

(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
2017年11月30日(30.11.2017)

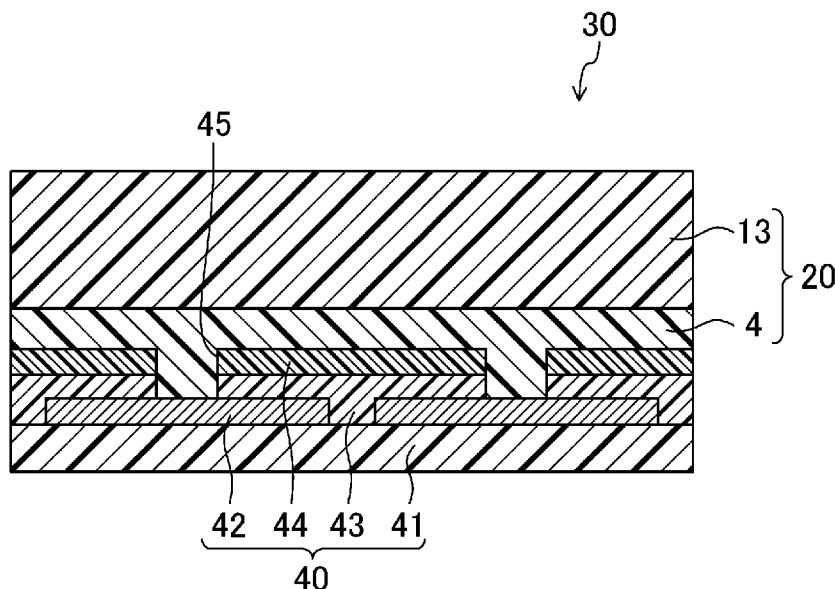


(10) 国際公開番号
WO 2017/204218 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 163/00 (2006.01) *H01B 1/20* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
C09J 9/02 (2006.01) *H01B 5/16* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) *H05K 1/02* (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01) *H05K 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019210
- (22) 国際出願日: 2017年5月23日(23.05.2017)
- (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 2016-102563 2016年5月23日(23.05.2016) JP
- (71) 出願人: タツタ電線株式会社 (TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5788585 大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山本 祥久 (YAMAMOTO Yoshihisa); 〒6190216 京都府木津川市州見台6丁目5番1号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 梅村 滋和 (UMEMURA Shigekazu); 〒6190216 京都府木津川市州見台6丁目5番1号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所 (MAEDA & PARTNERS); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番1号 新ダイビル23階 Osaka (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

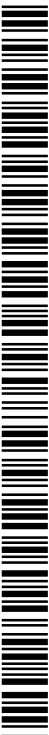
(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 導電性接着剤組成物



(57) Abstract: Provided is an electroconductive adhesive composition which comprises: a thermosetting resin having a functional group capable of reacting with an epoxy group; an epoxy resin; an electroconductive filler; and urethane resin particles having an average particle diameter of 4-13 μm and a durometer type A hardness, as measured in accordance with JIS K 6253, of 55-90.

(57) 要約: エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂と、エポキシ樹脂と、導電性フィラーと、平均粒子径が4 μm以上13 μm以下であるとともに、JIS K 6253に準拠して測定されたタイプAデュロメータ硬さが55以上90以下であるウレタン樹脂粒子を含有する導電性接着剤組成物を提供する。



WO 2017/204218 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：導電性接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板に使用される導電性接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、プリント配線板に、補強板や、電磁波シールドフィルムを貼り付けるために、接着性の樹脂組成物中に導電性フィラーを添加した導電性接着剤が使用されている。補強板や電磁波シールドフィルムをプリント配線板に貼り付ける際は、プリント配線板におけるカバーレイに開口部を形成して銅箔等からなる回路を露出させ、その開口部に導電性接着剤を充填し、当該回路と補強板や電磁波シールドフィルムとを電氣的に接続させている。

[0003] このような導電性接着剤としては、例えば、熱硬化性樹脂に、導電性フィラーと所定の比表面積を有するシリカ粒子を配合した接着剤が開示されている。そして、このようなシリカ粒子を配合することにより、電磁波シールドフィルム全体の柔軟性を損なうことなく、絶縁層の損傷を抑制できると記載されている（例えば、特許文献1参照）。また、所定の酸価を有するポリウレタンポリウレア樹脂と、エポキシ樹脂とを含有する接着剤組成物からなる接着シートが開示されている。そして、このような接着シートを使用することにより、耐リフロー性が向上すると記載されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-53412号公報

特許文献2：特許第4806944号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、一般に、導電性接着剤は、リフロー工程（例えば、270℃で1

0秒間)に曝すと、導電性、及びプリント配線板との密着性が低下するため、耐リフロー性（リフロー工程に耐えることができる高い耐熱性、及びリフロー工程後における導電性とプリント配線板との高い密着性）が求められる。また、近年、電子基板が小型化する傾向にあることから、カバーレイに設けられる開口部の孔径も小さくなる傾向にある。

[0006] しかし、上記特許文献1に記載の接着剤においては、シリカ粒子を添加すると熱硬化性樹脂の比率が低下するため、補強板やプリント配線板との接着性が低下するという問題があった。

[0007] また、上記特許文献2に記載の接着シートにおいては、接着剤組成物をカバーレイの開口部に充填後、リフロー工程に曝すと、接続抵抗値が増大するため、耐リフロー性が不十分であるという問題があった。

[0008] そこで、本発明は、上記問題を鑑みてなされたものであり、リフロー後においても、優れた導電性、及びプリント配線板との密着性を確保できる導電性接着剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本発明の導電性接着剤組成物は、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂と、エポキシ樹脂と、導電性フィラーとを含有し、平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ 以上 $13\ \mu\text{m}$ 以下であるとともに、JIS K 6253に準拠して測定されたタイプAデュロメータ硬さが55以上90以下であるウレタン樹脂粒子を更に含有することを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、リフロー後においても、優れた導電性、及びプリント配線板との密着性を有する導電性接着剤組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態に係る導電性接着フィルムの断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係るシールドプリント配線板の断面図である。

[図3]本発明の実施形態に係るシールドプリント配線板の断面図である。

[図4]本発明の実施形態に係るシールドプリント配線板の断面図である。

[図5]実施例で使用するフレキシブル基板の断面図である。

[図6]実施例における電気抵抗値の測定方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の導電性接着剤組成物について具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において、適宜変更して適用することができる。

[0013] 本発明の導電性接着剤組成物は、熱硬化性樹脂、導電性フィラー（H）、及びウレタン樹脂粒子（I）を含む導電性接着剤組成物である。

[0014] 熱硬化性樹脂は特に限定されず、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリウレタンウレア系樹脂、メラミン系樹脂、及びアルキッド系樹脂等を使用することができる。これらは単独でもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、優れた耐リフロー性を得る観点から、熱硬化性樹脂は、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂であることが好ましい。このような熱硬化性樹脂としては、エポキシ基変性ポリエステル樹脂、エポキシ基変性ポリアミド樹脂、エポキシ基変性アクリル樹脂、エポキシ基変性ポリウレタンポリウレア樹脂、カルボキシル基変性ポリエステル樹脂、カルボキシル基変性ポリアミド樹脂、カルボキシル基変性アクリル樹脂、カルボキシル基変性ポリウレタンポリウレア樹脂等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基変性ポリエステル樹脂、カルボキシル基変性ポリアミド樹脂、カルボキシル基変性ポリウレタンポリウレア樹脂が好ましい。

[0015] 熱硬化性樹脂がカルボキシル基変性熱硬化性樹脂である場合には、その酸価が2～100 mg KOH/gであることが好ましく、2～50 mg KOH/gがより好ましく、3～30 mg KOH/gであることがさらに好ましい。酸価が2 mg KOH/g以上であると後述するエポキシ樹脂と十分に硬化するため、導電性接着剤組成物の耐熱性が良好となる。また、酸価が100 mg KOH/g以下であると、後述するエポキシ樹脂と十分に硬化するため、導電性接着剤組成物のピール強度が良好となる。

[0016] (カルボキシル基変性ポリエステル樹脂)

カルボキシル基変性ポリエステル樹脂は、例えば、水酸基含有ポリエステル樹脂と、分子内に3個以上のカルボキシル基を有する多塩基酸もしくはその無水物とを反応させて得ることができる。

[0017] また、水酸基含有ポリエステル樹脂は、ジオールと二塩基酸もしくは二塩基酸無水物又は二塩基酸のジアルキルエステルとを反応させて得ることができる。

[0018] ジオールとしては、例えば、炭素原子数2～12の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族化合物のジオール、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、もしくは3-メチル-1,5-ペンタンジオール、あるいは、炭素原子数6～15の芳香族化合物のジオール、具体的には、ビスフェノールAもしくはビスフェノールFにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加したもの、ヘキシレングリコール、水添ビスフェノールA等の脂肪族二価アルコール等を挙げることができる。

[0019] 前記ジオールと反応させる二塩基酸もしくは二塩基酸無水物としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又はそれらの無水物を挙げることができる。

[0020] 芳香族ジカルボン酸又はその無水物としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、又は(無水)フタル酸等を挙げることができる。なお、本明細書においては、例えば、「(無水)フタル酸」は、フタル酸

と無水フタル酸とを集合的に意味する。

[0021] 脂環式ジカルボン酸又はその無水物としては、例えば、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等を挙げることができる。脂肪族ジカルボン酸又はその無水物としては、例えば、（無水）コハク酸、フマル酸、（無水）マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ハイミック酸等を挙げることができる。

[0022] 前記ジオールと反応させる二塩基酸のジアルキルエステルとしては、例えば、前記二塩基酸と炭素原子数1～18の直鎖状もしくは分岐状のアルキルアルコールとのエステル化物を挙げることができる。炭素原子数1～18の直鎖状もしくは分岐状のアルキルアルコールとしては、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、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、アセチルイソプロピルアルコール、ネオヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、又はオクタデシルアルコールを挙げることができる。

[0023] 二塩基酸のジアルキルエステルとして好ましい化合物は、ジメチルフタル酸、ジメチルイソフタル酸である。

[0024] カルボキシル基含有ポリエステル樹脂は、水酸基を有するポリエステル樹脂と、分子内に3個以上（好ましくは3個又は4個）のカルボキシル基を有する多塩基酸もしくはその無水物とを反応させて得ることができる。

[0025] 分子内に3個以上のカルボキシル基を有する多塩基酸もしくはその無水物としては、例えば、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸、又はエチレングリコールビストリメリテート二無水物等を挙げることができる。

[0026] （カルボキシル基変性ポリアミド樹脂）

カルボキシル基変性ポリアミド樹脂は、例えば、ジカルボン酸、トリカル

ボン酸、テトラカルボン酸二無水物等の多価カルボン酸成分と有機ジイソシアネート若しくはジアミンから縮合反応により合成される。

[0027] 上記多価カルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、オキシジ安息香酸等の芳香族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ジフェニルスルホンテトラカルボキシリックジアンハイドライド、ベンゾフェノンテトラカルボキシリックジアンハイドライド等の芳香族カルボン酸無水物などが挙げられる。なお、これらは、単独または2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0028] 上記有機ジイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、水添m-キシレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。これらは、単独または2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0029] なお、上記有機ジイソシアネートの代わりにジアミンも使用できる。ジアミンとしてはフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。

[0030] (カルボキシル基変性ポリウレタンポリウレア樹脂)

カルボキシル基変性ポリウレタンポリウレア樹脂は、ポリオール化合物 (A)、ジイソシアネート化合物 (B) 及びカルボキシル基を有するジオール化合物 (C) を反応させて得られるウレタンプレポリマー (D) と、ポリアミノ化合物 (E) とを反応させて得られるポリウレタンポリウレア樹脂 (F) であることが好ましい。

[0031] <ポリオール化合物 (A)>

本発明におけるポリオール化合物は特に限定されず、ウレタン合成に用いられる公知のポリオールを用いることができる。このようなポリオールとしては、例えば、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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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実例としては、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。

[0035] 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。

[0036] ポリオール化合物（A）の数平均分子量（ M_n 、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。ポリオール化合物（A）の数平均分子量（ M_n ）が500未満であると、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、ポリオール化合物（A）は、単独または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0037] なお、ウレタンプレポリマー（D）を得るための反応成分として、必要に応じて、短鎖ジオール成分及び／又はジアミン成分を用いることも好ましい。これによりポリウレタンポリウレア樹脂（F）の硬さ、粘度などの制御が容易になる。短鎖ジオール成分の具体例としては、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ができる。

[0038] ジアミン化合物の具体例としては、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ができる。これらのジアミン化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0039] <ジイソシアネート化合物（B）>

本発明におけるジイソシアネート化合物（B）は特に限定されないが、ポリウレタンの製造に用いられている従来公知のジイソシアネート化合物を用いることができる。ジイソシアネート化合物（B）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(フェニレンジイソシアネート)(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、ベンジンジイソシアネート、o-ニトロベン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、メチレンビス(4-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XD I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。

[0040] <カルボキシル基を有するジオール化合物(C)>

本発明におけるカルボキシル基を有するジオール化合物(C)は特に限定されないが、例えば、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。中でも、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。

[0041] <ウレタンプレポリマー (D)>

本発明のウレタンプレポリマー (D) は、上述のポリオール化合物 (A)、ジイソシアネート化合物 (B) 及びカルボキシル基を有するジオール化合物 (C) を反応させて得られる。

[0042] 反応の際には、ポリオール化合物 (A) とカルボキシル基を有するジオール化合物 (C) とのヒドロキシル基に対するジイソシアネート化合物 (B) との当量比は、1. 1～2. 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、機械強度の高い導電性接着剤組成物が得られる点で好ましい。反応温度は特に制限されるものではないが、60～100℃で行う態様を挙げることができる。

[0043] <反応停止剤>

ポリオール化合物 (A)、ジイソシアネート化合物 (B) 及びカルボキシル基を有するジオール化合物 (C) を反応させてウレタンプレポリマー (D) を得る際、ウレタンプレポリマーの分子量を調整することを目的として、必要に応じて反応停止剤を使用することができる。反応停止剤としては、モノアルコール化合物やモノアミン化合物、アルカノールアミン化合物等を使用することができる。モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール等を使用することができる。また、モノアミン化合物としては、ブチルアミン、ジブチルアミン等を使用することができる。また、アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等を使用することができる。

[0044] <ポリアミノ化合物 (E)>

本発明におけるポリアミノ化合物 (E) は特に限定されないが、ポリウレア樹脂の製造に用いられている従来公知のポリアミノ化合物を用いることができる。ポリアミノ化合物 (E) の具体例としては、エチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,

3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,2-プロパンジアミン等のジアミン類；アミノエチルエタノールアミン、アミノプロピルエタノールアミン、アミノヘキシルエタノールアミン、アミノエチルプロパノールアミン、アミノプロピルプロパノールアミン、アミノヘキシルプロパノールアミン等のアミノアルキルアルコールアミン類等の化合物が挙げられる。

[0045] <ポリウレタンポリウレア樹脂 (F)>

本発明におけるポリウレタンポリウレア樹脂 (F) の重量平均分子量は、通常、50000～100000である。

[0046] <エポキシ樹脂>

本発明におけるエポキシ樹脂は特に限定されないが、一分子に2個以上のエポキシ基を有する公知のエポキシ樹脂を用いることができる。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、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、ゴム変性エポキシ樹脂等を使用することができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を混合してもよい。

[0047] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、800～100000であることが好ましい。これにより、補強板との密着力がより向上するという点で好ましい。

[0048] 2種以上のエポキシ樹脂を併用する場合には、エポキシ当量が800～1

0000であるエポキシ樹脂と、エポキシ当量が90～300であるエポキシ樹脂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、エポキシ当量が800～10000であるエポキシ樹脂とエポキシ当量が90～300であるエポキシ樹脂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。

[0049] エポキシ当量が800～10000であるエポキシ樹脂は、補強板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、上記エポキシ当量が800～10000であるエポキシ樹脂としては、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。

[0050] エポキシ当量が800～10000であるエポキシ樹脂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。

[0051] エポキシ当量が90～300であるエポキシ樹脂は、樹脂の耐熱性が上がるという効果が得られる点で好ましい。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、上記エポキシ当量が90～300であるエポキシ樹脂としては、常温で固体のものを使用することが好ましい。

[0052] 上記エポキシ当量が90～300であるエポキシ樹脂は、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。

[0053] 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ることができる。

[0054] 上述したようなエポキシ当量が90~300であるエポキシ樹脂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）等を挙げるることができる。

[0055] また、上記エポキシ当量が90~300であるエポキシ樹脂としてノボラック型のエポキシ樹脂を使用する場合は、上記エポキシ当量が800~10000であるエポキシ樹脂は、常温で固体であるノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を使用することが好ましい。上記接着層をノボラック型エポキシ樹脂のみからなるものとする、密着性が充分ではないという点で問題があるため、エポキシ当量が800~10000であるエポキシ樹脂として、このようなノボラック型エポキシ樹脂以外のものを使用することが好ましい。

[0056] 本発明において、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂とエポキシ樹脂との比率は、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂100質量部に対して、エポキシ樹脂が50～500質量部であることが好ましく、より好ましくは50～300質量部であり、本接着後の密着性に着目すると、更に好ましくは50～200質量部である。比率を上記の範囲内とすることで、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂との架橋の度合いが好適に調整され、導電性接着剤組成物や電磁波シールドフィルムの可撓性、プリント配線板との密着性が良好となるからである。特に、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂100質量部に対して、エポキシ樹脂が50質量部以上であることで耐リフロー性、本接着後の密着性、樹脂板との密着性が向上し、一方、500質量部以下であることで、金めっきなどの金属材料への密着性が向上する。

[0057] <導電性フィラー>

本発明の導電性接着フィルムは、導電性フィラー(H)を含有する。上記導電性フィラー(H)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、還元法により作成することができる。

[0058] また、特に、フィラー同士の接触を得やすくするために、導電性フィラーの平均粒子径が3～50 μ mとすることが好ましい。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る。

[0059] 上記導電性フィラー(H)は、接続抵抗、コストの観点から、銀粉、銀コート銅粉、銅粉からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

[0060] 上記導電性フィラー(H)は、導電性接着剤組成物の全量に対して40～90質量%の割合で含まれることが好ましい。

[0061] また、導電性接着フィルムには、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。

[0062] <ウレタン樹脂粒子>

本発明の導電性接着剤組成物に含有されるウレタン樹脂粒子(1)は、4 μm 以上13 μm 以下の平均粒子径を有するものが使用され、5 μm 以上7 μm 以下であることが好ましい。

[0063] また、ここで言う「平均粒子径」とは、50%粒径(D50)を指し、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置(日機装(株)製、ナノトラック(登録商標)粒度分布測定装置UPA-EX150)等により測定できる。

[0064] また、本発明のウレタン樹脂粒子(1)は、JIS K 6253に準拠し、タイプAデュロメータにより測定された硬度(タイプAデュロメータ硬さ)が55以上90以下の範囲のものが使用される。これは、硬度が55未満の場合は、耐リフロー性が不十分となる場合があるからであり、また、硬度が90よりも大きい場合は、密着強度が不十分となる場合があるためである。

[0065] 以上より、本発明の導電性接着剤組成物においては、ウレタン樹脂粒子(1)の平均粒子径を4 μm 以上13 μm 以下に設定するとともに、ウレタン樹脂粒子(1)の硬度を55以上90以下に設定するため、リフロー後においても、優れた導電性、及びプリント配線板との密着性に優れた導電性接着剤組成物を得ることが可能になる。

[0066] また、導電性接着剤組成物の全量に対するウレタン樹脂粒子(1)の配合量は、3~30質量%であることが好ましい。これは、配合量が3質量%未満、及び配合量が10質量%よりも大きい場合は、接続抵抗値が不安定になる場合があるためである。

[0067] <硬化剤>

本発明の導電性接着フィルムは、必要に応じて硬化剤を含有してもよい。上記硬化剤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硬化剤を用いることができる。

[0068] 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(フェニレンジイソシアネート)(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。

[0069] 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事ができる。

[0070] 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事ができる。

[0071] 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。

[0072] これらの硬化剤は、適量であれば耐熱性等の向上に有効である。但し、硬化剤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、硬化剤の使用量は、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂の樹脂成分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。

[0073] 本発明の導電性接着フィルムは、前記硬化剤の硬化を促進させるために、イミダゾール系の硬化促進剤を併用してもよい。上記硬化促進剤としては特に限定されず、例えば、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル)エチル-S-トリアジン、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、5-シアノ-2-フェニルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'メチルイミダゾリル-(1')]エチル-S-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール等のようにイミダゾール環にアルキル基、エチルシアノ基、水酸基、アジン等が付加された化合物等が挙げられる。これらの

硬化促進剤は、適量であれば耐熱性等の向上に有効である。但し、硬化促進剤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、硬化促進剤の使用量は、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂の樹脂成分100質量部に対して0.01~1.0質量部が好ましい。

[0074] <導電性接着フィルム>

図1に示すように、本発明の導電性接着フィルム1は、剥離性基材2（離型フィルム）と、剥離性基材2の表面上に、上述の導電性接着剤組成物をコーティングすることにより形成された導電性接着剤層4とを備えている。なお、コーティング方法は特に限られず、ダイコート、リップコート、コンマコート等に代表される公知のコーティング機器を用いることができる。なお、離型性基材2に導電性接着剤組成物をコーティングする際の条件は、適宜設定すればよい。

[0075] 離型性基材2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を、導電性接着剤層4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、離型性基材2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。

[0076] また、導電性接着剤層4の厚みは15~100 μ mであることが好ましい。15 μ mより薄いと、埋め込み性が不十分になり、グラウンド回路との十分な接続が得られない場合があり、100 μ mより厚くなると、コスト的に不利であり薄膜化の要求に応えられなくなる。このような厚みに設定することにより、基材に凹凸が存在する場合に適度に流動するため、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。

[0077] <異方性導電性接着剤層、等方性導電性接着剤層>

本発明の導電性接着剤組成物は、使用目的に応じて、異方性導電性接着剤層や等方性導電性接着剤層として使用することができる。例えば、補強板と接着するための導電性接着フィルムとして本発明の導電性接着剤組成物を使

用する場合には、等方性導電性接着剤層として使用することができる。

[0078] また、金属層を有する電磁波シールドフィルムの場合、等方性導電性接着剤層又は異方性導電性接着剤層として使用することができるが、異方性導電性接着剤層として使用することが好ましい。

[0079] なお、これらは導電性フィラー（H）の配合量によって、いずれかの接着剤層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、導電性フィラーを導電性接着剤組成物の全固形分中で5質量%以上40質量%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（H）を導電性接着剤組成物の全固形分中で40質量%以上90質量%以下とすることが好ましい。

[0080] また、本発明の導電性接着剤を用いた導電性接着フィルムは、プリント配線板との密着性に優れるものであり、そのプリント配線板への密着性には、ポリイミドフィルムのような樹脂板への密着性と、金めっきされた銅箔や導電性補強板のような金属材料への密着性が含まれる。

[0081] <電磁波シールドフィルム>

図2に示すように、本発明の導電性接着剤組成物を用いた電磁波シールドフィルム20は、導電性接着剤層4と、導電性接着剤層4の表面に設けられた保護層13とを有する。保護層13としては、絶縁性を有するもの（即ち、絶縁性樹脂組成物により形成されたもの）であれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。また、保護層13として、上述した導電性接着剤層4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。また、保護層13は、材質又は硬度若しくは弾性率等の物性が異なる2層以上の積層体であってもよい。

[0082] また、保護層13の厚さは、特に限定されず、必要に応じて適宜設定することができるが、1 μ m以上（好ましくは4 μ m以上）、20 μ m以下（好ましくは10 μ m以下、より好ましくは5 μ m以下）とすることができる。

[0083] また、保護層13には、必要に応じて硬化促進剤、粘着性付与剤、酸化防止剤、顔料、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤、充填剤

、難燃剤、粘度調節剤、ブロッキング防止剤等が含まれていてもよい。

[0084] また、この電磁波シールドフィルム20は、例えば、剥離性フィルムの一方の面に保護層用の樹脂組成物をコーティングして乾燥させることにより、保護層13を形成し、次に、保護層13上に、上述の導電性接着剤組成物をコーティングして乾燥させて導電性接着剤層4を形成する方法が挙げられる。

[0085] 導電性接着剤層4及び保護層13を形成する方法としては、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、スピコート方式、ディップコート方式等を使用することができる。

[0086] 電磁波シールドフィルム20は、熱プレスによってプリント配線板上に接着させることができる。電磁波シールドフィルム20の導電性接着剤層4は、加熱により軟かくなり、加圧により、プリント配線板上に設けられたグラウンド部に流れ込む。これによって、グラウンド回路と導電性接着剤とが電氣的に接続され、シールド効果を高めることができる。

[0087] また、この電磁波シールドフィルム20は、例えば、図2に示すシールドプリント配線板30に用いることができる。このシールドプリント配線板30は、プリント配線板40と、電磁波シールドフィルム20と備えている。

[0088] プリント配線板40は、ベース基板41と、ベース基板41上に形成されたプリント回路（グラウンド回路）42と、ベース基板41上において、プリント回路42に隣接して設けられた絶縁性接着剤層43と、絶縁性接着剤層43を覆うように設けられた絶縁性のカバーレイ44とを有している。なお、絶縁性接着剤層43とカバーレイ44により、プリント配線板40の絶縁層が構成され、絶縁性接着剤層43とカバーレイ44には、プリント回路42の一部を露出するための開口部45が形成されている。

[0089] ベース基板41、絶縁性接着剤層43及びカバーレイ44は、特に限定されず、例えば、樹脂フィルム等とすることができる。この場合、ポリプロピ

レン、架橋ポリエチレン、ポリエステル、ポリベンゾイミダゾール、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリエーテルイミド、又はポリフェニレンサルファイド等の樹脂により形成することができる。プリント回路42は、例えば、ベース基板41上に形成された銅配線パターン等とすることができる。

[0090] 次に、シールドプリント配線板30の製造方法について説明する。プリント配線板40上に、電磁波シールドフィルム20を載置し、プレス機で加熱しつつ加圧する。加熱により柔らかくなった接着剤層4の一部は、加圧により開口部45に流れ込む。これにより、電磁波シールドフィルム20がプリント配線板40に接着剤層4を介して貼り付けられる。

[0091] <金属層を有する電磁波シールドフィルム>

また、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。金属層を有することにより、より優れた電磁波シールド性能を得ることができる。

[0092] より具体的には、例えば、図3に示すように、本発明の導電性接着剤組成物を用いた電磁波シールドフィルム21は、金属層（シールド層）14と、金属層14の第1の面側に設けられた導電性接着剤層4と、金属層14の第1の面とは反対側の第2の面側に設けられた保護層13とを備えている。

[0093] 金属層14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、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、選択することができる。

[0094] また、金属層14の厚みは、特に限定されず、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $8\mu\text{m}$ に設定することができる。なお、金属層14の形成方法としては、電解めっき法、無電解めっき法、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14は、金属箔や金属ナノ粒子であってもよい。

[0095] また、この電磁波シールドフィルム21は、例えば、図3に示すシールド

プリント配線板 31 に用いることができる。このシールドプリント配線板 31 は、上述のプリント配線板 40 と、電磁波シールドフィルム 21 と備えている。

[0096] 次に、シールドプリント配線板 31 の製造方法について説明する。プリント配線板 40 上に、電磁波シールドフィルム 21 を載置し、プレス機で加熱しつつ加圧する。加熱により柔らかくなった接着剤層 4 の一部は、加圧により開口部 45 に流れ込む。これにより、電磁波シールドフィルム 21 がプリント配線板 40 に接着剤層 4 を介して貼り付けられるとともに、金属層 14 とプリント配線板 40 のプリント回路 42 とが、導電性接着剤を介して接続され、金属層 14 とプリント回路 42 とが接続される。

[0097] <補強板を備えるシールドプリント配線板>

また、本発明の導電性接着剤組成物は、補強板を備えるシールドプリント配線板に使用できる。より具体的には、例えば、図 4 に示すシールドプリント配線板 32 に用いることができる。このシールドプリント配線板 32 は、プリント配線板 47 と、導電性接着剤層 4 と、導電性補強板 15 とを備えている。そして、プリント配線板 47 と導電性補強板 15 とが、本発明の導電性接着剤層 4 によって接着されるとともに、電氣的に接続されている。

[0098] また、プリント配線板 47 においては、プリント回路 42 の表面の一部にめっき層（例えば、金めっき層）46 が設けられ、このめっき層 46 が開口部 45 から露出する構成となっている。

[0099] なお、上述の図 2 に示すシールドプリント配線板 30 と同様に、めっき層 46 を設けずに、開口部 45 に流れ込んだ接着材層 4 を介して、プリント回路 42 と導電性補強板 15 とを、直接、接続する構成としてもよい。

[0100] 導電性補強板 15 は、電子部品が実装されたプリント配線板において、プリント配線板の屈曲に起因して、電子部品を実装した部位に歪みが生じ、電子部品が破損することを防止するために設けられる。この導電性補強板 15 としては、導電性を有する金属板等を使用することができ、例えば、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十分な強度を有する。

[0101] また、導電性補強板15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。導電性補強板15の厚みが、この範囲内であれば、導電性補強板15を接着した回路基板を、小型機器に無理なく内蔵でき、また、実装された電子部品を支えるのに十分な強度を有する。また、導電性補強板15の表面には、NiやAu等の金属層がめっき等によって形成されていてもよい。また、導電性補強板15の表面は、サンドブラストやエッチング等によって凹凸形状が付与されていてもよい。

[0102] 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、コンデンサー等のチップ部品などを挙げることができる。

[0103] 次に、シールドプリント配線板32の製造方法について説明する。まず、導電性補強板15上に導電性接着剤層4となる導電性接着フィルムを載置し、プレス機で加熱しつつ加圧することにより、補強板付き導電性接着フィルムを作製する。次に、プリント配線板47上に、補強板付き導電性接着フィルムを載置し、プレス機で加熱しつつ加圧する。加熱により柔らかくなった接着剤層4の一部は、加圧により開口部45に流れ込む。これにより、導電性補強板15がプリント配線板47に接着剤層4を介して貼り付けられるとともに、導電性補強板15とプリント配線板47のプリント回路42とが、導電性接着剤を介して接続され、導電性補強板15とプリント回路42とが導通状態となる。従って、導電性補強板15による電磁波遮蔽能を得ることができる。

[0104] なお、本発明の導電性接着剤組成物により形成された導電性接着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配線板を代表例として挙げることができるが、リジッドプリント配線板にも適用できることは言うまでもない。さらに、片面シールドの配線板に限らず、両面シールドの配線板にも適用できる。

実施例

[0105] 以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではなく、これらの実施例を本発明の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを発明の範囲から除外するものではない。

[0106] (実施例 1～6、比較例 1～5)

<導電性接着フィルムの作製>

表 1 に示す組成 (質量%) を有する実施例 1～6 及び比較例 1～5 の導電性接着フィルムを、下記の製造方法により製造した。

[0107] 表 1 に示す各材料を配合し、ペースト状の導電性接着剤組成物を作製した。なお、エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂として酸価 2 のポリウレタンポリウレア樹脂 3.5 質量部と酸価 2.6 のポリウレタンポリウレア樹脂 4.5 質量部の混合物を使用し、エポキシ樹脂として、フェノキシタイプのエポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製、商品名: j E R 4 2 7 5) 2.0 質量部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製、商品名: j E R 1 5 2) 2.0 質量部、ゴム変性エポキシ樹脂 (旭電化 (株) 製、商品名: E R P - 4 0 3 0) 5 質量部を使用し、ブロックイソシアネート硬化剤として、デュラネート 1 7 B - 6 0 P X (旭化成ケミカルズ (株) 製) を使用し、イミダゾール系硬化促進剤として、2 M A - O K (四国化成 (株) 製) を使用した。また、ウレタン樹脂粒子として、ウレタンビーズ (大日精化 (株) 製、商品名: ダイナミックビーズ) を使用した。また、シリカ粒子として、サイシリア 3 6 0 (富士シリシア化学 (株) 製、平均粒子径: $5 \mu\text{m}$) を使用した。

[0108] 次に、作製した導電性接着剤組成物を、離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム (セパレートフィルム) 上に、ドクターブレード (板状のヘラ) を用いてハンドコートし、 $100^{\circ}\text{C} \times 3$ 分の乾燥を行うことにより、導電性接着フィルムを作製した。なお、ドクターブレードは、作製する導電性接着フィルムの厚みにより、1 mil ~ 5 mil 品 (1 mil = $1/1000$ in)

000インチ=25.4 μ m)を適切に選択した。また、各実施例、及び各比較例においては、表1に記載の所定の厚みとなるように各導電性接着フィルムを作製した。また、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。

[0109] (実施例7)

表1に示す各材料を配合し、ペースト状の導電性接着剤組成物を作製した。なお、熱硬化性樹脂として、酸価12mgKOH/gのカルボキシル基変性ポリエステル樹脂(数平均分子量:15000、Tg:15°C)83質量部を使用し、エポキシ樹脂として、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量:220g/eq、Tg:90°C)7質量部を使用した。また、ウレタン樹脂粒子として、平均粒子径7 μ m、硬度74のウレタンビーズを10質量部使用した。

[0110] 次に、実施例1と同様にして、導電性接着フィルムを作製した。

[0111] (実施例8~13)

カルボキシル基変性ポリアミド樹脂の酸価と配合量、エポキシ樹脂の配合量、及びウレタン樹脂粒子の硬度を表2に示すように変更したこと以外は、実施例7と同様にして、ペースト状の導電性接着剤組成物、及び導電性接着フィルムを作製した。

[0112] (比較例6)

また、ウレタン樹脂粒子の代わりに平均粒子径4 μ mのシリカ粒子(富士シリシア化学(株)製、商品名:サイリシア350)を使用したこと以外は、実施例7と同様にして、ペースト状の導電性接着剤組成物、及び導電性接着フィルムを作製した。

[0113] (比較例7)

カルボキシル基変性ポリエステル樹脂の酸価と配合量、及びエポキシ樹脂の配合量を表2に示すように変更するとともに、ウレタン樹脂を使用しなかったこと以外は、実施例7と同様にして、ペースト状の導電性接着剤組成物、及び導電性接着フィルムを作製した。

[0114] (実施例14)

表3に示す各材料を配合し、ペースト状の導電性接着剤組成物を作製した。なお、熱硬化性樹脂として、酸価18mg KOH/gのカルボキシル基変性ポリアミド樹脂(数平均分子量:2000、Tg:30℃)71質量部使用し、エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(常温で液体、当量:180g/eq)/ビスフェノールA型エポキシ樹脂(常温で液体、当量:250g/eq)=90/10%の混合樹脂を10質量部使用した。また、ウレタン樹脂粒子として、平均粒子径が7μm、硬度が58のウレタンビーズを19質量部使用した。

[0115] 次に、実施例1と同様にして、導電性接着フィルムを作製した。

[0116] (実施例15~16)

ウレタン樹脂粒子の平均粒子径と硬度を表3に示すように変更したこと以外は、実施例14と同様にして、ペースト状の導電性接着剤組成物、及び導電性接着フィルムを作製した。

[0117] (比較例8)

カルボキシル基変性ポリアミド樹脂の配合量、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂/ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合樹脂の配合量を表3に示すように変更するとともに、ウレタン樹脂粒子を使用しなかったこと以外は、実施例14と同様にして、ペースト状の導電性接着剤組成物、及び導電性接着フィルムを作製した。

[0118] (比較例9)

ウレタン樹脂粒子の代わりに平均粒子径4μmのシリカ粒子(富士シリシア化学(株)製、商品名:サイリシア350)を使用したこと以外は、実施例14と同様にして、ペースト状の導電性接着剤組成物、及び導電性接着フィルムを作製した。

[0119]

[表1]

| | ポリウレタン ポリウレシア樹脂 | エポキシ樹脂 | ブロックイソシアネート 硬化剤 | イミダゾール系 硬化促進剤 | ウレタン樹脂粒子 | | | シリカ粒子 | 導電性粒子 | | 導電性 接着 フィルム |
|------|--------------------|--------------|--------------------|------------------|--------------|-------------------|-----------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|
| | 配合量 [質量%] | 配合量 [質量%] | 配合量 [質量%] | 配合量 [質量%] | 配合量 [質量%] | 平均 粒子径 [μm] | 硬度 [—] | 配合量 [質量%] | 配合量 [質量%] | 平均 粒子径 [μm] | 厚み [μm] |
| 実施例1 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 10 | 5 | 74 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例2 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 10 | 7 | 74 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例3 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 10 | 7 | 58 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例4 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 10 | 7 | 70 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例5 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 10 | 7 | 85 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例6 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 20 | 7 | 58 | — | 150 | 15 | 60 |
| 比較例1 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 10 | 3 | 74 | — | 150 | 15 | 60 |
| 比較例2 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 10 | 15 | 74 | — | 150 | 15 | 60 |
| 比較例3 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | 10 | 7 | 95 | — | 150 | 15 | 60 |
| 比較例4 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | — | — | — | 10 | 150 | 15 | 60 |
| 比較例5 | 49 | 40 | 1 | 0.01 | — | — | — | — | 150 | 15 | 60 |

[0120]

[表2]

| | ポリエステル樹脂 | | エポキシ樹脂 配合量[質量%] | ブロックイソシアネート 硬化剤 配合量[質量%] | イミダゾール系 硬化促進剤 配合量[質量%] | ウレタン樹脂粒子 | | | シリカ粒子 配合量 [質量%] | 導電性粒子 | | 導電性接着 フィルム 厚み[μm] |
|-------|--------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------|---------------|-------|-----------------------|--------------|---------------|-------------------------|
| | 配合量 [質量%] | 酸価 [mgKOH/g] | | | | 配合量 [質量%] | 平均粒子径 [μm] | 硬度[~] | | 配合量 [質量%] | 平均粒子径 [μm] | |
| 実施例7 | 83 | 12 | 7 | — | — | 10 | 7 | 74 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例8 | 78 | 5 | 12 | — | — | 10 | 7 | 74 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例9 | 78 | 5 | 12 | — | — | 10 | 7 | 58 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例10 | 78 | 5 | 12 | — | — | 10 | 7 | 85 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例11 | 78 | 12 | 12 | — | — | 10 | 7 | 74 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例12 | 78 | 12 | 12 | — | — | 10 | 7 | 70 | — | 150 | 15 | 60 |
| 実施例13 | 78 | 12 | 12 | — | — | 10 | 7 | 85 | — | 150 | 15 | 60 |
| 比較例6 | 83 | 12 | 7 | — | — | — | — | — | 10 | 150 | 15 | 60 |
| 比較例7 | 87 | 5 | 13 | — | — | — | — | — | — | 150 | 15 | 60 |

[0121] [表3]

| | ポリアミド樹脂 | | エポキシ樹脂 | ブロウインシアネート 硬化剤 | イミダゾール系 硬化促進剤 | ウレタン樹脂粒子 | | | シリカ粒子 | 導電性粒子 | | 導電性接着 フィルム |
|-------|--------------|-----------------|--------|-------------------|------------------|----------|---------------|-------|-------|--------------|---------------|---------------|
| | 配合量 [質量%] | 酸価 [mgKOH/g] | | | | 配合量[質量%] | 平均粒子径 [μm] | 硬度[-] | | 配合量 [質量%] | 平均粒子径 [μm] | |
| 実施例14 | 71 | 18 | 10 | - | - | 19 | 7 | 58 | - | 150 | 15 | 60 |
| 実施例15 | 71 | 18 | 10 | - | - | 19 | 7 | 74 | - | 150 | 15 | 60 |
| 実施例16 | 71 | 18 | 10 | - | - | 19 | 5 | 74 | - | 150 | 15 | 60 |
| 比較例8 | 87 | 18 | 13 | - | - | - | - | - | - | 150 | 15 | 60 |
| 比較例9 | 71 | 18 | 10 | - | - | - | - | - | 19 | 150 | 15 | 60 |

[0122] <ピール強度の測定>

次に、銅張積層板の銅箔の表面に形成された金めっきと導電性接着剤との密着性を、90°ピール試験により測定した。より具体的には、実施例1～16、比較例1～9において作製した導電性接着フィルムとSUS板製金属補強板（厚み：200 μ m）とを、プレス機を用いて温度：170℃、時間：3分、圧力：2MPaの条件で加熱加圧し、更に150℃で1時間加熱した後、セパレートフィルムを剥離して金属補強板付き導電性接着フィルムを作製した。

[0123] 次いで、ポリイミドからなるベース基板と、ベース基板の表面上に形成された銅箔と、銅箔の表面に形成された金めっき層とを備えた銅箔積層フィルムの金めっき層と、金属補強板付き導電性接着フィルムとを、上記熱圧着と同じ条件で接着した後、更にプレス機で温度：170℃、時間：30分、圧力：3MPaの条件で接着して、金属補強板付き銅箔積層フィルムを作製した。次いで、銅箔積層フィルムを、常温で引張試験機（島津製作所（株）製、商品名AGS-X50S）で引張速度50mm/分、剥離角度90°にて剥離し、破断時のピール強度の最大値を測定した。なお、ピール強度が9.5N/cm以上の場合を密着性に優れるものとして評価した。以上の結果を表4、表5に示す。

[0124] <金属補強板付き回路基板の作製>

次に、実施例1～16、比較例1～9において作製した導電性接着フィルム（セパレートフィルム付き）と金属補強板（SUS板の表面をNiめっきしたもの、厚み：200 μ m）とを、プレス機を用いて温度：120℃、時間：5秒、圧力：0.5MPaの条件で加熱加圧し、金属補強板付き導電性接着フィルムを作製した。次に、導電性接着フィルム上のセパレートフィルムを剥離し、フレキシブル基板に上記熱圧着と同じ条件で金属補強板付き導電性接着フィルムを接着した後、さらにプレス機で温度：170℃、時間：30分、圧力：3MPaの条件で接着して、金属補強板付き回路基板を作製した。なお、フレキシブル基板としては、図5に示すように、ポリイミドフ

ィルム 29 上に、表面の一部に金めっき層 22 が設けられた銅箔パターン 23 を形成し、その上にポリイミドフィルムからなるカバーレイ 24 が形成されたものを使用した。そして、このフレキシブル基板に、金属補強板 26 が設けられた導電性接着フィルム 25 を接着し、金属補強板付き回路基板を作製した。なお、カバーレイ 24 に、直径 0.8 mm のグラウンド接続部を模擬した開口部 27 を形成した。

[0125] <接続抵抗値の測定>

次に、実施例 1～16、比較例 1～9 において作製した金属補強板付き回路基板において、図 6 に示すように、金めっき層 22 が設けられた 2 本の銅箔パターン 23 間の電気抵抗値を抵抗計 28 で測定し、銅箔パターン 23 と金属補強板 26 との接続性を評価した。なお、接続抵抗が 0.1 Ω 未満の場合を導電性に優れるものとして評価した。以上の結果を表 4、表 5 に示す。

[0126] <耐リフロー性評価>

次に、作製した金属補強板付き銅箔積層フィルム（または金属補強板付き回路基板）の耐リフロー性の評価を行った。リフローの条件としては、鉛フリーハンダを想定し、金属補強板付き銅箔積層フィルム（または金属補強板付き回路基板）におけるポリイミドフィルムが 265℃ に 5 秒間曝されるような温度プロファイルを設定した。

[0127] そして、作製した実施例 1～16、比較例 1～9 の各金属補強板付き銅箔積層フィルムを熱風リフローに 3 回通過させた後、上述の方法により、リフロー後の破断時のピール強度の最大値を測定した。なお、ピール強度が 9.5 N/cm 以上の場合を、リフロー後の密着性に優れるものとして評価した。以上の結果を表 4、表 5 に示す。

[0128] また、作製した実施例 1～16、比較例 1～9 の各金属補強板付き回路基板を熱風リフローに 1 回、3 回、及び 5 回通過させた後、上述の方法により、リフロー後の接続抵抗値を測定した。なお、接続抵抗 0.1 Ω 未満の場合を、リフロー後において導電性に優れるものとして評価した。以上の結果を表 4、表 5 に示す。

[0129] [表4]

| | ピール強度[N/cm] | | 接続抵抗値[Ω] | | | | |
|------|-------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|--|
| | 初期値 | リフロー後(3回) | 初期値 | リフロー後(1回) | リフロー後(3回) | リフロー後(5回) | |
| 実施例1 | 10.9 | 16.3 | 0.08 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | |
| 実施例2 | 10.2 | 15.9 | 0.06 | 0.07 | 0.05 | 0.03 | |
| 実施例3 | 11.2 | 19.9 | 0.08 | 0.09 | 0.06 | 0.06 | |
| 実施例4 | 11.2 | 18.4 | 0.07 | 0.08 | 0.05 | 0.05 | |
| 実施例5 | 9.7 | 13.9 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | |
| 実施例6 | 10.3 | 14.8 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | |
| 比較例1 | 11.2 | 18.5 | 0.12 | 0.18 | 0.10 | 0.08 | |
| 比較例2 | 9.4 | 15.7 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | |
| 比較例3 | 8.9 | 15.4 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | |
| 比較例4 | 7.8 | 11.1 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | |
| 比較例5 | 10.9 | 15.2 | 0.21 | 0.28 | 0.18 | 0.16 | |

[0130]

[表5]

| | ピール強度 [N/cm] | | 接続抵抗値 [Ω] | | | |
|-------|--------------|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 初期値 | リフロー後(3回) | 初期値 | リフロー後(1回) | リフロー後(3回) | リフロー後(5回) |
| 実施例7 | 13.0 | 14.0 | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 0.04 |
| 実施例8 | 13.9 | 16.0 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 |
| 実施例9 | 15.1 | 15.5 | 0.09 | 0.06 | 0.06 | 0.05 |
| 実施例10 | 11.4 | 14.0 | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.07 |
| 実施例11 | 13.0 | 13.9 | 0.09 | 0.07 | 0.05 | 0.05 |
| 実施例12 | 15.2 | 15.1 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.05 |
| 実施例13 | 11.2 | 11.9 | 0.09 | 0.09 | 0.08 | 0.07 |
| 実施例14 | 17.3 | 15.6 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 |
| 実施例15 | 18.1 | 19.0 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.04 |
| 実施例16 | 15.6 | 15.2 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.05 |
| 比較例6 | 11.0 | 9.0 | 0.12 | 0.11 | 0.10 | 0.08 |
| 比較例7 | 15.6 | 16.2 | 0.60 | 0.60 | 0.55 | 0.55 |
| 比較例8 | 18.9 | 19.1 | 0.23 | 0.34 | 0.35 | 0.41 |
| 比較例9 | 16.3 | 8.7 | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.05 |

[0131] 表4～5に示すように、平均粒子径が4 μm 以上13 μm 以下であって、硬度が55以上90以下であるウレタンビーズを使用した実施例1～16は、リフロー前後において、優れた導電性を有するとともに、銅箔積層フィルムとの密着性に優れていると言える。

[0132] 一方、ウレタンビーズの平均粒子径が小さい（即ち、3 μm である）比較

例1においては、ウレタンビーズを使用していない比較例5, 7~8と同様に、リフロー前後において、接続抵抗が十分に低下していないと言える。

[0133] また、ウレタンビーズの平均粒子径が大きい（即ち、 $15\mu\text{m}$ である）比較例2、及びウレタンビーズの硬度が大きい（即ち、95である）比較例3においては、銅箔積層フィルムとの密着性（リフロー前）が不十分であると言える。

[0134] また、ウレタンビーズの代わりにシリカ粒子（平均粒子径： $5\mu\text{m}$ ）を使用した比較例4においては、銅箔積層フィルムとの密着性（リフロー前）が不十分であると言える。

[0135] また、ウレタンビーズの代わりにシリカ粒子（平均粒子径： $4\mu\text{m}$ ）を使用した比較例6においては、銅箔積層フィルムとの密着性（リフロー後）が不十分であると言える。

[0136] また、ウレタンビーズの代わりにシリカ粒子（平均粒子径： $4\mu\text{m}$ ）を使用した比較例9においては、銅箔積層フィルムとの密着性（リフロー後）が不十分であると言える。

産業上の利用可能性

[0137] 以上説明したように、本発明は、プリント配線板に使用される導電性接着剤組成物に適している。

符号の説明

- [0138]
- 1 導電性接着フィルム
 - 2 剥離性基材
 - 4 導電性接着剤層
 - 13 保護層
 - 14 金属層
 - 15 導電性補強板
 - 20 電磁波シールドフィルム
 - 21 電磁波シールドフィルム
 - 30 シールドプリント配線板

- 3 1 シールドプリント配線板
- 3 2 シールドプリント配線板
- 4 0 プリント配線板
- 4 1 ベース基板
- 4 2 プリント回路
- 4 3 絶縁性接着剤層
- 4 4 カバーレイ
- 4 5 開口部
- 4 6 めっき層
- 4 7 プリント配線板

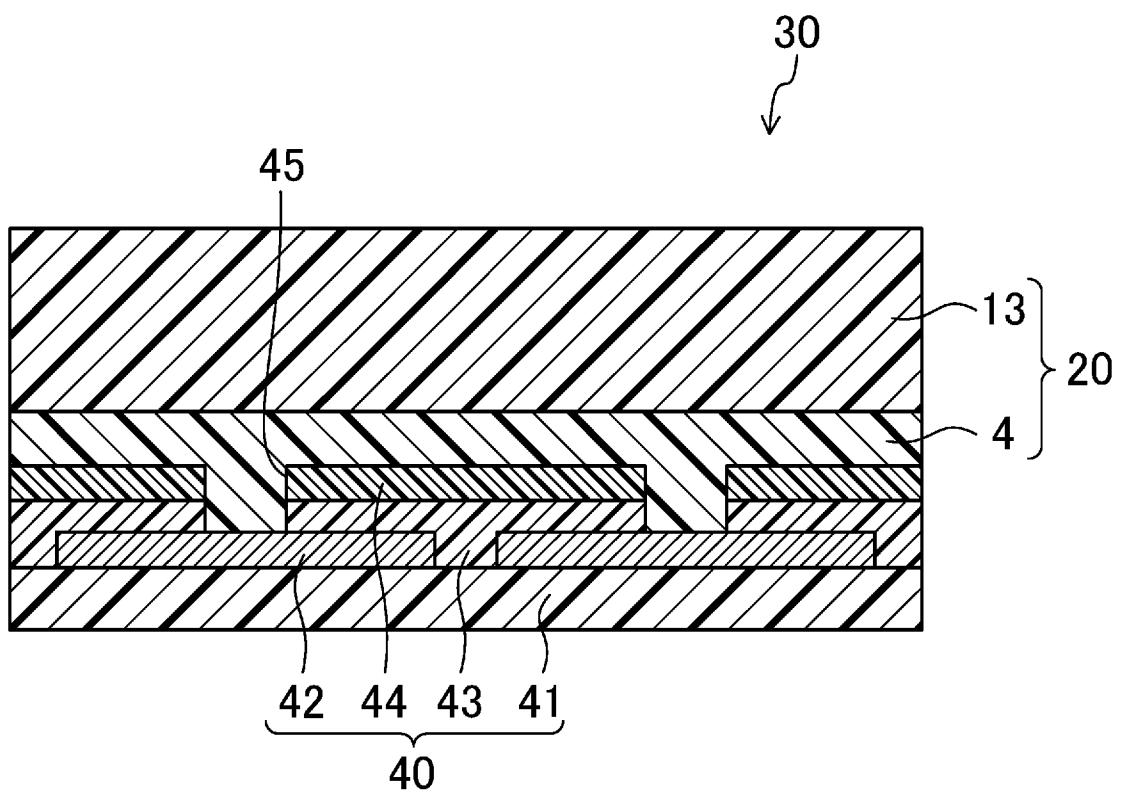
請求の範囲

- [請求項1] エポキシ基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂と、エポキシ樹脂と、導電性フィラーとを含有する導電性接着剤組成物において、平均粒子径が4 μm 以上13 μm 以下であるとともに、JIS K 6253に準拠して測定されたタイプAデュロメータ硬さが55以上90以下であるウレタン樹脂粒子を更に含有することを特徴とする導電性接着剤組成物。
- [請求項2] 前記導電性接着剤組成物の全量に対する前記ウレタン樹脂粒子の配合量が、3～30質量%であることを特徴とする請求項1に記載の導電性接着剤組成物。
- [請求項3] 前記熱硬化性樹脂が、カルボキシル基変性ポリエステル樹脂、カルボキシル基変性ポリアミド樹脂、及びカルボキシル基変性ポリウレタンポリウレア樹脂からなる群より選ばれる1種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の導電性接着剤組成物。
- [請求項4] 剥離性基材と、該剥離性基材の表面に設けられ、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の導電性接着剤組成物からなる導電性接着剤層とを備えることを特徴とする導電性接着フィルム。
- [請求項5] 絶縁性を有する保護層と、該保護層の表面に設けられ、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の導電性接着剤組成物からなる導電性接着剤層とを備えることを特徴とする電磁波シールドフィルム。
- [請求項6] プリント回路が形成されたベース基板と、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の導電性接着剤組成物からなる導電性接着剤層と、導電性補強板とを備え、
前記ベース基板と前記導電性補強板とが、前記導電性接着剤層によって電氣的に接続されていることを特徴とするプリント配線板。

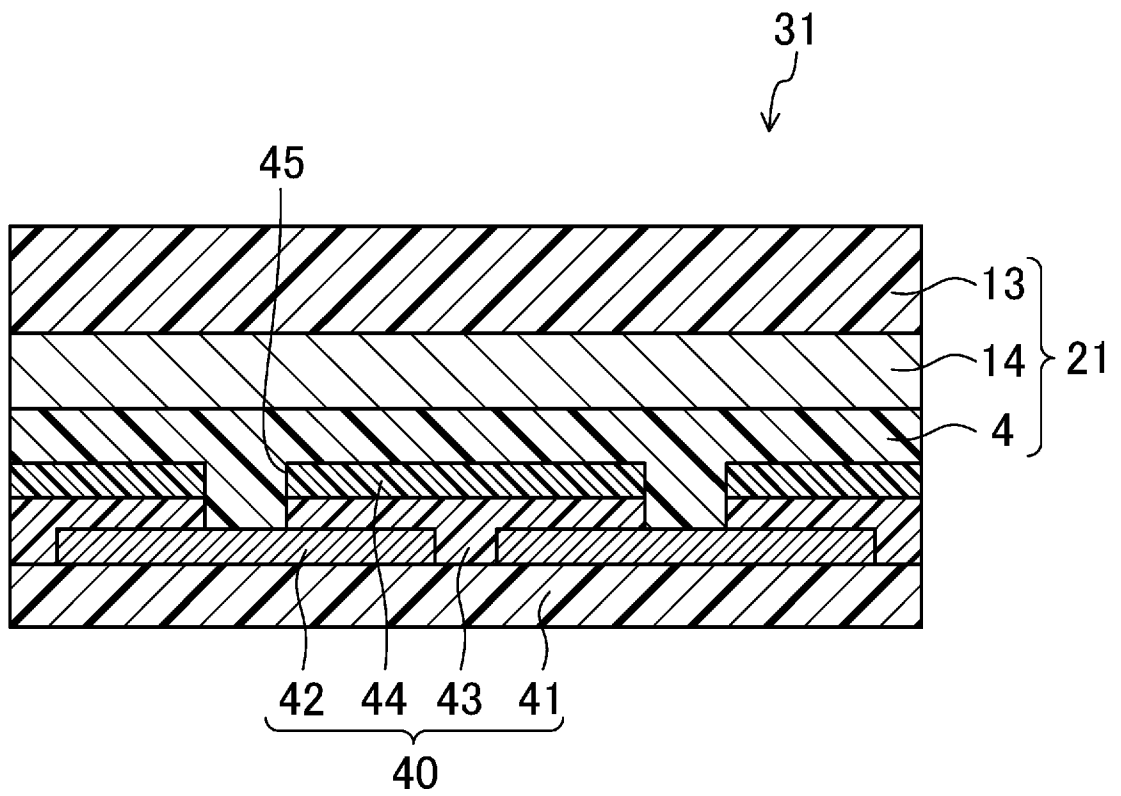
[図1]



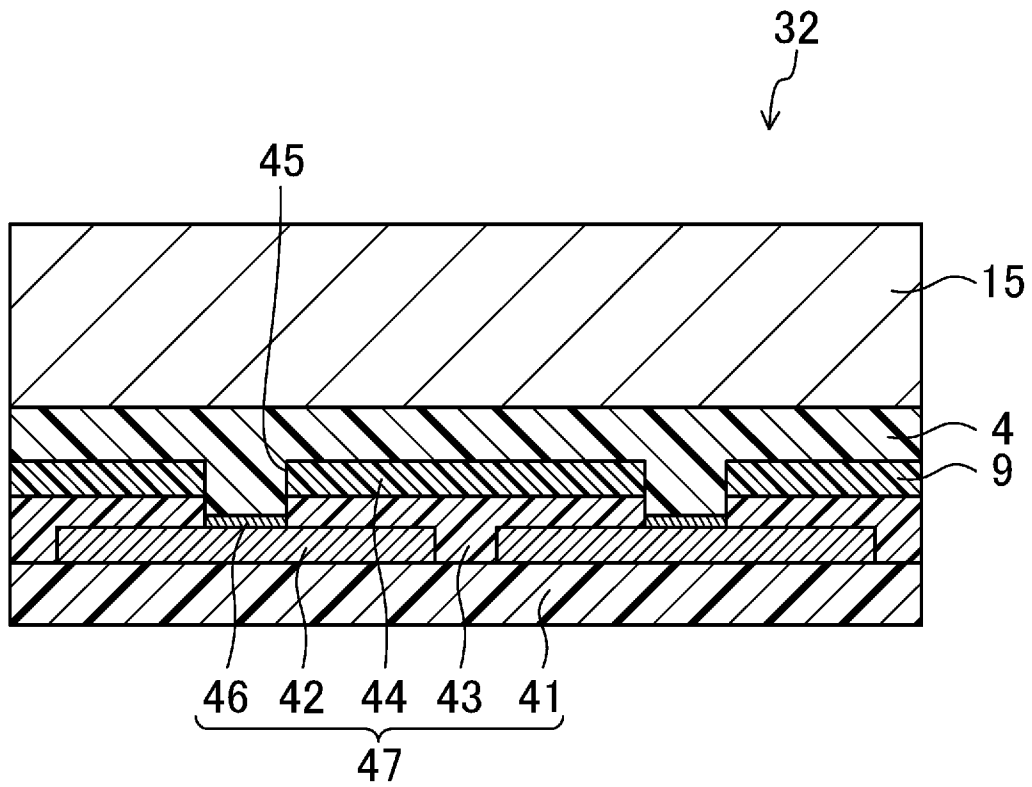
[図2]



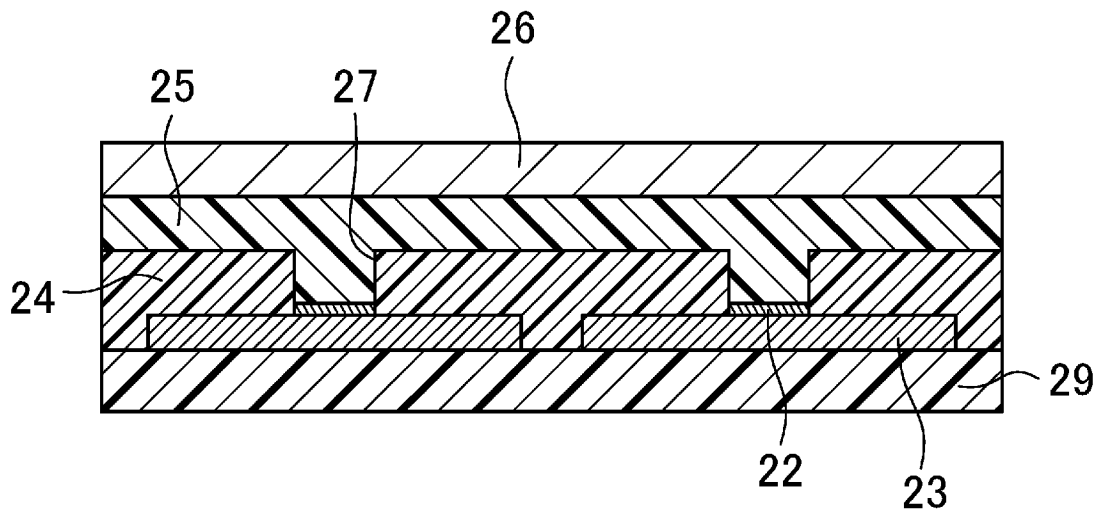
[図3]



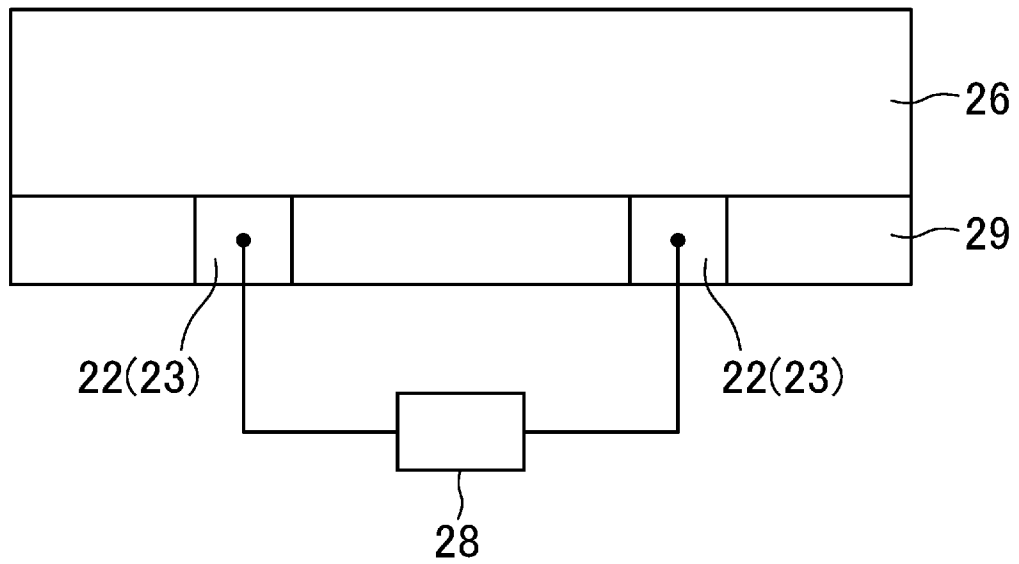
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/019210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J163/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H05K1/02(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i
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)
C09J163/00, C09J7/02, C09J9/02, C09J11/04, C09J175/04, H01B1/20, H01B5/14, H01B5/16, H05K1/02, H05K9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2016/076096 A1 (Dexerials Corp.), 19 May 2016 (19.05.2016), entire text & JP 2016-102204 A | 1-6 |
| A | JP 2013-181131 A (Dexerials Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), entire text & WO 2013/129438 A1 & CN 104145000 A & KR 10-2014-0138809 A | 1-6 |
| A | JP 2013-125858 A (Dexerials Corp.), 24 June 2013 (24.06.2013), entire text (Family: none) | 1-6 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 30 June 2017 (30.06.17) | Date of mailing of the international search report 11 July 2017 (11.07.17) |
|--|---|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2012-140594 A (Cheil Industries Inc.), 26 July 2012 (26.07.2012), entire text & KR 10-2012-0077912 A & CN 102533139 A | 1-6 |
| A | JP 2012-140589 A (Cheil Industries Inc.), 26 July 2012 (26.07.2012), entire text & US 2012/0168683 A1 & US 2014/0034882 A1 & US 2014/0042374 A1 & KR 10-2012-0076185 A & CN 102559075 A & JP 2016-189334 A | 1-6 |
| A | JP 2001-131527 A (Seiko Epson Corp.), 15 May 2001 (15.05.2001), entire text (Family: none) | 1-6 |
| E,A | JP 2017-101131 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 June 2017 (08.06.2017), entire text (Family: none) | 1-6 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J163/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J9/02(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, H01B1/20(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B5/16(2006.01)i, H05K1/02(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i

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))

Int.Cl. C09J163/00, C09J7/02, C09J9/02, C09J11/04, C09J175/04, H01B1/20, H01B5/14, H01B5/16, H05K1/02, H05K9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| A | WO 2016/076096 A1 (デクセリアルズ株式会社) 2016.05.19, 全文 & JP 2016-102204 A | 1-6 |
| A | JP 2013-181131 A (デクセリアルズ株式会社) 2013.09.12, 全文 & WO 2013/129438 A1 & CN 104145000 A & KR 10-2014-0138809 A | 1-6 |

☑ 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。

| | |
|---|--|
| * 引用文献のカテゴリー | の日の後に公表された文献 |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

| | |
|--|--|
| 国際調査を完了した日 30.06.2017 | 国際調査報告の発送日 11.07.2017 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 由美 電話番号 03-3581-1101 内線 3480 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2013-125858 A (デクセリアルズ株式会社) 2013. 06. 24, 全文 (ファミリーなし) | 1-6 |
| A | JP 2012-140594 A (チェイル インダストリーズ インコーポレイ テッド) 2012. 07. 26, 全文 & KR 10-2012-0077912 A & CN 102533139 A | 1-6 |
| A | JP 2012-140589 A (チェイル インダストリーズ インコーポレイ テッド) 2012. 07. 26, 全文 & US 2012/0168683 A1 & US 2014/0034882 A1 & US 2014/0042374 A1 & KR 10-2012-0076185 A & CN 102559075 A & JP 2016-189334 A | 1-6 |
| A | JP 2001-131527 A (セイコーエプソン株式会社) 2001. 05. 15, 全文 (ファミリーなし) | 1-6 |
| E, A | JP 2017-101131 A (太陽インキ製造株式会社) 2017. 06. 08, 全文 (ファミリーなし) | 1-6 |