

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/199477 A1

(51) 国際特許分類:

H05K 9/00 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)
C01B 32/174 (2017.01) *C08L 1/08* (2006.01)
C08K 3/017 (2018.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/041450

(22) 国際出願日: 2020年11月6日(06.11.2020)

(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 2020-060977 2020年3月30日(30.03.2020) 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). 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916-5 Nara (JP).

(72) 発明者: 飯原 友 (IIHARA, Yu); 〒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タツタテクニカルセンター内 Kyoto (JP). 野々口 斐之 (NONOGUCHI, Yoshiyuki); 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916-5 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). 河合 壯 (KAWAI, Tsuyoshi); 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916-5 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 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, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(54) Title: ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 電磁波シールド材料およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides an electromagnetic wave shielding material which exhibits excellent electromagnetic wave shielding characteristics. An electromagnetic wave shielding material according to one embodiment of the present invention contains a resin and carbon nanotubes, with the carbon nanotube content being 60% by weight or more.

(57) 要約: 電磁波シールド特性に優れた電磁波シールド材料を提供する。本発明の一実施形態に係る電磁波シールド材料は、樹脂およびカーボンナノチューブを含み、当該カーボンナノチューブを60重量%以上含む。



WO 2021/199477 A1

明 細 書

発明の名称 ： 電磁波シールド材料およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は電磁波シールド材料およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、スマートフォンおよびタブレット型情報端末には、大容量のデータを高速に伝送する性能が求められている。また、大容量のデータを高速伝送するためには高周波信号を用いる必要がある。しかし、高周波信号を用いると、プリント配線板に設けられた信号回路から電磁波ノイズが発生し、周辺機器が誤動作しやすくなる。そこで、このような誤動作を防止するために、プリント配線板を電磁波からシールドすることが重要となる。

[0003] 例えば、特許文献1にはカーボンナノチューブとエラストマーもしくは高分子とを含む電磁波遮蔽カーボンナノチューブ高分子複合材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017／110615号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述のような従来技術は、電磁波シールド特性の観点から未だ改善の余地があった。本発明は上記問題点を鑑みなされたものであり、その目的は電磁波シールド特性に優れた電磁波シールド材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、カーボンナノチューブの含有量を高めることにより、従来の電磁波シールド材料よりも電磁波シールド特性を向上できることを見出し、本発明を完成させるに至

った。すなわち、本発明の一態様は以下の構成を含む。

<1>樹脂およびカーボンナノチューブを含み、当該カーボンナノチューブを60重量%以上含む、電磁波シールド材料。

<2>シート状である、<1>に記載の電磁波シールド材料。

<3>厚みが100nm以上、100μm以下である、<2>に記載の電磁波シールド材料。

<4>535nmの波長の光の透過率が10%以上である、<3>に記載の電磁波シールド材料。

<5>上記樹脂はセルロース誘導体を含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載の電磁波シールド材料。

<6>ドーパントをさらに含むことを特徴とする、<1>~<5>のいずれか1つに記載の電磁波シールド材料。

<7>樹脂およびカーボンナノチューブを含む組成物を加熱することにより樹脂を灰化させる工程を含む、電磁波シールド材料の製造方法。

<8>上記樹脂はセルロース誘導体を含む、<7>に記載の電磁波シールド材料の製造方法。

<9>上記組成物はドーパントをさらに含む、<7>または<8>に記載の電磁波シールド材料の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、電磁波シールド特性に優れる電磁波シールド材料を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]KEC法を用いる電界波シールド特性測定装置の概略図である。

[図2]KEC法を用いる磁界波シールド特性測定装置の概略図である。

[図3]導波管法を用いる電磁波シールド特性測定装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0009] [1. 電磁波シールド材料]

本発明の一実施形態に係る電磁波シールド材料は、樹脂およびカーボンナ

ノチューブを含み、当該カーボンナノチューブを60重量%以上含む。

[0010] 従来技術では導電性を阻害する樹脂の重量比が高いため、十分な電磁波シールド特性を得ることができなかった。これに対し、本発明者は、カーボンナノチューブを高い重量比で含有する材料を形成し、電磁波シールド特性を向上できることを見出した。また、本発明者は、後述のように樹脂およびカーボンナノチューブを含む組成物を高温で加熱して樹脂を灰化することにより、このような材料を実現できることを見出した。なお、後述のような薄いシート状であっても、上述のようにカーボンナノチューブを高い重量比で充填できることは、驚くべきことである。

[0011] なお、本明細書において、「電磁波シールド材料」は、後述のように樹脂とカーボンナノチューブとを含む組成物を加熱し、樹脂を灰化することにより得られる。それゆえに当該電磁波シールド材料は、高い重量比でカーボンナノチューブを含有している。つまり、上記「電磁波シールド材料」は、灰化する前の単なる組成物、分散液または塗膜を意味するわけではない。換言すれば、「電磁波シールド材料」は硬化物である。また、「電磁波シールド材料」は、焼成体であるとも言える。

[0012] 電磁波シールド材料の形状は、特に限定されないが、精密機器等に用いやすいことから、例えば、シート状であってもよい。なお、電磁波シールド材料は、樹脂およびカーボンナノチューブ以外の成分、例えば高耐熱繊維を含んでいてもよい。

[0013] シート状の電磁波シールド材料の厚みは、100nm以上、100μm以下であることが好ましい。厚みが100nm以上であれば十分な電磁波シールド特性が得られる。また、厚みが100μm以下であれば、精密機器等に用いやすい。機器の小型化の観点から薄いシート状の電磁波シールド材料を得る場合は、厚みは100nm以上、2000nm以下であってもよく、200nm以上、1000nm以下であってもよい。厚いシート状の電磁波シールド材料を得る場合は、厚みは10μm以上、100μm以下でもあってもよく、10μm以上、50μm以下であってもよい。厚みが10μm以上

であれば、電磁波シールド特性をより向上させることができる。

[0014] 電磁波シールド材料は、半透明であってもよい。例えば、電磁波シールド材料が薄いシート状である場合、半透明になり得る。本明細書中において、「半透明」とは、電磁波シールド材料の、波長 535 nm の光の透過率が 10% 以上であることを意味する。電磁波シールド材料の透過率は 30% 以上であってもよく、50% 以上であってもよい。

[0015] 本明細書において「電磁波シールド特性」とは、電界波、磁界波または電磁波を遮蔽または減衰させる効果を意味する。上記電磁波シールド材料による電磁波の減衰量は、好ましくは 5 dB 以上であり、より好ましくは 10 dB 以上であり、さらに好ましくは 15 dB 以上であり、特に好ましくは 20 dB 以上である。上記電磁波の減衰量は、例えば、1 GHz の電界波または磁界波を当該電磁波シールド材料に与えた場合に、後述の実施例に記載の KEC 法で測定した減衰量であってもよい。または、上記電磁波の減衰量は、40 GHz の電磁波を当該電磁波シールド材料に与えた場合に、後述の実施例に記載の導波管法で測定した減衰量であってもよい。電磁波の減衰量は大きいほど好ましい。

[0016] <1-1. カーボンナノチューブ>

上記電磁波シールド材料はカーボンナノチューブを含む。電磁波シールド材料 100 重量% 中のカーボンナノチューブの含有量は、60 重量% 以上であることが好ましく、70 重量% 以上であることがより好ましく、80 重量% 以上であることがさらに好ましく、90 重量% 以上であることが特に好ましい。カーボンナノチューブの含有量が上記範囲であれば、電磁波シールド特性がより向上する。本明細書において、カーボンナノチューブの重量比は、後述の実施例に示す熱重量分析によって得られた値を意味する。カーボンナノチューブの含有量は大きければ大きい程好ましいが、現実的には 99% 以下であってもよい。

[0017] カーボンナノチューブは、単層であってもよく、多層（例えば、2 層、3 層、4 層またはそれよりも多層）であってもよい。良好な分散性の観点から

、単層カーボンナノチューブが好ましい。

[0018] カーボンナノチューブの直径は、分散性の観点から、0.5～250 nmであることが好ましく、0.5～10 nmであることがより好ましく、0.5～5 nmであることがさらに好ましい。

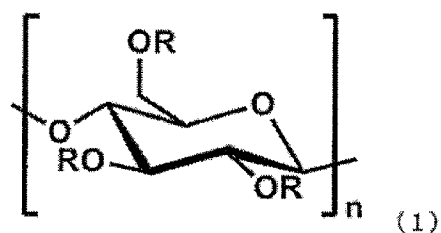
[0019] 電磁波シールド材料は、鉄等の不純物を含んでいてもよい。例えば市販のカーボンナノチューブ等にはこのような不純物が含まれている場合がある。なお、熱重量分析によればこのような不純物の含有量とカーボンナノチューブの含有量とを区別可能である。従って、上述のカーボンナノチューブの含有量は、不純物を含み得る電磁波シールド材料中の、不純物を除いたカーボンナノチューブの含有量を表す。

[0020] 電磁波シールド材料に含有される不純物は20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましい。電磁波シールド材料は、不純物を含有しないことが最も好ましい。電磁波シールド材料の不純物が20重量%以下であれば、電磁波シールド材料のカーボンナノチューブ含有量が増加し、電磁波シールド特性が向上する。

[0021] <1-2. 樹脂>

樹脂は、カーボンナノチューブの分散を促進する分散剤およびバインダとして作用し得る。樹脂としては、セルロース誘導体等が挙げられる。セルロース誘導体としては、下記式(1)で表される構造を有するセルロース誘導体が挙げられる。

[0022] [化1]



[0023] 上記式(1)中、nは繰り返し数を表す。n=5～5000であり、好ましくは10～1000であり、より好ましくは50～500である。

- [0024] 上記式（１）中、Rはそれぞれ独立して、H（水素原子）、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、またはアシル基であり、ただし、式中のRの少なくともいずれか１つはアルキル基、ヒドロキシアルキル基、またはアシル基である。
- [0025] アルキル基を有するセルロース誘導体としては、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、メチルエチルセルロース、メチルプロピルセルロース、エチルプロピルセルロース等が挙げられる。アルキル鎖は直鎖でもよく、分岐鎖でもよい。ヒドロキシアルキル基を有するセルロース誘導体としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が挙げられる。アシル基を有するセルロースとしては、アセチルセルロース、プロピオニルセルロース等が挙げられる。これらのセルロース誘導体は、疎水基を有するため、カーボンナノチューブを良好に分散させることができる。
- [0026] 中でも、上記セルロース誘導体は、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびアセチルセルロースからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。エチルセルロースは、式（１）中、RがHまたは C_2H_5 であり、Rの少なくとも１つは C_2H_5 である構造を有する。ヒドロキシプロピルセルロースは、式（１）中、RがHまたは $CH_2CH(OH)CH_3$ であり、Rの少なくとも１つは $CH_2CH(OH)CH_3$ である構造を有する。アセチルセルロースは、式（１）中、RがHまたは $COCH_3$ であり、Rの少なくとも１つは $COCH_3$ である構造を有する。
- [0027] また、上記樹脂は１種類のみを用いてもよく、２種類以上の樹脂を任意に組み合わせた混合物を用いてもよい。
- [0028] <１－３．ドーパント>
- 本発明の一実施形態に係る電磁波シールド材料は、電磁波シールド特性を制御するためにさらにドーパントを含んでもよい。ドーパントによって、電磁波シールド材料の表面抵抗を変化させることで、電磁波シールド特性を制御することができる。

[0029] ドーパントとしては例えば、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミンアニオン（ TF_3S^- ）、例えば、チオシアン酸イオン（ SCN^- ）、過塩素酸イオン（ ClO_4^- ）、過マンガン酸イオン（ MnO_4^- ）、テトラフルオロホウ酸イオン（ BF_4^- ）、ヨウ素酸イオン（ IO_3^- ）、ヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）、トリフルオロメタンスルホナートアニオン（ TfO^- ）、ヨウ化物イオン（ I^- ）、臭化物イオン（ Br^- ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）またはトシラートイオン（ Tos^- ）の水素酸および塩が挙げられる。塩としては、銀塩、銅塩、カリウム塩が挙げられる。

[0030] [2. 電磁波シールド材料の製造方法]

本発明の一実施形態に係る電磁波シールド材料の製造方法は、樹脂およびカーボンナノチューブを含む組成物を加熱することにより樹脂を灰化させる工程（灰化工程）を含む。これにより、上述のようにカーボンナノチューブを高い重量比で含有し、優れた電磁波シールド特性を有する材料を得ることができる。[1. 電磁波シールド材料]で既に説明した事項については、以下では説明を省略する。

[0031] <2-1. 灰化工程>

灰化工程は、樹脂およびカーボンナノチューブを含む組成物を加熱することにより樹脂を灰化させる工程である。灰化工程は、上記組成物を焼成する工程とも言える。これにより、樹脂の大部分を揮発させることができるため、カーボンナノチューブを高い重量比で含有する材料を得ることができる。それゆえ、灰化前の組成物のカーボンナノチューブの含有量は特に限定されないが、上記組成物100重量%中、上記カーボンナノチューブは0.5重量%以上含まれることが好ましく、5重量%以上含まれることがより好ましく、20重量%以上含まれることがさらに好ましい。上記カーボンナノチューブの含有量は50重量%以下であってもよい。上記組成物は、例えば、後述の分散液または塗膜であってもよい。上記組成物は、ドーパントを含んでもよい。

[0032] 加熱を行う温度は上記樹脂を灰化させることができる温度であれば特に限

定されないが、例えば200～1000℃、好ましくは200℃～800℃、より好ましくは200～500℃である。加熱を行う時間も特に限定されないが、例えば1～3時間である。

[0033] なお、上記電磁波シールド材料の製造方法は、灰化工程の前に下記の分散工程および／または乾燥工程を含んでいてもよい。

[0034] <2-2. 分散工程>

分散工程は、樹脂およびカーボンナノチューブを分散媒中に分散させて分散液を得る工程である。樹脂およびカーボンナノチューブを分散媒中に分散させる方法としては、例えば、均質化装置を用いる方法が挙げられる。均質化装置としては、例えば、攪拌ホモジナイザーおよび超音波ホモジナイザーなどが挙げられる。より均一に分散させる観点から、超音波ホモジナイザーを用いることが好ましい。

[0035] 分散を行う時間は特に限定されないが、例えば5～60分間、好ましくは10～30分間である。分散を行う温度も特に限定されないが、例えば5℃である。

[0036] 分散媒としては例えば、水および有機溶媒が挙げられ、好ましくは有機溶媒であり、より好ましくはエーテル、エステル、ケトン、アルコール、アミン、アミド、ニトリル等である。

[0037] エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ジベンジルエーテル、アニソール等が挙げられる。

[0038] エステルとしては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸ジメチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、フタル酸ジメチル、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。

[0039] ケトンとしては、例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、3-ペンタノン、アセトフェノン等が挙げられる。

[0040] アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、１－ブタノール、ベンジルアルコール、フェノール、２－エトキシエタノール、エチレングリコール等が挙げられる。

[0041] その他の分散媒としては、例えば、トルエン、窒素原子を含む分散媒（１－メチル－２－ピロリドン、１－シクロヘキシル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、N，N’－ジメチルプロピレン尿素、ベンゾニトリル、アセトニトリル等）、硫黄原子を含む分散媒（ジメチルスルホキシド等）が挙げられる。

[0042] 分散媒は、非芳香族系分散媒または非アミド系分散媒であってもよい。また、分散媒は、窒素原子を含む分散媒および硫黄原子を含む分散媒を除く分散媒、あるいは非プロトン性極性溶媒を除く分散媒であってもよい。

[0043] なお、上記カーボンナノチューブの種類は、特に限定されず、公知の技術に基づいて合成されたものであってもよく、市販されているものであってもよい。

[0044] 上述のドーパントは、樹脂およびカーボンナノチューブとともに分散媒中に添加されてもよい。分散液中のドーパントの濃度は、好ましくは $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上、 $10000\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上、 $5000\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、さらに好ましくは $100\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上、 $2000\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下である。ドーピング量が $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上であれば、電磁波シールド材料の電磁波シールド特性がより向上する。

[0045] <２－３．乾燥工程>

分散工程の後に乾燥工程を行ってもよい。乾燥工程は、上記分散液から分散媒を除去する工程である。乾燥方法は特に限定されず、分散液を室温で放置してもよい。

[0046] ここで、分散液を基材上に塗布してもよい。その後、塗布した分散液を乾燥させることで、基材上に塗膜を形成することができる。この塗膜を加熱して樹脂を灰化することにより、シート状の電磁波シールド材料を得てもよい。なお、分散液を複数回塗布することにより、塗膜およびシート状の電磁波

シールド材料の厚みを調整することもできる。

[0047] 基材としては、ガラス、透明セラミックス、金属、プラスチックフィルム等の基材を用いることができる。基材の厚さは、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ が好ましい。

[0048] 分散液を基材上に塗布する方法としては、特に限定されないが、スピコート、エクストルージョンダイコート、ブレードコート、バーコート、スクリーン印刷、ステンシル印刷、ロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ディップコート、インクジェット印刷、ディスペンス等の公知の塗布方法を用いることができる。また、分散液の塗布に適した各種装置を用いることができ、特に限定されない。

[0049] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0050] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0051] [熱重量分析]

熱重量・示差熱分析装置TG-DTA2000SE（NETZSCH・JAPAN製）を用いた熱重量分析によってシートに含まれるカーボンナノチューブの量を測定した。まず実施例および比較例で作製したシートを 10mg 程度、アルミナパン（NETZSCH・JAPAN製 J1560181）に載せ、熱重量・示差熱分析装置の試料ホルダ内に設置した。最初に窒素雰囲気下、室温から 600°C に昇温して、 600°C を10分維持した。次に窒素雰囲気下で 600°C から 300°C に降温して、 300°C を10分維持した。最後に空気雰囲気下、 300°C から 1000°C に昇温して、 1000°C を10分維持した。なお、温度の変更速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であり、使用した窒素および空気の流量は $150\text{mL}/\text{分}$ に設定した。その後、得られた結果を

解析ソフトウェア（NETZSCH・JAPAN製）によって解析することでシート中のカーボンナノチューブの含有量のデータを得た。

[0052] 〔透過率測定方法〕

紫外分光光度計UV-2600（島津製作所製）および積分球ユニットISR-2600（島津製作所製）を用いて実施例および比較例のシートの透過率を測定した。2.5cm×3cmに加工したシートを、紫外分光光度計のホルダにセットした。測定の種類を透過率吸収測定、測定モジュールをスペクトルに設定した。また、測定条件は、波長範囲は185nm～900nm、透過率測定波長は535nm、スキャンスピードは中速、サンプリングピッチはオートサンプリングピッチ、測定モードはシングル、測光値の種類は透過率、S/R切替は標準に設定した。なお、バックグラウンド測定を空気またはコーティング基材（透明ポリイミドフィルム）で行ってから、透過率の測定を行った。

[0053] 〔KEC法による電磁波シールド特性の測定〕

シートの電界波シールド特性および磁界波シールド特性について、電磁波シールド特性測定装置（一般社団法人KEC関西電子工業振興センター製）を用いたKEC法により測定した。上記電磁波シールド特性測定装置は、電界波シールド特性測定装置11aと磁界波シールド特性測定装置11bからなる装置である。

[0054] 図1～図2は、KEC法で用いられるシステムの構成を示す図である。KEC法で用いられるシステムは、上述の電磁波シールド特性測定装置と、スペクトラムアナライザ21と、10dBの減衰を行うアッテネータ22と、3dBの減衰を行うアッテネータ23と、プリアンプ24とを備える。

[0055] なお、スペクトラムアナライザ21には、U3741（株式会社アドバンテスト社製）、または、HP8447F（アジレントテクノロジーズ社製）を用いた。また、図1～図2に示すように、電界波シールド特性および磁界波シールド特性の測定で用いる治具は、異なるもの（測定治具13、15）を使用した。

[0056] 電界波シールド特性測定装置 11a には、2つの測定治具 13 が対向して設けられている。そして、この2つの測定治具 13 の間に、測定試料 101（すなわちシート）を挟持して設置した。測定治具 13 は、TEMセル（Transverse Electro Magnetic Cell）と同じ寸法で形成されており、測定治具 13 は、中心導体 14 に対して垂直な面で、線対称となる形に分割した構造になっている。ただし、測定試料 101 の挿入によって短絡回路が形成されることを防止するために、平板状の中心導体 14 は各測定治具 13 の内側に隙間を設けて配置した。

[0057] また、磁界波シールド特性測定装置 11b には、2つの測定治具 15 が対向して設けられている。そして、この2つの測定治具 15 間に、測定試料 101 を挟持して設置した。磁界波シールド特性測定装置 11b は、磁界波成分の大きな電磁界を発生させるために、測定治具 15 にシールド型円形ループアンテナ 16 を使用し、90度角の金属板と組み合わせて、ループアンテナの 1/4 の部分が外部に出ている構造になっている。

[0058] KEC法では、まず、スペクトラムアナライザ 21 から出力した信号を、アッテネータ 22 を介して送信側の測定治具 13 または測定治具 15 に入力する。そして、受信側の測定治具 13 または測定治具 15 で受けてアッテネータ 23 を介した信号をプリアンプ 24 で増幅してから、スペクトラムアナライザ 21 により信号レベルを測定する。なお、スペクトラムアナライザ 21 は、試料を電磁波シールド特性測定装置に設置していない状態を基準として、試料を電磁波シールド特性測定装置に設置した場合の減衰量を出力する。

[0059] そして、この電磁波シールド特性測定装置を使用して、作製した試料の電界波シールド特性と磁界波シールド特性を測定した。なお、作製した試料を 15cm 四方に裁断したものを測定試料として使用した。また、電界波および磁界波の周波数が 1GHz、温度 25℃、相対湿度 30～50%の雰囲気中で測定を行った。

[0060] [導波管法による電磁波シールド特性の測定]

図3は、導波管法で用いられるシステムの構成を示す図である。導波管法で用いられるシステムは、ネットワークアナライザ41と、同軸導波管アダプタ31と、導波管サンプルホルダ32とで構成される。なお、ネットワークアナライザ41にはE8361A（KEYSIGHT製）を用いた。

[0061] 上記システムには、2つの同軸導波管アダプタ31が対向して設けられている。その内側に厚みが3mmである導波管サンプルホルダ32と、測定試料101とを設置した。

[0062] なお、同軸導波管アダプタ31にはR-281A（KEYSIGHT社製）、導波管サンプルホルダ32にはWR-28（関東電子応用開発製）を用いた。

[0063] 導波管法では、まず、ネットワークアナライザ41から出力した信号を、送信側の同軸導波管アダプタ31に入力する。そして、受信側の同軸導波管アダプタ31で受けて、ネットワークアナライザ41により信号レベルを測定する。なお、ネットワークアナライザ41は、試料を上記システムに設置していない状態を基準として、試料を上記システムに設置した場合の減衰量を出力する。

[0064] そして、このシステムを用いて電磁波シールド特性測定を行った。なお、測定は、電磁波の周波数が40GHz、温度25℃、相対湿度30～50%の雰囲気で行った。

[0065] 〔実施例1〕

テトラヒドロフラン200mLにエチルセルロースを800mg加えた溶液に、カーボンナノチューブ（OCSiA社製 TUBALL）を200mg添加して、超音波分散装置により分散することにより分散液を得た。超音波分散装置としてUP200Ht（Hielscher社製）を用いて、分散時間は375秒、出力200W、周波数26kHzで分散を行った。

[0066] 得られた上記分散液を、自動フィルムアプリアクターBEVS1818（BEVS社製）を用いて、基材上に塗布して塗膜を得た。基材としては、ポリイミドフィルムを用いた。また、20MILのアプリアクターで5回重ね塗

りを行い、厚さ30 μ mの塗膜を作製した。コーティング後の乾燥は室温で1日行った。

[0067] 乾燥後の塗膜を高性能マッフル炉HPM-ON（ASONE社製）を用いて焼成して、実施例1のシート（電磁波シールド材料）を得た。焼成の時間は60分、温度は300℃で行った。

[0068] 〔実施例2〕

分散液にドーパントとしてKTFSlを200mg添加したこと以外は実施例1と同様に分散液を作製した。

[0069] 得られた上記分散液を用い、重ね塗り回数を4回、乾燥時間を300分としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の塗膜を得た。

[0070] 上記塗膜を実施例1と同様の装置を用いて、室温から300℃まで120分かけて昇温し、さらに300℃で60分の焼成を行って、実施例2のシートを得た。

[0071] 〔実施例3〕

分散液のテトラヒドロフランを100mL、カーボンナノチューブを20.2mg、エチルセルロースを2gとし、分散時間を388秒としたこと以外は実施例1と同様に分散液を作製した。

[0072] 得られた上記分散液を用い、アプリケーションを0.5MIL、乾燥時間を10分としたこと以外は実施例1と同様にして、塗膜を得た。

[0073] 上記塗膜を実施例1と同様の装置を用いて、室温から260℃まで60分かけて昇温し、さらに260℃で90分の焼成を行って、実施例3のシートを得た。

[0074] 〔実施例4〕

カーボンナノチューブとして、eDIPS（EC1.5-P）（名城ナノカーボン社製）を用いて、分散時間を401秒としたこと以外は実施例3と同様に、分散液を得た。得られた上記分散液を用いたこと以外は実施例3と同様にして、塗膜を得た。上記塗膜を実施例3と同様に焼成して、実施例4のシートを得た。

[0075] 〔比較例 1〕

テトラヒドロフラン 20 mL にエチルセルロースを 400 mg 加えた溶液に、実施例 1 と同じカーボンナノチューブを 4 mg 添加して、実施例 1 と同様に分散液を作製した。なお、分散装置を超音波ホモジナイザー Q 1 2 5 (Q S O N I C A 社製) に変更し、分散時間は 600 秒、出力 125 W、周波数 20 kHz で分散を行った。

[0076] 得られた分散液を用い、0.5 MIL のアプリケーターで 7 回重ね塗りをを行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 のシートを得た。なお、焼成は行わなかった。

[0077] 〔結果〕

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 について、分散液の製造条件を表 1、塗膜形成の条件および焼成条件を表 2、各測定結果を表 3 に示す。表中、「CNT」はカーボンナノチューブを表す。また、「w/v %」は分散液 100 mL 中の樹脂の重量 (g) の割合を百分率で表した値である。

[0078] [表 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
分散媒量 (mL)	200	200	100	100	20
CNT 量 (mg)	200	200	20.2	20.2	4
樹脂量 (w/v %)	0.4	0.4	2	2	2
分散時間 (s)	375	375	388	401	600

[0079] [表 2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
重ね塗り回数	5	4	5	5	7
アプリケーター (MIL)	20	20	0.5	0.5	0.5
乾燥時間	1 日	300 分	10 分	10 分	1 日
焼成時間 (min)	60	60	90	90	無し
焼成温度 (°C)	300	300	260	260	無し

[0080]

[表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
CNT 量 (重量%)	71	60	70 以上	90 以上	1
電磁波シールド特性 (電界 1 GHz) (dB)	45	56	16	24	1
電磁波シールド特性 (磁界 1 GHz) (dB)	24	35	4	9	0
電磁波シールド特性 (40 GHz) (dB)	54	54	18	26	1
厚み(μm)	14	13	1 以下	1 以下	11
535nm 透過率(%)	0	0	12	10	0
ドーピング(mg/mL)	0(無し)	1	0(無し)	0(無し)	0(無し)
CNT 製品名	TUBALL	TUBALL	TUBALL	eDIPS (EC1.5-P)	TUBALL

[0081] 表3より、カーボンナノチューブの含有量が60重量%以上である実施例1～4は、比較例1と比較して、1GHzの電界波、1GHzの磁界波、40GHzの電磁波のいずれに対しても高い遮蔽効果を示していることが分かる。

[0082] また、実施例3および4は、厚みが1 μm 以下であるため、波長535nmの光に対して透過性を有することも分かる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明は、電磁波シールド材料として好適に利用することができる。

符号の説明

- [0084] 11a 電界波シールド特性測定装置
 11b 磁界波シールド特性測定装置
 13 測定治具
 14 中心導体
 15 測定治具
 16 ループアンテナ

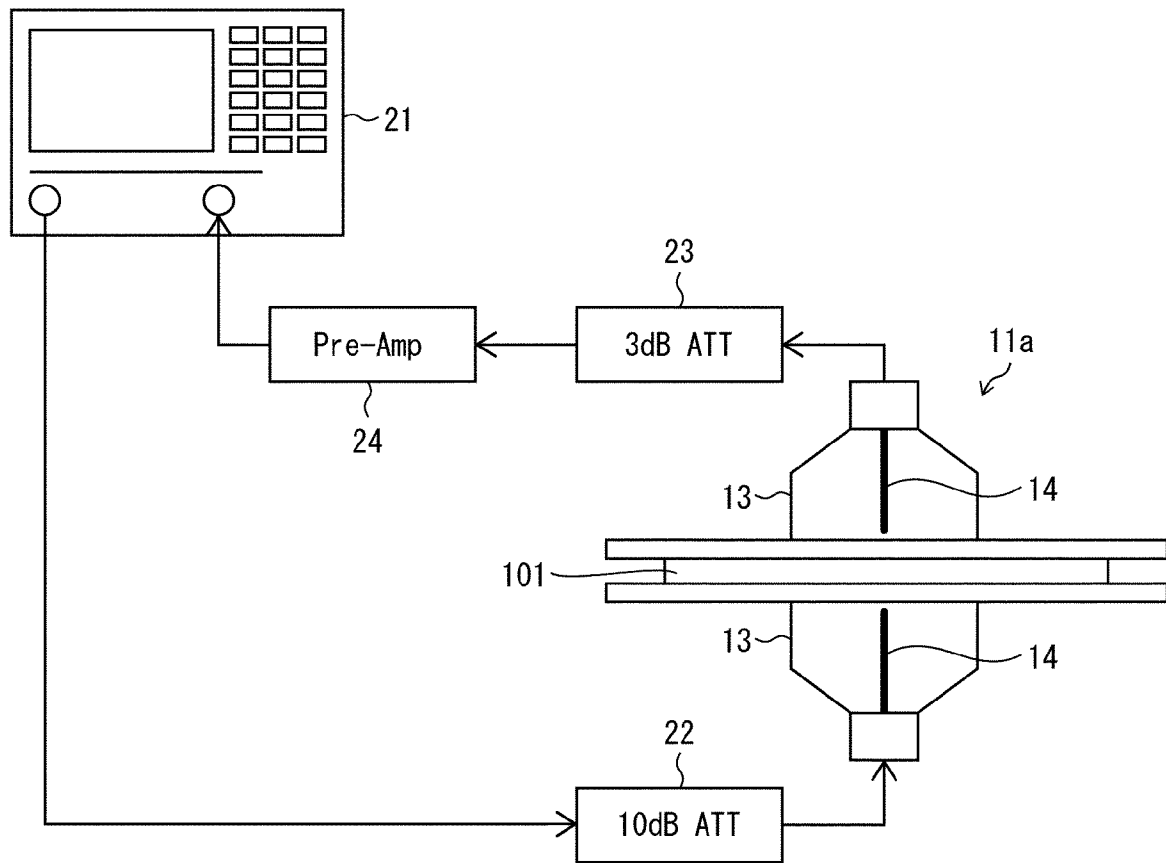
- 2 1 スペクトラムアナライザ
- 2 2 アッテネータ
- 2 3 アッテネータ
- 2 4 プリアンプ
- 3 1 同軸導波管アダプタ
- 3 2 導波管サンプルホルダ
- 4 1 ネットワークアナライザ
- 1 0 1 測定試料

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂およびカーボンナノチューブを含み、当該カーボンナノチューブを60重量%以上含む、電磁波シールド材料。
- [請求項2] シート状である、請求項1に記載の電磁波シールド材料。
- [請求項3] 厚みが100nm以上、100μm以下である、請求項2に記載の電磁波シールド材料。
- [請求項4] 535nmの波長の光の透過率が10%以上である、請求項3に記載の電磁波シールド材料。
- [請求項5] 上記樹脂はセルロース誘導体を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の電磁波シールド材料。
- [請求項6] ドーパントをさらに含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の電磁波シールド材料。
- [請求項7] 樹脂およびカーボンナノチューブを含む組成物を加熱することにより樹脂を灰化させる工程を含む、電磁波シールド材料の製造方法。
- [請求項8] 上記樹脂はセルロース誘導体を含む、請求項7に記載の電磁波シールド材料の製造方法。
- [請求項9] 上記組成物はドーパントをさらに含む、請求項7または8に記載の電磁波シールド材料の製造方法。

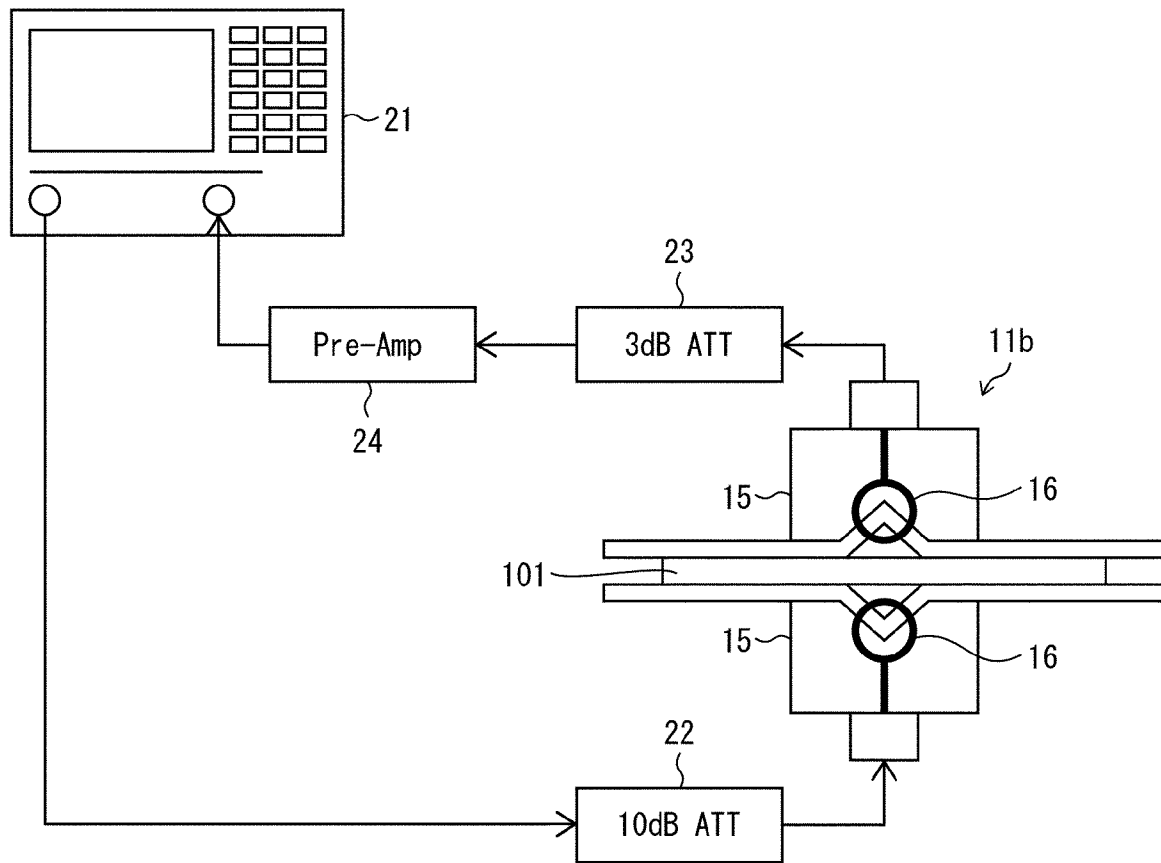
[図1]

図 1



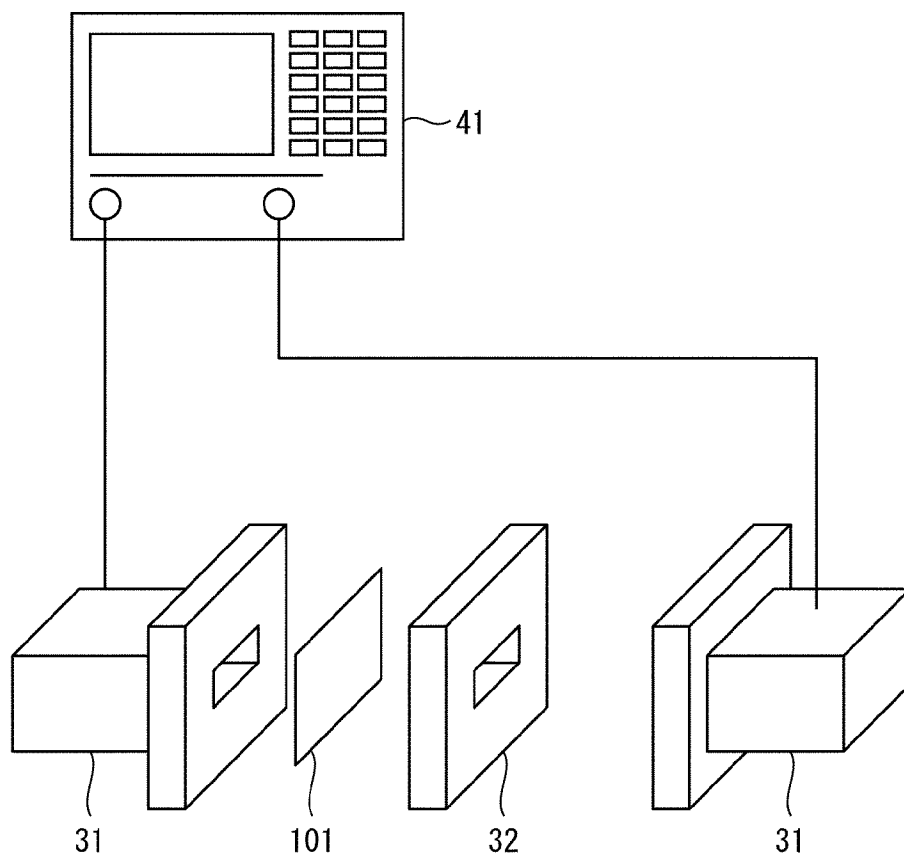
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/041450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H05K9/00(2006.01)i, C01B32/174(2017.01)i, C08K3/017(2018.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L1/08(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

FI: H05K9/00X, C08L101/00, C08K3/017, C08K3/04, C08L1/08, C08K7/02, C01B32/174

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)

Int.Cl. H05K9/00, C01B32/174, C08K3/017, C08K3/04, C08K7/02, C08L1/08, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X	JP 2011-14650 A (PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD.) 20 January 2011 (2011-01-20), paragraphs [0022], [0034], [0044]-[0046]	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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
20 January 2021

Date of mailing of the international search report
02 February 2021

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/041450

JP 2011-14650 A 20 January 2011 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H05K 9/00(2006.01)i; C01B 32/174(2017.01)i; C08K 3/017(2018.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 1/08(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i FI: H05K9/00 X; C08L101/00; C08K3/017; C08K3/04; C08L1/08; C08K7/02; C01B32/174										
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）） H05K9/00; C01B32/174; C08K3/017; C08K3/04; C08K7/02; C08L1/08; C08L101/00 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011-14650 A（パナソニック電工株式会社）20.01.2011（2011 - 01 - 20） 段落【0022】 【0034】 【0044】 - 【0046】</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 2011-14650 A（パナソニック電工株式会社）20.01.2011（2011 - 01 - 20） 段落【0022】 【0034】 【0044】 - 【0046】	1-9		
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								
X	JP 2011-14650 A（パナソニック電工株式会社）20.01.2011（2011 - 01 - 20） 段落【0022】 【0034】 【0044】 - 【0046】	1-9								
☐ 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抵触するものではなく、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 20.01.2021		国際調査報告の発送日 02.02.2021								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 五貫 昭一 5D 9368 電話番号 03-3581-1101 内線 3551								

国際出願番号
PCT/JP2020/041450

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-14650 A	20,01,2011	(ファミリーなし)	