

(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2006-13378

(P2006-13378A)

(43) 公開日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 C 7/02 (2006.01)		H O 1 C	7/02	4 J O 3 6
C O 8 G 59/24 (2006.01)		C O 8 G	59/24	5 E O 3 4

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-192026 (P2004-192026)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成16年6月29日 (2004.6.29)		T D K株式会社
			東京都中央区日本橋1丁目13番1号
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657
			弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100129296
			弁理士 青木 博昭
		(72) 発明者	森 由紀江
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K株式会社内
		(72) 発明者	白井 智士
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K株式会社内

最終頁に続く

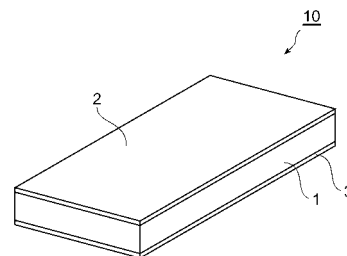
(54) 【発明の名称】 サーミスタ素体形成用樹脂組成物及びサーミスタ

(57) 【要約】

【課題】 低い室温抵抗値及び大きな抵抗変化率を有しながら、動作安定性にも優れたサーミスタ及びこれを得るために用いるサーミスタ素体形成用樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 対向する1対の電極2, 3と、当該1対の電極の間に配置されたサーミスタ素体1と、を備え、サーミスタ素体1は、脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、硬化剤と、導電性粒子と、を含有する樹脂組成物の硬化物からなる、サーミスタ10。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、硬化剤と、導電性粒子と、を含有するサーミスタ素体形成用樹脂組成物。

【請求項 2】

前記脂環式エポキシ樹脂に含まれる脂環基が、環状の飽和脂肪族炭化水素基である、請求項 1 に記載のサーミスタ素体形成用樹脂組成物。

【請求項 3】

前記環状の飽和脂肪族炭化水素基は、シクロヘキサン環又はシクロペンタン環を有する基である、請求項 2 に記載のサーミスタ素体形成用樹脂組成物。

【請求項 4】

前記硬化剤が酸無水物を含む、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載のサーミスタ素体形成用樹脂組成物。

【請求項 5】

対向する 1 対の電極と、当該 1 対の電極の間に配置されたサーミスタ素体と、を備え、前記サーミスタ素体は、請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載のサーミスタ素体形成用樹脂組成物の硬化物からなる、サーミスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、サーミスタ素体形成用樹脂組成物及びサーミスタに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー層及びこれに分散した導電性粒子で構成される材料をサーミスタ素体として用いたサーミスタは、一般に、有機質サーミスタ等と称されるものであり、特に、温度上昇とともに抵抗値が急激に増大する PTC (Positive Temperature Coefficient: 正の温度係数) 特性を有するものは、有機質正特性サーミスタと称される場合がある。このようなサーミスタは、過電流・加熱保護素子、自己制御型発熱体、温度センサー等のデバイスに用いられるが、これらのデバイスには、室温抵抗値が十分小さいこと、室温から高温に加熱されたときの抵抗値の変化率 (抵抗変化率) が十分大きいこと、及び加熱及び冷却等の熱履歴を受けたときの抵抗値の変化 (使用初期の室温抵抗値と熱履歴を受けた後の室温抵抗値との差) が小さいこと等が要求され、これら特性を同時に高いレベルで達成できるサーミスタが求められている。

【0003】

従来、サーミスタのサーミスタ素体を構成するポリマー層として、熱可塑性樹脂が広く知られている。しかし、熱可塑性樹脂を用いる場合、耐熱性を高めるための架橋処理や、不燃化処理等が必要となるため、サーミスタ素体の製造工程が複雑になるという問題があった。

【0004】

そこで、より単純な工程で容易に製造するために、サーミスタ素体を構成するポリマー層として、熱硬化性樹脂の使用が検討されている。熱硬化性樹脂を用いたサーミスタとしては、例えば、熱硬化性樹脂に繊維状の導電性物質を分散させたもの (例えば、特許文献 1 参照。)、熱硬化性樹脂にスパイク状の突起を有する導電性粒子を分散させたもの (例えば、特許文献 2 参照。)、熱硬化性樹脂にスパイク状の突起を有する導電性粒子と導電性短繊維とを分散させたもの (例えば、特許文献 3 参照。) 等が提案されている。

【特許文献 1】米国特許第 4 9 6 6 7 2 9 号明細書

【特許文献 2】特許第 3 1 0 1 0 4 7 号公報

【特許文献 3】特許第 3 1 0 1 0 4 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、特許文献 1 に記載のサーミスタを始めとする従来のサーミスタは、抵抗変化率を十分に大きく維持しつつその室温抵抗値を下げるのが困難であった。

【 0 0 0 6 】

また、特許文献 2 及び 3 に記載のサーミスタの場合、低い室温抵抗値及び大きな抵抗変化率を実用に耐え得るレベルで両立させようとする、熱履歴を受けた後の抵抗値の変化が大きくなって、その動作安定性が損なわれるという問題もあった。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、低い室温抵抗値及び大きな抵抗変化率を有しながら、動作安定性にも優れたサーミスタ及びこれを得るためのサーミスタ素体形成用樹脂組成物を提供することを目的とする。 10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するため、本発明のサーミスタ素体形成用樹脂組成物は、脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、硬化剤と、導電性粒子と、を含有することを特徴とするものである。

【 0 0 0 9 】

上記樹脂組成物を用いて形成されるサーミスタ素体においては、脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂に由来するポリマー層中に導電性粒子が分散している。これにより、このサーミスタ素体を備えるサーミスタは、低い室温抵抗値及び大きな抵抗変化率を有しながら、動作安定性にも優れる。このような効果は、脂環式エポキシ樹脂を用いたことにより、サーミスタ素体を構成するポリマー層の膨張係数及び可とう性が従来よりも大きくなったことに起因すると、本発明者らは推察している。 20

【 0 0 1 0 】

導電性粒子が分散しているポリマー層の膨張係数が大きいと、温度変化にともなって、導電性粒子同士の距離や接触頻度が大きく変化することが期待される。これにより、サーミスタ素体の温度変化に伴う抵抗変化率が十分に大きくなると考えられる。また、ポリマー層の可とう性が大きいと、加熱及び冷却による膨張及び収縮を繰り返したときに、ポリマー層中における微小なクラックの発生や、ポリマー層と導電性粒子との界面における剥離の発生が抑制され得る。このようなクラックや剥離が多く発生すると、サーミスタ素体の室温抵抗値の上昇、さらには抵抗変化率の低下を招くと考えられる。 30

【 0 0 1 1 】

上記の脂環式エポキシ樹脂は、環状の脂肪族炭化水素基である脂環基を有し、更に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂である。ここで、脂環基は、主として飽和炭化水素で構成される、エポキシ基以外の環状の基であればよく、環を構成する原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子等の異原子を有するものや、部分的に不飽和結合を有するものも含むこととする。また、この脂環基は置換基を有していてもよい。特に、脂環式エポキシ樹脂に含まれる脂環基は、環状の飽和脂肪族炭化水素基であることが好ましく、更に、この環状の脂肪族炭化水素基は、シクロヘキサン環又はシクロペンタン環を有する基であることがより好ましい。 40

【 0 0 1 2 】

樹脂組成物中の硬化剤は、酸無水物を含むことが好ましい。この酸無水物と脂環式エポキシ樹脂との組み合わせによって、上記のような本発明の効果が特に顕著に発現する。

【 0 0 1 3 】

本発明のサーミスタは、対向する 1 対の電極と、サーミスタ素体と、を備え、このサーミスタ素体が、上記本発明のサーミスタ素体形成用樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

本発明のサーミスタは、上記本発明のサーミスタ素体形成用樹脂組成物の硬化物をサーミスタ素体とすることにより、低い室温抵抗値及び大きな抵抗変化率を有しながら、動作 50

安定性にも優れる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、低い室温抵抗値及び大きな抵抗変化率を有しながら、動作安定性にも優れたサーミスタ及びこれを得るためのサーミスタ素体形成用樹脂組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0017】

図1は、本発明のサーミスタの好適な一実施形態を模式的に示す斜視図である。図1に示すサーミスタ10は、互いに対向するように配置された1対の電極2及び電極3と、電極2及び電極3の間においてそれぞれの電極に密着して設けられた正の抵抗-温度特性を有するサーミスタ素体1と、から構成され、全体として略直方体状をなしている。なお、サーミスタ10においては、電極2に電氣的に接続されたリード(図示せず)と、電極3に電氣的に接続されたリード(図示せず)とが、必要に応じて更に設けられてもよい。このサーミスタ10は、過電流・加熱保護素子、自己制御型発熱体、温度センサ等に好適に用いることができる。

10

【0018】

電極2及び電極3は、サーミスタの電極として機能する導電性の材料で形成されていればよい。電極2及び電極3を構成する材料としては、ニッケル、銀、金、アルミニウム等の金属や、炭素からなることが好ましい。また、その厚さは1~100 μ mであることが好ましく、サーミスタの軽量化の点からは、1~50 μ mであることがより好ましい。また、リードは、それぞれ電極2及び電極3から外部に電荷を放出又は注入することが可能な電気伝導性を有していれば、その形状や材質について特に限定されない。

20

【0019】

サーミスタ素体1は、脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、硬化剤と、導電性粒子と、を含有する、本発明のサーミスタ素体形成用樹脂組成物(以下、場合により「樹脂組成物」という。)の硬化物からなる。このサーミスタ素体1においては、エポキシ樹脂及び硬化剤に主として由来し、架橋構造が形成されたポリマー層中に、導電性粒子が分散している。このサーミスタ素体1は、導電性粒子間で形成される導電パスの伝導効率が温度変化に伴って変化することにより、正の抵抗-温度特性を発現すると考えられる。

30

【0020】

サーミスタ素体1を構成する硬化物は、上記樹脂組成物を加熱して硬化することにより形成される。この樹脂組成物は、以下に述べるような構成成分を、通常用いられる方法等により混合して、得ることができる。

【0021】

脂環式エポキシ樹脂は、脂環基と、2個以上のエポキシ基とを有するエポキシ樹脂である。この脂環式エポキシ樹脂は、エポキシ基以外の環状の基として脂環基のみを有していることが好ましいが、本発明の効果が損なわれない限り、これに加えて芳香族基を有していてもよい。具体的には、脂環式エポキシ樹脂が芳香族基を有する場合、その数は脂環基の数よりも少ないことが好ましい。

40

【0022】

ここで、脂環基は、主として飽和炭化水素で構成される環状の基であればよく、環を構成する原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子等の異原子を有するものや、部分的に不飽和結合を有するものも含むこととする。また、この脂環基は置換基を有していてもよい。硬化物の可とう性をより大きくするために、この脂環基は、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、ジシクロペンタジエン環等の環状の飽和脂肪族炭化水素基を有する基であることが好ましく、特に、シクロヘキサン環及びシクロペンタン環のうち少なくとも一方を有する基であることがより好ましい。

【0023】

50

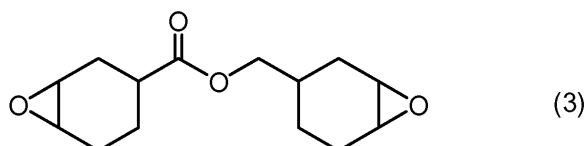
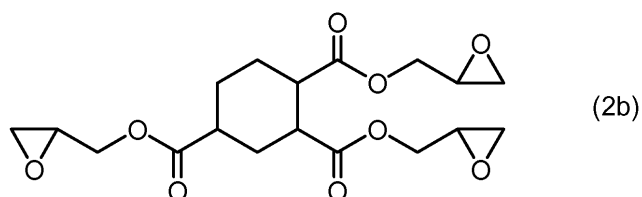
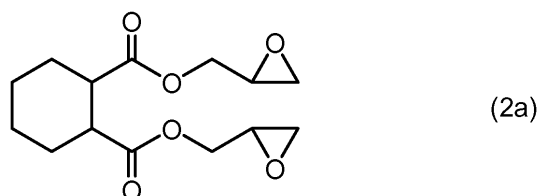
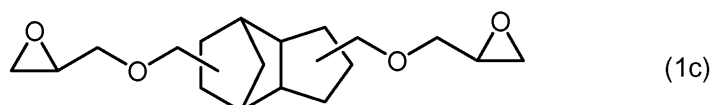
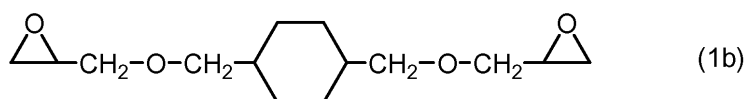
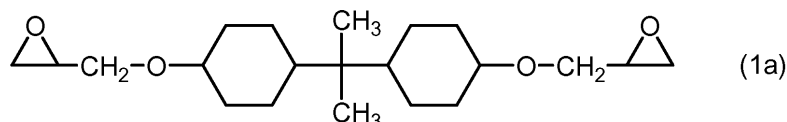
また、サーミスタとして要求される諸特性（耐熱性、動作安定性等）をより良好なものとするために、脂環式エポキシ樹脂は、２個のエポキシ基を有することが好ましい。更に、脂環式エポキシ樹脂中のエポキシ基は、グリシジルエーテル基として導入されたものであることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

脂環式エポキシ樹脂の好適な具体例としては、例えば、下記化学式（１ａ）、（１ｂ）、（１ｃ）、（２ａ）、（２ｂ）及び（３）で表されるものが挙げられ、これらを単独で、又は複数組み合わせる用いることができる。これらの中でも、式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）で表される脂環式エポキシ樹脂が特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

【 化 １ 】



【 0 0 2 6 】

脂環式エポキシ樹脂は、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 型エポキシ樹脂等の芳香族環を有するエポキシ樹脂の芳香族環を水素還元する方法や、シクロオレフィン環の不飽和結合を酸化してエポキシ化する方法等の、公知の方法を採用して得ることができる。

【 0 0 2 7 】

樹脂組成物中のエポキシ樹脂は、以上のような脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を含んでいてもよい。ただし、脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂の割合は、エポキシ樹脂全体のうち 0 ～ 97 質量％とすることが好ましく、0 ～ 50 質量％とすることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール A D、カテコール、レゾルシノール及びテトラメチルピフェニル等の多価フェノール、若しくは、グリセリン、ポリエチレングリコール、ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物等の多価アルコールと、エピクロロヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、p - ヒドロキシ安息香酸及び - ヒドロキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸と、エピクロロヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル、フタル酸及びテレフタル酸等のポリカルボン酸と、エピクロロヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエステル等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

硬化剤は、エポキシ樹脂と反応して硬化物を形成できるものであれば特に限定されず、例えば、酸無水物、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、ポリフェノール、ポリメルカプタン、第三アミン及びルイス酸錯体等の公知の硬化剤を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

これらの中でも、脂環式エポキシ樹脂との組み合わせにおいては、硬化剤として酸無水物を用いることが好ましい。酸無水物を用いると、脂肪族ポリアミン等のアミン系の硬化剤を用いる場合よりも、サーミスタの初期の室温抵抗値を低くしたり、抵抗変化率を大きくしたりすることができる傾向にある。

【 0 0 3 1 】

酸無水物としては、例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメット酸、無水ピロメリット酸、無水メチルナジック酸、無水マレイン酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物アルキルスチレン - 無水マレイン酸共重合体、クロレンド酸無水物、テトラプロム無水フタル酸及びポリアゼライン酸無水物等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

また、硬化物にさらに可とう性を付与する目的で、例えば、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物、2，4 - ジエチルグルタル酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート及びグリセロールトリストリメリテート等の酸無水物を用いることができる。

【 0 0 3 3 】

樹脂組成物においては、以上のような酸無水物を、単独で又は複数組み合わせ用いることができる。

【 0 0 3 4 】

樹脂組成物中の硬化剤の含有割合は、エポキシ樹脂や硬化剤の種類等に応じて適宜決定すればよいが、例えば硬化剤として酸無水物を用いる場合、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して当量比で、0.5 ~ 1.5 であることが好ましく、0.8 ~ 1.2 であることがより好ましい。硬化剤の当量比がエポキシ基に対して 0.5 未満、あるいは 1.5 を超えると、未反応のエポキシ基及び酸無水物基が増加することにより、サーミスタ素体の機械的強度が低下したり、サーミスタの抵抗変化率が低下したりする傾向にある。

【 0 0 3 5 】

導電性粒子は、電気伝導性を有する粒子であれば特に限定されず、例えば、カーボンブラック、グラファイト、各形状の金属粒子若しくはセラミック系導電性粒子を用いることができる。金属粒子の金属材料としては、銅、アルミニウム、ニッケル、タングステン、モリブデン、銀、亜鉛、コバルト、及び銅紛にニッケルめっきを施したもの等が挙げられ

10

20

30

40

50

る。セラミック系導電性粒子の材料としては、TiC及びWC等が挙げられる。これら導電性粒子は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0036】

導電性粒子としては、特に、金属粒子が好ましい。導電性粒子として金属粒子を用いると、サーミスタの抵抗変化率を十分に大きく維持しつつ、室温抵抗値をより低下させることができ、例えば、本発明のサーミスタを過電流保護素子として用いる場合に好適である。さらに、金属粒子の中でも、酸化され難い等、化学的安定性の観点から、ニッケル粒子が特に好ましい。

【0037】

導電性粒子の形状は特に限定されず、球状、フレーク状、繊維状及び棒状等が挙げられるが、粒子の表面にスパイク状の突起を有するものが好ましい。スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いることにより、隣接する粒子間におけるトンネル電流が流れやすくなるため、サーミスタの抵抗変化率を十分に確保したまま、室温抵抗値をより低くすることができる。また、真球状の粒子に比べて、粒子同士の中心間距離を大きくすることができるため、さらに大きな抵抗変化率を得ることができる。さらに、繊維状の粒子を用いた場合に比べて、サーミスタの室温抵抗値のばらつきを低減することができる。

【0038】

スパイク状の突起を有する導電性粒子は、一次粒子が個別に分散した粉体であってもよいが、10～1000個程度の一次粒子が鎖状に連なりフィラメント状の二次粒子を形成しているものが好ましい。また、その材質は金属が好ましく、ニッケルを主成分とするものがより好ましい。さらに、その比表面積が0.3～3.0 m²/gであって、見かけ密度が3.0 g/cm³以下であることが好ましい。ここで、「比表面積」とは、BET一点法に基づく窒素ガス吸着法により求められる比表面積のことを意味する。

【0039】

また、導電性粒子の一次粒子の平均粒径は、0.1～7.0 μmであることが好ましく、0.5～5.0 μmであることがより好ましい。ここで、一次粒子の平均粒径はフィッシャー・サブシーブ法で測定される値とする。

【0040】

商業的に入手可能なスパイク状の突起を有する導電性粒子としては、例えば、「INCO Type 210」、「INCO Type 255」、「INCO Type 270」、「INCO Type 287」(いずれもINCO社製、商品名)等が挙げられる。

【0041】

樹脂組成物における導電性粒子の含有割合は、樹脂組成物全体を基準として5～90質量%であることが好ましく、60～80質量%であることがより好ましい。導電性粒子の含有割合が50質量%未満であると、低い室温抵抗値が得られ難くなる傾向にあり、90質量%を超えると、大きな抵抗変化率を得ることが困難になる傾向にある。

【0042】

樹脂組成物には、硬化温度の低下や硬化時間の短縮等のために、硬化促進剤を更に加えてもよい。硬化促進剤としては、例えば、第三アミン、アミンアダクト化合物、イミダゾールアダクト化合物、ほう酸エステル、ルイス酸、有機金属化合物、有機酸金属塩、及びイミダゾール等が挙げられる。

【0043】

樹脂組成物には、上記の各成分に加えて、ポリマー粒子を含有させることがより好ましい。ポリマー粒子を含有することによって、得られるサーミスタの電気的特性のばらつきが抑制され、また、抵抗変化率をさらに大きくすることができ、さらに、高い耐熱性を維持しながら耐熱衝撃性が改善される。

【0044】

電気的特性のばらつきを抑制する効果は、ポリマー粒子が膨潤又は溶解することによって、硬化のために樹脂組成物を加熱したときの樹脂組成物の流動性が低く抑えられることによると考えられる。加熱された樹脂組成物の流動性が低いと、硬化過程における樹脂の

10

20

30

40

50

しみ出しや、導電性粒子の沈降が起こりにくくなる。脂環式エポキシ樹脂の場合、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等の芳香族環を有するエポキシ樹脂と比較して低粘度であるものが多いため、ポリマー粒子による流動性抑制の働きは特に有効である。

【0045】

また、ポリマー粒子を含有することにより、ポリマー層の膨張係数が大きくなる傾向にある。これにより、抵抗変化率をより大きくすることができる。

【0046】

また、一般にエポキシ樹脂の硬化物は熱可塑性樹脂と比較して脆くなる傾向にあるが、ポリマー粒子を分散させることによって硬化物の靱性が向上し、熱硬化性樹脂の有する高い耐熱性を維持しつつ耐熱衝撃性が改善される。

10

【0047】

ポリマー粒子は、加熱により樹脂組成物中の他の成分と相溶するか若しくは膨潤して、樹脂組成物を高粘度化又はゲル化するものであれば、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂粒子、コアシェル型ポリマー粒子、ゴム粒子、熱硬化性樹脂粒子等が挙げられる。これらの中でも、熱可塑性樹脂粒子又はコアシェル型ポリマー粒子が好ましい。

【0048】

ポリマー粒子の平均粒径 P_1 は、 $0.1 \sim 15 \mu m$ の範囲内にあることが好ましい。あるいは、ポリマー樹脂の平均粒径 P_1 と、導電性粒子の平均粒径 P_2 とが、下記式 (I) で表わされる関係を満たしていることが好ましい。

$$0.1 < (P_1 / P_2) < 10 \quad \dots (I)$$

20

【0049】

ポリマー粒子の平均粒径を上記のような特定の範囲とすることにより、導電性粒子により形成される導電パスがポリマー粒子によって切断される頻度が低下して、室温抵抗値をより確実にかつ容易に低下させることができると考えられる。

【0050】

ポリマー粒子の含有割合は、エポキシ樹脂 100 質量部に対して、5 ~ 30 質量部であることが好ましく、10 ~ 20 質量部であることがより好ましい。この含有割合が 5 質量部未満であると、樹脂組成物のしみ出しを防ぐ効果が得られ難くなる傾向にあり、30 質量部を超えると、ポリマー粒子の分散性が低下したり、得られるサーミスタの室温抵抗値の上昇や、耐熱性の低下を招く傾向にある。

30

【0051】

ポリマー粒子として熱可塑性樹脂粒子を用いる場合、熱可塑性樹脂粒子を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、並びにポリアミド樹脂等が挙げられる。特に、エポキシ樹脂含有する樹脂組成物の場合には、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂又はメタクリル樹脂が好ましい。また、エポキシ樹脂との相溶性を大きくするために、熱可塑性樹脂粒子は、例えばカルボキシル基等で化学修飾されていることが好ましい。

【0052】

熱可塑性樹脂の分子量は、樹脂組成物を効率的に高粘度化するために、その数平均分子量が $10,000 \sim 1,000,000$ であることが好ましく、 $100,000 \sim 5,000,000$ であることがより好ましい。

40

【0053】

上記のような熱可塑性樹脂粒子は、商業的に入手することができる。アクリル樹脂の粒子の市販品としては、例えば、「ゼオンアクリルレジン F-301」、「ゼオンアクリルレジン F-351」、「ゼオンアクリルレジン F-320」、「ゼオンアクリルレジン F-325」、「ゼオンアクリルレジン F-340」及び「ゼオンアクリルレジン F-345」（以上、日本ゼオン社製、商品名）などが挙げられる。また、塩化ビニル樹脂の粒子の市販品としては、例えば、「塩化ビニル系 G151」、「塩化ビニル系 G351」及び「塩化ビニル系 G576」（以上、日本ゼオン社製、商品名）などが挙げられる。また、ポリアミド樹脂の粒子の市販品としては、例えば、「SUNMIDE #15」、「SUN

50

M I D E # 1 5 K - 5」及び「S U N M I D E # H T - 1 7 0」(以上、三和化学工業(株)製、商品名)などが挙げられる。熱可塑性樹脂粒子としては、これらを単独で又は複数組み合わせる用いることができる。

【0054】

また、ポリマー粒子としては、コアシェル型ポリマー粒子を好適に用いることができる。ここで、「コアシェル型ポリマー粒子」とは、コア層と、コア層を被覆するシェル層とからなる多層構造を有する粒子を意味する。ただし、コア層がシェル層によって完全に被覆されてる必要は必ずしもなく、コア層の一部が露出しているてもよい。また、コア層を構成する重合体と、シェル層を構成する重合体とは、互いに共有結合しているてもよい。

【0055】

コアシェル型ポリマー粒子のシェル層を構成する重合体は、極性基を有する熱可塑性樹脂であることが好ましい。この場合、極性基としては、ハロゲン基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ホルミル基、アルコキシ基、エステル基、ニトリル基等が挙げられる。これらの中でも、特にエポキシ樹脂と反応しない極性基である、ハロゲン基、エステル基又はニトリル基が好ましい。

【0056】

コアシェル型ポリマー粒子のコア層は、シェル層よりも軟らかい、すなわち硬さの程度が低いことが好ましい。コア層及びシェル層の硬さは、ひっかき硬さ、押込み硬さ、反発硬さ等として、例えば室温(25)で測定できる。あるいは、コアシェル型ポリマー粒子のコア層の弾性率が、コアシェル型ポリマー粒子のシェル層の弾性率よりも小さいことが好ましい。コア層及びシェル層の硬さは、曲げ弾性率、引張弾性率、圧縮弾性率等として、例えば室温(25)で測定できる。なお、硬さ及び弾性率の比較は、例えば、コア層を構成する重合体とシェル層を構成する重合体とを別途準備し、それらの硬さ及び弾性率を比較することによって可能である。

【0057】

コアシェル型ポリマー粒子としては、例えば、コア層が室温でゴム状の熱可塑性樹脂からなり、シェル層が室温でガラス状の熱可塑性樹脂からなる粒子が挙げられる。このようなコアシェル型ポリマー粒子としては、例えば、ガラス転移温度(T_g)が-20以下、好ましくは-30以下の重合体(共重合体も含む)からなるコア層と、ガラス転移温度が60以上、好ましくは80以上の重合体(共重合体も含む)からなるシェル層とで構成される粒子が挙げられる。

【0058】

コア層を形成する重合体としては、具体的には、炭素数4~8のアルコキシ基を有する単官能の(メタ)アクリレート化合物、エチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート等のジ(メタ)アクリレート多価アルコール(メタ)アクリレート化合物又はジビニルベンゼン等の芳香族ジビニル化合物等のモノマーと、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート等の重合速度の異なる2種の官能基を有する二官能モノマーと、の共重合体が挙げられる。また、この共重合体には、スチレン、アクリロニトリル等の他のモノマーをさらに共重合させてもよい。

【0059】

シェル層を形成するの重合体としては、具体的には、ブチルアクリレート等のアクリレート化合物、メチルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート等のメタクリレート化合物、アクリロニトリル及び塩化ビニル等のモノマーの重合体、又はそれらの共重合体等が挙げられる。また、この重合体には、スチレン、ジビニルトルエン等をさらに共重合させてもよい。特に、シェル層の重合体を形成するモノマーとしては、アクリレート化合物又はメタクリレート化合物が好ましい。

【0060】

コアシェル型ポリマー粒子においては、コア層又はシェル層において重合体が架橋されているてもよい。このとき、コア層の架橋度が、シェル層の架橋度よりも大きいことが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

上述のようなコアシェル型ポリマー粒子は、公知の方法、例えば、米国特許第 4, 4 1 9, 4 9 6 号公報、ヨーロッパ特許第 4 5, 3 5 7 号公報、特開昭 5 5 - 9 4 9 1 7 号公報に開示された方法を用いて得ることができる。あるいは、市販品として入手することも可能である。

【 0 0 6 2 】

市販品として入手可能なコアシェル型ポリマー粒子としては、例えば、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体からなる「パラロイド EXL - 2 6 5 5」(呉羽化学工業社製、商品名)、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなる「スタフィロイド AC - 3 3 5 5」、「スタフィロイド TR - 2 1 0 5」、「スタフィロイド TR - 2 1 0 2」、「スタフィロイド TR - 2 1 2 2」、「スタフィロイド IM - 1 0 1」、「スタフィロイド IM - 2 0 3」、「スタフィロイド IM - 3 0 1」及び「スタフィロイド IM - 4 0 1」(武田薬品工業社製、商品名)、「パラロイド EXL - 2 3 1 4」(呉羽化学工業社製、商品名)、「PALALOID EXL - 2 6 1 1」及び「PALALOID EXL - 3 3 8 7」(Rohm & Haas 社製、商品名)、「ゼオンアクリルレジン F - 3 5 1」(日本ゼオン社製、商品名)、アクリル酸エステル・アクリロニトリル・スチレン共重合体からなる「スタフィロイド IM - 6 0 1」(ガンツ化成株式会社製、商品名) 等が挙げられる。これらコアシェル型ポリマー粒子は、単独で又複数組み合わせて用いることができる。

10

【 0 0 6 3 】

樹脂組成物中には、更に他の成分、例えば、ワックス、油脂、脂肪酸、高級アルコール等の低分子有機化合物等を、必要に応じてさらに加えてもよい。

20

【 0 0 6 4 】

サーミスタ 1 0 は、例えば、第 1 の導体箔上に樹脂組成物からなる樹脂組成物層を形成させて積層体を得る層形成工程と、対向する 1 対の導体箔により樹脂組成物層が挟持されるように、積層体上に第 2 の導体箔又は他の積層体を積層して挟持物を得る積層工程と、挟持物を加熱して樹脂組成物を硬化する硬化工程と、挟持物を所定の形状及び大きさに裁断してサーミスタを得る裁断工程と、を備える製造方法によって、得ることができる。

【 0 0 6 5 】

層形成工程において用いる樹脂組成物は、各種攪拌機、分散機、ミル等の装置を用いて、上述した構成成分を混合することにより、得られる。このとき、低粘度化のために、アルコールやアセトンなどの有機溶媒や、反応性希釈剤等の溶媒を樹脂組成物に加えて混合液とし、これを用いて樹脂組成物層を形成してもよい。混合時間は、特に限定されないが、通常、1 0 ~ 3 0 分間混合することで、各成分を均一に溶解又は分散させることができる。また、混合温度も特に限定されないが、1 0 0 ~ 1 5 0 が好ましい。混合後の樹脂組成物又は混合液は、混合中に混入した気泡を除去するため、真空下で脱泡することが好ましい。

30

【 0 0 6 6 】

この樹脂組成物又は混合液を導体箔上に塗布する等して、導体箔の片面に樹脂組成物層が形成された積層体を得る。混合液を用いた場合、樹脂組成物層を加熱する等して溶媒を除去することが好ましい。また、樹脂組成物がポリマー粒子を含有する場合、ポリマー粒子の膨潤又は溶解によって樹脂組成物層が流動性を失うまで、所定温度で所定時間加熱してもよい。この場合、所定温度及び所定時間は、硬化剤及びポリマー粒子の種類、並びにそれらの含有割合等に応じて適宜決定すればよい。例えば、所定温度を、ポリマー粒子が膨潤又は溶解する温度以上であり、かつ、用いる樹脂組成物の硬化が開始する温度未満の範囲とすることが好ましい。具体的には、例えば、エポキシ樹脂とアクリレート・メタクリレート共重合体からなるコアシェル型ポリマー粒子との組み合わせの場合には、8 0 ~ 1 2 0 で 3 0 秒 ~ 5 分加熱することが、好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

続いて、積層工程において、対向する 1 対の導体箔によって樹脂組成物層が挟持される

50

ように、樹脂組成物層上に第2の導体箔又は他の積層体を積層して、挟持物を得る。このとき、導体箔と樹脂組成物層とが密着するように全体を加圧することが好ましい。

【0068】

硬化工程においては、樹脂組成物が十分に硬化するように、挟持物を所定の温度で所定時間加熱する。このときの加熱の条件は、硬化剤の種類等に応じて適宜設定すればよい。例えば、硬化剤として酸無水物を用いる場合、80～200 で、30～600分加熱することにより、通常、硬化を十分進行させることができる。なお、この硬化工程は加圧しながら行ってもよく、この場合、上記積層工程と硬化工程とを同時に行ってもよい。

【0069】

そして、裁断工程において、樹脂組成物が硬化した挟持物を、打ち抜き等により所望の形状（例えば、3.6mm×9mm）に裁断することにより、サーミスタ10を得ることができる。打ち抜きは、ネコプレス等、サーミスタを得るために通常用いられる方法で行うことができる。

【0070】

さらに、必要に応じて、導体箔からなる電極2及び3の表面に、それぞれリードを接合することにより、リードを有するサーミスタを作製できる。

【0071】

サーミスタ10は、上述の製造方法に代えて、例えば、樹脂組成物の硬化物からなるシートを作成してから、この両面に導体層を形成させる方法によっても得ることができる。この場合、硬化物からなるシートは、対向する1対の離型性の支持体シートの上に挟持した状態で樹脂組成物を硬化してから、支持体シートを剥離する等の方法により作製できる。この方法の場合に導体層を形成させる方法としては、例えば、めっき、金属ペーストの塗布、スパッタリング、蒸着等が挙げられる。

【実施例】

【0072】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0073】

（実施例1）

脂環式エポキシ樹脂として上記化学式（1a）で表されるエポキシ樹脂である「E4080S」（商品名、旭電化工業社製、エポキシ当量210g/eq.）を用い、硬化剤として酸無水物系硬化剤である「B570」（商品名、新日本理化社製、酸無水物当量168g/eq.）を用い、硬化促進剤としてエポキシ樹脂アミンアダクト化合物である「PN-40J」（商品名、味の素ファインテックノ社製）を用い、導電性粒子としてフィラメント状のニッケル粒子である「Type255ニッケルパウダ」（商品名、INCO社製、平均粒径2.2～2.8μm、見かけ密度0.5～0.65g/cm³、比表面積0.68m²/g）を用いて、樹脂組成物を調製した。すなわち、脂環式エポキシ樹脂E4080S100質量部に、硬化剤B570を64質量部、硬化促進剤PN-40Jを1質量部加えた混合物を、攪拌機を用いて攪拌した後、この混合物に、ニッケル粒子を、ニッケル粒子を含む樹脂組成物全体を基準として75質量%となるような量加えてから更に攪拌して、ニッケル粒子が分散した樹脂組成物を得た。

【0074】

次に、得られた樹脂組成物をNi箔の片面に塗布して厚さ0.5mmの樹脂組成物層を形成し、この樹脂組成物層の上にさらにNi箔を積層した後、130 のオープン中で130 に加熱して樹脂組成物を硬化して、シート状の挟持物を得た。

【0075】

そして、このシート状の挟持物を打ち抜いて、3.6×9.0mmの略長方形の形状の主面を有するサーミスタを得た。このサーミスタは、Ni箔からなり対向する1対の電極と、これら電極間に形成された上記樹脂組成物の硬化物からなるサーミスタ素体とで構成されるものである。

10

20

30

40

【0076】

得られたサーミスタを、恒温槽内で室温から200℃まで3℃/分の速度で昇温しながら加熱後、続いて同じ速度で降温しながら冷却した。このとき、4端子法でサーミスタの抵抗値を測定して、温度-抵抗曲線を得た。得られた温度-抵抗曲線から、初期（加熱前）の室温抵抗値は 1.0×10^{-3} Ω（抵抗率： 0.7×10^{-2} Ω・cm）であること、及び、抵抗値が130℃付近で急激に増加して室温抵抗値の 10^7 倍程度まで達すること（すなわち、抵抗変化率が 10^7 の桁であること）が確認された。さらに、上記の加熱・冷却を受けた後のサーミスタの室温抵抗値は 2.0×10^{-3} Ω（抵抗率： 1.3×10^{-2} Ω・cm）であり、初期の室温抵抗値と同程度を維持していた。

【0077】

10

また、別途耐熱性を評価するため、上記のようにして得られたサーミスタを約200℃の高温中に放置した後、室温に取り出してその外観を目視により確認したところ、熱履歴による変形は認められなかった。

【0078】

（実施例2）

脂環式エポキシ樹脂として上記化学式（1b）で表される構造を有する「E4085S」（商品名、旭電化工業社製、エポキシ当量145g/eq.）を用い、硬化剤B570の配合量を93質量部とした他は、実施例1と同様にしてサーミスタを得た。

【0079】

得られたサーミスタについて、実施例1と同様にして得た温度-抵抗曲線から、初期の室温抵抗値は 2.0×10^{-3} Ω（低効率： 1.3×10^{-2} Ω・cm）、抵抗変化率は 10^7 の桁であることが確認された。さらに、加熱・冷却後の室温抵抗値は 2.0×10^{-3} Ω（抵抗率： 1.3×10^{-2} Ω・cm）であり、初期の室温抵抗値と同程度を維持していた。

20

【0080】

また、別途耐熱性を評価するため、上記のようにして得られたサーミスタを約200℃の高温中に放置した後、室温に取り出してその外観を目視により確認したところ、熱履歴による変形は認められなかった。

【0081】

（実施例3）

脂環式エポキシ樹脂として上記化学式（1c）で表される構造を有する「E4088S」（商品名、旭電化工業社製、エポキシ当量170g/eq.）を用い、硬化剤B570の配合量を79質量部とした他は、実施例1と同様にしてサーミスタを得た。

【0082】

得られたサーミスタについて、実施例1と同様にして得た温度-抵抗曲線から、初期抵抗値は 2.0×10^{-3} Ω（低効率： 1.3×10^{-2} Ω・cm）、抵抗変化率は 10^6 の桁であることが確認された。さらに、加熱・冷却後の室温抵抗値は 3.0×10^{-3} Ω（抵抗率： 1.9×10^{-2} Ω・cm）であり、初期の室温抵抗値と同程度を維持していた。

30

【0083】

また、別途耐熱性を評価するため、上記のようにして得られたサーミスタを約200℃の高温中に放置した後、室温に取り出してその外観を目視により確認したところ、熱履歴による変形は認められなかった。

40

【0084】

（実施例4）

硬化剤として、アミン系硬化剤である「B002」（商品名、ジャパンエポキシレジン社製）を用いてその配合量を50質量部とし、硬化のための加熱温度を100℃とした他は、実施例1と同様にして、サーミスタを得た。

【0085】

得られたサーミスタについて、実施例1と同様にして得た温度-抵抗曲線から、初期抵抗値は 4.0×10^{-3} Ω（ 2.6×10^{-2} Ω・cm）、抵抗変化率は 10^5 の桁である

50

ことが確認された。さらに、加熱・冷却後の室温抵抗値は 5.0×10^{-3} (3.2×10^{-2} cm) であり、初期の室温抵抗値と同程度を維持していた。

【0086】

また、別途耐熱性を評価するため、上記のようにして得られたサーミスタを約 200 の高温中に放置した後、室温に取り出してその外観を目視により確認したところ、熱履歴による変形は認められなかった。

【0087】

(比較例 1)

エポキシ樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である「EPICLON 850」(商品名、大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 190 g/eq.) を用い、硬化剤の配合量を 88 質量部とした他は、実施例 1 と同様にして、サーミスタを得た。

10

【0088】

得られたサーミスタについて、実施例 1 と同様にして温度抵抗曲線を得たところ、初期の室温抵抗値は 2.0×10^{-3} (抵抗率: 1.3×10^{-2} cm) であり、加熱・冷却後の室温抵抗値は 2.0×10^{-3} (抵抗率: 1.3×10^{-2} cm) であったが、温度変化にともなう急激な抵抗変化 (PTC 特性) は認められず、サーミスタとして用いるのには適さないものであった。

【0089】

(比較例 2)

エポキシ樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂である「EPICLON 850」(商品名、大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 190 g/eq.) を用いた他は、実施例 4 と同様にして、サーミスタを得た。

20

【0090】

得られたサーミスタについて、実施例 1 と同様にして温度抵抗曲線を得たところ、初期の室温抵抗値は 3.0×10^{-3} (抵抗率: 1.9×10^{-2} cm)、抵抗変化率は 10^2 の桁であり、加熱・冷却後の室温抵抗値は 4.0×10^{-1} (抵抗率: 2.6 cm) であった。

【0091】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
エポキシ 樹脂	E4080S	100	—	100	—	—
	E4085S	—	100	—	—	—
	E4088S	—	—	100	—	—
	E850	—	—	—	100	100
硬化剤	B570	64	93	—	88	—
	B002	—	—	50	—	50
Ni粒子(質量%)	75	75	75	75	75	75
室温 抵抗値 (Ω)	初期	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}
	加熱・ 冷却後	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	4.0×10^{-1}
室温 抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	初期	0.7×10^{-2}	1.3×10^{-2}	2.6×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.9×10^{-2}
	加熱・ 冷却後	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1.3×10^{-2}	2.6
抵抗変化率	10^7	10^7	10^6	10^5	—	10^2

10

20

30

40

【0092】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 によれば、初期の室温抵抗値が低く、抵抗変化率が十

50

分に大きく、さらに、加熱・冷却後に室温抵抗値が大きく変化する現象も認められなかった。これに対して、脂環式エポキシ樹脂を用いなかった比較例 1 及び 2 によれば、初期の抵抗値は比較的低かったものの、比較例 1 においては PTC 特性が認められず、比較例 2 においては抵抗変化率が極めて低いレベルにとどまるものであった。また、比較例 2 の場合、加熱・冷却後に室温抵抗値が初期と比較して大きく上昇し、動作安定性の点でも不十分なものであった。したがって、本発明によれば、低い室温抵抗値及び大きな抵抗変化率を有しながら、動作安定性にも優れたサーミスタが得られることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図 1】本発明によるサーミスタの一実施形態を模式的に示す斜視図である。

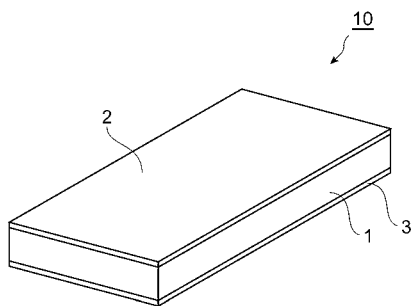
10

【符号の説明】

【0094】

1 ... サーミスタ素体、2 ... 電極、3 ... 電極、10 ... サーミスタ。

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J036 AB01 AB02 AB07 AB08 AG06 AJ09 DA02 DB18 DB21 DB22
FA02 JA15
5E034 AA07 AA08 AA09 AB01 AC10 AC17 DA02 DC03