

(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  
2021年10月21日(21.10.2021)



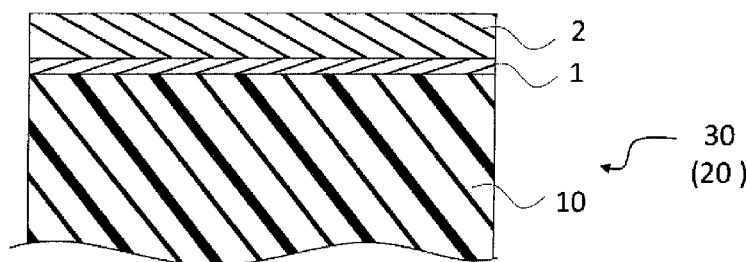
(10) 国際公開番号

WO 2021/210478 A1

- (51) 国際特許分類：  
*B32B 15/08* (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01) 〒6018121 京都府京都市南区上鳥羽大物町 6  
5 尾池工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号： PCT/JP2021/014854 (74) 代理人：杉本 修司，外 (SUGIMOTO, Shuji et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1  
丁目 10 番 2 号 肥後橋ニッタイビル 野田・杉本特許事務所 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日： 2021年4月8日(08.04.2021)
- (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 2020-073960 2020年4月17日(17.04.2020) JP
- (71) 出願人：株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6  
2 1 番地 Okayama (JP). 尾池工業株式会社 (OIKE & CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008461 京都府  
京都市下京区仏光寺通西洞院西入木賊  
山町 1 8 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者：有本 紀久雄 (ARIMOTO, Kikuo); 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式  
会社クラレ内 Ibaraki (JP). 澤田 貴文(SAWADA, Takafumi); 〒7938585 愛媛県西条市朔日市 8  
9 2 番地 株式会社クラレ内 Ehime (JP). 馬  
場 雄一(BANBA, Yuuichi); 〒6018121 京都府京  
都市南区上鳥羽大物町 6 5 尾池工業株式  
会社内 Kyoto (JP). 長野 秀司(NAGANO, Shuji);
- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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,

(54) Title: METAL-COATED LIQUID-CRYSTAL POLYMER FILM

(54) 発明の名称： 金属被覆液晶ポリマーフィルム



(57) Abstract: This metal-coated liquid-crystal polymer film comprises: a polymer film with which an optically anisotropic molten layer can be formed; a first metal layer that is layered on at least one side of the polymer film; and a second metal layer that is layered on the first metal layer. In an analysis of oxygen concentration in the thickness direction using XPS, the average oxygen concentration of the first metal layer is no greater than 2.5 atom%.

(57) 要約：光学的に異方性の熔融層を形成し得るポリマーフィルムと、前記ポリマーフィルムの少なくとも片面に積層された第1の金属層と、前記第1の金属層の上に積層された第2の金属層とを備え、XPSを用いた厚み方向における酸素濃度の分析において、前記第1の金属層の平均酸素濃度が2.5原子%以下である、金属被覆液晶ポリマーフィルム。



WO 2021/210478 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

**発明の名称：金属被覆液晶ポリマーフィルム**

### 関連出願

[0001] この出願は、2020年4月17日出願の特願2020-073960の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本願の一部をなすものとして引用する。

### 技術分野

[0002] 本発明は、光学的に異方性の溶融層を形成し得るポリマーフィルム（以下、熱可塑性液晶ポリマーフィルム、または液晶ポリマーフィルムと略記する）からなる基材の表面に金属層が形成された金属被覆液晶ポリマーフィルム、およびこれを積層構造に含む金属張積層板に関する。

### 背景技術

[0003] 携帯電話、デジタルカメラ等の携帯電子機器、車載電装品、家電用電子機器等の電子機器には、小型化、軽量化が求められている。そのため、樹脂フィルムを絶縁基材とするフレキシブル回路基板の利用と、回路パターンの微細化が図られている。また、現在開発が進められている第5世代移動通信システム（5G）においては、10GHz以上の高周波に対応するため、回路基板における伝送損失の低減が求められている。

[0004] 液晶ポリマーフィルムを絶縁基材とするフレキシブル回路基板は、ポリイミド等を絶縁基材とする従来の回路基板に比べ、伝送損失を低減し得ることが知られており、回路基板材料として液晶ポリマーフィルムに金属層を積層した金属張積層板が各種開発されている。金属張積層板としては、銅箔等の金属箔を、接着層を介して、または直接液晶ポリマーフィルムに圧着したものが、各種開発され、市販されている。

[0005] 金属張積層板の製造方法として、乾式めっきにより樹脂フィルム上に金属薄膜を成膜する方法も研究されている。例えば特許文献1は、絶縁体フィルムの少なくとも片面に、直接下地金属層を形成し、該下地金属層上に銅導体

層を形成した2層フレキシブル基板において、下地金属層は、酸素原子を3.1～3.8原子%固溶したニッケルクロムまたはニッケルクロムーモリブデンを主として含有することを特徴とする2層フレキシブル基板を記載しており、下地金属層の製法として真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の乾式めっき法により下地層を形成することを記載している。

[0006] 乾式めっきにより樹脂フィルム上に金属薄膜を成膜する際、低酸素雰囲気を用いる方法も検討されている。特許文献2は、樹脂フィルム／金属層からなる層構造を有する複合フィルムの製造方法に関し、樹脂フィルムに脱ガス工程、真空放電処理工程を施した後、スパッタリングにより金属層を形成する工程を連続して実施し、これらの工程を酸素濃度0.01%以下の不活性ガス気流中で実施する方法を記載している。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第4924843号  
特許文献2：特許第4646580号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 金属張積層板では、表面の金属層をエッチングすることにより回路パターンが加工されるが、その際、金属箔の膜厚が回路の微細化上の制約となっている。樹脂フィルム上に微細回路を形成する手法としては、金属ナノ粒子を用いてプリント加工するプロセス（プリンテッドエレクトロニクス）も研究されているが、金属箔を用いた場合よりも電気抵抗が大きく、高周波での使用には耐えないのが現状である。

[0009] 特許文献1は、乾式めっきによるメタライジング法において、下地金属層に固溶する酸素原子を3.1～3.8原子%に制御することにより、銅導体層の密着性が高く、高い絶縁信頼性を有する2層フレキシブル回路基板を提

供し得ることを記載している。絶縁層の選択肢には、液晶ポリマーフィルムも挙げられているが、実施例では、液晶ポリマーフィルムよりも伝送損失が大きくなるポリイミドフィルムを用い、スパッタリングにより下地と銅層の成膜を行っており、伝送損失の低減は検討されていない。

[0010] 特許文献2は、酸素の存在下でグロー放電やスパッタリングを行う従来の方法に対し、樹脂フィルムの脱ガス処理、真空放電による表面処理、スパッタリングによる金属層の形成までに至る全ての工程を、酸素を極力排除した真空下で行うことにより、樹脂フィルムと金属層間の剥離強度が改善されると記載している。しかし、特許文献2では、樹脂フィルム自体に由来する酸素と、金属層との反応を抑制することは記載していない。また、実施例では、樹脂フィルムとしてポリイミドフィルムを使用しており、伝送損失の低減は検討されていない。

[0011] 本発明は、液晶ポリマーフィルムの表面に形成される導体層（金属層）を薄層化したことにより、微細回路加工に適し、しかも回路の伝送損失を低減し得る金属被覆液晶ポリマーフィルム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

[0012] 本発明の金属被覆液晶ポリマーフィルムは、  
光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマー（熱可塑性液晶ポリマー）  
からなるポリマーフィルム本体と、  
前記ポリマーフィルム本体の少なくとも片面に積層された第1の金属層（  
第1金属層）と、  
前記第1の金属層の上に積層された第2の金属層（第2金属層）とを備え、  
XPSを用いた厚み方向における酸素濃度の分析において、前記第1の金属層の平均酸素濃度が2.5原子%以下（好ましくは2.0原子%以下）である、  
金属被覆液晶ポリマーフィルムである。

[0013] 前記第1の金属層の厚み方向における酸素濃度のピーク値が、4.5原子

%以下（好ましくは4.0原子%以下）であることが好ましい。

- [0014] 前記第1の金属層は、クロム、スズ、鉄、銅、コバルト、亜鉛、モリブデン、およびニッケルからなる群から選択される一種または二種以上を含むものであってもよい。
- [0015] 前記第2の金属層は、銅、金、銀、およびアルミニウムからなる群から選択される一種または、銅、金、銀、アルミニウムのいずれかを含む合金であってよい。
- [0016] 前記ポリマーフィルム本体は、面方向の線膨張係数が $0 \sim 24 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ となるものであってもよい。
- [0017] 本発明の金属張積層板は、前記金属被覆液晶ポリマーフィルムを積層構造に含むものである。金属張積層板は、前記金属被覆液晶ポリマーフィルムと、前記第2の金属層の上にさらに積層された第3の金属層（第3金属層）とを備えるものであってもよい。
- [0018] 前記の金属被覆液晶ポリマーフィルムの製造方法は、前記ポリマーフィルム本体の少なくとも片面（片面または両面）に、スパッタリングにより前記第1の金属層を成膜する工程を含むものであってもよい。
- [0019] 本発明によれば、伝送損失が低減され、線幅が微細化された回路を形成しうるフレキシブル回路基板を提供することができる。
- [0020] なお請求の範囲および／または明細書および／または図面に開示された少なくとも2つの構成のどのような組合せも、この発明に含まれる。特に請求の範囲の各請求項2つ以上のどのような組合せも、この発明に含まれる。

### 図面の簡単な説明

- [0021] この発明は、添付の図面を参考にした以下の好適な実施形態の説明からより明瞭に理解されるであろう。しかしながら、実施形態および図面は単なる図示および説明のためのものであり、この発明の範囲を定めるために利用されるべきでない。この発明の範囲は添付のクレームによって定まる。
- [図1A]本発明にかかる金属被覆液晶ポリマーフィルムおよび金属張積層板の積層構造の一実施形態を説明するための模式断面図である。

[図1B]本発明にかかる金属張積層板の積層構造の他の実施形態を説明するための模式断面図である。

[図1C]本発明にかかる金属張積層板の積層構造の他の実施形態を説明するための模式断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0022] 本発明の金属被覆液晶ポリマーフィルムは、光学的に異方性の熔融層を形成し得るポリマー（熱可塑性液晶ポリマー）からなるフィルム本体（熱可塑性液晶ポリマーフィルム）の少なくとも片面に積層された第1金属層と、前記第1金属層の上に積層された第2金属層とを備え、XPSを用いた厚み方向における酸素濃度の分析において、前記第1金属層の平均酸素濃度が2.5原子%以下である。前記第1金属層の厚み方向における酸素濃度のピーク値は、4.5原子%以下であることが好ましい。このような金属被覆液晶ポリマーフィルムは、第1の金属層がスパッタにより形成され、第2の金属層が乾式めっきまたは湿式めっきにより形成された、金属めっき液晶ポリマーフィルムであってもよい。例えば、金属被覆液晶ポリマーフィルムは、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの表面上にスパッタリングで形成された第1金属層（第1のスパッタ膜）と、前記第1金属層の表面上にスパッタリングで形成された第2金属層（第2のスパッタ膜）を備えるものであってもよい。

[0023] 絶縁基材となる樹脂フィルムの表面に下地層となる金属層を乾式めっき法で形成し、下地層上に導体層となる金属層を積層した金属被覆樹脂フィルムは、特許文献1に例示されるように従来から知られているが、本発明者らは、樹脂フィルムとして熱可塑性液晶ポリマーフィルムを使用し、下地層の酸素濃度を所定値以下に制限することにより、導体層に回路加工した際の高周波領域における伝送損失を低減し得ることを見出した。また発明者等は、下地層の酸素濃度を抑制するためには、乾式めっきの際、酸素フリーの雰囲気を用いるだけでは不十分であり、樹脂フィルム自体に由来する酸素のコンタミネーションを抑制する必要があることを見出した。ここで下地となる第1金属層と、第2金属層とをスパッタリング等の乾式めっきにより形成すれば

、絶縁基材上に形成される金属層をサブミクロンオーダーの厚みを有する極薄の金属層とすることができ、エッチング等の既知の手法により、微細な回路加工が可能となる。そのため、フレキシブル回路基板における回路パターンの微細化と、伝送損失の低減という二つの課題を共に達成することができる。

[0024] (基材)

本発明では、絶縁基材として熱可塑性液晶ポリマーフィルムを使用する。熱可塑性液晶ポリマーフィルムを絶縁基材として使用したフレキシブル回路基板は、ポリイミドを絶縁基材とするものに比べ、回路加工した際の伝送損失を低減し得ることが知られている。必要に応じ、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの片面上に公知の方法で金属層を形成した片面金属張積層板を基材として使用し、他面(フィルム面)に下記の第1金属層を形成してもよい。

[0025] (液晶ポリマーフィルム)

本発明で用いられる液晶ポリマーフィルムは、光学的に異方性の熔融相を形成し得るポリマーから形成される。このポリマーは、熔融成形できる液晶性ポリマーであれば特にその化学的構成については限定されるものではないが、例えば、熱可塑性液晶ポリマーからなることが好ましい。熱可塑性液晶ポリマーとしては、例えば、熱可塑性液晶ポリエステル、またはこれにアミド結合が導入された熱可塑性液晶ポリエステルアミド等を挙げることができる。

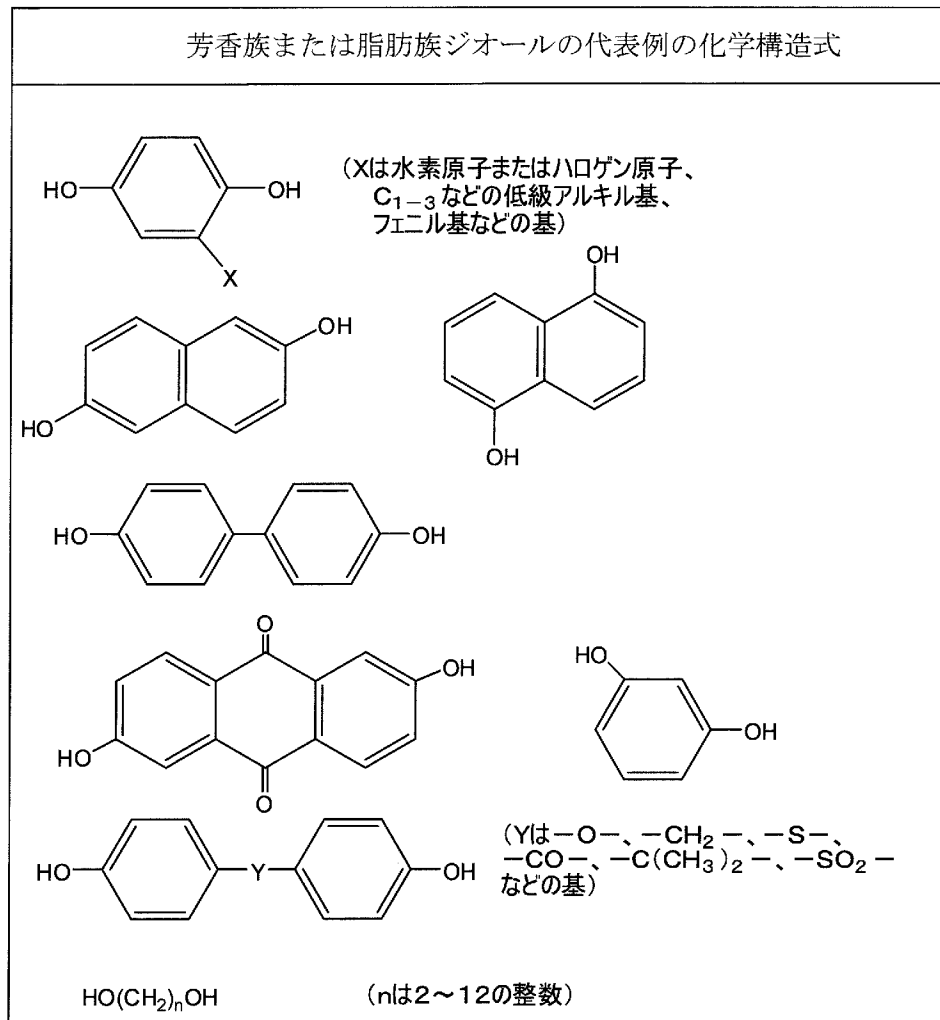
[0026] また、熱可塑性液晶ポリマーは、芳香族ポリエステルまたは芳香族ポリエステルアミドに、更にイミド結合、カーボネート結合、カルボジイミド結合やイソシアヌレート結合等のイソシアネート由来の結合等が導入されたポリマーであってもよい。

[0027] 本発明に用いられる熱可塑性液晶ポリマーの具体例としては、以下に例示する(1)から(4)に分類される化合物およびその誘導体から導かれる公知の熱可塑性液晶ポリエステルおよび熱可塑性液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。ただし、光学的に異方性の熔融相を形成し得るポリマー

を形成するためには、種々の原料化合物の組み合わせには適当な範囲があることは言うまでもない。

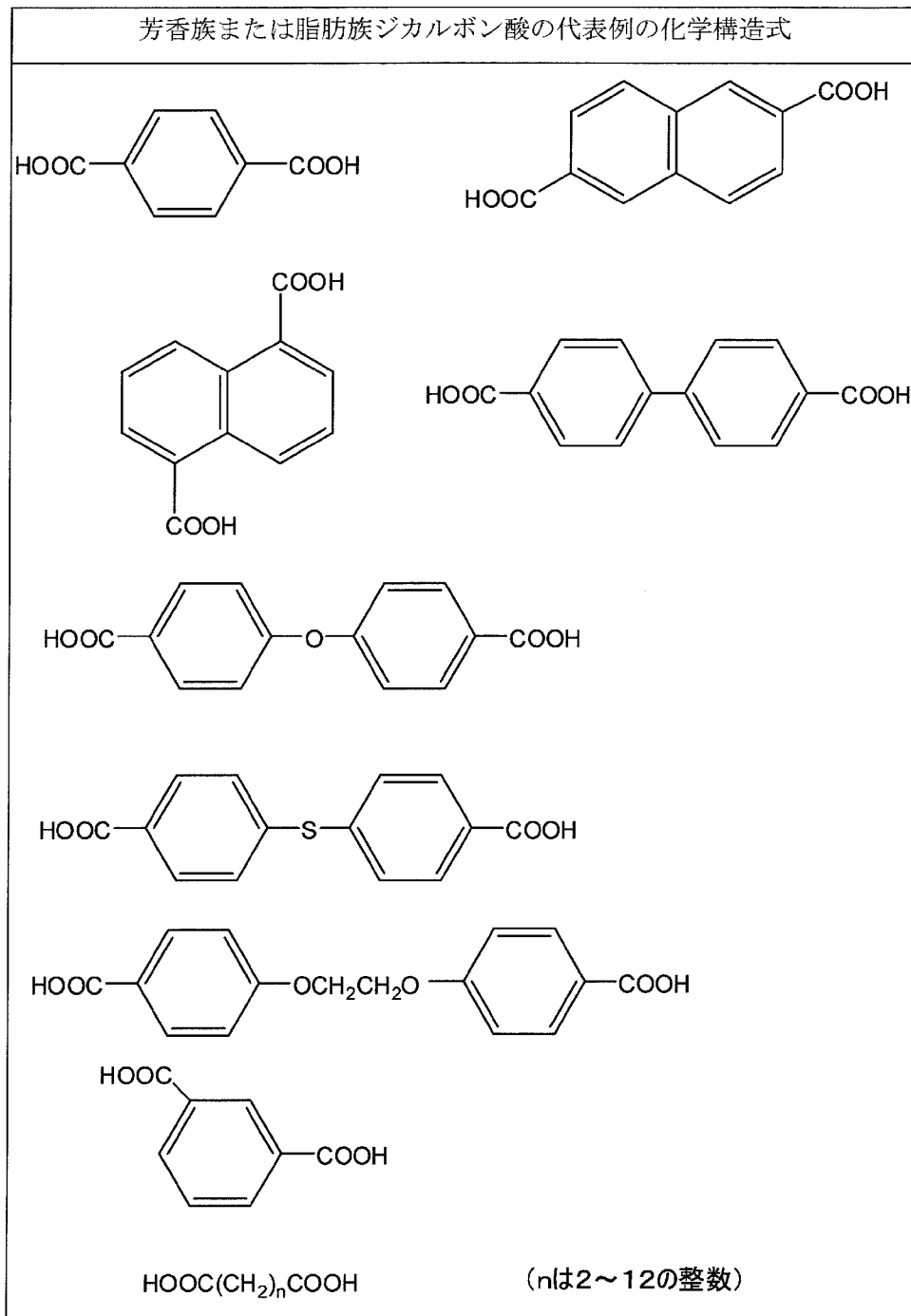
[0028] (1) 芳香族または脂肪族ジオール（代表例は表1参照）

[表1]



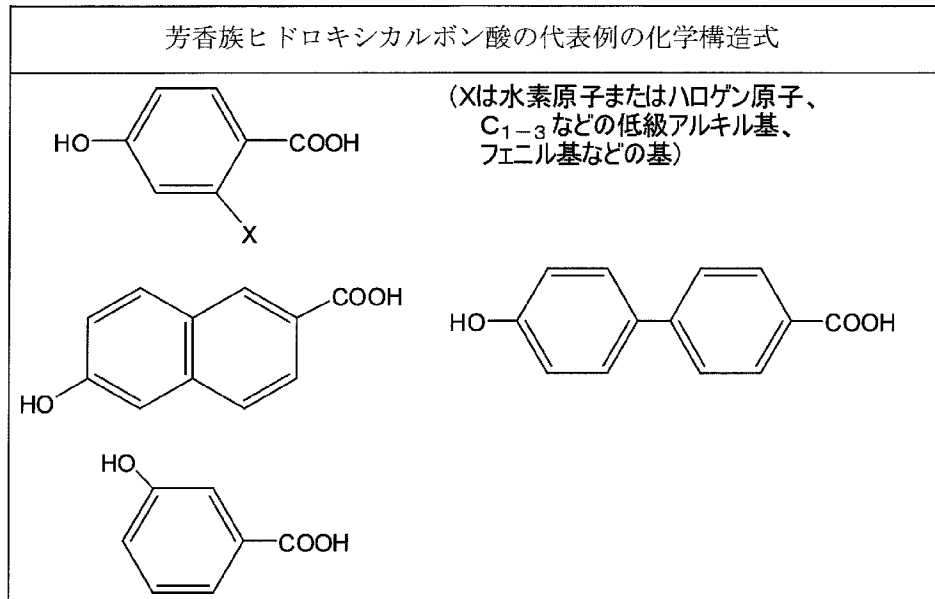
[0029] (2) 芳香族または脂肪族ジカルボン酸（代表例は表2参照）

[表2]



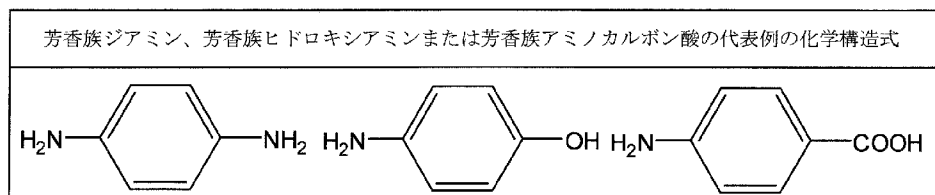
[0030] (3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸 (代表例は表3参照)

[表3]



[0031] (4) 芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸 (代表例は表4参照)

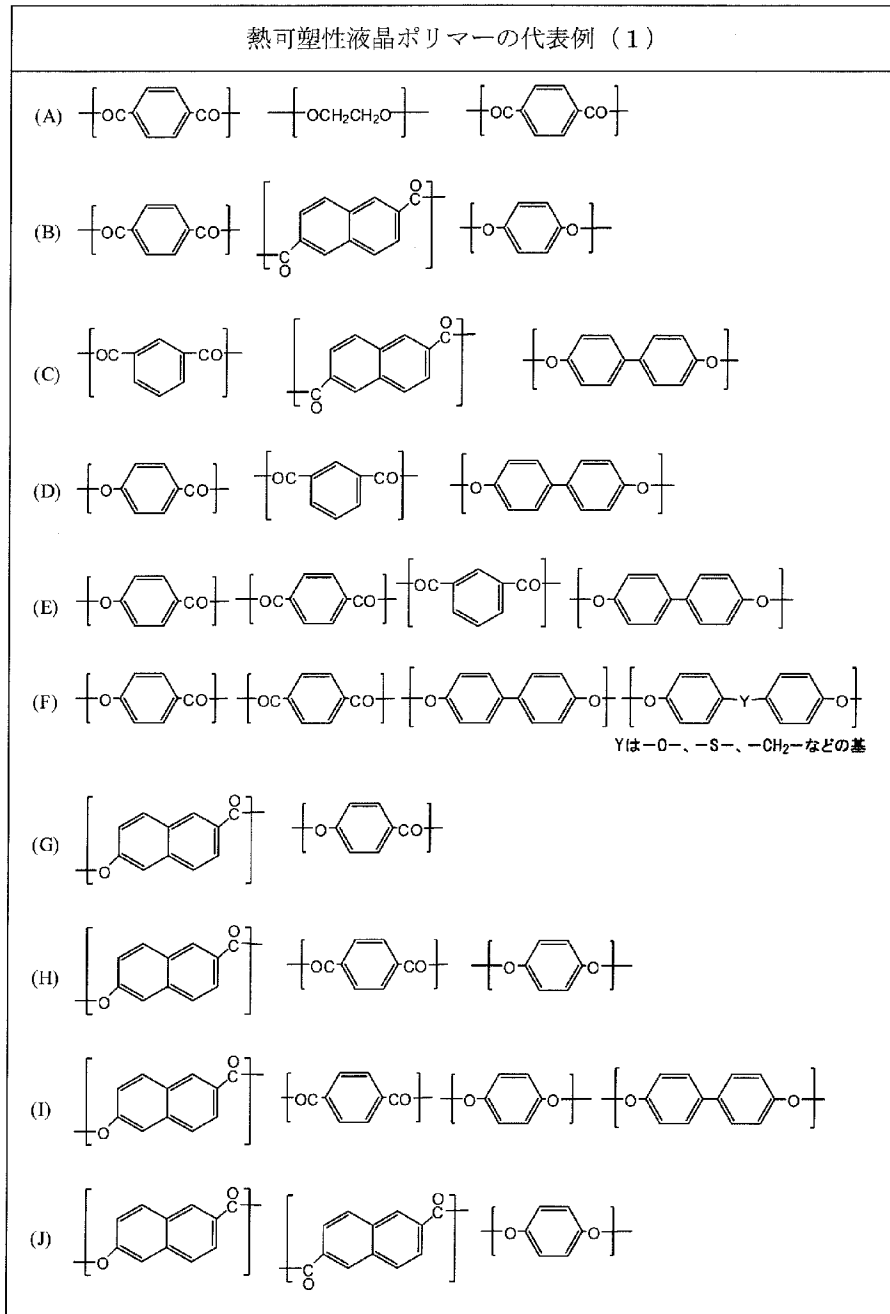
[表4]



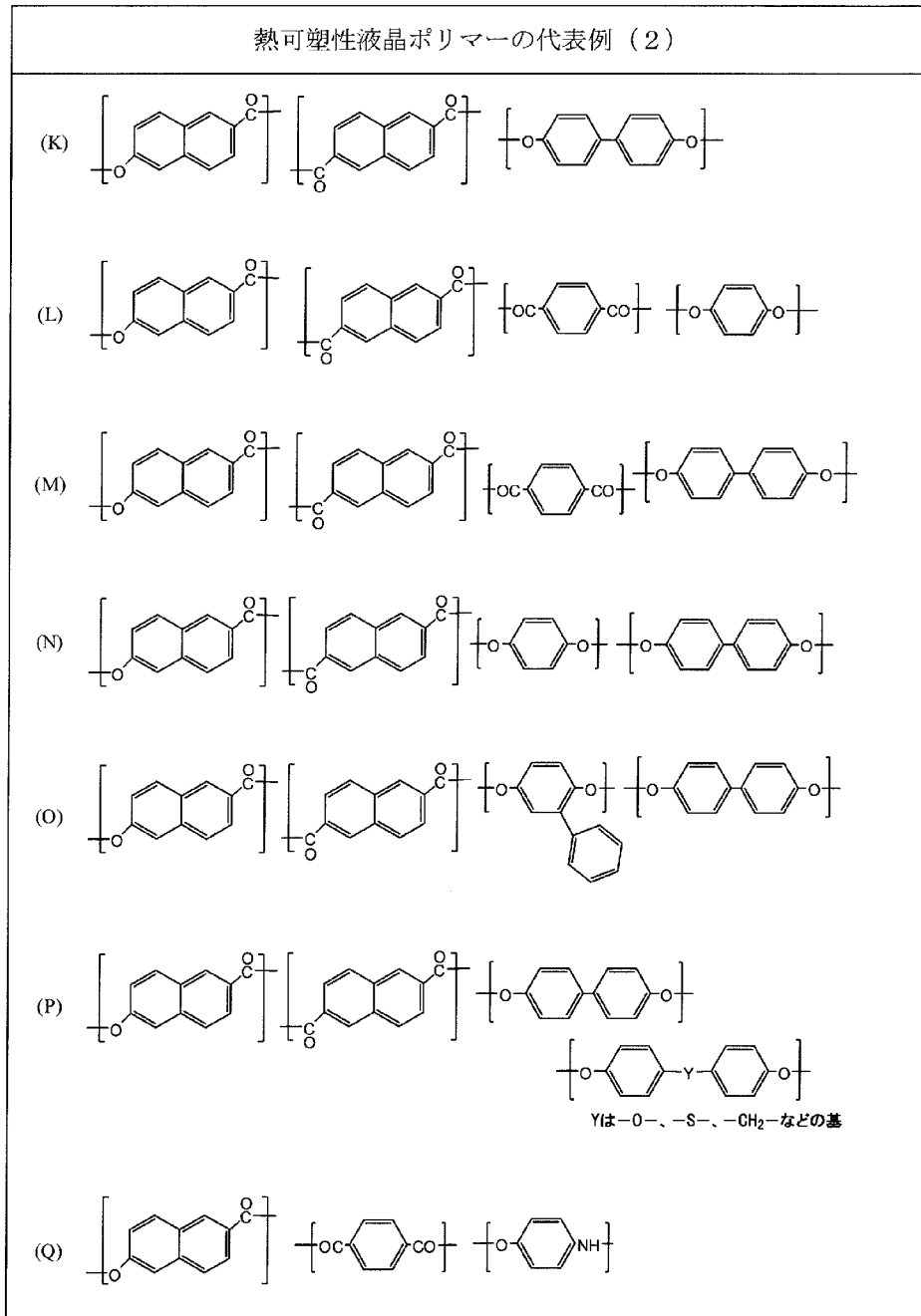
[0032] これらの原料化合物から得られる熱可塑性液晶ポリマーの代表例として表5および6に示す構造単位を有する共重合体を挙げるができる。

[0033]

[表5]



[表6]



[0034] これらの共重合体のうち、p-ヒドロキシ安息香酸および／または6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を少なくとも繰り返し単位として含む重合体が好ましく、特に、(i) p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸との繰り返し単位を含む共重合体、または(ii) p-ヒドロキシ安息香酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸からなる群から選ばれる少な

くとも一種の芳香族ヒドロキシカルボン酸と、少なくとも一種の芳香族ジオールと、少なくとも一種の芳香族ジカルボン酸との繰り返し単位を含む共重合体が好ましい。

[0035] 例えば、(i)の共重合体では、熱可塑性液晶ポリマーが、少なくともp-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸との繰り返し単位を含む場合、繰り返し単位(A)のp-ヒドロキシ安息香酸と、繰り返し単位(B)の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸とのモル比(A)/(B)は、熱可塑性液晶ポリマー中、(A)/(B)=10/90~90/10程度であるのが望ましく、より好ましくは、(A)/(B)=15/85~85/15程度であってもよく、さらに好ましくは、(A)/(B)=20/80~80/20程度であってもよい。

[0036] また、(ii)の共重合体の場合、p-ヒドロキシ安息香酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の芳香族ヒドロキシカルボン酸(C)と、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、および4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも一種の芳香族ジオール(D)と、テレフタル酸、イソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の芳香族ジカルボン酸(E)の、熱可塑性液晶ポリマーにおける各繰り返し単位のモル比は、芳香族ヒドロキシカルボン酸(C):前記芳香族ジオール(D):前記芳香族ジカルボン酸(E)=(30~80):(35~10):(35~10)程度であってもよく、より好ましくは、(C):(D):(E)=(35~75):(32.5~12.5):(32.5~12.5)程度であってもよく、さらに好ましくは、(C):(D):(E)=(40~70):(30~15):(30~15)程度であってもよい。

[0037] また、芳香族ヒドロキシカルボン酸(C)のうち6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する繰り返し単位のモル比率は、例えば、85モル%以上であってもよく、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上

であってもよい。芳香族ジカルボン酸（E）のうち2，6-ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し単位のリモル比率は、例えば、85モル%以上であってもよく、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上であってもよい。

[0038] また、芳香族ジオール（D）は、ヒドロキノン、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、フェニルヒドロキノン、および4，4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルからなる群から選ばれる互いに異なる二種の芳香族ジオールに由来する繰り返し単位（D1）と（D2）であってもよく、その場合、二種の芳香族ジオールのリモル比は、 $(D1) / (D2) = 23 / 77 \sim 77 / 23$ であってもよく、より好ましくは $25 / 75 \sim 75 / 25$ 、さらに好ましくは $30 / 70 \sim 70 / 30$ であってもよい。

[0039] また、芳香族ジオール（D）に由来する繰り返し構造単位と芳香族ジカルボン酸（E）に由来する繰り返し構造単位とのリモル比は、 $(D) / (E) = 95 / 100 \sim 100 / 95$ であることが好ましい。この範囲をはずれると、重合度が上がらず機械強度が低下する傾向がある。

[0040] なお、本発明にいう光学的に異方性の溶融相を形成し得るとは、例えば試料をホットステージにのせ、窒素雰囲気下で昇温加熱し、試料の透過光を観察することにより認定できる。

[0041] 熱可塑性液晶ポリマーとして好ましいものは、融点（以下、 $T_{m0}$ と称す）が、例えば、 $200 \sim 360^\circ\text{C}$ の範囲のものであり、より好ましくは $240 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲のもの、さらに好ましくは $T_{m0}$ が $260 \sim 330^\circ\text{C}$ のものである。なお、融点は、示差走査熱量計を用いて、熱可塑性液晶ポリマーサンプルの熱挙動を観察して得ることができる。すなわち熱可塑性液晶ポリマーサンプルを $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温して完全に溶融させた後、溶融物を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で $50^\circ\text{C}$ まで冷却し、再び $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温した後に現れる吸熱ピークの位置を、熱可塑性液晶ポリマーサンプルの融点として求める。

[0042] 前記熱可塑性液晶ポリマーには、本発明の効果を損なわない範囲内で、ポ

リエチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等の熱可塑性ポリマー、各種添加剤、充填剤等を添加してもよい。

[0043] 本発明の製造方法に用いられる熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、例えば、前記熱可塑性液晶ポリマーの溶融混練物を押出成形して得られる。押出成形法としては任意の方法のものが使用されるが、周知のＴダイ法、インフレーション法等が工業的に有利である。特にインフレーション法では、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの機械軸方向（以下、MD方向と略す）だけでなく、これと直交する方向（以下、TD方向と略す）にも応力が加えられ、MD方向、TD方向に均一に延伸できることから、MD方向とTD方向における分子配向性、誘電特性等を制御した熱可塑性液晶ポリマーフィルムが得られる。

[0044] 例えば、Ｔダイ法による押出成形では、Ｔダイから押出した溶融体シートを、熱可塑性液晶ポリマーフィルムのMD方向だけでなく、これとTD方向の双方に対して同時に延伸して製膜してもよいし、またはＴダイから押出した溶融体シートを一旦MD方向に延伸し、ついでTD方向に延伸して製膜してもよい。

[0045] また、インフレーション法による押出成形では、リングダイから溶融押出された円筒状シートに対して、所定のドロワー比（MD方向の延伸倍率に相当する）およびブロー比（TD方向の延伸倍率に相当する）で延伸して製膜してもよい。

[0046] このような押出成形の延伸倍率は、MD方向の延伸倍率（またはドロワー比）として、例えば、1.0～10程度であってもよく、好ましくは1.2～7程度、さらに好ましくは1.3～7程度であってもよい。また、TD方向の延伸倍率（またはブロー比）として、例えば、1.5～20程度であってもよく、好ましくは2～15程度、さらに好ましくは2.5～14程度であってもよい。

[0047] また、必要に応じて、公知または慣用の熱処理を行い、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点および／または熱膨張係数を調整してもよい。熱処理条件は目的に応じて適宜設定でき、例えば、熱可塑性液晶ポリマーの融点 ( $T_{m_0}$ ) に対して、 $(T_{m_0} - 10)^\circ\text{C}$  以上 (例えば、 $(T_{m_0} - 10) \sim (T_{m_0} + 30)^\circ\text{C}$  程度、好ましくは  $(T_{m_0}) \sim (T_{m_0} + 20)^\circ\text{C}$  程度) で数時間加熱することにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点 ( $T_m$ ) を上昇させてもよい。

[0048] 熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点 ( $T_m$ ) は、例えば、 $270 \sim 380^\circ\text{C}$  であってもよく、好ましくは  $280 \sim 370^\circ\text{C}$  の範囲のものであってもよい。なお、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点 ( $T_m$ ) は、示差走査熱量計を用いて、熱可塑性液晶ポリマーフィルムサンプルの熱挙動を観察して得ることができる。すなわち、熱可塑性液晶ポリマーフィルムサンプルを  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で昇温した際に現れる吸熱ピークの位置を、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点 ( $T_m$ ) として求めることができる。

[0049] 熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、フィルムの面方向における線膨張係数が、 $0 \sim 24 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  程度に調整されたものであってもよい。回路基板メーカーでは、およそこの範囲内の線膨張係数を有する液晶ポリマーフィルムが、絶縁基材として用いられている。線膨張係数は、例えば、TMA法により測定することができる。

[0050] 熱可塑性液晶ポリマーフィルムの厚みは、用途に応じて適宜設定することができ、例えば、多層回路基板の絶縁層の材料に用いることを考慮すると、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$  であってもよく、好ましくは  $15 \sim 250 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $25 \sim 180 \mu\text{m}$  であってもよい。

[0051] (片面金属張積層板)

本発明の金属被覆液晶ポリマーフィルムは、上記の熱可塑性液晶ポリマーフィルムを基材として、その片面または両面に、下記の第1金属層と第2金属層が形成されたものであってもよい。あるいは、公知の方法によって熱可塑性液晶ポリマーフィルムの片面上に金属層が形成された片面金属張積層板

を基材とし、熱可塑性液晶ポリマーが露出した他面上に、下記の第1金属層と第2金属層とを形成してもよい。この基材とする片面金属張積層板は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの上に、金属箔を直接または接着層を介して熱圧着したものであってもよい。

[0052] (第1金属層)

第1金属層は、クロム、スズ、鉄、銅、コバルト、亜鉛、モリブデン、およびニッケルからなる群から選択される一種または二種以上を含むものであってもよい。例えば、これらの金属の二種以上の合金であってもよく、さらに他の金属を添加した合金であってもよい。第1金属層は、不可避免的不純物を含むものであってもよいが、酸素は所定の濃度以下に制御する必要がある。

[0053] 第1金属層は、積層される金属をターゲットとして用いたスパッタリングにより成膜することができる。スパッタリングに用いるガスは酸素フリーのアルゴンガスとすることが好ましい。この場合、金属層中に含まれる酸素は、スパッタされる液晶ポリマーフィルム由来のものとなると考えられる。公知のスパッタリング法を用い、スパッタリング時の出力（電流、電圧）、および通電の間隔（Duty比）等の条件を調整することにより、液晶ポリマーフィルムに由来するコンタミネーションを抑制し、第1金属層中の酸素濃度を所定値内に抑制することができる。

スパッタリング時の出力（電流、電圧）は特に制限されないが、例えば10～1000kWが好ましく、50～800kWがより好ましく、100～700kWがさらに好ましい。また、通電の間隔（Duty比）も特に制限されないが、例えば1.1～50%が好ましく、1.5～30%がより好ましく、2.0～20%がさらに好ましい。

[0054] 第1金属層は、XPS（X線光電子分光分析装置）を用いた厚み方向における酸素濃度の分析において、平均酸素濃度が2.5原子%以下となることが好ましい。これによって、第1金属層の上に形成される第2金属層を導体層として回路加工を行った場合に、高周波領域における伝送損失を有意なレ

ベルで低減することができる。更には、平均酸素濃度は、2.0原子%以下がより好ましい。第1金属層は、厚み方向における酸素濃度のピーク値が4.5原子%以下であることが好ましい。更には、酸素濃度のピーク値は、4.0原子%以下がより好ましい。

[0055] 第1金属層の厚みは特に限定はされないが、5nm以上であることが好ましく、50nm以下であることが好ましい。厚みが薄すぎると、第2金属層の密着性を向上する効果が得られず、また平均酸素濃度を低く制御することも困難となる。他方、第1金属層として、第2金属層と導電性の異なる金属を用いた場合には、第1金属層を厚くしすぎると伝送損失の抑制が困難となる。第1金属層の厚みは、30nm以下であることがより好ましく、20nm以下であることがさらに好ましい。

[0056] (第2金属層)

第2金属層は、上記第1金属層の上に積層される。第2金属層は、銅、金、銀、およびアルミニウムからなる群から選択される一種であってもよく、銅、金、銀、アルミニウムのいずれかを含む合金からなるものであってもよい。第2金属層の製法は特に制限されないが、めっきによって、めっき層として形成されることが好ましい。めっき法は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、CVD等の乾式めっきであってもよく、湿式めっき（電解めっき）であってもよい。例えば、第2金属層を第1金属層と同様にスパッタリングによって形成してもよい。

[0057] 第2金属層の厚みは特に制限されないが、例えば50nm以上、400nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましい。金属箔（例えば圧延銅箔）を液晶ポリマーフィルム等の基材に熱圧着することにより形成される金属張積層板においては、金属箔の厚みが制約となり、一定以下の厚さの導体層を得ることはできないが、第1金属層の上に、めっきによって第2金属層を形成する場合、任意の厚さで導体層を形成することができる。化学エッチング等の公知の手法で回路加工を行う場合にも、導体層が薄ければ、微細な回路加工を行うことができる。

## [0058] (金属張積層板)

本発明の金属張積層板は、上記金属被覆液晶ポリマーフィルムからなるもの、または上記金属被覆液晶ポリマーフィルムを含むものである。説明のため、金属張積層板30の構成の一部の模式断面図を、図1A、1B、1Cに示す。なお、図は単に積層構造を説明するための模式図であって、図の幅や、各部の厚み比は、実際の比を示すものではない。一実施形態において、本発明の金属被覆液晶ポリマーフィルム20は、第2金属層2を所望の厚さまで製膜することにより、回路基板材料として用いることができる。従って、本発明が提供する金属張積層板30は、熱可塑性液晶ポリマーフィルム10と、第1の金属層1と、第2金属層2とからなるものであってもよい(図1A)。

[0059] 他の実施形態において、金属張積層板30は、第2金属層2上にさらに第3の金属層3(以下、第3金属層)が積層されたものであってもよい(図1B)。第3金属層も乾式めっき、湿式めっきのいずれの方法で形成してもよい。例えば、スパッタリング等の乾式めっきの手法により第1金属層1と第2金属層2を積層した後、第2金属層2上に第3金属層3を電解めっきにより成膜してもよい。ここで、第3金属層3は、第2金属層2と同様、銅、金、銀、アルミニウムから選択される一種であってもよく、銅、金、銀、アルミニウムのいずれかを含む合金からなるものであってもよい。その際、第3金属層3を第2金属層2と同じ金属から形成してもよい。これによって、上記金属被覆液晶ポリマーフィルム20の導体層(第2金属層)2を厚膜化した金属張積層板30を得ることができる。第1金属層と第2金属層が熱可塑性液晶ポリマーフィルム10の両面上に形成されている場合(図示せず)、片面の第2金属層2上のみ第3金属層3を形成してもよく、両面の第2金属層2上に、それぞれ第3金属層3を形成してもよい。第3金属層の厚みは特に限定されないが、1~20 $\mu\text{m}$ であってもよく、1~5 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0060] 他の実施形態として、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの片面に第1金属層

1、第2金属層2、および必要に応じ第3金属層3を形成し、他面に金属箔4の熱圧着等、公知の方法で金属層を設けたものも、本発明の金属張積層板30に含まれる(図1C)。その場合、上述のように、金属箔4の熱圧着等、公知の方法で製造された片面金属張積層板を基材として、他面に、第1金属層1、第2金属層2、および必要に応じ第3金属層3を設けてもよく、あるいは、第1の金属層1、第2金属層2、および必要に応じ第3金属層3を熱可塑性液晶ポリマーフィルム10の片面に設けた後、他面に、金属箔4の熱圧着等の公知の方法によって金属層を設けてもよい。

[0061] 本発明によれば、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの片面または両面に、金属箔を用いた場合に比べ、有意なレベルで伝送損失が低減され、かつ金属箔よりも薄い金属層を有する金属被覆液晶ポリマーフィルムを提供することができる。例えば、化学エッチング等、公知の手法によって、回路を形成する場合、薄い導体層では、微細な回路加工が可能となるので、本発明の金属被覆液晶ポリマーフィルムを用いることにより、伝送損失が低減され(高周波特性にすぐれ)、かつサイズも抑制されたフレキシブル回路基板を提供することができる。

## 実施例

[0062] 液晶ポリマーフィルムとして、株式会社クラレ製の「ベクスター」(登録商標)(DSCによる融点310℃、厚み50μm、TMA法による線膨張係数15ppm/℃)を絶縁基材として使用し、ロールtoロール式のスパッタ装置に設置して真空排気し、酸素フリーの高純度アルゴンガスを使用し、NiCrターゲット(Ni80wt%Cr20wt%)のスパッタリングにより、フィルム上に膜厚15nmのスパッタ膜(第1金属層)を成膜した。次いで、ターゲットをCuに変更し、第1金属層の上に、厚さ120nmのCu膜(第2金属層)を成膜した。こうして得られた金属被覆液晶ポリマーフィルムについて、X線光電子分光分析装置(XPS)(アルバック・ファイ(株)社製/PHI5000VersaProbe2)により、第2金属層の表面から基材フィルム表面まで(Ar)イオンでエッチングしながら

深さ方向に分析を行い、第1金属層における平均酸素濃度と、酸素濃度の最大値（ピーク値）を求めた。平均酸素濃度は、ニッケル合金が存在する領域をニッケル合金層と定義し、ニッケル合金層内における酸素存在比率を平均化したものと定義する。

[0063] NiCrターゲットのスputtering条件のみを変えて上記のプロセスを4通り実施し、実施例1、実施例2、比較例1、比較例2とした。このうち、実施例1、2と比較例1では、高出力で間欠的にスputteringを行い、比較例2では低出力で定常的にスputteringを行った。これらの結果を表7に示す。

[0064] 各金属被覆液晶ポリマーフィルムについて、電解めっきにてCu層を12 $\mu\text{m}$ まで厚膜化して金属張積層板とし、化学エッチングにより幅100~120 $\mu\text{m}$ のマイクロストリップラインを加工し、マイクロ波ネットワークアナライザー（アジレント（株）製、商品名：8722ES）を用い、プローブ（カスケードマイクロテック（株）製、商品名：ACP40-250）を用いて、0.05~67GHzの条件での伝送損失を測定し、60GHzでの損失を比較した。その際に、各マイクロストリップライン線幅での比較を実施し、すべてにおいて同様の傾向を示したため、代表としてマイクロストリップライン線幅110 $\mu\text{m}$ の数値を用いた。

[0065] [表7]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
NiCr層成膜時の最大出力 (kW)	675	105	1275	5 (定常)
Duty比 (%)	2.0	16.0	1.0	100
NiCr層平均酸素濃度 (原子%)	1.8	1.6	2.8	2.7
NiCr層ピーク酸素濃度 (原子%)	3.4	3.4	6.6	4.8
伝送損失 (dB/100mm) 60GHz	-9.4	-9.6	-9.9	-10.1

[0066] 低出力で定常的にスputteringを行った比較例2では、第1金属層の酸

素濃度が本発明の範囲外となった。比較例 1 では最大出力を大きくしすぎたためにスパッタリング開始時に液晶ポリマーフィルムからのコンタミネーションが発生し、第 1 金属層の酸素濃度が低減されず、比較例 2 に比べても、伝送損失に有意の差はみられなかった。他方、実施例 1、2 においては、伝送損失低減の効果が確認された。

### 産業上の利用可能性

[0067] 本発明の金属被覆液晶ポリマーフィルムによれば、フレキシブル回路基板の伝送損失を低減し、線幅を微細化することができ、高周波回路基板材料としての利用性が高い。

[0068] 以上のとおり、図面を参照しながら本発明の好適な実施例を説明したが、当業者であれば、本件明細書を見て、自明な範囲内で種々の変更および修正を容易に想定するであろう。したがって、そのような変更および修正は、請求の範囲から定まる発明の範囲内のものと解釈される。

### 符号の説明

- [0069]
- 1 第 1 金属層
  - 2 第 2 金属層
  - 3 第 3 金属層
  - 4 金属箔層
  - 10 液晶ポリマーフィルム
  - 20 金属被覆液晶ポリマーフィルム
  - 30 金属張積層板

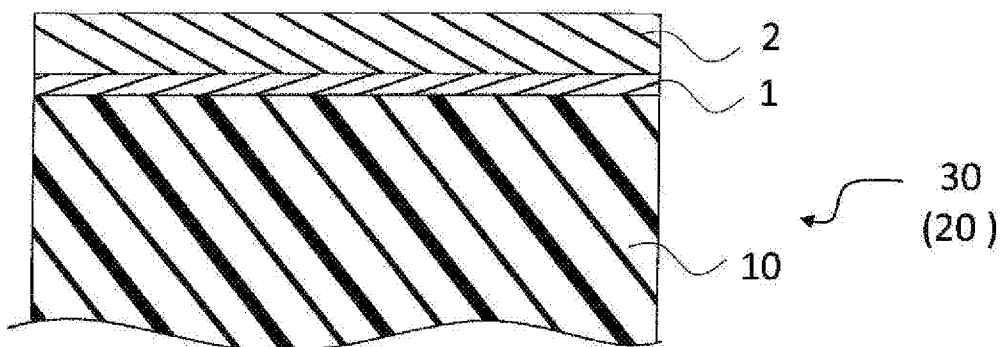
## 請求の範囲

- [請求項1] 光学的に異方性の熔融相を形成し得るポリマーからなるポリマーフィルム本体と  
前記ポリマーフィルム本体の少なくとも片面に積層された第1の金属層と、  
前記第1の金属層の上に積層された第2の金属層とを備え、  
XPSを用いた厚み方向における酸素濃度の分析において、前記第1の金属層の平均酸素濃度が2.5原子%以下である、金属被覆液晶ポリマーフィルム。
- [請求項2] 請求項1に記載の金属被覆液晶ポリマーフィルムにおいて、  
前記第1の金属層の厚み方向における酸素濃度のピーク値が4.5原子%以下である、  
金属被覆液晶ポリマーフィルム。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の金属被覆液晶ポリマーフィルムにおいて、  
前記第1の金属層は、クロム、スズ、鉄、銅、コバルト、亜鉛、モリブデン、およびニッケルからなる群から選択される一種または二種以上を含む、金属被覆液晶ポリマーフィルム。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか一項に記載の金属被覆液晶ポリマーフィルムにおいて、前記第2の金属層は、銅、金、銀、およびアルミニウムからなる群から選択される一種または、銅、金、銀、アルミニウムのいずれかを含む合金からなる、金属被覆液晶ポリマーフィルム。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか一項に記載の金属被覆液晶ポリマーフィルムにおいて、  
前記ポリマーフィルム本体の、面方向の線膨張係数が0～24ppm/°Cである、金属被覆ポリマーフィルム。
- [請求項6] 請求項1から5のいずれか一項に記載の金属被覆液晶ポリマーフィルムと、  
前記第2の金属層の上に積層された第3の金属層とを備える、

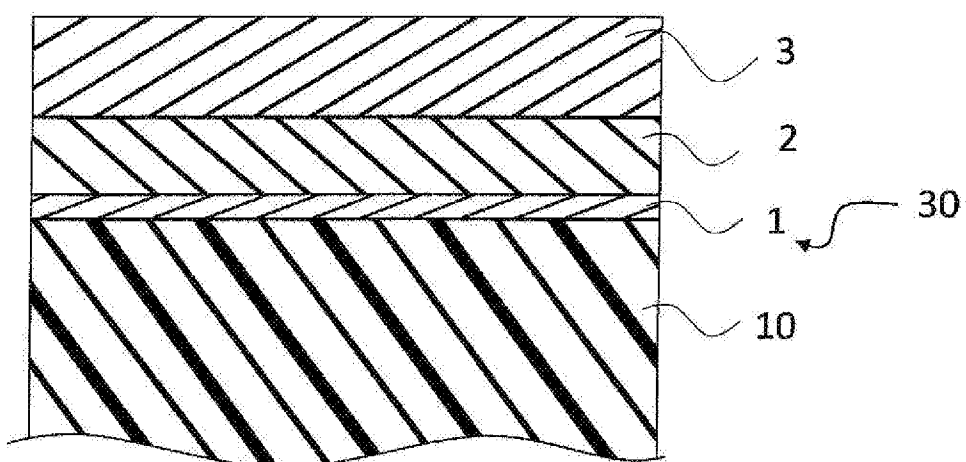
金属張積層板。

[請求項7] 前記ポリマーフィルム本体の少なくとも片面に、スパッタリングにより、前記第1の金属層を成膜する工程を含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の金属被覆液晶ポリマーフィルムの製造方法。

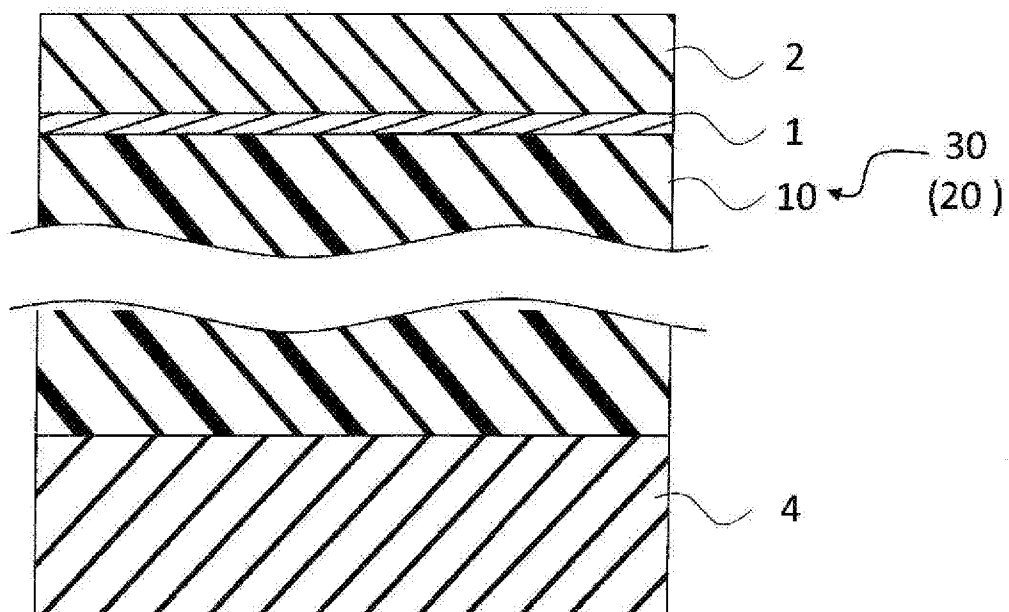
[図1A]



[図1B]



[図1C]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/014854

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B15/08 (2006.01) i, H05K1/03 (2006.01) i  
 FI: B32B15/08 J, H05K1/03 610H

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)

Int. Cl. B32B1/00-43/00, H05K1/03, H05K3/38, C23C14/00-14/58

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
A	WO 2020/003946 A1 (OIKE & CO., LTD.) 02 January 2020, claims, paragraphs [0012], [0029]-[0044], table 1	1-7
A	JP 2015-32605 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 16 February 2015, claims, paragraphs [0002], [0051], [0052]	1-7
A	JP 2010-165877 A (FAINTEKKU KK) 29 July 2010, claims, paragraphs [0021]-[0029]	1-7
A	WO 2012/117850 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 07 September 2012, claims, examples	1-7

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  
14.06.2021

Date of mailing of the international search report  
22.06.2021

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2021/014854

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-39992 A (KURARAY CO., LTD.) 23 February 2017, claims, paragraphs [0058]-[0062]	1-7
P, A	JP 2021-41609 A (OIKE & CO., LTD.) 18 March 2021, claims, paragraphs [0030], [0033], [0034], [0038], [0041], [0042], [0076]-[0084], table 1	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/014854

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2020/003946 A1	02.01.2020	TW 202000953 A	
JP 2015-32605 A	16.02.2015	(Family: none)	
JP 2010-165877 A	29.07.2010	(Family: none)	
WO 2012/117850 A1	07.09.2012	US 2014/0023881 A1 claims, examples	
		EP 2682264 A1	
		CN 103402757 A	
		KR 10-2013-0126997 A	
		TW 201240803 A	
JP 2017-39992 A	23.02.2017	(Family: none)	
JP 2021-41609 A	18.03.2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 15/08(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: B32B15/08 J; H05K1/03 610H		
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（IPC）） B32B1/00-43/00; H05K1/03;H05K3/38; C23C14/00-14/58 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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
A	WO 2020/003946 A1（尾池工業株式会社）02.01.2020（2020-01-02） 請求の範囲, [0012], [0029]-[0044], 表1	1-7
A	JP 2015-32605 A（住友金属鉱山株式会社）16.02.2015（2015-02-16） 特許請求の範囲, [0002], [0051]-[0052]	1-7
A	JP 2010-165877 A（株式会社ファインテック）29.07.2010（2010-07-29） 特許請求の範囲, [0021]-[0029]	1-7
A	WO 2012/117850 A1（J X日鉱日石金属株式会社）07.09.2012（2012-09-07） 請求の範囲, 実施例	1-7
A	JP 2017-39992 A（株式会社クラレ）23.02.2017（2017-02-23） 特許請求の範囲, [0058]-[0062]	1-7
P, A	JP 2021-41609 A（尾池工業株式会社）18.03.2021（2021-03-18） 特許請求の範囲, [0030], [0033]-[0034], [0038], [0041]-[0042], [0076]-[0084], 表1	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 14.06.2021	国際調査報告の発送日 22.06.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 増田 亮子 4S 9267 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2021/014854

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/003946	A1	02.01.2020	TW	202000953	A	
JP	2015-32605	A	16.02.2015	(ファミリーなし)			
JP	2010-165877	A	29.07.2010	(ファミリーなし)			
WO	2012/117850	A1	07.09.2012	US	2014/0023881	A1	
				請求の範囲, 実施例			
				EP	2682264	A1	
				CN	103402757	A	
				KR	10-2013-0126997	A	
				TW	201240803	A	
JP	2017-39992	A	23.02.2017	(ファミリーなし)			
JP	2021-41609	A	18.03.2021	(ファミリーなし)			