

(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2010-53223

(P2010-53223A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 8 L 79/08	(2006.01)	C O 8 L 79/08		4 J O O 2
C O 8 L 63/00	(2006.01)	C O 8 L 63/00	A	4 J O 4 3
C O 8 G 73/10	(2006.01)	C O 8 G 73/10		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2008-218318 (P2008-218318)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年8月27日 (2008. 8. 27)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	米田 善紀
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社シリコン電子材料技
			術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 接着信頼性に優れかつ有機溶剤が使用できない用途に有用な無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 (A) 特定の構造の繰り返し単位を有し、かつ5,000~150,000の重量平均分子量のポリイミドシリコン樹脂と、(B) エポキシ樹脂と、(C) エポキシ樹脂硬化剤とを含有してなり、25において流動性を有し、かつ溶剤を含まないことを特徴とする無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物及びその硬化物。

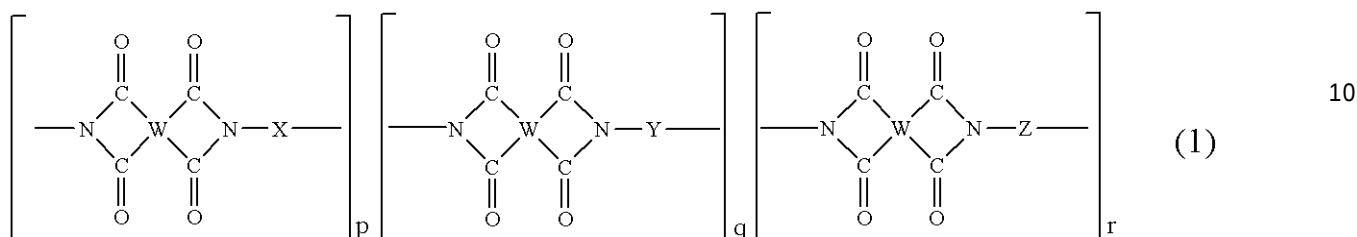
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

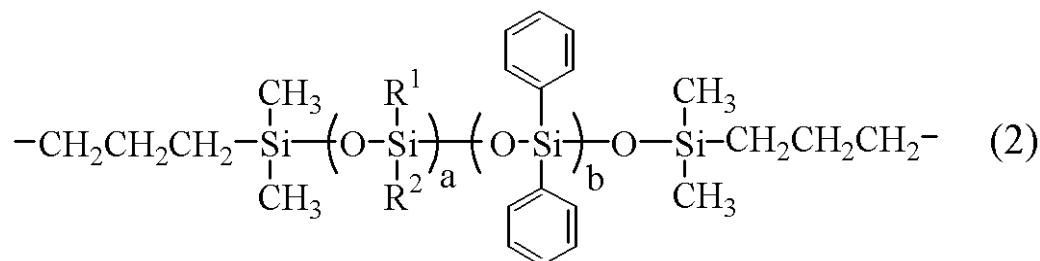
(A) 下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量5,000~150,000のポリイミドシリコン樹脂と、(B)エポキシ樹脂と、(C)エポキシ樹脂硬化剤とを含有してなり、25において流動性を有し、かつ溶剤を含まないことを特徴とする無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

【化 1】



(式(1)中、Wは4価の有機基、Xはフェノール性水酸基を有する二価の基、Yは下記式(2)で表される二価のシリコン残基、ZはX及びY以外の二価の有機基であり、p、q及びrはそれぞれ0.15、0.6、0.05、0.8、0.75を満足し、その合計が1である。)

【化 2】



(式(2)中の R^1 、 R^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい炭素数1~6のアルキル基、a及びbは、それぞれ1~20の整数であり、かつ $1 \leq a+b \leq 20$ であり、 $0.1 \leq b/(a+b+2) \leq 0.5$ である。)

【請求項 2】

(B)エポキシ樹脂が液状のエポキシ樹脂を含有していることを特徴とする請求項1記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

【請求項 3】

(C)エポキシ樹脂硬化剤が液状酸無水物、液状アミン系化合物又は液状フェノール樹脂を主成分とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

【請求項 4】

(A)ポリイミドシリコン樹脂、(B)エポキシ樹脂、及び(C)エポキシ樹脂硬化剤の全体に対する(A)ポリイミドシリコン樹脂の含有率が1~30質量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

【請求項 5】

無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物の25における粘度が10,000Pa・s以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

【請求項 6】

上記式(1)中のXが下記式(3)~(8)のいずれかで表されるフェノール性水酸基を有する二価の基であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項記載の無溶剤型ポ

10

20

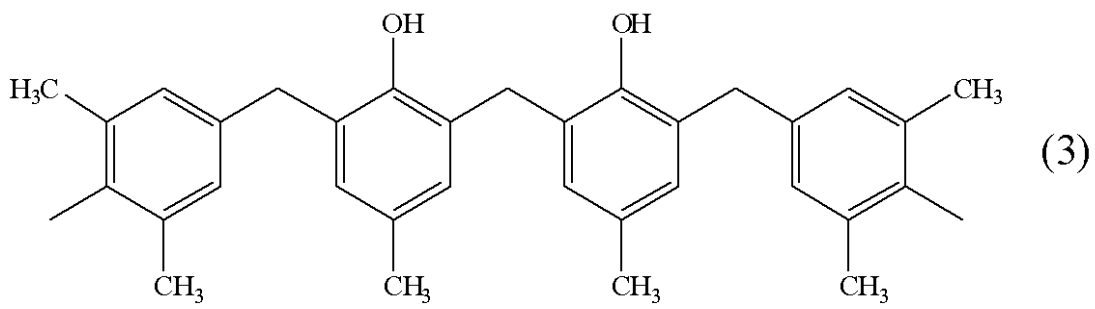
30

40

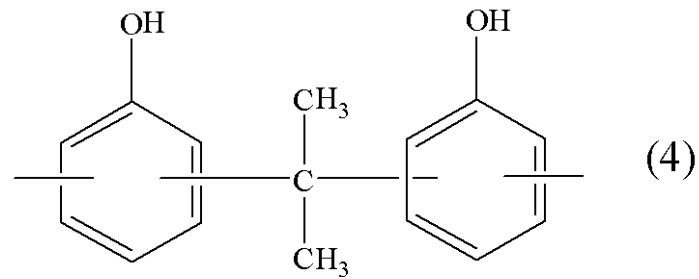
50

リイミドシリコン系樹脂組成物。

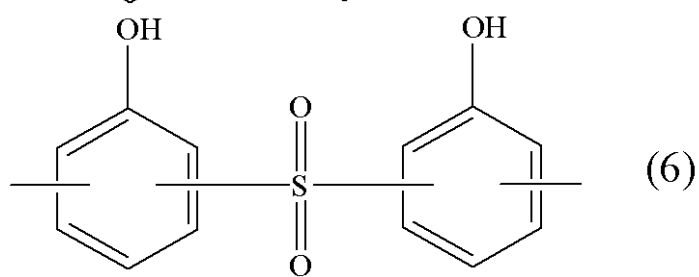
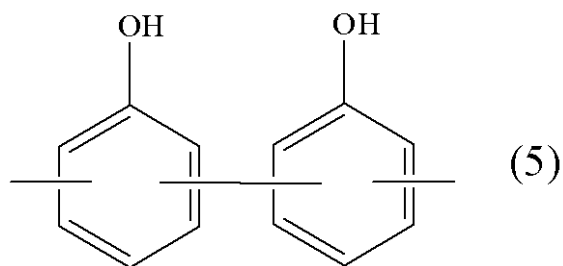
【化 3】



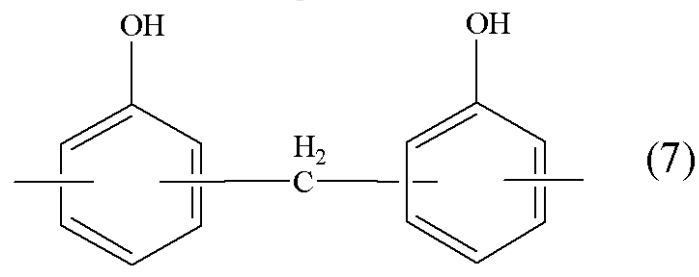
10



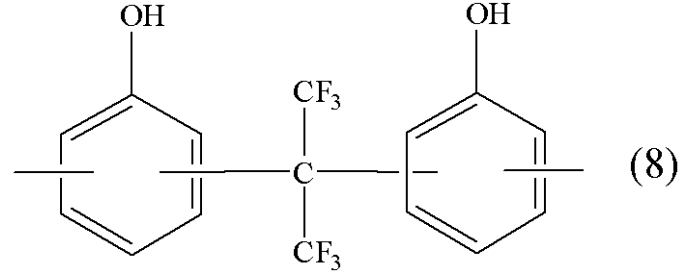
20



30



40



【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物を熱硬化させてなる硬化物。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気・電子部品や半導体材料の保護膜、絶縁膜、接着剤等の用途に有用であり、特に接着信頼性に優れかつ溶剤が使用できない用途に有用な無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミド樹脂は、機械強度、接着性、耐溶剤性、耐低温性、耐熱性、難燃性、電気絶縁性等に優れていることから、電気・電子部品に広く利用されており、特に半導体の絶縁皮膜、保護皮膜、フレキシブル印刷配線板、耐熱性接着テープの基材等に広く利用されている。

10

【0003】

ポリイミド樹脂を樹脂ワニスとして使用する場合は、ポリイミド樹脂を有機溶剤に溶解し、これを基材等に塗布し加熱処理によって溶剤を除去して硬化させるか、又はポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸を有機溶剤に溶解し、これを基材等に塗布し加熱処理によって有機溶剤を除去すると共にイミド化反応を進行させて硬化させるが、いずれの場合も作業中に有機溶剤の揮発を伴うので、局所排気設備等の対策が必要となる。また、環境負荷も懸念される。一方、ポリイミド樹脂をフィルムとして使用する場合は、特に有機溶剤を必要としないので、局所排気設備等の対策は必要なく、環境負荷への懸念もないが、使用時の厚みに自由度がない、流動性が要求される用途に適さない等の問題がある。

20

【0004】

そこで、溶剤を使用することなく、かつ液状の塗工液で使用したい場合には反応性希釈剤で希釈する等の方法が必要である。

例えば、特開2002-332305号公報（特許文献1）及び特開2006-104447号公報（特許文献2）には、このような方法で反応性希釈剤としてアクリルモノマーを用いることが記載されているが、アクリルモノマーは耐熱性が低く、ポリイミド樹脂の有する物性を損なう方向に作用してしまうという問題がある。

【0005】

ところで、エポキシ樹脂は液状からタブレット状までいろいろな形態を提供でき、さらに、エポキシ樹脂の硬化物は電気特性、耐熱性、接着性、耐湿性（耐水性）等の性能に優れているので、電気・電子部品、構造用材料、接着剤、塗料等の分野で幅広く用いられている。しかし、近年の電子材料として要求される接着信頼性は非常に厳しくなっており、エポキシ樹脂の使用では満足しない場合もでてきている。そのような場合、前述のようなポリイミド樹脂を使用すれば解決できることが多いが、無溶剤でかつ液状が求められる用途には適当な材料が無いのが現状である。

30

【0006】

【特許文献1】特開2002-332305号公報

【特許文献2】特開2006-104447号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電気・電子部品や半導体材料の保護膜、絶縁膜、接着剤等の用途に有用であり、特に接着信頼性に優れかつ溶剤が使用できない用途に有用な無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、（A）特定の構造の繰り返し単位を有する重量平均分子量5,000～150,000のポリイミドシリコン樹

50

脂と、(B)エポキシ樹脂と、(C)エポキシ樹脂硬化剤とを含有してなり、25において流動性を有し、かつ溶剤を含まないことを特徴とする無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物及びその硬化物が、電気・電子部品や半導体材料の保護膜、絶縁膜、接着剤等の用途に有用であり、特に接着信頼性に優れかつ有機溶剤が使用できない用途に有用であることを知見し、本発明をなすに至った。

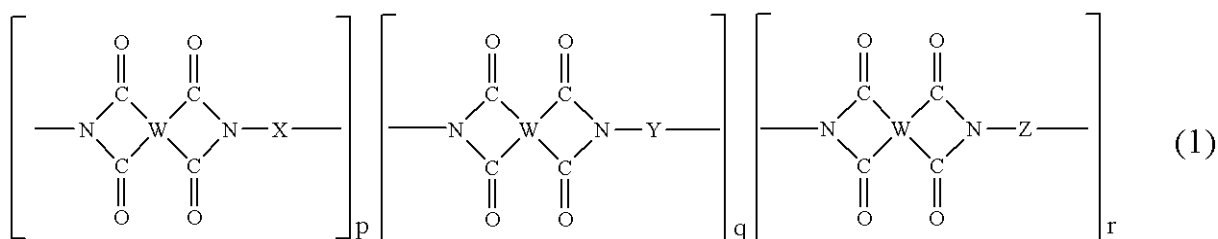
【0009】

従って、本発明は、下記無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

請求項1：

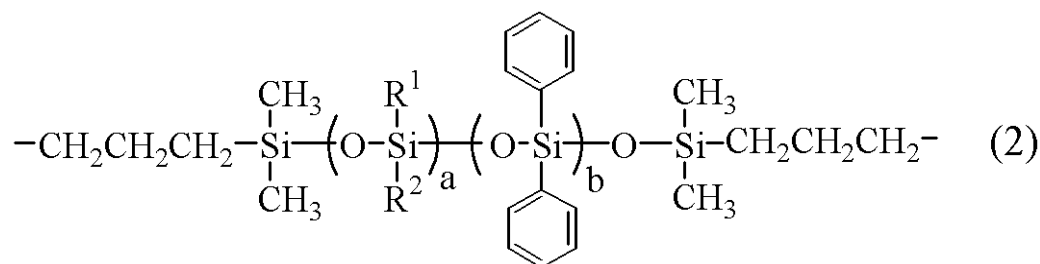
(A)下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量5,000~150,000のポリイミドシリコン樹脂と、(B)エポキシ樹脂と、(C)エポキシ樹脂硬化剤とを含有してなり、25において流動性を有し、かつ溶剤を含まないことを特徴とする無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

【化1】



(式(1)中、Wは4価の有機基、Xはフェノール性水酸基を有する二価の基、Yは下記式(2)で表される二価のシリコン残基、ZはX及びY以外の二価の有機基であり、p、q及びrはそれぞれ0.15 ≤ p ≤ 0.6、0 ≤ q ≤ 0.8、0 ≤ r ≤ 0.75を満足し、その合計が1である。)

【化2】



(式(2)中のR¹、R²はそれぞれ同一又は異なってもよい炭素数1~6のアルキル基、a及びbは、それぞれ1~20の整数であり、かつ1 ≤ a + b ≤ 20であり、0 ≤ b / (a + b + 2) ≤ 0.5である。)

請求項2：

(B)エポキシ樹脂が液状のエポキシ樹脂を含有していることを特徴とする請求項1記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

請求項3：

(C)エポキシ樹脂硬化剤が液状酸無水物、液状アミン系化合物又は液状フェノール樹脂を主成分とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

請求項4：

(A)ポリイミドシリコン樹脂、(B)エポキシ樹脂、及び(C)エポキシ樹脂硬化剤の全体に対する(A)ポリイミドシリコン樹脂の含有率が1~30質量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

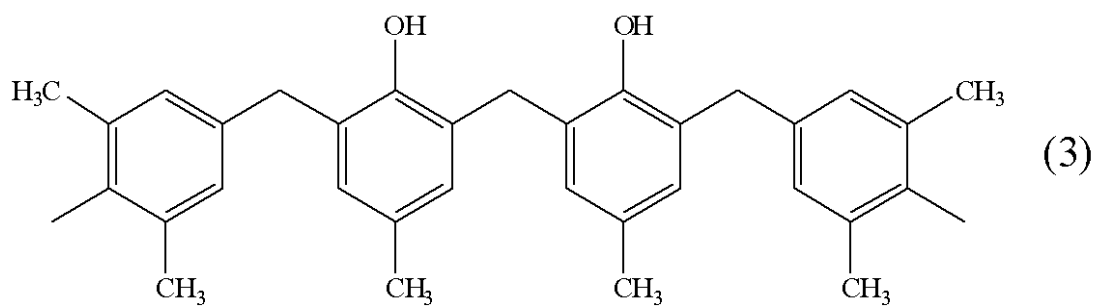
請求項 5 :

無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物の 25 における粘度が 10,000 Pa・s 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

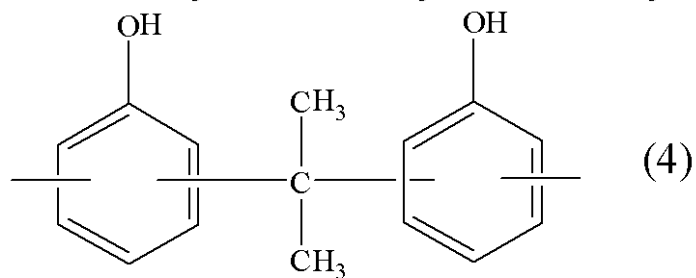
請求項 6 :

上記式 (1) 中の X が下記式 (3) ~ (8) のいずれかで表されるフェノール性水酸基を有する二価の基であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物。

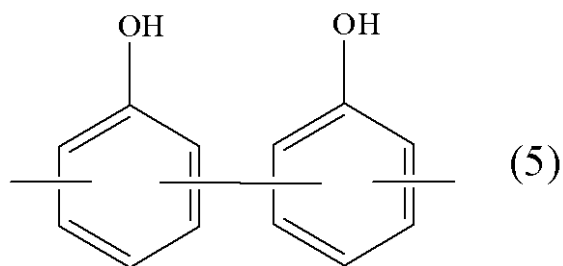
【化 3】



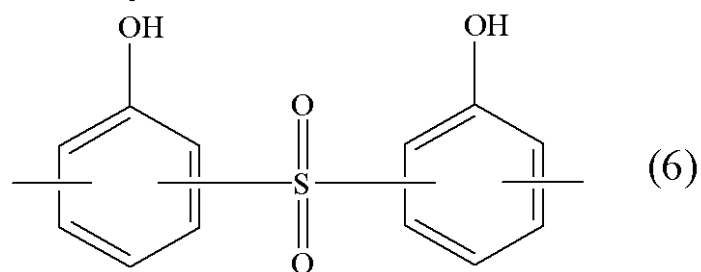
10



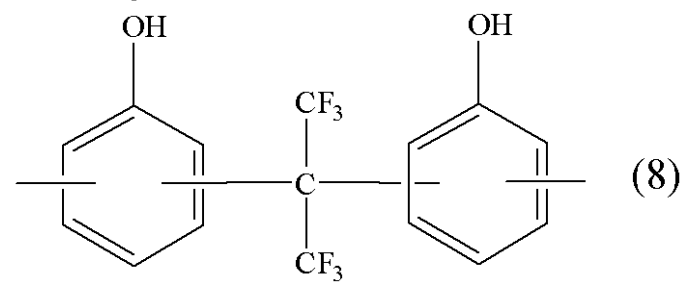
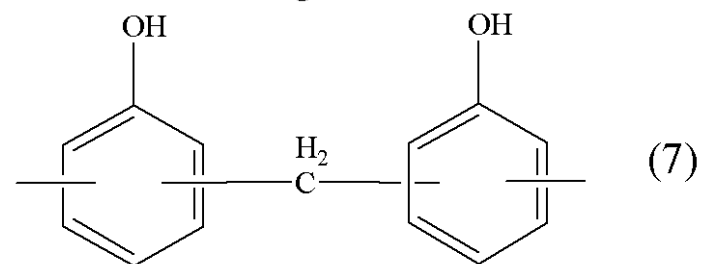
20



30



40



請求項 7 :

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物を熱硬化させてなる硬化物。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、電気・電子部品や半導体材料の保護膜、絶縁膜、接着剤等の用途に有用であり、特に接着信頼性に優れかつ溶剤が使用できない用途に有用な無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物及びその硬化物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物は、少なくとも（Ａ）ポリイミドシリコン樹脂、（Ｂ）エポキシ樹脂、（Ｃ）エポキシ樹脂硬化剤を含有してなるものである。

10

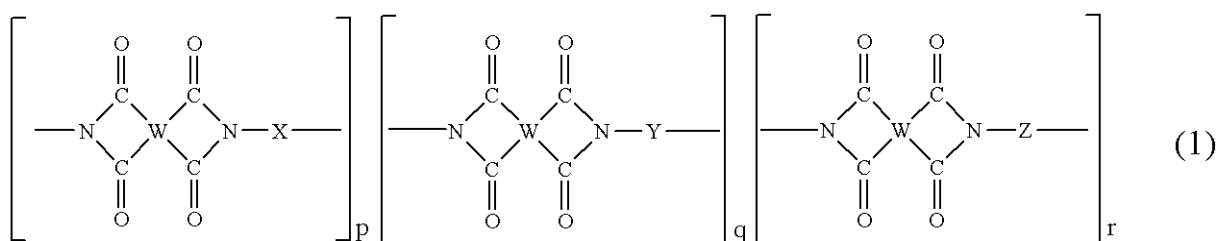
【 0 0 1 2 】

〔（Ａ）ポリイミドシリコン樹脂〕

ポリイミドシリコン樹脂について説明する。

ポリイミドシリコン樹脂は下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有する。

【化４】



20

【 0 0 1 3 】

式（１）中のWとしては、ピロメリット酸二無水物、２，３，３'，４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３'，４，４'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリット酸二無水物、３，３'，４，４'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、４，４'-ヘキサフルオロプロピリデンスフタル酸二無水物、２，２-ビス〔４-（３，４-フェノキシジカルボン酸）フェニル〕プロパン酸二無水物の残基が挙げられる。

30

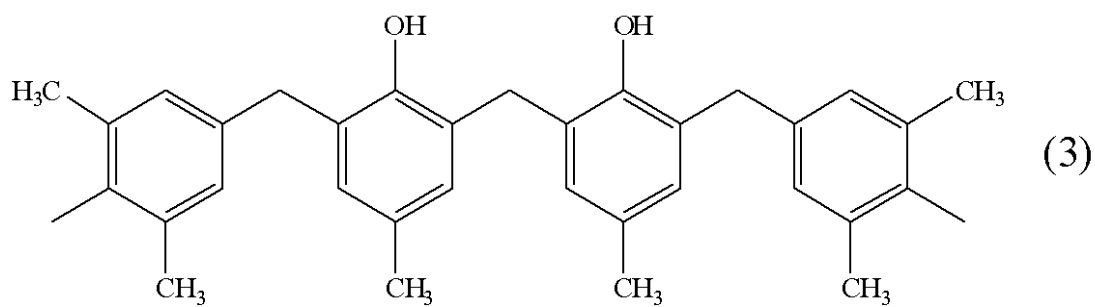
これらの中でも、３，３'，４，４'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、４，４'-ヘキサフルオロプロピリデンスフタル酸二無水物、２，２-ビス〔４-（３，４-フェノキシジカルボン酸）フェニル〕プロパン酸二無水物の残基が、特に後述するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤との相溶性及び相溶後の流動性に優れるため好ましい。

【 0 0 1 4 】

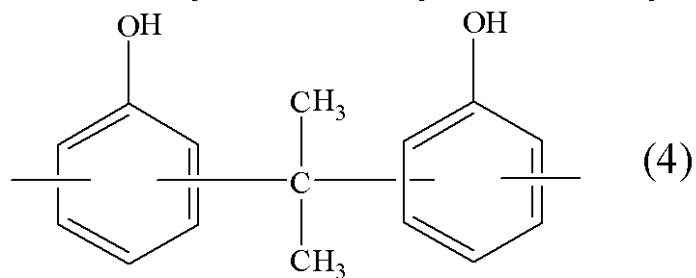
式（１）中のXは、後述するエポキシ樹脂と反応する官能基を有しているジアミンの残基が挙げられ、好適にはフェノール性水酸基を有するジアミンの残基が挙げられ、さらに好ましくは下記式（３）～（８）のいずれかで表されるフェノール性水酸基を有する二価のジアミンの残基が挙げられる。

40

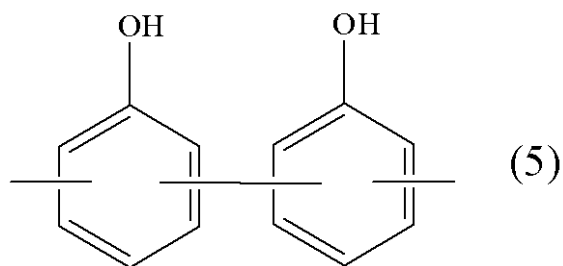
【化 5】



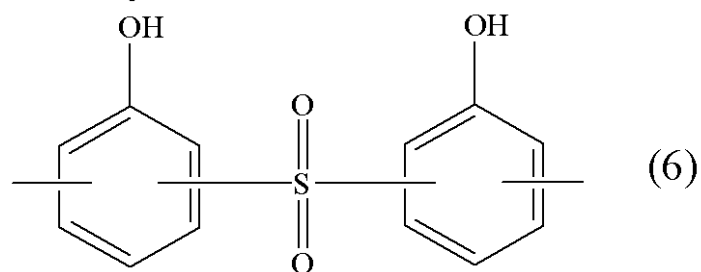
10



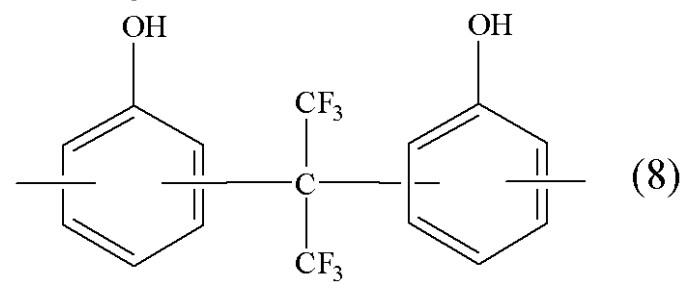
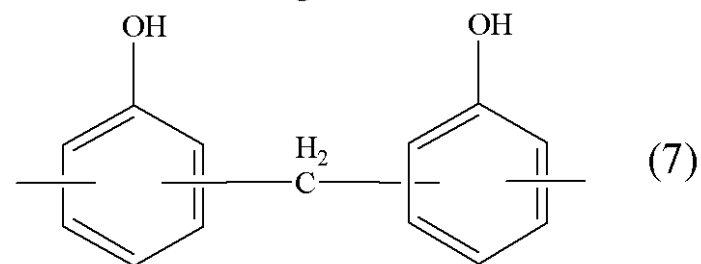
20



30



40



【 0 0 1 5 】

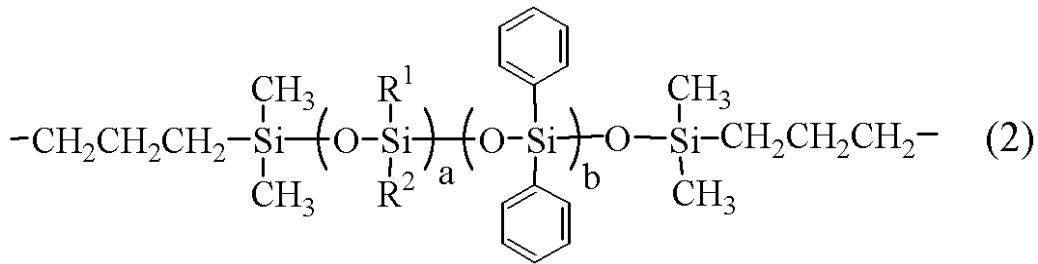
これらのフェノール性水酸基がエポキシ樹脂と熱硬化することで、本発明の良好な硬化物が得られる。

【 0 0 1 6 】

50

さらに、本発明の組成物が良好な接着性を示すとともに、後述するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤との相溶性及び相溶後の流動性を良好にするために式(1)中のYとしては、下記式(2)で表されるジアミノシロキサンの残基が挙げられる。

【化6】



10

【0017】

式(2)中の R^1 、 R^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい炭素数1～6のアルキル基であり、 a 及び b は、それぞれ1～20の整数であり、かつ $1 \leq a + b \leq 20$ である。 a 、 b がこの閾値を外れるとポリイミドシリコン樹脂と後述するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤との相溶性が悪くなり、所望の接着性、耐熱性、強度等の物性が得られない。また、 $0.1 \leq b / (a + b + 2) \leq 0.5$ である。 $b / (a + b + 2)$ が0.1より少ないとポリイミドシリコン樹脂と後述するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤との相溶性が悪くなり、所望の接着性、耐熱性、強度等の物性が得られなく、さらには相溶しない場合もある。 $b / (a + b + 2)$ が0.5より多いとジアミノシロキサンの製造が現実的には困難である。

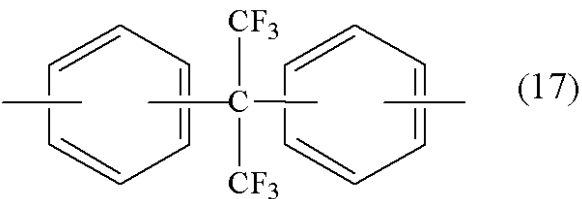
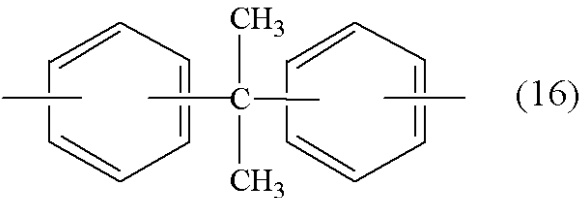
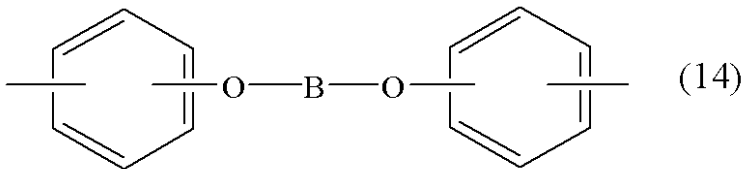
20

【0018】

また、式(1)中のZは、X及びY以外の二価の基であり、慣用のポリイミド樹脂に用いられるジアミンから誘導される。該ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂肪族ジアミン、フェレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン等の芳香族ジアミンが挙げられ、これら2種以上組み合わせて使用することができる。中でも、下記式(14)で表される芳香族ジアミンが好ましい。なお、式(14)中のBは下記式(15)、(16)、(17)のいずれかで表わされる基である。

30

【化 7】



【 0 0 1 9 】

式 (1) 中の p、q 及び r は、各成分に由来する効果を発現するために、0 . 1 5 p 0 . 6、0 . 0 5 q 0 . 8、0 r 0 . 7 5 であり、好ましくは 0 . 2 p 0 . 5、0 . 0 5 q 0 . 7 5、0 r 0 . 6 である。

【 0 0 2 0 】

ポリイミドシリコーン樹脂の重量平均分子量は、5 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 であり、好ましくは 2 0 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 である。分子量が 5 , 0 0 0 より小さいと樹脂としての強靱性が発現せず、逆に 1 5 0 , 0 0 0 より大きいと後述するエポキシ樹脂やエポキシ樹脂硬化剤と相溶しにくく、また、相溶した後の粘度が著しく高くなり作業性がよくない。

【 0 0 2 1 】

このようなポリイミドシリコーン樹脂は、公知の方法で作ることができる。

まず、式 (1) の W を誘導するためのテトラカルボン酸二無水物、X、Z を誘導するためのジアミン及び Y を誘導するためのジアミノポリシロキサンを溶剤中に仕込み、低温、即ち 2 0 ~ 5 0 程度で反応させて、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸を製造する。次に、得られたポリアミック酸の溶液を、好ましくは 8 0 ~ 2 0 0 、特に好ましくは 1 4 0 ~ 1 8 0 の温度に昇温し、ポリアミック酸の酸アミドを脱水閉環反応させることにより、ポリイミドシリコーン樹脂の溶液が得られ、この溶液を水、メタノール、エタノール、アセトニトリルといった溶剤に投入して沈殿させ、沈殿物を乾燥することにより、ポリイミドシリコーン樹脂を得ることができる。

【 0 0 2 2 】

ここで、テトラカルボン酸二無水物に対するジアミン及びジアミノポリシロキサンの合計の割合は、好ましくはモル比で 0 . 9 5 ~ 1 . 0 5、特に好ましくは 0 . 9 8 ~ 1 . 0 2 の範囲である。また、ポリイミドシリコーン樹脂を製造するときに使用される溶剤としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、シクロヘキサノン、γ - ブチロラクトン、N , N - ジメチルアセトアミド等が挙げられる。また、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類を併用することでイミド化の際に生成する水を共沸により除去しやすくすることも可能である。これらの溶剤は、1 種単独でも 2 種以上組み合わせ用いてもよい。

なお、ポリイミドシリコーン樹脂の分子量を調整するために、無水フタル酸、アニリン

等の一官能基の原料を添加することも可能である。この場合の添加量はポリイミドシリコーン樹脂に対して 2 モル % 以下が好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、イミド化過程において脱水剤およびイミド化触媒を添加し必要に応じて 5 0 前後に加熱することにより、イミド化させる方法を用いてもよい。この方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ジアミン 1 モルに対して 1 ~ 1 0 モルとするのが好ましい。イミド化触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの第 3 級アミンを用いることができる。イミド化触媒の使用量は、使用する脱水剤 1 モルに対して 0 . 5 ~ 1 0 モルとするのが好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物の少なくとも一方を複数種使用する場合も、反応方法は特に限定されるものではなく、例えば原料を予め全て混合した後に共重縮合させる方法や、用いる 2 種以上のジアミン又はテトラカルボン酸二無水物を個別に反応させながら順次添加する方法等がある。

【 0 0 2 5 】

[(B) エポキシ樹脂]

次に、エポキシ樹脂について説明する。

エポキシ樹脂は、フェノール類、アミン類、カルボン酸類、分子内不飽和炭素などの化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましい。

20

【 0 0 2 6 】

フェノール類を前駆体とするグリシジルエーテル型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、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビスフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、トリスフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂やそれぞれの各種異性体やアルキル、ハロゲン置換体などが挙げられる。また、フェノール類を前駆体とするエポキシ樹脂をウレタンやイソシアネートで変性したエポキシ樹脂やダイマー酸変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いてもよい。

30

【 0 0 2 7 】

アミン類を前駆体とするグリシジリアミン型エポキシ樹脂としては、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、キシレンジアミンのグリシジル化合物、トリグリシジリアミノフェノールや、グリシジリアニリンのそれぞれの位置異性体やアルキル基やハロゲンでの置換体が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

カルボン酸を前駆体とするエポキシ樹脂としては、フタル酸のグリシジル化合物や、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸のグリシジル化合物の各種異性体が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

分子内不飽和炭素を前駆体とするエポキシ樹脂としては、例えば脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。

40

【 0 0 3 0 】

さらに、必要に応じて 1 分子中にエポキシ基を 1 つ含む単官能エポキシ化合物を添加しても良い。また基材との密着性の向上を目的としてカーボンファンクショナルシランを添加しても良い。

【 0 0 3 1 】

このようなエポキシ樹脂は、上記ポリイミドシリコーン樹脂、エポキシ樹脂硬化剤と良好な相溶性を示す。

【 0 0 3 2 】

ここで、相溶後に適当な流動性を示すために、エポキシ樹脂成分は流動性を有すること

50

、さらに望ましくはエポキシ樹脂成分が 25 で 300 Pa・s 以下の粘度を有することが望まれる。

【0033】

具体的には、液状のエポキシ樹脂のみを用いても良いし、固体状のエポキシ樹脂と液状のエポキシ樹脂を適当に混合したものを用いても良い。

かかる固体状のエポキシ樹脂と液状のエポキシ樹脂を混合する場合には、固体状のエポキシ樹脂の形状や大きさにもよるが、通常、液状のエポキシ樹脂 100 質量部に対し、固体状のエポキシ樹脂を 1 ~ 200 質量部、特に 5 ~ 100 質量部配合することが好ましい。1 質量部よりも少ないと固体状のエポキシ樹脂を配合する効果が発現しないおそれがあり、200 質量部よりも多いと適当な流動性が得られないおそれがあるため好ましくない。

【0034】

〔(C) エポキシ樹脂硬化剤〕

次に、エポキシ樹脂硬化剤について説明する。

エポキシ樹脂硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化に用い得るものであれば、特に制限なく使用することが可能であり、具体的には、脂肪族アミン系、脂環式アミン系、芳香族アミン系、アミノ安息香酸エステル類、ポリアミノアミド樹脂、酸無水物系、フェノール系樹脂、ジシアンジアミド、メルカプタン化合物、イミダゾール化合物、ルイス酸錯体、ウレア樹脂、イソシアネート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらのうち、エポキシ基と反応するものを用いる場合は組成物の中の全エポキシ基の活性水素当量に対して 0.6 ~ 1.4 当量で配合することが好ましく、イミダゾール化合物、3 級アミン等の触媒を用いる場合は硬化するのに必要な適当量、具体的にはエポキシ樹脂 100 質量部に対して 0.5 ~ 20 質量部で配合される。

【0035】

さらに、エポキシ基と反応するエポキシ樹脂硬化剤を具体的に例示すると、脂肪族アミン系硬化剤は、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直鎖脂肪族ジアミン、ポリエーテルジアミン、置換 1, 2 ジアミン、分岐鎖ポリメチレンジアミン等のジアミン、ジエチレントリアミン、トエリチレントラミン、テトラメチレンペンタミン等の直鎖脂肪族多価アミン、アミノエチルエタノールアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等の多価アミンが挙げられ、脂環式アミン系硬化剤は、メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4 - アミノ - 3 メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノビスシクロヘキサン等が挙げられ、芳香族アミン系硬化剤は、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4 - アミノフェニル)メタン、1, 5 - ジアミノナフタレン、1, 1 - ビス(4 - アミノフェニル)シクロヘキサン等が挙げられ、酸無水物系硬化剤は、ドデセニル無水コハク酸やポリアジピン酸無水物等の脂肪族酸無水物、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、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、水添無水ナジック酸、水添無水メチルナジック酸等の脂環式酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族酸無水物が挙げられ、フェノール系樹脂は、アニリン変性レゾール樹脂、ジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert - ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂等のフェノール樹脂が挙げられる。

【0036】

これらのエポキシ樹脂硬化剤中、特に酸無水物系化合物、アミン系化合物、フェノール樹脂が好適である。このようなエポキシ樹脂硬化剤は、上記ポリイミドシリコーン樹脂、エポキシ樹脂と良好な相溶性を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

また、このようなエポキシ樹脂硬化剤は、流動性を有すること、さらに好ましくは25で300 Pa・s以下の粘度を有することが望ましく、特に液状酸無水物系化合物、液状アミン系化合物、液状フェノール樹脂が主成分であることが好適である。

【 0 0 3 8 】

具体的には、液状のエポキシ樹脂硬化剤のみを用いても良いし、固体状のエポキシ樹脂硬化剤と液状のエポキシ樹脂硬化剤を適当に混合したものを用いても良く、さらには後述するエポキシ樹脂硬化触媒を加えてもよい。

かかる固体状のエポキシ樹脂硬化剤と液状のエポキシ樹脂硬化剤を混合する場合には、固体状のエポキシ樹脂硬化剤の形状や大きさにもよるが、通常、液状のエポキシ樹脂硬化剤100質量部に対し、固体状のエポキシ樹脂を1～100質量部、特に5～50質量部配合することが好ましい。1質量部よりも少ないと固体状のエポキシ樹脂硬化剤を配合する効果が発現しないおそれがあり、100質量部よりも多いと適当な流動性が得られないおそれがあるため好ましくない。

【 0 0 3 9 】

[ポリイミドシリコン樹脂の含有率]

上述したポリイミドシリコン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤の全体に対する該ポリイミドシリコン樹脂の含有率は、1～30質量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは5～30質量%である。1質量%より少ないと樹脂組成物がポリイミドの特徴を活かしきれなくなるおそれがあり、30質量%より多いと25で流動性、好ましくは25における粘度が10,000 Pa・s以下であることを保持するのが難しくなるおそれがあるため好ましくない。

【 0 0 4 0 】

[エポキシ樹脂硬化触媒]

本発明の無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物には、エポキシ基と反応したり、エポキシ基同士の反応を助けるエポキシ樹脂硬化触媒を配合してもよい。

エポキシ樹脂硬化触媒として、3級アミン系を用いると、酸無水物、メルカプタン、ポリアミドアミン等を用いた硬化系に有効である。また、イミダゾール化合物を用いると、酸無水物、フェノールノボラック樹脂、ジシアンジアミド等を用いた硬化系に有効である。3級アミンとしては、トリエチルアミンやベンジルジメチルアミン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン-1が挙げられる。イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール及び2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

これらのエポキシ樹脂硬化触媒の配合量は、触媒として有効な量であれば良く、通常エポキシ樹脂100質量部に対して、0.5～20質量部、好ましくは1～10質量部である。0.5質量部よりも少ないと触媒としての機能を発しないおそれがあり、20質量部よりも多いと保存安定性や作業性が悪くなるおそれがあるため好ましくない。

【 0 0 4 2 】

[その他の添加物]

なお、無溶剤型ポリイミドシリコン系樹脂組成物は、上述した各成分の他に熱伝導性フィラー、老化防止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤等を本発明の目的及び効果を損なわない範囲で添加することができる。具体的には、粒状アルミナ、粒状シリカ、ヒュームドシリカ、炭化ケイ素、ダイヤモンド、クレイ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、二酸化チタン、リン酸ニカルシウム、及びヒュームド金属酸化物などの無機物、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン、カーボンブラック、及びグラファイ

10

20

30

40

50

トなどの有機物が挙げられる。このようなその他の添加物の配合量は、通常エポキシ樹脂 100 質量部に対して、0.1 ~ 400 質量部、好ましくは 1 ~ 300 質量部である。

【0043】

[塗布方法、硬化方法]

無溶剤型ポリイミドシリコーン系樹脂組成物の使用に際しての塗布方法は、該無溶剤型ポリイミドシリコーン系樹脂組成物を通常採用されているコーティング法、例えば、刷毛塗り法、スプレーコーティング法、ワイヤバー法、ブレード法、ロールコーティング法、ディッピング法などを用いて任意の基材又は部品にコーティングすることができる。

また、該無溶剤型ポリイミドシリコーン系樹脂組成物の硬化方法は、150 ~ 200 の温度で 1 ~ 10 時間程度加熱すれば、接着信頼性に優れた硬化物が得られる。

10

【実施例】

【0044】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0045】

最初に、使用した化合物をその略号と共に以下に示す。

(1) 酸二無水物

B P A D A :

2, 2 - ビス [4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物 (Aldrich 社製商品名)

20

D S D A :

3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (新日本理化社製商品名)

6 F D A :

2, 2 - ビス (3, 4 - ベンゼンジカルボン酸無水物) ヘキサフルオロプロパン (ダイキン工業社製商品名)

(2) フェノール性水酸基含有ジアミノ化合物

H A B :

3, 3' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル (和歌山精化工業社製商品名)

30

6 F A P :

2, 2' - ビス (3 - アミノ 4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (Aldrich 社製商品名)

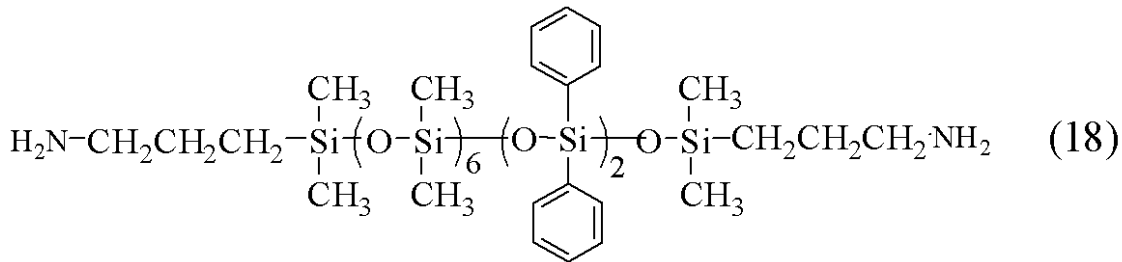
【0046】

(3) ジアミノシロキサン化合物

【化 8】

P S I - A :

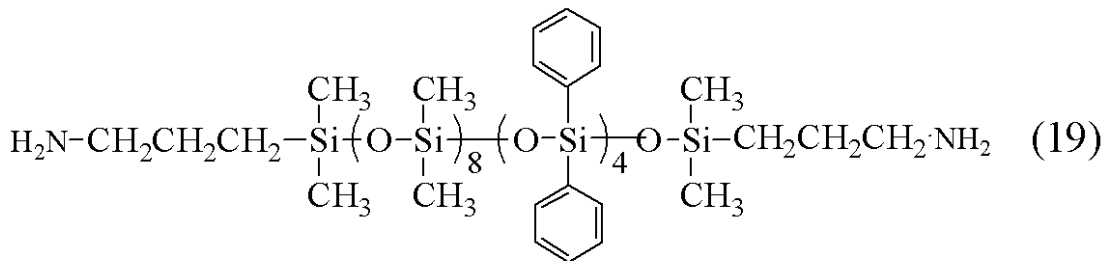
下記式 (18) で表されるジアミノシロキサン



10

P S I - B :

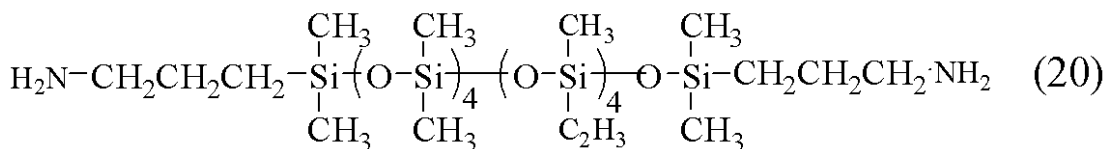
下記式 (19) で表されるジアミノシロキサン



20

P S I - C :

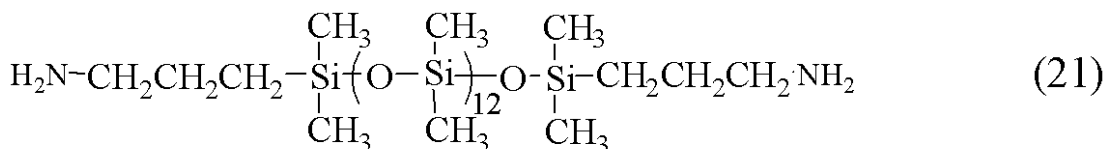
下記式 (20) で表されるジアミノシロキサン



30

P S I - D :

下記式 (21) で表されるジアミノシロキサン



40

【 0 0 4 7 】

(4) その他のジアミン化合物

B A P P :

2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (和歌山精化工業社製商品名)

A P B :

1, 3 - ビス - (3 - アミノフェノキシ)ベンゼン (三井化学社製商品名)

(5) 溶剤

N M P :

N - メチル - 2 - ピロリドン (林純薬工業社製商品名)

(6) エポキシ樹脂

E P - A :

50

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 188 g / mol (25 で 12.4 Pa・s、
ダウケミカル製商品名 DER331)

EP - B :

オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 199 g / mol (室温で固体状、日
本化薬社製 EOCN - 1020)

EP - C :

ナフタレン型エポキシ樹脂 230 g / mol (室温で固体状、日本化薬社製 NC -
7000L)

(7) フェノール樹脂

PH - A :

液状フェノールノボラック樹脂 135 g / mol (明和化成社製商品名 MEH80
05、6.5 Pa・s)

PH - B :

フェノールノボラック樹脂 105 g / mol (室温で固体状、明和化成社製商品名
DL - 92)

(8) その他の樹脂

EA :

エチルアクリレート (Aldrich 社製商品名)

(9) エポキシ樹脂硬化触媒

IMZ :

2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (四国化成工業社製 2E4MZ)

(10) その他硬化触媒

D1173 :

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (チバスペシャリテ
ィケミカルズ社製商品名ダロキュア 1173)

【0048】

ポリイミドシリコン樹脂の合成

次に、合成例 1 ~ 9 によるポリイミドシリコン樹脂の合成について説明する。合成例
のまとめは表 1 に示す。

[合成例 1]

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、6FDA44.4 g (0.1
モル) 及び NMP 400 g を仕込んだ。ついで、HAB8.6 g (0.04 モル)、上記
式 (18) で表される PSI - A65.3 g (0.06 モル) を NMP 100 g に溶解し
た溶液を反応系の温度が 50 を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下し
た。滴下終了後、さらに室温で 10 時間攪拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き
還流冷却器を取り付けた後、キシレン 30 g を加え、150 に昇温させてその温度を 6
時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温 (25)
まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシ
リコン樹脂 (a) を得た。

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミック酸に基
づく吸収は現れず、1,780 cm⁻¹ 及び 1,720 cm⁻¹ にイミド基に基づく吸収を確
認した。該樹脂の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) をテトラヒドロフランを溶媒とす
るゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定したところ、33,000 であった。
また、灰化法で測定したケイ素量は 14.2 質量% であり、²⁹Si - NMR で測定した
シロキサン中のジフェニルシロキサン量は 20 モル% であった。

【0049】

[合成例 2]

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、6FDA44.4 g (0.1
モル) 及び NMP 400 g を仕込んだ。ついで、HAB4.3 g (0.02 モル)、上記
式 (18) で表される PSI - A65.3 g (0.06 モル)、BAPP8.2 g (0.

10

20

30

40

50

0.2 モル) を NMP 100 g に溶解した溶液を反応系の温度が 50 を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で 10 時間撹拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン 30 g を加え、150 に昇温させてその温度を 6 時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温 (25) まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシリコン樹脂 (b) を得た。

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 及び $1,720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。該樹脂の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) をテトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定したところ、35,000 であった。また、灰化法で測定したケイ素量は 13.7 質量% であり、 ^{29}Si -NMR で測定したシロキサン中のジフェニルシロキサン量は 20 モル% であった。

【0050】

[合成例 3]

撹拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、6FDA 44.4 g (0.1 モル) 及び NMP 400 g を仕込んだ。ついで、HAB 8.6 g (0.04 モル)、上記式 (19) で表される PSI-B 98.0 g (0.06 モル) を NMP 100 g に溶解した溶液を反応系の温度が 50 を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で 10 時間撹拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン 30 g を加え、150 に昇温させてその温度を 6 時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温 (25) まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシリコン樹脂 (c) を得た。

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 及び $1,720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。該樹脂の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) をテトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定したところ、34,000 であった。また、灰化法で測定したケイ素量は 15.6 質量% であり、 ^{29}Si -NMR で測定したシロキサン中のジフェニルシロキサン量は 29 モル% であった。

【0051】

[合成例 4]

撹拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、DSDA 35.8 g (0.1 モル) 及び NMP 400 g を仕込んだ。ついで、HAB 8.6 g (0.04 モル)、上記式 (18) で表される PSI-A 65.3 g (0.06 モル) を NMP 100 g に溶解した溶液を反応系の温度が 50 を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で 10 時間撹拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン 30 g を加え、150 に昇温させてその温度を 6 時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温 (25) まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシリコン樹脂 (d) を得た。

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 及び $1,720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。該樹脂の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) をテトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定したところ、33,000 であった。また、灰化法で測定したケイ素量は 15.3 質量% であり、 ^{29}Si -NMR で測定したシロキサン中のジフェニルシロキサン量は 20 モル% であった。

【0052】

[合成例 5]

撹拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、DSDA 35.8 g (0.1 モル) 及び NMP 400 g を仕込んだ。ついで、HAB 6.5 g (0.03 モル)、上記

式(19)で表されるPSI-B32.7g(0.02モル)、APB14.6g(0.05モル)をNMP100gに溶解した溶液を反応系の温度が50を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で10時間撹拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン30gを加え、150に昇温させてその温度を6時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温(25)まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシリコーン樹脂(e)を得た。

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 及び $1,720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。該樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)をテトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したところ、30,000であった。また、灰化法で測定したケイ素量は8.8質量%であり、 $^{29}\text{Si-NMR}$ で測定したシロキサン中のジフェニルシロキサン量は29モル%であった。

10

【0053】

[合成例6]

撹拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、BPADA52.1g(0.1モル)及びNMP400gを仕込んだ。ついで、HAB8.6g(0.04モル)、上記式(19)で表されるPSI-B98.0g(0.06モル)をNMP100gに溶解した溶液を反応系の温度が50を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で10時間撹拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン30gを加え、150に昇温させてその温度を6時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温(25)まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシリコーン樹脂(f)を得た。

20

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 及び $1,720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。該樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)をテトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したところ、34,000であった。また、灰化法で測定したケイ素量は14.8質量%であり、 $^{29}\text{Si-NMR}$ で測定したシロキサン中のジフェニルシロキサン量は29モル%であった。

30

【0054】

[合成例7]

撹拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、BPADA52.1g(0.1モル)及びNMP400gを仕込んだ。ついで、6FAP11.0g(0.03モル)、上記式(19)で表されるPSI-B65.3g(0.04モル)、BAPP12.3g(0.03モル)をNMP100gに溶解した溶液を反応系の温度が50を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で10時間撹拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン30gを加え、150に昇温させてその温度を6時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温(25)まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシリコーン樹脂(g)を得た。

40

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 及び $1,720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。該樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)をテトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したところ、31,000であった。また、灰化法で測定したケイ素量は11.1質量%であり、 $^{29}\text{Si-NMR}$ で測定したシロキサン中のジフェニルシロキサン量は29モル%であった。

【0055】

[合成例8]

撹拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、6FDA44.4g(0.1

50

モル)及びNMP 400 gを仕込んだ。ついで、BAPP 16.4 g (0.04モル)、上記式(20)で表されるPSI-C53.3 g (0.06モル)をNMP 100 gに溶解した溶液を反応系の温度が50を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で10時間攪拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン30 gを加え、150に昇温させてその温度を6時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温(25)まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシリコーン樹脂(h)を得た。

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 及び $1,720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。該樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)をテトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したところ、34,000であった。また、灰化法で測定したケイ素量は14.7質量%であった。

【0056】

[合成例9]

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、6FDA 44.4 g (0.1モル)及びNMP 400 gを仕込んだ。ついで、HAB 8.6 g (0.04モル)、上記式(21)で表されるPSI-D68.2 g (0.06モル)をNMP 100 gに溶解した溶液を反応系の温度が50を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で10時間攪拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン30 gを加え、150に昇温させてその温度を6時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温(25)まで冷却した後、メタノール中に投じて得られた沈降物を乾燥したところ、ポリイミドシリコーン樹脂(i)を得た。

得られた樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{ cm}^{-1}$ 及び $1,720\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。該樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)をテトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したところ、34,000であった。また、灰化法で測定したケイ素量は19.4質量%であった。

【0057】

実施例及び比較例

実施例1～8及び比較例1～9について説明する。評価結果のまとめは表2,3に示す。

[実施例1]

合成例1で合成したポリイミドシリコーン樹脂(a) 32.2 g、EP-A 188.0 g、PH-A 135.0 g、IMZ 3.2 gを均一になるように混合したところ、25で80 Pa・sの液状組成物が得られた。銅板上に接着面が直径5 mmの円、高さが約2 mmのサイズになるように該組成物を滴下し、これに180/5時間の熱処理をし、接着試験の試験サンプルを作製した。接着試験はダイジ社のボンドテスターを用いて、ひっかき試験を行い、その剥離力を測定し5回の平均をとったところ、450 Nであった。また、試験サンプルを150に1,000時間(耐熱試験)、80/85%RHに1,000時間(高温高湿試験)、2.1気圧の飽和水蒸気中に168時間(PCT試験)それぞれ放置した後、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ500 N、430 N、180 Nであった。

【0058】

[実施例2]

合成例1で合成したポリイミドシリコーン樹脂(a) 80.5 g、EP-A 188.0 g、PH-A 135.0 g、IMZ 3.2 gを均一になるように混合したところ、25で900 Pa・sの液状組成物が得られた。これを実施例1と同じようにして剥離力を測定し、試験サンプルを同様に耐熱試験、高温高湿試験及びPCT試験を行い、同じように

剥離力を測定したところ、それぞれ600N、620N、550N、200Nであった。

【0059】

[実施例3]

合成例2で合成したポリイミドシリコン樹脂(b)80.5g、EP-A188.0g、PH-A135.0g、IMZ3.2gを均一になるように混合したところ、25で700Pa・sの液状組成物が得られた。これを実施例1と同じようにして剥離力を測定し、試験サンプルを同様に耐熱試験、高温高湿試験及びPCT試験を行い、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ650N、650N、610N、250Nであった。

【0060】

[実施例4]

合成例3で合成したポリイミドシリコン樹脂(c)48.3g、EP-A188.0g、PH-A135.0g、IMZ3.2gを均一になるように混合したところ、25で170Pa・sの液状組成物が得られた。銅板上に接着面が直径5mmの円、高さが約2mmのサイズになるように該組成物を滴下し、これに180 / 5時間の熱処理をし、接着試験の試験サンプルを作製した。これを実施例1と同じようにして剥離力を測定し、試験サンプルを同様に耐熱試験、高温高湿試験及びPCT試験を行い、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ400N、390N、340N、170Nであった。

【0061】

[実施例5]

EP-A150.4g及びEP-B39.8gを混合し、25で40Pa・sの液状エポキシ混合物を得た。これに合成例4で合成したポリイミドシリコン樹脂(d)32.5g、PH-A135.0g、IMZ3.2gを均一になるように混合したところ、25で300Pa・sの液状組成物が得られた。銅板上に接着面が直径5mmの円、高さが約2mmのサイズになるように該組成物を滴下し、これに180 / 5時間の熱処理をし、接着試験の試験サンプルを作製した。これを実施例1と同じようにして剥離力を測定し、試験サンプルを同様に耐熱試験、高温高湿試験及びPCT試験を行い、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ400N、430N、310N、150Nであった。

【0062】

[実施例6]

合成例5で合成したポリイミドシリコン樹脂(e)32.2g、EP-A188.0g、PH-A135.0g、IMZ3.2gを均一になるように混合したところ、25で800Pa・sの液状組成物が得られた。銅板上に接着面が直径5mmの円、高さが約2mmのサイズになるように該組成物を滴下し、これに180 / 5時間の熱処理をし、接着試験の試験サンプルを作製した。これを実施例1と同じようにして剥離力を測定し、試験サンプルを同様に耐熱試験、高温高湿試験及びPCT試験を行い、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ300N、320N、290N、120Nであった。

【0063】

[実施例7]

EP-A150.4g及びEP-C46.0gを混合し、25で160Pa・sの液状エポキシ混合物を得た。これに合成例6で合成したポリイミドシリコン樹脂(f)33.1g、PH-A135.0g、IMZ3.3gを均一になるように混合したところ、25で2500Pa・sの液状組成物が得られた。銅板上に接着面が直径5mmの円、高さが約2mmのサイズになるように該組成物を滴下し、これに180 / 5時間の熱処理をし、接着試験の試験サンプルを作製した。これを実施例1と同じようにして剥離力を測定し、試験サンプルを同様に耐熱試験、高温高湿試験及びPCT試験を行い、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ450N、480N、420N、170Nであった。

【0064】

[実施例8]

PH-A121.5g及びPH-B10.5gを混合し、25で19Pa・sの液状

10

20

30

40

50

フェノール樹脂混合物を得た。これに合成例 7 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 (g) 32.0 g、EP - A 188.0 g、IMZ 3.2 g を均一になるように混合したところ、25 で 280 Pa・s の液状組成物が得られた。銅板上に接着面が直径 5 mm の円、高さが約 2 mm のサイズになるように該組成物を滴下し、これに 180 / 5 時間の熱処理をし、接着試験の試験サンプルを作製した。これを実施例 1 と同じようにして剥離力を測定し、試験サンプルを同様に耐熱試験、高温高湿試験及び PCT 試験を行い、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ 400 N、400 N、380 N、130 N であった。

【0065】

[比較例 1]

EP - A 188.0 g、PH - A 135.0 g、IMZ 3.2 g を均一になるように混合したところ、25 で 10 Pa・s の液状組成物が得られた。銅板上に接着面が直径 5 mm の円、高さが約 2 mm のサイズになるように該組成物を滴下し、これに 180 / 5 時間の熱処理をし、接着試験の試験サンプルを作製した。これを実施例 1 と同じようにして剥離力を測定し、試験サンプルを同様に耐熱試験、高温高湿試験及び PCT 試験を行い、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ 50 N、70 N、45 N、10 N であった。

10

【0066】

[比較例 2]

合成例 1 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 (a) 161.5 g、EP - A 188.0 g、PH - A 135.0 g、IMZ 3.2 g を均一になるように混合したところ、流動性がなくなってしまった。即ち、接着能を有さないことがわかった。

20

【0067】

[比較例 3]

合成例 1 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 (a) 30.4 g、EP - B 199.0 g、PH - B 105.0 g、IMZ 3.0 g を均一になるように混合したところ、流動性がなくなってしまった。即ち、接着能を有さないことがわかった。

【0068】

[比較例 4]

合成例 2 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 (b) 30.4 g、EP - B 199.0 g、PH - B 105.0 g、IMZ 3.0 g を均一になるように混合したところ、流動性がなくなってしまった。即ち、接着能を有さないことがわかった。

30

【0069】

[比較例 5]

合成例 3 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 (c) 33.5 g、EP - C 230.0 g、PH - B 105.0 g、IMZ 3.3 g を均一になるように混合したところ、流動性がなくなってしまった。即ち、接着能を有さないことがわかった。

【0070】

[比較例 6]

合成例 5 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 (e) 29.3 g、EP - A 188.0 g、PH - B 105.0 g、IMZ 2.9 g を均一になるように混合したところ、流動性がなくなってしまった。即ち、接着能を有さないことがわかった。

40

【0071】

[比較例 7]

合成例 7 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 (g) 33.4 g、EP - B 199.0 g、PH - A 135.0 g、IMZ 3.3 g を均一になるように混合したところ、流動性がなくなってしまった。即ち、接着能を有さないことがわかった。

【0072】

[比較例 8]

合成例 8 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 (h) 20.0 g、EA 80.0 g、D

50

1173 5.0 gを均一になるように混合したところ、25 で9 Pa・sの液状組成物が得られた。該組成物を高圧水銀灯を用いてUV照射（積算光量1,000 mJ/m²）することにより接着試験の試験サンプルを作成した。実施例1と同じようにして剥離力を測定したところ、120 Nであった。また、試験サンプルを150 に1,000時間、80 / 85 % RHに1,000時間、2.1気圧の飽和水蒸気中に168時間それぞれ放置した後、同じように剥離力を測定したところ、それぞれ20 N、80 N、0 Nであった。

【0073】

[比較例9]

合成例9で合成したポリイミドシリコーン樹脂(i)32.2 g、EP-A188.0 g、PH-A135.0 g、IMZ3.2 gを均一になるように混合を試みたが、混ざらなかった。即ち、接着能を有さないことがわかった。

10

【0074】

以上の通り、実施例1～8であれば、溶剤を使用しなくても各成分の相溶性が充分で良好な流動性を有し、かつ接着信頼性にも優れていることが確認された。

一方、比較例1～9は、各成分の相溶性が充分でなく、特に比較例2～7及び9は、流動性を有さず、かつ接着能を有さないことが確認された。

【0075】

【表1】

配合量(モル比)		ポリイミドシリコーン樹脂								
		a	b	c	d	e	f	g	h	i
酸二無水物	6FDA	1.0	1.0	1.0					1.0	1.0
	DSDA				1.0	1.0				
	BPADA						1.0	1.0		
フェノール性 水酸基含有 ジアミノ化合物	HAB	0.4	0.2	0.4	0.4	0.3	0.4			0.4
	6FAP							0.3		
ジアミノ シロキサン 化合物	PSI-A	0.6	0.6		0.6					
	PSI-B			0.6		0.2	0.6	0.4		
	PSI-C								0.6	
	PSI-D									0.6
ジアミン 化合物	BAPP		0.2					0.3	0.4	
	APB					0.5				
分析結果	平均分子量 (MW)	33,000	35,000	34,000	33,000	30,000	34,000	31,000	34,000	34,000
	ケイ素量 (質量%)	14.2	13.7	15.6	15.3	8.8	14.8	11.1	14.7	19.4
	ジフェニル シロキサン量 (モル%)	20	20	29	20	29	29	29	0	0

20

30

40

【0076】

【表 2】

配合量(g)		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
(A) ポリイミドシリコン樹脂	a	32.2	80.5							
	b			80.5						
	c				48.3					
	d					32.5				
	e						32.5			
	f							33.1		
	g								32.0	
	h									
	i									
(B) エポキシ樹脂	EP-A	188.0	188.0	188.0	188.0	150.0	188.0	150.4	188.0	
	EP-B					39.8				
	EP-C							46.0		
(C) フェノール樹脂	PH-A	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0	135.0	121.5	
	PH-B								10.5	
(D) その他の樹脂	EA									
ポリイミドシリコン樹脂含有率(%)		9	20	20	13	9	9	10	9	
評価結果	粘度(Pa・s)		80	900	700	170	300	800	2500	280
	接着性(N)※	初期	450	600	650	400	400	300	450	400
		耐熱	500	620	650	390	430	320	480	400
		高温高湿	430	550	610	340	310	290	420	380
		PCT	180	200	250	170	150	120	170	130

※ ひっかき試験による剥離力を測定

【 0 0 7 7 】

【表 3】

配合量(g)		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
(A) ポリイミドシリコーン樹脂	a		161.5	30.4							
	b				30.4						
	c					33.5					
	d										
	e						29.5				
	f										
	g							33.4			
	h								20.0		
	i									32.2	
(B) エポキシ樹脂	EP-A	188.0	188.0				188.0				
	EP-B			199.0	199.0			199.0			
	EP-C					230.0					
(C) フェノール樹脂	PH-A	135.0	135.0					135.0		135.0	
	PH-B			105.0	105.0	105.0	105.0				
(D) その他の樹脂	EA								80.0		
ポリイミドシリコーン樹脂含有率(%)		0	33	9	9	9	9	9	100	19	
評価結果	粘度(Pa・s)		10	非流動	非流動	非流動	非流動	非流動	非流動	9	非相溶
	接着性(N)※	初期	50							120	
		耐熱	70							20	
		高温高湿	45							80	
		PCT	10							0	

※ ひっかき試験による剥離力を測定

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 菅生 道博

群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

F ターム(参考) 4J002 CC033 CD03X CD05X CD06X CL093 CM04W EL136 EN036 EN046 EN076
EU116 EV026 EV216 FD143 FD146 GJ01 GQ01
4J043 PA08 PC016 PC066 QB15 QB26 RA35 SA06 SA44 SA46 SA47
SA54 SA61 SA71 SA81 SA85 SB04 TA01 TA22 TA32 TA47
TA71 TA74 TB02 UA121 UA122 UA131 UA132 UA151 UA152 UA761
UB011 UB021 UB022 UB061 UB062 UB122 UB172 UB301 UB302 UB351
UB401 VA021 VA022 WA09 WA16 XA16 XB27 XB34 YA23 ZB01
ZB02 ZB47