

## 論文

## 無電解ニッケルめっきによる導電紙の作製

竹村 昌太\*<sup>1)</sup> 上野 武司\*<sup>2)</sup> 高松 聡裕\*<sup>2)</sup> 五十嵐 美穂子\*<sup>3)</sup>  
 棚木 敏幸\*<sup>1)</sup> 島田 勝廣\*<sup>4)</sup> 岡山 隆之\*<sup>5)</sup>

## Conductive Paper prepared by Electroless Nickel Plating

Shohta Takemura\*<sup>1)</sup>, Takeshi Ueno\*<sup>2)</sup>, Toshihiro Takamatsu\*<sup>2)</sup>, Mihoko Igarashi\*<sup>3)</sup>,  
 Toshiyuki Tanaki\*<sup>1)</sup>, Masahiro Shimada\*<sup>4)</sup>, Takayuki Okayama\*<sup>5)</sup>

Conductive paper is prepared by coating a paper's surface using an electroless nickel plating technique. In this study, we established a process for preparing conductive paper and derived the optimum process conditions. Experimental results confirmed the relationships between paper thickness, coating structure, and electrical characteristics. The prepared conductive paper effectively shields circuitry from electromagnetic waves. The electromagnetic shielding effectiveness of samples was evaluated by the KEC method, and an electric field shielding effectiveness of 60 dB was confirmed, showing that the proposed conductive paper can be used to achieve electromagnetic compatibility.

キーワード：EMC，無電解ニッケルめっき，紙厚，導電紙，電磁波シールド

Keywords： Electromagnetic compatibility, Electroless nickel plating, Paper thickness, Conductive paper, Electromagnetic shielding

## 1. 緒言

デジタル機器の進展に伴いノイズ障害の脅威は高まっている。とくに不要な電磁波は、医療機器や情報機器を誤動作させることがあり、データ損失などのトラブルを招くことがある<sup>(1)</sup>。そこで電子機器は、機器から不要な電磁気的なノイズを外部に放出しないこと（エミッション）、外部からの電磁気的なノイズに対して誤動作しないこと（イミュニティ）が求められている<sup>(2)</sup>。これらを EMC (Electromagnetic Compatibility) と呼び、国際規格により EMC の試験方法が定められている。この試験に合格しない場合、電子部品の追加、回路変更、電磁波シールド材の使用など対策を講ずる必要がある。

電磁波シールド材とは、高い導電性の材料をシート化したものであり、電磁波の電界や磁界成分を遮蔽することができる。例えば、樹脂にめっきを施したもの、ステンレス繊維を樹脂と混抄したもの、炭素繊維とパルプとを抄紙したもの等、さまざまな電磁波シールド材が提案されている<sup>(3)-(5)</sup>。また、ろ紙にめっきを施した導電紙も提案されている<sup>(6)-(8)</sup>。一般的に高い電磁波シールド効果を持たせるためには、銅やアルミニウムが有利と考えられるが耐食性の面ではニッケルが優れていると言われている<sup>(9)</sup>。

本研究では紙の新たな利用方法として無電解ニッケルめっきにより導電紙を作製し、EMC 対策においてシールド性能が高い導電紙としての提供を目的とし、針葉樹パルプあるいは広葉樹パルプによる紙に無電解ニッケルめっきで導電性を付与することを試みた。さらに、導電紙としての基本特性を評価した。

## 2. 実験方法

2.1 試料およびめっき条件の探索 紙へのめっきにおいて、めっき浴の温度とめっき時間を導き出すために、セルロース由来で表面が平滑なセロハンテープ（ニチバン社製 CT-18）表面にめっきを行った。めっき後の試料はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（堀場製作所製 XGT-5000WR）、導電率計（ダイアインストルメンツ製 MCP-T600, MCP-HT450）によりそのめっき皮膜の膜厚と体積抵抗率を評価し、適正なめっき条件を導いた。

めっき温度 45°C, 60°C, 75°C に調整しためっき浴に、2 分、5 分、10 分間めっきしたセロハンテープを評価に用いた。

2.2 実験試料 試料は針葉樹および広葉樹の漂白パルプを JIS P 8222<sup>(10)</sup> に準拠し抄紙したものおよびろ紙 (5C) を用いた。

2.3 紙へのニッケルめっき 紙へのめっき工程を図 1 に示す。無電解ニッケルめっきは、一般的な方法であるカニゼン法<sup>(11)</sup> を用いた。ニッケルめっき液は、ニッケルりん合金で構成される中リンタイプのものを用いた<sup>(12)</sup>。試料

\*1) 繊維・化学グループ \*4) 技術経営支援室  
 \*2) 電子・機械グループ \*5) 東京農工大  
 \*3) 産業交流室

にめっき触媒のパラジウムが物理吸着し易いように表面を処理するセンタイザー処理、パラジウムを吸着させるアクチベータ処理、さらには無電解ニッケルめっき浴(200g/L)に浸してニッケルを成膜した。試料(12×10cm)を表面活性化処理液(100g/L)に浸漬、水洗後に乾燥処理を施すことで、試料内部に残存する水分の影響による触媒付着不良を防いだ。また、試料内部に残存する水分により発生するニッケルの析出不良を防ぐため、触媒付着処理(200g/L)後においても再度、乾燥処理を施した。触媒付着処理工程では紙表面への触媒付着のむらをなくすために超音波による撈拌を行った。

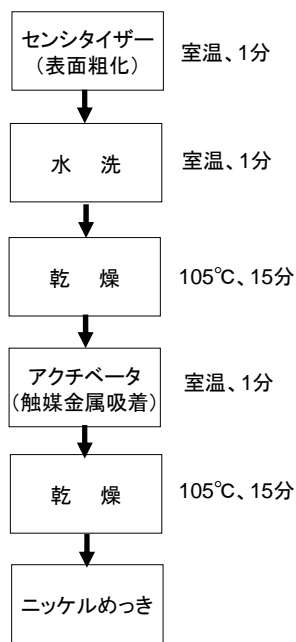


図1. めっき工程

2.4 導電紙断面のめっき皮膜構造評価 めっき処理した試料は、走査型電子顕微鏡(日本電子社製 JSM-6460LV)および付属のEDX(エダックス製 Falcon CDU)により、断面の観察とニッケルの断面構造の確認を行った。

2.5 導電紙の体積抵抗率の測定 試料の体積抵抗率は、4探針法による測定が行える導電率計で評価した。JIS K 7194<sup>(13)</sup>に基づき、試料表面中央の1点にプローブを当て、体積抵抗率を測定した。このときのプローブは、各端子間が1.5mmのPSP型のものを使用した。膜厚については、紙全体の厚さをマイクロメーター(ミツトヨ製 156-101)により測定した。

2.6 電磁波シールド効果の測定 電磁波シールド効果は、電子回路の周囲の電磁波シールドを想定するため、近傍界のシールド効果の評価が必要となる。そこで、本実験では電磁波シールド効果測定方法の一つであるKEC法を用いた。KEC法の測定システムを図2に示す。導電紙の比較試料は市販のシールドシート(森本化成社製 EMI-Shield)およびろ紙とした。装置の測定限界周波数帯10~1000MHzで

測定を行った。なお、電磁波シールド効果の評価は、EMC試験規格 IEC61000-4-3 放射無線周波電磁界イミュニティ試験の周波数帯 80MHz~1000MHz で評価した。表1にシールド効果の基準を示す。この基準に基づいて導電紙のシールド性能の評価を行った。測定試料を試験機本体にセットしないときの電界強度(E<sub>0</sub>)および測定試料をセットしたときの電界強度(E<sub>x</sub>)から電界成分のシールド測定結果(SE)を次式から求めた。

$$SE = 20 \log_{10} E_0 / E_x \text{ (dB)}$$

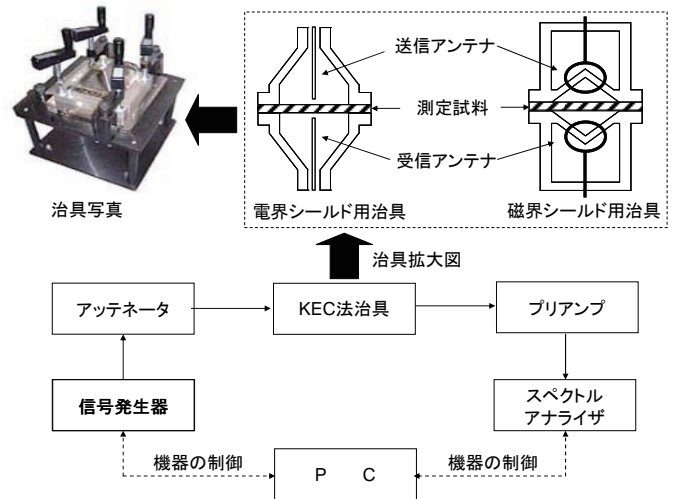


図2. KEC法の測定システム

表1. シールド効果の基準<sup>(14)</sup>

測定結果	シールド効果
10dB以下	ほとんど効果なし
10~30dB	最小限度のシールド効果あり
30~60dB	平均的效果
60~90dB	平均以上の効果
90dB以上	最高技術によるシールド

### 3. 実験結果および考察

3.1 めっき条件の決定 紙へのめっき条件を導き出すためにセロハンテープ表面にめっきを行った。その結果、めっき皮膜の膜厚はめっき時間と温度の上昇に伴い増加した(図3)。また、温度75℃、時間10分の条件でめっき皮膜の膜厚が他の条件と比較して厚く(3.46μm)、体積抵抗率も7.50×10<sup>-5</sup>Ω・cmと低くなる傾向を示した(図4)。この条件を基に導電紙を試作した。

3.2 乾燥処理の必要性 めっきの前処理において、乾燥処理の有無に及ぼす試料表面のニッケル析出状況を図5に示す。乾燥処理有無における導電紙の導電性を確認するために図中に示した試料の任意の測定箇所(同一番号の×印間)をテスターで結び、試料表面の抵抗値を測定した。その結果、乾燥処理を施した試料表面(図5(b))の抵抗値は、乾燥処理しない試料(図5(a))と比較して低く、めっきの前処理において乾燥処理が必要であることがわかった(表2)。

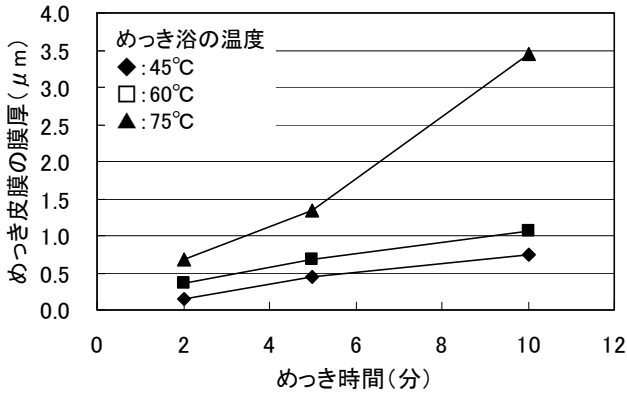


図3. めっき時間とめっき皮膜の膜厚との関係

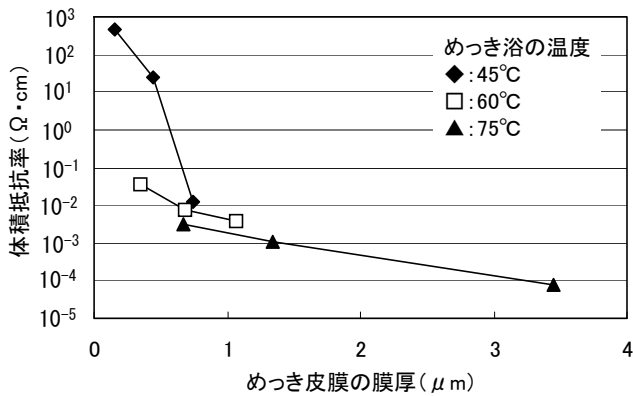
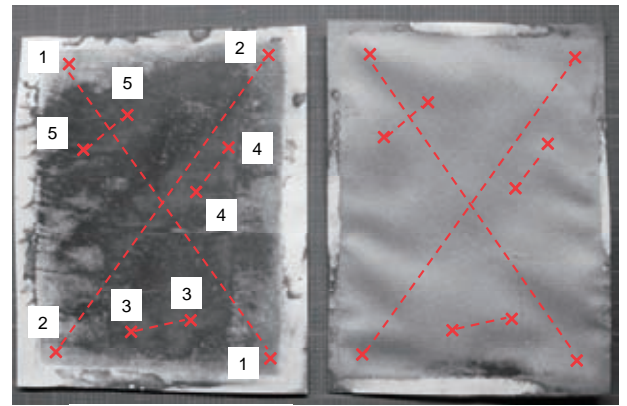


図4. めっき皮膜の膜厚と体積抵抗率との関係

3.3 乾燥条件の探索 めっきの前処理における表面活性化処理後の水洗および触媒附着処理後の試料に浸透した水分，触媒溶液を十分に脱水するために要する時間を探索するために，針葉樹および広葉樹パルプ抄紙をそれぞれ1分間浸水させた後，温度105℃に設定した熱風循環式恒温乾燥機にて水分の減少割合を調べた。その結果を図6に示す。各パルプ抄紙の厚みの違いにより，乾燥速度も異なるが一番厚いものでも約15分でほぼ乾燥した状態となり，この値を乾燥時間とした。

3.4 導電紙断面のめっき皮膜構造 導電紙の断面構造を図7に示す。試料の厚みが約0.3mm，0.4mmの試料断面のニッケル分布はサンドイッチ構造を持つことが確認された。一方，試料厚みの薄いもの（紙の厚み約0.1mm）は試料表面の上面と下面とがニッケルでつながった箇所が確認された。各試料共，前処理段階で試料にプレスを施さなかった。試料の厚みが約0.3mm，約0.4mmの試料断面のニッケル分布がサンドイッチ構造になった原因として，プレスを施さないことで試料内部までめっき液が十分に浸透しなかったものと考えられる。

3.5 導電紙の体積抵抗率 試作した導電紙の体積抵抗率を表3に示す。導電紙の体積抵抗率は，広葉樹パルプが針葉樹パルプと比較して低くなる傾向を示した。また，紙の厚みが薄くなるにつれて体積抵抗率が低くなることが確認された。広葉樹パルプの繊維長，繊維幅は針葉樹パルプのそれと比較して短く，このことが紙の密度を高め，また，



(a) 乾燥処理なし (b) 乾燥処理有

図5. めっき工程改善前後の導電紙

表2. 導電紙の表面抵抗

測定箇所	乾燥処理なし(Ω)	乾燥処理有(Ω)
1—1	導電性なし	0.1未満
2—2	導電性なし	4.6
3—3	275k	4.0
4—4	1000k	2.0
5—5	750k	2.0

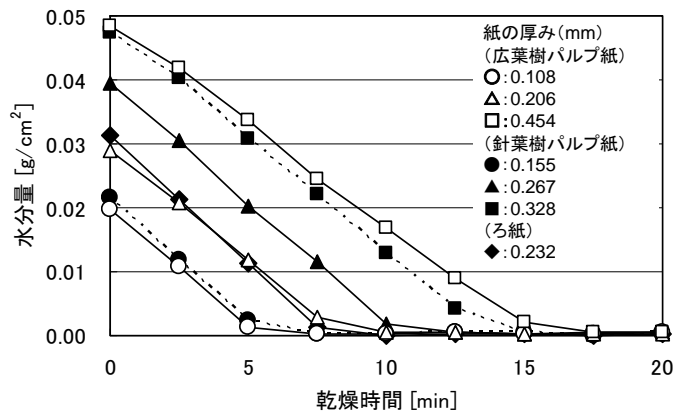


図6. 試料の水分減少割合

表面状態を緻密にし，体積抵抗率を低めたものと考えられる。したがって，電磁波シールド測定では広葉樹パルプ抄紙にめっきしたものを用いた。

3.6 導電紙の電磁波シールド効果 試作した導電紙の電磁波シールド効果の電界成分の測定結果を図8に示す。80～1000MHzの周波数帯においては厚みが約0.3mmおよび約0.4mmの導電紙は40～90dBのシールド効果が得られ，平均またはそれ以上のシールド効果が得られた。また，1000MHzでは厚みが約0.3mmの導電紙は60dBのシールド効果が得られ，市販に近いシールド性能が得られた。これは，導電紙の試料断面のニッケル分布がサンドイッチ構造をとり，プラスチックへの両面めっきに見られる電磁波の多重反射効果（電磁波のプラスチック表面での反射と内部への透過を繰り返しながら電磁波が徐々に減衰する現象）<sup>(4)</sup>に

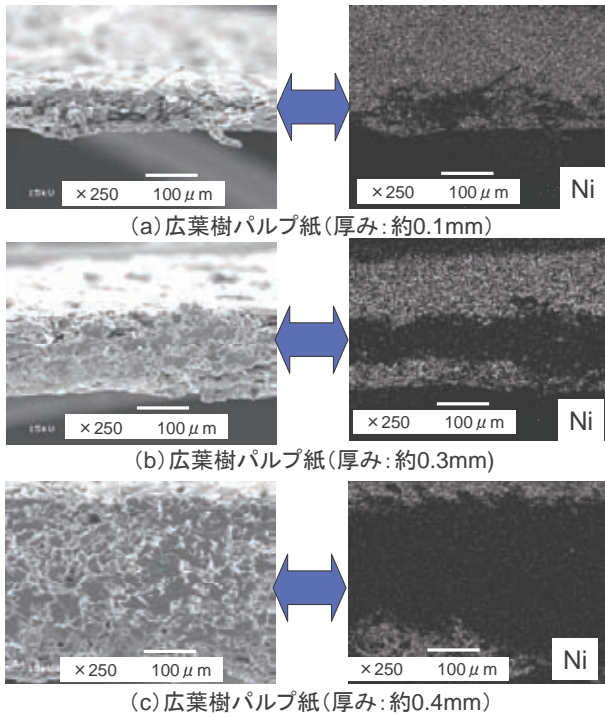


図 7. 試料断面のニッケル分布

表 3. 導電紙の体積抵抗率

試料	紙の厚み (mm)	体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
広葉樹パルプ	0.10	$6.3 \times 10^{-3}$
	0.29	$2.9 \times 10^{-2}$
	0.38	$3.0 \times 10^{-2}$
針葉樹パルプ	0.13	$1.1 \times 10^{-2}$
	0.23	$6.1 \times 10^{-2}$
	0.38	$2.0 \times 10^{-1}$
ろ紙	0.26	$2.2 \times 10^{-2}$
市販品*	0.11	$3.4 \times 10^{-3}$

\*ナイロンめっき布

よりシールド効果が高まるものと考えられる。厚みが約 0.4mm の導電紙は 1000MHz において厚みが約 0.3mm のものと比較してシールド効果は劣る傾向を示した。紙表面のめっき皮膜部から深部までの距離が厚み約 0.3mm のものと比較して離れており、電磁波の多重反射効果が十分得られなかったものと考えられる。

一方、厚みが約 0.1mm の導電紙については導電紙の試料断面のニッケル分布のサンドイッチ構造が見られず、これにより多重反射効果が起こらずシールド効果が得られなかったものと考えられる。

#### 4. まとめ

紙の新たな利用方法として無電解ニッケルめっきにより導電紙を作製し、EMC 対策においてシールド性能が高い導電紙としての提供を目的とし、広葉樹パルプ抄紙への無電解ニッケルめっきを行った。その結果、めっきの前処理に

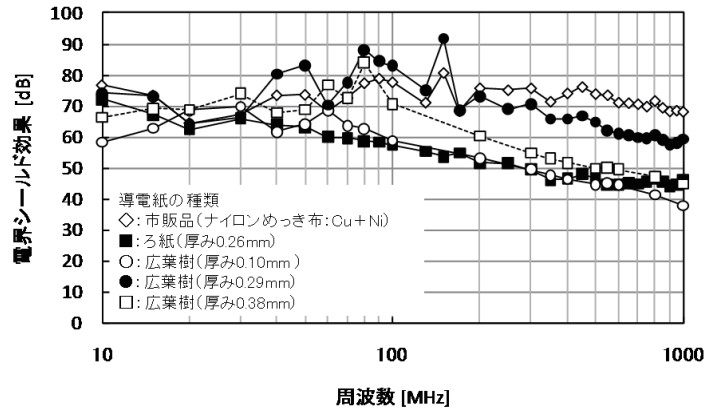


図 8. 電磁波シールド効果 (電界成分)

おける乾燥処理の導入およびめっき皮膜を制御することでシールド効果の高い導電紙の作製が可能であることがわかった。また、試作したシールド紙の体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) は  $10^{-3}$  オーダーと低く、1000MHz において 60dB の電界シールド効果が確認され標準的なシールド性能が得られ、市販品と同等の性能を持つシールド材としての利用が期待できる。

(平成 22 年 6 月 30 日受付, 平成 22 年 8 月 20 日再受付)

#### 文 献

- (1) 小林敏幸:「電磁シールド・電波吸収体材料の市場」, 工業材料, Vol. 57, No. 3, pp. 6-9, (2009).
- (2) Clayton, R. P.: "Electromagnetic Compatibility", Wiley, pp.1-983, (2005).
- (3) 紙の博物館編:「紙のなんでも小事典」, 講談社, p. 1-238, (2007)
- (4) 品川俊一:「導電紙の電磁波シールド特性」, 紙パ技協誌, Vol. 42, No. 2, pp. 131-137, (1988).
- (5) Shinagawa, S., Kumagai, Y. and Urabe, K.: "Conductive Papers Containing Metallized Polyester Fibers for Electromagnetic Interference Shielding", J. of Porous Materials, Vol. 6, pp.185-190, (1999).
- (6) 竹村昌太, 上野武司, 島田勝彦:「セルロース材料へのニッケルめっきの試み」, 第 58 回日本木材学会大会研究発表要旨集, CD-ROM, PQ021, (2008).
- (7) 斉藤哲男, 入江晃士, 佐藤栄一, 戸室康二, 桑名朗久:「めっき法による高性能電磁波シールド紙の作製」, 表面技術, Vol. 44, No. 3, pp. 53-57, (1993).
- (8) 中尾幸道:「無電解めっき紙」, 繊維と工業, Vol. 42, No. 12, pp. 510-514, (1986).
- (9) 電気鍍金研究会編:「めっき教本」, 日刊工業新聞社, p. 1-292, (1986).
- (10) 日本規格協会:「紙・パルプ」, JIS ハンドブック, 32, p. 1-885, (2007).
- (11) 日本カニゼン株式会社: <http://www.kanigen.co.jp/>, (2010).
- (12) 岡 博幸:「無電解ニッケルめっき-機能分類と応用」, 表面技術, Vol. 53, No. 1, pp. 7-14, (2002).
- (13) 日本規格協会:「導電性プラスチックの 4 探針法による抵抗率試験方法」, JIS K 7194, p. 1-20, (1994).
- (14) 関 康雄:「電磁シールド技術と材料」, シーエムシー出版, p. 1-192, (1998).