

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年6月4日 (04.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/069741 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 15/08 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 101/12 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) G02B 5/08 (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)

1030021 東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松井 純 (MATSUI, Jun) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 山田 紳月 (YAMADA, Shingetsu) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 鈴木 秀次 (SUZUKI, Shuuji) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/071637

(22) 国際出願日: 2008年11月28日 (28.11.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2007-309035

2007年11月29日 (29.11.2007) JP

(74) 代理人: 星野 哲郎, 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒

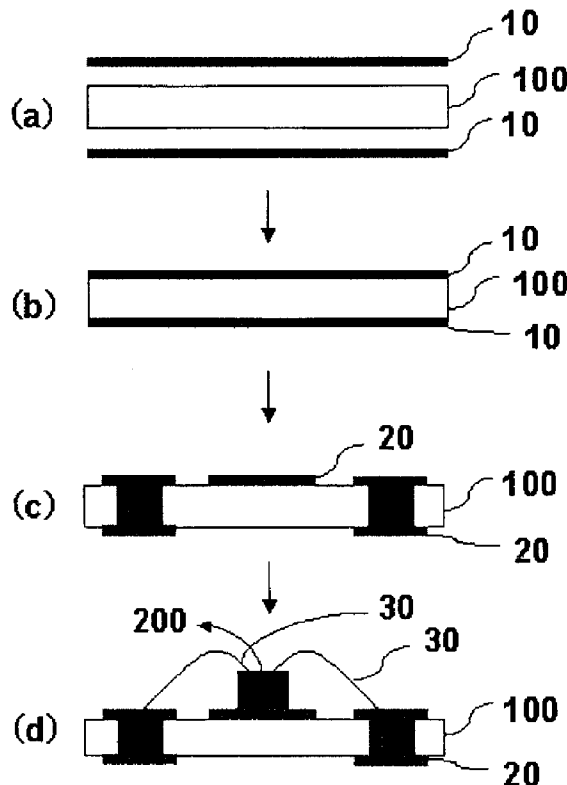
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

[続葉有]

(54) Title: METAL LAMINATE, LED-MOUNTED BOARD, AND WHITE FILM

(54) 発明の名称: 金属積層体、LED搭載基板、および、白色フィルム

[図1]



(57) Abstract: A white film comprises a thermoplastic resin composition containing 25 to 100 parts by mass of an inorganic filler based on 100 parts by mass of a thermoplastic resin and has an average reflectance of 70% or more to wavelengths ranging from 400 to 800 nm. An average value of the linear expansion coefficient in the MD and TD directions is $35 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ or less, and the decreasing rate of the reflectance to the wavelength of 470 nm after four-hour heat treatment at 200°C is 10% or less. The heat resistance is high and the reflectance in the visible region is also high. The decrease in the reflectance in a high-temperature heat load environment is small. The white film can be applied to LED-mounted printed wiring boards whose size can be increased. A metal foil laminate is also disclosed.

(57) 要約: 熱可塑性樹脂100質量部に対し、無機充填材25~100質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、波長400~800nmにおける平均反射率が70%以上であり、MD方向及びTD方向の線膨張係数の平均値が、 $35 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であって、かつ 200°C で4時間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が、10%以下である白色フィルムにより、耐熱性が高く、可視光領域において反射率が高く、及び高温熱負荷環境下における反射率の低下が少ない、大面積化が可能なLED実装用プリント配線基板に使用可能な白色フィルム及び金属箔積層体を提供する。



BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

金属積層体、LED搭載基板、および、白色フィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、耐熱性に優れ、異方性が低減化され、かつ高い反射率特性を備えた白色フィルム、該白色フィルムを用いた金属積層体およびLED搭載基板に関し、より詳細には、高温熱負荷環境下においても、反射率低下が抑制され、発光ダイオード(Light Emitting diode、LED)等を実装可能とする白色フィルム等に関する。

背景技術

- [0002] プリント配線基板のパターン上に直接素子を実装し、樹脂封止されたチップタイプLEDは小型化、薄型化に有利なことから、携帯電話のテンキー照明や、小型液晶ディスプレイのバックライトなど電子機器に幅広く使用されてきた。
- [0003] 近年、LEDの高輝度化技術の向上が著しく、LEDはより高輝度化しているが、それに伴いLED素子自体の発熱量も増大し、プリント配線基板等周辺にかかる熱負荷も増大しており、LED素子周辺温度は100℃超になる場合もあるのが現状である。また、LED搭載基板の製造工程において、封止樹脂の熱硬化処理や、鉛(Pb)フリー半田の採用が進み、リフロー工程においても、260～300℃程度の温度がかかる場合があり、高温の熱環境下にさらされる。そういった熱負荷の環境下では、従来使用されてきた熱硬化系樹脂組成物からなる白色のプリント配線基板では、黄変するなど白色度が低下し、反射効率が劣る傾向が見られ、今後の次世代高輝度LED搭載向け基板としては、依然改良の余地があった。それに対し、セラミック基板については、耐熱性の点では優れているものの、硬く脆い性質から大面積、薄型化には限界があり、今後の一般照明用途や、ディスプレイ用途用の基板としては対応が困難になる可能性がある。よって、高温熱負荷下で、変色しない、反射率の低下しない、大面積化に対応可能な、耐熱性を有する白色プリント配線板の開発が求められていた。
- [0004] これらの問題に対し、特許文献1には、熱可塑性樹脂100重量部、特定の珪素化合物0.001～10重量部、及び平均粒径0.05～1.0 μ mで、アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた少なくとも1種の化合物で表面処理された結晶形態がバルチル

形の酸化チタン0.05～25重量部からなる熱可塑性樹脂組成物について記載され、該熱可塑性樹脂組成物からなる成形品(具体的には、前記熱可塑性樹脂組成物を射出成形させた100×100×2mmの角板)は、90%程度と高い反射率で、かつ分散性、表面外観、機械的強度に優れ、幅広い産業分野で好適に使用できる旨の記載がある。

[0005] また、特許文献2には、面倒な工程を必要とせず、かつ高い反射率を有する、照明や表示装置等に使用される反射体として、結晶性樹脂に、平均粒径0.05 μm ～5 μm の白色顔料、及び平均粒径が0.5 μm ～10mmの無機フィラーを含む樹脂組成物からなる表面粗さが0.5～50 μm である反射体が記載されており、例えば、ポリアリールケトン、酸化チタン、及びガラス繊維を含有させた樹脂組成物を射出成形させた3cm角1mmの角板が開示されている。

[0006] また、特許文献3には、特定のポリアミド樹脂100質量部に対して、酸化チタンを5～100質量部、水酸化マグネシウムを0.5～30質量部、及び繊維状充填材や針状充填材等の強化剤を20～100質量部含有するLEDリフレクター成形用ポリアミド樹脂組成物について記載されており、具体的には、前記ポリアミド樹脂組成物を射出成形させた厚さ1mm、幅40mm、長さ100mmの板が開示されている。前記樹脂組成物からなるリフレクターは、熱負荷下(170℃2時間)でも、反射率が低下せずに、高い白色度が維持される。

[0007] さらに、特許文献4には、シアン酸エステル化合物とノボラック型エポキシ樹脂と二酸化チタンの含有する樹脂組成物と基材からなるプリプレグ及び銅張積層板が開示されている。

[0008] 特許文献1:特許第3470730号

特許文献2:特開2007-218980号公報

特許文献3:特開2006-257314号公報

特許文献4:特開2007-131842号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記特許文献1～3には、熱可塑性樹脂組成物に酸化チタン等を添加して、反射

率を高めた成型品について開示されているものの、いずれも具体的に開示されている形態は射出成形された成型品のみであって、フィルム状に加工され、耐熱性等が改善された白色フィルムについては検討されてはいない。また、特許文献4記載の銅張積層板は、従来の基板に比べ、熱負荷下(180℃1時間)での反射率の低下は抑えられているが(80%から64%に低下)、今後LEDが高輝度下していき、また、Pbフリーの半田リフロー工程を考慮すると、より高温環境下での耐熱性が十分とはいえない。

[0010] そこで、本発明の課題は、耐熱性が高く、可視光領域において反射率が高く、及び高温熱負荷環境下における反射率の低下が少ない、大面積化に対応可能な、LED実装用プリント配線基板に使用可能な白色フィルム、該白色フィルムを用いてなる金属積層体およびLED搭載基板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に対して、酸化チタン等の無機充填材を含有させて、反射率向上を図ったフィルムを作製しても、反射率の向上は図れるもののフィルムの線膨張係数が高く、寸法安定性に劣るため、LED搭載向けプリント配線板としては利用することができないことを見出した。また、従来、上記特許文献2及び3に開示されているように、表面凹凸や機械的強度を向上させる目的で、熱可塑性樹脂にガラス繊維、繊維状充填材、及び針状充填材等を含有させる方法が採用されていたが、これらと同様の無機充填材を使用しても、寸法安定性は向上するものの、異方性(幅方向の線膨張係数が大きくなる)が生じやすく、基板材料として用いた際に不具合が生じる問題があることも見出した。

[0012] そこで、上記問題点をさらに改良すべく、熱可塑性樹脂に含有する無機充填材に着目して、鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に対して、特定の無機充填材を特定の割合で含有することによって、MD及びTDのいずれにおいても寸法安定性に優れた白色フィルムを得ることができることを見出し、以下の本発明を完成するに至った。

[0013] 第1の本発明は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、無機充填材25～100質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、
波長400～800nmにおける平均反射率が70%以上であり、

MD及びTDの線膨張係数の平均値が、 $35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であって、かつ 200°C で4時間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下である白色フィルムの少なくとも片面に金属層を積層してなる、金属積層体である。

[0014] 第1の本発明において、無機充填材は、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材を少なくとも含有するものであることが好ましい。

[0015] 第1の本発明において、無機充填材は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材1を10～85質量部と、屈折率が1.6以上の充填材2を15～90質量部含有するものであることが好ましい。また、充填材2は、酸化チタンであることが好ましい。

[0016] 第1の本発明において、熱可塑性樹脂は、結晶融解ピーク温度が 260°C 以上の結晶性熱可塑性樹脂、及びガラス転移温度が 260°C 以上の非晶性熱可塑性樹脂から選択された少なくとも1種を含有するものであることが好ましい。

[0017] 第1の本発明において、白色フィルムの厚みは $3 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0018] 第1の本発明の金属積層体は、 260°C で5時間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下であることが好ましい。

[0019] 第2の本発明は、第1の本発明の金属積層体を用いてなるLED搭載基板である。

[0020] 第3の本発明は、第1の本発明の金属積層体、金属放熱部、および、LEDを備えてなるLED搭載基板であって、金属積層体における金属層が配線パターンに成形されたものであり、該配線パターンとLEDとが接続されており、金属放熱部が配線パターンが形成された面とは反対側の白色フィルムの面に接合されてなる、LED搭載基板である。

[0021] 第2および第3の本発明において、金属積層体はキャビティー枠に打ち抜かれていてもよい。

[0022] 第4の本発明は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、無機充填材25～100質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、波長400～800nmにおける平均反射率が70%以上であり、MD及びTDの線膨張係数の平均値が、 $35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であって、かつ 200°C で4時間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下である、白色フィルムである。

- [0023] 第4の本発明において、無機充填材は、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材を少なくとも含有するものであることが好ましい。
- [0024] 第4の本発明において、無機充填材は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材1を10～85質量部と、屈折率が1.6以上の充填材2を15～90質量部含有するものであることが好ましい。
- [0025] 第4の本発明において、充填材2は、酸化チタンであることが好ましい。
- [0026] 第4の本発明において、熱可塑性樹脂は、結晶融解ピーク温度が 260°C 以上の結晶性熱可塑性樹脂、及びガラス転移温度が 260°C 以上の非晶性熱可塑性樹脂から選択された少なくとも1種を含有するものであることが好ましい。
- [0027] 第4の本発明の白色フィルムの厚みは $3\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。
- [0028] 第4の本発明において、 260°C で5分間熱処理した後の波長 470nm における反射率の低下率は10%以下であることが好ましい。

発明の効果

- [0029] 本発明によると、耐熱性が高く、寸法安定性に優れ、可視光領域において反射率が高く、また高温熱負荷環境下における反射率の低下が少ない白色フィルム及び金属積層体を提供することができ、これらはその特性から、LED実装用プリント配線基板に好適に使用可能なものである。

図面の簡単な説明

- [0030] [図1]本発明のLED搭載用基板及びその製造方法の一実施形態を示した図である。
[図2]本発明のLED搭載用基板及びその製造方法の一実施形態を示した図である。
[図3]本発明のLED搭載用基板及びその製造方法の一実施形態を示した図である。

符号の説明

- [0031] 10 銅箔
20 導体パターン
30 ボンディングワイヤ
100 白色フィルム
200 LED
300 アルミ板

発明を実施するための最良の形態

[0032] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明の範囲がこの実施形態に限定されるものではない。

[0033] <白色フィルム>

本発明の白色フィルムとしては、熱可塑性樹脂100質量部に対し、無機充填材25～100質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、波長400～800nmにおける平均反射率が70%以上であり、MD及びTDの線膨張係数の平均値が、 $35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であって、かつ200℃で4時間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が、10%以下であれば、特に制限されず、無機充填材の添加により、波長400～800nmにおける平均反射率を70%以上、MD(フィルムの流れ方向)及びTD(流れ方向と直交する方向)の線膨張係数の平均値を $35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下とすることで、寸法安定性に優れ、かつ反射率が高く、また高温熱負荷環境下における反射率の低下が極めて少ないという、優れた効果を奏することができる。線膨張係数が $35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を超えると、例えば、金属箔を積層した場合にカールや反りを生じやすく、また寸法安定性が不十分となる。より好適な線膨張係数の範囲は、使用する金属箔の種類や、表裏面に形成する回路パターン、積層構成によっても異なるが、概ね $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度である。また、MD、TDの線膨張係数差は $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましく、さらには $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが最も好ましい。このように異方性(MD、TDの線膨張係数差)を小さくさせることによって、線膨張係数が大きい方にカールや反りを生じたり、寸法安定性が不十分となったりする問題がない。

[0034] 上記のとおり、本発明の白色フィルムは、波長400～800nmにおける平均反射率が70%以上であることを必要とするが、これは可視光領域の反射率が高いほど、搭載するLEDの輝度が高くなる傾向があり、上記範囲であれば、白色LED搭載向け基板として好適に利用可能であるからである。また、青色LEDの平均波長(470nm)に対応した470nm付近の反射率が高いほど輝度が高くなる傾向があるため、470nmにおける反射率が70%以上であることがより好ましく、反射率が75%以上であることがより好ましい。

[0035] (無機充填材)

上記無機充填材としては、例えば、タルク、マイカ、雲母、ガラスフレーク、窒化ホウ素(BN)、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、チタン酸塩(チタン酸カリウム等)、硫酸バリウム、アルミナ、カオリン、クレー、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、チタン酸鉛、酸化ジルコン、酸化アンチモン、酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは1種類を単独で添加してもよく、2種類以上を組み合わせで添加してもよい。

[0036] 無機充填材は、熱可塑性樹脂への分散性を向上させるために、無機充填材の表面を、シリコン系化合物、多価アルコール系化合物、アミン系化合物、脂肪酸、脂肪酸エステル等で表面処理されたものを使用することができる。その中でもシリコン系化合物(シランカップリング剤)で処理されたものを好適に使用することができる。

[0037] 本発明の白色フィルムは、上記のとおり、波長400～800nmにおける平均反射率が70%以上、MD及びTDの線膨張係数の平均値を $35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下とすることが重要であり、反射率と線膨張係数の値がこの範囲内となれば、添加される無機充填材は特に制限されるものではないが、反射率及び線膨張係数の値を前記範囲内にする具体的方法としては、熱可塑性樹脂100質量部に対して、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比(平均粒径/平均厚み)30以上の充填材1と、ベース樹脂である熱可塑性樹脂との屈折率差の大きい充填材2(概ね充填材2の屈折率が1.6以上)とを少なくとも含有する無機充填材を25～100質量部用いる方法を挙げることができる。無機充填材が25質量部より少ないと、反射率と線膨張係数のバランスを取ることが困難になり好ましくなく、100質量部を超えると、無機充填材の分散性不良や、フィルムの成形時に破断するといった成形性に問題が生じる場合があり好ましくない。このように、無機充填材として、上記で特定された物性値を有する各種充填材(充填材1及び充填材2)を含有させることによって、良好な反射率と異方性のない寸法安定性に優れた白色フィルムを得ることができる。なお、熱可塑性樹脂の屈折率は、JIS K-7142のA法に基づいて測定され、充填材2の屈折率は、JIS K-7142のB法に基づいて測定される値をいう。

[0038] 上記平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比(平均粒径/平均厚み)30以上の充填材1としては、例えば、合成マイカ、天然マイカ(マスコバイト、フロゴバイト、セ

リサイト、スゾライト等)、焼成された天然又は合成のマイカ、ベーマイト、タルク、イライト、カオリナイト、モンモリロナイト、バーミキュライト、スメクタイト、及び板状アルミナ等の無機鱗片状(板状)充填材や、鱗片状チタン酸塩を挙げることができる。これらの充填材1によれば、平面方向と厚み方向の線膨張係数比を低く抑えることができる。また、光反射性を考慮した場合には、鱗片状チタン酸塩が、屈折率が高いためより好ましい。なお、前記充填材は単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。アスペクト比の高い鱗片状充填材を用いることにより、フィルムへの透湿(吸湿)を抑えることができ、熱可塑性樹脂の高熱環境下での酸化劣化を防止し、反射率の低下を抑えることが可能であり、また、フィルムの剛性も向上し、より薄型の基板に使用することが可能である。

[0039] 上記充填材1の含有量は、熱可塑性樹脂組成物100質量部に対し、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、さらには30質量部以上であることが好ましい。上記範囲であれば、得られる白色フィルムの線膨張係数を所望の範囲にまで低下させることが可能である。

[0040] 上記充填材2は、ベース樹脂である熱可塑性樹脂との屈折率差が大きい無機充填材である。すなわち、無機充填材として屈折率が高いもの、基準としては1.6以上の無機充填材が好ましい。具体的には、屈折率が1.6以上である炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、チタン酸塩等を用いることが好ましく、特に酸化チタンを用いることが好ましい。

[0041] 酸化チタンは、他の無機充填材に比べて、顕著に屈折率が高く(概ね2.50以上)、ベース樹脂である熱可塑性樹脂との屈折率差を大きくすることができるため、他の充填材を使用した場合よりも、少ない配合量で優れた反射性を得ることができる。またフィルムを薄くしても、高い反射性を有する白色フィルムを得ることができる。

[0042] 酸化チタンは、アナターゼ型やルチル型のような結晶型の酸化チタンが好ましく、その中でもベース樹脂との屈折率差が大きくなるといった観点から、ルチル型の酸化チタンが好ましい。

[0043] また酸化チタンの製造方法は、塩素法と硫酸法があるが、白色度の点からは、塩素法で製造された酸化チタンを使用することが好ましい。

- [0044] 酸化チタンは、その表面が不活性無機酸化物で被覆処理されたものが好ましい。酸化チタンの表面を不活性無機酸化物で被覆処理することにより、酸化チタンの光触媒活性を抑制することができ、フィルムが劣化することを防ぐことができる。不活性無機酸化物としては、シリカ、アルミナ、及びジルコニアからなる群から選ばれる少なくとも1種類を用いることが好ましい。これらの不活性無機酸化物を用いれば、高い反射性を損なうことなく、高温溶融時に、熱可塑性樹脂の分子量低下や、黄変を抑制することができる。
- [0045] また、酸化チタンは、熱可塑性樹脂への分散性を高めるために、その表面がシロキサン化合物、シランカップリング剤等からなる群から選ばれる少なくとも1種類の無機化合物や、ポリオール、ポリエチレングリコール等からなる群から選ばれる少なくとも1種類の有機化合物で表面されたものが好ましい。特に耐熱性の点からは、シランカップリング剤で処理されたものが好ましい。
- [0046] 酸化チタンの粒径は、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。酸化チタンの粒径が上記範囲であれば、熱可塑性樹脂への分散性が良好で、それとの界面が緻密に形成され、高い反射性を付与することができる。
- [0047] 酸化チタンの含有量は、熱可塑性樹脂組成物100質量部に対し、15質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、さらには25質量部以上であることが最も好ましい。上記範囲内であれば、良好な反射特性を得られ、またフィルムの厚みが薄くなっても良好な反射特性を得ることが可能である。
- [0048] 上記充填材1と充填材2の組み合わせとしては、反射率と線膨張係数のバランスを取る上で、上記酸化チタンと鱗片状の無機充填材を適宜配合することが好ましい。
- 充填材1及び充填材2の配合割合としては、熱可塑性樹脂100質量部に対し、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材1を10～85質量部、及び屈折率が1.6以上の充填材2を15～90質量部含有するものであることが好ましく、充填材1を20～75質量部、及び充填材2を25～80質量部含有するものであることがより好ましく、充填材1を30～65質量部、及び充填材2を35～70質量部含有するものであることが更に好ましい。
- [0049] (熱可塑性樹脂)

上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリエーテルサルホン(PES)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリフェニルサルフォン(PPSU)、液晶ポリマー(LCP)等が挙げられ、これらを1種又は2種以上用いても良い。これらの中でも、耐熱性の理由から、特に結晶融解ピーク温度が260℃以上の結晶性熱可塑性樹脂、及びガラス転移温度が260℃以上の非晶性熱可塑性樹脂から選択されるいずれか1種以上を含有する熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、結晶融解ピーク温度(T_m)が260℃以上の結晶性熱可塑性樹脂、及びガラス転移温度(T_g)が260℃以上の非晶性熱可塑性樹脂から選択されるいずれか1種以上からなる熱可塑性樹脂を用いることがさらに好ましい。上記範囲の熱可塑性樹脂を用いることによって、Pbフリー半田リフローに対する耐熱性を有することが可能である。また、高熱環境下での酸化劣化を防止し、反射率の低下を抑えることが可能である。結晶融解ピーク温度が260℃以上の結晶性熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK: $T_g = 145^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 335^\circ\text{C}$)、ポリエーテルケトン(PEK: $T_g = 165^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 355^\circ\text{C}$)等のポリアリールケトン(PAr)、ポリフェニレンサルファイド(PPS: $T_g = 100^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 280^\circ\text{C}$)等が好適に用いられる。ガラス転移温度が260℃以上の非晶性熱可塑性樹脂としては、ポリアミドイミド(PAI: $T_g = 280^\circ\text{C}$)や260℃以上の高 T_g を有するポリエーテルイミド(PEI)等が好適に用いられる。

[0050] このポリアリールケトン樹脂は、その構造単位に芳香核結合、エーテル結合及びケトン結合を含む熱可塑性樹脂であり、その代表例としては、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン等があり、中でも、ポリエーテルエーテルケトンが好ましい。なお、ポリエーテルエーテルケトンは、「PEEK151G」、「PEEK381G」、「PEEK450G」(いずれもVICTREX社の商品名)等として市販されている。

[0051] この結晶性熱可塑性樹脂は単一で用いてもよく、複数の結晶性熱可塑性樹脂を混合した混合樹脂組成物を用いてもよい。また、この結晶性熱可塑性樹脂にポリエーテルイミド(PEI)等の非晶性熱可塑性樹脂を混合した混合樹脂組成物を用いてもよ

い。中でも、本発明の白色フィルムに、金属層を積層させた金属積層体を多層化することを考慮した場合においては、結晶融解ピーク温度が260℃以上である結晶性ポリアリールケトン樹脂(A)80～20重量%と、非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)20～80重量%とからなる樹脂組成物を用いることがより好ましい。この樹脂組成物を用いた場合には、多層化する際において、金属積層体同士の接着性をより密着させることが可能となる。

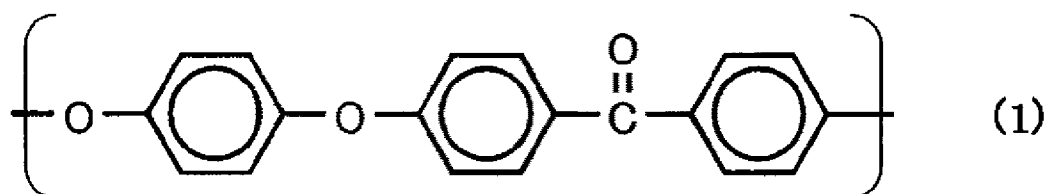
[0052] 上記ポリアリールケトン樹脂及び非晶性ポリエーテルイミド樹脂の混合割合としては、金属積層体を多層化した場合の密着性を考慮すると、ポリアリールケトン樹脂を20質量%以上、80質量%以下含有し、残部を非晶性ポリエーテルイミド樹脂及び不可避不純物とした混合組成物を用いることが好ましい。より好ましくは30質量%以上、75質量%以下、さらに好ましくは、40質量%以上、70質量%以下である。ポリアリールケトン樹脂の含有率の上限を前記範囲内とすることで、白色フィルムを構成する熱可塑性樹脂組成物の結晶性が高くなるのを抑えることができ、多層化する際の密着性の低下を防ぐことができる。また、ポリアリールケトン樹脂の含有率の下限を前記範囲内とすることで、白色フィルムを構成する熱可塑性樹脂組成物の結晶性が低くなるのを抑えることができ、多層化して作製した多層基板のリフロー耐熱性の低下を防ぐことができる。

[0053] 前記ポリアリールケトン系樹脂(A)は、その構造単位に芳香族核結合、エーテル結合及びケトン結合を含む熱可塑性樹脂である。その具体例としては、ポリエーテルケトン(ガラス転移温度[以下、「Tg」という]:157℃、結晶融解ピーク温度[以下、「Tm」という]:373℃)、ポリエーテルエーテルケトン(Tg:143℃、Tm:334℃)、ポリエーテルエーテルケトンケトン(Tg:153℃、Tm:370℃)等を挙げることができる。これらの中では、耐熱性向上の観点から、結晶性を示し、Tmが260℃以上、特に300～380℃のものが好ましい。また、本発明の効果を阻害しない限り、ビフェニル構造、スルホニル基等又はその他の繰り返し単位を含むものであってもよい。

[0054] 前記ポリアリールケトン系樹脂(A)の中でも、下記構造式(1)で表される繰り返し単位を有するポリエーテルエーテルケトンの主成分とするポリアリールケトン系樹脂(A)が特に好ましく用いられる。ここで主成分とは、その含有量が50質量%を超えること

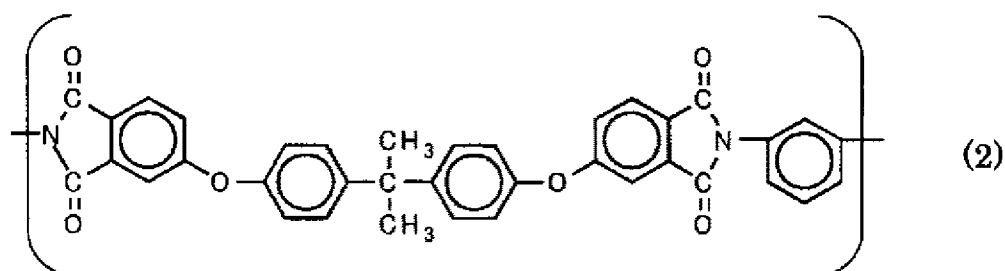
を意味する。市販されているポリエーテルエーテルケトンとしては、VICTREX社製の商品名「PEEK151G」(Tg:143°C、Tm:334°C)、「PEEK381G」(Tg:143°C、Tm:334°C)、「PEEK450G」(Tg:143°C、Tm:334°C)等を挙げることができる。なお、ポリアリールケトン系樹脂(A)は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0055] [化1]

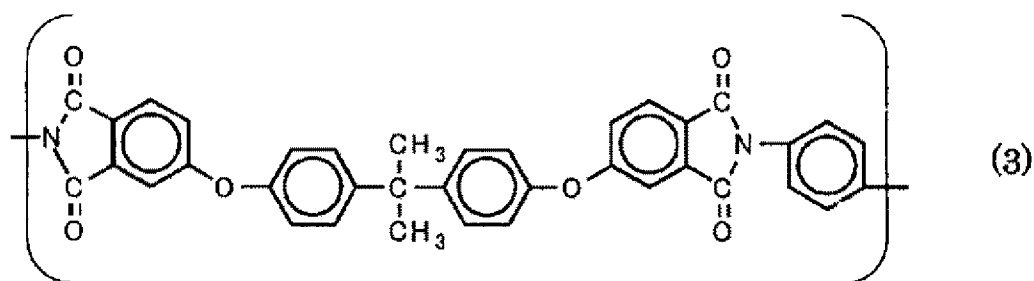


[0056] 上記非晶性ポリエーテルイミド樹脂(B)としては、具体的に下記構造式(2)又は(3)で表される繰り返し単位を有する非晶性ポリエーテルイミド樹脂が挙げられる。

[0057] [化2]



[0058] [化3]



[0059] 構造式(2)又は(3)で表される繰り返し単位を有する非晶性ポリエーテルイミド樹脂は、4, 4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)]ジフタル酸二無水物とp-フェニレンジアミン又はm-フェニレンジアミンとの重縮合物として、公知の方法により製造することができる。これらの非晶性ポリエーテルイミド樹脂の市販品としては、ゼ

ネラルエレクトリック社製の商品名「Ultem 1000」(T_g :216°C)、「Ultem 1010」(T_g :216°C)又は「Ultem CRS5001」(T_g :226°C)等が挙げられ、これらの中でも、前記構造式(3)で表される繰り返し単位を有する非晶性ポリエーテルイミド樹脂が特に好ましい。なお、ポリエーテルイミド樹脂(B)は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0060] (反射率の低下率)

本発明の白色フィルムは、200°Cで4時間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下であることを必要とし、また中でも、260°Cで5分間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下であることが好ましい。

[0061] 上記条件の根拠について以下に記載する。LED搭載基板を製造する際に、導電接着剤やエポキシ、シリコン樹脂等の封止剤の熱硬化工程(100~200°C、数時間)、半田付け工程(Pbフリー半田リフロー、ピーク温度260°C、数分間)やワイヤボンディング工程等、高熱負荷がかかる状況にある。また実際の使用環境下においても、高輝度LEDの開発が進み、基板への熱負荷は高まる傾向にあり、LED素子周辺温度は100°C超になる場合もある。今後このような高熱負荷環境下においても、変色することなく、高い反射率を維持することが重要になってきている。また波長470nmは青色LEDの平均波長である。

[0062] したがって、上記条件下(200°C、4時間後、260°C、5分間後)での波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下であれば、製造工程での反射率の低下を抑制することが可能であり、また、実際の使用時の反射率の低下を抑制することが可能であるため、LED搭載基板として好適に使用できる。より好ましくは5%以下であり、さらに好ましくは3%以下であり、特に好ましくは2%以下である。

[0063] (白色フィルムの厚み)

本発明のフィルムの厚みは、3~500 μm であることが好ましい。より好ましくは、10~300 μm であり、さらには20~100 μm である。かかる範囲であれば、薄型が要求される携帯電話用バックライトや、液晶ディスプレイ用バックライト用の面光源として使用されるチップLEDとして好適に使用することができる。

[0064] (添加剤等)

本発明の白色フィルムを構成する熱可塑性樹脂組成物には、その性質を損なわない程度に、他の樹脂や無機充填材以外の各種添加剤、例えば、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤、着色剤、滑剤、難燃剤等を適宜配合しても良い。また本発明の熱可塑性樹脂組成物の調製方法としては、特に制限されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、(a)各種添加剤をポリアリールケトン樹脂及び／又は非晶性ポリエーテルイミド樹脂などの適当なベース樹脂に高濃度(代表的な含有量としては10～60重量%)に混合したマスターバッチを別途作製しておき、これを使用する樹脂に濃度を調整して混合し、ニーダーや押出機等を用いて機械的にブレンドする方法、(b)使用する樹脂に直接各種添加剤をニーダーや押出機等を用いて機械的にブレンドする方法などが挙げられる。上記混合方法の中では、(a)のマスターバッチを作製し、混合する方法が分散性や作業性の点から好ましい。さらに、フィルムの表面にはハンドリング性の改良等のために、エンボス加工やコロナ処理等を適宜施しても良い。

[0065] (白色フィルムの製膜方法)

本発明の白色フィルムの製膜方法としては、公知の方法、例えばTダイを用いる押出キャスト法やカレンダー法等を採用することができ、特に限定されるものではないが、シートの製膜性や安定生産性等の面から、Tダイを用いる押出キャスト法が好ましい。Tダイを用いる押出キャスト法での成形温度は、組成物の流動特性や製膜性等によって適宜調整されるが、概ね融点以上、430℃以下である。また、結晶性樹脂を使用した場合、耐熱性を付与するための結晶化処理方法は、特に限定されるものではないが、例えば、押出キャスト時に結晶化させる方法(キャスト結晶化法)や製膜ライン内で、熱処理ロールや熱風炉等により結晶化させる方法(インライン結晶化法)及び製膜ライン外で、熱風炉や熱プレス等により結晶化させる方法(アウトライン結晶化法)などを挙げることができる。

[0066] <金属積層体>

本発明の金属積層体としては、上記白色フィルムの少なくとも片面に金属層を積層したものであれば特に制限されず、金属層としては、例えば、銅、金、銀、アルミニウム、ニッケル、錫等の、厚さ5～70 μ m程度の金属箔を使用することができる。これら

の中でも、金属箔としては、通常銅箔が使用され、さらに表面を黒色酸化処理等の化成処理を施したものが好適に使用される。導体箔は、接着効果を高めるために、フィルムとの接触面(重ねる面)側を予め化学的又は機械的に粗化したものを用いることが好ましい。表面粗化処理された導体箔の具体例としては、電解銅箔を製造する際に電気化学的に処理された粗化銅箔などが挙げられる。

[0067] 上記金属箔の積層方法については、接着層を介することのない熱融着方法として、加熱、加圧による方法であれば公知の方法を採用することができ、特に限定されるものではないが、例えば、熱プレス法や熱ラミネートロール法、押出した樹脂にキャストロールで積層する押出ラミネート法、又はこれらを組み合わせた方法を好適に採用することができる。

[0068] <LED搭載基板>

本発明のLED搭載用基板としては、上記金属積層体を用いてなるものであれば、特に制限されることはなく、例えば、両面基板やアルミ板(金属放熱部)との複合基板が挙げられる。従来の熱硬化系樹脂からなる白色基板は、ガラスクロスを含有しているため、製造工程において、ボイド(気泡)が残りやすい等の問題が生じたり、薄型化は難しく、またセラミック基板においても、硬く脆い性質から薄型化は困難であるが、本発明の白色フィルム及びそれからなる金属積層体を使用することにより、より薄型化が可能であり、薄型化の要求が激しい携帯電話のバックライト用基板として好適に使用可能である。また、充填材として、特定された物性値を有する各種充填材(充填材1及び充填材2)を含有させることにより、反射特性、寸法安定性、剛性のバランスの取れた両面基板を提供することが可能である。

[0069] また、LEDの高輝度化に伴い、より放熱性が要求される場合には、アルミ板(金属放熱部)と複合化することにより放熱性を向上させることも可能である。アルミ板との複合基板の構成としては、アルミ板全面に本発明の白色フィルムからなる金属積層体を積層する場合や、本発明の白色フィルムからなる金属積層体にキャビティー(凹部)構造用の窓枠を抜き、積層する場合が挙げられる。使用するアルミについては、熱可塑性樹脂との密着性を考慮すると粗化されていることが望ましいが、キャビティー構

造を考慮した場合には、LEDからの光を効率よく反射させるために鏡面アルミを用いることが好ましい。また放熱性を向上させる点においては、フィルムの厚みは薄い方が好ましい。本発明の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムであれば、樹脂フローを抑えることができ、キャビティー構造の形状を保持しつつ、鏡面アルミを使用しても接着信頼性の確保が可能である。

[0070] 本発明のLED搭載用基板の製造方法としては、特に制限されるものではなく、両面基板の場合には、例えば、図1に示す方法にしたがって製造することができる。図1に示すように、(a)まず、白色フィルム100と、金属層となる2枚の銅箔10とを用意し、(b)白色フィルム100の両面に銅箔10を真空プレスにより積層して金属積層体を製造し、(c)銅箔10をエッチング又は銅上にメッキして配線パターン20を形成してLED搭載用基板とする。この基板に、(d)LED200を実装させ、ボンディングワイヤ30により配線パターン20と接続させて使用する(LED搭載基板)。

[0071] また、アルミ板(金属放熱部)との複合基板の場合には、例えば、図2及び3に示す方法にしたがって製造することができる。図2に示すように、(a)白色フィルム100の片面に銅箔10を積層して金属積層体を製造し、(b)銅箔10をエッチングして配線パターン20を形成し、(c)配線パターン20が形成された面とは反対面にアルミ板300を真空プレスにより積層してLED搭載用基板とする。この基板に、(d)LED200を実装させ、ボンディングワイヤ30により導体パターン20と接続させて使用する(LED搭載基板)。なお、アルミ板との積層方法については、真空プレス法に制限されず、例えば、上述した金属箔との積層方法と同様の方法を挙げることができる。

[0072] さらに、図3に示すように、(a)白色フィルム100の片面に銅箔10を積層して金属積層体を製造し、(b)銅箔10をエッチングして配線パターン20を形成し、さらに白色フィルム100をビク型を用いてキャビティー枠に打ち抜き40、(c)配線パターン20が形成された面とは反対面にアルミ板300を真空プレスにより積層してLED搭載用基板とする。この基板に、(d)LED200を実装させ、ボンディングワイヤ30により配線パターン20と接続させて使用する。なお、キャビティー枠に打ち抜く方法としては、上記ビク型を用いる方法に制限されるものではなく、例えば、レーザーを用いて形成することもできる。

実施例

[0073] 以下、実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0074] なお、本明細書中に示されるフィルム等についての種々の測定値及び評価は以下のようにして求めた。

[0075] (結晶融解ピーク温度(T_m))

示差走査熱量計「DSC-7」(パーキンエルマー社製)を用いて、JIS K7121に準じて、試料10mgを加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したときのサーモグラフから求めた。

[0076] (平均反射率)

分光光度計(「U-4000」、日立製作所社製)に積分球を取りつけ、アルミナ白板の反射率が100%としたときの反射率を、波長400nm～800nmにわたって、0.5nm間隔で測定した。得られた測定値の平均値を計算し、この値を平均反射率とした。

[0077] (加熱処理後の反射率)

得られた白色フィルムを 260°C のピーク温度で30分間真空プレス器にて熱処理(結晶化処理)した後に、熱風循環式オーブンに、 200°C で4時間、 260°C で5分間加熱処理し、加熱処理後の反射率を上記の方法と同様に測定して、470nmにおける反射率を読みとった。

[0078] (線膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)測定)

セイコーインスツルメンツ社製の熱応力歪み測定装置TMA/SS6100を用いて、フィルムから切り出した短冊状の試験片(長さ10mm)を引張荷重0.1gで固定し、 30°C から $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の割合で 300°C まで昇温させ、MD($\alpha 1(\text{MD})$)とTD($\alpha 1(\text{TD})$)の熱膨張量の降温時の $30^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度依存性を求めた。

[0079] (平均粒径)

島津製作所社製の型式「SS-100」の粉体比表面測定器(透過法)を用い、断面積 2cm^2 、高さ1cmの試料筒に試料3gを充填して、500mm水柱で20ccの空気透過時間を計測し、これより酸化チタンの平均粒径を算出した。

[0080] (実施例1)

ポリエーテルエーテルケトン樹脂(PEEK450G、 $T_m=335^{\circ}\text{C}$)60質量%と、非晶

性ポリエーテルイミド樹脂 (Ultem 1000) 40質量%とからなる樹脂混合物100質量部に対して、塩素法で製造された酸化チタン(平均粒径 $0.23\mu\text{m}$ 、アルミナ処理、シランカップリング剤処理)を30質量部、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比50の合成マイカを21質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を溶融混練し、Tダイを備えた押出機を用いて設定温度 380°C で、厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0081] (実施例2)

実施例1において、ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (PEEK450G、 $T_m=335^{\circ}\text{C}$) 40質量%と、非晶性ポリエーテルイミド樹脂 (Ultem 1000) 60質量%とからなる樹脂混合物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0082] (実施例3)

実施例1において、酸化チタンを35質量部、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比50の合成マイカを30質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0083] (実施例4)

実施例1において、酸化チタンを25質量部、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比50の合成マイカを15質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0084] (実施例5)

実施例1においてポリエーテルエーテルケトン樹脂 (PEEK450G、 $T_m=335^{\circ}\text{C}$) 100質量%とからなる樹脂混合物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0085] (実施例6)

実施例1と同様にして厚さ $30\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0086] (実施例7)

実施例1において、酸化チタンを15質量部、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比50

の合成マイカを20質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0087] (実施例8)

実施例1において、酸化チタンを15質量部、平均粒径5 μ m、平均アスペクト比50の合成マイカを30質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0088] (実施例9)

実施例1において、塩素法で製造された酸化チタン(平均粒径0.5 μ m、アルミナ処理、シリカ処理、有機表面処理なし)を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0089] (実施例10)

実施例1において、塩素法で製造された酸化チタン(平均粒径0.23 μ m、アルミナ処理、ポリオール処理)を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0090] (実施例11)

実施例1において、酸化チタンを16質量部、平均粒径5 μ m、平均アスペクト比50の合成マイカを45質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0091] (実施例12)

実施例1と同様の熱可塑性樹脂組成物を溶融混練し、押し出すと同時に、片側から銅箔(12 μ m)をラミネーションして、片面銅箔12 μ m、樹脂厚さ100 μ mの片面銅箔フィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。測定は、片面銅箔を全面エッチングし、その後実施例1と同様に測定した。なお反射率は、エッチング面を測定した。

[0092] (実施例13)

実施例1と同様に100 μ mのフィルムを作製し、その後、真空プレス器にて、260℃ピーク温度、保持時間30分、5MPaの条件下で、フィルムの両面に銅箔12 μ mを積層し、樹脂厚さ100 μ mの両面銅箔フィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。測定は、両面銅箔を全面エッチングし、その後実施例1と同様に測定した。

[0093] (実施例14)

実施例12で製造された金属積層体(片面銅張フィルム)をエッチング後、キャビティ一枠に打ち抜いてキャビティ用穴を形成し、鏡面アルミと280℃5MPa30分で真空プレスにて積層して、LED搭載用基板を製造した。得られた基板を、PCT(プレッシャークッカテスト)にて、121℃、2気圧、2時間の条件で吸湿後、所定温度に加熱した半田浴に、20秒間浸漬したところ、240℃以上でも膨れがなく、鏡面アルミと金属積層体との密着性が良好であった。

[0094] (比較例1)

実施例1において、酸化チタンを20質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0095] (比較例2)

実施例1において、平均粒径5 μ m、平均アスペクト比50の合成マイカを20質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0096] (比較例3)

実施例1において、酸化チタンを67質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0097] (比較例4)

実施例1において、平均粒径5 μ m、平均アスペクト比50の合成マイカを39質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0098] (比較例5)

実施例1において、酸化チタンを15質量部、チタン酸カリウム繊維(繊維長6 μ m、繊維径0.5 μ m)を30質量部混合して得られた熱可塑性樹脂組成物を用いた以外は実施例1と同様にして厚さ100 μ mのフィルムを作製した。その評価結果を表1に示す。

[0099] [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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
熱可塑性樹脂	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK	PEEK
無機充填材	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン
	21	21	30	15	21	21	20	30	21	21	45	21	21
フィルム厚み	100	100	100	100	100	30	100	100	100	100	100	100	100
反射率 (%) (400~800nm)	80	80	81	78	81	74	73	73	79	78	73	81	81
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱処理前	78	76	77	74	76	74	70	70	74	73	71	76	76
加熱後の反射率 (%) (470nm)	75	75	76	72	75	72	68	68	72	71	70	75	75
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
260℃5分後	75	75	76	72	75	71	68	68	71	71	70	75	75
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
MD	24	25	22	29	24	25	23	22	24	24	18	24	23
TD	34	34	30	39	35	35	32	30	34	34	27	34	34
線膨張係数	29	29.5	26	34	29.5	30	27.5	26	29	29	23	29	28.5
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	50	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
比較例2	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
比較例3	20	67	67	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
比較例4	20	38	38	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
比較例5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
反射率 (%) (400~800nm)	80	40	83	41	71	71	71	71	71	71	71	71	71
	○	x	○	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱処理前	79	38	80	39	67	67	67	67	67	67	67	67	67
加熱後の反射率 (%) (470nm)	78	36	78	38	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
260℃5分後	77	35	79	38	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
MD	40	27	38	19	23	23	23	23	23	23	23	23	23
TD	65	36	58	26	57	57	57	57	57	57	57	57	57
線膨張係数	52.5	31.5	48	22.5	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	x	○	x	○	x	x	x	x	x	x	x	x	x

[0100] 表1に示した結果から分かるように、実施例1~14においては、反射率特性、寸法安定性が良好で、加熱試験後の反射率変化の少ない白色フィルム、金属積層体、および、LED搭載用基板を得ることができた。一方、比較例1、3および5においては、MD及びTDの線膨張係数が所定の範囲内となっていないため、寸法安定性に劣り、中でも、比較例5においては、異方性のある無機フィラーを用いたため、MDの線

膨張係数は大きく低下しているが、TDの線膨張係数は高いため、寸法安定性に劣っていた。比較例2及び4においては、反射率が所定の範囲内となっていないため、いずれもLED等の実装に適した基板材料として用いることが可能な白色フィルムを得ることはできなかった。また、本発明の金属積層体及び金属複合基板は、LED搭載用基板として好適に用いることができることがわかった。

産業上の利用可能性

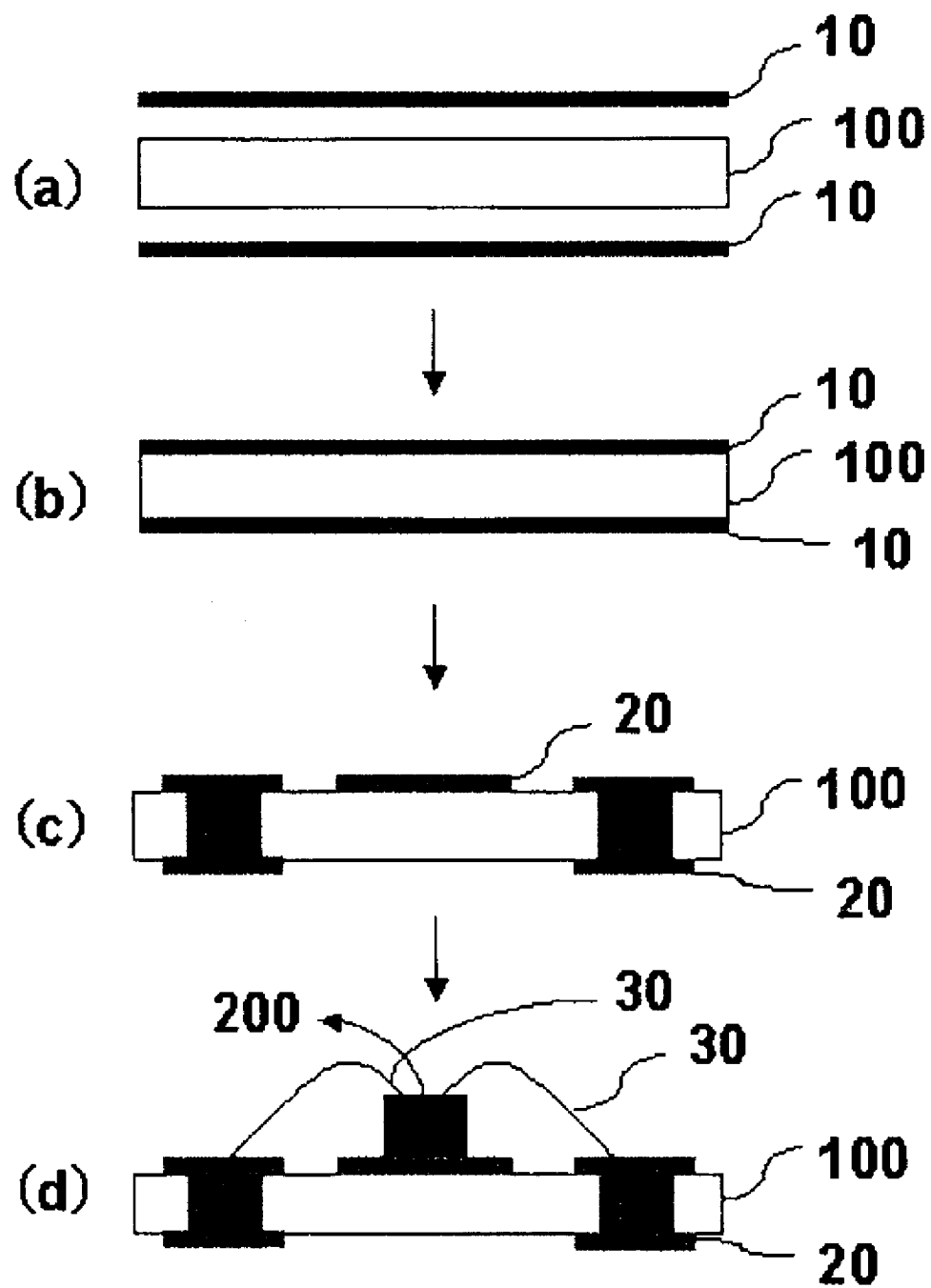
- [0101] 本発明の白色フィルム、該白色フィルムを用いてなる金属積層体は、発光ダイオード (Light Emitting diode、LED) 等を実装して、LED搭載基板として使用することができる。

請求の範囲

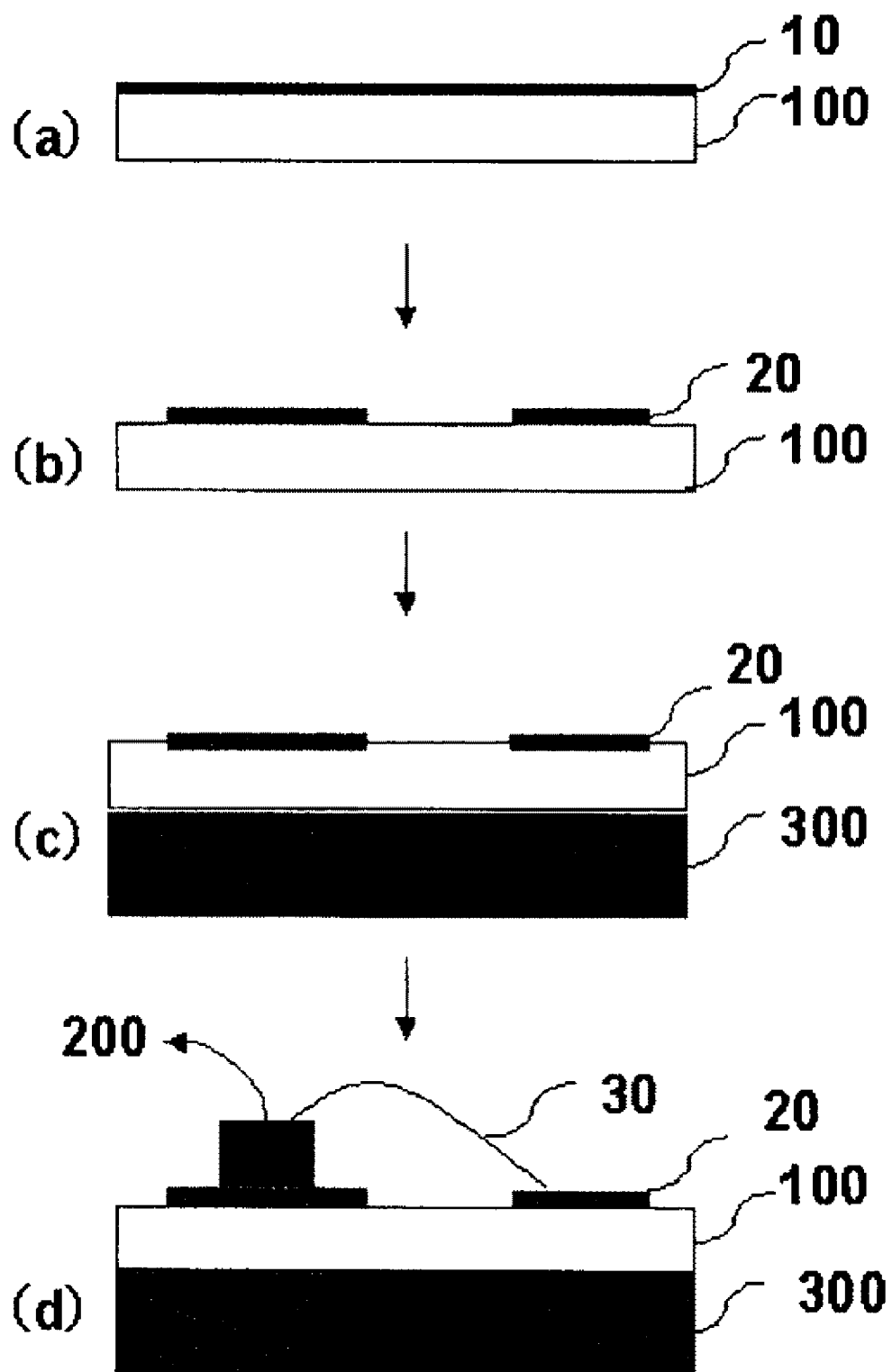
- [1] 熱可塑性樹脂100質量部に対し、無機充填材25～100質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、
波長400～800nmにおける平均反射率が70%以上であり、
MD及びTDの線膨張係数の平均値が、 $35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であつて、かつ200℃で4時間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下である白色フィルムの少なくとも片面に金属層を積層してなる、金属積層体。
- [2] 前記無機充填材が、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材を少なくとも含有するものである、請求項1記載の金属積層体。
- [3] 前記無機充填材が、熱可塑性樹脂100質量部に対し、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材1を10～85質量部と、屈折率が1.6以上の充填材2を15～90質量部含有するものである、請求項1または2記載の金属積層体。
- [4] 前記充填材2が、酸化チタンである、請求項3に記載の金属積層体。
- [5] 前記熱可塑性樹脂が、結晶融解ピーク温度が260℃以上の結晶性熱可塑性樹脂、及びガラス転移温度が260℃以上の非晶性熱可塑性樹脂から選択された少なくとも1種を含有するものである、請求項1～4のいずれかに記載の金属積層体。
- [6] 前記白色フィルムの厚みが3～500 μm である、請求項1～5のいずれかに記載の金属積層体。
- [7] 260℃で5分間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の金属積層体。
- [8] 請求項1～7の金属積層体を用いてなるLED搭載基板。
- [9] 請求項1～7の金属積層体、金属放熱部、および、LEDを備えてなるLED搭載基板であつて、
前記金属積層体における金属層が配線パターンに成形されたものであり、該配線パターンと前記LEDとが接続されており、前記金属放熱部が前記配線パターンが形成された面とは反対側の白色フィルムの面に接合されてなる、LED搭載基板。
- [10] 金属積層体がキャビティー枠に打ち抜かれている、請求項8または9に記載のLED搭載基板。

- [11] 熱可塑性樹脂100質量部に対し、無機充填材25～100質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、
波長400～800nmにおける平均反射率が70%以上であり、
MD及びTDの線膨張係数の平均値が、 $35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であって、かつ200℃で4時間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下である、白色フィルム。
- [12] 前記無機充填材が、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材を少なくとも含有するものである、請求項11に記載の白色フィルム。
- [13] 前記無機充填材が、熱可塑性樹脂100質量部に対し、平均粒径 $15 \mu\text{m}$ 以下、かつ平均アスペクト比30以上の充填材1を10～85質量部と、屈折率が1.6以上の充填材2を15～90質量部含有するものである、請求項11または12に記載の白色フィルム。
- [14] 前記充填材2が、酸化チタンである、請求項13に記載の白色フィルム。
- [15] 前記熱可塑性樹脂が、結晶融解ピーク温度が260℃以上の結晶性熱可塑性樹脂、及びガラス転移温度が260℃以上の非晶性熱可塑性樹脂から選択された少なくとも1種を含有するものである、請求項11～14のいずれかに記載の白色フィルム。
- [16] フィルムの厚みが3～500 μm である、請求項11～15のいずれかに記載の白色フィルム。
- [17] 260℃で5分間熱処理した後の波長470nmにおける反射率の低下率が10%以下である、請求項11～16のいずれかに記載の白色フィルム。

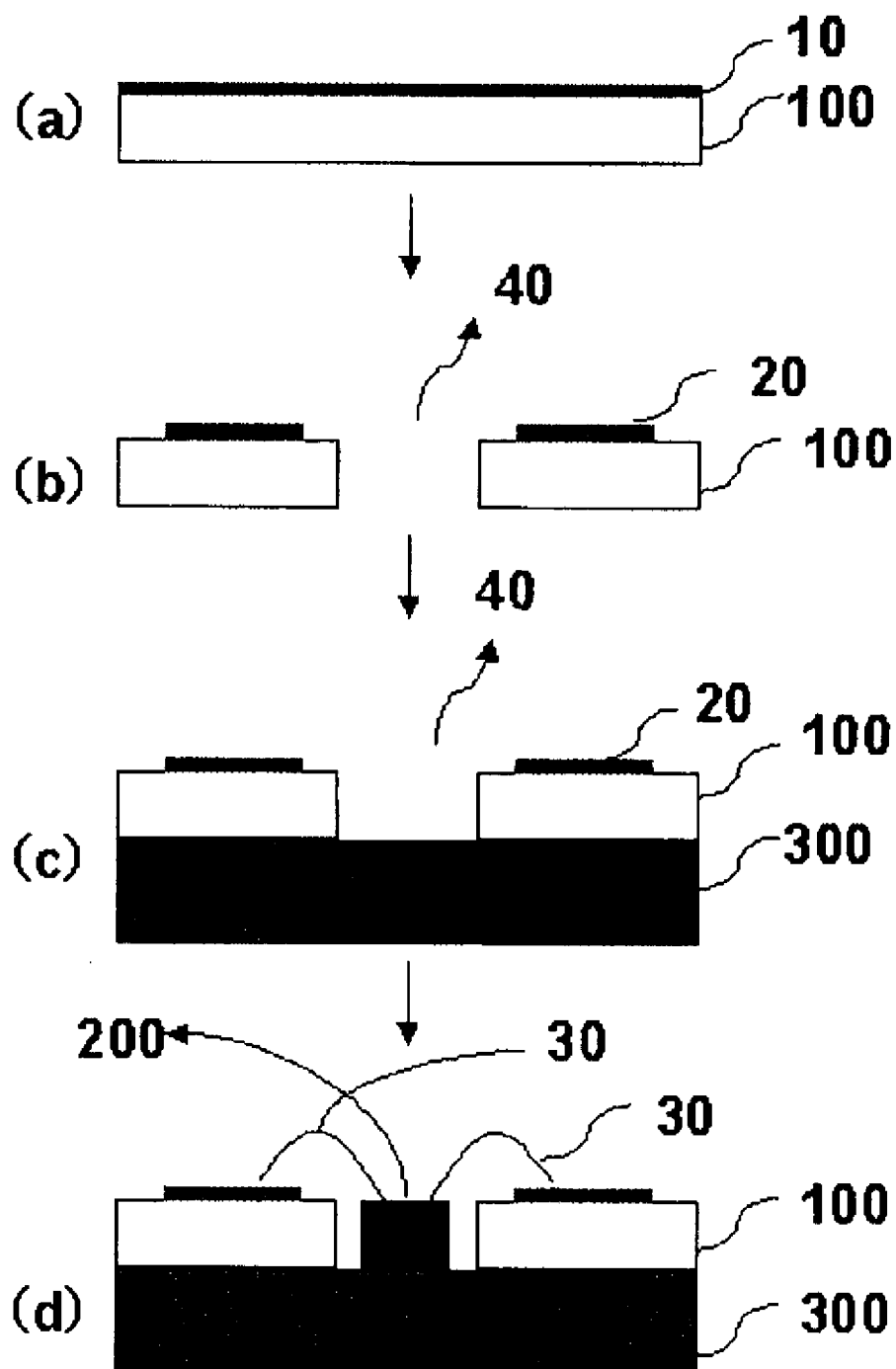
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K7/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i, G02B5/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, G02B5/00-5/136, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-185813 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims 1, 4; Par. Nos. [0001], [0006], [0008], [0011], [0014], [0015] (Family: none)	1-17
Y	JP 2006-257314 A (Kuraray Co., Ltd.), 28 September, 2006 (28.09.06), Par. Nos. [0002], [0003], [0010], [0011], [0015], [0051] (Family: none)	1-17
Y	JP 2007-002096 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 January, 2007 (11.01.07), Claims 1 to 3, 5, 8; Par. Nos. [0001], [0006], [0016]; examples; tables 1, 2 (Family: none)	1,11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 February, 2009 (23.02.09)

Date of mailing of the international search report
10 March, 2009 (10.03.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071637

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/088736 A1 (Japan Gore-Tex Inc.), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims 12, 15; page 11, line 20 to page 12, line 4; page 13, lines 10 to 16 & KR 2007/0026393 A	1, 11
Y	JP 2005-086075 A (Denso Corp.), 31 March, 2005 (31.03.05), Par. No. [0013] (Family: none)	10
A	JP 2002-294070 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/08(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K7/04(2006.01)i,
C08L101/00(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i, G02B5/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, G02B5/00-5/136, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-185813 A（三井化学株式会社）2003.07.03 請求項 1, 4, 段落【0001】、【0006】、【0008】、【0011】、【0014】、【0015】 （ファミリーなし）	1-17
Y	JP 2006-257314 A（株式会社クラレ）2006.09.28 段落【0002】、【0003】、【0010】、【0011】、【0015】、【0051】 （ファミリーなし）	1-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岸 進

4 S

3 5 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-002096 A (出光興産株式会社) 2007. 01. 11 請求項 1-3, 5, 8, 段落【0001】, 【0006】, 【0016】, 実施例, 表 1, 2 (ファミリーなし)	1, 11
Y	WO 2005/088736 A1 (ジャパンゴアテックス株式会社) 2005. 09. 22 請求の範囲 12, 15, 第 11 頁第 20 行-第 12 頁第 4 行, 第 13 頁第 10-16 行 & KR 2007/0026393 A	1, 11
Y	JP 2005-086075 A (株式会社デンソー) 2005. 03. 31 段落【0013】 (ファミリーなし)	10
A	JP 2002-294070 A (大塚化学株式会社) 2002. 10. 09 全文 (ファミリーなし)	1-17