

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/017299 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01) H01L 23/50 (2006.01)
H01G 9/08 (2006.01) H01L 33/62 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068890
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 10 日(10.07.2013)
- (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 2012-164699 2012 年 7 月 25 日(25.07.2012) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石金属株式会社(JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古澤 秀樹(FURUSAWA, Hideki); 〒3170056 茨城県日立市白銀町 1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目 6 番 2 号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).

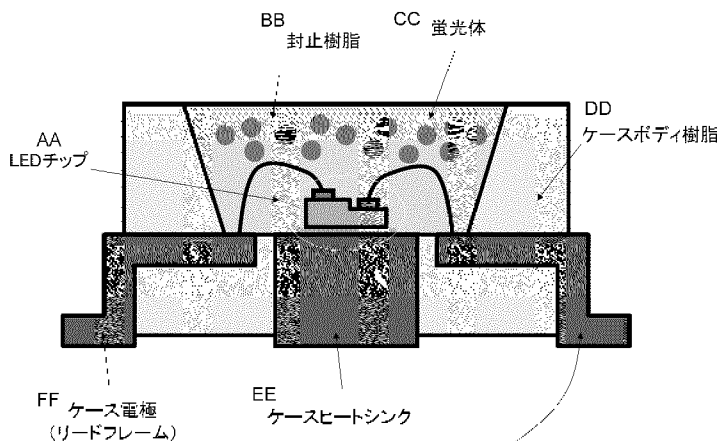
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METAL MATERIAL HAVING SURFACE FOR BONDING TO LIQUID CRYSTAL POLYMER, METAL-LIQUID CRYSTAL POLYMER COMPOSITE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 液晶ポリマーと接合させるための表面を有する金属材料、金属-液晶ポリマー複合体及びその製造方法、並びに、電子部品



- AA LED chip
BB Sealing resin
CC Fluorescent body
DD Case body resin
EE Case heat sink
FF Case electrode (lead frame)

(57) Abstract: Provided are: a metal material having a surface for bonding to a liquid crystal polymer at a favorable adhesion strength; a metal-liquid crystal polymer composite and a method for producing same; and an electronic component. The metal material having a surface for bonding to a liquid crystal polymer is such that the in the concentration profile in energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) within the 10 nm at the surface-most layer of the surface obtained by means of STEM, the thickness of the layer of one of Si, Ti, Al, Zr, Sn, Mg, and Ce is at least 1 nm.

(57) 要約: 液晶ポリマーと良好な密着力で接合する表面を有する金属材料、金属-液晶ポリマー複合体及びその製造方法、並びに、電子部品を提供する。液晶ポリマーと接合させるための表面を有する金属材料であり、STEMで得られる前記表面の最表層 10 nm 以内における EDS (エネルギー分散型 X 線分析) の濃度プロファイルにおいて、Si、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ce のいずれかの層の厚みが 1 nm 以上である金属材料。

明 細 書

発明の名称：

液晶ポリマーと接合させるための表面を有する金属材料、金属－液晶ポリマー複合体及びその製造方法、並びに、電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、液晶ポリマーと接合させるための表面を有する金属材料、金属－液晶ポリマー複合体及びその製造方法、並びに、電子部品に関する。

背景技術

[0002] 近年、省エネ、低コスト化の観点からＬＥＤの普及が進行している。ＬＥＤの発光素子から放たれる光を最大限利用するために、素子を搭載する電極にはＡｇを主成分とした白色めっきが施されている。耐硫化性や低コスト化の観点から純ＡｇめっきではなくＩｎやＳｎをはじめとした合金めっきが開発されている。

また、ＬＥＤ素子を封止材で封止するために形成されるボディケースは高耐熱性のナイロンを射出成形して形成される。このボディケース用の樹脂としては例えば芳香族ポリアミドのアモデル（登録商標）がある。

また、電子機器で取り扱う信号は高周波数帯であることが多く、例えば、タンタルコンデンサは電源平滑用やノイズ除去のバイパスコンデンサとして用いられる。このタンタルコンデンサは陰極端子、陽極端子、及び、Ａｇペーストで覆われたコンデンサ本体をエポキシ樹脂で覆うことで構成されている。タンタルコンデンサでは誘電率が高い酸化タンタルが誘電体として用いられている。さらに、最近では酸化タンタルよりも誘電率が高い酸化ニオブを誘電体としたニオブコンデンサが注目を集めている。

[0003] このような技術として、例えば、特許文献１には、高反射率に加え、製造性に優れたＬＥＤ用リードフレームの表面処理技術が開示されている。また、特許文献２にはエポキシ樹脂を封止剤としたタンタルコンデンサが、特許文献３にはニオブコンデンサが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 1 2 - 8 9 6 3 8 号公報

特許文献2：特許 3 7 0 0 7 7 1 号公報

特許文献3：特許 4 8 1 7 4 6 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] L E D のケースボディで使用されるアモデルに代表される芳香族ポリアミドは、流動性に劣り、ケースボディの射出成形に問題があった。これに対し、本発明者は、芳香族ポリアミドを液晶ポリマーに代えると流動性が増すため、ケースボディの射出成形が容易になることを見出した。また、液晶ポリマー自体が白いので、白色の電極とあわせてより L E D 素子の白色光をより効率よく放つことが可能となる。

また、タンタルコンデンサのカバーに使用されているエポキシ樹脂は硬化剤を混ぜ合わせなければならないので、樹脂の調合工程が必要であるが、このエポキシ樹脂を液晶ポリマーとすれば、調合工程を省くことが可能となる。

一方、A g めっきをはじめとした白色めっきをした電極に液晶ポリマーを射出成形すると、電極表面と液晶ポリマーの密着性が低いためか、隙間ができてしまい、このようなケースボディに封止樹脂を充填しても隙間から封止樹脂が漏れてしまう問題を発見した。

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、液晶ポリマーと良好な密着力で接合する表面を有する金属材料、金属-液晶ポリマー複合体及びその製造方法、並びに、電子部品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 電極、端子の表面処理は、反射率、耐硫化性等、様々な特性に合わせて最適化されていることが多い。そこで、本発明者は、鋭意検討の結果、これら

の表面処理を生かしつつ、液晶ポリマーとの密着力を向上させる手段として、金属側をカップリング剤処理することに着目した。

カップリング剤の主成分元素としてはS i、T i、Z r、A l、S n、C eがあるが、安定性の観点から、S i、T iが望ましい。また、分子内に窒素を含む官能基を有していると、金属材料の、液晶ポリマーとの密着力が向上することを見出した。

[0007] 以上の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、液晶ポリマーと接合させるための表面を有する金属材料であり、S T E M（走査型電子顕微鏡）で得られる前記表面の最表層10nm以内におけるE D S（エネルギー分散型X線分析）の濃度プロファイルにおいて、S i、T i、A l、Z r、S n、M g、C eのいずれかの層の厚みが1nm以上である金属材料である。

[0008] 本発明に係る金属材料は一実施形態において、S T E M（走査型電子顕微鏡）で得られる前記表面の最表層10nm以内におけるE D S（エネルギー分散型X線分析）の濃度プロファイルにおいて、S i、T i、A l、Z r、S n、M g、C eのいずれかの層の厚みが1.5nm以上である。

[0009] 本発明に係る金属材料は別の一実施形態において、前記表面のS i、T i、A l、Z r、S n、M g、C eの下方に、C u、A l、C r、A g、N i、I n、S nのいずれか1種以上の金属又はその酸化物の層を有する。

[0010] 本発明は別の一側面において、本発明の金属材料の前記表面に液晶ポリマーが接合されてなる金属－液晶ポリマー複合体である。

[0011] 本発明は更に別の一側面において、窒素を分子内に含有するシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、ジルコニアカップリング剤、マグネシウムカップリング剤、スズカップリング剤、セリウムカップリング剤のいずれかで金属材料に表面処理を施し、前記金属材料の処理面に液晶ポリマーを圧着又は射出成形で接合させる、金属－液晶ポリマー複合体の製造方法である。

[0012] 本発明は更に別の一側面において、本発明の金属－液晶ポリマー複合体を

備えた電子部品である。

[0013] 本発明に係る電子部品は一実施形態において、前記金属材料が白色めっきをしたリードフレームであり、液晶ポリマーと接合させるための前記金属材料の表面が、前記リードフレームの白色めっき表面に窒素を分子内に有するカップリング剤処理で形成されており、前記リードフレームをケース電極とし、前記ケース電極上にＬＥＤチップが実装され、前記チップが周辺を前記液晶ポリマーからなるケースボディで覆われ、前記ケースボディ内に蛍光体を含有する封止樹脂が充填されることで構成されたＬＥＤパッケージである。

[0014] 本発明に係る電子部品は別の一実施形態において、前記金属材料が陰極端子、陽極端子、及び、最表層が金属ペーストで覆われたコンデンサ本体の一部または全部であり、前記陰極端子、前記陽極端子、及び、前記コンデンサ本体が液晶ポリマーで覆われて構成された、アルミ、タンタル及びニオブのうちいずれかのコンデンサである。

[0015] 本発明に係る電子部品は更に別の一実施形態において、前記液晶ポリマーは、前記金属材料との熱膨張係数の差が $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、液晶ポリマーと良好な密着力で接合する表面を有する金属材料、金属－液晶ポリマー複合体及びその製造方法、並びに、電子部品を提供することができる。また、本発明によれば、銅箔と絶縁基板との密着力向上に利用される粗面化処理を行うことなく、ＬＣＰと金属材料の密着力を確保できるので、製造工程の観点からもメリットがある。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明のＬＥＤパッケージの断面模式図を示す。

[図2]本発明のタンタルコンデンサの断面模式図を示す。

[図3]実施例４の最表層のＴＥＭ像を示す。

[図4]実施例４のＳＴＥＭで得られる前記表面の最表層１０ｎｍ以内におけるＥＤＳの濃度プロファイルを示す。

発明を実施するための形態

[0018] (金属材料)

本発明に係る金属材料は、液晶ポリマーと接合させるための表面を有する金属材料であり、STEM（走査型電子顕微鏡）で得られる前記表面の最表層10nm以内におけるEDS（エネルギー分散型X線分析）の濃度プロファイルにおいて、Si、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceのいずれかの層の厚みが1nm以上である。本発明に係る金属材料はこのような表面を有していれば特に限定されないが、例えば、以下の（１）～（５）で示す構成のいずれかであってもよい。

（１）金属基材＋金属基材の酸化物層＋カップリング剤層

（２）金属基材＋めっき層＋カップリング剤層

（３）金属基材＋めっき層＋めっき層の酸化物層＋カップリング剤層

（４）金属基材＋金属基材の酸化物層＋めっき層＋カップリング剤層

（５）金属基材＋金属基材の酸化物層＋めっき層＋めっき層の酸化物層＋カップリング剤層

[0019] すなわち、本発明に係る金属材料は、（１）～（５）で示す構成のように、金属基材上には、直接、めっき層及び／又はカップリング剤層が形成されていてもよく、金属基材の酸化により酸化物層が形成された後に、めっき層及び／又はカップリング剤層が形成されていてもよい。また、めっき層上には、直接カップリング剤層が形成されていてもよく、めっき層の酸化により酸化物層が形成された後に、カップリング剤層が形成されていてもよい。

[0020] 金属基材としては、特に限定されないが、例えば、銅、チタン、銅合金又はチタン合金等が挙げられる。このうち、銅又は銅合金は、導電性が高い、展延性に富む、及び、ばね特性が良好という利点を有する。

[0021] めっき層としては、特に限定されないが、例えば、銀層、銀と同じく白色のNiやSnやIn等との銀合金層、Ag層と別の金属層または合金層との複層構造等が挙げられる。

[0022] カップリング剤層は、窒素を分子内に含有するシランカップリング剤、チ

タネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、ジルコニアカップリング剤、マグネシウムカップリング剤、スズカップリング剤、セリウムカップリング剤等で金属材料に表面処理することで形成される。

[0023] 本発明の金属材料は、液晶ポリマーと接合させるための表面を有しSTEMで得られる前記表面の最表層10nm以内におけるEDSの濃度プロファイルにおいて、Si、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceのいずれかの層の厚みが1nm以上である。本発明における厚みとは、EDSの濃度プロファイルの最大値の半分となる幅である。

このような構成によれば、金属材料とLCPとの密着力が十分に確保される。密着性が向上する要因は明らかではないが、少量のSi、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceが金属材料の表層に存在することで、LCPとの結合が強まっていると推定される。Si、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceはカップリング剤の中心元素であるのが好ましい。特に、Nを含有するカップリング剤であれば、より多くのこれらの元素が金属材料表面に存在できることを本発明者は見出した。Nを含有するカップリング剤としては、例えばシランカップリング剤であれば、アミノシランカップリング剤、イソシアネートカップリング剤、ウレイドシランカップリング剤、イミダゾールシランカップリング剤である。特に安価で調達が容易なアミノシランカップリング剤が好ましい。カップリング剤であれば金属材料表面には高々数層しか存在しないので、すでにめっきで金属材料に付与された高反射率、耐硫化性等の特性を損なうことはない。Si、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceの層を湿式または乾式の表面処理で金属材料表面に形成すると、すでに金属材料に付与されている特性を損なう可能性が高い。また、本発明によれば、銅箔と絶縁基板との密着力向上に利用される粗面化処理を行うことなく、LCPと金属材料の密着力を確保できるので、製造工程の観点からもメリットがある。

例えば、LEDのリードフレーム材用の金属材料の場合、より多くの光が反射して明るくなるように、すなわち反射率を高くするために、背景の部材

は白いことが望ましい。リードフレーム材ではこの反射率を上げるために銀系のめっきが施される。このリードフレーム材は反射率に加えて耐硫化性も求められるため、めっき層を合金化する、或いは複層化する等、種々の観点から金属材料表面が最適化されている。このように既に最適化された表面にシラン処理を行うことで、本発明の金属材料を作製することができ、金属材料に付与された特性を維持したまま、液晶ポリマーとの密着力を向上させることができる。

また、STEMで得られる前記表面の最表層10nm以内におけるEDSの濃度プロファイルにおいて、Si、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceのいずれかの層の厚みが1.5nm以上であるのが好ましい。

[0024] 本発明の金属材料は、前記表面のSi、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceの下方に、Cu、Al、Cr、Ag、Ni、In、Snのいずれか1種以上の金属又はその酸化物の層を有するのが好ましい。

このような構成によれば、金属材料とLCPとの密着力が十分に確保される。Si、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceはカップリング剤の中心元素であるのが好ましい。Nはカップリング剤の官能基であるのが好ましい。Nを含有するカップリング剤としては、例えばシランカップリング剤であれば、アミノシランカップリング剤、イソシアネートカップリング剤、ウレイドシランカップリング剤、イミダゾールシランカップリング剤である。特に安価で調達が容易なアミノシランカップリング剤が好ましい。カップリング剤であれば金属材料表面には高々数層しか存在しないので、すでにめっきで金属材料に付与された高反射率、耐硫化性等の特性を損なうことはない。また、本発明によれば、銅箔と絶縁基板との密着力向上に利用される粗面化処理を行うことなく、LCPと金属材料の密着力を確保できるので、製造工程の観点からもメリットがある。

[0025] (金属-液晶ポリマー複合体)

本発明の金属-液晶ポリマー複合体は、本発明の金属材料の前記表面に液晶ポリマーが接合されて構成されている。液晶ポリマーは、パラヒドロキシ

安息香酸などを基本とし、各種の成分と直鎖状にエステル結合させた芳香族ポリエステル系樹脂である。熔融状態で分子の直鎖が規則正しく並んだ液晶様性質を示す。諸特性、例えば熱膨張係数を制御するために、無機フィラーを分散させることがある。

液晶ポリマーは、通常、金属材料との密着性が良くないが、本発明の特徴的な表面を有する金属材料と接合させることで、破壊試験を行った場合等、驚くべきことに、液晶ポリマー／金属界面の破壊ではなく、液晶ポリマーの内部で破壊が起きるほど、液晶ポリマー／金属界面の密着力が向上する。

[0026] 金属－液晶ポリマー複合体は、窒素を分子内に含有するシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、ジルコニアカップリング剤、マグネシウムカップリング剤、スズカップリング剤、セリウムカップリング剤のいずれかで本発明の金属材料に表面処理を施し、金属材料の前記処理面に液晶ポリマーを圧着又は射出成形で接合させることで作製することができる。

[0027] (電子部品)

本発明の電子部品は、本発明の金属－液晶ポリマー複合体を備えていればよく、特に限定されないが、LEDパッケージやコンデンサ等が挙げられる。

本発明の電子部品がLEDパッケージである場合について説明する。図1に、本発明のLEDパッケージの断面模式図を示す。当該LEDパッケージは、本発明の金属材料が白色めっきをしたリードフレームであり、液晶ポリマーと接合させるための金属材料の表面が、リードフレームの白色めっき表面に窒素を分子内に有するカップリング剤処理で形成されており、リードフレームをケース電極とし、ケース電極上にLEDチップが実装され、チップが周辺を液晶ポリマーからなるケースボディで覆われ、ケースボディ内に蛍光体を含有する封止樹脂が充填されることで構成されている。このような構成により、本発明のLEDパッケージは、リードフレームが液晶ポリマーと良好な密着力で接合されている。

[0028] 本発明の電子部品は、アルミ、タンタル及びニオブのうちいずれかのコンデンサである。ここで、本発明の電子部品がタンタルコンデンサである場合について説明する。図2に、本発明のタンタルコンデンサの断面模式図を示す。当該タンタルコンデンサは、本発明の金属材料が陰極端子、陽極端子、及び、最表層が金属ペーストで覆われたコンデンサ本体の一部または全部であり、陰極端子、陽極端子、及び、コンデンサ本体が液晶ポリマーで覆われて構成されている。このような構成により、本発明のタンタルコンデンサは、陰極端子、陽極端子、及び、コンデンサ本体が液晶ポリマーと良好な密着力で接合されている。

[0029] 本発明の電子部品において、液晶ポリマーは、金属材料との熱膨張係数の差が $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。このような構成によれば、金属材料と液晶ポリマーとが接合した金属-液晶ポリマー複合体に熱が加わった際、両者の熱膨張係数の差が小さいため、膨張による複合体の損傷が良好に抑制される。液晶ポリマーと金属材料との熱膨張係数の差は、より好ましくは $\pm 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である。

実施例

[0030] 以下、本発明の実施例を示すが、これらは本発明をより良く理解するために提供するものであり、本発明が限定されることを意図するものではない。

[0031] [例1：実施例4～6、9～11]

(シラン溶液調整)

N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン（モメンティブ社製）をそれぞれ10 mL採取し、純水を加えてそれぞれ1 Lの水溶液を調整した。

[0032] (めっき板材へのシラン処理)

厚み0.1 mmの銅板に1 μm の厚みのAg、Ni、クロメートめっきをした。これらめっき銅板それぞれをアルカリ脱脂（NaOH：100 g/L、

30秒)、酸洗(H_2SO_4 : 10wt%、30秒)した後、上記シラン溶液に30秒浸漬させ、水洗し、乾燥させた。

[0033] (液晶ポリマーとの密着力)

表面処理面に液晶ポリマーフィルム(クラレ社製 ベクスターCT-Z)をラミネートで貼り合せ(295℃まで7℃/minで昇温、295℃で1時間保持)、金属-樹脂積層体を作製した。この積層体の樹脂側を引き剥がし、ピール強度を180°剥離法(JIS C 6471 8.1)に準拠して測定した。剥離後の金属側をSTEMで観察し、樹脂(LCP)が金属面に残っていれば「剥離はLCP内部」、金属面に残っていなければ「剥離はLCP表面」と判断した。

[0034] (めっき板材の表面分析〔STEMとEDSによる厚み算出〕)

表面処理された板材の表面処理層の厚み(nm)を、EDSによって、次の条件で分析した。

装置: STEM

断面TEM像倍率: 4000000倍(400万倍)

特性X線

照射電子のビーム径: 1nm

走査距離: 100nm(銅粉の断面を走査)の5点平均

厚み定義: 特性X線の深さ方向濃度プロファイルの最大値の50%となる領域。

[0035] (レッドインクテスト〔金属材料上に隙間なく液晶ポリマーの型が形成できているかの確認〕)

縦型射出成形機VH40(山城社製)を用いて表面処理をした板材上に液晶ポリマー(JX日鉱日石エネルギー社製 ザイダー)を、最高温度340℃、金型温度100℃、射出速度200mm/sで箱型に射出成形した。液晶ポリマーで形成された型内部に赤インク(ライオン事務器社製 スタンプインキ 赤)を垂らして、1日後、6日後にインクが型の外に漏れているかどうかを確認した。全くインクが漏れていない場合は「なし」、型の縁がに

じんだ程度であれば「軽度のにじみ」、漏れていた場合は「あり」と判定した。

[0036] 〔例 2：実施例 1、2〕

N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルトリメトキシシラン（モメンティブ社製）を 10 mL 採取し、純水を加えて、酢酸で pH を調整し、2 種類の pH の 1 L の水溶液を調整した。このシラン溶液を用いて厚み 1 μ m の Ag めっきをした銅板に例 1 の手順で表面処理を施し、各種評価を行った。

[0037] 〔例 3：実施例 7、8〕

N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルトリメトキシシラン（モメンティブ社製）を 10 mL 採取し、純水を加えて 1 L の水溶液を調整した。これを用いて、例 1 の手順で銅板、アルミ板に表面処理を施し、各種評価を行った。

[0038] 〔例 4：実施例 3〕

アミノ基を有するチタネートカップリング剤 プレンアクト KR 44（味の素ファインテクノ社製）を 10 mL 採取し、純水を加えて 1 L の水溶液を調整した。例 1 の手順で 1 μ m 厚の Ag めっきをした銅板に表面処理を施し、各種評価を行った。

[0039] 〔例 5：比較例 1〕

3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（モメンティブ社製）を 10 mL 採取し、純水を加えて、酢酸で pH を 3 に調整し、1 L の水溶液を調整した。これを用いて、例 1 の手順で 1 μ m 厚の Ag めっきをした銅板に表面処理を施し、各種評価を行った。

[0040] 〔例 6：比較例 2〕

ビニルトリエトキシシラン（モメンティブ社製）を 10 mL 採取し、純水を加えて、1 L の水溶液を調整した。これを用いて、例 1 の手順で 1 μ m 厚の Ag めっきをした銅板に表面処理を施し、各種評価を行った。

[0041] 〔例 7：比較例 3〕

1, 2, 3-ベンゾトリアゾール（ナカライテスク社製）を10 g採取し、純水を加えて、1 Lの水溶液を調整した。これを用いて、例1の手順で1 μ m厚のAgめっきをした銅板に表面処理を施し、各種評価を行った。

[0042] [例8：比較例4]

1 μ m厚のAgめっきをした銅板を用いて例1の手順で各種評価を行った。

実施例及び比較例の試験条件及び評価結果を表1に示す。

[0043] [表1]

	処理液		金属基材表面**	厚み (nm)		密着性		インク漏れ	
	成分*	濃度		Si	Ti	ピール強度 (kN/m)	剥離界面	1日後	6日後
実施例1	ジアミノシラン	1.0	Ag	1.1	—	0.14	LCP表面	なし	軽度のにじみ
実施例2				1.3	—	0.22	LCP表面	なし	軽度のにじみ
実施例3				—	2.2	0.58	LCP内部	なし	なし
実施例4				2.1	—	0.59	LCP内部	なし	なし
実施例5			Ni	2.0	—	0.61	LCP内部	なし	なし
実施例6			Cr	2.2	—	0.61	LCP内部	なし	なし
実施例7			Cu	2.1	—	0.62	LCP内部	なし	なし
実施例8			Al	2.2	—	0.64	LCP内部	なし	なし
実施例9	アミノシラン	1.0	Ag	1.9	—	0.60	LCP内部	なし	なし
実施例10	イソシアネートシラン			1.4	—	0.11	LCP表面	なし	軽度のにじみ
実施例11	ウレイドシラン			1.0	—	0.15	LCP表面	なし	軽度のにじみ
比較例1	エポキシシラン			0.3	—	0.05	LCP表面	なし	あり
比較例2	ビニルシラン			0.3	—	0.05	LCP表面	なし	あり
比較例3	BTA			0.0	—	0.04	LCP表面	なし	あり
比較例4	なし			0.0	—	0.02	LCP表面	なし	あり

*：処理液の成分の略称

ジアミノシラン：N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

アミノシラン：3-アミノプロピルトリエトキシシラン

エポキシシラン：3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

ビニルトリエトキシシラン：ビニルトリエトキシシラン

イソシアネートシラン：3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン

ウレイドシラン：3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン

**：主成分を表記。酸化物になっている可能性有。

[0044] 実施例 1 ～ 11 は、いずれも金属材料と液晶ポリマーとの密着力が良好であり、金属材料上に隙間なく液晶ポリマーの型が形成できていた。

比較例 1 ～ 4 は、STEM で得られる前記表面の最表層 10 nm 以内における EDS の濃度プロファイルにおいて、Si、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ce の層の厚みが 1 nm 未満であったため、液晶ポリマーとの密着力が不良であり、金属材料と液晶ポリマーとの間に隙間が生じ、6 日後にインク漏れが生じた。

プリント配線板の分野では、比較例 1 及び 2 程度の厚み (0.3 nm) でも、ポリイミドをはじめとした液晶ポリマー以外の樹脂基板 (絶縁基板) との密着性が改善される事例はあった。プリント配線板の分野では樹脂との密着面を粗化し、アンカー効果で物理的な効果を確保した上で、シランカップリング剤と樹脂との相互作用で銅箔と樹脂との密着力をさらに向上させる。しかしながら、本発明に係る液晶ポリマーとの接着性に関しては、従来のシラン処理で形成される比較例 1 及び 2 程度の厚み (0.3 nm) では粗化処理をしていないこともあって、表 1 の結果から対応できないことがわかる。

また、アミノシランはそれ以外のシランと違って、シラン処理にしては厚い 1 nm 前後の厚みの層を形成できるという特徴を有している。本発明ではこのような特徴が液晶ポリマーとの良好な接着性に影響を与えている。

さらに、実施例 1 ～ 11 で用いたカップリング剤とその評価結果から、アミノ基、ウレイド基、イソシアネート基を含むカップリング剤であれば、実施例で用いたものと同じのカップリング剤でなくても金属材料表面に同様の効果を与えるのに十分な量で付着すると推定される。

図 3 に、実施例 4 の最表層の TEM 像を示す。図 4 に、実施例 4 の STEM で得られる前記表面の最表層 10 nm 以内における EDS の濃度プロファイルを示す。

以上のように本発明で形成される表面処理層は極薄なので、金属材料に既にめっき等で付与されている特性は維持されていると推定される。

請求の範囲

- [請求項1] 液晶ポリマーと接合させるための表面を有する金属材料であり、
STEMで得られる前記表面の最表層10nm以内におけるEDS
(エネルギー分散型X線分析)の濃度プロファイルにおいて、Si、
Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceのいずれかの層の厚みが1nm
以上である金属材料。
- [請求項2] STEMで得られる前記表面の最表層10nm以内におけるEDS
(エネルギー分散型X線分析)の濃度プロファイルにおいて、Si、
Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceのいずれかの層の厚みが1.5
nm以上である請求項1に記載の金属材料。
- [請求項3] 前記表面のSi、Ti、Al、Zr、Sn、Mg、Ceの下方に、
Cu、Al、Cr、Ag、Ni、In、Snのいずれか1種以上の金
属又はその酸化物の層を有する請求項1又は2に記載の金属材料。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の金属材料の前記表面に液晶ポリマ
ーが接合されてなる金属-液晶ポリマー複合体。
- [請求項5] 窒素を分子内に含有するシランカップリング剤、チタネートカップ
リング剤、アルミネートカップリング剤、ジルコニアカップリング剤
、マグネシウムカップリング剤、スズカップリング剤、セリウムカッ
プリング剤のいずれかで金属材料に表面処理を施し、前記金属材料の
処理面に液晶ポリマーを圧着又は射出成形で接合させる、金属-液晶
ポリマー複合体の製造方法。
- [請求項6] 請求項4に記載の金属-液晶ポリマー複合体を備えた電子部品。
- [請求項7] 前記金属材料が白色めっきをしたリードフレームであり、
液晶ポリマーと接合させるための前記金属材料の表面が、前記リー
ドフレームの白色めっき表面に窒素を分子内に有するカップリング剤
処理で形成されており、
前記リードフレームをケース電極とし、前記ケース電極上にLED
チップが実装され、前記チップが周辺を前記液晶ポリマーからなるケ

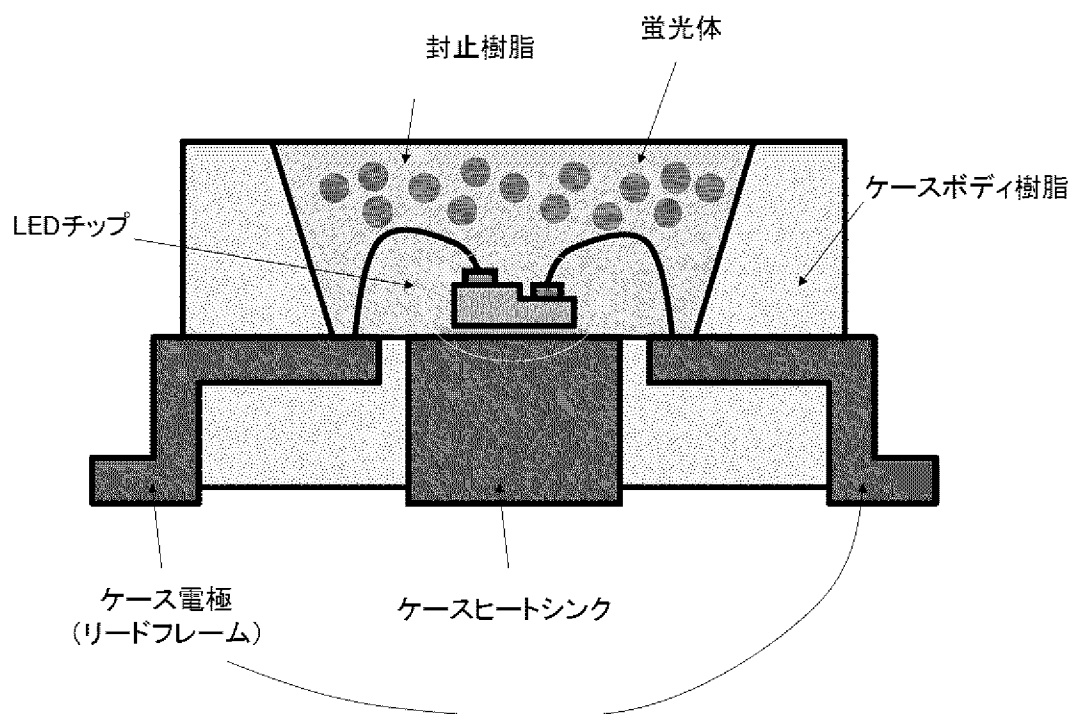
ースボディで覆われ、前記ケースボディ内に蛍光体を含有する封止樹脂が充填されることで構成されたLEDパッケージである請求項6に記載の電子部品。

[請求項8] 前記金属材料が陰極端子、陽極端子、及び、最表層が金属ペーストで覆われたコンデンサ本体の一部または全部であり、

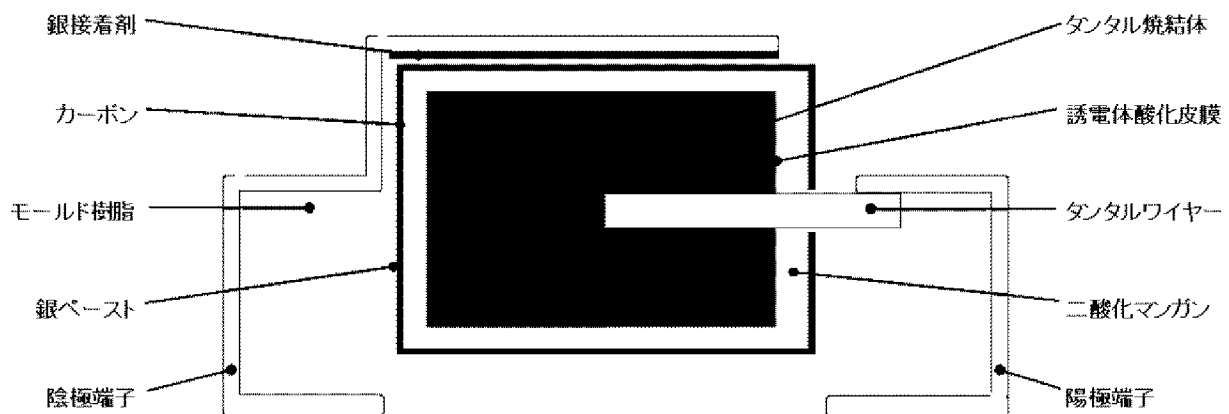
前記陰極端子、前記陽極端子、及び、前記コンデンサ本体が液晶ポリマーで覆われて構成された、アルミ、タンタル及びニオブのうちいずれかのコンデンサである請求項6に記載の電子部品。

[請求項9] 前記液晶ポリマーは、前記金属材料との熱膨張係数の差が $\pm 10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である請求項6～8のいずれかに記載の電子部品。

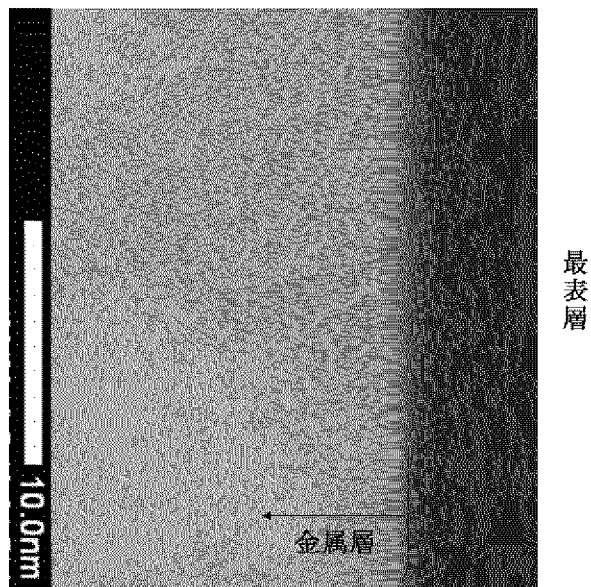
[図1]



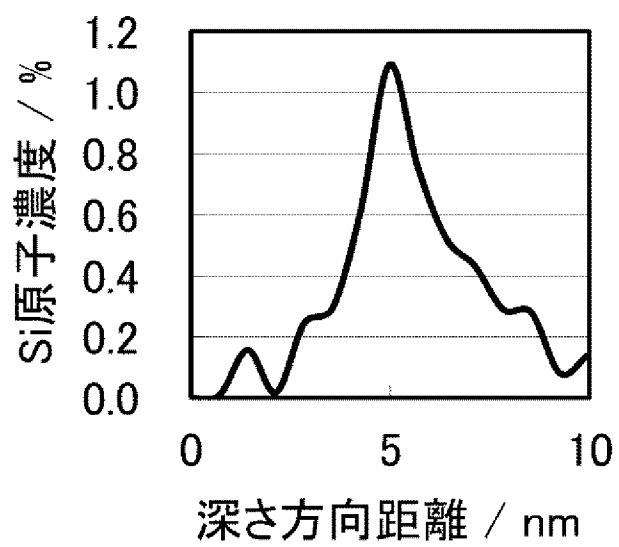
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C26/00(2006.01)i, H01G9/08(2006.01)i, H01L23/50(2006.01)i, H01L33/62(2010.01)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)

C23C26/00, H01G9/08, H01L23/50, H01L33/62

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
<u>X</u> Y	JP 2010-013738 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraphs [0041] to [0054]; table 1 & US 2005/0175826 A1 & EP 1562413 A2 & KR 10-2006-0041689 A & CN 1657279 A & TWB 00I354034	<u>1-6</u> 7-9
<u>X</u> Y	JP 2001-237591 A (Sony Corp.), 31 August 2001 (31.08.2001), claims; paragraphs [0011] to [0017], [0027], [0047]; fig. 3 (Family: none)	<u>1-2, 4, 6</u> 7-9

☒ 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
14 August, 2013 (14.08.13)Date of mailing of the international search report
27 August, 2013 (27.08.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-199166 A (Panasonic Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), claims; paragraphs [0048] to [0049]; drawings (Family: none)	7-9
Y	JP 2010-287588 A (NEC Tokin Corp.), 24 December 2010 (24.12.2010), paragraphs [0017] to [0020]; drawings (Family: none)	7-9
A	JP 04-067612 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 03 March 1992 (03.03.1992), claims (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068890

Although claims 1-4, 6, 8 and 9 include every metal material the surface of which has a specific concentration profile, only metal materials that have the above-mentioned concentration profile as a result of a treatment with a specific coupling agent that is defined in the description are disclosed within the meaning of PCT Article 5. Consequently, claims 1-4, 6, 8 and 9 are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

This international search report therefore covers only metal materials that have the above-mentioned concentration profile as a result of a treatment with a specific coupling agent, said metal materials being set forth in the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C26/00(2006.01)i, H01G9/08(2006.01)i, H01L23/50(2006.01)i, H01L33/62(2010.01)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. C23C26/00, H01G9/08, H01L23/50, H01L33/62

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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 請求項の番号
<u>X</u> Y	JP 2010-013738 A（古河電気工業株式会社）2010.01.21, 特許請求の範囲、段落【0041】－【0054】、表1 & US 2005/0175826 A1 & EP 1562413 A2 & KR 10-2006-0041689 A & CN 1657279 A & TWB 00I354034	<u>1-6</u> 7-9
<u>X</u> Y	JP 2001-237591 A（ソニー株式会社）2001.08.31, 特許請求の範囲、段落【0011】－【0017】、【0027】、 【0047】、図3（ファミリーなし）	<u>1-2, 4, 6</u> 7-9

☒ 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

1 4 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

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100-8915

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）

市枝 信之

4 E

3 5 4 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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 請求項の番号
Y	JP 2010-199166 A (パナソニック株式会社) 2010.09.09, 特許請求の範囲、段落【0048】－【0049】、図面 (ファミリーなし)	7-9
Y	JP 2010-287588 A (NECトーキン株式会社) 2010.12.24, 段落【0017】－【0020】、図面 (ファミリーなし)	7-9
A	JP 04-067612 A (日本ケミコン株式会社) 1992.03.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

請求項1－4、6、8、及び9は、表面が所定の濃度プロファイルを有するあらゆる金属材料を包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定のカップリング剤で処理された結果、前記濃度プロファイルを有している金属材料のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、明細書に記載されている、特定のカップリング剤で処理された結果、前記濃度プロファイルを有している金属材料についてのみ調査を行った。