

次に、プライマー層を形成した電子部品を金型にセットし、金型内においてモールド材をトランスファー成形した。これにより、モールド材を成形及び硬化させて、図1示すごとく、電装部品1を得た。本例の電装部品1の作製に用いたプライマー液の組成及びモールド材中の主剤と硬化剤との種類を後述の表1に示す。

40

【 0 0 5 8 】

（実施例2～11及び比較例1～2）

次に、実施例1とは、プライマー層、封止樹脂の組成が異なる複数の電装部品を作製した。各電装部品は、図示を省略するが、組成を除いては実施例1と同様の構成を有している（図1参照）。実施例2及び3は、実施例1とはジアミン化合物と酸無水物との配合割合が異なるプライマー液を用いた点を除いては、実施例1と同様にして作製した電装部品である。実施例2及び3の作製に使用したプライマー液の組成を後述の表1に示す。

【 0 0 5 9 】

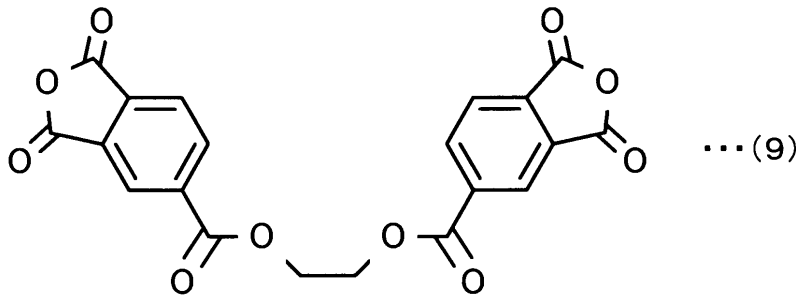
実施例4は、エチレングリコール型の酸無水物を用いた点を除いては、実施例1と同様に作製した電装部品である。具体的には、酸無水物として、下記の式（9）で表されるエ

50

チレングリコール型の 2 官能酸無水物（分子量 410）を用いた。実施例 4 の作製に使用したプライマー液の組成を後述の表 1 に示す。

【0060】

【化 9】



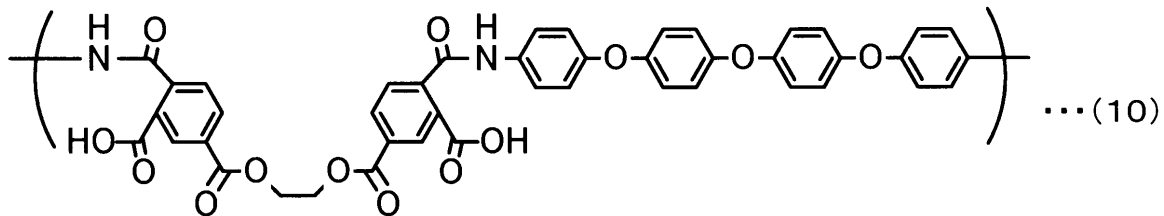
10

【0061】

実施例 4 においては、式 (9) で表される酸無水物と、上述の式 (7) で表されるジアミン化合物とから、下記の式 (10) で表される構造を有するポリアミック酸が得られる。また、式 (10) で表されるポリアミック酸を用いることにより、実施例 4 におけるプライマー層は、下記の式 (11) で表される構造を有する。

【0062】

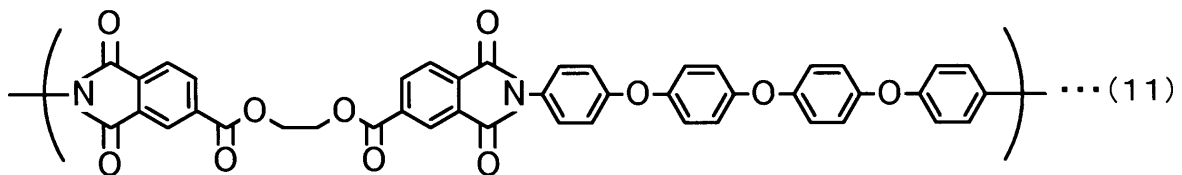
【化 10】



20

【0063】

【化 11】



30

【0064】

実施例 5 ~ 7 は、封止樹脂がエポキシ系樹脂からなる電装部品である。実施例 5 の電装部品は、主剤としてビスフェノール A 型エポキシ化合物を含有するモールド材を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして作製した。実施例 6 の電装部品は、主剤としてクレゾールノボラック型エポキシ化合物を含有し、硬化剤としてフェノールノボラック型硬化剤を含有するモールド材を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして作製した。実施例 7 の電装部品は、主剤としてビスフェノール A 型エポキシ化合物を含有し、硬化剤としてフェノールノボラック型硬化剤を含有するモールド材を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして作製した。なお、実施例 6 及び実施例 7 は参考例に相当する。

40

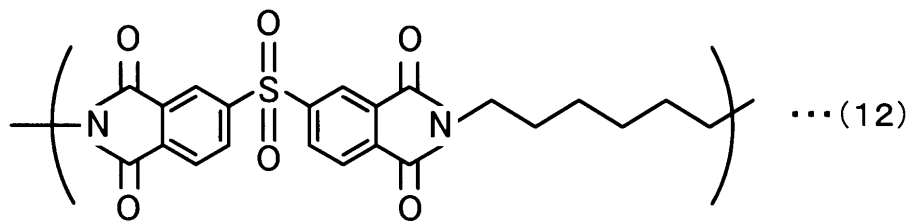
【0065】

実施例 8 ~ 11 は、プライマー液において用いるジアミン化合物として、上述の式 (7) で表されるフェニレンオキサイド骨格のジアミン化合物と、ヘキサメチレンジアミン（分子量 116）とを併用して作製した電装部品である。即ち、実施例 8 ~ 11 の電装部品においては、プライマー層は、上述の式 (5) で表される構造と、下記の式 (12) で表される構造とがランダムに重合した共重合体からなる。

50

【 0 0 6 6 】

【 化 1 2 】



【 0 0 6 7 】

10

実施例 8、実施例 10、実施例 11 の電装部品は、後述の表 1 に示す組成の各プライマー液を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして作製した。実施例 9 の電装部品は、後述の表 1 に示す組成のプライマー液を用いると共に、主剤としてビスフェノール A 型エポキシ化合物を含有するモールド材を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして作製した。

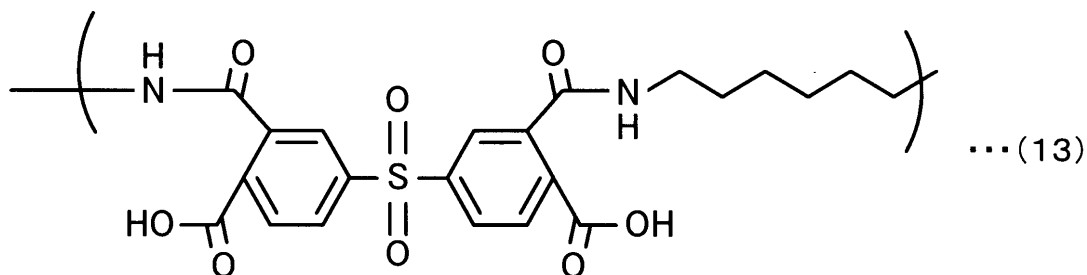
【 0 0 6 8 】

比較例 1 及び 2 は、プライマー層が上述の式 (5) で表される構造を有しておらず、上述の式 (1 2) を有する構造を有するポリイミド重合体からなる電装部品の例である。比較例 1 の電装部品は、フェニレンオキサイド骨格のジアミン化合物の代わりにヘキサチレンジアミンを含有するプライマー液を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして作製した。比較例 2 の電装部品は、フェニレンオキサイド骨格のジアミン化合物の代わりにヘキサチレンジアミンを含有するプライマー液を用いると共に、主剤としてビスフェノール A 型エポキシ化合物を含有するモールド材を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして作製した。比較例 1 及び比較例 2 においては、式 (8) で表される酸無水物と、ヘキサメチレンジアミンとから、下記の式 (1 3) で表される構造を有するポリアミック酸が得られる。このポリアミック酸を含むプライマー溶液を用いることにより、式 (1 2) で表される構造を有するプライマー層が形成される。

20

【 0 0 6 9 】

【 化 1 3 】



30

【 0 0 7 0 】

各実施例及び比較例において、ビスフェノール A 型エポキシ化合物としては、ダウケミカル日本社製の「DER 331」を用いた。また、クレゾールノボラック型エポキシ化合物としては、日本化薬(株)製の「EOCN-1035」を用いた。フェノールノボラック型硬化剤としては、DIC社製の「フェノライトD-2131」を用いた。

40

【 0 0 7 1 】

(実験例)

次に、各実施例及び比較例の電装部品の耐久性を評価した。耐久性は熱衝撃試験により評価する。具体的には、まず、各電装部品を温度 250 で 30 分間加熱し、次いで、温度 - 40 で 30 分間保持するという冷熱サイクルを繰り返し行った。そして、超音波探傷装置を用いて電装部品における封止樹脂の内部剥離の有無を定期的に確認した。1000 サイクル以上の熱衝撃試験において剥離がなかった場合を「優」と評価した。100 サ

50

イクル以上、かつ1000サイクル未満の熱衝撃試験において剥離がなく、1000サイクル以上で剥離が発生した場合を「良」と評価した。また、100サイクル未満の熱衝撃試験において剥離が発生した場合を「不可」と評価した。各実施例及び比較例の熱衝撃試験の結果を表1に示す。

【0072】

【表 1】

実施例及び比較例No.	実施例											比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2
ジアミン化合物	5	2	20	5	5	5	5	4	4	2	1	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	1	1	3	4	5	5
酸無水物	4.7	1.9	18.6	4.7	4.7	4.7	4.7	6.8	6.8	11.1	13.3	15.4	15.4
	-	-	-	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶剤	90.3	96.1	61.4	89.7	90.3	90.3	90.3	88.2	88.2	83.9	81.7	79.6	79.6
	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスフェノールA型エポキシ	クレゾール/ホラック型エポキシ	ビスフェノールA型エポキシ	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド
主剤	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスフェノールA型エポキシ	フェノール/ホラック型	ビスフェノールA型エポキシ	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスマレイミド	ビスフェノールA型エポキシ
	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェノール/ホラック型	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン	フェニレンオキサイド骨格ジアミン
硬化剤	優	優	優	優	良	良	良	優	優	優	良	不可	不可
熱衝撃試験	優	優	優	優	良	良	良	優	優	優	良	不可	不可

(表 1)

【0073】

表 1 より知られるように、式 (5) で表される特定の構造を有するポリイミド重合体からなるプライマー層を有する電装部品 (実施例 1 ~ 1.1) は、1000 サイクル未満の熱

10

20

30

40

50

衝撃試験においても剥離がなく、耐久性に優れていた。これに対し、式(12)で表される構造のポリイミド重合体からなるプライマー層を有する電装部品(比較例1及び比較例2)は、100サイクル未満で剥離が発生した。

【0074】

実施例1~11の結果から、式(5)だけでなく、上述の一般式(1)で表される構造を有するポリイミド重合体からなるプライマー層が、エポキシ系樹脂及び/又はマレイミド系樹脂を含有する封止樹脂と高い親和性を示し、電装部品の耐久性を高めることがわかる。したがって、これらのプライマー層と封止樹脂とを組み合わせることにより、上述のように、耐久性に優れた電装部品の実現が可能になる。

【0075】

また、実施例1~11のように、式(1)において、 R^1 はHであり、 $n^1=3$ であることが好ましい。この場合には、式(1)で表される構造のポリイミド重合体を得るためのポリアミック酸の合成が容易になる。さらに、この場合には、式(1)で表される構造中の立体障害が小さくなる。そのため、プライマー層と封止樹脂との親和性をより向上させることが可能になる。

【0076】

また、実施例1~5、実施例8~11のように、封止樹脂は、エポキシ化合物及び/又はマレイミド化合物を含む主剤と、上述の式(2)で表されるジアミン化合物を含有する硬化剤とを含むモールド材の硬化物からなることが好ましい。この場合には、プライマー層と封止樹脂とが類似する構造(フェニレンオキサイド骨格構造)を有する(式(1)及び式(2)参照)。そのため、プライマー層と封止樹脂との親和性がより向上し、電装部品の耐久性をより向上させることができる。また、実施例1~5、実施例8~11のように、式(2)における R^3 と上記式(1)における R^2 とが同じであることが好ましい。この場合には、プライマー層と封止樹脂とが部分的に同じフェニレンオキサイド骨格を有する。そのため、プライマー層と封止樹脂との親和性がより一層向上し、電装部品の耐久性をより一層向上させることができる。

【0077】

また、式(2)において、 R^3 はHであり、 $n^2=3$ であることが好ましい。この場合には、封止樹脂の樹脂構造中の立体障害がより小さくなる。そのため、封止樹脂の靱性をより向上させることができる。

【0078】

また、実施例1~4、実施例8、実施例10、及び実施例11のように、封止樹脂は、少なくともマレイミド系樹脂を含有することが好ましい。この場合には、封止樹脂自体の耐熱性が向上すると共に、封止樹脂とプライマー層との親和性がより一層向上する。その結果、電装部品の耐久性がより向上する。実際に、表1においても、例えば実施例1と、実施例5~7との対比、又は実施例8と実施例9との対比により、マレイミド系樹脂の優位性が示されている。

【0079】

また、ポリイミド重合体は、酸無水物とジアミン化合物とが重合してなるポリアミック酸をイミド化してなり、上記ジアミン化合物は、上述の式(3)で表される化合物を40質量%以上含有することが好ましい。この場合には、プライマー層に上述のフェニレンオキサイド骨格が十分に形成される。そのため、プライマー層と封止樹脂との間の親和性をより高めることができ、電装部品の耐久性をより向上させることができる。実際に、表1においても、例えば実施例8及び実施例10と実施例11との対比により、式(3)で表される化合物を40質量%以上の割合で用いた場合の優位性が示されている。

【符号の説明】

【0080】

- 1 電装部品
- 2 電子部品
- 3 プライマー層

10

20

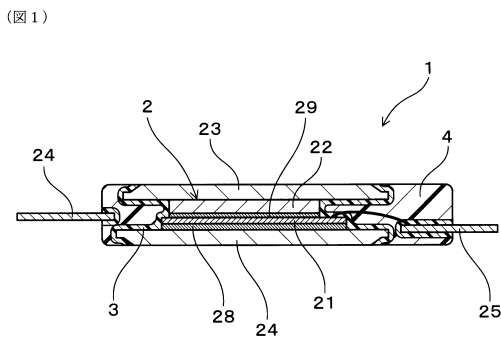
30

40

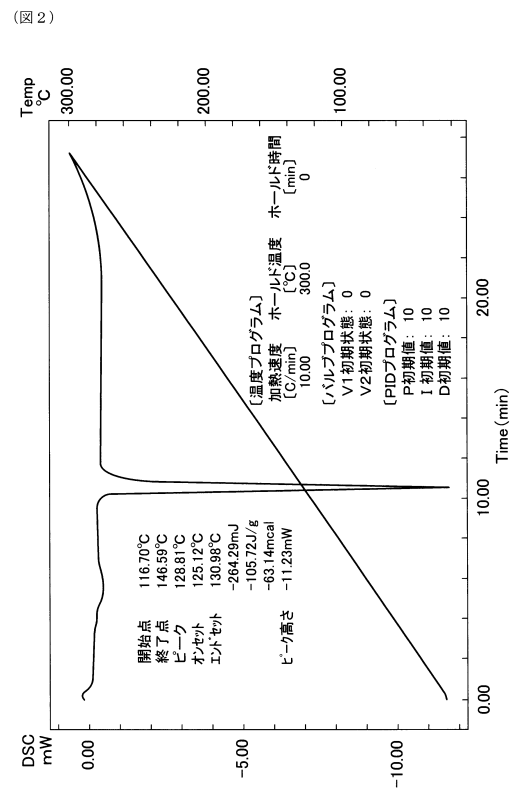
50

4 封止樹脂

【図1】



【図2】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<i>C 0 8 G 59/50</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 D	179/08	A
<i>C 0 9 D 179/08</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K	3/10	L
<i>C 0 9 K 3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K	3/10	Z

- (56) 参考文献 国際公開第 2 0 0 9 / 0 3 7 8 3 4 (W O , A 1)
 特開平 0 7 - 1 0 2 1 4 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 1 1 6 9 0 (J P , A)
 特開平 0 1 - 2 3 4 4 2 3 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 1 4 8 6 6 6 (W O , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 L 2 3 / 2 8 - 2 3 / 3 1
 H 0 1 L 2 1 / 5 6
 C 0 8 G 5 9 / 5 0
 C 0 8 G 7 3 / 1 0
 C 0 8 G 7 3 / 1 2
 C 0 9 D 1 7 9 / 0 8
 C 0 9 K 3 / 1 0