

(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  
2011年10月6日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/121801 A1

- (51) 国際特許分類:  
H05K 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058975
- (22) 国際出願日: 2010年5月27日(27.05.2010)
- (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 2010-077162 2010年3月30日(30.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社 (JX Nippon Mining & Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 冠 和樹 (KANMURI Kazuki) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP). 村田 正輝 (MURATA Masateru) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 赤尾 謙一郎, 外 (AKAO Kenichiro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋3-3-4 京橋日英ビル4階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE FOR ELECTROMAGNETIC SHIELDING

(54) 発明の名称: 電磁波シールド用複合体

(57) Abstract: Provided is a composite for electromagnetic shielding which is prevented from suffering copper foil breakage when deformed, for example, folded or repeatedly flexed, and which is less apt to deteriorate in shielding performance with the lapse of time. The composite for electromagnetic shielding comprises a copper foil having a thickness of 5-15  $\mu\text{m}$ , a Ni coating formed on one surface of the copper foil in an amount of 90-5,000  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ , a chromium oxide layer formed on the surface of the Ni coating in an amount of 5-100  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$  in terms of Cr amount by mass, and a resin layer formed on the other surface of the copper foil.

(57) 要約: 【課題】折り曲げや繰り返し曲げ等の変形に対して銅箔が割れることを防止し、シールド性能が経時劣化し難い電磁波シールド用複合体を提供する。【解決手段】厚み5~15  $\mu\text{m}$ の銅箔の片面に付着量90~5000  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNiが被覆され、該Ni被覆の表面にCr質量で5~100  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のCr酸化物層が形成され、銅箔の反対面に樹脂層が積層されている電磁波シールド用複合体である。



WO 2011/121801 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：電磁波シールド用複合体

### 技術分野

[0001] 本発明は、銅箔と樹脂フィルムとを積層してなる電磁波シールド用複合体に関する。

### 背景技術

[0002] 銅箔と樹脂フィルムとを積層してなる銅箔複合体が電磁波シールド材として用いられている（例えば、特許文献1）。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。樹脂フィルムを銅箔に積層する方法としては、樹脂フィルムを接着剤で銅箔にラミネートする方法、樹脂フィルム表面に銅を蒸着させる方法などがある。電磁波シールド性を確保するためには銅箔の厚みを数 $\mu\text{m}$ 以上とする必要があることから、銅箔に樹脂フィルムをラミネートする方法が安価である。

ところが、銅箔は塩水分や熱等の外部環境により表面が酸化、腐食し、シールド性能が経時劣化する。そのため、樹脂フィルムが積層されていない銅箔の表面に、錫、ニッケル、又はクロムの金属薄膜を形成する技術が報告されている（例えば、特許文献2）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開平7-290449号公報

特許文献2：特開平2-97097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、銅箔表面にSnやNiをめっきすると銅箔の延性が低下し、折り曲げや繰り返し変形に対する耐性が劣化して割れを生じやすくなる。そして、銅箔が割れると、シールド性能が低下する。又、Snは数十 $^{\circ}\text{C}$ でも拡散が進行し、高温環境や長期間の使用により、Sn-Cu合金層が銅箔表面に

生成する。そして、Sn - Cu合金層は脆いため、銅箔の延性を経時劣化させ、割れを生じやすくなる。さらに、Snは耐熱性が低いため、高温環境で長時間使用されると、銅箔の延性だけでなくドレイン線との接触抵抗も増加して不安定になり、このためシールド性能が低下する。

従って、本発明の目的は、折り曲げや繰り返し曲げ等の変形に対して銅箔が割れることを防止し、シールド性能が経時劣化し難い電磁波シールド用複合体を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、銅箔の片面に所定付着量のNiを被覆し、その上にCr酸化物層を形成することで、銅箔の割れを防止できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の銅箔複合体は、厚み5～15 $\mu\text{m}$ の銅箔の片面に付着量90～5000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNiが被覆され、該Ni被覆の表面にCr質量で5～100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のCr酸化物層が形成され、前記銅箔の反対面に樹脂層が積層されている。

[0006] 又、本発明の銅箔複合体は、厚み5～15 $\mu\text{m}$ の銅箔の両面に付着量90～5000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNiが被覆され、該Ni被覆の表面にCr質量で5～100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のCr酸化物層が形成され、前記銅箔の一方の面における前記Cr酸化物層の表面に樹脂層が積層されている。

[0007] 前記銅箔の破断歪が5%以上であり、前記銅箔の厚み $t$ 、引張歪4%における前記銅箔の応力 $f$ 、前記樹脂層の厚み $T$ 、引張歪4%における前記樹脂層の応力 $F$ としたとき、 $(F \times T) / (f \times t) \geq 1$ を満たすことが好ましい。

[0008] 前記電磁波シールド用複合体の20 $^{\circ}\text{C}$ における長さ50mmの電気抵抗を $R_1$ とし、前記電磁波シールド用複合体を室温で15%引張り変形後の20 $^{\circ}\text{C}$ における長さ50mmの電気抵抗を $R_2$ としたとき、 $(R_2 - R_1) / R_1 < 0.5$ を満たすことが好ましい。

前記電磁波シールド用複合体の20 $^{\circ}\text{C}$ における長さ50mmの電気抵抗を $R_1$ とし、前記電磁波シールド用複合体を80 $^{\circ}\text{C}$ で1000時間加熱後、さら

に室温で15%引張り変形後の20°Cにおける長さ50mmの電気抵抗を $R_3$ としたとき、 $(R_3 - R_1) / R_1 < 0.5$ を満たすことが好ましい。

[0009] 前記銅箔がSn及び/又はAgを合計で200~2000質量ppm含有することが好ましい。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、折り曲げや繰り返し曲げ等の変形に対して銅箔が割れることを防止し、シールド性能が経時劣化し難い電磁波シールド用複合体を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本発明の電磁波シールド用複合体は、銅箔の片面にNiが被覆され、該Ni被覆の表面にCr酸化物層が形成されている。又、銅箔の反対面に樹脂フィルムが積層されている。

#### <銅箔>

銅箔の厚みを5~15 $\mu$ mとする。銅箔の厚みが5 $\mu$ m未満であると銅箔自身の電磁波シールド効果が低下すると共に、銅箔が割れやすくなる。このため、電線・ケーブルの簡単な折り曲げ加工で銅箔が割れ、シールド性能が著しく低下する。銅箔の厚みが15 $\mu$ mを超えると、銅箔の剛性により電線・ケーブルの周囲に電磁波シールド用複合体を巻きつけるのが困難になる。

銅箔の導電性が60%IACS以上の高いものでシールド性能が向上することから、銅箔の組成としては純度が高いものが好ましく、純度は好ましくは99.5%以上、より好ましくは99.8%以上とする。好ましくは屈曲性に優れる圧延銅箔がよいが、電解銅箔であってもよい。

銅箔中に他の元素を含有してもよく、これらの元素と回避的不純物との合計含有量が0.5質量%未満であればよい。特に、銅箔中に、Sn及び/又はAgを合計で200~2000質量ppm含有すると、耐熱性を向上させることができると共に、同じ厚みの純銅箔より伸びが向上するので好ましい。

[0012] <樹脂層>

樹脂層としては特に制限されず、樹脂材料を銅箔に塗布して樹脂層を形成

してもよいが、銅箔に貼付可能な樹脂フィルムが好ましい。樹脂フィルムとしては、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、PEN（ポリエチレンナフタレート）、PI（ポリイミド）フィルム、LCP（液晶ポリマー）フィルム、PP（ポリプロピレン）フィルムが挙げられ、特にPETフィルムを好適に用いることができる。

樹脂フィルムと銅箔との積層方法としては、樹脂フィルムと銅箔との間に接着剤を用いてもよく、接着剤を用いずに樹脂フィルムを銅箔に熱圧着してもよい。但し、樹脂フィルムに余分な熱を加えないという点からは、接着剤を用いることが好ましい。接着剤層の厚みは6 $\mu$ m以下であることが好ましい。接着剤層の厚みが6 $\mu$ mを超えると、銅箔複合体に積層した後に銅箔のみが破断しやすくなる。接着剤としては、エポキシ系、ポリイミド系、ウレタン系、塩化ビニル系の接着剤などが例示され、柔軟化成分（エラストマー）が含まれていてもよい。接着強度は0.4 kN/m以上であると好ましい。

[0013] 銅箔の厚み  $t$ 、引張歪 4%における銅箔の応力  $f$ 、樹脂層の厚み  $T$ 、引張歪 4%における樹脂層の応力  $F$ としたとき、 $(F \times T) / (f \times t) \geq 1$  を満たすよう電磁波シールド用複合体を調整すると、延性が高くなって折り曲げ性が向上するので好ましい。

この理由は明確ではないが、 $(F \times T)$  及び  $(f \times t)$  はいずれも単位幅当たりの応力（例えば、 $(N/mm)$ ）を表し、しかも銅箔と樹脂層は積層されて同一の幅を有するから、 $(F \times T) / (f \times t)$  は銅箔複合体を構成する銅箔と樹脂層に加わる力の比を表している。従って、この比が1以上であることは、樹脂層側の方が銅箔より強いことになる。このことにより銅箔は樹脂層の影響を受けやすくなり、銅箔が均一に伸びるようになるため、銅箔複合体全体の延性も高くなると考えられる。

[0014] つまり、焼鈍した銅の丸棒等の材料はほぼ100%の破断歪（伸び）を示すが、これを箔にすると、厚み方向にくびれて直ぐに破断するため、数%の伸びしか示さない。一方、PET等の樹脂フィルムは、引張り時にくびれが生じ難い特徴を持つ（均一伸びの領域が広い）。

そのため、銅箔と樹脂層との複合体においては、樹脂の変形挙動を銅箔に伝え、樹脂と同じように銅箔も変形させることで、銅箔の均一伸び領域が広がる（くびれが生じ難くなる）。

このようなことから、銅箔の強度との兼ね合いで、樹脂層のFとTを上記した関係を満たすように設定すると、複合体の伸びを向上し、折り曲げや繰り返し曲げ等の変形に対して銅箔が割れることを防止することができる。

なお、本発明において、複合体を引っ張ると、銅箔のみが破断する場合と複合体（の銅箔と樹脂層）が同時に破断するときがある。銅箔のみが破断する場合、銅箔が切れた点を複合体の破断と定義する。複合体の銅箔と樹脂層が同時に破断する場合、これらが切れた点を銅箔と樹脂層の破断と定義する。

[0015] 樹脂層の厚みTは特に制限されないが、通常、7~25 $\mu$ m程度である。厚みTが7 $\mu$ mより薄いと上記(F×T)の値が低くなり、 $(F \times T) / (f \times t) \geq 1$ を満たさず、電磁波シールド用複合体の破断歪(伸び)が低下する傾向にある。一方、厚みTが25 $\mu$ mを超えると樹脂の剛性が高くなり過ぎ、電線・ケーブルの周囲に電磁波シールド用複合体を巻きつけるのが困難になる傾向にある。

なお、樹脂層と接着剤層とを区別でき、これらを分離可能な場合は、本発明の「樹脂層」のF及びTは接着剤層を除いた樹脂層の値をいう。但し、樹脂層と接着剤層との区別ができない場合には、銅箔複合体から銅箔のみを溶かし、接着剤層も含めて「樹脂層」として測定してもよい。これは、通常、樹脂層は接着剤層より厚く、接着剤層を樹脂層に含めても、樹脂層のみの場合と比べてFやTの値が大きく変わらないこともあるからである。

[0016] ここで、F及びfは、塑性変形が起きた後の同じ歪量での応力であればよいが、銅箔の破断歪と、樹脂層（例えばPETフィルム）の塑性変形が始まる歪とを考慮して引張歪4%の応力としている。又、fの測定は、銅箔複合体から樹脂層を溶剤等で除去して残った銅箔の引張試験により行うことができる。同様に、Fの測定は、銅箔複合体から銅箔を酸等で除去して残った樹脂層の

引張試験により行うことができる。銅箔と樹脂層とが接着剤を介して積層されている場合は、 $F$ 及び $f$ の測定の際、接着剤層を溶剤等で除去すると、銅箔と樹脂層とが剥離し、銅箔と樹脂層とを別個に引張試験に用いることができる。 $T$ 及び $t$ は、銅箔複合体の断面を各種顕微鏡（光学顕微鏡等）で観察して測定することができる。

又、銅箔複合体を製造する前の銅箔と樹脂層の $f$ 及び $F$ の値が既知の場合であって、銅箔複合体を製造する際に銅箔及び樹脂層の特性が大きく変化するような熱処理を行わない場合は、銅箔複合体を製造する前の上記既知の $f$ 及び $F$ 値を採用してもよい。

[0017] 樹脂層の $F$ が $100\text{MPa}$ 以上でかつ、破断歪が $20\%$ 以上のものが好ましく、 $80\%$ 以上のものがより好ましい。破断歪の上限は特に規定する必要はなく、樹脂層の破断歪は大きいほど好ましい。ただし、破断歪が大きいほど樹脂層の強度が小さくなる傾向があるため、樹脂層の破断歪は $130\%$ 以下が望ましい。上記したように、銅箔の破断歪は樹脂層の破断歪より小さく、樹脂層によって銅箔の伸びが向上する。そして、 $F$ の値が同じ場合、樹脂の破断歪（伸び）が大きいほど樹脂層と銅箔からなる複合体の破断歪（伸び）は大きくなる（複合体の伸びが向上する）。

樹脂層の $F$ が $100\text{MPa}$ 未満となると、樹脂層の強度が低下し、複合体にした時に銅箔の伸びを向上させる効果が消失し、銅箔が割れることを防止しづらう。一方、樹脂層の $F$ の上限は特に規定する必要はなく、 $F$ は大きいほど好ましい。ただし、樹脂層の $F$ （強度）が高く、厚み $T$ も厚い場合には、複合体をケーブルに巻くのが困難となる場合があり、この場合は厚み $T$ を薄くして調整する。

このような樹脂層としては、強延伸した二軸延伸PETフィルムが挙げられる。

[0018] なお、樹脂の応力を銅の応力以上にするのは通常は難しく、 $F < f$ となる傾向にある。この場合、 $F$ が小さくても $T$ を厚くすることで $F \times T$ の積が大きくなる。一方、 $t$ を小さくすることで $f \times t$ の積を小さくすることができる。こ

のようにして、 $(F \times T) / (f \times t) \geq 1$ を満たすようにすればよい。ただし、 $T$ を大きくし過ぎると複合体を被シールド材（電線等）に巻くのが困難となり、 $t$ を小さくし過ぎると銅箔の破断歪が極端に小さくなるため、 $T$ と $t$ は上記の範囲が好ましい。

[0019] <Ni被覆>

銅箔の片面に付着量 $90 \sim 5000 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ のNiが被覆される。従来、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の厚みのNiめっきが通常施されていたが、銅箔の表面にNiを $0.5 \mu\text{m}$ 以上付着させると、 $S_n$ と同様に銅箔の延性が低下することが本発明者らの検討で判明した。そこで、付着量 $5000 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 以下のNiを被覆させる。付着量 $90 \sim 5000 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ のNi被覆により、銅箔表面の酸化や腐食を防止し、シールド性能の劣化を防止する。また、ドレイン線と銅箔の接触抵抗も低くなり、シールド性能を保つことが出来る。なお、Ni被覆は、銅箔表面を完全に覆っていなくてもよく、ピンホール等が存在してもよい。

Ni被覆の付着量が $90 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ （Ni厚み1nmに相当）未満であると、銅箔表面の酸化や腐食を防止することができず、シールド性能が劣化する。また、ドレイン線と銅箔の接触抵抗が上昇し、シールド性能が低下する。

一方、Ni被覆の付着量が $5000 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ （Ni厚み56nmに相当）を超えると、銅箔（及び電磁波シールド用複合体）の延性が低下し、電線・ケーブルの折り曲げ加工などの際に銅箔に割れが生じ、シールド性能が劣化する。

なお、Ni被覆の方法は限定されないが、例えば、公知のワット浴、硫酸ニッケル浴、塩化ニッケル浴、スルファミン浴等で銅箔をNiめっきすることが挙げられる。

[0020] <Cr酸化物層>

車のエンジンルームなど過酷な使用環境においては、付着量 $5000 \mu\text{g} / \text{dm}^2$ 以下のNi被覆では銅箔表面の酸化や腐食を防止できないことがある。そのため、Ni被覆の表面にCr酸化物層を設けると、過酷な環境下でも銅



箔表面の酸化、腐食を抑制できる。Ni被覆の表面処理としては、シランカップリング剤による処理や有機系防錆層を塗布することが挙げられるが、これらは防錆効果が十分とはいえない。

又、Cr酸化物層は、Ni被覆による銅箔（及び電磁波シールド用複合体）の延性低下を抑制する。

Cr酸化物層は、公知のクロメート処理によって形成することができる。Cr酸化物層の存在は、X線光電子分光（XPS）でCrが検出できるか否かで判定することができる（Crのピークが酸化によりシフトする）。公知のクロメート処理は特に限定されないが、例えば、クロメート浴（6価クロムを含むクロム酸またはクロム酸塩に、硫酸、酢酸、硝酸、フッ酸、燐酸などの酸の1種または2種以上を添加したもの）にNi被覆後の銅箔を浸漬するか、又はこのクロメート浴でNi被覆後の銅箔を電解処理することが挙げられる。

Cr酸化物層の厚みは、Cr重量で5～100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ とする。この厚みは、湿式分析によるクロム含有量から算出する。

#### [0021] <電気抵抗の変化>

電磁波シールド用複合体を折り曲げたり屈曲すると、クビレや割れが生じて電気抵抗は増加する。そして、目視できないようなクビレ、割れであってもシールド性能が低下するため、電気抵抗の増加をシールド性能の指標とする。

ここで、電磁波シールド用複合体を用いた電線やケーブルを折り曲げ加工する際には、電磁波シールド用複合体の延性が最低15%必要となる。そこで15%の引張変形を加えた後の電磁波シールド用複合体の電気抵抗を測定し、引張変形前の値と比較することにより、電磁波シールド用複合体の延性を評価することができる。

具体的には、長さ50mmの電磁波シールド用複合体の20 $^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗を $R_1$ とし、長さ50mmの電磁波シールド用複合体を室温で15%引張り変形後の20 $^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗を $R_2$ としたとき、 $(R_2 - R_1) / R_1 < 0.5$ を満たせば、電磁波シールド用複合体の延性が優れていると判断す

ることができる。

- [0022] 電磁波シールド用複合体の電気抵抗は4端子法で測定する。引張により試料の長さは伸びるが、電気抵抗の測定に使用する試験片の長さは一定(50mm)とする。つまり、体積が一定で均一に伸びたとする(転位の増加等他の要因を除く)と、15%引張り変形により断面積が減少する分だけ電気抵抗は増加する。従って、クビレや割れが銅箔に生じなくても、 $(R_2 - R_1) / R_1$ の値は0.15になる。一方、クビレや割れが銅箔に生じ、 $(R_2 - R_1) / R_1$ の値が0.5以上になると、シールド性能が低下することが判明した。

なお、15%引張り変形により、クビレや割れが無くても実際には転位密度の上昇などが生じ、上記値は0.15を超える。

- [0023] また、15%の引張り変形で $(R_2 - R_1) / R_1 < 0.5$ であっても、電磁波シールド用複合体が室外などの過酷な環境に長期間曝されると銅箔が酸化や腐食し、電磁波シールド用複合体の電気抵抗が増加し、 $(R_2 - R_1) / R_1$ の値が0.5以上になってゆく。

そこで、長期間の過酷な環境で電磁波シールド用複合体を使用したときを想定した評価として、電磁波シールド用複合体を80°Cで1000時間加熱後に室温で15%引張り変形後の20°Cにおける電気抵抗を $R_3$ とし、上記と同様に $(R_3 - R_1) / R_1 < 0.5$ を満たせば、長期間使用後も電磁波シールド用複合体の延性が優れていると判断する。

過酷な環境として、80°Cで1000時間加熱を採用した理由は、汎用の電線の耐熱温度が80°Cであり、電線の耐熱温度の測定時間が10000時間であることによる。ここで、1000時間、10000時間でそれぞれ $(R_3 - R_1) / R_1$ を比較したところ、1000時間の評価と10000時間の評価の傾向が同じであったため、1000時間を用いる。

- [0024] <長期の信頼性評価>

電磁波シールド用複合体(の銅箔)とドレイン線との接触抵抗が上昇するとシールド性が低下する。そして、電磁波シールド用複合体を長期使用した場合や、車のエンジンルームなどの屋外や高温の場所ではNiの拡散、銅の

酸化により接触抵抗が上昇し、シールド性が低下していく。

そこで、長期の信頼性信頼性の指標として、 $180^{\circ}\text{C} \times 500\text{h}$ の焼鈍後の電磁波シールド用複合体の接触抵抗を、Niめっき側の表面の接触抵抗で評価する。

接触抵抗は、電気接点シミュレータ（例えば、山崎精機社製のCRS-1）を用い、金プローブで、接触荷重40g、摺動速度1mm/min、摺動距離1mmで測定することができる。接触抵抗が5Ωを超えると、電磁波シールド用複合体のシールド性が劣化することが判明した。

## 実施例

### [0025] <銅箔複合体の製造>

タフピッチ銅もしくは無酸素銅からなるインゴットを熱間圧延し、表面切削で酸化物を取り除いた後、冷間圧延、焼鈍と酸洗を繰り返し、表1の厚みまで薄くし、最後に焼鈍を行って加工性を確保した銅箔を得た。銅箔が幅方向で均一な組織となるよう、冷間圧延時のテンション及び圧延材の幅方向の圧下条件を均一にした。次の焼鈍では幅方向で均一な温度分布となるよう複数のヒータを使用して温度管理を行い、銅の温度を測定して制御した。銅インゴットのいくつかにはAg又はSnを表1に示す量添加して銅箔を得た。

なお、実施例1～7、比較例1～2はタフピッチ銅を用い、その他は無酸素銅をインゴットに用いた。

[0026] 表1に示す特性の2軸延伸PET（又はPI）フィルム（特注品）を、厚み3μmのポリウレタン系接着剤で上記銅箔の片面に貼付した。この銅箔をNiめっき浴（Niイオン濃度：1～30g/Lのスルファミン酸Niめっき浴）に浸漬し、めっき液温度：25～60℃、電流密度：0.5～10A/dm<sup>2</sup>で銅箔の露出面（PETフィルムの貼付されていない面）にNiめっきを施した。Niめっきの付着量を表1に示すように調整した。なお、比較例7、8の試料は、Niめっきの代わりにSnめっき浴（Snイオン濃度：30g/L）に銅箔を浸漬し、めっき液温度：40℃、電流密度：8A/dm<sup>2</sup>で銅箔の露出面（PETフィルムの貼付されていない面）にSnめっきを施した。

次に、このものを、クロメート浴 ( $K_2Cr_2O_7$ : 0.5~1.5g/l、液温度: 50°C) 中で電流密度1~10A/dm<sup>2</sup>で電解し、Niめっき面の上にクロメート処理を施した。クロメート処理によるクロム酸化物層の付着量を表1に示すように調整した。以上のようにして、電磁波シールド用複合体を製造した。

なお、実施例5、7については、上記銅箔の両面にNiめっき及びクロメート処理を施した後、片面にフィルムを接着した。

[0027] 作製した電磁波シールド用複合体を幅11.5mmの短冊状の試料に切断し、四端子法で長さ50mmの部分について、その両端の電気抵抗を20°Cで測定した。その後、試料に室温で15%の伸びとなる引張り変形を加え、長さ50mmの部分について、その両端の電気抵抗を20°Cで測定した。又、試料の一部は、試料を80°Cで1000時間加熱後、さらに室温で15%の伸びとなる引張り変形を加え、長さ50mmの部分について、その両端の電気抵抗を20°Cで測定した。

ここで、引張により試料がカールした場合には、引張後に樹脂板などに試料を固定した。また、加熱により試料表面が酸化して電気抵抗がうまく測定できない場合は、接点部のみを軽く化学研磨した。

[0028] <複合体の折り曲げ性>

電磁波シールド用複合体をそれぞれ直径5mm、直径2.5mmのケーブルの外側に巻き付け、縦添えシールド線を作製した。このシールド線を、±180°、曲げ半径2.5mmで1回折り曲げ、銅箔複合体の割れを目視で判定した。銅箔複合体に割れが無いものを○とした。なお、80°C、1000時間の熱負荷の前後でそれぞれ折り曲げ性を評価した。

ここで、縦添えシールド線とは、複合体長手方向をケーブルの軸方向に沿わせて巻き付けたものをいう。

[0029] <長期の信頼性評価>

180°C×500hの焼鈍後の電磁波シールド用複合体の接触抵抗を、Niめっき側の表面の接触抵抗で評価した。接触抵抗は、電気接点シミュレータ（例え

ば、山崎精機社製のCRS-1)を用い、金プローブで、接触荷重40g、摺動速度1mm/min、摺動距離1mmで測定した。接触抵抗が5Ωを超えると、電磁波シールド用複合体のシールド性が劣化する。

得られた結果を表1に示す。

[0030]

	銅箔		フィルム		Ni被覆		電気抵抗の変化		折り曲げ性		長期信頼性 (Ω)	銅箔		フィルム		複合体	
	厚み (μm)	種類	添加元素量 (wtppm)	厚みT (μm)	付着量 (μg/dm <sup>2</sup> )	Cr (μg/dm <sup>2</sup> )	(R <sub>2</sub> -R <sub>1</sub> )/R <sub>1</sub>	(R <sub>3</sub> -R <sub>1</sub> )/R <sub>1</sub>	熱負荷前	熱負荷後		破断歪 (%)	f (MPa)	F (MPa)	破断歪 (%)	(F×T)/(f×t)	破断歪 (%)
											破断歪 (%)						
実施例1	8	無	—	PET	100	20	0.16	0.28	○	○	0.81	5.8	149	127	80	1.28	33
実施例2	8	無	—	PET	300	20	0.15	0.22	○	○	0.46	5.8	149	127	80	1.28	33
実施例3	8	無	—	PET	800	20	0.14	0.2	○	○	0.46	5.8	149	127	80	1.28	31
実施例4	8	無	—	PET	1000	8	0.15	0.18	○	○	0.12	5.8	149	127	80	1.28	30
実施例5	8	無	—	PI	5000	8	0.16	0.16	○	○	0.011	5.8	149	158	75	1.59	28
実施例6	10	無	—	PET	800	25	0.15	0.18	○	○	0.46	9.5	142	130	95	2.29	30
実施例7	15	無	—	PET	800	30	0.15	0.22	○	○	0.48	14.3	136	130	95	1.59	33
実施例8	12	Ag	150	PET	800	10	0.16	0.21	○	○	0.48	7.0	98	127	80	1.30	25
実施例9	6	Sn	1000	PET	800	10	0.16	0.24	○	○	0.32	7.3	177	127	80	1.44	34
実施例10	8	無	—	PET	100	10	∞	∞	×	×	0.48	5.8	145	80	155	0.83	13
実施例11	15	無	—	PET	100	12	∞	∞	×	×	0.48	14.3	145	80	155	0.44	14
比較例1	8	無	—	PET	—	0	0.14	∞	○	×	5<	5.8	149	127	80	1.28	34
比較例2	8	無	—	PET	—	20	0.15	∞	○	×	5<	5.8	149	127	80	1.28	32
比較例3	8	無	—	PET	800	0	0.32	∞	○	×	5<	5.8	149	127	80	1.28	30
比較例4	8	無	—	PET	40	20	0.18	0.83	○	×	5<	5.8	149	127	80	1.28	33
比較例5	8	無	—	PET	10000	20	0.70	∞	×	×	0.006	5.8	149	127	80	1.28	17
比較例6	8	無	—	PET	10000	0	∞	∞	×	×	0.025	5.8	149	127	80	1.28	17
比較例7	8	無	—	PET	1000(Sn)	0	0.16	∞	○	×	5<	5.8	149	127	80	1.28	18
比較例8	8	無	—	PET	150000(Sn)	80	∞	∞	×	×	0.004	5.8	149	127	80	1.28	13
比較例9	8	無	—	PET	100	20	∞	∞	×	×	0.48	5.8	145	80	155	0.83	13
比較例10	15	無	—	PET	100	20	∞	∞	×	×	0.48	14.3	145	80	155	0.44	14

[0031] 表1から明らかなように、実施例1～9の場合、15%引張り変形後の電気抵抗の変化、及び80℃で1000時間加熱後に15%引張り変形後の電気抵抗の変化がいずれも0.5未満であり、銅箔（及び電磁波シールド用複合体）の延性が低下せず、銅箔の割れやシールド性能の劣化を防止できることがわかる。さらに、熱負荷前後で折り曲げ性も良好であり、長期信頼性にも優れたものとなった。

なお、実施例10、11は、フィルムとして $F=80\text{MPa}$ の市販の二軸延伸PETフィルムを用いたため、フィルムの強度が銅箔の強度より大幅に弱く（ $F/f$ が0.7より小さく）、 $(F \times T) / (f \times t) < 1$ となった。そのため、引張り時にフィルムにかかる応力より銅箔にかかる応力が大きくなり、引張りによって銅箔が破断し、熱負荷前後で折り曲げ性も劣化した。但し、実施例10、11も長期信頼性は優れていた。これは、Ni被覆とCr酸化物層により、加熱による銅箔の酸化を防止したためと考えられる。

[0032] 一方、銅箔の片面（フィルムと反対面）にNiを被覆しなかった比較例1、2の場合、加熱後に15%引張り変形後の電気抵抗の変化が0.5を超えたと共に、熱負荷後に折り曲げ性が劣化し、長期信頼性も劣った。これは、加熱により、銅箔表面が酸化や腐食したためと考えられる。

銅箔の片面（フィルムと反対面）にNiを被覆したがCr酸化物層を形成しなかった比較例3の場合も、加熱後に15%引張り変形後の電気抵抗の変化が0.5を超えたと共に、熱負荷後に折り曲げ性が劣化し、長期信頼性も劣った。これは、Cr酸化物層が無いために、加熱により銅箔表面が酸化や腐食したためと考えられる。

[0033] 銅箔の片面（フィルムと反対面）のNi付着量が $90\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 未満である比較例4の場合、加熱後に15%引張り変形後の電気抵抗の変化が0.5を超えたと共に、熱負荷後に折り曲げ性が劣化し、長期信頼性も劣った。これは、Ni付着量が少ないため、加熱により、銅箔表面が酸化や腐食したためと考えられる。

銅箔の片面（フィルムと反対面）のNi付着量が $5000\mu\text{g}/\text{dm}^2$ を超

えた比較例 5 の場合、加熱後の 15% 引張り変形後の電気抵抗の変化が 0.5 を超えたと共に、熱負荷前に折り曲げ性が劣化した。これは、Ni 付着量が多すぎたため、銅箔に Ni が拡散し、銅箔の延性が低下して銅箔の割れが生じたためと考えられる。

[0034] 又、銅箔の片面（フィルムと反対面）の Ni 付着量が  $5000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  を超え、かつ Cr 酸化物層を形成しなかった比較例 6 の場合、さらに 15% 引張り変形後の電気抵抗の変化も 0.5 を超えた。これは、Cr 酸化物層を形成しなかったため、加熱しない初期に銅箔に Ni が急速に拡散し、銅箔の延性が低下して銅箔の割れが生じたためと考えられる。

銅箔の片面（フィルムと反対面）に Sn を被覆した比較例 7、8 の場合、いずれも加熱後に 15% 引張り変形後の電気抵抗の変化が 0.5 を超えたと共に、熱負荷後に折り曲げ性が劣化し、長期信頼性も劣った。これは、加熱により、銅箔に Sn が拡散し、銅箔の延性が低下して銅箔の割れが生じたためと考えられる。特に、比較例 8 の場合、Sn 付着量が極めて過大なため、加熱しない初期に銅箔に Sn が急速に拡散し、銅箔の延性が低下して銅箔の割れが生じたためと考えられる。



## 請求の範囲

- [請求項1] 厚み5～15 $\mu\text{m}$ の銅箔の片面に付着量90～5000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNiが被覆され、該Ni被覆の表面にCr質量で5～100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のCr酸化物層が形成され、  
前記銅箔の反対面に樹脂層が積層されている電磁波シールド用複合体。
- [請求項2] 厚み5～15 $\mu\text{m}$ の銅箔の両面に付着量90～5000 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のNiが被覆され、該Ni被覆の表面にCr質量で5～100 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ のCr酸化物層が形成され、  
前記銅箔の一方の面における前記Cr酸化物層の表面に樹脂層が積層されている電磁波シールド用複合体。
- [請求項3] 前記銅箔の破断歪が5%以上であり、前記銅箔の厚み $t$ 、引張歪4%における前記銅箔の応力 $f$ 、前記樹脂層の厚み $T$ 、引張歪4%における前記樹脂層の応力 $F$ としたとき、 $(F \times T) / (f \times t) \geq 1$ を満たす請求項1又は2に記載の電磁波シールド用複合体。
- [請求項4] 前記電磁波シールド用複合体の20 $^{\circ}\text{C}$ における長さ50mmの電気抵抗を $R_1$ とし、前記電磁波シールド用複合体を室温で15%引張り変形後の20 $^{\circ}\text{C}$ における長さ50mmの電気抵抗を $R_2$ としたとき、  
 $(R_2 - R_1) / R_1 < 0.5$ を満たす請求項1～3のいずれか記載の電磁波シールド用複合体。
- [請求項5] 前記電磁波シールド用複合体の20 $^{\circ}\text{C}$ における長さ50mmの電気抵抗を $R_1$ とし、前記電磁波シールド用複合体を80 $^{\circ}\text{C}$ で1000時間加熱後、さらに室温で15%引張り変形後の20 $^{\circ}\text{C}$ における長さ50mmの電気抵抗を $R_3$ としたとき、  
 $(R_3 - R_1) / R_1 < 0.5$ を満たす請求項1～4のいずれか記載の電磁波シールド用複合体。
- [請求項6] 前記銅箔がSn及び/又はAgを合計で200～2000質量ppm含有する請求項1～5のいずれかに記載の電磁波シールド用複合体

o

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058975

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 2008-166655 A (Nippon Den kai Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), paragraphs [0001], [0006], [0008], [0010] (Family: none)	1-6
Y	JP 2010-6071 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), claim 1; paragraphs [0034], [0035] (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-146258 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), paragraph [0012] (Family: none)	2-6

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 August, 2010 (18.08.10)Date of mailing of the international search report  
31 August, 2010 (31.08.10)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058975

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-256832 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claim 2; paragraph [0038] (Family: none)	2-6
Y	JP 2004-60018 A (Hitachi Cable, Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claim 1; paragraphs [0010], [0026], [0032] (Family: none)	6
A	WO 2004/016060 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), entire text; all drawings & US 2006/0088690 A1 & WO 2004/016060 A1 & DE 10393018 T & TW 253321 B & KR 10-2005-0029304 A & CN 1675973 A	1-6
A	JP 2006-324546 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2005-344207 A (Iljin Copper Foil Co., Ltd.), 15 December 2005 (15.12.2005), entire text & WO 2006/001594 A1 & KR 10-2005-0114839 A	1-6
A	JP 2005-248221 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), entire text; all drawings & WO 2005/083157 A & WO 2005/083157 A1 & KR 10-2007-0004658 A & CN 1934293 A & TW 280079 B	1-6
A	JP 2-97097 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 April 1990 (09.04.1990), entire text; all drawings (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. 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. 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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
Y	JP 2008-166655 A (日本電解株式会社) 2008.07.17, 段落【0001】, 【0006】, 【0008】, 【0010】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2010-6071 A (古河電気工業株式会社) 2010.01.14, 【請求項1】, 段落【0034】, 【0035】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2007-146258 A (古河サーキットフォイル株式会社) 2007.06.14, 段落【0012】 (ファミリーなし)	2-6
Y	JP 2004-256832 A (三井金属鉱業株式会社) 2004.09.16, 【請求項2】, 段落【0038】 (ファミリーなし)	2-6

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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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  
 「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

18.08.2010

国際調査報告の発送日

31.08.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 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)

飛田 雅之

電話番号 03-3581-1101 内線 3391

3S

4482

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
Y	JP 2004-60018 A (日立電線株式会社) 2004. 02. 26, 【請求項 1】, 段落【0010】, 【0026】, 【0032】 (ファミリーなし)	6
A	WO 2004/016060 A1 (大日本印刷株式会社) 2004. 02. 19, 全文, 全図 & US 2006/0088690 A1 & WO 2004/016060 A1 & DE 10393018 T & TW 253321 B & KR 10-2005-0029304 A & CN 1675973 A	1-6
A	JP 2006-324546 A (福田金属箔粉工業株式会社) 2006. 11. 30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-344207 A (日進素材産業株式会社) 2005. 12. 15, 全文 & WO 2006/001594 A1 & KR 10-2005-0114839 A	1-6
A	JP 2005-248221 A (三井金属鉱業株式会社) 2005. 09. 15, 全文, 全図 & WO 2005/083157 A & WO 2005/083157 A1 & KR 10-2007-0004658 A & CN 1934293 A & TW 280079 B	1-6
A	JP 2-97097 A (松下電器産業株式会社) 1990. 04. 09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6