(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0060666
(43) 공개일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 9/00 (2018.01) *B32B 15/01* (2006.01)
H01F 1/147 (2006.01) *H01F 1/153* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05K 9/0084 (2013.01)
B32B 15/015 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7012692
(22) 출원일자(국제) 2022년10월20일
심사청구일자 2024년04월17일
(85) 번역문제출일자 2024년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/039178
(87) 국제공개번호 WO 2023/166783
국제공개일자 2023년09월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-032141 2022년03월02일 일본(JP)

(71) 출원인
제이엑스금속주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 도라노몬 2초메 10방 4고
(72) 발명자
오리 유키
일본 3170056 이바라키켄 히타치시 시로가네초 1초메 1-2 제이엑스금속주식회사 기쥬츠 가이하츠 센터 내
야마모토 유키토
일본 3170056 이바라키켄 히타치시 시로가네초 1초메 1-2 제이엑스금속주식회사 기쥬츠 가이하츠 센터 내
요코야마 고헤이
일본 3170056 이바라키켄 히타치시 시로가네초 1초메 1-2 제이엑스금속주식회사 기쥬츠 가이하츠 센터 내
(74) 대리인
장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **전자파 차폐 재료, 피복재 또는 외장재 및 전기·전자 기기**

(57) 요 약

저주파 영역에 있어서의 실드 특성이 양호한 전자파 차폐 재료를 제공한다. 강자성층과 비자성 도전 금속층이 적층된 구조체를 갖는 전자파 차폐 재료이며, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 처리막을 더 갖는다.

(52) CPC특허분류
H01F 1/14708 (2013.01)
H01F 1/15316 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

강자성층과 비자성 도전 금속층이 적층된 구조체를 갖는 전자파 차폐 재료이며,

상기 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 처리막을 더 갖는, 전자파 차폐 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구조체는, 적어도 2층의 비자성 도전 금속층이 개재되어 강자성층이 적층된, 전자파 차폐 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

적어도 한쪽의 최외층이, 비자성 도전 금속층인, 전자파 차폐 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리막에 포함되는 상기 합금이, 코발트를 더 포함하는, 전자파 차폐 재료.

청구항 5

제4항에 있어서,

각 처리막에 있어서의 니켈의 질량 비율을 1로 하였을 때, 각 처리막에 있어서의 코발트의 질량 비율이, 1.50 내지 4.50인, 전자파 차폐 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 전자파 차폐 재료를 구비한 전기·전자 기기용의 피복재 또는 외장재.

청구항 7

제6항에 기재된 피복재 또는 외장재를 구비한 전기·전자 기기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전자파 차폐 재료, 피복재 또는 외장재 및 전기·전자 기기에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기 자동차나 하이브리드 자동차와 같은 이차 전지를 탑재한 환경 배려형 자동차에서는, 탑재한 이차 전지로부터 발생하는 직류 전류를, 인버터를 통해 교류 전류로 변환한 후, 필요한 전력을 교류 모터에 공급하고, 구동력을 얻는 방식을 채용하는 경우가 많아, 인버터의 스위칭 동작 등에 기인하여 전자파가 발생한다.

[0003] 또한, 자동차에 한정되지는 않고, 통신 기기, 디스플레이 및 의료 기기를 포함하여 많은 전기·전자 기기로부터 전자파가 방사된다. 전자파는 정밀 기기의 오작동을 야기시킬 가능성이 있고, 나아가, 인체에 대한 영향도 염려된다.

[0004] 전형적으로 고주파 영역(1㎒ 이상)에서는, 구리 등의 도전층이, 전자파에 대하여 양호한 실드 특성을 나타내는 것이 알려져 있다. 그러나, 저주파 영역(1㎒ 미만)에서는, 구리 등의 도전층만이면 전자파에 대한 실드 특성이 낮으므로, 투자율이 우수한 자성층과 도전층을 교호로 적층되어 이루어지는 전자파 차폐 재료가 전자파에 대하여 양호한 실드 특성을 나타내는 것이 알려져 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 하기 기술이 제안되어 있다.

[0006] 「1㎒ 이하의 노이즈를 억제하기 위해 사용되는 노이즈 억제 시트이며, 자성층 (A_1) 및 자성층 (A_n)을 갖는 n층의 자성층과, 적어도 (n-1)층의 도전층을 갖는 노이즈 억제층을 구비하고, 상기 자성층과 상기 도전층은 교호로 적층되어 이루어지고,

[0007] 상기 각 자성층은 어느 것이나 모두, 하기 식 (1)로 표시되는 X_i가 1 이상이고,

[0008] 상기 각 자성층의 X_i의 합계는, 4 이상 15 이하이며,

[0009] 상기 각 도전층은 어느 것이나 모두, KEC법에 의한 자계 실드성 측정에 있어서, 0.2 내지 1㎒의 실드성을 선형 근사하였을 때에 얻어지는 비례 상수가 4 이상인 것을 특징으로 하는 노이즈 억제 시트.

[0010] $Xi=\sqrt{\mu'_i}\times\sqrt{t_i}\cdots$ 식 (1)

[0011] 또한, n은 2 이상의 정수이고, i는 1 이상 n 이하의 정수이고, μ'_i는 자성층 (A_i)의 1㎒에서의 비투자율, t_i는 자성층 (A_i)의 막 두께[㎜],

[0012] 이다.」

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2021-028940호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 특허문헌 1에 기재된 노이즈 억제 시트에 대해서는, 저주파 영역에 있어서 높은 실드 성능이 개시되어 있다. 그러나, 제품 분야에 따라서는 100㎑ 정도의 영역에 있어서 높은 실드 성능이 요구되는 경우도 있는 한편, 특허문헌 1에 기재된 노이즈 억제 시트에 대해서는, 300㎑에 있어서의 실드 성능에 언급되어 있지만(특허문헌 1의 [0110], [0111] 참조), 보다 낮은 저주파 영역에 있어서의 실드 성능에 언급되어 있지 않다. 따라서, 특허문헌 1에 기재된 노이즈 억제 시트에서는 300㎑보다도 낮은 저주파 영역에 있어서의 실드 성능이 충분한지 불분명하고, 당해 특허문헌 1의 기술에는 아직 개선의 여지가 있다.

[0015] 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 저주파 영역에 있어서의 실드 특성이 양호한 전자파 차폐 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 즉, 본 발명은 일 측면에 있어서, 강자성층과 비자성 도전 금속층이 적층된 구조체를 갖는 전자파 차폐 재료이며, 상기 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 처리막을 더 갖는, 전자파 차폐 재료이다.

[0017] 본 발명에 관한 전자파 차폐 재료의 일 실시 형태에 있어서, 상기 구조체는, 적어도 2층의 비자성 도전 금속층이 개재되어 강자성층이 적층된다.

[0018] 본 발명에 관한 전자파 차폐 재료의 일 실시 형태에 있어서, 적어도 한쪽의 최외층이, 비자성 도전 금속층이다.

[0019] 본 발명에 관한 전자파 차폐 재료의 일 실시 형태에 있어서, 상기 처리막에 포함되는 상기 합금이, 코발트를 더

포함한다.

[0020] 본 발명에 관한 전자파 차폐 재료의 일 실시 형태에 있어서, 각 처리막에 있어서의 니켈의 질량 비율을 1로 하였을 때, 각 처리막에 있어서의 코발트의 질량 비율이, 1.50 내지 4.50이다.

[0021] 또한, 본 발명은 다른 측면에 있어서, 상기 어느 것의 전자파 차폐 재료를 구비한 전기·전자 기기용의 피복재 또는 외장재이다.

[0022] 또한, 본 발명은 다른 측면에 있어서, 상기의 피복재 또는 외장재를 구비한 전기·전자 기기이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 저주파 영역에 있어서의 실드 특성이 양호한 전자파 차폐 재료를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명은 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 구성 요소를 변형시켜 구체화할 수 있다. 또한, 각 실시 형태에 개시되어 있는 복수의 구성 요소의 적절한 조합에 의해, 다양한 발명을 형성할 수 있다.

[0025] [전자파 차폐 재료]

[0026] 본 발명에 관한 전자파 차폐 재료의 일 실시 형태에서는, 강자성층과 비자성 도전 금속층이 적층된 구조체를 갖는다. 그 중에서도, 일 실시 형태에서는, 구조체는, 실드 특성의 관점에서, 적어도 2층의 비자성 도전 금속층이 개재되어 강자성층이 적층되어 있는 것이 적합하다. 또한, 실드 특성의 관점에서는, 당해 전자파 차폐 재료의 적어도 한쪽의 최외층(최상층 및/또는 최하층)은, 비자성 도전 금속층인 것이 바람직하고, 해당 최외층의 양쪽이 비자성 도전 금속층인 것이 바람직하다.

[0027] 그리고, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈을 포함하는 합금의 처리막을 더 갖지만, 비자성 도전 금속층의 표면 중 어느 것에도 모두, 상기 처리막을 더 갖는 것이 바람직하다. 이때, 처리막은 강자성층 내의 전자파 흡수·감쇠를 효율적으로 일으키는 관점에서, 강자성층과 비자성 도전 금속층이 개재되어 배치되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 실드 특성의 관점에서, 당해 전자파 차폐 재료의 적어도 한쪽의 최외막(최상막 및/또는 최하막)이, 비자성 도전 금속층에 형성된 처리막인 것이 바람직하다. 또한, 강자성층과 비자성 도전 금속층이 개재되어 배치되어 있는 처리막은, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에 형성되어 있는 양태를 포함할 뿐만 아니라, 비자성 도전 금속층에 인접하는 강자성층의 비자성 도전 금속층 측의 표면에 형성되어 있는 양태도 포함한다.

[0028] 당해 전자파 차폐 재료는, 이들 구성에 의해, 저주파 영역에 있어서 양호한 실드 특성을 나타낸다. 이론에 의해 본 발명이 제한되는 것을 의도하지는 않지만, 이것은 이하의 이유에 의한 것으로 생각된다. 비자성 도전 금속층에 전자파가 조사되면, 일부는 통과하지만, 일부는 반사한다. 일례로서, 2층의 비자성 도전 금속층의 사이에 강자성층을 개재시킨 구성으로 하면, 비자성 도전 금속층 사이에서 반복 반사한 전자파(다중 반사)가 자성재에 흡수되고, 비자성 도전 금속층 단체 혹은 강자성재 단체와 비교해서 양호한 실드 효과를 얻을 수 있다. 특히, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면을 조화 도금 처리함으로써 Cu-Ni를 포함하는 합금을 포함하는 처리막을 형성함으로써, 통상 금속 광택을 갖는 비자성 도전 금속층에서 발생하는 정반사가 아니라, 확산 반사를 일으킴으로써 강자성층 내의 전자파 흡수·감쇠를 효율적으로 일으키는 것이 가능해진다.

[0029] <강자성층>

[0030] 강자성층은 투자율이 높은 재료를 포함하고 있어, 예를 들어 수지를 혼합 분산시킨 복합 시트, 금속박, 및 금속박 중 적어도 한쪽의 표면에 수지 시트를 라미네이트시키면서 높은 투자율을 갖는 적층체를 들 수 있다. 강자성층의 비투자율은 대략 10 내지 100000이다.

[0031] 또한, 비투자율에 대해서는 시판되고 있는 투자율 측정 장치를 사용하여 측정 가능하다.

[0032] 수지로서는 천연 수지, 합성 수지를 들 수 있고, 가공성의 관점에서 합성 수지가 바람직하다. 이들 재료에는 탄소 섬유, 유리 섬유 및 아라미드 섬유 등의 섬유 강화재를 혼입시키는 것도 가능하다.

[0033] 합성 수지로서는, 입수의 용이함이나 가공성의 관점에서, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), PEN(폴리에틸렌나프

탈레이트) 및 PBT(폴리부틸렌테레프탈레이트) 등의 폴리에스테르, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지, 폴리아미드, 폴리이미드, 액정 폴리머, 폴리아세탈, 불소 수지, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지, ABS 수지, 폴리비닐알코올, 요소 수지, 폴리염화비닐, PC(폴리카르보네이트), 폴리스티렌, 스티렌부타디엔 고무 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 가공성, 비용의 이유에 의해 PET, PEN, 폴리아미드, 폴리이미드가 바람직하다. 합성 수지는 우레탄 고무, 클로로프렌 고무, 실리콘 고무, 불소 고무, 스티렌계, 올레핀계, 염화비닐계, 우레탄계, 아미드계 등의 엘라스토머로 할 수도 있다. 나아가, 합성 수지 자체가 접착제의 역할을 담당해도 되고, 이 경우는 표면에 처리막이 형성된 비자성 도전 금속층이 접착제를 개재시켜 적층된 구조가 된다. 접착제로서는 특별히 제한은 없지만, 아크릴 수지계, 에폭시 수지계, 우레탄계, 폴리에스테르계, 실리콘 수지계, 아세트산비닐계, 스티렌부타디엔 고무계, 니트릴 고무계, 페놀 수지계, 시아노아크릴레이트계 등을 들 수 있고, 제조 용이성과 비용의 이유에 의해, 우레탄계, 폴리에스테르계, 아세트산비닐계가 바람직하다.

[0034] 복합 시트는 필름상이나 섬유상의 형태로 적층할 수 있다. 또한, 비자성 도전 금속층 또는 처리막에 미경화의 수지 조성물을 도포 후에 경화시킴으로써 복합 시트를 형성해도 되지만, 비자성 도전 금속층 또는 처리막에 첩부 가능한 복합 시트로 하는 것이 제조 용이성의 이유에 의해 바람직하다. 특히 PET 필름을 적합하게 사용할 수 있다. 특히, PET 필름으로서 2축 연신 필름을 사용함으로써, 전자파 차폐 재료의 강도를 높일 수 있다.

[0035] 강자성층이 금속박인 경우, 당해 강자성층은 니켈, 철, 퍼멀로이(Ni-Fe 합금) 및 센더스트(Fe-Si-Al 합금)에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 금속박인 것이 보다 바람직하다. 이들 재료는, 비교적 높은 투자율을 가지므로, 노이즈에 포함되는 자속 성분을 모아서 공간 자계를 저감하는 것이 가능하다.

[0036] <비자성 도전 금속층>

[0037] 비자성 도전 금속층은, 반자성체 또는 상자성체를 나타내는 도전성 금속 재료로 이루어진다. 일 실시 형태에 있어서, 사용하는 비자성 도전 금속층의 재료로서는 특별히 제한은 없지만, 교류 자계나 교류 전계에 대한 실드 특성을 높이는 관점에서는, 도전성이 우수한 금속 재료로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 도전율이 1.0×10^{6}S/m(20℃의 값. 이하 동일함) 이상의 금속에 의해 형성하는 것이 바람직하고, 금속의 도전율이 10.0×10^{6}S/m 이상이면 보다 바람직하고, 30.0×10^{6}S/m 이상이면 보다 더 바람직하고, 50.0×10^{6}S/m 이상이면 가장 바람직하다. 이러한 금속으로서는, 도전율이 약 39.6×10^{6}S/m의 알루미늄, 도전율이 약 58.0×10^{6}S/m의 구리, 및 도전율이 약 61.4×10^{6}S/m의 은을 들 수 있다. 즉, 비자성 도전 금속층은 알루미늄, 구리 및 은에서 선택되는 1종을 포함하고 있는 것이 적합하고, 도전율과 비용의 양쪽을 고려하면, 알루미늄 또는 구리를 채용하는 것이 실용성상 바람직하다. 본 발명에 관한 전자파 차폐 재료 중에 사용하는 비자성 도전 금속층은 전부 동일한 금속이어도 되고, 층마다 다른 금속을 사용해도 된다. 또한, 상술한 금속의 합금을 사용할 수도 있다.

[0038] 비자성 도전 금속층은 특히 형상이 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 금속박을 들 수 있다. 비자성 도전 금속층으로서 구리박을 사용하는 경우, 실드 특성이 향상되는 점에서, 순도가 높은 것이 바람직하고, 순도는 바람직하게는 99.5질량% 이상, 보다 바람직하게는 99.8질량% 이상이다. 구리박으로서는 압연 구리박, 전해 구리박, 메탈라이즈에 의한 구리박 등을 사용할 수 있지만, 굴곡성 및 성형 가공성이 우수한 압연 구리박이 바람직하다. 구리박 중에 합금 원소를 첨가하여 구리 합금박으로 하는 경우, 이들 원소와 불가피적 불순물의 합계 함유량이 0.5질량% 미만이면 된다. 특히, 구리박 중에, 주석, 망간, 크롬, 아연, 지르코늄, 마그네슘, 니켈, 규소, 및 은에서 선택되는 적어도 1종 이상을 합계로 50 내지 2000 질량ppm, 및/또는 인을 10 내지 50 질량ppm 함유하면, 동일한 두께의 순구리박보다 신도가 향상되므로 바람직하다.

[0039] <처리막>

[0040] 처리막은 실드 특성을 높이는 관점에서는, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에 형성된, 구리 및 니켈을 포함하는 합금을 포함한다. 또한, 처리막은 구리 및 니켈 외에, 코발트를 더 포함하는 합금을 포함해도 된다.

[0041] 처리막은, 일례로서, 적어도 구리 및 니켈을 포함하는 합금의 전자파 흡수 보조막을 포함하고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 내열막, 방청막 및 내후성막에서 선택되는 1종 이상을 더 포함해도 된다. 이때, 전자파 흡수 보조막이, 구리 및 니켈 외에, 코발트를 더 포함하는 합금이어도 된다. 내열 처리된 내열막으로서는 코발트나 니켈을 포함하는 도금막, 증착막 등을 들 수 있고, 방청 처리된 방청막으로서는 아연이나 크롬과 같은 무기계 도금막, 증착막, 벤조트리아졸 등의 유기계 막이나, 실란 커플링 처리된 내후성막으로서는 실란 커플링제를 포함하는 유기계 도공막을 들 수 있다. 즉, 처리막 중에는 구리 및 니켈 이외에 코발트, 아연, 몰리브덴,

주석, 인, 텅스텐, 크롬 및 규소에서 선택되는 금속을 1종 이상 더 포함해도 된다.

[0042] 또한, 강자성층이 수지를 포함하는 복합 시트 또는 금속박인 경우, 강자성층과 비자성 도전 금속층 사이에 개재하는 처리막은, 강자성층과 비자성 도전 금속층의 밀착성을 높이는 것도 가능하다.

[0043] 전자파 흡수 보조막은, 공지의 방법으로 제작 가능하지만, 예를 들어 도금 처리, 금속 증착 처리 및 스퍼터링 처리 등의 방법으로 제작 가능하다. 그 중에서도, 비자성 도전 금속층의 표면에 도금 처리를 실시함으로써, 구리 및 니켈을 포함하는 전자파 흡수 보조막을 형성하는 방법을 일례로서 이하 설명한다.

[0044] 전자파 흡수 보조막을 형성하는 도금 처리에 있어서는, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈로 이루어지는 입자막을 형성하는 것이지만, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리, 코발트 및 니켈로 이루어지는 입자막을 형성하는 것이어도 된다.

[0045] (도금 처리 조건(조화 도금 처리) 1: 구리 및 니켈 합금 도금)

[0046] 구리 및 니켈의 도금 처리 조건의 일례를 들면, 하기와 같다.

[0047] 액 조성: 구리 10 내지 20g/L, 니켈 5 내지 15g/L

[0048] pH: 2 내지 3

[0049] 액온: 30 내지 50℃

[0050] 전류 밀도: 10 내지 65A/dm²

[0051] 쿨롱량: 10 내지 50As/dm²

[0052] (도금 처리 조건(조화 도금 처리) 2: 구리, 코발트 및 니켈 합금 도금)

[0053] 구리, 코발트 및 니켈의 도금 처리 조건의 일례를 들면, 하기와 같다.

[0054] 액 조성: 구리 10 내지 20g/L, 코발트 5 내지 15g/L, 니켈 5 내지 15g/L

[0055] pH: 2 내지 3

[0056] 액온: 30 내지 50℃

[0057] 전류 밀도: 10 내지 65A/dm²

[0058] 쿨롱량: 10 내지 48As/dm²

[0059] 이때, 상기 도금 처리 조건 1 및/또는 도금 처리 조건 2 하에, 조화 도금 처리를 다단계로 실시할 수도 있다.

[0060] (질량 비율, 부착량)

[0061] 각 처리막이, 구리, 코발트 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 경우에 있어서, 각 처리막에 있어서의 니켈의 질량 비율을 1로 하였을 때, 각 처리막에 있어서의 코발트의 질량 비율이, 1.50 내지 4.50인 것이 바람직하다. 상기 코발트의 질량 비율이, 하한측으로서, 예를 들어 1.50, 또한 예를 들어 1.80, 또한 예를 들어 1.90이다. 또한, 상기 코발트의 질량 비율이, 상한측으로서, 예를 들어 4.50, 또한 예를 들어 4.20이다.

[0062] 전술한 구리, 코발트 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 처리막에 있어서의 질량 비율에 대해서는, 하기 식(1)에 기초하여 구하는 것이 가능하다.

[0063] 각 처리막에 있어서의 니켈의 질량 비율을 1로 하였을 때의, 각 처리막에 있어서의 코발트의 질량 비율=[처리막의 Co 부착량(μg/dm²)/처리막의 Ni 부착량(μg/dm²)] … (1)

[0064] 내열 처리에 있어서는, 상술한 전자파 흡수 보조막 위에, 또한 다음 내열막 1 내지 8 중 적어도 하나의 막을 형성할 수 있다. 각 도금 조건 및 증착 조건을 하기에 나타낸다.

[0065] (내열막 1의 도금 조건)(Co-Ni 도금: 코발트 니켈 합금 도금)

[0066] 액 조성: 니켈 5 내지 20g/L, 코발트 1 내지 8g/L

[0067] pH: 2 내지 3

[0068] 액온: 40 내지 60℃

[0069] 전류 밀도: 10 내지 30A/dm²

[0070] 쿨롱량: 2 내지 20As/dm²

[0071] (내열막 2의 도금 조건)(Ni-Zn 도금: 니켈 아연 합금 도금)

[0072] 액 조성: 니켈 2 내지 30g/L, 아연 2 내지 30g/L

[0073] pH: 3 내지 4

[0074] 액온: 30 내지 50℃

[0075] 전류 밀도: 1 내지 10A/dm²

[0076] 쿨롱량: 0.5 내지 2As/dm²

[0077] (내열막 3의 도금 조건)(Ni-Cu 도금: 니켈 구리 합금 도금)

[0078] 액 조성: 니켈 2 내지 30g/L, 구리 2 내지 30g/L

[0079] pH: 3 내지 4

[0080] 액온: 30 내지 50℃

[0081] 전류 밀도: 1 내지 2A/dm²

[0082] 쿨롱량: 1 내지 2As/dm²

[0083] (내열막 4의 도금 조건)(Ni-Mo 도금: 니켈 몰리브덴 합금 도금)

[0084] 액 조성: 황산Ni6수화물: 45 내지 55g/dm³, 몰리브덴산나트륨2수화물: 50 내지 70g/dm³, 시트르산나트륨: 80 내지 100g/dm³

[0085] 액온: 20 내지 40℃

[0086] pH: 1.5 내지 4.5

[0087] 전류 밀도: 1 내지 4A/dm²

[0088] 쿨롱량: 1 내지 2As/dm²

[0089] (내열막 5의 도금 조건)(Ni-Sn 도금: 니켈 주석 합금 도금)

[0090] 액 조성: 니켈 2 내지 30g/L, 주석 2 내지 30g/L

[0091] pH: 1.5 내지 4.5

[0092] 액온: 30 내지 50℃

[0093] 전류 밀도: 1 내지 2A/dm²

[0094] 쿨롱량: 1 내지 2As/dm²

[0095] (내열막 6의 도금 조건)(Ni-P 도금: 니켈 인 합금 도금)

[0096] 액 조성: 니켈 30 내지 70g/L, 인 0.2 내지 1.2g/L

[0097] pH: 1.5 내지 2.5

[0098] 액온: 30 내지 40℃

[0099] 전류 밀도: 1 내지 2A/dm²

[0100] 쿨롱량: 1 내지 2As/dm²

[0101] (내열막 7의 도금 조건)(Ni-W 도금: 니켈 텅스텐 합금 도금)

[0102] 액 조성: 니켈 2 내지 30g/L, 텅스텐 0.01 내지 5g/L

[0103] pH: 3 내지 4

[0104] 액온: 30 내지 50℃

[0105] 전류 밀도: 1 내지 2A/dm²

[0106] 쿨롱량: 1 내지 2As/dm²

[0107] (내열막 8의 증착 조건)(Ni-Cr 증착: 니켈 크롬 합금 증착)

[0108] 니켈 65 내지 85mass%, 크롬 15 내지 35mass%의 조성의 스퍼터링 타깃을 사용하여 니켈 크롬 합금 증착막을 형성한다.

[0109] 타깃: 니켈 65 내지 85mass%, 크롬 15 내지 35mass%

[0110] 장치: 가부시키가이샤 알박제의 스퍼터 장치

[0111] 출력: DC50W

[0112] 아르곤 압력: 0.2Pa

[0113] 방청 처리에 있어서는, 상술한 전자파 흡수 보조막 또는 내열막 위에, 또한 다음 방청막 및/또는 내후성막을 형성할 수 있다. 각 조건을 하기에 나타낸다.

[0114] (방청막의 도금 조건)

[0115] 액 조성: 중크롬산칼륨 1 내지 10g/L, 아연 0.2 내지 0.5g/L

[0116] pH: 3 내지 4

[0117] 액온: 50 내지 70℃

[0118] 전류 밀도: 0 내지 2A/dm²(0A/dm²는 침지 크로메이트 처리의 경우임)

[0119] 쿨롱량: 0 내지 2As/dm²(0As/dm²는 침지 크로메이트 처리의 경우임)

[0120] (내후성막(실란 커플링막)의 종류)

[0121] 일례로서, 디아미노 실란 수용액이나 에폭시 실란 수용액의 도포를 들 수 있다.

[0122] 또한, 내열막 등의 금속막, 도금막이 스퍼터링 등의 증착에 의해 마련되어 있는 경우, 및 내열막 등의 금속막, 도금막이 도금에 의해 마련되어 있는 경우이며, 내열막 등의 금속막, 도금막이 정상 도금(평활 도금, 즉, 한계 전류 밀도 미만의 전류 밀도로 행하는 도금)인 경우, 당해 금속막, 도금막은 구리박의 표면의 형상에 영향을 미치지 않는다.

[0123] 한계 전류 밀도는 금속 농도, pH, 급액 속도, 극간 거리, 도금액 온도에 의해 바뀌지만, 본 발명에서는 정상 도금(도금된 금속이 막상으로 석출되어 있는 상태)과 조화 도금(버닝 도금, 도금된 금속이 결정상(구상이나 침상이나 수빙상 등)으로 석출되어 있는 상태, 요철이 있음)의 경계의 전류 밀도를 한계 전류 밀도라고 정의하고, 할셀 시험에서 정상 도금이 되는 한계(버닝 도금이 되기 직전)의 전류 밀도(목시 판단)를 한계 전류 밀도로 한다.

[0124] 구체적으로는, 금속 농도, pH, 도금액 온도를 도금의 제조 조건으로 설정하고, 할셀 시험을 행한다. 그리고, 당해 도금액 조성, 도금액 온도에 있어서의 금속층 형성 상태(도금된 금속이 층상으로 석출되어 있는지 결정상으로 형성하고 있는지)를 조사한다. 그리고, 가부시키가이샤 야마모토 멕키 시켄키제의 전류 밀도 조견표에 기초하여, 테스트 피스의 정상 도금과 조화 도금의 경계가 존재하는 개소의 테스트 피스의 위치로부터, 당해 경계의 위치에 있어서의 전류 밀도를 구한다. 그리고, 당해 경계의 위치에 있어서의 전류 밀도를 한계 전류 밀도로 규정한다. 이에 의해, 당해 도금액 조성, 도금액 온도에서의 한계 전류 밀도를 알 수 있다. 일반적으로는 극간 거리가 짧으면, 한계 전류 밀도가 높아지는 경향이 있다.

[0125] 할셀 시험의 방법은 예를 들어 「도금 실무 독본」 마루야마 기요시 저 닛칸 고교 심붕사 1983년 6월 30일의 157페이지 내지 160페이지에 기재되어 있다.

[0126] 또한, 한계 전류 밀도 미만으로 도금 처리를 행하는 경우에는, 도금 처리 시의 전류 밀도를 20A/dm² 이하로 하는 것이 바람직하고, 10A/dm² 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 8A/dm² 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0127] 또한, 방청막 및 내후성막은, 그 두께가 극단적으로 얇기 때문에, 구리박의 표면의 형상에 영향을 미치지 않는

다.

[0128] 처리막 중의 각 처리층의 평균 두께 (L1)은, 적절히 설정 가능하지만, 각 전자파 흡수 보조막은 대략 0.001㎛ 내지 0.8㎛이고, 그 밖의 내열막 등은 각 층 나노미터 단위의 두께로 할 수 있다. 각 비자성 도전 금속층의 평균 두께 (L2)는, 특별히 제한되지 않고 적절히 설정 가능하지만, 예를 들어 1.2㎛ 내지 150㎛의 범위 내이다. 당해 평균 두께 (L2)는, 하한측으로서는, 예를 들어 5.0㎛ 이상, 또한 예를 들어 12㎛ 이상이다. 또한, 당해 평균 두께 (L2)는, 상한측으로서는, 예를 들어 75㎛ 이하, 또한 예를 들어 50㎛ 이하이다.

[0129] 또한, 각 강자성층의 평균 두께 (L3)은, 특별히 제한되지는 않고 적절히 설정 가능하지만, 예를 들어 10㎛ 내지 120㎛의 범위 내이다. 당해 평균 두께 (L3)은, 하한측으로서는, 예를 들어 20㎛ 이상, 또한 예를 들어 30㎛ 이상이다. 또한, 당해 평균 두께 (L3)은, 상한측으로서는, 예를 들어 100㎛ 이하, 또한 예를 들어 60㎛ 이하이다.

[0130] 또한, 평균 두께를 산출하는 방법에 대해서는, 예를 들어 L1에 대해서는 투과형 전자 현미경을 사용하여 STEM상을 취득할 수 있고, L2나 L3은 두께 게이지를 사용하여 각각의 두께를 측정할 수 있다.

[0131] 강자성층과 비자성 도전 금속층의 적층수는 많은 쪽이 실드 특성은 향상되지만, 적층수를 많게 하면 적층 공정이 증가하므로 제조 비용의 증대를 초래하고, 또한 실드 향상 효과도 포화되는 경향에 있기 때문에, 전자파 차폐 재료 중의 비자성 도전 금속층은 5층 이하이면 되고, 강자성층은 4층 이하이면 된다.

[0132] 강자성층과 비자성 도전 금속층의 적층 방법으로서는, 강자성층과 비자성 도전 금속층 사이에 접착제를 사용해도 되고, 접착제를 사용하지 않고 강자성층을 비자성 도전 금속층에 열 압착해도 된다. 접착제를 사용하지 않고 단순히 겹치는 방법이어도 되지만, 전자파 차폐 재료의 일체성을 고려하면, 적어도 단부(예를 들어 차폐 재료가 사각형인 경우는 각 변)는 테이프나 접착제에 의해 또는 열 압착에 의해 접합하는 것이 바람직하다. 단, 강자성층에 여분인 열을 가하지 않는다고 하는 점에서는, 접착제를 사용하는 것이 바람직하다. 접착제로서는 상술한 것과 마찬가지이고, 특별히 제한은 없지만, 아크릴 수지계, 에폭시 수지계, 우레탄계, 폴리에스테르계, 실리콘 수지계, 아세트산비닐계, 스티렌부타디엔 고무계, 니트릴 고무계, 페놀 수지계, 시아노아크릴레이트계 등을 들 수 있고, 제조 용이성과 비용의 이유에 의해, 우레탄계, 폴리에스테르계, 아세트산비닐계가 바람직하다.

[0133] 접착제층의 두께는 100㎛ 이하인 것이 바람직하다. 접착제층의 두께가 100㎛를 초과하면, 굴곡하였을 때에 피접착층인 비자성 도전 금속층이나 강자성층에 대한 응력이 커져, 파단되기 쉬워진다. 단, 상술한 바와 같은 접착제층이 강자성층의 역할을 겸하는 경우는, 이에 한정되지는 않고, 강자성층의 설명에서 서술한 두께로 할 수 있다.

[0134] 일 실시 형태에 의하면, 100㎑에 있어서 15dB 이상의 자계 실드 특성(수신측에서 얼마나 신호가 감쇠되었는지)을 가질 수 있고, 바람직하게는 18dB 이상의 자계 실드 특성을 가질 수 있고, 보다 바람직하게는 20dB 이상의 자계 실드 특성을 가질 수 있고, 보다 더 바람직하게는 24dB 이상의 자계 실드 특성을 가질 수 있고, 보다 더 바람직하게는 30dB 이상의 자계 실드 특성을 가질 수 있다. 본 발명에 있어서는, 자계 실드 특성은 KEC법에 의해 측정하는 것으로 한다. KEC법이란, 간사이 덴시 고교 신코 센터에 있어서의 「전자파 실드 특성 측정법」을 가리킨다.

[0135] (용도)

[0136] 일 실시 형태에 있어서는, 특히 전기・전자 기기(예를 들어, 인버터, 통신기, 공진기, 전자관・방전 램프, 전기 가열 기기, 전동기, 발전기, 전자 부품, 인쇄 회로, 의료 기기 등)의 피복재 또는 외장재, 전기・전자 기기에 접속된 하니스나 통신 케이블의 피복재, 전자파 실드 시트, 전자파 실드 패널, 전자파 실드 주머니, 전자파 실드 상자, 전자파 실드실 등 각종 전자파 실드 용도에 이용하는 것이 가능하다.

[0137] **실시예**

[0138] 본 발명을 실시예, 비교예 및 참고예에 기초하여 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예, 비교예 및 참고예의 기재는, 어디까지나 본 발명의 기술적 내용의 이해를 용이하게 하기 위한 구체예이고, 본 발명의 기술적 범위는 이들 구체예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0139] 또한, 하기 표 1에 있어서, 「자성층」이란, 강자성층을 의미하고, 「도전층」이란 비자성 도전 금속층을 의미한다.

[0140] [전자파 차폐 재료의 제작]

[0141] 실시예 1-1 내지 6, 비교예 1 내지 8 및 참고예 1, 2에 있어서는, 표 1에 나타내는 바와 같이, 비자성 도전 금속층으로서 압연 구리박 TPC(JIS H3100 C1100에 규격되어 있는 터프 피치 구리, JX 금속제), 전해 구리박 STD(일반 전해박, JX 금속제) 및 리지드 기판용 전해 구리박(JX 금속제)과, 강자성층으로서 시판되고 있는 퍼멀로이박 및 니켈박을 각각 준비하였다.

[0142] 다음으로, 실시예 1-1, 2 내지 5 및 참고예 2에 있어서는, 압연 구리박 TPC에, 하기에 나타내는 조건 범위에서, Cu-Co-Ni 합금 도금을 형성하였다. 이에 의해, 압연 구리박 TPC의 양쪽 표면에, 구리, 코발트 및 니켈의 입자막으로 이루어지는 전자파 흡수 보조막(도금막)을 각각 형성하였다. 또한, 내열 도금 처리에 의해 코발트 및 니켈로 이루어지는 내열막(도금막), 내열 도금 처리에 의해 니켈 및 아연으로 이루어지는 내열막(도금막), 방청 처리에 의해 크롬산으로 이루어지는 방청막(도금막), 및 실란 커플링 처리에 의해 내후성막(도공막)을 각각 형성하였다. 처리막의 막 두께를 0.5㎛로 가정하여 표 안에는 나타내고 있다.

[0143] 한편, 실시예 1-2에 있어서는, 압연 구리박 TPC의 한쪽의 표면(상면)에, 구리, 코발트 및 니켈의 입자막으로 이루어지는 전자파 흡수 보조막(도금막), 도금 처리에 의해 코발트 및 니켈로 이루어지는 내열막(도금막), 도금 처리에 의해 니켈 및 아연으로 이루어지는 내열막(도금막), 방청 처리에 의해 크롬산으로 이루어지는 방청막(도금막), 및 실란 커플링 처리에 의해 내후성막(도공막)을 각각 형성하였다. 처리막의 막 두께를 0.5㎛로 가정하여 표 안에는 나타내고 있다. 또한, 압연 구리박 TPC의 다른 한쪽의 표면(하면)에는, 전자파 흡수 보조막(도금막)을 실시하지 않고, 도금 처리에 의해 니켈 및 아연으로 이루어지는 내열막(도금막), 방청 처리에 의해 크롬산으로 이루어지는 방청막(도금막)을 각각 형성하였다. 또한, 내열막 및 방청막의 처리막의 막 두께는 0.1㎛ 미만으로 가정하고 있기 때문에, 표 중의 전자파 차폐 재료의 전체 두께에 대해서는 당해 처리막의 두께를 포함하여 나타내고 있지 않다.

[0144] 전자파 흡수 보조막, 내열 도금막, 방청막, 내후성막을 형성하는 데 있어서 사용한 욕 조성 및 도금 조건은, 다음과 같다. 하기 (A) 내지 (E)의 순에 따라서, 하기 조건을 적절히 조정하였다. 또한, 반송 도금 라인을 흐르는 압연 구리박의 상측의 면을 상면, 하측의 면을 하면으로 하고 있다. 또한, 실시예 1-2에 있어서는, 압연 구리박 TPC의 한쪽의 표면에 처리막을 형성하기 위해, 하기 (A) 내지 (D)의 전류 밀도 및 쿨롱량을 상면의 조건으로 적절히 조정하였다.

[0145] [욕 조성 및 도금 조건]

[0146] (A) 전자파 흡수 보조막(Cu-Co-Ni 합금 도금 처리(조화 도금 처리))

[0147] 액 조성: 구리 15.5g/L, 코발트 7.0g/L, 니켈 9.3g/L

[0148] pH: 2.3

[0149] 액온: 36.0℃

[0150] 전류 밀도:

[0151] (상면) 1회째: 21.3A/dm², 2회째: 29.9A/dm², 3회째: 56.8A/dm²

[0152] (하면) 1회째: 14.9A/dm², 2회째: 26.1A/dm², 3회째: 56.8dm²

[0153] 쿨롱량:

[0154] (상면) 1회째: 15.3As/dm², 2회째: 21.5As/dm², 3회째: 20.5As/dm²

[0155] (하면) 1회째: 10.7As/dm², 2회째: 18.8As/dm², 3회째: 27.4As/dm²

[0156] (B) 내열막(Co-Ni 합금 도금 처리)

[0157] 액 조성: 니켈 12.5g/L, 코발트 3.1g/L

[0158] pH: 2.0

[0159] 액온: 50℃

[0160] 전류 밀도: (상면) 17.5A/dm², (하면) 19.3A/dm²

[0161] 쿨롱량: (상면) 6.3As/dm², (하면) 6.9A/dm²

[0162] (C) 내열막(Ni-Zn 합금 도금 처리)

[0163] 액 조성: 니켈 23.5g/L, 아연 4.5g/L

[0164] pH: 3.7

[0165] 액온: 40℃

[0166] 전류 밀도: (상면) 3.6A/dm², (하면) 4.0A/dm²

[0167] 쿨롱량: (상면) 1.5As/dm², (하면) 1.6As/dm²

[0168] (D) 방청막(전해 크로메이트 처리)

[0169] 액 조성: 중크롬산칼륨 3.0g/L, 아연 0.33g/L

[0170] pH: 3.65

[0171] 액온: 55℃

[0172] 전류 밀도:

[0173] (상면) 1회째: 1.0A/dm², 2회째: 1.0A/dm²

[0174] (하면) 1.1A/dm²

[0175] 쿨롱량:

[0176] (상면) 1회째: 0.7As/dm², 2회째: 0.7As/dm²

[0177] (하면) 0.8As/dm²

[0178] (E) 내후성막(실란 커플링 처리)

[0179] 실란 커플링제: 글리시독시프로필트리메톡시실란

[0180] 실란 커플링제 농도: 0.1vol%

[0181] 처리 온도: 20℃(실온)

[0182] 처리 시간: 5초

[0183] 다음으로, 실시예 6에 있어서는, 전해 구리박에, 하기에 나타내는 조건 범위에서, Cu-Ni 합금 도금을 형성하였다. 이에 의해, 전해 구리박의 한쪽의 표면에, 처리막으로서 구리 및 니켈의 입자막으로 이루어지는 전자파 흡수 보조막(도금막)을 형성하였다. 처리막의 막 두께를 0.5㎛로 가정하여 표 안에는 나타내고 있다.

[0184] 전자파 흡수 보조막을 형성하는 데 있어서 사용한 욕 조성 및 도금 조건은, 다음과 같다. 하기 (F)에 따라서, 하기 조건을 적절히 조정하였다. 또한, 반송 도금 라인을 흐르는 압연 구리박의 상측의 면을 상면으로 하고 있다.

[0185] [욕 조성 및 도금 조건]

[0186] (F) 전자파 흡수 보조막(Cu-Ni 합금 도금 처리(조화 도금 처리))

[0187] 액 조성: 구리 15.5g/L, 니켈 9.5g/L

[0188] pH: 2.4

[0189] 액온: 36℃

[0190] 전류 밀도:

[0191] (상면) 1회째: 44.7A/dm², 2회째: 44.2A/dm², 3회째: 63.2A/dm², 4회째: 63.2A/dm²

[0192] 쿨롱량:

[0193] (상면) 1회째: 17.4As/dm², 2회째: 20.2As/dm², 3회째: 19.3As/dm², 4회째: 19.3As/dm²

[0194] 다음으로, 비교예 1 내지 5 및 참고예 1에 있어서는, 압연 구리박 TPC의 양쪽 표면에, 하기에 나타내는 조건 범

위에서, 방청막을 형성하였다. 또한, 비교예 8에 있어서는, 전해 구리박 STD의 양쪽 표면에, 하기에 나타내는 조건 범위에서, 방청막을 형성하였다. 또한, 방청막인 처리막의 막 두께가 0.1㎛ 미만으로 가정하고 있기 때문에, 표 중의 전자파 차폐 재료의 전체 두께에 대해서는 당해 처리막의 두께를 포함하여 나타내고 있지 않다.

[0195] 하기 (G)에 따라서, 하기 조건을 적절히 조정하였다.

[0196] (G) 방청막(벤조트리아졸 처리)

[0197] 액 조성: 40mg/L

[0198] 액온: 20℃(실온)

[0199] pH: 3.0

[0200] 전류 밀도: 0A/dm²(샤워 분무 처리)

[0201] 처리 시간: 5초

[0202] 다음으로, 비교예 6에 있어서는, 전해 구리박의 한쪽의 표면에, 하기에 나타내는 조건 범위에서, 평활 Ni 도금막을 형성하였다. 또한, 그 위에 하기에 나타내는 조건 범위에서, 방청막을 형성하였다. 또한, 비교예 7에 있어서는, 전해 구리박 STD의 양쪽 표면에, 하기에 나타내는 조건 범위에서, 평활 Ni 도금막을 형성하였다. 또한, 그 위에 하기에 나타내는 조건 범위에서, 방청막을 형성하였다.

[0203] 사용한 욕 조성 및 도금 조건은, 다음과 같다. 하기 (H) 내지 (I)의 순에 따라서, 하기 조건을 적절히 조정하였다. 또한, 평활 Ni막 및 방청막으로 이루어지는 처리막의 막 두께를 0.5㎛로 가정하여 표 안에는 나타내고 있다.

[0204] [욕 조성 및 도금 조건]

[0205] (H) 평활 Ni막(Ni 도금 처리)

[0206] 액 조성: 니켈 55g/L, 시트르산나트륨 7.0g/L

[0207] pH: 4.0

[0208] 액온: 50℃

[0209] 전류 밀도: 4.0A/dm²

[0210] 쿨롱량: 350As/dm²

[0211] (I) 방청막(벤조트리아졸 처리)

[0212] 액 조성: 40mg/L

[0213] 액온: 20℃(실온)

[0214] pH: 3.0

[0215] 전류 밀도: 0A/dm²(샤워 분무 처리)

[0216] 처리 시간: 5초

[0217] 다음으로, 실시예 1-1에 있어서는, 표 1에 나타내는 구성에 따라서, 퍼멀로이박과, 양쪽 표면에 구리, 코발트 및 니켈 합금 도금을 포함하는 처리막이 형성된 압연 구리박 TPC가 교호로, 적층된 전자파 차폐 재료를 얻었다. 또한, 실시예 1-2에 있어서는, 표 1에 나타내는 구성에 따라서, 퍼멀로이박과, 한쪽의 표면에 구리, 코발트 및 니켈 합금 도금을 포함하는 처리막이 형성되고, 다른 한쪽의 표면에 내열막 및 방청막으로 이루어지는 처리막이 형성된 압연 구리박 TPC를 준비하고, 해당 퍼멀로이박을 2매의 압연 구리박 TPC의 처리막(구리, 코발트 및 니켈 합금 도금을 포함하는 처리막) 사이에 개재시키도록 퍼멀로이박과 압연 구리박이 교호로, 적층된 전자파 차폐 재료를 얻었다. 또한, 실시예 2 내지 5에 있어서는, 표 1에 나타내는 구성에 따라서, 니켈박과, 양쪽 표면에 구리, 코발트 및 니켈 합금 도금을 포함하는 처리막이 형성된 압연 구리박 TPC가 교호로, 적층된 전자파 차폐 재료를 얻었다. 또한, 실시예 6에 있어서는, 표 1에 나타내는 구성에 따라서, 퍼멀로이박과, 한쪽의 표면에 구리 및 니켈 합금 도금을 포함하는 처리막이 형성된 전해 구리박을 준비하고, 해당 퍼멀로이박을 2매의 전해 구리박의 처리막 사이에 개재시키도록 퍼멀로이박과 전해 구리박이 교호로, 적층된 전자파 차폐 재료를 얻었다.

또한, 참고예 2에 있어서는, 표 1에 나타내는 구성에 따라서, 압연 구리박 TPC의 양쪽 표면에 구리, 코발트 및 니켈 합금 도금을 포함하는 처리막이 형성된 전자파 차폐 재료를 얻었다.

[0218] 한편, 비교예 1 내지 5에 있어서는, 퍼멀로이박 또는 니켈박과, 양쪽 표면에 방청막이 형성된 압연 구리박 TPC가 교호로, 적층된 전자파 차폐 재료를 얻었다. 또한, 비교예 6에 있어서는, 표 1에 나타내는 구성에 따라서, 퍼멀로이박과, 양쪽 표면에 평활 Ni막 및 방청막으로 이루어지는 처리막이 형성된 전해 구리박을 준비하고, 해당 퍼멀로이박을 2매의 전해 구리박의 처리막 사이에 개재시키도록 퍼멀로이박과 전해 구리박이 교호로, 적층된 전자파 차폐 재료를 얻었다. 또한, 비교예 7에 있어서는, 표 1에 나타내는 구성에 따라서, 퍼멀로이박과, 양쪽 표면에 평활 Ni막 및 방청막으로 이루어지는 처리막이 형성된 전해 구리박 STD가 교호로, 적층된 전자파 차폐 재료를 얻었다. 또한, 비교예 8에 있어서는, 표 1에 나타내는 구성에 따라서, 퍼멀로이박과, 양쪽 표면에 방청막이 형성된 전해 구리박 STD가 교호로, 적층된 전자파 차폐 재료를 얻었다. 또한, 참고예 1에 있어서는, 압연 구리박 TPC의 양쪽 표면에 방청막이 형성된 전자파 차폐 재료를 얻었다. 실시예 1-1 내지 6, 비교예 1 내지 8은 얻어진 전자파 차폐 재료의 단부를 편면 테이프로 접합하고 있다.

[0219] <평가 방법>

[0220] (실드성 평가)

[0221] 전자파 차폐 재료를 구성하는 압연 구리박 TPC 또는 전해 구리박과, 퍼멀로이박 또는 니켈박이, 측정 중에 위치 어긋남을 일으키지 않도록, KEC용 지그의 상하 네 코너를 고정함으로써, 해당 전자파 차폐 재료를 자계 실드 특성 평가 장치(테크노사이언스 재팬사 형식 T SES-KEC)에 설치하였다. 그리고, 실시예 1-1 내지 6, 비교예 1 내지 8 및 참고예 1, 2에서 얻어진 전자파 차폐 재료를 당해 자계 실드 특성 평가 장치에 의해, 실온(25℃) 조건하에서, KEC법에 의해 주파수 100㎑에 대한 자계 실드 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0222] (내후성)

[0223] 전자파 차폐 재료를, 온도 85℃-습도 85%Rh 조건에서 항온항습 장치 내에 정치하고, 200시간 경과 시(정치 후)의 전자파 차폐 재료의 표면의 변색 상태를 확인함으로써 내후성을 평가하였다. 장치 내에 정치 전과, 정치 후에 있어서의 전자파 차폐 재료의 표면에, 변색이 확인되지 않은 경우를 「○」라고 판단하는 한편, 장치 내에 정치 전과, 정치 후에 있어서의 전자파 차폐 재료의 표면에, 변색이 확인된 경우를 「×」라고 판단하고, 결과를 표 1에 나타낸다.

[0224] (부착량의 측정)

[0225] 압연 구리박 TPC에 실시예 1-1 내지 5 및 참고예 2와 동일 조건에서 얻어진 처리막이 형성된 압연 구리박을 샘플로 하였다. 처리막 중의 구리 이외의 각종 금속의 부착량의 측정에 대해서는, 50㎜×50㎜의 구리박 표면의 피막을 HNO_3(30체적%) 수용액에 용해시키고, 그 용액의 10배 희석수 용액 중의 금속 농도를 ICP 발광 분광 분석 장치(SII 나노테크놀로지 가부시키가이샤제, SFC-3100)로 정량하고, 단위 면적당의 금속량(㎍/㎡)을 산출하여 유도하였다. 이때, 측정하고자 하는 면과 반대면의 금속 부착량이 혼입되지 않도록, 필요에 따라서 마스킹을 행하여 분석을 행하였다. 각 처리막에 있어서의 니켈의 질량 비율을 1로 하였을 때의, 각 처리막에 있어서의 코발트의 질량 비율은 압연 구리박의 상면측이 2.3, 하면측이 2.1이었다. 즉, 양쪽 표면에 구리, 코발트 및 니켈 합금 도금을 포함하는 처리막이 형성된 실시예 1-1, 실시예 2 내지 5 참고예 2에 있어서, 각 처리막에 있어서의 코발트의 질량 비율은 압연 구리박의 상면이 2.3, 하면이 2.1이라고 생각되고, 또한 한쪽의 표면(압연 구리박의 상면)에 구리, 코발트 및 니켈 합금 도금을 포함하는 처리막이 형성된 실시예 1-2에 있어서, 압연 구리박의 상면의 처리막에 있어서의 코발트의 질량 비율은 2.3이라고 생각된다.

[0226] 또한, 처리막에 있어서의 질량 비율은 이하의 식 (2)에 의해 산출하였다.

[0227] 각 처리막에 있어서의 니켈을 1로 하였을 때의, 각 처리막에 있어서의 코발트의 질량 비율=[처리막의 Co 부착량(㎍/㎡)/처리막의 Ni 부착량(㎍/㎡)] … (2)

표 1

	전자파 차폐 재료								평가 결과		
	구조체의 구성	전체 두께 [μm]	자성층		도전층		처리막		내후성	주파수 100㎒에 대한 전자파 실드 성능 [dB]	평활성 Ni막 및 방청막으로 이루어지는 처리막의 유무
			재료	각 두께 [μm]	재료	각 두께 [μm]	Cu-Ni;를 포함하는 합금 도금을 포함하는 처리막의 유무				
실시예 1-1	도전층/자성층/도전층	86	폐멀로이박	50	Cu박 (TPC)	17	있음(양면)	없음	○	20.2	없음
실시예 1-2	도전층/자성층/도전층	85	폐멀로이박	50	Cu박 (TPC)	17	있음(편면)	없음	○	18.9	없음
비교예 1	도전층/자성층/도전층	84	폐멀로이박	50	Cu박 (TPC)	17	없음	없음	×	18.3	없음
실시예 2	도전층/자성층/도전층	86	Ni박	50	Cu박 (TPC)	17	있음(양면)	없음	○	18.2	없음
비교예 2	도전층/자성층/도전층	84	Ni박	50	Cu박 (TPC)	17	없음	없음	×	18.1	없음
실시예 3	자성층/도전층/자성층/도전층	136	Ni박	50	Cu박 (TPC)	17	있음(양면)	없음	○	21.0	없음
비교예 3	자성층/도전층/자성층/도전층	134	Ni박	50	Cu박 (TPC)	17	없음	없음	×	20.7	없음
실시예 4	도전층/자성층/도전층/자성층/도전층	154	Ni박	50	Cu박 (TPC)	17	있음(양면)	없음	○	24.7	없음
비교예 4	도전층/자성층/도전층/자성층/도전층	151	Ni박	50	Cu박 (TPC)	17	없음	없음	×	24.0	없음
실시예 5	도전층/자성층/도전층/자성층/도전층/자성층/도전층	222	Ni박	50	Cu박 (TPC)	17	있음(양면)	없음	○	31.1	없음
비교예 5	도전층/자성층/도전층/자성층/도전층/자성층/도전층	218	Ni박	50	Cu박 (TPC)	17	없음	없음	×	30.5	없음
실시예 6	도전층/자성층/도전층	85	폐멀로이박	50	Cu박(리지드 기판용)	17	있음(편면)	없음	×	19.0	없음
비교예 6	도전층/자성층/도전층	86	폐멀로이박	50	Cu박(리지드 기판용)	17	없음	있음(양면)	×	18.5	있음(양면)
비교예 7	도전층/자성층/도전층	86	폐멀로이박	50	Cu박 (STD)	17	없음	있음(양면)	×	17.5	있음(양면)
비교예 8	도전층/자성층/도전층	84	폐멀로이박	50	Cu박 (STD)	17	없음	없음	×	17.9	없음
참고예 1	도전층	17	—	—	Cu박 (TPC)	17	없음	없음	×	10.2	없음
참고예 2	도전층	18	—	—	Cu박 (TPC)	17	있음(양면)	없음	○	10.1	없음

[0228]

[0229] [실시예에 의한 고찰]

[0230] 참고예 1과 참고예 2를 비교하면, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 처리막을 포함하고 있어도, 저주파 영역에 있어서의 실드 특성이 악화되어 있었다. 즉, 비자성 도전 금속층 단체의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 처리막을 포함하고 있어도, 저주파 영역에 있어서의 실드 특성의 향상은 바라기 어렵다. 한편, 실시예 1-1 내지 6에서는, 대응하는 비교예 1 내지 6과 비교하여, 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 처리막을 가짐으로써, 저주파 영역에 있어서의 실드 특성이 양호하고, 실시예 1-1 내지 6에서는, 참고예 2와 비교하여, 강자성층을 갖고 있었다. 이들 점에서, 강자성층과 비자성 도전 금속층을 갖고, 해당 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에, 구리 및 니켈을 포함하는 합금을 포함하는 처리막을 더 가짐으로써, 저주파 영역

에 있어서 양호한 실드 특성을 나타내는 전자파 차폐 재료가 얻어진 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 7과 비교예 8을 비교하면, 해당 비자성 도전 금속층의 적어도 한쪽의 표면에 갖는 처리막이 적절하지 않으면 실드 특성의 향상을 바라기 어려운 것을 알 수 있다.

[0231] 또한, 실시예 1-1 내지 5에서는, 전자파 차폐 재료의 적어도 한쪽의 최외층이 비자성 도전 금속층이며, 해당 비자성 도전 금속층의 표면 외측에 형성된 처리막에 포함되는 방청막 또는 내후성막을 가짐으로써, 내후성이 양호하였다.