

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0038461

(43) 공개일자 2020년04월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/10 (2018.01) *C01G 41/00* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *H05K 9/00* (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 3/10 (2013.01)
C01G 41/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7003282
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월25일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년02월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/027872
- (87) 국제공개번호 WO 2019/031242
 국제공개일자 2019년02월14일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2017-154812 2017년08월09일 일본(JP)
- (71) 출원인
 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3
- (72) 발명자
 오카다 미카
 일본 895-2501 가고시마켄 이사시 오쿠치 우시오
 1755-2 오쿠치 텐시 가부시키키가이샤 잉크 자이료
 우부 나이
 오노 가츠시
 일본 272-8588 치바켄 이치카와시 나카코쿠분
 3-18-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 이
 치카와 겐큐 센타 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 김진희, 김태홍

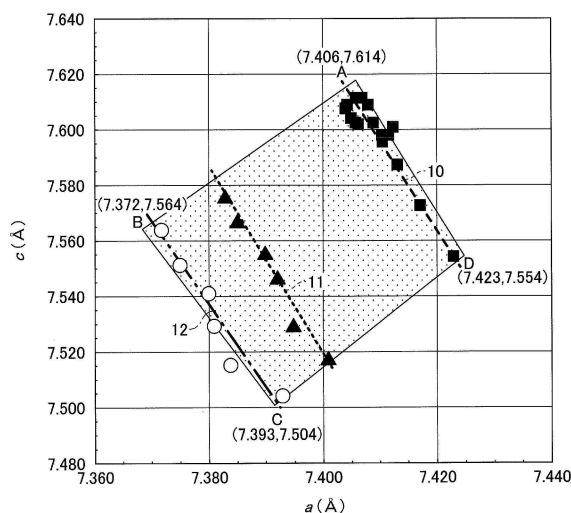
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전자파 흡수 입자 분산체 및 전자파 흡수 투명 적층 기재

(57) 요약

본 발명은, 적어도 전자파 흡수 입자와 열가소성 수지를 포함하며, 상기 전자파 흡수 입자는 산소 결손을 갖는 육방정 텅스텐 브론즈를 포함하며, 상기 텅스텐 브론즈는 일반식 M_xWO_{3-y} (단, 원소 M은 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함하며, $0.15 \leq x \leq 0.33$, $0 < y \leq 0.46$)로 나타내어지며, 상기 전자파 흡수 입자 중 산소 빈자리 농도 N_v 가 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이상 $8.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이하인 것을 특징으로 하는 전자파 흡수 입자 분산체를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

H05K 9/0081 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/60 (2013.01)

(72) 발명자

요시오 사토시

일본 105-8716 도쿄도 미나토쿠 심바시 5-11-3 스
미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 나이

아다치 겐지

일본 272-8588 치바켄 이치카와시 나카코쿠분
3-18-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 이치
카와 겐큐 센타 나이

마치다 게이스케

일본 272-8588 치바켄 이치카와시 나카코쿠분
3-18-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키키가이샤 이치
카와 겐큐 센타 나이

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 전자파 흡수 입자와 열가소성 수지를 포함하며,

상기 전자파 흡수 입자는 산소 결손을 갖는 육방정 텅스텐 브론즈를 포함하며,

상기 텅스텐 브론즈는 일반식 M_xWO_{3-y} (단, 원소 M은 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함하며, $0.15 \leq x \leq 0.33$, $0 < y \leq 0.46$)로 나타내어지며,

상기 전자파 흡수 입자 중 산소 빈자리 농도 N_v 가 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이상 $8.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이하인 전자파 흡수 입자 분산체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 원소 M은 첨가 원소로서 Na, Tl, In, Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga에서 선택된 1종류 이상을 더 포함하는 것인 전자파 흡수 입자 분산체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

육방정인 상기 텅스텐 브론즈의 격자 정수 a , c 인 $a_{M-HTB}(\text{\AA})$, $c_{M-HTB}(\text{\AA})$ 가, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서, 점 A(7.406, 7.614), 점 B(7.372, 7.564), 점 C(7.393, 7.504), 점 D(7.423, 7.554)를 이은 사각형 ABCD의 영역 내에 위치하는 점(a_M , c_M)과 이하의 식 (1), (2)의 관계를 갖는 전자파 흡수 입자 분산체.

$$a_{M-HTB} = a_M \pm 0.0084 \cdots \cdots (1)$$

$$c_{M-HTB} = c_M \pm 0.0184 \cdots \cdots (2)$$

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 원소 M이 Cs로 이루어지며,

육방정인 상기 텅스텐 브론즈의 격자 정수 a , c 인 $a_{M-HTB}(\text{\AA})$, $c_{M-HTB}(\text{\AA})$ 가, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서, $c_{Cs} = -3.436a_{Cs} + 33.062$ 의 직선 상에 위치하는 점(a_{Cs} , c_{Cs})과 이하의 식 (3), (4)의 관계를 갖는 전자파 흡수 입자 분산체.

$$a_{M-HTB} = a_{Cs} \pm 0.0084 \cdots \cdots (3)$$

$$c_{M-HTB} = c_{Cs} \pm 0.0184 \cdots \cdots (4)$$

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 c_{Cs} 가 $7.576 \leq c_{Cs} \leq 7.610$ 을 만족하는 전자파 흡수 입자 분산체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 원소 M이 Rb로 이루어지며,

육방정인 상기 텅스텐 브론즈의 격자 정수 a , c 인 $a_{M-HTB}(\text{\AA})$, $c_{M-HTB}(\text{\AA})$ 가, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서, $c_{Rb} = -3.344a_{Rb} + 32.265$ 의 직선 상에 위치하는 점(a_{Rb} , c_{Rb})과 이하의 식 (5), (6)의 관계를 갖는 전자과 흡수 입자 분산체.

$$a_{M-HTB} = a_{Rb} \pm 0.0084 \cdot \cdot \cdot \cdot (5)$$

$$c_{M-HTB} = c_{Rb} \pm 0.0184 \cdot \cdot \cdot \cdot (6)$$

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 c_{Rb} 가 $7.517 \leq c_{Rb} \leq 7.580$ 을 만족하는 전자과 흡수 입자 분산체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 원소 M이 K로 이루어지며,

육방정인 상기 텅스텐 브론즈의 격자 정수 a , c 인 $a_{M-HTB}(\text{\AA})$, $c_{M-HTB}(\text{\AA})$ 가, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서, $c_K = -2.9391a_K + 29.227$ 의 직선 상에 위치하는 점(a_K , c_K)과 이하의 식 (7), (8)의 관계를 갖는 전자과 흡수 입자 분산체.

$$a_{M-HTB} = a_K \pm 0.0084 \cdot \cdot \cdot \cdot (7)$$

$$c_{M-HTB} = c_K \pm 0.0184 \cdot \cdot \cdot \cdot (8)$$

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 c_K 가 $7.504 \leq c_K \leq 7.564$ 를 만족하는 전자과 흡수 입자 분산체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

육방정인 상기 텅스텐 브론즈의 결정 내에 존재하는 WO_6 팔면체에 있어 [W원자에서 봤을 때 c 축 방향에 존재하는 0 원자]로부터 [중심의 W원자]까지 거리의, 최소값에 대한 최대값의 비가 1.00 이상 1.10 이하인 전자과 흡수 입자 분산체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자과 흡수 입자의 평균 입자 직경이 0.1nm 이상 100nm 이하인 전자과 흡수 입자 분산체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 수지가

폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 불소 수지, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐아세탈 수지의 수지군에서 선택되는 1종류의 수지, 또는

상기 수지군에서 선택되는 2종류 이상 수지의 혼합물, 또는

상기 수지군에서 선택되는 2종류 이상 수지의 공중합체 중 어느 하나인 전자파 흡수 입자 분산체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자파 흡수 입자를 0.5질량% 이상 80.0질량% 이하로 포함하는 전자파 흡수 입자 분산체.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자파 흡수 입자 분산체가 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상을 가지는 것인 전자파 흡수 입자 분산체.

청구항 15

복수 개의 투명 기재와,

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 전자파 흡수 입자 분산체를 포함하며,

상기 전자파 흡수 입자 분산체가 복수 개의 상기 투명 기재 사이에 배치되어 있는 전자파 흡수 투명 적층 기재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자파 흡수 입자 분산체 및 전자파 흡수 투명 적층 기재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이화학 사전 제5판에 따르면, "파장이 약 1nm~1mm 범위에 있는 전자파를 광이라 한다"라고 정의되어 있다. 이 파장 범위에는 가시 광선 영역, 적외선 영역이 포함된다.

[0003] 창문 부재 등에 사용되는 차광 부재로서, 특허문헌 1에는, 가시광 영역에서부터 근적외선 영역까지 흡수가 있는 카본 블랙, 티탄 블랙과 같은 무기 안료, 그리고 가시광 영역에서만 강한 흡수가 있는 아닐린 블랙과 같은 유기 안료 등을 포함하는 흑색계 안료를 함유하는 차광 필름이 제안되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에는, 알루미늄 등의 금속을 증착시킨 하프 미러 타입의 차광 부재가 제안되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에서는, 투명한 유리 기관 상에, 기관쪽에서부터 제1층으로서 주기율표의 IIIa족, IVa족, Vb족, VIb족, VIIb족으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 한 종류의 금속 이온을 함유하는 복합 텅스텐 산화물 막을 구비하고, 상기 제1층 상에 제2층으로서 투명 유전체막을 구비하고, 당해 제2층 상에 제3층으로서 주기율표의 IIIa족, IVa족, Vb족, VIb족, VIIb족으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 한 종류의 금속 이온을 함유하는 복합 텅스텐 산화물 막을 구비하고, 또한 상기 제2층의 투명 유전체 막의 굴절율을 상기 제1층 및 상기 제3층의 복합 텅스텐 산화물 막의 굴절율보다 낮게 함으로써, 높은 가시 광선 투과율 및 양호한 열선 차단 성능이 요구되는 부위에 필요에 따라 적절하게 사용할 수 있는 열선 차단 유리가 제안되어 있다.

[0006] 특허문헌 4에서는, 특허문헌 3과 마찬가지로의 방법으로 투명한 유리 기관 상에 기관쪽에서부터 제1층으로서 제1 유전체 막을 구비하고, 당해 제1층 상에 제2층으로서 텅스텐 산화물 막을 구비하고, 당해 제2층 상에 제3층으로서 제2 유전체막을 구비한 열선 차폐 유리가 제안되어 있다.

[0007] 특허문헌 5에서는, 특허문헌 3과 마찬가지로의 방법으로 투명한 기관 상에 기관쪽에서부터 제1층으로서 마찬가지로의 금속 원소를 함유하는 복합 텅스텐 산화물 막을 구비하며, 상기 제1층 상에 제2층으로서 투명 유전체 막을

구비한 열선 차단 유리가 제안되어 있다.

[0008] 특허문헌 6에서는, 수소, 리튬, 나트륨 또는 칼륨 등의 첨가 재료를 함유하는 삼산화 텅스텐(WO_3), 삼산화 몰리브덴(MoO_3), 오산화니오븀(Nb_2O_5), 오산화탄탈(Ta_2O_5), 오산화바나듐(V_2O_5), 이산화바나듐(VO_2) 중 1종류 이상에서 선택된 금속 산화물 막이 CVD법 또는 스프레이법으로 피복되고 250℃ 정도에서 열 분해되어 형성된, 태양광 차폐 특성을 갖는 태양광 제어 유리 시트가 제안되어 있다.

[0009] 그런데, 출원인은 특허문헌 7에, 적외선 재료 미립자가 매체 내에 분산되어 있는 적외선 차폐 재료 미립자 분산체로서, 당해 적외선 재료 미립자는 텅스텐 산화물 미립자 또는/및 복합 텅스텐 산화물 미립자를 함유하며, 당해 적외선 재료 미립자의 분산 입자 직경이 1nm 이상 800nm 이하인 적외선 차폐 재료 미립자 분산체를 개시하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 특개2003-029314호
(특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 특개평9-107815호
(특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 특개평8-059300호
(특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 특개평8-012378호
(특허문헌 0005) 일본국 공개특허공보 특개평8-283044호
(특허문헌 0006) 일본국 공개특허공보 특개2000-119045호
(특허문헌 0007) 국제공개공보 제2005/037932호

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) A.D.Walkingshaw, N.A.Spaldin, and E.Artacho, Density-functional study of charge doping in WO_3 , Phys. Rev. B70(2004) 165110-1-7
(비특허문헌 0002) J.Oi, A.Kishimoto., T.Kudo, and M.Hiratani, Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-polytungstate and reversible lithium electro-intercalation into its framework, J.Solid State Chem. 96(1992) 13

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 그런데, 근래에는 예를 들어 자동차용 유리 등에 있어, 일사 투과율을 낮추면서도 각종 적외선 센서에 사용된다. 파장이 85nm인 근적외선 영역의 전자파에 대해서는 투과율을 향상시킬 것이 요구된다.

[0013] 진술한 특허문헌 7에는, 적외선 영역의 전자파를 흡수할 수 있는 텅스텐 산화물 미립자 또는/및 복합 텅스텐 산화물 미립자가 개시되어 있다. 그러나, 일사 투과율을 낮추면서도 각종 적외선 센서 등에 사용되는, 파장 850nm 부근의 근적외선 투과율이 우수한 복합 텅스텐 산화물을 선택하는 지침은 개시되어 있지 않다.

[0014] 본 발명의 일 측면에서는, 일사 투과율을 억제하면서도 파장이 850nm인 근적외선 투과 특성이 우수한 전자파 흡수 입자 분산체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 측면에서는, 적어도 전자파 흡수 입자와 열가소성 수지를 포함하며, 상기 전자파 흡수 입자는 산소 결손을 갖는 육방정 텅스텐 브론즈를 포함하며, 상기 텅스텐 브론즈는 일반식 M_xWO_{3-y} (단, 원소 M은 적어도

K, Rb, Cs에서 선택된 한 종류 이상을 포함하며, $0.15 \leq x \leq 0.33$, $0 < y \leq 0.46$)로 나타내어지며, 상기 전자과 흡수 입자 중 산소 빈자리 농도 N_v 가 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이상 $8.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이하인 전자과 흡수 입자 분산체를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 일 측면에서는, 일사 투과율을 억제하면서도 파장이 850nm인 근적외선 투과 특성이 우수한 전자과 흡수 입자 분산체를 제공할 수가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 텅스텐 브론즈의 조성과 격자 정수의 상관 관계를 나타내는 설명도이다.

도 2는 원자 M이 Cs인 경우에 텅스텐 브론즈의 조성과 격자 정수의 상관 관계를 나타내는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] [전자과 흡수 입자]

[0019] 본 실시형태에서는, 전자과 흡수 입자의 일 구성예에 대해 설명한다.

[0020] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자는, 산소 결손을 갖는 육방정 텅스텐 브론즈를 포함할 수 있다.

[0021] 그리고, 이러한 텅스텐 브론즈는 일반식 $M_x\text{WO}_{3-y}$ (단, 원소 M은 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함하며, $0.15 \leq x \leq 0.33$, $0 < y \leq 0.46$)으로 나타내어지며, 산소 빈자리 농도 N_v 를 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이상 $8.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이하로 할 수 있다.

[0022] 종래에 텅스텐 브론즈로는 육방정의 $M_x\text{WO}_3$ 이 제안되고 있었다. 육방정의 텅스텐 브론즈에서는, 기본 유닛인 WO_6 (W:텅스텐, O:산소)의 팔면체가 모서리에서 연결된 기본 골격으로 형성된 커다란 육방 터널의 간극에, 알칼리 금속 등과 같은 원소 M의 이온이 삽입된 구조를 갖는다.

[0023] 육방 터널에 침입 가능한 원소 M의 원자수의 최대값은 W에 대해 0.33이며, 실용적으로 이 값이 목표로 되어 왔다.

[0024] 한편, 텅스텐 브론즈의 산소 결손에 관해서는 자세하게 파악되어 있지 않았었다. 따라서, 텅스텐 브론즈에 대해서는, 제작 방법에 관계없이 산소의 완전한 화학 양론비를 나타내는 $M_x\text{WO}_3$ 의 화학식이 정착되어 있다. 즉, 일반적으로, 텅스텐 브론즈 구조에서 산소 결손은 기본적으로 0이며, 존재하더라도 소량일 것으로 이해되고 있었다.

[0025] 그러나, 원소 M이 들어가지 않은 원형(原型)의 산화텅스텐(WO_3)에서는, 환원 처리에 의해 산소 화학 양론비가 저하된 WO_{3-x} 가 쉽게 생성되어, 환원 정도에 따라 다른 결정 구조, 도전성 및 광학 특성을 나타낸다고 보고되어 있다. 이른바 Magneli상(相)이라고 하는 WO_{3-x} 에서, 화학 양론비로부터 어긋나는 부분은, 산소의 빈자리는 아니며 Crystallographic shear plane이라는 W-rich의 면 결합에 의해 메꾸어진다.

[0026] 텅스텐 브론즈에서 산소 결손의 존재 및 그 구조와의 관계가 이제까지 정량적으로 검토되지 않은 것은, 산화텅스텐의 경우와는 달리, 이러한 면 결합의 존재가 TEM(투과형 전자 현미경) 등으로 현저하게 관찰되지 않았던 점이 하나의 이유라고 여겨진다.

[0027] 본 발명의 발명자들은, 일사 투과율을 억제하면서도 파장이 850nm인 근적외선의 투과 특성이 우수한 전자과 흡수 입자로 하는 방안으로서, 산소 결손에 착안하여 검토하였다.

[0028] 본 발명의 발명자들은 환원성이 강한 분위기에서 일련의 육방정 $M_x\text{WO}_3$ 를 시험 제작하여 그 조성 분석과 함께 결정 구조 및 광학 특성을 연구하였다. 그 결과, 텅스텐 브론즈에는 매우 많은 산소 결손이 도입될 수 있다는 점을 발견하였다. 그리하여, 텅스텐 브론즈는 일반식 $M_x\text{WO}_{3-y}$ 로 표기된다.

[0029] 본 발명의 발명자들의 검토에 따르면, 텅스텐 브론즈에서는 원소 M을 도입하여 산소 결손을 도입함으로써, 일사 투과율을 저감시킬 수 있다.

[0030] 본 발명의 발명자들은, 원소 M을 도입, 증가시키고 또한 산소 결손을 도입, 증가시킴으로써, 자유 전자와 편재 전자의 양을 많게 함을 발견하였다. 보다 구체적으로는, 원소 M의 도입, 증가에 의해 자유 전자의 공급량만 증

가된다. 한편으로, 산소 결손의 도입, 증가에 의해 자유 전자와 편재 전자가 대략 2:8의 비율로 공출됨을 발견하였다.

- [0031] 따라서, 원소 M의 도입, 증가와, 산소 결손의 도입, 증가에 의해, 플라스몬 흡수와 폴라론 흡수가 증가하여 전자와 흡수 효과가 커진다. 즉, 일사 투과율을 억제할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 발명자들의 검토에 의하면, 텅스텐 브론즈의 플라스몬 흡수 및 폴라론 흡수는 근적외선 영역인 0.5eV 이상 1.8eV이하(690nm 이상 2480nm 이하)로 발현된다.
- [0033] 플라스몬 흡수는 폴라론 흡수보다 약간 낮은 에너지로 발현되며, 텅스텐 브론즈의 폴라론 천이 파장은, 1.0eV 이상 1.8eV 이하(690nm 이상 1240nm 이하)의 가시광선 영역의 적색~근적외선 영역 부근에 있다. 그러므로, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 높이기 위해서는, 폴라론 흡수를 억제하는 것이 바람직하다.
- [0034] 그리고, 본 발명의 발명자들의 검토에 의하면, 산소 결손의 양을 작게 하면 폴라론 흡수를 억제할 수 있다는 점에서, 산소 결손이 지나치게 많지 않도록 제어하는 것이 바람직하다.
- [0035] 이리하여, 본 실시형태의 전자파 흡수 입자는 산소 결손을 갖는 육방정의 텅스텐 브론즈를 포함할 수 있다. 한편, 본 실시형태의 전자파 흡수 입자는 이러한 텅스텐 브론즈로 구성될 수 있다.
- [0036] 그리고, 이러한 텅스텐 브론즈는 일반식 M_xWO_{3-y} 로 나타내어지며, 산소 빈자리 농도(산소 빈자리 밀도) N_v 를 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이상으로 할 수 있다.
- [0037] 산소 빈자리 농도는 적어야 파장 850nm인 근적외선의 투과율을 높일 수 있다. 그러나, N_v 가 그 온도에서 불가피하게 존재하는 열평형 산소 빈자리 농도보다 낮을 수는 없다. 여기에서 텅스텐 브론즈에서의 열평형 빈자리 농도는 대략 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 으로 추정된다. N_v 가 하한값인 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 인 경우에도, 알칼리 이온으로부터의 자유 전자가 플라스몬 흡수를 일으키므로, 일사 투과율은 충분히 저감될 수 있다. 그런데, 산소 결손을 지나치게 도입하면, 파장 850nm인 근적외선의 투과율이 저하될 우려가 있다. 그러므로, 산소 빈자리 농도는 $8.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이하인 것이 바람직하다. 더 바람직한 산소 빈자리 농도로는, $4.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이상 $8.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이하이다.
- [0038] 산소 빈자리 농도는 본 실시형태의 전자파 흡수 입자에 포함되는 텅스텐 브론즈의 조성과 격자 정수로부터 산출될 수 있다.
- [0039] 전술한 바와 같이, 텅스텐 브론즈 전체 조성에서의 산소 결손에 대해서는 앞서 설명한 일반식 중 y에 의해 나타낼 수 있다. 그러나, 텅스텐 브론즈의 결정 격자는 Jahn-Teller 효과에 의해 왜곡되므로, 단위 격자 체적도 x,y에 의해 변화한다. 따라서, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과 특성이 우수한 것으로 하기 위해서는, y값 뿐 아니라 산소 빈자리 농도가 상기 범위를 만족할 필요가 있다.
- [0040] 한편, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 더 높이는 경우, 플라스몬 흡수에 대해서도 같이 억제하는 것도 하나의 방법이다. 이 경우, 전술한 산소 결손, 산소 빈자리 농도에 더해 원소 M의 첨가량 역시, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율이 원하는 범위로 되도록 조정하는 것이 바람직하다.
- [0041] 본 실시형태의 전자파 흡수 입자가 포함하는 텅스텐 브론즈를 나타내는 상기 일반식 중 원소 M은, 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함할 수 있다. 이는, 원소 M이 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함함으로써 육방정의 텅스텐 브론즈 구조를 취하기 쉬워지기 때문이다.
- [0042] 또한, 원소 M은 첨가 원소로서 Na, Tl, In, Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga에서 선택된 1종류 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 일반식 중 W에 대한 원소 M의 비(원자수 비)이며 원소 M의 첨가량을 나타내는 x는, 0.15 이상 0.33 이하로 할 수 있다. 이는, 육방 터널의 간극이 모두 원소 M으로 점유된 경우에 x는 0.33이 되기 때문이다. 또한, x를 0.15 이상으로 함으로써 일사 투과율을 충분히 억제할 수 있어서 바람직하기 때문이다.
- [0044] 또한, 상기 일반식 중 W에 대한 0의 비(원자수 비)인 3-y중, 산소 결손의 양을 나타내는 y는 0보다 크게 할 수 있다. 이는, 산소 결손을 도입함으로써 일사 투과율을 충분히 억제할 수 있어서 바람직하기 때문이다. 다만, 산소 결손이 지나치게 많으면, WO_2 등과 같은 저급 산화물, 금속 W로의 분해가 시작되어 육방정의 결정 골격을 유지하기 어려워질 우려가 있다. 또한, 파장 850nm인 근적외선의 투과율이 지나치게 저하될 우려가 있다. 따라서,

육방정의 결정 골격을 확실하게 유지할 수 있도록, 그리고 파장 850nm인 근적외선의 투과율을 높이기 위해, 산소 결손을 나타내는 y 는 0.46 이하임이 바람직하다.

- [0045] 또한, 본 발명의 발명자들은 추가로 검토를 진행하여, 원소 M의 첨가량, 산소 결손의 양은 텅스텐 브론즈 결정의 격자 정수와 상관 관계가 있음을 발견하였다.
- [0046] 텅스텐 브론즈에서는, d전자가 불완전하게 채워져서 결정 이방성을 가지므로, W-5d가 O-2p와 반(反)결합 혼성 궤도를 이룰 때에 결정 에너지의 증가를 보충하려고 원소 M과 O의 원자 위치가 미세량 변화하는, 이른바 Jahn-Teller 왜곡이 발생한다.
- [0047] 텅스텐 브론즈의 원형인 삼산화텅스텐(WO_3)에서는, Jahn-Teller 효과로 인해, 원래는 입방정(立方晶)이어야 하지만 단사정(單斜晶)으로 왜곡되어 있다. 이러한 W-5d/O-2p 반결합 혼성 궤도에 전자를 공급하면 Jahn-Teller 왜곡이 완화되어 결정 구조 및 격자 정수가 계통적으로 변화하는 것이, Walkingshaw 등에 의해 DFT(density functional theory: 밀도 범함수 이론) 계산으로 천명되었다(비특허문헌 1). 그들의 계산 결과는, 종래부터 실험적으로 관찰되고 있는 Na_xWO_3 의 결정 구조 변화, 즉, x 가 0부터 1까지 증가할 때에 결정 구조가 단사정에서 사방정, 정방정, 입방정으로 변하는 변화를 재현하고 있다.
- [0048] 본 발명의 발명자들은 이러한 현상이 육방정의 텅스텐 브론즈에서도 마찬가지로 발현된다고 생각하였다. 육방정을 갖는 일반식 M_xWO_{3-y} 로 나타내어지는 텅스텐 브론즈에서, 원소 M이 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함하는 경우, 당해 원소 M의 이온 반경이 크므로, WO_6 팔면체는 육방 대칭으로 배열되어 그에 형성되는 큰 육방 터널의 공극에 원소 M의 이온을 격납한다. 그러면, 이 때 텅스텐 브론즈를 구성하는 WO_6 팔면체가 형성하는 골격에서도 당연히 Jahn-Teller 왜곡은 유지되게 된다.
- [0049] 이에, 육방정을 갖는 일반식 M_xWO_{3-y} 로 나타내어지는 텅스텐 브론즈에서, 원소 M의 첨가량 x 와 산소 결손량 y 를 변화시켰을 때의 구조 변화를, XRD 패턴을 이용하여 리트벨트(Rietveld)법으로 정밀하게 해석하였다. 그 결과, 격자 정수 및 W-O 거리 등과 같이 WO_6 팔면체를 특징짓는 여러 파라미터가, 원소 M의 첨가량과 산소 결손량의 증가에 따라 정팔면체로 되어 간다는 것, 즉, Jahn-Teller 왜곡이 직선적으로 완화된다는 것을 발견하였다.
- [0050] 여기에서 일반식 M_xWO_{3-y} 로 나타내어지는 육방정 텅스텐 브론즈에 있어 원소 M의 첨가량 x 및 산소 결손량 y 를 변화시킨 경우의 격자 정수 분포의 예를 도 1에 나타낸다.
- [0051] 도 1에서는, 원소 M이 Cs, Rb, K 중 어느 하나인 경우에 상기 일반식 중 x , y 를 변화시켰을 때의 격자 정수 분포(변화)를, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서 나타내고 있다. 도 1에서 점선(10)은, 원소 M이 Cs인 경우, 즉, Cs_xWO_{3-y} 로 나타내어지는 육방정 세습 텅스텐 브론즈에서 x , y 를 변화시킨 경우에 격자 정수 a , c 의 분포에 대응시켜 취한 근사 직선이다.
- [0052] 점선(11), 점선(12)은, 원소 M이 각각 Rb, K인 경우에 마찬가지로 격자 정수 a , c 의 분포에 대응시켜 취한 근사 직선이다.
- [0053] 도 1로부터, x , y 의 수치 변화에 따라, 격자 정수는 원소 M의 종류에 대응되는 직선 상에서 변화함을 알 수 있다. 한편, 본 발명의 발명자들의 검토에 의하면, 제조 방법이나 원료에 관계 없이 마찬가지로의 거동을 나타낸다.
- [0054] 여기에서 도 2에, Cs_xWO_{3-y} 에 대해 원소 M의 첨가량 x 및 산소 결손량 y 를 변화시켰을 때의 격자 정수 분포의 예를 나타낸다. 도 2에서도, 도 1의 경우와 마찬가지로, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서 나타내고 있다.
- [0055] Cs_xWO_{3-y} 결정의 W-5d 궤도로 전자를 공출시켜 Jahn-Teller 왜곡을 완화하는 것은 원소 M의 이온인 Cs^+ 이온과 산소 결손 V_O 이며, 그 양은 각각 상기 화학식 중의 x , y 와 관련성을 갖는다.
- [0056] 도 2에는, 원소 M인 Cs의 첨가량 x 를 0.32로 일정하게 하고 산소 결손량 y 를 0에서 0.46까지 변화시켰을 때의 격자 정수 분포를 점(211)~점(216)으로써 나타내고 있다. 즉, 점(211)~점(216)은 조성이 $Cs_{0.32}WO_{3-y}$ 로 나타낼 수 있다. 또한, 이 식 중의 $3-y$ 는, 점(211)에서는 3.00, 점(212)에서는 2.90, 점(213)에서는 2.80, 점(214)에서는 2.70, 점(215)에서는 2.60, 점(216)에서는 2.54이다.

- [0057] 또한, 도 2에는, 환원 조건을 1% H_2 - N_2 기류 중에 550℃ 1h로 일정하게 하여, 원소 M인 Cs의 첨가량을 0.19에서 0.32까지 변화시켰을 때의 격자 정수 분포를 점(221)~점(228)로써 나타내고 있다. 즉, 점(221)~점(228)은 조성을 $Cs_xWO_{2.63-2.76}$ 으로 나타낼 수 있다. Cs의 양이 감소하면, 같은 산소 결손량이라도 전체에 대한 몰비가 변화하므로, O/W는 2.63~2.76으로 변화한다. 또한, 이 식 중의 x는, 점(221)에서는 0.19, 점(222)에서는 0.20, 점(223)에서는 0.22, 점(224)에서는 0.24, 점(225)에서는 0.26, 점(226)에서는 0.28, 점(227)에서는 0.30, 점(228)에서는 0.32이다.
- [0058] 상기 격자 정수 분포에 대해 근사 직선을 취했더니 도 2에 나타내는 바와 같이, 모든 점이 거의 직선 상에 배치됨이 확인되었다.
- [0059] 그리고, 격자 정수는 이하의 식(A)에 따라 분포됨이 확인되었다.
- [0060]
$$c(\text{\AA}) = -3.436a(\text{\AA}) + 33.062 \cdots \cdots (A)$$
- [0061] 또한, Jahn-Teller 왜곡이 클 때에는 근사 직선의 오른 아래쪽으로, 작을 때에는 왼 위쪽으로 이동한다.
- [0062] 산소 환원 시간 등과 같은 환원 조건을 일정하게 하고 원소 M의 첨가량인 Cs의 첨가량을 증가시킬 때에는, 도 2의 점(221)에서 점(228)까지, 즉, 도 2의 영역 X 내에서 크게 변화한다.
- [0063] 한편, 원소 M의 첨가량인 Cs의 첨가량을 0.32로 일정하게 하고 산소 결손량 y를 증가시킬 때에는, 도 2의 점(211)에서 점(216)까지, 즉, 도 2의 영역 Y 내의 작은 범위에서 변화한다.
- [0064] 세슘 텅스텐 브론즈를 환원시켜 산소 결손량을 점(216)의 경우보다 높게 하려고 하면, 저급 산화물인 WO_2 , 금속 W로의 분해가 시작되지만, 세슘 텅스텐 브론즈의 산소 결손량 y가 점(216)의 경우에서 더 진행하지는 않는다.
- [0065] 영역 X와 영역 Y의 길이를 비교하면, 산소 결손량 y가 점(211)에서 점(216)까지 0.46 변화하는 동안의 격자 정수 변화는, 원소 M의 첨가량 x인 Cs의 첨가량이 점(221)에서 점(228)까지 0.13 변화하는 동안의 격자 정수 변화에 비해 작음이 명백하다. 구체적으로는, 영역 Y의 길이는 영역 X의 길이의 1/2.6배이다.
- [0066] 이는, 산소 결손 V_O 의 도입에 따른 자유 전자 방출량이 원소 M의 첨가에 따른 자유 전자 방출량에 비해 작다는 점에 기인한다.
- [0067] Jahn-Teller 왜곡은 전자량에만 의존하므로, 원소 M이 같은 Cs인 경우, 도 2에 나타낸 차트는 어떤 x, y 값에도 대응시켜 사용할 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 산소 결손량을 최대 ($y=0.46$)로 일정하게 한 경우에, 원소 M의 첨가량인 Cs의 첨가량 x가 0.19~0.32 사이에서 변화할 때의 격자 정수 변화는, 도면의 점(222)에서 점(216)까지에 대응한다. 이는, 원소 M의 첨가량인 Cs의 첨가량을 변화시켰을 때의 변화 폭인 영역 X의 폭을 변경하지 않고 산소 결손의 함유량이 최대가 되는 점(216)을 기점으로 하도록 슬라이드시킴으로써 격자 정수의 범위를 구할 수 있기 때문이다.
- [0069] 원소 M의 첨가량인 Cs의 첨가량 x를 0.26으로 일정하게 하고 산소 결손량 y를 0에서 0.46의 범위에서 변화시키는 경우, 영역 Y의 폭을 변경하지 않고 Cs의 첨가량 x가 0.26인 점(225)에 영역 Y의 산소량 3-y가 2.63이 되는 점이 대응하도록 영역 Y를 슬라이드시킴으로써, 격자 정수의 범위를 구할 수 있다. 즉, 점(225)은 산소량 3-y가 2.63이므로, 전술한 바와 같이, 영역 Y의 산소량 3-y가 2.63이 되는 점이 대응하도록 영역 Y를 슬라이드시킨다.
- [0070] 이상과 같이, 텅스텐 브론즈의 격자 정수는 조성에 대응하고 있어서, 예를 들어, 원소 M의 첨가량을 알고 있는 경우, 격자 정수를 측정함으로써 산소 결손량 y를 구하는 것 등을 할 수 있다. 텅스텐 브론즈는 산화되기가 매우 쉬우며 원료, 제조 조건 등에 따라 산화 상태가 미묘하게 변화하므로, 이 방법은 유용하다.
- [0071] 원소 M이 Cs인 경우에, 일반적으로 바람직한 것은 격자 정수 c가 $7.576 \leq c \leq 7.610$ 이다. 그 중에서도 근적외선 흡수 효과가 가장 강하며 일사 투과율을 크게 억제시킬 수 있는 것은, 원소 M인 Cs의 첨가량이 많고 산소 결손량이 많은, 점(216)에 가까운 영역이다. 즉, 격자 정수 c가 $7.594 \leq c \leq 7.610$ 인 영역이면 보다 바람직하다.
- [0072] 다만, 앞서 설명한 바와 같이, 산소 결손량이 많으면 파장 850nm인 전자파의 투과율이 저하될 우려가 있다. 따라서, 일사 투과율을 억제하면서 파장 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높이기 위해서는, 원소 M인 Cs의 첨가량, 산소 결손 등이 지나치게 많아지지 않도록 제어하면 보다 바람직하다. 따라서, 원소 M이 Cs인 경우에는, 격자 정수 c는 $7.594 \leq c \leq 7.600$ 이면 더 바람직하다.
- [0073] 여기에서는 원소 M이 Cs인 경우를 예로 들어 설명하였으나, 도 1에 나타낸 바와 같이, 원소 M이 Rb, K인 경우에

도 마찬가지로 조성을 변화시킴에 따라 격자 정수가 직선적으로 변화한다.

- [0074] 구체적으로는, 원소 M이 Rb인 경우, 점선(11)으로 나타낸 $c = -3.344a + 32.265$ 의 직선을 따라 변화한다. 그리고, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높이기 위해서는, 산소 결손이 지나치게 많아지지 않도록 제어하는 것이 바람직하므로, 원소 M이 Rb인 경우에, 격자 정수 c 는 $7.517 \leq c \leq 7.580$ 이 바람직하며, $7.517 \leq c \leq 7.560$ 이면 더 바람직하다.
- [0075] 또한, 원소 M이 K인 경우, 점선(12)으로 나타낸 $c = -2.9391a + 29.227$ 의 직선을 따라 변화한다. 그리고, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높이기 위해서는, 산소 결손이 지나치게 많아지지 않도록 제어하는 것이 바람직하므로, 격자 정수 c 는 $7.504 \leq c \leq 7.564$ 가 바람직하며, $7.504 \leq c \leq 7.544$ 이면 더 바람직하다.
- [0076] 또한, 원소 M으로는 1종류의 원소에 한정되지 않으며, 복수 개의 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 원소 M이 Cs인 세슘 텅스텐 브론즈에서 Cs의 일부를 Rb로 치환할 수도 있다. 이 경우, Rb는 세슘 텅스텐 브론즈의 Cs 사이트를 치환하여 전을 고용(固溶)시킨다.
- [0077] Cs의 일부를 Rb로 치환시킨 세슘·루비듐 텅스텐 브론즈의 격자 정수 분포 근사 직선은, Rb에 의한 치환량에 따라, 예를 들어 도 1에서 세슘 텅스텐 브론즈의 격자 정수 분포 근사 직선인 점선(10)을, 루비듐 텅스텐 브론즈의 격자 정수 분포 근사 직선인 점선(11)의 방향으로 평행 이동시킨 선이 된다.
- [0078] 마찬가지로, 예를 들어 루비듐 텅스텐 브론즈의 Rb의 일부를 K로 치환시킨 경우, 당해 루비듐·칼륨 텅스텐 브론즈의 격자 정수 분포 근사 직선은, K에 의한 치환량에 따라, 예를 들어 도 1에서 루비듐 텅스텐 브론즈의 격자 정수 분포 근사 직선인 점선(11)을, 칼륨 텅스텐 브론즈의 격자 정수 분포 근사 직선인 점선(12)의 방향으로 평행 이동시킨 선이 된다.
- [0079] 본 실시형태의 전자파 흡수 입자가 함유하는 텅스텐 브론즈는, 앞서 설명한 바와 같이, 원소 M으로서 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함하고 있다. 또한, K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상 뿐 아니라, 다른 알칼리 금속인 Li, Na, 제13족 원소인 In, Tl, 알칼리 토류 금속인 Be, Mg, Sr, Ba, Ca, 천이 금속인 Ti, V, Zr, Nb, 귀금속 원소인 Cu, Ag, Au, Pt 등을 첨가한 경우에도 텅스텐 브론즈 구조가 발현된다. 그러므로, 원소 M은 첨가 원소로서 Na, Tl, In, Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga에서 선택된 1종류 이상을 더 포함할 수도 있다. 이들 첨가 원소를 첨가한 경우에도, 본 발명의 발명자들의 검토에 의하면, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높이기 위해서는, 격자 정수가 도 1의 점선(10)과 점선(12) 사이에 분포되는 것이 바람직하다.
- [0080] 특히, 점 A(7.406, 7.614), 점 B(7.372, 7.564), 점 C(7.393, 7.504), 점 D(7.423, 7.554)를 이은 사각형 ABCD의 영역 내에 위치하면 보다 바람직하다.
- [0081] 다만, XRD 패턴으로부터 산출한 격자 정수는, 대상이 되는 재료 자체의 이력, 형상, 크기, 입자도 분포 등 뿐 아니라, XRD 측정시의 사용 장치, X선 슬릿 폭, 회절선의 모양, 표준 시료의 종류 등, 여러 요인에 의해 영향을 받는다. 본 발명의 발명자들의 데이터에 대해서는, 정밀하게 교정한 장치를 사용하였으며, 세슘 텅스텐 브론즈와 루비듐 텅스텐 브론즈의 경우에는 공간군 $P6_3/mcm$ 을 베이스로 하여 리트벨트 해석을 해서 격자 정수를 산출하였다. 또한, 칼륨 텅스텐 브론즈의 경우에는, 공간군 $P6_322$ 를 베이스로 하여 리트벨트 해석을 해서 격자 정수를 산출하였다.
- [0082] 그러나, 공업적으로는 격자 정수가 들쭉날쭉하게 산출되는 것을 고려한 설계를 하는 것이 바람직하다. 그러므로 상기 영역 내 각 점에 있어, 격자 정수 a 에 대해서는 $\pm 0.006 \text{ \AA}$ 의 폭을, 격자 정수 c 에 대해서는 $\pm 0.01 \text{ \AA}$ 의 폭을 포함해서 고려하는 것이 바람직하다.
- [0083] 또한, 본 발명의 발명자들의 검토에 의하면, 전자파 흡수 입자가 미립자화된 경우에 격자 정수가 변화하는 경우가 있다. 벌크로부터 나노 미립자로 기계적으로 분쇄 가공하는 경우를 예로 들면, 이 때에 강한 압력이나 전단 변형의 영향으로 산소 결손량이 감소한다. 또한, 텅스텐 브론즈에서는 입자 표면으로부터 원소 M의 이탈 영역이 관찰된다. 이러한 변화들은 앞서 설명한 텅스텐 브론즈의 일반식 중 x , y 를 감소시키므로, Jahn-Teller 왜곡이 커져서, 격자 정수에 관해서는 a 축 방향의 격자 정수는 증가하며 c 축 방향의 격자 정수는 감소하는 변화가 일어난다고도 예상되었으나, 실험이 나타낸 바로는 그 반대였다. 구체적으로, 미립자화에 따라, 격자 정수는, 도 1에 나타난 선 상에서, a 축 방향의 격자 정수는 감소하는 방향으로, c 축 방향의 격자 정수는 증가하는 방향으로 변위됨이 확인되었다.

- [0084] 본 발명의 발명자들이 행한, 10nm 이상 40nm 이하의 나노 미립자에 대한 실험 결과, 미세화 전과 비교한 각 격자 정수의 평균 변위량은 $\Delta a = -0.0024 \text{ \AA}$, $\Delta c = +0.0084 \text{ \AA}$ 이었다. 이는, 벌크로부터 입자 직경이 나노 크기로 됨으로써 Jahn-Teller 왜곡이 결정 크기 효과에 의해 크게 완화되는 것을 나타낸다. 따라서, 앞서 설명한 공업적으로 들쭉날쭉하게 되는 점에다가 미립자화된 경우의 격자 정수 변화도 가미하여, 상기 영역 내 각 점에 있어 격자 정수 a 에 대해서는 $\pm 0.0084 \text{ \AA}$ 의 폭을, 격자 정수 c 에 대해서는 $\pm 0.0184 \text{ \AA}$ 의 폭을 포함시켜 고려하는 것이 바람직하다.
- [0085] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자가 포함하는 육방정 텅스텐 브론즈의 격자 정수 a , c 인 $a_{M-HTB}(\text{\AA})$, $c_{M-HTB}(\text{\AA})$ 는, 이하의 규정을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0086] 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에 있어 점 A(7.406, 7.614), 점 B(7.372, 7.564), 점 C(7.393, 7.504), 점 D(7.423, 7.554)를 이은 사각형 ABCD의 영역 내에 위치하는 점(a_M, c_M)과 이하의 식(1),(2)의 관계를 갖는 것이 바람직하다.
- [0087]
$$a_{M-HTB} = a_M \pm 0.0084 \cdots \cdots (1)$$
- [0088]
$$c_{M-HTB} = c_M \pm 0.0184 \cdots \cdots (2)$$
- [0089] 이와 같이 본 실시형태의 전자과 차폐 입자가 함유하는 텅스텐 브론즈의 격자 정수가 소정 범위 내에 있음으로써, 원소 M 및 산소 결손이 원자 배열 레벨에서 소정 범위 내에 있음을 의미하게 된다. 그리하여 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과 특성이 우수한 전자과 흡수 입자로 할 수 있으므로 바람직하다.
- [0090] 특히, 원소 M이 Cs로 이루어지는 세슘 텅스텐 브론즈의 경우, 육방정 텅스텐 브론즈의 격자 정수가 a , c 인 $a_{M-HTB}(\text{\AA})$, $c_{M-HTB}(\text{\AA})$ 는, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서, $c_{Cs} = -3.436a_{Cs} + 33.062$ 의 직선 상에 위치하는 점(a_{Cs}, c_{Cs})과 이하의 식(3),(4)의 관계를 갖는 것이 바람직하다.
- [0091]
$$a_{M-HTB} = a_{Cs} \pm 0.0084 \cdots \cdots (3)$$
- [0092]
$$c_{M-HTB} = c_{Cs} \pm 0.0184 \cdots \cdots (4)$$
- [0093] 한편, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높이기 위해, c_{Cs} 는 $7.576 \leq c_{Cs} \leq 7.610$ 을 충족하면 보다 바람직하다.
- [0094] 또한, 원소 M이 Rb로 이루어지는 루비듐 텅스텐 브론즈의 경우, 육방정 텅스텐 브론즈의 격자 정수가 a , c 인 $a_{M-HTB}(\text{\AA})$, $c_{M-HTB}(\text{\AA})$ 는, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서, $c_{Rb} = -3.344a_{Rb} + 32.265$ 의 직선 상에 위치하는 점(a_{Rb}, c_{Rb})과 이하의 식(5),(6)의 관계를 갖는 것이 바람직하다.
- [0095]
$$a_{M-HTB} = a_{Rb} \pm 0.0084 \cdots \cdots (5)$$
- [0096]
$$c_{M-HTB} = c_{Rb} \pm 0.0184 \cdots \cdots (6)$$
- [0097] 한편, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높이기 위해, c_{Rb} 는 $7.517 \leq c_{Rb} \leq 7.580$ 을 충족하면 보다 바람직하다.
- [0098] 또한, 원소 M이 K로 이루어지는 칼륨 텅스텐 브론즈의 경우, 육방정 텅스텐 브론즈의 격자 정수가 a , c 인 $a_{M-HTB}(\text{\AA})$, $c_{M-HTB}(\text{\AA})$ 는, 격자 정수 $a(\text{\AA})$ 를 횡축, 격자 정수 $c(\text{\AA})$ 를 종축으로 하여 좌표 위치가 (격자 정수 a , 격자 정수 c)로 나타내어지는 좌표 공간에서, $c_K = -2.9391a_K + 29.227$ 의 직선 상에 위치하는 점(a_K, c_K)과 이하의 식(7),(8)의 관계를 갖는 것이 바람직하다.
- [0099]
$$a_{M-HTB} = a_K \pm 0.0084 \cdots \cdots (7)$$
- [0100]
$$c_{M-HTB} = c_K \pm 0.0184 \cdots \cdots (8)$$

- [0101] 한편, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높이기 위해, c_k 는 $7.504 \leq c_k \leq 7.564$ 를 충족하는 것이 바람직하다.
- [0102] 또한, 원자간 거리 역시, 원소 M의 첨가나 산소 결손의 도입에 따라 Jahn-Teller 왜곡이 완화됨을 반영한다. 전술한 바와 같이, 육방정 구조를 갖는 텅스텐 브론즈 내 WO_6 팔면체가 형성하는 골격에서도 Jahn-Teller 왜곡이 유지되고 있어서, WO_6 팔면체가 등방(等方)의 정팔면체는 아니다. 즉, 중심의 W원자로부터 주위의 O원자까지의 거리는 서로 다르다.
- [0103] 예를 들어, O_i 등은 도핑 원소 M이나 산소 결손을 갖지 않는 $x=0$, $y=0$ 에 해당하는 육방정 산화 텅스텐($h-WO_3$)을 합성하고, 공간군 $P6_3/mcm$ 을 가정해서 리트벨트 해석을 행하여, 결정상(結晶相)의 격자 정수와 원자 위치, 그리고 원자간 거리를 구하였다(비특허문헌 2). 동 보고에 의하면, WO_6 팔면체 내의 W-O 거리 중에서 [W 원자에서 봤을 때 c축 방향에 존재하는 O원자]로부터 [중심의 W원자]까지의 거리는 2가지가 존재하는데, 각각 1.80Å, 2.13Å이며 그 비는 1.18이다. 즉, 도핑 원소 M이나 산소 결손에 의한 전자 공급이 존재하지 않는 경우에는, Jahn-Teller 왜곡에 의해 W-O 거리의 비가 크다.
- [0104] 본 발명의 발명자들은, 전술한 바와 같이 육방정을 갖는 일반식 M_xWO_{3-y} 로 나타내어지는 텅스텐 브론즈에 있어, 원소 M의 첨가량 x와 산소 결손량 y를 변화시켰을 때의 구조 변화에 대해 해석을 실시하였다. 그리하여, 리트벨트법으로 정밀하게 해석한 결과로부터 각 원자의 좌표를 구하여, 육방정을 갖는 상기 텅스텐 브론즈 결정 내에 포함되는 WO_6 팔면체에서의 W-O 거리를 산출하였다. 그 결과, 원소 M의 첨가량과 산소 결손량의 증가에 따라 Jahn-Teller 왜곡이 직선적으로 완화되며 전술한 W-O 거리의 비가 작아짐을 발견하였다.
- [0105] 그리고, 육방정 텅스텐 브론즈 결정 내에 존재하는 WO_6 팔면체에 있어, [W원자에서 봤을 때 c축 방향에 존재하는 O원자]로부터 [중심의 W원자]까지 거리의 최소값에 대한 최대값의 비(최대값/최소값)를 소정 범위로 함으로써, 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높일 수 있음을 발견하였다.
- [0106] 구체적으로는, 상기 비가 1.00 이상 1.10 이하인 경우, 원소 M의 첨가량과 산소 결손량을 적절하게 제어하여 일사 투과율을 억제하면서 파장이 850nm인 근적외선의 투과율을 크게 높일 수 있으므로 바람직하다.
- [0107] 본 실시형태의 전자파 흡수 입자의 평균 입자 직경은 특별히 한정되지는 않으나, 0.1nm 이상 100nm 이하임이 바람직하다.
- [0108] 이는, 전자파 흡수 입자의 평균 입자 직경을 100nm 이하로 함으로써 근적외선 흡수 특성을 크게 높이는, 즉, 일사 투과율을 크게 억제할 수 있기 때문이다. 또한, 전자파 흡수 입자의 평균 입자 직경을 0.1nm 이상으로 함으로써 공업적으로 용이하게 제조할 수 있기 때문이다.
- [0109] 한편, 예를 들어 자동차 앞유리와 같이, 특히 가시 광선 영역의 투명성을 중시하는 용도에 적용하는 경우에는, 전자파 흡수 입자에 의한 산란 저감을 추가로 고려하는 것이 바람직하다. 이렇게 산란 저감을 중시하는 경우에는, 전자파 흡수 입자의 평균 입자 직경이 30nm 이하이면 특히 바람직하다.
- [0110] 평균 입자 직경이란, 입자도 분포에 있어 적산값 50%에서의 입자 직경을 의미하며, 본 명세서의 다른 부분에서도 평균 입자 직경은 같은 의미를 가진다. 평균 입자 직경을 산출하기 위한 입자도 분포의 측정 방법으로는, 예를 들어, 투과형 전자 현미경을 이용하여 입자마다 입자 직경을 직접 측정하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0111] 또한, 본 실시형태의 전자파 흡수 입자는, 표면 보호, 내구성 향상, 산화 방지, 내수성 향상 등의 목적으로 표면 처리를 해 둘 수도 있다. 표면 처리의 구체적 내용은 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 본 실시형태의 전자파 흡수 입자는, 입자 표면을, Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상의 원자를 포함하는 화합물로 수식(修飾)할 수 있다. 이 때, Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상의 원자를 포함하는 화합물로는, 산화물, 질화물, 탄화물 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다.
- [0112] [전자파 흡수 입자 제조방법]
- [0113] 본 실시형태에서는, 전자파 흡수 입자 제조방법의 일 구성예에 대해 설명한다.
- [0114] 한편, 본 실시형태의 전자파 흡수 입자 제조방법에 의해, 앞서 설명한 전자파 흡수 입자를 제조할 수 있으므로, 앞서 설명한 사항의 일부에 대해서는 설명을 생략한다.
- [0115] 본 실시형태의 전자파 흡수 입자 제조방법은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 소정의 조성 및 소정의 산소 빈자

리 농도로 할 수 있는 여러 방법을 사용할 수가 있다. 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법으로는, 환원성 가스 기류 내 합성법, 고상(固相) 환원 반응법, 고상 반응/액상(液相)법/기상(氣相)법으로 얻은 텅스텐 브론즈를 산소 함유 기체를 이용하여 산화 처리하는 방법, 또는 환원성 기체의 기류를 이용하여 환원 처리하는 방법, 용융 할로겐화 알칼리 내에서 WO_3 를 환원시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0116] (1)환원성 가스 기류 내 합성법

[0117] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법으로서, 예를 들어 환원성 가스 기류 내 합성법을 사용할 수 있다. 이 경우, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법은, 원소 M(단, 상기 원소 M은 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함한다) 및 W를 포함하며 원소 M과 W의 원자수비 M/W 가 $x(0.15 \leq x \leq 0.33)$ 인 원료 혼합물을 환원성 기체의 기류 내 400°C 이상 650°C 이하의 고상 반응 온도로 가열하여 고상 반응시키는 가열 공정을 포함할 수 있다.

[0118] 또한, 이 경우 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법은, 고상 반응 온도보다 고온, 예를 들어, 700°C 이상 900°C 이하에서 열처리하는 균질화 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0119] 원료로는 예를 들어, M_2CO_3 수용액(원소 M의 탄산염을 포함하는 수용액)과 H_2WO_4 (텅스텐산)를 사용할 수 있다. 한편, 원소 M이 복수 개의 원소를 포함하는 경우에는, 대응되는 복수 개의 M_2CO_3 수용액을 사용할 수도 있다.

[0120] 가열 공정에 제공되는 원료 혼합물은, M_2CO_3 수용액과 H_2WO_4 를 원자수비인 M/W 가 $x(0.15 \leq x \leq 0.33)$ 인 비율로 혼합·혼련시킴으로써 얻어진다. 또한, 가열 공정에 제공하기 전에, 대기 중에서 원료 혼합물을 건조시켜 두는 것이 바람직하다.

[0121] 가열 공정에서는, 환원성 기체의 기류 내에서 400°C 이상 650°C 이하의 고상 반응 온도로 가열하여 고상 반응시켜 텅스텐 브론즈인 M_xWO_{3-y} 를 제조할 수 있다.

[0122] $x=0.33$ 인 경우의 반응식은 다음 식으로 나타내어진다.

[0123] $0.165M_2CO_3 + H_2WO_4 + (0.165+y)H_2 \rightarrow 0.165CO_2 \uparrow + (1.165+y)H_2O \uparrow + M_{0.33}WO_{3-y}$

[0124] 균질화 공정에서는, 가열 공정의 고상 반응 온도보다 고온, 예를 들어 700°C 이상 900°C 이하에서 열처리할 수 있다. 균질화 공정은, 예를 들어 질소, 아르곤 등과 같은 불활성 가스 분위기 하에서 실시할 수 있다.

[0125] (2)고상 환원 반응법

[0126] 또한, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자는 고상 환원 반응법에 의해 제조할 수도 있다.

[0127] 이 경우, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법은 원료 혼합물을 진공 분위기 또는 불활성 가스 분위기 하에서 750°C 이상 950°C 이하에서 가열하는 가열·환원 공정을 포함할 수 있다.

[0128] 한편, 원료 혼합물로는, WO_3 와, M_2CO_3 및 M_2WO_4 에서 선택된 1종류 이상(단, 상기 원소 M은 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함한다)과, 텅스텐 단체(單體) 및 O/W의 원자수비가 3 미만인 산화텅스텐에서 선택된 1종류 이상을 포함하며, 원소 M과 W의 원자수비 M/W 인 x 를 $0.15 \leq x \leq 0.33$ 으로 할 수 있다.

[0129] 산소를 포함한 조성의 화학양론비(stoichiometry)를, 닫힌 계에서의 원료간 반응으로 실현하기 위해, 진공중이나 불활성 가스 분위기에서 가열하는 경우에는, 원료로서 환원 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전술한 바와 같이, 원료로서 WO_3 와, 환원 성분으로서 M_2CO_3 및 M_2WO_4 에서 선택된 1종류 이상에 더해, 텅스텐 단체 및 O/W의 원자수비가 3 미만인 산화텅스텐에서 선택된 1종류 이상(예를 들어, W, WO_2 , $WO_{2.72}$ 에서 선택된 1종류 이상)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0130] 그리고, 원료의 각 성분의 양을 재고 혼합하여 진공 중 또는 불활성 가스 분위기에서 750°C 이상 950°C 이하로 가열하는 가열, 환원 공정을 실시함으로써, M_xWO_{3-y} 를 합성할 수 있다. 석영관에 진공 봉입하여 가열할 수도 있고, 진공 소성로 안에서 가열할 수도 있으며, 또는 질소 등 불활성 가스 분위기에서 가열할 수도 있다. 한편, 불활성 가스를 사용하는 경우, 불활성 가스 기류 하에서 가열할 수도 있다. 원료로서 WO_3 , M_2WO_4 , 텅스텐 단체 W를 사용하는 경우의 이상적 반응식은 이하의 식으로 나타내어진다.

[0131] $(x/2)M_2WO_4 + (1-2x/3)WO_3 + (x/6)W = M_xWO_3$

- [0132] 그러나, 산소의 화학 양론비(stoichiometry)는 원료간 고상 반응에 의해 실현될 터이지만, 일반적으로는 산소 결손이 도입되어 M_xWO_{3-y} 가 생성된다. 이 이유는 원료 중 하나인 M_2CO_3 , M_2WO_4 에 있다. M_2CO_3 , M_2WO_4 는 실온에서 양을 재는 중에 습기를 흡수하여 조해(潮解)되는 경향이 있다. 이대로 고상 반응을 시키면, 대기 중의 습도에 따라서는 혼입된 수분이 증발되어 환원제로서 작용하므로, 산소 결손을 갖는 M_xWO_{3-y} 가 생성된다.
- [0133] M_xWO_{3-y} 는 매우 환원되기 쉬우므로, 산소 결손이 대단히 적거나 또는 전혀 포함되지 않은 시료를 제작하기에는 주의가 필요하다. 이 경우, 원료 M_2WO_4 는 시약 용기 내의 건조한 환경에서 양을 재어 습기를 흡수하지 않도록 취급할 필요가 있다. 예를 들어, 진공 소성로에서 가열하는 경우에는 750℃ 이상 950℃ 이하에서 가열 소성하지만, 고온에서의 진공 유지 시간이 수일보다 긴 경우에는, M_xWO_{3-y} 의 환원이 진행되어 완전히 환원된 상태, 즉, y 가 0.46으로 되는 경우가 있다. 또한, 카본 재질의 가마를 사용하는 경우에는, 카본과의 접촉 부분에서 환원이 진행되는 경우가 있다.
- [0134] 이와 같이 원료 M_2CO_3 , M_2WO_4 의 흡습성, 가열·환원 공정에서의 열 처리시 조건은, 얻어지는 M_xWO_{3-y} 의 산소 결손량에 영향을 미치는 중요한 요인이다. 따라서, M_xWO_{3-y} 의 산소 결손량 y 를 특히 낮은 값으로 제어하려면, 원료나 대기의 습도, 진공 유지 시간, 가마의 재질 등에 충분히 주의하는 것이 바람직하다.
- [0135] (3)텅스텐 브론즈를 산화 처리 또는 환원 처리하는 방법
- [0136] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법으로서, 텅스텐 브론즈를, 산화성 기체를 이용하여 산화 처리하는 방법, 환원성 기체를 이용하여 환원 처리하는 방법도 들 수 있다.
- [0137] 이 경우, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법은, 산소 결손을 포함하는 일반식 M_xWO_{3-y} (단, 원소 M은 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함하며, $0.15 \leq x \leq 0.33$, $0 < y \leq 0.46$)로 나타내어지는 텅스텐 브론즈를 비환원성 재질의 가마 안에 넣고 산화성 기체의 분위기 하에 300℃ 이상 650℃ 이하에서 어닐링(annealing)하는 어닐링 공정을 포함할 수 있다.
- [0138] 또한, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법은 산소 결손을 포함하는 일반식 M_xWO_{3-y} (단, 원소 M은 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함하며, $0.15 \leq x \leq 0.33$, $0 < y \leq 0.46$)로 나타내어지는 텅스텐 브론즈를 환원성 기체의 분위기 하에 300℃ 이상 650℃ 이하에서 어닐링하는 어닐링 공정을 포함할 수 있다.
- [0139] 텅스텐 브론즈를 산화 처리하는 방법에서는, 원하는 텅스텐 브론즈보다 산소 결손이 많은 텅스텐 브론즈를 산화성 기체의 분위기 하에 가열하여 산소 결손의 양을 줄임으로써 원하는 값으로 할 수 있다.
- [0140] 산화성 기체로는, 산소 함유 가스를 사용할 수 있다. 산소 함유 가스 중 산소량은, 특별히 한정되지는 않으나, 산소를 18vol% 이상 100vol% 이하로 포함하는 것이 바람직하다. 산화성 기체로는, 예를 들어 대기(공기), 산소 가스 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0141] 또한, 텅스텐 브론즈를 환원 처리하는 방법에서는, 원하는 텅스텐 브론즈보다 산소 결손이 적은 텅스텐 브론즈를 환원성 기체의 분위기 하에 가열하여 산소 결손의 양을 늘임으로써 원하는 값으로 할 수 있다. 한편, 환원 처리하는 경우에는, 환원성 기체의 기류 하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0142] 환원성 기체로는, 수소 등의 환원성 가스와 불활성 가스를 포함하는 혼합 기체를 사용할 수 있다.
- [0143] 한편, 텅스텐 브론즈를 산화 처리 또는 환원 처리하는 방법에 제공되는 텅스텐 브론즈의 제조방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [0144] 예를 들어, 텅스텐 브론즈의 제조방법으로는, 열 플라즈마법을 사용할 수 있다.
- [0145] 텅스텐 브론즈를 열 플라즈마법으로 합성할 때에는, 텅스텐 화합물과 M원소 화합물의 혼합 분말체를 원료로 이용할 수 있다.
- [0146] 텅스텐 화합물로는, 텅스텐산(H_2WO_4), 텅스텐산암모늄, 육염화텅스텐, 알코올에 용해된 육염화텅스텐에 물을 첨가하여 가수 분해시킨 후 용매를 증발시킨 텅스텐 수화물 중에서 선택되는 1종류 이상인 것이 바람직하다.
- [0147] 또한, M원소 화합물로는, M원소의 산화물, 수산화물, 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염에서 선택되는 1종류 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0148] 전술한 텅스텐 화합물과 전술한 M원소 화합물을 포함하는 수용액을, M원소와 W원소의 비가 $M_xW_yO_z$ (단, M은 상기 M원소, W는 텅스텐, O는 산소, $0.001 \leq x/y \leq 1.0$, $2.0 \leq z/y \leq 3.0$)의 M원소와 W원소의 비로 되도록, 습식 혼합한다. 그리하여 얻어진 혼합액을 건조시킴으로써, M원소 화합물과 텅스텐 화합물의 혼합 분말체가 얻어진다. 그리고, 당해 혼합 분말체는 열 플라즈마법의 원료로 할 수 있다.
- [0149] 또한, 불활성 가스 단체(單體) 또는 불활성 가스와 환원성 가스의 혼합 가스의 분위기 하에서 1단계 소성을 당해 혼합 분말체에 대해 실시하여 얻어진 복합 텅스텐 산화물을 열 플라즈마법의 원료로 할 수도 있다. 그 밖에도, 제1단계에서 불활성 가스와 환원성 가스의 혼합 가스 분위기 하에서 소성하고, 당해 제1단계의 소성물을 제2단계에서 불활성 가스 분위기 하에서 소성하는 2단계 소성을 당해 혼합 분말체에 대해 실시하여 얻어지는 복합 텅스텐 산화물을 열 플라즈마법의 원료로 할 수도 있다.
- [0150] 열 플라즈마법에서 사용하는 열 플라즈마로는, 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 직류 아크 플라즈마, 고주파 플라즈마, 마이크로파 플라즈마, 저주파 교류 플라즈마 중 어느 하나, 또는 이들 플라즈마를 중첩한 것, 또는 직류 플라즈마에 자기장을 인가한 전기적 방법에 의해 생성되는 플라즈마, 대출력 레이저 조사(照射)에 의해 생성되는 플라즈마, 대출력 전자 빔, 이온 빔 등에 의해 생성되는 플라즈마 등에서 선택된 1종류 이상을 적용할 수 있다.
- [0151] 다만, 어느 열 플라즈마를 사용하는 경우에도 10000~15000K의 고온부를 갖는 열 플라즈마인 것이 바람직하며, 특히 미립자 생성 시간을 제어할 수 있는 플라즈마인 것이 바람직하다.
- [0152] 당해 고온부를 갖는 열 플라즈마 안으로 공급된 원료는 당해 고온부에서 바로 증발한다. 그리고, 당해 증발된 원료는 플라즈마의 꼬리 화염부에 이르는 과정에서 응축되며, 플라즈마 화염 바깥에서 급냉 응고되어 텅스텐 브론즈를 생성할 수 있다.
- [0153] 또한, 텅스텐 브론즈 제조방법으로는, 수열(水熱) 합성법 등 공지의 화합물 합성 방법을 사용할 수도 있다.
- [0154] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 제조방법은, 전술한 공정 외에도 임의의 공정을 포함할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자는 미세화되어 미립자인 것이 바람직하다.
- [0155] 미세화시키는 구체적 수단으로는 특별히 한정되지는 않으며, 기계적으로 분쇄 가능한 각종 수단을 사용할 수 있다. 기계적 분쇄 방법으로는, 제트 밀 등을 이용하는 건식 분쇄 방법을 사용할 수 있다. 또한, 후술하는 전자과 흡수 입자 분산액을 얻는 과정에서, 용매 내에서 기계적으로 분쇄할 수도 있다.
- [0156] 또한, 앞서 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자는, 그 표면을 Si, Ti, Zr, Al에서 선택된 1종류 이상의 원자를 포함하는 화합물로 수식할 수 있다.
- [0157] 그러므로, 예를 들어, 상기 금속군에서 선택된 1종류 이상의 금속을 포함하는 알콕시드 등을 첨가하여, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 표면에 피막을 형성하는 피막 공정을 포함할 수도 있다.
- [0158] [전자과 흡수 입자 분산체]
- [0159] 이어서, 본 실시형태에서는 전자과 흡수 입자 분산체의 일 구성예에 대해 설명한다.
- [0160] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체는, 적어도 전자과 흡수 입자와 열가소성 수지를 포함한다.
- [0161] 여기에서 전자과 흡수 입자는, 앞서 설명한 전자과 흡수 입자로 할 수 있다. 그러므로, 여기에서 전자과 흡수 입자는, 산소 결손을 갖는 육방정 텅스텐 브론즈를 포함할 수 있다.
- [0162] 그리고, 여기에서 텅스텐 브론즈는 일반식 M_xWO_{3-y} (단, 원소 M은 적어도 K, Rb, Cs에서 선택된 1종류 이상을 포함하며, $0.15 \leq x \leq 0.33$, $0 < y \leq 0.46$)로 나타내어지며, 상기 전자과 흡수 입자 중의 산소 빈자리 농도 N_v 를 $4.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이상 $8.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이하로 할 수 있다.
- [0163] 한편, 전자과 흡수 입자에 대해서는 앞서 설명하였으므로 설명을 생략한다.
- [0164] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체가 갖는 열가소성 수지의 종류는 특별히 한정되지는 않는다. 다만, 본 실시형태에 따른 전자과 흡수 입자 분산체가 각종 창문 부재에 적용되는 것을 생각하면, 가시광에 대해 충분한 투명성을 갖는 열가소성 수지인 것이 바람직하다.
- [0165] 그러므로, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자에 사용되는 열가소성 수지는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지,

에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 불소 수지, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐아세탈 수지로 이루어지는 수지군에서 선택되는 1종류의 수지, 또는 이러한 수지군에서 선택되는 2종류 이상 수지의 혼합물, 또는 이러한 수지군에서 선택되는 2종류 이상 수지의 공중합체 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0166] 한편, 용도 등에 따라 열가소성 수지의 종류를 선택할 수 있으며, 보다 바람직한 열가소성 수지 등에 대해서는 이하의 전자과 흡수 입자 분산체 제조방법에서 설명한다.

[0167] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체가 함유하는 전자과 흡수 입자의 비율은 특별히 한정되지는 않으나, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체는 전자과 흡수 입자를 0.5질량% 이상 80.0질량% 이하로 포함하는 것이 바람직하다.

[0168] 이는, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체가 함유하는 전자과 흡수 입자의 비율을 0.5질량% 이상으로 함으로써 일사 투과율을 크게 억제할 수 있기 때문이다. 다만, 전자과 흡수 입자 분산체에 포함되는 전자과 흡수 입자의 비율이 지나치게 높으면, 전자과 흡수 입자가 응집되어 가시광의 산란 증대에 의해 투명성이 손상될 우려가 있기 때문에, 전술한 바와 같이 80.0질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0169] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체는, 전술한 성분 이외에도 임의의 성분을 함유할 수도 있다. 이러한 점에 대해서는, 이하의 전자과 흡수 입자 분산체 제조방법에서 설명한다.

[0170] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체의 형상은 특별히 한정되지는 않으나, 용도 등에 따라 임의로 선택할 수 있으며, 예를 들어 후술하는 바와 같이 펠릿 형상으로 할 수 있다. 또한, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체는, 예를 들어 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상을 가질 수 있다.

[0171] [전자과 흡수 입자 분산체 제조방법]

[0172] 본 실시형태에서는 전자과 흡수 입자 분산체 제조방법의 일 구성예에 대해 설명한다.

[0173] 여기에서 전자과 흡수 입자 분산체 제조방법에 대해, (1)마스터 배치 제조방법, (2)시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 전자과 흡수 입자 분산체(전자과 흡수 시트, 전자과 흡수 보드, 전자과 흡수 필름) 제조방법의 순서로 설명한다.

[0174] (1)마스터 배치 제조방법

[0175] 마스터 배치는 전자과 흡수 입자를 함유하는 펠릿 형상의 전자과 흡수 입자 분산체이며, 예를 들어, 전자과 흡수 입자 또는 이하에서 설명하는 전자과 흡수 입자 분산 분말과, 수지로부터 제조할 수 있다.

[0176] 여기에서는 우선 전자과 흡수 입자 분산 분말의 제조방법에 대해 설명한다.

[0177] 전자과 흡수 입자 분산 분말은 분산제 등에 전자과 흡수 입자가 분산된 것이다 그리고, 전자과 흡수 입자 분산 분말은, 예를 들어 이하의 방법으로 제작할 수 있다.

[0178] 우선, 전자과 흡수 입자를 분산제, 커플링제, 계면 활성제로부터 선택된 1종류 이상과 액상 매체인 물 또는 유기 용매 내로 분산시켜, 전자과 흡수 입자 분산액을 얻는다. 그 후, 당해 전자과 흡수 입자 분산액으로부터 액상 매체를 제거함으로써, 전자과 흡수 입자가 분산제 등 내에 분산된 전자과 흡수 입자 분산 분말을 얻을 수 있다.

[0179] 전자과 흡수 입자를 액상 매체로 분산시키는 방법은, 당해 입자가 균일하게 액상 매체에 분산되는 방법이라면 임의로 선택할 수 있다. 예로는, 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 초음파 분산 등의 방법을 사용할 수 있다.

[0180] 액상 매체 중에 유기 용매로는, 알코올계, 케톤계, 탄화수소계, 글리콜계 등 다양한 것을 선택할 수 있다. 구체적으로는, 이소프로필알코올, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 벤질알코올, 디아세톤알코올, 1-메톡시-2-프로판올 등과 같은 알코올계 용매; 디메틸케톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 이소포론 등과 같은 케톤계 용매; 3-메틸-메톡시-프로피오네이트, 아세트산부틸 등과 같은 에스테르계 용매; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트 등과 같은 글리콜 유도체; 포름아미드, N-메틸포름아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등과 같은 아미드류; 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소류; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등과 같은 할로젠화 탄화수소류 등을 들 수 있다.

[0181] 다만, 이들 중에서도 극성이 낮은 유기 용매가 바람직하며, 특히, 이소프로필알코올, 에탄올, 1-메톡시-2-프로

판올, 디메틸케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산n-부틸 등이면 보다 바람직하다. 이들 유기 용매는 1종류 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0182] 분산제, 커플링제, 계면 활성제는 용도에 맞추어 선정 가능한데, 아민을 함유하는 기, 수산기, 카르복실기 또는 에폭시기를 관능기로서 가지는 것이 바람직하다. 이들 관능기는 전자와 흡수 입자의 표면에 흡착되어 당해 전자와 흡수 입자의 응집을 방지함으로써, 전자와 흡수 입자 분산체 내에서 당해 전자와 흡수 입자를 균일하게 분산시키는 효과를 발휘한다.

[0183] 필요에 따라 적절하게 사용할 수 있는 분산제, 커플링제, 계면 활성제로서 인산에스테르 화합물, 고분자계 분산제, 실란계 커플링제, 티타네이트계 커플링제, 알루미늄계 커플링제 등이 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다. 고분자계 분산제로는, 아크릴계 고분자 분산제, 우레탄계 고분자 분산제, 아크릴 블록 코폴리머계 고분자 분산제, 폴리에테르류 분산제, 폴리에스테르계 고분자 분산제 등을 들 수 있다.

[0184] 시판되는 분산제로는, SOLSPERSE(등록상표) 9000, 12000, 17000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 32000, 35100, 54000, 250((주)일본 루브리솔 제조), EFKA(등록상표) 4008, 4009, 4010, 4015, 4046, 4047, 4060, 4080, 7462 4020, 4050, 4055, 4400, 4401, 4402, 4403, 4300, 4320, 4330, 4340, 6220, 6225, 6700, 6780, 6782, 8503(EFKA 애디티브社 제조), AJISPER(등록상표) PA111, PB821, PB822, PN411, 페이맥스L-12((주)아지노모토 파인테크노 제조), DisperBYK 101, 102, 106, 108, 111, 116, 130, 140, 142, 145, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 170, 171, 174, 180, 182, 192, 193, 2000, 2001, 2020, 2025, 2050, 2070, 2155, 2164, 220S, 300, 306, 320, 322, 325, 330, 340, 350, 377, 378, 380N, 410, 425, 430((주)BYK 채판 제조), DISPARLON(등록상표) 1751N, 1831, 1850, 1860, 1934, DA-400N, DA-703-50, DA-725, DA-705, DA-7301, DN-900, NS-5210, NVI-8514L((주)구스모토 카세이 제조), ARUFON UC-3000, UF-5022, UG-4010, UG-4035, UG-4070((주)토아 합성 제조) 등을 들 수 있다.

[0185] 또한, 전자와 흡수 입자 분산액 내에서 액상 매체에 대한 전자와 흡수 입자의 농도는 1질량% 이상 50질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 액상 매체에 대한 전자와 흡수 입자의 농도를 1질량% 이상으로 함으로써, 제거해야 할 액상 매체량이 지나치게 많아지는 것을 방지하여 제조 비용을 억제할 수 있다. 한편으로, 액상 매체에 대한 전자와 흡수 입자의 농도를 50질량% 이하로 함으로써, 전자와 흡수 입자의 응집을 억제하여 액상 매체로의 분산 균일성을 높일 수 있다. 또한, 전자와 흡수 입자 분산액의 점성을 억제하여 취급성을 향상시킬 수 있다.

[0186] 전자와 흡수 입자를 액상 매체로 분산 처리하는 방법은, 전자와 흡수 입자를 액상 매체 내로 분산시킬 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않는다. 이 때, 전자와 흡수 입자의 평균 입자 직경이 100nm 이하로 되도록 분산시키는 것이 바람직하며, 0.1μ 이상 100nm 이하로 분산시키면 보다 바람직하다.

[0187] 전자와 흡수 입자를 액상 매체로 분산 처리하는 방법으로는, 예를 들어, 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트셰이커, 초음파 균일화기(homogenizer) 등과 같은 장치를 이용한 분산 처리 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 매체 미디어(비즈, 볼, Ottawa Sand)를 이용하는 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트셰이커 등의 매체 교반 밀로 분쇄·분산시키는 것이, 원하는 평균 입자 직경으로 하기 위해 소요되는 시간을 단축한다는 관점에서 바람직하다. 매체 교반 밀을 이용한 분쇄·분산 처리에 의해 전자와 흡수 입자가 액상 매체 내로 분산됨과 동시에, 전자와 흡수 입자끼리의 충돌, 매체 미디어가 전자와 흡수 입자에 충돌하는 등에 따른 미립자화도 진행되어, 전자와 흡수 입자를 보다 미립자화시켜서 분산시킬 수 있다(즉, 분쇄·분산 처리된다).

[0188] 전자와 흡수 입자의 평균 입자 직경은, 전술한 바와 같이, 0.1nm 이상 100nm 이하인 것이 바람직하다. 이것은, 평균 입자 직경이 작으면 기하학적 산란 또는 미(Mie) 산란에 의한 파장 400nm~780nm의 가시 광선 영역의 광 산란이 저감되는 결과, 전자와 흡수 입자가 수지 등에 분산된 전자와 흡수 입자 분산체가 불투명 유리와 같이 되어 선명한 투명성을 얻을 수 없게 되는 것을 회피할 수 있기 때문이다. 즉, 평균 입자 직경이 200nm 이하이면, 상기 기하학적 산란 또는 미 산란이 저감하여 레일리(Rayleigh) 산란 영역으로 된다. 레일리 산란 영역에서는, 산란광은 분산 입자 직경의 6제곱에 비례하므로, 분산 입자 직경의 감소에 따라 산란이 저감되어 투명성이 향상되기 때문이다. 그리고, 평균 입자 직경이 100nm 이하로 되면, 산란광이 매우 적어지므로 바람직하다.

[0189] 그런데 전자와 흡수 입자 분산액을 사용하여 얻어지는, 전자와 흡수 입자가 수지 등에 분산된 전자와 흡수 입자 분산체 내의 전자와 흡수 입자의 분산 상태는, 분산액을 수지 등으로 공지의 첨가 방법으로 첨가하는 한, 당해 분산액의 전자와 흡수 입자의 평균 입자 직경보다도 응집되는 일은 없다.

[0190] 또한, 전자와 흡수 입자의 평균 입자 직경이 0.1nm 이상 100nm 이하이면, 제조되는 전자와 흡수 입자 분산체 및 그 성형체(판, 시트 등)가 투과율이 감소된 단조로운 회색 계열로 되는 것을 회피할 수 있다.

- [0191] 전자과 흡수 입자 분산액으로부터 액상 매체를 제거함으로써 분산 분말을 얻을 수 있다. 전자과 흡수 입자 분산액으로부터 액상 매체를 제거하는 방법으로는, 특별히 한정되지는 않으나, 당해 전자과 흡수 입자 분산액을 감압 건조시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전자과 흡수 입자 분산액을 교반하면서 감압 건조시켜, 전자과 흡수 입자를 함유하는 조성물과 액상 매체 성분을 분리시킨다. 당해 감압 건조에 사용되는 장치로는, 진공 교반형 건조기를 들 수 있으나, 상기 기능을 갖는 장치이면 되며 특별히 한정되지는 않는다. 또한, 건조를 실시하기 위한 감압시의 압력값 역시 특별히 한정되지는 않으며, 적절하게 선택하면 된다.
- [0192] 당해 감압 건조법을 사용함으로써, 전자과 흡수 입자 분산액으로부터 액상 매체를 제거하는 효율이 향상되어, 전자과 흡수 입자 분산 분말이 장시간에 걸쳐 고온에 노출되지 않으므로, 전자과 흡수 입자 분산 분말 중에 분산되어 있는 전자과 흡수 입자의 응집이 발생하지 않아 바람직하다. 또한 전자과 흡수 입자 분산 분말의 생산성도 향상되며, 증발된 액상 매체를 회수하는 것 역시 용이하여 환경적 관점에서도 바람직하다.
- [0193] 다만, 전자과 흡수 입자 분산액으로부터 액상 매체를 제거하는 방법이 전술한 방법에 한정되지는 않으며, 예를 들어 분무 건조(spray dry)법 등을 사용할 수도 있다.
- [0194] 당해 액상 매체를 제거하는 공정 후에 얻어지는 전자과 흡수 입자 분산 분말에 있어, 잔류하는 액상 매체는 5질량% 이하임이 바람직하다. 잔류하는 액상 매체가 5질량% 이하이면, 당해 전자과 흡수 입자 분산 분말을 전자과 흡수 입자 분산체, 전자과 흡수 투명 적층 기재 등으로 가공했을 때에 기포가 발생하지 않아 외관이나 광학 특성이 양호하게 유지되기 때문이다.
- [0195] 그리고, 얻어진 전자과 흡수 입자 분산 분말을 수지 중에 분산시키고 당해 수지를 펠릿화함으로써 마스터 배치를 얻을 수 있다. 수지로는, 특별히 한정되지는 않으나 예를 들어 열가소성 수지를 사용할 수 있다.
- [0196] 또한, 얻어진 전자과 흡수 입자 분산 분말과 열가소성 수지의 분말 입자체 또는 펠릿, 그리고 필요에 따라서는 다른 첨가제까지도 균일하게 혼합한 후, 벤트식 1축 또는 2축 압출기로 혼련하고, 용융 압출된 스트랜드를 절단하는 일반적 방법에 의해 펠릿 형상으로 가공함으로써, 마스터 배치를 얻을 수 있다. 이 경우, 그 형상으로는 원기둥 형상, 각기둥 형상 등을 들 수 있다. 또한, 용융 압출물을 직접 절단하는, 이른바 열간 절단법을 채용하는 것도 가능하다. 이 경우에는 구(球) 형상에 가까운 형상으로 하는 것이 일반적이다.
- [0197] 한편, 여기에서는 전자과 흡수 입자 분산 분말로 하고 나서 마스터 배치를 제작한 예를 나타내었으나, 이러한 형태에 한정되지는 않으며, 예를 들어, 전자과 흡수 입자 분산 분말 대신에 전자과 흡수 입자를 직접 사용할 수도 있다.
- [0198] (2)시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 전자과 흡수 입자 분산체의 제조방법
- [0199] 전자과 흡수 입자 분산 분말 또는 마스터 배치를 투명 수지 중에 균일하게 혼합함으로써, 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상의 전자과 흡수 입자 분산체를 제조할 수 있다.
- [0200] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체인 전자과 흡수 시트, 전자과 흡수 보드, 전자과 흡수 필름을 제조하는 경우, 당해 시트, 보드, 필름을 구성하는 수지로는 다양한 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 다만, 본 실시형태에 따른 전자과 흡수 입자 분산체인 전자과 흡수 시트, 전자과 흡수 보드, 전자과 흡수 필름이 각종 창문 부재에 적용되는 것을 생각하면, 가시광에 대해 충분한 투명성을 갖는 열가소성 수지인 것이 바람직하다.
- [0201] 따라서, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체에 적용되는 수지로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 불소 수지, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체로 이루어진 수지군에서 선택되는 1종류의 수지, 또는 당해 수지군에서 선택되는 2종류 이상 수지의 혼합물, 또는 당해 수지군에서 선택되는 2종류 이상 수지의 공중합체로부터 바람직한 수지를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0202] 한편, 앞서 설명한 마스터 배치를 제작하는 경우에도, 예를 들어 전술한 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0203] 또한, 본 실시형태에 따른 전자과 흡수 입자 분산체를 그대로 창문 부재로 사용하는 경우에는, 투명성이 높으며 창문 부재에 요구되는 일반적 특성, 즉, 강성, 경량성, 장기 내구성, 비용 등을 고려하면, 사용할 열가소성 수지로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지에서 선택된 1종류 이상인 것이 바람직하다. 특히, 열가소성 수지가 폴리카보네이트 수지이면 더 바람직하다.
- [0204] 한편, 본 실시형태에 따른 전자과 흡수 입자 분산체를 후술하는 전자과 흡수 투명 적층 기재의 중간층으로 사용

하는 경우에는, 투명 기재와의 밀착성, 내후성, 내관통성 등의 관점에서, 열가소성 수지로는 폴리비닐아세탈 수지, 에틸렌·아세트산비닐 공중합체가 바람직하며, 폴리비닐부티랄 수지이면 더 바람직하다.

[0205] 또한, 전자과 흡수 입자 분산체를 전술한 바와 같이 중간층으로 사용하는 경우로서, 함유되는 열가소성 수지가 단독으로는 유연성이나, 투명 기재와의 밀착성을 충분히 갖지 않는 경우에, 예를 들어 열가소성 수지가 폴리비닐아세탈 수지인 경우에는, 가소제를 첨가하는 것이 더욱 바람직하다.

[0206] 가소제로는, 열가소성 수지에 대해 가소제로 사용되는 물질을 이용할 수 있다. 예를 들어 열가소성 수지로서 폴리비닐아세탈 수지를 사용한 경우, 가소제로는, 일가 알코올과 유기산 에스테르와의 화합물인 가소제, 다가 알코올 유기산 에스테르 화합물 등과 같은 에스테르계 가소제, 유기인산계 가소제 등과 같은 인산계 가소제 등에서 선택된 1종류 이상을 들 수 있다. 이들 가소제는 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 그 중에서도 다가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물인 가소제가 바람직하다.

[0207] 전자과 흡수 입자의 가소제 분산액, 전자과 흡수 입자 분산 분말 또는 마스터 배치와, 열가소성 수지와, 그리고 희망에 따라서는 가소제와 그 밖의 첨가제까지도 혼련시킨 후, 당해 혼련물을 추출 성형법, 사출 성형법 등 공지의 방법에 의해, 예를 들어, 평면 형상, 곡면 형상의 판 형상체로 성형함으로써, 전자과 흡수 입자 분산체를 제조할 수가 있다.

[0208] 전자과 흡수 입자 분산체의 형성 방법으로는, 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 캘린더 롤(calender roll)법, 압출법, 캐스팅(casting)법, 인플레이션(inflation)법 등을 사용할 수 있다.

[0209] 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체는, 용도에 따라 그 형상을 선택할 수 있는데, 예를 들어 시트 형상, 보드 형상 또는 필름 형상을 갖는 것이 바람직하다.

[0210] 또한, 본 실시형태의 전자과 흡수 입자 분산체에 포함되는 전자과 흡수 입자의 비율은, 특별히 한정되지는 않으나, 앞서 설명한 바와 같이 0.5질량% 이상 80.0질량% 이하인 것이 바람직하다. 따라서, 열가소성 수지와 혼련할 때에, 원하는 함유량이 되도록 그 혼합비를 선택하는 것이 바람직하다.

[0211] [전자과 흡수 투명 적층 기재]

[0212] 본 실시형태에서는 전자과 흡수 투명 적층 기재의 일 구성예에 대해 설명한다.

[0213] 본 실시형태의 전자과 흡수 투명 적층 기재는, 복수 개의 투명 기재와, 앞서 설명한 전자과 흡수 입자 분산체를 포함하며, 전자과 흡수 입자 분산체가 복수 개의 투명 기재 사이에 배치될 수 있다.

[0214] 본 실시형태의 전자과 흡수 투명 적층 기재는, 복수 개의 투명 기재 사이에 중간층으로서 앞서 설명한 전자과 흡수 입자 분산체를 배치한 구성을 가질 수 있다.

[0215] 전자과 흡수 투명 적층 기재는, 앞서 설명한 바와 같이, 중간층인 전자과 흡수 입자 분산체를 그 양쪽에서 투명 기재를 이용하여 끼워맞춘 것이다.

[0216] 투명 기재로는 특별히 한정되지는 않으나, 가시 광선 영역에서 투명한 판 유리 또는 판 형상의 플라스틱 또는 필름 형상의 플라스틱을 필요에 따라 적절하게 사용할 수 있다.

[0217] 투명 기재의 재료로 플라스틱을 사용하는 경우, 당해 플라스틱의 재질이 특별히 한정되지는 않아 용도에 따라 선택 가능하지만, 예를 들어 자동차 등과 같은 운송 기구에 사용하는 경우에는, 당해 운송 기구의 운전자, 탑승자의 투시성을 확보한다는 관점에서, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지와 같은 투명 수지가 바람직하나, 그 밖에도, 폴리아미드 수지, 염화비닐 수지, 올레핀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 불소 수지 등으로부터 선택되는 1종류 이상을 필요에 따라 적절하게 사용할 수 있다.

[0218] 한편, 본 실시형태의 전자과 흡수 투명 적층 기재가 갖는 복수 개의 투명 기재가 전부 같은 재료로 구성될 필요는 없으며, 예를 들어 일부 투명 기재를 유리체로 하고 나머지 부분의 투명 기재를 플라스틱체로 할 수도 있다.

[0219] 또한, 본 실시형태의 전자과 흡수 투명 적층 기재는, 전술한 바와 같이 복수 개의 투명 기재를 구비할 수 있으며, 그 갯수는 특별히 한정되지 않는다. 그리하여, 예를 들어 본 실시형태의 전자과 흡수 투명 적층 기재는, 복수 개의 투명 기재를 3개 이상 구비하여, 이러한 복수 개의 투명 기재 사이를 2곳 이상 가질 수도 있다. 이와 같이 복수 개의 투명 기재 사이가 복수 개 존재하는 경우, 모든 복수 개의 투명 기재 사이에 전자과 흡수 입자 분산체를 배치할 수도 있으나, 일부의 복수 개 투명 기재 사이에는 다른 기능을 갖는 부재 등을 배치할 수도 있다. 예를 들어, 자외선을 흡수하는 부재 등을 배치할 수도 있다.

- [0220] 본 실시형태에 따른 전자파 흡수 투명 적층 기재는, 앞서 설명한 전자파 흡수 입자 분산체를 사이에 끼워 배치한 서로 대향하는 복수 개의 투명 기재를 공지의 방법으로 붙여맞추어 일체화시킴으로써 얻어진다. 얻어진 전자파 흡수 입자 투명 적층 기재는, 주로 자동차의 앞부분, 건물의 창문 등에 사용될 수 있다. 한편, 예를 들어 전술한 바와 같이 자동차의 앞부분 등에 사용하는 경우에는, 투명 기재로서 무기 유리를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0221] 실시예
- [0222] 이하에서 실시예를 참조하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명이 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0223] 이하의 각 실시예에서의 평가 방법에 대해 설명한다.
- [0224] (화학 분석)
- [0225] 얻어진 전자파 흡수 입자의 화학 분석은, Cs에 대해서는 원자 흡광 분석(AAS)에 의해, W에 대해서는 ICP 발광 분광 분석(ICP-OES)에 의해 실시하였다. 또한, O에 대해서는, 경(輕)원소 분석 장치(LECO社 제조, 형식: ON-836)를 사용하였으며, He가스 중에서 시료를 용해시켜 가마의 카본과 반응한 CO 가스를 IR 흡수 분광법으로 정량(定量)하는 방법에 의해 분석하였다. 화학 분석은, 각 성분별에 대해 3회 측정하여 표준 편차를 구하였다.
- [0226] (X선 회절 측정)
- [0227] X선 회절 측정은, Spectris社의 X'Pert-PRO/MPD 장치에 의해, Cu-K α 선을 이용하여 분말 XRD를 측정함으로써 실시하였다.
- [0228] 각도 2θ 가 10° 이상 100° 이하인 범위에 대해, 스캔 속도 $0.09510^\circ (2\theta)/\text{초}$, 측정 지점 갯수 5555지점/ 90° 으로 측정하였다. Si 표준 샘플(NIST640e)로 회절각을 교정하고, 공간군 $P6_3/mcm$ 또는 $P6_3cm$ 를 가정하고 리트벨트 해석을 실시하여 결정상(結晶相)의 격자 정수 및 원자 위치를 구하였다.
- [0229] 또한, 실시예 1~10에 대해서는, 얻어진 결정상의 원자 위치를 근거로 원자간 거리를 계산하여, WO_6 팔면체 내 W-O 거리 중 [W원자에서 봤을 때 c축 방향에 존재하는 O원자]로부터 [중심의 W원자]까지 거리의 최소값에 대한 최대값의 비(최대값/최소값)를 구하였다.
- [0230] (가시 광선 투과율, 일사 투과율, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율)
- [0231] 전자파 흡수 입자 분산체 및 전자파 흡수 투명 적층 기재의 가시 광선 투과율, 일사 투과율, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은, ISO 9050 및 JIS R 3106에 준거하여 측정하였다. 구체적으로는, (주)히타치 제작소 제조의 분광 광도계 U-4100을 이용하여 투과율을 측정하고, 태양광 스펙트럼에 따른 계수를 곱하여 산출하였다. 투과율 측정에 있어서는, 파장이 300nm 이상 2100nm 이하의 범위에 대해 5nm 간격으로 측정하였다. 측정 방법에 대해서는, 이하의 실시예 1에서 상세히 기술한다.
- [0232] (평균 입자 직경)
- [0233] 평균 입자 직경은, 투과형 전자 현미경(FEI Company 제조, TECNAI G2 F20)을 이용하여 측정한 입자도 분포로부터 구하였다.
- [0234] 구체적으로는, 투과형 전자 현미경의 관찰 화상으로부터 300개의 입자에 대해 입자 직경을 측정하고, 그 입자도 분포에서 적산값 50%에서의 입자 직경을 평균 입자 직경으로 하여 구하였다.
- [0235] [실시예 1]
- [0236] 원료로서, 탄산세슘(Cs_2CO_3) 수용액과 텅스텐산(H_2WO_4)을 Cs/W=0.33이 되도록 양을 재고 혼합하고 혼련하여 원료 혼합물을 조제하였다.
- [0237] 그리고, 원료 혼합물을 대기 중에서 100°C , 12시간 동안 건조시켰다.
- [0238] 건조 후의 원료 혼합물(건구체) 10g을 카본 보트에 얹고 평평하게 깔아 바르고서, N_2 가스를 캐리어로 한 1vol%의 H_2 가스(이하, "1vol%의 H_2 - N_2 "라고도 함)의 기류 하에 550°C 에서 2시간 동안 가열, 유지하였다(가열 공정).
- [0239] 이어서, 100vol%의 N_2 가스 기류 하에 550°C 에서 1시간 동안 유지시킨 후, 800°C 로 승온하고 800°C 에서 1시간

동안 유지시켜 균질화하였다(균질화 공정).

[0240] 균질화 공정 후에 전자과 흡수 입자인 청색의 분말체가 얻어졌다.

[0241] 얻어진 청색 분말체의 화학 분석을 Cs, W, O 원소에 대해 각각 독립적으로 실시하였다. 그 결과, Cs는 15.62 ± 0.15 질량%, W는 66.54 ± 0.20 질량%, O는 14.72 ± 0.26 질량%의 값이 얻어졌다. Cs는 원료값의 97.4%, W는 원료값의 99.9%, O는 원료값의 84.7%이었다. 이를 100%로 규격화하고 원자%로 변환하여 W=1로 한 원자수비를 취하여, 얻어진 화합물의 조성을 $\text{Cs}_{0.325}\text{WO}_{2.542}$ 로 결정하였다.

[0242] 앞서 설명한 텅스텐 브론즈의 일반식 $\text{M}_x\text{WO}_{3-y}$ 에서 $x=0.325$, $y=0.458$ 이며, O는 15.3%가 결손되어 있음을 알 수 있다.

[0243] 얻어진 청색 분말체를 XRD 측정된 결과, JCPDS 카드 No.81-1224와 일치하여, $\text{Cs}_{0.3}\text{WO}_3$ 로 판정하였다.

[0244] 또한, 구조의 상세 정보를 얻기 위해 XRD 패턴에 대해 공간군 $\text{P6}_3/\text{mcm}$ 을 베이스로 하여 리트벨트 해석을 실시하였다. 단, 사이트 점유율은 W:100%, Cs:97%, O(1)의 최대값은 50%, 각 원소의 Wickoff 좌표는, W는 6g 사이트($x, 0, 0.25$), O(1)은 12k 사이트($x, 0, z$); $z=0$, O(2)는 12j 사이트($x, y, 0.25$), Cs는 2b 사이트($0, 0, 0$)으로 하였다. 등방성 온도 인자 $B(\times 10^4 \text{ pm}^2)$ 는, W가 0.2047, O(1)이 0.07, O(2)가 0.10, Cs가 1.035라고 가정하였다. 이 때 이하의 식에서 정의되는 신뢰성 인자 R_f 는, $R_f=0.021$ 의 값이 얻어져, 세습 텅스텐 브론즈에서 과거의 문헌 값과 비교하여 최소의 값이 얻어졌다.

$$R_f = \frac{\sum_k \left| \sqrt{I_k(\text{obs})} - \sqrt{I_k(\text{calc})} \right|}{\sum_k \sqrt{I_k(\text{obs})}}$$

[0245]

[0246] 따라서, 본 실시예에서의 해석 결과는, 이제까지 중에 가장 신뢰성이 높은 해석이라고 볼 수 있다. 이 해석에 의해 격자 정수는, $a=7.40686(4)(\text{\AA})$, $c=7.61015(6)(\text{\AA})$ (괄호 안은 마지막 자리의 표준 편차)가 얻어졌다.

[0247] 이 격자 정수 값은, 원소 M이 Cs인 경우의 격자 정수 a, c 에 대한 앞서 설명한 식 $c=-3.436a+33.062$ 의 직선의 아주 가까이에 위치하고 있다. 또한, 도 2의 점(216)의 근방에 위치함이 확인되었다.

[0248] 산출된 격자 정수로부터, 본 실시형태에서 제작된 전자과 흡수 입자가 포함하는 텅스텐 브론즈의 단위 격자 체적은 $361.6 \text{\AA}^3$ 으로 구해지므로, 화학 분석에서 얻어진 산소의 몰비에 의해 산소 빈자리 농도 N_v 는 $N_v=7.60 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 임을 알 수 있다.

[0249] 그리고, 리트벨트 해석으로 얻어진 결정상의 격자 정수 및 원자 좌표로부터, WO_6 팔면체 내의 W-O 거리를 구하였다. 그 결과, [W원자에서 봤을 때 c축 방향에 존재하는 0원자]로부터 [중심의 W원자]까지의 거리는 2가지 존재하는데, 각각 $1.903 \text{\AA}$, $1.920 \text{\AA}$ 이며, 최소값에 대한 최대값의 비는 1.01이었다.

[0250] 이어서, 이 분말 20질량%와, 관능기로서 아민을 함유하는 기를 갖는 아크릴계 고분자 분산제(이하, "분산제 a"라고 약칭) 10질량%와, 유기 용매인 메틸이소부틸케톤(MIBK) 70질량%의 양을 재었다. 이들을 $0.3 \text{ mm} \times \phi$ 의 ZrO_2 비즈를 넣은 페인트셰이커에 충전하고, 10시간 동안 분쇄·분산 처리하여, 전자과 흡수 입자 분산액(이하, "분산액 A"라고 약칭)을 얻었다. 여기에서 분산액 A내에서의 전자과 흡수 입자의 평균 입자 직경을 측정하였더니 22.1 nm 이었다.

[0251] 분산제 a를 분산액 A에 추가로 첨가하고, 분산제 a와 전자과 흡수 입자와의 질량비가 [분산제 a/전자과 흡수 입자]=3이 되도록 조제하였다. 이어서, 분무 건조기를 이용하여 이 분산액 A로부터 메틸이소부틸케톤을 제거하여, 전자과 흡수 입자 분산 분말을 얻었다.

[0252] 열가소성 수지인 폴리카보네이트 수지에 대해 제조되는, 시트 형상을 갖는 전자과 흡수 입자 분산체인 전자과 흡수 시트(두께 2.0 mm)의 가시 광선 영역에서의 투과율의 최대값이 89.7%로 되도록(모두 500 nm 부근에서 최대값을 취하였다), 소정량의 전자과 흡수 입자 분산 분말을 첨가하여 전자과 흡수 시트 제조용 조성물을 조제하였다.

[0253] 이 전자과 흡수 시트 제조용 조성물을, 2축 압출기를 이용하여 280°C 에서 혼련하고 T 다이로부터 압출시켜 캘린

더 룰법에 의해 두께 2.0mm의 시트재로 하여, 실시예 1에 따른 전자과 흡수 시트를 얻었다.

- [0254] 이 전자과 흡수 시트의 분광 투과율을 측정하였다. 투과율 프로파일로부터 가시 광선 투과율(VLT), 일사 투과율(ST), 파장이 850nm인 근적외선의 투과율(T_{850})을 계산하거나 또는 읽어들이었다. T_{850} 은 센서 감도가 좋은 대표적인 근적외선 파장에서의 투과율이다. $VLT=84.89\%$, $ST=65.08\%$, $T_{850}=57.43\%$ 가 얻어졌다. 가시 투과율은 매우 높은 반면 일사 투과율은 낮은 값으로 억제되어 있어서, 근적외선 차폐 효과가 매우 높음을 알 수 있다. 또한, 이 시료에서는 전술한 바와 같이, 센서 파장 850nm에서의 투과율을 57.43%로 할 수 있었다.
- [0255] 평가 결과를 표1, 표2에 정리하여 나타낸다.
- [0256] [실시예2~실시예7]
- [0257] 가열 공정에서 550℃에서의 유지 시간을 표 1에 나타낸 시간으로 변경한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 전자과 흡수 입자인 분말을 제작하고, 이어서 이들 분말에 대해 실시예 1과 마찬가지로 화학 분석, XRD 패턴 측정과, 당해 XRD 패턴을 이용한 리트벨트 해석을 실시하였다.
- [0258] 또한 각 실시예에서 얻어진 전자과 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1, 표2에 나타내었다.
- [0259] 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예2~실시예7에서는, 가열 공정에서 550℃에서의 유지 시간을 45분, 50분, 60분, 75분, 3시간, 6시간의 순서로 증가시켰다. 대체로 이 순서에 따라 격자 정수의 a축이 감소하며 c축이 증가하고 있다. 즉, 도 2에 나타낸 직선으로 보면, 좌상측으로 이동하고 있다. 이는 Jahn-Teller 왜곡이 서서히 완화되는 방향으로 변화하는 것이다. 그리고, 유지 시간 2시간 이상에서는 거의 그 위치에서 변화가 없어 완화가 평형 상태에 이르렀음을 나타내고 있다. 산소 빈자리 농도 N_v 도 유지 시간 75분까지는 서서히 증가하다가, 2시간 이상에서는 거의 동일한 값 근처에 멈추어 있다.
- [0260] 이어서, 전자과 흡수 시트의 분광 특성 평가 결과, 표1, 표2에 나타내는 바와 같이, 산소 빈자리 농도가 증가하고 ST/VLT 비가 저하되는 경향이 관찰된다. 이것은 산소 빈자리 농도의 증가와 함께 가시 투과율에 대한 근적외선의 차폐 효과가 강해지고 있음을 나타낸다.
- [0261] 동시에 산소 빈자리 농도의 증가에 따라, T_{850} 도 서서히 감소하여 센서 투과율 역시 서서히 감소하지만, ST/VLT의 저하에 비하면 T_{850} 의 감소 폭은 작다. 그러므로, 예를 들어, 목표로 하는 일사 투과율로 하기 위해 필요한 전자과 흡수 입자의 사용량은 적게 할 수 있으며, 센서 투과율, 즉, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 높게 할 수 있다.
- [0262] [실시예8~실시예10]
- [0263] 원료 혼합물을 조제할 때에, 실시예 8~10에서는 각각 $Cs/W=0.30$, 0.25 , 0.20 이 되도록, 원료의 양을 재고 혼합, 혼련하였다. 또한, 가열 공정에서는, N_2 가스를 캐리어로 한 0.7vol%의 H_2 가스 기류 하에서 가열하였다. 이상의 점 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여, 전자과 흡수 입자를 조제, 평가하였다.
- [0264] 또한 각 실시예에서 얻어진 전자과 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1, 표2에 나타내었다.
- [0265] 표1, 표2에 나타낸 결과에 의하면, 격자 정수는 Cs/W , 즉 x값이 감소할수록 a축 방향 격자 정수는 증가하고 c축 방향 격자 정수는 감소하는 변화가 관찰된다. 이 변화의 크기는 실시예1~실시예7에서 산소 결손량 y를 변화시킨 경우에 비해 훨씬 컸다. 보다 구체적으로는, [실시예2($y=0.260$)에서 실시예1($y=0.458$)로의 격자 정수 변화량]에 대해 [실시예10($x=0.196$)에서 실시예3($x=0.327$)로의 격자 정수 변화량]은 약 4.6배가 컸다. 즉, 원소 M의 첨가량 x가 격자 정수 변화에 큰 영향을 미친다는 것이 확인되었다.
- [0266] 실시예 10에서는, Cs/W 의 양인 x가 0.196이라고 측정되었으나, 이 때의 분말 XRD 회절 패턴에는 이상(異相)으로서 WO_3 , $WO_{2.90}$, $WO_{2.93}$ 의 회절선이 소량 혼입되어 있다.

- [0267] 또한, 전자과 흡수 시트에 대해서는, 표1, 표2에 나타내는 바와 같이, Cs/W, 즉, x값이 증가하고 ST/VLT 비가 저하되는 경향이 관찰된다. 이것은 Cs/W 양의 증가와 함께 가시 투과율에 대한 근적외선의 차폐 효과가 강해지고 있음을 나타낸다.
- [0268] 동시에 Cs/W의 증가에 따라 T_{850} 이 서서히 감소하고 센서 투과율 역시 서서히 감소함이 확인되었다. 이것은, Cs/W의 증가가 자유 전자를 증가시켜 표면 플라즈몬 흡수를 증가시키며, 표면 플라즈몬 흡수의 증가는 850nm 파장에도 해당되기 때문이다.
- [0269] 다만, 가장 낮은 실시예 8에서도 53.01%로서, 실용적으로 문제 없는 센서 투과율을 가짐이 확인되었다.
- [0270] [실시예 11]
- [0271] 무수 삼산화텅스텐(WO_3), 텅스텐산세슘(Cs_2WO_4), W 단체(금속) 분말을 원자수비로 Cs/W=0.33, O/W=3.00이 되도록, 합계 30g의 양을 제어 혼합하였다.
- [0272] 양을 쟈 때에 Cs_2WO_4 는 대기 중의 습도를 취하여 약포지(藥包紙)에 얼룩이 생기게 하였으나, 가급적 신속하게 양을 쟈서 직경 10mm의 석영관에 넣고 진공 봉입하여 750℃로 3일간 가열 유지하였다(가열·환원 공정).
- [0273] 얻어진 전자과 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.4058\text{\AA}$, $c=7.6102\text{\AA}$ 로 되어 실시예 1의 전자과 흡수 입자에 가까운 값이 얻어졌다. 즉, 산소 결손량이 최대에 가까운 전자과 흡수 입자가 얻어졌다.
- [0274] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자과 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1, 표2에 나타내었다.
- [0275] 한편, 전자과 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.03%, 일사 투과율은 65.69%, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 57.16%이어서, 실시예 1에 가까운 값이 얻어졌다.
- [0276] [실시예 12]
- [0277] 무수 삼산화텅스텐(WO_3), 텅스텐산세슘(Cs_2WO_4), W 단체(금속) 분말을 원자수비로 Cs/W=0.33, O/W=2.95가 되도록, 합계 30g의 양을 제어 혼합하였다. 양을 쟈 때에 Cs_2WO_4 는 대기 중의 습도를 취하여 약포지에 얼룩이 생기게 하였으나, 가급적 신속하게 양을 쟈서 혼합하고 카본 보트에 얇게 퍼지게 하여 진공 소성로에 넣고 750℃로 3일간 가열 유지하였다(가열·환원 공정).
- [0278] 얻어진 전자과 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.4066\text{\AA}$, $c=7.6113\text{\AA}$ 로 되어 실시예 1의 전자과 흡수 입자에 가까운 값이 얻어졌다. 즉, 산소 결손량이 최대에 가까운 전자과 흡수 입자가 얻어졌다.
- [0279] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자과 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1, 표2에 나타내었다.
- [0280] 한편, 전자과 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.00%, 일사 투과율은 65.30%, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 57.10%이어서, 실시예 1에 가까운 값이 얻어졌다.
- [0281] [실시예 13]
- [0282] 무수 삼산화텅스텐(WO_3), 텅스텐산세슘(Cs_2WO_4), W 단체(금속) 분말을 원자수비로 Cs/W=0.33, O/W=3.00이 되도록, 합계 30g의 양을 제어 혼합하였다.
- [0283] 한편, 원료인 Cs_2WO_4 는, 미리 200℃의 소성로 내에서 1시간 동안 유지시켜 수분을 제거한 것을 사용하며, 가급적 신속하게 양을 쟈었다.
- [0284] 그리고, 상기 원료 혼합물을 알루미늄 보트에 얇게 퍼지게 하여 진공 소성로에 넣고 750℃로 3일간 가열 유지하

였다(가열·환원 공정).

- [0285] 얻어진 전자과 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.4078\text{\AA}$, $c=7.6086\text{\AA}$ 로 되어 실시예 5의 전자과 흡수 입자에 가까운 값이 얻어졌다. 즉, 환원의 정도가 실시예 1등에 비해 약간 덜한 상태의 전자과 흡수 입자가 얻어졌다.
- [0286] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자과 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1, 표2에 나타내었다.
- [0287] 한편, 전자과 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.53%, 일사 투과율은 66.33%로 되어 실시예 5에 가까운 값이 얻어졌다. 다만, $ST/VLT=0.776$ 로서 실시예 5보다 근적외선 차폐가 강해지고 있지만, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 60.97%이어서 실시예 5와 거의 차이가 없음이 확인되었다. 즉, 같은 근적외선 차폐 효과로써 비교하면, 센서 투과율은 실시예 5보다 약간 향상되었음을 의미한다.
- [0288] [실시예 14]
- [0289] 무수 삼산화텅스텐(WO_3), 텅스텐산세슘(Cs_2WO_4), W 단체(금속) 분말을 원자수비로 $Cs/W=0.33$, $O/W=3.00$ 이 되도록, 합계 30g의 양을 제어 혼합하였다.
- [0290] 한편, 원료인 Cs_2WO_4 는, 미리 200℃의 소성로 내에서 1시간 동안 유지시켜 수분을 제거한 것을 사용하되, 이것을 꼼꼼히 잘 건조시킨 시약 용기 안으로 도입하여 양을 재고 다른 원료와 혼합하였다.
- [0291] 그리고, 상기 원료 혼합물을 알루미늄나 보트에 얇게 퍼지게 하여 진공 소성로에 넣고 750℃로 2일간 가열 유지하였다(가열·환원 공정).
- [0292] 얻어진 전자과 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.4106\text{\AA}$, $c=7.5978\text{\AA}$ 로 되어, 도 2에 나타난 점 중 점(212)에 가까운 값이 되었다. 즉, 산소 결손량 y 가 적은 시료가 얻어졌다.
- [0293] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자과 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1, 표2에 나타내었다.
- [0294] 한편, 전자과 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.42%, 일사 투과율은 67.87%이었다. 또한, $ST/VLT=0.795$ 로서 실시예 3보다 약간 컸다. 다만, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 73.32%이어서, 실시예 3보다 더욱 높음이 확인되었다. 따라서, 특히 센서 투과율을 높이려 하는 경우에 특히 유효한 전자과 흡수 입자를 얻을 수 있음이 확인되었다.
- [0295] [실시예 15]
- [0296] 무수 삼산화텅스텐(WO_3), 텅스텐산세슘(Cs_2WO_4), W 단체(금속) 분말을 원자수비로 $Cs/W=0.33$, $O/W=3.00$ 이 되도록, 합계 30g의 양을 제어 혼합하였다.
- [0297] 한편, 원료인 Cs_2WO_4 는, 미리 200℃의 소성로 내에서 1시간 동안 유지시켜 수분을 제거한 것을 사용하되, 이것을 꼼꼼히 잘 건조시킨 시약 용기 안으로 도입하여 양을 재고 다른 원료와 혼합하였다.
- [0298] 그리고, 상기 원료 혼합물을 알루미늄나 보트에 얇게 퍼지게 하여 소성로에 넣고 100% 질소 가스의 기류 하에 750℃로 2일간 가열 유지하였다(가열·환원 공정).
- [0299] 얻어진 전자과 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.4091\text{\AA}$, $c=7.5998\text{\AA}$ 로 되어, 도 2에 나타난 점 중 점(213)에 가까운 값이 되었다. 즉, 산소 결손량 y 가 비교적 적은 시료가 얻어졌다.
- [0300] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자과 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자과 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1, 표2에 나타내었다.
- [0301] 한편, 전자과 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.61%, 일사 투과율은 70.19%이었다. 또한, 파장이 850nm인 근

적외선의 투과율은 68.93%이어서, 실시예 2보다 더욱 높음이 확인되었다.

- [0302] [실시예 16]
- [0303] 실시예 1에서 제작된 완전 환원 상태의 청색 전자파 흡수 입자 $\text{Cs}_{0.325}\text{WO}_{2.542}$ 를 알루미늄이나 보트에 넣고 산화성 기체의 분위기인 대기 중에서 500℃, 30분 동안 어닐링하였다(어닐링 공정).
- [0304] 어닐링 공정 후에 얻어진 전자파 흡수 입자는 상당히 흰색을 띄고 있다.
- [0305] 얻어진 전자파 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.4135\text{\AA}$, $c=7.5886\text{\AA}$ 로 되어, 도 2에 나타낸 선을 오른아래쪽으로 이동시켰음이 확인되었다. 한편, 대기 중에서 어닐링하였으므로 산소가 포함되어 격자 정수가 크게 변동한 것이라고 생각된다.
- [0306] 또한, 어닐링 공정 후의 전자파 흡수 입자를, 1vol% $\text{H}_2\text{-N}_2$ 가스가 흐르는 500℃의 관 모양 로(爐)에 넣어, 30분 동안 유지했다가 꺼내었다(어닐링 공정).
- [0307] 그랬더니 얻어진 전자파 흡수 입자의 색이 약간 푸른 빛을 띄게 되었음을 확인하였다.
- [0308] 얻어진 전자파 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.4110\text{\AA}$, $c=7.5962\text{\AA}$ 로 되어, 도 2에 나타낸 선의 점(211)과 점(212) 사이에 위치함이 확인되었다. 즉, 산소 결손량이 적어졌음을 확인하였다.
- [0309] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자파 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1, 표2에 나타내었다.
- [0310] 한편, 전자파 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.85%, 일사 투과율은 72.72%이었다. 또한, $\text{ST/VLT}=0.847$ 로서 실시예 15와 거의 같았다. 다만, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 72.60%이어서, 실시예 15보다 더욱 높음이 확인되었다. 따라서, 특히 센서 투과율을 높이려 하는 경우에 특히 유효한 전자파 흡수 입자를 얻을 수 있음이 확인되었다.
- [0311] [실시예 17]
- [0312] 원료로서 탄산루비듐(Rb_2CO_3) 수용액과 텅스텐산(H_2WO_4)을 $\text{Rb/W}=0.33$ 의 비율로 양을 제어 혼합, 혼련시켜 원료 혼합물을 조제하였다.
- [0313] 그리고, 원료 혼합물을 대기 중 100℃에서 12시간 동안 건조시켰다.
- [0314] 건조 후의 원료 혼합물(전구체) 10g을 카본 보트에 얹고 평평하게 깔아 바르고서, N_2 가스를 캐리어로 한 1vol%의 H_2 가스 기류 하에 550℃에서 2시간 동안 가열, 유지하였다(가열 공정).
- [0315] 이어서, 100vol%의 N_2 가스 기류 하에 550℃에서 1시간 동안 유지시킨 후, 800℃로 승온하고 800℃에서 1시간 동안 유지시켜 균질화하였다(균질화 공정).
- [0316] 균질화 공정 후에 청색의 분말체가 얻어졌다.
- [0317] 얻어진 전자파 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.3854\text{\AA}$, $c=7.5677\text{\AA}$ 로 되어, 거의 도 1에 나타낸 점선(11) 상에 위치함이 확인되었다.
- [0318] 또한, 실시예 1과 마찬가지로 화학 분석을 하여 조성 및 산소 빈자리 농도를 구했더니, Rb/W 값인 x 가 0.326이었다. 또한, 산소 빈자리 농도 N_v 는 $4.57 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 으로 구해졌다. 같은 처리로도 $\text{Cs}_x\text{WO}_{3-y}$ 의 경우보다 산소 빈자리 농도가 작음이 확인되었다.
- [0319] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자파 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1에 나타내었다.
- [0320] 한편, 전자파 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 84.95%, 일사 투과율은 66.55%이었다. 또한, $\text{ST/VLT}=0.783$ 로서

실시에 1에 가까운 양호한 근적외선 차폐 효과가 얻어졌다. 또한, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 68.86%로서 높은 값임이 확인되었다.

- [0321] [실시에 18]
- [0322] 원료로서 탄산칼륨(K_2CO_3) 수용액과 텅스텐산(H_2WO_4)을 $K/W=0.25$ 의 비율로 양을 제어 혼합, 혼련시켜 원료 혼합물을 조제하였다.
- [0323] 그리고, 원료 혼합물을 대기 중 $100^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조시켰다.
- [0324] 건조 후의 원료 혼합물(전구체) 10g을 카본 보트에 얹고 평평하게 깔아 바르고서, N_2 가스를 캐리어로 한 5vol%의 H_2 가스 기류 하에 $550^\circ C$ 에서 1시간 동안 가열, 유지하였다(가열 공정).
- [0325] 이어서, 100vol%의 N_2 가스 기류 하에 $550^\circ C$ 에서 1시간 동안 유지시킨 후, $700^\circ C$ 로 승온하고 $700^\circ C$ 에서 1시간 동안 유지시켜 균질화하였다(균질화 공정).
- [0326] 균질화 공정 후에 청색의 분말체가 얻어졌다.
- [0327] 얻어진 전자파 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하고 격자 정수를 구한 결과, $a=7.3818\text{\AA}$, $c=7.5413\text{\AA}$ 로 되어, 거의 도 1에 나타낸 점선(12) 상에 위치함이 확인되었다.
- [0328] 또한, 실시예 1과 마찬가지로 화학 분석을 하여 조성 및 산소 빈자리 농도를 구했더니, Rb/W값인 x 가 0.248이었다. 또한, 산소 빈자리 농도 N_v 는 $4.13 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 으로 구해졌다. 같은 처리로도 Cs_xWO_{3-y} 의 경우보다 산소 빈자리 농도가 작음이 확인되었다.
- [0329] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자파 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1에 나타내었다.
- [0330] 한편, 전자파 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.50%, 일사 투과율은 72.35%이었다. 또한, $ST/VLT=0.846$ 으로서 약간 높기는 하지만 실시예 16에 가까운 근적외선 차폐 효과가 얻어졌다. 또한, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 77.75%로서 높은 값임이 확인되었다.
- [0331] [실시에 19]
- [0332] 원료로서 탄산세슘(Cs_2CO_3) 수용액과 탄산루비듐(Rb_2CO_3) 수용액과 텅스텐산(H_2WO_4)을 $Cs/W=0.13$, $Rb/W=0.20$ 의 비율로 양을 제어 혼합, 혼련시켜 원료 혼합물을 조제하였다.
- [0333] 그리고, 원료 혼합물을 대기 중 $100^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조시켰다.
- [0334] 건조 후의 원료 혼합물(전구체) 10g을 카본 보트에 얹고 평평하게 깔아 바르고서, N_2 가스를 캐리어로 한 5vol%의 H_2 가스 기류 하에 $550^\circ C$ 에서 1시간 동안 가열, 유지하였다(가열 공정).
- [0335] 이어서, 100vol%의 N_2 가스 기류 하에 $550^\circ C$ 에서 1시간 동안 유지시킨 후, $700^\circ C$ 로 승온하고 $700^\circ C$ 에서 1시간 동안 유지시켜 균질화하였다(균질화 공정).
- [0336] 균질화 공정 후에 청색의 분말체가 얻어졌다.
- [0337] 얻어진 전자파 흡수 입자에 대해 XRD 측정을 하였더니, 단일의 육방정을 나타내는 회절선이 얻어져, Cs와 Rb의 고용체임이 확인되었다. 격자 정수를 구한 결과, $a=7.3960\text{\AA}$, $c=7.5821\text{\AA}$ 이었다.
- [0338] 또한, 실시예 1과 마찬가지로 화학 분석을 하여 조성 및 산소 빈자리 농도를 구했더니, 원소 M/W값인 x 가 0.325이었다. 또한, 산소 빈자리 농도 N_v 는 $5.81 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 으로 구해졌다.
- [0339] 또한, 본 실시예에서 얻어진 전자파 흡수 입자를 사용한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 입자 분산액을 조제하고, 평균 입자 직경을 평가하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 입자 분산 분말을 제작하였다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 시트를 제작하고, 분광 광학 특성을

평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표1에 나타내었다.

- [0340] 한편, 전자파 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.41%, 일사 투과율은 66.17%이었다. 또한, $ST/VLT=0.775$ 로서 실시예 1이나 실시예 5에 가까운 양호한 근적외선 차폐 효과가 얻어졌다. 또한, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 65.38%로서, 실시예 1, 실시예 5보다 높은 값임이 확인되었다.
- [0341] [실시예 20]
- [0342] 열가소성 수지인 아크릴 수지의 분말에 대해, 제조할 전자파 흡수 시트(두께 2.0mm)의 가시 광선 영역에서의 투과율 최대값이 89.7%로 되도록(모두 500nm 부근에서 최대값을 취함), 실시예 1에서 제작한 소정량의 전자파 흡수 입자 분산 분말을 첨가하여, 전자파 흡수 시트 제조용 조성물을 조제하였다.
- [0343] 이 전자파 흡수 시트 제조용 조성물을, 2축 압출기를 이용하여 260℃에서 혼련해서 T 다이로부터 압출시키고, 캘린더 롤법에 의해 두께가 2.0mm인 시트재(材)로 하여, 실시예 20에 따른 전자파 흡수 시트를 얻었다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 시트의 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표 2에 나타내었다.
- [0344] 한편, 전자파 흡수 시트의 가시 광선 투과율은 85.12%, 일사 투과율은 65.55%이었다. $ST/VLT=0.770$ 으로서 실시예 1과 동등한 근적외선 차폐 효과가 얻어졌다. 또한, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 57.23%로서 실시예 1과 동등하였다.
- [0345] [실시예 21]
- [0346] 열가소성 수지인 폴리비닐부티랄 수지의 분말에 대해 가소제인 트리에틸렌글리콜-디-2-에틸부틸레이트를 첨가하여, 폴리비닐부티랄 수지와 가소제의 중량비가 [폴리비닐부티랄수지/가소제]=100/40이 되도록 조제된 혼합물을 제작하였다. 이 혼합물에 대해, 제조할 전자파 흡수 투명 적층 기재의 가시 광선 영역에서의 투과율 최대값이 89.7%로 되도록(모두 500nm 부근에서 최대값을 취함), 실시예 1에서 제작한 소정량의 전자파 흡수 입자 분산 분말을 첨가하여, 전자파 흡수 필름 제조용 조성물을 조제하였다.
- [0347] 이 제조용 조성물을, 3개의 물의 믹서를 이용하여 70℃에서 30분간 으깨고 혼합하여 혼합물로 하였다. 당해 혼합물을, 틀 압출기에서 180℃로 승온하고서 두께 1mm 정도로 필름화하여 물로 감아들임으로써, 실시예 21에 따른 전자파 흡수 필름을 제작하였다.
- [0348] 이 실시예 21에 따른 전자파 흡수 필름을 10cm×10cm로 재단하고, 같은 치수를 갖는 두께 2mm의 무기 고투과성 유리판 2개 사이에 끼워 넣어 적층체로 하였다. 이어서, 이 적층체를 고무제 진공 주머니에 넣고서, 주머니 안을 탈기시키고 90℃에서 30분 동안 유지시킨 후, 상온까지 되돌린 다음 주머니로부터 꺼냈다. 그리고, 당해 적층체를 오토클레이브 장치에 넣고 압력 12kg/cm^2 , 온도 140℃에서 20분간 가압 가열하여, 실시예 21에 따른 전자파 흡수 투명 적층 기재를 제작하였다.
- [0349] 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자파 흡수 투명 적층 기재의 분광 광학 특성을 평가하였다. 이들 결과를 정리하여 표 2에 나타내었다.
- [0350] 한편, 전자파 흡수 투명 적층 기재의 가시 광선 투과율은 83.64%, 일사 투과율은 58.98%이었다. $ST/VLT=0.705$ 로서 실시예 1보다 양호한 근적외선 차폐 효과가 얻어졌다. 또한, 파장이 850nm인 근적외선의 투과율은 47.44%로서 실시예 1에 비해 낮은 값이었으나, 실용상 문제가 없는 센서 투과율을 가짐이 확인되었다.
- [0351] 한편, 실시예 1과 비교했을 때에 양호한 근적외선 차폐 효과가 얻어지며, 또한 파장이 850nm인 근적외선의 투과율이 저하된 것은, 적층 기재의 제작에 사용되는 무기 고투과성 유리판 자체가 갖는 근적외선 흡수에 기인하는 것이다.

표 1

	550℃	전자파 흡수 입자의 특성							
		일반식 M_xWO_{3-y} 에서의 x,y 값		신뢰성 인자 (Rf)	격자정수		산소 빈자리 농도 (Nv)	W-O 거리 최대값/최소값	평균 입자 직경
	유지 시간 (min)	x	y	-	a (Å)	c (Å)	(10^{21} cm^{-3})	-	(nm)
실시예1	120	0.325	0.458	0.021	7.4068	7.6101	7.60	1.01	22.1
실시예2	45	0.326	0.260	0.037	7.4088	7.6032	4.32	1.01	25.8
실시예3	50	0.327	0.306	0.034	7.4083	7.6038	5.09	1.01	23.7
실시예4	60	0.322	0.369	0.025	7.4075	7.6057	6.13	1.01	21.7
실시예5	75	0.323	0.430	0.023	7.4078	7.6071	7.14	1.01	21.6
실시예6	180	0.324	0.414	0.021	7.4068	7.6100	7.63	1.01	38.1
실시예7	360	0.291	0.333	0.021	7.4064	7.6096	7.36	1.01	24.5
실시예8	60	0.295	0.269	0.035	7.4090	7.5969	4.48	1.02	24.3
실시예9	60	0.247	0.242	0.049	7.4155	7.5818	4.03	1.03	28.0
실시예10	60	0.196	0.321	0.119	7.4175	7.5719	5.34	1.03	33.6
실시예11		0.322	0.456	0.032	7.4058	7.6102	7.59		34.6
실시예12		0.324	0.458	0.028	7.4066	7.6113	7.62		38.3
실시예13		0.326	0.401	0.032	7.4078	7.6086	7.18		35.1
실시예14		0.324	0.070	0.026	7.4106	7.5978	1.41		36.7
실시예15		0.321	0.185	0.024	7.4091	7.5998	2.96		33.6
실시예16		0.323	0.034	0.027	7.4110	7.5962	1.17		36.2
실시예17		0.326	0.201	0.025	7.3854	7.5677	4.57		21.7
실시예18		0.248	0.083	0.041	7.3818	7.5413	4.13		29.4
실시예19		0.325	0.367	0.037	7.3960	7.5821	5.81		23.9
실시예20	실시예1과 마찬가지로								
실시예21	실시예1과 마찬가지로								

[0352]

표 2

	전자파 흡수 시트에 사용한 열가소성 수지	전자파 흡수 시트, 전자파 흡수 투명 적층 기재의 광학 특성			
		가시 광선 투과율 (VLT)	일사 투과율 (ST)	파장이 850 nm 인 근적외선의 투과율 (T_{850})	ST/VLT
		(%)	(%)	(%)	
실시예1	폴리카보네이트	84.89	65.08	57.43	0.767
실시예2	폴리카보네이트	86.07	69.15	67.90	0.803
실시예3	폴리카보네이트	85.46	67.17	64.23	0.786
실시예4	폴리카보네이트	85.78	67.18	63.23	0.783
실시예5	폴리카보네이트	85.33	66.66	60.76	0.781
실시예6	폴리카보네이트	85.29	65.30	57.74	0.766
실시예7	폴리카보네이트	84.30	63.73	54.78	0.756
실시예8	폴리카보네이트	84.17	62.08	53.01	0.738
실시예9	폴리카보네이트	84.10	65.14	60.49	0.775
실시예10	폴리카보네이트	83.75	65.35	64.20	0.780
실시예11	폴리카보네이트	85.03	65.69	57.16	0.772
실시예12	폴리카보네이트	85.00	65.30	57.10	0.768
실시예13	폴리카보네이트	85.53	66.33	60.97	0.776
실시예14	폴리카보네이트	85.42	67.87	73.32	0.795
실시예15	폴리카보네이트	85.61	70.19	68.93	0.820
실시예16	폴리카보네이트	85.85	72.72	72.60	0.847
실시예17	폴리카보네이트	84.95	66.55	68.86	0.783
실시예18	폴리카보네이트	85.50	72.35	77.75	0.846
실시예19	폴리카보네이트	85.41	66.17	65.38	0.775
실시예20	아크릴	85.12	65.55	57.23	0.770
실시예21	폴리비닐부티랄	83.64	58.98	47.44	0.705

[0353]

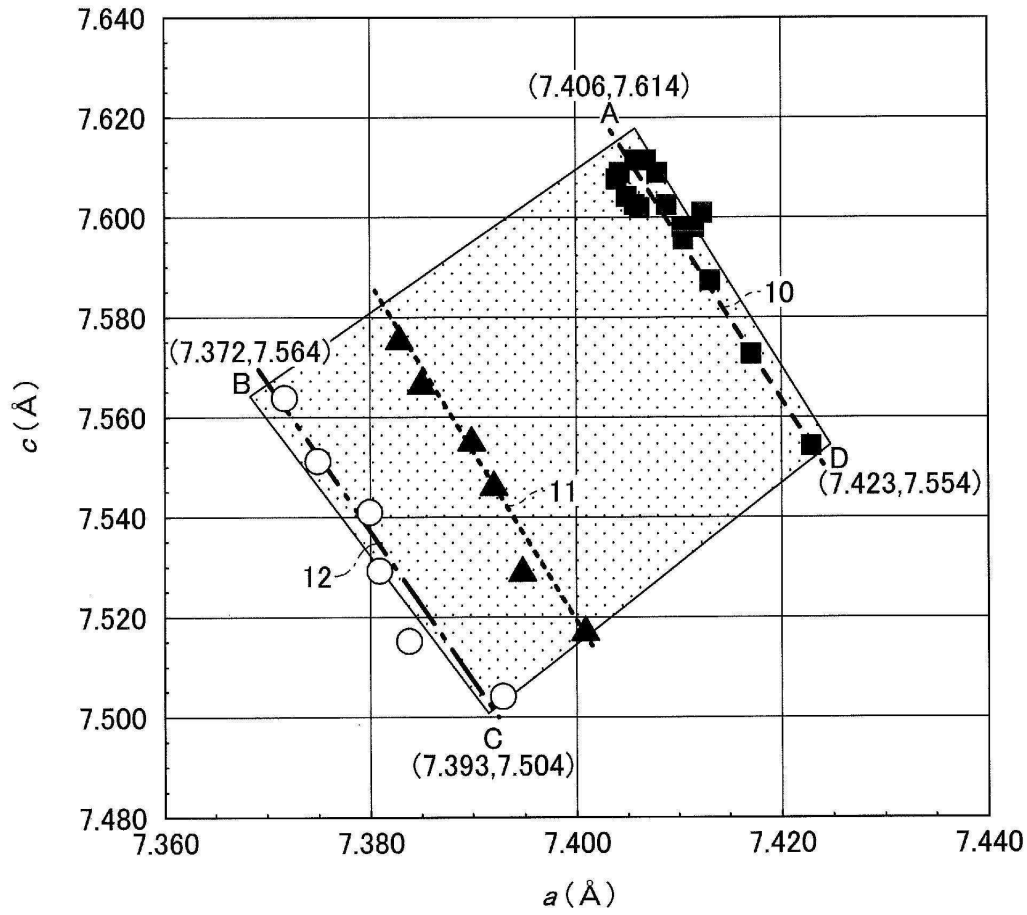
[0354]

이상에서 전자파 흡수 입자 분산체, 전자파 흡수 투명 적층 기재를 실시형태 및 실시예 등으로 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시형태 및 실시예 등에 한정되지 않는다. 청구범위에 기재된 본 발명의 요지 범위 내에서 다양한 변형, 변경이 가능하다.

[0355] 본 출원은, 2017년 8월 9일에 일본국 특허청에 출원된 특원2017-154812호에 기초하는 우선권을 주장하는 것으로서, 특원2017-154812호의 전체 내용을 본 국제출원에 원용한다.

도면

도면1



도면2

