

(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2005-290184

(P2005-290184A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/65	C O 8 G 18/65	4 F 1 0 0
B32B 15/08	B 3 2 B 15/08	4 J 0 0 2
C08G 73/14	C O 8 G 73/14	4 J 0 3 4
C08K 3/36	C O 8 K 3/36	4 J 0 4 3
C08L 79/08	C O 8 L 79/08	C
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 18 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-106684 (P2004-106684)	(71) 出願人	000168414
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004. 3. 31)		荒川化学工業株式会社
			大阪府大阪市中央区平野町 1 丁目 3 番 7 号
		(72) 発明者	泉本 和宏
			大阪市鶴見区鶴見 1 丁目 1 番 9 号荒川化学
			工業株式会社研究所内
		(72) 発明者	濱澤 晃久
			大阪市鶴見区鶴見 1 丁目 1 番 9 号荒川化学
			工業株式会社研究所内
		(72) 発明者	合田 秀樹
			大阪市鶴見区鶴見 1 丁目 1 番 9 号荒川化学
			工業株式会社研究所内
		F ターム (参考)	4F100 AB01B AB33B AK50A BA02 BA07
			EH46A EJ08A GB41 JB06 JG04
			JJ03 JL11
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドイミド樹脂、メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂組成物、硬化膜および金属箔積層体

(57) 【要約】

【課題】 ポリアミドイミド樹脂の本来の性能である高い耐熱性を保持したまま、金属箔に対する密着性、低誘電率、低吸水性を改善し、硬化収縮が極めて少なく、反りのない硬化被膜を提供しうるポリアミドイミド樹脂、当該樹脂組成物、当該樹脂組成物を用いて得られる硬化膜、および金属箔積層体を提供すること。

【解決手段】 ジヒドロキシシロキサン (a 1)、ジイソシアネート化合物 (a 2) およびトリカルボン酸無水物 (a 3) を反応させることにより得られる分子末端にカルボキシル基または酸無水物基を有するポリアミドイミド樹脂；前記ポリアミドイミド樹脂 (A) と、エポキシアルコール (b 1) とメトキシシラン部分縮合物 (b 2) との脱メタノール反応によって得られるエポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物 (B) とを反応させてなるメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

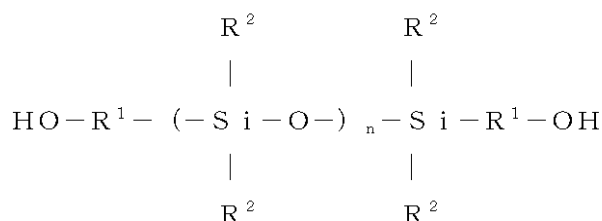
ジヒドロキシシロキサン (a 1)、ジイソシアネート化合物 (a 2) およびトリカルボン酸無水物 (a 3) を反応させることにより得られる分子末端にカルボキシル基または酸無水物基を有するポリアミドイミド樹脂。

【請求項 2】

ジヒドロキシシロキサン (a 1) が

一般式 (1) :

【化 1】



(式中、 R^1 は独立して炭素数 2 ~ 6 のメチレン基またはフェニレン基を示し、 R^2 は独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはフェニル基を示し、繰返し単位数 n は 3 ~ 30 を示す) で表されるものである請求項 1 記載のポリアミドイミド樹脂。

【請求項 3】

ジヒドロキシシロキサン (a 1) の使用量がポリアミドイミド樹脂の 1 重量 % 以上 95 重量 % 未満である請求項 1 または 2 に記載のポリアミドイミド樹脂。

【請求項 4】

ジヒドロキシシロキサン (a 1)、ジイソシアネート化合物 (a 2) およびトリカルボン酸無水物 (a 3) の各使用割合が、 $[(a 3) \text{ のモル数}] / [(a 2) \text{ のモル数} - (a 1) \text{ のモル数}] = 1.0 \sim 2.0$ である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂 (A) と、エポキシアルコール (b 1) とメトキシシラン部分縮合物 (b 2) との脱メタノール反応によって得られるエポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物 (B) とを反応させてなるメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂。

【請求項 6】

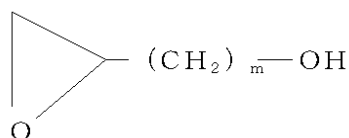
メトキシシラン部分縮合物 (b 2) が、当該 1 分子中に Si 原子を平均個数で 2 ~ 100 有するものである請求項 5 記載のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂。

【請求項 7】

エポキシアルコール (b 1) が

一般式 (2) :

【化 2】



(式中、 m は 1 ~ 10 の整数を示す) で表される化合物である請求項 5 または 6 に記載のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂。

【請求項 8】

メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂が、当該硬化残分中のシリカ含有

10

20

30

40

50

率 1 % 以上 3 0 % 未満のものである請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂または請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂、および有機溶剤を含有することを特徴とするポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項 10】

さらにフィラーを含有してなる請求項 9 に記載のポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項 11】

フィラーがシリカである請求項 10 記載のポリアミドイミド樹脂組成物。

10

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜。

【請求項 13】

請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂組成物を金属箔上に塗布し、次いで加熱硬化させて得られる金属箔積層体。

【請求項 14】

加熱温度が 230 以下である請求項 13 記載の金属箔積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明はポリアミドイミド樹脂、メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂、当該ポリアミドイミド樹脂またはメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物を含有するポリアミドイミド樹脂組成物、当該ポリアミドイミド樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜および当該ポリアミドイミド樹脂組成物を用いることにより得られる金属箔積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電化製品や電子機器の軽薄短小化に伴う内部部品の小型化により、電化製品・電子機器に用いられる回路基板の小型化・高密度化が求められている。回路の小型化や高密度化を実現するために、電気的性質等の各種物性、例えば耐熱性、絶縁性、低カール性、銅箔への接着性などに優れた材料が求められている。

30

【0003】

そのため、密着性等を向上させるべく、ポリアミド樹脂に特定のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂を混合したポリアミドイミド樹脂組成物（特許文献 1 参照）を用いる方法や、特定の粘度、酸価等を有するポリアミドイミド樹脂を用いる方法（特許文献 2 参照）、トリアルキルアミンやアルコキシ化メラミン樹脂を用いる方法（特許文献 3 参照）等が提案されているが、いずれの方法においても十分な密着性や力学強度を達成することができなかった。

【0004】

ところで、本出願人は、分子末端をアルコキシシランで変性したシラン変性ポリアミドイミド樹脂を用いて得られる硬化膜により、ポリアミドイミドが有する柔軟性を保持しつつ、ポリアミドイミドより優れた弾性率や耐摩耗性を達成することができるということを見出した（特許文献 4 参照）が、耐熱性、絶縁性、金属箔に対する接着性、低吸水性等の各種性能について更なる向上が望まれている。

40

【0005】

【特許文献 1】特開平 7 - 238138 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 292319 号公報

【特許文献 3】特開平 10 - 247422 号公報

【特許文献 4】特開 2001 - 240670 号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、ポリアミドイミド樹脂の本来の性能である高い耐熱性を保持したまま、金属箔に対する密着性、低誘電率、低吸水性を改善し、硬化収縮が極めて少なく、反りのない硬化被膜を提供しうるポリアミドイミド樹脂、当該樹脂組成物、当該樹脂組成物を用いて得られる硬化膜、および金属箔積層体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】

【0007】

本発明者は前記課題を解決すべく鋭意検討を行なったところ、特定のポリアミドイミド樹脂やその樹脂組成物を用いることにより、前記課題を解決しうる硬化物や金属箔積層体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

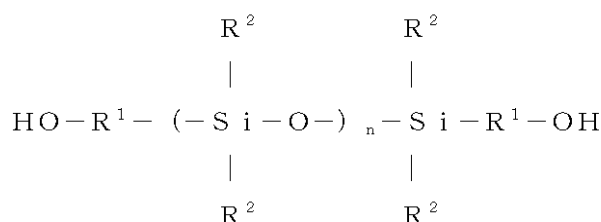
【0008】

すなわち、本発明は、ジヒドロキシシロキサン（a1）とジイソシアネート化合物（a2）、トリカルボン酸無水物（a3）から得られる分子末端にカルボキシル基または酸無水物基を有するポリアミドイミド樹脂（発明1）；

ジヒドロキシシロキサン（a1）が一般式（1）：

【0009】

【化1】



【0010】

（式中、R¹は独立して炭素数2～6のメチレン基またはフェニレン基を示し、R²は独立して炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、繰返し単位数nは3～30を示す）で表されるものである発明1に記載のポリアミドイミド樹脂（発明2）

；ジヒドロキシシロキサン（a1）の使用量がポリアミドイミド樹脂の1%以上95%未満である発明1または2に記載のポリアミドイミド樹脂（発明3）；

ジヒドロキシシロキサン（a1）、ジイソシアネート化合物（a2）およびトリカルボン酸無水物（a3）の各使用割合が、[(a3)のモル数]/[(a2)のモル数-(a1)のモル数]=1.0～2.0である発明1～3のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂（発明4）；

請求項1～4のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂（A）と、エポキシアルコール（b1）とメトキシシラン部分縮合物（b2）との脱メタノール反応によって得られるエポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物（B）とを反応させてなるメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂（発明5）；

メトキシシラン部分縮合物（b2）が、当該1分子中にSi原子を平均個数で2～100有するものである発明5記載のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂（発明6）；

エポキシアルコール（b1）が一般式（2）：

【0011】

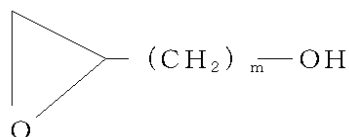
10

20

30

40

【化 2】



【0012】

(式中、 m は1～10の整数を示す)で表される化合物である発明5または6に記載のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂(発明7)；

メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂が、当該硬化残分中のシリカ含有率1%以上30%未満のものである発明2～7のいずれかに記載のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂(発明8)；

発明5～8のいずれかに記載のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂および極性溶剤を含有することを特徴とするポリアミドイミド樹脂組成物(発明9)；

さらにフィラーを含有してなる発明9に記載のポリアミドイミド樹脂組成物(発明10)；

フィラーがシリカである発明10記載のポリアミドイミド樹脂組成物(発明11)；

発明9～11のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜(発明12)；

発明9～11のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂組成物を金属箔上に塗布し、ついで加熱硬化させて得られる金属箔積層体(発明13)；

加熱温度が230℃以下である発明13記載の金属箔積層体(発明14)に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明のポリアミドイミド樹脂や当該樹脂組成物を使用すると、ポリアミド樹脂の本来の性能である高い耐熱性と絶縁性を保持したまま、金属箔に対する接着性と低吸水性に優れ、硬化収縮が極めて少なく反りがない硬化被膜を提供できる。また、本発明のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂や当該樹脂組成物を使用することにより、さらに吸水率を低減し、誘電率を低下させることができる。

【0014】

すなわち、本発明1によれば、ポリアミド樹脂の本来の性能である高い耐熱性と絶縁性を保持したまま、低吸水性に優れ、硬化収縮が極めて少なく反りがない硬化被膜を提供できる有機溶媒に溶解できるポリアミドイミド樹脂組成物の原料となるポリアミドイミド樹脂を提供することができる。

本発明2によれば、得られる硬化膜の反りを生じにくくすることができ、安価にポリアミドイミド樹脂を製造することができる。

本発明3によれば、得られる硬化膜の柔軟性および吸水率を向上させることができる。

本発明4によれば、得られる硬化膜の柔軟性を向上させることができる。

本発明5によれば、さらに密着性、耐熱性を向上させることができる。

本発明6によれば、目的物の収率を高めることができる。

本発明7によれば、エポキシ基含有メトキシシリル部分縮合物(B)とポリアミドイミド樹脂(A)の反応性を向上させることができる。

本発明8によれば、密着性、耐熱性を向上させることができ、かつ金属箔とした際の反りを防止することができる。

本発明9によれば、取り扱い性を向上させることができ、作業効率がよくなる。

本発明10によれば、線膨張率を低下させることができる。

本発明11によれば、著しく線膨張率を低下させることができる。

本発明12によれば、伸張率が大きく、柔軟性があり、吸水率が低く、誘電率の低い硬化膜を提供できる。

本発明13によれば、反りが生じにくく、銅との密着性が高い金属箔積層体を提供できる

。本発明 14 によれば、エネルギー効率が良く生産性が高まるうえ、金属箔の酸化を防止することができる。

そのため、本発明のポリアミドイミド樹脂やポリアミドイミド樹脂組成物から得られる硬化膜は、複写機や OA 機器などの耐熱ベルト、エンジン、ガasket、エアコン等の自動車部品用コーティング剤の他、電線被覆剤、半導体層間絶縁材料、ビルドアップ基板用コーティング剤、レジストインキ、導電ペースト等の電気絶縁材料として有用である。また本発明の金属箔積層体は、フレキシブルプリント基板用銅張り板、TAB テープ、COF テープとして好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0015】

本発明のポリアミドイミド樹脂 (A) (以下、(A) 成分という) は、ジヒドロキシシロキサン (a1) (以下、成分 (a1) という)、ジイソシアネート化合物 (a2) (以下、成分 (a2) という) およびトリカルボン酸無水物 (a3) (以下、成分 (a3) という) を反応させることにより得られる分子末端にカルボキシル基または酸無水物基を有するものである。

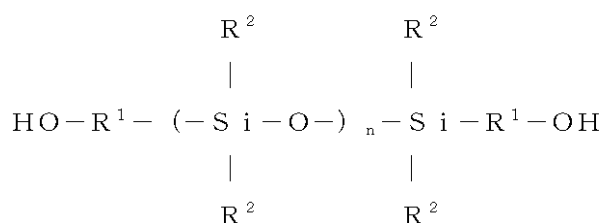
【0016】

成分 (a1) としては、ケイ素原子に直結したアルキル基またはフェニル基を有し、シロキサン結合を連続単位とするポリシロキサンの分子末端に水酸基を有する高分子化合物である。成分 (a1) としては、例えば一般式 (1) :

20

【0017】

【化 3】



30

【0018】

で表される化合物が挙げられる。一般式 (1) 中、 R^1 は、互いに独立して炭素数が 2 ~ 6 のメチレン基またはフェニレン基であり、好ましくは炭素数 3 ~ 5 のメチレン基である。炭素数を 2 ~ 6 程度とすることで、硬化膜の耐熱性が良好になるため好ましい。 R^2 は、互いに独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはフェニル基を示し、繰返し単位数 n は 3 ~ 30 程度、好ましくは 3 ~ 20 である。 n が 3 より小さいと反りが生じやすくなる傾向があり、また n の数が 30 を超えると有機溶媒に対する溶解性が低下する傾向があるので、前記程度のものが適当である。成分 (a1) の具体例としては、 α , ω -ビス (2-ヒドロキシエチル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (3-ヒドロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (4-ヒドロキシブチル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (5-ヒドロキシペンチル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス [3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピル] ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス [3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル] ポリジメチルシロキサンなどを例示でき、これらは 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用される。これらは市販品をそのまま用いることができ、例えば、 α , ω -ビス (3-ヒドロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン (ダウコーニングアジア (株) 製 ペインタッド 8579、DK X8-8579-4、旭化成ワッカーシリコーン (株) 製 IM-11) などがあげられる。

40

【0019】

成分 (a1) の使用量は、(A) 成分の 1 重量%以上 95 重量%未満、好ましくは 10 ~ 70 重量%であることが好ましい。1 重量%未満であると得られる硬化膜の柔軟性が低

50

下する傾向にあり、また95%以上では硬化膜表面がタックを有する傾向がある。更にフレキシブルプリント基板として、本発明の金属箔積層体を使用するためには、前記の値は20~60重量%程度とすることが好ましい。20重量%以上とすることで金属箔積層体の反りを防止することができ、また60重量%以下とすることで硬化膜表面のタックの発生を防止することができる。

【0020】

本発明に用いる成分(a2)としては、特に制限されず、公知のポリイソシアネート化合物を用いることができる。具体的には、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、水添m-キシレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。これらのうちでは耐熱性の点から芳香族イソシアネートが好ましく、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートが特に好ましい。これらは単独で使用してもよいが、単独で使用した場合には結晶性が高くなる傾向があるため、2種類以上を組み合わせ使用することが好ましい。

【0021】

本発明に用いる成分(a3)としては、酸無水物基を有する3価のカルボン酸またはその誘導体であれば特に制限されず、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、トリメリット酸無水物、ブタン-1,2,4-トリカルボン酸無水物、ナフタレン-1,2,4-トリカルボン酸無水物等が挙げられる。なお、必要に応じて、成分(a3)の一部をピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニル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、2,3,5,6-ピリジ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、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-スルホニルジフタル酸二無水物、m-ターフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2,3-または3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-または3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス[4-(2,3-または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、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(2,3-または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、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ-[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テトラカルボン酸二無水物、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、ブタジエン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシジ安息香酸等の芳香族ジカルボン酸などに置換してもよい。これらの使用量は、酸無水物基を有する3価のカルボン酸またはその誘導体の総量に対して10モル%未満とすることが好ましい。これらの使用量が10モル%以上となる場合には、成分(a1)、成分(a2)との反応性が低下し、作業性が低下する傾向にある。

【0022】

(A)成分は、成分(a1)、成分(a2)および成分(a3)を公知の方法で反応させることにより得られる。具体的には、例えば、各成分を同時に、または逐次に添加して反応させる方法が採用できる。なお、成分(a1)~成分(a3)を反応させる際には、主

10

20

30

40

50

に以下の(1)～(4)の各反応が進行すると推定される。すなわち、(1)：成分(a1)の分子末端に存在する水酸基は、成分(a2)のイソシアネート基と反応してウレタン結合を生成する；(2)：成分(a3)の酸無水物基と反応してエステル結合を形成する；(3)：成分(a2)のイソシアネート基と成分(a3)の酸無水物基が反応してイミド結合を形成する；(4)：成分(a2)のイソシアネート基が成分(a3)のカルボン酸基と反応しアミド結合を生じる、といった反応が推定される。なお、成分(a1)の分子末端に存在する水酸基と成分(a3)の酸無水物基との反応によって生じるエステル結合は、成分(a1)の分子末端に存在する水酸基と成分(a2)のイソシアネート基とが反応して生成するウレタン結合よりも加水分解しやすいため、耐加水分解性が要求される用途では、特に成分(a1)および成分(a2)を反応させた後に成分(a3)を反応系に添加して反応させる逐次反応法による製造方法を採用することが好ましい。

10

【0023】

(A)成分を製造する際の前記構成成分の反応割合は、実質的にカルボキシル基および/または酸無水物基が分子末端に残存する割合であれば特に限定されない。(a1)～(a3)の使用量としては、[(a3)のモル数]/[(a2)のモル数 - (a1)のモル数] = 1.0～2.0程度とすることで、硬化膜の柔軟性を向上させることができるため好ましく、[(a3)のモル数]/[(a2)のモル数 - (a1)のモル数] = 1.01～1.50とすることがより好ましい。なお、(a1)成分の使用割合が、(A)成分の固形分中の5～70重量%程度とすることで柔軟性を著しく向上させることができるため好ましい。反応温度としては、通常、60～180程度である。このようにして得られる(A)成分は、通常、重量平均分子量が5,000～10万(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算値)程度である。

20

【0024】

本発明のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂は前記(A)成分と、エポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物(B)(以下、(B)成分という)とを反応させることにより得られる。

【0025】

本発明で使用される(B)成分は、エポキシアルコール(b1)(以下、成分(b1)という)と、メトキシシラン部分縮合物(b2)(以下、成分(b2)という)との脱メタノール反応によって得られる。

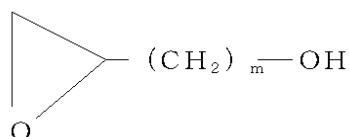
30

【0026】

(b1)成分としては、分子中にエポキシ基および水酸基を有するものであれば、特に制限されず公知のものを使用することができる。(b1)成分として、一般式(2)：

【0027】

【化2】



40

【0028】

(式中、mは1～10の整数を表す。)で表される化合物を用いることにより、得られる硬化膜の柔軟性を向上させることができるため好ましい。なお、一般式(2)において、mが3以上のものを用いた場合には(b1)成分の毒性が低くなるため安全衛生上好ましく、また硬化膜の柔軟性を著しく向上させることができるため特に好ましい。

【0029】

成分(b2)としては、一般式(3)： $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ で表される加水分解性メトキシシランモノマーを、酸または塩基触媒、および水の存在下で加水分解し、部分的に縮合させて得られるものを用いることができる。当該成分(b2)の1分子中のSiの平均個数は2～100程度であることが好ましく、さらに好ましく

50

は、3～8である。Siが2未満であると、成分(b1)との脱メタノール反応の際、反応せずメタノールと一緒に系外に流出するメトキシラン類の量が増える傾向がある。また、100を超えると、成分(b1)との反応性が悪くなりやすく、目的とする(B)成分が得られにくくなりやすい。

【0030】

成分(b1)と成分(b2)との使用割合は、特に限定されないが、通常は、(成分(b2)中のメトキシ基の当量)/(成分(b1)中の水酸基の当量)=1/0.3～1/0.01程度となる仕込み比率で脱メタノール反応させることが好ましい。

【0031】

前記仕込み比率において、該比率が大きくなると、未反応の成分(b2)の割合が増加する傾向があり、また該比率が小さくなると、残存する未反応の成分(b1)によって硬化物の耐熱性が悪くなる傾向があるため、前記仕込み比率は、1/0.25～1/0.05とするのがより好ましい。

10

【0032】

成分(b1)と成分(b2)との当該反応は、例えば、これら各成分を仕込み、加熱して副生するメタノールを留去しながら行なう。反応温度は、通常、50～150程度、好ましくは70～110である。尚、110を超える温度で脱メタノール反応させると、成分(b2)の縮合に伴って、反応生成物の分子量が大きくなりすぎ、高粘度化やゲル化しやすくなる傾向がある。このような場合には、脱メタノール反応を、反応途中で停止させる等の方法により、高粘度化、ゲル化を防止できる。

20

【0033】

また、前記成分(b1)と成分(b2)との脱メタノール反応に際しては、反応促進のために従来公知の触媒の内、オキシラン環を開環しないものを使用することができる。該触媒としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、カドミウム、マンガン等の金属；これら金属の酸化物、有機酸塩、ハロゲン化物、アルコキシド等が挙げられる。これらの中でも、特に、有機錫、有機酸錫が好ましく、具体的には、ジブチル錫ラウレート、オクチル酸錫等が有効である。

【0034】

また、前記反応は溶剤中で行うこともできる。溶剤としては、成分(b1)と成分(b2)を溶解するものであれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、キシレン等の非プロトン性有機溶剤を用いることが硬化膜中に溶剤が残存した場合であっても、導電性に影響を与えにくいため好ましい。

30

【0035】

なお、(B)成分を構成するすべての分子がエポキシ基を含有する必要はなく、前記割合となるエポキシ基を含有していればよい。即ち、当該(B)成分は、未反応の成分(b2)を上限20重量%程度まで含んでいてもよい。

【0036】

本発明のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂は、前記(A)成分と、(B)成分とを反応させて得られる。この反応は、主に、(A)成分のカルボキシ基および/または酸無水物と(B)成分のエポキシ基との間で生じる、オキシラン環の開環エステル化反応である。ここで、(B)成分のメトキシシリル基自体は、反応系内に存在する水分等によって消費されることも考えられるが、通常は開環エステル化反応には関与しないため、通常、メトキシシリル基は、該シラン変性ポリイミドシロキサン樹脂中に60%以上残存することになる。なお、メトキシシリル基の80%以上を残存させることにより、金属箔への密着性を向上させることができ、ゲル化を防止することができるため好ましい。

40

【0037】

50

前記メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造は、(A)成分と(B)成分を仕込み、加熱して開環エステル化反応させることにより行われる。反応温度は、通常、40～130 程度、好ましくは70～110 である。反応温度が40 未満であると反応時間が長くなり、また130 を超えると副反応であるメトキシシリル部位同士の縮合反応が進行しやすくなるため、いずれも好ましくない。反応温度が40～130 程度の場合の全反応時間は、通常1～7時間程度である。

【0038】

メトキシシリル基含有シラン変性ポリイミドシロキサン樹脂の硬化残分(硬化残分の意味は後述参照)中のシリカ含有率は、1%以上30%未満であることが好ましい。シリカ分が1%未満であると、本発明の効果が得られにくくなりやすく、また30%以上であると、当該塗布層が硬化時に収縮して、金属箔積層体に僅かではあるが反りが生じる傾向がある。

10

【0039】

なお、当該反応は、溶剤の存在下で行うことが好ましい。当該溶剤としては、(A)成分と(B)成分とともに溶解する有機溶剤であれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドンやジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノンなどが使用できる。また、前記(A)成分と成分(b2)を析出しない範囲で、これらの良溶媒に対し、キシレンやトルエン等の貧溶媒を、溶媒全体の30重量%以下の範囲で使用してもよい。

【0040】

反応系内へ前記溶剤を添加使用する方法は、特に限定されないが、通常は、(i)(A)成分を合成する時に加えた溶剤をそのまま使用する。；(ii)成分(b1)と成分(b2)とから(B)成分を合成する時に加えた溶剤をそのまま使用する。；(iii)(A)成分と(B)成分との反応の前に加える；の3つの態様から少なくとも1つを選択採用すればよい。

20

【0041】

また、(A)成分と(B)成分の反応には、反応を促進するための触媒を使用できる。例えば、1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、ベンズイミダゾール等のイミダゾール類；トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等を挙げることができる。触媒は、(A)成分100重量部に対し、0.1～5重量部程度の割合で使用するのが好ましい。

30

【0042】

本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、前記使用量がポリアミドイミド樹脂または前記メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂(以下、単にポリアミドイミド樹脂という場合には、ポリアミドイミド樹脂(A)または前記メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂を示す)、および有機溶剤を含有するものである。

40

本発明のメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂を含有するポリアミドイミド樹脂組成物は、前記のようにして得られたメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂を必須構成成分として含有するものであり、当該シラン変性ポリアミドイミド樹脂は、その分子中に(B)成分に由来するメトキシシリル基を有している。当該メトキシシリル基は、溶剤の蒸発や加熱処理により、または水分(湿気)との反応より、ゾル-ゲル反応や脱メタノール縮合反応して、相互に縮合した硬化物を形成する。かかる硬化物は、ゲル化した微細なシリカ部位(シロキサン結合の高次網目構造)を有するもので

50

ある。また本発明の本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は更にフィラーを含有させることができ、これにより硬化膜の寸法安定性を向上させることができる。

【0043】

なお、本発明のポリアミドイミド樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲で、所望により、従来公知のポリアミドイミド樹脂、前記成分(b2)、(B)成分等を適宜配合してもよい。

【0044】

前記ポリアミドイミド樹脂組成物は、通常、硬化残分10～70重量%程度の液状であるのが適当である。また、その溶媒としては、例えば、前記の開環エステル化反応に用いた溶媒や、エステル系、ケトン系、アルコール系、フェノール系等の有機溶剤を使用できる。有機溶剤を用いることにより、粘度を調整し、取り扱い性を向上させることができる。また、当該溶剤に、キシレン、トルエン等の樹脂組成物に対する溶解性が悪い溶媒を併用することもできる。

【0045】

また、前記ポリアミドイミド樹脂組成物は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの少なくとも1種の有機溶剤を含有してもよく、(A)成分と(B)成分の各製造時に使用した有機溶剤と合計して、各組成物中は、有機溶剤を10重量%以上程度含有していることが好ましい。10%未満であると、前記ポリアミドイミド樹脂組成物が室温で高粘度となるため取り扱い性が悪くなる傾向がある。

【0046】

前記ポリアミドイミド樹脂組成物におけるポリアミドイミド樹脂の含有量は、特に限定されないが、通常、当該ポリアミドイミド樹脂組成物の硬化残分中の20重量%以上であることが好ましい。ここで硬化残分とは前記ポリアミドイミド樹脂組成物を塗布した後、ゾル-ゲル硬化やイミド化させて、揮発性成分を除いて得られる固形分を意味し、ポリアミドイミド樹脂組成物を100μm以下で塗布した後、200で2時間程度、乾燥、硬化させた後の固形物のことである。

【0047】

ポリアミドイミド樹脂組成物から得られる硬化膜と金属箔の線膨張率に大きな差があった場合、金属箔積層体に反りが生じ得る。そのため当該ポリアミドイミド樹脂組成物に従来公知のフィラーを添加し、当該線膨張率を金属箔の線膨張率に近づけるのがよい。フィラーとしては、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化マグネシウムなどの酸化物、カオリン、タルク、モンモリロナイトなどの複合酸化物、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸第三カルシウム、リン酸第二カルシウム、リン酸第一カルシウムなどのリン酸塩などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらフィラーの中でもメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物の安定性、フィラーの分散性、反り抑制の効果を考慮すると、シリカを用いるのが最も好ましい。通常、フィラーは、平均粒子径としては0.01μm以上5μm以下程度の範囲が好ましい。0.01μm未満のフィラーは高価で汎用性が乏しく5μmを超えるものでは分散性が得られず、沈降する傾向がある。またシラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物は、フィラーの分散性に優れるため、フィラーの配合量としては格別限定されないが、硬化膜中に占めるフィラーの重量割合が90%以下であることが好ましい。90%を超えると硬化膜の柔軟性が失われる傾向がある。なお、当該フィラーの添加方法は、ポリアミドイミド樹脂組成物を使用して製膜する迄の段階であれば特に制限はなく、例えば、(A)成分の重合段階や、(A)成分と(B)成分との反応の際に、添加してもよく、また製膜の際に添加してもよい。

【0048】

また、前記ポリアミドイミド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、各種用途の必要に応じて、有機溶剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、離型剤、表面処理剤、粘度調節剤、カップリング剤等を

配合してもよい。

【0049】

本発明のポリアミドイミド樹脂組成物を、金属箔に塗工した後、加熱乾燥、硬化することにより、所望の金属箔積層体が得られる。金属箔積層体中の硬化膜は、メトキシシリル基含有シラン変性ポリイミドシロキサン樹脂のメトキシシリル基やフィラー（シリカの場合）から由来するシリカ（ SiO_2 ）部位を有している。

【0050】

また、本発明のポリアミドイミド樹脂組成物から得られる硬化膜は、低吸水性で絶縁性が高いが、特に金属箔積層体をFPCやTAB、COFに使用する場合には、1kHzでの誘電率が3.5程度以下、吸水率が2%未満になるように調整することが好ましい。誘電率が3.5より大きいと、絶縁性を十分に得るには硬化膜の膜厚が厚くなり過ぎ、吸水率が2%以上であると、寸法安定性が悪化したり、金属箔積層体の反りが生じる場合がある。

10

【0051】

金属箔積層体に用いる金属箔としては、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔またはステンレス箔等を例示することができる。これらの中でも電解銅箔や圧延銅箔が導電性、耐熱性、力学強度、表面平滑性が優れており好ましい。一般にFPCやTAB用には接着剤との密着性を得る目的で、銅箔の接着面の表面粗度を上げた表面処理銅箔が使用されているが、ポリアミドイミド樹脂組成物から得られるキャスト膜は、接着剤を使用しなくても金属箔との密着性が極めて良好であるため、また格別に表面粗化する必要がなく、未処理銅箔やファインピッチ、高周波対応の粗度の低い金属箔でも十分な密着性が得られる。そのため、金属箔として、表面粗度の余り大きくない、特に金属箔積層体としては表面粗さ（ R_z ）が7 μm 以下、特に R_z が2.2 μm 以下の銅箔を用いるのが好ましい。金属箔の厚さは格別制限されないが、ファインピッチ基板に用いるには70 μm 以下、特に20 μm 以下であることが好ましい。

20

【0052】

本発明のポリアミドイミド樹脂組成物を金属箔上で乾燥、硬化させる場合、溶剤などの揮発分の急激な飛散による発泡を抑制するため、通常は2段階以上で行うことが好ましい。そのため、硬化温度および加熱時間は特に限定されない。なを硬化温度は、通常230以下とすることが、エネルギー効率が良く生産性が高まるうえ、金属箔の酸化を防止することができるため好ましい。なお、メトキシシリル基含有シラン変性ポリイミドシロキサンを使用する場合には、使用したメトキシシリル基含有シラン変性ポリイミドシロキサンがゾル-ゲル反応の際に副生するメタノールの量、および溶剤の種類、硬化膜の膜厚などを考慮して、適宜決定する事が好ましく、1段階目は主に溶剤の乾燥を目的として80~150で1~30分の条件とするのが好ましい。次いで130~230、好ましくは150以上210未満で、1~180分加熱することにより、残存溶剤を完全に除くとともにゾル-ゲル硬化を完了させる。

30

【0053】

また、フィラーを添加したポリアミドイミド樹脂組成物を金属箔上に塗布し、乾燥、硬化して得られる金属箔積層体における、金属箔/硬化膜の密着強度は、当該樹脂組成物を構成するフィラーの種類や量によっては低下する場合もあるが、このような場合には、フィラーを含有しない樹脂組成物を金属箔上に塗布し、乾燥、硬化させることにより、線膨張率は高いが、金属箔への密着性に優れる硬化膜を形成させた後、更に線膨張率の低い硬化膜を形成し得るフィラーを含有した樹脂組成物、または線膨張率が30ppm以下である従来公知のポリイミド樹脂を塗布し、乾燥、硬化させることで、前記不利を解消できる。この時、ポリアミドイミド樹脂組成物から生成する硬化膜の厚みは10 μm 以下とすることが、金属箔積層体の反りを抑制する上で好ましい。

40

【0054】

また、これらの絶縁層の膜厚は、当該用途に応じて適宜に決定すればよいが、FPCおよびTABに用いる場合には、金属箔を除く硬化膜の厚みが3~100 μm 程度、特に5

50

～ 50 μmであるのが好ましい。

【0055】

片面に金属箔が接着した金属箔積層体において、ポリアミドイミド樹脂層側にメッキを施すことにより、両面金属箔積層体とすることもできる。当該金属メッキ方法としては、無電解メッキ法、無電解メッキ法と電解メッキ法との併用法、パルスメッキ法、熱溶解法、プラズマ法、スパッタ法等の公知の方法を採用し得るが、量産性の点で、無電解メッキ法、無電解メッキと電解メッキとの併用が特に好ましい。なお、無電解メッキ法とは、触媒となる金属を基材の表面および内壁に析出させ、次いで銅等を無電解メッキ法で析出させてメッキさせる方法である。また、無電解メッキと電解メッキの併用法は、無電解メッキを薄く析出させ、次いで金属を電解メッキにて厚付けしてメッキさせる方法である。本発明では、メッキ金属としては、特に限定されず、例えば銅、ニッケル、金、銀、白金、錫、鉛、コバルト、タングステン、モリブテン、パラジウムおよびこれらの合金が挙げられる。これらのうちでは、特に銅が好ましい。前記のようにして得られる本発明の金属積層体にレジストを塗布し、感光させた後、エッチング加工することによって、各種の回路基板を製造することができる。

10

【実施例】

【0056】

以下、製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。尚、各例中、%は原則として重量基準である。

【0057】

20

実施例1（ポリアミドイミド樹脂（A）の製造）

攪拌機、分水器、温度計および窒素ガス導入管を備えた反応装置に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、商品名「ミリオネートMT」）500g、α,ω-ビス（3-ヒドロキシプロピル）ポリジメチルシロキサン（ダウコーニングアジア（株）製、商品名「ペイントッド8579」）691gを仕込み、60℃で2時間、ウレタン化反応させた。ついで、無水トリメリット酸（三菱ガス化学（株）製）242g、N,N-ジメチルアセトアミド1317gを添加し、110℃まで昇温して溶解させ2時間反応させた。その後150℃まで昇温し5時間反応させ、ポリアミドイミド樹脂溶液（A1）を得た。また、[無水トリメリット酸のモル数] / [ジイソシアネート化合物のモル数 - ジヒドロキシシロキサンのモル数] = 1.07である。

30

【0058】

実施例2（ポリアミドイミド樹脂（A）の製造）

攪拌機、分水器、温度計および窒素ガス導入管を備えた反応装置に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、商品名「ミリオネートMT」）500g、α,ω-ビス[3-（2-ヒドロキシフェニル）プロピル]ポリジメチルシロキサン（信越化学工業（株）製、商品名「X-22-1910」）704gを仕込み、60℃で2時間、ウレタン化反応させた。ついで、無水トリメリット酸（三菱ガス化学（株）製）260g、N,N-ジメチルアセトアミド1317gを添加し、110℃まで昇温して溶解させ2時間反応させた。その後150℃まで昇温し5時間反応させ、ポリアミドイミド樹脂溶液（A2）を得た。また、[無水トリメリット酸のモル数] / [ジイソシアネート化合物のモル数 - ジヒドロキシシロキサンのモル数] = 1.07である。

40

【0059】

製造例1（エポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物（B）の製造）

製造例1と同様の反応装置に、グリシドール（日本油脂（株）製、商品名「エピオールOH」）1400gおよびテトラメトキシシラン部分縮合物（多摩化学（株）製、商品名「メチルシリケート51」、Siの平均個数が4）8958gを仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、90℃に昇温した後、触媒としてジブチル錫ジラウレート2gを加え、反応させた。反応中、分水器を使って生成したメタノールを留去し、その量が約630gに達した時点で冷却した。昇温後冷却までに要した時間は5時間であった。ついで、13kPaで約10分間、系内に残存するメタノール約80gを減圧除去した。このようにして、

50

エポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物（Ｂ１）を得た。なお、仕込み時の（メトキシシラン部分縮合物のメトキシ基の当量）／（エポキシアルコールの水酸基の当量）＝１／０．１である。

【００６０】

製造例２（エポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物（Ｂ）の製造）

製造例１におけるグリシドールをエポキシアルコール（クラレ（株）製、商品名「ＥＯＡ」）２７１６ｇに変更し、同様の反応を行い、エポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物（Ｂ２）を得た。なお、仕込み時の（メトキシシラン部分縮合物のメトキシ基の当量）／（エポキシアルコールの水酸基の当量）＝１／０．１である。

【００６１】

実施例３（メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造）

実施例１と同様の反応装置に、実施例１で得たポリアミドイミド樹脂溶液（Ａ１）２５０８ｇと製造例２で得たエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物（Ｂ１）５７ｇを仕込み、９０℃に昇温後、２時間反応させ、目的とするメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。当該樹脂溶液は、硬化残分５２．４％であり、当該硬化残分中のシリカ含有率は２％である。

【００６２】

実施例４（メトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造）

実施例１と同様の反応装置に、実施例２で得たポリアミドイミド樹脂溶液（Ａ２）２８１７ｇと製造例２で得たエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物（Ｂ１）６１ｇを仕込み、９０℃に昇温後、２時間反応させ、目的とするメトキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。当該樹脂溶液は、硬化残分５１．４％であり、当該硬化残分中のシリカ含有率は２％である。

【００６３】

実施例５～８（ポリアミドイミド樹脂組成物の製造）

実施例１～４で得られたポリアミドイミド樹脂溶液を、表１のようにそれぞれＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドで希釈して、硬化残分４８．０％のポリアミドイミド樹脂組成物を得た。

【００６４】

【表１】

ポリアミドイミド樹脂組成物	使用ポリアミドイミド樹脂溶液
実施例５	実施例１
実施例６	実施例２
実施例７	実施例３
実施例８	実施例４

【００６５】

実施例９（ポリアミドイミド樹脂組成物の製造）

実施例３で得られたメトキシシリル基含有シラン変性ポリイミドシロキサン樹脂溶液８ｇにシリカフィラー分散液[シリカフィラー（（株）トクヤマ製、商品名「レオロシル DM-30S」、当該フィラーの平均粒子径１０ｎｍ）]１６ｇをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを５６ｇに分散させて得られる]を加えることにより、硬化残分中２４．４９％、当該硬化残分中のシリカフィラー含有率８０％であるメトキシシリル基含有シラン変性ポリイミドシロキサン樹脂組成物を得た。

【００６６】

比較例１（比較用ポリアミドイミド樹脂組成物の製造）

実施例１と同様の反応装置に、Ｎ－メチル－２－ピロリドン１１７５ｇ、キシレン２９４ｇ、無水トリメリット酸３４６ｇと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート４

10

20

30

40

50

37 g を入れ、窒素気流下 90 で 2 時間反応させた。ついで、窒素気流を止め、1 時間かけて 135 まで温度を上昇させた後、15 時間反応を継続した。その後、冷却し、N - メチル - 2 - ピロリドン / キシレン = 4 / 1 (重量比) で希釈し、不揮発分 25 % のポリアミドイミド樹脂溶液を得た。

【0067】

実施例 10 ~ 14 および比較例 2 (硬化膜の調製)

実施例 5 ~ 9 で得られたポリアミドイミド樹脂組成物、および比較例 1 で得た樹脂組成物を、それぞれガラス板上にアプリケーション (ウェット 300 μm) で塗工し、当該各塗工ガラス板を乾燥器に入れ、100 で 10 分、ついで 200 で 120 分の条件下に、段階的に乾燥、硬化させた後、室温まで放冷することにより、膜厚 80 μm の各硬化膜を得た。

【0068】

実施例 10 ~ 14 および比較例 2 で得られた硬化膜につき、ポリアミドイミド樹脂中のジヒドロキシシロキサン (a1) 由来部分の含有率、硬化残分中のシリカ (SiO_2) 含有率、およびフィラーの各含有率 (= フィラー量 / (硬化残分量 + フィラー量)) を、表 2 に示した。

【0069】

【表 2】

硬化膜	用いた樹脂組成物	ポリアミドイミド骨格中のシロキサン部位含有率 (%)	シリカ含有率 (%)	フィラー含有率 (%)
実施例 10	実施例 5	50	0	0
実施例 11	実施例 6	50	0	0
実施例 12	実施例 7	50	2	0
実施例 13	実施例 8	50	2	0
実施例 14	実施例 9	50	2	80
比較例 2	比較例 1	0	0	0

【0070】

(線膨張率およびガラス転移点)

実施例 10 ~ 14 および比較例 2 で得られた硬化膜 (4 mm $\times$ 20 mm) を、熱機械分析装置 (セイコーインスツルメント (株) 製、商品名「TMA120C」) を用いて、40 から 200 までの線膨張率を測定した。結果を表 3 に示す。

【0071】

(吸水率)

実施例 10 ~ 14 および比較例 2 で得られた硬化膜 (50 mm $\times$ 50 mm) を、50 に保った恒温槽中に 24 時間放置した後の測定重量と、その後 23 に保った恒温水槽中に 24 時間浸漬した後の測定重量との差から、吸水率を算出した。結果を表 3 に示す。

【0072】

(誘電率)

前記で得られた硬化膜 (50 mm $\times$ 50 mm) を、誘電率・誘電正接測定器 (北浜製作所 (株) 製) を用いて、周波数 1 kHz、温度 23 にて測定した。結果を表 3 に示す。

【0073】

(誘電率)

前記で得られた硬化膜 (5 mm $\times$ 20 mm) の力学的性質はテンシロン試験機 (オリエンテック社製、商品名 UCT-500) を用いて、5 mm / 分の引っ張り速度で、硬化膜を引き伸ばし、破断するまでの膜の伸び (最大伸張) を測定した。25 で 3 回、同じ方法で引っ張り試験を行った。結果を表 3 に示す。

【0074】

【表 3】

硬化膜	線膨張係数 (ppm/°C)	吸水率 95%RH-24h (%)	誘電率 (1 kHz、23°C)	弾性率 (GPa)	伸張率 (%)
実施例 10	—	0.3	3.0	0.14	154
実施例 11	—	0.3	3.0	0.12	160
実施例 12	—	0.2	2.9	0.24	84
実施例 13	—	0.2	2.9	0.23	90
実施例 14	25	—	—	—	—
比較例 2	51	5.6	3.9	2.68	22

10

【0075】

表 3 から明らかなように、シロキサン部位を導入させることにより、吸水率、誘電率が低く、伸張率の大きい柔軟な硬化膜を得ることができた（実施例 10、11 のもの）。またシロキサン部位を導入し、さらにシリカハイブリッド体とすることにより、より吸水率、誘電率を低減させることができた。（実施例 12、13 のもの）。またシリカフィラーを含有させることで大きく熱膨張係数を低下させることができた（実施例 14 のもの）。

【0076】

実施例 15～18 および比較例 3（金属箔積層体の形成）

20

実施例 5～8 および比較例 2 で得られた樹脂組成物を、電解銅箔（古河電気工業（株）製、商品名「F2-WS」、膜厚 18 μm 、表面粗度 $R_z = 2.1$ ）にアプリケーション（ウエット 100 μm ）で塗工し、乾燥器に入れ、100 で 10 分、ついで 170 で 20 分の条件下に硬化させ、硬化膜厚 25 μm の金属箔積層体を得た。

【0077】

実施例 19（金属箔積層体の製造）

実施例 7 で得られた樹脂溶液を実施例 15 で用いたと同様の電解銅箔にアプリケーション（ウエット 50 μm ）で塗工し、乾燥器に入れ、100 で 10 分乾燥した後、実施例 5 で得た樹脂溶液をアプリケーション（ウエット 50 μm ）で上塗りし、再度乾燥器に入れ、100 で 10 分、ついで 170 で 20 分の条件下に硬化させることにより、硬化膜厚 25 μm の金属箔積層体を得た。

30

【0078】

（密着性）

前記で得られた各金属箔積層体の層間剥離強度を JIS C6481 の規格に準じて測定した。結果を表 4 に示す。

【0079】

（反り）

前記で得られた金属箔積層体の平滑性を目視により評価した。評価結果を表 4 に示す。

○：反りが無い。

×：反りがある。

40

【0080】

【表 4】

金属箔積層体	使用樹脂組成物	層間剥離強度 (kg/cm)	反り
実施例 15	実施例 5	1.1	○
実施例 16	実施例 6	1.1	○
実施例 17	実施例 7	1.5	○
実施例 18	実施例 8	1.4	○
比較例 3	比較例 1	1.0	×

10

【0081】

表 4 から明らかなように、シロキサン部位を導入したポリアミドイミド樹脂の金属箔積層体（実施例 15 と 16）は反りが見られず、層間剥離強度が 1.1 kg/cm であり、銅箔との高い密着性を示した。またシロキサン部位を導入し、さらにシリカハイブリッド体としたポリアミドイミド樹脂の金属箔積層体（実施例 17 と 18）は反りが見られず、層間剥離強度が 1.4 kg/cm であり、より銅箔との高い密着性を示した。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CK021 CM041 DA017 DE077 DE137 DE147 DE187 DE237 DG047 DG057
DH047 DJ007 DJ017 DJ037 DJ047 EA036 EP016 EU026 FD017 GF00
GQ00 HA05
4J034 BA05 BA08 CA04 CA25 CB01 CB03 CC01 CC03 CC12 CC13
CC22 CC26 CC45 CC52 CC54 CC61 CC65 CD15 DA01 DB04
DM01 HA01 HA07 HB11 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC44
HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA01 JA02 JA42
LA07 LA12 MA04 RA05
4J043 PA08 PB14 PB15 QB58 QB67 RA04 RA05 RA24 RA34 SA11
SA71 SB02 TA13 TA21 TA55 TB03 UA041 UA042 UA131 UA132
UA261 UA262 UA432 UA672 UB011 UB012 UB351 VA011 VA012 VA041
VA042 WA02 WA09 WA22 WA23 WA25 XA06 XA16 XB33 XB34
XB35 YB29 ZA02 ZA04 ZA43 ZB50