気相成長炭素繊維を用いる導電性プラスチック の電磁遮蔽材への応用

非会員 勝 亦 信 (信 州 大)

正 員 山 梨 秀 則 (矢崎総業)

非会員 牛 島 均 (矢崎総業)

正 員 遠 藤 守 信 (信 州 大)

Application of Electroconductive Composite using Vapor-Grown Carbon Fiber to EMI Shielding Material

Makoto Katsumata, Non-member (Shinshu University), Hidenori Yamanashi, Member,
Hitoshi Ushijima, Non-member (Yazaki Corporation) Morinobu Endo, Member (Shinshu
University)

Composites containing carbon fibers have been studied and practically applied to various fields as carbon fiber reinforced plastic, while their electrical properties are not fully utilized. This paper focuses on the excellent conductivity and mechanical properties of the plastic composite based on the vapor-grown carbon fiber (VGCF) as a filler material. The electrical properties of the composites using ethylene vinylacetate as a matrix resin are studied and evaluated as electromagnetic interference (EMI) shielding material.

The resistivity of the VGCF composite is $2.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature. The composite in which the VGCF is added with electroconductive carbon black (CB) as mixing filler to matrix resin shows lower resistivity, $7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, than the individual filler composites of VGCF or CB. The EMI shielding effect of the mixed filler composite is as high as 60 dB for a sample with 2 mm thickness.

The composites using VGCF are evaluated as highly conductive plastic materials with enough strength, which could be applied to advance EMI shielding technology.

キーワード：炭素繊維強化複合材，導電性，電磁遮蔽

1. ま え が き

今日、炭素繊維強化複合材料は航空・宇宙分野からスポーツ・レジャー用品に至る広範な分野で実用されるようになった。例えば、PAN系炭素繊維を編み込んだエポキシ樹脂積層品は航空機の二次構造材から一次構造材へと応用が進み、その高い比強度、比弾性率が有効に利用されている。更に、粉碎（ミルド）したPAN系あるいはピッチ系炭素繊維をセメントへ練り

込んでインテリジェントビルの外壁に使用し、高強度性や電磁波シールド効果も生かされている⁽¹⁾。このような炭素繊維は、主としてPAN、ピッチ、メソフェーズピッチを原料として工業的に生産されている。

一方、これらの炭素繊維とは別に還元性雰囲気中でFeなどの遷移金属を触媒として炭化水素を1,100°C付近で熱分解することにより、直径数十 μm 、長さ数十cmに及ぶ気相成長炭素繊維（Vapor-grown Carbon Fiber；以下、VGCFと略記）が生成される。こ

の VGCF は高温熱処理によって結晶完全性が向上する度合である、いわゆる黒鉛化性が炭素繊維のなかでも最も高く、一つの理想物質とみなされている。更に Fe の超微粒子を反応雰囲気中で浮遊させ、直径 $1\mu\text{m}$ 以下、長さ 1mm 以下の微細な VGCF を連続生産させる、いわゆる流動床法による生産法も見いだされている^{(2)~(4)}。これらの VGCF はいわゆる不連続繊維で、前述の PAN 系繊維のような連続繊維ではない。しかし、そのアスペクト比（長さ／太さ）は $10^4\sim 10^5$ に及び、またその高い結晶性から、カーボンブラック（アスペクト比 ≈ 1 ）と通常の炭素繊維（アスペクト比 $\approx 10^6$ 以上）を埋め合わせる優れたカーボン系導電性フィラー物質として大きな期待が寄せられている⁽⁵⁾。

著者らは、この微細な VGCF と素材のリサイクル性も考慮して熱可塑性樹脂との複合材の高導電性化をねらった研究を行っており^{(6)~(7)}、特に近年の問題として、また将来にわたってその解決が求められている電磁波障害による電子機器の誤動作などへの対策を目標としたシールド材料としての応用を検討してきた。本論文は、その VGCF 複合材における電気抵抗率、EMI シールド効果などの電気電子的機能と、更に引張り強度、伸び率などの複合材における一般的な機械的物性についても他のカーボン系複合材と比較検討したものである。VGCF を用いたプラスチック複合材はフィラーの高導電性、高強度性能が反映され、電気電子工学的応用に有効な新しい機能性プラスチックとして実用上も大きな期待がもたれることが知られた。

2. 試料の調整

〈2・1〉 フィラーの VGCF 本実験に用いた VGCF（昭和電工製）は、 $1,100^\circ\text{C}$ に加熱した還元性雰囲気中の反応帯域に超微粒触媒 Fe 粒子を浮遊させて炭化水素の気相熱分解により Fe 微粒子を生成核として成長させたものである。この VGCF を粉碎、分級した後、Ar 雰囲気中 $2,300^\circ\text{C}$ で 15 分間熱処理した。用いた VGCF の性状を表 1 に示した。なお、CuK α 線を用いた X 線回折により、黒鉛の面間隔 d_{002} は $3.39\text{\AA}$ であった。VGCF は非常に微細な繊維であるため、繊維 1 本の導電性を測定することは困難である。そこで、各フィラー 1g を内径 10mm の絶縁体の筒に入れ（図 1）、上下から直径 $d=10\text{mm}$ の円筒電極で $2,000\text{kg/cm}^2$ の加圧力で圧縮し、このときの上下電極間の高さ h より算出した体積と電気抵抗値により粉体物質の電気抵抗率（粉体抵抗率）を（1）式より求めた⁽⁸⁾。

表 1 用いた VGCF の性状
Table 1. Basic properties of VGCF used.

	VGCF	PAN	Pitch	EC
直径 (μm)	0.1~1.0	7	14.5	(365 Å)
長さ (μm)	1~50	300	130	—
密度 (g/cm^3)	2.1	1.74	1.65	1.95
引張り強度 (MPa)	735~1,470	3,530	720	—
弾性率 (GPa)	—	235	32	—
粉体抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	0.020	0.018	0.066	0.018

図 1 粉体抵抗率測定装置
Fig.1. Measuring apparatus of powder resistivity.

図 2 VGCF の SEM 像
Fig.2. SEM picture of VGCF.

$$\rho = \frac{(\pi/4) \times d^2 (\text{cm}^2)}{h (\text{cm})} \times R (\Omega) \dots \dots \dots (1)$$

比較のための導電性フィラーとして、PAN 系炭素繊維〔トレカ MLD-300（東レ）；以下、PAN〕、Pitch 系炭素繊維〔クレカチョップ M-101（呉羽化学工業）；以下、Pitch〕、導電性カーボンブラック〔ケッチェンブラック EC（アクゾ社）；以下、CB〕の性状も併記した。また、用いた VGCF の SEM 写真を図 2 に示す。サンプルが直線状で、太さも均一であることが知られる。

〈2・2〉 複合材試料の調製 マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂の EVA〔エチレンビニルアセテ-

ト (三井デュボンポリケミカル)]を用いた。これに VGCF, PAN 系炭素繊維, Pitch 系炭素繊維を 10~60 wt%, CB を 10~40 wt% 添加した。繊維状フィラーは, 60 wt% が複合化の限界添加量であり, 粒子状フィラー (CB) では 40 wt% が限界であった。また, VGCF と CB を混合して EVA に添加したが, このときのフィラーの総添加量は 40~60 wt% とし, VGCF と CB の混合重量比を変化させてサンプルを調製した。

複合材の混練りは, EVA を 160°C に加熱して 2 本ロールで数分間素練りした後, 導電性フィラーを添加し, 20 分間実施した。ロールより取り出した方向を列理方向とし, 1 辺が 150 mm の正方形で厚さ 2 mm のシート状にプレス成型した。この複合材シートより, 各試験に使用する試験片を切り出して試料に供した。なお, これらの試料の密度は 1.0~1.4 g/cm³ であった。

3. 実験結果ならびに考察

〈3・1〉 室温電気抵抗率 各複合材シートより幅 10×長さ 75×厚さ 2 mm の短冊状試験片を列理方向が測定方向となるよう作成し, この両端に銀ペーストで電極を形成して直流四端子法により抵抗を求めて電気抵抗率を算出した。図 3 にフィラー添加量と室温電気抵抗率の関係を示すが, 導電性フィラーの添加量が増加すると電気抵抗率は低下している。EVA に各種導電性フィラーを単独添加した場合は, VGCF が 60 wt% で最も低い $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を有する。フィラーが 30 wt% の低充填量域のサンプルでは, PAN が VGCF より低い抵抗を示しているが, これは繊維長の差の影響によるものと判断される。

VGCF と CB を混合添加した複合材における添加

図 3 各種複合材のフィラー添加量と室温電気抵抗率の関係

Fig. 3. Relationship between room temperature resistivity and filler contents.

量と室温電気抵抗率の関係について, VGCF と CB の混合重量比をパラメータとして図 4 に示す。混合添加複合材は単独添加では得られなかった $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダの低い電気抵抗率を示している。単独添加複合材よりも混合系フィラーのほうが電気抵抗率が低くなる原因を明らかにするため, 高分解能 TEM にてマトリックス中の VGCF 繊維と CB 粒子の存在状態を観察した。その代表例を図 5 に示す。マトリックス樹脂中に形成された VGCF のネットワーク間に CB の粒子が補間的に存在していることが確認された。

導電性フィラーを分散した複合材中における導電メカニズムは, 繊維状フィラーにおいては各フィラーの接触によるネットワークによって導電行路が形成され⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, 微細な粒子状のフィラーにおいては粒子間のトンネル効果によって導電行路が形成される⁽⁹⁾。図 6 に本サンプルの導電モデルを示す。(a) 図は VGCF を単独添加した場合の導電行路のモデル図であり, 繊維と繊維が接触している部分と寸断している部分が混在する。しかし, (b) 図に示す混合添加の場合では,

図 4 VGCF と CB を混合添加した複合材の室温電気抵抗率

Fig. 4. Resistivities at room temperature of the mixed filler composites (VGCF+CB) as a parameter of each content.

図 5 混合添加複合材の TEM 像

Fig. 5. Typical TEM image of mixed filler composite.

(a) VGCF 単独添加

(b) VGCF と CB の混合添加

図 6 複合材中の導電行路のモデル
Fig. 6. Schematic illustrations of the composites.

VGCF の間に CB が介在する。VGCF 間の接触によって形成される導電路の寸断箇所を CB の微粒子が補間して導電行路を強化し、また CB 粒子のトンネル効果⁹⁾によっても導電路が補強されてより良好な導電行路を形成し得るものと考えられる。その結果、混合添加複合材は単独添加複合材よりも低い電気抵抗率を与えるものと推定される。

〈3・2〉 EMI シールド効果 導電性複合材のシートの電磁波に対するシールド効果を測定した。一辺が 150 mm の正方形で厚さ 2 mm の各複合材シートの 4 辺を銀ペーストを用いて 5 mm の幅で電極を形成して試験片とした。測定用シールドボックス (アドバンテスト製) を用い、いわゆるアドバンテスト法⁽¹¹⁾によりポールアンテナを使用して電界モードにおいて 0 ~ 1,000 MHz まで測定した。VGCF 添加複合材と VGCF と CB の混合添加複合材 (総添加量 60 wt%, 添加比率 VGCF : CB = 2 : 1) の 1,000 MHz までのシールド効果の測定結果を図 7 に示す。一般に、500 MHz において 40 dB 以上のシールド効果を有する材料はシールド材として使用可能といわれているが、VGCF を 60 wt% 添加したものは、40 dB 以上という良好な結果を得た。また、混合添加複合材は、全周波数に対して 60 dB 以上の良好なシールド特性を示した。これは、VGCF と CB が非常に密な導電網を形成しているために、高周波の電磁波の透過を防いでい

図 7 VGCF 複合材のシールド効果
Fig. 7. EMI shielding effects of VGCF composites as a function of frequencies.

(a) 各フィラー単独添加複合材

(b) VGCF と CB の混合添加複合材

図 8 VGCF 複合材の 500 MHz におけるシールド効果と電気抵抗率の関係
Fig. 8. Relationship between resistivities of the composites and shielding effect at 500 MHz.

ると考えられる。

樹脂に導電性フィラーを添加した導電性複合材のシールド効果 SE は、反射損失と吸収損失の和に等しく、Simon により電気抵抗率の関数として (2) 式で示される⁽¹²⁾。ここで、 ρ はサンプルの電気抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)、 f は測定周波数 (MHz)、 t はサンプルの厚さ (cm) である。

図9 VGCF複合材の厚さとシールド効果の関係

Fig. 9. Relationship between shielding effect and thickness of VGCF's composites.

表2 複合材厚さ別の室温電気抵抗率
Table 2. Resistivities at room temperature of VGCF's composites at each thickness.

複合材厚さ t (mm)	電気抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0.7	3.47×10^{-1}
1.2	2.49×10^{-1}
2.0	1.64×10^{-1}

$$SE = 50 + 10 \log (\rho f)^{-1} + 1.7 t (f / \rho)^{1/2} \cdots (2)$$

図8は500 MHzにおける本サンプルのシールド特性をその室温電気抵抗率の関数として示したものである。図中に曲線で示した(2)式で得られる理論値に本結果はよく一致している。

(2)式により表されるシールド効果SE (dB)には、厚さ t (cm)のパラメータが含まれており、SEと t は比例関係にある。そこで、VGCFをEVAマトリックスに60 wt%添加した複合材と、VGCFとCBを総量で60 wt%、混合重量比2:1の複合材を用いて、それぞれの厚さを変えてシート加工したときの電気抵抗率とシールド効果の関係を調査した。図9に示した複合材サンプル厚さとシールド効果の関係にて、サンプルのシート厚さ約2 mmのときの室温電気抵抗率より導かれる理論値と各厚さでの実験値は、シート厚さが薄くなるとシールド効果が小さくなるという傾向は理論式に従っているが、実験値はシート厚さが薄くなるにつれて理論値より低くなる傾向にある。実験値が理論値より低くなる原因は、表2に示したサンプルシートの厚さ別の電気抵抗率により、同一添加量の複合材にもかかわらず各設定厚さにおける混練り、シート取出し時に受けるシェラストレスや、プレス成型時の加工履歴により電気抵抗率が変化したためと考えられる。これについては今後、更に詳細な検討が必要となろう。

(a) 添加量と引張り強度の関係

(b) 室温電気抵抗率と引張り強度の関係

図10 各複合材の引張り強度
Fig. 10. Tensile strengthes of composites.

〈3・3〉 複合材の機械的特性 第2章で得た各種複合材シートより JIS K 6301 (加硫ゴム物理試験方法) に準拠した3号型ダンベル形状 (標線間長さ20 mm, 幅5 mm, 厚さ2 mm) にて引張り試験用試料片を作成した。引張り試験は、オートグラフ (島津製作所製) を用いてクロスヘッドスピードを5 mm/minとし、各複合材の基本的機械特性として引張り強度、伸び率、初期弾性率を求めた。各複合材の引張り強度を図10に示す。また、電気抵抗率と引張り強度の関係を併記する。VGCF複合材の引張り強度は、30, 40 wt%添加時にマトリックス樹脂の引張り強度よりも低くなるが、その後、50, 60 wt%添加で大きく増加した。PAN系複合材においても、20, 30 wt%で低くなり、40 wt%添加で増加したが、その後添加量を増しても引張り強度はほとんど変わらない傾向を示した。また、CB複合材の引張り強度は、少量添加時に増加した後、ほとんど変化を示さない。なお、各フィラーの添加量に対して引張り強度が複雑に変化しているが、これはサンプル調整のロットを替えても同様であり、複合材のフィラーとマトリックス間の微視的構造変化に関係したものと推定される。

図11に各複合材の伸び率を示す。すべての複合材

(a) 添加量と伸び率の関係

(b) 電気抵抗率と伸び率の関係

図 11 各複合材の伸び率

Fig. 11. Elongations of the composites.

は、低添加領域で無添加よりも伸びる傾向にあるが、これは一般的に認められる現象であり⁽¹³⁾、少量のフィラーが滑材として作用し、樹脂の粘弾性が低下するためと考えられる。また、高添加領域では複合材中の樹脂分の減少によって伸びを示さなくなる。

各複合材の初期弾性率を図 12 に示す。フィラーの単独添加複合材においては PAN 系複合材が最も強い値を示した。これは PAN フィラーの長さやサイジング材による樹脂との密着性が反映された結果である。また、混合系において高い初期弾性率が得られ、複合材中の VGCF ネットワークの間隙を CB 粒子が補間することによって複合材の引張り初期における伸びが抑制されていると推定される。

以上、複合材の機械的特性を比較すると、VGCF 複合材と VGCF と CB の混合添加複合材は、従来の炭素繊維複合材⁽¹⁴⁾ に比べて最も低い電気抵抗率と優れた機械的特性を兼ね備えた機能性複合材料であるといえる。

4. む す び

VGCF をフィラーとして用いた導電性樹脂成形体について基本的な電気的特性と機械的特性を評価し

(a) 添加量と初期弾性率の関係

(b) 電気抵抗率と初期弾性率の関係

図 12 各複合材の初期弾性率

Fig. 12. Young modulus of the composites.

た。その結果、VGCF 単独添加で $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の室温電気抵抗率を得、また、VGCF と CB を混合添加することにより更に $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダの室温電気抵抗率を得ることができた。また、その混合系複合材は近接電界における EMI シールド効果において、60 dB を超える良好な特性を有している。これらの VGCF をベースとした高導電性複合材料の機械的特性は、フィラーの高充填量域においても高い引張り強度と初期弾性率を示し、VGCF が良好な導電性と機械的強度の補強効果をマトリックスプラスチックに付与できることが明らかになった。

かかる VGCF 複合材の高導電性は、VGCF が非常に微細で、かつ樹脂中に良好に分散し、ち密な導電回路を形成することが可能となるためと考えられる。また、VGCF と CB を混合添加した場合には、VGCF のネットワークの間隙を粒子状の CB が補間することによって導電回路を互いに補助し、それぞれのフィラーを単独添加した場合よりも更に良好な導電回路を形成して高い導電性を与えることができると判断された。

VGCFを用いたプラスチック複合材料は、その軽量性に加えて高導電性と優れた機械的特性を併せ持つ材料として特徴があり、これらは携帯用電子機器や自動車用部品などの分野の高電磁遮蔽性筐体用材料として応用が期待される。今後、更にかかる新複合材料の応用上重要である熱、応力などに対する安定性について研究を展開する予定である。

(平成4年9月3日受付)

文 献

- (1) 遠藤・杉浦・久保：「炭素繊維補強セメントの電気的機能とその応用に関する研究」, 電学論 B, **110**, 121 (平成2-2)
- (2) 遠藤・四方：応用物理, **54**, 507 (昭60)
- (3) M. Endo: CHEMTECH, **18**, 568 (1988)
- (4) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain & H. A. Goldberg: Graphite Fibers and Filaments, p. 18 (1988) Springer-Verlag
- (5) K. Yagi, M. Katsumata, H. Yamanashi & M. Endo: "19th Biennial Conf. on Carbon", Extended Abstracts, p. 512 (1989)
- (6) M. Katsumata, A. Ikegaya, H. Yamanashi, H. Ushijima & M. Endo: "Carbon '90", Extended Abstracts, p. 500 (1990)
- (7) T. Kanno, M. Katsumata, H. Yamanashi, H. Ushijima & M. Endo: "20th Biennial Conf. on Carbon", Extended Abstracts, p. 648 (1991)
- (8) M. Endo, H. Yamanashi, G. L. Doll & M. S. Dresselhaus: *J. Appl. Phys.*, **64**, 2995 (1988)
- (9) V. E. グール (貞政忠利訳): 導電性ポリマーの研究と応用 (昭45) 横川書房
- (10) 遠藤・杉浦: 「炭素繊維補強セメントの電気物性」, 電学論 A, **108**, 301 (昭63-7)
- (11) A. Yanagisawa, H. Koyama, K. Suzuki & T. Nakagawa: 31st International SAMPE Symposium, p. 1583 (1986)
- (12) M. R. Simon: *Polym. Technol. Eng.*, **17**, No. 1, 1 (1981)
- (13) 由井 浩: 複合プラスチックの配合設計 (昭57) (株) プラスチックス・エージ
- (14) 大谷・奥田・松田: 炭素繊維 (昭61) 近代編集社

勝 亦 信 (非会員)

昭和33年1月27日生。56年日本大学生産工学部工業化学科卒業。同年4月矢崎総業(株)入社。現在、応用研究事業部。炭素繊維複合材料に関する研究開発

に従事。平成3年信州大学大学院工学系研究科博士後期課程社会人特別選抜学生として入学。炭素材料学会会員。

山 梨 秀 則 (正員)

昭和36年4月1日生。58年東海大学工学部電子工学科卒業。同年4月矢崎総業(株)入社。現在、応用研究事業部。炭素繊維複合材料に関する研究開発に従事。

牛 島 均 (非会員)

昭和35年3月3日生。60年長崎大学工学部材料工学科卒業。同年4月矢崎総業(株)入社。現在、応用研究事業部。炭素繊維複合材料に関する研究開発に従事。日本セラミックス協会会員。

遠 藤 守 信 (正員)

昭和21年9月28日生。46年信州大学大学院工学研究科修士課程電気工学専攻修了。同年(株)日立製作所入社。47年5月信州大学工学部助手、同講師、同助教を経て、平成2年4月同電気電子工学科教授。工学博士。炭素材料およびニューセラミックスの電気・電子物性とそのエネルギー工学への応用研究に従事。この間、フランス CNRS 客員、MIT 招へい研究員。電子情報通信学会、応用物理学会、炭素材料学会、American Carbon Society, Materials Research Society, 日本セラミックス協会会員。