



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월16일
(11) 등록번호 10-1135772
(24) 등록일자 2012년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/44 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0083622

(22) 출원일자 2005년09월08일

심사청구일자 2010년02월01일

(65) 공개번호 10-2006-0051106

(43) 공개일자 2006년05월19일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00262005 2004년09월09일 일본(JP)

JP-P-2005-00234548 2005년08월12일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002012667 A

JP평성07268098 A

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자

요네다, 요시노리

일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미
1반지 10신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 텐시 자이료 기쥬쓰겐꾸쇼 내

스고, 미찌히로

일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미
1반지 10신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 텐시 자이료 기쥬쓰겐꾸쇼 내

(74) 대리인

구영창, 김영, 장수길

심사관 : 김은정

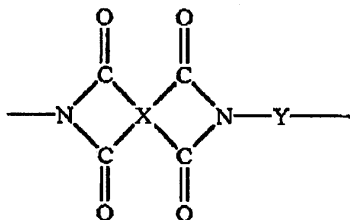
(54) 발명의 명칭 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물 및 그의 경화수지 피막

(57) 요약

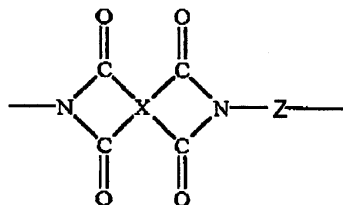
본 발명은 무색 투명한 경화막을 제공하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

(a) 하기 화학식 1a 및 1b로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 또한 석영 유리 기판상에 두께 100 μm 의 필름으로 만들어 측정된 파장 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 이상인 폴리이미드 실리콘 수지, (b) 반응성 희석제 및 (c) 광중합 개시제를 포함하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물이 제공된다.

<화학식 1a>

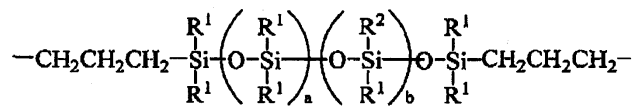


<화학식 1b>



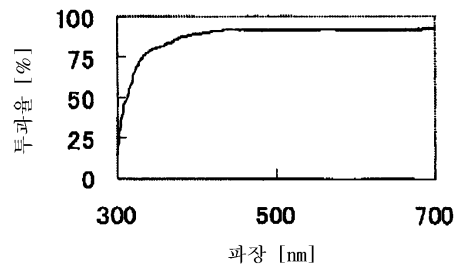
(식 중, X는 4가의 유기기이고, Y는 2가의 유기기이며, Z는 하기 화학식 2로 표시되는 2가의 유기기임)

<화학식 2>



(식 중, R¹은 서로 상이할 수 있으며 탄소수 1 내지 8의 치환될 수 있는 1가의 탄화수소기이고, R²는 광 중합성기를 포함하는 1가의 탄화수소기이며, a 및 b는 각각 1 이상 100 이하의 정수이되, 단 a+b≤100임)

대표도 - 도1



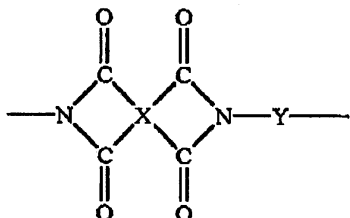
합성에 1의 투과율 스펙트럼

특허청구의 범위

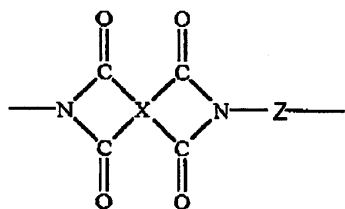
청구항 1

(a) 하기 화학식 1a 및 1b로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 또한 석영 유리 기판상에 두께 100 μm 의 필름으로 만들어 측정된 파장 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 이상인 폴리이미드 실리콘 수지, (b) 반응성 희석제 및 (c) 광중합 개시제를 포함하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

<화학식 1a>

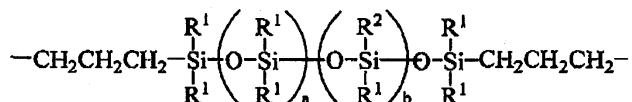


<화학식 1b>



(식 중, X는 4가의 테트라카르복실산 이무수물 잔기이고, Y는 2가의 디아민잔기이며, Z는 하기 화학식 2로 표시되는 2가의 디아미노실록산 잔기임)

<화학식 2>



(식 중, R¹은 서로 상이할 수 있으며, 할로젠기, 알콕시실릴기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 8의 1가의 탄화수소기이고, R²는 광 중합성기를 포함하는 1가의 탄화수소기이며, a 및 b는 각각 1 이상 100 이하의 정수이되, 단 a+b≤100임)

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 2에 있어서 b/(a+b)가 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

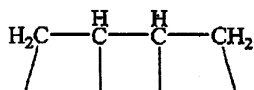
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 2에 있어서 R² 중의 광 중합성기가 알케닐기, (메트)아크릴로일기 및 (메트)아크릴로일옥시알킬기로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

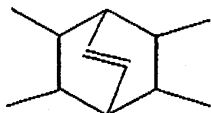
청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 1 중의 X가 하기 화학식 3, 4, 5, 6 또는 7로 표시되는 기로부터 선택되는 1종 이상의 테트라카르복실산 이무수물 잔기인 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

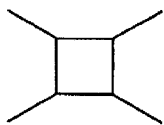
<화학식 3>



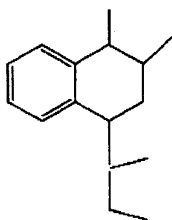
<화학식 4>



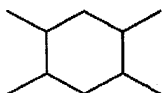
<화학식 5>



<화학식 6>



<화학식 7>



청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리이미드 실리콘 수지 중의 Z의 비율이 30 질량% 이상 90 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응성 희석제가 (메트)아크릴 화합물인 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 광중합 개시제가 아세토페논 유도체, 벤조페논 유도체, 벤조인 에테르 유도체, 크산톤 유도체로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리이미드 실리콘 수지 100 질량부에 대하여, 반응성 희석제가 20 내지 2000 질량

부로, 광중합 개시제가 1 내지 200 질량부로 각각 포함되는 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 25 ℃에서 유동성을 갖는 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 25 ℃에서의 점도가 10000 Pa·s 이하인 것을 특징으로 하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 기재된 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물을 광경화시켜 이루어진 수지 피막.

청구항 12

제11항에 기재된 수지 피막이 제공된 전자 부품.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- [0003] <특허 문헌 1> 일본 특허 공개 (평)7-268098호 공보
- [0004] <특허 문헌 2> 일본 특허 공개 제2002-332305호 공보
- [0005] <특허 문헌 3> 일본 특허 공개 제2004-149777호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0006] 본 발명은 코팅 재료, 접착제로서 유용한 실질적으로 무용제화된 폴리이미드 실리콘계 조성물, 및 이것을 경화시켜 얻어지는 수지 피막에 관한 것이다.
- [0007] 일반적으로, 폴리이미드 수지는 내열성이 높고, 전기 절연성이 우수하기 때문에, 인쇄 회선 기판이나 내열성 접착 테이프의 재료에 이용되고 있다. 또한, 수지 바니시로서 전기 부품이나 반도체 재료의 표면 보호막, 층간 절연막으로서도 이용되고 있지만, 폴리이미드 수지는 제한된 용제에밖에 용해되지 않기 때문에, 일반적으로는 다양한 유기 용제에 비교적 용해되기 쉬운 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산을 기재에 도포하고, 고온 처리에 의해 탈수 환화하여 폴리이미드 수지를 얻는 방법이 채용되고 있다.
- [0008] 또한, 폴리이미드 수지의 용제에 대한 용해성의 향상, 기재에의 밀착력 향상, 가요성 부여라는 목적을 위해, 폴리이미드 골격에 실록산쇄를 도입하는 것도 행해지고 있다. 그러나, 이 경우에 있어서도, 폴리이미드 수지를 이용할 때에 용제로 희석하여 사용하는 것이 일반적이었다(예를 들면, 특허 문헌 1). 그 때문에, 종래의 폴리이미드 수지는 도포 등의 작업을 행한 후에 용제를 제거하기 때문에 가열 등의 공정을 필요로 하고, 또한 배기 등의 작업 환경면에서의 대책도 필요하였다.
- [0009] 따라서, 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물에 있어서, (메트)아크릴 화합물을 반응성 희석제로서 미리 혼합한 것을 사용함으로써, 여러가지 형상의 기재에 대하여 높은 접착성을 부여하고, 또한 도포 등의 작업 후에 용제 제거의 공정을 필요로 하지 않는 무용제형 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물이 제안되었다(특허 문헌 2).
- [0010] 그러나, 상기 폴리이미드 실리콘 수지는 착색되어 있고, 색이 중요한 용도에는 사용할 수 없다는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하는 것으로서, 주로 지방족 테트라카르복실산으로부터 얻어지는 무색 투명한 폴리이미드 수지가 알려져 있다(특허 문헌 3).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0011] 상기 무색 투명한 폴리이미드 실리콘 수지는 반응성 회석제와 상용되기 어렵고, 경화 피막이 백화된다는 문제가 있다. 따라서, 본 발명은, 이러한 문제를 일으키지 않고, 무색 투명한 경화막을 제공하는 무용제형 폴리이미드 실리콘 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

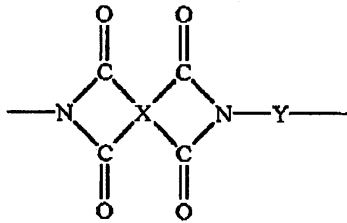
[0012] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 행한 결과, 무색 투명 폴리이미드 실리콘 수지 중에 광 중합성기를 도입함으로써, 경화 후에 투명한 피막을 형성할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 구성 및 작용

[0013] 즉, 본 발명은 하기의 것이다.

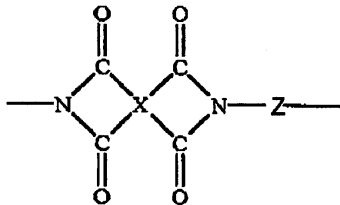
[0014] (a) 하기 화학식 1a 및 1b로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 또한 석영 유리 기판상에 두께 100 μm 의 필름으로 만들어 측정한 파장 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 이상인 폴리이미드 실리콘 수지, (b) 반응성 회석제 및 (c) 광중합 개시제를 포함하는 무용제형 수지 조성물.

화학식 1a



[0015]

화학식 1b



[0016]

[0017] 식 중, X는 4가의 유기기이고, Y는 2가의 유기기이며, Z는 하기 화학식 2로 표시되는 2가의 유기기이다.

화학식 2



[0018]

[0019] 식 중, R^1 은 서로 상이할 수 있으며 탄소수 1 내지 8의 치환될 수 있는 1가의 탄화수소기이고, R^2 는 광 중합성기를 포함하는 1가의 탄화수소기이며, a 및 b는 각각 1 이상 100 이하의 정수이되, 단 $a+b \leq 100$ 이다.

[0020] <발명의 효과>

[0021] 상기 본 발명의 폴리이미드 실리콘 수지 조성물은 무색 투명한 경화막을 제공한다. 인쇄 회선 기판, 내열성 접착 테이프, 절연막, 표면 보호막, 전극 보호막 등의 종래의 용도에 더하여, 의장성이 요구되는 전기 부품이나 광학 부품 등에도 사용할 수 있다.

[0022] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0023] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 상기 화학식 1a 및 1b로 각각 표시되는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 실리콘 수지는, 잔기 X를 제공하는 테트라카르복실산 이무수물과, 잔기 Y를 제공하는 디아민 및 잔기 Z를 제공하는 디아미노실록산을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

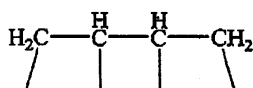
[0024] 테트라카르복실산 이무수물은 자외 내지 가시 영역에서 광 흡수가 적은 것, 또한 이미드화 후에 전하 이동을 억제할 수 있는 구조를 형성하기 어려운 것이 바람직하다.

[0025] 광 흡수를 방해하지 않는다는 점에서는 지방족 테트라카르복실산 이무수물 또는 지환식 테트라카르복실산 이무수물이 바람직하다. 지방족 테트라카르복실산 이무수물로서는 예를 들면 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물 또는 펜탄-1,2,4,5-테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있고, 지환식 테트라카르복실산 이무수물로서는 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 시클로헥산-1,2,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 디시클로헥실-3,4,3',4'-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0026] 또한, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 등의 방향환을 갖는 지방족 테트라카르복실산 이무수물을 이용할 수 있다. 또한, 광중합 개시제의 광 흡수를 방해하지 않는 범위에서 내열성이 보다 우수한 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 이용할 수 있다. 방향족 테트라카르복실산 이무수물로서는 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-헥사플루오로프로필렌비스프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다. 이들 테트라카르복실산 이무수물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

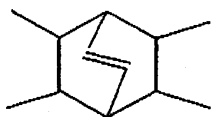
[0027] 상기 테트라카르복실산 이무수물 중에서도, 하기 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6 또는 화학식 7로 표시되는 잔기를 제공하는 것, 즉 부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 및 시클로헥산-1,2,4,5-테트라카르복실산 이무수물이 바람직하다.

화학식 3



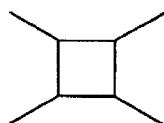
[0028]

화학식 4



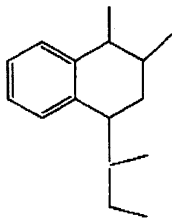
[0029]

화학식 5



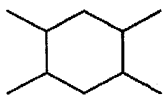
[0030]

화학식 6



[0031]

화학식 7



[0032]

[0033]

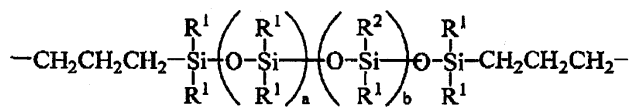
디아민도 자외 내지 가시 영역에서 광 흡수가 적은 것, 또한 이미드화 후에 전하 이동 착체를 형성하기 어려운 것이 바람직하다. 광 흡수를 방해하지 않는다는 점에서는 지방족 디아민이 바람직하지만, 광중합 개시제의 광 흡수를 방해하지 않는 범위에서 내열성이 보다 우수한 방향족 디아민을 사용할 수 있다. 지방족 디아민으로서는, 테트라메틸렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산이나 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 등을 들 수 있고, 방향족 디아민으로서는 페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판 등을 들 수 있으며, 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0034]

디아미노실록산 잔기는 화학식 2로 표시된다.

[0035]

<화학식 2>



[0036]

[0037]

화학식 2 중의 R^1 은 서로 상이할 수도 있고 치환될 수도 있는, 탄소수 1 내지 8의, 광 중합성기를 갖지 않는 1가 탄화수소기이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 크실릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 아릴알킬기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 3-클로로프로필기 등의 할로젠화 알킬기, 2-(트리메톡시실릴)에틸기 등의 트리알콕시실릴화 알킬기 등 이외에, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 알콕시기, 페녹시기 등의 아릴옥시기, 시아노기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 메틸기, 에틸기 또는 페닐기가 바람직하다.

[0038]

본 발명의 조성물에 있어서의 폴리이미드 실리콘 수지는, 광 중합성기를 갖는 1가의 탄화수소기 R^2 를 갖는 것을 특징으로 한다. 여기서, 광 중합성기는, 예를 들면 자외 내지 가시 광역의 빛을 조사함으로써 중합되는 기이다. R^2 의 예로는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기 등의 알케닐기, (메트)아크릴로일기 및 (메트)아크릴로일옥시알킬기, 예를 들면 (메트)아크릴로일옥시프로필기를 들 수 있다. 그 중에서도 합성의 용이함 때문에 알케닐기가 바람직하고, 그 중에서도 비닐기가 보다 바람직하다.

[0039]

또한, a 및 b는 각각 1 이상 100 이하의 정수이고, 단 $a+b \leq 100$ 이다. $a+b$ 가 상기 상한치를 초과하면, 각종 재료에의 밀착성이 나빠진다. 1 분자 중의 광 중합성기의 대략적인 비율을 나타내는, $b/(a+b)$ 는 0.05 이상, 바람직하게는 0.1 이상이다. $b/(a+b)$ 가 상기 하한치 미만이면 광경화 후의 투명성이 양호하지 않은 경우가 있다. $b/(a+b)$ 의 상한에 대해서는 특별히 제한은 없다.

[0040]

폴리이미드 실리콘 수지 중의 오르가노실록산, Z의 비율은 30 질량% 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이상이다. 30 질량% 미만인 경우, 얻어지는 폴리이미드 실리콘계 수지가 회석체에 용해되기 어려워지고, 또한 25 °C에서 유동성을 나타내지 않게 된다. 한편, 오르가노실록산 부분의 비율의 상한은, 폴리

이미드 실리콘 수지 중 90 질량%, 특히 80 질량%인 것이 바람직하다. 따라서, 상기 화학식 1a 및 1b에 있어서, 단위(1a)의 몰비 p 및 단위(1b)의 몰비 q는 폴리이미드 실리콘 수지 중의 오르가노실록산 부분의 양이 상기 범위이도록 선택되고, q/(p+q)가 0.1 내지 0.95, 특히 0.2 내지 0.85인 것이 바람직하다.

[0041] 폴리이미드 실리콘 수지의 중량 평균 분자량은 5000 내지 100000, 특히 10000 내지 70000이 바람직하다. 분자량이 상기 하한치 미만이면, 폴리이미드 실리콘 수지 조성물로부터 얻어지는 경화 피막이 물러지고, 상기 상한치를 초과하면 반응성 희석제와의 상용성이 나빠지는 경향이 있다.

[0042] 폴리이미드 실리콘 수지의 제조 방법은 공지된 방법에 따를 수 있고, 우선 산 이무수물, 디아민 및 디아미노폴리실록산을 용제 중에 넣고, 저온, 즉 20 내지 50 °C 정도에서 반응시켜, 폴리이미드 수지의 전구체인 폴리아미드산을 제조한다. 다음에, 얻어진 폴리아미드산의 용액을, 바람직하게는 80 내지 200 °C, 특히 바람직하게는 140 내지 180 °C의 온도로 승온하여, 폴리아미드산의 산 아미드를 탈수 폐환 반응시킴으로써, 폴리이미드 실리콘 수지의 용액이 얻어지고, 이 용액을 물, 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴이라는 용제에 투입하여 침전시키고, 침전물을 건조시킴으로써 폴리이미드 실리콘 수지를 얻을 수 있다.

[0043] 여기서, 테트라카르복실산 이무수물에 대한 디아민 및 디아미노폴리실록산의 합계의 비율, 즉 [(디아민+디아미노폴리실록산)/테트라카르복실산 이무수물]은, 폴리이미드 실리콘 수지를 적절하게 선택할 수 있지만, 바람직하게는 0.95 내지 1.05, 특히 바람직하게는 0.98 내지 1.02의 범위이다. 또한, 폴리이미드 실리콘 수지를 제조할 때에 사용할 수 있는 용제로서는, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로헥사논, γ-부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 또한, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류를 병용함으로써 이미드화시에 생성되는 물을 공비에 의해 제거하기 쉽게 하는 것도 가능하다. 이들 용제는 1종 단독으로도 2종 이상 조합하여 이용할 수도 있다.

[0044] 또한, 폴리이미드 실리콘 수지의 분자량을 조정하기 위해서, 무수 프탈산, 아닐린 등의 일관능성 원료를 첨가하는 것도 가능하다. 이 경우의 첨가량은 폴리이미드 실리콘 수지에 대하여 2 몰% 이하가 바람직하다.

[0045] 또한, 이미드화 과정에 있어서 탈수제 및 이미드화 촉매를 첨가하여 필요에 따라서 50 °C 전후로 가열함으로써 이미드화시키는 방법을 사용할 수 있다. 이 방법에 있어서, 탈수제로서는, 예를 들면 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 트리플루오로아세트산 등의 산 무수물을 사용할 수 있다. 탈수제의 사용량은 디아민 1 몰에 대하여 1 내지 10 몰로 하는 것이 바람직하다. 이미드화 촉매로서는, 예를 들면 피리딘, 콜리딘, 루티딘, 트리에틸아민 등의 3급 아민을 사용할 수 있다. 이미드화 촉매의 사용량은, 사용하는 탈수제 1 몰에 대하여 0.5 내지 10 몰로 하는 것이 바람직하다. 본 이미드화 수법은 공정 중에서 반응액이 고온에 노출되지 않고, 얻어지는 수지가 착색되기 어려운 점에서 효과적이다.

[0046] 디아민 및 테트라카르복실산 이무수물 중 하나 이상을 복수종 사용하는 경우에도, 반응 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 원료를 미리 전부 혼합한 후에 공동축합시키는 방법이나, 사용되는 2 종 이상의 디아민 또는 테트라카르복실산 이무수물을 개별로 반응시키면서 차례로 첨가하는 방법 등이 있다.

[0047] 이렇게 하여 합성된 본 발명의 폴리이미드 실리콘 수지는, 석영 유리 기판상에 두께 100 μm의 필름으로 만들어 측정된 자외선·가시선 흡수 스펙트럼에 있어서, 350 nm 내지 450 nm의 파장 영역에서의 투과율이 80 % 이상이라는 특징을 갖는 것이다.

[0048] 본 발명의 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물에는, (b) 반응성 희석제를 더 배합한다. 상기 반응성 희석제로서는, 후술하는 광중합 개시제에 의해서 반응하는 것이라면 임의의 것을 사용할 수 있고, (메트)아크릴 화합물 및 비닐에테르계 화합물 등이 예시된다. 범용성 및 종류의 다양성으로부터 (메트)아크릴 화합물이 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 (메트)아크릴 화합물은 아크릴 및 메타크릴의 두 가지를 포함한다.

[0049] 본 발명에서 사용되는 (메트)아크릴 화합물로서는, 하기 화학식 8로 표시되는 (메트)아크릴레이트, 또는 화학식 9로 표시되는 (메트)아크릴아미드가 바람직하게 이용된다.

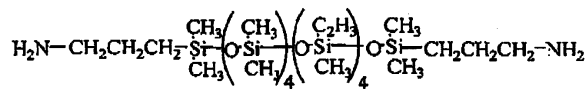
화학식 8

[0050] $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{COOR}^3$

화학식 9

- [0051] $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{CONR}^4_2$
- [0052] 식 중, R^3 은 서로 상이할 수 있는 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10이며, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.
- [0053] (메트)아크릴레이트의 예로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 트리플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로부틸에틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, (메트)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란을 들 수 있다. 이들 (메트)아크릴레이트는 단독으로도, 2종류 이상 조합하여 사용하여도 지장이 없다.
- [0054] (메트)아크릴아미드의 예로서는, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0055] 상기 모노(메트)아크릴레이트 이외에, 강도, 접착성 향상을 위해 다관능 (메트)아크릴레이트를 첨가할 수도 있다.
- [0056] 본 발명의 조성물에 있어서, (c) 광중합 개시제는 자외 내지 가시 광역의 빛이 조사됨으로써, 주로 라디칼을 발생함으로써 중합을 개시하는 것을 의미한다. 범용의 광원을 사용할 수 있는 점 및 숙경화성의 관점에서, 아세토페논 유도체, 벤조페논 유도체, 벤조인 에테르 유도체, 크산톤 유도체로부터 선택되는 광중합 개시제가 바람직하다.
- [0057] 이 광중합 개시제의 예로서는, 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤, 이소부틸벤조인 에테르, 벤조인 메틸에테르, 티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴린프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 등을 들 수 있다.
- [0058] 상기 폴리이미드 실리콘 수지, 반응성 희석제 및 광중합 개시제의 비율은 폴리이미드 실리콘 수지의 점도 등에 따라서 적절하게 조정되지만, 전형적으로는 (a) 폴리이미드 실리콘 수지 100 질량부에 대하여 (b) 반응성 희석제 20 내지 2000 질량부, (c) 광중합 개시제 1 내지 200 질량부이다. 보다 전형적으로는, 폴리이미드 실리콘 수지 100 질량부에 대하여 반응성 희석제 30 내지 1000 질량부, 광중합 개시제 2 내지 100 질량부이다.
- [0059] 본 발명의 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물의 점도는, 용도에 따라서 적절하게 조정할 수 있다. 실제상의 취급 용이성을 고려하면, 25 ℃에서 유동성인 것이 바람직하고, 25 ℃에서의 점도가 10000 Pa·s 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5000 Pa·s, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1000 Pa·s이다.
- [0060] 또한, 본 발명의 폴리이미드 실리콘 수지 조성물은 다양한 기재에 실시할 수 있고, 예를 들면, 철, 구리, 니켈, 알루미늄 등의 금속에, 유리 등의 무기물, 에폭시계 수지, 아크릴 수지 등의 유기 수지 등에 실시할 수 있다.
- [0061] <실시예>
- [0062] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0063] [합성예 1]
- [0064] 교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 플라스크내에, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 30.0 g(0.1 몰) 및 N,N-디메틸아세트아미드 250 g, 톨루엔 100 g을 투입하였다. 계속해서, 상기 플라스크내에 2,2'-(2-히드록시-3-(3,5-디메틸-4-아미노)-벤질-5-메틸)-디페닐메탄 12.6 g(0.025 몰)을 첨가하여 반응계의 온도를 50 ℃에서 3 시간 유지하였다. 또한, 하기 화학식 10으로 표시되는 디아미노비닐실록산 66.6 g(0.075 몰)을 실온에서 적하하여, 적하 종료 후 실온에서 12 시간 교반하였다.

화학식 10



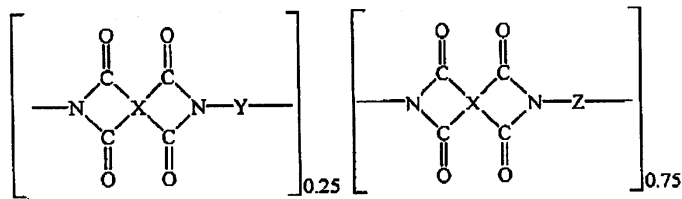
[0065]

[0066]

이어서, 상기 플라스크에 수분(水分) 수용기를 갖는 환류 냉각기를 부착한 후, 무수 아세트산 20.4 g과 피리딘 26.4 g을 첨가하여 50 ℃까지 승온하고, 그 온도를 3 시간 유지하였다.

[0067]

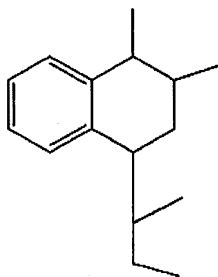
얻어진 용액을 빈용매인 메탄올 중에 넣어 수지를 재침전시키고, 실록산량이 62 질량%인 폴리이미드 실리콘 수지를 얻었다. 이 수지의 적외 흡광 스펙트럼을 측정된 결과, 미반응의 관능기가 있는 것을 나타내는 폴리아믹산에 기초하는 흡수는 나타나지 않고, 1780 cm⁻¹ 및 1720 cm⁻¹에서 이미드기에 기초하는 흡수를 확인하였다. 얻어진 수지는 하기 화학식으로 표시되는 구조를 가졌다.



[0068]

[0069]

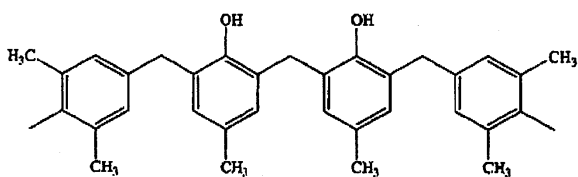
여기서, X는



[0070]

[0071]

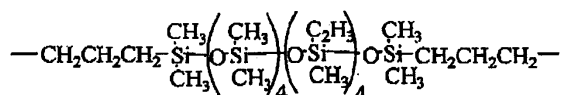
Y는



[0072]

[0073]

Z는



[0074]

이다.

[0075]

또한, 테트라히드로푸란을 용매로 하는 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 이 수지의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)을 측정된 결과, 32000이었다. 석영 유리 기판상에 막 두께 100 μm의 필름을 제조하고, 광선 투과율을 측정된 결과, 파장 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 이상이었다. 이 필름의 투과율 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.

[0076]

[합성에 2]

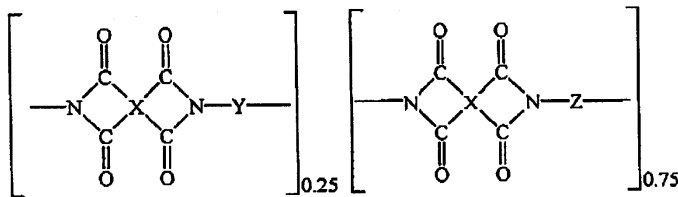
[0077]

교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 플라스크내에, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 19.6

g(0.1 몰) 및 N,N-디메틸아세트아미드 250 g, 톨루엔 100 g을 투입하였다. 계속해서, 상기 플라스크내에 2,2'-(2-히드록시-3-(3,5-디메틸-4-아미노)-벤질-5-메틸)-디페닐메탄 12.6 g(0.025 몰)을 첨가하고, 반응계의 온도를 50 ℃에서 3 시간 유지하였다. 또한, 상기 화학식 10으로 나타내지는 디아미노비닐실록산 66.6 g(0.075 몰)을 실온에서 적하하고, 적하 종료 후 실온에서 12 시간 교반하였다.

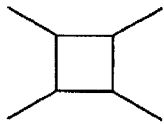
[0078] 이어서, 상기 플라스크에 수분 수용기를 갖는 환류 냉각기를 부착한 후, 무수 아세트산 20.4 g과 피리딘 26.4 g을 첨가하여 50 ℃까지 승온하고, 그 온도를 3 시간 유지하였다.

[0079] 얻어진 용액을 반응매인 메탄올 중에 투입하여 수지를 재침전시키고, 실록산량이 68 질량%인 폴리이미드 실리콘 수지를 얻었다. 이 수지의 적외 흡광 스펙트럼을 측정한 결과, 미반응의 관능기가 있는 것을 나타내는 폴리 아믹산에 기초하는 흡수는 나타나지 않고, 1780 cm^{-1} 및 1720 cm^{-1} 에서 이미드기에 기초하는 흡수를 확인하였다. 얻어진 수지는 하기 구조를 가졌다.



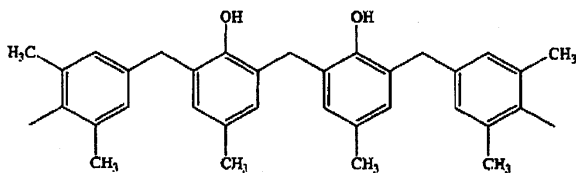
[0080]

[0081] 여기서, X는



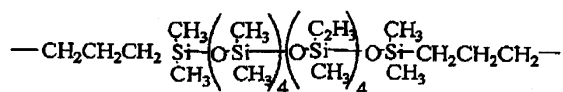
[0082]

[0083] Y는



[0084]

[0085] Z는



[0086]

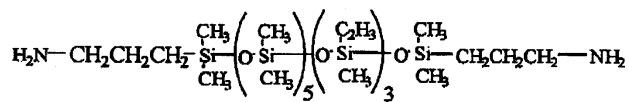
이다.

[0087] 또한, 테트라히드로푸란을 용매로 하는 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 이 수지의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)을 측정한 결과, 20000이었다. 석영 유리 기판상에 막 두께 100 μm 의 필름을 제조하고, 광선 투과율을 측정한 결과, 파장 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 이상이었다.

[0088] [합성예 3]

[0089] 교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 플라스크내에, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸랄닐)-나프토티[1,2-c]푸란-1,3-디온 30.0 g(0.1 몰) 및 N,N-디메틸아세트아미드 250 g, 톨루엔 100 g을 투입하였다. 계속해서, 상기 플라스크내에 2,2'-(2-히드록시-3-(3,5-디메틸-4-아미노)-벤질-5-메틸)-디페닐메탄 12.6 g(0.025 몰)을 첨가하고, 반응계의 온도를 50 ℃에서 3 시간 유지하였다. 또한, 하기 화학식 11로 나타내지는 디아미노실록산 65.7 g(0.075 몰)을 실온에서 적하하고, 적하 종료 후 실온에서 12 시간 교반하였다.

화학식 11



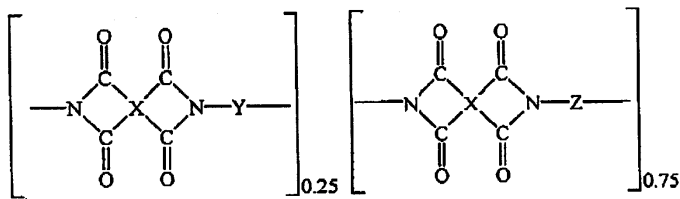
[0090]

[0091]

이어서, 상기 플라스크에 수분 수용기를 갖는 환류 냉각기를 부착한 후, 무수 아세트산 20.4 g과 피리딘 26.4 g을 첨가하여 50 °C까지 승온하고, 그 온도를 3 시간 유지하였다.

[0092]

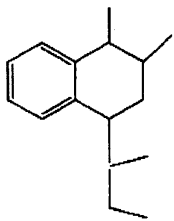
얻어진 용액을 반응매인 메탄올 중에 투입하여 수지를 재침전시키고, 실록산량이 62 질량%인 폴리이미드 실리콘 수지를 얻었다. 이 수지의 적외 흡광 스펙트럼을 측정된 결과, 미반응의 관능기가 있는 것을 나타내는 폴리 아믹산에 기초하는 흡수는 나타나지 않고, 1780 cm⁻¹ 및 1720 cm⁻¹에서 이미드기에 기초하는 흡수를 확인하였다. 얻어진 수지는 하기 화학식으로 표시되는 구조를 가졌다.



[0093]

[0094]

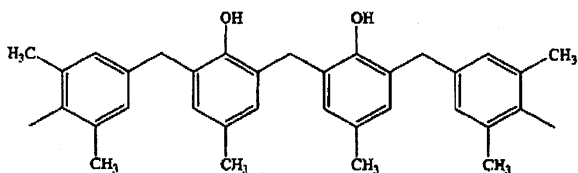
여기서, X는



[0095]

[0096]

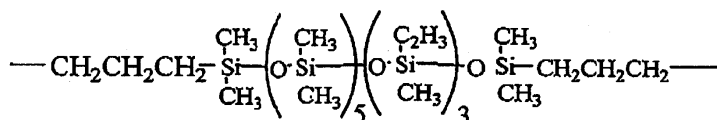
Y는



[0097]

[0098]

Z는



[0099]

이다.

[0100]

또한, 테트라히드로푸란을 용매로 하는 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 이 수지의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)을 측정된 결과, 32000이었다. 석영 유리 기판상에 막 두께 100 μm의 필름을 제조하고, 광선 투과율을 측정된 결과, 파장 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 이상이었다.

[0101]

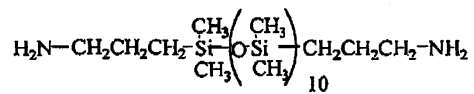
[합성예 4]

[0102]

교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 플라스크내에, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 30.0 g(0.1 몰) 및 N,N-디메틸아세트아미드 250 g, 톨루엔 100 g을 투입하였다. 계속해서, 상기 플라스크내에 2,2'-(2-히드록시-3-(3,5-디메틸-4-아미노)-벤질-5-메틸)-디페닐

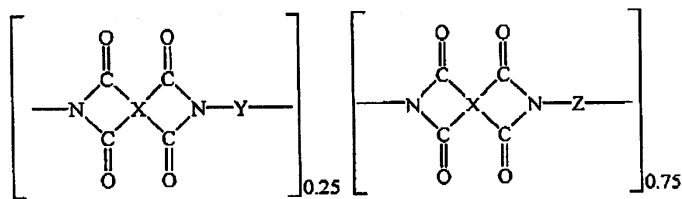
메탄 12.6 g(0.025 몰)을 첨가하여 반응계의 온도를 50 ℃에서 3 시간 유지하였다. 또한, 하기 화학식 12로 표시되는 디아미노실록산 68.6 g(0.075 몰)을 실온에서 적하하여, 적하 종료 후 실온에서 12 시간 교반하였다.

화학식 12

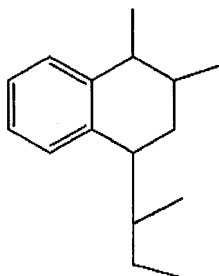


이어서, 상기 플라스크에 수분 수용기를 갖는 환류 냉각기를 부착한 후, 무수 아세트산 20.4 g과 피리딘 26.4 g을 첨가하여 50 ℃까지 승온하고, 그 온도를 3 시간 유지하였다.

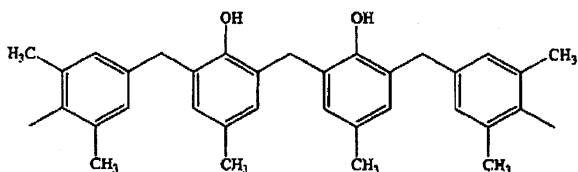
얻어진 용액을 빈용매인 메탄올 중에 넣어 수지를 재침전시키고, 실록산량이 68 질량%인 폴리이미드 실리콘 수지를 얻었다. 이 수지의 적외 흡광 스펙트럼을 측정된 결과, 미반응의 관능기가 있는 것을 나타내는 폴리이미드 산에 기초하는 흡수는 나타나지 않고, 1780 cm⁻¹ 및 1720 cm⁻¹에서 이미드기에 기초하는 흡수를 확인하였다. 얻어진 수지는 하기 화학식으로 표시되는 구조를 가졌다.



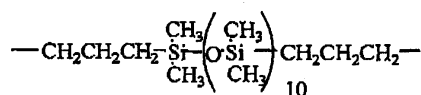
여기서, X는



Y는



Z는



이다.

또한, 테트라히드로푸란을 용매로 하는 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 이 수지의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)을 측정된 결과, 22000이었다. 석영 유리 기판상에 막 두께 100 μm의 필름을 제조하여, 광선 투과율을 측정된 바, 파장 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 이상이었다.

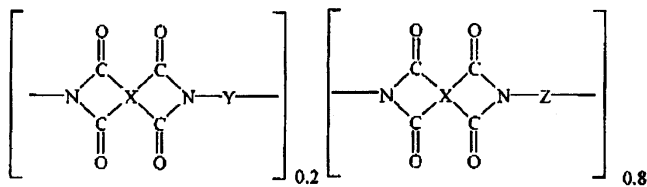
[0115] [합성에 5]

[0116] 교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 플라스크내에, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물 59.7 g(0.167 몰) 및 시클로헥사논 400 g을 투입하였다. 이어서, 상기 화학식 10으로 표시되는 디아미노비닐실록산 118.0 g(0.133 몰), 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술포 14.4 g(0.033 몰)을 시클로헥사논 50 g에 용해시키고, 반응계의 온도가 50 ℃를 초과하지 않도록 조절하면서 상기 플라스크내에 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 10 시간 더 교반하였다.

[0117] 이어서, 상기 플라스크에 수분 수용기를 갖는 환류 냉각기를 부착한 후, 무수 아세트산 40.8 g와 피리딘 52.8 g을 첨가하여 50 ℃까지 승온하고, 그 온도를 3 시간 유지하였다.

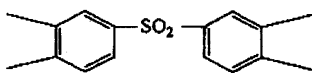
[0118] 얻어진 용액을 빈용매인 메탄올 중에 투입하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 건조시켜, 실록산량이 61 질량%인 폴리이미드 실리콘 수지를 얻었다.

[0119] 이 수지의 적외 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 미반응의 관능기가 있는 것을 나타내는 폴리아믹산에 기초하는 흡수는 나타나지 않고, 1780 cm^{-1} 및 1720 cm^{-1} 에서 이미드기에 기초하는 흡수를 확인하였다. 얻어진 수지는 화학식으로 표시되는 구조를 가졌다.



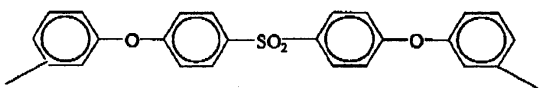
[0120]

[0121] 여기서, X는



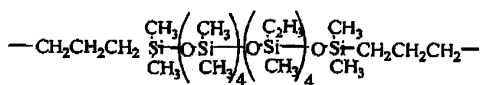
[0122]

[0123] Y는



[0124]

[0125] Z는



[0126] 이다.

[0127] 또한, 테트라히드로푸란을 용매로 하는 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 이 수지의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)을 측정한 결과, 31000이었다.

[0128] 석영 유리 기판상에 막 두께 100 μm 의 필름을 제조하여, 광선 투과율을 측정한 결과, 파장 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 미만이었다. 이 필름의 흡수 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

[0129] [실시에 1]

[0130] 합성에 1에서 합성한 폴리이미드 실리콘 수지 50 g, 이소보르닐 아크릴레이트 100 g, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜 5 g을 플라스크내에서 교반하여, 목적하는 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물을 얻었다. 이 조성물의 점도는 10 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이었다. 이 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물을 유리판상에 두께 1 mm가 되도록 도포하고, 고압수은등을 이용하여 UV 조사(적산 광량 1000 mJ/m^2)함으로써 경화 피막을 얻었다. 경화 피막의 외관을 육안에 의해, 밀착성을 바둑판은 박리 시험에 의해 각각 평가하였다. 이 결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 바둑판은

박리 시험의 방법은 하기와 같다.

[0131] 바둑판눈 박리 시험의 방법

[0132] 얻어진 경화 피막을 80 °C/95 % RH의 조건하에서 24 시간 노출시키고, 노출 전 및 노출 후의 유리판과의 밀착성을 바둑판눈 박리 시험(JIS K5400)의 방법으로 평가하였다.

[0133] [실시예 2]

[0134] 합성예 1에서 합성한 폴리이미드 실리콘 수지 50 g, 이소보르닐 아크릴레이트 50 g, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 5 g을 플라스크내에서 교반하여, 목적하는 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물을 얻었다. 이 조성물의 점도는 90 Pa·s이었다. 실시예 1과 동일하게, 이 폴리이미드 실리콘 수지 조성물로부터 경화 피막을 얻어, 그의 외관 및 밀착성을 평가하였다.

[0135] [실시예 3]

[0136] 합성예 2에서 합성한 폴리이미드 실리콘 수지 50 g, 이소보르닐 아크릴레이트 100 g, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 5 g을 플라스크내에서 교반하여, 목적하는 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물을 얻었다. 이 조성물의 점도는 8 Pa·s이었다. 실시예 1과 동일하게, 이 폴리이미드 실리콘 수지 조성물로부터 경화 피막을 얻어, 그의 외관 및 밀착성을 평가하였다.

[0137] [실시예 4]

[0138] 합성예 3에서 합성한 폴리이미드 실리콘 수지 50 g, 이소보르닐 아크릴레이트 50 g, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 5 g을 플라스크내에서 교반하여, 목적하는 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물을 얻었다. 이 조성물의 점도는 85 Pa·s이었다. 실시예 1과 동일하게, 이 폴리이미드 실리콘 수지 조성물로부터 경화 피막을 얻어, 그의 외관 및 밀착성을 평가하였다.

[0139] [참고예 1]

[0140] 합성예 4에서 합성한 폴리이미드 실리콘 수지 50 g, 이소보르닐 아크릴레이트 50 g, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 5 g을 플라스크내에서 교반하여, 목적하는 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물을 얻었다. 이 조성물의 점도는 80 Pa·s이었다. 실시예 1과 동일하게, 이 폴리이미드 실리콘 수지 조성물로부터 경화 피막을 얻어, 그의 외관 및 밀착성을 평가하였다.

[0141] [비교예 1]

[0142] 합성예 5에서 합성한 폴리이미드 실리콘 수지 50 g, 이소보르닐 아크릴레이트 100 g, 2,2-디메톡시-2-페닐아세트페논 1 g을 플라스크내에서 교반하여, 목적하는 폴리이미드 실리콘계 수지 조성물을 얻었다. 이 조성물의 점도는 10 Pa·s이었다. 실시예 1과 동일하게, 이 폴리이미드 실리콘 수지 조성물로부터 경화 피막을 얻어, 그의 외관 및 밀착성을 평가하였다.

[0143] 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	외관	밀착성(노출 전)	밀착성(노출 후)
실시예 1	무색 투명	0/100	0/100
실시예 2	무색 투명	0/100	0/100
실시예 3	무색 투명	0/100	0/100
실시예 4	무색 투명	0/100	0/100
참고예 1	백탁	0/100	0/100
비교예 1	갈색 투명	100/100 (기관 부근은 경화 불량)	100/100 (기관 부근은 경화 불량)

[0145] 참고예 1의 수지는 광중합성기를 갖지 않고, 경화 피막은 백탁하였다. 비교예 1의 수지는, 350 nm 내지 450 nm의 광선 투과율이 80 % 미만이고, 광중합 개시제 및 반응성 희석제의 광 흡수를 저해하였기 때문에, 경화 불량을 일으키고, 또한 얻어진 경화 피막은 갈색이었다. 이들에 비하여, 실시예 1 내지 4의 경화 피막은 모두 무색 투명하고, 밀착성도 양호하였다.

발명의 효과

[0146] 본 발명의 폴리이미드 실리콘 수지 조성물은, 폴리이미드 실리콘 수지가 반응성 희석제의 광 중합을 방해하지 않음으로써, 빛에 의해 쉽게 경화하고, 무색 투명한 피막을 제공한다. 무용제이기 때문에 환경에도 좋고, 전기 전자 기기, 반도체 칩 등의 접착, 코팅 재료 등으로서 바람직하다.

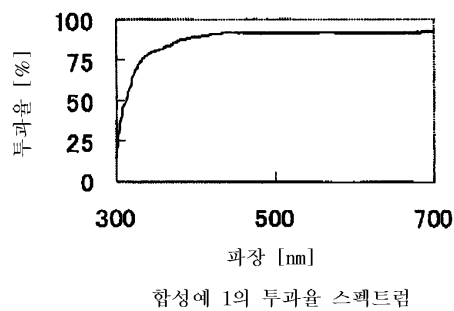
도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 합성예 1에서 합성한 이미드 실리콘 수지의 투과율 스펙트럼.

[0002] 도 2는 합성예 5에서 합성한 이미드 실리콘 수지의 투과율 스펙트럼.

도면

도면1



도면2

