

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6650660号
(P6650660)

(45) 発行日 令和2年2月19日(2020.2.19)

(24) 登録日 令和2年1月23日(2020.1.23)

(51) Int.Cl.

H05K 9/00 (2006.01)

F I

H05K 9/00

A

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-8158 (P2014-8158)
 (22) 出願日 平成26年1月20日(2014.1.20)
 (65) 公開番号 特開2015-138813 (P2015-138813A)
 (43) 公開日 平成27年7月30日(2015.7.30)
 審査請求日 平成28年9月29日(2016.9.29)
 審判番号 不服2018-8524 (P2018-8524/J1)
 審判請求日 平成30年6月21日(2018.6.21)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋二丁目２番１号
 (73) 特許権者 711004506
 トーヨーケム株式会社
 東京都中央区京橋二丁目２番１号
 (72) 発明者 松沢 孝洋
 東京都中央区京橋三丁目７番１号 東洋イ
 ンキＳＣホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 丸山 健二郎
 東京都中央区京橋三丁目７番１号 東洋イ
 ンキＳＣホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 小林 英宣
 東京都中央区京橋二丁目７番１９号 トー
 ヨーケム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フレキシブルプリント配線板用電磁波シールドシート、および電磁波シールドシート付きフレキシブルプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項１】

絶縁層と、導電層と、接着剤層とをこの順に有し、
 前記接着剤層によりプリント配線基板と貼着して用いられる電磁波シールドシートであ
 って、

前記接着剤層は、熱硬化系樹脂と、硬化剤とを含有し、

前記導電層は、樹脂と導電性フィラーＥを含有し、該導電層は表面抵抗が $4.7 \times 10^{-4} \text{ [m /]}$ 以下で、かつ導電率が $2.4 \times 10^6 \text{ [S / m]}$ 以上であり、

前記導電性フィラーＥの形状は、フレーク状、または樹枝状であり、

前記導電性フィラーＥの含有量は、導電層１００質量％中７０質量％以上であり、

前記導電層の厚みは、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、

１ＧＨｚにおける伝送損失が２．６以下、１０ＧＨｚにおける伝送損失が６．９以下、
 および２０ＧＨｚにおける伝送損失が１１．６以下であり、

周波数が１ＭＨｚから２０ＧＨｚの範囲の信号を伝送する電子機器に用いられる
 ことを特徴とするフレキシブルプリント配線板用電磁波シールドシート。

【請求項２】

前記接着剤層は、熱硬化系樹脂と、硬化剤と、導電性フィラーＨとを含有し、

接着剤層１００質量％中、導電性フィラーＨを３０質量％以下含有し、

前記導電層は、導電層１００質量％中、導電性フィラーＥを７０質量％以上含有する請
 求項１記載のフレキシブルプリント配線板用電磁波シールドシート。

10

20

【請求項 3】

40、90%相対湿度の条件下で測定した水蒸気透過度が $1[\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}]$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載のフレキシブルプリント配線板用電磁波シールドシート。

【請求項 4】

フレキシブルプリント配線板の少なくとも一方の面に、請求項1～3いずれか1項に記載のフレキシブルプリント配線板用電磁波シールドシートの接着剤層を貼着してなる、電磁波シールドシート付きフレキシブルプリント配線板。

【請求項 5】

周波数が1MHzから20GHzの範囲の信号を伝送する、請求項4記載の電磁波シールドシート付きフレキシブルプリント配線板を用いてなる電子機器。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はプリント配線板等の配線板に貼着（接合）して使用される電磁波シールドシート、および磁波シールドシートを配線板に接合してなる電磁波シールド層付きプリント配線板に関する。

【背景技術】

【0002】

デジタルカメラや携帯電話等の電子機器の小型化・薄型化が進行している。それに伴って、これらの電子機器に搭載されるプリント配線板も小型化・薄型化することが求められている。また、プリント配線板は、ノイズ低減のため電磁波シールド層を有することが一般的である（以下、電磁波シールド層を備えるプリント配線板を、「電磁波シールド層付きプリント配線板」と言う）。

20

近年、プリント配線板の配線回路（信号配線）は、高速かつ大容量の信号の伝送が求められており、配線回路に流す信号をより高周波にする必要がある。そのため、周波数が数十GHz帯の高速デジタル信号の使用においても、高いシールド性と低い伝送損失が要求されるようになってきている。

さらに、放射電磁ノイズ（EMI）に関する国際規格である「CISPR22」が改定され、抑制すべき電磁ノイズの上限周波数が、従来の1GHzから6GHzに拡大されることになり、さらなる電磁ノイズに対する対策が求められている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-07139号公報

【特許文献2】特開W02013-077108号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1の電磁波シールドシートは、蒸着膜を必須の構成としている。サブミクロン程度の極薄の蒸着膜を用いた電磁波シールドシート付きプリント配線板の配線回路に高周波の信号を流すと、導体損失が大きくなってしまう。一方、特許文献2の電磁波シールドシートは、金属層を必須の構成としている。そのため、電磁波シールドシートとして剛直となり、加工適正（打ち抜き加工、圧着加工等）が低下する。

40

ところで、電磁波シールドシート付きプリント配線板は、鉛フリーハンダリフロー工程を経る。また、電磁波シールドシート付きプリント配線板が高湿度下に置かれると、ガスバリア性が高い蒸着膜や金属層を有していても絶縁層や接着剤層はその周辺部から吸湿してしまう。前記リフロー工程時の短時間加熱の際に接着剤層中の水分は爆発的に揮発する。電磁波シールドシートが蒸着膜や金属層を有する場合、蒸着膜や金属層が「蓋」となり、発泡するという問題もある。

50

【 0 0 0 5 】

本発明は、優れた伝送特性を有し、吸湿後鉛フリーハンダリフロー時の高温に曝されても発泡しない電磁波シールドシート付きプリント配線板の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明は、絶縁層と、導電層と、接着剤層を含む電磁波シールドシートであって、前記導電層は、樹脂と導電性フィラーを含有し、該導電層は表面抵抗が 100 [m /] 以下で、かつ導電率が $1 \times 10^6\text{ [S / m]}$ 以上であることを特徴とする電磁波シールドシートに関する。

【 0 0 0 7 】

また、本発明は、プリント配線板の少なくとも一方の面に、前記の電磁波シールドシートを貼着してなる、電磁波シールドシート付きプリント配線板に関する。

【 0 0 0 8 】

さらに、本発明は、前記の電磁波シールドシート付きプリント配線板を用いてなる電子機器に関する。前記電子機器は、周波数が 1 MHz から 20 GHz の範囲の信号を送ることが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明により、十分な接着特性に加え、伝送特性に優れ、可撓性・加工性に富む電磁波シールドシートを提供でき、吸湿したとしても鉛フリーハンダリフロー時の高温時に発泡しない電磁波シールドシート付きプリント配線板を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本発明の電磁波シールド性フィルムは、絶縁層と導電層と接着層を含む。接着剤層は電磁波シールド性フィルムの一方向の面に位置する。

まず、絶縁層に関して説明する。

絶縁層は、絶縁性の樹脂を用いることが好ましい。例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂などから形成したフィルムや、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイドなどのプラスチックフィルムを使用することができる。また、電磁波シールド性フィルムに、絶縁層を2層以上使用していても良い。

【 0 0 1 1 】

絶縁層の厚みは、用途に応じて適宜設計可能であるが、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である事が好ましく、より好ましくは、 $2\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。絶縁層の厚みが、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることにより絶縁性が十分となる。また、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、電磁波シールドシート付きフレキシブルプリント配線板の屈曲性が良好となる。

【 0 0 1 2 】

絶縁層中には、必要に応じて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良い。

【 0 0 1 3 】

次に、本発明で用いる接着剤層に関して説明する。本発明で用いる接着層は、熱可塑性樹脂または硬化性樹脂を使用できる。硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が好ましい。

【 0 0 1 4 】

熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ビニル系樹脂、スチレン・アクリル系樹脂、ジエン系樹脂、テルペン樹脂、石油樹脂、セルロース系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド系樹脂、液晶ポリマー、フッ素樹脂などが挙げられる。特に限定するものではないが、伝送損失の観点から低誘電率、低誘電正接の材料が、特性インピーダンスの観点から低誘電率の材料が好ま

10

20

30

40

50

しく、液晶ポリマーやフッ素含有樹脂などが挙げられる。

【0015】

熱硬化性樹脂は、加熱による架橋反応に利用できる官能基、例えば、水酸基、フェノール性水酸基、メトキシメチル基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタン基、オキサゾリン基、オキサジン基、アジリジン基、チオール基、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、ブロック化カルボキシ基、シラノール基などを1分子中に1つ以上有する樹脂であればよく、例えば、アクリル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール系樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、ポリ乳酸樹脂、オキサゾリン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。また、本発明における熱硬化性樹脂は、上記の樹脂に加え、必要に応じて上記の官能基と反応し化学的架橋を形成する樹脂または低分子化合物などの所謂「硬化剤」を含むことが好ましい。

10

【0016】

光硬化性樹脂は、光により架橋反応を起こす不飽和結合を1分子中に1つ以上有する樹脂であればよく、例えば、アクリル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール系樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、ポリ乳酸樹脂、オキサゾリン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。

20

【0017】

接着層の厚みは、用途に応じて適宜設計可能であるが、 $0.5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の範囲である事が好ましく、より好ましくは、 $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である。接着層の厚みが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上とすることにより、プリント配線板への接着力を大きくすることができる。また、 $25\mu\text{m}$ 以下とすることにより、電磁波シールドシート付きフレキシブルプリント配線板の屈曲性が良好になる。

【0018】

接着剤層は、電磁波シールドシートの一方向の面に位置し、後述するプリント配線板との貼着を担う。

接着剤層は、厚み方向のみに導電性を発現する異方導電性接着剤層であるか、または絶縁性接着剤であることが好ましい。接着剤層として異方導電性接着剤層を用い、異方導電性接着剤層と後述する導電層とを接するようにすれば、プリント配線板のグラウンド回路と導電層とを特別な部材を用いることなく電氣的に接合できる。接着剤層として異方導電性接着剤層を用いることによって、より効率的に電氣的に接合を達成できる。

30

【0019】

異方導電性接着剤層は、樹脂と導電性フィラーHを含有するものであり、導電性フィラーHを30質量%以下含有することが好ましい。形成される接着剤層の厚みを基準(100)とした場合に、導電性フィラーHの大きさは100~300程度であることが好ましい。前記大きさの導電性フィラーHを30質量%以下含有することより、等方性ではなく異方性の導電接着剤層を形成できる。

40

用いられる導電性フィラーHとしては、金、銀、銅、ニッケル等の金属粉、ハンダ等の合金粉、銀メッキされた銅粉、金属メッキされたガラス繊維やカーボンフィラーなどが挙げられる。なかでも、導電率の高い銀粉、銀メッキされた銅粉が好ましい。また、導電性フィラーの形状としては、球状、フレーク状、樹枝状、繊維状などが挙げられ、特に異方導電性を得やすい球状、樹枝状が特に好ましい。

用いられる樹脂として、前述の絶縁層形成用のものと同様のものを挙げる事ができる。

【0020】

次に、本発明で用いる導電層に関して説明する。本発明で用いる導電層は、樹脂と導電性フィラーを含有し、表面抵抗が $100[\text{m}\Omega/\square]$ 以下で、かつ導電率が $1 \times 10^6[\text{S/m}]$

50

S/m] 以上であることが重要であり、表面抵抗はできるだけ小さいことが好ましい。金、銀、銅等の金属の導電率が約 $5 \times 10^7 [S/m]$ であるので、本発明で用いる導電層の導電率はできるだけ $5 \times 10^7 [S/m]$ に近いことが好ましい。

導電層の表面抵抗を $100 [m/\Omega]$ 以下、導電率を $1 \times 10^6 [S/m]$ 以上とすることにより、導体損失を小さくでき、高速伝送時のデータ信号波形の劣化を抑制できる。

【0021】

本発明における導電層の表面抵抗値は、JIS K 7194 - 1994 に準拠し、三菱化学製「ロレスターGP」の四探針プローブを用いて測定される抵抗値に所定の定数を乗じたものである。

10

具体的には、本発明の電磁波シールドシート（ $80mm \times 50mm$ の長方形の試料片）の接着剤層の中央部から、 $5mm$ 間隔で直線状に設けた4点の導電性バンプを導電層に達するまで挿入する。前記4点の導電性バンプの位置は、前記試料片の長辺に平行にする。前記4点の導電性バンプの外側の2点間に電流を流し、内側の2点間の電圧を測定し、抵抗値 = 電圧 / 電流を求める。次いで、測定値に定数「4.239」を乗じたものを「表面抵抗値」とする。

【0022】

本発明における導電層の導電率は、導電層の厚み $t (\mu m)$ と前述の表面抵抗値とから求められる。

即ち、本発明の電磁波シールドシートの断面観察から導電層の厚み $t (\mu m)$ 、前述の表面抵抗値 $R (m/\Omega)$ とした場合、導電層の導電率 (S/m) は、下記式にて求められる。

20

$$= 10^9 / R / t$$

【0023】

また、導電層の厚みは、用途に応じて適宜設計可能であるが、 $2\mu m \sim 20\mu m$ の範囲である事が好ましく、より好ましくは、 $3\mu m \sim 10\mu m$ である。厚みを $2\mu m$ 以上とすることにより、凝集力の十分な丈夫な導電層を得ることができる。また、厚みを $20\mu m$ 以下とすることにより、電磁波シールドシート付きフレキシブルプリント配線板の屈曲性が良好となる。

【0024】

30

このような導電層は、種々の方法で得ることができるが、例えば、導電性フィラーEを70質量%以上含有することが好ましく、80質量%以上含有することがより好ましく、85質量%以上含有することがより好ましい。用いられる導電性フィラーEとしては、金、銀、銅、ニッケル等の金属粉、ハンダ等の合金粉、銀メッキされた銅粉、金属メッキされたガラス繊維やカーボンフィラーなどが挙げられる。なかでも、導電率の高い銀粉、銀メッキされた銅粉が好ましい。

また、導電性フィラーの形状としては、球状、フレーク状、樹枝状、繊維状などが挙げられ、特にフィラー同士の接触を得やすいフレーク状、樹枝状が特に好ましい。

用いられる樹脂として、前述の絶縁層形成用のものと同様のものを挙げることができる。

40

【0025】

上記のようにして製造された電磁波シールドシートは、水蒸気透過度が $1cc/m^2 \cdot 24h$ 以上であることが好ましい。電磁波シールドシート付プリント配線板が吸湿した状態にてリフロー工程で急激に加熱されたとしても、水蒸気が透過されやすいので、爆発的に揮発した水分が電磁波シールドシート内に留めおかれないので、発泡が生じない。

本発明で、水蒸気透過度は水蒸気透過率測定装置（モコン社製、PERMATRAN-W）で測定できる。

【0026】

上記のようにして製造された電磁波シールドシートは、フレキシブルプリント配線板をはじめとする各種の配線板に貼着せしめられて利用することができる。また、本発明に係

50

る電磁波シールドシートは、配線板の他、各種電子機器、装置、器具等において広範に適用可能である。本発明に係る電磁波シールドシートは、シールド性能、高速伝送特性に優れるので、高速伝送が必要とされる用途において特にメリットが大きい。

本発明の電磁波シールドシート付きプリント配線板は、周波数が1MHzから20GHzの範囲の信号を伝送する電子機器、例えば、デジタルカメラや携帯電話等の電子機器に好適に使用できる。

【実施例】

【0027】

次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。実施例及び比較例において、「部」及び「%」とあるのは、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ意味するものとする。

10

なお、実施例中に記載したポリウレタンポリウレア樹脂の重量平均分子量、及びポリエステル樹脂の数平均分子量は、GPC測定で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量、及び数平均分子量であり、GPC測定の条件は、以下のとおりである。

装置：Shodex GPC System-21（昭和電工製）

カラム：Shodex KF-802、KF-803L、KF-805L（昭和電工製）

の合計3本を連結して使用。

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：1.0ml/min

温度：40

20

試料濃度：0.3質量%

試料注入量：100μl

【0028】

<樹脂合成例1>

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、テレフタル酸とアジピン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールから得られるポリエステルポリオール（（株）クラレ製「クラレポリオールP-1011」、 $M_n = 1006$ ）401.9質量部、ジメチロールブタン酸12.7質量部、イソホロンジイソシアネート151.0質量部、トルエン40.0質量部を仕込み、窒素雰囲気下90、3時間反応させ、これにトルエン300.0質量部を加えてイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た。

30

次に、イソホロンジアミン27.8質量部、ジ-n-ブチルアミン3.2質量部、2-プロパノール342.0質量部、トルエン396.0質量部を混合したものに、得られたイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液815.1質量部を添加し、70、3時間反応させ、トルエン144.0質量部、2-プロパノール72.0質量部で希釈し、 $M_w = 54,000$ 、酸価 = 8mg KOH/gのポリウレタンポリウレア樹脂の溶液A-1（C-1、F-1ともいう）を得た。

【0029】

<樹脂合成例2>

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、導入管、窒素導入管を備えた4口フラスコに、ポリカーボネートジオール（クラレポリオール C-2090：株式会社クラレ製）292.1質量部、テトラヒドロ無水フタル酸（リカシッドTH：新日本理化株式会社製）44.9質量部、溶剤としてトルエン350.0質量部を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら60まで昇温し、均一に溶解させた。続いてこのフラスコを110に昇温し、3時間反応させた。その後、40に冷却後、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YD-8125：東都化成株式会社製）62.9質量部、触媒としてトリフェニルホスフィン4.0質量部を添加して110に昇温し、8時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで固形分が35%になるように調整し、本発明のカルボキシル基含有変性エステル樹脂溶液A-2（C-2、F-2ともいう）を得た。

40

【0030】

50

< 樹脂合成例 3 >

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコに、ブチルアクリレート98.5質量部、アクリル酸1.5質量部、酢酸エチル150.0質量部を仕込み、窒素置換下で70℃まで加熱し、アゾビスイソブチロニトリル0.15質量部を添加し重合を開始した。重合開始後3時間後から1時間おきに5時間後までそれぞれアゾビスイソブチロニトリル0.15質量部を添加し更に2時間重合を行った。その後、酢酸エチル150.0質量部を追加して重合を終了させ、アクリル樹脂溶液A-3(C-3、F-3ともいう)を得た。

【0031】

(実施例1)

10

< 工程 1 - 1 >

合成例1で得られたポリウレタンポリウレア樹脂溶液(A-1)の固形分で100部に対して、エポキシ樹脂(B-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学(株)製「jER1001」)20部を加えてディスパーで攪拌混合し、絶縁性組成物を得た。得られた絶縁性組成物を、コンマコーターを使用して、片面に剥離処理を施した50μmPETフィルムの剥離処理面に塗工し、100℃で2分間加熱乾燥して、乾燥膜厚が10μmの絶縁層(I)を具備するフィルム(1)を作製した。

< 工程 1 - 2 >

合成例1で得られたポリウレタンポリウレア樹脂溶液(C-1)の固形分で100部に対して、エポキシ樹脂(D-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学(株)製「jER1001」)20部、導電性フィラー(E-1):740部を加えてディスパーで攪拌混合し、導電組成物を得た。前記導電性フィラー(E-1)は、50%粒径6.1μm、BET比表面積1.7m²/g、見掛け密度0.53g/cm³のフレーク状銅粉に対して、重量比で10%の銀メッキをほどこして製造した、銀コート銅粉である。

20

得られた導電組成物を、コンマコーターを使用して、片面に剥離処理を施した100μmPETフィルムの剥離処理面に塗工し、100℃で2分間加熱乾燥して、乾燥膜厚が9μm、表面抵抗率が80(m/□)の導電層(II)を具備するフィルム(2)を作製した。なお、導電層(II)の膜厚及び表面抵抗率を後述する方法で求めた。

< 工程 1 - 3 >

作製した上記フィルム(1)の絶縁層(I)面と上記フィルム(2)の導電層(II)面とをラミネーター(80℃、圧力2MPa、ラインスピード2m/分)を用いて貼り合せ後、フィルム(2)の導電層(II)と厚さ100μmの離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルムとの間を剥がし、導電層(II)、絶縁層(I)、50μmPETフィルムからなるフィルム(3)を作製した。

30

< 工程 1 - 4 >

合成例1で得たポリウレタンポリウレア樹脂溶液(F-1)の固形分で100部に対して、エポキシ樹脂(G-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学(株)製「jER1001」)20部、導電性フィラー(H-1)40部を加え、異方導電性接着剤樹脂組成物を得た。前記導電性フィラー(H-1)は、電解法で製造した樹枝状銅粉に対して、重量比で10%の銀メッキをほどこして製造した、平均粒径12μmの銀コート銅粉である。

40

片面に剥離処理を施した75μmPETフィルムの剥離処理面に、前記異方導電性接着剤樹脂組成物を塗工し、100℃×2分乾燥させて、乾燥膜厚が7μmの接着剤層(III)を具備するフィルム(4)を作製した。

< 工程 1 - 5 >

作製した上記フィルム(3)の導電層(II)面とフィルム(4)の接着剤層(III)面とをラミネーター(80℃、圧力2MPa、ラインスピード2m/分)を用いて貼り合せて電磁波シールドシートの両面がPETフィルムで覆われた積層体を得た。

【0032】

(実施例2 ~ 13、比較例1 ~ 7)

50

実施例 1 で用いた原料や厚みを表 1、2 に記載された原料、厚みに変更した以外は、実施例 1 と同様に行い電磁波シールドシートを作成した。

【0033】

(実施例 13)

<工程 1 - 4>において用いた導電性フィラーHを含有する接着剤組成物の代わりに、合成例 1 で得たポリウレタンポリウレア樹脂溶液 (F - 1) の固形分で 100 部に対して、エポキシ樹脂 (G - 1) (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製「j E R 1001」)) 20 部を加えてなる接着性樹脂組成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電磁波シールドシートを作成した。

【0034】

(実施例 14)

<工程 1 - 1>で得られたフィルム (1) に代えて、ポリイミドフィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、電磁波シールドシートを作成した。

ただし、実施例 1 ~ 4、12 ~ 14 は参考例である。

【0035】

(1) 導電層の膜厚 t および接着剤層の膜厚の測定

<工程 1 - 5>で得られた積層体から幅 10 mm、長さ 70 mm の試料を用意し、前記試料から接着剤層 (III) 側の剥離処理シートを剥がし、接着剤層 (III) に、厚さが 50 μ m のポリイミドフィルム (東レ・デュボン社製「カプトン 200 EN」、以下「カプトン 200 EN」と略す) を 150、1.0 MPa、30 min の条件で圧着した。

圧着後、絶縁層 (I) 側の剥離性フィルムを除去し、一部切り出し、エポキシ樹脂で包埋し、ミクロトームにより膜厚方向の断面を切り出した。露出させた断面を、走査型電子顕微鏡を用いて、倍率 1000 ~ 5000 倍で観察して、導電層 t および接着剤層の膜厚を測定した。

【0036】

(2) 導電層の表面抵抗率 R の測定

耐熱性ポリエステルフィルムの剥離処理面に対し、エポキシ樹脂と銀粉末とからなる導電ペーストを用いて、一直線上 5 mm 間隔に 4 点のパターンのスクリーン印刷を行い、これを乾燥させた後、180 のオーブンで導電ペーストを加熱硬化させ、直径 500 μ m、高さ 100 μ m の導電性パンプを形成した。

<工程 1 - 5>で得られた積層体 (長辺 80 mm、短辺 50 mm の長方形の試料) から接着剤層 (III) 側の剥離処理シートを剥がし、露出した接着剤層 (III) を、導電性パンプを形成した前記耐熱性ポリエステルフィルムに重ね、150、1.0 MPa、30 min の条件で圧着した。なお、前記 4 点の導電性パンプは前記試料片の長辺に平行に位置するように圧着する。圧着により高さ 100 μ m の導電性パンプは、接着剤層 (III) を貫通し導電層 (II) に達した。

圧着後、剥離処理された耐熱性ポリエステルフィルムを除去し、接着剤層 (III) および、導電性パンプを露出させた。

この導電性パンプを測定用電極とし、JIS K 7194 - 1994 に準拠し、三菱化学製「ロレスター GP」の四探針プローブを用いて抵抗値を測定した。測定値に定数「4.239」を乗じた値を表面抵抗値 R とする。評価基準は以下の通りである。

なお、接着剤層 (III) は厚さ方向にのみ電導性を発現する異方導電性接着剤層または導電性を有しない接着剤層なので、導電性パンプが接着剤層 (III) を貫通しても測定される抵抗値は導電層 (II) の抵抗値である。

: 50 m / 未満

: 50 m / 以上 100 m / 未満

x : 100 m / 以上

【0037】

(3) 導電層の導電率 (S / m) の求め方

10

20

30

40

50

前記(1)、(2)で求めた導電層の膜厚 t (μm)、表面抵抗値 R ($\text{m} /$)とから下記式に従って求めた。

$$= 10^9 / R / t$$

【0038】

(4) 蒸気透過度の測定

<工程1-5>で得られた積層体から幅150mm、長さ150mmの試料を作成し、前記試料から接着剤層(III)側の剥離処理シートを剥がし、接着剤層(III)に、前記「カプトン200EN」を150、1.0MPa、30minの条件で圧着した。

圧着後、絶縁層(I)側の剥離性フィルムを除去し、水蒸気透過率測定装置(MOCO N社製PERMATRAN)を使用し、40・100%RHの条件において、水蒸気透過率を測定した。(値A)

さらに、カプトン200ENを単独で測定し(値B)、下記式から水蒸気透過率を算出した(値B)

$$1 / (A) = 1 / (B) + 1 / (C)$$

以下に記載する基準により、水蒸気透過性を判定した。

：10g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)以上

：1g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)以上、10g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)未満

x：1g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)未満

【0039】

(5) 接着強度の評価

<工程1-5>で得られた積層体から幅10mm、長さ70mmの試料を作成し、前記試料から接着剤層(III)側の剥離処理シートを剥がし、接着剤層(III)に、前記「カプトン200EN」を150、1.0MPa、30minの条件で圧着した。

圧着後、絶縁層(I)側の剥離性フィルムを除去し、測定用の補強のために、露出した絶縁層(I)に、ポリウレタンポリウレア系の接着シートを用い、前記「カプトン200EN」を同様の条件で圧着した。

23、相対湿度50%の雰囲気下、引っ張り速度50mm/min、剥離角度90°で、硬化した接着剤層と前記「カプトン200EN」との間を剥離し、剥離力の中心値を接着強度(N/cm)とした。

この試験は、常温使用時における接着剤層の接着強度を評価するものであり、結果を次の基準で判断した。

：接着強度が10(N/cm)以上

：接着強度が5(N/cm)以上、10(N/cm)未満

：接着強度が3(N/cm)以上、5(N/cm)未満

x：接着強度が3(N/cm)未満

【0040】

(6) 耐熱性(初期及び吸湿後)の評価

<工程1-5>で得られた積層体から幅10mm、長さ70mmの試料を用意し、前記試料から接着剤層(III)側の剥離処理シートを剥がし、接着剤層(III)に、前記「カプトン200EN」を150、1.0MPa、30minの条件で圧着した。

圧着後、絶縁層(I)側の剥離性フィルムを除去し、23、相対湿度50%の環境下で、260の溶融半田に、前記「カプトン200EN」を接触させて1分間浮かべ、試験片の外観を目視で観察し、シールドシートの発泡、浮き、剥がれ等の接着異常の有無を評価した。

(初期)。

別途、圧着後の試料を40、相対湿度90%の雰囲気下で72時間放置して吸湿させた後、前記と同様にして耐熱性を試験・評価した(吸湿後)。

なお、この試験は、鉛フリーハンダリフローにおける電磁波シールドシート付きプリント配線板の耐熱性を、半田浴接触によって代替評価するものである。耐熱性の良好なもの

10

20

30

40

50

は、半田処理の前後で外観が変化しないのに対して、耐熱性の悪いものは、半田処理後に発泡や剥がれが発生する。これらの評価結果を次の基準で判断した。

- ： 「外観変化無し」
- ： 「小さな発泡がわずかに観察される」
- × ： 「激しい発泡や剥がれが観察される」

【 0 0 4 1 】

(7) 折り曲げ耐性の評価

< 工程 1 - 5 > で得られた積層体から幅 1 0 m m、長さ 7 0 m m の試料を用意し、前記試料から接着剤層 (I I I) 側の剥離処理シートを剥がし、接着剤層 (I I I) に、ポリイミドフィルムと銅箔との 2 層基板 (新日鉄化学社製「エスパネックス M C - 1 8 - 2 5 - 0 0 F R M」) のポリイミドフィルム面を 1 5 0 、 1 . 0 M P a、3 0 m i n の条件で圧着した。

10

圧着後、絶縁層 (I) 側の剥離性フィルムを除去し、電磁波シールドシートを外側に 1 8 0 度折り曲げて、折り曲げ部位に 5 0 0 g の錘を 5 秒間乗せ、その後このサンプルを平らな状態にもどして、5 0 0 g の錘を 5 秒間乗せ、これを折り曲げ回数を 1 回とした。

2 層基板のポリイミドフィルム側に設けた電磁波シールドシートにクラックが発生したかどうかを (株) キーエンス製マイクロスコブ「V H X - 9 0 0」で観察し、クラックが発生しないで折り曲げられた回数を評価した。

- ・ ・ ・ 5 0 回以上折り曲げてクラックが発生しない。
- ・ ・ ・ 2 0 回以上、5 0 回未満。
- ・ ・ ・ 5 回以上、2 0 回未満。

20

× ・ ・ ・ 5 回未満

【 0 0 4 2 】

(8 - 1) 伝送損失の測定 (実施例 1 ~ 1 2、比較例 1 ~ 7 用)

< 測定用フレキシブルプリント配線板 >

下記手順に従って、コプレーナ構造のフレキシブルプリント配線板を得る。

ポリイミドフィルム (厚さ 2 5 μ m) の両面に厚さ 1 2 μ m の銅箔を積層した両面 C C L を用意し、一方の面に 2 本の信号配線 (信号回路)、前記信号配線のそれぞれ外側に前記信号配線と平行なグランド配線 (グランド回路) を設ける。前記信号配線に対応する他方の面における銅箔 (前記信号配線の背面部分の銅箔) をエッチングにより除去する。前記一方の面に設けた 2 本のグランド配線の一部には、メッキ加工したスルーホールを設け、他方の面の銅箔との導通を確保する。

30

前記加工を施した両面 C C L の両面に、前記カバーレイをそれぞれ貼り付ける。なお、信号配線を設けた側における前記カバーレイに設けた開口部は、2 本のグランド配線上に位置するようにし、信号配線を設けなかった側における前記カバーレイに設けた開口部は、残した銅箔上に位置するようにする。

< 測定用試料 >

< 工程 1 - 5 > で得られた積層体から接着剤層 (I I I) 側の剥離処理シートを剥がし、接着剤層 (I I I) を、前記コプレーナ構造のフレキシブルプリント配線板の両面に、1 5 0 、 1 . 0 M P a、3 0 m i n の条件で圧着して、伝送損失測定用の電磁波シールドシート付きプリント配線板を得た。なお、前記圧着により、カバーレイに設けた開口部に接着剤層 (I I I) が押し込まれ、前記一方の面に設けた 2 本のグランド配線、及び他方の面に残した銅箔に接触し、導通が確保される。

40

ネットワークアナライザ E 5 0 7 1 C (アジレント・ジャパン社製) を用いて、1 M H z から 2 0 G H z の範囲の信号を信号配線に送り、前記電磁波シールドシート付きプリント配線板の伝送損失を測定した。

【 0 0 4 3 】

(8 - 2) 伝送損失の測定 (実施例 1 3 用)

ポリイミドフィルムと銅箔との 2 層基板 (新日鉄化学社製「エスパネックス M C - 1 8 - 2 5 - 0 0 F R M」) の銅箔面の一部に、高さ 1 0 0 μ m の導電性ペーストにより導電

50

性バンプを形成した「導電性バンプシート」を用意する。

<工程 1 - 5> で得られた積層体から接着剤層（ⅠⅠⅠ）側の剥離処理シートを剥がし、接着剤層（ⅠⅠⅠ）を、前記コプレーナ構造のフレキシブルプリント配線板の両面に重ねる。両面に重ねられた電磁波シールドシートの各最外層、すなわち各絶縁層（Ⅰ）に前記「導電性バンプシート」の銅箔及び導電性バンプを重ね、150℃、1MPa、30minの条件で圧着する。圧着により、高さ100μmの導電性バンプは、絶縁層（Ⅰ）を貫通し導電層（ⅠⅠ）に達する。

別途、前記「導電性バンプシート」の銅箔と、プリント配線板の前記一方の面に設けた2本のグランド配線、及び他方の面に残した銅箔との導通を確保することにより、電磁波シールドシート中の導電層（ⅠⅠ）とグランド回路との導通を確保できる。

10

【 0 0 4 4 】

【表 1】

表 1

		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	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
絶縁層	バインダー樹脂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-3	A-1	A-1	
	硬化剤	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1	B-1	B-1	ポリイミド フィルム
	質量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
導電層	バインダー樹脂	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-2	C-1	C-1	C-1
	硬化剤	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2	D-3	D-1	D-1	D-1
	質量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	導電性 フライヤー E	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1
	質量部	740	800	800	1080	880	1080	1300	880	880	880	880	740	740	740
	導電層中の含有率 (%)	86.0	87.0	87.0	90.0	88.0	90.0	91.5	88.0	88.0	88.0	88.0	86.0	86.0	86.0
	(1) 厚み	9	20	6	3	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	(2) 表面抵抗値	80	26	88	90	45	29	20	44	43	42	47	80	80	80
	(3) 導電率	1.4E+06	1.9E+06	1.9E+06	3.7E+06	2.5E+06	3.8E+06	5.6E+06	2.5E+06	2.6E+06	2.6E+06	2.4E+06	1.4E+06	1.4E+06	1.4E+06
接着剤層	バインダー樹脂	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-2	F-3	F-2	F-1	F-1	F-1
	硬化剤	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-2	G-2	G-2	G-3	G-1	G-1	G-1
	質量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	導電性 フライヤー H	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-2	-	H-1
	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(4) 水蒸気透過度		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	-	250
(5) 接着強度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(6) 耐熱性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(7) 折曲げ耐性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(8) 伝送損失		100MHz	08	1	1	14	14	12	14	14	14	15	08	08	08
		1GHz	34	27	37	26	19	16	26	26	26	26	34	34	34
		10GHz	79	72	78	77	69	63	69	69	69	69	79	78	79
		20GHz	122	112	115	112	109	105	115	115	114	116	122	121	122

表中の記号は以下の通り。

- A-1、C-1、F-1 合成例 1 参照
- A-2、C-2、F-2 合成例 2 参照
- A-3、C-3、F-3 合成例 3 参照

B-1、D-1、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製「EP 1001」)
B-2、D-2、多官能グリジジエーテル 型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製「EP 1031 S」)
B-3、D-3、多官能型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製「ネトラッド XI」)

E-1 D50 粒子径 1.3 μm、アスベクト 比 1.3、タッパ 密度 4.2 g/cm³、比表面積 0.93 m²/g の銀被覆率 10 wt% の銀コート銅粉
E-2 D50 粒子径 6.0 μm、BET 比表面積 1.7 m²/g、見掛け密度 0.65 g/cm³ の銀粉
H-1 D50 粒子径 12 μm の電解法で製造した樹状状銅粉に 10 wt% の銀被覆をほどこした銀コート銅粉
H-2 D50 粒子径 20 μm の電解法で製造した球状銅粉に 10 wt% の銀被覆をほどこした銀コート銅粉

【 0 0 4 5 】

【 表 2 】

表2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
絶縁層	バインダー 樹脂	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	種類							
	質量部	100	100	100	100	100	100	100
	硬化剤	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
導電層	種類	20	20	20	20	20	20	20
	質量部							
	バインダー 樹脂	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1		
	種類							
	質量部	100	100	100	100	100		
	硬化剤	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1		
	種類	20	20	20	20	20		
	質量部							
	導電性 フィラー E	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1		
	種類	600	740	600	480	360		
接着剤層	質量部	83.3	86.0	83.3	80.0	75.0		
	導電層中の含有率 (%)	20	4	9	9	9		
	(1) 厚み	88	193	185	220	279		
	(2) 表面抵抗値	5.7E+05	1.3E+06	6.0E+05	5.1E+05	4.0E+05		
接着剤層	(3) 導電率							
	バインダー 樹脂	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1		
	種類							
	質量部	100	100	100	100	100		
	硬化剤	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1		
	種類	20	20	20	20	20		
	質量部							
	導電性 フィラー H	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1		
	種類	40	40	40	40	40		
	質量部	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0		
(4) 水蒸気透過度	接着剤層中の含有率 (%)							
	(5) 接着強度	○	○	○	○	○		
	(6) 耐熱性	○	○	○	○	○		
	(7) 折曲 げ耐性	○	○	○	○	○		
	(8) 伝送損失	○	○	○	○	○		
	初期							
	吸湿後							
	100MHz	0.8	1.2	1.2	1.2	1.3		
	1GHz	3.6	5.9	5.7	6.2	6.6		
	10GHz	8.7	11.2	11.4	12.6	13.7		
(8) 伝送損失	20GHz	14	15.1	15.4	16.6	17.8		

表中の記号は表1欄外と同様。

【 0 0 4 6 】

表2に示すように、比較例1は導電層の膜厚が厚いので導電層の表面抵抗値は100[m /]以下であるが、導電層に含まれる導電性フィラーEが少ないので、導電層の導電率が 1×10^{-6} [S / m]未満であり、伝送損失が大きかった。

一方、比較例2は導電層の導電率が 1×10^{-6} S / mであるが、導電層の膜厚が薄いので導電層の表面抵抗値が100m / よりも大きくなり、伝送損失が大きかった。

比較例3～5は、導電層に含まれる導電性フィラーEが少なく、導電層の導電率が 1×10^{-6} [S / m]未満であり、かつ、導電層の膜厚が薄いので導電層の表面抵抗値が10

10

20

30

40

50

0 [m /] よりも大きいため、伝送損失がさらに大きくなった。

比較例 6 は、厚み 9 μ m の銅箔を用いているため、導電率が高く、表面抵抗値が小さいため、伝送損失は小さいが、吸湿後の耐熱性評価では激しい発泡が生じ、折り曲げ耐性の評価ではすぐにクラックが生じてしまう。

比較例 7 は、蒸着層を用いているため、導電率が高いが、表面抵抗値が大きいため、伝送損失が大きく、さらに吸湿後の耐熱性評価では激しい発泡が生じてしまう。

【 0 0 4 7 】

一方、表 1 に示すように本発明の電磁波シールドシートは、伝送特性、接着強度、折り曲げ耐性に優れ、吸湿後急激に加熱されても曝されても発泡しない。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 翔太
東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーケム株式会社内

合議体

審判長 井上 信一

審判官 石坂 博明

審判官 國分 直樹

(56)参考文献 特開2013-105888(JP,A)
特開2011-171522(JP,A)
特開2003-8282(JP,A)
国際公開第2011/111324(WO,A1)
特開2005-276873(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K9/00

H05K1/02

B32B1/00-43/00