

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3952194号  
(P3952194)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 77/54 (2006.01)

C O 8 G 77/54

C O 8 G 59/40 (2006.01)

C O 8 G 59/40

C O 8 G 77/455 (2006.01)

C O 8 G 77/455

C O 9 D 163/00 (2006.01)

C O 9 D 163/00

C O 9 D 179/08 (2006.01)

C O 9 D 179/08

Z

請求項の数 6 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-156226 (P2003-156226)  
 (22) 出願日 平成15年6月2日(2003.6.2)  
 (65) 公開番号 特開2004-359703 (P2004-359703A)  
 (43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)  
 審査請求日 平成17年2月23日(2005.2.23)

(73) 特許権者 000002060  
 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  
 (72) 発明者 菅生 道博  
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見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

審査官 辰己 雅夫

最終頁に続く

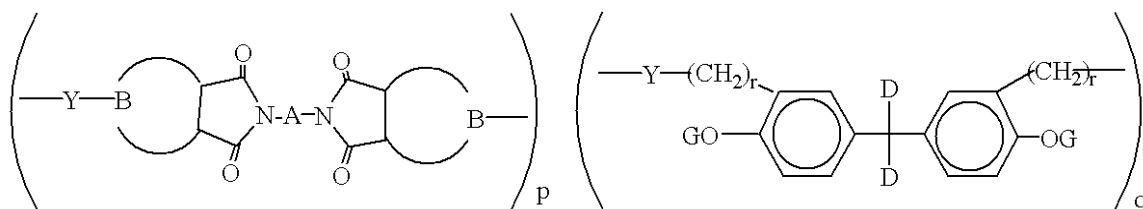
(54) 【発明の名称】 シロキサン共重合体及びその製造方法並びにそれを用いた熱硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される構造からなるシロキサン共重合体。

【化1】



10

(1)

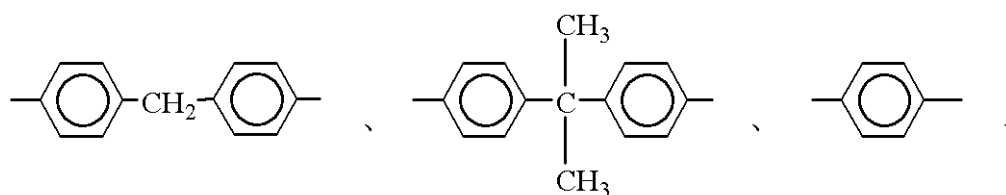
(式中、Aは下記(A)群の式から選ばれる2価の有機基、Bは独立に下記に示される(B)群の式から選ばれ、これらの式において略同一方向にのびた2個の単結合部がイミド環に結合して環を形成している3価の基であり、Yは下記一般式(2)で表される2価の基であり、p及びqは1以上の整数で、 $2 \leq p+q \leq 140$ の整数であり、 $0 \leq p/(p+q) \leq 0.9$ である。かつこのシロキサン共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による数平均分子量は1,000~100,000である。rは2~8の整数であり、Dは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Gは水素原子又はグリシジ

20

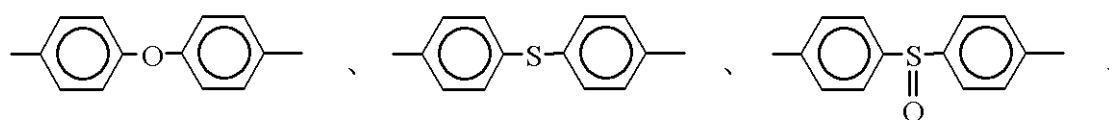
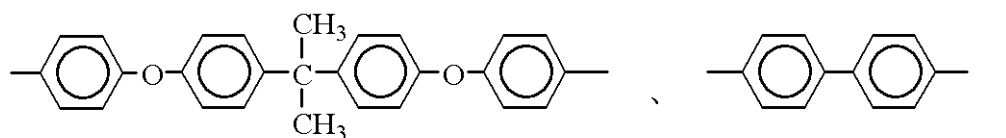
ル基を表す。)

【化 4 3】

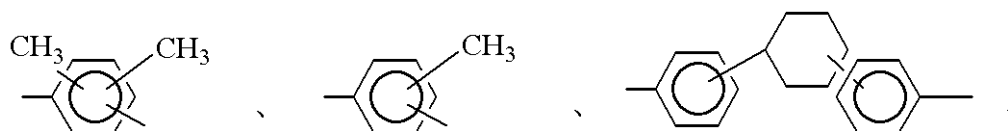
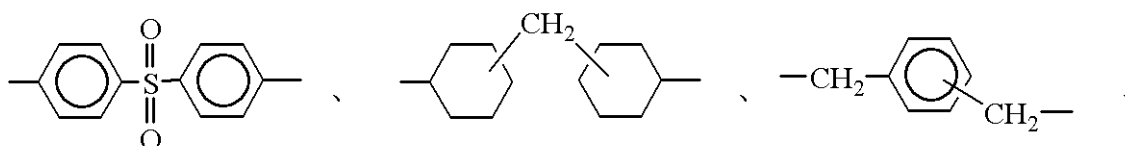
(A) 群



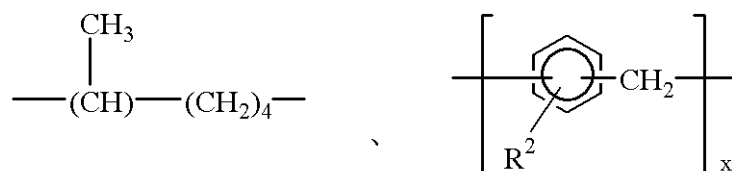
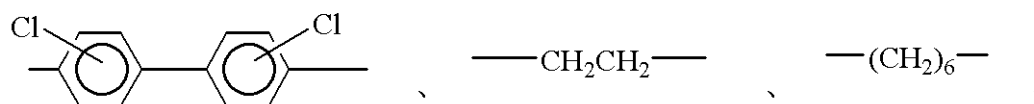
10



20



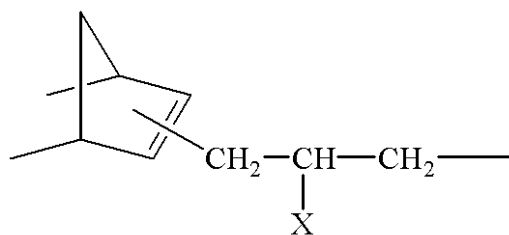
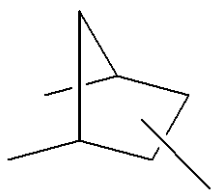
30



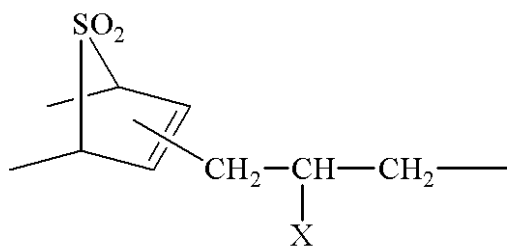
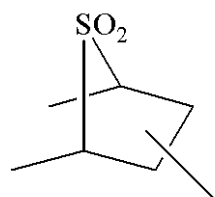
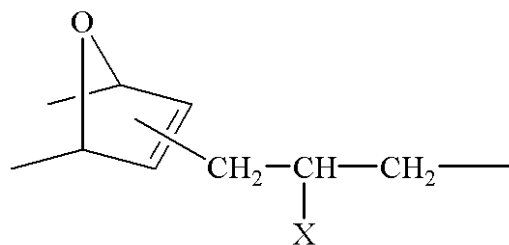
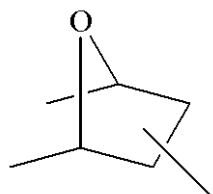
40

(式中、 $\text{R}^2$  は非置換又は置換の炭素原子数が 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基であり、 $x$  は 1 ~ 20 の整数である。)

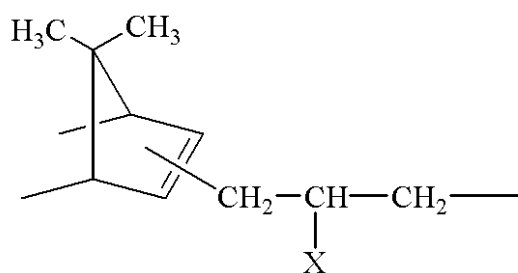
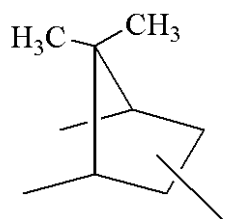
【化 2】  
(B) 群



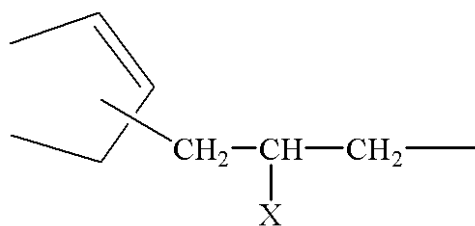
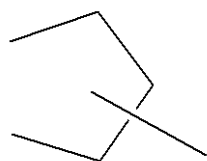
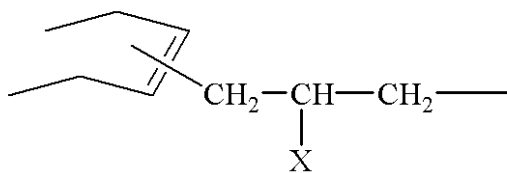
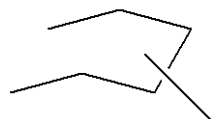
10



20



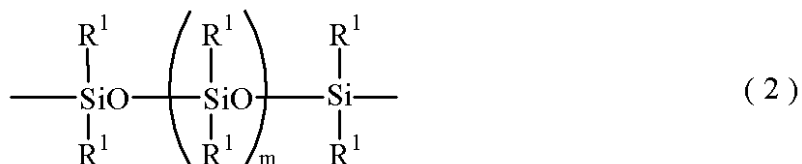
30



40

(上記各式中、Xは水素原子又はメチル基を表す。)

## 【化 3】

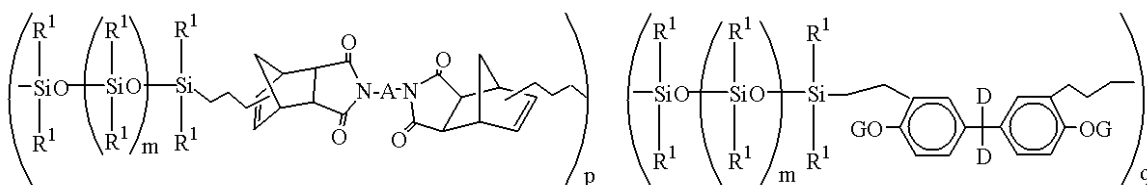


(式中、 $\text{R}^1$ は独立に非置換又は置換の炭素原子数 1 ~ 12 の 1 価炭化水素基を表し、 $m$  は 0 ~ 100 の整数である。)

## 【請求項 2】

下記一般式 (3) の構造を有することを特徴とする請求項 1 記載のシロキサン共重合体 10。

## 【化 4】



(3)

20

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $A$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$  は請求項 1 に規定した通りである。)

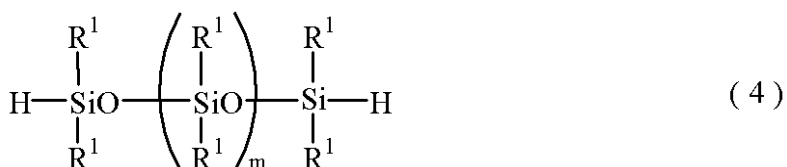
## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載のシロキサン共重合体 100 質量部、エポキシ樹脂 1 ~ 100 質量部、硬化促進剤 0.001 ~ 20 質量部を含んでなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

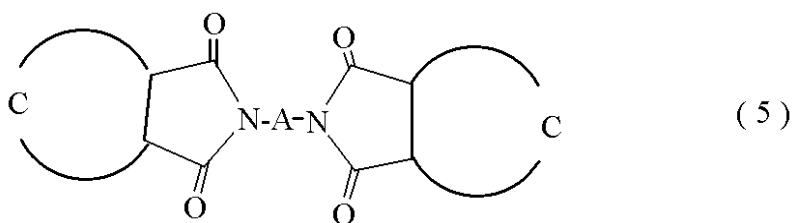
下記一般式 (4) で表されるオルガノポリシロキサンと、下記一般式 (5) で表されるイミド化合物及び下記一般式 (6) で表される不飽和結合含有化合物とを付加反応させることを特徴とする請求項 1 記載のシロキサン共重合体の製造方法。

## 【化 5】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $m$  は請求項 1 に規定した通りである。)

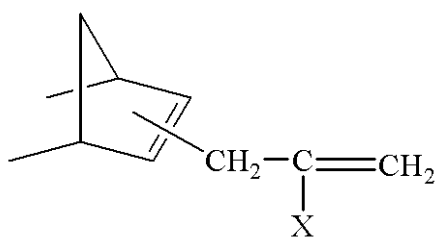
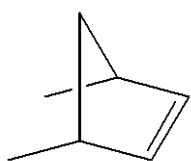
## 【化 6】



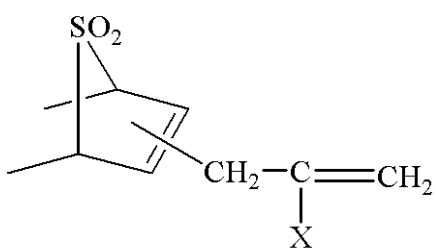
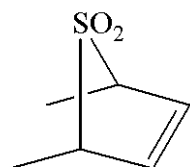
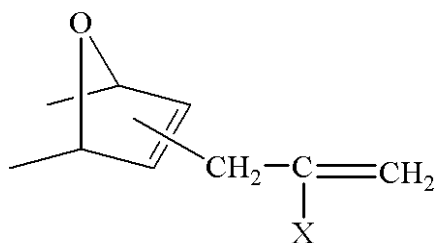
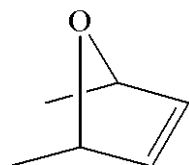
40

(式中、 $A$  は請求項 1 に規定した通りである。 $C$  は独立に下記に示される (C) 群の式から選ばれる 2 価の基を表す。)

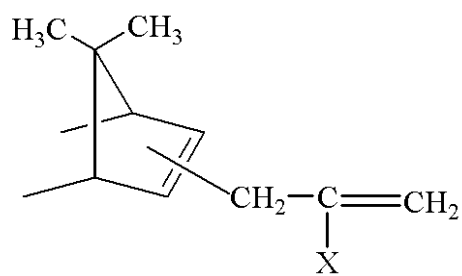
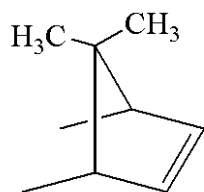
【化 7】  
(C) 群



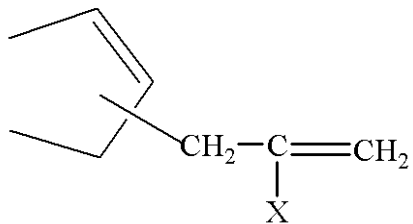
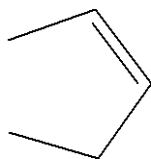
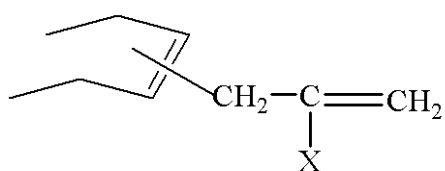
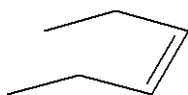
10



20



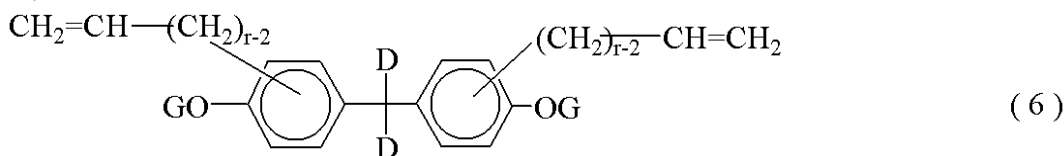
30



40

( 式中、X は水素原子又はメチル基を表す。 )

## 【化 8】



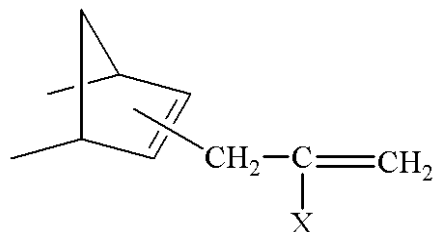
(式中、 $r$  は 2 ~ 8 の整数であり、 $\text{D}$  は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、 $\text{G}$  は水素原子又はグリシジル基を表す。)

## 【請求項 5】

前記一般式 (5) 中の  $\text{C}$  が下記式：

10

## 【化 9】



(式中、 $\text{X}$  は水素原子又はメチル基を表す。)

で表される 2 価の基であることを特徴とする請求項 4 記載のシロキサン共重合体の製造方法。

20

## 【請求項 6】

請求項 3 記載のシロキサン共重合体を含む熱硬化性樹脂組成物を 200 以下の温度で硬化させてなることを特徴とする硬化樹脂被膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、耐溶剤性、基材への接着性・密着性に優れる新規なイミド結合及びエポキシ反応性基を有するシロキサン共重合体、その製造方法及び該シロキサン共重合体を含む熱硬化性樹脂組成物、その硬化樹脂被膜に関する。

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリイミド樹脂は、耐熱性及び電気絶縁性に優れていることから、電子部品等の樹脂ワニス及びフレキシブルプリント基板材料として広く用いられている。しかしながら、ポリイミド樹脂は剛直であるため可とう性に乏しく、ガラス転移点が高いため使用勝手が悪く、また有機溶剤に対して溶解性が乏しいといった問題点があった。そこで、シリコーン変性したポリイミド樹脂が種々提案されている(例えば、特許文献 1, 2; 特開平 10 - 195278 号公報、特開平 8 - 34851 号公報参照)。これらのシリコーン変性ポリイミド樹脂には、上記のポリイミド樹脂の欠点を補いつつ、更に基材への密着力及び電気特性の向上が認められる。

40

## 【0003】

しかし、従来のシリコーン変性ポリイミド樹脂の合成は、酸二無水物とジアミン化合物を反応させ、ポリアミック酸を合成した後、150 以上の高温での閉環ポリイミド化反応が必要となるなど、合成条件は過酷であり、かつ時間がかかるといった問題点を有していた。そのため、従来のシリコーン変性ポリイミド樹脂と同等以上の機能を有し、より簡便に合成することができ、更に熱硬化性である樹脂材料が要求されていた。かかる点から、本発明者は、比較的穏和な反応であるヒドロシリレーションにより容易にイミドシリコーン樹脂が得られることを見いだした(特願 2002 - 259317 参照)。このイミドシリコーン樹脂の熱硬化性樹脂被膜は耐溶剤性、耐湿性等に優れるものであるが、100 程度の硬化温度では長時間の硬化時間を必要とし、短時間で硬化させるためには 200

50

を超える硬化温度が必要であり、使用可能な材料及び分野が限定されてしまう場合がある。

【0004】

また、ビスナジイミド・ポリシロキサン交互共重合体にエポキシ樹脂を配合した組成物が電子材料、特に半導体封止樹脂用途に有効であることが提案されている（例えば、特許文献3：特開2003-20337号公報参照）。しかしながら、本組成物では、ビスナジイミド・ポリシロキサン交互共重合体はエポキシ樹脂と反応することなく、単に低応力化、耐熱性向上のために添加剤として使用されている。このため、経時でビスナジイミド・ポリシロキサン交互共重合体とエポキシ樹脂との相分離が生じやすくなり、信頼性に劣ることが考えられる。

10

【0005】

【特許文献1】

特開平10-195278号公報

【特許文献2】

特開平8-34851号公報

【特許文献3】

特開2003-20337号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記要求に応えることのできる信頼性に優れた新規なシロキサン共重合体及びその製造方法並びにそれを用いた熱硬化性樹脂組成物及びその硬化樹脂被膜を提供することを目的とする。

20

【0007】

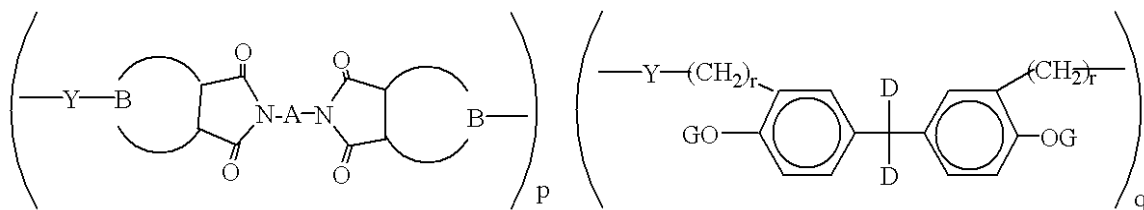
【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、本発明に至った。

即ち、本発明は、下記一般式(1)で表される構造からなるシロキサン共重合体を提供する。

【0008】

【化10】



30

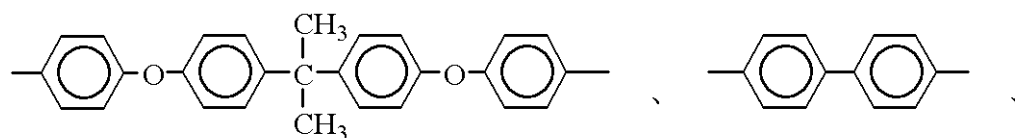
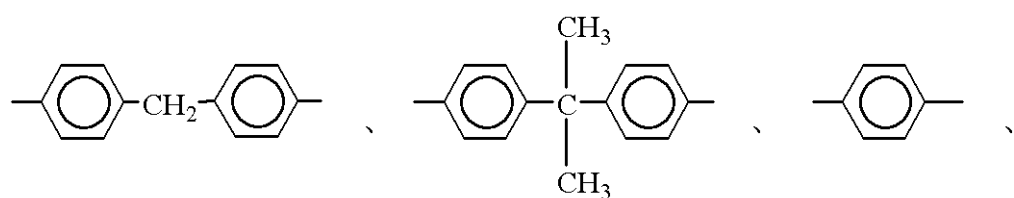
(1)

(式中、Aは下記(A)群の式から選ばれる2価の有機基、Bは独立に下記に示される(B)群の式から選ばれ、これらの式において略同一方向にのびた2個の単結合部がイミド環に結合して環を形成している3価の基であり、Yは下記一般式(2)で表される2価の基であり、p及びqは1以上の整数で、 $2 \leq p+q \leq 140$ の整数であり、 $0 \leq p/(p+q) \leq 0.9$ である。かつこのシロキサン共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による数平均分子量は1,000~100,000である。rは2~8の整数であり、Dは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Gは水素原子又はグリジル基を表す。)

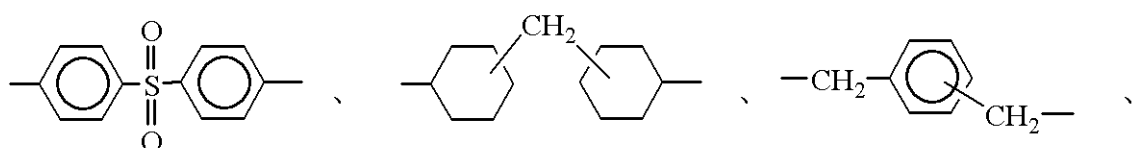
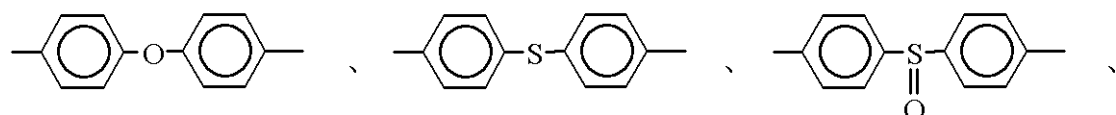
40

【化44】

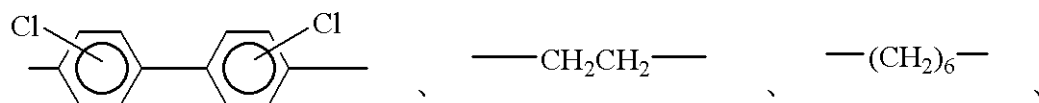
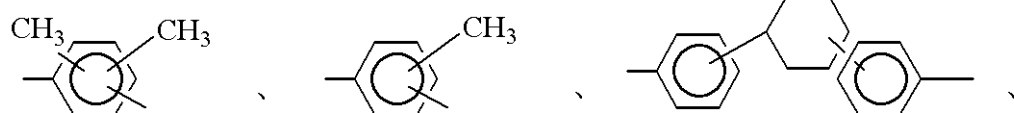
## (A) 群



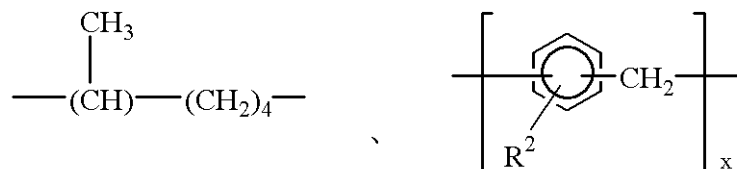
10



20



30



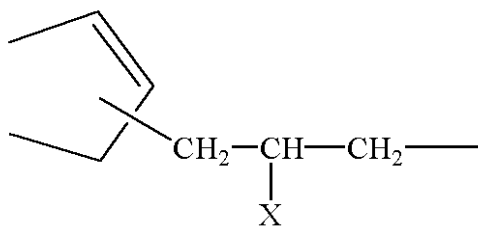
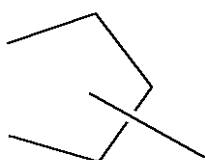
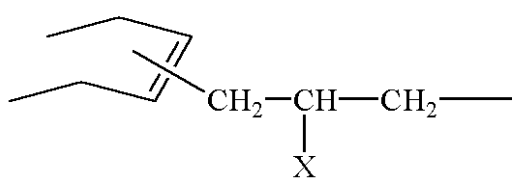
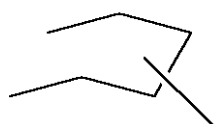
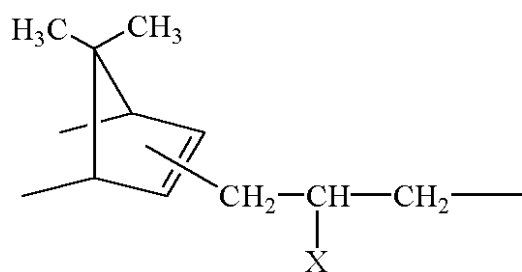
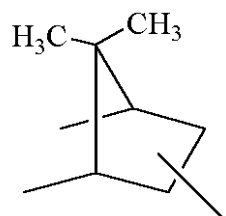
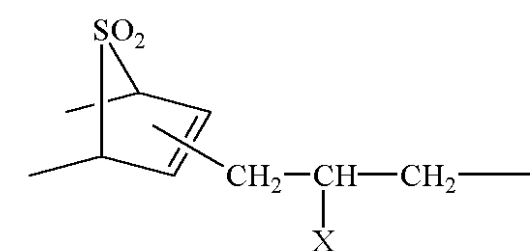
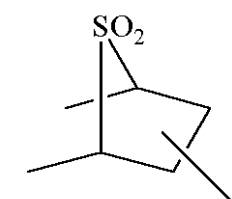
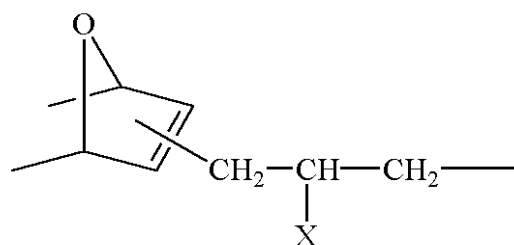
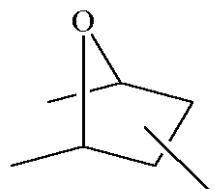
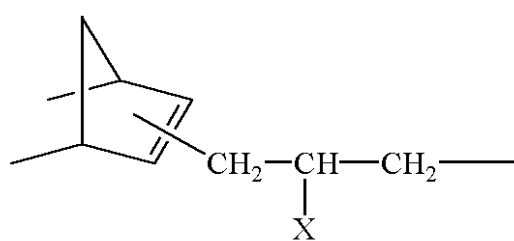
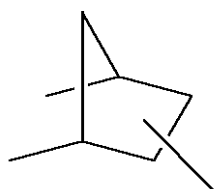
40

(式中、 $\text{R}^2$ は非置換又は置換の炭素原子数が1～10、好ましくは1～6のアルキル基等の1価炭化水素基であり、 $x$ は1～20、好ましくは1～10の整数である。)

【0009】

【化11】



(B) 群

(上記各式中、Xは水素原子又はメチル基を表す。)

【 0 0 1 0 】

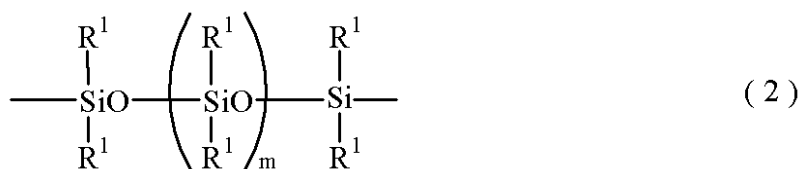
【 化 1 2 】

10

20

30

40

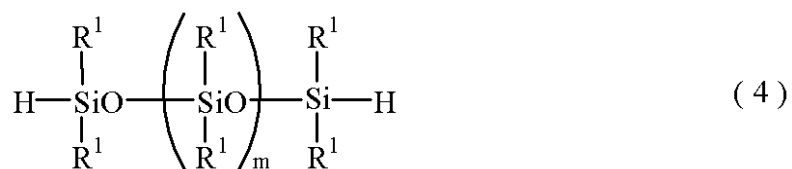


(式中、 $\text{R}^1$ は独立に非置換又は置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基を表し、 $m$ は0～100の整数である。)

【0011】

また、本発明は、下記一般式(4)で表されるオルガノポリシロキサンと、下記一般式(5)で表されるイミド化合物及び下記一般式(6)で表される不飽和結合含有化合物とを付加反応させることを特徴とするシロキサン共重合体の製造方法を提供する。 10

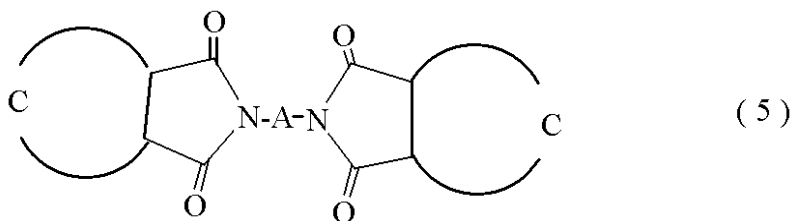
【化13】



(式中、 $\text{R}^1$ は上記の通りであり、 $m$ は0～100の整数である。)

【0012】

【化14】



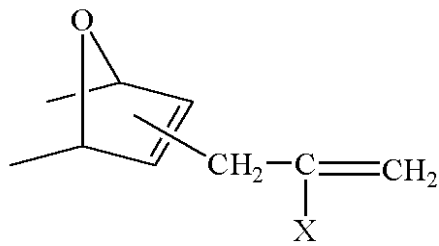
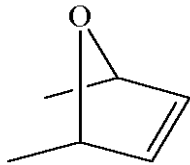
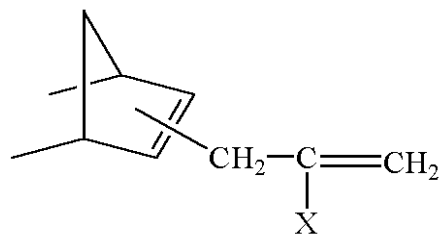
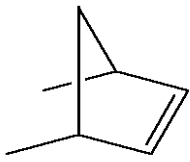
(式中、 $A$ は上記の通りであり、 $C$ は独立に下記に示される(C)群の式から選ばれる2価の基を表す。)

【0013】

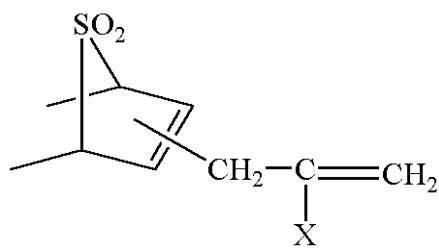
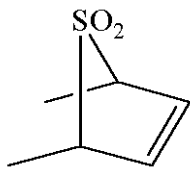
【化15】

20

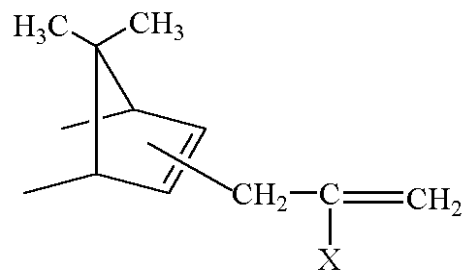
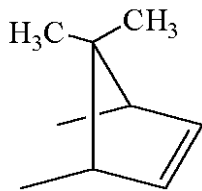
30

(C) 群

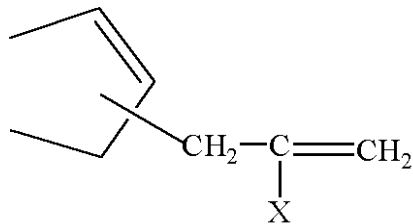
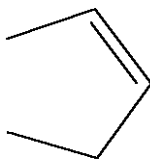
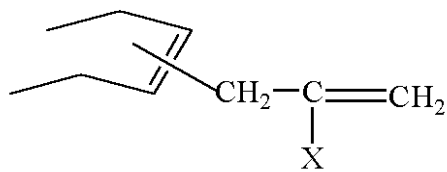
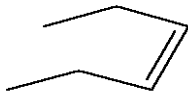
10



20



30

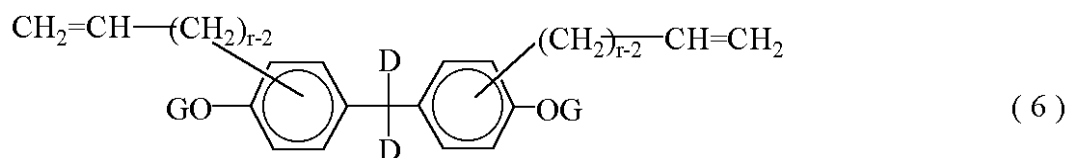


40

(式中、Xは水素原子又はメチル基を表す。)

【0014】

【化16】



(式中、 $r$  は 2 ~ 8 の整数であり、 $D$  は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、 $G$  は水素原子又はグリシジル基を表す。)

【0015】

更に、本発明は、上記シロキサン共重合体 100 質量部、エポキシ樹脂 1 ~ 100 質量部、硬化促進剤 0.001 ~ 20 質量部を含んでなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、及びこのシロキサン共重合体を含む熱硬化性樹脂組成物を 200 以下の温度で硬化させてなることを特徴とする硬化樹脂被膜を提供する。

【0016】

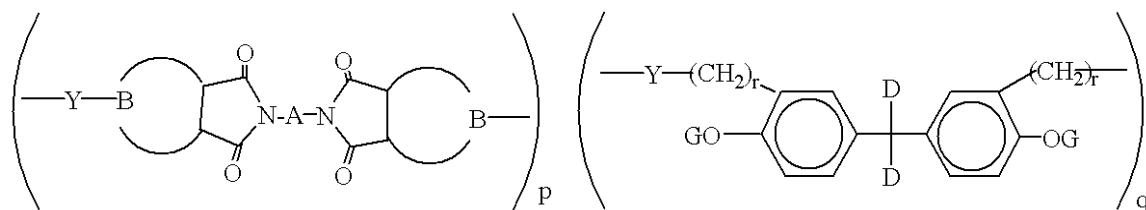
【発明の実施の形態】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

〔シロキサン共重合体〕

本発明のシロキサン共重合体は、上記の通り、下記一般式 (1) で表される構造を有する。

【化17】



(式中、 $A$  は 2 価の有機基で、下記 (A) 群の式から選ばれるものである。 $B$  は独立に下記に示される (B) 群の式から選ばれ、これらの式において略同一方向にのびた 2 個の単結合部がイミド環に結合して (なお、式中結合部位を・印で示す) 環を形成している 3 価の基であり、 $Y$  は下記一般式 (2) で表される 2 価の基であり、 $p$  及び  $q$  は 1 以上の整数で、 $2 \leq p+q \leq 140$  の整数であり、 $r$  は 2 ~ 8 の整数、好ましくは 2 ~ 3 の整数であり、 $D$  は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、 $G$  は水素原子又はグリシジル基を表す。)

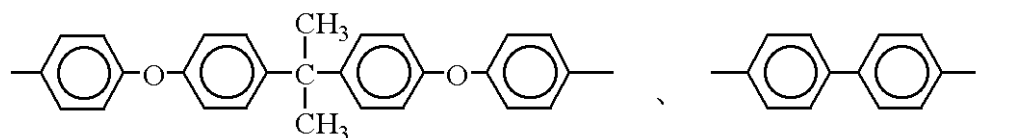
【0017】




なお、このシロキサン共重合体のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による数平均分子量は 1,000 ~ 100,000、特に 3,000 ~ 50,000 であることが好ましい。

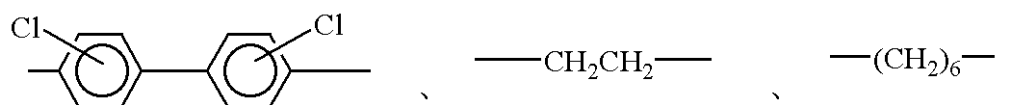
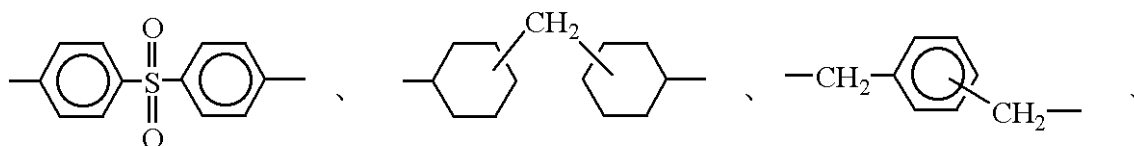
また、 $0.1 \leq p/(p+q) \leq 0.9$ 、より好ましくは  $0.3 \leq p/(p+q) \leq 0.8$  である。 $p/(p+q)$  が 0.1 未満であると密着性が悪くなり、0.9 を超えると架橋点が少ないため、良好な硬化被膜が得られないことがある。

【0018】

【化18】

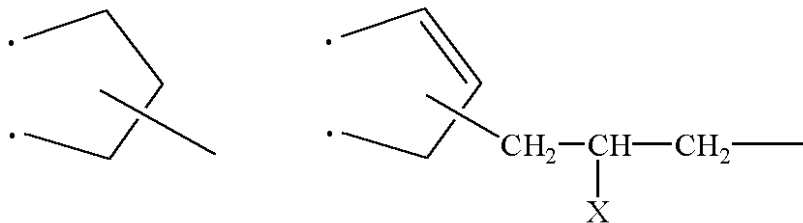
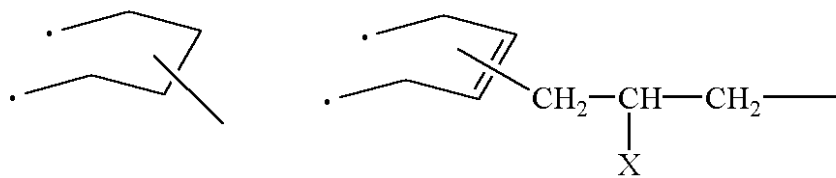
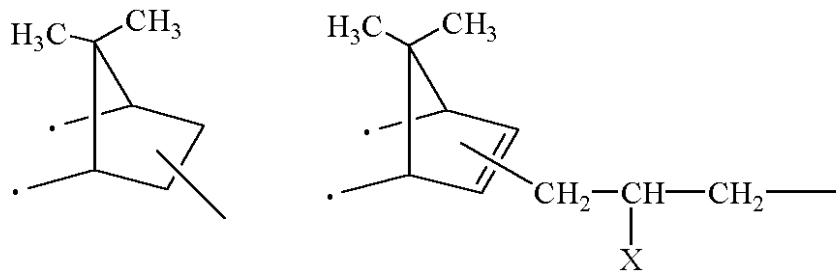
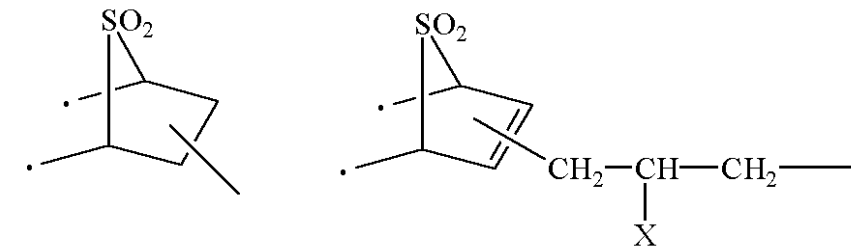
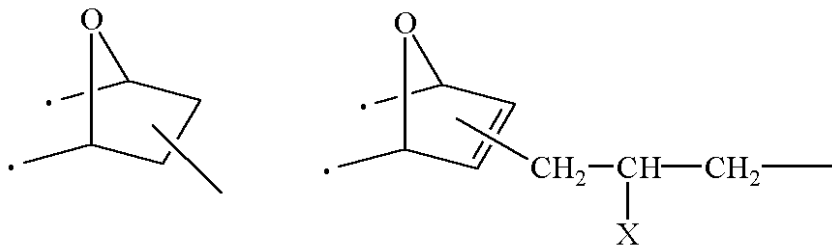
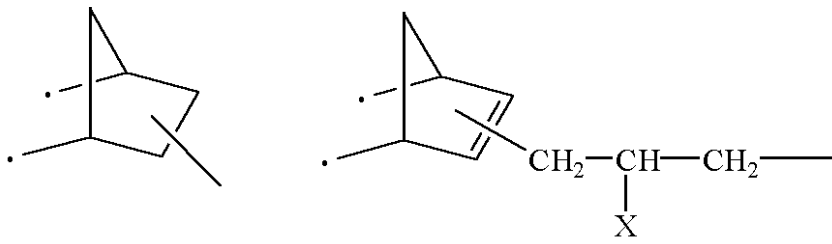



$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---}(\text{CH})\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---} \end{array} \quad , \quad \left[ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \right]_x$$

(式中、 $R^2$ は非置換又は置換の炭素原子数が1～10、好ましくは1～6のアルキル基等の1価炭化水素基であり、 $x$ は1～20、好ましくは1～10の整数である。)

【化 1 9】

(B) 群

(上記各式中、Xは水素原子又はメチル基を表す。)

【0020】

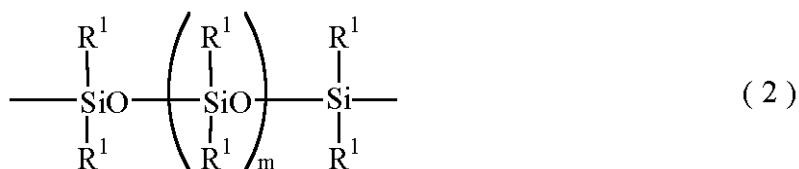
【化20】

10

20

30

40



## 【0021】

ここで、上記(A)群における $R^2$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロ

10

## 【0022】

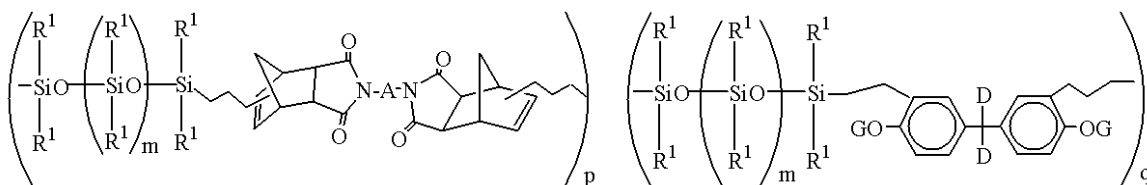
また、上記一般式(2)の1価の有機基である $R^1$ としては、非置換又は置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~8の1価炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロ

20

## 【0023】

なお、シロキサン共重合体としては、特に下記一般式(3)の構造を有するものが好ましい。

## 【化21】



30

## (3)

(式中、 $R^1$ は独立に上記の通りの1価の有機基、Aは上記の通りの2価の有機基を表し、mは0~100の整数、p及びqは1以上の整数であり、 $\frac{2}{p+q} \leq \frac{1}{40}$ であり、 $0.1 \leq p/(p+q) \leq 0.9$ 、好ましくは $0.3 \leq p/(p+q) \leq 0.8$ である。)

## 【0024】

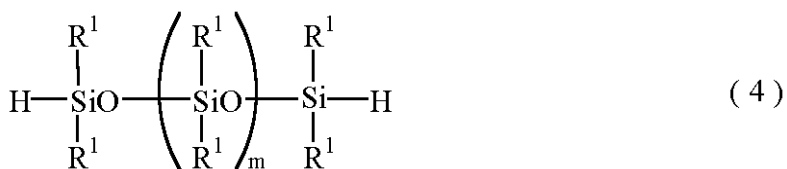
[シロキサン共重合体の製造]

<オルガノポリシロキサン>

40

本発明のシロキサン共重合体の合成のためには、下記一般式(4)で表される末端のケイ素原子に結合した2個の水素原子を有するオルガノポリシロキサンが用いられる。

## 【化22】



(式中、 $R^1$ は独立に上記の通りの1価の有機基を表し、mは0~100の整数、好ましくは0~60の整数である。)

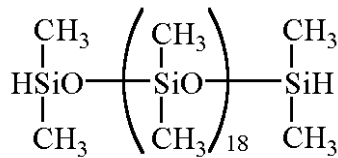
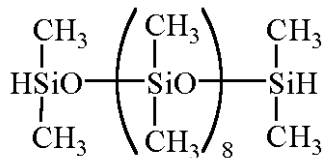
50

## 【 0 0 2 5 】

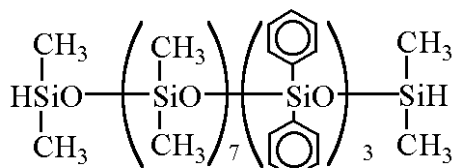
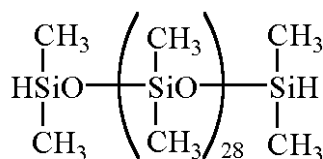
前記オルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。以下に、更に好ましい具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 2 6 】

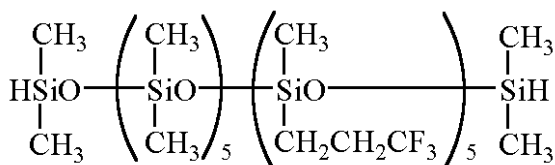
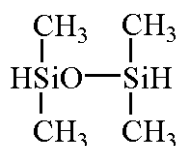
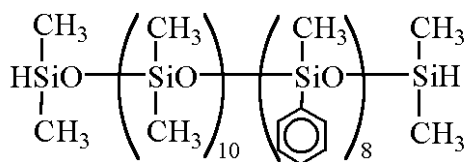
## 【化 2 3】



10



20



30

## 【 0 0 2 7 】

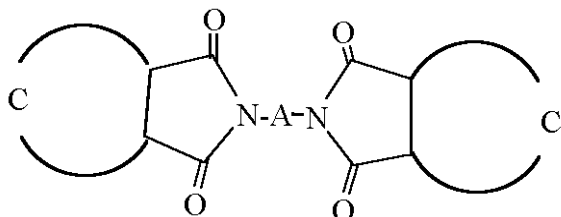
これらのオルガノポリシロキサンは、1種単独でも2種以上を組合わせても使用することができる。

## 【 0 0 2 8 】

<イミド化合物>

本発明のシロキサン共重合体の合成のためには、下記一般式(5)で表される2個の付加反応活性炭素-炭素二重結合を有するイミド化合物が用いられる。

## 【化 2 4】



(5)

40

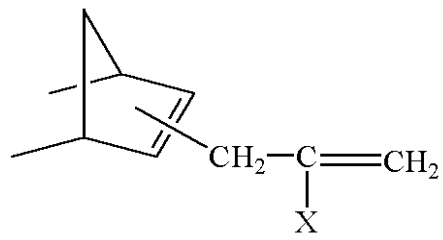
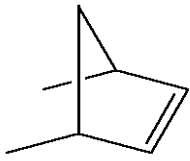
(式中、Aは上記の通りの2価の有機基、Cは独立に下記に示される(C)群の式から選ばれる2価の基を表す。)

## 【 0 0 2 9 】

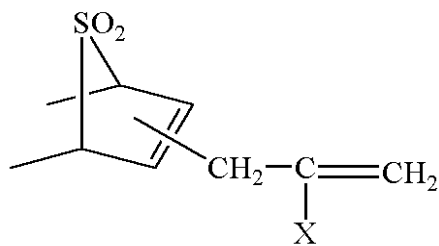
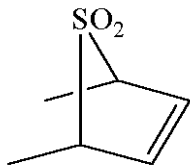
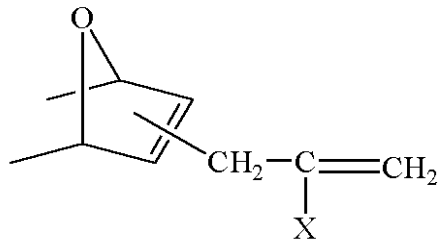
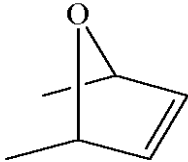
50



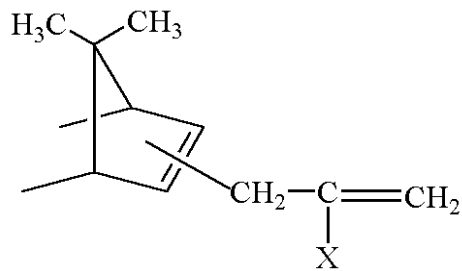
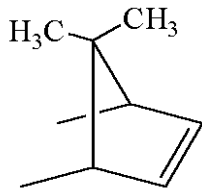
【化 2 5】  
(C) 群



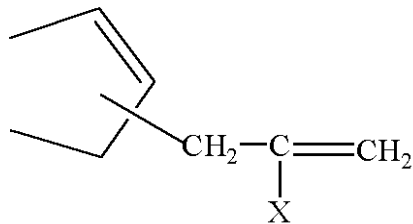
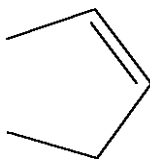
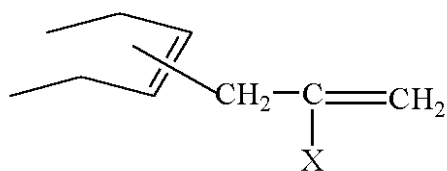
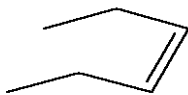
10



20



30



40

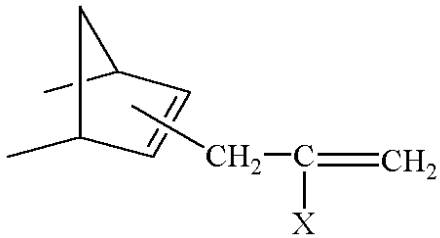
( 式中、X は水素原子又はメチル基を表す。 )

【 0 0 3 0 】

なお、これらの中では、下記式のものが好ましい。

【化 2 6】

50



(式中、Xは水素原子又はメチル基を表す。)

【0031】

また、下記一般式で表されるイミド化合物を用いることもできる。

10

【化27】

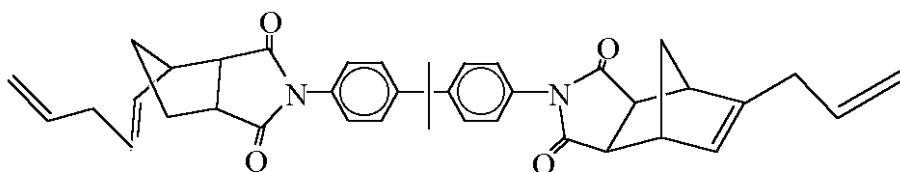
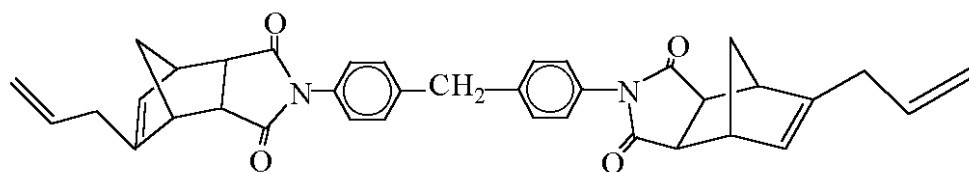


(式中、Aは上記の通りの2価の有機基を表す。)

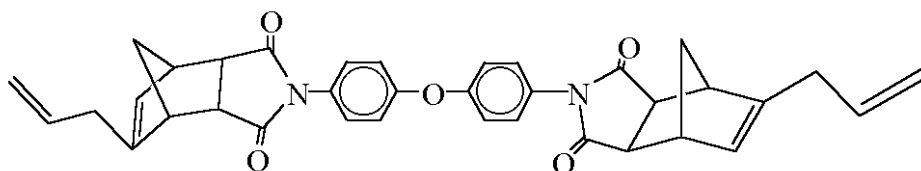
以下に、本発明で用いるイミド化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない 20

【0032】

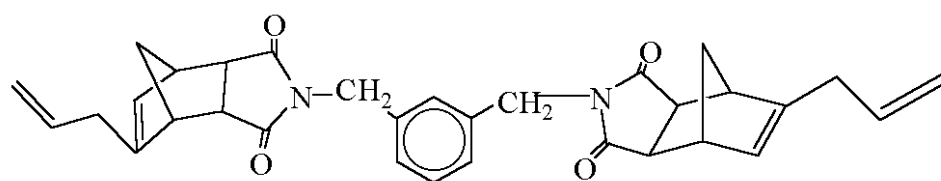
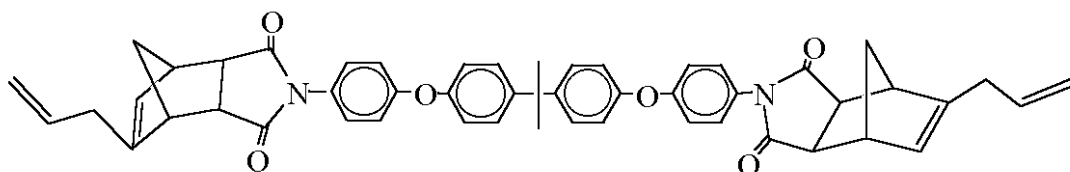
【化28】



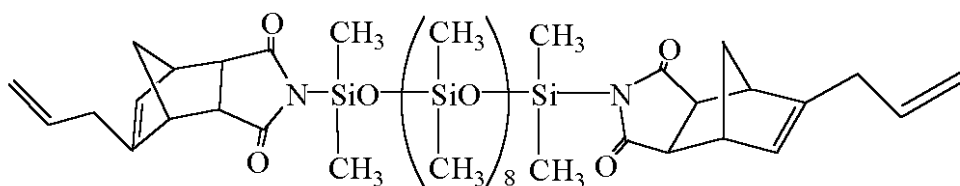
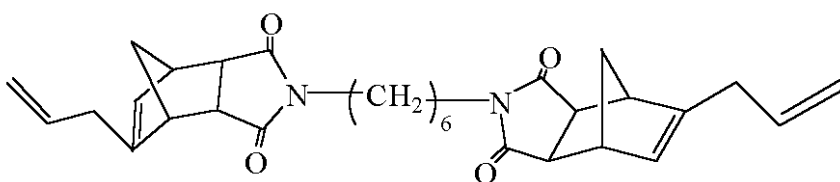
10



20



30



40

## 【 0 0 3 3 】

これらのイミド化合物は、1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。

## 【 0 0 3 4 】

イミド化合物の反応性については、環内オレフィン性炭素 - 炭素二重結合（即ち、 $-CH=CH-$ で表される2価の基）と共に、アリル基等のオレフィン性炭素 - 炭素二重結合（1価の基、例えば、 $-CH=CH_2$ ）とを1分子中に共有するイミド化合物の場合、実質

50

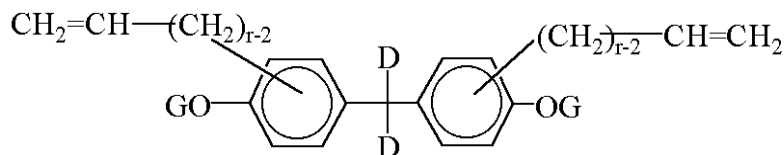
上、前者（２価の基）はヒドロシリレーション反応（ $\text{SiH}$ 基との付加反応）には関与せず、不活性であり、もっぱら後者（アリル基等）が前記反応に対し活性を有する。

【００３５】

< 不飽和結合含有化合物 >

本発明のシロキサン共重合体を得るために、更に下記一般式（６）の不飽和結合含有化合物が用いられる。

【化２９】



10

（式中、 $r$ は２～８の整数であり、 $\text{D}$ は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、 $\text{G}$ は水素原子又はグリシジル基を表す。）

【００３６】

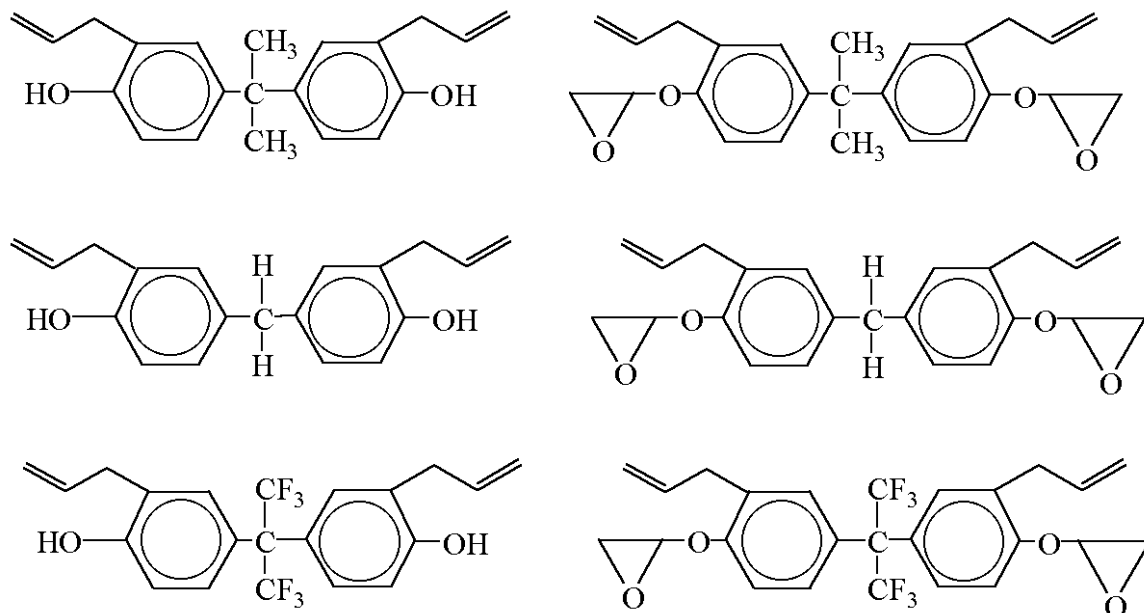
本発明で用いられる一般式（６）で示される不飽和結合含有化合物の具体例を以下に示す。

これらの化合物はビニル基、アリル基等の不飽和結合かつエポキシ基と反応する水酸基、エポキシ基を有する化合物であり、本発明のシロキサン共重合体と熱硬化性樹脂組成物の一成分であるエポキシ化合物が反応することで、被膜の高強度化、信頼性の向上を図ることができる。

20

【００３７】

【化３０】



30

40

【００３８】

< 付加反応 >

本発明に係るシロキサン共重合体の製造方法は、上記式（５），（６）のオレフィン性炭素－炭素二重結合含有化合物と上記式（４）のオルガノポリシロキサンとをヒドロシリレーションにより付加させるものであるが（例えば、 $\text{SiH}$ と $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ との付加反応）、当該反応に際して用いられる触媒は、従来より公知の触媒でよく、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体等の白金系触媒、トリス（トリフェニルフォスフィン）ロジウム等のロジウム系触媒、ビス（シクロオクタジエニル）ジクロロイリジウム等のイリジウム系触媒が好適に用いられる。

50

前記付加反応用触媒の使用量は、触媒としての有効量でよく、特に限定されないが、通常、上記式(5)のイミド化合物及び式(6)の不飽和結合含有化合物と上記オルガノポリシロキサンとの合計量100質量部に対して0.001~20質量部、好ましくは、0.01~5質量部程度である。

#### 【0039】

また、上記付加反応には、上記反応原料の種類等により、溶媒を用いなくてもよいが、必要に応じて溶媒を使用しても差し支えない。溶媒を用いる場合の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、エチレングリコールブチルエーテルアセテート等のエーテル系化合物、ヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン等の極性溶剤が挙げられる。

10

反応温度は特に制限されることはないが、好ましくは60~120の範囲であり、また、反応時間は、通常30分~12時間程度である。

#### 【0040】

更に、上記付加反応において、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(即ち、SiH基)を2個以上有するオルガノポリシロキサンのSiH基の当量をとし、1分子中に2個以上のオレフィン性炭素-炭素二重結合を有する式(5)のイミド化合物及び式(6)の不飽和結合含有化合物中のヒドロシリレーション反応に活性なオレフィン性炭素-炭素二重結合の当量をとした場合、両者の配合比は、通常、0.5/1.5、より好ましくは0.7/1.3である。前記比の値がこの範囲を超えると、小さすぎても、逆に多すぎても得られたシロキサン共重合体から良好な硬化樹脂被膜が得られない場合がある。

20

#### 【0041】

また、式(5)のイミド化合物中のヒドロシリレーション反応の活性なオレフィン性炭素-炭素二重結合の当量を、式(6)の不飽和結合含有化合物のヒドロシリレーション反応に活性なオレフィン性炭素-炭素二重結合の当量をとした場合、両者の配合比は通常、0.1/( ) 0.9、より好ましくは0.2/( ) 0.8である。前記比の値が0.1未満であると密着性が悪くなることがあり、0.9を超えると架橋点が少ないため良好な硬化被膜が得られないことがある。

#### 【0042】

30

[シロキサン共重合体熱硬化樹脂組成物]

本発明のシロキサン共重合体を含有する熱硬化性樹脂組成物は、本発明のシロキサン重合体、エポキシ樹脂及び硬化促進剤を含む。

エポキシ樹脂の例としては、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、ジグリシジルビスフェノールA等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジグリシジルビスフェノールF等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェニロールプロパントリグリシジルエーテル等のトリフェニルメタン型エポキシ樹脂、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等の環状脂肪族エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジメチルグリシジルフタレート等のグリシジルエステル系樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン系樹脂などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上併用して用いることができる。更に必要に応じて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よい。

40

#### 【0043】

エポキシ樹脂の添加量は、シロキサン共重合体100質量部に対し、エポキシ樹脂1~100質量部、好ましくは5~50質量部である。上記の範囲を超えると硬化不良が生じたり、硬化物がもろくなることがある。

#### 【0044】

50

また、硬化促進剤の例としては、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等の有機ホスフィン化合物、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、2 - (ジメチルアミノメチル) フェノール、2 , 4 , 6 - トリス(ジメチルアミノメチル) フェノール、トリエタノールアミン等のアミノ化合物、2 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物が挙げられる。これら硬化促進剤の添加量は、シロキサン共重合体 100 質量部に対して 0 . 001 ~ 20 質量部、好ましくは 0 . 1 ~ 10 質量部である。10 質量部を超えるとポットライフが悪くなる場合がある。

#### 【0045】

本発明のシロキサン共重合体を含有する熱硬化性樹脂組成物は、シロキサン共重合体、エポキシ樹脂及び硬化促進剤の組合せにより常温で液状、粉末状、フィルム状タイプと種々の形状を得ることができる。また、使用の利便性を考慮して溶剤で希釈して使用しても差し支えない。この場合、使用可能な溶剤は前記熱硬化性樹脂組成物と相溶するものであればよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、エチレングリコールブチルエーテルアセテート等のエーテル系化合物、ヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、アセトン、2 - ブタノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、N - メチル - 2 - ピロリドン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミド等の極性溶剤が挙げられる。

#### 【0046】

##### [ その他の成分等 ]

更に、本発明のシロキサン共重合体を含有する熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて無機質充填剤を配合しても差し支えない。この無機質充填剤の例としては、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、カーボンブラック、マイカ、クレー、カオリン、ガラスビーズ、窒化アルミニウム、亜鉛華、炭酸カルシウム、酸化チタン等を挙げることができる。これらの無機質充填剤は、1 種単独でも 2 種以上を組合わせても使用することができる。また、その配合量は特に制限はないが、好ましくは前記シロキサン共重合体とエポキシ樹脂との合計量 100 質量部に対して 1 ~ 500 質量部程度である。

#### 【0047】

また、本発明のシロキサン共重合体を含む熱硬化性樹脂組成物には、導電性を付与するために必要に応じて導電性物質を配合した樹脂組成物としてもよい。この導電性物質の例としては金、銀、銅、ニッケル等の金属粒子、プラスチック等の表面を金属で被覆した粒子、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性ポリマーが挙げられる。これらの導電性物質は、1 種単独でも 2 種以上組合わせても使用することができる。また、その配合量は特に制限はないが、好ましくはシロキサン共重合体とエポキシ樹脂との合計量 100 質量部に対して 100 ~ 1,000 質量部程度である。

#### 【0048】

更に、本発明の熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化樹脂被膜と基材との接着性・密着性を向上させるために、必要に応じてカーボンファンクショナルシランを添加してもよい。カーボンファンクショナルシランの例としては、 $\gamma$  - グリシドシキプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - (  $\gamma$  - アミノプロピル ) エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは 1 種単独でも 2 種以上組合わせても使用することができる。また、カーボンファンクショナルシランの配合量は、通常、シロキサン共重合体とエポキシ樹脂との合計量 100 質量部に対して 0 . 1 ~ 10 質量部程度である。

#### 【0049】

##### [ 熱硬化性樹脂被膜 ]

上記シロキサン共重合体を含有する熱硬化性樹脂被膜は、無溶剤もしくは上記付加反応に際して使用可能な上記トルエン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールブチルエーテルアセテート等の溶剤に溶解して、ガラス、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の金属、ガラス等の基材もしくは PET フィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチック基材から

10

20

30

40

50

なる基板上に塗布し、溶剤を蒸発・除去して製膜した後に、40 ～ 200 、好ましくは80 ～ 150 の範囲の温度条件で、0.01 ～ 30時間、好ましくは0.1 ～ 20時間加熱することにより、表面が平滑で、アルコール類、ケトン類、トルエン類等に対する耐溶剤性に優れた良好な硬化樹脂被膜を与える。硬化樹脂被膜は、形成方法にもよるが、1 μm ～ 1 cm程度の範囲内で任意なものとしてすることができる。また、得られた硬化樹脂被膜は、基材との接着性・密着性に優れたものである。

【0050】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、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。

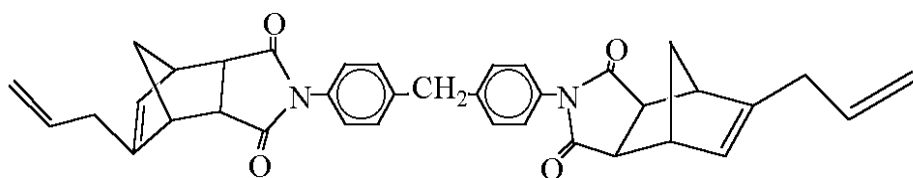
10

【0051】

〔実施例1〕（シロキサン共重合体の合成）

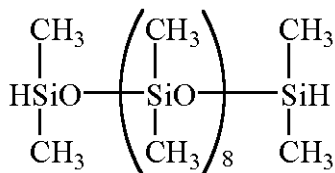
攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えた2 Lフラスコ内に、下記式：

【化31】



で表されるオレフィン性炭素 - 炭素二重結合を有するイミド化合物 114 質量部 (0.2 モル)、平均的に下記構造式：

【化32】



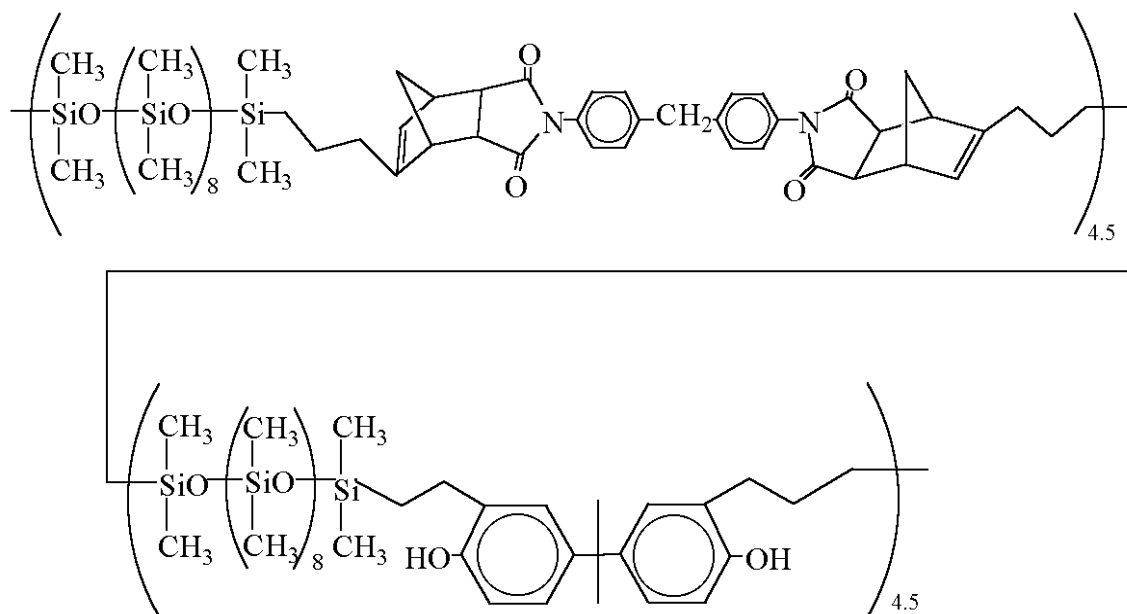
で表されるオルガノポリシロキサン 290 質量部 (0.4 モル)、ジアリルビスフェノール A 61 質量部 (0.2 モル) 及びトルエン 500 質量部を加え、2 質量%の塩化白金酸のエタノール溶液を 0.3 質量部添加し、90 で5時間攪拌した。得られた反応生成物から溶媒を除去して、目的とするシロキサン共重合体 405 質量部を得た。このシロキサン共重合体の外観は淡黄色透明の粘稠体であった。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による数平均分子量は 10,500 であった。

30

GPC 分析、IR 分析の結果、得られたシロキサン共重合体は、平均的に下記構造式で表されるものであることがわかった。

【0052】

【化33】



10

## 【 0 0 5 3 】

以下に、I R 分析の結果を示す。

・ I R 分析：

アルカン C - H 伸縮：2,962 cm<sup>-1</sup>

イミド C = O 伸縮：1,778 cm<sup>-1</sup>、1,714 cm<sup>-1</sup>

イミド C - N 伸縮：1,379 cm<sup>-1</sup>

Si - C 伸縮：1,260 cm<sup>-1</sup>

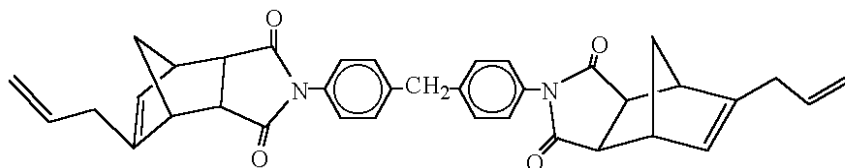
Si - O - Si 伸縮：1,099 cm<sup>-1</sup>

## 【 0 0 5 4 】

〔実施例 2〕（シロキサン共重合体の合成）

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えた 2 L フラスコ内に、下記式：

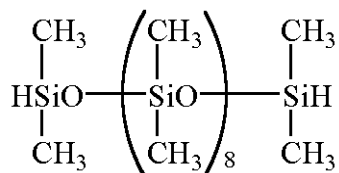
## 【化 3 4】



30

で表されるオレフィン性炭素 - 炭素二重結合を有するイミド化合物 160 質量部（0.28 モル）、平均的に下記構造式：

## 【化 3 5】



40

で表されるオルガノポリシロキサン 290 質量部（0.4 モル）、ジアリルビスフェノール A 37 質量部（0.12 モル）及びトルエン 500 質量部を加え、2 質量%の塩化白金酸のエタノール溶液を 0.3 質量部添加し、90 で 5 時間攪拌した。得られた反応生成物から溶媒を除去して、目的とするシロキサン共重合体 430 質量部を得た。このシロキサン共重合体の外観は淡黄色透明の固体であった。ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による数平均分子量は 17,000 であった。

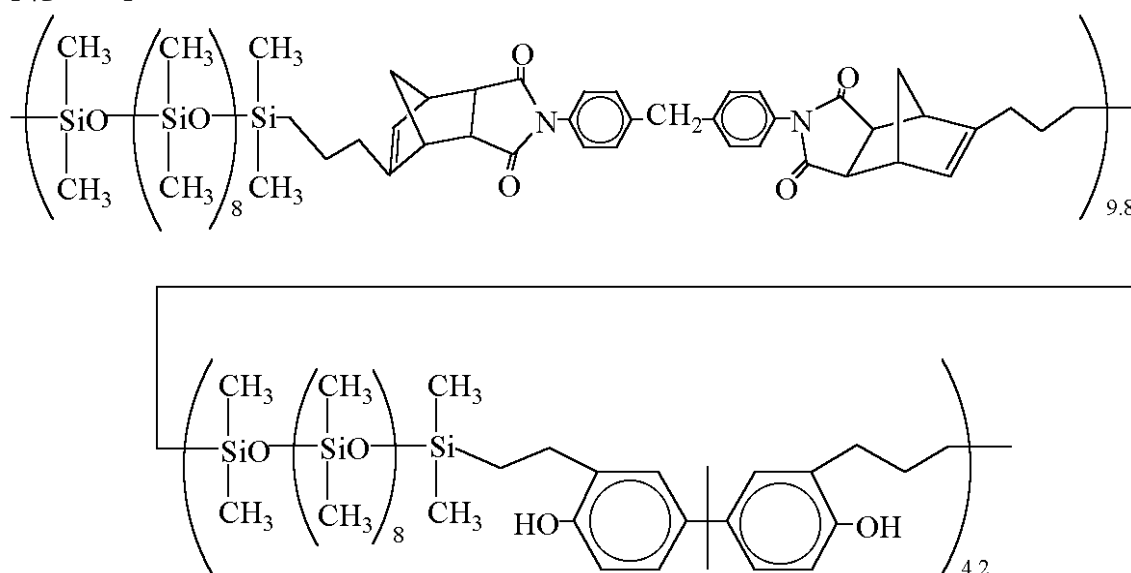
GPC 分析、I R 分析の結果、得られたシロキサン共重合体は、平均的に下記構造式で表されるものであることがわかった。

50



【 0 0 5 5 】

【 化 3 6 】



10

【 0 0 5 6 】

以下に、I R 分析の結果を示す。

・ I R 分析：

アルカン C - H 伸縮：2,962 cm<sup>-1</sup>

イミド C = O 伸縮：1,778 cm<sup>-1</sup>、1,714 cm<sup>-1</sup>

イミド C - N 伸縮：1,379 cm<sup>-1</sup>

Si - C 伸縮：1,260 cm<sup>-1</sup>

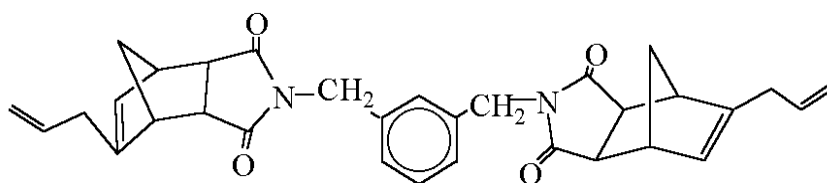
Si - O - Si 伸縮：1,099 cm<sup>-1</sup>

【 0 0 5 7 】

[ 実施例 3 ] ( シロキサン共重合体の合成 )

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えた 2 L フラスコ内に、下記式：

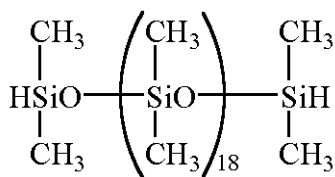
【 化 3 7 】



30

で表されるオレフィン性炭素 - 炭素二重結合を有するイミド化合物 102 質量部 ( 0.2 モル )、平均的に下記構造式：

【 化 3 8 】



40

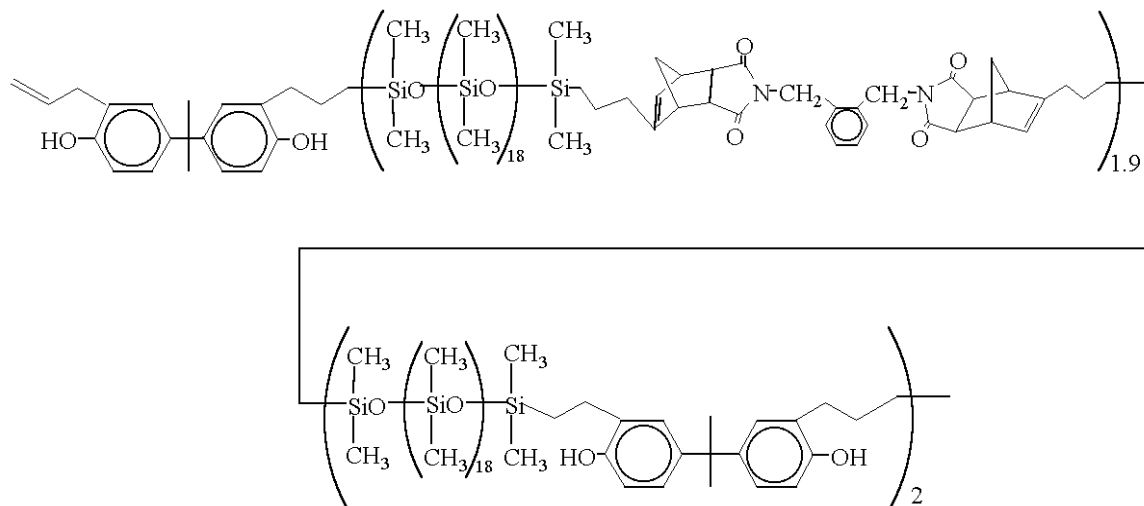
で表されるオルガノポリシロキサン 586.4 質量部 ( 0.4 モル ) 及びトルエン 800 質量部を加え、2 質量 % の塩化白金酸のエタノール溶液を 0.5 質量部添加し、90 で 2 時間攪拌した。その後、ジアリルビスフェノール A 170 質量部 ( 0.28 モル ) を滴下し、90 で 3 時間攪拌した。得られた反応生成物から溶媒を除去して、目的とするシロキサン共重合体 684 質量部を得た。このシロキサン共重合体の外観は淡黄色透明の液状であり、粘度は 33.2 Pa · s であった。ゲル浸透クロマトグラフィー ( GPC ) による数平均分子量は 7,600 であった。

50

G P C 分析、I R 分析の結果、得られたシロキサン共重合体は、平均的に下記構造式で表されるものであることがわかった。

【 0 0 5 8 】

【 化 3 9 】



10

【 0 0 5 9 】

以下に、I R 分析の結果を示す。

20

・ I R 分析 :

アルカン C - H 伸縮 : 2 , 9 6 3 c m <sup>-1</sup>

イミド C = O 伸縮 : 1 , 7 7 1 c m <sup>-1</sup>、 1 , 7 0 4 c m <sup>-1</sup>

イミド C - N 伸縮 : 1 , 3 7 9 c m <sup>-1</sup>

S i - C 伸縮 : 1 , 2 6 0 c m <sup>-1</sup>

S i - O - S i 伸縮 : 1 , 0 9 9 c m <sup>-1</sup>

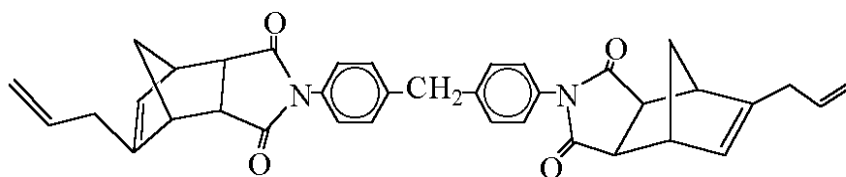
【 0 0 6 0 】

[ 比較例 1 ] ( シロキサン共重合体の合成 )

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えた 1 L フラスコ内に、下記式 :

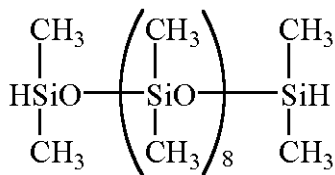
【 化 4 0 】

30



で表されるオレフィン性炭素 - 炭素二重結合を有するイミド化合物 1 0 0 質量部 ( 0 . 1 7 5 モル )、平均的に下記構造式 :

【 化 4 1 】



40

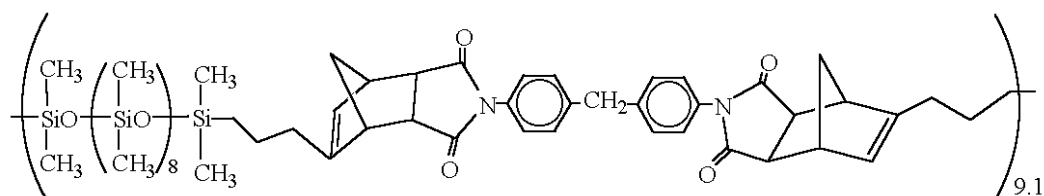
で表されるオルガノポリシロキサン 1 2 8 質量部 ( 0 . 1 7 6 モル ) 及びトルエン 2 0 0 質量部を加え、2 質量 % の塩化白金酸のエタノール溶液を 0 . 2 質量部添加し、9 0 で 5 時間攪拌した。得られた反応生成物から溶媒を除去して目的とするシロキサン共重合体 2 1 8 質量部を得た。このシロキサン共重合体の外観は淡黄色透明の固体であった。ゲル浸透クロマトグラフィー ( G P C ) による数平均分子量は 1 2 , 0 0 0 であった。

G P C 分析、I R 分析の結果、得られたイミドシリコーン樹脂は、平均的に下記構造式で表されるものであることがわかった。

50

【 0 0 6 1 】

【 化 4 2 】



【 0 0 6 2 】

[ 実施例 4 ] ( 硬化樹脂被膜の作製 )

上記実施例 1 ～ 3 で得られたシロキサン共重合体及び比較例 1 のシロキサン共重合体を表 1 の配合比でそれぞれ熱硬化性樹脂組成物を作成した。なお、希釈溶剤を用いた場合は溶剤に濃度が 3 0 質量 % になるように溶解して樹脂溶液とした。なお、G T はジグリシジルトルイジンを表し、T G A P M はテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンを表し、2 - M I は 2 - メチルイミダゾールを表す。前記各樹脂組成物を 6 0 の温度で 3 0 分間、更に 1 5 0 の温度で 1 時間加熱し、硬化樹脂被膜 ( 厚さ : 1 2 0 μ m ) を作製し、硬化後の物性を測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 3 】

更に、前記各樹脂組成物を、それぞれ、ガラス基板上に塗布し、6 0 の温度で 3 0 分間、更に 1 5 0 の温度で 1 時間加熱し、硬化樹脂被膜 ( 厚さ 9 0 μ m ) を作製した。上記で得られたガラス基板上に密着した状態の各硬化樹脂被膜をメチルエチルケトン還流下に 6 0 分間浸漬した後、被膜の表面の変化の有無を観察した。その結果を表 3 に示す。なお、「表面平滑」との表示は、硬化樹脂被膜表面がメチルエチルケトンにより膨潤して、前記表面に変形、凹凸等が生じていないことを示す。

【 0 0 6 4 】

また、前記各樹脂組成物を、それぞれ、銅基板及びガラス基板上に塗布し、6 0 の温度で 3 0 分間、更に 1 5 0 の温度で 1 時間加熱し、硬化樹脂被膜 ( 厚さ : 1 5 μ m ) を各基板上に形成させた。次いで、2 . 1 気圧の飽和水蒸気中に 7 2 時間放置した後又は 1 5 0 の熱風循環機の中に 2 4 0 時間放置した後、各基板上の前記各硬化被膜について、碁盤目剥離テスト ( J I S K 5 4 0 0 ) を行い、高温高湿条件放置後の接着性を評価した。その結果を表 3 に示す。

なお、表 3 中の数値 ( 分子 / 分母 ) は、分画数 1 0 0 ( 分母 ) 当たり、剥離しなかった分画数 ( 分子 ) を表す。即ち、1 0 0 / 1 0 0 の場合は全く剥離せず、0 / 1 0 0 の場合はすべて剥離したことを示す。

【 0 0 6 5 】

次に、前記各樹脂組成物を、それぞれ、銅基板に塗布し、前記と同様な条件で硬化樹脂被膜 ( 厚さ : 1 5 μ m ) を銅基板上に形成させた。これを試験片として、2 m m のマンドレルにより屈曲追従性を調べた。その結果を表 3 に示す。

なお、との表示は、屈曲追従性が良好であり、被膜の基材からの剥離又は硬化被膜の破断が生じていないことを表す。

【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

10

20

30

40

熱硬化性樹脂組成物	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4
シロキサン共重合体	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
配合量(質量部)	100	100	100	100
エポキシ樹脂	GT	TGAPM	GT	GT
配合量(質量部)	20	12	25	20
硬化促進剤	2-MI	2-MI	2-MI	2-MI
配合量(質量部)	0.1	0.1	0.2	0.1
希釈溶剤	トルエン	2-ブタノン	なし	トルエン
樹脂組成物外観	黄色透明液体	黄色透明液体	白濁液状	黄色透明液体

10

20

【 0 0 6 7 】

【表 2】

熱硬化性樹脂組成物	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4
弾性率(MPa)	340	260	29	250
ガラス転移点(℃)	55	50	25	50
破断強度(MPa)	17	11	4.5	4
破断時伸び(%)	60	110	40	90
5%質量減少(℃)	360	345	360	350

30

【 0 0 6 8 】

【表 3】

熱硬化性樹脂組成物		組成物1	組成物2	組成物3	組成物4
耐溶剤性		表面平滑	表面平滑	表面平滑	表面凹凸
PCT耐性 (基盤目剥離試験)	銅	100/100	100/100	100/100	91/100
	ガラス	100/100	100/100	100/100	95/100
150℃耐熱性 (基盤目剥離試験)	銅	100/100	100/100	100/100	95/100
	ガラス	100/100	100/100	100/100	97/100
屈曲追従性		○	○	○	○

10

## 【0069】

## 【発明の効果】

本発明のシリコーン共重合体及びそれを用いた熱硬化性樹脂組成物は、比較的低温での加熱処理により容易に硬化樹脂被膜を形成することができる特性を有する。この硬化樹脂被膜は、ケトン等の有機溶剤に対する耐性も高く、更に高湿条件下においても銅等の金属基板への接着性・密着性及び耐久性にも優れる。従って、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、ダイボンド材、アンダーフィル材、各種金属の表面保護、半導体素子の保護材、各種電子回路基板の表面保護材及び層間接着剤、耐熱接着剤、耐熱塗料、導電接着剤バインダー等として有用である。

20

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
<b>C 0 9 D 183/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 183/08
<b>C 0 9 D 183/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 183/10

(56) 参考文献 特開 2 0 0 3 - 0 2 0 3 3 7 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 3 3 5 4 6 4 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 1 5 6 0 2 0 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C08G77/00-77/62