

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4138001号
(P4138001)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 B 3/40 (2006.01)	HO 1 B 3/40 N
HO 1 L 23/29 (2006.01)	HO 1 L 23/30 R
HO 1 L 23/31 (2006.01)	CO 8 G 59/20
CO 8 G 59/20 (2006.01)	CO 8 L 63/00 C
CO 8 L 63/00 (2006.01)	CO 8 K 3/00

請求項の数 8 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-504686
 (86) (22) 出願日 平成8年6月5日(1996.6.5)
 (65) 公表番号 特表平11-508928
 (43) 公表日 平成11年8月3日(1999.8.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE1996/000993
 (87) 国際公開番号 W01997/002321
 (87) 国際公開日 平成9年1月23日(1997.1.23)
 審査請求日 平成15年6月5日(2003.6.5)
 (31) 優先権主張番号 19523897.4
 (32) 優先日 平成7年6月30日(1995.6.30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
 ミット ベシユレンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 D-70442 シュ
 ツツトガルト ポストファッハ 3002
 20
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 弁護士 ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気工学または電子工学部品の注型材料としてのシリコン変性エポキシ樹脂の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学的に結合した線状オルガノポリシロキサン基を有する第一のエポキシ樹脂を含有し、かつ多価の芳香族または脂環式ヒドロキシ化合物ベースの第二のエポキシ樹脂を含有し、ならびに硬化剤および鋳物質充填剤を含有し、その際、第一のエポキシ樹脂がエラストマーの性質を有し、かつ官能性のオキシラン基と線状オルガノポリシロキサン基との間に少なくとも1つの2官能性架橋可能な架橋分子および/または2官能性架橋分子の断片を有し、その際、2官能性架橋可能な架橋分子は、ビスフェノールA、ビスフェノールFからなる群から選択され、かつ2官能性架橋分子の断片は、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2COO-$ からなる群から選択される、硬化可能なエポキシ樹脂混合物の、電気工学または電子工学部品のための注型材料としての使用。

10

【請求項 2】

第二のエポキシ樹脂が脂環式エポキシ樹脂である、請求項 1 記載の使用。

【請求項 3】

脂環式エポキシ樹脂がヘキサヒドロフタル酸 - ビス - グリシジルステルである、請求項 2 記載の使用。

【請求項 4】

鋳物性充填剤が無定形二酸化ケイ素である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 5】

20

無定形二酸化ケイ素の割合が、硬化可能なエポキシ樹脂混合物に対して40～75重量%である、請求項1から4までのいずれか1項記載の使用。

【請求項6】

硬化剤がオレフィン系不飽和ジカルボン酸無水物と環式ジエンからなるジエン付加生成物である、請求項1から5までのいずれか1項記載の使用。

【請求項7】

エポキシ樹脂混合物が付加的に、エポキシ樹脂の陽イオンの架橋のための開始剤を含有する、請求項1から6までのいずれか1項記載の使用。

【請求項8】

エポキシ樹脂混合物がさらに硬化促進剤、顔料、カーボンブラック、カラーペースト、沈降抑制剤、消泡剤、および/または粘着助剤を別の添加物として含有する、請求項1から7までのいずれか1項記載の使用。

【発明の詳細な説明】

エポキシ樹脂ベースの注型材料を電気工学または電子工学部品の封入または被覆のために使用することは公知である。このような部品の例として、高圧点火コイル、電子回路または半導体、例えばダイオード、シリコンウエハからなるチップ、またはセンサが挙げられる。注型材料は、使用目的に応じて組合せが変化する、一連の様々な要求に応じなくてはならない。注型材料は特に、

大量生産の際に短い工程時間で加工できるように、通例の加工温度で、つまり室温および約80℃まで高めた温度で、良好な流動性を有し、

熱的に高い負荷がかけられる、つまりできる限り高いガラス転移温度を有し、

基板上で頻繁な温度変化の際にも良好に付着し、このためには低い熱膨張係数および高い内部可とう性が役立つ、

良好な誘電特性、特にわずかな誘電損および、少なくとも高圧領域で使用する際に、高い電気絶縁破壊耐性を有し、このためには可能な限りイオン性不純物を含有せず、かつ特に低いアルカリ金属含量を有しているべきである、

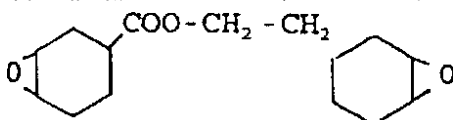
周囲温度および場合により高めた運転温度で、様々な環境の及ぼす影響に対して、例えば空気酸素による酸化分解に対して、燃料、オイルおよび塩霧に対して安定していなくてはならず、かつ

金属製基板を効果的に腐食から保護しなくてはならない。

米国特許第3,849,187号明細書にはトランジスタおよびその他の半導体素子のための封入剤が記載されており、これはエポキシ樹脂ならびにアミン、フェノール性ノボラック樹脂またはカルボン酸無水物を硬化剤として、およびさらにアルキルアルコキシシラン0.1～5%の添加剤を含有し、該アルキルアルコキシシランは低級アルコキシ基を2または3個有し、かつアルキル基にアミノ基またはエポキシ基を有する。該シランは封入剤の絶縁特性および耐久性を改善し、かつトランジスタまたは半導体素子の前処理または不動態化を不要にする。該封入剤の欠点は、高い脆弱性による不良な温度変化挙動である。

ドイツ国特許出願公開第3,229,558号明細書には電気工学部品のための含浸注型材料が記載されており、該注型材料はビスフェノールAおよび脂環式エポキシドをベースとするエポキシ樹脂、硬化剤としての変性ジカルボン酸無水物、促進剤としてのイミダゾール、および充填剤としての白亜からなる。該含浸材料は十分に満足のいくものではない。というのは該材料のガラス転移温度は比較的低く、熱膨張係数は比較的高く、かつ他方で可とう性は比較的低いからである。従って硬化した含浸材料は収縮、クラックおよび付着不良の傾向がある。

ドイツ国特許第3,913,488号明細書には電気工学および電子工学部品のための注型材料が記載されており、これは式：



10

20

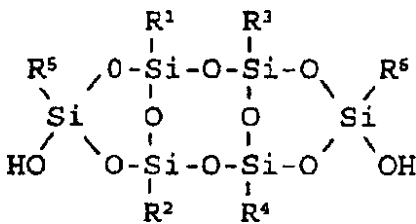
30

40

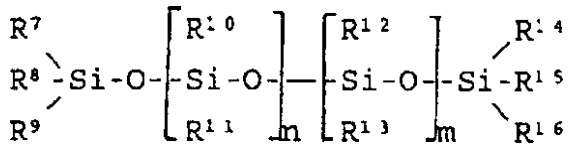
50

の低粘度の脂環式エポキシ樹脂または特定の多官能性エポキシノボラック樹脂；硬化剤としてのメチレンエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物（メチルナド酸無水物とも称する）；イミダゾールベースの硬化促進剤；場合によりエポキシシランで前処理した、特定の粒径を有する無定形二酸化ケイ素；染料ならびに最後に充填剤としてのガラス中空球を含有する。高い負荷のかかる部品のために使用する場合には、含浸材料の熱的な長期挙動ならびに温度変化挙動は十分ではない。

エポキシ樹脂ベースのこれらの公知の注型材料はシリコン化合物を含有していない。米国特許第4,560,716号明細書には、(a)エポキシ樹脂、(b)硬化剤、(c)錆の形成を防止する、ジチオリン酸、特定のジチオリン酸誘導体および/または特定のジチオカルバミド酸の金属塩または酸化ワックスの添加剤を含有する、エポキシ樹脂混合物が開示されている。さらに該エポキシ樹脂混合物は、(d)アルキルアリーールシルセスキオキサン(Alkylarylsilsesquioxan)および/またはオルガノシロキサンポリマーを含有する、第二の添加剤を含有していてもよい。アルキルアリーールシルセスキオキサンは一般式：



[式中、 $R^1 \sim R^6$ は同じかまたは異なり、かつアルキル基、アリーール基、アルケニル基またはアラルキル基を表す]で表される。オルガノシロキサンポリマーは一般式：



[式中、 $R^7 \sim R^{16}$ はアルキル基、アリーール基、アルケニル基、アルカリール基、水素またはヒドロキシル基を表し、 n ならびに m は0または1以上の整数を表す]に相当する。従って上記の刊行物は、環式または開鎖状のシリコン樹脂を含有するが、しかしエラストマーのポリオルガノシロキサン化合物を含有しない、エポキシ樹脂混合物を記載している。該エポキシ樹脂混合物は電気工学部品のための封入材料としての使用が推奨される。該樹脂混合物の錆の形成を防止する作用は、エポキシ樹脂と反応しない添加物が、封入後に封入した部品の表面へ移動し、かつここで錆に対する保護膜を形成することによるものである。任意の添加剤として挙げられている有機ケイ素材料は付加的に電気絶縁特性の損失を減少させる。

ドイツ国特許第3634084号明細書から、変性した、熱硬化性プラスチック(Duroplasten)に加工可能な反応樹脂混合物が公知であり、該混合物は反応樹脂としてエポキシ樹脂を含有していてもよく、かつさらに三次元に架橋したポリオルガノシロキサンゴムを粒径0.01~50 μm を有する粒子の形で含有しており、該ゴムはその表面に、場合により反応助剤として働く補助物質の存在下で、反応樹脂と化学的に反応する反応性の基を有する。該反応樹脂混合物は上記刊行物によれば、特に耐破壊性および耐衝撃性の、場合により成形した熱可塑性プラスチック、繊維強化プラスチック、電気工学における絶縁材料および積層プレス材料の製造に適している。しかしこれらは電気工学または電子工学部品のための注型材料としては推奨されない。

本発明の利点

本発明により、硬化可能なシリコン変性エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂混合物を、電気工学および電子工学部品のための注型材料として使用することにより、一方では加工技術上の性質であり、かつ他方では硬化した注型材料もしくは相応する注型部品の性能もしくは特性に関する利点が見られる。このことは特に半導体ベースの電子工学部品、例えばチップおよびダイオードを注型するための注型材料としての使用に該当し、これはこ

10

20

30

40

50

の場合、耐破壊性または耐衝撃性によるというよりもむしろ高い内部可とう性によるものである。

本発明による変性エポキシ樹脂混合物はまた、溶剤で希釈せずに、迅速な加工に十分な低い粘度を有し、これは約80 までの通例の加工温度では一般に50000 mPa・sを下回る。従って該混合物は大量生産にも適している。というのは硬化時間が短い、つまり温度次第でわずか10～120分となりうるからである。該注型材料は硬化後に封入した部品を、湿度による腐食も含めて、環境の及ぼす影響から著しく保護する。後者は注目に値する。というのは本発明による注型材料は、米国特許第4,560,716号明細書による封入材料中の錆の形成を防止するべき膜形成剤を含有している必要がなく、かつシリコーン変性エポキシ樹脂のシリコーン成分が化学的に、樹脂の、有機性でエポキシ基を有する成分と結合する、つまり不動化するからである。つまり該シリコーン成分は、米国特許第4,560,716号明細書による封入材料に含有されているような、エポキシ樹脂と化学的に結合せず、かつ従って封入した部品の表面へ移動することができ、ここでその防食作用を展開する、有機ケイ素化合物と同様の方法で効果が生じうるのではない(9欄、44～60行)。

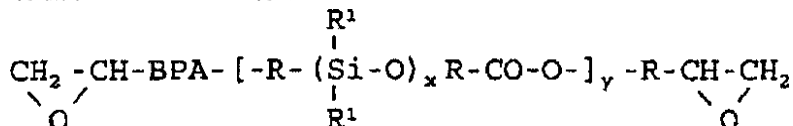
本発明により使用する、シリコーン変性エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂混合物は、硬化した状態で例えば220 までの高いガラス転移温度を有し、かつ必要とされる誘電特性をガラス転移温度に近い温度でも有する。該混合物は特に目的に応じて鋳物性充填剤の種類と量を選択する場合に、低い熱膨張係数を有し、従って温度変化の際に収縮およびクラックが生じないか、またはわずかであり、かつ頻繁な温度変化の際にも基板上での付着が優れているという傾向を有する。硬化した注型材料は、高い運転温度でも長時間にわたり環境の及ぼす影響に対して安定しており、従って空気酸素に対する優れた抵抗力および燃料、油および塩霧に対する同様の安定性を有する。エラストマーのシリコーンポリマーにより変性したエポキシ樹脂混合物は特に有利には発電機のダイオードのための注型材料として使用する。

発明の詳細

上記の利点は、硬化可能な、シリコーン変性エポキシ樹脂ならびに鋳物性充填剤を含有するエポキシ樹脂混合物を請求項1～9により注型材料として使用することにより達成される。

注型材料として使用するエポキシ樹脂混合物がシリコーン変性エポキシ樹脂を含有し、該樹脂中で有機性でエポキシ基を有する成分が化学的にシリコーン成分と結合していることは本発明の重要な特徴である。シリコーン成分は粒径1～25 μm、有利には1～20 μmの粒子の形のエラストマーのシリコーンポリマーであってもよい。このようなシリコーン変性エポキシ樹脂は、表面で化学的に結合したエポキシ基を有する、粒子形のエラストマーのポリオルガノシロキサンとも呼ばれることもある。この場合、化学的結合は直接エポキシ樹脂の反応性の基とケイ素粒子の表面に存在する基との反応によりもたらされる。あるいはその反応性の基がシリコーン粒子の表面ならびにエポキシ樹脂分子中の反応性の基と反応する、架橋分子により行われてもよい。上記の種類シリコーン変性エポキシ樹脂およびその製造は前記のドイツ国特許第3634084号明細書に記載されており、かつ特許権所有者であるハンゼ ヒェミー社(Hanse Chemie GmbH)から入手できる。

有機性でエポキシ基を含有する成分が分子中で化学的にシリコーン成分に結合している、シリコーン変性エポキシ樹脂の別の変法は、1つあるいは複数のポリオルガノシロキサンブロックおよび、エポキシ基を有し、かつ好ましくは例えばエーテルブリッジまたはカルボンエステル基を介してシリコーンブロックと化学的に結合している、1つまたは複数の有機性ブロックを有するシリコーンブロックコポリマーである。この例は式：



[式中、BPAはビスフェノールAの分子の基、Rは2価の有機基、例えばエチレンまた

10

20

30

40

50

はプロピレン基、および R^1 は低級アルキル基、例えばメチル基を表し、かつ x ならびに y はそれぞれ整数を表す]のシリコーン変性エポキシ樹脂である。記載した種類のシリコーンブロックコポリマーは公知であり、かつ同様にハンゼー ヒェミー社より入手可能である。

シリコーン変性エポキシ樹脂と並んで付加的にその他の通例のエポキシ樹脂を使用してもよい。このようなものとして特に、多価の芳香族または脂環式ヒドロキシル化合物をベースとした、公知のエポキシ樹脂が適切である。例えば芳香族ヒドロキシル化合物の誘導体として、ビスフェノールAまたはビスフェノールFならびにフェノールノボラック樹脂またはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテルが挙げられる。使用可能な脂環式エポキシ樹脂は例えばビス-エポキシ化した1,2,3,6-テトラヒドロ安息香酸-ベータ-1',2',3',6'-テトラヒドロフェニルエチルエステル、ヘキサヒドロ-*o*-フタル酸-ビス-グリシジルエステルなどである。脂肪族エポキシ樹脂、例えば1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルは付加的なエポキシ樹脂としての使用に適切である。

本発明により使用するエポキシ樹脂混合物のシリコーン成分は、粒子形でエポキシ基を有する有機基に化学的に結合したエラストマーのシリコーンポリマーであっても、あるいはシリコーンブロックコポリマー中のシロキサブロックの形であってもよく、その含量はシリコーン変性エポキシ樹脂および場合により併用した付加的なエポキシ樹脂に対して、5~40、特に10~20重量%である。シリコーン成分が前記よりも少ない場合、有利な製品特性が損なわれ、かつ特に硬化したエポキシ樹脂混合物の所望の内部可とう性が低下する。

本発明により使用するエポキシ樹脂混合物のもう1つの重要な特徴は、鉱物質充填剤の含量である。鉱物質充填剤を選択することによりエポキシド混合物の機能特性を変化させることができる。半導体ベースの電子工学部品および特にダイオードを封入するために使用する場合、無定形二酸化ケイ素が特に有効であることが判明した。これは相応に粉碎し、電気溶融したケイ酸である。その他の適切な鉱物質充填剤は例えば石英粉、酸化アルミニウムおよびドロマイトである(例えばKunststoffe, 72(1982), 228頁以降を参照)。鉱物質充填剤はその湿潤性を改善するためにエポキシ樹脂により公知の方法でシラン化されていてもよい。該充填剤は一般に平均粒径3~30 μ mを有し、かつ粒度分布範囲は狭くても広くてもよい。該充填剤を有利にはエポキシ樹脂および場合により硬化剤の総重量に対して40~75重量%、特に50~65重量%の量で使用する。

該エポキシ樹脂混合物は付加的な硬化剤なしにイオンのメカニズムにより自己硬化性であってもよい。その場合には該樹脂混合物はエポキシ樹脂以外に開始剤、例えばスルホニウム塩(欧州特許出願公開第0379464号明細書を参照)を含有する。しかし通例該樹脂混合物は、鎖を形成するか、または架橋する反応中で、エポキシ樹脂と反応する公知の硬化剤、例えば多価のカルボン酸、多価のカルボン酸または多価のアミンの無水物を含有する。特に好適な硬化剤はオレフィン系不飽和ジカルボン酸無水物、例えばマレイン酸無水物とジエン、特に環式ジエン、例えばシクロペンタジエンおよびメチルシクロペンタジエンからのジエン付加生成物である。これらのカルボン酸無水物で硬化したエポキシ樹脂混合物は特に高いガラス転移温度を有する。

エポキシ樹脂と硬化剤は好ましくはほぼ当量の量で使用する。1つの、または別の成分の、わずかな、例えば10%のモル過剰で、エポキシ樹脂混合物の機能特性を最適化することができる。

本発明により注型材料として使用するエポキシ樹脂混合物はその他の通例の添加剤を含有していてもよい。これらは特に通例の量で添加できる硬化促進剤、例えば第三アミンまたはイミダゾール、顔料、カーボンブラック、カラーペースト、流展性を改善する添加剤、沈降抑制剤、消泡剤、および/または粘着助剤である。

本発明により使用するエポキシ樹脂混合物は通例の方法で製造し、かつ加工する。該混合物を硬化剤で硬化させ、かつ直ちに加工するのではない場合、該混合物を2成分系として製造し、かつ貯蔵することが推奨される。このために一方ではシリコーン変性エポキシ樹

10

20

30

40

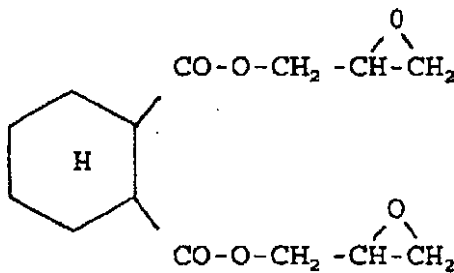
50

脂、場合により非変性エポキシ樹脂および充填剤（またはその一部）を混合して第一の成分に、および他方では硬化剤、場合により硬化促進剤、その他の充填剤および/または1種または複数の前記の添加剤を混合して第二の成分にすることができる。次いで加工のために両成分を、注型材料として適切な均質な混合物になるまで混合する。全ての混合工程のために、構成要素つまり成分に十分な剪断力をかけるような通例のミキサー、例えばスタチック式混合管、貫流型ミキサー、または振動型ミキサーが適切である。混合の作業は室温または適切に、例えば約80℃まで高めた温度で実施することができる。次いで注型可能な混合物を通例の方法で例えば注型法でダイオードを絶縁にするために使用することができる。このためには装置の設計に応じて1つあるいは複数の注型ノズルを使用する。

実施例

以下の成分をスタチック混合管で均質になるまで混合することにより注型材料を製造する：

エポキシド含量6.5～7.0当量/kg、25℃での粘度800～1050mPa·s、および25℃での比重1.20～1.24g/cm³を有する式：



の、ヘキサヒドロフタル酸 - ビス - グリシジルエステル75重量部、

ドイツ国特許出願公開第第3634084号明細書により製造した、平均粒径10μmを有するシリコン粒子40重量%で変性した、ヘキサヒドロフタル酸 - ビス - グリシジルエステル25重量部、

硬化剤としてメチルナド酸無水物105重量部、

促進剤としてイミダゾール1重量部、

平均粒径20μmを有する無定形石英粉330重量部。

注型材料として該混合物で発電器のためのダイオードを注型した。該ダイオードを注型材料の硬化のために100℃で1時間および200℃でもう1時間加熱した。硬化した注型材料は以下の特性を有していた。

線収縮 : 0.02% / C

ガラス転移温度 (T_g) : 210～215℃

熱膨張係数

T_g 以下 (10⁻⁶ / C) : 25～30

T_g 以上 (10⁻⁶ / C) : 90～100

塩素 : < 10 ppm

アルカリ金属 : < 2 ppm

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 0 8 K 3/00 (2006.01)

(72)発明者 ヴェルナー プファンダー

ドイツ連邦共和国 D - 7 0 7 3 4 フェルバッハ エッセンヴェーク 1 0

(72)発明者 イレーネ イェンリッヒ

ドイツ連邦共和国 D - 7 1 3 6 4 ヴィネンデン ビルクマンズヴァイラー シュトラーセ 1
9

(72)発明者 リヒャルト シュピッツ

ドイツ連邦共和国 D - 7 2 7 6 6 ロイトリンゲン レーマーシュタ インシュトラーセ 5 6

(72)発明者 ウーヴェ ケーラー

ドイツ連邦共和国 D - 7 1 6 8 6 レムゼック アウシュトラーセ 1 8

(72)発明者 ジークフリート シューラー

ドイツ連邦共和国 D - 7 2 8 2 9 エングスティンゲン マルティン シュトラーセ 1 7

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 2 6 7 0 0 (J P , A)

特開平 0 5 - 3 0 2 0 3 3 (J P , A)

特開昭 6 3 - 2 0 2 6 1 6 (J P , A)

特開昭 6 3 - 0 9 5 2 2 2 (J P , A)

特開昭 6 1 - 2 7 1 3 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 59/00 - 59/72

C08L 63/00 - 63/10

C08K 3/00 - 13/08