

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-5012

(P2017-5012A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/56 (2006.01)	H01L 21/56	T 4F204
C08L 63/00 (2006.01)	C08L 63/00	C 4J002
C08K 7/18 (2006.01)	C08K 7/18	4J036
C08G 59/20 (2006.01)	C08G 59/20	4M109
B29C 39/10 (2006.01)	B29C 39/10	5F061

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-114737 (P2015-114737)	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社
(22) 出願日	平成27年6月5日 (2015.6.5)	(74) 代理人	110001092 特許業務法人サクラ国際特許事務所
		(72) 発明者	渡辺 好造 東京都品川区東品川3丁目32番42号 京セラケミカル株式会社内
		(72) 発明者	藤浦 浩 東京都品川区東品川3丁目32番42号 京セラケミカル株式会社内
		(72) 発明者	浅野 悠香里 東京都品川区東品川3丁目32番42号 京セラケミカル株式会社内

最終頁に続く

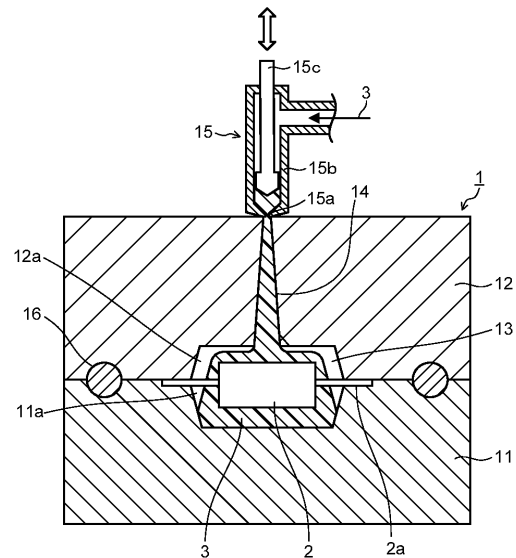
(54) 【発明の名称】 電子・電気部品の製造方法および電子・電気部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】熱硬化性樹脂により封止・モールドされた電子・電気部品であって、外観が良好でポイドなどのない高品質で高信頼性の電子・電気部品を、生産性良く、かつ簡便に製造する方法を提供する。

【解決手段】電子・電気部品素子2を成型型1(上型12、下型11)内に配置し、成型型内に固形状多官能エポキシ樹脂、および脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂、酸無水物、および球状溶融シリカを含む液状のエポキシ樹脂組成物3を注入して半硬化させる工程と、成型型を開放後、後硬化によりエポキシ樹脂組成物を完全硬化させる工程とを備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子・電気部品素子を成形型内に配置し、該成形型内に下記成分(A)～(C)を含む液状のエポキシ樹脂組成物を注入して半硬化させる工程と、前記成形型を開放後、後硬化により前記エポキシ樹脂組成物を完全硬化させる工程とを備えたことを特徴とする電子・電気部品の製造方法。

(A)(a-1)固形状多官能エポキシ樹脂、および(a-2)脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂、

(B)酸無水物、および

(C)球状溶融シリカ

10

【請求項 2】

成分(a-1)が多官能フェノール型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載の電子・電気部品の製造方法。

【請求項 3】

成分(A)が、(a-3)液状ビスフェノール型エポキシ樹脂をさらに含むことを特徴とする請求項1または2記載の電子・電気部品の製造方法。

【請求項 4】

前記エポキシ樹脂組成物は、成分(A)100質量部当たり、成分(C)を200～700質量部含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の電子・電気部品の製造方法。

20

【請求項 5】

前記成形型を開放直後の前記エポキシ樹脂組成物の硬化物の示差走査熱量測定(DSC)による硬化反応率が30～55%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の電子・電気部品の製造方法。

【請求項 6】

前記成形型内で前記エポキシ樹脂組成物を90～110℃で5～25分間加熱して半硬化させることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の電子・電気部品の製造方法。

【請求項 7】

成分(C)は、粒径1μm以上6μm未満の粒子を10～40質量%、粒径6μm以上200μm以下の粒子を60～90質量%含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の電子・電気部品の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項1乃至7のいずれか1項記載の電子・電気部品の製造方法で製造されて成ることを特徴とする電子・電気部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、本発明は、電子・電気部品の製造方法、およびそのような方法を用いて製造される電子・電気部品に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、電子・電気機器、自動車機器、化学機器などの機器においては小型化・軽量化が進み、それに伴い、それらに搭載する電子・電気部品に使用する絶縁材料に対する要求も一段と厳しくなっている。

【0003】

従来、この種の用途の絶縁材料としては熱硬化性樹脂が広く用いられており、なかでもエポキシ樹脂は、耐熱性、耐薬品性が良好で、機械的特性に優れるうえ、硬化剤および各種添加剤との組合せにより、目的に応じた配合設計が実現できることから、多用されている。

50

【0004】

このようなエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を用いて電子・電気部品を封止・モールドする方法としては、部品を収容したケースまたは金型内に液状の熱硬化性樹脂を、常圧または真空下で注入滴下して硬化させる方法（注形法）が一般に用いられている（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

また、金型温度を比較的低温（50～150）に保ち、金型のキャビティ内に比較的低い圧力（0.1～10kg/cm²）で液状の熱硬化性樹脂を射出充填して成形する方法（射出成形法）も知られている（例えば、特許文献2参照。）。

【0006】

しかしながら、これらの従来方法は、いずれも成形に時間がかかり生産性が低い上に、部品によっては、その容積や熱容量、熱硬化性樹脂が硬化する際の反応熱などを考慮して、多段で複雑な成形硬化条件を設定する必要があった。さらに、前者の方法では、樹脂の滴下面に相当する成形体の一面が覆われていないため、外観が不良で、また後者の方法では、樹脂の未充填部分やポイドが生じやすいという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-5890号公報

【特許文献2】特開平8-288321号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記従来技術の課題を解決するためになされたもので、熱硬化性樹脂により封止・モールドされた電子・電気部品であって、外観が良好でポイドなどのない高品質で高信頼性の電子・電気部品を、生産性良く、かつ簡便に製造することができる方法、およびそのような方法によって製造された電子・電気部品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一態様に係る電子・電気部品の製造方法は、電子・電気部品素子を成形型内に配置し、該成形型内に下記成分（A）～（C）を含む液状のエポキシ樹脂組成物を注入して半硬化させる工程と、前記成形型を開放後、後硬化により前記エポキシ樹脂組成物を完全硬化させる工程とを備えたことを特徴としている。

（A）（a-1）固形状多官能エポキシ樹脂、および（a-2）脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂、

（B）酸無水物、および

（C）球状溶融シリカ

【0010】

また、本発明の他の一態様に係る電子・電気部品は、上記電子・電気部品の製造方法により製造されて成ることを特徴としている。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、熱硬化性樹脂により封止・モールドされた電子・電気部品であって、外観が良好でポイドなどのない高品質で高信頼性の電子・電気部品を、生産性良く、かつ簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態により製造される過程にある電子・電気部品を概略的に示す断面図である。

【図2】本発明の一実施形態により製造される電子・電気部品の一例を概略的に示す断面

10

20

30

40

50

図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。説明は図面に基づいて行うが、それらの図面は単に図解のために提供されるものであって、本発明はそれらの図面により何ら限定されるものではない。また、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、厚みの比率などは実際のものとは異なることに留意されたい。

【0014】

図1は、本発明の一実施形態により製造される過程にある電子・電気部品を概略的に示す断面図であり、また、図2は、本発明の一実施形態を適用して製造された電子・電気部品を概略的に示す断面図である。

10

【0015】

図1において、1は、本実施形態において成形型として使用する射出成型用の金型を示している。金型1は、下型11と上型12とから構成され、これらの下型11および上型12にはそれぞれ凹部11a、12aが形成されている。この凹部11a、12aがキャビティ13を構成する。上型12には、また、キャビティ13に連通する樹脂注入口となるスプルー14が設けられ、このスプルー14には、液状のエポキシ樹脂組成物3を注入するための射出ノズル15が接続されている。この射出ノズル15からスプルー14を介してキャビティ13内に液状のエポキシ樹脂組成物3を注入して射出成形を行い、電子・電気部品を製造する。

20

【0016】

まず、所定の温度に制御した下型11の凹部11a内に電子・電気部品素子2を配置し、その上に射出ノズル15を接続した上型12を被嵌し、下型11との接合部を気密にシールするとともに、キャビティ13内を真空ポンプなど(図示を省略)により吸引し、例えば、10 Torr (約1.33 kPa)にまで減圧する。電子・電気部品素子2は、その本体の側面から延びる端子2aを有しており、これらの端子2aが下型11と上型12との接合部で挟持されるように配置される。図1において、16は、上型12と下型11との接合部を気密にシールするシール部材を示している。

【0017】

次いで、射出ノズル15の先端部15aを開き、液状のエポキシ樹脂組成物3を、下型11と上型12との間のキャビティ13内に射出する。射出ノズル15は、ノズル本管15b内にプランジャ15cが同心的に配設され、このプランジャ15cを上下動させることによって、ノズル先端部15aを開閉し、液状のエポキシ樹脂組成物3をキャビティ13内に断続的に射出できるようになっている。プランジャ15cを上昇させ、先端部15aを開いて、液状のエポキシ樹脂組成物3を射出する。なお、本発明において用いられる液状のエポキシ樹脂組成物については後述する。

30

【0018】

液状のエポキシ樹脂組成物3がキャビティ13内に十分に充填されたところで、下型11および上型12を加熱して液状のエポキシ樹脂組成物3を硬化させる。本実施形態では、このとき、液状のエポキシ樹脂組成物3を完全硬化させず、半硬化させる。ここで、「半硬化」とは、後で最終製品として使用されるために完全に硬化する前に反応を停止させた状態を意味し、通常「B - Stage」と称される状態をいう。

40

【0019】

本発明においては、充填した液状のエポキシ樹脂組成物3の示差走査熱量測定(DSC)による硬化反応率が30~55%の範囲になるような条件で加熱することが好ましい。硬化反応率が30%未満では、硬化が不十分なために、形状を保持したまま金型から硬化物を容易に取り出すことができないか、または困難となる。また、硬化反応率が55%を超えるような条件では、硬化に時間がかかり生産性を十分に向上させることができないおそれがある。また、生産性の低下を防止するため、短時間に硬化させた場合には、硬化収縮などにより内部応力が発生し、クラックなどの欠陥が発生しやすくなる。金型からの取

50

り出しを容易にし、また、硬化物における欠陥の発生を防止し、かつ生産性を高めるためには、硬化反応率が40～50%の範囲になるような条件で加熱することがより好ましい。

【0020】

なお、上記エポキシ樹脂組成物のDSCによる硬化反応率は、未硬化のエポキシ樹脂組成物から採取した試料（未硬化試料）および硬化後のエポキシ樹脂組成物から採取した試料（測定試料）について、それぞれDSC測定を行って各試料の発熱量を求め、未硬化試料の発熱量を H_0 、測定試料の発熱量を H_1 としたとき、次式（1）により算出される値である。

$$\text{硬化反応率（\%）} = \{ (H_0 - H_1) / H_0 \} \times 100 \quad \dots (1)$$

10

【0021】

この後、金型1を開放し、半硬化成形品である、半硬化状態のエポキシ樹脂組成物で封止・モールドされた電子・電気部品素子2を取出し、後硬化により半硬化状態のエポキシ樹脂組成物を完全硬化させる。後硬化工程は、金型1から取り出した複数の半硬化成型品を一括して加熱ステージ上に放置したり、加熱オープン中に放置したりすることにより行うことができる。後硬化は、複数の半硬化成型品を一括して処理することができる。これにより、図2に示すような、電子・電気部品素子2がエポキシ樹脂組成物の完全硬化物4で覆われて保護された電子・電気部品5が得られる。なお、電子・電気部品5は、端子2aの端部が硬化物4の外に突出して、他の機器などと接続できるようになっている。

【0022】

20

本実施形態の電子・電気部品の製造方法においては、30～55%という低い硬化反応率で金型から取り出すことができるため、金型内での成形時間を短縮することができ、生産性を高めることができる。また、硬化の大半を後硬化で行うことができるので、成型段階での複雑な成形硬化条件を設定する必要もない。

【0023】

本実施形態において、液状のエポキシ樹脂組成物を金型に注入する際には、液状のエポキシ樹脂組成物の射出温度を低温に設定した上で、高温の金型へ注入充填して硬化させることが好ましい。

具体的には、液状のエポキシ樹脂組成物の射出温度は50～70℃が好ましい。50℃未満では流動性が悪くなるおそれがある。一方、70℃を超えると射出ノズル内で一部硬化乃至ゲル化反応が進行するおそれがある。また、液状のエポキシ樹脂組成物の射出速度は0.2～5.0L/分が好ましい。0.2L/分未満では生産性が低下し、一方、5.0L/分を超えると、気泡の巻き込みにより硬化物内にポイドが発生するおそれがある。

30

【0024】

また、液状のエポキシ樹脂組成物の射出粘度は0.5～2Pa・sが好ましい。0.5Pa・s未満では、成形品にバリが発生したり、金型に設けられている脱気用の孔に詰まりが生じたりするおそれがある。一方、2Pa・sを超えると流動性が低下し、場合により金型内に配置した電子・電気部品素子を損傷させるおそれがある。

【0025】

エポキシ樹脂組成物を金型内で半硬化させる際の温度条件としては、90～110℃が好ましく、時間は5～25分程度が好ましい。温度が90℃未満では、硬化反応が十分に進行しないおそれがあり、110℃を超えると、硬化が急速に進んで、電子・電気部品素子の空隙にエポキシ樹脂組成物が均一に充填されないおそれがある。また、前述したような、硬化収縮などにより内部応力が発生し、クラックなどの欠陥が発生しやすくなるという問題が生じるおそれがある。一方、時間が5分未満では、硬化乃至ゲル化が不十分で、成型品の金型からの取り出しが困難になるおそれがあり、25分を超えると、成形時間が長いために、生産性を十分に向上させることができない。

40

【0026】

また、その際の加圧条件としては、0.2～10MPaが好ましい。0.2MPa未満では、樹脂の未充填部分やポイドが生じるおそれがある。一方、10MPaを超えると、

50

電子・電気部品素子を損傷させるおそれがある。

【0027】

半硬化成形品を金型から取り出した後の後硬化は、例えば、100 で2時間加熱することにより行うことができるが、その後、さらに150～180 程度の温度で加熱してもよい。

【0028】

なお、射出ノズルなどには、エポキシ樹脂組成物を所望の温度まで加温できるヒータなどの加温手段を設けてもよい。また、金型は、ステンレス鋼などの耐熱性および耐食性を有する金属からなるものが好ましい。

【0029】

本発明の方法が適用される電子・電気部品素子としては、例えば、巻線を収納した固定子鉄心(コイル)部品の他、コネクタ、スイッチ、リレー、コンデンサ、トランス、抵抗器、集積回路、発光ダイオード(LED)などが挙げられる。

【0030】

次に、本発明の電子・電気部品の製造方法で使用する液状のエポキシ樹脂組成物について説明する。

【0031】

本発明で用いる液状のエポキシ樹脂組成物は、(A)(a-1)固形状多官能エポキシ樹脂、および(a-2)脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂、(B)酸無水物、および(C)球状溶融シリカを必須成分として含有するものである。

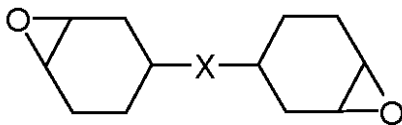
【0032】

(A)成分中の(a-1)成分の固形状多官能エポキシ樹脂は、1分子中に3個以上のグリシジル基(エポキシ基)を有する常温(25)で固形状のエポキシ樹脂であれば、特に制限されることなく使用される。その具体例としては、ポリグリシジルエーテル、3官能フェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有多官能型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。(a-1)成分の固形状多官能エポキシ樹脂としては、なかでも、3官能フェノール型エポキシ樹脂が好ましい。3官能フェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、三菱化学(株)製の商品名「jER1032H60」などが例示される。(a-1)成分を使用することで、組成物の耐熱性も向上させることができる。

【0033】

(A)成分中の(a-2)成分の脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式(1)で表される構造を有するものが挙げられる。

【化1】



… (1)

【0034】

上記一般式(1)において、Xは連結基を示し、例えば、単結合、2価の炭化水素基、カルボニル基(-CO-)、エーテル結合(-O-)、エステル結合(-COO-)、アミド結合(-CONH-)、カーボネート結合(-OCO-)、およびこれらが複数個連結した基などが挙げられる。

【0035】

上記2価の炭化水素基としては、炭素数が1～18の、直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基や2価の脂環式炭化水素基(特に2価のシクロアルキレン基)などが例示される。さらに、直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基としては、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などが例示される。また、2価の脂環式炭化水素基としては、1,2-シクロペンチレン、1,3-シクロペンチレン、シクロペ

10

20

30

40

50

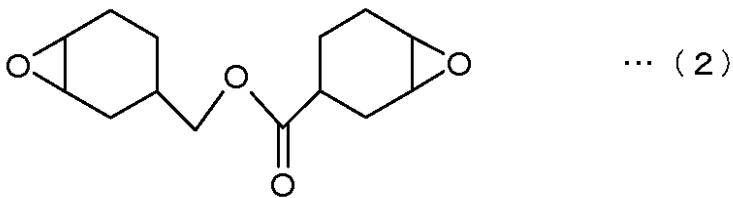
ンチリデン、1, 2 - シクロヘキシレン、1, 3 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基などが例示される。

【0036】

上記一般式(1)で表される脂環式エポキシ樹脂は、例えば、対応する脂環式オレフィン化合物を脂肪族過カルボン酸などによって酸化させることにより製造される。(a-2)成分の脂環式エポキシ樹脂としては、特に下記式(2)で表される3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが好ましい。市販品としては、例えば、(株)ダイセル社製の商品名「セロキサイド2021P」などが例示される。このような(a-2)成分を使用することで、電子・電気部品において、エポキシ樹脂と内部部品との密着性も向上させることができる。

10

【化2】



【0037】

本発明においては、上記(a-1)成分の固形状多官能エポキシ樹脂、および(a-2)成分の脂環式エポキシ樹脂とともに、(a-3)(a-1)成分および(a-2)成分以外のエポキシ樹脂、を用いることが好ましい。この(a-3)成分のエポキシ樹脂は、(a-1)成分および(a-2)成分以外のエポキシ樹脂であって、1分子中に2個以上のグリシジル基(エポキシ基)を有するものであれば、従来より知られるエポキシ樹脂のなかから1種以上を適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エーテルまたはポリエーテル型エポキシ樹脂(1, 4 - シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、4, 4' - イソプロピリデンジシクロヘキサノールジグリシジルエーテル等)、エステルまたはポリエステル型エポキシ樹脂(ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4 - エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、トリグリシジルイソシアヌレート等)、ウレタン型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジル変性ポリブタジエン、グリシジル変性トリアジン樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、可とう性エポキシ樹脂、メタクリル変性エポキシ樹脂、アクリル変性エポキシ樹脂、特殊変性エポキシ樹脂、側鎖水酸基アルキル変性エポキシ樹脂、長鎖アルキル変性エポキシ樹脂、イミド変性エポキシ樹脂、CTBN変性エポキシ樹脂等を使用することができる。

20

30

40

【0038】

(a-3)成分のエポキシ樹脂は、常温で液状であることが好ましいが、常温で固体のものであっても、液状のエポキシ樹脂、反応性希釈剤、溶剤などに希釈分散することにより液状にして用いることができる。好ましい液状のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、1, 4 - シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、4, 4' - イソプロピリデンジシクロヘキサノールジグリシジルエーテル、可とう性エポキシ樹脂が挙げられる。なかでも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポ

50

キシ樹脂が好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂が特に好ましい。(a-3)成分のエポキシ樹脂として特に好適なビスフェノール A 型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、三井石油化学(株)製の商品名「R140P」などが例示される。

【0039】

上記(a-3)成分を併用する場合、上記(a-1)成分と(a-2)成分は、(a-3)成分100質量部に対して、(a-1)成分が10~40質量部、(a-2)成分が10~20質量部が好ましく、(a-1)成分と(a-2)成分の合計量が30~50質量部であるとより好ましい。(a-1)成分が10質量部未満では、粘度が高くなり含浸性が低下する。40質量部を超えると、組成物の耐熱性が低下する。同様に、(a-2)成分が10質量部未満では、粘度が高くなり含浸性が低下する。20質量部を超えると、組成物の耐熱性が低下する。

10

【0040】

(B)成分の酸無水物は、上記(A)成分の硬化剤であり、従来、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されているものであれば、特に制限されることなく使用することができる。具体的には、例えば、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水メチルハイミック酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などが使用される。これらは1種を単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0041】

(B)成分の酸無水物としては、なかでも、無水メチルハイミック酸が水分に対して耐性があり、かつ保存安定性も良好なことから好ましい。

20

【0042】

(B)成分の硬化剤の配合量は、上記(A)成分中のエポキシ基1当量当たり、0.7~1.1当量となる範囲が好ましく、0.8~1.0当量となる範囲がより好ましい。酸無水物の配合量が前記範囲を外れると、硬化物の耐熱性、機械的特性、耐湿性などの特性が低下するおそれがある。

なお、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、従来、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されているフェノール樹脂硬化剤、アミン硬化剤、イミダゾール化合物、潜在性硬化剤、イソシアネート化合物、カチオン系硬化剤などの硬化剤を配合してもよい。

【0043】

なお、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、従来、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されているフェノール樹脂硬化剤、アミン硬化剤、イミダゾール化合物、潜在性硬化剤、イソシアネート化合物、カチオン系硬化剤などの硬化剤を配合してもよい。

30

【0044】

(C)成分の球状溶融シリカとしては、平均粒径が1~40 μm のものが好ましく、3~35 μm のものがより好ましい。許容される最大粒径は200 μm 程度である。平均粒径が1 μm 以上であれば、組成物は適度な粘度を有することができ、40 μm 以下であれば、沈降が抑えられる。ここで、球状溶融シリカの平均粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置により測定した個数積算分布における50%粒径(D50値)である。なお、市販の平均粒径の異なる複数種の球状溶融シリカを使用する場合、混合後の平均粒径が上記条件を満たしていればよい。

40

なお、流動性の点からは、(C)成分の球状溶融シリカは、粒径1 μm 以上6 μm 未満の粒子を10~40質量%、粒径6 μm 以上200 μm 以下の粒子を60~90質量%含有するものであることがより好ましい。

【0045】

(C)成分の球状溶融シリカの配合量は、(A)成分のエポキシ樹脂100質量部に対して、200~700質量部の範囲が好ましく、400~650質量部の範囲がより好ましく、400~555質量部の範囲がより一層好ましい。200質量部未満では、硬化物収縮により電子・電気部品の歪みや破損などが発生しやすくなり、一方、700質量部を超えると、射出時の流動性が低下し、未充填部分が発生するおそれがある。200~70

50

0 質量部の範囲内であれば、良好な耐熱衝撃性や機械的特性などが得られる。

【0046】

なお、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、従来、この種の樹脂組成物に配合される充填剤を配合してもよい。併用する充填剤は、無機系および有機系のいずれであってもよい。無機系充填材としては、例えば、窒化珪素、アルミナ、窒化アルミニウム、炭酸カルシウム、マグネシア、ペーナイト、水酸化アルミニウム、タルクなどが挙げられる。球状溶融シリカ以外のシリカ、例えば、破碎溶融シリカや結晶シリカなども使用可能である。有機系充填剤としては、例えば、シリコーン樹脂、ポリテトラフロロエチレン等のフッ素樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ベンゾグアナミンやメラミンとホルムアルデヒドとの架橋物等が挙げられる。さらに、シリカとアクリル樹脂との複合材など、有機化合物と無機化合物を複合した充填材等も使用される。これらの充填剤は、分散性等を高めるため、アルコキシシラン、アシロキシシラン、シラザン、オルガノアミノシラン等のシランカップリング材等により表面処理が施されていてもよい。

10

【0047】

本発明に使用するエポキシ樹脂組成物は、上記(A)～(C)成分を必須成分とするものであるが、硬化特性を改善するために、さらに(D)硬化促進剤を添加することができる。(D)硬化促進剤は、上記(A)成分と(B)成分との硬化を促進することができるものであれば、特に制限されることなく使用することができる。

【0048】

使用可能な硬化促進剤の例としては、イミダゾール系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、有機ホスフィン系硬化促進剤、ジアザピクロ系硬化促進剤、ウレア系硬化促進剤、有機ボロン塩系硬化促進剤、ポリアミド系硬化促進剤等が挙げられる。硬化性、接着性の観点から、なかでもイミダゾール系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤が好ましく、アミン系硬化促進剤がより好ましい。

20

【0049】

イミダゾール系硬化促進剤の具体例としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-n-プロピルイミダゾール、2-ウンデシル-1H-イミダゾール、2-ヘプタデシル-1H-イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、4-メチル-2-フェニル-1H-イミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、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、2,4-ジアミノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール、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、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール塩酸塩、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト等が挙げられる。

30

40

【0050】

アミン系硬化促進剤の具体例としては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、脂環式

50

及び複素環式アミン類、変性ポリアミン類、グアニジン、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、アミンイミド、三フッ化ホウ素 - ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素 - モノエチルアミン錯体、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミンなどが挙げられる。

【0051】

ウレア系硬化促進剤の具体例としては、例えば、芳香族ジメチルウレア、脂肪族ジメチルウレア、3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア (DCMU)、3 - (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア、2, 4 - ビス(3, 3 - ジメチルウレイド)トルエンなどが挙げられる。

ジアザピシクロ系硬化促進剤の具体例としては、例えば、1, 8 - ジアザピシクロ(5.4.0)ウンデセン - 7などが挙げられる。

有機ホスフィン系硬化促進剤の具体例としては、例えば、トリフェニルホスフィン塩などが挙げられる。

【0052】

この(D)成分の硬化促進剤の配合量は、硬化促進性および硬化物物性のバランスなどの点から、上記(A)成分のエポキシ樹脂100質量部に対して、0.1~10質量部の範囲が好ましく、0.4~5質量部の範囲がより好ましい。0.1質量部未満では、硬化不良により電気特性、膜厚均一性などが低下するおそれがあり、また、10質量部を超えると、保存安定性などが低下するおそれがある。

【0053】

本発明に使用するエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて、例えば、カップリング剤、離型剤、着色剤、低応力付与剤、消泡剤などの各種添加剤を、本発明の効果を阻害しない範囲で配合することができる。カップリング剤としては、例えば、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。離型剤としては、例えば、合成ワックス、天然ワックス、直鎖脂肪族の金属塩、酸アミド、エステル類などが挙げられる。着色剤としては、例えば、カーボンブラック、コバルトブルーなどが挙げられる。低応力付与剤としては、例えば、シリコーンオイル、シリコーンゴムなどが挙げられる。

【0054】

本発明に使用するエポキシ樹脂組成物の調製は、上述したような(A)エポキシ樹脂、(B)酸無水物、および(C)球状溶融シリカと、必要に応じて配合される各種成分とを十分に混合することにより行われる。予め(A)エポキシ樹脂を含む主剤組成物と(B)酸無水物を含む硬化剤組成物を調製して、いわゆる2液型エポキシ樹脂組成物とし、使用時にそれらを混合するようにしてもよい。混合後、50~70 に予熱し、減圧下で脱泡した後、成形型に射出注入することが好ましい。

【0055】

以上、実施形態を示して本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々の変更を行うことが可能である。また、上記実施形態には種々の段階の説明が含まれており、開示される複数の構成要件を適宜組み合わせることにより種々の発明が抽出され得る。例えば、実施形態に示される全構成要件からいくつかの構成要件が削除されても、発明が解決しようとする課題の欄で述べた課題の少なくとも1つが解決できている場合には、このいくつかの構成要件が削除された構成が発明として抽出され得る。

【実施例】

【0056】

次に、本発明を実施例および比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において使用した材料は表1に示した通りである。

【0057】

10

20

30

40

【表 1】

	商品名(メーカー)	備考
エポキシ樹脂 I	R140P(三井石油化学(株))	ビスフェノールA型エポキシ樹脂, エポキシ当量 188g/eq
エポキシ樹脂 II	IER1032H60(三菱化学(株))	多官能フェノール型エポキシ樹脂, エポキシ当量 169g/eq
エポキシ樹脂 III	セロキサイド2021P(ダイセル(株))	脂環式エポキシ樹脂, エポキシ当量 137g/eq
消泡剤	TSA720 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ(株))	
シランカップリング剤	A-187(日本ユニカー(株))	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
顔料	ECB602(アイカ工業(株))	カーボンブラック
破砕溶融シリカ I	RD-9((株)龍森)	平均粒径(d50) 15μm
破砕溶融シリカ II	RD-120((株)龍森)	平均粒径(d50) 29μm
球状溶融シリカ I	WX((株)龍森)	平均粒径(d50) 1.0μm, 粒径1μm以上6μm未満100質量%
球状溶融シリカ II	S210(マイクロン社)	平均粒径(d50) 25.7μm, 粒径1μm以上6μm未満24質量%, 粒径6μm以上200μm未満76質量%
球状溶融シリカ III	SC30(マイクロン社)	平均粒径(d50) 33.5μm, 粒径1μm以上6μm未満12質量%, 粒径6μm以上200μm未満88質量%
球状溶融シリカ IV	SP60(マイクロン社)	平均粒径(d50) 2.3μm, 粒径1μm以上6μm未満98質量%, 粒径6μm以上200μm未満2質量%
硬化剤 I	MHAC-P(日立化成(株))	無水メチルハハイミック酸(メチル-3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸), 酸無水物当量 178g/eq
硬化剤 II	HN7000(日立化成(株))	メチルヘキサヒドロ無水フタル酸, 酸無水物当量 168g/eq
硬化促進剤	U-CAT2030(サンアポロ(株))	アミン系硬化促進剤

10

20

30

40

【0058】

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 6

表 1 に示すエポキシ樹脂 I、II および III、顔料、消泡剤、シランカップリング剤、破砕溶融シリカ I および II、球状溶融シリカ I、II、III および IV、硬化剤 I および II、硬化促進剤を用い、それぞれ表 2 に示す配合割合で各原料を均一に攪拌混合して主剤組成物および硬化剤組成物を調製した。さらに、これらの主剤組成物および硬化剤組成物を均一に攪拌混合し脱泡して、液状のエポキシ樹脂組成物を調製した。

【0059】

50

次いで、図 1 に示す金型 1 を用い、調製された上記液状エポキシ樹脂組成物により電子・電気部品素子の封止を行った。すなわち、まず、金型 1 の下型 1 1 の凹部 1 1 a に封止すべき電子・電気部品素子を収容し、上型 1 2 を被嵌して、金型 1 を組み立てた。次に、上記エポキシ樹脂組成物を、射出ノズル 1 5 のノズル本管 1 5 b 内に導入し、下型 1 1 と上型 1 2 との間のキャビティ 1 3 内を真空ポンプにて 1 0 Torr まで真空引きした。プランジャ 1 5 c を作動させ、キャビティ 1 3 内に充填速度 0 . 5 L / min、射出温度 6 0 で、エポキシ樹脂組成物を射出充填した後、0 . 5 MPa の加圧下、下型 1 1 および上型 1 2 を加熱し、1 0 0 で 1 0 分間の条件でエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた。その後、金型 1 を開放し、硬化物を金型 1 から取り出した後、1 0 0 で 2 時間、1 5 0 で 2 時間および 1 8 0 で 2 時間の条件で後硬化を行い、樹脂で封止された電子・電気部品を製造した。

10

【 0 0 6 0 】

上記各実施例および各比較例で得られた液状エポキシ樹脂組成物について、下記に示す方法で各種特性を評価し、その結果を表 2 に併せ示した。

【 0 0 6 1 】

(1) 粘度

J I S C 2 1 0 5 の粘度測定法に準拠して、B R O O K F I E L D 粘度計 (品番 : D V - I I) により、ローター N o . 3 4 s p i n d l e を用い、温度 6 0 、回転数 1 0 r p m の条件で測定した。

(2) ゲルタイム

J I S C 2 1 0 5 の試験管法に準拠して、エポキシ樹脂組成物を試験管中に 1 0 g 量り取り、1 4 0 のオイルバス中にて樹脂組成物がゲルになるまでの時間を測定した。

20

(3) 充填剤 (シリカ) の沈降性

プラスチック製の試験管にエポキシ樹脂組成物を 4 4 g 注入後、所定の硬化条件 (1 0 0 で 2 時間、1 5 0 で 2 時間および 1 8 0 で 2 時間) で硬化させる。硬化物の上方部 1 0 m m を切断して硬化物比重 (S_{up}) を測定する。同様に、硬化物の下方部 1 0 m m を切断して硬化物比重 (S_{down}) を測定し、上方の硬化物比重 (S_{up}) と下方の硬化物比重 (S_{down}) の比 (S_{up} / S_{down}) を算出する。比 (S_{up} / S_{down}) が 1 . 0 0 に近いほど充填剤の沈降が少ないことを示す。

(4) 成形性

成形後の電子・電気部品を任意の切断面で切断し、その切断面における樹脂硬化物中のボイドの有無を目視で確認し、下記の基準で評価した。

30

：ボイドなし

：僅かにボイドあり (実用上問題なし)

x : 多数のボイドあり (実用上問題あり)

(5) 硬化反応率 (脱型時)

成形前の未硬化状態のエポキシ樹脂組成物と脱型直後の成形品から採取した樹脂片について、示差走査熱量計 (セイコーインスツルメンツ (株) 製) により D S C 測定を行った。具体的には、測定サンプル約 1 0 m g を昇温速度 1 0 / 分で昇温させたときの D S C 曲線を測定し、成形前の樹脂組成物の発熱量 (H_0) および金型から取り出し直後の樹脂片の発熱量 (H_1) から、次式により算出した。

40

$$\text{硬化反応率 (\%)} = \{ (H_0 - H_1) / H_0 \} \times 1 0 0$$

(6) ガラス転移点 (T_g)

エポキシ樹脂組成物を 1 0 0 で 2 時間、1 5 0 で 2 時間、さらに 1 8 0 で 2 時間の条件で硬化させて作製した試料について、熱分析装置 T M A / S S 1 5 0 (セイコーインスツルメンツ社製 型名) により、室温から 2 5 0 まで昇温して (昇温速度 1 0 / 分) 熱膨張曲線を測定し、変位点の midpoint から求めた。

(7) 熱膨張係数 (線膨張係数) 1 および 2

(6) で求めた熱膨張曲線において、ガラス転移温度 T_g よりも低い温度領域から熱膨張係数 1 を、またガラス転移温度 T_g よりも高い温度領域から熱膨張係数 2 を求めた

50

°

(8) 曲げ強さ、曲げ弾性率、曲げ伸び

エポキシ樹脂組成物を 100 で 3 時間、次いで、150 で 3 時間硬化させてサンプル片 (幅 10 mm × 高さ 4 mm × 長さ 80 mm) を作製し、JIS K 6911 に準拠して、温度 25 で測定した。

【 0062 】

【表 2】

	実施例						比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
エポキシ樹脂 I	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
エポキシ樹脂 II	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
エポキシ樹脂 III	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
顔料	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
消泡剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
シランカップリング剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
破砕溶融シリカ I	-	-	-	-	-	-	-	200	305	-	-	305	200
破砕溶融シリカ II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200	305	-	-
球状溶融シリカ I	40	61	40	40	61	-	-	-	-	-	-	-	-
球状溶融シリカ II	160	240	160	160	244	-	-	-	-	-	-	-	-
球状溶融シリカ III	-	-	-	-	-	160	240	-	-	-	-	-	-
球状溶融シリカ IV	-	-	-	-	-	40	61	-	-	-	-	-	-
硬化剤 I	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤 II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
硬化促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
消泡剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
破砕溶融シリカ I	-	-	-	-	-	-	-	205	315	-	-	155	-
破砕溶融シリカ II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	205	315	160	-
球状溶融シリカ II	200	300	184.5	164	252	-	-	-	-	-	-	-	-
球状溶融シリカ III	-	-	-	-	-	205	315	-	-	-	-	-	-
球状溶融シリカ IV	-	-	20.5	41	63	-	-	-	-	-	-	-	200
粘度[60°C](Pa·s)	50	70	60	75	80	85	85	60	45	95	40	35	40
ゲルタイム(秒)	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185	175
充填剤(シリカ)の沈降性	1.725	1.824	1.727	1.731	1.733	1.725	1.811	1.733	1.800	1.709	1.800	1.780	1.817
硬化物比重(上方)S _{up}	1.738	1.835	1.729	1.741	1.745	1.743	1.833	1.810	1.865	1.825	1.838	1.840	1.839
硬化物比重(下方)S _{down}	0.993	0.994	0.999	0.994	0.993	0.990	0.988	0.957	0.965	0.936	0.979	0.967	0.988
S _{up} /S _{down}	○	○	◎	◎	○	○	○	×	×	×	×	○	◎
成形性(ボイドの有無)	40	40	40	40	40	40	40	45	40	45	40	40	45
硬化反応率[100°C×10分](%)	199	200	195	197	198	197	197	199	199	198	198	199	130
ガラス転移点T _g (°C)	24.5	18.5	25.8	26.6	19.0	26.4	18.7	26.4	19.0	27.5	20.6	21.0	26.0
線膨張係数α1(ppm/k)	88.4	72.5	91.6	91.9	75.0	99.2	70.1	99.2	70.1	97.5	76.5	91.0	92.0
線膨張係数α2(ppm/k)	125	130	124	130	128	125	130	125	130	120	115	130	135
曲げ強さ(MPa)	10320	13800	10620	14400	10650	10620	14400	10600	14400	10300	14500	14700	10450
曲げ弾性率(MPa)	1.9	1.3	1.8	1.4	1.8	1.8	1.5	1.8	1.4	1.7	1.6	1.6	1.9
曲げ伸び													

10

20

30

40

【0063】

表 2 から明らかなように、固形状多官能エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂が配合され、かつ充填剤として球状溶融シリカが添加された実施例では、組成物の流動性が良好で、充填剤の沈降も少なく、ボイドの生成が抑制された高品質で、かつ耐熱性にも優れる

50

電子・電気部品が得られることが確認された。一方、充填剤として破碎溶融シリカが添加された比較例 1 ~ 5 では、流動性、充填剤の沈降、およびボイド生成のいずれかで良好な結果が得られず、球状溶融シリカが添加されているものの、固形状多官能エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂が未配合の比較例 6 では、流動性、充填剤の沈降、およびボイド生成については良好な結果が得られたものの、耐熱性が不十分であった。

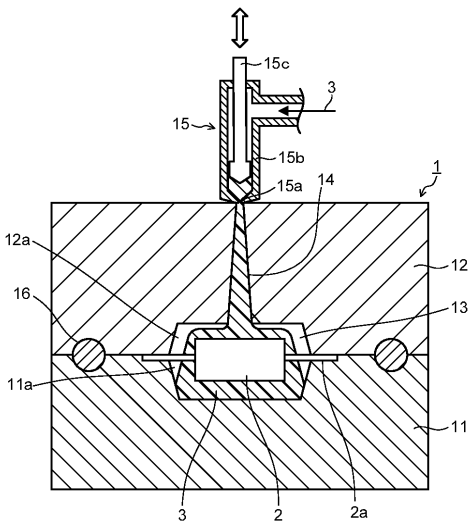
【符号の説明】

【 0 0 6 4 】

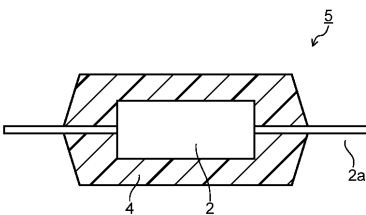
1 ... 金型、2 ... 電子・電気部品素子、3 ... 液状のエポキシ樹脂組成物、4 ... エポキシ樹脂組成物の（完全）硬化物、5 ... 電子・電気部品、1 1 ... 下型、1 2 ... 上型、1 3 ... キャビティ、1 5 ... 射出ノズル。

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
H 0 1 L 23/29	(2006.01)		H 0 1 L	23/30		R
H 0 1 L 23/31	(2006.01)		B 2 9 K	63:00		
B 2 9 K 63/00	(2006.01)					

Fターム(参考) 4F204 AA39 AB03 AB17 AD03 AD19 AH33 AH37 AR06 AR11 AR15
 EA03 EA07 EB01 EB12 EF01 EF27 EK13 EK17 EK25
 4J002 CD02X CD04W CD05Y CD06W DJ017 EF126 FA087 FD017 FD146 FD150
 4J036 AA04 AB01 AB02 AB03 AB07 AB08 AC02 AD07 AD08 AD21
 AF08 AH17 AH19 AJ01 AJ02 AJ09 AJ10 AJ15 AJ17 DB15
 DB21 FA05 HA12 JA07
 4M109 AA01 CA21 EA03 EB02 EB13 EC20
 5F061 AA01 CA21 CB03 DA06 DA12 DB01