

(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
2023年5月19日(19.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/084844 A1

(51) 国際特許分類:
H05K 9/00 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027154

(22) 国際出願日: 2022年7月8日(08.07.2022)

(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 2021-186021 2021年11月15日(15.11.2021) JP

(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, 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).

(71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP];
〒1058417 東京都港区虎ノ門二丁目10番4号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 山本 悠貴友 (YAMAMOTO, Yukito);
〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: アクシス国際弁理士法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

(54) Title: METAL RESIN COMPOSITE ELECTROMAGNETIC SHIELDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 金属樹脂複合電磁波シールド材料

(57) Abstract: The present invention provides a metal resin composite electromagnetic shielding material which is obtained by stacking N-number of metal layers (N represents an integer of 1 or more) and M-number of resin layers (M represents an integer of 1 or more), with adhesive layers being interposed therebetween, wherein an adhesive layer that is closest to the outer surface of the metal resin composite electromagnetic shielding material has an air bubble proportion of 4.5% or less when the adhesive layer is observed from the resin layer side.

(57) 要約: N (ただし、Nは1以上の整数) 枚の金属層と、M枚 (ただし、Mは1以上の整数) の樹脂層とが、接着剤層を介して積層された金属樹脂複合電磁波シールド材料であって、各接着剤層のうち、金属樹脂複合電磁波シールド材料の外表面に最も近い接着剤層において、当該接着剤層を樹脂層側から観察したとき、当該接着剤層の気泡割合が4.5%以下である、金属樹脂複合電磁波シールド材料。



WO 2023/084844 A1

明 細 書

発明の名称： 金属樹脂複合電磁波シールド材料

技術分野

[0001] 本発明は、金属樹脂複合電磁波シールド材料に関する。とりわけ、本発明は電気・電子機器の被覆材又は外装材として使用することができる、金属樹脂複合電磁波シールド材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境問題に対する関心が全世界的に高まっており、電気自動車やハイブリッド自動車といった二次電池を搭載した環境配慮型自動車の普及が進展している。これらの自動車においては、搭載した二次電池から発生する直流電流をインバータを介して交流電流に変換した後、必要な電力を交流モータに供給し、駆動力を得る方式を採用するものが多い。インバータのスイッチング動作等に起因して電磁波が発生する。電磁波は車載の音響機器や無線機器等の受信障害となることから、インバータ或いはインバータと共にバッテリーやモータ等を金属製ケース内に収容して、電磁波シールドするという対策が行われてきた（特許文献1：特開2003-285002号公報）。

[0003] また、自動車に限らず、通信機器、ディスプレイ及び医療機器を含め多くの電気・電子機器から電磁波が放射される。電磁波は精密機器の誤作動を引き起こす可能性があり、更には、人体に対する影響も懸念される。このため、電磁波シールド材を用いて電磁波の影響を軽減する各種の技術が開発されてきた。しかしながら、特許文献1に開示されるような金属製ケースは、電磁波シールド特性が良好であるものの、重いため、燃費が低下するとともに、コストも増大する。そこで、金属製の筐体に代わる電磁波シールド筐体の開発が望まれている。

[0004] 軽量化のため、金属製ケースを樹脂で代替する技術が検討されている。しかし、単に金属を樹脂に代替するだけではシールド性が失われる。そこで、

樹脂化により失われるシールド性を補強する技術として、樹脂と金属を複合した材料を成形材として使用する技術がある。

- [0005] 例えば、銅箔と樹脂フィルムとを積層してなる銅箔複合体（積層体）が電磁波シールド材として用いられている（特許文献2：特開平7-290449号公報）。銅箔は電磁波シールド性を有し、樹脂フィルムは銅箔の補強のために積層される。また、絶縁材料からなる中間層の内側と外側にそれぞれ金属層を積層した電磁波シールド構造も知られている（特許文献3：特許第4602680号公報）。また、ベース基板と、ベース基板の一面に形成されて、金属層及び高屈折率層（五酸化ニオブ）を含む複数の反復単位膜で構成された積層部材とを具備する電磁波遮断用光学部材も知られている（特許文献4：特開2008-21979号公報）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2003-285002号公報
特許文献2：特開平7-290449号公報
特許文献3：特許第4602680号公報
特許文献4：特開2008-21979号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 電磁波シールド材料に使用される銅箔などの金属箔（金属層）は、一般的に厚みが数 μm から数十 μm であるために、樹脂フィルムとの積層体に成形加工する際に割れが発生しやすい。そのため、割れを抑えて成形加工性を向上させることは重要である。
- [0008] 高い成形加工性を有する金属樹脂複合材料は複雑な形状に成形することができるが、成形量が大きな場合、成形の際に内部の金属層が割れることがある。大きな金属層の割れはシールド性の低下につながる恐れがあるため、これを防ぐ必要がある。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、一実施形態において、安定した成形加工性を有する金属樹脂複合電磁波シールド材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者が鋭意検討した結果、金属樹脂複合電磁波シールド材料において、各金属層と樹脂層との間の接着剤層のうち、最も外表面に近い接着剤層内の気泡割合を制御することにより、成形時に発生する金属層の割れを有効に抑えることができ、金属樹脂複合電磁波シールド材料の成形加工性を向上させることができることを見出した。本発明は上記知見に基づき完成したものであり、以下に例示される。

[0011] [1]

N（ただし、Nは1以上の整数）枚の金属層と、M枚（ただし、Mは1以上の整数）の樹脂層とが、接着剤層を介して積層された金属樹脂複合電磁波シールド材料であって、

各接着剤層のうち、前記金属樹脂複合電磁波シールド材料の外表面に最も近い接着剤層において、当該接着剤層を樹脂層側から観察したとき、当該接着剤層の気泡割合が4.5%以下である、金属樹脂複合電磁波シールド材料。

[2]

前記気泡割合が4.0%以下である、[1]に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料。

[3]

各金属層の厚みが4～100 μm である、[1]又は[2]に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料。

[4]

各樹脂層の厚みが4～600 μm である[1]～[3]のいずれか1項に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料。

[5]

各金属層の合計厚みが $15 \sim 150 \mu\text{m}$ である〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料。

〔６〕

〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料を備えた電気・電子機器の被覆材又は外装材。

〔７〕

〔６〕に記載の被覆材又は外装材を備えた電気・電子機器。

発明の効果

〔００１２〕 本発明の一実施形態によれば、安定した成形加工性を有する金属樹脂複合電磁波シールド材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 次に、本発明の実施形態を詳細に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

〔００１４〕 （１．金属層）

本発明の一実施形態に係る金属樹脂複合電磁波シールド材料を構成する金属層の材料としては特に制限はないが、交流磁界や交流電界に対するシールド特性を高める観点からは、導電性に優れた金属材料とすることが好ましい。具体的には、導電率が $1.0 \times 10^6 \text{ S/m}$ （ 20°C の値。以下同じ。）以上の金属によって形成することが好ましく、金属の導電率が $10.0 \times 10^6 \text{ S/m}$ 以上であるとより好ましく、 $30.0 \times 10^6 \text{ S/m}$ 以上であると更に好ましく、 $50.0 \times 10^6 \text{ S/m}$ 以上であると最も好ましい。このような金属としては、導電率が約 $9.9 \times 10^6 \text{ S/m}$ の鉄、導電率が約 $14.5 \times 10^6 \text{ S/m}$ のニッケル、導電率が約 $33.0 \times 10^6 \text{ S/m}$ のアルミニウム、導電率が約 $58.0 \times 10^6 \text{ S/m}$ の銅、及び導電率が約 $61.4 \times 10^6 \text{ S/m}$ の銀が挙げられる。導電率とコストの双方を考慮すると、アルミニウム又は銅を採用することが実用性上好ましい。本発明の一実施形態に係る金属

樹脂複合電磁波シールド材料を構成する金属層はすべて同一の金属であってもよいし、層毎に異なる金属を使用してもよい。また、上述した金属を含有する合金を使用することもできる。

[0015] 金属層表面には接着促進、耐環境性、耐熱及び防錆などを目的とした各種の表面処理層が形成されていてもよい。例えば、金属面が最外層となる場合に必要とされる耐環境性、耐熱性を高めることを目的として、Auめっき、Agめっき、Snめっき、Niめっき、Znめっき、Sn合金めっき（Sn-Ag、Sn-Ni、Sn-Cuなど）、クロメート処理などを施すことができる。これらの処理を組み合わせてもよい。コストの観点からSnめっきあるいはSn合金めっきが好ましい。また、金属層と樹脂層、又は金属層同士の密着性を高めることを目的として、クロメート処理、粗化处理、Niめっきなどを施すことができる。これらの処理を組み合わせてもよい。粗化处理が密着性を得られやすく好ましい。また、直流磁界に対するシールド効果を高めることを目的として、比透磁率の高い金属めっきを設けることができる。比透磁率の高い金属めっきとしてはFe-Ni合金めっき、Niめっきなどが挙げられる。

[0016] 銅箔を使用する場合、シールド性能が向上することから、純度が高いものが好ましく、純度は好ましくは99.5質量%以上、より好ましくは99.8質量%以上である。銅箔としては、圧延銅箔、電解銅箔、メタライズによる銅箔等を用いることができるが、屈曲性及び成形加工性（成形加工性には絞り加工性を含む。以下同じ。）に優れた圧延銅箔が好ましい。銅箔中に合金元素を添加して銅合金箔とする場合、これらの元素と不可避免の不純物との合計含有量が0.5質量%未満とすることが好ましい。また、銅箔中に、Sn、Mn、Cr、Zn、Zr、Mg、Ni、Si、及びAgの群から選ばれる少なくとも1種以上を合計で50～2000質量ppm、及び／又はPを10～50質量ppm含有すると、同じ厚みの純銅箔より伸びが向上するので好ましい。

[0017] 本発明の一実施形態に係る金属樹脂複合電磁波シールド材料を構成する金

属層の厚みは、一枚当たり $4\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。 $4\ \mu\text{m}$ 以上であれば取り扱いが難しくなることを回避でき、金属層の延性が著しく低下したり、積層体の成形加工性が不十分となったりすることを防止できる。また、一枚当たりの箔の厚みが $4\ \mu\text{m}$ 未満だと優れた電磁波シールド効果を得るために多数の金属層を積層する必要が出てくるため、製造コストが上昇するという問題も生じる。このような観点から、金属層の厚みは一枚当たり $10\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ 以上であることが更により好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上であることが更により好ましい。一方で、一枚当たりの箔の厚みが $100\ \mu\text{m}$ を超えると成形加工性を悪化させることもあるので、箔の厚みは一枚当たり $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $45\ \mu\text{m}$ 以下であることが更により好ましく、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが更により好ましい。

[0018] 金属樹脂複合電磁波シールド材料を構成する金属層は一枚でもよいが、成形加工性及びシールド性能を高める観点から、金属樹脂複合電磁波シールド材料を構成する金属層は、樹脂層を介して複数枚積層することが好ましく、金属樹脂複合電磁波シールド材料の合計厚みを薄くしながらも優れた電磁波シールド特性を確保する観点から、金属層は、樹脂層を介して2枚以上積層することがより好ましい。樹脂層を介して、金属層を2枚以上積層することで、金属層の合計厚みが同じだとしても、金属層が単層の場合や、金属層を樹脂層を介さず2枚積層する場合に比べて、シールド効果が顕著に向上する。金属層同士を直接重ねても、金属層の合計厚みが増えることでシールド効果が向上するものの、顕著な向上効果を得るためには、樹脂層を介して、金属層を積層することが好ましい。つまり、積層体を構成する金属層を樹脂層を介して複数枚積層することで、同一の電磁波シールド効果を得るのに必要な金属層の合計厚みを薄くすることができるので、積層体の軽量化と電磁波シールド効果の両立を図ることが可能となる。

[0019] これは、金属層間に樹脂層が存在することで電磁波の反射回数が増えて、電磁波が減衰されることによると考えられる。但し、金属層の積層枚数は多

い方が電磁波シールド特性は向上するものの、積層枚数を多くすると積層工程が増えるので製造コストの増大を招き、また、シールド向上効果も飽和する傾向にあるため、金属樹脂複合電磁波シールド材料を構成する金属層は5枚以下であるのが好ましく、4枚以下であるのがより好ましく、3枚以下であることがより好ましい。

[0020] 本発明の一実施形態において、金属層を複数枚形成する場合、すべての金属層が同一の材料で構成されもよいし、層毎に異なる材料を使用してもよい。また、すべての金属層が同一の厚みでもよいし、層毎に厚みが異なってもよい。

[0021] 従って、本発明の一実施形態に係る金属樹脂複合電磁波シールド材料においては、すべての金属層の合計厚みを15～150 μm とすることができ、100 μm 以下とすることもでき、80 μm 以下とすることもでき、60 μm 以下とすることもできる。

[0022] (2. 樹脂層)

本発明の一実施形態に係る金属樹脂複合電磁波シールド材料において、金属層と金属層の間に樹脂層を挟み込むことで、複数枚の金属層を積層することによる電磁波シールド効果の顕著な改善が得られる。金属層同士を直接重ねても、金属層の合計厚みが増えることでシールド効果が向上するものの、顕著な向上効果を得るためには、樹脂層を介して、金属層を積層することが好ましい。これは、金属層間に樹脂層が存在することで電磁波の反射回数が増えて、電磁波が減衰されることによると考えられる。

[0023] 樹脂層としては、金属層とのインピーダンスの差が大きいものの方が、優れた電磁波シールド効果を得る上では好ましい。大きなインピーダンスの差を生じさせるには、樹脂層の比誘電率が小さいことが必要であり、具体的には10(20℃の値。以下同じ。)以下であることが好ましく、5.0以下であることがより好ましく、3.5以下であることが更により好ましい。比誘電率は原理的には1.0より小さくなることはない。一般的に手に入る材料では低くても2.0程度であり、これ以上低くして1.0に近づけてもシ

ールド効果の上昇は限られている一方、材料自体が特殊なものになり高価となる。コストと作用との兼ね合いを考えると、比誘電率は2.0以上であることが好ましく、2.2以上であることがより好ましい。

[0024] 具体的には、成形加工性の観点から、樹脂層を構成する材料として、特に合成樹脂が好ましい。樹脂層には炭素繊維、ガラス繊維及びアラミド繊維などの繊維強化材を混入させることも可能である。またシールド性を向上させる観点から、本発明に影響のない範囲で樹脂層には磁性材料を混入させてもよい。合成樹脂としては、入手のしやすさや成形加工性の観点から、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）及びPBT（ポリブチレンテレフタレート）等のポリエステル、ポリエチレン及びポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、液晶ポリマー、ポリアセタール、フッ素樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ABS樹脂、ポリビニルアルコール、尿素樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンブタジエンゴム等が挙げられ、これらの中でも成形加工性、コストの理由によりPET、PEN、ポリアミド、ポリイミドが好ましい。合成樹脂はウレタンゴム、クロロプレングム、シリコンゴム、フッ素ゴム、スチレン系、オレフィン系、塩ビ系、ウレタン系、アミド系などのエラストマーとすることもできる。本発明の一実施形態に係る金属樹脂複合電磁波シールド材料に使用する樹脂層はすべて同一の樹脂材料で構成されてもよいし、層毎に異なる樹脂材料を使用してもよい。成形性の観点から、好ましくは、樹脂層の一部又は全部が絶縁層である。

[0025] 後述のように、接着剤層内の気泡割合は樹脂層越しに観察するため、観察のしやすさの観点から、樹脂層は半透明のものが好ましく、具体的には、樹脂層はヘイズ値が40%以下のものが好ましい。

[0026] 樹脂材料はフィルム状や繊維状の形態で積層することができる。また、金属層に未硬化の樹脂組成物を塗布後に硬化させることで樹脂層を形成してもよいが、金属層に貼付可能な樹脂フィルムとするのが製造しやすさの理由に

より好ましい。特にPETフィルムを好適に用いることができる。特に、PETフィルムとして2軸延伸フィルムを用いることにより、シールド材の強度を高めることができる。

[0027] 樹脂層の厚みは特に制限されないが、一枚当たりの厚みが4 μm より薄いとシールド材の（伸び）破断歪が低下する傾向にあることから、樹脂層の一枚当たりの厚みは4 μm 以上であることが好ましく、7 μm 以上であることがより好ましく、9 μm 以上であることがより好ましく、10 μm 以上であることが更により好ましく、20 μm 以上であることが更により好ましく、40 μm 以上であることが更により好ましく、80 μm 以上であることが更により好ましく、100 μm 以上であることが更により好ましい。一方、一枚当たりの厚みが600 μm を超えてもシールド材の（伸び）破断歪が低下する傾向にある。そこで、樹脂層の一枚当たりの厚みは600 μm 以下であることが好ましく、500 μm 以下であることがより好ましく、400 μm 以下であることがより好ましく、250 μm 以下であることが好ましく、200 μm 以下であることが更により好ましい。本発明の一実施形態において、すべての樹脂層が同一の厚みでもよいし、層毎に厚みが異なってもよい。

[0028] 一般的に、樹脂層は金属層と比較して延性が高い。このため、各金属層の両面を樹脂層によりサポートすることにより、シールド用金属層の延性が顕著に向上し、積層体の成形加工性が有意に向上する。成形加工性向上の観点から、金属層同士を直接重ねるより、樹脂層を介して金属層を重ねることが好ましい。

[0029] 樹脂層表面には金属層との密着性促進などを目的とした各種の表面処理が行われてもよい。例えば、樹脂層のシールド用金属層との貼合面にプライマーコートやコロナ処理を行うことでシールド用金属層との密着性を高めることができる。

[0030] （3．接着剤層）

本発明の一実施形態において、金属層と樹脂層は、接着剤層を介して積層された構造である。接着剤としては特に制限はないが、アクリル樹脂系、エ

ポキシ樹脂系、ウレタン系、ポリエステル系、シリコーン樹脂系、酢酸ビニル系、スチレンブタジエンゴム系、ニトリルゴム系、フェノール樹脂系、シアノアクリレート系などが挙げられ、製造しやすさとコストの理由により、ウレタン系、ポリエステル系、酢酸ビニル系が好ましい。本発明の一実施形態において、接着剤層を複数枚形成する場合、すべての接着剤層が同一の材料で構成されてもよいし、層毎に異なる材料を使用してもよい。

[0031] 接着剤は一般的に樹脂層や金属層と比較して強度が低い。従って接着剤層が厚すぎる場合、樹脂層を積層することによる金属層の延性向上を阻害する傾向にある。一方、接着剤層が薄すぎると金属層と樹脂層の界面全体に接着剤を塗布するのが難しく、未接着部ができてしまう。そこで、接着剤層の厚みは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下が更により好ましい。

[0032] (4. 電磁波シールド材料)

本発明の一実施形態において、 N （ただし、 N は1以上の整数）枚の金属層と、 M 枚（ただし、 M は1以上の整数）の樹脂層とが、接着剤層を介して積層された金属樹脂複合電磁波シールド材料であって、各接着剤層のうち、金属樹脂複合電磁波シールド材料の外表面に最も近い接着剤層において、当該接着剤層を樹脂層側から観察したとき、当該接着剤層の気泡割合が4.5%以下である、金属樹脂複合電磁波シールド材料が提供される。

[0033] N は、1以上の整数であれば特に制限されず、 N を大きくすることでより高い電磁波シールド効果を得ることができる。ただし、前述のように、典型的には、 N は1、2、3、4、又は5である。

[0034] M は、1以上の整数であれば特に制限されないが、金属層同士の上に樹脂層を挟み込み、電磁波シールド効果を向上させるために、典型的には、 $M = N + 1$ 又は $M = N - 1$ 又は $M = N$ である。外表面が両面とも金属層の場合は、金属層を剥離し、隣接する樹脂層側から後述の観察を行う。この場合、樹脂層側から観察できるよう、当該樹脂層の反対側の金属層や接着剤層は適宜剥離すればよい。

- [0035] 本発明の一実施形態において、各接着剤層のうち、金属樹脂複合電磁波シールド材料の外表面に最も近い接着剤層において、当該接着剤層を樹脂層側から観察したとき、当該接着剤層の気泡割合が4.5%以下である。
- [0036] 各金属層と各樹脂層との間の接着剤層のうち、金属樹脂複合電磁波シールド材料の外表面に最も近い接着剤層における気泡割合を4.5%以下とすることにより、金属樹脂複合電磁波シールド材料についてパンチング加工や絞り加工などの成形加工を行う際、金属層の割れの発生を有効に抑えることができる。理論により本発明を制限する意図はないが、接着剤層内の気泡割合を低くすることにより、樹脂層と金属層との接合がより強固になり、樹脂層による支持効果が顕著に表れ、ひずみが集中しにくくなり、結果として金属層割れが発生しにくくなると推測される。
- [0037] パンチング加工や絞り加工などの成形加工を行う際、最もひずみが蓄積しやすい金属層は、変形の最も大きい外表面に最も近い金属層であるので、当該金属層に付着する接着剤層内の気泡割合を低くすることが有効である。また、金属樹脂複合電磁波シールド材料の外表面に最も近い接着剤層が2つある場合、例えば、樹脂層／接着剤層1／金属層／接着剤層2／樹脂層／接着剤層3／金属層／接着剤層4／樹脂層の順番に従って積層する場合、接着剤層1及び接着剤層4のうち少なくとも1つにおける気泡割合が4.5%以下であることが意図される。もちろん、本発明の好ましい実施形態において、複数枚の金属層がある場合、それぞれ金属層は、接着剤層を介して樹脂層に接合されていることが好ましく、それぞれの金属層に付着する接着剤層内の気泡割合を4.5%以下に制御することが好ましい。
- [0038] 以上の観点から、金属層に付着する接着剤層内の気泡割合が4.0%以下であることが好ましく、3.8%以下であることがより好ましく、3.5%以下であることが更により好ましく、3.0%以下であることが更により好ましい。金属層に付着する接着剤層内の気泡割合の下限は特に設けられないが、成形加工性向上効果と製造コストとのバランスから、例えば0.01%以上であり、典型的には0.1%以上である。

[0039] 金属層に付着する接着剤層内の気泡割合の測定方法は以下のとおりである。すなわち、積層後の当該金属層に隣接する樹脂層側から、樹脂層越しに接着剤層を観察する。観察時の詳細条件は以下の通りである。

- ・測定機器：キーエンス社製 VHX-6000
- ・レンズ：スイングヘッドズームレンズ VH-ZST-ZS20
- ・照明方式：同軸落射（円偏光状態）
- ・倍率：50倍（※1／2インチカメラ、15型モニター上での倍率）
- ・観察距離：15mm
- ・画像サイズ：1600×1200
- ・傾斜角度：0度
- ・測定範囲（測定面積）：33.62mm²
- ・偏光観察（気泡が白く表示されるように偏光つまみを調整する）
- ・計測方法：計測→特殊計測→自動面積計測（粒子カウント）
- ・明度設定：ON（マニュアル）（気泡が選択されるように輝度を調整する）
- ・色相設定：OFF
- ・彩度設定：OFF
- ・穴埋め：OFF
- ・小粒子除去：OFF

[0040] 撮影した画像を気泡と基材に分かれるように二値化処理を施し、黒（＝0）と白（＝255）のpixel数をそれぞれ黒（＝0）＝ N_0 、白（＝255）＝ N_{255} とし、白が気泡を表すものとして、以下の式から気泡のピクセルの割合を算出する。

$$N_{255} / (N_0 + N_{255})$$

[0041] 接着剤層内の気泡割合の制御方法は特に限定されないが、例えば、塗布後、接合前の接着剤層に対してスムージング処理を行い接着剤のムラを少なくする方法や、接着剤を樹脂層ではなく金属層に塗布したうえ積層を行う方法が挙げられる。

[0042] 本発明の各実施形態に係る金属樹脂複合電磁波シールド材料は、特に電気・電子機器（例えば、インバータ、通信機、共振器、電子管・放電ランプ、電気加熱機器、電動機、発電機、電子部品、印刷回路、医療機器等）の被覆材又は外装材、電気・電子機器に接続されたハーネスや通信ケーブルの被覆材、電磁波シールドシート、電磁波シールドパネル、電磁波シールド袋、電磁波シールド箱、電磁波シールド室など各種の電磁波シールド用途に利用することが可能である。また、電磁波シールド効果を向上させるために本発明に係る金属樹脂複合電磁波シールド材料の内側及び／又は外側に本発明に影響のない範囲で磁性シートなどの電磁波シールドシートを貼り付けることもできる。

実施例

[0043] 以下に本発明の実施例を比較例と共に示すが、これらは本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。

[0044] （実施例１）

金属層として、圧延銅箔（厚み： $18\mu\text{m}$ 、 20°C での導電率： $58.0 \times 10^6\text{S/m}$ ）を用意し、樹脂層として、ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み： $100\mu\text{m}$ 、 20°C での比誘電率：3.0）を用意し、接着剤としてウレタン系接着剤を用意した。各実施例について、金属層及び樹脂層の貼合面の面積は同じとし、互いにはみ出さないように積層した。積層に際して、ウレタン系接着剤を金属層側に、厚みが $5\mu\text{m}$ になるように、所定量塗布した。硬化反応を促進するため 40°C にした恒温槽内で7日間保持して金属層と樹脂層を密着積層した。後述の気泡割合を測定するために、金属層／接着剤層／樹脂層の積層構造をいったん形成した後、更に積層体の金属層側に、接着剤層／樹脂層の順番で積層した。最終的に得られた積層構造の順番は、樹脂層／接着剤層／金属層／接着剤層／樹脂層の構造であった。各実施例の積層構成は表1に示す。「PET」はポリエチレンテレフタレート（樹脂層）を意味し、「Metal」は金属層を意味する。各樹脂層と各金属

層との間に接着剤層があるが、表 1 では表記が省略される。

[0045] (比較例)

積層に際して、ウレタン系接着剤を金属層側ではなく樹脂層側に塗布した以外、その他の条件を実施例と同じようにして、比較例の金属樹脂複合体を作成した。

[0046] (気泡割合の測定)

金属層／接着剤層／樹脂層の積層構造が形成された後、前述の条件に従い、当該樹脂層側から、キーエンス社製マイクロスコープ VHX 6000 を使用して、50 倍の偏光観察で、樹脂層越しに、33.6 mm² の範囲で接着剤層を観察した。観察時は偏光つまみを気泡と金属箔のコントラストが得られるように調整した。

[0047] 撮影した画像を気泡と基材に分かれるように二値化処理を施し、黒 (= 0) と白 (= 255) の pixel 数をそれぞれ黒 (= 0) = N_0 、白 (= 255) = N_{255} とし、白が気泡を表すものとして、以下の式から気泡のピクセルの割合を算出した。結果を表 1 に示す。

$$N_{255} / (N_0 + N_{255})$$

[0048] (成形加工性の評価)

F L D (成形限界線図) 用の金型を用いて成形限界を評価した。金型は I S O - 1 2 0 0 4 - 2 - 2 0 0 8 で記載されている大きさを 25% に縮小して設計した。パンチの寸法は $d = 22.5 \text{ mm}$ 、R 部 $R_f = 2.5 \text{ mm}$ であった。金型の押さえ圧力は、初期圧として 4000 N であり、金属樹脂複合体の試験片を抑えるには十分な圧力であった。各例の積層体について、 $\phi 60 \text{ mm}$ の円形の試験片を切り出し、中央付近に 1 mm ピッチのグリッド状のマーキングを施し、パンチ押し出し深さを 0.5 mm ずつ増加させて各試験片を成形加工した。1 つの深さに対して $n = 3$ の試験片を用意し、各試験片の中央付近のグリッドのうち任意の 4 つのマスのについてマイクロスコープで観測し、金属層を貫通する割れが 50% 以上 (すなわち、合計 12 個の観測箇所のうち 6 つ以上) 観測された時のパンチ押し出し深さを記録した。そし

て、当該パンチ押し出し深さにおける各マスの最大ひずみと最小ひずみをマイクロ스코プを用い測定し、金属層に貫通した割れが確認されなかった最大の深さを成形限界として、以下の式からVFL (Value of Forming Limit) を算出する。VFLが大きければ大きいほど、成形加工性が高いことを意味する。結果を表1に示す。

$$VFL = \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

式中、 ε_1 は当該マス内の最大ひずみであり、 ε_2 は当該マス内の最小ひずみである。

[0049] [表1]

	金属箔	金属箔 厚み	樹脂	樹脂 厚み	構成	気泡割合	VFL	接着剤 塗布面	成形 加工性
実施例1-1	Cu	18 μ m	PET	100 μ m	PET/Metal/PET	0.2%	0.333	Metal	○
実施例1-2	Cu	18 μ m	PET	100 μ m	PET/Metal/PET	2.5%	0.342	Metal	○
実施例1-3	Cu	18 μ m	PET	100 μ m	PET/Metal/PET	3.5%	0.284	Metal	○
比較例1	Cu	18 μ m	PET	100 μ m	PET/Metal/PET	24.5%	0.212	PET	×

[0050] (実施例2)

推定される実施例及び比較例として、金属層をアルミニウム箔に変更した場合の試験結果を予想した。結果を表2に示す。

[0051] [表2]

	金属箔	金属箔 厚み	樹脂	樹脂 厚み	構成	気泡割合	VFL	接着剤 塗布面	成形 加工性
実施例2-1	Al	18 μ m	PET	100 μ m	PET/Metal/PET	実施例1-1と同程度	実施例1-1よりやや上昇	Metal	○
実施例2-2	Al	18 μ m	PET	100 μ m	PET/Metal/PET	実施例1-2と同程度	実施例1-2よりやや上昇	Metal	○
実施例2-3	Al	18 μ m	PET	100 μ m	PET/Metal/PET	実施例1-3と同程度	実施例1-3よりやや上昇	Metal	○
比較例2	Al	18 μ m	PET	100 μ m	PET/Metal/PET	比較例1と同程度	比較例1よりやや上昇	PET	×

[0052] 金属層の組成の違いにより接着剤層の塗布状態が大きく影響されないと予想されるため、実施例2-1～2-3、及び比較例2において測定される気泡割合はそれぞれ実施例1-1～1-3、及び比較例1と同程度であると推定される。一方、一般にアルミニウム箔は銅箔よりヤング率が低いため、全体的にVFLは実施例1-1～1-3、及び比較例1よりやや上昇すると予想される。ヤング率が低い方が柔らかいため成形時に接着剤界面に力がかかりづらくなるためである。ただし、実施例1-1～1-3と比較例1との関係と同様、実施例2-1～2-3のVFLは比較例2のVFLより高いと予想される。

[0053] (実施例3)

推定される実施例及び比較例として、積層構成を変更した場合の試験結果を予想した。結果を表3に示す。

[0054] [表3]

	金属箔	金属箔 厚み	樹脂	樹脂 厚み	構成	気泡割合	VFL	接着剤 塗布面	成形 加工性
実施例3-1	Cu	18μm	PET	100μm	PET/Metal/PET/Metal/PET/Metal	実施例1-1と同様		Metal	○
実施例3-2	Cu	18μm	PET	100μm	PET/Metal/PET/Metal/PET/Metal	実施例1-2と同様		Metal	○
実施例3-3	Cu	18μm	PET	100μm	PET/Metal/PET/Metal/PET/Metal	実施例1-3と同様		Metal	○
比較例3	Cu	18μm	PET	100μm	PET/Metal/PET/Metal/PET/Metal	比較例1と同様		PET	×

[0055] 積層の総数が増加しても、外表面に最も近い接着剤層における気泡割合が影響をほとんど受けないため、実施例3-1～3-3、及び比較例3において測定される気泡割合及びVFLはそれぞれ実施例1-1～1-3、及び比較例1と同程度であると推定される。

[0056] (考察)

表1～3から分かるように、本発明の実施例の金属樹脂複合電磁波シールド材料は、外表面に最も近い接着剤層の気泡割合が4.5%以下であるため、VFLが比較例より大きく、成形加工性が優れている。

請求の範囲

- [請求項1] N（ただし、Nは1以上の整数）枚の金属層と、M枚（ただし、Mは1以上の整数）の樹脂層とが、接着剤層を介して積層された金属樹脂複合電磁波シールド材料であって、
- 各接着剤層のうち、前記金属樹脂複合電磁波シールド材料の外表面に最も近い接着剤層において、当該接着剤層を樹脂層側から観察したとき、当該接着剤層の気泡割合が4.5%以下である、金属樹脂複合電磁波シールド材料。
- [請求項2] 前記気泡割合が4.0%以下である、請求項1に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料。
- [請求項3] 各金属層の厚みが4～100 μ mである、請求項1又は2に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料。
- [請求項4] 各樹脂層の厚みが4～600 μ mである請求項1～3のいずれか1項に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料。
- [請求項5] 各金属層の合計厚みが15～150 μ mである請求項1～4のいずれか1項に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の金属樹脂複合電磁波シールド材料を備えた電気・電子機器の被覆材又は外装材。
- [請求項7] 請求項6に記載の被覆材又は外装材を備えた電気・電子機器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H05K 9/00**(2006.01)i; **B32B 7/12**(2006.01)i; **B32B 15/08**(2006.01)i

FI: H05K9/00 W; B32B7/12; B32B15/08 D

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)

H05K9/00; B32B7/12; B32B15/08

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 2010-80825 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 08 April 2010 (2010-04-08) paragraphs [0006], [0015], [0017], [0023], [0029]	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

27 September 2022

Date of mailing of the international search report

04 October 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/027154

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-80825	A	08 April 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H05K 9/00(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i FI: H05K9/00 W; B32B7/12; B32B15/08 D										
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）） H05K9/00; B32B7/12; B32B15/08										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
国際調査で使用了電子データベース（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								
X	JP 2010-80825 A（大日本印刷株式会社）08.04.2010（2010-04-08） 段落【0006】【0015】【0017】【0023】【0029】	1-7								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の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 27.09.2022	国際調査報告の発送日 04.10.2022									
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） 五貫 昭一 5D 9368 電話番号 03-3581-1101 内線 3551									

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/JP2022/027154

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-80825 A	08.04.2010	(ファミリーなし)	