

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド樹脂、これを用いた樹脂組成物および積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は耐熱性粘着剤に関する。より詳しくは、高温環境下でも粘着剤の分解等による揮発分の発生が無く、優れた粘着性を有し、電子デバイス製造時の工程用材料等に使用可能な耐熱性粘着剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、粘着剤としては、天然ゴムやスチレンーブタジエンゴム等のゴム系粘着剤が一般的に多く使われてきたが、電子デバイス製造時の工程用材料等には高い耐熱性が要求されるため、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂が使用されてきた。

[0003] アクリル系樹脂は高い透明性も有するため、液晶ディスプレイ等のフラットディスプレイ用の光学材料に多く用いられているが（例えば、特許文献1参照）、200℃以上、さらには250℃以上の温度に長時間放置した場合、アクリル樹脂自体が分解して揮発成分が発生するため、耐熱性としては不十分であった。シリコーン系樹脂は低温から高温まで広い使用温度範囲を持ち、アクリル系樹脂に比べ高い耐熱性を示すが（例えば、特許文献2参照）、250℃以上、さらには300℃以上の温度に長時間放置した場合には、分解等により揮発成分が発生する。また、シリコーン系粘着剤には、低分子量のシリコーン成分が含まれるため、これらが電子部品に悪影響を及ぼす問題もある。

[0004] 250℃以上の耐熱性を有する樹脂としては、ポリイミド樹脂が挙げられる。接着剤としての用途に供するためのポリイミド樹脂としては、例えば、キュア時に発生するガスを抑え、さらに優れた接着性を発現することを目的として、シロキサン系ジアミンを共重合したシロキサン系ポリイミド樹脂が提案されている（例えば、特許文献3参照）。また、300℃以下での半導

体接着テープの貼り付けを可能とすることを目的として、ジアミン成分にポリシロキサン系ジアミンを共重合してガラス転移温度を100～150℃としたポリシロキサン系ポリイミド樹脂が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-308549号公報

特許文献2：特開2005-105246号公報

特許文献3：特開平5-200946号公報

特許文献4：特開2004-277619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、このように接着力を高めたポリイミド樹脂であっても、室温で他の基材と圧着させることはできず、粘着剤としては使用できなかった。

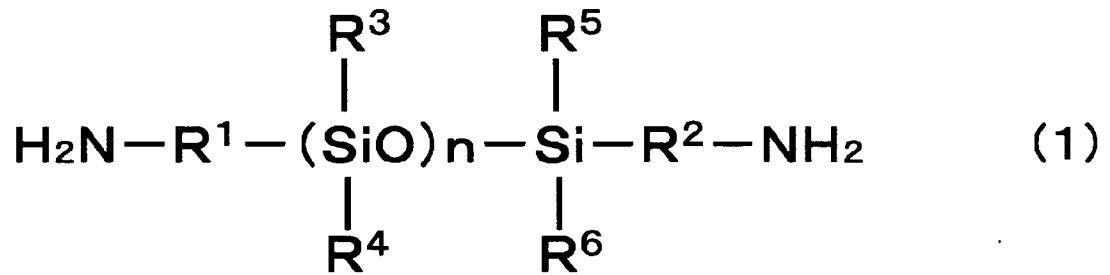
[0007] かかる状況に鑑み、本発明の目的は、250℃以上の高温でも分解等による揮発分の発生が無く、室温で良好な粘着性を有するポリイミド樹脂と、これを用いた粘着剤樹脂および粘着剤樹脂積層フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち本発明は、少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を有し、ガラス転移温度が30℃以下であり、ジアミン残基として、一般式（1）で表されるポリシロキサン系ジアミンの残基を含むことを特徴とするポリイミド樹脂である。

[0009]

[化1]



[0010] n は自然数であって、ポリシロキサン系ジアミンの平均分子量から算出される平均値が5～30の範囲である。 R^1 および R^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基またはフェニレン基を示す。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、室温で良好な粘着性を示し、250℃以上の高温でも分解等による揮発分の発生が無い高耐熱性のポリイミド樹脂と、これを用いた粘着剤樹脂および粘着剤樹脂積層フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のポリイミド樹脂は、耐熱性絶縁フィルムやガラス基板等に積層することで、粘着層積層フィルム、又は、粘着層積層基板として使用できるものである。

[0013] 本発明のポリイミド樹脂は、ガラス転移温度が30℃以下、好ましくは20℃以下である。ガラス転移温度が30℃以下であると、本発明のポリイミド樹脂を用いて形成される粘着層フィルムに被着体となる基材を圧着した際に良好な粘着性を示す。また、ガラス転移温度の下限は特に制限はないが、好ましくは−30℃以上、より好ましくは−20℃以上である。ガラス転移温度が−30℃以上であると、適度なタック性を有し、例えば、離型処理した保護フィルムを張り合わせた後、簡単に剥がすことができる。

[0014] ここで言う粘着性とは、20℃から30℃の室温で前記粘着層フィルムを基材に圧着した時に基材が自然に剥がれない程度以上の接着力を有すること

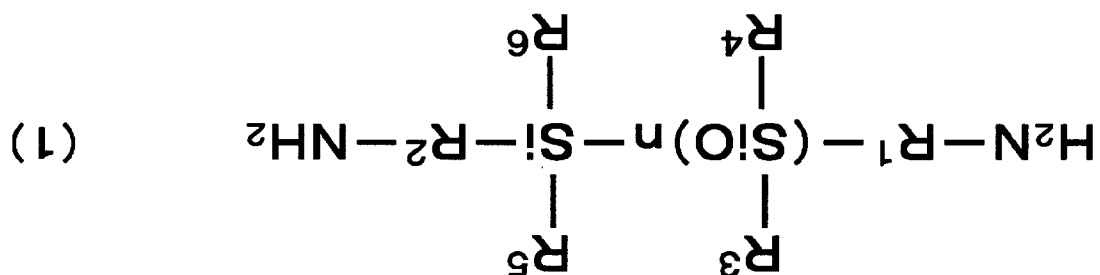
を示す。具体的には、90度の剥離角度、50mm/分で被着体となる基材を剥離した時に、1g/cm以上の接着力を有することを示す。

[0015] 本発明のポリイミド樹脂は高い耐熱性を示す。本発明での耐熱性とは分解等により揮発分が発生する分解開始温度で定義されるものである。好ましい分解開始温度は250℃以上、さらに好ましくは300℃以上である。

[0016] 本発明の分解開始温度は熱重量分析装置(TGA)を用いて測定することができる。測定方法を具体的に説明する。所定量のポリイミド樹脂をTGAに仕込み、60℃で30分保持してポリイミド樹脂が吸水している水分を除く。次に、5℃/分で500℃まで昇温する。得られた重量減少曲線の中から重量減少が開始する温度を分解開始温度とした。

[0017] 本発明のポリイミド樹脂は、少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を有する。本発明においては、ジアミン残基に一般式(1)で示されるポリシロキサン系ジアミンの残基を含む。

[0018] [化2]



[0019] nは自然数であって、ポリシロキサン系ジアミンの平均分子量から算出される平均値が5～30の範囲である。R¹およびR²は、それぞれ同じでも異なる平均値が5～30の平均分子量を示す。R³～R⁶は、それぞれ同じでも異なっており、炭素数1～30のアルキル基またはフェニル基を示す。R³～R⁶は、それぞれ同じでも異なっており、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基、フエニル基またはフェノキシ基を示す。好ましい炭素数1～30のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

[0020] また上記ポリシロキサン系ジアミンの平均分子量は、ポリシロキサン系ジアミンのフェニル基の中和滴定することによりフェニル基当量を算出し、このア

ミノ基当量を2倍することで求めることができる。例えば、試料となるポリシロキサン系ジアミンの所定量採取してビーカーに入れ、これを所定量のイソプロピルアルコール（以下、IPAとする。）とトルエンの1：1混合溶液に溶解し、この溶液に攪拌しながら0.1N塩酸水溶液を滴下していき、中和点となったときの0.1N塩酸水溶液の滴下量からアミノ基当量を算出することができる。このアミノ基当量を2倍した値が平均分子量である。

[0021] 一方、用いたポリシロキサン系ジアミンが $n=1$ であった場合および $n=10$ であった場合の分子量を化学構造式から計算し、 n の数値と分子量の関係を一次関数の関係式として得ることができる。この関係式に上記平均分子量をあてはめ、上記 n の平均値を得ることができる。

[0022] また一般式（1）で示されるポリシロキサン系ジアミンは、 n が単一ではなく複数の n を持つ混合体である場合があるので、本発明での n は平均値を表す。 n は5～30の範囲であり、7～25の範囲のものが好ましい。 n が5～30の範囲にあることで、ポリイミド樹脂のガラス転移温度を30℃以下に調整することができる。又、ポリイミド樹脂の重合時にゲル化が起こらない。

[0023] 一般式（1）で示されるポリシロキサン系ジアミンの具体例としては、 α ， ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジエチルシロキサン、 α ， ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジプロピルシロキサン、 α ， ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジブチルシロキサン、 α ， ω -ビス（3-アミノプロピル）ポリジフェノキシシロキサン、 α ， ω -ビス（2-アミノエチル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω -ビス（2-アミノエチル）ポリジフェノキシシロキサン、 α ， ω -ビス（4-アミノブチル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω -ビス（4-アミノブチル）ポリジフェノキシシロキサン、 α ， ω -ビス（5-アミノペンチル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω -ビス（5-アミノペンチル）ポリジフェノキシシロキサン、 α ， ω -ビス（4-アミノフェニル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω -ビス（4-アミノフェニル）ポリジフェ

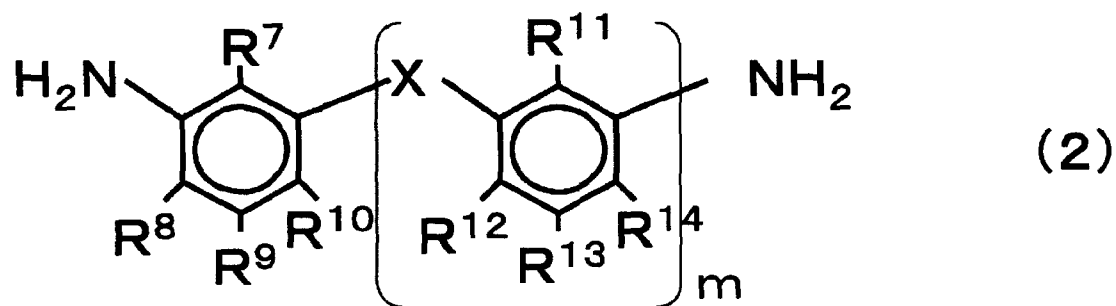
ノキシシロキサンなどが挙げられる。上記ポリシロキサン系ジアミンは単独でも良く、2種以上使用してもよい。

[0024] 本発明のポリイミド樹脂は、全ジアミン残基中に一般式(1)で示されるポリシロキサン系ジアミンの残基を60モル%以上含むことが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、75モル%以上であることがさらに好ましく、80モル%以上であることが特に好ましい。また、上限としては特に制限はないが、99モル%以下がより好ましい。一般式(1)で示されるポリシロキサン系ジアミンの残基を60モル%以上含むことにより、ポリイミド樹脂のガラス転移温度を30℃以下にすることができ、室温での良好な粘着性を発現することができる。

[0025] 本発明においては、上記ポリシロキサン系ジアミンの残基と芳香族ジアミンの残基を有することが好ましい。芳香族ジアミンの残基は全ジアミン残基中1～40モル%、好ましくは2～30モル%である。ポリシロキサン系ジアミンの残基に芳香族ジアミンの残基を有することにより、粘着性、耐熱性などの特性を高いレベルで両立することができる。

[0026] 本発明において好ましく用いられる芳香族ジアミンとしては、一般式(2)で表される芳香族ジアミンを用いることが好ましい。一般式(2)で表される芳香族ジアミンを用いた場合、粘着性、耐熱性などの特性をより高いレベルで両立させることができるため好ましい。

[0027] [化3]



[0028] mは1～3の範囲の整数を示す。XはO、SO₂、CO、CH₂、C(CH₃)₂およびC(CF₃)₂から選ばれる基を示す。R⁷～R¹⁴は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアル

コキシ基、水酸基、ハロゲン、カルボキシル基、スルホン基、ニトロ基およびシアノ基から選ばれる基を示す。

[0029] 芳香族ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,6-ジアミノ安息香酸、2-メトキシ-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノベンズアニリド、3,3'-ジアミノベンズアニリド、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノベンズアニリド、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メトキシ-4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-カルボン酸、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-メチル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-メトキシ、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-エチル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-4-スルホン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-3-カルボン酸、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-3-メチル、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、3,3'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、ベンジジン、2,2'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、2,4-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、p-アミノベンジルアミン、m-アミノベンジルアミン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-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、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルサルファイド、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。上記芳香族ジアミンは単独でもよく、2種以上使用してもよい。

[0030] これら芳香族ジアミンの中でも、屈曲性の高い構造を持つ芳香族ジアミンが好ましく、具体的には、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノンが好ましく、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンが特に好ましい。

[0031] 本発明のポリイミド樹脂は、酸二無水物残基として芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基を含むことが好ましい。芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ジメチル-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ジメチル-3,3',4,4'-ビフェ

ニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-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、2,3,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-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'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノン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、2,3,3',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'-ジフェニルスルホキシドテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルメチレンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-イソプロピリデンジフタル酸無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。上記芳香族テトラカルボン酸二無水物は単独でもよく、2種以上使用してもよい。

[0032] また本発明においては、ポリイミド樹脂の耐熱性を損なわない程度に脂肪族環を持つテトラカルボン酸二無水物を含有させることができる。脂肪族環を持つテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ビスシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサント

ラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオンが挙げられる。上記テトラカルボン酸二無水物は単独でもよく、2種以上使用してもよい。

[0033] 本発明のポリイミド樹脂の分子量の調整は、合成に用いるテトラカルボン酸成分またはジアミン成分を等モルにする、または、いずれかを過剰にすることにより行うことができる。テトラカルボン酸成分またはジアミン成分のどちらかを過剰とし、ポリマー鎖末端を酸成分またはアミン成分などの末端封止剤で封止することもできる。酸成分の末端封止剤としてはジカルボン酸またはその無水物が好ましく用いられ、アミン成分の末端封止剤としてはモノアミンが好ましく用いられる。このとき、酸成分またはアミン成分の末端封止剤を含めたテトラカルボン酸成分の酸当量とジアミン成分のアミン当量を等モルにすることが好ましい。

[0034] テトラカルボン酸成分が過剰、あるいはジアミン成分が過剰になるようにモル比を調整した場合は、安息香酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、アニリンなどのジカルボン酸またはその無水物、モノアミンを末端封止剤として添加してもよい。

[0035] 本発明において、ポリイミド樹脂のテトラカルボン酸成分／ジアミン成分のモル比は、樹脂溶液の粘度が塗工等で使用し易い範囲になるように、適宜調整することができ、100/100～95、あるいは100～95/100の範囲でテトラカルボン酸成分／ジアミン成分のモル比を調整することが一般的である。ただし、モルバランスを崩していくと、樹脂の分子量が低下して形成した膜の機械的強度が低くなり、粘着力も弱くなる傾向にあるので、粘着力が弱くならない範囲でモル比を調整することが好ましい。

[0036] 本発明のポリイミド樹脂を合成する方法には特に制限は無い。例えば、本発明のポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸を重合する時は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを有機溶剤中、0～100℃で1～100時間攪拌してポリアミド酸樹脂溶液を得る。ポリイミド樹脂の組成が有機溶媒

に可溶性となる場合には、ポリアミド酸を重合後、そのまま温度を120～300℃に上げて1～100時間攪拌し、ポリイミドに変換し、ポリイミド樹脂溶液を得る。この時、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンなどを反応溶液中に添加し、イミド化反応で出る水をこれら溶媒と共沸させて除去しても良い。

[0037] ポリイミド、あるいはポリイミド前駆体であるポリアミド酸合成の溶媒としては、例えば、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒、また、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン系極性溶媒、他には、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、乳酸エチルなどを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2種以上用いても良い。ポリイミド樹脂溶液、あるいはポリアミド酸樹脂溶液の濃度は、通常10～80重量%が好ましく、さらに好ましくは20～70重量%である。

[0038] ポリアミド酸樹脂溶液の場合、フィルムやガラス等の基材に塗布、乾燥して塗工膜形成後に熱処理してポリイミドに変換する。ポリイミド前駆体からポリイミドへの変換には240℃以上の温度が必要であるが、ポリアミド酸樹脂組成物中にイミド化触媒を含有することにより、より低温、短時間でのイミド化が可能となる。イミド化触媒の具体例としては、ピリジン、トリメチルピリジン、 β -ピコリン、キノリン、イソキノリン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2,6-ピリジンジジン、トリエチルアミン、*m*-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシフェニルプロピオン酸、*p*-フェノールスルホン酸、*p*-アミノフェノール、*p*-アミノ安息香酸等が挙げられるが、これらに限定されるものでは

ない。

[0039] イミド化触媒は、ポリアミド酸固形分 100 重量部に対して 3 重量部以上が好ましく、より好ましくは 5 重量部以上である。イミド化触媒を 3 重量部以上含有することにより、より低温の熱処理でもイミド化を完結させることができる。また、好ましくは 10 重量部以下、より好ましくは 8 重量部以下である。イミド化触媒の含有量を 10 重量部以下とすることにより、熱処理後にイミド化触媒がポリイミド樹脂層中に残留する量を極小化でき、揮発分の発生を抑制できる。

[0040] 本発明の樹脂組成物は、主に粘着剤樹脂組成物として使用される。樹脂組成物には少なくとも本発明のポリイミド樹脂を含む。ポリイミド樹脂の他にも本発明の効果を損なわない範囲でその他の樹脂や充填剤を添加することができる。その他の樹脂としては、アクリル系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂などの耐熱性高分子樹脂が挙げられる。充填剤は、有機あるいは無機からなる微粒子、フィラーなどが挙げられる。微粒子、フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、石英粉、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、硫酸バリウム、マイカ、タルクなどが挙げられる。

[0041] また、粘着性、耐熱性、塗工性、保存安定性などの特性を改良する目的で界面活性剤、シランカップリング剤、分子内に架橋基などの反応性官能基を有する化合物などを添加しても良い。反応性官能基としては、例えばエポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、アセチル基などが挙げられ、これらの官能基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物が好ましい。

[0042] 本発明の樹脂組成物は、ガラス転移温度が 30℃以下、好ましくは 20℃以下である。ガラス転移温度が 30℃以下であると、本発明の樹脂組成物を用いて形成される粘着層フィルムに被着体となる基材を圧着した際に良好な粘着性を示す。

[0043] また、ガラス転移温度の下限は特に制限はないが、好ましくは -30℃以

上、より好ましくは -20°C 以上である。ガラス転移温度が -30°C 以上であると、適度なタック性を有し、例えば、離型処理した保護フィルムを張り合わせた後、簡単に剥がすことができる。

[0044] 本発明の樹脂組成物は高い耐熱性を示し、分解開始温度が 250°C 以上、好ましくは 300°C 以上である。

[0045] 本発明の積層フィルムは主に粘着剤積層フィルムとして使用できるものであり、本発明の樹脂組成物を耐熱性絶縁フィルムの片面、又は両面に積層することで得ることができる。本発明の積層フィルムは、そのまま粘着フィルムとして使用することもできる。また、積層フィルムの粘着剤層をガラス基板等に圧着した後、耐熱性絶縁フィルムのみを剥離し、粘着剤層をガラス基板等に転写する、粘着剤転写フィルムとして使用することもできる。

[0046] 本発明の耐熱性絶縁フィルムとしては、芳香族ポリイミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂などからなるフィルムが挙げられ、芳香族ポリイミド系樹脂からなるポリイミドフィルムが特に好ましい。ポリイミドフィルムの具体的な製品としては、東レ・デュポン（株）製“カプトン”（登録商標）、宇部興産（株）製“ユープレックス”（登録商標）、（株）カネカ製“アピカル”（登録商標）などが挙げられる。

[0047] 耐熱性絶縁フィルムの厚みは特に限定されないが、支持体としての強度の観点から、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上である。また、柔軟性の観点から、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $75\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。

[0048] 樹脂組成物の塗布方法としては、バーコーター、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リバースコーター、ドクターブレードフロートコーター、グラビアコーター、スリットダイコーターなどを用いる方法が挙げられる。塗布後は熱処理することにより、樹脂組成物中の有機溶媒を除去し、イミド化を行う。熱処理温度は $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim$

250℃である。熱処理時間は通常20秒～30分で適宜選択され、連続的でも断続的でもかまわない。耐熱性絶縁フィルムの両面に樹脂組成物を積層する場合、樹脂組成物を片面ずつ塗布・乾燥してもよく、両面同時に塗布・乾燥してもよい。必要に応じて、塗工した樹脂組成物表面に離型処理されたフィルムを積層しても良い。

[0049] 積層する樹脂組成物の厚みは適宜選択することができるが、0.1 μm～500 μm、好ましくは1 μm～100 μm、さらに好ましくは2 μm～50 μmである。

[0050] 本発明の積層フィルムを粘着テープとして使用する時は、耐熱性絶縁フィルムの片面あるいは両面に目的に応じて接着性改良処理が施されていてもよい。接着改良処理としては、常圧プラズマ処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの放電処理が好ましい。

[0051] 粘着テープに他の基材を圧着するにはプレス、ロールラミネータ等を用いることができる。温度をかけて圧着しても良いが、100℃以下、好ましくは80℃以下である。20～30℃の室温で圧着することが最も好ましい。圧着は空気中でも良く、窒素中でも良い。好ましくは真空中である。

[0052] 本発明の積層フィルムを粘着剤転写フィルムとして使用する時は、耐熱性絶縁フィルムの片面あるいは両面に目的に応じて離型処理が施されていてもよい。離型処理としては、シリコン樹脂、フッ素系樹脂等を塗工して処理されたものが好ましい。

[0053] 転写する時は、ガラス基板等の基材に、積層フィルムの樹脂組成物層を張り合わせて圧着する。圧着はプレス、ロールラミネータ等を用いることができ、必要あれば加熱して圧着しても良い。この時の温度は20℃以上、200℃以下、好ましくは180℃以下である。圧着は空気中でも良く、窒素中でも良い。好ましくは真空中である。

[0054] 転写した樹脂組成物層に他の基材を圧着するには、耐熱性絶縁フィルムを剥離した後、プレス、ロールラミネータ等を用いて圧着する。温度をかけて圧着しても良いが、100℃以下、好ましくは80℃以下である。20～3

0℃の室温で圧着することが最も好ましい。圧着は空気中でも良く、窒素中でも良い。好ましくは真空中である。

- [0055] 本発明においては、樹脂組成物をガラス基板等に直接塗布・乾燥しても良い。塗布方法としては、スピンコーター、スクリーン印刷、グラビアコーター、スリットダイコーター、バーコーターなどの方法が挙げられる。

実施例

- [0056] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ガラス転移温度、重量減少率、接着力の評価方法について述べる。

- [0057] (1) ガラス転移温度の測定

下記製造例1～18に記載のポリアミド酸樹脂溶液(PA1～PA18)を厚さ18 μ mの電解銅箔の光沢面に厚さ20 μ mになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、150℃で10分乾燥し、さらに窒素雰囲気下250℃で10分加熱処理を行って、ポリイミドに変換し、ポリイミド積層銅箔を得た。次に得られたポリイミド積層銅箔の銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、ポリイミドの単膜を得た。

- [0058] 得られたポリイミドの単膜約10mgをアルミ製標準容器に詰め、示差走査熱量計DSC-50(島津製作所(株)製)を用いて測定し(DSC法)、得られたDSC曲線の変曲点からガラス転移温度を計算した。80℃×1時間で予備乾燥した後、昇温速度20℃/分で測定を行った。

- [0059] (2) 重量減少率の測定

上記で得られたポリイミドの単膜約15mgをアルミ製標準容器に詰め、熱重量分析装置TGA-50(島津製作所(株)製)を用いて測定した。測定条件は、60℃で30分保持した後、昇温速度5℃/分で500℃まで昇温した。

- [0060] 得られた重量減少曲線から重量減少が始まる温度を読み出し、この温度を熱分解開始温度とした。

- [0061] (3) 接着力(常態)の測定

各実施例および比較例で得られたポリイミドフィルム積層ガラス基板上のポリイミドフィルムを10mm幅に切り目を入れ、10mm幅のポリイミドフィルムをT0Y0 BOLDWIN社製”テシロン”UTM-4-100にて引く張り速度50mm/分、90°剥離で測定した。

[0062] (4) ポリシロキサン系ジアミンの平均分子量の測定およびnの数値の算出

試料となるポリシロキサン系ジアミン5gをビーカーに採取し、ここに、IPA：トルエンが1：1の混合溶液を50mL入れ溶解した。次に、京都電子工業（株）製の電位差自動測定装置AT-610を用い、0.1N塩酸水溶液を攪拌しながら滴下し、中和点となる滴下量を求めた。得られた0.1N塩酸水溶液の滴下量から下式(3)を用いて平均分子量を算出した。

$$2 \times [10 \times 36.5 \times (\text{滴下量}(g)) / 5 = \text{平均分子量}] \quad (3)$$

次に、用いたポリシロキサン系ジアミンがn=1であった場合およびn=10であった場合の分子量を化学構造式から計算し、nの数値と分子量の関係を一次関数の関係式として求めた。この関係式に上記平均分子量をあてはめ、nの平均値を求めた。

[0063] 以下の製造例に示してある酸二無水物、ジアミンの略記号の名称は下記の通りである。

BPDA：3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
ODPA：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

BTDA：3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物
SIDA：1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン(分子量：248、式(1)においてn=1)

APPS1：α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン
(平均分子量：400、式(1)においてn=3)

APPS2：α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン

(平均分子量：860、式(1)において $n=9$)

APPS3： α ， ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン

(平均分子量：1600、式(1)において $n=19$)

APPS4： α ， ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン

(平均分子量：3000、式(1)において $n=37$)

APPS5： α ， ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン

(平均分子量：4400、式(1)において $n=57$)

44DAE：4，4'-ジアミノジフェニルエーテル

APB：1，3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン

33DDS：3，3'-ジアミノジフェニルスルホン

PDA：p-フェニレンジアミン

m-TB：2，2'-ジメチル-4，4'-ジアミノビフェニル

TPE-R：1，4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン

DMAc：N，N-ジメチルアセトアミド。

[0064] 製造例1 (ポリアミド酸樹脂溶液の重合)

温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、APPS2 86 g (0.1 mol)、44DAE 80.1 g (0.4 mol)をDMAc 1285 gと共に仕込み、溶解させた後、ODPA 155.1 g (0.5 mol)を添加し、室温で1時間、続いて60℃で5時間反応させて、20重量%のポリアミド酸樹脂溶液(PA1)を得た。

[0065] 製造例2～11 (ポリアミド酸樹脂溶液の重合)

酸二無水物、ジアミンの種類と仕込量を表1のように変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、30重量%のポリアミド酸樹脂溶液(PA2～PA11)を得た。

[0066]

[表1]

上段：組成比(モル%)／下段：仕込み量(g)

製造例	酸成分	ジアミン成分							溶媒		固形分濃度 (wt%)
		ODPA	SiDA	APPS1	APPS2	APPS3	APPS4	APPS5	44DAE	DMAc	
製造例1	PA-1	100			20				80	1285	20
		155.1			86.0				80.1		
製造例2	PA-2	100			55				45	1223	30
		186.1			284.3				54.1		
製造例3	PA-3	100			60				40	1269	30
		186.1			309.6				48.1		
製造例4	PA-4	100			80				20	1211	30
		155.1			344.0				20.0		
製造例5	PA-5	100			90				10	1288	30
		155.1			387.0				10.0		
製造例6	PA-6	100			100					1365	30
		155.1			430.0						
製造例7	PA-7		80						20	1280	30
			198.4						40.0		
製造例8	PA-8			80					20	1365	30
				256.0					32.0		
製造例9	PA-9					80			20	1280	30
						384.0			12.0		
製造例10	PA-10						80		20	1251	30
							480.0		8.0		
製造例11	PA-11							80	20	1141	30
								528.0	6.0		

[0067] 製造例12～18 (ポリアミド酸樹脂溶液の重合)

酸二無水物、ジアミンの種類と仕込み量を表2のように変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、30重量%のポリアミド酸樹脂溶液(PA12～P

A 1 8) を得た。

[0068] [表2]

【表2】

上段：組成比(モル%)／下段：仕込み量(g)

		酸成分				ジアミン							溶媒	固形分濃度 (wt%)
		ODPA	BPDA	BTDA	APPS2	44DAE	APB	33DDS	PDA	m-TB	TPE-R	DMAc		
製造例12	PA-12		100		80	20							1193	30
			147.1		344.0	20.0								
製造例13	PA-13			100	80	20							1225	30
				161.1	344.0	20.0								
製造例14	PA-14	100			80		20						1233	30
		155.1			344.0		29.2							
製造例15	PA-15	100			80			20					1223	30
		155.1			344.0			24.8						
製造例16	PA-16	100			80				20				1190	30
		155.1			344.0				10.8					
製造例17	PA-17	100			80						20		1214	30
		155.1			344.0						21.2			
製造例18	PA-18	100			80							20	1233	30
		155.1			344.0							29.2		

[0069] 実施例 1

厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス基板（コーニング社製）上に、製造例 3 で得られたポリアミド酸樹脂溶液（PA3）を、乾燥、イミド化後の厚みが $10\ \mu\text{m}$ になるようにスピコーターで回転数を調整して塗布し、 120°C で 10 分熱処理して乾燥した後、 250°C で 10 分熱処理して完全にイミド化を行い、ポリイミド樹脂積層ガラス基板を得た。

[0070] 上記方法で作成したポリイミド樹脂積層ガラス基板に、ポリイミドフイルム（“カプトン” 150 EN 東レ・デュボン（株）製）を重ね合わせ、 25°C の室温でハンプロールを用いてポリイミドフイルムを圧着し、ポリイミドフイルム積層ガラス基板を得た。

[0071] 得られたポリイミドフイルム積層ガラス基板の粘着力、ポリイミド樹脂のガラス転移温度、熱分解開始温度を表 3 にまとめた。

[0072] 実施例 2～4

ポリアミド酸樹脂溶液を表 3 のごとく変えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリイミドフイルム積層ガラス基板を得た。

[0073] 得られたポリイミドフイルム積層ガラス基板の粘着力、ポリイミド樹脂のガラス転移温度、熱分解開始温度を表 3 にまとめた。

[0074] 比較例 1、2

ポリアミド酸樹脂溶液を表 3 のごとく変えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリイミドフイルム積層ガラス基板を得た。

[0075] 得られたポリイミドフイルム積層ガラス基板の粘着力、ポリイミド樹脂のガラス転移温度、熱分解開始温度を表 3 にまとめた。

[0076]

[表3]

【表3】		ポリアミド酸樹脂 溶液	ポリシロキサンジアミ ン含有量 (mol%)	ガラス転移温 度 (°C)	粘着力 (g/cm)	熱分解開始温度 (°C)
	実施例1	PA-3	60	30	5	341
	実施例2	PA-4	80	10	12	340
	実施例3	PA-5	90	-8	30	345
	実施例4	PA-6	100	-12	25	315
	比較例1	PA-1	20	190	0	420
	比較例2	PA-2	55	43	0	384

[0077] 実施例の通り、ポリシロキサンジアミンの含有量が60モル%以上になると、ポリイミド樹脂のガラス転移温度が30℃以下になり、良好な粘着性を

示した。また、分解開始温度が300℃以上であり、高い耐熱性を示した。比較例では、ガラス転移温度が30より大きくなるため、粘着性を発現しなかった。

[0078] 実施例5

ポリアミド酸樹脂溶液をPA-9に変えた以外は、実施例1と同様の操作を行い、ポリイミドフィルム積層ガラス基板を得た。

[0079] 得られたポリイミドフィルム積層ガラス基板の粘着力、ポリイミド樹脂のガラス転移温度、熱分解開始温度を表4にまとめた。

[0080] 比較例3、4

ポリアミド酸樹脂溶液を表4のごとく変えた以外は、実施例1と同様の操作を行い、ポリイミドフィルム積層ガラス基板を得た。

[0081] 得られたポリイミドフィルム積層ガラス基板の粘着力、ポリイミド樹脂のガラス転移温度、熱分解開始温度を表3にまとめた。

[0082] 比較例5、6

ポリアミド酸樹脂溶液（PA-10、PA-11）が重合中にゲル化したため、粘着力、ガラス転移温度、分解改組温度の測定は不可能であった。

[0083]

[表4]

	ポリアミド酸 樹脂溶液	一般式(1)中のn数のn数	ガラス転移温度 (°C)	粘着力 (g/cm)	熱分解開始温度 (°C)
実施例2	PA-4	9	10	12	340
実施例5	PA-9	19	10	11	341
比較例3	PA-7	1	105	0	361
比較例4	PA-8	3	64	0	357
比較例5	PA-10	37	測定不可		
比較例6	PA-11	57	測定不可		

【表4】

[0084] 一般式(1)中のnが5〜30である実施例ではポリイミド樹脂のガラス転移温度が30℃以下になり、良好な粘着性を示した。また、分解開始温度が300℃以上であり、高い耐熱性を示した。比較例では、nが5未満であると、ガラス転移温度が高く、粘着性を示さず、30を超えるポリアミド

酸樹脂溶液がゲル化した。

[0085] 実施例 6 ～ 1 2

ポリアミド酸樹脂溶液を表 5 のごとく変えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリイミドフィルム積層ガラス基板を得た。

[0086] 得られたポリイミドフィルム積層ガラス基板の粘着力、ポリイミド樹脂のガラス転移温度、熱分解開始温度を表 5 にまとめた。

[0087] [表 5]

【表 5】

	ポリアミド酸樹脂 溶液	ガラス転移温 度(°C)	粘着力 (g/cm)	熱分解開始温度 (°C)
実施例 6	PA-12	17	9	346
実施例 7	PA-13	13	10	348
実施例 8	PA-14	9	60	348
実施例 9	PA-15	9	40	343
実施例 10	PA-16	12	8	354
実施例 11	PA-17	14	10	351
実施例 12	PA-18	11	9	349

[0088] 実施例 1 3

シリコン樹脂で離型処理した厚み 100 μ m、幅 250 mm のポリイミドフィルム（“カプトン” 300H 東レ・デュポン（株）製）に、製造例 4 で得られた耐熱性樹脂溶液（PA-4）を、乾燥、イミド化後の膜厚が 15 μ m になるようにコンマコーターで塗工後、120°C で 1 分、続いて 250°C で 1 分熱処理し、片面にポリイミド樹脂層を有するポリイミド樹脂積層フィルムを得た。次に、ポリイミド樹脂層上にシリコン樹脂で離型処理した厚み 38 μ m、幅 250 mm の PET フィルムを 25°C でラミネートし、保護フィルム付きポリイミド樹脂積層フィルムを得た。

[0089] 上記で得られた保護フィルム付きポリイミド樹脂積層フィルムを所定の大きさに切りだした後、保護フィルムである PET フィルムを剥がし、ホットプレート表面温度を 120°C に設定したホットプレート上に厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス基板（コーニング社製）を置き、ハンドロールでポリイミド樹脂積層フィルムを圧着した。次に、ポリイミドフィルムを剥がし、ポ

リイミド樹脂積層ガラス基板を得た。剥がしたポリイミドフィルムの剥離面を観察したところ、表面にポリイミド樹脂の残渣は無かった。

[0090] 上記方法で作成したポリイミド樹脂積層ガラス基板に、ポリイミドフィルム（“カプトン” 150EN 東レ・デュポン（株）製）を重ね合わせ、25℃の室温でハンドロールを用いてポリイミドフィルムを圧着し、ポリイミドフィルム積層ガラス基板を得た。得られたポリイミドフィルム積層ガラス基板の粘着力は11 g/cmであった。

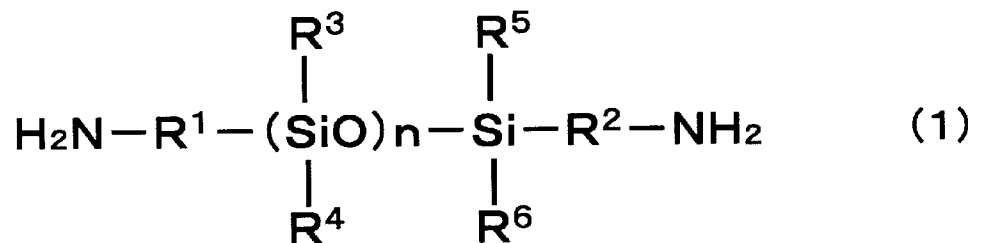
産業上の利用可能性

[0091] 本発明によれば、室温で良好な粘着性を示し、250℃以上の高温でも分解等による揮発分の発生が無い高耐熱性のポリイミド樹脂と、これを用いた粘着剤樹脂および粘着剤樹脂積層フィルムを提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも酸二無水物残基とジアミン残基を有し、ガラス転移温度が30℃以下であり、ジアミン残基として、一般式(1)で表されるポリシロキサン系ジアミンの残基を含むことを特徴とするポリイミド樹脂。

[化1]



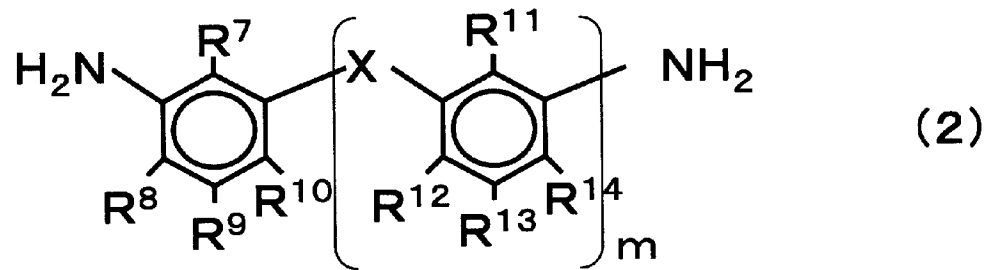
(nは自然数であって、ポリシロキサン系ジアミンの平均分子量から算出される平均値が5～30の範囲である。R¹およびR²は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキレン基またはフェニレン基を示す。R³～R⁶は、それぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～30のアルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

[請求項2] ジアミン残基として、一般式(1)で表されるポリシロキサン系ジアミンの残基を全ジアミン残基中60モル%以上含む請求項1記載のポリイミド樹脂。

[請求項3] ジアミン残基として、さらに芳香族ジアミンの残基を全ジアミン残基中1～40モル%含む請求項1または2記載のポリイミド樹脂。

[請求項4] 前記芳香族ジアミンが一般式(2)で表される芳香族ジアミンであることを特徴とする請求項3記載のポリイミド樹脂。

[化2]



(m は1～3の範囲の整数を示す。 X はO、 SO_2 、CO、 CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ および $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ から選ばれる基を示す。 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{14}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン、カルボキシ基、スルホン基、ニトロ基およびシアノ基から選ばれる基を示す。)

- [請求項5] 前記一般式(2)で表される芳香族ジアミンが、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンまたは3,3'-ジアミノジフェニルスルホンであることを特徴とする請求項4記載のポリイミド樹脂。
- [請求項6] 酸二無水物残基が芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基である請求項1～5のいずれかに記載のポリイミド樹脂。
- [請求項7] 少なくとも請求項1～6のいずれかに記載のポリイミド樹脂を含む樹脂組成物。
- [請求項8] ガラス転移温度が30℃以下である請求項7記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に、請求項7または8記載の樹脂組成物を積層した積層フィルム。
- [請求項10] 樹脂組成物を積層する耐熱性絶縁フィルムの表面が、離型処理されている請求項9記載の積層フィルム。
- [請求項11] 請求項9または10記載の積層フィルムにおいて、積層した樹脂組成物表面に、離型処理されたフィルムをさらに積層した積層フィルム。