

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5637961号  
(P5637961)

(45) 発行日 平成26年12月10日(2014.12.10)

(24) 登録日 平成26年10月31日(2014.10.31)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>H05K 9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	H05K 9/00	M
<b>B32B 27/18</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 27/18	J
<b>B32B 27/34</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 27/34	
<b>B32B 27/38</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 27/38	
<b>C08J 7/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J 7/04	CFGD

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2011-213620 (P2011-213620)	(73) 特許権者	311010475 K J 特殊紙株式会社 静岡県富士市新橋町7番1号
(22) 出願日	平成23年9月29日(2011.9.29)	(73) 特許権者	305021960 有限会社 葵テクノ 静岡県静岡市葵区池ヶ谷東14-13
(65) 公開番号	特開2013-74216 (P2013-74216A)	(73) 特許権者	504182255 国立大学法人横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(43) 公開日	平成25年4月22日(2013.4.22)	(72) 発明者	伊藤 彰彦 静岡県静岡市葵区池ヶ谷東14-13 有 限会社 葵テクノ内
審査請求日	平成26年3月5日(2014.3.5)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電磁波吸収シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

厚さが12.5～30μmのコロナ処理又はプラズマ処理したポリイミドフィルムの少なくとも片面に、エポキシ樹脂のアンカーコート層を設け、該アンカーコート層上に多層カーボンナノチューブを分散剤を用いて分散させた多層カーボンナノチューブ水分散液とポリエステル系樹脂水分散液とを混合してなる塗工液を塗工したシートであって、エポキシ樹脂の塗工量が固形分で2～4g/m<sup>2</sup>、多層カーボンナノチューブとして1g/m<sup>2</sup>以上、且つ、可燃性有機物であるエポキシ樹脂、多層カーボンナノチューブの分散剤及びポリエステル系樹脂水分散液の固形分総量が15g/m<sup>2</sup>以下となるように塗工して得られる J I S C 5 0 1 6 の試験方法 8 . 4 の密着性を満足し、U L 9 4 規格の垂直燃焼試験 U L 9 4 V で V - 0 クラスの難燃性の電磁波吸収シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンピューター、携帯電話等の通信機器や電子機器から発生する不要電磁波の外部への漏洩や内部回路間での相互干渉による誤動作を防止するため、所謂電磁波のノイズ対策として用いられるノイズ抑制シートとして好適な、軽量で薄く、柔軟性に優れ、裁断面からの脱落異物が殆どなく、難燃性で、更に簡単に作製することが出来る電磁波吸収シートに関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

従来、通信機器や電子機器に対する電磁波ノイズ対策として種々の電磁波吸収シートが用いられてきた。近年はこの性能の向上、使用の利便性の向上、あるいは製造方法の容易性を付与する方法等が提案されている。

## 【 0 0 0 3 】

電磁波吸収材料としては磁性吸収材料、誘電性吸収材料、及び抵抗性吸収材料がある。これらの吸収材料を単独あるいは複合体として樹脂等の他素材と共にシート化したり、基材シートに塗工したり、あるいは紙に内添したりして電磁波吸収シートを作製する方法が提案されている。また、難燃性が要求される場合には、これらに難燃剤を加えた電磁波吸収シートが提案されている。

10

## 【 0 0 0 4 】

磁性吸収材料では軟磁性体であるFe-Cr-Al合金扁平粉とアクリルゴムを主成分として、あるいはこれに水酸化アルミニウム等の難燃剤を加えて混練し加熱プレスでシート化することにより電磁波吸収シートを得る方法が提案されている（特許文献1）。しかしながら、十分な電磁波吸収性能を得るためにはシートを厚くする必要があると共に軟磁性体の密度が高いことからシートが重くなるという問題がある。

## 【 0 0 0 5 】

誘電性吸収材料では、鱗状黒鉛微粉末を樹脂中に分散させこれをPETフィルムに塗布し、樹脂を硬化後、フィルムを剥がして電磁波吸収シートを得る方法が提案されている（特許文献2）。しかしながら、十分な電磁波吸収性能を得るためには黒鉛微粉末の割合を多くする（樹脂100部に対し100部以上）必要があり、シートを薄くすればシート強度が弱くなるという問題がある。

20

## 【 0 0 0 6 】

抵抗性吸収材料では炭素繊維を紙に内添する方法が提案されている（特許文献3）。しかしながら、十分な電磁波吸収性能は得られていない。

## 【 0 0 0 7 】

抵抗性吸収材料のもう一つの例として、カーボンナノチューブと非導電性繊維とが互いにネットワーク構造を構成したシート（具体的にはカーボンナノチューブの分散液を紙に内添したシート）が提案されている（特許文献4）。しかしながら、カーボンナノチューブ分散液を用いて内添抄紙すると、抄紙機（原料供給工程、シート形成工程並びに乾燥工程）が著しく汚れるため、抄紙後の掃除に時間がかかり、稼働率が著しく低下するという問題がある。

30

## 【 0 0 0 8 】

ポリイミドフィルムは、優れた機械的強度、耐化学薬品性及び耐熱性を有し、難燃性があるため、電気電子機器、宇宙航空用機器、輸送機器等で用いられている（特許文献5）。しかし、ポリイミドフィルムは、他の素材との接着性が悪く、例えば、特許文献6には、金属層等との接着性が悪く、ポリイミドフィルムにチタン、金属化合物等を添加して接着性を改善する方法が記載されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

40

## 【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特開2001-308583号公報

【特許文献2】特開2009-54983号公報

【特許文献3】特開2009-194341号公報

【特許文献4】特開2010-40730号公報

【特許文献5】特開平07-292105号公報

【特許文献6】特開2002-363319号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

50

本発明者らはこれらの問題点に鑑み、ポリイミドフィルム基材とカーボンナノチューブ塗工層と良好な密着性を有し、電磁波ノイズ抑制性能が十分にあり、軽量で薄くでき、柔軟性に優れ、裁断面からの脱落異物が殆どなく、難燃性であるシートを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題は、厚さが12.5～30 $\mu$ mのポリイミドフィルムに、エポキシ樹脂をアンカーコートした後、多層カーボンナノチューブ水分散液と樹脂水分散液とを混合してなる塗工液を、多層カーボンナノチューブとして1g/m<sup>2</sup>以上、且つ、可燃性有機物の固形分総量が15g/m<sup>2</sup>以下となるように塗工することで、得られるシートにより解決できる

10

【0012】

具体的には、

(1) 厚さが12.5～30 $\mu$ mのコロナ処理又はプラズマ処理したポリイミドフィルムの少なくとも片面に、エポキシ樹脂のアンカーコート層を設け、該アンカーコート層上に多層カーボンナノチューブを分散剤を用いて分散させた多層カーボンナノチューブ水分散液とポリエステル系樹脂水分散液とを混合してなる塗工液を塗工したシートであって、エポキシ樹脂の塗工量が固形分で2～4g/m<sup>2</sup>、多層カーボンナノチューブとして1g/m<sup>2</sup>以上、且つ、可燃性有機物であるエポキシ樹脂、多層カーボンナノチューブの分散剤及びポリエステル系樹脂水分散液の固形分総量が15g/m<sup>2</sup>以下となるように塗工して得られるJIS C 5016の試験方法8.4の密着性を満足し、UL94規格の垂直燃焼試験UL94VでV-0クラスの難燃性の電磁波吸収シートを提供する。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、多層カーボンナノチューブ塗工層とポリイミドフィルムの密着性が良く、厚さが50 $\mu$ m以下でも電磁波吸収性能が十分に高く、裁断面からの脱落異物が殆どなく、更に難燃剤を用いなくても難燃性の電磁波吸収シートを簡単に作製することが出来る。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。カーボンナノチューブには単層と多層があるが、本発明では多層のカーボンナノチューブを用いる。多層カーボンナノチューブを用いることで、既存の他素材からなる電磁波吸収シートより性能が優れ、安価な電磁波吸収シートが得られる。カーボンナノチューブの製造法にはCVD法、レーザー蒸発法、アーク放電法等があり、いずれの製造法で製造された多層カーボンナノチューブであってもよい。これらの多層カーボンナノチューブは一般に多数のナノチューブが凝集した状態で製造され販売されている。以下、カーボンナノチューブと記載した場合は多層カーボンナノチューブを示している。

30

【0015】

本発明のカーボンナノチューブ水分散液とは、このカーボンナノチューブを水中で分散したものである。カーボンナノチューブの分散には分散剤と分散器具が用いられる。分散剤としては、ナフタレンスルホン酸系ホルマリン縮合物のナトリウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ジナトリウム等の合成系の化合物や天然物からの水溶性キシランがある。これらの分散剤を添加して、分散器具として超音波ホモジナイザー等を用いれば比較的簡単にカーボンナノチューブを分散することが出来る。

40

【0016】

分散剤の量は固形分でカーボンナノチューブに対し20%～100%である。20%以下では分散が困難になる。100%を越えても分散は可能であるが分散性は向上しない。また難燃性には不利となる。上記の分散剤を用いてカーボンナノチューブの濃度が5%程度までの分散液を作

50

製することが出来る。分散後、200メッシュの濾布で濾過した分散液に樹脂水分散液を加えて塗工液とする。

【0017】

塗工用基材としてポリイミドフィルムを用いる。繊維状の基材では裁断時に繊維が脱落する恐れがあるので好ましくない。ポリイミドフィルムは高強度、高耐熱性及び高耐化学的特性を持っており、柔軟性にも優れ、フィルム自体が難燃性であり、極薄タイプが市販されている。厚さ30 $\mu\text{m}$ 以下のフィルムを用いることにより、塗工液を塗工しても50 $\mu\text{m}$ 以下の難燃性の電磁波吸収シートを提供できる。ポリイミドフィルムとしては例えば、カネカ製の商品名「アピカル12.5NPI」(12.5 $\mu\text{m}$ )、東レ・デュポン製の商品名「カプトン100H」(25 $\mu\text{m}$ )が挙げられる。何れもUL94規格の垂直燃焼試験UL94VでV-0クラスである。

10

【0018】

ポリイミドフィルムとカーボンナノチューブ塗工層との密着性を向上させるために、フィルムにコロナ処理やプラズマ処理を施した後に、アンカーコートを実施する必要がある。アンカーコート用の樹脂としてはエポキシ樹脂を用いる。エポキシ樹脂としては例えば、プリンテック製エポキシ系接着剤商品名「AH333」3液配合が挙げられる。塗工量は2 $\text{g}/\text{m}^2$  ~ 4 $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。少なすぎるとカーボンナノチューブ塗工層との密着性が不十分となり、多すぎると可燃物量が多くなり好ましくない。

20

【0019】

アンカーコート後にカーボンナノチューブ水分散液と樹脂水分散液の混合物を塗工する。樹脂水分散液は、カーボンナノチューブの密着性を確保するためにカーボンナノチューブ固形分100重量部に対し樹脂固形分を80~200重量部用いる(架橋剤を用いる場合は架橋剤の固形分は樹脂水分散液の固形分に含める)。少なすぎると密着性が不十分になる。多すぎると可燃物が多くなり難燃性が維持できなくなるので好ましくない。塗工量はカーボンナノチューブ固形分として1 $\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。カーボンナノチューブの塗工量が1 $\text{g}/\text{m}^2$ より少ないと十分な電磁波吸収性能が得られない。樹脂水分散液としてはポリエステル系樹脂水分散液やウレタン系樹脂水分散液を用いることが出来る。

【0020】

アンカーコートは溶剤塗工であるので、これに適した塗工方法が用いられる。具体的にはワイヤーバーコーター、ブレードコーター、リバーロールコーター、ダイコーター、グラビアコーター等がある。カーボンナノチューブの塗工は水系塗工であるので、これら以外にエアナイフ等の多くのコーターが活用できる。

30

【0021】

電磁波吸収シートの厚さを下げるために、塗工量はアンカーコートとカーボンナノチューブ塗工を含めた総塗工量として固形分で20 $\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましい。また、難燃性維持のために、塗工剤中の可燃性有機物であるエポキシ樹脂、カーボンナノチューブの分散剤及び樹脂水分散液の固形分総量として15 $\text{g}/\text{m}^2$ 以下が、更に10 $\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましい。

【実施例】

40

【0022】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

なお、本発明の実施例における物性は以下の方法で評価した。

【0023】

(ノイズ抑制効果)

マイクロストリップライン法に基づいて伝送減衰率を測定した。下式による。

伝送減衰率=透過/(入射-反射)

$$R_{TP}=10\log\{10^{S_{21}}/10/(1-10^{S_{11}}/10)\}$$

【0024】

(難燃性)

50

UL94規格の垂直燃焼試験UL94Vに基づいて実施した。

【0025】

(厚さ)

マイクロメーターにより測定した。

【0026】

(密着性)

JIS C 5016の8.4に基づいて実施した。

【0027】

カーボンナノチューブ分散液の調製を以下のように行った。

カーボンナノチューブ(昭和電工製VGCF-X)を分散剤(江崎グリコ製水溶性キシラン)を用いて超音波ホモジナイザーで分散した。カーボンナノチューブ濃度3.5%、分散剤濃度1%。

10

【0028】

作製したカーボンナノチューブ分散液の固形分100部に対し、ポリエステル系水分散液(東洋紡製パイロナルMD-1930)固形分100部及びブロックイソシアネート系架橋剤(第一工業製薬製エラストロンBN-45)固形分10部を混合してカーボンナノチューブ塗工液を作製した。

【0029】

実施例1

カネカ製ポリイミドフィルム「アピカル12.5NPI」(12.5 $\mu$ )(コロナ処理品)にエポキシ樹脂(プリンテック製エポキシ系接着剤「AH333」3液配合)をワイヤーバーで3.7g/m<sup>2</sup>塗工乾燥し、更にカーボンナノチューブ塗工液をカーボンナノチューブ固形分で4.0g/m<sup>2</sup>塗工乾燥した。測定結果を表1に示した。

20

【0030】

実施例2

東レ・デュポン製ポリイミドフィルム「カプトン100H」(25 $\mu$ )(コロナ処理品)にエポキシ樹脂(プリンテック製エポキシ系接着剤「AH333」3液配合)をワイヤーバーで2.0g/m<sup>2</sup>塗工乾燥し、更にカーボンナノチューブ塗工液をカーボンナノチューブ固形分で4.9g/m<sup>2</sup>塗工乾燥した。測定結果を表1に示した。

30

【0031】

比較例1

東レ・デュポン製ポリイミドフィルム「カプトン100H」(25 $\mu$ )(プラズマ処理品)にカーボンナノチューブ塗工液をカーボンナノチューブ固形分で3.8g/m<sup>2</sup>塗工乾燥した。測定結果を表1に示した。密着性が不十分であった。

【0032】

比較例2 東レ・デュポン製ポリイミドフィルム「カプトン100H」(厚さ25 $\mu$ m)(コロナ処理品)にポリエステルウレタン樹脂(東洋紡製「パイロンUR-2300」)/MDI(試薬)=100/20をワイヤーバーで3.1g/m<sup>2</sup>塗工乾燥し、更にカーボンナノチューブ塗工液をカーボンナノチューブ固形分で3.8g/m<sup>2</sup>塗工乾燥した。測定結果を表1に示した。密着性が不十分であった。

40

【0033】

【表 1】

	カーボンナノチューブ塗工量	シート厚さ	可燃性有機物固形分	密着性	難燃性	伝送減衰率		
						1GHz	2GHz	3GHz
実施例1	4.0g/m <sup>2</sup>	25μ	9.2g/m <sup>2</sup>	○	V-0	9.3dB	8.5dB	23.0dB
実施例2	4.9g/m <sup>2</sup>	38μ	8.9g/m <sup>2</sup>	○	V-0	18.9dB	18.8dB	23.6dB
比較例1	3.8g/m <sup>2</sup>	33μ	5.3g/m <sup>2</sup>	×	-	-	-	-
比較例2	3.8g/m <sup>2</sup>	36μ	8.4g/m <sup>2</sup>	×	-	-	-	-

## 【産業上の利用可能性】

## 【0034】

本発明による電磁波吸収シートは電磁波吸収性能が十分あり、かつ軽量で難燃性であるので、コンピューター、携帯電話等の通信機器や電子機器に適用できる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 寺島 良幸  
静岡県富士市新橋町7-1 KJ特殊紙株式会社 富士工場研究部内
- (72)発明者 渋谷 昌彦  
静岡県富士市新橋町7-1 KJ特殊紙株式会社 富士工場研究部内
- (72)発明者 海野 朋行  
静岡県富士市新橋町7-1 KJ特殊紙株式会社 富士工場研究部内
- (72)発明者 大矢 剛嗣  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番地1号 国立大学法人横浜国立大学内

審査官 遠藤 邦喜

- (56)参考文献 特開2007-096269(JP,A)  
特開2008-083682(JP,A)  
特開2006-119351(JP,A)  
特開2009-049263(JP,A)  
特開2007-250843(JP,A)  
特開2009-123799(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K 9/00  
B32B 27/18  
B32B 27/34  
B32B 27/38  
C08J 7/04