

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4013021号  
(P4013021)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>H05K</b> 9/00 (2006.01)	H05K	9/00	V
<b>B32B</b> 7/02 (2006.01)	B32B	7/02	104
<b>B32B</b> 15/08 (2006.01)	B32B	15/08	E
<b>C23C</b> 18/16 (2006.01)	C23C	18/16	A
<b>C23F</b> 1/02 (2006.01)	C23F	1/02	

請求項の数 6 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-376700                  (22) 出願日 平成11年12月17日(1999.12.17)                  (65) 公開番号 特開2001-177292(P2001-177292A)                  (43) 公開日 平成13年6月29日(2001.6.29)                  審査請求日 平成17年11月22日(2005.11.22)</p>	<p>(73) 特許権者 000005832                  松下電工株式会社                  大阪府門真市大字門真1048番地                  (74) 代理人 100087767                  弁理士 西川 恵清                  (74) 代理人 100085604                  弁理士 森 厚夫                  (72) 発明者 丸塚 利徳                  東京都足立区西新井栄町1-18-1 日                  清紡績株式会社 東京研究センター内                   審査官 遠藤 邦喜</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透視性電磁波シールド材及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

還元金属粒子を含有する疎水性透明樹脂塗膜が透明基材上に積層され、該塗膜上に無電解めっき層がメッシュ状に積層され、該めっき層下の塗膜にめっき層と同一で一致したメッシュ状黒色部が形成されたものであることを特徴とする透視性電磁波シールド材。

【請求項2】

疎水性透明樹脂が疎水性のポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリカルボジイミド、ポリイミドのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の透視性電磁波シールド材。

【請求項3】

還元金属粒子を含有する疎水性透明樹脂塗膜を透明基材上に積層後、該塗膜を非水系無電解めっき液で処理後、該塗膜全面に無電解めっき層を形成すると同時に該塗膜を黒色にし、無電解めっき層上にメッシュ状エッチングレジスト層を形成し、非レジスト部の無電解めっき層及び該めっき層下の塗膜中の黒色部をエッチングにより除去後、必要に応じてエッチングレジスト層を剥離することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法。

【請求項4】

還元金属粒子を含有する疎水性透明樹脂塗膜を透明基材上に積層後、 1 非水系無電解めっき液で処理後、処理塗膜上にメッシュ状とは逆のパターンのめっきレジスト層を積層、又は 2 該樹脂塗膜上にメッシュ状とは逆のパターンのめっきレジスト層を積層後非水系無電解めっき液で処理した後、メッシュ状非レジスト部に無電解めっき層を形成する

と同時に該塗膜を黒色にし、必要に応じてめっきレジスト層を剥離することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法。

【請求項 5】

疎水性透明樹脂が疎水性のポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリカルボジイミド、ポリイミドのいずれかであることを特徴とする請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 6】

疎水性透明樹脂が疎水性のポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリカルボジイミド、ポリイミドのいずれかであることを特徴とする請求項 4 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディスプレイ装置前面等に設置し電磁波を遮蔽する透視性電磁波シールド材及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ディスプレイ装置前面等に設置される電磁波シールド材は、優れた電磁波シールド性能の他に、透視性に優れ且つ視野角が広いことが要求されている。この要求をみたす電磁波シールド材として特開平 5 - 16281 号又は特開平 10 - 72676 号に記載された発明が知られている。すなわち、特開平 5 - 16281 号発明は、

「透明なアクリル板上にセルロースアセテートプロピネートを塗布して親水性透明樹脂層を積層する。風乾後、塩酸酸性パラジウムコロイド触媒液に浸漬し、親水性透明樹脂に無電解メッキ核を形成し、水洗後、無電解銅メッキを行なう。その後塩化第二鉄を用いたレジスト法によりエッチングを行い無電解メッキ層をパターン化する。無電解メッキ層表面は金属光沢色で、パターン化された無電解メッキ層下の親水性透明樹脂層は黒色パターン部となる。」ものである。

20

【0003】

又、特開平 10 - 72676 号の発明は、「透明基材上に還元性金属を含有する樹脂溶液を塗布、乾燥して塗膜を形成し、次いで必要に応じて還元処理した後、該塗膜全面に無電解メッキ層を形成すると同時に該塗膜を黒色にし、無電解メッキ層上に所望のパターンのレジスト部を形成し、非レジスト部の無電解メッキ層および該無電解メッキ層下の塗膜中の黒色部をエッチングにより除去することを特徴とする透視性電磁波シールド材料の製造方法であり、還元性金属として、金属の塩もしくは錯体、又は還元金属粒子を用いる。」ものである。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平 5 - 16281 号の発明は、1 無電解メッキ工程の前に塩酸酸性パラジウムコロイド触媒液に浸漬し、親水性透明樹脂に無電解メッキ核（触媒）を形成する必要があった。

【0005】

しかもこの方法は、2 無電解メッキ核が基板両面に吸着し、両面メッキされるため、メッキコストが高くなるという問題があった。また 3 塗膜形成面のみをメッキするためには、反対面にメッキ防止処理が必要となり、工程数が増加し、製造コストが上昇するという問題があった。また、4 基板を触媒液中に浸漬する際に著しい塗膜密着性の低下を伴うという問題があった。

40

【0006】

更に、5 基板を触媒液中に浸漬することで塗膜中へ触媒を浸透させるため、触媒分布を塗膜厚方向に均一にすることが困難であり、メッキによる塗膜の黒色化を安定かつ効率的に行なうことが困難であった。その結果として、黒化度にバラツキ（黒さむら）が生じ視認性の悪いものとなった。更に、6 メッキ密着性が低くバラツキもあるため、メッキ層のパターン化や切り出し等の加工の際はく離による欠陥（不良品）を生じ易く歩留まり

50

が悪いという問題があった。

【0007】

更に、7 親水性樹脂を用いるため、最終加工（メッシュ状めっきパターン形成）後の耐久性に乏しいものであった。具体的には、めっきにより折角黒色化した樹脂層が耐久（高温・高湿・冷熱サイクル）試験後に脱色（これに伴い視認性が低下）、又、めっき密着性やシールド性能も低下した。

【0008】

又、特開平10-72676号の発明は、特開平5-16281号の発明の1～6の問題を解決した画期的なものであったが、還元金属粒子含有樹脂塗膜を直接水系無電解めっきする上で親水性透明樹脂を用いる必要があり、特開平5-16281号の発明同様7の問題があった。（但し、特開平5-16281号の発明に比べ、シールド性能・めっき密着性・塗膜黒化度（視認性）の低下の度合は小さかった。）

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、親水性透明樹脂に代え、疎水性透明樹脂を用いるもので、(1)還元金属粒子（めっき触媒）を含有する疎水性透明樹脂塗膜が透明基材上に積層され、該塗膜上に無電解めっき層がメッシュ状に積層され、該めっき層下の塗膜にめっき層と同一で一致したメッシュ状黒色部が形成されたものであることを特徴とする透視性電磁波シールド材、

(2)疎水性透明樹脂が疎水性のポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリカルボジイミド、ポリイミドのいずれかであることを特徴とする(1)記載の透視性電磁波シールド材、

(3)還元金属粒子（めっき触媒）を含有する疎水性透明樹脂塗膜を透明基材上に積層後、該塗膜を非水系無電解めっき液で処理後、該塗膜全面に無電解めっき層を形成すると同時に該塗膜を黒色にし、無電解めっき層上にメッシュ状（エッチング）レジスト層を形成し、非レジスト部の無電解めっき層及び該めっき層下の塗膜中の黒色部をエッチングにより除去後、必要に応じて（エッチング）レジスト層を剥離することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法、

(4)還元金属粒子（めっき触媒）を含有する疎水性透明樹脂塗膜を透明基材上に積層後、1 非水系無電解めっき液で処理後、処理塗膜上にメッシュ状とは逆のパターンの（めっき）レジスト層を積層、又は2 該樹脂塗膜上にメッシュ状とは逆のパターンの（めっき）レジスト層を積層後非水系無電解めっき液で処理した後、（メッシュ状非レジスト部に）無電解めっき層を形成すると同時に該塗膜を黒色にし、必要に応じて（めっき）レジスト層を剥離することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法、

(5)疎水性透明樹脂が疎水性のポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリカルボジイミド、ポリイミドのいずれかであることを特徴とする(3)記載の製造方法、

(6)疎水性透明樹脂が疎水性のポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリカルボジイミド、ポリイミドのいずれかであることを特徴とする(4)記載の製造方法、である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の基材は用途によって選択され、透明であることが要求され、たとえば、ガラス板、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチック板等が挙げられる。また基材の形状も特に限定されない。

【0011】

基材に使用されるプラスチックとしては透明性の高い樹脂が好ましく、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレン、AS樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリ塩化ビニル、オレフィン・マレイミド共重合体、ノルボルネン系樹脂等が適当であるが、なかでも耐熱性の高い、オレフィン・マレイミド共重合体、ノルボルネン系樹脂が好ましい。

【0012】

10

20

30

40

50

プラスチックの熱変形温度は 140 ~ 360、熱線膨張係数は  $6.2 \times 10^{-5} \text{ cm} / \text{cm} \cdot$  以下、鉛筆硬度は 2H 以上、曲げ強度は 1,200 ~ 2,000  $\text{kgf} / \text{cm}^2$ 、曲げ弾性率は 30,000 ~ 50,000  $\text{kgf} / \text{cm}^2$ 、引張強度は 700 ~ 1,200  $\text{kgf} / \text{cm}^2$  であることが好ましい。このようなプラスチックは、高温下でも反りにくく、傷つきにくいいため広範な環境下で使用できる。

【0013】

又、プラスチックの光線透過率は 90% 以上、アッペ数は 50 ~ 70、光弾性定数（ガラス領域）の絶対値は  $10 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$  以下であることが好ましい。このようなプラスチックは、透明性が高く（明るく）、複屈折が小さい（2重像となりにくい）ため、ディスプレイの本来の画質、輝度等を損なわない。

10

【0014】

基材に塗布する還元金属粒子分散樹脂溶液（塗布液）中の樹脂は、透明性が必要の他、還元金属粒子に対して良好な分散性を有する限りその種類を問わない。

【0015】

使用される樹脂としては、メッキ液が還元金属粒子分散樹脂塗膜中に浸透し、還元金属粒子（メッキ触媒）が核となり反応し、メッキ金属が析出して黒色化させるため、工程上は、非水系無電解めっき液による前処理を必要としない親水性透明樹脂が有利である。

【0016】

しかし、前述の最終加工（メッシュ状めっきパターン形成）後の耐久性を考慮すると、たとえ工程上若干不利（水系めっき前に非水系無電解めっき液による処理を必要とするため）であっても、耐久性の高い疎水性樹脂の方が好ましい。疎水性透明樹脂としては、疎水性ポリビニルアセタール、疎水性ポリカーボネート、疎水性ポリカルボジイミド、疎水性ポリイミド等が適当であるが、中でも疎水性ポリビニルブチラール等の疎水性ポリビニルアセタールが好ましい。

20

【0017】

尚、ここで言う疎水性透明樹脂は、還元金属粒子を含有した透明樹脂塗膜の状態でも直接水系無電解めっきしても、水系無電解めっき液が塗膜中へ殆ど浸透せず、その結果十分なめっき析出性及び塗膜黒化度が得られない樹脂のことである。ちなみに、ポリビニルアセタールは、水系めっき液に塗膜が若干溶解する又は水系めっき液が塗膜中へ十分浸透する（水溶性又は）親水性透明樹脂から非水系無電解めっき液による前処理無しには水系めっき液が塗膜中へ殆ど浸透しない疎水性透明樹脂まで幅広く存在する。

30

【0018】

本発明に使用される還元金属粒子としては、めっき触媒となるもので、還元金属コロイド分散液中のコロイド粒子、あるいは該分散液から得られる還元金属粉であって、メッキ触媒活性を有し、塗膜内に均一に分散できる限り、金属の種類、粒径は問わない。かかる還元金属粒子は、大気又は湿気に対して安定であることが望ましい。具体例としては、周期律表第 V I I I 族の金属（Ni、Co、Rh、Pd など）を含むコロイドで、還元 Pd コロイド粒子、あるいは、これより得られる還元 Pd 粉が特に好ましい。還元金属コロイド粒子は、特開平 1 - 315334 号公報に記載の方法で製造できる。すなわち、低級アルコール類と非プロトン極性化合物とからなる混合溶液中で金属の塩又は錯体を還元することによりコロイド分散液が得られる。

40

【0019】

尚、還元金属粒子分散樹脂溶液（塗布液）は、通常上述の方法で得られた還元金属コロイド分散液又は還元金属粒子を樹脂溶液と混合して調製されるが、塗布液中の樹脂の一部又は全部が溶液状で共存下で金属の塩又は錯体が溶解又は分散した液に、還元剤（例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、ジメチルアミンボラン等の水素化ホウ素化合物）を粉末又は溶液として添加・混合することでも調製できる（樹脂の一部が共存下で調製した場合は、還元後残りの樹脂を粉末又は溶液で加えれば良い）。後者の調製法を用いれば、一般にめっき触媒活性の高い塗布液（塗膜）を容易に得ることができる。又、工程数の削減（コストの削減）を図ることができる。

50

## 【0020】

還元金属粒子の使用量は、0.5～50PHR（樹脂量100重量部に対する重量部）であることが好ましく、更に好ましくは1～10PHRの範囲にある。0.5PHR未満では、めっき析出性・緻密性（光沢）に乏しく、50PHR超では塗膜物性が低下する。又、樹脂と還元金属粒子の組合せも、同様の観点から適宜選択すればよい。

## 【0021】

本発明の還元金属粒子分散樹脂溶液（塗布液）をつくる溶媒は、樹脂を溶解可能で、還元金属粒子を混和、分散可能であればその種類を問わない。

## 【0022】

例えば、メタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の単独又は混合溶媒が好ましく用いられる。用いる樹脂と還元金属粒子との組合せに応じて適宜に選択する。

10

## 【0023】

溶媒の使用量は、適当な粘性、流動性を有するように、かつ基材に塗布するのに適するように選ばれる。

## 【0024】

次に、透明性電磁波シールド材の製造方法について詳しく説明する。

## 【0025】

（工程1）還元金属粒子分散樹脂塗膜形成

還元金属粒子分散樹脂溶液（塗布液）を任意形状の透明基材上に塗布し、乾燥することにより、還元金属粒子分散樹脂塗膜を形成する。塗布は、ハケ塗り、スプレー塗装、ディップコート、ロールコート、ダイコート、カレンダーコート、スピコート、バーコート等の通常の塗布方法を基材の形状に応じて選択する。

20

## 【0026】

また、塗膜形成は、樹脂の種類、濃度、塗膜厚さ等に応じて条件（温度、時間等）が決定される。通常、不揮発分濃度が0.05～20wt%で塗布される。塗膜厚は0.2～10μm、好ましくは0.5～5μmとする。

## 【0027】

尚、同様の塗膜は、還元金属粒子を分散しない樹脂だけの塗膜を非水系めっき触媒液中に浸漬することでも形成することができる。非水系めっき触媒液としては前述の還元金属コロイド分散液が使用できる。

30

## 【0028】

（工程2）水系無電解めっきの前処理

一般に疎水性樹脂塗膜は耐めっき液性が高く水系無電解めっき液が塗膜中へ浸透しにくい。ため、めっき析出性及びめっき後の塗膜黒化度は極めて低い。そこで通常、非水系無電解めっき液で前処理後、（必要に応じて、メタノール等で洗浄、常温～100℃で1～30分間乾燥後）水系無電解めっきを行なう。これにより、水系めっき初期のめっき析出性及び水系めっき後のめっき密着性・塗膜黒化度は著しく向上する。これは、非水系無電解めっき液の塗膜中への浸透力が極めて高く、塗膜中で効率よく金属が析出するためである。

40

## 【0029】

非水系無電解めっき液による処理は、通常（還元金属粒子分散樹脂）塗膜を形成した基材ごと常温の非水系無電解めっき液中に1～15分間浸漬することで行われるが、基材上の塗膜に対して非水系無電解めっき液を吹き付けてもよい。この処理は、次工程で水系無電解めっき液を浸透しやすくすることを目的とするため、金属光沢が出るまで行う必要はない。通常は、塗膜が黒色化すらない段階でとどめる。（この処理は‘非水系のめっき’と言えなくないが、通常金属光沢が出るまで処理しないため、‘水系めっきの前処理’と位置付けた。）

## 【0030】

50

尚、非水系無電解めっき液とは、「少なくとも金属の塩又は錯体及び還元剤を含む非水（有機溶剤）系溶液」のことである。金属の塩又は錯体は、有機溶剤に可溶で後述の還元剤にて接触的に（めっき触媒の存在下）還元されうるものであれば特に限定されない。具体例としては、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、金等の元素周期律表（長周期型）の第Ⅰb族又は第ⅤⅠⅠⅠ族に属する金属の硫酸塩、硝酸塩、塩化物、有機塩（例えば酢酸塩）、ベンゾニトリル錯体、アセチルアセトナト錯体、アンモニア錯体等が挙げられる。なかでも、硝酸ニッケル等が好適である。

【0031】

又、非水系無電解めっき液中の金属の塩又は錯体の濃度も、有機溶剤に可溶な範囲であれば特に限定されないが、通常は1～50重量%、好ましくは5～25重量%で使用される。50重量%超では処理時に析出したり分解したりし易い。1重量%未満では処理時の濃度変化率が大きく連続管理が容易でない。

10

【0032】

還元剤は、有機溶剤に可溶で金属の塩又は錯体を直接還元することなく接触的に還元するものであれば特に限定されない。具体的には、アミノボラン、ジメチルアミンボラン等の水素化ホウ素化合物の他、 $FeSO_4$ の如き第一鉄塩、次亜リン酸ソーダの如きリン酸水素金属塩、硫酸ヒドロキシルアミン、ヒドロサルファイト、ホルマリン等が挙げられる。なかでも、ジメチルアミンボラン等の水素化ホウ素化合物が好適である。

【0033】

又、非水系無電解めっき液中の還元剤濃度は、有機溶剤に可溶な範囲であれば特に限定されないが、通常は0.1～20重量%、好ましくは0.2～10重量%で使用される。20重量%超では処理時に析出したり分解したりし易い。0.1重量%未満では処理時の濃度変化率が大きく連続管理が容易でない。

20

【0034】

有機溶剤は、金属の塩又は錯体及び還元剤を可溶であれば特に限定されない。具体例としては、塗布液調製時に用いた有機溶媒がそのまま挙げられる。なかでも、メタノール、エタノール等のアルコール類が好適である。

【0035】

非水系無電解めっき液は、通常0～50、好ましくは10～30で使用される。0未満では金属析出速度が低く実用的でない。50超では金属析出速度が速くコントロール（液管理）が容易でない、又分解もしやすくなり実用的でない。処理時間は、金属析出速度を考慮し、目的に応じて適宜選択すればよい。

30

【0036】

尚、簡便かつ（パターン加工）精度良くメッシュ状めっきパターンを形成するには、非水系無電解めっき液による前処理後水系無電解めっき前に塗膜上にメッシュ状とは逆のパターンのめっきレジスト層を形成しておけばよい（水系無電解めっき時にはメッシュ状非レジスト部のみめっきされる）。めっきレジストは、耐めっき液性を有していれば種類・組成を問わない、又感光性でも非感光性でも構わない。要求されるパターン精度があまり高くない場合は、非感光性レジストを印刷して形成することが、生産性・コストの点で有利である。尚、めっきレジストは、通常めっき後に除去されるが、透明性が十分高ければそのまま残しても構わない。

40

【0037】

ちなみに、めっきレジストが非水系無電解めっき液に対して耐性を有する場合は、非水系無電解めっき液による前処理及びめっきレジストパターン形成の順序は逆であっても構わない。

【0038】

（工程3）水系無電解めっき

（工程2）でメッキ下地（触媒）化された被メッキ物（透明基材上の塗膜）は、無電解メッキ工程に移され、所望の金属メッキ物即ち、塗膜上にメッシュ状めっきパターンが形成された。同時にメッシュ状パターン部塗膜が黒色化された（透明基材側からみれば黒色の

50

メッシュ状パターンを有する)透視性電磁波シールド材となる。無電解メッキは通常行なわれている方法を目的に応じて選択すればよく、例えばNiメッキ、Cuメッキ等が代表的である。

【0039】

尚、(工程2)で必要に応じてめっきレジストをはく離する場合には、レジスト部をアルカリ水溶液、メタノール、エタノール等のはく離液に浸漬(揺動又は超音波併用)する及び/又ははく離液をスプレーにて吹きつける等して除去すればよい。

【0040】

ちなみに、(工程2)でめっきレジスト層を形成しない場合は、(工程3)で全面めっき(塗膜は全面黒色化)されるため、エッチング加工が必要である。

10

【0041】

まず、全面めっき層上にメッシュ状のエッチングレジスト層を形成する。メッシュ状のエッチングレジスト層は印刷法、フォトリソ法等一般に知られている方法で形成するとよい。

【0042】

次に、非レジスト部の不要な無電解メッキ層および不要な黒色部をエッチング液で処理して除去する。(エッチング液は、無電解めっき層の金属の種類により適宜選択する。例えば、無電解めっき層の金属が銅やニッケルであればエッチング液として塩化第二鉄等を使用するとよい。)

その結果、パターン化された無電解メッキ層下にそれと同一のパターンの黒色部が塗膜に形成される。また、無電解メッキ層と黒色が除去された部分は透視性を有する。その後、レジスト部をアルカリ水溶液など、レジスト膜を溶解するような剥離液に浸漬、あるいは吹き付けて除去する。

20

【0043】

このような方法でもメッシュ状めっきパターンを有する透視性電磁波シールド材が作製できる。

【0044】

透視性電磁波シールド材の透明基材(厚さ2mm)屈折率1.49、光透過率93%、平均粗さRa40)側から見た塗膜の黒化度は、光学濃度(入射角7°、正反射を含まない場合)で2.9以上であることが好ましい。光学濃度が2.9未満では、塗膜の黒化度が低く視認性が悪い(光学濃度が低いほどめっき光沢が強くまぶしい)。光学濃度が2.9以上では、塗膜の黒化度が十分高く視認性は良好である(くっきり見える)。4.0を超えると実質的に肉眼では視認性がそれ以上向上しない。

30

【0045】

透視性電磁波シールド材の光透過率は65%以上、30~1,000MHzにおけるシールド性能は40dB以上であることが好ましい。光透過率が65%未満では暗く、シールド性能が40dB未満では実用レベルでない。

【0046】

次に実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0047】

40

【実施例1】

塩化パラジウム(PdCl<sub>2</sub>)粉末を分散した疎水性ポリビニルブチラール(疎水性PVB、電気化学工業(株)製「デンカブチラールBS-55」のn-ブタノール/エタノール溶液に水素化ホウ素ナトリウム(SBH)のエタノール溶液を添加、混合して塗布液を調製した(PdCl<sub>2</sub>含有量;1.82PHR、疎水性PVB濃度;2.8%、n-ブタノール/エタノール重量比;77/23、SBH/PdCl<sub>2</sub>モル比;0.7)。

【0048】

この塗布液を4.2インチ(980mm×580mm)サイズアクリル板上にディップコート法にて塗布、風乾後、95℃で1時間乾燥してPdめっき触媒含有樹脂塗膜を形成した(塗膜厚3μm)。

50

## 【 0 0 4 9 】

この塗膜を常温の非水系無電解めっき液（組成（重量比）；硝酸ニッケル／ジメチルアミンボラン／エタノール＝ 1 8 0 / 9 0 / 7 3 0 ）中に 1 分間浸漬し前処理した。

## 【 0 0 5 0 】

この塗膜上にメッシュ状とは逆のパターンのめっきレジスト層を形成した（帝国インキ製造（株）製めっきレジストインク「SP 2100 AUクリヤー」をスクリーン印刷後 9 5 で 5 分間乾燥）後、奥野製薬工業（株）製無電解銅めっき液（水系）「OPC - カッパーH」（5 0 ）中で 1 5 分間浸漬（めっき）した。（尚、めっき後のめっきレジストは常温のメタノール中に 1 5 秒間浸漬（超音波併用）して剥離した。）

## 【 0 0 5 1 】

この結果、アクリル板上の塗膜表面が銅光沢、塗膜裏面（アクリル板側から観察）が濃黒色のメッシュ状（ライン／スペース＝ 2 5 μ m / 1 2 5 μ m の格子状）パターンを有する透視性電磁波シールド材が作製できた。

## 【 0 0 5 2 】

この電磁波シールド材は、シールド性能、光透過率（透視性）、塗膜黒化度（視認性）、めっき密着性、未処理塗膜安定性、耐久性（耐熱・耐湿・冷熱サイクル）ともに良好であった。特に、未処理塗膜安定性、耐久性が後述の比較例 1（特開平 1 0 - 7 2 6 7 6 号）に比べ、著しく優れていた。

## 【 0 0 5 3 】

## 【 実施例 2 】

実施例 1 において、めっきレジスト層を形成せずに実施例 1 と同じ条件にて銅めっきした。この結果アクリル板上塗膜表面（全面）が銅光沢、塗膜裏面（全面）が濃黒色を呈した。

## 【 0 0 5 4 】

この銅めっき品に対して、東京応化工業（株）製エッチングレジスト「PMER P - D F 4 0 S」をメーカー推奨条件にて塗布・プリバーク（塗膜厚 5 μ m）・露光（メッシュ状パターンのフォトマスク使用）・現像してメッシュ状レジストパターンを形成した。このレジストパターン形成品をエッチング液（2 0 % 化第二鉄 / 1 . 7 5 % 水溶液）に浸漬し、銅めっき被膜及び塗膜中の黒色銅をエッチング除去した後、不要となったレジストを剥離し透視性電磁波シールド材を作製した。

## 【 0 0 5 5 】

この電磁波シールド材は、実施例 1 同様良好な各性能を示した（但し、パターンニング加工精度は実施例 1 より劣っていた）。

## 【 0 0 5 6 】

## 【 実施例 3 】

実施例 1 の Pd めっき触媒（還元金属粒子）含有樹脂塗膜の形成方法において、疎水性 PdCl<sub>2</sub> 分散 PV B 溶液に水素化ホウ素ナトリウム溶液を添加・混合した塗布液を塗布・乾燥する代わりに、予め形成しておいた疎水性 PV B のみの塗膜を非水系 Pd コロイドめっき触媒液中に浸漬することで樹脂塗膜中へ Pd コロイドを浸透・分散させ形成した。尚、塗膜厚方向での Pd コロイド分布は、実施例 1 では均一であったのに対し、この場合では傾斜がみられた（塗膜表層程、高濃度であった）。これ以外は、実施例 1 と同じ方法・条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。

## 【 0 0 5 7 】

この電磁波シールド材は、実施例 1 に比べめっき析出性は優れていたが、めっき密着性及び塗膜黒化度は劣っていた。但し、後述の比較例 2（特開平 5 - 1 6 2 8 1 号）と比べ、特に未処理塗膜安定性及び耐久性が著しく優れていた。

## 【 0 0 5 8 】

## 【 実施例 4 】

実施例 1 の塗布液において、疎水性 PV B の n - ブタノール／エタノール溶液の代わりにポリカーボネート（PC）のクロロホルム溶液、又水素化ホウ素ナトリウムのエタノール

10

20

30

40

50

溶液の代わりにクロロホルム溶液を使用して塗布液を調整した。

【0059】

この塗布液を42インチ(980mm×580mm)サイズポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にロールコート法にて塗布後、60℃で30分間更に80℃で30分間乾燥してPdめっき触媒含有樹脂塗膜を形成した(塗膜厚3μm)。

【0060】

これ以外(以降)は、実施例1と同じ方法・条件にて透視性電磁波シールド材(フィルム)を作製した。

【0061】

この電磁波シールド材(フィルム)は、実施例1と同様良好な各性能を示した。特に、直接ディスプレイパネルに貼り合せて使用した際、極めて鮮明であった。

10

【0062】

【実施例5】

実施例1の塗布液において、疎水性PVBのn-ブタノール/エタノール溶液の代わりに日清紡(株)製ポリカルボジイミド(PCD)のテトラヒドロフラン溶液、又水素化ホウ素ナトリウムのエタノール溶液の代わりにテトラヒドロフラン溶液を使用して塗布液を調整した。

【0063】

この塗布液を42インチ(980mm×580mm)サイズガラス板上にダイコート法にて塗布後、60℃で30分間更に180℃で30分間乾燥してPdめっき触媒含有樹脂塗膜を形成した(塗膜厚3μm)。

20

【0064】

これ以外(以降)は、実施例1と同じ方法・条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。

【0065】

この電磁波シールド材は、実施例1と同様良好な各性能を示した。特に、耐久性(耐熱性)が優れていた。

【0066】

【実施例6】

実施例1の塗布液において、疎水性PVBのn-ブタノール/エタノール溶液の代わりに日産化学工業(株)製高透明性ポリイミド(PI)ワニス「RN-812」(N-メチルピロリドン溶液)、又水素化ホウ素ナトリウムのエタノール溶液の代わりにN-メチルピロリドン(NMP)溶液を使用して塗布液を調整した。

30

【0067】

この塗布液を42インチ(980mm×580mm)サイズガラス板上にスピンコート法にて塗布後、80℃で30分間更に250℃で30分間乾燥してPdめっき触媒含有樹脂塗膜を形成した(塗膜厚3μm)。

【0068】

これ以外(以降)は、実施例1と同じ方法・条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。

40

【0069】

この電磁波シールド材は、実施例1と同様良好な各性能を示した。特に、耐久性(耐熱性)が極めて優れていた。

【0070】

【比較例1】

ケン化度80%のポリビニルアルコール(PVA)の(冷)水溶液と奥野製薬工業(株)製塩酸酸性パラジウム(Pd)コロイドめっき触媒液「OPC-80キャタリストM」を混合し塗布液を調製した(PdCl<sub>2</sub>換算Pd含有量及び樹脂濃度は実施例1と同じとした)。

【0071】

50

この塗布液を42インチ(980mm×580mm)サイズアクリル板上にディップコート法にて塗布後、60℃で30分間更に95℃で30分間乾燥してPdめっき触媒含有樹脂塗膜を形成した(塗膜厚3μm)。

【0072】

この塗膜上に、実施例1と同じ条件にてめっきレジスト層を形成して無電解銅めっきした後めっきレジストを剥離して実施例1と同様の透視性電磁波シールド材を作製した。

【0073】

【比較例2】

比較例1のPdめっき触媒含有樹脂塗膜の形成方法において、PVA水溶液とPdコロイド触媒液を混合した塗布液を塗布・乾燥する代わりに、予め形成しておいたPVAのみの塗膜を塩酸酸性Pdコロイドめっき触媒液中に浸漬することで樹脂塗膜中へPdコロイドを浸透・分散させ形成した。尚、塗膜厚方向でのPdコロイド分布は、比較例1では均一であったのに対し、この場合では傾斜がみられた(塗膜表層程、高濃度であった)。これ以外は、比較例1と同じ方法・条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。

【0074】

この電磁波シールド材は、比較例1に比べめっき析出性は優れていたが、めっき密着性及び塗膜黒化度は劣っていた。特に、実施例3に比べ未処理塗膜安定性及び耐久性が著しく劣っていた。

【0075】

【比較例3】

実施例1の作製方法(工程)において、非水系無電解めっき液による前処理を除いて作製を試みた。その結果、水系無電解めっき液は樹脂塗膜中へ殆ど浸透せず、めっきそのものが殆ど析出しなかった。

【0076】

尚、実施例1～6、比較例1及び2の最終加工品(透視性電磁波シールド材)の電磁波シールド性能及び光透過率はほぼ同等であった。

【0077】

尚、性能評価は次のように行った。又、評価結果を、【表1】、【表2】に示した。

1) 未処理塗膜安定性

形成直後の塗膜同様に(問題なく)使える期間で評価した。

1日未満(×)、1日以上1週間未満( )、1週間以上1ヶ月未満( )、1ヶ月以上( )

2) 水系めっき析出性

めっき金属析出の開始時間で評価した。

10秒未満( )、10秒以上30秒未満( )、30秒以上1分未満( )、1分以上(×)

3) 水系めっき密着性

碁盤目テープテスト後の残存率(%)で評価した。

100%( )、90%以上( )、90%未満10%以上( )、10%未満(×)

4) 塗膜黒化度

村上色彩技術研究所製測色分光光度計「CMS-35SP」による光学濃度(入射角7°、反射光を含まない場合)で評価した。

2.9以上( )、2.9未満2.8以上( )、2.8未満2.7以上( )、2.7未満(×)

5) 耐久性

耐久(耐熱・耐湿・冷熱サイクル)試験後のシールド材を以下の基準で評価した。

；各性能(シールド性能、めっき密着性、塗膜黒化度)の低下が全く見られない。

；各性能の低下が若干見られるが、十分実用できる。

；各性能の低下が見られ、用途によっては実用できない。

×；各性能の低下が著しく、実用できない。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

【 表 1 】

実施例	透明基材	還元金属粒子含有 透明樹脂塗膜	非水系無電解 めっき液処理 (水系めっき の前処理)	未処理塗 膜安定性	水系めっき		塗膜黒 化度(視 認性)	耐久性 (耐熱・耐 湿・冷熱サ イクル)	備考
					析出性	密着性			
実施例 1	アクリ ル板	非水系Pdコロイド /疎水性PVB	有	◎	○	◎	◎	◎	非水系無電解めっき液処理後、 水系めっき前にめっきバスターニング
実施例 2	"	"	"	◎	○	◎	◎	◎	全面めっき・エッチングバスターニング後にエッチング (実施例1よりバスターニング加工精度劣る)
実施例 3	"	"	"	○	◎	△	○	○	疎水性PVB塗膜形成後、非水系 Pdコロイド触媒液中に浸漬
実施例 4	PET 7μm	非水系Pdコロイド /疎水性PC	"	◎	○	◎	◎	◎	ディスプレイパネルに貼り合わせ 使用時に、極めて鮮明
実施例 5	ガラス 板	非水系Pdコロイド /疎水性PCD	"	◎	○	◎	◎	◎	耐熱性良好
実施例 6	"	非水系Pdコロイド /疎水性PI	"	◎	○	◎	◎	◎	耐熱性極めて良好

【 0 0 7 9 】

【 表 2 】

10

20

30

40

比較例	透明基 材	還元金属粒子含有 透明樹脂塗膜	非水系無電解 めっき液処理 (水系めっき の前処理)	未処 理塗 膜安 定性	水系めっき 析出性	水系めっき 密着性	塗膜黒 化度(視 認性)	耐久性 (耐熱・耐 湿・冷熱サ イクル)	備 考
比較例 1	アクリ ル板	水系Pdコロイド /親水性PVA	無	△	○	◎	◎	△	
比較例 2	"	"	"	×	◎	△	△	×	親水性PVA塗膜形成後、水系 Pdコロイド触媒液中に浸漬
比較例 3	"	非水系Pdコロイド /疎水性PVB	"	◎	×	—	—	—	

【0080】

【発明の効果】

本発明は次の効果を有する。

- 1 未処理塗膜(めっき下地)の安定性が極めて高い(疎水性樹脂であるため)。
- 2 最終加工品(電磁波シールド材)のシールド性能、めっき密着性、塗膜黒化度(視

10

20

30

40

50

認性)等が良好で、かつ耐久性(耐熱・耐湿・冷熱サイクル)が極めて高い。

- 3 パターン設計の制約が小さい。
- 4 アースリード線との接続が容易。
- 5 黒塗りが不要。

【0081】

さらに、(実施例3を除けば、)

6 塗膜形成・触媒付与(活性化)の工程が、触媒含有塗膜形成の1工程ですむため製造コストが低い。

7 触媒含有塗膜を片面に形成するだけで片面めっきが可能、又めっき前処理により必要部分(メッシュ状パターン部)だけのめっきが可能であり、めっきコストが低い。

10

8 触媒付与工程(塗膜密着性低下を伴う)が省略されるため、塗膜密着性の確保が容易。

9 触媒が塗膜中に均一に分布しているため、めっきが確実に塗膜内部から析出し、少ない触媒量で効率良く黒色化が可能である(触媒コストが低い)。又、これにより塗膜とめっき金属が一体化するため、めっき密着性も高い。

【0082】

このように本発明の効果は顕著である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10 - 163673 (JP, A)  
特開平11 - 298185 (JP, A)  
特開平04 - 017398 (JP, A)  
特開平05 - 037172 (JP, A)  
特開2000 - 261186 (JP, A)  
特開平10 - 072676 (JP, A)  
特開平05 - 016281 (JP, A)  
特開平05 - 101455 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K 9/00  
B32B 7/02  
B32B 15/08  
C23C 18/16  
C23F 1/02