



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105120643 B

(45)授权公告日 2019.04.19

(21)申请号 201510381360.5 *B32B 15/095(2006.01)*
 (22)申请日 2015.06.30 *B32B 27/08(2006.01)*
 (65)同一申请的已公布的文献号 *B32B 27/20(2006.01)*
 申请公布号 CN 105120643 A *B32B 7/06(2006.01)*
B32B 33/00(2006.01)
 (43)申请公布日 2015.12.02 审查员 罗婷
 (73)专利权人 保定乐凯新材料股份有限公司
 地址 071054 河北省保定市乐凯南大街6号
 (72)发明人 罗超 刘彦峰
 (74)专利代理机构 石家庄冀科专利商标事务所
 有限公司 13108
 代理人 李羨民 郭绍华
 (51)Int.Cl.
H05K 9/00(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
B32B 15/082(2006.01)

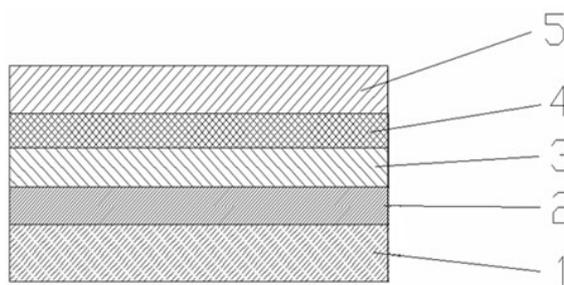
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜

(57)摘要

本发明公开了一种用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述电磁波屏蔽膜包含基材、离型层、绝缘保护层、金属层和热塑性导电胶层,所述热塑性导电胶层由杂化型热塑性聚酰胺亚胺、热塑性羟基聚氨酯、热塑性丙烯酸树脂、气相二氧化硅、导电金属粉、抗氧化剂组成。本发明具有如下优点:导电胶层具有热塑性,不需要冷藏储存,适应快速加工到柔性连接电路上,具有优异的附着牢度、接地填充性和台阶填充性。



1. 一种用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,其特征在于,所述电磁波屏蔽膜包含基材、离型层、绝缘保护层、金属层和热塑性导电胶层,所述热塑性导电胶层组分为:杂化型热塑性聚酰胺亚胺树脂5-10份,热塑性羟基聚氨酯树脂10-15份,热塑性丙烯酸树脂5-10份,气相二氧化硅5-10份,导电金属粉20-30份,抗氧化剂2-5份,溶剂40-53份;

所述杂化型热塑性聚酰胺亚胺树脂为硅杂化型的聚酰胺亚胺树脂;

所述热塑性羟基聚氨酯树脂为软化点在60-90℃的羟基聚氨酯树脂;

所述热塑性丙烯酸树脂为分子量在150000-300000之间,T_g值在40-60℃的丙烯酸酯共聚树脂;

制备按如下步骤进行:

首先制备热塑性导电胶,将混合溶剂、杂化型热塑性聚酰胺亚胺树脂、热塑性羟基聚氨酯树脂和热塑丙烯酸树脂在搅拌溶解槽中溶解混合均匀后,投入到分散槽中加入气相二氧化硅,分散30-50分钟后经过砂磨机砂磨3-5遍后,将物料加入到自转公转搅拌机中,加入树枝状金属粉,抽真空搅拌混合60-90分钟后,加入抗氧化剂再搅拌20-30分钟,将导电放出用于涂布导电胶层;

在PET基材上涂布离型层,经过固化后,在离型层表面涂布绝缘保护层,在绝缘保护层上真空蒸镀金属层,再在金属层上涂布热塑性导电胶层,得到用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

2. 根据权利要求1所述的电磁波屏蔽膜,其特征在于,所述气相二氧化硅是比表面积在100-200m²/g之间的气相二氧化硅;

所述导电金属粉是平均粒径为5-10μm的树枝状银包铜粉;

所述离型层为表面粗糙度在0.3-0.6μm,光泽度15-30Gs的磨砂亚光离型层。

3. 根据权利要求2所述的电磁波屏蔽膜,其特征在于,所述绝缘保护层厚度为2-3μm;所述金属层是真空镀银层或镀铜层,厚度为80-120nm。

4. 根据权利要求3所述的电磁波屏蔽膜,其特征在于,所述金属层厚度为100-110nm。

5. 根据权利要求4所述的电磁波屏蔽膜,其特征在于,所述热塑性导电胶层厚度为5-12μm。

6. 根据权利要求5所述的电磁波屏蔽膜,其特征在于,所述热塑性导电胶层厚度为8-10μm。

一种用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜

技术领域

[0001] 本发明涉及电子电路封装的屏蔽膜领域,特别涉及一种用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

背景技术

[0002] 随着电子产品轻薄化的需求、以及通讯系统的高频化所引发的电子组件内部及外部的电磁干扰问题逐渐严重,电磁屏蔽成为必然。3C产品,小型多功能电气对电磁屏蔽的要求也在不断提高。

[0003] 目前,对于电路板,包括柔性线路板,硬板,实现抗电磁干扰实用性和操作性兼具的方式是贴合电磁屏蔽膜,尤其是超薄电路,贴合电磁屏蔽膜具有轻薄化,高屏蔽效能的优势。公开号为CN101176388A、CN102047777A和 CN101772996A的中国专利文献公开的电磁波屏蔽膜,具有良好的屏蔽效能,但其导电胶层等主要功能涂层都是采用热固性的涂层,尤其是为了提高耐热,优先采用环氧固化类材料。需要180℃左右,3分钟层压后,再经过160℃,30分钟的固化,热固性导电胶才能具有与柔性电路板有优良的附着贴合性和导电填充性,导电填充要求的连接电阻要求小于1000 mΩ,热固性导电胶层在快速加工条件下,连接电阻大,导电填充性不足,附着牢度不足,不能快速加工应用到柔性电路板上。并且现有公知的热固性的电磁波屏蔽膜在常温下导电胶层保存期限短,需要冷藏保存,增加了储存、运输成本,缩短了用户应用的时间,增加了应用的成本。而随着平板电脑、智能手机等多功能3C产品的发展,屏蔽柔性连接的需求增加,较低的加工生产效率和较高的成本影响了在3C产品上的应用。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是针对现有技术存在的不足之处,提供一种用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述电磁波屏蔽膜包含基材、离型层、绝缘保护层、金属层和热塑性导电胶层组成,制备所述热塑性导电胶层的各组分及其重量份数为:杂化型热塑性聚酰胺亚胺树脂5-10份,热塑性羟基聚氨酯树脂10-15份,热塑性丙烯酸树脂 5-10份,气相二氧化硅5-10份,导电金属粉20-30份,抗氧化剂2-5份,溶剂40-53份。

[0007] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述的杂化型热塑性聚酰胺亚胺树脂优先硅杂化型的热塑性聚酰胺亚胺树脂。

[0008] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述热塑性羟基聚氨酯树脂是优选软化点在60-90℃的含羟基的聚氨酯树脂。

[0009] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述热塑性丙烯酸树脂是优选分子量在150000-300000之间,Tg值在40-60℃的丙烯酸酯共聚树脂。

[0010] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述气相二氧化硅是比表面积在100-200m²/g之间的气相二氧化硅。

[0011] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述导电金属粉是平均粒径为5-10μm的树枝状银包铜粉。

[0012] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述离型层为表面粗糙度在0.3-0.6μm,光泽度15-30Gs的磨砂亚光离型层。

[0013] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述绝缘保护层厚度为2-3μm。

[0014] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述金属层是真空镀银层或镀铜层,厚度为80-120nm。

[0015] 上述用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜,所述热塑性导电胶层厚度为5-12μm。

[0016] 与现有技术相比,本发明通过采用热塑性的导电胶层,摒弃单独的固化工序,从而提高了加工速度,适应快速加工的要求。

[0017] 本发明中的导电胶层使用三种热塑性树脂组合,并通过控制树脂之间的优化比例,形成耐热性的热塑性导电胶层,在保证耐热性和导电性的同时,保证了电磁波屏蔽膜的附着牢度和连接电阻长期稳定性。本发明的热塑性电磁波屏蔽膜降低了应用加工的成本,拓宽了电磁波屏蔽膜的应用范围。

附图说明

[0018] 图1 是本发明电磁波屏蔽膜的结构示意图。

[0019] 图中各标号表示为:1、基材,2、离型层,3、绝缘保护层,4、金属层,5、热塑性导电胶层。

具体实施方式

[0020] 本发明提供的具有快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜由基材、离型层、绝缘保护层、金属层和热塑性导电胶层组成。所述热塑性导电胶层组分为:杂化型热塑性聚酰胺亚胺树脂5-10份,热塑性羟基聚氨酯10-15份,热塑性丙烯酸树脂 5-10份,气相二氧化硅5-10份,导电金属粉20-30份,抗氧化剂2-5份,溶剂40-53份。

[0021] 所述杂化型热塑性聚酰胺亚胺树脂在导电胶层中作用是保证导电胶的耐热性满足后续回流焊等加工的要求,优选硅杂化型的聚酰胺亚胺树脂,适用本发明的聚酰胺亚胺树脂包括但不限于日本荒川化学的H901-2,H903等。

[0022] 所述热塑性羟基聚氨酯树脂在导电胶层中的作用是提供快速活化粘合特性,提供导电胶层与柔性线路板PI膜的附着牢度,并对金属具有优良的分散性。优选软化点在60-90℃的含羟基的聚氨酯树脂。适于本发明的聚氨酯树脂包括但不限于拜耳的desmocoll® 540/4,540/5等。

[0023] 所述热塑性丙烯酸树脂在导电胶层中的主要作用是提供树脂体系与金属粉之间的分散和附着,并提高导电胶层与金属镀层的附着。本发明中,热塑性丙烯酸树脂优选分子量在150000-300000之间,Tg值在40-60℃的丙烯酸酯共聚树脂。分子量小于150000,树脂的韧性和强度不足,会造成导电胶层强度的下降,分子量大于300000,树脂粘度大,涂布均匀性下降明显。适用于本发明的热塑性丙烯酸树脂包括但不限于罗门哈斯的B48N等。

[0024] 本发明中三种树脂组合使用,并选择三种树脂的合理比例,能够同时兼顾金属粉的分散和附着,耐热性和快速加工等性能。

[0025] 所述气相二氧化硅是比表面积在 $100-200\text{m}^2/\text{g}$ 之间的气相二氧化硅。气相二氧化硅的作用是降低导电胶中金属粉的沉降速度,并保证制造过程中收卷不回粘,提高储存的稳定性。适用于本发明的气相二氧化硅包括但不限于赢创德固赛的R972、R202,瓦克化学的H15、H17等。

[0026] 所述导电金属粉是平均粒径为 $5-10\mu\text{m}$ 的树枝状银包铜粉。树枝状银包铜粉的主要作用是提供优良的连接电阻,并补强屏蔽效能。适于本发明的树枝状金属粉包括但不限于三井金属工业株式会社的ACAX-225树枝状银包铜粉。

[0027] 所述抗氧化剂为通用的抗氧化剂,主要是提高导电胶层在储存和加工过程中的稳定性,如巴斯夫的B900、168等。

[0028] 所述溶剂为氮甲基吡咯烷酮、二甲苯、环己酮和丁酮的混合溶剂。

[0029] 所述离型层的作用是加工后将基材剥离,提供稳定的剥离效果和磨砂亚光的表面效果。为达到这一效果,离型层的表面粗糙度要控制在 $0.3-0.6\mu\text{m}$,光泽度 $15-30\text{Gs}$ 。离型层采用三聚氰胺树脂体系或氟树脂体系,并采用钛白粉和二氧化硅的复合填料,涂布到基膜上形成粗糙度 $0.3-0.6\mu\text{m}$,光泽度 $15-30\text{Gs}$ 的离型层。

[0030] 所述绝缘保护层主要提供电磁波屏蔽膜加工应用到线路上,表面的绝缘和保护作用。绝缘保护层有耐高温的树脂和炭黑填料组成。适用本发明耐高温树脂为具有优良柔韧性和表面硬度的树脂,如聚酰亚胺树脂、聚氨酯改性氨基树脂、聚氨酯改性紫外固化丙烯酸树脂等。炭黑的作用是提供黑色的表观,并降低表面的绝缘电阻,起到防静电的作用。绝缘保护层的厚度为 $2-3\mu\text{m}$,低于 $2\mu\text{m}$,耐磨性和保护作用不足,大于 $3\mu\text{m}$,柔韧性下降,耐弯折性不佳。

[0031] 所述金属层的作用是提供电磁波屏蔽的屏蔽效能,本发明的金属层是真空镀银层或镀铜层,优选真空镀银层,厚度为 $80-120\text{nm}$,优选 $100-110\text{nm}$,小于 80nm ,屏蔽效能小于 45dB ,大于 120nm ,耐弯折性不足,测试后屏蔽效能下降明显。

[0032] 所述导电胶层的厚度为 $5-12\mu\text{m}$,优先在 $8-10\mu\text{m}$,厚度小于 $5\mu\text{m}$,连接电阻不足,导电层涂布均匀性不足。厚度大于 $12\mu\text{m}$,电磁波屏蔽膜的耐弯折性下降,弯折测试后连接电阻、屏蔽效能下降大于 30% 。

[0033] 本发明中,对基材没有特别控制,优选使用厚度为 $38\sim 75\mu\text{m}$ 的PET薄膜。

[0034] 本发明提供的用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜可以通过以下方法制备:

[0035] 首先制备热塑性导电胶,将混合溶剂、聚酰胺亚胺树脂、聚氨酯树脂和热塑丙烯酸树脂在搅拌溶解槽中溶解混合均匀后,投入到分散槽中加入气相二氧化硅,分散 $30-50$ 分钟后经过砂磨机砂磨 $3-5$ 遍后,将物料加入到自转公转搅拌机中,加入树枝状金属粉,抽真空搅拌混合 $60-90$ 分钟后,加入抗氧化剂再搅拌 $20-30$ 分钟,将导电胶放出用于涂布导电胶层。

[0036] 在PET基材上涂布离型层,经过固化后,在离型层表面涂布绝缘保护层,在绝缘保护层上真空蒸镀金属层,再在金属层上涂布热塑性导电胶层,得到用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

[0037] 涂布方式采用公知的方法。

[0038] 电磁波屏蔽膜用于柔性线路板时,可通过高温快速层压或滚烫方式加工到在柔性

板的PI膜上。最后揭去带有离型层的基材。

[0039] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0040] 实施例 1

[0041] 首先制备导电胶,热塑性导电胶的配比如下:

[0042]	热塑性聚酰胺亚胺树脂H901-2	5份
[0043]	热塑性聚氨酯树脂desmocol1® 540/4	10份
[0044]	热塑性丙烯酸树脂B48N	5份
[0045]	气相二氧化硅R972	5份
[0046]	树枝状银包铜粉ACAX-225	20份
[0047]	抗氧化剂B900	2份
[0048]	氮甲基吡咯烷酮	8份
[0049]	二甲苯	15份
[0050]	环己酮	20份
[0051]	丁酮	10份;

[0052] 将混合溶剂、聚酰胺亚胺树脂、聚氨酯树脂和热塑丙烯酸树脂在搅拌溶解槽中溶解混合均匀后,投入到分散槽中加入气相二氧化硅,分散30-50分钟后经过砂磨机砂磨3-5遍后,将物料加入到自转公转搅拌机中,加入树枝状金属粉,抽真空搅拌混合60-90分钟后,加入抗氧化剂再搅拌20-30分钟,将导电放出用于涂布导电胶层。

[0053] 在50微米的PET膜上涂布离型层,涂布厚度为2 μ m的绝缘保护层、真空蒸镀100nm的真空镀银层、涂布5 μ m的导电胶层,制备用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

[0054] 将电磁波屏蔽膜高温高湿模拟加速老化1年后,快速层压(30秒)到柔性线路板上,进行性能测试。

[0055] 实施例 2

[0056] 首先制备导电胶,热塑性导电胶的配比如下:

[0057]	热塑性聚酰胺亚胺树脂H903	5份
[0058]	热塑性聚氨酯树脂desmocol1® 540/5	15份
[0059]	热塑性丙烯酸树脂B48N	5份
[0060]	气相二氧化硅R202	10份
[0061]	树枝状银包铜粉ACAX-225	20份
[0062]	抗氧化剂168	5份
[0063]	氮甲基吡咯烷酮	10份
[0064]	二甲苯	10份
[0065]	环己酮	15份
[0066]	丁酮	5份;

[0067] 将混合溶剂、聚酰胺亚胺树脂、聚氨酯树脂和热塑丙烯酸树脂在搅拌溶解槽中溶解混合均匀后,投入到分散槽中加入气相二氧化硅,分散30-50分钟后经过砂磨机砂磨3-5遍后,将物料加入到自转公转搅拌机中,加入树枝状金属粉,抽真空搅拌混合60-90分钟后,加入抗氧化剂再搅拌20-30分钟,将导电放出用于涂布导电胶层。

[0068] 在50微米的PET膜上涂布离型层,涂布厚度为3 μ m的绝缘保护层、真空蒸镀80nm的

真空镀银层、涂布8 μ m的导电胶层,制备用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

[0069] 将电磁波屏蔽膜高温高湿模拟加速老化1年后,快速层压(30秒)到柔性线路板上,进行性能测试。

[0070] 实施例 3

[0071] 首先制备导电胶,热塑性导电胶的配比如下:

[0072]	热塑性聚酰胺亚胺树脂H901-2	7份
[0073]	热塑性聚氨酯树脂desmocoll® 540/4	10份
[0074]	热塑性丙烯酸树脂B48N	10份
[0075]	气相二氧化硅R972	5份
[0076]	树枝状银包铜粉ACAX-225	23份
[0077]	抗氧化剂B900	3份
[0078]	氮甲基吡咯烷酮	7份
[0079]	二甲苯	10份
[0080]	环己酮	15份
[0081]	丁酮	10份;

[0082] 将混合溶剂、聚酰胺亚胺树脂、聚氨酯树脂和热塑丙烯酸树脂在搅拌溶解槽中溶解混合均匀后,投入到分散槽中加入气相二氧化硅,分散30-50分钟后经过砂磨机砂磨3-5遍后,将物料加入到自转公转搅拌机中,加入树枝状金属粉,抽真空搅拌混合60-90分钟后,加入抗氧化剂再搅拌20-30分钟,将导电放出用于涂布导电胶层。

[0083] 在50微米的PET膜上涂布离型层,涂布厚度为2.5 μ m的绝缘保护层、真空蒸镀120nm的真空镀银层、涂布12 μ m的导电胶层,制备用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

[0084] 将电磁波屏蔽膜高温高湿模拟加速老化1年后,快速层压(30秒)到柔性线路板上,进行性能测试。

[0085] 实施例 4

[0086] 首先制备导电胶,热塑性导电胶的配比如下:

[0087]	热塑性聚酰胺亚胺树脂H901-2	5份
[0088]	热塑性聚氨酯树脂desmocoll® 540/4	10份
[0089]	热塑性丙烯酸树脂B48N	6份
[0090]	气相二氧化硅H17	6份
[0091]	树枝状银包铜粉ACAX-225	30份
[0092]	抗氧化剂B900	3份
[0093]	氮甲基吡咯烷酮	8份
[0094]	二甲苯	14份
[0095]	环己酮	10份
[0096]	丁酮	8份;

[0097] 将混合溶剂、聚酰胺亚胺树脂、聚氨酯树脂和热塑丙烯酸树脂在搅拌溶解槽中溶解混合均匀后,投入到分散槽中加入气相二氧化硅,分散30-50分钟后经过砂磨机砂磨3-5遍后,将物料加入到自转公转搅拌机中,加入树枝状金属粉,抽真空搅拌混合60-90分钟后,加入抗氧化剂再搅拌20-30分钟,将导电放出用于涂布导电胶层。

[0098] 在75微米的PET膜上涂布离型层,涂布厚度为2.5 μm 的绝缘保护层、真空蒸镀100nm的真空镀银层、涂布10 μm 的导电胶层,制备用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

[0099] 将电磁波屏蔽膜高温高湿模拟加速老化1年后,快速层压(30秒)到柔性电路板上,进行性能测试。

[0100] 实施例5

[0101] 首先制备导电胶,热塑性导电胶的配比如下:

[0102] 热塑性聚酰胺亚胺树脂H901-2 10份

[0103] 热塑性聚氨酯树脂desmocoll[®] 540/4 12份

[0104] 热塑性丙烯酸树脂B48N 7份

[0105] 气相二氧化硅R972 6份

[0106] 树枝状银包铜粉ACAX-225 22份

[0107] 抗氧化剂168 2份

[0108] 氮甲基吡咯烷酮 10份

[0109] 二甲苯 16份

[0110] 环己酮 5份

[0111] 丁酮 10份;

[0112] 将混合溶剂、聚酰胺亚胺树脂、聚氨酯树脂和热塑丙烯酸树脂在搅拌溶解槽中溶解混合均匀后,投入到分散槽中加入气相二氧化硅,分散30-50分钟后经过砂磨机砂磨3-5遍后,将物料加入到自转公转搅拌机中,加入树枝状金属粉,抽真空搅拌混合60-90分钟后,加入抗氧化剂再搅拌20-30分钟,将导电放出用于涂布导电胶层。

[0113] 在38微米的PET膜上涂布离型层,涂布厚度为2 μm 的绝缘保护层、真空蒸镀100nm的真空镀银层、涂布8 μm 的导电胶层,制备用于快速加工的热塑性电磁波屏蔽膜。

[0114] 将电磁波屏蔽膜高温高湿模拟加速老化1年后,快速层压(30秒)到柔性电路板上,进行性能测试。

[0115] 对比例

[0116] 为比较热塑性导电胶层对电磁波屏蔽膜的性能影响,采用热固性导电胶层的电磁波屏蔽膜进行对比实验。在50微米PET带基上分别涂布离型层、3 μm 的绝缘保护层,100nm的真空镀银层、涂布10 μm 的热固性导电胶层,制备成公知的电磁波屏蔽膜。

[0117] 将电磁波屏蔽膜高温高湿模拟加速老化1年后,快速层压(30秒)到柔性电路板上,进行性能测试。

[0118]

实施例	屏蔽效能	附着牢度	连接电阻	适应段位差
1	55dB	合格	342 m Ω	段差处附着良好
2	51dB	合格	571 m Ω	段差处附着良好
3	58dB	合格	293 m Ω	段差处附着良好
4	55dB	合格	318 m Ω	段差处附着良好
5	54dB	合格	279 m Ω	段差处附着良好
对比例	53dB	不合格	5826 m Ω	段差处金属层和导电胶层分层

[0119] 表中,各项性能的测试方法如下:

[0120] 1. 屏蔽效能:KEC法。屏蔽效能 $\geq 45\text{dB}$ 。

[0121] 2. 附着牢度: 样品加速老化后(高温高湿加速老化模拟储存1年),采用划格法,用3M胶带测试。

[0122] 3. 连接电阻:1mm连接直径,四针式毫欧表测试。连接电阻 $< 1000 \text{ m}\Omega$ 。

[0123] 4. 台阶填充型:将电磁波屏蔽膜热压到厚度台阶差为300微米的柔性线路板用PI膜上,观察连接处覆盖情况并测试附着牢度。

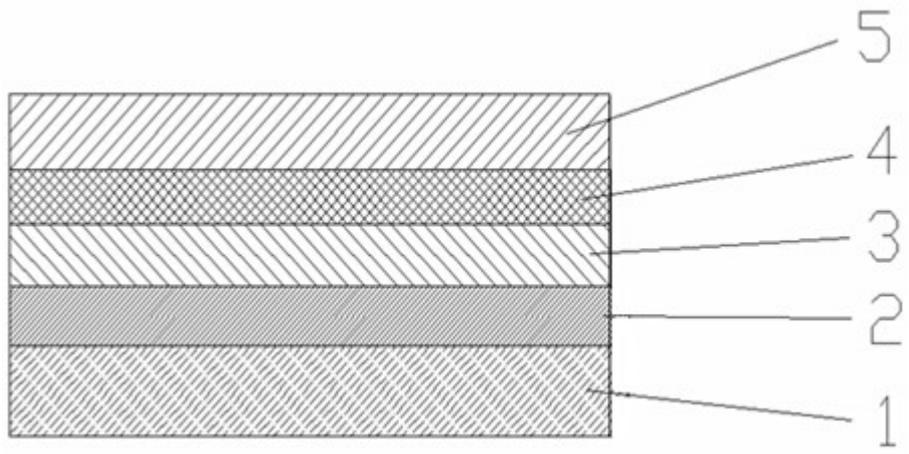


图1