



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월30일
(11) 등록번호 10-0966938
(24) 등록일자 2010년06월22일

(51) Int. Cl.
C08G 59/42 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7014115
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년01월29일
심사청구일자 2008년05월28일
(85) 번역문제출일자 2005년07월29일
(65) 공개번호 10-2005-0096172
(43) 공개일자 2005년10월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/000837
(87) 국제공개번호 WO 2004/067600
국제공개일자 2004년08월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00021270 2003년01월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP03106927 A*
JP02248423 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이요 유텐 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 다이토구 우에노 6초메 16반 20고
요코하마 고무 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 미나토구 심바시 5초메 36반 11고
(72) 발명자
호시오 다쿠로
일본국 도쿄도 다이토구 우에노 6초메 16반 20고
다이요 유텐가부시카이가이사 내
사마타 다카히로
일본국 도쿄도 다이토구 우에노 6초메 16반 20고
다이요 유텐가부시카이가이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강일우, 방은희, 백호용, 홍기천

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김장강

(54) 전자재료조성물, 전자용품 및 전자재료조성물의 사용방법

(57) 요약

한가지 액체타입으로 해도 점도의 시간경과에 따른 변화가 실용상 지장이 없고, 환경온도의 변화에 의해서도 응집파괴나 박리파괴를 일으키기 어렵고, 외장공정 등에 있어서 취급하기 쉬움을 향상시킬 수 있고, 게다가 외관을 손상시키지 않고, 더욱이는 경화한 도포물의 무기필러 함유량을 크게 한 경우에 있어서도, 전자용품에 외장체를 형성하는 것에 의해서 향상하는 자기·전기특성이 저하하기 어려운 전자재료조성물, 이것을 이용한 전자용품 및 그 전자재료조성물의 사용방법을 제공한다. 에폭시수지와 그 경화성분으로서 말단 카르복실기 변성 폴리에테르 화합물을 함유하는 전자재료조성물, 이것을 이용한 전자용품 및 그 전자재료조성물의 사용방법.

(72) 발명자

와다 고이치로

일본국 도쿄도 다이토구 우에노 6초메 16반 20고
다이요 유덴가부시키키가이샤 내

오가와 히데키

일본국 도쿄도 다이토구 우에노 6초메 16반 20고
다이요 유덴가부시키키가이샤 내

이시다 시게루

일본국 가나가와켄 히라쓰카시 오이와케 2반 1고
요코하마 고무가부시키키가이샤 히라쓰카세이조쇼 내

야마다 아쓰시

일본국 가나가와켄 히라쓰카시 오이와케 2반 1고
요코하마 고무가부시키키가이샤 히라쓰카세이조쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지로서 카르복실기를 갖는 부타디엔계 폴리머 변성 에폭시수지와, 상기 에폭시기와 반응하는 경화성분으로서 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물을 함유하고, 상기 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지와 상기 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물의 혼합비율이 질량비로 90:10~40:60인, 전자재료용조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 초미분 실리카겔을 함유하는 상기 전자재료용조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 경화성분으로서 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물과는 다른 에폭시경화제를 함유하는 전자재료용조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 에폭시경화제가 페놀노볼락계 수지인 전자재료용조성물,

청구항 5

제 1 항에 있어서, 전자재료분말을 함유하는 전자재료용조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 전자재료분말이 자성분말인 전자재료용조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 이용한 성형재로 이루어지는 성형체를 가진 전자용품.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 이용한 충전재로 이루어지는 충전체를 가진 전자용품.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 이용한 피복재로 이루어지는 피복체를 가진 전자용품.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 이용한 전극재로 이루어지는 전극체를 가진 전자용품.

청구항 11

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 이용한 접합재로 이루어지는 접합체를 가진 전자용품.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 피복체가 코일형 침코일의 코일 위에 피복된 외장체이고, 상기 외장체를 갖는 코일형 침코일인 전자용품.

청구항 13

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 반경화상태로 하여 이용하여, 상기 반경화상태의 성형체를 갖는 전자용품을 형성하고, 이어서 완전하게 경화시켜 경화상태의 상기 성형체를 갖는 전자용품을 얻는 전자재료용조성물의 사용방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 반경화상태로 하여 이용하여, 상기 반경화상태의 충전체를 갖는 전자용품을 형성하고, 이어서 완전하게 경화시켜 경화상태의 상기 충전체를 갖는 전자용품을 얻는 전자재료용조성물의 사용방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 반경화상태로 하여 이용하여, 상기 반경화상태의 피복체를 갖는 전자용품을 형성하고, 이어서 완전하게 경화시켜 경화상태의 상기 피복체를 갖는 전자용품을 얻는 전자재료용조성물의 사용방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 반경화상태로 하여 이용하여, 상기 반경화상태의 외부전극체를 갖는 전자용품을 형성하고, 이어서 완전하게 경화시켜 경화상태의 상기 외부전극체를 갖는 전자용품을 얻는 전자재료용조성물의 사용방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 기재된 전자재료용조성물을 반경화상태로 하여 이용하여, 상기 반경화상태의 접합체를 갖는 전자용품을 형성하고, 이어서 완전하게 경화시켜 경화상태의 상기 접합체를 갖는 전자용품을 얻는 전자재료용조성물의 사용방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서, 상기 반경화상태의 피복체를 갖는 전자용품은 그 표면을 손가락 접촉 건조시킨 후에 형틀에 의해 가열정형하고, 열경화시켜 경화상태의 외장체를 형성한 전자용품을 얻는 전자재료용조성물의 사용방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 에스테르계 용제와 석유계 용제를 질량비로 0:100~100:0으로 함유하는 전자재료용조성물을 이용하여 반경화상태의 피복체를 형성하는 전자재료용조성물의 사용방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 경화성분으로서 특수한 폴리에테르 화합물을 함유하는 전자재료조성물, 이것을 이용하여 얻을 수 있는 전자용품 및 전자재료조성물의 사용방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에폭시수지 등의 경화성수지는, 페라이트분말이나 금속분말 등의 전자재료분말과 혼합되거나, 혹은 혼합되지 않고 사용되는 전자재료조성물의 중요한 성분으로서 이용되고 있다. 이러한 수지나 전자재료분말 등의 전자재료는, 주로 전자부품용의 재료로서, 외장재 이외에 넓게 이용되고 있다.

[0003] 외장재로서는, 예를 들면 도 1에 나타내는 바와 같이, 1은 양 끝단에 칼날부를 갖는 코어(2)의 중앙오목부에 코일(3), 코어(2)의 양 끝단 칼날부에 외부단자전극(4, 4)을 갖고, 또한 그 코일(3) 위에 피복체에 의한 외장체(5)를 갖는 코일형 칩코일이지만, 그 피복체로서 이용된다. 또한, 이 코일형 칩코일은, 프린트배선판(6)의 회로패턴의 납땀랜드(6a, 6a)에 상기 전극(4, 4)이 땀납(7, 7)에 의해 접합되어 있다. 도시를 생략했지만 다른 칩부품도 이와 같이 하여 소정의 납땀랜드에 설치되어, 이들 부품을 포함한 프린트배선판(6)의 전면에도 외장체(8)가 설치된다.

- [0004] 그 외의 전자부품의 외장재로서는, IC칩을 피복하는 전자재료조성물로서, 에폭시수지, 말단 카르복실기 폴리부타디엔과 같은 반응성 액상고무를 주요성분으로서 함유하는 것이 알려져 있고, 반응성 액상고무에서 변성된 가요성 에폭시수지는 열충격성, 내습성이 있다고 여겨지고 있다(일본 특허공개공보 평성4-335556호 공보).
- [0005] 또한, 폴리실라이드계 폴리머를 함유하는 전자재료조성물을 이용하여, 상기의 코일형 칩코일의 피복체나, 그 코일심 등의 성형체, 그 외 전자 부품용의 충전체, 피복체, 외부전극 또는 접합체를 형성하면, 급격한 온도 변화나 선팅창계수의 차이에 의한 열응력에도 견디어, 그 열응력을 완화할 수도 있고, 유연성이 있어, 크랙도 발생하기 어려운 것이 알려져 있다(일본 특허공개공보 2001-11325호 공보).
- [0006] 그러나, 특히 코일형 칩코일의 외장재로서의 전자재료조성물은, 상기의 어느 공보에 기재된 것도, 경화성분을 함유하는 액체와, 피경화성분을 함유하는 액체의 두 가지 액체를 따로 따로 제조하여, 사용할 때에 혼합하여 사용한다고 하는, 이른바 두 가지 액체타입을 주로 하는 것이고, 제조할 때나 사용할 때에 시간이 걸려, 사용후의 것은 액체 중에서 반응이 진행하므로 다시 사용할 수 없는 것이 많고, 폐기하지 않을 수 없는 경우가 많아 쓸모없는 것이기 때문에, 제조, 보관 및 사용할 때에 한 가지 액체타입으로 좋은 전자재료조성물이 요구되고 있다.
- [0007] 또한, 하기의 성능이 요구되지만, 상기의 어느 공보에 기재의 것도 불충분하거나, 더 나은 개선이 요구되고 있다. 하기의 성능은, 그 외의 성형체 등의 전자재료조성물에 대해서도 각각에 있어서 필요하게 되는 성능에 대하여 개선이 요구된다.
- [0008] ① 환경온도변화에 의해서 파괴나 박리(剝離)가 생기지 않는다고 하는 신뢰성의 향상
- [0009] 상기의 코일형 칩코일과 같은 칩형의 인덕터부품은, 그 양 끝단의 전극은 회로기판의 납땜랜드에 리플로우(reflow) 납땜방법 등으로 접합되지만, 그 때 250℃ 이상의 온도의 용융납이 그 접합부에 부여된 후에 차가워지기 때문에, 고온과 상온에 노출되게 된다. 또한, 예를 들면 자동차에 탑재되는 전자부품 실장 회로기판에서는 열대지역에서도 한랭지역에서도 그 기능이 손상되지 않도록, 고온과 저온을 반복하는 분위기 하에서 그 성능을 조사하는, 이른바 히트사이클시험이 행하여지기 때문에, 외장재에는 이들 열충격에 견디지 않으면 안되는 성능이 요구된다.
- [0010] 외장재로서 이용하는 경우에는, 수지성분을 용제와 함께 혼합하여 얻게되는 전자재료조성물을 도포하여, 경화시키지만, 그 경화층은, 상기와 같은 환경온도의 변화에 의해서도, 그 신축에 따라서 변형을 발생하지 않고, 이에 따른 응력(열변형 응력)이 발생하기 어렵고, 잔류응력도 생기기 어렵고, 이 응력에 다 견딜수 없어 그 내부에서 파괴하는 응집파괴나, 상기 코일형 칩코일의 경우에서 말하면 코일부분으로부터 박리하는 박리파괴를 일으킨다고 하는 일이 없는 성능이 요구된다. 특히 인덕터부품의 경우, 상기의 코일형 칩코일과 같이, 페라이트분말, Al_2O_3 분말 등의 무기필러와 수지성분을 포함한 복합재료를 사용한 외장체를 갖는 것은, 인덕턴스값(L값)의 향상, 직류 하에서의 낮은 저항치화, 혹은 자기·공진주파수의 고주파화를 행할 수 있어, 그만큼 소형화할 수 있다고 하는 것과 같이 자기·전기특성의 향상을 도모할 수 있으므로 바람직하지만, 이와 같이 페라이트분말, Al_2O_3 분말 등의 무기필러를 높은 함유율로 수지와 복합시킨 경우에는, 그 분말을 복합하지 않는 수지만의 것에 비하면, 질긴 성질, 파단한계 신장(인장시험에 의한 파단 직전의 신장), 강도 등이 대폭으로 저하하므로, 이러한 열변형 응력에 의한 응집파괴나 박리파괴는 일어나기 쉬워, 이에 대응하는 성능이 요구된다.
- [0011] ②외장공정에 있어서의 취급성의 향상
- [0012] 외장체를 갖는 인덕터부품의 경우에는, 그 외장체의 형성공정에 있어서, 예를 들면 상기 코일형 칩코일의 경우로 말하면, 코일의 위에 경화성수지 등의 재료를 도료화하여 도포하고, 건조시켜, 수지를 반경화시키고 나서 형틀에 압입하여 가열(加熱整形)하고, 더욱 그 정형(整形) 후 가열하여 수지의 경화를 완료시키는, 이른바 정형공정을 마련하지만, 그 수지를 반경화시키고 나서 형틀에 압입할 때까지, 시간경과에 따라 주로 미반응의 수지성분의 브리드아웃(표출)이 일어나, 표면이 점착성을 띠고, 그 때문에 부품끼리가 붙어버려 형틀에 압입할 수 없게 되고, 또한, 형틀에 압입하더라도 특히 그 형태가 고무체인 경우에는, 정형 중에 가열경화시킨다고 해도, 그 복원압력에 의해 상기의 경우와 같이 주로 미반응의 수지성분의 브리드아웃이 일어나, 이것을 그대로 형틀로부터 나오게 하여, 다음 공정의 전극형성공정에 이송하면, 동일한 것이 함께 있을 때에 부품끼리가 붙어, 그 전극형성공정을 원활하게 행할 수 없게 되기 때문에, 이러한 일이 일어나지 않는 성능이 요구된다.
- [0013] 또한, 수지를 반경화시킨 상태는, 그 경화를 약간 진행시킨 상태이므로, 그 경화의 정도가 너무 낮으면, 형틀에 압입할 때에 그 입구의 가장자리가 벗겨지게 되고, 너무 높으면 형틀에 압입할 수 있더라도, 유동성이 저하하고 있으므로, 정형성이 손상되어, 정형면을 매끄러운 면으로 할 수 없기 때문에, 그 경화의 정도를 제어할 수 있는

성능이 요구된다. 구체적으로는, 그 경화의 진행상태를 체크하기 위해서, 손가락의 볼록한 부분을 도포물에 접촉시켜도 이것에 부착하지 않고, 점착성이 없어지는 상태, 이른바 탁프리 상태를 조사하는, 이른바 손가락 접촉 건조시험을 행하여, 이에 합격한 상태에 이르렀을 때를 형틀에 압입하는 시기로 하는 것도 행하여지고 있지만, 그것을 일률적으로 용이하게 행할 수 있는 성능이 요구된다.

[0014] ③ 외장체의 외관의 향상

[0015] 예를 들면 코일형 칩코일의 코일의 위에 외장재로서의 전자재료조성물은 도포되지만, 그 도포를 대기 중에서 행하면 그 도포 중에 공기가 말려 들어가, 특히 코일 위의 요철면의 경우에는 이것이 일어나기 쉽고, 그 도포물 중에 보이드(기포)가 생기지만, 그 도포물을 반경화시키기 위해서 경화제로 가열할 때에, 그 보이드가 팽창하여, 그 때 기초소지와 그 도포물의 수지성분과의 젖음이 좋지 않으면 좋지 않을수록, 수지 성분은 유동하기 어렵기 때문에, 그 보이드를 그 수지성분으로 메울 수 없어, 보이드는 그 도포물 중에 잔존하고, 일부는 도포물의 표면으로 나온다. 그대로 경화가 진행되는 것에 의해서, 그 보이드는 핀홀이 되어, 그 후의 정형공정에 있어서의 가열에 의한 수지분의 연화에서도 충분히 그 핀홀을 메우지 못하고, 그대로 남아 버려, 제품의 외관상의 불비에 의한 보류저하의 원인이 되지만, 외장재로서의 전자재료조성물에는 그러한 것이 없는 성능이 요구된다.

[0016] 본 발명의 제 1 목적은, 한가지 액체타입의 전자재료조성물, 이것을 이용한 전자용품 및 전자재료조성물의 사용방법을 제공하는 것에 있다.

[0017] 본 발명의 제 2 목적은, 환경온도의 변화에 의해서도 응집파괴나 박리파괴를 일으키기 어려운 전자재료조성물, 이것을 이용한 전자용품 및 전자재료조성물의 사용방법을 제공하는 것에 있다.

[0018] 본 발명의 제 3 목적은, 외장공정 등에 있어서 취급하기 쉬움을 향상시킬 수 있는 전자재료조성물, 이것을 이용한 전자용품 및 전자재료조성물의 사용방법을 제공하는 것에 있다.

[0019] 본 발명의 제 4 목적은, 외관을 해치지 않는 정형면 등을 형성할 수 있는 전자재료조성물, 이것을 이용한 전자용품 및 전자재료조성물의 사용방법을 제공하는 것에 있다.

[0020] 본 발명의 제 5 목적은, 경화한 도포물의 무기필러 함유량을 크게 한 경우에 있어서도, 전자용품에 외장체를 형성하는 것에 의해서 향상하는 자기·전기특성이 저하하기 어려운 전자재료조성물, 이것을 이용한 전자용품 및 전자재료조성물의 사용방법을 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

[0021] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해서, (1), 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성 수지와, 상기 에폭시기와 반응하는 경화성분으로서 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물을 적어도 함유하는 전자재료조성물을 제공하는 것이다.

[0022] 또한, 본 발명은, (2), 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성 수지로서 카르복실기를 갖는 부타디엔계 폴리머 변성 에폭시수지와, 상기 에폭시기와 반응하는 경화성분으로서 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물을 적어도 함유하는 전자재료조성물, (3), 초미분 실리카겔을 함유하는 상기 (1) 또는 (2)의 전자재료조성물, (4), 경화성분으로서 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물과는 다른 에폭시경화제를 함유하는 상기 (1) 내지 (3) 중의 어느 하나의 전자재료조성물, (5), 에폭시경화제가 페놀노볼락계 수지인 상기 (4)의 전자재료조성물, (6), 전자재료분말을 함유하는 상기 (1) 내지 (5) 중의 어느 하나의 전자재료조성물, (7), 전자재료 분말이 자성분말인 상기 (6)의 전자재료조성물, (8), 전자재료조성물을 전자용품에 이용하여 얻게 되는 전자재료로 이루어지는 형성체가 성형체로 이루어지는 성형체, 충전체로 이루어지는 충전체, 피복체로 이루어지는 피복체, 전극재로 이루어지는 전극, 또는 접합체로 이루어지는 접합체인 상기 (1) 내지 (7) 중의 어느 하나의 전자재료조성물, (9), 상기 (8)에 기재된 성형체, 충전체, 피복체, 전극 또는 접합체를 갖는 전자용품, (10), 피복체가 코일형 칩코일의 코일 위에 피복된 외장체이고, 상기 외장체를 갖는 코일형 칩코일인 상기 9에 기재된 전자용품, (11), 상기 (1) 내지 (8) 중의 어느 하나의 전자재료조성물을 반경화상태로 하여 이용하여, 상기 반경화상태의 성형체, 충전체, 피복체, 외부전극 또는 접합체를 갖는 전자용품을 형성하고, 이어서 완전하게 경화시켜 경화상태의 상기 성형체, 상기 충전체, 상기 피복체, 상기 외부전극 또는 상기 접합체를 갖는 전자용품을 얻는 전자재료조성물의 사용방법, (12), 상기 반경화상태의 피복체를 갖는 전자용품은 그 표면을 손가락 접촉 건조시킨 후에 형틀에 의해 가열정형하고, 열경화시켜 경화상태의 외장체를 형성한 전자용품을 얻는 상기 (11)의 전자재료조성물의 사용방법, (13), 에스테르계 용제와 석유계 용제를 질량비로 0:100~100:0으로 함유하는 전자재료조성물을 이용하여

반경화 상태의 피복체를 형성하는 상기 (12)의 전자재료조성물의 사용방법을 제공하는 것이다.

실시예

- [0028] 본 발명에 있어서, '에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지'로서는, 비스페놀 A형 에폭시수지 등의 비스페놀형 에폭시수지, 페놀 노볼락형 에폭시수지 등의 노볼락형 에폭시수지 이외의 공지의 에폭시수지를 들 수 있다. 또한, 이들의 에폭시수지와 카르복실기를 갖는 부타디엔계 폴리머를 반응시켜 얻게 되는 카르복실기를 갖는 부타디엔계 폴리머 변성 에폭시수지도 사용할 수 있다. 그 카르복실기를 갖는 부타디엔계 폴리머의 그 부타디엔계 폴리머로서는, 아크릴니트릴 부타디엔고무, 스틸렌 부타디엔 고무, 폴리 부타디엔을 들 수 있고, 이것들은 액상의 것이라도 좋다. 특히 카르복실기를 갖는 아크릴니트릴 부타디엔고무를 에폭시수지와 반응시켜 얻게 되는 카르복실기를 갖는 아크릴니트릴 부타디엔고무 변성 에폭시수지가 바람직하다. 분자의 말단에 카르복실기를 갖는 것은 바람직하다.
- [0029] 카르복실기를 갖는 부타디엔계 폴리머 변성 에폭시수지를 얻기 위해서는, 예를 들면 카르복실기를 갖는 아크릴니트릴 부타디엔고무 변성 에폭시수지는 이미 제조되어 있고, 그 외의 카르복실기를 갖는 부타디엔계 폴리머 변성 에폭시수지도 이것에 준해 제조할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 있어서, '말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물'로서는, 폴리에테르화합물의 말단에 카르복실기를 도입한 것이고, 예를 들면 폴리에테르 폴리올의 말단의 수산기를 산무수물 등과 반응시켜, 양자를 에스테르 결합 등으로 결합하여, 카르복실기를 도입한 것이다. 말단의 카르복실기는 단수라도 좋고, 복수라도 좋다. 또한, 말단뿐만 아니라, 분자쇄사슬의 중간에 같은 방법으로 카르복실기를 도입할 수 있는 것은 그것이라도 좋다.
- [0031] 폴리에테르 폴리올로서는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드, 스틸렌옥사이드 등의 방향족 옥사이드, 테트라히드로프란 등의 지환족 옥사이드 등의 환상 에테르화합물로부터 선택되는 적어도 1종, 즉 1종 또는 2종 이상을 부가 중합시켜 얻게 되는 폴리머라도 좋다. 예를 들면 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜의 부가공중합체 등의 폴리알킬렌글리콜을 들 수 있지만, 그 외의 것에 대해서도 이것에 준해 얻게 된다.
- [0032] 또한, 상기 환상 에테르화합물의 1종 또는 2종 이상으로, 2개 이상의 활성수소를 갖는 화합물의 1종 또는 2종 이상을 부가 중합시켜 얻게 되는 폴리에테르 폴리올이라도 좋다. 2개 이상의 활성수소를 갖는 화합물로서는, 다가(多價) 알코올, 아민류, 알카놀 아민류 등을 들 수 있다.
- [0033] 다가 알코올로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 글리세린, 1, 1, 1-트리메틸올프로판, 1, 2, 5-헥산트리올, 1, 3-부탄디올, 1, 4-부탄디올, 4, 4'-디히드록시 페닐프로판, 4, 4'-디히드록시 페닐메탄, 펜타에리스리톨 등을 들 수 있고, 아민류로서는, 에틸렌 디아민, 프로파놀아민 등을 들 수 있고, 알카놀 아민류로서는, 에탄올 아민, 프로파놀 아민 등을 들 수 있다.
- [0034] 폴리에테르 폴리올에 산무수물을 반응시켜 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물을 얻기 위해서는, 그 산무수물로서는 호박산, 글루탈산, 아디핀산, 아제라인산, 세파신산, 데카메틸렌디카르본산, 프탈산, 말레인산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산 등의 다가 카르본산의 무수물을 들 수 있다. 특히, 트리멜리트산을 이용한 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물이 에폭시수지와 경화성의 점에서 바람직하다.
- [0035] 이와 같이 하여 얻게 되는 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물의 분자량은, 중량평균 분자량으로 800~8000 이고, 바람직하게는 800~5000이다. 이 범위 내로 하는 것에 의해서 질긴 성질 및 내열성의 향상이 가능하게 된다.
- [0036] 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물은 에폭시계 경화성수지의 에폭시기와는 상온에서는 반응성이 낮고, 양자를 함유하는 용액은 시간경과에 따른 점도상승도 비교적 작아, 이른바 일액형(一液型)으로서 사용할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 전자재료조성물에는, 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성 수지, 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물 외에, 초미분 실리카겔을 함유하는 것이 바람직하다. 초미분 실리카겔로서는, 구체적으로는 RY200S(일본 아엘로질사제)를 들 수 있다.
- [0038] 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지와 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물의 사용비율(전자:후자)은, 질량비로 99:1~1:99를 들 수 있고, 바람직하게는 90:10~40:60이다. 또한, 초미분 실리카겔의 사용비율은, 수지

분에 대해서 1~70질량%가 바람직하다.

- [0039] 이와 같이 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물을 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지와 반응시켜 경화물을 형성하거나, 혹은 더욱 초미분 실리카겔을 함유시켜 경화물을 형성하면, 그 경화물에 대해 유리전이온도 Tg나 신장탄성률(Young's Modulus)을 저하시킬 수 있어, 이른바 유연성을 갖게 할 수 있지만, 이것에 의해 그 경화물에 대해 잔류응력을 완화할 수 있고, 특히 초미분 실리카겔을 병용한 경우에는 유효하고, 상기 ①의 각 성능을 향상시킬 수 있고, 특히 히트사이클 시험에 견디는 내히트사이클성을 향상시킬 수 있다. 특히, 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지로서, 카르복실기를 갖는 부타디엔계 폴리머 변성 에폭시수지, 특히 카르복실기를 갖는 아크릴니트릴 부타디엔고무 변성 에폭시수지를 사용한 경우, 혹은 이것과 상기의 에폭시수지와 병용한 경우에는, 전자는 보다 좋지만, 후자라도 고무변성에 의해 질긴 성질이 강해져, 내히트사이클성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0040] 상기 각 성분을 적당한 범위내로 설정하는 것에 의해서 상기의 성능을 보다 좋게 발휘하는 것이 가능하게 된다.
- [0041] 본 발명의 전자재료조성물에는, 상기의 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지, 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물 외에, 페놀노볼락수지, 크레졸 노볼락수지 등의 페놀노볼락계 수지를 함유시키면, 상기의 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물의 사용량을 줄여, 경화물의 유연성을 억제하고, 경도를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 상기의 초미분 실리카겔과 함께 함유시켜, 또, 종류와 사용비율을 특정한 용제를 함유시키는 것에 의해서, 상기 ②의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 이들 중, 그 용제로서는, 초산-2 부톡시에틸과 같은 비등점 100~200 ℃의 에스테르계 용제와 석유계 탄화수소 화합물과 같은 비등점 100~200℃의 석유계 용제를 질량비로 0:100~100:0으로 함유하는 용제를 이용함으로써, 용제 휘발속도를 조정하면, 코일형 칩코일과 같은 칩부품에 그 전자재료조성물을 도포하여, 반경화시킨 상태에서 서도 시간경과에 따라 미반응의 수지 성분 등이 브리드아웃하는 것을 억제할 수 있다. 이것은, 각각의 용제의 휘발속도의 영향이 크지만, 비교적극성, 비극성의 용제를 혼합하여 이용하는 것에 의해, 수지성분 등으로부터의 용제의 이탈성을 조정할 수 있는 영향도 있다고 말할 수 있다. 이러한 혼합용제는 다른 성분의 용해성을 갖게 하여 도포성을 갖게 하기 위해서도 필요하다고 하는 경우가 있다.
- [0043] 또한, 초미분 실리카겔의 사용에 대해서는, 다른 성분과의 사용비율은 상기와 같지만, 상기의 반경화물로 외장한 칩부품을 형틀에 압입할 때에 특히 고무제의 형틀에서는 복원압력을 많이 받아, 미반응의 수지성분 등이 밀려나오게 되도록 되어, 브리드아웃하지만, 그 브리드아웃된 성분을 실리카겔로 흡착하여, 정형물 표면의 점착성을 제어할 수 있어, 정형 후의 부품의 부착을 없게 하여, 다음 공정으로의 취급성을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 또한, 페놀노볼락계 수지에 대해서는, 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성 수지 100질량부에 대해서 0~60질량부, 바람직하게는 40~50질량부로 사용하지만, 상기의 반경화시킨 상태에서, 이 수지성분이 표면에 존재하면, 상온 때의 표면경도가 증가하기 때문에, 상기의 반경화물로 외장한 칩부품을 형틀에 압입할 때에, 그 형틀의 가장자리에서 벗겨지는 일이 없어지고, 게다가 이 수지성분은 가열정형할 때에는 열에 의해 연화하여, 유동성이 생겨 정형할 때의 형상을 나오게 하는 것을 손상시키는 일없이 양호한 정형을 행할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 전자재료조성물에는, 상기의 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지, 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물 외에, 필러를 함유시켜도 좋다. 필러로서는 실리카, 알루미늄, 페라이트, 은, 티탄산바륨, 니켈 등의 무기질분말을 들 수 있고, 후술하는 자성재료, 도전재료 등의 전자재료 분말도 필러의 기능을 가져, 필러라고 해도 좋지만, 4급 압모늄 양이온 변성 몬모리로나이트(Montmorillonite), 이 유사물 등의 점토질분말이 바람직하다. 이 점토질분말의 필러는, 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성 수지 100질량부에 대해서 0~10질량부, 바람직하게는 1~4질량부를 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0046] 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물은 페놀계 수지에 비하면, 에폭시기를 갖는 에폭시계 경화성수지와 반응은 완만하게 진행하기 때문에, 정형할 때의 가열에 의해 반경화상태의 외장물이 일단 연화할 때에, 그 양호한 유동성을 얻을 수 있어, 그 반경화상태의 외장물에 생기고 있는 핀홀을 그 수지분 등의 연화성물로 메울 수 있다. 또한, 그 반경화 때의 가열할 때 필러도, 특히 무기점토질의 것은 팽윤(膨潤)하면서 유동하므로, 예를 들면 코일형 칩코일의 외장의 경우에는 그 코일의 요철의 오목부를 그 필러가 메워 평탄화하고, 그 코일로 이루어지는 기초 소자에 대한 젖는 성질을 외관상은 향상시켜, 그 오목부의 존재에 의해 발생하기 쉬운 핀홀의 발생을 대폭으로 감소시키거나, 그 크기를 작게 할 수 있다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 상기의 각 성분을 함유하는 수지재료조성물 그 자체도 전자재료조성물로서 이용되지만, 전자재료 분말과 혼합하여 사용하는 것에 의해, 도전체 재료조성물, 자성체재료조성물 등의 전자재료조성물로서도

이용된다.

- [0048] 상기의 각 성분(필러를 사용하지 않는 경우는 이것을 제외하고, 그 외도 마찬가지이다)을 자성체재료분말과 함께 혼합하여 사용하는 경우에는, 자성체재료분말 0~60부피%, 상기의 각 성분 40~100부피%를 혼합하고, 이것들에 대해서, 필요에 따라서 다른 수지나 용제 이외의 첨가제를 가하여 (상기 수지재료조성물의 경우도 이것에 준한다), 자성체재료조성물을 얻는다. 자성체재료분말로서는 각종 페라이트분말을 사용할 수 있다. 또한, 상기 각 성분을 도전체재료분말과 함께 혼합하여 사용하는 경우에는, 도전체재료 0~60부피%, 상기 각 성분 40~100부피%를 혼합하고, 이것들에 대해서, 필요에 따라서 다른 수지나 용제 이외의 첨가제를 가하여, 도전체 재료조성물을 얻는다. 도전체재료분말로서는, 은, 동, 알루미늄 이외의 금속의 분말, 카본블랙을 들 수 있다. 폴리렌(C60, C70형 카본)도 사용할 수 있다. 또한, 상기의 예를 들면 '0~60부피%'는 '60부피% 이하', '60부피%보다 많지 않다'로 하더라도 좋고, 그 외의 '0~'의 경우도 이것에 준한다. 또한, 자성체재료분말, 도전체재료분말은 필러라고도 할 수 있는 것은 전술하였다.
- [0049] 본 발명에 있어서의 전자재료조성물은, 예폭시기를 갖는 예폭시계 경화성수지와 말단 카르복실기 변성 폴리에테르화합물을 자성분말 혹은 도전성분말과 같은 전자재료분말과 함께 혼합하여 사용하는 경우와, 그러한 자성분말 혹은 도전성분말과 같은 전자재료분말을 사용하지 않는 경우가 있지만, 전자로서는, 적당한 전자재료분말의 종류를 선택하는 것에 의해, 피복재(외장재), 성형재, 전극재료, 접합재 및 충전재로서 사용하는 경우를 들 수 있지만, 후자로서도, 이들의 각 재료로서 사용할 수 있는 것도 있어, 예를 들면 코일형 칩코일의 외장재로서 사용하는 경우를 들 수 있다.
- [0050] 이것들을 적용할 수 있는 전자용품으로서, 예를 들면 상기한 코일형 칩코일 등의 인덕터나, 전자부품 실장 회로기판 등을 들 수 있고, 그 외장재로서 사용할 수 있다. 칩형 전자부품의 경우에는, 상기의 코일 칩코일의 경우와 같이, 예를 들면 내열성 고무판에 각주(角柱)형상의 오목부를 갖는 형틀에 외장재의 도포물을 압입하여, 가열정형하는 방법이나, 인젝션법, 트랜스퍼법, 고무성형법, 주형법 중의 어느 하나에 의해 정형 혹은 성형하는 경우라도 좋다.
- [0051] 그 외의 적용할 수 있는 전자용품을 들면, 도 2에 나타내는 바와 같이, 9는 전자차폐 케이싱이고, 디스플레이부(10)와 그 외의 전자부품이 내장되는 본체(11)로 이루어지고, 양자 사이에 단부(12)가 설치되어 있지만, 이 케이싱 외벽의 전면에 전자실드층(13)의 피복체가 설치되어 있다. 또한, 도 3에 나타내는 바와 같이, 14는 LC적층 복합전자부품이고, 콘덴서부(15)와 인덕터부(16)의 사이에 접합체(17)가 개재되어, 그 양 끝단에는 외부단자전극(18, 18), 그 중앙에 콘덴서의 접지층 외부단자전극(19)이 형성되어 있다. 또한, 도 4에 나타내는 바와 같이, 20은 폭사(輻射) 노이즈 방지용 케이블이고, 피복 전선(21)인 케이블의 바깥둘레에 외피체(22)를 갖는다. 또한, 도 5에 나타내는 바와 같이, 23은 건물의 외벽이고, 전자차폐보드, 패널 또는 타일(24, 24...)의 연결고리에 전자차폐 코킹재가 충전되어, 충전체(25, 25...)가 형성되어 있다.
- [0052] 전자재료분말을 함유하지 않거나 혹은 이것과 그 외의 필러를 함유하지 않는 수지재료 조성물로 이루어지는 전자재료조성물의 경화물에 대해서는, 아래와 같은 물성값을 가질 수 있다.
- [0053] (a) 유리전이온도가 $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 인 것
- [0054] (b) 유리전이온도 이하의 온도에 있어서의 강성률이 10^8Pa 내지 10^{11}Pa 인 것
- [0055] (c) 유리전이온도 이상의 온도에 있어서의 강성률이 10^6Pa 내지 10^8Pa 인 것
- [0056] (d) 유리전이온도 이하의 온도에 있어서의 파단한계 신장율이 3% 이상인 것
- [0057] (e) 잔류응력값이 $200\text{gf}/\text{mm}^2$ 이하인 것
- [0058] 또한, 전자재료분말을 함유하거나 혹은 이것과 이 외의 필러를 함유하는 본 발명의 전자재료조성물의 경화물에 대해서는, 하기의 물성값을 가질 수 있다.
- [0059] (a)' 유리전이온도가 $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 인 것
- [0060] (b)' 유리전이온도 이하의 온도에 있어서의 강성률이 10^8Pa 내지 10^{10}Pa 인 것
- [0061] (c)' 유리전이온도 이상의 온도에 있어서의 강성률이 10^6Pa 내지 10^8Pa 인 것
- [0062] (d)' 유리전이온도 이하의 온도에 있어서의 파단한계 신장율이 1.5% 이상인 것

- [0063] (e)' 잔류응력값이 200gf/mm² 이하인 것
- [0064] 상기 (a), (a)'의 유리전이온도는, 시차주사열량계(DSC)에 의한 온도상승법에 의한 비열변화로부터의 유리전이 온도(Tg)의 측정값이다. 또한, 상기 (b), (b)'의 Tg 이하의 온도에 있어서의 강성률, 상기 (c), (c)'의 Tg 이상의 온도에 있어서의 강성률은, 레오미터에 의한 온도상승법에 의한 강성률 온도의존 측정값이다.
- [0065] 여기서, 온도에 대한 비열변화는, 유리상태로부터 고무상태로 이행하는 과정에 있어서는, 그 변화율이 크고, 그 변화율의 큰 것에 의해, 그 변화율이 작은 유리상태나 고무상태와 구별할 수 있지만, 그 변화율의 큰 범위의 변화곡선에 대응하는 온도범위에 유리전이온도가 있어, Tg로 표시한다.
- [0066] 동적 점탄성의 관점으로부터 말하면, 폴리머의 탄성요소의 크기를 나타내는 동적 저장탄성률(G')은, 온도의 상승에 수반하여 저하하지만, 열가소성 수지가 고무영역에서도 G'가 계속 저하하는데 대하여, 가교형의 폴리머는 고무영역에서는 G'가 계속 저하하는 일은 없고, 평탄 또는 상승한다. 한편, 폴리머의 점성요소의 크기를 나타내는 동적 손실탄성률(G'')과 온도관계는, 극대점을 갖는 곡선으로 나타나고, 또한, 역학적 손실(손실정점) $\tan \delta$ (δ 는 위상각(응력과 왜곡 벡터의 위상차))는, 응력과 변형의 단순진동의 위상차이로부터 측정할 수 있어, 그에 주어진 역학적 에너지가 발열 때문에 없어지는 정도를 나타내는 스케일이 되지만, 곡선 G'', $\tan \delta$ 의 피크값을 나타내는 온도가 동적 측정의 Tg(유리전이온도)가 되어, 이것을 상기의 유리전이온도 Tg라고 해도 좋다. 이 Tg를 높이기 위해서는 가교밀도의 증대를 피하거나, 페닐핵 등의 핵구조 농도가 높은 폴리머를 설계하고, Tg를 낮게 하기 위해서는 가교 밀도를 느슨하게 하거나, 예를 들면 지방산의 알킬사슬이나, 폴리에테르사슬, 고무의 고분자의 사슬의 폴리머로의 도입이나 가소제를 혼합하면 좋다. 또한, 자세한 것은 '최신 안료분산기술' (1993년, 기술정보협회 발행, 제 53~54쪽, 2. 1항)을 참조할 수 있다.
- [0067] 상기 (a)~(c), (a)'~(c)'의 특성의 점에서는, 종래의 전자재료분야에 사용되는 에폭시수지의 경화물은, Tg는 50℃보다 크고, Tg 이상의 고무상태에 있어서의 강성률은 10⁸Pa 이상이고, Tg 이하의 유리상태에서의 강성률은 3×10⁸Pa 내지 9×10⁹Pa인 것이 일반적이고, 한편, 통상의 탄성이 큰 가교한 고무는, Tg는 -50℃보다는 배 이상이나 낮은 것이 일반적이다. 본 발명은, 상기(a)'~(c)'의 특성을 갖는 것을 무기필러(전자재료분말을 포함한다) 함유량이 큰 전자재료로서 사용하여, 유연성, 절연 성질, 열응력에 대한 내성 등을 구비할 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용하는 수지성분은, 경화성인 것에 의해, 열가소성의 것과는 구별되어 있다. Tg를 상기 범위 내로 하는 것에 의해, 상기한 리플로우 납땜시험 등에 있어서 온도차가 있는 상황 하에 놓여진 경우의 내성, 내열성을 발휘할 수 있다. 또한, 강성률도 상기 범위 내로 하는 것에 의해, 열응력이나 기계적 응력의 완화성, 보형성을 발휘하는 것이 가능하게 된다.
- [0068] 이와 같이, 본 발명에 있어서 사용하는 전자재료조성물은, 무기필러 함유량이 큰 경우에서도 상기 (a)'~(c)'의 특성을 갖지만, 이러한 특성에 더욱 상기 (d)', (e)'의 특성을 더하는 것에 의해, 다른 재료와는 한층 잘 차별화 할 수 있다.
- [0069] 이 (d)'의 파단한계 신장율이 1.5% 이상의 값은, 전자용품 외장용 전자재료조성물의 경화물의 인장시험법에 의한 변형-응력(S-S) 커브에 의한 측정값이고, 파단을 일으키기까지 외력을 흡수할 수 있는 외력의 흡수성을 나타내는 것이다. 종래의 전자재료분야에 사용되는 에폭시수지의 경화물은, -50℃에 있어서의 5%의 전단변형에 의해서는 파괴를 일으키고, Tg 이하에서는 파단한계 신장율은 0.5~5%이다. 본 발명에 사용하는 전자재료조성물의 경화물은, Tg 이하에서는 1.5% 이상이지만, 바람직하게는 5% 이상이며, 50%를 넘어도 좋기 때문에, 이 점에서도 차이를 두드러지게 할 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 (e)'의 200gf/mm² 이하의 값은, 바이메탈법에 의한 변형측정값이다. 종래의 전자재료분야에 사용되는 에폭시수지의 경화물은, 25℃의 온도에서 100~350gf/mm²이지만, 본 발명에 사용하는 전자재료조성물의 경화물은, 200gf/mm² 이하, 바람직하게는 0~150gf/mm²로 할 수 있고, 보다 바람직하게는 100gf/mm² 보다 작게 하는 것이다.
- [0071] 상기 (d), (e)에 대해서도 상기의 것에 준한다.
- [0072] 이와 같이 상기 (a)~(e), (a)'~(e)'의 물성을 갖는 전자재료조성물의 경화물의 외장체를 갖는 외장 칩형 전자 부품은, -55℃와 +125℃의 분위기 하에 반복하여 놓여지는, 이른바 히트사이클시험(양 온도 사이의 1왕복이 1사이클)을 실시한 경우에, 그 외장체에 발생하는 크랙에 대해서는, 1000사이클에서도 100개의 부품 중 1개도 그 발생을 볼 수 없는데 비해, 종래의 에폭시수지를 사용한 조성물의 경화물에서는 100사이클에서 40%(100개의 부품 중 40개에 크랙이 발생, 이하 이것에 준한다), 300사이클에서 100%로도 된다.

- [0073] 또한, 본 발명의 것에서는, 마운터의 흡착노즐이 흡착하는 피흡착체의 부위인, 코일형 칩코일의 외장체 부분은 낮은 탄성률의 유연한 폴리머성분을 이용하는 것으로, 흡착노즐의 접촉면의 형상에 따른 형틀에 외장체가 변형하고, 양자의 사이에 빈틈이 생기지 않아, 그 결과 미끄러짐이 없어져, 마운트 손실을 저감할 수 있다. 마운트 후는 원래의 형상으로 복원하여, 부품의 외형상 불리하게 되는 일은 없다.
- [0074] 또한, 본 발명의 전자재료조성물은, 폴리머성분을 반경화상태로 하여 사용할 수 있지만, 이것에 의해, 가열온도, 가열시간을 제어할 수 있어, 예를 들면 적용하는 전자부품이나 전자용품의 열에 의한 손상을 없게 하거나 줄일 수 있음과 동시에, 그 외의 이점을 가질 수 있다.
- [0075] 실시예
- [0076] 다음에 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 또한 '부'는 '질량부'를 나타낸다.
- [0077] 실시예 1
- [0078] 이하의 배합물을 롤 밀 또는 교반분산기에 의해 혼합하여, 자성체재료조성물을 제조한다.
- [0079] (배합물)
- [0080] 카르복실기를 갖는 아크릴니트릴 부타디엔고무(CTBN) 변성 비스페놀형 에폭시수지
- [0081] {EPR-4023(CTBN분 15% 용액)}(아사히전화사제)(주제) 60~70부
- [0082] 말단 카르복실기 변성 폴리프로필렌 글리콜(경화제1) 10~20부
- [0083] 페놀노볼락수지
- [0084] {PSM4261 (군에이화학사제) (경화제2)} 20~40부
- [0085] 페라이트{M701(다이요유전사제 페라이트파우더)} 300~800부
- [0086] (필러1)
- [0087] 점토(4급 암모늄 양이온 변성 몬모리로나이트) 1~5부
- [0088] {벤톤27(RHEOX, INC사제)} (필러)
- [0089] 초미분 실리카겔(RY200S(일본 아엘로질사제) (필러 2) 3~8부
- [0090] 봉산 트리메틸(첨가제) 0.4~0.8부
- [0091] 에폭시수지 아민 애덕트(이미다르계){PN40(아지노모토사제)} 6~10부
- [0092] (경화촉매)
- [0093] 초산-2-부톡시에틸{BGA(다이셀화학사제)(용제1)} 30~35부
- [0094] 석유계 탄화수소화합물{solvesso 150(엡소 케미컬사제)(용제 2)} 40~45부
- [0095] 40~45부
- [0096] 또한, 말단 카르복실기 변성 폴리프로필렌 글리콜은 평균하여 1분자 당 말단 카르복실기의 수는 4개, 중량평균 분자량(GPC법)은 2,500이다.
- [0097] 상기 자성체재료조성물에 대해서, 그 제조 후 초기의 것과 상온에서 14일간 방치한 것에 대해서, B형 점토계를 이용해 25℃에서 점도를 측정했더니, 전자는 36Pa, 후자는 36.6Pa이고, 점도상승률[$\{(\text{후자}-\text{전자})/\text{전자}\} \times 100\%$]는 1.7%이었다.
- [0098] 상기 자성체재료조성물을 도 1의 코일형 칩코일(1)의 코일(3) 위에 노즐에 의해 주입하고, 건조시켜, 한층 더 경화로서 130℃, 5분간 가열하여, 반경화시켰다. 그 반경화의 도포물의 표면에 대하여 손가락 접촉 건조시험을 실시했더니, 합격이었다.
- [0099] 이어서, 실리콘 고무판에 각주형상 오목부를 형성하여 얻어지는 형틀의 그 오목부에 그 반경화의 도포물을 압입했더니, 그 가장자리에 벗겨지는 것도 없고, 가열경형되어, 그 정형 후 꺼내어 버를 제외한 후 더욱 완전 경화시켰다. 그 완전경화물에는 핀홀은 볼 수 없었다.

- [0100] 그 경화물의 외장체에 대해서, 시차주사 열량계(DSC)에 의해 온도상승법에 의해 비열변화를 측정했더니, Tg는 0~60℃의 범위로 할 수 있었다. 또, Tg 이하, Tg 이상에 있어서의 강성률을 레오미터에 의해 측정했더니, 각각 $10^8 \sim 10^{11}$ Pa, $10^6 \sim 10^8$ Pa로 할 수 있었다. 또, 판단한계 신장율을 인장시험법에 의한 S-S커브(응력-변형곡선)에 의해 측정했더니, 2~50%로 할 수 있었다. 그리고, 잔류응력을 바이메탈법에 의해 측정했더니, 0~150gf/mm²로 할 수 있었다.
- [0101] 또한, 상기의 경화물의 외장체에 대해서 잔류응력값을 바이메탈법(25℃)으로 측정함과 동시에, 그 부품의 인덕턴스값(L값)을 LCR미터 4285A에 의해 측정하여, 그 잔류응력값에 대한 L 변화율 $[(L_1-L)/L \times 100(L, L_1 \text{은 각각 외장 전(잔류응력 0), 외장 후(잔류응력발생때)의 인덕턴스값이다})]$ 를 구했더니, 0~-5%로 할 수 있었다.
- [0102] 또한, 상기와 같이 하여 외장한 코일형 칩코일 100개에 대해서, -55℃와 +125℃를 왕복하는 것을 1사이클로 하여 1000사이클 반복하는 히트사이클시험을 실시했더니, 크랙이 발생한 것은 볼 수 없었다.
- [0103] 실시예 1에 있어서, 용제2를 43.7부를 사용하지 않고, 그 대신에 용제1을 43.7부를 사용한 경우(용제1은 합계하여 75부 사용)에는, 용제 2를 사용하지 않았기 때문에, 손가락 접촉 건조시험에 합격을 위한 가열시간이 15분이 되어 길어졌지만, 초미분 실리카겔은 사용한 것에 의해, 이것도 사용하지 않았던 것 이외는 마찬가지로의 자성체 재료조성물을 이용한 것이 손가락 접촉 건조시험에 합격을 위해서 필요로 한 시간에 비하면 손가락 접촉 건조시험에 대한 성능은 뛰어나고, 그 외의 성능은 실시예 1의 것과 거의 같게 할 수 있다.
- [0104] 또한, 실시예 1에 있어서, 필러2를 사용하지 않았던 경우에는, 실시예 1의 경우와 같이는 편향은 볼 수 없다고 하는 것은 없었지만, 경화제1을 사용하고 있기 때문에, 그 대신에 경화제2를 사용한 경우(경화제2가 합계로 32.8부가 된다) (후술의 비교예 1)에 비해서는 훨씬 적고, 그 외의 성능은 실시예 1의 것과 거의 같게 할 수 있다.
- [0105] 또한, 실시예 1에 있어서, 필러3을 사용하지 않은 경우에는, 실시예 1의 경우 정도로는 정형 후의 제품끼리의 부착방지효과는 없다고 할 수 있지만, 그 외의 성능은 실시예 1의 것과 거의 같게 할 수 있다.
- [0106] 또한, 실시예 1에 있어서, 경화제2를 사용하지 않은 경우에는, 실시예 1의 경우 정도로는 형틀에 압입할 때의 그 가장자리에 벗겨지지 않는다고 하는 성능은 자주 없다고 할 수 있지만, 용제2를 사용하고 있기 때문에, 그 대신에 용제1을 사용한 경우(용제1을 합계로 75부 사용한다)에 비해, 그 성능은 개선되고 있어, 그 외의 성능은 실시예 1의 것과 거의 같게 할 수 있다.
- [0107] 상기에 있어서, 용제2, 필러2, 필러3, 경화제2의 각 성분을 임의로 2개 사용하지 않고, 그 때 비교적 사용량이 많은 성분의 경우에는 다른 동종의 것으로 충당한 경우에도, 나머지의 하나의 성분을 사용하는 것의 메리트가 있어, 이러한 전부를 사용하지 않더라도, 적어도 경화제1은 사용하므로, 어느 것도 그 메리트는 있다.
- [0108] 실시예 2
- [0109] 이하의 배합물을 롤 밀 또는 교반분산기에 의해 혼합하여, 자성체 재료조성물을 제조한다.
- [0110] (배합물)
- [0111] 비스페놀 A형 에폭시수지
- [0112] {EPICLON 1055(대일본 잉크화학공업사제)}(주제)} 40~55부
- [0113] 말단 카르복실기 변성 폴리프로필렌 글리콜(경화제1) 40~60부
- [0114] 페놀노블락수지
- [0115] {PSM4261(군에이화학사제)}(경화제2) 30~35부
- [0116] 페라이트{M701(다이요유전사제 페라이트파우더)} 200~500부
- [0117] (필러1)
- [0118] 초미분 실리카겔{RY200S(일본 아엘로질사제)}(필러2)} 2~6부
- [0119] 에폭시수지 아민에덕트(이미다르계){PN40(아지노모토사제)} 2~12부
- [0120] (경화촉매)

- [0121] 초산-2-부톡시에틸(BGA(도료가세이사제))(용제1)} 50~70부
- [0122] 상기 자성체 재료조성물에 대해서, 그 제조 후 초기의 것과 상온에서 14일간 방치한 것에 대해서 B형 점도계를 이용하여 25℃에서 점도를 측정했더니, 전자는 40Pa, 후자는 41Pa이고, 점도상승률 $\{[(\text{후자}-\text{전자})/\text{전자}] \times 100\}$ 은 2.5%이었다.
- [0123] 상기 자성체 재료조성물을 실시예 1과 같이 도 1의 코일형 칩코일(1)의 코일(3) 위에 노즐에 의해 주입하고, 건조시켜, 더욱 경화로서 130℃, 8분간 가열하여, 반경화시켰다. 그 반경화의 도포물의 표면에 대해서 손가락 접촉 건조시험을 실시했더니, 합격이었다. 이 경우에는 실시예 1의 경우에 비해, 용제2를 사용하지 않았기 때문에, 가열시간이 길어졌지만, 초미분 실리카겔은 사용한 것에 의해, 이것도 사용하지 않았던 것 이외는 마찬가지로의 자성체 재료조성물을 이용한 것은, 손가락 접촉 건조시험에 합격을 위해서는 더욱 시간을 필요로 한 경우에 비하면 손가락 접촉 건조시험에 대한 성능은 우수하였다.
- [0124] 이어서, 실리콘고무판에 각주형상 오목부를 형성하여 얻게 되는 형틀의 그 오목부에 그 반경화의 도포물을 압입했더니, 그 가장자리에 벗겨지는 일도 없이, 가열정형되어, 그 정형 후 꺼내어 버를 제외한 후 더욱 완전히 경화시켰다. 그 완전 경화물에는, 필터2를 사용하지 않았기 때문에, 실시예 1의 경우와 같은 편향은 볼 수 없다고 할 수는 없었지만, 경화제1을 사용하고 있기 때문에, 그 대신에 경화제2를 사용한 경우(경화제2가 합계로 32.8부가 된다)(비교예 1)에 비해서는 훨씬 적고, 그 외의 성능은 실시예 1의 것과 거의 같게 할 수 있다.
- [0125] 그 경화물의 외장체에 대해서, 시차주사열량계(DSC)에 의해 온도상승법에 의해 비열변화를 측정했더니, Tg는 -10~60℃의 범위로 할 수 있었다. 또한, Tg 이하, Tg 이상에 있어서의 강성률을 레오미터에 의해 측정했더니, 각각 $10^8 \sim 10^{11}$ Pa, $10^6 \sim 10^8$ Pa로 할 수 있었다. 또한, 판단한계 신장률을 인장시험법에 의한 S-S커브(응력-변형곡선)에 의해 측정했더니, 2~50%로 할 수 있었다. 그리고, 잔류응력을 바이메탈법에 의해 측정했더니, 0~150gf/mm²로 할 수 있었다.
- [0126] 또한, 상기의 경화물의 외장체에 대해서 잔류응력값을 바이메탈법 (25℃)으로 측정함과 동시에, 그 부품의 인덕턴스값(L값)을 LCR미터 4285A에 의해 측정하여, 그 잔류응력값에 대한 L변화율 $[(L_t-L)/L] \times 100\%$ (L, L_t은 각각 외장 전(잔류응력 0), 외장 후(잔류응력발생때)의 인덕턴스값이다)]를 구했더니, 0~-5%로 할 수 있었다.
- [0127] 또한, 상기와 같이 하여 외장한 코일형 칩코일 100개에 대해서, -55℃와 +125℃를 왕복하는 것을 1사이클로 하여 1000사이클 반복하는 히트사이클시험을 실시했더니, 크랙이 발생한 것은 볼 수 없었다.
- [0128] 실시예 3
- [0129] 실시예 1에 있어서, 필터1을 사용하지 않은 것 이외에는 마찬가지로의 전자재료조성물을 조제하여, 실시예 1과 같이 조사했더니, 완전경화물에는 편향은 볼 수 없었다.
- [0130] 또한, 그 경화물의 외장체에 대해서, 시차주사열량계(DSC)에 의해 온도상승법에 의해 비열변화를 측정했더니, Tg는 0~60℃의 범위로 할 수 있었다. 또, Tg 이하, Tg 이상에 있어서의 강성률을 레오미터에 의해 측정했더니, 각각 $10^8 \sim 10^9$ Pa, $10^6 \sim 10^8$ Pa로 할 수 있었다. 또한, 판단한계 신장율을 인장시험법에 의한 S-S커브(응력-변형곡선)에 의해 측정했더니, 10~100%로 할 수 있었다. 그리고, 잔류응력을 바이메탈법에 의해 측정했더니, 0~150gf/mm²로 할 수 있었다.
- [0131] 또한, 상기의 경화물의 외장체에 대해서 잔류응력값을 바이메탈법 (25℃)으로 측정함과 동시에, 그 부품의 인덕턴스값(L값)을 LCR미터 4285A에 의해 측정하여, 그 잔류응력값에 대한 L변화율 $[(L_t-L)/L] \times 100\%$ (L, L_t은 각각 외장 전(잔류응력 0), 외장 후(잔류응력발생때)의 인덕턴스값이다)]를 구했더니, 0~-5%로 할 수 있었다.
- [0132] 또한, 상기와 같이 하여 외장한 코일형 칩코일 100개에 대해서, -55℃와 +125℃를 왕복하는 것을 1사이클로 하여 1000사이클 반복하는 히트사이클시험을 실시했더니, 크랙이 발생한 것은 볼 수 없었다.
- [0133] 비교예 1
- [0134] 실시예 1에 있어서, 경화제1을 사용하지 않고, 그 대신에 경화제2를 사용한 것(경화제2가 합계로 32.8부가 된다) 이외는 마찬가지로 하여 자성체 재료조성물을 제조하여, 실시예 1과 같이 각종 성능을 조사하였다.
- [0135] 그 결과, 점도 상승률은 100%이고, 일액형으로서는 사용하지 않고, 손가락 접촉시험에 합격하기 위한 가열시간은 15분이고, 실시예 1의 것에 비해, 취급성도 나쁘고, 형틀에 압입할 때는 형틀의 가장자리에 벗겨지는 것도

볼 수 있고, 완전경화물에는 핀홀도 볼 수 있었다.

[0136] 그 경화물의 외장체에 대해서, 시차주사열량계(DSC)에 의해 온도상승법에 의해 비열변화를 측정했더니, T_g 는 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 의 범위이고, 또한, T_g 이하, T_g 이상에 있어서의 강성물을 레오미터에 의해 측정했더니, 각각 $10^8 \sim 10^{11}\text{Pa}$, $10^6 \sim 10^8\text{Pa}$ 이었다. 또한, 과단한계 신장률을 인장시험법에 의한 S-S커브(응력-변형곡선)에 의해 측정했더니 0.4%이었다. 그리고, 잔류응력을 바이메탈법에 의해 측정했더니, $300 \sim 600\text{gf}/\text{mm}^2$ 이었다.

[0137] 또한, 상기의 경화물의 외장체에 대해서 잔류응력값을 바이메탈법 (25°C)으로 측정함과 동시에, 그 부품의 인덕턴스값(L 값)을 LCR미터 4285A에 의해 측정하여, 그 잔류응력값에 대한 L 변화율 $[(L_t - L = \Delta L)/L \times 100\%]$ (L , L_t 은 각각 외장 전(잔류응력 0), 외장 후(잔류응력발생때)의 인덕턴스값이다)]을 구했더니, -10%이었다.

[0138] 또한, 상기와 같이 하여 외장한 코일형 칩코일 100개에 대해서, -55°C 와 $+125^\circ\text{C}$ 를 왕복하는 것을 1사이클로 하여 1000사이클 반복하는 히트사이클시험을 실시했더니, 크랙이 발생한 것은 100개 볼 수 있었다.

산업상 이용 가능성

[0139] 본 발명에 의하면, 말단 카르복실기 변성 폴리테트라화합물을 이용했기 때문에, 한가지 액체 타입으로 하더라도 점도의 시간경과에 따른 변화가 실용상 지장이 없고, 환경온도의 변화에 의해서도 응집과괴나 박리과괴를 일으키기 어렵고, 외장공정 등에 있어서 취급하기 쉬움을 향상시킬 수 있고, 게다가 외관을 손상시키지 않고, 더욱 이는 경화한 도포물의 무기필러 함유량을 크게 한 경우에 있어서도, 전자용품에 외장체를 형성하는 것에 의해서 향상하는 자기·전기특성이 저하하기 어려운 전자재료조성물, 이것을 사용한 전자용품 및 전자재료조성물의 사용방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은, 본 발명의 전자용품의 제 1 실시예의 프린트기판 탑재 전자 부품의 부분단면도이다.

[0024] 도 2는, 본 발명의 전자용품의 제 2 실시예의 케이싱의 단면도이다.

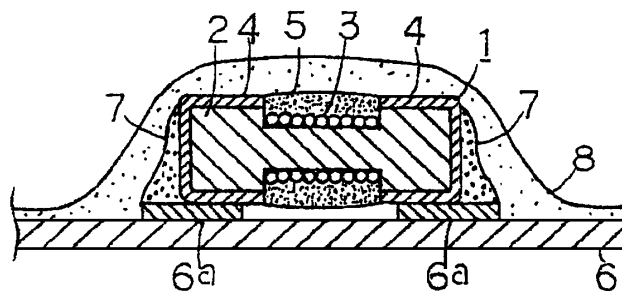
[0025] 도 3은, 본 발명의 전자용품의 제 3 실시예의 LC적층 복합전자부품의 사시도이다.

[0026] 도 4는, 본 발명의 전자용품의 제 4 실시예의 폭사(輻射)노이즈방지케이ابل이다.

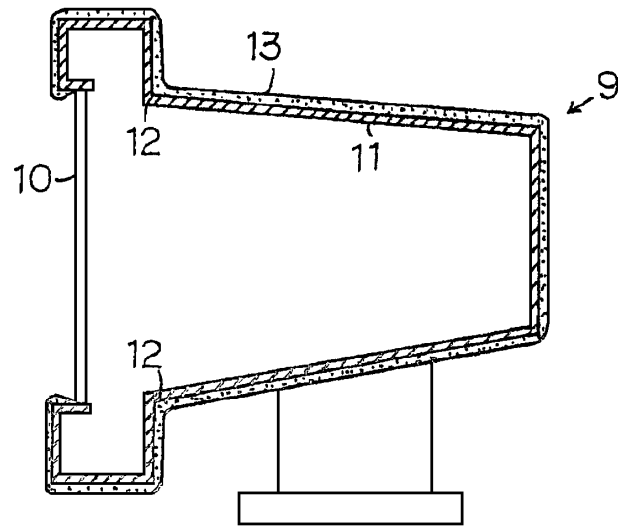
[0027] 도 5는, 본 발명의 전자용품의 제 5 실시예의 건물의 외벽의 일부 사시도이다.

도면

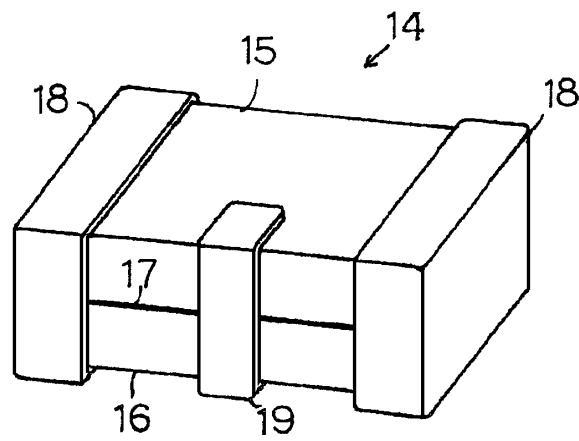
도면1



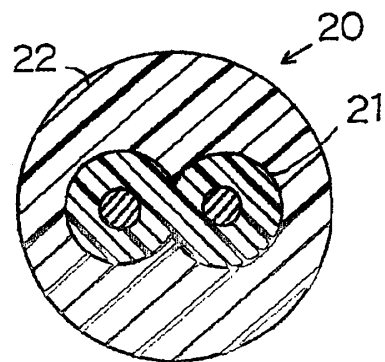
도면2



도면3



도면4



도면5

