

明 細 書

発明の名称：

樹脂シート、樹脂層付き支持体、積層板及び金属箔張積層板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂シート、樹脂層付き支持体、積層板及び金属箔張積層板に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＬＥＤ実装用プリント配線板としては、二酸化チタンをエポキシ樹脂中に分散させた白色基板（例えば特許文献１参照。）等が知られている。さらに、青色や白色などの短波長光を発するＬＥＤが一般化してきたことなどから、特に、耐熱性及び耐光性に優れる、プリント配線板に用いられる白色基板が要求されるようになっている。そのような要求に応えるべく、短波長光照射時の反射率の低下を改善した白色基板も開発されている（例えば特許文献２参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開平１０－２０２７８９号公報

特許文献２：特開２００８－１８８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１に記載されるような白色基板は、プリント配線板の製造工程及びＬＥＤ実装工程における加熱処理、並びに、ＬＥＤ実装後の使用時における加熱や光照射によって、基板面が変色して反射率の低下が著しくなる。

また、近年では、ＬＥＤに対してさらなる高輝度化及び高出力化が望まれている。それに加えて、ＬＥＤの応用分野がこれまでの携帯電話やカーナビゲーションなどの小型表示用途から、テレビなどの大型表示用途、及び住宅

照明用途にまで広がってきている。ところが、特許文献2に記載されるような白色基板は、そのような要望や用途に必要とされる熱及び光に対して、耐変色性及び耐劣化性がまだ十分とはいえず、光反射率の低下を抑制することが困難である。

本発明は、上記事情にかんがみてなされたものであり、優れた耐熱性を維持しつつ、加熱処理及び光照射処理による光反射率の低下が少ない樹脂シート、樹脂層付き支持体、積層板及び金属箔張積層板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

[0005] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物、イソシアヌレート基及びカルボキシル基を有する分岐型イミド樹脂、二酸化チタン、並びに、湿潤分散剤を含む樹脂組成物を支持体に添着させることにより、優れた耐熱性を維持しつつ、加熱処理及び光照射処理による光反射率の低下が少ない樹脂シート等が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0006] すなわち、本発明は、以下<1>～<18>を提供する。

<1> 脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）と、イソシアヌレート基及びカルボキシル基を有する分岐型イミド樹脂（B）と、二酸化チタン（C）と、湿潤分散剤（D）とを含有する樹脂組成物からなる層を備える樹脂シート。

<2> 前記分岐型イミド樹脂（B）が、エポキシ化合物、アルコール化合物及びアミン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、イソシアヌレート基及びカルボキシル基を有する分岐型イミド樹脂とを反応させて得られる変性分岐型イミド樹脂を含む、上記<1>記載の樹脂シート。

<3> 前記分岐型イミド樹脂（B）の酸価が、10～200mg KOH/gである、上記<1>又は<2>に記載の樹脂シート。

<4> 前記湿潤分散剤（D）の酸価が、20～200mg KOH/gである、上記<1>～<3>のいずれか1項に記載の樹脂シート。

<5> 前記樹脂組成物が、さらにリン系硬化促進剤 (E) を含有する、上記<1>~<4>のいずれか1項に記載の樹脂シート。

<6> 前記樹脂組成物に含有される前記リン系硬化促進剤 (E) の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) 及び前記分岐型イミド樹脂 (B) の合計100質量部に対して、0.1~10質量部である、上記<5>に記載の白色絶縁樹脂シート。

<7> 前記樹脂組成物が、さらに、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) 以外のエポキシ環を1つ以上有するエポキシ単量体 (F) を含有する、上記<1>~<6>のいずれか1項に記載の樹脂シート。

<8> 前記樹脂組成物に含有される前記エポキシ単量体 (F) の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) 及び前記分岐型イミド樹脂 (B) の合計100質量部に対して、0.5~10質量部である、上記<7>に記載の白色絶縁樹脂シート。

<9> 前記樹脂組成物に含有される前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) 及び前記分岐型イミド樹脂 (B) の合計100質量部に対して、20~80質量部である、上記<1>~<8>のいずれか1項に記載の樹脂シート。

<10> 前記樹脂組成物に含有される前記二酸化チタン (C) の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) 及び前記分岐型イミド樹脂 (B) の合計100質量部に対して、10~300質量部である、上記<1>~<9>のいずれか1項に記載の樹脂シート。

<11> 前記二酸化チタン (C) は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び ZnO からなる群より選ばれる1種以上の酸化物で表面処理されたものであり、前記酸化物を、表面処理された前記二酸化チタンの総量100質量部に対して0.5~15質量部含有する、上記<1>~<10>のいずれか1項に記載の樹脂シート。

<12> 前記樹脂組成物に含有される前記湿潤分散剤 (D) の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) 及び前記分岐型イミド樹脂

(B) の合計 100 質量部に対して、0.05～10 質量部である、上記<1>～<11>のいずれか 1 項に記載の樹脂シート。

<13> 前記樹脂シートは絶縁樹脂シートである、上記<1>～<12>のいずれか 1 項に記載の樹脂シート。

<14> 前記樹脂シートは白色樹脂シートである、上記<1>～<13>のいずれか 1 項に記載の樹脂シート。

<15> 支持体と、前記支持体上に設けられた上記<1>～<14>のいずれか 1 項に記載の樹脂シートと、を備える樹脂層付き支持体。

<16> 前記支持体は、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリウレタン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、及びポリブチレンテレフタレートからなる群より選ばれる 1 種以上の樹脂を含有するフィルム、アルミ箔、並びに銅箔からなる群より選ばれる 1 種以上である、上記<15>に記載の樹脂層付き支持体。

<17> 上記<1>～<14>のいずれか 1 項に記載の樹脂シートと、その樹脂シート上に設けられた金属層又は樹脂層と、を備える積層板。

<18> 上記<1>～<14>のいずれか 1 項に記載の樹脂シートと、その樹脂シート上に設けられた金属箔と、を備える金属箔張積層板。

発明の効果

[0007] 本発明によると、優れた耐熱性を維持しつつ、加熱処理及び光照射処理による光反射率の低下が少ない樹脂シート、樹脂層付き支持体、積層板及び金属箔張積層板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0009] 本実施形態は、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) (以下、単に「(A) 成分」ともいう。) と、イソシアレート基及びカルボキシル基を有する分岐型イミド樹脂 (B) (以下、単に「(B) 成分」ともいう。) と、二酸化チタン (C) と、湿润分散剤 (D) とを含有する樹脂組成物からなる層を備える樹脂シートである。その樹脂シートは、LED実装用プリント配線板の基板に用いると有用である観点から、絶縁性を有するものであると好ましく、白色樹脂シートであると好ましく、絶縁白色樹脂シートであると更に好ましい。

[0010] また、本実施形態の樹脂シートは、上記樹脂組成物が、さらにリソ系硬化促進剤 (E) を含有するものである樹脂シートであってもよい。

[0011] また、本実施形態の樹脂シートは、上記樹脂組成物が、さらに、(A) 成分以外のエポキシ環を1つ以上有するエポキシ単量体 (F) (以下、単に「(F) 成分」ともいう。) を含有するものである樹脂シートであってもよい。

[0012] 本実施形態の樹脂層付き支持体は、支持体と、その支持体上に設けられた上記樹脂シートとを備えるものである。

[0013] 本実施形態の積層板は、上記樹脂シートと、その樹脂シート上に設けられた金属層又は樹脂層とを備える積層板である。

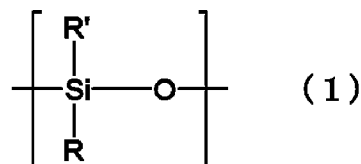
[0014] さらに、本実施形態の金属箔張積層板は、上記樹脂シートと、その樹脂シート上に設けられた金属箔とを備える金属箔張積層板である。

[0015] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有される脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) は、主骨格にシロキサン結合 (S-O-S 結合) を有するシリコン化合物に、エポキシ基を有する置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基が導入されたものである。かかる脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) を、分岐型イミド樹脂 (B)、二酸化チタン (C) 及び湿润分散剤 (D) とともに用いることで、樹脂シートの紫外光領域及び可視光領域の光反射率が高められ、加熱処理及び光照射処理による光反射率の低下が抑制される。それに加えて、かかる樹脂シートは、金属箔とのピール強度及

び耐熱性が殊に高められる傾向にある。

[0016] 上記の脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）としては、下記式（1）で表される繰り返し単位を有し、1分子中に少なくとも3個のR'を有し、アルコキシ基を含有しないシリコン化合物であることが好ましい。特に、作業性に優れる点から、液状のものが好ましい。ここで、「式（1）で表される繰り返し単位を有する」とは、R及び／又はR'が同一である1種類の繰り返し単位を複数有するもののみならず、R及び／又はR'が互いに異なる複数種の繰り返し単位を複数有するものの双方を包含する意味である。ここで、R及び／又はR'が同一である1種類の繰り返し単位を複数有する場合、並びに、R及び／又はR'が互いに異なる複数種の繰り返し単位を複数有する場合のいずれであっても、繰り返し単位を3以上有することが好ましい。

[0017] [化1]



ここで、上記式（1）中、Rは、水素原子又は置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を示し、R'は、エポキシ基を有する1価の有機基を示す。

[0018] 上記式（1）中、Rで表される1価の炭化水素基としては、例えば、置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基が挙げられ、炭素数1～20のものが好ましく、炭素数1～8のものがより好ましい。より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、これらの1価の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部が、エポキシ基（ただし、エポキシシクロヘキシル基は除く。）、メタクリル基、アクリル基、メルカプト基及びアミノ基のうちの1種以上の基で置換された基が挙げられる。これらのなかでも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、Rとしては、メチル基、エチル基及び水素原子のうちの1種以上が好ましく、メチル基がより好ましい。ただし、1価の炭化水素基は上記

のものに限定されない。

[0019] 上記式(1)中、R'で表されるエポキシ基を有する1価の有機基としては、例えば、エポキシ基を有する置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基が挙げられ、炭素数2~20のものが好ましく、炭素数2~12のものがより好ましい。特に、硬化収縮が小さいという観点から、R'は、3,4-エポキシシクロヘキシル基を有する1価の有機基であることが好ましい。エポキシ基を有する1価の有機基として、より具体的には、グリシドキシプロピル基及び3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基のうちの1種以上が挙げられる。ただし、エポキシ基を有する1価の有機基は上記のものに限定されない。

[0020] なお、上記式(1)で表される繰り返し単位を有するシリコン化合物は、1分子中にR'を3~8個有することが好ましい。上記式(1)で表される繰り返し単位を有するシリコン化合物がこの範囲でR'を有すると、硬度がより高く、靱性にも一層優れた硬化物が得られやすい傾向にある。

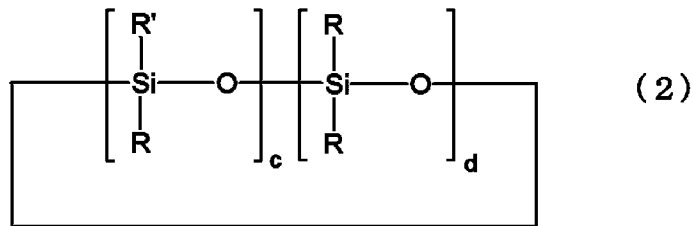
[0021] 上記式(1)で表される繰り返し単位を有するシリコン化合物は、重合度が3~100であることが好ましい。重合度がこの範囲のものは、工業的に合成が容易であるため、入手しやすい。これらの特性に加えて、さらに硬化収縮を抑えることができる観点から、重合度は3~50がより好ましく、3~10がさらに好ましい。

[0022] 上記式(1)で表される繰り返し単位を有するシリコン化合物は、アルコキシ基を含有しないことが好ましい。これにより、脱アルコール反応による硬化収縮がなく、分岐型イミド樹脂(B)と併用した場合に、樹脂シートが更に優れた耐絶縁破壊特性を有することができる。

[0023] 上記式(1)で表される繰り返し単位を有するシリコン化合物は、例えば、直鎖構造を有していてもよく、環構造を有していてもよい。

[0024] 環構造を有するものとしては、例えば、下記式(2)で表される環状シリコン化合物が挙げられる。この式(2)で表される環状シリコン化合物は、硬化収縮が小さい点から好適である。

[化2]

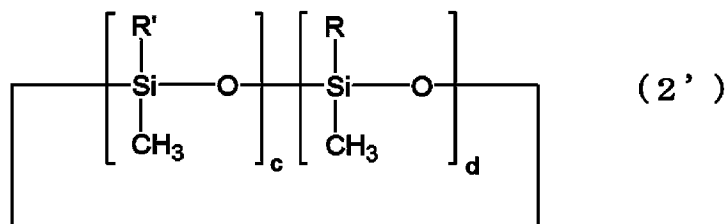


ここで、上記式(2)中、R及びR'は、上記式(1)中のものと同義であり、cは3～5の整数であり、dは0～2の整数であり、cとdとの和は3～5の整数であり、また、各繰り返し単位はランダムに重合することができる。

[0025] 上記式(2)中、好ましくは、cは3～4の整数であり、dは0～1の整数であり、cとdとの和は4である。

[0026] 上記式(2)で表される環状シリコン化合物のなかでも、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、下記式(2')で表される環状シリコン化合物がより好ましい。

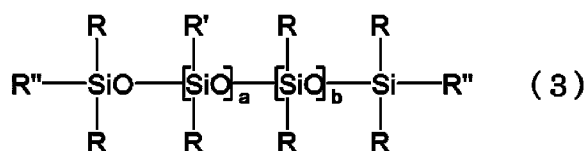
[0027] [化3]



ここで、上記式(2')中、R、R'、c及びdは、上記式(2)中のものと同義である。

[0028] 直鎖構造を有するものとしては、例えば、下記式(3)で表される直鎖状シリコン化合物が挙げられる。

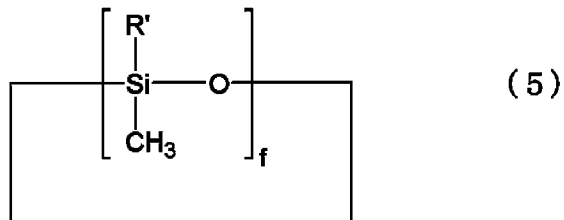
[化4]



[0032] 上記式(4)中、 e は、3～8の整数であることが好ましい。

[0033] 上記式（１）で表される繰り返し単位を有するシリコン化合物は、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、下記式（５）で表される環状シリコン化合物であることが、またさらに好ましい。

[化7]



ここで、上記式（５）中、 R' は、上記式（１）中のものと同義であり、 f は３～５の整数である。

[0034] 上記式（５）中、 f は４であることが好ましい。

[0035] 脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（Ａ）は、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、上記式（５）中、 f が４である化合物を５０質量％以上含むものが特に好ましい。

[0036] 上述した脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（Ａ）の具体例としては、
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_8\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'$

$\text{CH}_3\text{SiO})_2((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ が挙げられる。

[0037] また、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) の他の具体例としては、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_3((\text{CH}_3)_2\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_3((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_4((\text{CH}_3)_2\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_4((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_5((\text{CH}_3)_2\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_5((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_5((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_6((\text{CH}_3)_2\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ が挙げられる。

[0038] さらに、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) のなおも他の具体例としては、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_6((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_6((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_7((\text{CH}_3)_2\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_7((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_7((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_7((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_8((\text{CH}_3)_2\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_8((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_8((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ が挙げられる。

[0039] また、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A) のなおも別の具体例としては、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_4(\text{R}^0\text{CH}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_5(\text{R}^0\text{CH}_3$

$\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_6$
 $(\text{R}^0\text{CH}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_7$
 $(\text{R}^0\text{CH}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_8$
 $(\text{R}^0\text{CH}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $\text{R}'(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_9$
 $(\text{R}^0\text{CH}_3\text{SiO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ 、 $(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_3$ 、 $(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_4$ 、 $(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_5$ 、
 $(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_3((\text{CH}_3)_2\text{SiO})$ 、 $(\text{R}'\text{CH}_3\text{SiO})_3(\text{C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{SiO})$

が挙げられる。ただし、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）は、これらに特に限定されない。上記各具体例において、 R' は上記式（1）中のものと同義であり、 R^0 はメタクリロキシプロピル基を示す。脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0040] 上述した脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）は、公知の方法により製造することができる。具体的には、例えば、白金化合物等の触媒を用いて、オルガノハイドロジェンポリシロキサンにアリルエポキシ化合物（例えば、4-ビニルシクロヘキセンオキシド）を付加反応（ヒドロシリル化）させることによって得ることができる。また、上述した脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）として、市販品を用いることもできる。そのような市販品としては、例えば、X-40-2670、X-22-163A、X-22-163B、X-22-169AS、X-22-169B、X-41-1053、KF-105（信越化学工業（株）製）が好適に用いられる。

[0041] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有される脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、20～80質量部であることが好ましく、より好ましくは25～75質量部である。脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）の含有量をかかると好ましい範囲内とすることで、得られる樹脂シートや金属箔張積層板の加熱処理や光照射処理による変色がより抑制されて、反射率

の低下がより一層効果的に抑制される傾向にある。

[0042] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有される分岐型イミド樹脂 (B)

は、イミド基と共に、イソシアレート基 (イソシアレート環) 及びカルボキシル基を有するものであれば特に限定されない。分岐型イミド樹脂 (B)

は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、好ましくは

、イソシアレート環と、カルボキシル基を有する複数の環状イミド部位と

を有し、この環状イミド部位がイソシアレート環に多数結合した、多分岐

型イミド樹脂である。また、分岐型イミド樹脂 (B) は、脂環構造を有する

イミド樹脂、すなわち、脂環式イミド樹脂 (芳香環を有さないもの) である

ことがより好ましい。このような脂環式イミド樹脂としては、イソシアレ

ート環と、該イソシアレート環の各々の窒素原子に脂肪族環を介して結合

された、カルボキシル基を有する複数の脂肪族環状イミド部位とを有する、

多分岐型の脂環式イミド樹脂が例示される。

かかるイソシアレート環及びカルボキシル基を有する分岐型イミド樹脂

(B) を、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物 (A)、二酸化チタン (C)

) 及び湿潤分散剤 (D) とともに樹脂組成物に含有させることで、樹脂シ-

ートの金属箔とのピール強度及び耐熱性が殊に高められる。それに加えて、樹

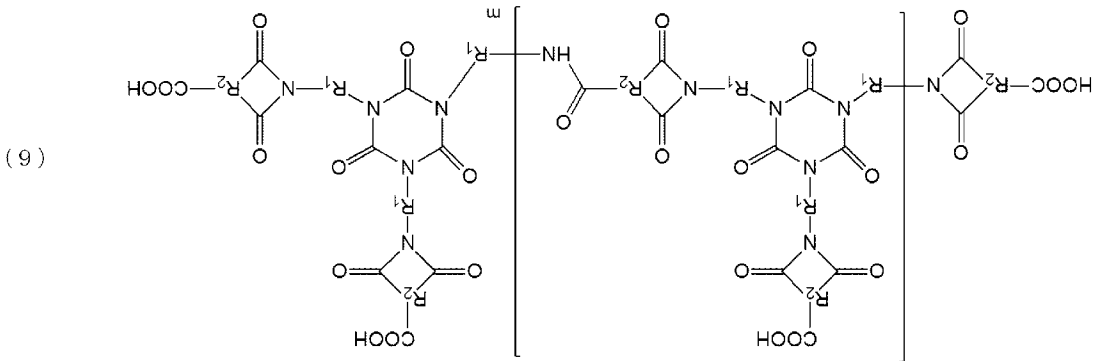
脂シートの紫外光領域及び可視光領域の光反射率が殊に高められ、加熱処理

及び光照射処理による光反射率の低下が著しく抑制される傾向にある。

[0043] 上記の分岐型イミド樹脂 (B) としては、例えば、下記式 (6) で表され

るものが好ましい。

[化8]



ここで、上記式(6)中、複数の R_1 は、それぞれ独立して、2価の脂環族基を示し、複数の R_2 は、それぞれ独立して、3価の脂環族基を示し、 m は1～10の整数である。

[0044] 分岐型イミド樹脂(B)が式(6)で表されるものである場合、その重量平均分子量(M_w)は2000～35000であることが好ましく、2000～10000であることがより好ましい。

[0045] 上記式(6)中、 R_1 で示される脂環族基は、好ましくは飽和脂肪族環を有し、好ましくは炭素数が6～20の2価の基である。その脂環族基は、原料の脂環式ジアミン又は脂環式ジイソシアネートの残基である。脂環式ジアミンとしては、例えば、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,5-ジエチル-3',5'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1,4-シクロヘキサジアン、1,3-シクロヘキサジアン、イソホロンジアン、2,2-ビス[4-(4-アミノシクロヘキシルオキシ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(3-アミノシクロヘキシルオキシ)シクロヘキシル]スルホン、ビス[4-(4-アミノシクロヘキシルオキシ)シクロヘキシル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノシクロヘキシルオキシ)シクロヘキシル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノシクロヘキシルオキシ)シクロヘキシル]メタン、4,4'-ビス(4-アミノシクロヘキシルオキシ)ジシクロヘキシル、ビス[4-(4-アミノシクロヘキシルオキシ)シクロヘキシル]エーテル、ビス[4-(4-アミノシクロヘキシルオキシ)シクロヘキシル]ケトン、1,3-ビス(4-アミノシクロヘキシルオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノシクロヘキシルオキシ)ベンゼン、(4,4'-ジアミノ)ジシクロヘキシルエーテル、(4,4'-ジアミノ)ジシクロヘキシル

ルスルホン、(4, 4'-ジアミノシクロヘキシル) ケトン、(3, 3'-ジアミノ) ベンゾフェノン、2, 2'-ジメチルビスシクロヘキシル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル) ジシクロヘキシル-4, 4'-ジアミン、5, 5'-ジメチル-2, 2'-スルフォニルジシクロヘキシル-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジヒドロキシジシクロヘキシル-4, 4'-ジアミン、(4, 4'-ジアミノ) ジシクロヘキシルメタン、(4, 4'-ジアミノ) ジシクロヘキシルエーテル、(3, 3'-ジアミノ) ジシクロヘキシルエーテル、2, 2'-ビス(4-アミノシクロヘキシル) プロパンが挙げられる。ただし、脂環式ジアミンはこれらに限定されない。また、脂環式ジイソシアネートとしては、例えば、上記の脂環式ジアミンのアミノ基をイソシアネート基に置換したものが挙げられるがこれらに限定されない。

[0046] 上記式(6)中、 R_2 で示される脂環族基は、好ましくは飽和脂肪族環を有し、好ましくは炭素数が6~20の3価の脂肪族基である。その脂環族基は、原料の脂環式トリカルボン酸又は無水物の残基である。脂環式トリカルボン酸としては、例えば、シクロヘキサノー1, 2, 3-トリカルボン酸、シクロヘキサノー1, 2, 4-トリカルボン酸、シクロヘキサノー1, 3, 5-トリカルボン酸、5-メチルシクロヘキサノー1, 2, 4-トリカルボン酸、6-メチルシクロヘキサノー1, 2, 4-トリカルボン酸、3-メチルシクロヘキサノー1, 2, 4-トリカルボン酸が挙げられる。脂環式トリカルボン酸は、これらに限定されない。

[0047] 上記の分岐型イミド樹脂(B)の酸価は、有機溶剤への溶解性や硬化特性等の観点から、固形分換算で10~200mg KOH/gであることが好ましく、より好ましくは10~100mg KOH/gである。なお、本明細書において、酸価は、JIS K 0070に準拠し、0.1mol/L水酸化カリウム水溶液の滴定によって測定される。

[0048] 分岐型イミド樹脂(B)は、イソシアヌレート基及びカルボキシル基を有する分岐型イミド樹脂を、エポキシ化合物、アルコール化合物及びアミン化

合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物と反応させて得られる変性分岐型イミド樹脂を含むことが好ましい。分岐型イミド樹脂（Ｂ）の分子構造中のカルボキシル基は、硬化反応において硬化促進機能を有するが、上記変性分岐型イミド樹脂は、カルボキシル基の硬化促進能を適度に制御できる。

変性分岐型イミド樹脂において、カルボキシル基が変性された度合いは酸価によって測ることができる。その酸価としては、 $10 \sim 200 \text{ mg KOH} / \text{g}$ であることが、後に述べるリン系硬化促進剤（Ｅ）によって硬化促進能を調整する上で好ましい。

[0049] 分岐型イミド樹脂（Ｂ）は、常法により合成したものを用いてもよく、市販されているものを用いてもよい。市販品として具体的には、上記式（６）で表される分岐型イミド樹脂（商品名：V-8002（DIC（株）製））、該分岐型イミド樹脂をエポキシ変性したもの（商品名：ELG-941（DIC（株）製））、該分岐型イミド樹脂をアミン変性したもの（商品名：ELG-1301（DIC（株）製））、該分岐型イミド樹脂をアルコール変性したもの（商品名：ELG-1302（DIC（株）製））が挙げられる。

[0050] 分岐型イミド樹脂（Ｂ）は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせる用いられる。

[0051] 本実施形態の樹脂シートは、LED実装用プリント配線板に用いると有用である観点から、白色であることが好ましい。本実施形態に用いられる樹脂組成物は、本実施形態の樹脂シートを白色にする又は白色に近づけるための無機充填材として、二酸化チタン（Ｃ）を含有する。紫外光領域及び可視光領域における光反射率をより高める観点から、結晶構造がルチル型又はアナターゼ型である二酸化チタンが好ましい。

[0052] 二酸化チタン（Ｃ）の平均粒子径（ D_{50} ）は、特に限定されないが、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。二酸化チタン（Ｃ）は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせる使用することができる。例えば、粒度分布や平均粒子径が異なる複数種の二酸化チタン

を適宜組み合わせて使用することも可能である。本明細書において、平均粒子径 (D_{50}) は、メジアン径を意味し、測定した粉体の粒度分布を2つに分けたときの大きい側と小さい側が等量となる径である。より具体的には、本明細書中における平均粒子径 (D_{50}) は、レーザ回折散乱式の粒度分布測定装置により、メチルエチルケトン中に分散させた粉体の粒度分布を測定したときの、小さい粒子から体積積算して全体積の50%に達したときの値を意味する。

[0053] ここで、紫外光領域及び可視光領域における光反射率をより一層高める観点から、二酸化チタン (C) は、 SiO_2 (シリカ)、 Al_2O_3 (アルミナ)、 ZrO_2 (ジルコニア) 及び ZnO (酸化亜鉛) からなる群より選ばれる1種以上の酸化物で表面処理されたものが好ましい。換言すれば、二酸化チタン (C) の粒子が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び ZnO からなる群より選ばれる1種以上の酸化物を含有する被覆層で被覆されたものであることが好ましい。同様の観点から、さらに、二酸化チタン (C) は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び ZnO からなる群より選ばれる1種以上の酸化物で表面処理された後、さらにポリオール処理、シランカップリング剤処理及びアミン処理からなる群より選ばれる1種以上の処理を施されたものであると好ましい。換言すれば、二酸化チタン (C) の粒子が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び ZnO からなる群より選ばれる1種以上の酸化物を含有し、ポリオール処理、シランカップリング剤処理及びアミン処理からなる群より選ばれる1種以上の処理を施された被覆層で被覆されたものであることがより好ましい。

[0054] 上記の表面処理された二酸化チタン (C) を用いる場合、その二酸化チタン (C) は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び ZnO からなる群より選ばれる1種以上の酸化物で表面処理されたものであり、上記酸化物を、表面処理された二酸化チタンの総量100質量部に対して0.5～15質量部含有することが好ましい。また、より好ましくは、二酸化チタン (C) は、上記酸化物を、表面処理された二酸化チタンの総量100質量部に対して1～11

質量部含有するものである。表面処理量をかかると好ましい範囲内にすることで、紫外光領域及び可視光領域における樹脂シートの光反射率を過度に低下させることなく、加熱処理や光照射処理による変色がより抑制されて、光反射率の低下がさらに抑制される傾向にある。また、二酸化チタン（C）は、表面処理された二酸化チタン（C）の総量100質量部に対して、3～11質量部の SiO_2 、及び、1～3質量部の Al_2O_3 で表面処理されたものであることがより好ましい。

[0055] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有される二酸化チタン（C）の含有量は、特に限定されないが、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、10～300質量部であることが好ましく、より好ましくは50～250質量部である。二酸化チタン（C）の含有量をかかると好ましい範囲内とすることで、紫外光領域及び可視光領域における樹脂シートの光反射率を過度に低下させることなく、得られる金属箔張積層板の特性や加工性の向上がより容易になる傾向にある。具体的には、プリント配線板やチップLEDの製造時の搬送等での割れや欠けの発生が抑制される。さらには、プリント配線板におけるメカニカルドリル加工やチップLEDにおけるダイシング加工において、ドリルビットやダイシングブレードが折損したり、加工自体ができなかったりするという不具合の発生が抑制される傾向にある。

[0056] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有される湿潤分散剤（D）は、特に、樹脂組成物中の樹脂と二酸化チタン（C）との分散性を良好にすることによって、樹脂シートの紫外光領域及び可視光領域の光反射率を高め、加熱処理及び光照射処理による光反射率の低下を抑制するものである。湿潤分散剤（D）としては、特に限定されないが、塗料用に使用されている分散安定剤を好適に用いることができる。湿潤分散剤（D）は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、とりわけ、酸基を有する高分子湿潤分散剤であることが好ましい。また、同様の観点から、湿潤分散剤（D）の酸価は、20～200mg KOH/gであると好ましい。さらには、湿潤分散

剤（D）が、酸価が20～200mg KOH/gである高分子湿潤分散剤であることがより好ましい。その具体例としては、ビックケミー・ジャパン（株）製の高分子湿潤分散剤、例えば、BYK-W161、BYK-W903、BYK-W940、BYK-W996、BYK-W9010、Disper-BYK110、Disper-BYK111、Disper-BYK180（以上、商品名）が挙げられる。ただし湿潤分散剤（D）は、これらに限定されない。湿潤分散剤（D）は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0057] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有される湿潤分散剤（D）の含有量は、特に限定されないが、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、0.05～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～4.0質量部、さらに好ましくは0.5～3.0質量部である。湿潤分散剤（D）の含有量をかかると好ましい範囲内にすることで、樹脂シートの耐熱性がより高められるとともに、樹脂組成物中の樹脂と二酸化チタン（C）との分散性がより高められて、成形ムラが抑制される傾向にある。

[0058] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有され得るリン系硬化促進剤（E）は、特に本実施形態に用いられる樹脂組成物の硬化を促進することにより、樹脂シートの紫外光領域及び可視光領域の光反射率を高め、加熱処理及び光照射処理による光反射率の低下を抑制するものである。リン系硬化促進剤（E）は、硬化促進能を有するものであれば特に限定されない。リン系硬化促進剤（E）としては、例えば、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート（商品名：PX-4MP（日本化学工業（株）製））、ブチルホスホニウムジエチルホスホジチオネート（商品名：PX-4ET（日本化学工業（株）製））、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート（商品名：PX-4FB（日本化学工業（株）製））、トリフェニルホスフィン（東京化成工業（株）製）、リン含有シアノ酸エステル（商品名：FR-300（Lonza（株）製））が挙げられる。リン系硬化促進剤（E）は、

1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

その中でもメチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェートが、加熱処理・光照射処理による樹脂シートの耐変色性の低下を抑制し、ガラス転移温度を向上させることができる観点から好ましい。

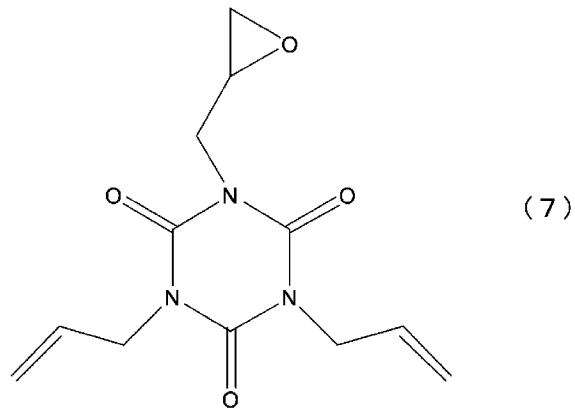
[0059] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有され得るリン系硬化促進剤（E）の含有量は、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び分岐型イミド樹脂（B）の合計 100 質量部に対して、0.1～10 質量部であると好ましく、より好ましくは 0.5～8 質量部である。リン系効果促進剤（E）の含有量がこの範囲内であることで、得られた銅張積層板の加熱処理・光照射処理による耐変色性の低下が抑制され、樹脂シートのガラス転移温度を向上させることができる。

[0060] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含まれ得る、エポキシ環を 1 つ以上有するエポキシ単量体（F）（（A）成分を除く。）は、1 つ以上のエポキシ構造を有する単量体であれば特に限定されない。そのような（F）成分としては、耐熱及び耐光変色性により優れる観点から、1 つの分子中にエポキシ環を 1 つ又は 2 つ有するエポキシ単量体が好ましい。

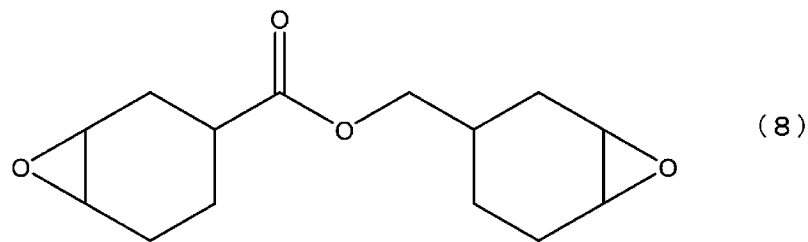
かかるエポキシ単量体（F）を、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）、分岐型イミド樹脂（B）、二酸化チタン（C）及び湿潤分散剤（D）とともに用いることで、樹脂組成物の溶融粘度の低減による金属箔張積層板の成形性向上のみならず、樹脂シートと金属箔とのピール強度がより一層高められる傾向にある。

[0061] エポキシ環を 1 つ以上有するエポキシ単量体（F）は、具体的には、下記式（7）、下記式（8）で表されるものが挙げられる。（F）成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[化9]



[化10]



[0062] エポキシ環を1つ以上有するエポキシ単量体（F）として、市販品を用いることもできる。上記式（7）で表されるものとしては、例えば、D A－M G I C（商品名、四国化成（株）製）が挙げられ、上記式（8）で表されるものとしては、例えば、セロキサイド2021P（商品名、ダイセル化学工業（株）製）が挙げられる。

[0063] 本実施形態に用いられる樹脂組成物に含有されるエポキシ環を1つ以上有するエポキシ単量体（F）の含有量は、特に限定されないが、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、0.5～10質量部であることが好ましく、より好ましくは1～10量部である。エポキシ環を1つ以上有するエポキシ単量体（F）の含有量をかかると好ましい範囲内とすることで、得られる金属箔張積層板の加熱処理や光照射処理による変色に基づいた反射率の低下を抑制することができる。また、樹脂組成物の溶融粘度の低減による金属箔張積層板の成形性を向上することができるとともに、樹脂シートの金属箔とのピール強度がより一層高められる傾向にある。

[0064] 本実施形態に用いられる樹脂組成物には、上記以外のエポキシ樹脂を含有させることも可能である。これらのエポキシ樹脂としては、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、3官能フェノール型エポキシ樹脂、4官能フェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、イソシアヌレート環含有エポキシ及びこれらのハロゲン化物が例示される。かかるエポキシ樹脂は、1種又は2種類以上を適宜混合して使用することも可能である。

[0065] またさらに、本実施形態に用いられる樹脂組成物は、上述した二酸化チタン(C)以外に、他の無機充填材を含有していてもよい。他の無機充填材としては、例えば、天然シリカ、合成シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ、中空シリカ等のシリカ類、ベーマイト、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、ガラス短繊維(EガラスやTガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラスなどのガラス微粉末類を含む。)、中空ガラス、球状ガラスが挙げられる。ただし、他の無機充填材は、これらに限定されない。これらのなかでも、樹脂シートの光反射率を過度に低下させないこと、及び熱膨張率等の積層板特性を高める観点から、他の無機充填材としてシリカ類を用いることが好ましい。なお、ここで例示した他の無機充填材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0066] また、これらの他の無機充填材の平均粒子径(D₅₀)は、特に限定されないが、分散性を考慮すると、平均粒子径(D₅₀)が0.2~5 μmであ

ることが好ましい。樹脂組成物におけるこれらの他の無機充填材の含有量は、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、300質量部以下であると好ましく、より好ましくは250質量部以下である。なお、その含有量の下限は特に限定されず、脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、0質量部を超えればよい。

[0067] 本実施形態に用いられる樹脂組成物は、必要に応じて、リン系硬化促進剤（E）以外の他の硬化促進剤を更に含有することが可能である。かかる他の硬化促進剤は公知のものであっても、一般に使用されているものであってもよく、特に限定されない。他の硬化促進剤としては、例えば、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル等の金属の有機金属塩類、イミダゾール類及びその誘導体、並びに第3級アミンが挙げられる。他の硬化促進剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0068] また、本実施形態に用いられる樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、上記以外の成分を含有していてもよい。このような上記以外の任意の配合物としては、例えば、上記以外の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及びそのオリゴマー、エラストマー類などの種々の高分子化合物、難燃性の化合物、各種添加剤が挙げられる。これらは、特に限定されるものではなく、当業界で一般に使用されているものであってもよい。例えば、難燃性の化合物の具体例としては、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素含有化合物、オキサジン環含有化合物が挙げられる。添加剤の具体例としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤、シランカップリング剤が挙げられる。これら任意の配合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0069] さらに、本実施形態に用いられる樹脂組成物は、必要に応じて溶剤を含有していてもよい。例えば、有機溶剤を用いると、樹脂組成物の調製時の粘度を下げるできるので、ハンドリング性が向上する。溶剤の種類は、前

述した（Ａ）及び（Ｂ）成分の混合物を溶解又は相溶可能なものであれば、特に限定されない。その具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミド類、プロピレングリコールメチルエーテル及びそのアセテートが挙げられる。ただし、溶剤は、これらに特に限定されない。溶剤は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせる使用することができる。

[0070] 本実施形態に用いられる樹脂組成物は、常法にしたがって調製することができる。上述した脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（Ａ）、分岐型イミド樹脂（Ｂ）、二酸化チタン（Ｃ）及び湿潤分散剤（Ｄ）、並びに、上述のその他の任意成分を含有する樹脂組成物が得られる方法であれば、その調製方法は、特に限定されない。例えば、エポキシ樹脂、分岐型イミド樹脂、二酸化チタン及び湿潤分散剤を順次溶剤に配合し、十分に攪拌することで、本実施形態の樹脂組成物を容易に、かつ各成分が均一に混合された状態で調製することができる。

[0071] 樹脂組成物の調製時に、必要に応じて有機溶剤を使用することができる。有機溶剤の種類は、エポキシ変性シリコン樹脂（Ａ）及び分岐型イミド樹脂（Ｂ）の混合物を溶解又は相溶可能なものであれば、特に限定されない。その具体例は、上述と同様である。

[0072] なお、樹脂組成物の調製時に、各成分を均一に溶解又は分散させるための公知の処理（攪拌、混合、混練処理など）を行うことができる。例えば、二酸化チタン（Ｃ）の樹脂組成物に対する攪拌分散方法としては、適切な攪拌能力を有する攪拌機を付設した攪拌槽を用いて攪拌分散処理を行うことで、樹脂組成物に対する分散性が高められる。上記の攪拌、混合、混練処理は、例えば、ボールミル、ビーズミルなどの混合を目的とした装置、または、公転・自転型の混合装置などの公知の装置を用いて適宜行うことができる。

[0073] 本実施形態における支持体付き樹脂シートは、例えば、上記の樹脂組成物

を支持体に添着し乾燥することによって得られる。また、本実施形態の樹脂シートは、上述のようにして、支持体上に形成される。こうして得られた樹脂シートは、上記樹脂組成物からなる層を備えるものである。なお、必要に応じ、上記乾燥後に、支持体を樹脂シートから剥離又はエッチングしてもよい。

[0074] 上記支持体としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリウレタン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、及びポリブチレンテレフタレートからなる群より選ばれる１種以上の樹脂を含有するフィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機フィルム、アルミ箔及び銅箔等の導体箔が挙げられる。これらのなかでも、特にポリエチレンテレフタレートフィルム及び銅箔が好ましい。また、支持体の厚さは特に限定されず、例えば、 $0.002 \sim 0.1 \text{ mm}$ であってもよい。

[0075] 支持体に上記樹脂組成物を添着する方法は特に限定されず、例えば塗布する方法が挙げられる。より具体的には、樹脂組成物をバーコーダー、ダイコーダー、ドクターブレード、ベーカーアプリーケーター等を用いて支持体上に塗布する方法が挙げられる。

[0076] 乾燥条件は特に限定されないが、 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 90$ 分間乾燥するのが好ましい。 20°C 以上の温度で乾燥することにより、樹脂組成物中での軽揮発分の残存をより抑制することができ、 200°C 以下の温度で乾燥することにより、樹脂組成物の硬化の急激な進行を防止することができる。

[0077] 樹脂組成物からなる層（以下、単に「樹脂層」ともいう。）の厚さは、樹脂組成物の濃度と添着（塗布）の厚さにより調製することができる。添着した樹脂組成物の乾燥時に軽揮発分をより良好に除去する観点、及び樹脂シートとしての機能をより有効かつ確実に奏する観点から、樹脂層の厚さは、 0

、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0078] また、本実施形態の積層板は、上述の支持体付き樹脂シートの樹脂層を支持体から剥離し、所望により、その樹脂層を他の樹脂層又は金属層に少なくとも1枚以上重ね、積層成形することにより得ることができる。

[0079] さらに、本実施形態の金属箔張積層板は、上記の樹脂シートの片面又は両面に金属箔を配して、積層成形することにより得ることができる。

ここで使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられ得るものであれば、特に限定されない。例えば、圧延銅箔や電解銅箔などの公知の銅箔を用いることができる。また、金属箔の厚さは、特に限定されないが、 $2 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 35 \mu\text{m}$ である。金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件についても、特に限定されず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができる。また、成形時の温度は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力は面圧 $2 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間は $0.05 \sim 5$ 時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で樹脂シートの後硬化を行うこともできる。

[0080] また、本実施形態の樹脂シートを備える積層板及び金属箔張積層板と、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせる積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

[0081] 本実施形態の金属箔張積層板は、そこに所定の配線パターンを形成することにより、プリント配線板として好適に用いることができる。そして、本実施形態の金属箔張積層板は、耐熱性に優れるのみならず、紫外光領域及び可視光領域において光反射率が高く、また、加熱処理および光照射処理による光反射率の低下が少ない。そのため、本実施形態の金属箔張積層板は、そのような性能が要求されるプリント配線板、特にLED実装用のプリント配線板として、殊に有効に用いることができる。

実施例

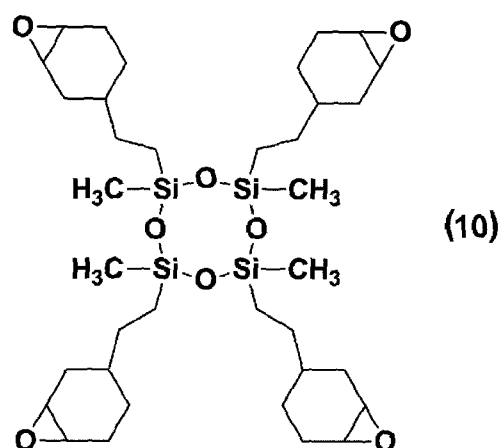
[0082] 以下、調製例、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

[0083] (実施例1)

下記式(10)で表される脂肪族エポキシ変性シリコン化合物(商品名: X-40-2670(信越化学工業(株)製))55質量部、分岐型イミド樹脂(商品名: V-8002(酸価127mg KOH/g)、DIC(株)製)45質量部、表面処理された二酸化チタン(商品名: CR90(表面処理された二酸化チタンの合計100質量部に対して、1~5質量部のSiO₂及び1~3質量部のAl₂O₃処理で表面処理されたもの)、石原産業(株)製)200質量部、湿潤分散剤(商品名: BYK-W903、ビッケミー・ジャパン(株)製)1.75質量部、及びシランカップリング剤(商品名: Z6040、東レ・ダウコーニング(株)製))3質量部をホモミキサーにて攪拌混合しワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.05mmのポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、150℃で2分間加熱して、樹脂層の厚さが50μmの樹脂層付き支持体を得た。次に、この樹脂層付き支持体の樹脂層をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離し、両面銅張積層板(商品名: HL832NS、三菱瓦斯化学(株)製)の両面の銅箔をエッチングして除去したもの(厚さ: 0.8mm)の上面に1枚重ね、その上に12μmの電解銅箔(商品名: JTC-LPZ箔、(株)日鉱マテリアルズ製)を配置して積層体を得た。その積層体を、温度220℃、面圧30kgf/cm²、30mmHg以下の真空下で150分間、真空プレス機を用いて、積層方向に加圧成形し、厚さ0.85mmの銅張積層板を得た。

[0084]

[化11]



[0085] (実施例2)

分岐型イミド樹脂45質量部に代えてエポキシ変性分岐型イミド樹脂（商品名：ELG-941（酸価32mg KOH/g））45質量部を用い、リン系硬化促進剤としてメチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート（商品名：PX-4MP（日本化学工業（株）製））5質量部をさらに用いた以外は実施例1と同様にし、厚さ0.85mmの銅張積層板を得た。

[0086] (実施例3)

分岐型イミド樹脂45質量部に代えてアルコール変性分岐型イミド樹脂（商品名：ELG-1302（酸価160mg KOH/g））20質量部を用い、リン系硬化促進剤としてメチルトリブチルホスホニウムジメチルホスフェート（商品名：PX-4MP（日本化学工業（株）製））5質量部をさらに用い、エポキシ樹脂として2,2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物（商品名：EHPE-3150（ダイセル化学工業（株）製））20質量部をさらに用いた以外は実施例1と同様にし、厚さ0.85mmの銅張積層板を得た。

[0087] (実施例4)

分岐型イミド樹脂45質量部に代えてアルコール変性分岐型イミド樹脂（商品名：ELG-1302（酸価160mg KOH/g））20質量部を用

い、リン系硬化促進剤としてメチルトリブチルホスホン酸ジメチルホスフエート (商品名: PX-4MP (日本化学工業 (株) 製)) 5 質量部をさらに用い、エポキシ樹脂として 2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノールの 1, 2-エポキシ-4- (2-オキシラニル) シクロヘキサチ付加物 (商品名: EHPF-3150 (ダイセル化学工業 (株) 製)) 20 質量部をさらに用い、エポキシ単量体としてジアリルモノグリシジルイソシアネート (商品名: DA-MGIC (四国化成工業 (株) 製)) 5 質量部をさらに用いた以外は実施例 1 と同様にし、厚さ 0.85 mm の銅張積層板を得た [0088] (比較例 1)

脂肪族エポキシ変性シリコン化合物の含有量を 5.5 質量部から 5.8 質量部に代え、分岐型イミド樹脂を用いずに、シアネート化合物 (商品名: CA 210、三菱ガス化学 (株) 製) 4.2 質量部をさらに用いた以外は実施例 1 と同様にし、厚さ 0.85 mm の銅張積層板を得た。 [0089] (比較例 2)

脂肪族エポキシ変性シリコン化合物の含有量を 5.5 質量部から 7.8 質量部に代え、分岐型イミド樹脂を用いずに、フェノール化合物 (商品名: TD 2090、DIC (株) 製) 2.2 質量部をさらに用いた以外は実施例 1 と同様にし、厚さ 0.85 mm の銅張積層板を得た。 [0090] (比較例 3)

脂肪族エポキシ変性シリコン化合物の含有量を 5.5 質量部から 9.0 質量部に代え、分岐型イミド樹脂を用いずに、酸無水物 (商品名: H-TMAh、三菱ガス化学 (株) 製) 1.0 質量部をさらに用いた以外は実施例 1 と同様にし、厚さ 0.85 mm の銅張積層板を得た。 [0091]

得られた銅張積層板を用いて、反射率、加熱後反射率、加熱・光処理後反射率、ピール強度、耐熱性、及び吸湿はんだ耐熱性の評価を行った。(測定方法)

1) 反射率

銅張積層板をダイソングソーでサイズ 50 × 50 mm の矩形に切り出した

ものを5枚用意し、表面の銅箔をエッチングにより除去し、測定用サンプルを得た。この測定用サンプルを、JIS Z-8722に基づき、分光測色計（コニカミノルタホールデンクス（株）製、商品名：CM3610d）を用いて、457nmでの反射率を測定し、5枚の相加平均値を求めた。

[0092] 2) 加熱後反射率

上記1) で得られたサンプルを、180℃の熱風乾燥機で24時間加熱処理した。その後、上記反射率の測定と同様にして反射率を測定し、5枚の相加平均値を求めた。

[0093] 3) 加熱・光照射後反射率

上記1) で得られたサンプルを、180℃のホットプレート上に載置し、耐候試験機乾燥機（商品名：SUV-F11、岩崎電気（株）製）を用いて、紫外線（波長：295～450nm）照射度100mW/cm²の条件にて、24時間加熱しながら光照射した。その後、上記反射率の測定と同様にして反射率を測定し、5枚の相加平均値を求めた。

[0094] 4) ピール強度

銅張積層板をダイシングソーでサイズ10×100mmの矩形に切り出し、表面の銅箔を残した測定用サンプルを得た。この測定用サンプルについて、オートグラフ（株）島津製作所製、商品名：AG-1S）を用いて、銅箔の引き剥がし強度を測定し、5枚の相加平均値を求めた。

[0095] 5) 耐熱性

銅張積層板をダイシングソーでサイズ50mm×50mmの矩形に切り出したものを3枚用意し、表面の銅箔を残した測定用サンプルを得た。この測定用サンプルを28.8℃の半田槽の中に30分間浸漬した後の外觀変化を、目視で観察し、3枚のうち、膨れの発生が認められた枚数を数えた。1枚も膨れの発生が認められなかった場合を「A」、1枚でも膨れの発生が認められた場合を「B」と評価した。

[0096] 6) 吸湿はんだ耐熱性

銅張積層板をダイシングソーでサイズ50mm×50mmの矩形に切り出したものを3枚用意し、表面の銅箔の1/2をエッチングにより除去し、測定用サンプルを得た。この測定用サンプルをPCT（120℃／2気圧）で3時間吸湿した。更に260℃の半田槽の中に1分間浸漬した後の外観変化を、目視で観察し、3枚のうち、膨れの発生が認められた枚数を数えた。1枚も膨れの発生が認められなかった場合を「A」、1枚でも膨れの発生が認められた場合を「B」と評価した。

評価結果を表1、2に示す。

[0097] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
銅張積層板特性	反射率(%)	91	90	89	88
	加熱後反射率(%)	81	80	79	79
	加熱・光照射後反射率(%)	75	75	75	75
	ピール強度(gf/cm)	700	650	650	750
	耐熱性	A	A	A	A
	吸湿はんだ耐熱性	A	A	A	A

[0098] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3
銅張積層板特性	反射率(%)	82	76	90
	加熱後反射率(%)	58	24	79
	加熱・光照射後反射率(%)	42	22	74
	ピール強度(gf/cm)	600	590	290
	耐熱性	B	A	B
	吸湿はんだ耐熱性	B	A	B

[0099] 本出願は、2012年8月16日出願の日本特許出願（特願2012-180496）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の樹脂シート等を用いたプリント配線板は、光反射率が高く、また、加熱処理・光照射処理による光反射率の低下が少なく、耐熱性に優れている。

ることから、プリント配線板等、特にＬＥＤ実装用プリント配線板等に好適であり、工業的な実用性は極めて高いものである。

請求の範囲

- [請求項1] 脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）と、イソシアヌレート基及びカルボキシル基を有する分岐型イミド樹脂（B）と、二酸化チタン（C）と、湿潤分散剤（D）とを含有する樹脂組成物からなる層を備える樹脂シート。
- [請求項2] 前記分岐型イミド樹脂（B）が、エポキシ化合物、アルコール化合物及びアミン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、イソシアヌレート基及びカルボキシル基を有する分岐型イミド樹脂とを反応させて得られる変性分岐型イミド樹脂を含む、請求項1記載の樹脂シート。
- [請求項3] 前記分岐型イミド樹脂（B）の酸価が、 $10 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ である、請求項1又は2に記載の樹脂シート。
- [請求項4] 前記湿潤分散剤（D）の酸価が、 $20 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂シート。
- [請求項5] 前記樹脂組成物が、さらにリン系硬化促進剤（E）を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂シート。
- [請求項6] 前記樹脂組成物に含有される前記リン系硬化促進剤（E）の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び前記分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量部である、請求項5に記載の白色絶縁樹脂シート。
- [請求項7] 前記樹脂組成物が、さらに、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）以外のエポキシ環を1つ以上有するエポキシ単量体（F）を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂シート。
- [請求項8] 前記樹脂組成物に含有される前記エポキシ単量体（F）の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び前記分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、 $0.5 \sim 10$ 質量部である、請求項7に記載の白色絶縁樹脂シート。
- [請求項9] 前記樹脂組成物に含有される前記脂肪族エポキシ変性シリコン化

合物（A）の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び前記分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、20～80質量部である、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂シート。

[請求項10] 前記樹脂組成物に含有される前記二酸化チタン（C）の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び前記分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、10～300質量部である、請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂シート。

[請求項11] 前記二酸化チタン（C）は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び ZnO からなる群より選ばれる1種以上の酸化物で表面処理されたものであり、前記酸化物を、表面処理された前記二酸化チタンの総量100質量部に対して0.5～15質量部含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂シート。

[請求項12] 前記樹脂組成物に含有される前記湿潤分散剤（D）の含有量が、前記脂肪族エポキシ変性シリコン化合物（A）及び前記分岐型イミド樹脂（B）の合計100質量部に対して、0.05～10質量部である、請求項1～11のいずれか1項に記載の樹脂シート。

[請求項13] 前記樹脂シートは絶縁樹脂シートである、請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂シート。

[請求項14] 前記樹脂シートは白色樹脂シートである、請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂シート。

[請求項15] 支持体と、前記支持体上に設けられた請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂シートと、を備える樹脂層付き支持体。

[請求項16] 前記支持体は、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリウレタン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、及びポリブチレンテレフタレートからなる群より選ばれる1種以上の樹脂を含有するフ

イルム、アルミ箔、並びに銅箔からなる群より選ばれる１種以上である、請求項１５に記載の樹脂層付き支持体。

[請求項17] 請求項１～１４のいずれか１項に記載の樹脂シートと、その樹脂シート上に設けられた金属層又は樹脂層と、を備える積層板。

[請求項18] 請求項１～１４のいずれか１項に記載の樹脂シートと、その樹脂シート上に設けられた金属箔と、を備える金属箔張積層板。