

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7525317号
(P7525317)

(45)発行日 令和6年7月30日(2024.7.30)

(24)登録日 令和6年7月22日(2024.7.22)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 G	77/48 (2006.01)	C 0 8 G	77/48
C 0 7 F	7/10 (2006.01)	C 0 7 F	7/10 X
C 0 8 G	18/34 (2006.01)	C 0 8 G	18/34 0 3 0
C 0 8 G	18/77 (2006.01)	C 0 8 G	18/77 0 8 0
C 0 8 G	77/26 (2006.01)	C 0 8 G	77/26

請求項の数 4 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-114160(P2020-114160)	(73)特許権者	000000941 株式会社カネカ
(22)出願日	令和2年7月1日(2020.7.1)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(65)公開番号	特開2022-12361(P2022-12361A)	(72)発明者	井手 正仁 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内
(43)公開日	令和4年1月17日(2022.1.17)	(72)発明者	稲成 浩史 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内
審査請求日	令和5年5月23日(2023.5.23)	(72)発明者	眞鍋 貴雄 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内
		審査官	古妻 泰一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 変性シロキサンジイソシアネート化合物およびポリイミド樹脂

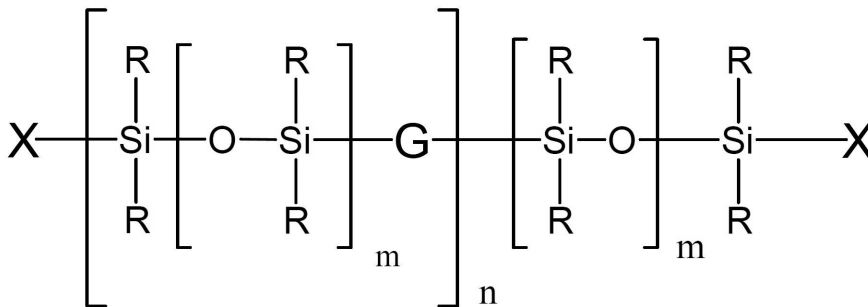
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 1分子中に炭素-炭素二重結合を2個有する化合物、(B) 1分子中にSiH基を2個有するケイ素化合物、(C) 1分子中に炭素-炭素二重結合およびイソシアネート基を1個ずつ有する化合物、を反応させることで得られる、

末端にイソシアネート基を有する以下構造で表される変性シロキサンジイソシアネート化合物。

【化1】



10

(上記化学式において、Gは主鎖の炭素数が1から50であって、H原子、O原子、N原子、ハロゲン原子、S原子のいずれかの原子を一種、又は、2種以上含む有機基で表され

20

、Xはイソシアネート基を構造中に有する有機基、Rは、フェニル基またはメチル基を示し、nは1～50、mは1～50の整数である)

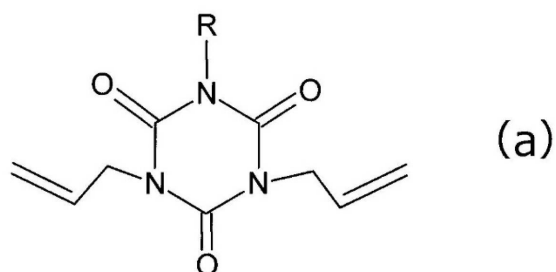
【請求項2】

成分(C)がアリルイソシアネートである請求項1に記載の変性シロキサンジソシアネート化合物。

【請求項3】

成分(A)が以下一般式(a)で表される化合物である請求項1または2に記載の変性シロキサンジソシアネート化合物。

【化2】



10

(式中Rは水素原子または炭素数1～50の一価の有機基を示す)

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の変性シロキサンジソシアネート化合物と二酸無水物との反応物であるポリイミド樹脂。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性シロキサンジソシアネート化合物およびポリイミド樹脂に関する発明である。

【背景技術】

【0002】

ポリイミド樹脂はエレクトロニクス分野において広く利用されている材料であり、樹脂へ柔軟性を付与させる目的で、特許文献1に記載されているように、分子中にシロキサン構造を有するポリイミド樹脂も多く提案されている。しかし、合成時に用いるシロキサジアミン化合物は純度が低く、高温時に低分子シロキサンが揮発することで電気配線での接合不良を起こす問題や、各種基材との密着性に欠けるなどの問題を有している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2005-056921号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

本発明は、有機変性したシロキサンジソシアネート化合物およびそれを用いて得られる密着性に優れたポリイミド樹脂を提供する事を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を達成の為に検討を重ねた結果、有機変性したシロキサンジソシアネート化合物およびそれを用いて得られるポリイミド樹脂が、柔軟性を有し、かつ、優れた密着性を有する事を見出すに至った。本発明は、以下からなるものである。

【0006】

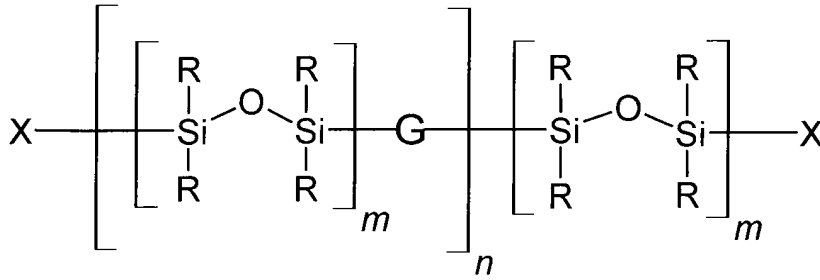
(1) . 末端にイソシアネート基を有する以下構造で表される変性シロキサンジソシ

50

アネート化合物。

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



10

【 0 0 0 8 】

(上記化学式において、Gは主鎖の炭素数が1から50であって、H原子、O原子、N原子、ハロゲン原子、S原子のいずれかの原子を一種、又は、2種以上含む有機基で表され、Xはイソシアネート基を構造中に有する有機基、Rは炭素数1から20で表される有機基を示し、nは0～50、mは1～50の整数である)

【 0 0 0 9 】

〔 2 〕 . (A) 1分子中に炭素 - 炭素二重結合を2個有する化合物、(B) 1分子中にSiH基を2個有するケイ素化合物、(C) 1分子中に炭素 - 炭素二重結合およびイソシアネート基を1個ずつ有する化合物、を反応させることで得られる〔 1 〕に記載の変性シロキサンジイソシアネート化合物。

20

【 0 0 1 0 】

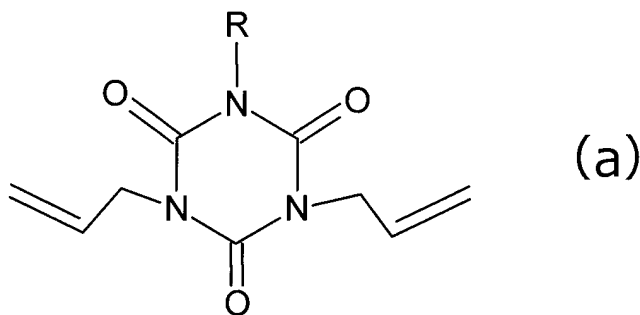
〔 3 〕 . 成分(C)がアリルイソシアネートである事を特徴とする〔 2 〕に記載の変性シロキサンジイソシアネート化合物。

【 0 0 1 1 】

〔 4 〕 . 成分(A)が以下一般式(a)で表される化合物である事を特徴とする〔 2 〕または〔 3 〕に記載の変性シロキサンジイソシアネート化合物。

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



(a)

40

【 0 0 1 3 】

(式中Rは水素原子または炭素数1～50の一価の有機基を示す)

〔 5 〕 . 〔 1 〕～〔 4 〕に記載の変性シロキサンジイソシアネート化合物と二酸無水物化合物との反応物であるポリイミド樹脂。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば有機変性したシロキサンジイソシアネート化合物およびそれを用いて得られる密着性に優れたポリイミド樹脂を提供することができる。

50

【発明を実施するための形態】

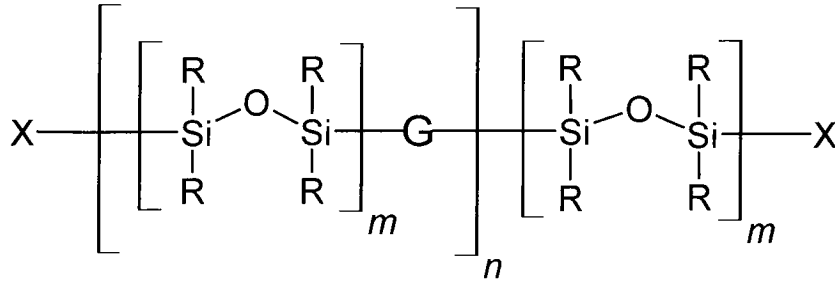
【0015】

(変性シロキサンジソシアネート化合物)

上記、変性シロキサンジソシアネート化合物は、末端にイソシアネート基を有する以下構造で表される変性シロキサンジソシアネート化合物。

【0016】

【化3】



10

【0017】

(上記化学式において、Gは主鎖の炭素数が1から50であって、H原子、O原子、N原子、ハロゲン原子、S原子のいずれかの原子を一種、又は、2種以上含む有機基で表され、Xはイソシアネート基を構造中に有する有機基、Rは炭素数1から20で表される有機基を示し、nは0~50、mは1~50の整数である)

20

【0018】

ここで言う構造Gとは、主鎖の炭素数が1から50であって、H原子、O原子、N原子、F原子、S原子のいずれかの原子を一種、又は、2種以上含む有機基で表される。当発明で得られるポリイミド樹脂では、構造Gを有さないシロキサン分子を有する樹脂と比較して基材との密着性・樹脂強度を向上させるために有効であり、かつ、ポリイミド樹脂の特徴である耐熱性を損なう事無く導入する観点から、下記に示すヒドロシリル化反応を用いて導入する方法が好ましい。

30

【0019】

以下、ヒドロシリル化反応を用いて変性シロキサンジソシアネート化合物を得るための各必須成分について説明する。

【0020】

(成分(A): 1分子中に炭素-炭素二重結合を2個有する化合物)

上記、変性シロキサンジソシアネート化合物は、成分(A)の1分子中に炭素-炭素二重結合を2個有する化合物と、後述の成分(B)および(C)と反応させることによって得ることが出来る。本件発明中の(A)成分である1分子中に炭素-炭素二重結合を2個含有する化合物であれば特に限定されない。

【0021】

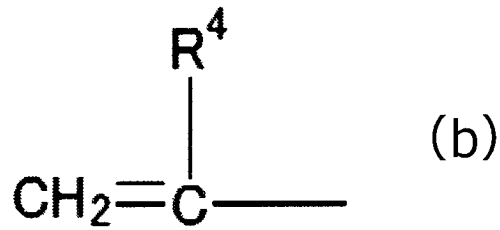
成分(A)の炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(b)

【0022】

40

50

【化4】



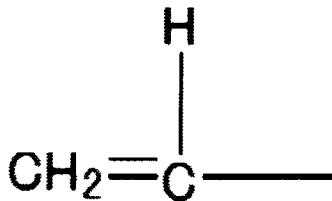
10

【0023】

(式中R⁴は水素原子あるいはメチル基を表す)で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0024】

【化5】



20

【0025】

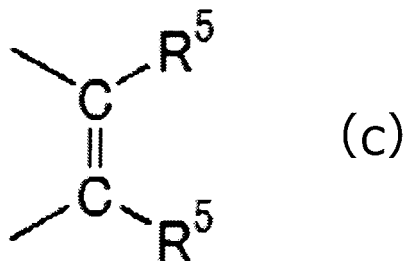
で示される基が特に好ましい。

【0026】

成分(A)の炭素-炭素二重結合としては、下記一般式(c)で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。

【0027】

【化6】



40

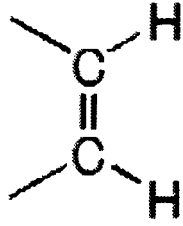
【0028】

(式中R⁵は水素原子あるいはメチル基を表す。)また、原料の入手の容易さからは、下記式で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が好適である。

【0029】

50

【化7】



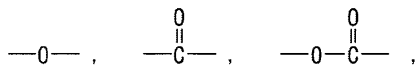
10

【0030】

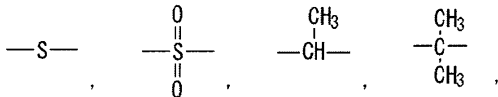
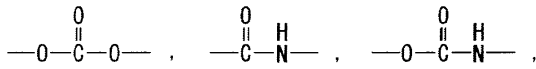
炭素 - 炭素二重結合は成分(A)の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数0～10の置換基であれば特に限定されないが、構成元素としてC、H、N、O、S、およびハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0031】

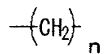
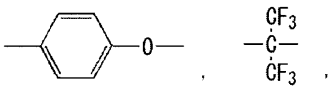
【化8】



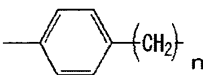
20



30



(nは1～10の数を表す。)



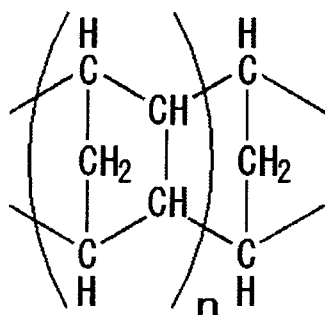
(nは0～4の数を表す。)

40

【0032】

50

【化9】



(nは0~4の数を表す。)

【0033】

で表される基等が挙げられる。また、これらの2個以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって、1つの2個以上の置換基を構成していてもよい。

【0034】

以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、ビニルエーテル基、等が挙げられる。

【0035】

成分(A)の具体的な例としては、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ジアリリデンペンタエリスリット、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレート、ジアリルジメチルグリコールウリル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ノナンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ビスフェノールSのジアリルエーテル、ジビニルベンゼン、ジビニルピフェニル、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、1,3-ビス(アリルオキシ)アダマンタン、1,3-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、ジシクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、1,5-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、ジアリルエーテル、ビスフェノールAジアリルエーテル、テトラアリルビスフェノールA、2,5-ジアリルフェノールアリルエーテル

【0036】

10

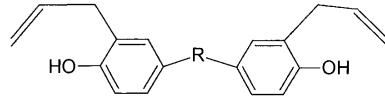
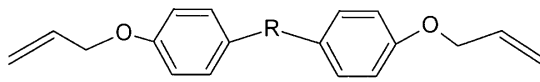
20

30

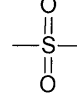
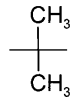
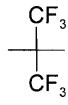
40

50

【化 1 0】



(Rは以下より選ばれる2価の基を示す。)



10

【 0 0 3 7】

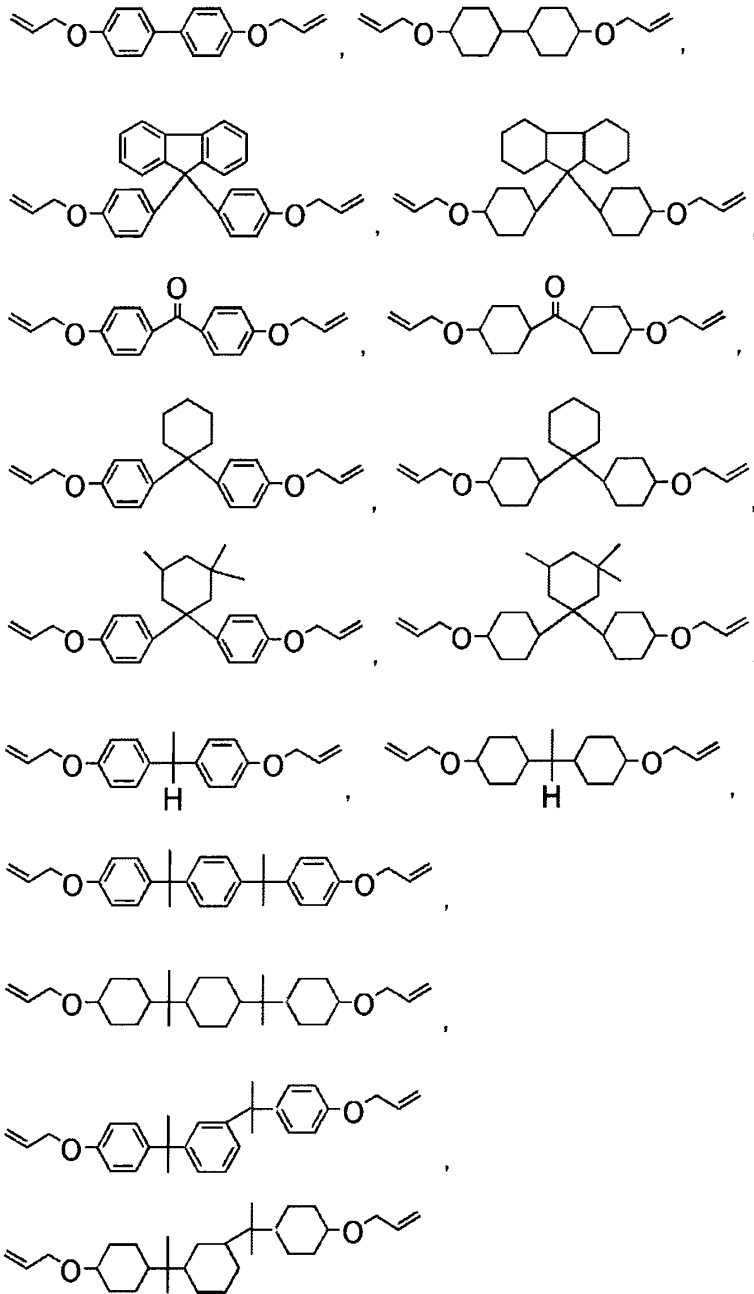
20

30

40

50

【化 1 1】



10

20

30

40

【0038】

等が挙げられる。

【0039】

成分(A)としては、得られる硬化物の着色が少なく、耐熱性が高いという観点からは、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレート、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、が好ましい。

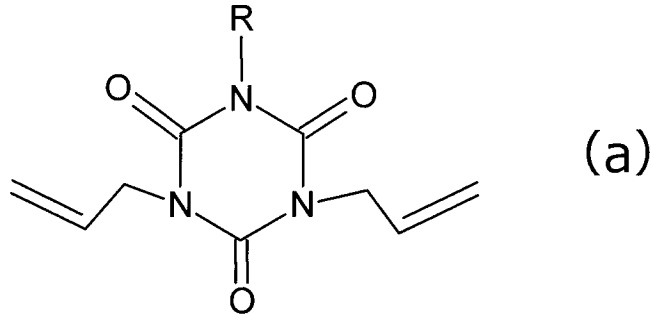
【0040】

50

特に、耐熱性、耐光性が高いという観点から下記一般式 (a) で表されるジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレート、及びその誘導体が好ましい。

【0041】

【化12】



10

【0042】

(式中Rは水素原子または炭素数1～50の一価の有機基を示す)

【0043】

また、炭素 - 炭素二重結合を2個有するケイ素系化合物も用いる事も出来る。最も一般的に入手し易いものとして、ビニル基末端直鎖状ポリシロキサンが挙げられるが、ジメチルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位の単一重合体、および、それぞれのシロキサン単位の共重合体についてジメチルビニルシリル基で末端が封鎖されたポリオルガノシロキサン重合体であれば特に限定されない。具体的には、例えば、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジビニルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルジビニルトリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチルジビニル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサンなどが、好ましい例として例示される。また、ビニル基末端のポリシロキサン化合物以外のケイ素系化合物も用いる事ができ、例えば、1, 4 - ビス(ジメチルビニルシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(ジフェニルビニルシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(メチルフェニルビニルシリル)ベンゼン、ジビニルジメチルシラン、ジビニルシクロヘキシルメチルシラン、ジビニルフェニルメチルシラン、ジビニルジシクロヘキシルシラン、ジビニルジフェニルシラン、ビス(ビニルジメチルシリル)メタン、ビス(ビニルフェニルメチルシリル)メタン、ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)メタン、ビス(ビニルジフェニルシリル)メタン、(ビニルジメチルシリル)(ジビニルメチルシリル)メタン、(ビニルフェニルメチルシリル)(ジビニルメチルシリル)メタン、1, 2 - ビス(ビニルジメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ビニルジフェニルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジビニルメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジビニルフェニルシリル)エタン、1, 3 - ビス(ビニルジメチルシリル)プロパン、1, 3 - ビス(ビニルジフェニルシリル)プロパン、1, 4 - ビス(ビニルジメチルシリル)ブタン、1, 4 - ビス(ビニルジフェニルシリル)ブタン、1, 5 - ビス(ビニルジメチルシリル)ペンタン、1, 5 - ビス(ビニルジフェニルシリル)ペンタン、1, 4 - ビス(ビニルジメチルシリル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(ビニルフェニルメチルシリル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(ビニルジフェニルシリル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(ビニルフェニルメチルシリル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(ビニルジフェニルシリル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(ビニルジメチルシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(ビニルフェニルメチルシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(ビニルジフェニルシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(ジビニルメチルシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(ビニルジメチルシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(ビニルフェニルメチル

20

30

40

50

シリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(ビニルジフェニルシリル)ベンゼン、2, 6 - ビス(ビニルジメチルシリル)ナフタレン、2, 6 - ビス(ビニルフェニルメチルシリル)ナフタレン、2, 6 - ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)ナフタレン、2, 6 - ビス(ビニルジフェニルシリル)ナフタレン、2, 7 - ビス(ビニルジメチルシリル)ナフタレン、2, 7 - ビス(ビニルフェニルメチルシリル)ナフタレン、2, 7 - ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)ナフタレン、2, 7 - ビス(ビニルジフェニルシリル)ナフタレン、2, 7 - ビス(ビニルジメチルシリル)アントラセン、2, 7 - ビス(ビニルフェニルメチルシリル)アントラセン、2, 7 - ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)アントラセン、2, 7 - ビス(ビニルジフェニルシリル)アントラセン、2, 8 - ビス(ビニルジメチルシリル)アントラセン、2, 8 - ビス(ビニルフェニルメチルシリル)アントラセン、2, 8 - ビス(ビニルシクロヘキシルメチルシリル)アントラセン、2, 8 - ビス(ビニルジフェニルシリル)アントラセン、等が挙げられる。

【0044】

(成分(B): 1分子中にSiH基を2個有するケイ素化合物)

成分(B)としては、SiH基を2個有するケイ素化合物、つまり、Si原子を分子中に有するSiH基を2個有する化合物であれば特に限定せず使用できる。最も一般的に入手し易いものとして、SiH基末端直鎖状ポリシロキサンが挙げられるが、ジメチルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位の単一重合体、および、それぞれのシロキサン単位の共重合体についてジメチルヒドロジェンシリル基で末端が封鎖されたポリオルガノシロキサン重合体であれば特に限定されない。具体的には、例えば、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサンなどが、好ましい例として例示される。また、SiH基末端のポリシロキサン化合物以外のケイ素系化合物も用いる事ができ、例えば、1, 4 - ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(ジフェニルシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(メチルフェニルシリル)ベンゼン、などが具体的に挙げられる。

【0045】

(成分(C): 1分子中に炭素 - 炭素二重結合およびイソシアネート基を1個ずつ有する化合物)

成分(C)としては、1分子中に炭素 - 炭素二重結合およびイソシアネート基を1個ずつ有する化合物であれば特に限定せず使用する事ができる。具体的な例としては、アリルイソシアネート、ビニルイソシアネート、4 - ビニルフェニルイソシアネート、イソシアネート3 - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルなどが挙げられる。入手性の観点から、アリルイソシアネートが好ましい。

【0046】

(成分(A)、(B)、(C)の反応)

成分(A)、(B)、(C)を反応させ変性シロキサンジソシアネート化合物を得る方法としては、ヒドロシリル化反応を用いる。この場合、スムーズに反応を進行させる目的で触媒を用いても良い。

【0047】

ヒドロシリル化反応の触媒としては、例えば次のようなものを用いることができる。白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金 - オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金 - ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$)、白金 - ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$)、白金 - ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュ

10

20

30

40

50

テト (Karstedt) 触媒、また、アシュビー (Ashby) の米国特許第 3159601 号及び 3159662 号明細書中に記載された白金 - 炭化水素複合体、ならびにラモロー (Lamoreaux) の米国特許第 3220972 号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。更に、モディック (Modic) の米国特許第 3516946 号明細書中に記載された塩化白金 - オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0048】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

【0049】

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金 - オレフィン錯体、白金 - ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0050】

成分 (A)、(B)、(C) の反応させる順序については、まず成分 (A) と (B) とを SiH 基量を多くした条件でヒドロシリル化により反応させ、次に成分 (C) を逐次で反応させ、末端にイソシアネート基を導入する事によって、変性シロキサンジイソシアネート化合物を得る事ができる。

【0051】

(ポリイミド樹脂について)

本発明の変性シロキサンジイソシアネート化合物を用いて得られるポリイミド樹脂は、一般に二酸無水物との反応により得られ、特に限定されるものではない。

【0052】

本発明のポリイミド合成のために用いる二酸無水物としては、例えば、2, 2' - ヘキサフルオロプロピリレンジフタル酸二無水物、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロペタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシノルボナン - 2 - 酢酸二無水物、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホントテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシラントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシラントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フラントテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフルオロイソプロピリレンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等、及びそれらの誘導体などが挙げられ、これらを単独で、または任意の割合で混合した混合物を好ましく用いることができる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0053】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】

(密着性評価)

実施例および比較例で得られたポリイミド樹脂溶液をCu製膜ウェハ基板上に膜厚5 μmでスピコーティングした後250℃1時間ホットプレートで加熱する事で、ポリイミド樹脂膜を形成した。次にJIS K5600-V-VI(ISO2409)に準じてクロスカット試験を行い、Cu薄膜への密着性評価を行った。

【0055】

評価指標

0:剥離無し 1:1~10%剥離 2:20~30%剥離
3:50%剥離 4:70~80%剥離 5:90%以上剥離

【0056】

(耐熱性評価)

熱重量測定装置(TGA、島津製作所製)を用いて、室温から500℃まで10℃/分で昇温させ、1%重量減少温度を指標として評価を行った。

【0057】

(実施例1)

500mL四つ口フラスコにトルエン100g、1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン15gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105℃で加熱、攪拌した。ジアリルモノメチルイソシアヌレート9g、トルエン10g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.0163gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から3時間後に¹H-NMRでアリル基の反応率が100%であることを確認し、60℃に冷却した。その後、アリルイソシアネート0.85gとトルエン3gの混合溶液を滴下した。滴下終了から5時間後に¹H-NMRでアリルイソシアネートの二重結合の反応率が100%であることを確認し、冷却した反応を終了した。トルエンを減圧留去し、イソシアネート基を末端に有する変性シロキサン化合物Aを得た。

【0058】

次に、200mLのフラスコ中に、溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド20g、上記で得た変性シロキサン化合物Aを2.5g、4,4'-オキシジフタル酸無水物1.4gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミド5g、ピリジン0.8g、無水酢酸1.5gを順次フラスコに投入し、90℃に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500mLのイソプロピルアルコールで洗浄を3回を行い、得られた析出物を80℃で6時間減圧乾燥し、その後、N,N-ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Aを得た。

【0059】

(実施例2)

500mL四つ口フラスコにトルエン100g、1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン15gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105℃で加熱、攪拌した。ジアリルモノプロピルイソシアヌレート8g、トルエン10g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.0163gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から3時間後に¹H-NMRでアリル基の反応率が100%であることを確認し、60℃に冷却した。その後、アリルイソシアネート0.85gとトルエン3gの混合溶液を滴下した。滴下終了から5時間後に¹H-NMRでアリルイソシアネートの二重結合の反応率が100%であることを確認し、冷却した反応を終了した。トルエンを減圧留去し、イソシアネート基を末端に有する変性シロキサン化合物Bを得た。

【0060】

10

20

30

40

50

次に、200 mLのフラスコ中に、溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド20 g、上記で得た変性シロキサン化合物Bを2.5 g、4,4'-オキシジフタル酸無水物1.4 gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミド5 g、ピリジン0.8 g、無水酢酸1.5 gを順次フラスコに投入し、90 に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500 mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500 mLのイソプロピルアルコールで洗浄を3回行い、得られた析出物を80 で6時間減圧乾燥し、その後、N,N-ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Bを得た。

【0061】

(実施例3)

500 mL四つ口フラスコにトルエン100 g、1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン15 gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105 で加熱、攪拌した。ビス(p-アリルオキシフェニル)スルホン12 g、トルエン10 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.0163 gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から3時間後に¹H-NMRでアリル基の反応率が100%であることを確認し、60 に冷却した。その後、アリルイソシアネート0.85 gとトルエン3 gの混合溶液を滴下した。滴下終了から5時間後に¹H-NMRでアリルイソシアネートの二重結合の反応率が100%であることを確認し、冷却した反応を終了した。トルエンを減圧留去し、イソシアネート基を末端に有する変性シロキサン化合物Cを得た。

【0062】

次に、200 mLのフラスコ中に、溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド20 g、上記で得た変性シロキサン化合物Cを2.5 g、4,4'-オキシジフタル酸無水物1.4 gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミド5 g、ピリジン0.8 g、無水酢酸1.5 gを順次フラスコに投入し、90 に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500 mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500 mLのイソプロピルアルコールで洗浄を3回行い、得られた析出物を80 で6時間減圧乾燥し、その後、N,N-ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Cを得た。

【0063】

(実施例4)

500 mL四つ口フラスコにトルエン100 g、1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン15 gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105 で加熱、攪拌した。ジビニルベンゼン4 g、トルエン10 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.0163 gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から3時間後に¹H-NMRでアリル基の反応率が100%であることを確認し、60 に冷却した。その後、アリルイソシアネート0.85 gとトルエン3 gの混合溶液を滴下した。滴下終了から5時間後に¹H-NMRでアリルイソシアネートの二重結合の反応率が100%であることを確認し、冷却した反応を終了した。トルエンを減圧留去し、イソシアネート基を末端に有する変性シロキサン化合物Dを得た。

【0064】

次に、200 mLのフラスコ中に、溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド20 g、上記で得た変性シロキサン化合物Dを2.5 g、4,4'-オキシジフタル酸無水物1.4 gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミド5 g、ピリジン0.8 g、無水酢酸1.5 gを順次フラスコに投入し、90 に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500 mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500 mLリットルのイソプロピルアルコールで洗浄を3回行い、得られた析出物を80 で6時間減圧乾燥し、その後、N,N-ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Dを得た。

【0065】

10

20

30

40

50

(実施例5)

500 mL 四つ口フラスコにトルエン100 g、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン15 gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105 で加熱、攪拌した。ビニルノルボルネン12.5 g、トルエン10 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有)0.0163 gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から3時間後に¹H - NMRでアリル基の反応率が100%であることを確認し、60 冷却した。その後、アリルイソシアネート0.85 gとトルエン3 gの混合溶液を滴下した。滴下終了から5時間後に¹H - NMRでアリルイソシアネートの二重結合の反応率が100%であることを確認し、冷却した反応を終了した。トルエンを減圧留去し、イソシアネート基を末端に有する変性シロキサン化合物Eを得た。

10

【0066】

次に、200 mLのフラスコ中に、溶剤としてN, N - ジメチルホルムアミド20 g、上記で得た変性シロキサン化合物Eを2.5 g、4, 4' - オキシジフタル酸無水物1.4 gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN, N - ジメチルホルムアミド5 g、ピリジン0.8 g、無水酢酸1.5 gを順次フラスコに投入し、90 に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500 mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500 mLリットルのイソプロピルアルコールで洗浄を3回行い、得られた析出物を80 で6時間減圧乾燥し、その後、N, N - ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Eを得た。

20

【0067】

(実施例6)

500 mL 四つ口フラスコにトルエン100 g、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン15 gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105 で加熱、攪拌した。2, 2 - ビス(3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン11 g、トルエン10 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有)0.0163 gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から3時間後に¹H - NMRでアリル基の反応率が100%であることを確認し、60 冷却した。その後、アリルイソシアネート0.85 gとトルエン3 gの混合溶液を滴下した。滴下終了から5時間後に¹H - NMRでアリルイソシアネートの二重結合の反応率が100%であることを確認し、冷却した反応を終了した。トルエンを減圧留去し、イソシアネート基を末端に有する変性シロキサン化合物Fを得た。

30

【0068】

次に、200 mLのフラスコ中に、溶剤としてN, N - ジメチルホルムアミド20 g、上記で得た変性シロキサン化合物Fを2.5 g、4, 4' - オキシジフタル酸無水物1.4 gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN, N - ジメチルホルムアミド5 g、ピリジン0.8 g、無水酢酸1.5 gを順次フラスコに投入し、90 に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500 mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500 mLリットルのイソプロピルアルコールで洗浄を3回行い、得られた析出物を80 で6時間減圧乾燥し、その後、N, N - ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Fを得た。

40

【0069】

(実施例7)

500 mL 四つ口フラスコにトルエン100 g、1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン15 gを入れ、気相部を窒素置換した後、内温105 で加熱、攪拌した。1, 1, 5, 5 - テトラメチルジビニル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン12 g、トルエン10 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有)0.0163 gの混合液を30分かけて滴下した。滴下終了から3時間後に¹H - NMRでアリル基の反応率が100%であることを確認し、60 冷却した。その後、アリルイソシアネート0.85 gとトルエン3 gの混合溶液を滴下した。滴下終了から5時間後に¹H - NMRでアリルイソシアネートの二重結合の反応率が100%であること

50

を確認し、冷却した反応を終了した。トルエンを減圧留去し、イソシアネート基を末端に有する変性シロキサン化合物Hを得た。

【0070】

次に、200 mLのフラスコ中に、溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド20 g、上記で得た変性シロキサン化合物Gを2.5 g、4,4'-オキシジフタル酸無水物1.4 gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミド5 g、ピリジン0.8 g、無水酢酸1.5 gを順次フラスコに投入し、90 に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500 mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500 mLリットルのイソプロピルアルコールで洗浄を3回行い、得られた析出物を80 で6時間減圧乾燥し、その後、N,N-ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Gを得た。

10

【0071】

(比較例1)

200 mLのフラスコ中に、溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド20 g、シロキサジアミン(商品名:KF-8010、信越化学工業株式会社製)を1.5 g、2,2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物2.5 gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミド5 g、ピリジン0.8 g、無水酢酸1.5 gを順次フラスコに投入し、90 に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500 mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500 mLリットルのイソプロピルアルコールで洗浄を3回行い、得られた析出物を80 で6時間減圧乾燥し、その後、N,N-ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Hを得た。

20

【0072】

(比較例2)

200 mLのフラスコ中に、溶剤としてN,N-ジメチルホルムアミド20 g、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン1.5 g、2,2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物2.5 gを投入し、室温、窒素雰囲気下で30分間攪拌した。さらにN,N-ジメチルホルムアミド5 g、ピリジン0.8 g、無水酢酸1.5 gを順次フラスコに投入し、90 に加熱しながら3時間攪拌した。常温に戻ってから、フラスコに500 mLのイソプロピルアルコールを投入し、析出物を回収した。更に500 mLリットルのイソプロピルアルコールで洗浄を3回行い、得られた析出物を80 で6時間減圧乾燥し、その後、N,N-ジメチルホルムアミドで50%に希釈してポリイミド樹脂溶液Iを得た。

30

【0073】

(結果)

実施例1~7および比較例1、2で得られたポリイミド樹脂溶液に対し、前述の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
基材密着性	0	1	0	1	0	0	0	5	3
耐熱性 (1%熱重量減少 温度)	312℃	332℃	315℃	321℃	340℃	333℃	337℃	313℃	350℃

40

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明は、半導体やディスプレイ等のエレクトロニクスデバイス用の絶縁層間膜、接着剤、コーティング剤および封止剤等の様々な分野で利用することができる。

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
C 0 8 G 77/54 (2006.01) F I
C 0 8 G 77/54
- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 9 0 1 5 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 9 0 1 8 4 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 1 1 6 2 2 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 1 5 2 1 4 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 7 7 / 4 8
C 0 7 F 7 / 1 0
C 0 8 G 1 8 / 3 4
C 0 8 G 1 8 / 7 7
C 0 8 G 7 7 / 2 6
C 0 8 G 7 7 / 5 4
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)