

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6098521号
(P6098521)

(45) 発行日 平成29年3月22日(2017.3.22)

(24) 登録日 平成29年3月3日(2017.3.3)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L 67/02	
CO8L 77/00	(2006.01)	CO8L 77/00	
CO8L 63/00	(2006.01)	CO8L 63/00	A
CO8L 69/00	(2006.01)	CO8L 69/00	
HO1B 3/30	(2006.01)	HO1B 3/30	C

請求項の数 7 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-548667 (P2013-548667)	(73) 特許権者	000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(86) (22) 出願日	平成25年5月13日(2013.5.13)	(72) 発明者	船岡 大樹 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/063246	(72) 発明者	志賀 健治 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
(87) 国際公開番号	W02013/179874	審査官	藤井 勲
(87) 国際公開日	平成25年12月5日(2013.12.5)		
審査請求日	平成28年4月15日(2016.4.15)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-120660 (P2012-120660)		
(32) 優先日	平成24年5月28日(2012.5.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-120661 (P2012-120661)		
(32) 優先日	平成24年5月28日(2012.5.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気電子部品封止用樹脂組成物、電気電子部品封止体の製造方法および電気電子部品封止体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリカーボネート成分が共重合されている結晶性ポリエステル樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)および融点が220以下であるポリアミド樹脂(C)、を含有し、水分率0.1%以下に乾燥して220に加熱し圧力1MPaを付与し、孔径1.0mm、厚み10mmのダイより押し出したときの熔融粘度が5dPa・s以上3000dPa・s以下である、電気電子部品封止用樹脂組成物。

【請求項2】

前記エポキシ樹脂(B)がビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記結晶性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対し、0.1~100重量部のエポキシ樹脂(B)0.1~100重量部のポリアミド樹脂(C)が配合されている請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

アルミニウム板に対する、-4030分と8030分の冷熱サイクルを1000サイクル付加前後のT型剥離強度保持率が50%以上である請求項1~3のいずれかに記載の電気電子部品封止用樹脂組成物。

【請求項5】

アルミニウム板に対する初期T型剥離強度が0.5N/mm以上である、請求項1~4

のいずれかに記載の電気電子部品封止用樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物を、加熱して混練した後、電気電子部品を挿入した金型に樹脂組成物温度130以上260以下かつ樹脂組成物圧力0.1MPa以上10MPa以下で注入する、電気電子部品封止体の製造方法。

【請求項7】

請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物で封止された電気電子部品封止体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は樹脂組成物によって封止された電気電子部品封止体およびその製造方法、この用途に適した樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車・電化製品に広汎に使用されている電気電子部品は、その使用目的を達成する為に、外部との電気絶縁性が必須とされ、電気電子部品の形状に確実に追従し未充填部が発生しない封止方法が求められている。加温溶融するだけで粘度が低下し封止できるホットメルト樹脂は、封止後冷却するだけで固化して封止体が形成されるので生産性が高く、加熱して樹脂を溶融除去することで部材のリサイクルが容易に可能となる等の優れた特徴を有し、電気電子部品封止用に適している。

【0003】

電気絶縁性・耐水性が共に高いポリエステルはこの用途に非常に有用な材料と考えられるが、一般に熔融粘度が高く、複雑な形状の部品を封止するには数百MPa以上の高圧での射出成型が必要となり、電気電子部品を破壊してしまう虞があった。これに対し、特許文献1には、特定の組成および物性を有するポリエステル樹脂と酸化防止剤とを含有するモールドイング用ポリエステル樹脂組成物が開示されており、電気電子部品を破損しない低圧での封止が可能であることが開示されている。この樹脂組成物により、初期密着性の良好な成型品が得られるようになり、一般電気電子部品へのポリエステル系樹脂組成物の適用が可能となった。また、特許文献2には、結晶性ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂とポリオレフィン樹脂が配合されている電気電子部品封止用樹脂組成物が開示されている。この組成物は、ガラスエポキシ板やガラスファイバー30重量%入りポリブチレンテレフタレート板に対する初期接着強度が高く、また-40と80の冷熱1000サイクル負荷、85・85%RH・1000時間負荷および105・1000時間負荷による密着強度の低下も抑制されている。

【0004】

また、自動車用途として、エンジンルーム内等の設置される電子基板には発熱体がある場合が多く、熱の蓄積を防ぐためにアルミニウム製の放熱板を置く等の対策がなされている。また、自動車用途のワイヤーハーネスは、軽量化のために、銅線からアルミニウム線への移行が進んできている。そのような状況にて、封止材にはアルミニウム材への密着性が求められることが多くなってきている。また、特許文献2のようなオレフィンの配合系では耐熱用途の温度領域によってはオレフィンが著しく劣化され組成物としての物性へ悪影響を伴う虞もあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3553559号公報

【特許文献2】特開2010-150471号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明の課題は、アルミニウム材に対する初期密着性に優れ、冷熱サイクル負荷に対する耐久性に優れ、なおかつ高温長時間負荷に対する耐久性にも優れる電気電子部品封止体を形成することができる電気電子部品封止用樹脂組成物を提供すること、またそれを用いた電気電子部品封止体の製造方法および電気電子部品封止体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成する為、本発明者等は鋭意検討し、以下の発明を提案するに至った。即ち本発明は、

(1) 結晶性ポリエステル樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)およびポリアミド樹脂(C)、を含有し、水分率0.1%以下に乾燥して220 に加熱し圧力1MPaを付与し、孔径1.0mm、厚み10mmのダイより押し出したときの熔融粘度が5dPa・s以上3000dPa・s以下である、電気電子部品封止用樹脂組成物。

10

(2) 前記結晶性ポリエステル樹脂(A)が、ポリエーテルジオールおよび/またはポリカーボネート成分が共重合されている結晶性ポリエステル樹脂である(1)に記載の樹脂組成物。

(3) 前記ポリアミド樹脂(C)の融点が220 以下である(1)または(2)に記載の樹脂組成物。

(4) 前記エポキシ樹脂(B)がビスフェノール型エポキシ樹脂である(1)~(3)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(5) 前記結晶性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対し、0.1~100重量部のエポキシ樹脂(B)0.1~100重量部のポリアミド樹脂(C)が配合されている(1)~(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

20

(6) アルミニウム板に対する、-40 30分と80 30分の冷熱サイクルを1000サイクル付加前後のT型剥離強度保持率が50%以上である(1)~(5)のいずれかに記載の電気電子部品封止用樹脂組成物。

(7) アルミニウム板に対する初期T型剥離強度が0.5N/mm以上である、(1)~(6)のいずれかに記載の電気電子部品封止用樹脂組成物。

(8) (1)~(7)のいずれかに記載の樹脂組成物を、加熱して混練した後、電気電子部品を挿入した金型に樹脂組成物温度130 以上260 以下かつ樹脂組成物圧力0.1MPa以上10MPa以下で注入する、電気電子部品封止体の製造方法。

30

(9) (1)~(7)のいずれかに記載の樹脂組成物で封止された電気電子部品封止体。

【発明の効果】

【0008】

本発明の電気電子部品封止用樹脂組成物は、アルミニウム材への初期密着性に優れ、なおかつ、-40 30分と80 30分の1000サイクル冷熱サイクル負荷を経た後も接着強度が保持されている高度な冷熱サイクル負荷耐久性を発揮し、更に150 1000時間の高温長時間負荷を経た後も引張破断伸度が低下しない高度な耐熱老化性をも発揮する。このため、本発明の電気電子部品封止用樹脂組成物を用いて封止した電気電子部品封止体は、冷熱サイクルの過酷な環境負荷に対する耐久性および高温長時間負荷に対する耐久性が発揮される。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の電気電子部品封止体は、電気電子部品を金型内部にセットした金型の中に、加熱し混練して流動性を与えた樹脂または樹脂組成物を、0.1~10MPaの低圧で射出して、樹脂または樹脂組成物によって電気電子部品を包み込み封止することによって製造することができる。すなわち、従来一般的にプラスチックの成型に用いられている40MPa以上の高圧での射出成型に比べて、非常に低圧で行われるため、射出成型法による封止でありながら、耐熱性及び耐圧性に制限のある電気電子部品を破壊することなく封止することができるものである。封止樹脂または封止樹脂組成物を適切に選択することにより

50

、アルミニウム材をはじめとする金属製部材に対して、環境負荷に耐える密着耐久性を有する封止体を得ることができるものである。以下に、発明実施の形態の詳細を順次説明していく。

【0010】

本発明の電気電子部品封止用樹脂組成物は、結晶性ポリエステル樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)およびポリアミド樹脂(C)を含有し、水分率0.1%以下に乾燥して220に加熱し圧力1MPaを付与し、孔径1.0mm、厚み10mmのダイより押し出したときの溶融粘度が5dPa・s以上3000dPa・s以下である。

【0011】

<結晶性ポリエステル樹脂(A)>

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)は、ポリエーテルジオールが共重合されているものであるか、または主としてポリエステルセグメントからなるハードセグメントと主としてポリカーボネートからなるソフトセグメントとがエステル結合により結合された化学構造からなる。ポリエーテルジオールが共重合されていることによって、溶融粘度低下や柔軟性付与、密着性付与といった特徴を発揮する。前記ポリエーテルジオールの共重合比率は前記結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成するグリコール成分全体を100モル%としたとき1モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましく、10モル%以上であることが更に好ましく、20モル%以上であることが特に好ましい。また、90モル%以下であることが好ましく、55モル%以下であることがより好ましく、50モル%以下であることが更に好ましく、45モル%以下であることが特に好ましい。前記ポリエーテルジオールの共重合比率が低すぎると溶融粘度が高くなり、低圧で成形できない、または、結晶化速度が速く、ショートショットが発生する等の問題を生じる傾向にある。また、前記ポリエーテルジオールの共重合比率が高すぎると耐熱性が不足する等の問題を生じる傾向にある。一方、前記ポリエーテルジオールの数平均分子量は400以上であることが好ましく、800以上であることがより好ましい。数平均分子量が低すぎると柔軟性付与が出来ず、封止後の電子基板への応力負荷が大きくなる等の問題を生じる傾向にある。また前記ポリエーテルジオールの数平均分子量は5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましい。数平均分子量が高すぎるとその他成分との相溶性が悪く、共重合できない等の問題を生じる傾向にある。前記ポリエーテルジオールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を挙げることができるが、柔軟性付与、低溶融粘度化の面でポリテトラメチレングリコールが最も好ましい。

【0012】

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)の構成成分において、脂肪族系成分および/または脂環族系成分と芳香族系成分の組成比率を調整することにより、エンジニアリングプラスチックとして汎用されているポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略記する場合がある)やポリブチレンテレフタレート(以下、PBTと略記する場合がある)等の汎用の結晶性ポリエステル樹脂にはない低溶融粘度と、二液硬化型エポキシ樹脂に匹敵する耐熱性と耐高温高湿性、耐冷熱サイクル性等を発現させることができる。例えば、150以上の高い耐熱性を保持する為には、テレフタル酸とエチレングリコール、テレフタル酸と1,4-ブタンジオール、ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコール、ナフタレンジカルボン酸と1,4-ブタンジオールをベースとした共重合ポリエステルが適している。特に、モールド後の速い結晶固化による金型離型性は、生産性の観点から望ましい特性なので、結晶化の速いテレフタル酸と1,4-ブタンジオール、ナフタレンジカルボン酸と1,4-ブタンジオールを主成分とすることが好ましい。

【0013】

結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成する酸成分として、テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸の両方または一方を含有することが耐熱性の点で好ましい。またその共重合比率はテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸の合計が酸成分の合計量を100モル%としたとき65モル%以上であることが好ましく、更には70モル%以上、特に8

10

20

30

40

50

0 モル%以上であることが好ましい。テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸の合計が低すぎると、電気電子部品に必要な耐熱性が不足することがある。

【0014】

また、結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成するグリコール成分として、エチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールの両方または一方を含有することが共重合時の結晶性保持の点で好ましい。またその共重合比率はエチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールの合計量がグリコール成分の合計量を100モル%としたとき40モル%以上であることが好ましく、更には45モル%以上、特に50モル%以上が好ましく、最も好ましくは55モル%以上である。エチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールの合計量が低すぎると、結晶化速度が低くなり、金型離型性の悪化や、成型時間が長くなる等成型性が損なわれる上、結晶性も不足し、耐熱性が不足することがある。

10

【0015】

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)においては、高い耐熱性を与える上述した酸成分およびグリコール成分からなる基本組成に、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の脂肪族または脂環族ジカルボン酸や、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステル、1,9-ノナンジオール、2-メチルオクタジオール、1,10-ドデカンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシメチレングリコール等の脂肪族または脂環族グリコールを共重合成分として用いることができ、本発明の樹脂組成物の密着性を更に改善できる場合がある。

20

【0016】

また、本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)に、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の炭素数10以上の脂肪族または脂環族ジカルボン酸、および/または、ダイマージオール、水添ダイマージオール等の炭素数10以上の脂肪族および/または脂環族ジオールを共重合すると、高融点を維持したままガラス転移温度を低下させ、本発明の樹脂組成物の耐熱性と電気電子部品への密着性とを両立性をさらに改善できる場合がある。

30

【0017】

また、ダイマー酸や、ダイマージオールの様な炭素数10以上の脂肪族または脂環族ジカルボン酸および/または炭素数10以上の脂肪族または脂環族ジオール、および、ポリテトラメチレングリコールの様なポリアルキレンエーテルグリコールに代表される分子量の比較的高い脂肪族系成分からなるブロック的なセグメントを導入すると、ポリエステル樹脂(A)のガラス転移温度が低くなることにより冷熱サイクル耐久性が、エステル基濃度が低下することにより耐加水分解性が、それぞれ向上するので、モールド後の耐久性が重要な場合はより好ましい方策である。ここで言う冷熱サイクル耐久性とは、高温と低温の間を何度も昇降温させても、線膨張係数の異なる電子部品等と封止樹脂との界面部分の剥離や、封止樹脂の亀裂が起こりにくいという性能である。冷却時に樹脂の弾性率が著しく上がると、剥離や亀裂が起こりやすくなる。冷熱サイクルに耐える素材を提供する為に、ガラス転移温度は-10以下が好ましい。より好ましくは-20以下、さらに好ましくは-40以下、最も好ましくは-50以下である。下限は特に限定されないが、密着性や耐ブロッキング性を考慮すると-100以上が現実的である。

40

【0018】

なお、ここでダイマー酸とは、不飽和脂肪酸が重合またはDiels-Alder反応等によって二量化して生じる脂肪族または脂環族ジカルボン酸(大部分の2量体の他、3

50

量体、モノマー等を数モル%含有するものが多い)をいい、水添ダイマー酸とは前記ダイマー酸の不飽和結合部に水素を付加させたものをいう。また、ダイマージオール、水添ダイマージオールとは、該ダイマー酸または該水添ダイマー酸の二つのカルボキシル基を水酸基に還元したものをいう。ダイマー酸またはダイマージオールの具体例としてはコグニス社のエンポール(登録商標)若しくはソバモール(登録商標)およびユニケマ社のプリポール等が挙げられる。

【0019】

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)は、主としてポリエステルセグメントからなるハードセグメントと主としてポリカーボネートセグメントからなるソフトセグメントとがエステル結合により結合された化学構造からなるものでも良い。

10

【0020】

<ポリカーボネートセグメントからなるソフトセグメント>

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成する主としてポリカーボネートセグメントからなるソフトセグメントは、ポリカーボネート成分、典型的にはポリカーボネートジオールを共重合することにより形成することができる。ポリカーボネート成分が共重合されていることによって、低溶融粘度や高柔軟性、高密着性といった特徴を発揮する。前記ポリカーボネート成分の共重合比率は前記結晶性ポリエステル樹脂(A)を構成するハードセグメント成分全体を100重量%としたとき25重量%以上であることが好ましく、30重量%以上であることが更に好ましく、35重量%以上であることが特に好ましい。また、75重量%以下であることが好ましく、70重量%以下であることが更に好ましく、65重量%以下であることが特に好ましい。前記ポリカーボネート成分の共重合比率が低すぎると溶融粘度が高くなり成形に高圧を要するようになり、結晶化速度が速くショートショットが発生しやすい等の問題を生じる傾向にある。また、前記ポリカーボネート成分の共重合比率が高すぎると耐熱性が不足する等の問題を生じる傾向にある。また、前記ポリカーボネート成分はポリ(アルキレンカーボネート)成分から主としてなる脂肪族ポリカーボネート成分であることが好ましい。ここで、主としてなるとは、ポリ(アルキレンカーボネート)成分が脂肪族ポリカーボネート成分の50重量%以上を占めることであるが、75重量%以上を占めるものがより好ましく、90重量%以上を占めるものが更に好ましい。また、ポリ(アルキレンカーボネート)を構成するアルキレン基としては炭素数4~16の直鎖アルキレン基がより好ましく、より長鎖のアルキレン基のほうが冷熱サイクル負荷耐久性に優れる傾向にある。入手容易性を考慮すると、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基であることが好ましい。また、ポリ(アルキレンカーボネート)を構成するアルキレン基が2種以上の混合物である共重合タイプのポリカーボネートであっても良い。

20

30

【0021】

<ポリエステルセグメントからなるハードセグメント>

また、本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)のハードセグメントとして、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)等の耐熱性結晶性ポリエステルセグメントが好ましい。より好ましくは、PBT、PBNである。その他の結晶性ポリエステルを使用すると、耐熱性の不足や、耐久性、低温特性が悪化する場合がある。

40

【0022】

一方、本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)において、低い溶融粘度を保持する範囲内であれば、少量の芳香族系共重合成分も使用できる。好ましい芳香族系共重合成分としては、例えば、イソフタル酸、オルソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびプロピレンオキシド付加物等の芳香族系グリコールが挙げられる。特に、ダイマー酸や、ダイマージオールの様な分子量の比較的高い脂肪族系成分を導入することにより、モールド後の素早い結晶固化による良好な金型離型性が得られる場合がある。

50

【0023】

また、電気電子部品封止体に長期耐久性を付与する上で、高温高湿に耐える耐加水分解性を付与する為に、結晶性ポリエステル樹脂(A)のエステル基濃度の上限は8000当量/10⁶gであることが望ましい。好ましい上限は7500当量/10⁶g、より好ましくは7000当量/10⁶gである。また、耐薬品性(ガソリン、エンジンオイル、アルコール、汎用溶剤等)を確保する為に、下限は1000当量/10⁶gであることが望ましい。好ましい下限は1500当量/10⁶g、より好ましくは2000当量/10⁶gである。ここでエステル基濃度の単位は、樹脂10⁶gあたりの当量数で表し、ポリエステル樹脂の組成及びその共重合比から算出される値である。

【0024】

ダイマー酸、水添ダイマー酸、ダイマージオール、水添ダイマージオールのような炭素数10以上の脂肪族または脂環族ジカルボン酸および/または炭素数10以上の脂肪族または脂環族ジオールを共重合し、ブロック的なセグメントを本発明の結晶性ポリエステル樹脂(A)に導入する場合、結晶性ポリエステル樹脂(A)の全酸成分と全グリコール成分の合計を200モル%としたとき2モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、最も好ましくは20モル%以上である。上限は耐熱性やブロッキング等の取り扱い性を考慮すると70モル%以下、好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下である。

【0025】

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量は3000以上であることが好ましく、より好ましくは5000以上、さらに好ましくは7000以上である。また、数平均分子量の上限は好ましくは50000以下、より好ましくは40000以下、さらに好ましくは30000以下である。数平均分子量が3000未満であると、封止用樹脂組成物の耐加水分解性や高温高湿下での強伸度保持が不足することがあり、50000を超えると、220 での熔融粘度が高くなることがある。

【0026】

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)は、不飽和基を含有していない飽和ポリエステル樹脂であることが望ましい。不飽和ポリエステルであれば、熔融時に架橋が起こる等の可能性があり、熔融安定性に劣る場合がある。

【0027】

また、本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)は、必要に応じて無水トリメリット酸、トリメチロールプロパン等の三官能以上のポリカルボン酸やポリオールを共重合し、分岐を有するポリエステルとしても差し支えない。

【0028】

本発明の封止用樹脂組成物の熱劣化を出来るだけ生じさせずに封止体を製造するためには、樹脂組成物が210~240 での速やかに熔融することが好ましく、そのためには結晶性ポリエステル樹脂(A)の融点の上限は210 が望ましい。より好ましくは、200 である。下限は、該当する用途で求められる耐熱温度より5~10 以上高くすると良い。

【0029】

本発明に用いられる結晶性ポリエステル樹脂(A)の製造方法としては、公知の方法をとることができるが、例えば、上記のジカルボン酸及びジオール成分を150~250 でエステル化反応後、減圧しながら230~300 で重縮合することにより、目的のポリエステル樹脂を得ることができる。あるいは、上記のジカルボン酸のジメチルエステル等の誘導体とジオール成分を用いて150 ~250 でエステル交換反応後、減圧しながら230 ~300 で重縮合することにより、目的のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0030】

ポリエステル樹脂の組成及び組成比を決定する方法としては例えばポリエステル樹脂を重クロロホルム等の溶媒に溶解して測定する¹H-NMRや¹³C-NMR、ポリエステ

10

20

30

40

50

ル樹脂のメタノリシス後に測定するガスクロマトグラフィーによる定量（以下、メタノリシス - G C 法と略記する場合がある）等が挙げられる。本発明においては、結晶性ポリエステル樹脂（A）を溶解でき、なおかつ¹H - N M R 測定に適する溶剤がある場合には、¹H - N M R で組成及び組成比を決定することとする。適当な溶剤がない場合や¹H - N M R 測定だけでは組成比が特定できない場合には、¹³C - N M R やメタノリシス - G C 法を採用または併用することとする。

【0031】

<エポキシ樹脂（B）>

本発明に用いられるエポキシ樹脂（B）とは、好ましくは数平均分子量450～4000の範囲にある、分子中に平均で少なくとも0.1個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂である。例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、ブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテルタイプ、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステルタイプ、トリグリシジルイソシアヌレート、グリシジルヒンダントイン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール、トリグリシジルメタアミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、ジグリシジルトリブロムアニリン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン、あるいは3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の脂環族あるいは脂肪族エポキシサイドなどが挙げられる。これらのうち、特に、高い密着力を発揮させるためには結晶性ポリエステル樹脂（A）に対して相溶性が良いものが好ましい。エポキシ樹脂（C）の好ましい数平均分子量は450～4000である。エポキシ樹脂（C）の数平均分子量が低すぎると、本発明の樹脂組成物が極めて軟化し易く、機械的物性が劣ることがある。エポキシ樹脂（C）の数平均分子量が高すぎると、エポキシ樹脂（C）と結晶性ポリエステル樹脂（A）との相溶性が低下し、本発明の樹脂組成物と封止される電気電子部品との間の密着性が損なわれる虞がある。

【0032】

エポキシ樹脂（B）を使用することによって、元来非相溶の結晶性ポリエステル樹脂（A）に対して、ポリアミド樹脂（C）を容易に微分散・混合することができようになる。このため、エポキシ樹脂（B）を配合することは、例えば、一軸押出機や二軸押出機などの一般的な混練設備によって容易に均質な樹脂組成物を得ることができる、との効果をも発揮する。

【0033】

<ポリアミド樹脂（C）>

本発明に用いられるポリアミド樹脂（C）は、ポリアミド樹脂であれば特に限定されず、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66等のナイロン樹脂、アラミド樹脂、これらの共重合体及び混合物を好ましい例として挙げる事ができる。また、これらのナイロン樹脂にポリエーテルやポリカーボネート、脂肪族ポリエステル等を共重合したエラストマータイプのポリアミド樹脂は、本発明に用いられるポリアミド樹脂（C）として特に好ましい。ダイセル・エポニック（株）から販売されているV E S T A M I D（登録商標）Eシリーズおよびアルケマ（株）から販売されているP E B A X（登録商標）シリーズのポリエーテルブロックアミド系エラストマーは、入手が容易である点で本発明のポリアミド樹脂（C）として好ましい。

【0034】

本発明に用いられるポリアミド樹脂（C）としては、融点が220以下のポリアミド樹脂を用いることが好ましく、さらに好ましくは210以下である。ポリアミド樹脂（C）の融点が高すぎると、本発明の樹脂組成物によって封止体を製造する際樹脂組成物の溶融粘度が大幅に増加し低圧成形が困難になるおそれがあり、また（A）成分と（C）成分との相溶性が低く、組成物としてうまく分散できず、樹脂組成物と被封止物との密着性

10

20

30

40

50

が発現できないおそれがある。また、ポリアミド樹脂(C)の融点は100以上が好ましく、より好ましくは130以上、更に好ましくは140以上である。ポリアミド樹脂(C)の融点が低すぎると、組成物としての耐熱性が不足する虞がある。

【0035】

さらに本発明のポリアミド樹脂(C)は、ASTM D 3307により測定したメルトマスフローレイト(以下MFRと略記することがある)が、235、1kg荷重で3~200g/10分であることが好ましい。MFRが低いと本発明の封止体の成形条件における溶融粘度高樹脂組成部と被封止物との密着性が損なわれるおそれがある。MFRが高いことは溶融粘度が低いことと同義であり、樹脂組成物が極めて軟化し易く、封止体の機械的物性が劣るおそれがある。

10

【0036】

本発明において、ポリアミド樹脂(C)を封止用樹脂組成物に配合することは、本発明の電気電子部品封止体に対して、初期密着性と冷熱サイクルに対する密着耐久性の向上、といった優れた特性を発揮する。(C)成分は(A)成分の結晶化やエンタルピー緩和によるひずみエネルギーを緩和する効果を発揮するものと考えられる。本発明における(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、0.5重量部以上であることが好ましく、3重量部以上であることがより好ましく、5重量部以上であることが更に好ましい。また、50質量部以下であることが好ましく、40重量部以下であることがより好ましく、30重量部以下であることが更に好ましい。(C)成分の配合比率が低すぎると、(A)成分の結晶化やエンタルピー緩和によるひずみエネルギーの緩和が小さく、密着強度が低下する傾向がある。また、(C)成分の配合比率が高すぎる場合にも逆に密着性や樹脂物性を低下させてしまう傾向があり、また(A)成分と(C)成分がマクロな相分離を起こして破断伸度が低下し、また平滑な表面を得られないなど成型性に悪影響を及ぼす場合がある。

20

【0037】

<その他の成分>

本発明の封止用樹脂組成物には、本発明の(A)成分、(B)成分および(C)成分のいずれにも該当しない、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリル、エチレンビニルアセテート等の他の樹脂、イソシアネート化合物、メラミン等の硬化剤、タルクや雲母等の充填材、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、三酸化アンチモン、臭素化ポリスチレン等の難燃剤を配合しても全く差し支えない。これらの成分を配合することにより、密着性、柔軟性、耐久性等が改良される場合がある。その際の(A)成分は、本発明の樹脂組成物全体に対して50重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。(A)成分の含有量が50重量%未満であるとポリエステル樹脂(A)自身が有する、優れた電気電子部品に対する密着性、密着耐久性、伸度保持性、耐加水分解性、耐水性が低下する虞がある。

30

【0038】

さらには本発明の封止体が高温高湿度環境に長期間曝される場合には、酸化防止剤を添加することが好ましい。例えば、ヒンダードフェノール系として、1,3,5-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,1,3-トリ(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(3-t-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-ベンゼンプロパノイック酸、ペンタエリトリルテトラキス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-5-メチル-ベンゼンプロパノイック酸、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、リン系として、3,9-ビス(p-ノ

40

50

ニルフェノキシ) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジフォスファスピロ [5 . 5] ウンデカン、3, 9 - ビス (オクタデシロキシ) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサ - 3, 9 - ジフォスファスピロ [5 . 5] ウンデカン、トリ (モノニルフェニル) フォスファイト、トリフェノキシフォスフィン、イソデシルフォスファイト、イソデシルフェニルフォスファイト、ジフェニル 2 - エチルヘキシルフォスファイト、ジニルフェニルビス (ノニルフェニル) エステルフォスフォラス酸、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ジトリデシルフォスファイト - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト、ペンタエリスリトールビス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニルフォスファイト)、2, 2' - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) 2 - エチルヘキシルフォスファイト、ビス (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - 10
メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト、チオエーテル系として 4, 4' - チオビス [2 - t - ブチル - 5 - メチルフェノール] ビス [3 - (ドデシルチオ) プロピオネート]、チオビス [2 - (1, 1 - ジメチルエチル) - 5 - メチル - 4, 1 - フェニレン] ビス [3 - (テトラデシルチオ) - プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - n - ドデシルチオプロピオネート)、ビス (トリデシル) チオジプロピオネートが挙げられ、これらを単独に、または複合して使用できる。添加量は封止用樹脂組成物全体に対して 0 . 1 重量 % 以上 5 重量 % 以下が好ましい。0 . 1 重量 % 未満だと熱劣化防止効果に乏しくなることがある。5 重量 % を超えると、密着性等に悪影響を与える場合がある。

【 0 0 3 9 】

< 電気電子部品封止用樹脂組成物 >

本発明の封止用樹脂組成物は 2 2 0 での溶融粘度が 5 ~ 3 0 0 0 d P a · s であることが望ましく、(A) 成分、(B) 成分、および (C) 成分の種類と配合比率を適切に調整することにより、達成することができる。たとえば、本発明の封止用樹脂組成物が (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分からなる場合には、封止用樹脂組成物の溶融粘度は以下の式で概算することができ、必要に応じて更に微調整することにより、適切な溶融粘度の樹脂組成物を得ることができる。

封止用樹脂組成物の溶融粘度 (概算値) = { (A) 成分の溶融粘度 } × { (A) 成分の重量分率 } + { (B) 成分の溶融粘度 } × { (B) 成分の重量分率 } + { (C) 成分の溶融粘度 } × { (C) 成分の重量分率 }

例えば、(A) 成分に共重合するポリエーテルジオールの共重合比率を高くすることや、(A) 成分の分子量を低くすることは、(A) 成分の溶融粘度を低下させ、本発明の樹脂組成物の溶融粘度を低くする方向に作用する。また、(A) 成分の分子量を高くすることは (A) 成分の溶融粘度を増大させ、本発明の樹脂組成物の溶融粘度を高くする方向に作用する。ただし、溶融温度にて溶解しない成分があった場合には、例外もある。

【 0 0 4 0 】

本発明の封止用樹脂組成物の溶融粘度は以下のようにして測定した値である。すなわち、封止用樹脂組成物を水分率 0 . 1 % 以下に乾燥し、次いで島津製作所株式会社製フローテスター (型番 C F T - 5 0 0 C) にて、2 2 0 に加温安定した封止用樹脂組成物を、1 . 0 mm の孔径を有する厚み 1 0 mm のダイを 1 M P a の圧力で通過させたときの粘度の測定値である。3 0 0 0 d P a · s 以上の高溶融粘度になると、高い樹脂凝集力や耐久性が得られるが、複雑な形状の部品への封止の際には高压の射出成型が必要となるため、封止される部品の破壊を生じることがある。2 0 0 0 d P a · s 以下、好ましくは 1 0 0 0 d P a · s 以下の溶融粘度を有する封止用樹脂組成物を使用することで、0 . 1 ~ 1 0 0 M P a の比較的低い射出圧力で、電気絶縁性に優れた電気電子部品封止体が得られると共に、電気電子部品の特性も損ねない。また、封止用樹脂組成物注入操作の観点からは 2 2 0 での溶融粘度は低いほうが好ましいが、樹脂組成物の密着性や凝集力を考慮すると下限としては 5 d P a · s 以上が望ましく、さらに好ましくは 1 0 d P a · s 以上、より好ましくは 5 0 d P a · s 以上、最も好ましくは 1 0 0 d P a · s 以上である。

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

本発明において、特定の部材と封止用樹脂組成物の密着強度は、1枚の板状部材の上に封止用樹脂組成物を成形にて接着した測定用試料片を作成し、これのT型剥離強度を測定することにより判定する。測定用試験片の作成方法やT型剥離強度の測定方法は、後述する実施例に記載の方法に従って行うものとする。

【0042】

本発明の電気電子部品封止体は、電気電子部品を挿入した金型に本発明の樹脂組成物を溶融して注入することによって製造することができる。より具体的には、スクリュータイプのホットメルト成型加工用アプリケーションを用いた場合において、200～280前後で加熱溶融し、射出ノズルを通じて金型へ注入され、その後一定の冷却時間を経た後、成型物を金型から取り外して電気電子部品封止体を得ることができる。樹脂組成物の注入時の温度および圧力は、温度130以上260以下かつ圧力0.1MPa以上10MPa以下であることがより好ましい。このような条件で封止されることにより、封止される電気電子部品の破損が生じにくく、またショートショット、バリおよびひけのない形状良好な封止体を得やすい。

10

【0043】

ホットメルト成型加工用アプリケーションの型式は特に限定されないが、例えばNordson社製ST2、井元製作所製縦型押し出し成型機IMC-18F9等が挙げられる。

【実施例】

【0044】

本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例、比較例を挙げるが、本発明は実施例によってなんら限定されるものではない。尚、実施例、比較例に記載された各測定値は次の方法によって測定したものである。

20

【0045】

<融点、ガラス転移温度の測定>

セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量分析計「DSC220型」にて、測定試料5mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封し、一度250で5分ホールドした後、液体窒素で急冷して、その後-150から250まで、20/minの昇温速度で測定した。得られた曲線の変曲点をガラス転移温度、吸熱ピークを融点とした。

【0046】

<初期密着性の評価>

30

密着強度試験片の作成方法

0.5mm厚のアルミ板(TP技研株式会社製A5052)を70mm×70mmの大きさに切断し、表面をアセトンで拭いて油分を取り除いた。次いでこのアルミ板を平板成型用金型(金型内面寸法:幅100mm×長さ100mm×厚み5mm)の内部に固定し、アルミ板の一辺に幅10mmのセロハンテープを貼りつけた。次いでスクリュータイプホットメルト成型加工用アプリケーション(井元製作所製縦型低圧押し出し成型機IMC-18F9)を用いて100mm×100mmの面の中心に設けたゲートから封止用樹脂組成物を注入し、成型を行った。成型条件は、成型樹脂温度220、成型圧力3MPa、保圧圧力3MPa、冷却時間15秒、吐出回転を50%設定(最大吐出を100%として)とした。成型物を離型し、各々がセロハンテープ貼りつけ部を有する幅20mmの短冊状となるように切断し、密着強度試験片を得た。

40

【0047】

初期密着性の評価

前記密着試験片を23、相対湿度50%の雰囲気下にて3時間以上100時間以内保管した。次いで、セロハンテープ貼りつけ部よりアルミ板と樹脂を剥離させ、T型剥離強度を測定した。引張速度は50mm/分とした。

評価基準 : T型剥離強度2.0N/mm以上
 : T型剥離強度2.0N/mm未満1.0N/mm以上
 : T型剥離強度1.0N/mm未満0.5N/mm以上
 × : T型剥離強度0.5N/mm未満

50

【 0 0 4 8 】

< 冷熱サイクル負荷耐久性の評価 >

初期密着性を評価したのと同様にして作成した密着強度試験片に対して、- 40 で 30 分、次いで 80 で 30 分の環境下におくことを 1 サイクルとする 1000 サイクルの環境負荷を与え、次いで T 型剥離強度を測定し、T 型剥離強度保持率を算出した。なお、T 型剥離強度保持率は下記数式で定義される値である。

【 0 0 4 9 】

【数 1】

$$\text{T型剥離強度保持率(\%)} = \frac{\text{冷熱サイクル負荷試験後のT型剥離強度}}{\text{初期T型剥離強度}} \times 100 \quad \dots(1)$$

10

【 0 0 5 0 】

評価基準 : T 型剥離強度保持率 80 % 以上
 : T 型剥離強度保持率 80 % 未満 70 % 以上
 : T 型剥離強度保持率 70 % 未満 50 % 以上
 × : T 型剥離強度保持率 50 % 未満

【 0 0 5 1 】

< 溶融特性試験 > (溶融特性の評価)

20

樹脂および封止用樹脂組成物の溶融粘度の評価方法

島津製作所製、フローテスター (C F T - 5 0 0 C 型) にて、220 に設定した加熱体中央のシリンダー中に水分率 0 . 1 % 以下に乾燥した樹脂または封止用樹脂組成物を充填し、充填 1 分経過後、プランジャーを介して試料に荷重を加え、圧力 1 M P a で、シリンダー底部のダイ (孔径 : 1 . 0 m m 、厚み : 1 0 m m) より、溶融した試料を押し出し、プランジャーの降下距離と降下時間を記録し、溶融粘度を算出した。

【 0 0 5 2 】

低圧成型性評価方法

平板成型用金型を使用し、ホットメルト成型加工用アプリケーションとして井元製作所製低圧成型アプリケーション I M C - 1 8 F 9 を用いて封止用樹脂組成物からなる平板 (1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 1 0 m m) を成型した。なお、ゲート位置は 1 0 0 m m × 1 0 0 m m の面の中心とした。

30

成型条件 : 成型樹脂温度 220 、成型圧力 3 M P a 、保圧圧力 3 M P a 、冷却時間 1 5 秒、吐出回転 50 % 設定。

【 0 0 5 3 】

評価基準 : 完全に充填され、バリもヒケもなし。
 : 完全に充填されるが、若干のバリが発生する。
 : ショートショット無く充填されるが、ヒケ有り。
 × : ショートショット有り。

【 0 0 5 4 】

評価基準 : 引張伸度保持率 70 % 以上
 × : 引張伸度保持率 70 % 未満

40

【 0 0 5 5 】

< 高温長時間負荷耐久性試験 > (耐熱老化性の評価)

スクリー型ホットメルト成型加工用アプリケーション (井元製作所製縦型低圧押し出し成型機 I M C - 1 8 F 9) を用いて 1 0 0 m m × 1 0 0 m m の面の中心に設けたゲートから封止用樹脂組成物を注入し、成型を行い、2 m m 厚の平板を作製した。成型条件は、成型樹脂温度 220 、成型圧力 3 M P a 、保圧圧力 3 M P a 、冷却時間 1 5 秒、吐出回転を 50 % 設定 (最大吐出を 100 % とし) とした。上記条件により製作した平板を J I S 3 号型ダンベルに打ち抜き、J I S K 6 2 5 1 の測定方法に従って引張破断伸度を測定

50

し、その値を「初期引張破断伸度」とした。また、同様に作成したダンベルを150 雰囲気下で1000時間保管した後に、同様に引張破断伸度測定を実施し、その値を「150、1000時間負荷試験後の引張破断伸度」とした。引張破断伸度保持率は下記の式2に従って算出した。

【0056】

【数2】

$$\text{引張破断伸度保持率(\%)} = \frac{\text{150}^\circ\text{C、1000時間負荷試験後の引張破断伸度}}{\text{初期引張破断伸度}} \times 100 \quad \dots(2)$$

10

【0057】

評価基準 : 引張破断伸度保持率65%以上
 : 引張破断伸度保持率65%未満50%以上
 : 引張破断伸度保持率50%未満30%以上
 × : 引張破断伸度保持率30%未満

【0058】

脂肪族ポリカーボネートジオールAの製造例

ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオール(数平均分子量2000)100質量部とジフェニルカーボネート9.6質量部とを反応容器に仕込み、温度205、130Paで反応させた。2時間後、内容物を冷却し、生成したポリマーを取り出し、脂肪族ポリカーボネートジオールAを得た。脂肪族ポリカーボネートジオールAの数平均分子量は13000であった。

20

【0059】

脂肪族ポリカーボネートジオールBの製造例

脂肪族ポリカーボネートジオールAの製造例において、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオールをポリ(テトラメチレンカーボネート)ジオール(数平均分子量2000)に変更し、その他は同様にして、脂肪族ポリカーボネートジオールBを得た。脂肪族ポリカーボネートジオールBの数平均分子量は13000であった。

30

【0060】

ポリエステル樹脂Aの製造例

ハードセグメント成分である数平均分子量20000のポリブチレンテレフタレート(PBT)100質量部とソフトセグメント成分である脂肪族ポリカーボネートジオールA67質量部とを、230~245、130Pa下で1時間攪拌し、樹脂が透明になったことを確認した。その後、内容物を取り出し冷却した。次いで、ラスミットLGを0.3部、Irganox1010を0.3部加え、250で混練して、ポリエステル樹脂Aを得た。

【0061】

ポリエステル樹脂B~E、Hの製造例

ポリエステル樹脂Aの製造例において、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分の種類と配合量を変更し、ポリエステル樹脂B~E、Hを得た。ポリエステル樹脂B~Eの組成と物性を表1に示した。

40

【0062】

ポリエステル樹脂Fの製造例

攪拌機、温度計、溜出用冷却器を装備した反応缶内に2,6-ナフタレンジカルボン酸100モル部、1,4-ブタンジオール75モル部、2,6-ナフタレンジカルボン酸と1,4-ブタンジオールの合計重量に対して0.25重量%のテトラブチルチタネートを仕込み、170~220で2時間エステル化反応を行った。エステル化反応終了後、数平均分子量1000のポリテトラメチレングリコール「PTMG1000」(三菱化学社製)を25モル部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤「イルガノックス1330」(チ

50

バガイギー社製)を0.5重量%投入し、250℃まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧にしてゆき、60分かけて250℃で665Paとした。そしてさらに133Pa以下で30分間重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂Fを得た。このポリエステル樹脂組成物Fの融点は190℃で、熔融粘度は500 dPa・sであった。

【0063】

ポリエステル樹脂Gの製造例

ポリエステル樹脂Fの製造例と同様にして、但し、2,6-ナフタレンジカルボン酸をテレフタル酸に変更して、ポリエステル樹脂Gを得た。ポリエステル樹脂組成物Gの組成と物性を表1に示した。

【0064】

【表1】

ポリエステル樹脂		A	B	C	D	E	F	G	H	
組成 重量%	ハード セグメント	PBT	60	40	75	25	40		40	
		PBN						50		40
	ソフト セグメント	脂肪族ポリカーボネートジオールA	40	60	25	75				60
		脂肪族ポリカーボネートジオールB					60			
		PTMG1000						50	60	
物性	熔融粘度 dPa・s		900	700	3000	300	1000	500	100	900
	融点 ℃		200	190	215	150	190	190	160	200

【0065】

ポリエステル樹脂Iの製造例

攪拌機、温度計、溜出用冷却器を装備した反応缶内にテレフタル酸100mol%に対し、グリコール成分のトータルを100mol%としたとき、1,4-ブタンジオール60mol%量仕込む。その後、テトラブチルチタネートトータル仕込み量を100質量部としたとき、0.25質量部を加え、170~220℃で2時間エステル化反応を行った。エステル化反応終了後、数平均分子量1000のポリテトラメチレングリコール「PTMG1000」(三菱化学社製)を残り40mol%分仕込み、さらに、ヒンダードフェノール系酸化防止剤「イルガノックス1330」(チバガイギー社製)を0.5質量部投入し、255℃まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧にしてゆき、60分かけて255℃で665Paとした。そしてさらに133Pa以下で30分間重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂Iを得た。このポリエステル樹脂Iの融点は165℃で、熔融粘度は500 dPa・sであった。

【0066】

ポリエステル樹脂J~Lの製造例

ポリエステル樹脂Iの製造例と同様にして、但し、原料の仕込み組成を変更してポリエステル樹脂を製造し、ポリエステル樹脂J~Lを得た。ポリエステル樹脂J~Lの組成と物性を表2に示した。

【0067】

10

20

30

40

【表 2】

飽和ポリエステル樹脂		I	J	K	L	
組成 モル%	ジカルボン 酸成分	TPA	100		100	100
		NDC		100		
	ジオール 成分	BD	60	58	72	100
		PTMG1000	40		28	
		PTMG2000		42		
物性	溶融粘度 dPa·s	500	350	250	2500	
	融点 °C	165	159	165	220	

10

【 0 0 6 8 】

表中の略号は以下の通りである。

P B T : ポリブチレンテレフタレート、P B N : ポリブチレンナフタレート、T P A : テレフタル酸、N D C : ナフタレンジカルボン酸、B D : 1, 4 - ブタンジオール、P T M G 1 0 0 0 : ポリテトラメチレンエーテルグリコール (数平均分子量 1 0 0 0)、P T M G 2 0 0 0 : ポリテトラメチレンエーテルグリコール (数平均分子量 2 0 0 0)、P C L : ポリカプロラクトン (数平均分子量 2 0 0 0)

【 0 0 6 9 】

20

電気電子部品封止用樹脂組成物の製造例

1 0 0 質量部のポリエステル樹脂 A と 2 0 質量部のポリアミド樹脂 A と 1 0 質量部のエポキシ樹脂 A とを均一に混合した後、二軸押し出し機を用いてダイ温度 2 2 0 において溶融混練し、電気電子部品封止用樹脂組成物 1 を得た。ポリエステル樹脂組成物 2 ~ 2 9 は、ポリエステル樹脂組成物 1 と同様な方法によって、但し原料組成を表 3 ~ 6 のように変更して調製した。

【 0 0 7 0 】

表 3 ~ 6 で用いたポリアミド樹脂、エポキシ樹脂は以下のものである。

ポリアミド樹脂 A : P E B A X (登録商標) M X 1 2 0 5、アルケマ (株) 製、ポリエーテルブロックアミド、融点 1 4 7 、M F R 7 g / 1 0 分。

30

ポリアミド樹脂 B : P E B A X (登録商標) 4 0 3 3、アルケマ (株) 製、ポリエーテルブロックアミド、融点 1 6 0 、M F R 5 g / 1 0 分。

ポリアミド樹脂 C : グラマイド (登録商標) T - 6 6 1、東洋紡 (株) 製、ナイロン 6 6、融点 2 6 0 、(2 3 5 では未溶融)

ポリアミド樹脂 D : ナイロン M X D 6、三菱ガス化学株式会社製、ナイロン 6、融点 2 4 0

エポキシ樹脂 A : J E R 1 0 0 7、三菱化学 (株) 製、ビスフェノール型エポキシ樹脂。

エポキシ樹脂 B : U G 4 0 7 0、東亜合成 (株) 製、多官能エポキシ樹脂。

エポキシ樹脂 C : E X - 1 4 5、ナガセケムテックス (株) 製、モノエポキシ樹脂。

40

【 0 0 7 1 】

【 33 】

封止用樹脂組成物名		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
樹脂 組成物 配合 (重量部)	ポリエステル樹脂A	100	100	100	100							
	ポリエステル樹脂B					100	100	100				
	ポリエステル樹脂C								100			
	ポリエステル樹脂D									100		
	ポリエステル樹脂E										100	
	ポリエステル樹脂F											
	ポリエステル樹脂G											
	ポリエステル樹脂H											
	ポリアミド樹脂A	20		20		10			5	15		20
	ポリアミド樹脂B		10		15			15			15	
	ポリアミド樹脂C											
	エポキシ樹脂A	20		25				10		15	30	20
	エポキシ樹脂B		7				15		5			
エポキシ樹脂C				35								
樹脂組成物の溶融粘度 dPa·s	1899	1328	1834	2306	1166	2683	820	2913	2617	2278		
溶解特性		○	○	△	○	○	△	○	△	△	△	
初期密着性		◎	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	
冷熱サイクル 負荷耐久性		○	○	○	○	△	○	○	△	△	△	
高温長時間 負荷耐久性		◎	○	◎	△	○	◎	△	△	△	◎	
引張破断伸度保持率		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	◎	

【 0072 】

10

20

30

40

【 表 4 】

封止用樹脂組成物名		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
樹脂組成物配合(重量部)	ポリエステル樹脂I	100					100		100
	ポリエステル樹脂J		100						
	ポリエステル樹脂K			100	100	100		100	
	ポリエステル樹脂L								
	ポリアミド樹脂A	20		30		20		25	
	ポリアミド樹脂B		15		15		10		
	ポリアミド樹脂C								
	ポリアミド樹脂D								17
	エポキシ樹脂A	10	10	20				10	10
	エポキシ樹脂B				10	10			
エポキシ樹脂C						20			
樹脂組成物溶解粘度 dPa・s	1888	2543	2289	2904	1013	1388	1733	2837	
溶解特性試験	○	○	○	△	○	○	○	○	△
密着強度試験	アルミ板せん断密着強度(MPa)	初期	◎	○	○	△	○	○	○
		冷熱サイクル試験後	○	○	○	○	△	○	△
	アルミ板せん断密着強度保持率	初期	◎	○	◎	◎	◎	○	○
		冷熱サイクル試験後	○	○	◎	◎	◎	○	○

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

【表5】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
封止用樹脂組成物名		19	20	21	22	23
樹脂 組成物 配合 (重量部)	ポリエステル樹脂A				100	100
	ポリエステル樹脂B					
	ポリエステル樹脂C					
	ポリエステル樹脂D					
	ポリエステル樹脂E			100		
	ポリエステル樹脂F	100				
	ポリエステル樹脂G		100			
	ポリエステル樹脂H					
	ポリアミド樹脂A	20				20
	ポリアミド樹脂B		15			
	ポリアミド樹脂C				20	
	エポキシ樹脂A	30		25		
	エポキシ樹脂B		10		10	
	エポキシ樹脂C					
溶融特性	樹脂組成物の溶融粘度 dPa・s	1970	2933	490	5182	2650
	低圧成形性	○	△	○	×	○
初期密着性	初期T型剥離強度	◎	◎	◎	△	△
冷熱サイクル 負荷耐久性	冷熱サイクル負荷試験後のT型剥離強度	○	○	×	×	×
	T型剥離強度保持率	◎	○	×	×	○
高温長時間 負荷耐久性	引張破断伸度保持率	×	×	◎	◎	○

10

20

【0074】

30

【表 6】

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	
封止用樹脂組成物名		24	25	26	27	28	29	
樹脂組成物配合 (重量部)	ポリエステル樹脂I		100	100	100		100	
	ポリエステル樹脂J					100		
	ポリエステル樹脂K							
	ポリエステル樹脂L	100						
	ポリアミド樹脂A	20		15				
	ポリアミド樹脂B				10			
	ポリアミド樹脂C						6	
	ポリアミド樹脂D							
	エポキシ樹脂A	20	30				30	
	エポキシ樹脂B							
エポキシ樹脂C								
溶融特性試験	樹脂組成物溶融粘度 dPa・s	2964	202	2826	2045	175	5046	
	低圧成形性評価	△	○	△	△	○	×	
密着強度試験	アルミ板せん断 密着強度 (MPa)	初期	×	○	△	△	○	△
		冷熱サイクル試験後	×	×	×	×	×	△
	アルミ板せん断 密着強度保持率	冷熱サイクル試験後	×	×	×	×	×	○

10

20

【0075】

実施例 1

ポリエステル樹脂 A を 100 質量部、ポリアミド樹脂 A を 20 質量部、エポキシ樹脂 A を 20 質量部で均一に混合した後、二軸押し出し機を用いてダイ温度 220 ~ 270 において溶融混練し、樹脂組成物 1 を得た。樹脂組成物 1 の配合組成及び評価結果を表 3 に示した。＜溶融特性試験＞において、1899 dPa・s と良好な溶融特性であった。＜密着強度試験＞において、初期密着強度は 2.2 MPa と良好であり、＜冷熱サイクル負荷耐久性試験＞において冷熱サイクル試験後の T 型剥離強度は 1.9 MPa、T 型剥離強度保持率は 86 % と良好であった。また、＜高温長時間負荷耐久性試験＞において、引張破断伸度保持率は 65 % と良好であった。

30

【0076】

実施例 2 ~ 18、比較例 1 ~ 11

実施例 1 と同様にして、但し配合を表 3 ~ 6 に記載のように変更して、電気電子部品封止用樹脂組成物 2 ~ 29 を調製し、ついで評価を行なった。評価結果を表 3 ~ 6 に示した。

40

【0077】

比較例 1、2 は、ポリカーボネート成分が共重合されている結晶性ポリエステル樹脂 (A) に換えてポリテトラメチレングリコール成分が共重合されている結晶性ポリエステル樹脂を用いた例である。比較例 1 では、＜密着強度試験＞において初期密着強度は 2.5 MPa、冷熱サイクル試験後の T 型剥離強度は 1.9 MPa と初期密着性および冷熱サイクル耐久性に優れ、＜溶融特性試験＞において溶融粘度は 1970 dPa・s と良好な結果を示したが、＜高温長時間負荷耐久性試験＞では伸度保持率は 10 % と不良であった。

【0078】

50

比較例 3 は、ポリアミド樹脂 (C) を用いなかった場合の例である。比較例 3 では、< 溶融特性試験 > では 490 dPa・s と良好な結果となり、また < 密着強度試験 > において初期密着強度は 2.1 MPa と良好であったが、冷熱サイクル試験後は 0.1 MPa となり、不良な結果となった。

【0079】

比較例 4 は、ポリアミド樹脂 (C) の種類がポリアミド樹脂 C であった場合、エポキシ樹脂 (B) がエポキシ樹脂 B を用いた場合の例である。比較例 4 では、< 溶融特性試験 > では 5182 dPa・s と成型が困難な不良結果となった。

【0080】

比較例 5 は、エポキシ樹脂 (B) を用いなかった場合の例である。比較例 5 では、< 初期密着性 > がやや劣り、また < 冷熱サイクル負荷耐久性 > が大幅に劣る結果となった。

10

【0081】

比較例 6 は、< 溶融特性試験 > において、2964 dPa・s であり成型可能範囲であったが、< 密着強度試験 > において、アルミ板に対する初期密着強度は 0.2 MPa、冷熱サイクル試験後は 0.0 MPa と必要特性を満たさず不良となった。

【0082】

比較例 7 は、< 溶融特性試験 > において、202 dPa・s で成型可能範囲であり、< 密着強度試験 > において、アルミ板密着試験片について、初期密着強度は 1.6 MPa、冷熱サイクル試験後は 0.0 MPa となり必要特性を満たさず不良となった。

【0083】

20

比較例 8 ~ 11

封止用樹脂組成物として封止用樹脂組成物 26 ~ 29 を用い、実施例 1 と同様にして < 溶融特性試験 >、< 密着強度試験 > を実施した。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明の電気電子部品封止用樹脂組成物は、電気電子部品封止体用封止剤として用いると、アルミニウム材への初期密着強度に優れ、なおかつ冷熱サイクル負荷を経た後も高度な密着耐久性を発揮し、有用である。また、本発明の電気電子部品封止体は、冷熱サイクルの過酷な環境負荷に対する耐久性が発揮され、有用である。本発明の電気電子部品封止体は、例えば自動車、通信、コンピュータ、家電用途各種のコネクター、ハーネスやあるいは電子部品、プリント基板を有するスイッチ、センサーのモールド成型品として有用である。

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>3/42</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>3/42</i>	<i>E</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>3/40</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>3/40</i>	<i>C</i>
			<i>H 0 1 B</i>	<i>3/30</i>	<i>P</i>

(56) 参考文献 特開昭 6 0 - 1 3 7 9 5 8 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 1 8 7 3 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 8 6 9 0 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 0 7 8 8 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 3 5 8 1 9 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L 6 7 / 0 0 - 6 9 / 0 0
C 0 8 L 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0
C 0 8 L 7 7 / 0 0 - 7 7 / 1 2