(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5976112号
(P5976112)

(45)発行日　平成28年8月23日(2016.8.23)　(24)登録日　平成28年7月29日(2016.7.29)

(51)Int.Cl.		F I		
C09J 175/04	(2006.01)	C09J	175/04	
C09J 163/00	(2006.01)	C09J	163/00	
C09J 11/06	(2006.01)	C09J	11/06	
C09J 9/02	(2006.01)	C09J	9/02	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J	7/02	Z

請求項の数 17　(全 49 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-524780 (P2014-524780)
(86)(22)出願日　平成25年7月5日 (2013.7.5)
(86)国際出願番号　PCT/JP2013/068481
(87)国際公開番号　WO2014/010524
(87)国際公開日　平成26年1月16日 (2014.1.16)
審査請求日　平成27年7月8日 (2015.7.8)
(31)優先権主張番号　特願2012-155977 (P2012-155977)
(32)優先日　平成24年7月11日 (2012.7.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2012-178786 (P2012-178786)
(32)優先日　平成24年8月10日 (2012.8.10)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2012-195485 (P2012-195485)
(32)優先日　平成24年9月5日 (2012.9.5)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000108742
タツタ電線株式会社
大阪府東大阪市岩田町２丁目３番１号
(74)代理人　100120019
弁理士　八木　敏安
(72)発明者　岩井　靖
大阪府東大阪市岩田町２丁目３番１号　タツタ電線株式会社内
(72)発明者　寺田　恒彦
大阪府東大阪市岩田町２丁目３番１号　タツタ電線株式会社内
(72)発明者　柳　善治
大阪府東大阪市岩田町２丁目３番１号　タツタ電線株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬化性導電性接着剤組成物、電磁波シールドフィルム、導電性接着フィルム、接着方法及び回路基板

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
カルボキシル基並びに水酸基、炭素－炭素不飽和結合及びアルコキシシリル基からなる群から選択される少なくとも１つの官能基を有するポリウレタン樹脂（Ａ）と、
一分子に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ｂ）と、
架橋剤、重合開始剤及び錫系金属触媒からなる群から選択される少なくとも１の添加剤（Ｃ）と、
導電性フィラー（Ｄ）と
を含有することを特徴とする硬化性導電性接着剤組成物。
【請求項２】
エポキシ樹脂（Ｂ）は、
エポキシ当量８００～１００００のエポキシ樹脂（Ｂ１）及び
エポキシ当量９０～３００のエポキシ樹脂（Ｂ２）
の少なくともいずれか１つからなることを特徴とする請求項１に記載の硬化性導電性接着剤組成物。
【請求項３】
カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂（Ａ´）と、
一分子に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ｂ）と、
イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物及びオキサゾリン化合物からなる群から選択される少なくとも１の添加剤（Ｃ´）と、

導電性フィラー（Ｄ）と
を含有し、
エポキシ樹脂（Ｂ）は、
エポキシ当量８００～１００００のエポキシ樹脂（Ｂ１）及び
エポキシ当量９０～３００のエポキシ樹脂（Ｂ２）を含有し、
ポリウレタン樹脂（Ａ‘）とエポキシ樹脂（Ｂ）との混合比は、ポリウレタン樹脂（Ａ’）とエポキシ樹脂（Ｂ）の質量比で７０：３０～３０：７０であり、
添加剤（Ｃ‘）は、ポリウレタン樹脂（Ａ’）の樹脂成分１００質量部に対して０．１～２００質量部である
ことを特徴とする硬化性導電性接着剤組成物。

【請求項４】
ポリウレタン樹脂（Ａ）及びポリウレタン樹脂（Ａ´）の少なくともいずれか１つは、酸価が３～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする請求項１、２又は３のいずれか１に記載の硬化性導電性接着剤組成物。

【請求項５】
ポリウレタン樹脂（Ａ）及びポリウレタン樹脂（Ａ´）の少なくともいずれか１つは、重量平均分子量が１，０００～１，０００，０００であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１に記載の硬化性導電性接着剤組成物。

【請求項６】
エポキシ樹脂（Ｂ１）がビスフェノール型エポキシ樹脂で、
エポキシ樹脂（Ｂ２）がノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項２又は３に記載の硬化性導電性接着剤組成物。

【請求項７】
導電性フィラー（Ｄ）は、銀粉、銀コート銅粉及び銅粉からなる群から選択される少なくとも１であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１に記載の硬化性導電性接着剤組成物。

【請求項８】
導電性フィラー（Ｄ）は、平均粒子径が３～５０μｍであることを特徴とする請求項１～７のいずれか１に記載の硬化性導電性接着剤組成物。

【請求項９】
請求項１～８のいずれか１に記載の硬化性導電性接着剤組成物を用いた導電性接着剤層と、保護層を積層したことを特徴とする電磁波シールドフィルム。

【請求項１０】
請求項１～８のいずれか１に記載の硬化性導電性接着剤組成物を用いた導電性接着剤層と、金属層と、保護層をこの順に積層したことを特徴とする電磁波シールドフィルム。

【請求項１１】
導電性接着剤層の厚みが３～３０μｍであることを特徴とする請求項９または１０に記載の電磁波シールドフィルム。

【請求項１２】
請求項９～１１のいずれか１に記載の電磁波シールドフィルムの導電性接着剤層が加熱・加圧によりプリント基板のグランドと接続されたものであることを特徴とする回路基板。

【請求項１３】
請求項１～８のいずれか１に記載の硬化性導電性接着剤組成物を用いて得られた導電性接着剤層を有することを特徴とする導電性接着フィルム。

【請求項１４】
導電性接着剤層の厚みが１５～１００μｍであることを特徴とする請求項１３記載の導電性接着フィルム。

【請求項１５】
請求項１３または１４記載の導電性接着フィルムを補強板又はフレキシブル基板である被接着基材（Ｘ）上に仮接着する工程（１）及び工程（１）によって得られた導電性接着フ

ィルムを有する被接着基材（Ｘ）にフレキシブル基板又は補強板である被接着基材（Ｙ）を重ね、熱プレスする工程（２）からなることを特徴とする接着方法。
【請求項１６】
フレキシブル基板、導電性接着剤層及び導電性補強板をこの順に積層した部位を少なくとも一部に有する回路基板であって、導電性接着剤層は、請求項１３または１４記載の導電性接着フィルムによって形成されたものであることを特徴とする回路基板。
【請求項１７】
フレキシブル基板表面における補強板以外の面が、電磁波シールドフィルムによって被覆されたものであることを特徴とする請求項１６記載の回路基板。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、硬化性導電性接着剤組成物、電磁波シールドフィルム、導電性接着フィルム、接着方法及び回路基板に関する。
【背景技術】
【０００２】
フレキシブル基板においては、導電性接着剤がしばしば使用される（特許文献１～３）。これらの導電性接着剤は、電磁波シールドフィルムをフレキシブル基板の導体回路と接続する場合の接着、金属製の補強板に対して電磁波シールド性能を付与するために、補強板をフレキシブル基板の導体回路と接続する場合の接着等に使用することができる。
【０００３】
しかしながら、近年の要求物性の高度化等の観点から、導電性接着剤組成物における物性の向上が要求されるようになってきた。例えば、高密度実装により導体回路の形成に際して、フレキシブル基板が凹凸を有するものになる場合がある。このような凹凸形状上に電磁波シールドフィルムや補強板を接着する場合には、接着のための熱プレス工程において、樹脂が適度に流動することが重要となる。
【０００４】
電磁波シールドフィルムや補強板を接続する場合に使用される従来の導電性接着剤は、流動性を確保するために、流動性の良い樹脂を使用していたため、レジンフローの制御が困難であった。また一方、レジンフローの制御のために高分子量化した樹脂を使用する場合は、フレキシブル基板のグランド回路部への接続を目的とした開口部やリジットフレックスの段差などへの埋め込み性が損なわれていた。
【０００５】
特許文献４には、ポリウレタンポリウレア樹脂、２種のエポキシ樹脂及び導電性フィラーを含有する硬化性ポリウレタンポリウレア接着剤組成物が記載されている。しかし、このような接着剤組成物において、補強板と回路基板との接着に使用することに関する記載はなく、更に、上述したような問題を充分に解決することもできない。
【０００６】
更に、特許文献５には、ポリウレタンポリウレア樹脂及びエポキシ樹脂を含有する接着剤組成物を補強板とフレキシブル基板との接着に使用することが記載されている。しかし、接着剤組成物を導電性のものとして、補強板に電磁波シールド性能を持たせることについては記載されていない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】

【特許文献１】特開２００７－１８９０９１号公報
【特許文献２】特開２００９－２１８４４３号公報
【特許文献３】特開２００５－３１７９４６号公報
【特許文献４】特開２０１０－１４３９８１号公報

【特許文献５】国際公開２００７／０３２４６３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明は上記に鑑み、レジンフローを制御し、かつ埋め込み性を確保出来る硬化性導電性接着剤組成物を提供することを目的とするものである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明は、カルボキシル基並びに水酸基、炭素－炭素不飽和結合及びアルコキシシリル基からなる群から選択される少なくとも１つの官能基を有するポリウレタン樹脂（Ａ）と、一分子に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ｂ）と、架橋剤、重合開始剤及び錫系金属触媒からなる群より選択される少なくとも１の添加剤（Ｃ）と、導電性フィラー（Ｄ）とを含有する硬化性導電性接着剤組成物である。
【００１０】
また、本発明は、カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂（Ａ´）と、一分子に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（B）と、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物及びオキサゾリン化合物からなる群から選択される少なくとも１の添加剤（Ｃ´）と、導電性フィラー（Ｄ）と、を含有することを特徴とする硬化性導電性接着剤組成物である。
【００１１】
上記ポリウレタン樹脂（Ａ）及びポリウレタン樹脂（Ａ´）の少なくともいずれか１つは、酸価が３～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。
上記ポリウレタン樹脂（Ａ）及びポリウレタン樹脂（Ａ´）の少なくともいずれか１つは、重量平均分子量が１，０００～１，０００，０００であることが好ましい。
【００１２】
上記エポキシ樹脂（Ｂ）は、エポキシ当量８００～１００００のエポキシ樹脂（Ｂ１）及びエポキシ当量９０～３００のエポキシ樹脂（Ｂ２）の少なくともいずれか１からなることが好ましい。
【００１３】
この場合において、エポキシ樹脂（Ｂ１）がビスフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ樹脂（Ｂ２）がノボラック型エポキシ樹脂であることが好ましい。
【００１４】
上記導電性フィラー（Ｄ）は、銀粉、銀コート銅粉及び銅粉からなる群から選択される少なくとも１であることが好ましい。
上記導電性フィラー（Ｄ）は、平均粒子径が３～５０μｍであることが好ましい。
【００１５】
本発明は、上述した硬化性導電性接着剤組成物を用いた導電性接着剤層と保護層を積層したことを特徴とする電磁波シールドフィルムでもある。
本発明は、上述した硬化性導電性接着剤組成物を用いた導電性接着剤層と金属層と保護層を積層したことを特徴とする電磁波シールドフィルムでもある。
【００１６】
上記電磁波シールドフィルムは、導電性接着剤層の厚みが３～３０μｍであることが好ましい。
本発明は、上述した電磁波シールドフィルムによって形成された導電性接着剤層を有し、前記導電性接着剤層はプリント基板のグランド回路と接続されたものであることを特徴とする回路基板でもある。
【００１７】
本発明は、上述した硬化性導電性接着剤組成物を用いて得られた接着剤層を有することを特徴とする導電性接着フィルムでもある。
上記導電性接着フィルムは、厚みが１５～１００μｍであることが好ましい。

【００１８】
本発明は、上述した導電性接着フィルムを補強板又はフレキシブル基板である被接着基材（Ｘ）上に仮接着する工程（１）及び工程（１）によって得られた導電性接着フィルムを有する被接着基材（Ｘ）にフレキシブル基板又は補強板である被接着基材（Ｙ）を重ね、熱プレスする工程（２）からなる接着方法でもある。
【００１９】
本発明は、フレキシブル基板、導電性接着剤層及び導電性補強板をこの順に積層した部位を少なくとも一部に有する回路基板であって、導電性接着剤層は、上述した導電性接着フィルムによって形成されたものであることを特徴とする回路基板でもある。
上記回路基板は、フレキシブル基板表面における補強板以外の面が、電磁波シールドフィルムによって被覆されたものであってもよい。
【発明の効果】
【００２０】
本発明の硬化性導電性接着剤組成物は、接着時に適度に流動することにより優れた性能を有するものである。これによって、凹凸形状を有する基材においても優れた接着を行うことができる。また、埋め込み性を確保できるという利点も有する。
【図面の簡単な説明】
【００２１】

【図１】本発明の導電性接着剤を電磁波シールド層として使用して得られた回路基板の一例である。
【図２】本発明の導電性接着剤を電磁波シールド層として使用して得られた回路基板の一例である。
【図３】本発明の導電性接着剤を導電性接着フィルムとして使用して得られた回路基板の一例である。
【図４】実施例の９０°ピール強度測定方法を示す模式図である。
【図５】実施例の接続抵抗測定試験片の一例である。
【図６】実施例の１８０°ピール強度測定方法を示す模式図である。
【図７】実施例のレジンフローの様子を示す模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
以下に、本発明を詳細に説明する。
＜第一実施形態＞
本発明の硬化性導電性接着剤組成物は、カルボキシル基並びに水酸基、炭素－炭素不飽和結合及びアルコキシシリル基からなる群から選択される少なくとも１つの官能基を有するポリウレタン樹脂（Ａ）と、一分子に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ｂ）と、架橋剤、重合開始剤及び錫系金属触媒からなるから選択される少なくとも１の添加剤（Ｃ）と、導電性フィラー（Ｄ）とを含有するものである。これによって、複数種の硬化反応による硬化反応を行うものであることから、レジンフローを制御出来るという作用によって、特に凹凸形状を有する面への接着においても対応することができる適度な流動性能を有するものである。
【００２３】
（ポリウレタン樹脂（Ａ））
本明細書における「ポリウレタン」とは、ポリウレタン及びポリウレタン－ウレアの総称を意味する。なお、この「ポリウレタン」は、必要に応じてアミン成分を反応させたものであってもよい。
【００２４】
本実施形態において使用するポリウレタン樹脂（Ａ）は、反応性官能基としてカルボキシル基並びに水酸基、炭素－炭素不飽和結合及びアルコキシシリル基からなる群から選択される少なくとも１つの官能基を有するものである。このような反応性官能基を有するもの

とすることで、後述する熱プレス工程における熱軟化温度を制御することが可能となるという作用によって、レジンフローを制御することができる。

【００２５】

水酸基、炭素－炭素不飽和結合及びアルコキシシリル基からなる群から選択される少なくとも１つの官能基は、ポリウレタン樹脂の側鎖に存在するものであっても、主鎖中に存在するものであっても、末端基として存在するものであってもよい。

【００２６】

本発明で使用するポリウレタン樹脂（Ａ）は、カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）と、ポリオール（２）と必要に応じて短鎖ジオール化合物（３）、必要に応じてポリアミン化合物（４）と、ポリイソシアネート化合物（５）とを反応させて得られる。より好ましくは、ポリウレタン樹脂（Ａ）は、カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）と、ポリオール（２）と、必要に応じて用いられる短鎖ジオール化合物（３）及び／又はジアミン化合物（４）の活性水素含有基（ポリオール化合物（１）のカルボキシル基は除く）と（５）のイソシアネート基とを、０．５～１．５の当量比で反応させて得られる。

【００２７】

本発明で使用するポリウレタン樹脂（Ａ）にカルボキシル基以外の反応性官能基を導入する方法としては、上記（１）～（５）の成分において、導入しようとする反応性官能基を有する単量体を一部又は全部に使用して反応を行う方法；上述した（１）～（５）の成分を使用することで得られたポリウレタン樹脂中の側鎖又は末端の反応基と、導入しようとする官能基を有する化合物とを反応させる方法等を挙げることができる。

【００２８】

カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）の具体例としては、ジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸などのジメチロールアルカン酸；ジメチロールアルカン酸のアルキレンオキシド低モル付加物（末端官能基定量による数平均分子量５００未満）；ジメチロールアルカン酸のε－カプロラクトン低モル付加物（末端官能基定量による数平均分子量５００未満）；ジメチロールアルカン酸の酸無水物とグリセリンとから誘導されるハーフエステル類；ジメチロールアルカン酸の水酸基と、不飽和結合を有するモノマーと、カルボキシル基及び不飽和結合を有するモノマーとをフリーラジカル反応させて得られる化合物などを挙げることができる。なかでも、ジメチロールプロパン酸、及びジメチロールブタン酸などのジメチロールアルカン酸が、入手の容易さ、酸価の調整のしやすさなどの観点から好適である。ポリウレタン樹脂（Ａ）中のポリオール化合物（１）の含有量は、得られるポリウレタン樹脂（Ａ）のエポキシ樹脂（Ｂ）との架橋による、耐熱性、耐久性の向上と、柔軟性、密着性との両立の観点から設定される。より具体的には、反応成分中のポリオール化合物（１）の含有量は、得られるポリウレタン樹脂（Ａ）の酸価が、３～１００ｍｇＫＯＨ／ｇとなる量とすることが好ましく、３～５０ｍｇＫＯＨ／ｇとなる量とすることがさらに好ましい。

【００２９】

上記ポリオール（２）は、２以上の水酸基を有する成分であり、好ましくは、数平均分子量５００～３０００のものを使用することができる。なお、上記ポリオール（２）は、上記ポリオール化合物（１）に該当しないもののみを指す。

【００３０】

上記ポリオール（２）としては特に限定されず、ウレタン合成に用いられている従来公知のポリオールを用いることができる。ポリオール（２）の具体例としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びその他のポリオールなどを挙げることができる。

【００３１】

ポリエステルポリオールとしては、脂肪族系ジカルボン酸（例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸など）及び／又は芳香族系ジカルボン酸（例えば、イソフタル酸、テレフタル酸など）と、低分子量グリコール（例えば、エチレング

リコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，６－ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール，１，４－ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンなど）とを縮重合したものが例示される。

【００３２】

このようなポリエステルポリオールの具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレン／ブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチル／ヘキシルアジペートジオール、ポリ－３－メチルペンタンアジペートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ－３－メチルバレロラクトンジオールなどを挙げることができる。

【００３３】

ポリエーテルポリオールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びこれらのランダム／ブロック共重合体などを挙げることができる。ポリカーボネートポリオールの具体例としては、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリペンタメチレンカーボネートジオール、ポリネオペンチルカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ（１，４－シクロヘキサンジメチレンカーボネート）ジオール、及びこれらのランダム／ブロック共重合体などを挙げることができる。

【００３４】

その他のポリオールの具体例としては、ダイマージオール、ポリブタジエンポリオール及びその水素添加物、ポリイソプレンポリオール及びその水素添加物、アクリルポリオール、エポキシポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、シロキサン変性ポリオール、α，ω－ポリメチルメタクリレートジオール、α，ω－ポリブチルメタクリレートジオールなどを挙げることができる。

【００３５】

ポリオール（２）の数平均分子量（Ｍｎ、末端官能基定量による）は、特に限定されないが、５００～３，０００であることが好ましい。ポリオール（２）の数平均分子量（Ｍｎ）が３，０００超であると、ウレタン結合の凝集力が発現し難くなって機械特性が低下する傾向にある。また、数平均分子量が３，０００超の結晶性ポリオールは、皮膜化した際に白化現象を引き起こす場合がある。なお、ポリオール（２）は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３６】

なお、ポリウレタン樹脂（Ａ）を得るための反応成分として、必要に応じて、短鎖ジオール成分（３）及び／又はジアミン成分（４）を用いることも好ましい。これによりポリウレタン樹脂（Ａ）の硬さ、粘度などの制御が容易になる。短鎖ジオール成分（３）の具体例としては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，６－ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物（末端官能基定量による数平均分子量５００未満）；１，４－ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、２－メチル－１，１－シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量５００未満、同上）；キシリレングリコールなどの芳香族グリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量５００未満、同上）；ビスフェノールＡ、チオビスフェノール、スルホンビスフェノールなどのビスフェノール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物（数平均分子量５００未満、同上）；Ｃ１～Ｃ１８のアルキルジエタノールアミンなどのアルキルジアルカノールアミンなどを挙げることができる。

【００３７】

ジアミン化合物（４）の具体例としては、短鎖のものとしては、メチレンジアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン化合物；フェニレンジアミン、３，３’－ジクロロ－４，４’－

ジアミノジフェニルメタン、４，４’－メチレンビス（フェニルアミン）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ジアミン化合物；シクロペンチルジアミン、シクロヘキシルジアミン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン化合物などを挙げることができる。さらには、ヒドラジン、カルボジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジドなどのヒドラジン類を、ジアミン化合物（４）として用いることができる。また長鎖のものとしては、長鎖アルキレンジアミン、ポリオキシアルキレンジアミン、末端アミンポリアミド、シロキサン変性ポリアミン類などを挙げることができる。これらのジアミン化合物（４）は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３８】

ポリイソシアネート化合物（５）としては、ポリウレタンの製造に用いられている従来公知のポリイソシアネートを用いることができる。ポリイソシアネート（５）の具体例としては、トルエン－２，４－ジイソシアネート、４－メトキシ－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－イソプロピル－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－クロル－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－ブトキシ－１，３－フェニレンジイソシアネート、２，４－ジイソシアネートジフェニルエーテル、４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）、ジュリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、ｏ－ニトロベンジジンジイソシアネート、４，４’－ジイソシアネートジベンジルなどの芳香族ジイソシアネート；メチレンジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，１０－デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；１，４－シクロヘキシレンジイソシアネート、４，４－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，５－テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ＭＤＩ、水添ＸＤＩなどの脂環式ジイソシアネート；これらのジイソシアネートと、低分子量のポリオール又はポリアミンとを、末端がイソシアネートとなるように反応させて得られるポリウレタンプレポリマーなどを挙げることができる。耐候性に優れたポリマー組成物を得るといった観点からは、脂肪族ジイソシアネート、及び脂環式ジイソシアネートが好ましい。

【００３９】

また、ポリイソシアネート化合物（５）は、末端部に封鎖基を有するものであってもよい。すなわち、イソシアネート基過剰で反応させることによって、イソシアネート末端を形成させ、そのイソシアネート末端をモノ官能基化合物と反応させることによって末端封鎖したものであってもよい。

【００４０】

上述した各成分の反応後又は反応中に、水酸基を導入する化合物、不飽和結合を導入する化合物及びアルコキシシリル基を導入する化合物の少なくともいずれか１を使用して、これら官能基を導入することができる。

【００４１】

水酸基を導入する化合物としては、水酸基を有するモノ及びジアミン類を用いることができ、モノアミンは、ポリウレタン樹脂の末端に、ジアミンを鎖伸長剤として用いて、ポリウレタン樹脂の鎖中に水酸基を導入することができる。分子中に２つ以上の水酸基を含有する多価アルコールもプレポリマーに対して過剰量を反応させることでポリウレタン樹脂の末端に水酸基を導入することができる。

【００４２】

上記水酸基を有するモノアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ－ヒドロキシエチルピペラジンなどを挙げることができ、上記水酸基を有するジアミンとしては、Ｎ－アミノエチルエタノールアミン、Ｎ－アミノエチルイソプロパノールアミンなどを挙げることができ

る。多価アルコールとしては、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、Ｎ－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グリセリン、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。

【００４３】

ポリウレタン樹脂に水酸基を導入する場合、水酸基価は３～３００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。

【００４４】

不飽和結合を導入する化合物としては、不飽和結合を有するモノオール及びジオール類を用いることができ、モノオールは、ポリウレタン樹脂の末端に、ジオールは鎖伸長剤として用いて、ポリウレタン樹脂の鎖中に不飽和結合を導入することができる。不飽和結合を導入する化合物としては、具体的には、不飽和結合を有するモノオールとしては、アリルアルコール、ヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）、ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）（以後アクリルとメタクリルを合わせて（メタ）アクリルと表記する）、及びこれらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、又はε－カプロラクトン付加物、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリトールトリ（メタ）アクリレートなどを挙げることができ、ジオールとしては、グリセリンモノアリルエーテル、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジオール、ダイマージオールなどを挙げることができる。

【００４５】

また、一旦カルボキシル基を含有するポリウレタン樹脂を合成した後、これにグリシジル（メタ）アクリレートを添加し、ポリウレタン樹脂のカルボキシル基と、グリシジル（メタ）アクリレートのエポキシ基を反応させてポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和結合を導入することもできる。

【００４６】

ポリウレタン樹脂に不飽和結合を導入する場合は、不飽和結合当量が３００～１００００ｇ／ｅｑであることが好ましい。

【００４７】

アルコキシシリル基を導入する化合物としては、アルコキシシリル基を有するモノ及びジアミン類、又はチオール類を用いることができ、モノアミン及びチオールは、ポリウレタン樹脂の末端に、ジアミンは鎖伸長剤として用いて、ポリウレタン樹脂の鎖中にアルコキシシリル基を導入することができる。アルコキシシリル基を導入する化合物としては、具体的には、アルコキシシリル基を有するモノアミンとしては、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などを挙げることができ、ジアミンとしては、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、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができ、アルコキシシリル基を有するチオール類としては、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどを挙げることができる。

【００４８】

ポリウレタン樹脂にアルコキシシリル基を導入する場合、その導入量は、樹脂中のケイ素原子量換算で０．０１～１０重量％であることが好ましい。

【００４９】

上記カルボキシル基を有するポリオール化合物（１）と、ポリオール（２）と必要に応じて短鎖ジオール化合物（３）と、必要に応じてポリアミン化合物（４）等の活性水素基（但し、ポリオール化合物（１）のカルボキシル基を含まない）に対するポリイソシアネート化合物（５）のイソシアネート基との当量比は、０．５～１．５であることが好ましい。上記範囲内とすることで、耐熱性、機械強度の高いポリウレタン樹脂（Ａ）が得られる点で好ましい。

【００５０】
（ポリウレタン樹脂（Ａ）の製造方法）
ポリウレタン樹脂（Ａ）は、従来公知のポリウレタンの製造方法により製造することができる。具体的には、先ず、分子内に活性水素を含まない有機溶剤の存在下又は不存在下、カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）と、ポリオール（２）と、鎖伸長剤として必要に応じて用いられる短鎖ジオール化合物（３）と、必要に応じて用いられるポリアミン化合物（４）と、必要に応じて用いられる反応点となる官能基導入成分と、ポリイソシアネート（５）とからなる反応成分を反応させて反応物（例えばプレポリマー）を得る。
反応成分は、一般的には末端イソシアネート基を有するプレポリマーが形成される配合組成とすればよい。また、ワンショット法又は多段法により、通常２０～１５０℃、好ましくは６０～１１０℃で、理論イソシアネート％となるまで反応させればよい。
【００５１】
得られた反応物（プレポリマー）は、必要に応じて、ジアミン化合物（４）を反応させて所望の分子量となるように鎖伸長させてもよく、同時に、上述した官能基を有する化合物を用いて、反応点となる官能基の導入を行ってもよい。また、カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）、ポリオール（２）、短鎖ジオール化合物（３）、及びポリアミン化合物（４）の合計の活性水素含有基（化合物（１）のカルボキシル基を除く）と、ポリイソシアネート化合物（５）のイソシアネート基（２）とを０．５～１．５の当量比で反応させることが好ましい。
【００５２】
上記のようにして得られるポリウレタン樹脂（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は１，０００～１，０００，０００であることが好ましく、更には２，０００～１，０００，０００であることが、ポリウレタンの柔軟性、密着性、耐熱性、及び塗工性能などの特性がより有効に発揮されるために好ましい。
上記のようにして得られるポリウレタン樹脂（Ａ）の数平均分子量（Ｍｎ）は４００～４５０，０００であることが好ましく、更には８５０～４５０，０００であることが、ポリウレタンの柔軟性、密着性、耐熱性、及び塗工性能などの特性がより有効に発揮されるために好ましい。
なお、本明細書における「重量平均分子量（Ｍｗ）」及び「数平均分子量（Ｍｎ）」とは、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定されるポリスチレン換算の値を意味する。
【００５３】
ポリウレタン樹脂（Ａ）は、酸価が高いほど架橋点が増加し、耐熱性が高まる。しかしながら、酸価が高すぎるポリウレタン樹脂（Ａ）は、硬くなりすぎて柔軟性が低下したり、カルボキシル基がエポキシ基などと反応しきれずに耐久性が低下したりするおそれがある。このため、ポリウレタン樹脂（Ａ）の酸価は、３～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、３～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがさらに好ましい。
【００５４】
本発明では、ウレタン合成において、必要に応じて触媒を使用できる。例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、スタナスオクトエート、オクチル酸亜鉛、テトラｎ－ブチルチタネートなどの金属と有機及び無機酸の塩、及び有機金属誘導体、トリエチルアミンなどの有機アミン、ジアザビシクロウンデセン系触媒などが挙げられる。
【００５５】
ポリウレタン樹脂（Ａ）は、溶剤を用いずに合成しても、有機溶剤を用いて合成してもよい。有機溶剤としては、イソシアネート基に対して不活性な有機溶剤、又はイソシアネート基に対して反応成分よりも低活性な有機溶剤を用いることができる。有機溶剤の具体例としては、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系溶剤；トルエン、キシレン、スワゾール（商品名、コスモ石油株式会社製）、ソルベッソ（商品名、エクソン化学株式会社製）などの芳香族系炭化水素溶剤；ｎ－

ヘキサンなどの脂肪族系炭化水素溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどのラクタム系溶剤などを挙げることができる。

【００５６】

なお、ウレタン合成において、イソシアネート基がポリマー末端に残った場合、イソシアネート基の停止反応を行うことも好ましい。イソシアネート基の停止反応は、イソシアネート基との反応性を有する化合物を用いて行うことができる。このような化合物としては、モノアルコール、モノアミンなどの単官能性の化合物；イソシアネートに対して異なる反応性を有する二種の官能基を有する化合物を用いることができる。このような化合物の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールなどのモノアルコール；モノエチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミンなどのモノアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンなどを挙げることができる。これらのなかでもアルカノールアミンが、反応制御が容易であるために好ましい。この他前記した反応点となる官能基を含有する成分を用いてイソシアネート基の停止反応を行い、反応点となる官能基をポリウレタン分子の末端に導入することもできる。

【００５７】

カルボキシル基に加え更に水酸基を有するポリウレタン樹脂（Ａ）は、イソシアネート架橋剤、ブロックイソシアネート架橋剤などと架橋反応をなすことによって、本発明の効果を得ることができる。

【００５８】

イソシアネート架橋剤はビュレットタイプ、アダクトタイプ、ヌレートタイプ、プレポリマータイプ及びそのブロック体を使用できる。上記ポリウレタン樹脂（Ａ）中の水酸基と、イソシアネート架橋剤、ブロックイソシアネート架橋剤などとの質量比は、ポリウレタン樹脂の樹脂成分１００質量部に対して０．５～２００質量部の範囲内であることが好ましい。

【００５９】

カルボキシル基に加え更に、不飽和結合を有するポリウレタン樹脂（Ａ）は、種々の光重合開始剤の存在下又は不存在下に紫外線又は電子線によって不飽和結合間で架橋反応をなすことができる。また、過酸化物、アゾ化合物等の公知の重合開始剤存在下で熱反応によって架橋反応をなすこともできる。

【００６０】

また、カルボキシル基に加え更に、不飽和結合を有するポリウレタン樹脂（Ａ）は、過酸化物を開始剤として、又は触媒の存在下酸素によって加熱処理によって不飽和結合間で架橋反応をなすことができる。

【００６１】

カルボキシル基に加え更に、アルコキシシリル基を有するポリウレタン樹脂（Ａ）は、触媒の存在下又は不存在下に加水分解し、更にシラノール基同士が縮合し、シロキサン結合を生じる。さらに、イソシアネート架橋剤、ブロックイソシアネート架橋剤等を併用することで、このような架橋剤と反応させることもできる。使用することができるポリイソシアネート化合物としては、上述したポリイソシアネート化合物として例示したものを使用することができる。

【００６２】

これらの反応は、エポキシ基とカルボキシル基による反応が１３０～１８０℃・１５～９０分の加熱処理が必要なのに対し、より低温での処理、例えば紫外線又は電子線架橋では

室温で進行し、その他の架橋反応も室温～１２０℃の処理で進行し、密着性、柔軟性を保ったまま加工性に優れた接着剤層が得られる。

【００６３】

（エポキシ樹脂（Ｂ））

本発明の硬化性導電性接着剤組成物は、更にエポキシ樹脂（Ｂ）を含有するものである。使用するエポキシ樹脂（Ｂ）としては特に限定されず、一分子に２個以上のエポキシ基を有する任意の公知のものを使用することができる。

【００６４】

より具体的には、ビスフェノールＡ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型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、スピロ環型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テルペン型エポキシ樹脂、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタン、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタンなどのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂、テトラブロムビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、α－ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂を使用することができる。

【００６５】

より好ましくは、２種のエポキシ樹脂（Ｂ）を混合して使用することが好ましい。これによって、バランスの取れた物性を得ることができる点で好ましい。２種のエポキシ樹脂（Ｂ）を混合する場合、同種のエポキシ樹脂（Ｂ）のエポキシ当量が異なるものを混合して使用してもよいし、異なる種類のエポキシ樹脂（Ｂ）を併用して使用してもよい。

【００６６】

更に好ましくは、２種のエポキシ樹脂（Ｂ）として、エポキシ当量が８００～１００００であるもの（エポキシ樹脂（Ｂ１））と、エポキシ当量が９０～３００であるもの（エポキシ樹脂（Ｂ２））とを併用して使用するものであることが好ましい。この場合、エポキシ樹脂（Ｂ１）とエポキシ樹脂（Ｂ２）とは同種のものであってもよいし、化学構造が異なるものであってもよい。

【００６７】

上記エポキシ樹脂（Ｂ１）としては、エポキシ当量が８００～１００００であるものを使用することが好ましい。これによって、補強板や被着体（Ｎｉ－ＳＵＳ、ＳＵＳ、金めっき電極、ポリイミド樹脂等）等との密着力がより向上するという点で好ましい。上記エポキシ当量の下限は、１０００であることがより好ましく、１５００であることが更に好ましい。上記エポキシ当量の上限は、５０００であることがより好ましく、３０００であることが更に好ましい。また、上記エポキシ樹脂（Ｂ１）としては、常温で固体のものを使用することが好ましい。常温で固体であるとは、２５℃において無溶媒状態で流動性を有さない固体状態であることを意味する。

【００６８】

上記エポキシ樹脂（Ｂ１）として使用することができる市販のエポキシ樹脂としては、ＥＰＩＣＬＯＮ４０５０、７０５０、ＨＭ－０９１、ＨＭ－１０１（商品名、ＤＩＣ株式会社製）、ｊＥＲ１００３Ｆ、１００４、１００４ＡＦ、１００４ＦＳ、１００５Ｆ、１００６ＦＳ、１００７、１００７ＦＳ、１００９、１００９Ｆ、１０１０、１０５５、１２５６、４２５０、４２７５、４００４Ｐ、４００５Ｐ、４００７Ｐ、４０１０Ｐ（商品名、三菱化学株式会社製）等を挙げることができる。

【００６９】

上記エポキシ樹脂（Ｂ２）は、エポキシ当量が９０～３００であることが特に好ましい。これによって、樹脂の耐熱性が上がるという効果が得られる。上記エポキシ当量の下限は、１５０であることがより好ましく、１７０であることが更に好ましい。上記エポキシ当量の上限は、２５０であることがより好ましく、２３０であることが更に好ましい。また、上記エポキシ樹脂（Ｂ２）としては、常温で固体のものを使用することが好ましい。

【００７０】
上記エポキシ樹脂（Ｂ２）は、ノボラック型エポキシ樹脂であることが更に好ましい。ノボラック型エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂密度が高いものであるにもかかわらず、他のエポキシ樹脂との混和性も良好であり、かつ、エポキシ基間の反応性の差も小さいため、塗膜全体を均一に高架橋密度にすることができる。
上記ノボラック型エポキシ樹脂としては特に限定されず、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、α－ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等を挙げることができる。
【００７１】
上述したようなエポキシ樹脂（Ｂ２）として使用することができる市販のエポキシ樹脂としては、ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６６０、Ｎ－６６５、Ｎ－６７０、Ｎ－６７３、Ｎ－６８０、Ｎ－６９５、Ｎ－６５５－ＥＸＰ－Ｓ，Ｎ－６６２－ＥＸＰ－Ｓ、Ｎ－６６５－ＥＸＰ、Ｎ－６６５－ＥＸＰ－Ｓ、Ｎ－６７２－ＥＸＰ、Ｎ－６７０－ＥＸＰ－Ｓ、Ｎ－６８５－ＥＸＰ、Ｎ－６７３－８０Ｍ、Ｎ－６８０－７５Ｍ、Ｎ－６９０－７５Ｍ、Ｎ－７４０、Ｎ－７７０、Ｎ－７７５、Ｎ－７４０－８０Ｍ、Ｎ－７７０－７０Ｍ、Ｎ－８６５、Ｎ－８６５－８０Ｍ（商品名、ＤＩＣ株式会社製）、ｊＥＲ１５２、１５４、１５７Ｓ７０（商品名、三菱化学株式会社製）、ＹＤＰＮ－６３８、ＹＤＣＮ－７００、ＹＤＣＮ－７００－２、ＹＤＣＮ－７００－３、ＹＤＣＮ－７００－５、ＹＤＣＮ－７００－７、ＹＤＣＮ－７００－１０、ＹＤＣＮ－７０４、ＹＤＣＮ－７００－Ａ（商品名、新日鐵化学株式会社製）等を挙げることができる。
【００７２】
また、上記エポキシ樹脂（Ｂ２）としてノボラック型のエポキシ樹脂を使用する場合は、上記エポキシ樹脂（Ｂ１）は、常温で固体であるビスフェノール型エポキシ樹脂を使用することができる。ノボラック型エポキシ樹脂（Ｂ２）とビスフェノール型エポキシ樹脂（Ｂ１）とを併用することにより、充分な密着性が得られるからである。
【００７３】
本実施形態の硬化性導電性接着剤組成物は、上記エポキシ樹脂（Ｂ１）とエポキシ樹脂（Ｂ２）とを、重量比８５：１５～９９：１の割合で含有するものであることが好ましい。上記比率のものとすることで、補強板や被着体（Ｎｉ－ＳＵＳ、ＳＵＳ、金めっき電極、ポリイミド樹脂等）等への密着力を確保し、部品実装時のリフロー工程に耐え得る耐熱性を付与するという点で好ましい。また、上記比率において９９：1よりもエポキシ樹脂（Ｂ１）の割合が大きくなると、部品実装時のリフロー工程に耐えることが出来なくなるおそれがあるという点で好ましくなく、８５：１５よりもエポキシ樹脂（Ｂ２）の割合が大きくなると、被着体（Ｎｉ－ＳＵＳ、ＳＵＳ、金めっき電極、ポリイミド樹脂等）への密着力低下という点で好ましくない。
【００７４】
なお、本明細書におけるエポキシ当量は、電位差滴定によって測定された値である。
【００７５】
（ポリウレタン樹脂（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｂ）との混合比）
本実施形態において、ポリウレタン樹脂（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｂ）との混合比は、ポリウレタン樹脂（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｂ）の質量比で７０：３０～３０：７０であることが好ましい。上記範囲内のものとすることで、導電性接着フィルムや電磁波シールドフィルムの可とう性付与、成膜性の付与、耐熱性の調整が容易になるという点で好ましい。
【００７６】
（添加剤（Ｃ））
本実施形態の硬化性導電性接着剤組成物は、添加剤（Ｃ）（例えば、重合開始剤、架橋剤、反応触媒等）を添加することにより耐久性がさらに向上した硬化性接着剤組成物を得ることができる。特に、ポリウレタン樹脂（Ａ）の分子中に存在するカルボキシル基及び反応性官能基と反応しうる添加剤（Ｃ）を使用し、ポリウレタン樹脂（Ａ）を架橋反応させることが好ましい。なお、添加剤（Ｃ）は、ポリウレタン樹脂（Ａ）の分子中に存在する

カルボキシル基及び反応性官能基の反応に寄与することを目的とするが、これが同時にエポキシ樹脂（Ｂ）の反応に寄与するものであっても差し支えない。

【００７７】

重合開始剤としては、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物系重合開始剤、２，２’－アゾビスイソブチルニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）などのアゾ系重合開始剤を用いることができる。市販品の有機過酸化物系重合開始剤としては、パークミルＨ、パークミルＯ（日油株式会社製）、市販品のアゾ系重合開始剤としてはＡＢＮ-Ｒ、ＡＢＮ-Ｖ（株式会社日本ファインケム製）などを挙げることができる。

【００７８】

架橋剤としては、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、メラミン、金属錯体系架橋剤などの従来公知の架橋剤を用いることができる。これらの架橋剤のなかでも、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、及びオキサゾリン化合物が好ましい。架橋剤として用いることのできるイソシアネート化合物の市販品としては、デュラネート（旭化成ケミカルズ株式会社製）などを挙げることができる。カルボジイミド化合物の市販品としては、カルボジライト（日清紡ケミカル株式会社製）などを挙げることができる。オキサゾリン化合物の市販品としては、エポクロス（日本触媒株式会社製）などを挙げることができる。

【００７９】

アルコキシシリル基の反応触媒としては、モノブチル錫酸、オクチル酸第一錫などの錫系金属触媒を用いることができる。市販品としては、ＭＢＴＯ、スタノクト（株式会社エーピーアイコーポレーション製）などを挙げることができる。

【００８０】

これらの添加剤（Ｃ）は、適量であれば耐熱性や耐久性の向上に有効である。但し、添加剤（Ｃ）の使用量が多すぎると、柔軟性や密着性の低下などを引き起こす場合がある。このため、添加剤（Ｃ）の使用量は、ポリウレタン樹脂（Ａ）の樹脂成分１００質量部に対して０．１～２００質量部以下とすることが好ましく、０．２～１００質量部とすることがさらに好ましい。

【００８１】

添加剤（Ｃ）の架橋剤の中でもイソシアネート化合物（ブロックイソシアネート化合物を含む）は、ポリウレタン樹脂に対して一般的に用いられる架橋剤であるが、カルボキシル基に加え更に、水酸基を有するポリウレタン樹脂（Ａ）に対してはその水酸基と反応して特に有効な架橋剤となる。

【００８２】

（導電性フィラー（Ｄ））

本実施形態の硬化性導電性接着剤組成物は、導電性フィラー（Ｄ）を含有する。上記導電性フィラー（Ｄ）としては特に限定されず、例えば、金属フィラー、金属被覆樹脂フィラー、カーボンフィラー及びそれらの混合物を使用することができる。上記金属フィラーとしては、銅粉、銀粉、ニッケル粉、銀コート銅粉、金コート銅粉、銀コートニッケル粉、金コートニッケル粉があり、これら金属粉は、電解法、アトマイズ法、還元法により作製することができる。なかでも、特に銀粉、銀コート銅粉及び銅粉からなる群より選択される少なくとも１の導電性フィラー（Ｄ）を使用することが好ましい。

また、特にフィラー同士の接触を得やすくするために、導電性フィラー（Ｄ）の平均粒子径が３～５０μｍとすることが好ましい。また、導電性フィラー（Ｄ）の形状としては、球状、フレーク状、樹枝状、繊維状などが挙げられる。

【００８３】

また、硬化性導電性接着剤組成物には、耐ハンダリフロー性を劣化させない範囲で、シランカップリング剤、酸化防止剤、顔料、染料、粘着付与樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング調整剤、充填剤、難燃剤等を添加してもよい。

【００８４】
（異方性導電性接着剤層、等方性導電性接着剤層）
本実施形態の導電性接着剤層は、異方性導電性接着剤層であっても、等方性導電性接着剤層であってもよく、目的に応じてこれらのいずれかとすることができる。例えば、以下で詳述する金属層を有さない電磁波シールドフィルム、補強板と接着するための導電性接着フィルムとして使用する場合は、等方性導電性接着剤層とすることが好ましい。また、金属層を有する電磁波シールドフィルムの場合は、等方性導電性接着剤層であってもよいが、異方性導電性接着剤層であることが好ましい。
【００８５】
なお、これらは導電性フィラー（Ｄ）の配合量によって異方性導電性接着剤層か等方性導電性接着剤層かのいずれかのものとすることができる。異方性導電性接着剤層とするためには、導電性フィラーを硬化性導電性接着剤組成物の全固形分中で５重量％以上４０重量％未満とすることが好ましい。等方性導電性接着剤層とするためには、導電性フィラー（Ｄ）を硬化性導電性接着剤組成物の全固形分中で４０重量％以上９０重量％以下とすることが好ましい。
【００８６】
（電磁波シールドフィルム）
本発明の硬化性導電性接着剤組成物は、電磁波シールドフィルムにおける導電性接着剤層として使用することもできる。このような電磁波シールドフィルムも本発明の一つである。
本発明の電磁波シールドフィルムは、導電性接着剤層と、保護層とを有することが好ましい。導電性接着剤層は硬化性導電性接着剤組成物から得られる。保護層としては、特に限定されず、公知の任意のものを使用することができる。更に、保護層は、上述した導電性接着剤層に使用される樹脂成分（導電性フィラーを除いたもの）を使用してもよい。
【００８７】
上記電磁波シールドフィルムは、導電性接着剤層の厚みが３～３０μｍの範囲内であることが好ましい。上記厚みが３μｍ未満であると、グランド回路との充分な接続が得られないおそれがあり、３０μｍを超えると薄膜化の要請にこたえられない点で好ましくない。
【００８８】
次に本発明の電磁波シールドフィルムの製造方法の具体的態様について説明する。
【００８９】
例えば、剥離性フィルムの一方の面に保護層用樹脂組成物をコーティング・乾燥し、保護層を形成し、該保護層上に、前記硬化性導電性接着剤組成物をコーティング・乾燥し、導電性接着剤層を形成する方法等を挙げることができる。
【００９０】
例示したような製造方法により、導電性接着剤層／保護層／剥離性フィルムという積層状態の電磁波シールドフィルムを得ることができる。
【００９１】
導電性接着剤層及び保護層を設ける方法としては、従来公知のコーティング方法、例えば、グラビアコート方式、キスコート方式、ダイコート方式、リップコート方式、コンマコート方式、ブレードコート方式、ロールコート方式、ナイフコート方式、スプレーコート方式、バーコート方式、スピンコート方式、ディップコート方式等により行うことができる。
【００９２】
電磁波シールドフィルムは、熱プレスによって基材上に接着させることができる。導電性接着剤層は、加熱により軟かくなり、加圧により、絶縁体層を除去したグランド部に流れ込む。これによって、グランド回路と電気的に接続されるものである。
【００９３】
このような導電性接着剤を使用した回路基板を図１として示した。図１においては、グランド部４と接触するように導電性接着剤層３及び保護層１が形成されたものである。本発

明の導電性接着剤層３は、適度な流動性を有することから、埋め込み性が良好であり、グランド部４において良好な電気的接続を行うことができる。

【００９４】

（金属層を有する電磁波シールドフィルム）

本発明の電磁波シールドフィルムは、金属層を有するものであってもよい。金属層を有するものとすることで、より優れた電磁波シールド性能を得ることができる。

金属層を形成する金属材料としては、ニッケル、銅、銀、錫、金、パラジウム、アルミニウム、クロム、チタン、亜鉛、及び、これらの材料の何れか、または２つ以上を含む合金などを挙げることができる。また、金属層の金属材料及び厚みは、求められる電磁シールド効果及び繰り返し屈曲・摺動耐性に応じて適宜選択すればよいが、厚さにおいては、０．１μｍ～８μｍ程度の厚さとすればよい。尚、金属層の形成方法としては、電解メッキ法、無電解メッキ法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、ＣＶＤ法、メタルオーガニックなどがある。また、金属層は、金属箔であってもよい。

【００９５】

このような金属層を有する電磁波シールドフィルムは、上述した電磁波シールドフィルムと同様の方法によって製造することができ、導電性接着剤層／金属層／保護層／剥離性フィルムという構成とすることが好ましい。

【００９６】

金属層を有する電磁波シールドフィルムを使用した回路基板を図２として示した。図２においては、金属層２が導電性接着剤層３を介してグランド部４と電気的に接続することで、電磁波シールド性能を得るものである。それに際して、導電性接着剤層３は、適度な流動性を有することから、埋め込み性が良好であり、グランド部４において良好な電気的接続を行うことができる。

本発明の電磁波シールドフィルムを貼着することのできる被着体としては、例えば、繰り返し屈曲を受けるフレキシブル基板を代表例として挙げることができる。もちろん、リジッドプリント配線板にも適用できる。さらに、片面シールドのものに限らず、両面シールドのものも含まれる。

電磁波シールドフィルムは、加熱・加圧により基板上に接着することができる。このような加熱・加圧における熱プレスは、通常の条件において行うことができ、例えば、１～５ＭＰａ、１４０～１９０℃、１５～９０分という条件で行うことができる。

【００９７】

（導電性接着フィルム）

本発明は上述した硬化性導電性接着剤組成物を使用して得られた導電性接着剤層を有する導電性接着フィルムでもある。このようなフィルムは、導電性補強板と回路基板本体を接着して、補強板に電磁波シールド性能を付与するために使用することができる。

【００９８】

本発明の導電性接着フィルムは、単層であってもよいし、剥離性フィルムと、剥離性フィルムの表面に形成された導電性接着剤層とを備えたものであってもよい。本発明の導電性接着フィルムの塗工方法や乾燥条件等は公知の方法によって行うことができる。本発明の導電性接着フィルムは、剥離性フィルムに硬化性導電性接着剤組成物をコーティングして導電性接着剤層を形成することにより作製することができる。なお、コーティング方法は特に限られないが、上記の電磁波シールドフィルムにおける導電性接着剤層の製造方法で用いられるコーティング方法を採用することができる。

【００９９】

剥離性フィルムは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のベースフィルム上に、シリコン系または非シリコン系の離型剤が、導電性接着剤層が形成される側の表面に塗布されたものを使用することができる。なお、剥離性フィルムの厚みは特に限定されるものではなく、適宜使い易さを考慮して決定される。

【０１００】

導電性接着フィルムの厚みは１５～１００μｍであることが好ましい。このような厚みの

ものとすることで、基材に凹凸が存在する場合に適度に流動することによって凹部を埋めるような形状に変形し、密着性よく接着することができる点で好ましい。

【０１０１】

（接着方法）

本発明の導電性接着フィルムは、例えば、補強板と回路基板本体とを接着するのに使用することができる。特に、補強板が金属製のものであるとき、この金属製補強板を接着させるだけでなく、回路基板本体におけるグランド電極と電気的に導通させる目的で使用される。このような用途に使用する場合の接着方法について、以下詳述する。

【０１０２】

回路基板本体の材料としては、絶縁性を有し、絶縁層を形成することができる材料であればどのようなものでもよいが、その代表例としてポリイミド樹脂が挙げられる。

【０１０３】

導電性の補強板としては、金属板を用いることが好ましく、金属板として、ステンレス板、鉄板、銅板またはアルミ板などを用いることができる。これらの中でもステンレス板を用いることがより好ましい。ステンレス板を用いることにより薄い板厚でも電子部品を支えるのに充分な強度を有する。導電性の補強板の厚さは、特に限定はされないが０．０２５～２ｍｍが好ましく、０．１～０．５ｍｍがより好ましい。導電性の補強板が、この範囲内にあれば、小型機器に内蔵が無理なく行え、また、実装された電子部品を支えるのに充分な強度を有する。

なお、ここでいう電子部品としては、コネクタやＩＣの他、抵抗器、コンデンサー、カメラモジュール等のチップ部品などを挙げることができる。

【０１０４】

本発明の接着においては、上述した導電性接着フィルムを補強板又はフレキシブル基板である被接着基材（Ｘ）上に仮接着する工程（１）及び工程（１）によって得られた導電性接着フィルムを有する被接着基材（Ｘ）にフレキシブル基板又は補強板である被接着基材（Ｙ）を重ね、熱プレスする工程（２）からなる接着方法である。

【０１０５】

上述した導電性接着フィルムは、特に、フレキシブル基板と補強板との接着に好適に使用することができる。すなわち、特許文献３にも記載されているように、補強板として金属板等の導電性素材を使用し、これを導電性接着フィルムでフレキシブル基板に接着することで、補強板による電磁波シールド性能を得ることがおこなわれている。

【０１０６】

このような手法によって、補強板を接着する場合に良好な接着性能を得るという点で本発明の導電性接着フィルムは特に優れた効果を有する。すなわち、仮接着を行った後に一定期間保管し、その後、熱プレスによる本接着を行う場合に、保管中に適度な硬化反応が進行することで、本接着の接着性能が低下することがない。更に、適度な流動性があることから、フレキシブル基板が段差を有するものであっても、樹脂が適度に流動することで隙間を生じることがなく、高度な密着性が得られるものである。

【０１０７】

本発明の接着方法においては、まず、導電性接着フィルムを被接着基材（Ｘ）上に仮接着する。被接着基材（Ｘ）は、補強板であってもフレキシブル基板であってもいずれでもよいが、補強板であることが好ましい。仮接着する際の条件は特に限定されるものではなく、導電性接着フィルムを被接着基材上に固定して、ずれることなく接着されるものであればよいが、点接着ではなく面接着とすることが好ましい。すなわち、接着面全面で仮接着することが好ましい。

【０１０８】

仮接着の接着は、例えば、プレス機（条件　温度：１２０℃　圧力：０．５ＭＰａ　時間：５秒）で行うことができる。

【０１０９】

上述した工程（１）によって導電性接着フィルムが仮接着された被接着基材（Ｘ）は、そ

の後、ただちに工程（２）に供してもよいし、工程（２）に供する前に、１週間程度保管するものであってもよい。本発明の接着剤組成物は、部分的に硬化させた後であっても、接着性能が低下しないため、この点で好ましいものである。

【０１１０】

工程（２）は、工程（１）によって得られた導電性接着フィルムを有する被接着基材（Ｘ）にフレキシブル基板又は補強板である被接着基材（Ｙ）を重ね、熱プレスする工程である。なお、被接着基材（Ｘ）と被接着基材（Ｙ）は、一方が補強板で、他方がフレキシブル基板という関係になる。

【０１１１】

熱プレスは、通常の条件において行うことができ、例えば、１～５ＭＰａ、１４０～１９０℃、１５～９０分という条件で行うことができる。

【０１１２】

（回路基板）

本発明の回路基板は、フレキシブル基板、導電性接着フィルム及び導電性補強板をこの順に積層した部位を少なくとも一部に有する回路基板である。このような回路基板は、上述した接着方法によって接着されたものであってもよいし、その他の接着方法によって得られたものであってもよい。なお、このような回路基板の模式図を図３に示す。図３においては、回路基板と補強板５が本発明の導電性接着フィルムによって接着され、電気的にも接続されている。

【０１１３】

なお、上記回路基板においては、導電性補強板は、回路基板の一部においてのみ存在するものであることが好ましい。すなわち、電子部品を有する部分において補強板を有するものであることが好ましい。

【０１１４】

また、本発明の回路基板は、補強板が上述した本発明の導電性接着剤によって基板に接着され、かつ、補強板を有しない部位においては電磁波シールドフィルムによって被覆された回路基板であってもよい。このような回路基板も本発明の一つである。ここで用いられる電磁波シールドフィルムは、上述した本発明の電磁波シールドフィルムであってもよいが、それに限定されることなく公知の電磁波シールドフィルムを使用することができる。電磁波シールドフィルムは、図示しないグランド回路と接続されていることが好ましい。

【０１１５】

＜第二実施形態＞

本実施形態では、ポリウレタン樹脂（Ａ´）及び添加剤（Ｃ´）の構成が第一実施形態と異なり、その他の構成は第一実施形態と同様である。よって、第一実施形態と同様の構成については説明を省略する。

【０１１６】

（ポリウレタン樹脂（Ａ´））

本実施形態において使用するポリウレタン樹脂（Ａ´）は、カルボキシル基を有するものである。このような反応性官能基を有するものとすることで、熱軟化温度が制御可能となるという作用によって、レジンフローを制御することができる。

【０１１７】

本実施形態で使用するポリウレタン樹脂（Ａ´）は、カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）と、ポリオール（２）と必要に応じて短鎖ジオール化合物（３）、必要に応じてポリアミン化合物（４）と、ポリイソシアネート化合物（５）とを反応させて得られる。

より好ましくは、ポリウレタン樹脂（Ａ´）は、カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）と、ポリオール（２）と、必要に応じて用いられる短鎖ジオール化合物（３）及び／又はジアミン化合物（４）の活性水素含有基（ポリオール化合物（１）のカルボキシル基は除く）とポリイソシアネート化合物（５）のイソシアネート基とを、０．５～１．５の当量比で反応させて得られる。なお、これら化合物（１）～（５）としては、第一

実施形態に挙げたものが好ましく用いられる。

【０１１８】

（ポリウレタン樹脂（Ａ´）の製造方法）

本実施形態のポリウレタン樹脂（Ａ´）は、従来公知のポリウレタンの製造方法により製造することができる。具体的には、先ず、分子内に活性水素を含まない有機溶剤の存在下又は不存在下、カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）と、ポリオール（２）と、鎖伸長剤として必要に応じて用いられる短鎖ジオール化合物（３）と、必要に応じて用いられるポリアミン化合物（４）と、ポリイソシアネート化合物（５）とからなる反応成分を反応させて反応物（例えばポリウレタン樹脂、プレポリマー）を得る。プレポリマーは、一般的には末端イソシアネート基を有するプレポリマーが形成される配合組成とすればよい。また、ワンショット法又は多段法により、通常２０～１５０℃、好ましくは６０～１１０℃で、理論イソシアネート％となるまで反応させればよい。

【０１１９】

得られた反応物（プレポリマー）は、必要に応じて、ジアミン化合物（４）を反応させて所望の分子量となるように鎖伸長させてもよい。また、カルボキシル基を含有するポリオール化合物（１）、ポリオール（２）、短鎖ジオール化合物（３）、及びポリアミン化合物（４）の合計の活性水素含有基（化合物（１）のカルボキシル基を除く）と、ポリイソシアネート化合物（５）のイソシアネート基とを０．５～１．５の当量比で反応させることが好ましい。

【０１２０】

上記のようにして得られるポリウレタン樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は１，０００～１，０００，０００であることが好ましく、更には２，０００～１，０００，０００であることが、ポリウレタンの柔軟性、密着性、耐熱性、及び塗工性能などの特性がより有効に発揮されるためにより好ましい。なお、本明細書における「重量平均分子量（Ｍｗ）」及び「数平均分子量（Ｍｎ）」とは、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定されるポリスチレン換算の値を意味する。

【０１２１】

ウレタン樹脂は、酸価が高いほど架橋点が増加し、耐熱性が高まる。しかしながら、酸価が高すぎるウレタン樹脂は、硬くなりすぎて柔軟性が低下したり、エポキシ樹脂や硬化剤などと反応しきれずに耐久性が低下したりするおそれがある。このため、ウレタン樹脂の酸価は、３～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、３～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがさらに好ましい。

【０１２２】

本実施形態では、ウレタン合成において、必要に応じて触媒を使用できる。例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、スタナスオクトエート、オクチル酸亜鉛、テトラｎ－ブチルチタネートなどの金属と有機及び無機酸の塩、及び有機金属誘導体、トリエチルアミンなどの有機アミン、ジアザビシクロウンデセン系触媒などが挙げられる。

【０１２３】

ポリウレタン樹脂は、溶剤を用いずに合成しても、有機溶剤を用いて合成してもよい。有機溶剤としては、イソシアネート基に対して不活性な有機溶剤、又はイソシアネート基に対して反応成分よりも低活性な有機溶剤を用いることができる。有機溶剤の具体例としては、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系溶剤；トルエン、キシレン、スワゾール（商品名、コスモ石油株式会社製）、ソルベッソ（商品名、エクソン化学株式会社製）などの芳香族系炭化水素溶剤；ｎ－ヘキサンなどの脂肪族系炭化水素溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテ

ルエステル系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどのラクタム系溶剤などを挙げることができる。

【０１２４】

なお、ウレタン合成において、イソシアネート基がポリマー末端に残った場合、イソシアネート基の停止反応を行うことも好ましい。イソシアネート基の停止反応は、イソシアネート基との反応性を有する化合物を用いて行うことができる。このような化合物としては、モノアルコール、モノアミンなどの単官能性の化合物；イソシアネートに対して異なる反応性を有する二種の官能基を有する化合物を用いることができる。このような化合物の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールなどのモノアルコールなどを挙げることができる。

【０１２５】

（添加剤（Ｃ′））

本実施形態の添加剤（Ｃ′）は、上述したポリウレタン樹脂（Ａ′）やエポキシ樹脂（Ｂ）に該当しない化合物であって、本実施形態の硬化性導電性接着剤組成物の硬化反応に関与する官能基を有する化合物を指す。特に、ポリウレタン樹脂（Ａ′）中のカルボキシル基やエポキシ樹脂（Ｂ）中の水酸基と反応可能なものであることが耐熱性向上や密着性向上という点で好ましい。

【０１２６】

このような添加剤（Ｃ′）として使用できる化合物としては特に限定されず、例えば、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、メラミン、金属錯体系架橋剤などの従来公知の添加剤を用いることができる。これらの添加剤のなかでも、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、及びオキサゾリン化合物が好ましい。これらは、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、カルボジイミド基、オキサゾリン基等の反応基を２以上有する化合物である。添加剤として用いることのできるイソシアネート化合物の市販品としては、デュラネート（旭化成ケミカルズ株式会社製）などを挙げることができる。カルボジイミド化合物の市販品としては、カルボジライト（日清紡ケミカル株式会社製）などを挙げることができる。オキサゾリン化合物の市販品としては、エポクロス（日本触媒株式会社製）などを挙げることができる。これらの化合物の２種以上を併用して使用するものであってもよい。

【０１２７】

上記イソシアネート化合物としては、例えば、トルエン－２，４－ジイソシアネート、４－メトキシ－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－イソプロピル－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－クロル－１，３－フェニレンジイソシアネート、４－ブトキシ－１，３－フェニレンジイソシアネート、２，４－ジイソシアネートジフェニルエーテル、４，４’－メチレンビス（フェニレンイソシアネート）（ＭＤＩ）、ジュリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、ｏ－ニトロベンジジンジイソシアネート、４，４’－ジイソシアネートジベンジルなどの芳香族ジイソシアネート；メチレンジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，１０－デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；１，４－シクロヘキシレンジイソシアネート、４，４－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，５－テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ＭＤＩ、水添ＸＤＩなどの脂環式ジイソシアネート；これらのジイソシアネートと、低分子量のポリオール又はポリアミンとを、末端がイソシアネートとなるように反応させて得られるポリウレタンプレポリマーなどを挙げることができ、更に、これらイソシアネート化合物のイソシアヌレート体、ビューレット体、アダクト体、ポリメリック体とした多官能のイソシアネート基を有するもので、従来から使用されている公知のものが使用でき、特に限定されない。

【０１２８】
上記ブロックイソシアネート化合物としては、上述したイソシアネート化合物のイソシアネート化合物を、公知の方法でブロックした化合物を使用することができる。ブロックする化合物としては特に限定されず、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール及びエチルフェノール等のフェノール系；ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタム及びβ－プロピオラクタム等のラクタム系；アセト酢酸エチル及びアセチルアセトン等の活性メチレン系；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル及び乳酸エチル、フルフリルアルコール等のアルコール系；ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ｔ－ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系；コハク酸イミド及びマレイン酸イミド等のイミド系；イミダゾール、２－エチルイミダゾール等のイミダゾール系；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の２級アミン系；ピラゾール、３－メチルピラゾール、３，５－ジメチルピラゾール等のピラゾール系等を挙げることができる。
【０１２９】
上記カルボジイミド化合物としては特に限定されず、例えば、上述したイソシアネート化合物の脱炭酸縮合反応によって得られたもの等を挙げることができる。
【０１３０】
上記オキサゾリン化合物としては特に限定されず、例えば、２，２′－ビス－（２－オキサゾリン）、２，２′－メチレン－ビス－（２－オキサゾリン）、２，２′－エチレン－ビス－（２－オキサゾリン）、２，２′－トリメチレン－ビス－（２－オキサゾリン）、２，２′－テトラメチレン－ビス－（２－オキサゾリン）、２，２′－ヘキサメチレン－ビス－（２－オキサゾリン）、２，２′－オクタメチレン－ビス－（２－オキサゾリン）、２，２′－エチレン－ビス－（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２′－（１，３－フェニレン）－ビス－（２－オキサゾリン）、２，２′－（１，３－フェニレン）－ビス－（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２′－（１，４－フェニレン）－ビス－（２－オキサゾリン）、ビス－（２－オキサゾリニルシクロヘキサン）スルフィド、ビス－（２－オキサゾリニルノルボルナン）スルフィド等のジオキサゾリン化合物；２，２′－（１，２，４－フェニレン）－トリス－（２－オキサゾリン）等のトリオキサゾリン化合物；スチレン・２－イソプロペニル－２－オキサゾリン共重合体等のオキサゾリン基含有ポリマー等が挙げられる。
【０１３１】
なお、上記添加剤（Ｃ′）は、アジリジン化合物ではないことが好ましい。すなわち、アジリジン化合物は変異原性（Ａｍｅｓ）が陽性であることから、使用しないことが好ましいものである。
【０１３２】
上記添加剤（Ｃ′）の使用量は、ポリウレタン樹脂（Ａ′）の樹脂成分１００質量部に対して０．１～２００質量部以下とすることが好ましく、０．２～１００質量部とすることがさらに好ましい。上記範囲内のものとすることで、耐熱性の調整が容易になるという点で好ましい。

【０１３３】
第二実施態様による硬化性導電性接着剤組成物も、第一実施態様と同様の方法で電磁波シールドフィルム、回路基板、接着方法において使用することができる。

【実施例】
【０１３４】
以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。
【０１３５】
＜第一実施形態＞
［合成例Ａ－１：カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂（二重結合導入）］
撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、ジメチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ）６．０ｇ、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール（商品名「プラクセルＣＤ２２０」、ダイセル株式会社製、末端官能基定量による数平均分子量２０００）　１００ｇ、グリセリンモノメタクリレート（商品名「ブレンマー　ＧＬＭ」、日油社製、分子量１６０）１２．０ｇ、及びジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）７５．０ｇを仕込んだ。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）５７．０ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が２倍当量）を加え、樹脂のＮＣＯ基が理論値の５．７％となるまで９０℃で反応を行ってウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液に、ＤＭＦ４００．５ｇを添加し、４０℃に冷却した後、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）２８．８ｇを滴下して、ウレタンプレポリマーのＮＣＯ基と反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで撹拌して、酸価が１２．３ｍｇＫＯＨ／ｇ、二重結合当量２７００ｇ／ｅｑのポリウレタン樹脂（Ａ－１）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。
【０１３６】
［合成例Ａ－２：カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂（水酸基導入）］
撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、ＤＭＰＡ６．０ｇ、ＣＤ２２０　１００ｇ、及びＤＭＦ５９．１ｇを仕込んだ。次いで、ＨＤＩ３１．８ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が２倍当量）を加え、樹脂のＮＣＯ基が理論値の４．０％となるまで９０℃で反応を行ってウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液に、ＤＭＦ２８５．３ｇを添加し、４０℃に冷却した後、Ｎ－（アミノエチル）エタノールアミン９．８ｇを滴下して、ウレタンプレポリマーのＮＣＯ基と反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで撹拌して、酸価が１７．０ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価３５．８ｍｇＫＯＨ／ｇのポリウレタン樹脂（Ａ－２）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。
【０１３７】
［合成例Ａ－３：カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂（メトキシシリル基導入）］
撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、ＤＭＰＡ６．０ｇ、ＣＤ２２０　１００ｇ、及びＤＭＦ５９．１ｇを仕込んだ。次いで、ＨＤＩ３１．８ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が２倍当量）を加え、樹脂のＮＣＯ基が理論値の４．０％となるまで９０℃で反応を行ってウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液に、ＤＭＦ３１１．４ｇを添加し、４０℃に冷却した後、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（商品名「ＫＢＭ－６０３」、信越化学工業社製）２１．０ｇを滴下して、ウレタンプレポリマーのＮＣＯ基と反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで撹拌して、酸価が１５．８ｍｇＫＯＨ／ｇ、ケイ素含有量１．７ｗｔ％のポリウレタン樹脂（Ａ－３）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。
【０１３８】
［比較合成例Ａ－４：カルボキシル基なしポリウレタン樹脂］
撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用

意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、１，４－ブタンジオール４．０ｇ、ＣＤ２２０　１００ｇ、及びＤＭＦ５８．２ｇを仕込んだ。次いで、ＨＤＩ３１．７ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が２倍当量）を加え、樹脂のＮＣＯ基が理論値の４．１％となるまで９０℃で反応を行ってウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液に、ＤＭＦ２９５．８ｇを添加し、４０℃に冷却した後、ＩＰＤＡ１６．０ｇを滴下して、ウレタンプレポリマーのＮＣＯ基と反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで撹拌して、カルボキシル基を含有しないポリウレタン樹脂（Ａ－４）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。

【０１３９】

［比較合成例Ａ－５：カルボシル基含有ポリウレタン樹脂］

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、ＤＭＰＡ６．０ｇ、ＣＤ２２０　１００ｇ、及びＤＭＦ５９．０ｇを仕込んだ。次いで、ＨＤＩ３１．９ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が２倍当量）を加え、樹脂のＮＣＯ基が理論値の４．０％となるまで９０℃で反応を行ってウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液に、ＤＭＦ２９８．５ｇを添加し、４０℃に冷却した後、ＩＰＤＡ１６．１ｇを滴下して、ウレタンプレポリマーのＮＣＯ基と反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで撹拌して、酸価が１６．４ｍｇＫＯＨ／ｇのポリウレタン樹脂（Ａ－５）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。

以上によって得られた各樹脂の原料配合比及び樹脂の特性値を以下の表１に示した。

【０１４０】

【表１】

合成例		Ａ－１	Ａ－２	Ａ－３	Ａ－４	Ａ－５
カルボキシル基		あり	あり	あり	なし	あり
その他の官能基		二重結合	水酸基	メトキシシリル	なし	なし
配合（g）	プラクセルCD220	100	100	100	100	100
	DMPA	6	6	6	—	6
	1，4－ブタンジオール	—	—	—	4	—
	ブレンマー GLM	12	—	—	—	—
	N-（アミノエチル）エタノールアミン	—	9.8	—	—	—
	KBM－603	—	—	21	—	—
	HDI	57	31.8	31.8	31.7	31.8
	IPDA	28.8	—	—	16	16.1
	DMF	475.5	344.4	370.5	354	357.5
固形分濃度（%）		30	30	30	30	30
酸価（mgKOH／g）		12.3	17	15.8	0	16.4
二重結合当量（g／eq）		2700	—	—	—	—
水酸基価（mgKOH／g）		—	35.8	—	—	—
ケイ素含有量（wt%）		—	—	1.7	—	—
数平均分子量（Mn）		48000	49000	47000	52000	50000
重量平均分子量（Mw）		100000	99000	98000	109000	105000

ブレンマー GLM：日油社製グリセリンモノメタクリレート

KBM－603：信越化学工業社製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

平均分子量：GPC測定、ポリスチレン換算

【０１４１】

なお、表１中の数平均分子量及び重量平均分子量は、以下の条件によって測定した値である。

１）機器装置：

ＨＬＣ－８０２０（東ソー株式会社）

２）カラム(製造会社、カラム名)：（東ソー株式会社　ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨＸＬ，Ｇ３０００ＨＸＬ，　Ｇ４０００ＧＸＬ）

３）溶媒：ＴＨＦ

４）流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

５）試料濃度：２ｇ／Ｌ

６）注入量：１００μｌ

７）温度：４０℃

８）検出器：ＲＩ－８０２０

標準物質：ＴＳＫ標準ポリスチレン　（東ソー株式会社）

【０１４２】

（電磁波シールドフィルム）

離型剤を塗布した剥離性フィルムに、保護層用樹脂をコーティングして乾燥し、保護層を５μｍの厚みで形成した。他方で表２に示すように各材料を配合し、硬化性導電性接着剤組成物を作製した。上記保護層の上に、ドクターブレイド（板状のヘラ）を用いて上記硬化性導電性接着剤組成物をハンドコートし、１００℃×３分の乾燥を行って導電性接着層

を作製した。なお、ドクターブレイドは、作製する導電性接着層の厚みにより、１ｍｉｌ～５ｍｉｌ品を適切に選択する。なお、１ｍｉｌ＝１／１０００インチ＝２５．４μｍである。なお、各実施例及び各比較例においては、導電性接着層の厚みが所定の厚みとなるように作製した。なお、保護層及び導電性接着剤層の厚みは、マイクロメータによって測定したものである。

【０１４３】

【表２】

		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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ウレタン樹脂	種類	A−1	A−2	A−3	A−2	A−3	A−2	A−3	A−2	A−2	A−4	A−4	A−4	A−1	A−5
	配合比	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	種類	B1−1	B1−2	B1−3	—	B1−2	B1−2	B1−1	B1−1	B1−3	B1−1	B1−2	—	—	—
	配合比	100	100	100	—	95	198	38.6	53.8	100	100	100	—	—	—
	種類	—	—	—	B2−1	B2−2	B2−1	B2−2	—	—	—	—	B2−1	—	B2−2
	配合比	—	—	—	100	5	35	4.4	—	—	—	—	20	—	5
添加剤	種類	C−1	C−2	C−3	C−2	C−3	C−2	C−3	C−2	C−2	—	—	—	C−1	—
	配合量	4	10	1	10	1	10	1	10	10	—	—	—	4	—
導電性フィラー	種類	D−1	D−2	D−3	D−2	D−3	D−1	D−2	D−3	D−1	D−1	D−1	D−2	D−1	D−1
	配合量	370	370	370	370	370	272	572	154	600	300	300	300	100	200
接着剤層の厚み(プレス前)		5	16	20	15	23	18	28	30	10	5	10	15	20	15

※配合比:ウレタン樹脂、エポキシB、エポキシC、全て固形分比で記載

【０１４４】

なお、表２中のエポキシ樹脂は、下記表３に示したものを使用した。また、以下の表においても同様である。

【０１４５】
【表３】

エポキシ	B1－1	B1－2	B1－3	B2－1	B2－2
性状	固体	固体	液状	固体	固体
構造	BisF	BisA	BisA	ﾌｪﾉｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸ	ｸﾚｿﾞｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸ
エポキシ当量（g/eq）	2000	8000	189	188	210
品番	jER1009F	jER1256	jER828	N-770	N-670
製造社名	三菱化学	三菱化学	三菱化学	ＤＩＣ	ＤＩＣ

【０１４６】
表２中の導電性フィラーとしては、以下のものを使用した。
導電性フィラーＤ－１：銀粉（平均粒径５μｍ、福田金属箔粉工業株式会社製）
導電性フィラーＤ－２：銀コート銅粉（平均粒径１２μｍ、福田金属箔粉工業株式会社製）
導電性フィラーＤ－３：銀コート銅粉（平均粒径１８μｍ、福田金属箔粉工業株式会社製）
【０１４７】
表２中の添加剤としては、以下のものを使用した。
添加剤Ｃ－１：パークミルＨ（日油株式会社製）
添加剤Ｃ－２：デュラネート２４Ａ－１００（旭化成ケミカルズ株式会社製）
添加剤Ｃ－３：スタノクト（株式会社エーピーアイコーポレーション製）
【０１４８】
得られた電磁波シールドフィルムを以下の評価基準に基づいて評価した。結果を表４に示す。
（１８０°ピール強度）
図６に示したように電磁波シールドフィルム２７の導電性接着剤層側をポリイミドフィルム２６（東レ・デュポン（株）製、カプトン１００Ｈ（商品名））を介して試験板（幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ）に貼付し、保護層側にも接着層を介してポリイミドフィルム２６（同カプトン１００Ｈ）を貼付し、５０ｍｍ／分でポリイミドフィルムから引き剥がした。試験数をｎ＝５とした平均値を表に示す。３Ｎ／ｃｍ以上あれば問題なく使用できる。
【０１４９】
（接続抵抗値）
上記電磁波シールドフィルムを接続部の開口径が直径１．０ｍｍ、段差３７．５μｍのグランドを模擬したフレキシブル基板に載せ、圧力３ＭＰａで加圧しながら、１７０℃で３０分間加熱して、評価用試料を作製し回路基板の接続抵抗を測定した。１Ω以下であれば電磁波シールド性能が確保できる。
【０１５０】
（耐リフロー性）
リフロー後の評価を行った。なお、リフローの温度条件としては、鉛フリーハンダを想定し、最高２６５℃の温度プロファイルを設定した。導電性接着フィルムを補強板との間でプレス加工した金属補強板付き回路基板の試験片を、ＩＲリフローに５回通過させ、膨れの有無を観察した。
【０１５１】

【表４】

	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
180°ピール強度(N/cm)	12	13	8	6	11	11	11	9	5	6	3	2	1	7
接続抵抗値(mΩ)	633	175	120	426	75	216	30	316	78	1570	1734	835	1103	729
耐リフロー性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ

【０１５２】

上記表４の結果から本発明の電磁波シールドフィルムは、加工性に優れ、これを使用して

得られた配線基板は埋め込み性が良く、良好な性質を有するものであることが明らかである。

【０１５３】

（金属薄膜層を有する電磁波シールドフィルム）

離型剤を塗布した剥離性フィルムに、保護層用樹脂をコーティングし、乾燥し、保護層を５μｍの厚みで形成した。この保護層の上に真空蒸着法で、銀の薄膜層を約０．１μｍ形成した。表５に示すように各材料を配合し、硬化性導電性接着剤組成物を作製する。これを、金属薄膜層の上に、ドクターブレイド（板状のヘラ）を用いてハンドコートし、１００℃×３分の乾燥を行って導電性接着層を作製した。なお、ドクターブレイドは、作製する導電性接着層の厚みにより、１ｍｉｌ～５ｍｉｌ品を適切に選択する。なお、１ｍｉｌ＝１／１０００インチ＝２５．４μｍである。なお、各実施例及び各比較例においては、導電性接着層の厚みが所定の厚みとなるように作製した。なお、保護層及び導電性接着剤層の厚みは、マイクロメータによって測定したものである。

【０１５４】

【表５】

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ウレタン樹脂	種類	A−1	A−2	A−3	A−2	A−3	A−2	A−3	A−2	A−2	A−4	A−4	A−4	A−1	A−5
	配合比	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	種類	B1−1	B1−2	B1−3	—	B1−2	B1−2	B1−1	B1−1	B1−3	B1−1	B1−2	—	—	—
	配合比	100	100	100	—	95	198	38.6	53.8	100	100	100	—	—	—
	種類	—	—	—	B2−1	B2−2	B2−1	B2−2	—	—	—	—	B2−1	—	B2−2
	配合比	—	—	—	100	5	35	4.4	—	—	—	—	20	—	5
添加剤	種類	C−1	C−2	C−3	C−2	C−3	C−2	C−3	C−2	C−2	—	—	—	C−1	—
	配合量	4	10	1	10	1	10	1	10	10	—	—	—	4	—
導電性フィラー	種類	D−1	D−2	D−3	D−2	D−3	D−3	D−1	D−3	D−1	D−1	D−1	D−2	D−1	D−1
	配合量	23	370	130	50	35	50	572	154	460	50	35	50	100	56
接着剤層の厚み(プレス前)		5	16	20	15	23	18	28	30	10	5	10	15	20	15

※配合比:ウレタン樹脂、エポキシB、エポキシC、全て固形分比で記載

表５中の導電性フィラーとしては、表２中で使用したものと同じものを使用した。

【０１５５】

上述した金属薄膜層を有さない電磁波シールドフィルムと同様の評価方法によって評価を

行い、その結果を表６に示した。

【０１５６】

【表６】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
180°ピール強度(N/cm)	7	12	18	18	15	12	9	9	5	6	3	3	2	7
接続抵抗値(mΩ)	320	427	155	420	70	90	67	220	89	1791	2566	1623	1321	873
耐リフロー性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ

【０１５７】

上記表６の結果から、本発明の電磁波シールドフィルムは、加工性に優れ、これを使用して得られた配線基板は良好な性質を有するものであることが明らかである。

【０１５８】

（導電性接着フィルムの製造方法）

各実施例及び各比較例の導電性接着フィルムの製造方法について説明する。表７に示すように各材料を配合し、硬化性導電性接着剤組成物を作製する。これを、離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に、ドクターブレイド（板状のヘラ）を用いてハンドコートし、１００℃×３分の乾燥を行って導電性接着フィルムを作製した。なお、ドクターブレイドは、作製する導電性接着フィルムの厚みにより、１ｍｉｌ～５ｍｉｌ品を適切に選択する。なお、１ｍｉｌ＝１／１０００インチ＝２５．４μｍである。なお、各実施例及び各比較例においては、導電性接着フィルムの厚みが所定の厚みとなるように作製した。なお、導電性接着フィルムの厚みは、マイクロメータによって測定したものである。

【０１５９】

【表７】

		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
ウレタン樹脂	種類	A－1	A－2	A－3	A－2	A－3	A－2	A－3	A－2	A－2	A－4	A－4	A－4	A－1	A－5
	配合比	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	種類	B1－1	B1－2	B1－3	－	B1－2	B1－2	B1－1	B1－1	B1－3	B1－1	B1－2	－	－	－
	配合比	100	100	100	－	95	198	38.6	53.8	100	100	100	－	－	－
	種類	－	－	－	B2－1	B2－2	B2－1	B2－2	－	－	－	－	B2－1	－	B2－2
	配合比	－	－	－	100	5	35	4.4	－	－	－	－	20	－	5
添加剤	種類	C－1	C－2	C－3	C－2	C－3	C－2	C－3	C－2	C－2	－	－	－	C－1	－
	配合量	4	10	1	10	1	10	1	10	10	－	－	－	4	－
導電性フィラー	種類	D－4	D－5	D－6	D－5	D－6	D－4	D－5	D－6	D－4	D－4	D－5	D－6	D－4	D－4
	配合量	370	370	370	370	370	272	572	154	600	300	300	300	100	200
フィルム厚		30	50	40	50	70	60	75	90	40	65	40	50	70	50

※配合比：ウレタン樹脂、エポキシB、エポキシC、全て固形分比で記載

表７中の導電性フィラーとしては、以下のものを使用した。
導電性フィラーＤ－４：銀粉（平均粒径１２μｍ、福田金属工業株式会社）

導電性フィラーＤ－５：銀コート銅粉（平均粒径２０μｍ、福田金属工業株式会社）
導電性フィラーＤ－６：銀コート銅粉（平均粒径２５μｍ、福田金属工業株式会社）
【０１６０】
得られた導電性接着フィルムを以下の評価基準に基づいて評価した。
（ピール強度）
補強板との密着力を、９０°ピール試験を用いて測定した。具体的には図４に示すように、ステンレス板２４（幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ）と、ポリイミド層と薄膜状の銅層とを有する銅張積層板２２、２３におけるポリイミド層の表面側と本実施例の導電性接着フィルム２１を介して、上記実施形態の導電性接着フィルムの使用方法で説明したようにプレス接合した後、銅張積層板を垂直方向に引っ張り剥した。１０Ｎ／ｃｍ以上であれば問題なく使用できる。
【０１６１】
（接続抵抗値）
上記の方法で作製した金属補強板５付き回路基板について電気的評価を実施した。接続部の開口径が直径１．０ｍｍ段差３７．５μｍのグランドを模擬したフレキシブル基板に、導電性接着フィルムを補強板との間でプレス加工した際の金属補強板付き回路基板の接続抵抗（図５の電極８間）を測定した。なお、１Ω以下であればシールド性能が確保され埋め込み性が良いと判断する。
【０１６２】
（耐リフロー性）
リフロー後の評価を行った。なお、リフローの温度条件としては、鉛フリーハンダを想定し、最高２６５℃の温度プロファイルを設定した。導電性接着フィルムを補強板との間でプレス加工した金属補強板付き回路基板の試験片を、ＩＲリフローに５回通過させ、膨れの有無を観察した。
【０１６３】
（レジンフロー）
上記の方法で作製した金属補強板付き回路基板についてレジンフロー距離を測定した。作製した金属補強板付き回路基板を、補強板側から観察した際、補強板下からはみ出た導電性接着剤端と補強板端との距離を測定した。３００μｍ以下であれば問題なく使用できる。（図７参照）
【０１６４】
得られた機能性フィルムの評価結果を表８に示す。
【０１６５】

【表８】

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
仮止め	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
90°ピール強度(N/cm)	16	17	12	10	15	15	15	13	14	10	7	6	3	9
接続抵抗値(mΩ)	570	210	120	460	35	120	85	375	55	900	1265	605	1100	565
耐リフロー性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ
レジンフロー(μm)	135	160	220	290	120	90	85	290	55	490	340	505	270	224

【０１６６】

＜第二実施形態＞

第一実施形態のポリウレタン樹脂（Ａ）及び添加剤（Ｃ）に替えてポリウレタン樹脂（Ａ

´）及び添加剤（Ｃ´）を使用したこと以外は、第一実施形態と同様に硬化性導電性接着剤組成物を作製した。また、特に明記しない限り、各種測定条件及び評価条件も第一実施形態と同様である。

【０１６７】

（ポリウレタン樹脂（Ａ´））

［合成例Ａ´－１：カルボキシル基含有ポリウレタン（ウレア結合あり）］

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、ジメチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ）６．０ｇ、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール（商品名「プラクセルＣＤ２２０」、ダイセル社製、末端官能基定量による数平均分子量２０００）１００ｇ、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）５９．１ｇを仕込んだ。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）３１．８ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が２倍当量）を加え、樹脂のＮＣＯ基が理論値の４．０％となるまで９０℃で反応を行ってウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液に、ＤＭＦ３００．０ｇを添加し、４０℃に冷却した後、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）１６．１ｇを滴下して、ウレタンプレポリマーのＮＣＯ基と反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで撹拌して、酸価が１６．３ｍｇＫＯＨ／ｇのポリウレタン樹脂（Ａ´－１）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。

【０１６８】

［合成例Ａ´－２：カルボキシル基含有ポリウレタン（ウレア結合なし）］

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、ＤＭＰＡ６．０ｇ、１，４－ブタンジオール６．０ｇ、プラクセルＣＤ２２０　１００ｇ、及びＤＭＦ１３９．１ｇを仕込んだ。次いで、ＨＤＩ２７．１ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が当量）を加え、赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで９０℃で撹拌した後、ＤＭＦ１８５．５ｇを添加し、酸価が１８．１ｍｇＫＯＨ／ｇのポリウレタン樹脂（Ａ´－２）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。ポリウレタン樹脂ｄ２が、ウレア結合を有しないことを赤外吸収スペクトルにて確認した。

【０１６９】

［合成例Ａ´－３：カルボキシル基含有ポリウレタン（ウレア結合あり）］

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、ＤＭＰＡ６．０ｇ、プラクセルＣＤ２２０　１００ｇ、ＤＭＦ７０．８ｇを仕込んだ。次いで、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）４２．１ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が２倍当量）を加え、樹脂のＮＣＯ基が理論値の４．０％となるまで９０℃で反応を行ってウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液に、ＤＭＦ３１２．３ｇを添加し、４０℃に冷却した後、ＩＰＤＡ１６．１ｇを滴下して、ウレタンプレポリマーのＮＣＯ基と反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで撹拌して、酸価が１６．３ｍｇＫＯＨ／ｇのポリウレタン樹脂（Ａ´－３）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。

【０１７０】

［比較合成例Ａ´－４：カルボキシル基なし］

撹拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管、及びマンホールを備えた反応容器を用意した。反応容器の内部を窒素ガスで置換した後、１，４－ブタンジオール４．０ｇ、ＣＤ２２０　１００ｇ、及びＤＭＦ５８．２ｇを仕込んだ。次いで、ＨＤＩ３１．７ｇ（ＯＨ基に対してＮＣＯ基が２倍当量）を加え、樹脂のＮＣＯ基が理論値の４．１％となるまで９０℃で反応を行ってウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液に、ＤＭＦ２９５．８ｇを添加し、４０℃に冷却した後、ＩＰＤＡ１６．０ｇを滴下して、ウレタンプレポリマーのＮＣＯ基と反応させた。赤外吸収スペクトル分析で測定される、遊離イソシアネート基による２，２７０ｃｍ－１の吸収が消失するまで撹拌して

、カルボキシル基を含有しないポリウレタン樹脂（Ａ′－４）のＤＭＦ溶液（固形分濃度３０％）を得た。

【０１７１】

得られたポリウレタン樹脂の組成を表９に示す。

【０１７２】

【表９】

合成例		Ａ′－１	Ａ′－２	Ａ′－３	Ａ′－４
配合(g)	プラクセルCD220	100	100	100	100
	DMPA	6	6	6	—
	1, 4−ブタンジオール	—	6	—	4
	HDI	31.8	27.1	—	31.7
	IPDI	—	—	42.1	—
	IPDA	16.1	—	16.1	16
	DMF	359.1	324.6	383.1	354
官能基	カルボキシル基	あり	あり	あり	なし
	その他官能基	ウレタンウレア	ウレタン	ウレタンウレア	ウレタンウレア
酸価(mgKOH／g)		16.3	18.1	15.3	0
数平均分子量(Mn)		50000	52000	50000	52000
重量平均分子量(Mw)		105000	112000	102000	109000

CD220:ダイセル社製ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、分子量2000

平均分子量:GPC測定、ポリスチレン換算

【０１７３】

（電磁波シールドフィルム）

導電性接着剤組成物の各材料の配合を表１０に示すものとしたこと以外は、第一実施形態における電磁波シールドフィルムの作製方法と同様の方法によって電磁波シールドフィルムを作製した。

【０１７４】

【表１０】

		参考例28	参考例29	参考例30	参考例31	実施例32	実施例33	実施例34	参考例35	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19
ウレタン樹脂	種類	A′−1	A′−2	A′−3	A′−2	A′−3	A′−1	A′−2	A′−2	A′−1	A′−4	A′−4	A′−4
	配合比	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	種類	B1−1	B1−2	B1−2	B1−1	B1−2	B1−2	B1−1	−	−	B1−1	B1−2	−
	配合比	100	100	100	53.8	95	198	38.6	−	−	100	100	−
	種類	−	−	−	−	B2−1	B2−3	B2−2	B2−1	−	−	B2−1	B2−1
	配合比	−	−	−	−	5	35	4.4	100	−	−	100	20
添加剤	種類	C′−1	C′−2	C′−3	C′−4	C′−1	C′−3	C′−1	C′−3	C′−2	−	C′−1	−
	配合比	1.16	23.9	5	5	1.07	5	1.29	5	21.5	−	1.16	−
導電性フィラー	種類	D−1	D−2	D−1	D−3	D−3	D−1	D−2	D−2	D−1	D−1	D−2	D−3
	配合比	370	370	600	154	370	272	572	370	100	300	370	300
接着剤層厚み		5	16	20	30	23	18	28	15	5	10	15	20

※配合比：ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、架橋剤、全て固形分比で記載

【０１７５】

なお、表１０中のエポキシ樹脂は、下記表１１に示したものを使用した。以下の表においても同様である。

【０１７６】

【表１１】

エポキシ	B1－1	B1－2	B1－3	B2－1	B2－2
性状	固体	固体	液状	固体	固体
構造	BisF	BisA	BisA	ﾌｪﾉｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸ	ｸﾚｿﾞｰﾙﾉﾎﾞﾗｯｸ
エポキシ当量(g/eq)	2000	8000	189	188	210
品番	jER1009F	jER1256	jER828	N-770	N-670
製造社名	三菱化学	三菱化学	三菱化学	ＤＩＣ	ＤＩＣ

【０１７７】
表１０中の架橋剤としては、以下のものを使用した。
架橋剤Ｃ′－１：カルボジイミド化合物；カルボジライトＶ－０７（日清紡ケミカル株式会社製）
架橋剤Ｃ′－２：オキサゾリン化合物；エポクロスＲＰＳ-１００５（株式会社日本触媒製）
架橋剤Ｃ′－３：イソシアネート化合物；デュラネート２４Ａ－１０００（旭化成ケミカルズ株式会社）
架橋剤Ｃ′－４：ブロックイソシアネート化合物；デュラネート１７Ｂ－６０ＰＸ（旭化成ケミカルズ株式会社）
また、表１０中の導電性フィラーとしては、以下のものを使用した。
導電性フィラーＤ－１：銀粉（平均粒径５μｍ、福田金属工業株式会社）
導電性フィラーＤ－２：銀コート銅粉（平均粒径１２μｍ、福田金属工業株式会社）
導電性フィラーＤ－３：銀コート銅粉（平均粒径１８μｍ、福田金属工業株式会社）
【０１７８】
得られた電磁波シールドフィルムの１８０°ピール強度、接続抵抗値及び耐リフロー性を、第一実施形態と同様の評価基準に基づいて評価した。結果を表１２に示す。
【０１７９】

【表１２】

	参考例28	参考例29	参考例30	参考例31	実施例32	実施例33	実施例34	参考例35	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19
180°ピール強度(N/cm)	8	8	7	6	13	10	11	8	3	2	4	3
接続抵抗値(mΩ)	180	390	195	405	85	85	110	290	1020	1005	1110	1100
耐リフロー性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ

【０１８０】
上記表１２の結果から、本実施形態の電磁波シールドフィルムは加工性に優れ、これを使用して得られた配線基板は埋め込み性が良く、良好な性質を有するものであることが明らかである。
【０１８１】
（金属薄膜層を有する電磁波シールドフィルム）
硬化性導電性接着剤組成物の各材料の配合を表１３に示すものとしたこと以外は、第一実

施形態における金属薄膜層を有する電磁波シールドフィルムの作製方法と同様の方法によって金属薄膜層を有する電磁波シールドフィルムを得た。

【０１８２】

【表１３】

		参考例36	参考例37	参考例38	参考例39	実施例40	実施例41	実施例42	参考例43	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23
ウレタン樹脂	種類	A′−1	A′−2	A′−3	A′−2	A′−3	A′−1	A′−2	A′−2	A′−1	A′−4	A′−4	A′−4
	配合比	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	種類	B1−1	B1−2	B1−2	B1−1	B1−2	B1−2	B1−1	−	−	B1−1	B1−2	−
	配合比	100	100	100	53.8	95	198	38.6	−	−	100	100	−
	種類	−	−	−	−	B2−1	B2−3	B2−2	B2−1	−	−	B2−1	B2−1
	配合比	−	−	−	−	5	35	4.4	100	−	−	100	20
添加剤	種類	C′−1	C′−2	C′−3	C′−4	C′−1	C′−3	C′−1	C′−3	C′−2	−	C′−1	−
	配合比	1.16	23.9	5	5	1.07	5	1.29	5	21.5	−	1.16	−
導電性フィラー	種類	D−1	D−2	D−3	D−3	D−3	D−2	D−3	D−2	D−1	D−1	D−2	D−3
	配合比	135	23	600	154	50	18	572	85	100	135	35	30
接着剤層厚み		5	16	20	30	23	18	28	15	5	10	15	20

※配合比：ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、架橋剤、全て固形分比で記載

【０１８３】

上述した金属薄膜層を有さない電磁波シールドフィルムと同様の評価方法によって評価を行った。その結果を表１４に示す。

【０１８４】

【表１４】

	参考例36	参考例37	参考例38	参考例39	実施例40	実施例41	実施例42	参考例43	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23
180°ピール強度(N/cm)	5	10	5	6	12	10	5	8	3	2	4	3
接続抵抗値(mΩ)	679	390	211	405	85	580	110	290	2864	3015	1572	2240
耐リフロー性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ

【０１８５】
上記表１４の結果から、本実施形態の電磁波シールドフィルムは、加工性に優れ、これを使用して得られた配線基板は良好な性質を有するものであることが明らかである。
【０１８６】
（導電性接着フィルムの製造方法）
硬化性導電性接着剤組成物の各材料の配合を表１５に示すものとしたこと以外は、第一実施形態における導電性接着フィルムの製造方法と同様の方法によって導電性接着フィルムを製造した。
【０１８７】

【表１５】

		参考例44	参考例45	参考例46	参考例47	実施例48	実施例49	実施例50	参考例51	比較例24	比較例25	比較例26	比較例27
ウレタン樹脂	種類	A′−1	A′−2	A′−3	A′−2	A′−3	A′−1	A′−2	A′−2	A′−1	A′−4	A′−4	A′−4
	配合比	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂	種類	B1−1	B1−2	B1−2	B1−1	B1−2	B1−2	B1−1	−	−	B1−1	B1−2	−
	配合比	100	100	100	53.8	95	198	38.6	−	−	100	100	−
	種類	−	−	−	−	B2−1	B2−3	B2−2	B2−1	−	−	B2−1	B2−1
	配合比	−	−	−	−	5	35	4.4	100	−	−	100	20
添加剤	種類	C′−1	C′−2	C′−3	C′−4	C′−1	C′−3	C′−1	C′−3	C′−2	−	C′−1	−
	配合比	1.16	23.9	5	5	1.07	5	1.29	5	21.5	−	1.16	−
導電性フィラー	種類	D−4	D−5	D−4	D−6	D−6	D−4	D−5	D−5	D−4	D−4	D−5	D−6
	配合比	370	370	600	154	370	272	572	370	100	300	370	300
フィルム厚		30	50	40	90	70	60	75	50	70	65	40	50

※配合比：ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、架橋剤、全て固形分比で記載

【０１８８】

得られた導電性接着フィルムのピール強度、接続抵抗値、耐リフロー性及びレジンフローを、第一実施形態と同様の評価基準に基づいて評価した。

【０１８９】

得られた機能性フィルムの評価結果を表１６に示す。

【０１９０】

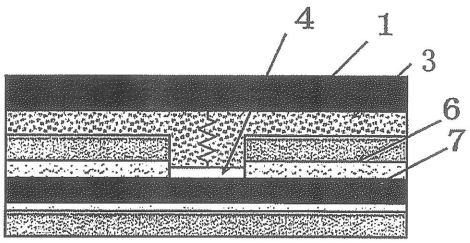
【表１６】

	参考例44	参考例45	参考例46	参考例47	実施例48	実施例49	実施例50	参考例51	比較例24	比較例25	比較例26	比較例27
90°ピール強度(N/cm)	13	12	14	11	12	14	11	10	2	8	5	6
接続抵抗値(mΩ)	130	550	160	600	70	110	85	460	1100	900	1265	930
耐リフロー性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	膨れ	膨れ	膨れ	膨れ
レジンフロー(μm)	235	260	55	250	120	165	85	220	105	290	340	505

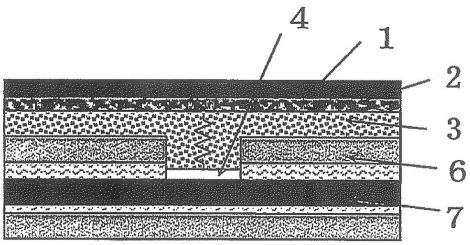
【産業上の利用可能性】

【０１９１】
本発明の硬化性導電性接着剤組成物は、特に、金属製の補強板をフレキシブル基板と接着する用途や電磁波シールドフィルム等の分野において特に好適に使用することができる。
【符号の説明】
【０１９２】
１．保護層
２．金属層
３．導電性接着剤層
４．グランド部（Ｎｉ－Ａｕ無電解めっき処理）
５．金属補強板（Ｎｉ－ＳＵＳ製）
６．カバーレイフィルム
７．銅張積層板
８．電極（Ｎｉ－Ａｕ無電解めっき処理）
９．接続抵抗測定箇所
１３．レジンフロー
２１．導電性接着フィルム
２２．２３．銅張積層板
２４．ステンレス板
２６．　ポリイミドフィルム
２７．　電磁波シールドフィルム

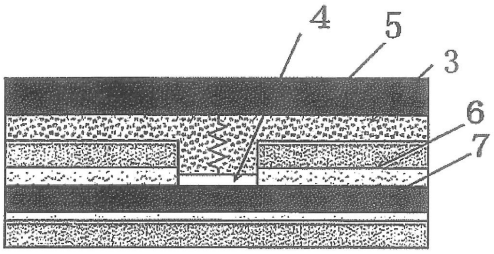
【図１】



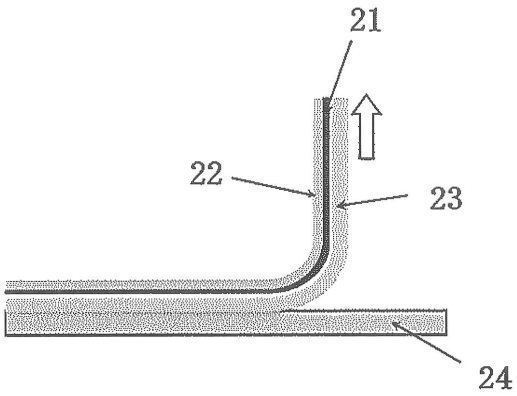
【図２】



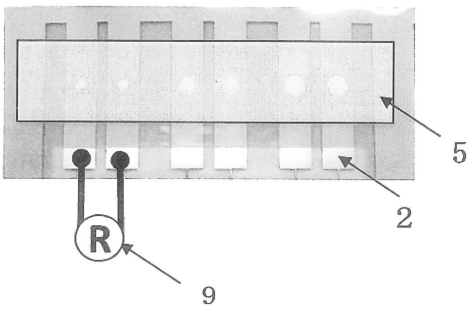
【図３】



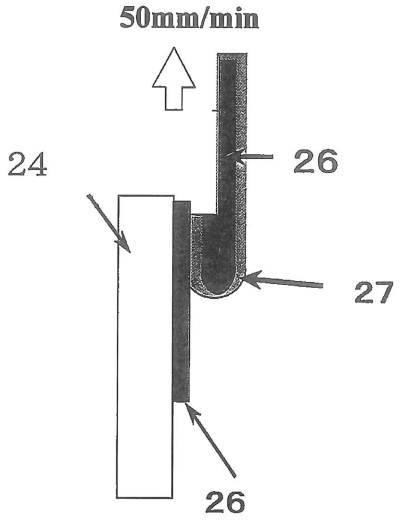
【図４】



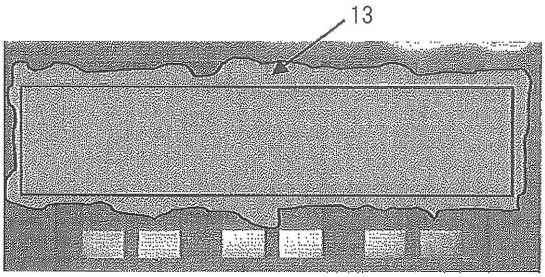
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
B32B 27/20	*(2006.01)*	B32B	27/20	Z
B32B 37/10	*(2006.01)*	B32B	37/10	

(72)発明者　山本　祥久
大阪府東大阪市岩田町２丁目３番１号　タツタ電線株式会社内

審査官　櫛引　智子

(56)参考文献　国際公開第２００６／０８８１２７（WO，Ａ１）
国際公開第２００７／０３２４６３（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｊ　１７５／０４
Ｂ３２Ｂ　２７／２０
Ｂ３２Ｂ　３７／１０
Ｃ０９Ｊ　７／０２
Ｃ０９Ｊ　９／０２
Ｃ０９Ｊ　１１／０６
Ｃ０９Ｊ　１６３／００