



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0090925
(43) 공개일자 2024년06월21일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 9/00 (2018.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H05K 9/0031 (2022.08)
H05K 2201/0212 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7017321</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년11월30일
심사청구일자 2024년05월24일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년05월24일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/044122</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/100923
국제공개일자 2023년06월08일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-195681 2021년12월01일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
교세라 가부시키가이샤
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 다케다 토바도노쵸 6반지
고쿠리츠 다이가쿠 호진 도호쿠 다이가쿠
일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2쵸메 1반 1고</p> <p>(72) 발명자
니시하라 히로토모
일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2쵸메 1반 1고
요시다 시게요시
일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2쵸메 1반 1고
우치다 켄
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 다케다 토바도노쵸 6반지 교세라 가부시키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
하영옥</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전자 간섭 억제 재료

(57) 요약

유기물 및 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모재와, 분말 탄소 재료를 포함하는 전자 간섭 억제 재료로서, 상기 분말 탄소 재료는 1개 또는 2개 이상의 구멍을 갖는 중공입자인 제 1 셀형상체, 및 중공입자가 연결된 형상이며 복수의 구멍을 갖는 제 2 셀형상체로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기 제 1 셀형상체 및 상기 제 2 셀형상체의 셀부는 평균 층수가 4 이하인 그래핀으로 이루어지는 전자 간섭 억제 재료.

명세서

청구범위

청구항 1

유기물 및 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모재와, 분말 탄소 재료를 포함하는 전자 간섭 억제 재료로서,

상기 분말 탄소 재료는 1개의 구멍을 갖는 중공입자인 제 1 셀형상체, 및 중공입자가 연결된 형상이며 복수의 구멍을 갖는 제 2 셀형상체로부터 선택되는 적어도 1종이며,

상기 제 1 셀형상체 및 상기 제 2 셀형상체의 셀부는 평균 층수가 4 이하인 그래핀으로 이루어지는 전자 간섭 억제 재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 분말 탄소 재료의 비표면적이 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 전자 간섭 억제 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 셀형상체가 갖는 구멍 및 상기 제 2 셀형상체가 갖는 구멍의 용적이 1.3cc/g 이상인 전자 간섭 억제 재료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

체적저항이 $10^3\Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 전자 간섭 억제 재료.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분말 탄소 재료의 평균 입경이 $200\mu\text{m}$ 이하인 전자 간섭 억제 재료.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기물이 에폭시 수지인 전자 간섭 억제 재료.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기물이 세라믹스인 전자 간섭 억제 재료.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기물 또는 상기 무기물이 발포체인 전자 간섭 억제 재료.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분말 탄소 재료의 함유량이 0.01~95질량%인 전자 간섭 억제 재료.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기물 또는 상기 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모재의 표면에 상기 분말 탄소 재료가 존재하는 전자 간섭 억제 재료.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 전자 간섭 억제 재료를 포함하는 반도체 소자 밀봉재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 전자 간섭 억제 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 노이즈에 의한 기기의 오작동, 정보누설, 간섭에 의한 정보통신 속도의 저하 등의 전자 장애를 저감하는 것을 목적으로 해서 여러가지 대책이 행해지고 있다. 전자 장애를 저감하는 수단으로서는 전자파를 반사에 의해 차단하는 방법 또는 전자파를 흡수하는 방법이 제안되어 있다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는 Fe, Ni, Co 및 V로부터 선택한 금속 또는 이들 금속의 2종 이상으로 이루어지는 합금의 분말 등의 연자성 금속 분말을 고무 또는 플라스틱의 매트릭스 중에 분산시킨 것을 시트상으로 성형해서 이루어지는 전자파 실드재, 특허문헌 2에는 탄화규소 분말을 매트릭스 수지 중에 분산시켜 이루어지는 전자 흡수 재료에 의해 형성된 전자 흡수층을 금속체의 표면에 적층한 시트상의 전자 흡수체, 특허문헌 3에는 카본 재료를 포함하는 매트릭스로 이루어지는 유전체층과, 상기 유전체층의 한쪽의 면에 적층된 분할 도전막층과, 상기 유전체층의 다른쪽의 면에 적층된 전자파 반사층을 갖는 5~7GHz의 주파수대역에 있어서의 전자파 흡수 시트 등이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2001-68889호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2005-57093호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2012-209515호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 종래부터, 상기 특허문헌 1~3에 기재된 전자파 실드재, 전자 흡수체, 및 전자파 흡수 시트 등과 같이, 많은 전자 장애 저감을 목적으로 한 제안이 되어 있다. 그러나, 최근의 통신 기기의 고성능화, 다양화에 따라 전자 장애의 저감이 충분하지 않는 경우가 있어 추가적인 개선이 요구되고 있었다.

[0006] 또한, 금속 등에 의해 전자파를 반사에 의해 차단하는 방법은 자가 중독을 피할 수 없다고 하는 과제도 있었다.

[0007] 본 개시는 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 전자파 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능이 좋고, 보다 전자 장애의 저감 성능이 좋은 전자 간섭 억제 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 유기물 및 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모재와, 소정의 분말 탄소 재료를 포함하는 전자 간섭 억제 재료가 전자파 흡수 성능 및 전자 간섭 억

제 성능이 좋고, 보다 전자 장애의 저감 성능이 좋은 것을 찾아냈다.

- [0009] 본 개시는 이러한 지견에 의거하여 완성된 것이다.
- [0010] 즉, 본 개시는 이하에 관한 것이다.
- [0011] [1]유기물 및 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모재와, 분말 탄소 재료를 포함하는 전자 간섭 억제 재료로서,
- [0012] 상기 분말 탄소 재료는 1개의 구멍을 갖는 중공입자인 제 1 셀형상체, 및 중공입자가 연결된 형상이며 복수의 구멍을 갖는 제 2 셀형상체로부터 선택되는 적어도 1종이며,
- [0013] 상기 제 1 셀형상체 및 상기 제 2 셀형상체의 셀부는 평균 층수가 4 이하인 그래핀으로 이루어지는 전자 간섭 억제 재료.
- [0014] [2]상기 분말 탄소 재료의 비표면적이 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 상기 [1]에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0015] [3]상기 제 1 셀형상체가 갖는 구멍 및 상기 제 2 셀형상체가 갖는 구멍의 용적이 1.3cc/g 이상인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0016] [4]체적저항이 $10^3\Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0017] [5]상기 분말 탄소 재료의 평균 입경이 $200\mu\text{m}$ 이하인 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0018] [6]상기 유기물이 에폭시 수지인 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0019] [7]상기 무기물이 세라믹스인 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0020] [8]상기 유기물 또는 상기 무기물이 발포체인 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0021] [9]상기 분말 탄소 재료의 함유량이 0.01~95질량%인 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0022] [10]상기 유기물 또는 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모재의 표면에 상기 분말 탄소 재료가 존재하는 상기 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 전자 간섭 억제 재료.
- [0023] [11]상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 전자 간섭 억제 재료를 포함하는 반도체 소자 밀봉재.

발명의 효과

- [0024] 본 개시에 의하면, 전자파 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능이 좋고, 보다 전자 장애의 저감 성능이 좋은 전자 간섭 억제 재료를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 개시에 대해서 일 실시형태를 참조하면서 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 명세서에 있어서, 「XX~YY」라는 기재는 「XX 이상 YY 이하」를 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 수치 범위(예를 들면, 함유량 등의 범위)에 대해서 단계적으로 기재된 하한값 및 상한값은 각각 독립해서 조합시킬 수 있다. 또한, 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치범위에 있어서, 그 수치범위의 상한값 또는 하한값은 실시예에 나타내어져 있는 값으로 치환해도 좋다.
- [0027] 본 명세서에 있어서, 「전자 간섭 억제 재료」란 손실특성(자기손실, 유전손실, 전기 저항 등)을 이용해서 근방 전자계 및 전자파를 감쇠시킬 수 있는 재료를 가리킨다.
- [0028] 본 명세서에 있어서, 「그래핀」이란 「10층 이하의 sp^2 결합 탄소 원자의 시트상 물질」을 의미한다.
- [0029] 본 명세서에 있어서, 그래핀의 「평균 층수」란 하기 식에 의해 구해지는 값이다. 구체적으로는 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구해진다.
- [0030] 그래핀의 평균 층수= $2627(\text{m}^2/\text{g})/\text{비표면적}(\text{m}^2/\text{g})$
- [0031] 상기 비표면적이란 BET 비표면적을 가리키고, 질소 흡착에 의한 BET 다점법에 의해 측정해서 얻어지는 값이다.

- [0032] 본 명세서에 있어서, 중공입자란 셀부를 갖고, 상기 셀부로 둘러싸여진 입자내부가 공동인 입자를 말한다.
- [0033] [전자 간섭 억제 재료]
- [0034] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료는 유기물 및 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모재와, 분말 탄소 재료를 포함한다. 그리고, 상기 분말 탄소 재료는 1개의 구멍을 갖는 중공입자인 제 1 셀형상체, 및 중공입자가 연결된 형상이며 복수의 구멍을 갖는 제 2 셀형상체로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기 제 1 셀형상체 및 상기 제 2 셀형상체의 셀부는 평균 층수가 4 이하인 그래핀으로 이루어진다.
- [0035] 상기 분말 탄소 재료가 상기 제 1 셀형상체, 및 상기 제 2 셀형상체로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기 제 1 셀형상체 및 상기 제 2 셀형상체의 셀부는 평균 층수가 4 이하인 그래핀으로 이루어지는 것이며, 얻어지는 전자 간섭 억제 재료는 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능이 좋고, 보다 전자 장애의 저감 성능이 좋은 것이 된다. 얻어지는 그 이유는 확실하지 않지만, 다음과 같이 생각된다.
- [0036] 본 개시의 분말 탄소 재료는 중공입자이며, 중공입자의 셀부는 평균 층수가 4 이하인 그래핀으로 이루어진다. 바꿔 말하면, 본 개시의 분말 탄소 재료는 3차원적으로 연속된 평균 층수가 4 이하인 그래핀 시트로 구성되는 셀상 그래핀 적층체이다. 그 때문에, 상기 분말 탄소 재료는 탄소 재료로서는 비표면적이 크고, 단위체적당 전자와 흡수 성능이 높다. 또한, 상기 분말 탄소 재료는 다른 탄소 재료를 동일량 함유한 경우에 비해서 체적저항을 향상시킬 수 있다. 이렇게 비표면적이 크고, 또 체적저항 향상 효과를 가짐으로써, 본 개시의 분말 탄소 재료를 함유함으로써, 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능이 향상된다고 생각된다.
- [0037] 상기 제 1 셀형상체 및 상기 제 2 셀형상체의 셀부는 상기 분말 탄소 재료의 비표면적을 크게 하고, 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 평균 층수가 4 미만인 그래핀으로 이루어지는 것이어도 좋고, 3 이하인 그래핀으로 이루어지는 것이어도 좋고, 2.5 이하여도 좋고, 2.0 이하여도 좋고, 1.9 이하여도 좋다.
- [0038] 본 개시의 일양태에 있어서, 전자 간섭 억제 재료는 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 체적저항이 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이어도 좋고, $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이어도 좋고, $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이어도 좋다. 상한은 특별히 정하지 않지만, $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하여도 좋다.
- [0039] 본 개시의 분말 탄소 재료는 전자 간섭 억제 재료 중에 존재하고 있어도 좋고, 상기 유기물 또는 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모재의 표면에 존재하고 있어도 좋다.
- [0040] <분말 탄소 재료>
- [0041] 본 개시의 분말 탄소 재료는 1개의 구멍을 갖는 중공입자인 제 1 셀형상체, 및 중공입자가 연결된 형상이며 복수의 구멍을 갖는 제 2 셀형상체로부터 선택되는 적어도 1종이다. 그리고, 상기 제 1 셀형상체 및 상기 제 2 셀형상체의 셀부는 평균 층수가 4 이하인 그래핀으로 이루어진다.
- [0042] 본 개시의 제 1 셀형상체는 1개의 구멍을 갖는 중공입자이다.
- [0043] 상기 제 1 셀형상체가 갖는 구멍의 평균 구멍지름은 0.5~100nm여도 좋고, 0.7~50nm여도 좋고, 1.0~20nm여도 좋다.
- [0044] 또한, 상기 제 1 셀형상체 및 상기 제 2 셀형상체가 갖는 구멍의 평균 구멍지름은 실린더상 세공을 가정하고, 하기 식으로부터 구해지는 값이다.
- [0045] 구멍의 평균 구멍지름 = $4 \times \text{구멍의 용적} / \text{비표면적} (\text{m}^2/\text{g})$
- [0046] 또한, 구멍의 용적이란 질소 흡착 등온선 측정을 행하고, 상대압력(P/P0)이 0.96인 흡착량으로부터 구해지는 재료질량당의 값이며, 비표면적이란 BET 비표면적을 가리키고, 질소 흡착에 의한 BET 다점법에 의해 측정해서 얻어지는 값이다.
- [0047] 본 개시의 제 2 셀형상체는 중공입자가 연결된 형상이며 복수의 구멍을 갖는다.
- [0048] 상기 제 2 셀형상체가 갖는 구멍은 복수이면 좋고, 특별히 제한은 없다.
- [0049] 상기 제 2 셀형상체가 갖는 1개의 구멍의 평균 구멍지름은 0.5~100nm여도 좋고, 0.7~50nm여도 좋고, 1.0~20nm여도 좋다.

- [0050] 상기 제 1 셀형상체의 평균 입경은 셀두께가 매우 얇은 점에서, 상술의 제 1 셀형상체의 구멍의 평균 구멍지름과 동일한 것으로 간주해도 좋다.
- [0051] 상기 제 2 셀형상체의 평균 입경은 제조 용이성의 관점에서 1.0nm 이상이어도 좋고, 2.0nm 이상이어도 좋고, 5.0nm 이상이어도 좋고, 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 1000nm 이하여도 좋고, 500nm 이하여도 좋고, 200nm 이하여도 좋다.
- [0052] 또한, 상기 제 2 셀형상체의 평균 입경은 레이저 회절식의 입도 분포계를 사용함으로써 어림잡을 수 있다.
- [0053] 상기 분말 탄소 재료의 평균 입경은 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 200 μ m 이하여도 좋다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「분말 탄소 재료의 평균 입경」이란 분말 탄소 재료가 응집되어 있지 않고 1차 입자인 경우는 1차 입자의 평균 입경을 가리키고, 분말 탄소 재료가 응집해서 2차 입자를 형성하고 있는 경우는 2차 입자의 평균 입경을 가리킨다.
- [0054] 또한, 상기 분말 탄소 재료의 평균 입경의 측정 방법은 구멍의 용적과 비표면적으로부터의 산출, 레이저 회절식의 입도 분포계에 의해 어림잡거나, 혹은 주사형 전자현미경(SEM) 또는 투과형 전자현미경(TEM)의 관찰 수단을 사용하여 20~100시야 중에 관찰되는 입자의 입경의 평균값으로서 산출되는 값이다. 또한, 「입경」이란 입자의 중심을 지나가고 또한 입자의 윤곽선 상의 임의의 2점간의 거리 중 최대의 거리를 의미하는 것으로 한다.
- [0055] 상기 분말 탄소 재료가 응집되어 있지 않고 1차 입자인 경우, 상기 분말 탄소 재료의 평균 입경(1차 입자)은 제조 용이성의 관점에서 1nm 이상이어도 좋고, 5nm 이상이어도 좋고, 10nm 이상이어도 좋고, 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 1000nm 이하여도 좋고, 500nm 이하여도 좋고, 100nm 이하여도 좋다.
- [0056] 상기 분말 탄소 재료가 응집해서 2차 입자를 형성하고 있는 경우, 상기 분말 탄소 재료의 평균 입경(2차 입자)은 제조 용이성의 관점에서 0.1 μ m 이상이어도 좋고, 1.0 μ m 이상이어도 좋고, 5.0 μ m 이상이어도 좋고, 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 200 μ m 이하여도 좋고, 100 μ m 이하여도 좋고, 50 μ m 이하여도 좋고, 20 μ m 이하여도 좋다.
- [0057] 상기 분말 탄소 재료의 비표면적은 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 657 m²/g 이상이어도 좋고, 1000m²/g 이상이어도 좋고, 1300m²/g 이상이어도 좋고, 1500m²/g 이상이어도 좋고, 1700 m²/g 이상이어도 좋다. 그리고, 제조 용이성의 관점에서 2627m²/g 이하여도 좋고, 2500m²/g 이하여도 좋고, 2400m²/g 이하여도 좋고, 2300m²/g 이하여도 좋다.
- [0058] 또한, 상기 비표면적은 BET 비표면적을 가리키고, 질소 흡착에 의한 BET 다점법에 의해 측정된 값이다.
- [0059] 상기 제 1 셀형상체가 갖는 구멍 및 상기 제 2 셀형상체가 갖는 구멍의 용적은 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 1.0cc/g 이상이어도 좋고, 1.3cc/g 이상이어도 좋고, 1.6cc/g 이상이어도 좋고, 10.0cc/g 이하여도 좋고, 9.0cc/g 이하여도 좋고, 8.0cc/g 이하여도 좋다. 구멍의 용적이 1.0cc/g 이상이면, 보다 높은 비표면적이 얻어질 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 구멍의 용적은 질소 흡착 등온선 측정을 행하여 상대압력(P/P₀)이 0.96인 흡착량으로부터 구한 값이다.
- [0061] 본 개시의 분말 탄소 재료는 탄소를 주성분으로 한다. 여기에서, 「탄소를 주성분으로 한다」란 분말 탄소 재료 중, 탄소의 함유량이 50질량% 이상인 것을 의미한다. 분말 탄소 재료 중의 탄소의 함유량은 80질량% 이상이어도 좋고, 95질량% 이상이어도 좋고, 98질량% 이상이어도 좋다.
- [0062] 본 개시에 있어서, 전자 간섭 억제 재료 중의 상기 분말 탄소 재료의 함유량(질량%)은 용도 및 모재에 따라 크게 다르기 때문에, 특별히 한정되지 않는다. 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 전자 간섭 억제 재료 전량에 대하여 0.01~95질량%여도 좋다.
- [0063] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료가 성형체인 경우, 전자 간섭 억제 재료 중의 상기 분말 탄소 재료의 함유량(질량%)은 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 전자 간섭 억제 재료 전량에 대해서 0.01~95질량%여도 좋고, 0.01~20질량%여도 좋고, 0.05~10질량%여도 좋다. 성형체란 주형이나 금형 등의 형에 넣어서 제조하는 몰드체를 가리킨다.
- [0064] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료가 발포체인 경우, 전자 간섭 억제 재료 중의 상기 분말 탄소 재료의 함유량(질량%)은 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 전자 간섭 억제 재료 전량에 대

해서 0.05~20질량%여도 좋고, 0.1~10질량%여도 좋고, 0.2~5질량%여도 좋다.

[0065] [그래핀]

[0066] 본 개시의 그래핀은 탄소 원자가 결합한 6각형 격자구조를 갖는 시트상 물질이다. 그래핀은 탄소 원자 1개분의 층두께를 갖는 단층의 상태여도 좋고, 2층 이상의 다층의 상태여도 좋다. 그래핀은 탄소 원자 이외에, 산소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 붕소 원자 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0067] 상기 제 1 웰형상체 중 및 상기 제 2 웰형상체 중의 그래핀의 함유량은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 90% 질량% 이상이어도 좋고, 95질량% 이상이어도 좋고, 98질량% 이상이어도 좋다.

[0068] <모재>

[0069] 본 개시의 모재는 유기물 및 무기물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 모재는 유기물만을 포함해도 좋고, 무기물만을 포함해도 좋고, 유기물과 무기물을 포함해도 좋다.

[0070] [유기물]

[0071] 모재에 포함되는 유기물은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 열경화성 수지, 열가소성 수지 등을 들 수 있다.

[0072] 열경화성 수지로서는 예를 들면, 에폭시 수지, 페놀 수지, 이미드 수지 등을 들 수 있다.

[0073] 열가소성 수지로서는 예를 들면, 폴리아미드 수지, 폴리카보네이트 등을 들 수 있다.

[0074] 유기물은 본 개시의 일양태로서, 투습성을 저감하는 관점에서 성형체여도 좋고, 다른 양태로서, 표면적 증가에 의한 전자 흡수능 향상 및 경량화의 관점에서 발포체여도 좋다. 발포체로서, 발포 폴리우레탄, 발포 폴리스티렌, 발포 폴리염화비닐, 발포 폴리에틸렌, 발포 폴리프로필렌, 발포 폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 표면적 증가에 의한 전자 흡수능 향상 및 경량화의 관점에서 발포 폴리우레탄이어도 좋다.

[0075] 상기 유기물은 전자 간섭 억제 재료를 사용한 성형체의 신뢰성의 관점에서 열경화성 수지여도 좋고, 전자 간섭 억제 재료를 사용한 성형체의 전기절연성, 및 내열성의 관점에서 에폭시 수지여도 좋고, 이미드 수지여도 좋다. 제조의 용이함 또는 내구성, 내후성 등의 관점에서 폴리우레탄이어도 좋고, 옥외에서 이용하는 경우에는 내가수 분해성이 좋은 폴리카보네이트계 폴리우레탄이어도 좋다.

[0076] 상기 유기물은 1종을 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.

[0077] 본 개시에 있어서, 유기물로서 사용되는 에폭시 수지는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖고, 전자부품에서 일반적으로 사용되고 있는 것이면, 분자구조, 분자량 등은 특별히 제한되지 않는다.

[0078] 상기 에폭시 수지는 예를 들면, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 유도체 등의 지방족계 에폭시 수지, 비페닐형, 비페닐아랄킬형, 나프틸형 및 비스페놀형 등의 방향족계 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 수지는 1종만으로 사용해도 좋고, 2종 이상 혼합해서 사용해도 좋다. 성상도 특별히 제한은 없고 상온(25℃)에서 액상, 고형 중 어느 것이어도 상관없다. 예를 들면, 상기 에폭시 수지는 고형 크레졸 노볼락형 에폭시 수지여도 좋다. 상기 고형 크레졸 노볼락형 에폭시 수지는 시판품으로서 입수할 수 있고, 예를 들면, N670(DIC Corporation제) 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들면, 상기 에폭시 수지는 액상 에폭시 수지여도 좋고, 구체적으로는 비스페놀A형 에폭시 수지 및 비스페놀F형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 액상 비스페놀A형 에폭시 수지는 시판품으로서 입수할 수 있고, 예를 들면, 에포믹(등록상표) R140(미츠이 카가쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0079] 또한, 본 개시에 있어서, 액상 에폭시 수지란 25℃에 있어서 액상을 띠는 에폭시 수지를 가리킨다.

[0080] 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량은 전자 간섭 억제 재료를 사용한 성형체의 열기계적 성질의 관점에서 140 이상이어도 좋다. 또 전자과 흡수 성능의 관점에서는 200 이상이어도 좋다. 상기 에폭시 당량의 상한값으로서 열기계적 성질의 관점에서 400 이하여도 좋고, 380 이하여도 좋다.

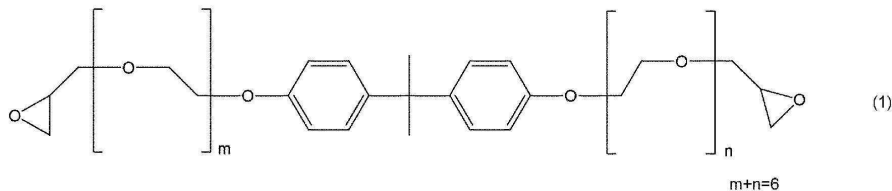
[0081] 상기 에폭시 수지는 $(R^1O)_m$ 으로 나타내어지는 폴리옥시알킬렌 구조 및 $(R^2O)_n$ 으로 나타내어지는 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 에폭시 수지여도 좋다.

[0082] 여기에서 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상의 알킬렌기를 나타낸다. $m+n$ 은 1 이상 50 이하여도 좋고, 1 이상 20 이하여도 좋다. 또한, m 은 0 이상 49 이하여도 좋고, 0 이상 19 이하여도 좋다. n 은 1 이상 50 이하여도 좋고, 1 이상 20 이하여도 좋다.

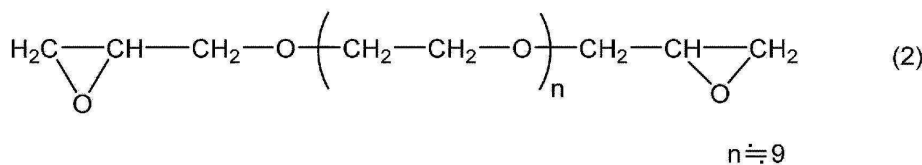
[0083] R^1 및 R^2 로 나타내어지는 알킬렌기로서는 예를 들면, 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬렌기를 들 수 있고, 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기는 전자과 흡수 성능의 관점에서 메틸렌기여도 좋고, 에틸렌기여도 좋다.

[0084] m 개의 R^1 기에 있어서, 복수의 R^1 은 서로 동일한 알킬렌기여도 좋고, 탄소수가 다른 알킬렌기여도 좋다. 또한, n 개의 R^2 기에 있어서, 복수의 R^2 는 서로 동일한 알킬렌기여도 좋고, 탄소수가 다른 알킬렌기여도 좋다.

[0085] 상기 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 에폭시 수지로서는 예를 들면, 비스페놀A 골격을 갖는 액상 에폭시 수지, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 비스페놀A 골격을 갖는 액상 에폭시 수지의 시판품으로서의 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 리카레진 BE0-60E(신니폰 리카(주)제) 등을 들 수 있고, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르의 시판품으로서의 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물을 주성분으로 하는 에포라이트 400E(교에이샤 가가쿠(주)제) 등을 들 수 있다.



[0086]



[0087]

[0088] 본 개시에 있어서, 유기물로서 사용되는 이미드 수지로서는 예를 들면, 비스알릴나지이미드 등을 들 수 있다. 비스알릴나지이미드는 시판품으로서 입수할 수 있고, 예를 들면, BANI-M(마루젠 세키유 가가쿠(주)제), BANI-X(마루젠 세키유 가가쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0089] 본 개시에 있어서, 유기물로서 사용되는 폴리우레탄은 전자부품에서 일반적으로 사용되고 있는 것이면, 분자구조 등은 특별히 제한되지 않는다. 또한, 발포 폴리우레탄은 일반적으로, 폴리올류, 폴리이소시아네이트류, 및 발포제를 필수 성분으로 하고, 이들에 촉매, 발포 조제 등을 첨가해서 반응 및 발포시킴으로써 얻어진다.

[0090] 폴리올 성분으로서의 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리머폴리올 등을 들 수 있다. 이들 폴리올은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0091] 상기 폴리에스테르폴리올로서는 예를 들면 아디프산, 수베르산, 세바신산, 브라실릭산 등의 탄소수 4~20의 지방족 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산 등을 산성분으로 하고, 에틸렌글리콜 등의 탄소수 1~6의 지방족 디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 에테르글리콜 등을 폴리올 성분(알콜 성분)으로 하는 폴리에스테르폴리올을 들 수 있다.

[0092] 상기 이소시아네이트 성분으로서의 공지의 각종 다관능성의 지방족, 지환족 및 방향족의 이소시아네이트를 사용할 수 있다. 예를 들면, 톨릴렌다이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄다이소시아네이트(MDI), 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 트리페닐다이소시아네이트, 크실렌다이소시아네이트(XDI), 폴리메틸렌폴리페닐렌폴리이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트(IPDI), 오르토톨루이딘다이소시아네이트, 나프틸렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 리진다이소시아네이트 등을 들 수 있고, 이들은 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0093] 발포제로서는 물, 프레온, 펜탄 등을 들 수 있다.

[0094] 본 개시의 일양태에 있어서, 유기물이 성형체인 경우, 전자 간섭 억제 재료 중의 상기 유기물의 함유량(질량%)

은 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 전자 간섭 억제 재료 전량에 대해서 1~40질량%여도 좋고, 3~30질량%여도 좋고, 4~25질량%여도 좋고, 5~20질량%여도 좋다.

- [0095] 본 개시의 다른 양태에 있어서, 유기물이 발포체인 경우, 전자 간섭 억제 재료 중의 상기 유기물의 함유량(질량%)은 전자과 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 전자 간섭 억제 재료 전량에 대해서 80~99.95질량%여도 좋고, 90~99.9질량%여도 좋고, 95~99.8질량%여도 좋다.
- [0096] 상기 유기물로서 열경화성 수지를 포함하는 경우, 본 개시의 전자 간섭 억제 재료는 경화제 및 경화 촉진제 등을 더 함유해도 좋다.
- [0097] 상기 경화제로서는 예를 들면, 지방족 아민, 방향족 아민, 디시안디아미드, 디히드라지드 화합물, 산무수물, 페놀 수지 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.
- [0098] 상기 경화 촉진제로서는 디쿠밀퍼옥사이드, 디부틸퍼옥사이드 등의 유기 과산화물; 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀 등의 유기 인계 화합물; 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데센-7(DBU), 1,5-디아자비시클로(4,3,0)노넨-5 등의 디아자비시클로알켄 화합물; 2-에틸-4-메틸이미다졸테트라페닐볼레이트 등의 테트라페닐보론계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.
- [0099] 본 개시의 일양태에 있어서, 본 개시의 전자 간섭 억제 재료가 경화제를 함유할 경우, 그 함유량은 열경화성 수지 100질량%에 대하여 0질량% 이상 150.0질량% 이하여도 좋고, 0질량% 이상 120질량% 이하여도 좋고, 0질량% 이상 100질량% 이하여도 좋다.
- [0100] 본 개시의 다른 양태에 있어서, 본 개시의 전자 간섭 억제 재료가 경화제를 함유할 경우, 그 함유량은 상기 전자 간섭 억제 재료 전량에 대해서 1.0질량% 이상 20.0질량% 이하여도 좋고, 2.0질량% 이상 18.0질량% 이하여도 좋고, 3.0질량% 이상 15.0질량% 이하여도 좋다.
- [0101] 또한, 본 개시의 전자 간섭 억제 재료가 경화 촉진제를 함유할 경우, 그 함유량은 상기 전자 간섭 억제 재료 전량에 대해서 0.01질량% 이상 10.0질량% 이하여도 좋고, 0.05질량% 이상 5.0질량% 이하여도 좋고, 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하여도 좋다.
- [0102] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료는 분산 조제를 더 포함해도 좋다. 분산 조제는 매트릭스 수지에 미립자를 안정적으로 고분산시키기 위한 재료이면 어떠한 것이어도 좋고, 일반적으로는 1분자 중에 다른 반응성의 관능기를 아울러 갖는 계면활성제, 및 커플링제가 사용된다. 상기 분산 조제로서는 카르복실산염 등의 음이온계 계면활성제, 4급 암모늄염 등의 양이온계 계면활성제 등의 계면활성제; 아민계 관능기와 술폰계 관능기를 갖는 커플링제, 셀룰로오스나노 섬유 등을 들 수 있다.
- [0103] 상기 셀룰로오스나노 섬유는 양극성의 극미 소고체로 계면활성적인 작용으로 필러의 분산성을 향상시킨다. 셀룰로오스나노 섬유는 물 또는 열경화성 수지 올리고머 등의 액체 중에 이미 고분산된 것이어도 좋다.
- [0104] 상기 셀룰로오스나노 섬유의 평균 섬유길이는 작업성 및 유동성의 관점에서 1 μ m 이상 100 μ m 이하여도 좋고, 5 μ m 이상 50 μ m 이하여도 좋다.
- [0105] 상기 셀룰로오스나노 섬유의 평균 섬유지름은 응집체도 포함해서 1nm 이상 1000nm 이하여도 좋고, 4nm 이상 500nm 이하여도 좋다. 상기 평균 섬유지름이 상기 범위에 있음으로써, 상기 분말 탄소 재료의 분산성을 올리고, 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0106] 또한, 셀룰로오스나노 섬유의 평균 섬유길이 및 평균 섬유지름은 주사형 전자현미경(SEM)을 사용해서 상술의 카본나노튜브의 평균 섬유길이 및 평균 섬유지름과 동일한 조작에 의해 측정할 수 있다.
- [0107] 상기 아민계 관능기와 술폰계 관능기를 갖는 커플링제의 시판품으로는 SUMILINK(등록상표) 100(스미토모 가가쿠(주)제) 등을 들 수 있다. 상기 셀룰로오스나노 섬유의 시판품으로는 ELLEX-S(다이오 세이지(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0108] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료에 상기 분산 조제가 포함될 경우, 그 함유량은 분산성 및 열기계적 특성유지의 관점에서 상기 전자 간섭 억제 재료 전량에 대해서 0.1~30질량%여도 좋고, 0.2~10질량%여도 좋고, 0.3~5질량%여도 좋다.
- [0109] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료에는 이상의 각 성분 외에, 본 개시의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 이 종류

의 전자 간섭 억제 재료에 일반적으로 배합되는 합성 왁스, 천연 왁스, 고급 지방산, 고급 지방산의 에스테르 등의 이형제; 코발트 블루 등의 착색제; 실리콘 오일, 실리콘 고무 등의 개질제; 하이드로탈사이트류; 이온 포착제; 대전 제어제; 포스파젠 등의 난연제 등의 첨가제를 필요에 따라 배합할 수 있다. 이들 각 첨가제는 모두 1종을 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 좋다.

[0110] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료에 있어서의, 이들 각 첨가제의 함유량은 상기 전자 간섭 억제 재료의 전량에 대해서 각 첨가제의 합계량으로서 0.05~30.0질량%여도 좋고, 0.2~20.0질량%여도 좋다.

[0111] [무기물]

[0112] 모재에 포함되는 무기물은 전자부품에서 사용되는 무기물이면 특별히 제한되지 않지만, 후술의 무기물(A), 및 무기물(B)을 들 수 있다.

[0113] 이들은 1종을 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.

[0114] (무기물(A))

[0115] 무기물(A)은 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘, 산화티타늄, 티타늄산 바륨, 질화규소, 질화알루미늄, 탄화규소 및 탄화텅스텐 등의 무기 충전제, 아모르포스 자성 금속 합금류, Ni-Fe계 합금류, 순철, 연강, 규소강(Fe-Si 합금류), Fe-Al 합금류, Fe-Si-Al 합금류, Co-Fe계 합금류, 카르보닐철 등의 연자성체, 마그네타이트 및 페라이트 등의 자성체로부터 선택되는 적어도 1종이며, 후술의 무기물(B) 이외의 무기물이다.

[0116] 상기 무기물(A)은 유기물과 함께 사용해도 좋다. 전자 간섭 억제 재료의 팽창계수의 저감 또는 열전도율을 올리는 관점에서 실리카, 알루미늄으로부터 선택되는 적어도 1종이어도 좋고, 실리카여도 좋다. 또한, 전자파 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 페라이트, 아모르포스 자성 금속 합금류로부터 선택되는 적어도 1종이어도 좋다.

[0117] 상기 무기물(A)의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 분말상, 구상, 플레이크상, 섬유상 등을 들 수 있다. 상기 무기물의 형상은 분말상이어도 좋고, 구상이어도 좋다.

[0118] 상기 무기물(A)의 평균 입경으로서는 특별히 제한되지 않지만, 0.1 μ m 이상 100 μ m 이하여도 좋고, 0.2 μ m 이상 75 μ m 이하여도 좋고, 0.2 μ m 이상 50 μ m 이하여도 좋다.

[0119] 또한, 본 명세서에 있어서, 평균 입경이란 체적 평균 입자지름이며, 무기물(A)의 평균 입경은 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 사용해서 측정한 입자의 장경의 평균값으로서 산출할 수 있다.

[0120] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료에 상기 무기물(A)이 포함될 경우, 전자파 흡수 성능 및 전자 간섭 억제 성능을 보다 향상시키는 관점에서 그 함유량은 전자 간섭 억제 재료의 전량에 대해서 30~92질량%여도 좋고, 40~90질량%여도 좋고, 50~88질량%여도 좋다.

[0121] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료가 반도체용 밀봉재로서 사용될 경우, 반도체용 밀봉재를 제조하는 과정에서 금속 이물 제거가 행해진다. 금속 이물 제거가 자석을 사용해서 행해지는 경우, 자성체는 이물이라고 간주되고, 제거되어 수율이 나빠진다. 이러한 관점에서 본 개시의 전자 간섭 억제 재료에 상기 자성체가 포함될 경우, 그 함유량은 상기 전자 간섭 억제 재료의 전량에 대해서 1질량% 이하여도 좋고, 0.5질량% 이하여도 좋고, 0질량%여도 좋다. 또한, 상기 자성체는 비중이 크기 때문에, 얻어지는 성형체의 경량화의 관점에서도 상기 자성체의 함유량은 상기 값 이하여도 좋다.

[0122] (무기물(B))

[0123] 무기물(B)은 세라믹스이다.

[0124] 상기 세라믹스로서는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 금속의 산화물, 질화물, 탄화물 등을 주성분으로 하는 소결체를 들 수 있다.

[0125] 상기 금속의 산화물로서 구체적으로는 알루미늄, 지르코니아, 산화마그네슘 등을 들 수 있다.

[0126] 상기 금속의 질화물로서 구체적으로는 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소 등을 들 수 있다.

[0127] 상기 금속의 탄화물로서 구체적으로는 탄화규소, 탄화붕소 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 세라믹스는 알루미늄, 질화알루미늄으로부터 선택되는 적어도 1종의 소결체여도 좋다. 상기 세라믹스는 성형체여도 좋고, 발포체인 다공질 알루미늄 등이어도 좋다.

- [0129] [분말 탄소 재료의 제조 방법]
- [0130] 이하, 본 개시의 분말 탄소 재료의 제조 방법의 일 실시형태를 설명하지만, 본 개시는 하기 형태에 한정되지 않는다.
- [0131] 본 개시에 의한 분말 탄소 재료는 예를 들면, 알루미늄, 산화마그네슘 등의 입자를 주형으로 하고, 상기 주형 상에 탄소층을 피복하고, 탄소 피복한 입자를 조제하는 제 1 공정과, 상기 주형을 용해 제거하는 제 2 공정과, 열처리하는 제 3 공정을 갖는 방법에 의해 제조할 수 있다. 이러한 방법을 사용함으로써, 그래핀이 4 이하인 평균 층수로 구성되는 고비표면적의 분말 탄소 재료를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0132] <제 1 공정>
- [0133] (주형)
- [0134] 본 실시형태의 분말 탄소 재료를 합성할 때의 주형으로서는 표면 및 공공 내부에 유기물을 도입할 수 있는 것, CVD 처리시에 원래의 구조를 안정되게 유지하는 것, 생성된 분말 탄소 재료와 용이하게 분리할 수 있는 것이 필요하다. 이 때문에, 내열성이 좋고, 산 또는 알칼리를 사용해서 제거할 수 있는 것이어도 좋다.
- [0135] 얻어지는 분말탄소계 재료는 주형 자신의 형상을 반영한 공공을 갖는다. 바꿔 말하면, 주형의 형태를 전사한 상태로 탄소 재료가 합성된다. 이 때문에, 주형으로서는 입자 사이즈가 일치된 구조 및 조성이 균일한 재료여도 좋고, 이러한 재료를 사용함으로써 제어된 크기의 구멍을 갖는 분말 탄소 재료를 조제할 수 있다. 또한, 고비표면적으로 하기 위해서, 얻어지는 그래핀의 평균 층수를 4 이하로 제어할 수 있는 재료여도 좋다.
- [0136] 이러한 주형으로서는 예를 들면, 알루미늄, 실리카, 산화마그네슘, 탄화텅스텐, 질화알루미늄, 산화세륨, 산화티타늄, 탄산 칼슘 등의 입자를 들 수 있다. 이들 입자는 나노 입자여도 좋다. 주형이 구비해야 할 재료물성과, 얻어지는 분말 탄소 재료의 물성의 관점에서 알루미늄 및 산화마그네슘으로부터 선택되는 적어도 1종의 입자여도 좋고, 알루미늄 입자여도 좋고, 알루미늄 나노 입자여도 좋다.
- [0137] 알루미늄의 종류는 특별히 한정되지 않지만, θ -알루미늄, 및 γ -알루미늄여도 좋다.
- [0138] 주형에 사용되는 입자의 평균 입경은 특별히 한정되지 않지만, 평균 입경이 4~100nm여도 좋고, 5~20nm여도 좋다. 평균 입경이 4nm 이상이면, 취급이 용이하고, 탄소 피복성이 양호하다. 또한, 탄소원을 피복할 때의 탄소원의 가스 투과성이 양호하게 되므로, 균일한 탄소 피복이 용이해진다. 한편, 평균 입경이 100nm 이하이면, 비표면적(BET 비표면적)이 높은 분말 탄소 재료가 얻어질 수 있다. 또한, 후 공정에서 용해되는 주형의 양이 상대적으로 증가하는 것에 의한 분말 탄소 재료의 수율의 저하를 저감할 수 있다.
- [0139] 상기 입자는 입상의 스페이서와 혼합해서 사용해도 좋다. 스페이서를 사용함으로써, 입자끼리의 사이에 적당하게 간극을 확보할 수 있고, 입자가 지나치게 뭉뭉하게 막혀서 압송되는 것을 저감할 수 있다. 스페이서로서는 평균 입경이, 예를 들면, 100~5000 μ m의 입자여도 좋다. 스페이서의 재질로서는 탄소 피복후에 체로 나눌 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않고, 900~1000℃에서 분해되지 않는 것이어도 좋다. 또는 주형과 동시에 용해 제거할 수 있는 것이어도 좋다. 예를 들면, 석영모래, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 티타니아 등을 들 수 있다. 예를 들면, 석영모래를 사용할 경우, 미리 산으로 세정하고, 600~1000℃에서 1~5시간 소성하여 상기의 입경에 제한한 것을 사용해도 좋다.
- [0140] 상기 입자와 스페이서의 배합비는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, (입자:스페이서)가 질량비로 0.1:10~10:10이어도 좋고, 1:10~10:10이어도 좋다. 상기 범위이면, 상기 분말 탄소 재료가 높은 수율로 얻어질 수 있다.
- [0141] (탄소층의 피복)
- [0142] 주형인 입자 표면에 탄소층을 피복하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 습식법, 건식법 모두 적용할 수 있지만, 그래핀의 평균 층수를 4 이하로 하는 관점에서 화학 기상 성장법(Chemical Vapor Deposition:CVD)을 사용해도 좋다.
- [0143] 유기 화합물을 도입하고, 주형 상에 탄소층을 퇴적시키기 위해서 사용하는 CVD법은 주형 등의 기판 상에 특정 원소 또는 원소 조성으로 이루어지는 박막(예를 들면 탄소로 이루어지는 박막)을 제작하는 공업적 방법이다. 통상, 원료물질을 포함하는 가스에 열 또는 광에 의해 에너지를 부여하거나, 고주파로 플라즈마화함으로써, 화학 반응 또는 열분해에 의해 원료물질이 라디칼화해서 반응성이 풍부하게 되고, 기판 상에 원료물질이 흡착해서 퇴

적하는 것을 이용하는 기술이다.

- [0144] CVD법에서 사용하는 유기 화합물은 상온에서 기체여도 좋고, 또는 기화할 수 있는 것이어도 좋다. 기화의 방법은 비점 이상으로 뜨거워지는 방법 또는 분위기를 감압으로 하는 방법 등이 있다. 사용하는 유기 화합물은 탄소 원 물질 중에서 적당히 선택해서 사용할 수 있다. 특히, 가열에 의해 열분해되는 화합물이어도 좋고, 주형으로서 사용하는 입자의 표면에 탄소층을 퇴적할 수 있는 화합물이어도 좋다.
- [0145] 또한, 사용하는 유기 화합물은 수소를 포함하는 유기 화합물이어도 좋다. 이 유기 화합물은 불포화 또는 포화의 탄화수소를 포함하는 유기 화합물이어도 좋고, 이들의 혼합물이어도 좋다.
- [0146] 사용하는 유기 화합물로서는 2중 결합 및/또는 3중 결합을 갖는 불포화 직쇄 또는 분기쇄의 탄화수소, 포화 직쇄 또는 분기쇄의 탄화수소 등이어도 좋고, 포화 환식 탄화수소, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소 등이어도 좋다. 유기 화합물로서, 메탄올, 에탄올 등의 알콜류 또는 아세토니트릴, 아크릴로니트릴 등의 질소를 포함하는 화합물을 사용해도 좋다. 유기 화합물은 예를 들면, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프렌, 시클로프로판, 메탄, 에탄, 프로판, 벤젠, 톨루엔, 비닐 화합물, 에틸렌옥사이드, 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 유기 화합물은 1종류를 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 그 중에서도, 사용하는 유기 화합물은 입자간의 공극에 들어가는 것이 가능한 것, 예를 들면 아세틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 메탄, 에탄 등을 사용해도 좋다. 결정성이 높은 탄소를 석출시키는 관점에서 메탄, 프로필렌, 및 벤젠을 사용해도 좋다. 또한, 열분해 온도가 높고 고결정성의 탄소가 얻어지는 관점에서 메탄을 사용해도 좋다.
- [0147] 유기 화합물은 보다 고온에서의 CVD에 사용하는 것과, 보다 저온에서 CVD에 사용하는 것에서는 서로 동일한 것이어도 달라도 좋다. 예를 들면, 저온에서의 CVD에서는 아세틸렌, 에틸렌 등을 사용하고, 고온에서의 CVD에는 프로필렌, 이소프렌, 벤젠 등을 사용해도 좋다.
- [0148] 상기 입자 상에 유기 화합물을 도입할 때는 입자를 미리 감압으로 해도 좋고, 계 자체를 감압 하로 해도 좋다. CVD에 의해 탄소가 퇴적하는 방법이면 어떠한 방법을 사용해도 좋다. 예를 들면, 알루미늄 입자 상에 유기 화합물의 화학반응 또는 열분해로 생성된 탄소를 퇴적(또는 흡착)시켜서 알루미늄 입자 상에 탄소층을 피복해도 좋다.
- [0149] CVD 처리를 행할 때의 압력은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 1kPa~200kPa여도 좋고, 50~150kPa여도 좋다. CVD 처리를 행할 때의 가열 온도는 입자 상에 수층 이하의 탄소층을 형성할 수 있는 조건이면 좋고, 사용하는 유기 화합물에 의해 적당히 적절한 온도를 선택할 수 있다. 가열 온도는 400~1500℃여도 좋고, 450~1100℃여도 좋고, 550~950℃여도 좋다. 예를 들면, 유기 화합물로서 프로필렌을 사용할 경우는 700~900℃여도 좋고, 메탄을 사용할 경우는 900~1100℃여도 좋다. 단, 유기 화합물의 분해 온도보다 50~200℃ 정도 낮은 온도여도 좋다. 유기 화합물의 분해 온도 이상으로 가열하면 기상 탄소 석출이 현저하게 되지만, 상기와 같이 함으로써, 예를 들면 상기 입자 표면과 내부에서 탄소 퇴적량의 편차를 저감할 수 있어 균일하게 퇴적시킬 수 있다.
- [0150] 또한, 가열 온도는 CVD 처리 시간 및/또는 반응계 내의 압력에 따라서 적당히 적절한 온도를 선택할 수 있다. 또한, 생성물을 분석하고, 그 결과에 의거하여 소망의 적층수로 하기 위해서 요구되는 온도를 설정해도 좋다.
- [0151] CVD 처리를 행할 때의 승온속도도 특별히 제한되지 않지만, 1~50℃/분이어도 좋고, 5~20℃/분이어도 좋다. CVD 처리에 있어서의 처리 시간(소정의 가열 온도에서의 CVD 처리 시간)은 평균 층수가 4 이하인 그래핀이 얻어지는 시간이면 좋고, 사용하는 유기 화합물 또는 온도에 따라 적당히 적절한 시간을 선택할 수 있다. 예를 들면, CVD 처리에 있어서의 처리 시간은 5분~8시간이어도 좋고, 0.5~6시간이어도 좋고, 1~5시간이어도 좋다. 또한, 생성물을 분석하고, 그 결과에 의거하여 충분한 탄소퇴적에 요구되는 시간을 설정해도 좋다.
- [0152] CVD 처리는 감압 하에서 행해도 좋고, 진공 하에서 행해도 좋고, 가압 하에서 행해도 좋고, 또, 불활성 가스 분위기 하에서 행해도 좋다. 불활성 가스 분위기 하에서 행할 경우, 불활성 가스로서는 예를 들면 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 등을 들 수 있고, 질소를 사용해도 좋다.
- [0153] CVD법에서는 통상, 기체상의 유기 화합물을 캐리어 가스와 함께 입자에 접촉시키도록 유동시키면서 가열함으로써, 용이하게 기상 중에서 입자 상에 탄소를 퇴적 또는 흡착시킬 수 있다. 캐리어 가스의 종류, 유속, 유량 및 가열 온도는 사용하는 유기 화합물의 종류에 따라 적당히 조절한다. 캐리어 가스는 예를 들면 상기의 불활성 가스 등을 들 수 있고, 질소여도 좋고, 또, 산소 가스 또는 수소 가스와의 혼합물이어도 좋다.
- [0154] 그래핀의 평균 층수를 4 이하로 하는 관점에서 캐리어 가스의 유속은 예를 들면, 0.05~1.0m/분이어도 좋고,

0.32~0.64m/분이어도 좋다. 또한, 유기 화합물의 도입량을 캐리어 가스와 유기 화합물의 합계량에 대해서 1~30체적%여도 좋고, 5~20체적%여도 좋다.

[0155] 상기 입자 상에 탄소층을 피복하는 방법으로서, 유기 화합물을 함침법 등의 습식법으로 도입해서 탄화해도 좋다. 또한, 유기 화합물을 도입해서 CVD를 행하기 전에 유기 화합물을 함침해서 탄화해도 좋다. 함침하는 유기 화합물로서는 예를 들면, 탄화 수율이 높은 푸르푸릴알콜 등의 열중합성 모노머가 사용될 수 있다. 유기 화합물의 함침 방법은 유기 화합물이 액체이면 그대로, 또는 용매와 혼합해서 고체이면 용매에 용해해서 입자와 접촉시키는 등, 공지의 수단을 채용할 수 있다.

[0156] 제 1 공정 후 탄소 피복한 입자를 열처리하고, 탄소층을 탄화시켜서 입자의 표면에 고결정성의 탄소를 석출시켜도 좋다. 이렇게 함으로써, 얻어지는 분말 탄소 재료는 보다 고결정성이며 또한 고비표면적이 된다.

[0157] 탄소층의 탄화는 CVD 처리에 의해서도 진행할 수 있으므로, 상기 열처리는 CVD 처리시에 행해도 좋고, 다른 방법으로 행해도 좋다.

[0158] 열처리하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 고주파 유도 가열로 등을 사용해서 열처리를 행해도 좋다.

[0159] <제 2 공정>

[0160] 본 실시형태의 제 2 공정인 주형을 용해 제거하는 공정은 탄소 피복한 입자로부터 주형을 용해 제거하고, 셀형상체를 얻는 공정이다.

[0161] 주형의 용해 제거로서는 예를 들면, NaOH, KOH, LiOH, RbOH, CsOH 등의 알칼리 용액을 사용해도 좋다. 상기 알칼리 용액은 예를 들면, 1~5M의 농도의 것을 사용해도 좋다. 상기 알칼리 용액은 입자에 대해서 양론비의 30배 이상이어도 좋고, 50배 이상이어도 좋다. 양론비의 30배 이상이면, 주형의 입자의 잔존을 억제할 수 있다. 용해 제거할 때는 예를 들면, 상기 알칼리 용액 중에 탄소 피복한 입자를 넣고, 200~300℃의 열처리 온도에서 열처리해도 좋다. 이 때, 시료에 알칼리 용액을 균일하게 접촉시키기 위해서, 탄소 피복한 입자의 시료는 미리 분쇄해 두어도 좋다. 열처리시의 승온속도는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 200~300℃/시간이다. 열처리 시간(소정의 열처리 온도에서의 유지 시간)은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 1~5시간이다. 이 용해 제거의 공정은 복수회 행해도 좋다. 또한, 생성물을 분석하고, 그 결과에 의거하여 충분한 주형제거에 요구되는 조건을 설정할 수 있다.

[0162] 주형을 용해 제거한 후, 예를 들면, 셀형상체를 여과에 의해 회수해도 좋고, 진공 가열 건조에 의해 건조시켜도 좋다. 진공 가열 건조의 조건은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 진공 가열 건조 온도를 100~200℃로 할 수 있다. 또한, 진공 가열 건조 시간을, 예를 들면, 1~10시간으로 할 수 있다.

[0163] <제 3 공정>

[0164] 제 3 공정은 열처리하는 공정이다. 제 2 공정후, 제 3 공정을 거침으로써, 피복한 탄소의 결정성이 높아져서 안정화된다. 그 때문에, 분말 탄소 재료는 도전성, 내부식성, 및 고비표면적을 보다 높은 수준으로 구비하는 것이 된다.

[0165] 열처리 온도는 특별히 제한은 없지만, 1100~1850℃여도 좋고, 1550~1830℃여도 좋다. 열처리 온도가 1550℃ 이상이면, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 얻어질 수 있다. 또한, 1850℃ 이하이면, 잔존한 주형과 탄소가 반응하는 것을 막을 수 있다.

[0166] 열처리 시간(소정의 열처리 온도에서의 유지 시간)은 0.1~10시간이어도 좋고, 0.2~5시간이어도 좋고, 0.5~2시간이어도 좋다. 또한, 열처리 공정은 감압 하에서 행해도 좋다.

[0167] 상기 제 1 공정~제 3 공정을 갖는 방법에 의해, 평균 층수가 4 이하인 그래핀을 얻을 수 있다.

[0168] [전자 간섭 억제 재료의 제조 방법]

[0169] 본 개시의 일양태에 있어서, 유기물로서 성형체(발포체가 아님)를 사용할 경우, 전자 간섭 억제 재료는 적어도 1종의 유기물을 포함하는 모재와, 분말 탄소 재료와, 필요에 따라 배합되는 그 밖의 성분을 믹서 등에 의해 충분히 균일하게 혼합한 후, 디스퍼스, 니더, 3개 롤밀, 2축 가열롤, 2축 가열 압출 혼련 장치 등에 의해 혼련 처리를 행함으로써 얻어도 좋다. 혼련 처리는 가열하여 행해도 좋다. 그 때의 온도는 70℃ 이상 150℃ 이하여도 좋고, 75℃ 이상 120℃ 이하여도 좋다.

[0170] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료는 예를 들면, 상기 혼련 처리후, 냉각 고화시켜서, 커팅 밀, 볼 밀, 사이클론

밀, 해머 밀, 진동 밀, 커터 밀, 그라인더 밀, 스피드 밀 등에 의해 적당한 크기로 분쇄해서 사용해도 좋다.

[0171] 또한, 상기 혼련 처리후에 얻어지는 혼합물을 성형기로 50℃ 이상 100℃ 이하의 온도, 압력 0.5MPa 이상 1.5MPa 이하의 조건으로 프레스해서 시트상으로 성형해도 좋다.

[0172] 본 개시의 전자 간섭 억제 재료는 전파 흡수재, 노이즈 억제 시트, 반도체 밀봉재, 밀봉 시트, 전선의 피복재 등으로서 사용할 수 있다.

[0173] 본 개시의 일 실시형태로서, 예를 들면, 기관 상에 고정된 반도체 소자를 본 개시의 전자 간섭 억제 재료를 포함하는 반도체 소자 밀봉재로 밀봉함으로써, 수지 밀봉형의 전자부품을 얻을 수 있다.

[0174] 또한, 전자부품을 얻기 위해서는 공지의 성형 방법이 특별히 한정되지 않고 사용된다. 가장 일반적인 성형 방법 으로서는 저압 트랜스퍼 성형을 들 수 있지만, 사출 성형, 주형 성형, 압축 성형 등에 의한 성형도 가능하다.

[0175] 예를 들면, 트랜스퍼 성형법의 경우, 트랜스퍼 성형기에 의해 성형 금형 내에서 온도 150℃ 이상 200℃ 이하, 시간 20초 이상 200초 이하에서 가열 처리를 행하고, 성형 금형으로부터 성형품을 꺼내고, 경화를 완료시키기 위한 가열 처리를 온도 150℃ 이상 200℃ 이하, 2시간 이상 12시간 이하에서 행해도 좋다.

[0176] 또한, 압축 성형법의 경우, 우선, 성형틀의 상형에 반도체 소자를 실장한 기관을 공급함과 아울러, 하형의 캐비티 내에 본 개시의 전자 간섭 억제 재료를 공급한다. 이어서, 상하 양 형을 소요의 형 체결 압력으로 형 체결함으로써, 하형 캐비티 내에서 가열 용융된 전자 간섭 억제 재료에 반도체 소자를 실장한 기관을 침지한다. 그 후, 하형 캐비티 내의 가열 용융된 전자 간섭 억제 재료를 캐비티 저면부재로 압압하고, 감압 하, 소요의 압력을 가해서 압축 성형한다. 성형 조건은 온도 120℃ 이상 200℃ 이하, 압력 2MPa 이상 20MPa 이하여도 좋다.

[0177] 본 개시의 다른 양태에 있어서, 모재로서 무기물(B)을 사용할 경우, 전자 간섭용 재료는 다음과 같은 방법으로 얻어진다. 세라믹스의 원료분말에 적당한 유기 바인더 및 용제 등을 첨가 혼합하고, 이장물을 생성한다. 이 이장물을 종래 주지의 닥터 블레이드법 등을 채용해서 시트상으로 성형함으로써 세라믹 그린시트를 제작한다. 이 세라믹 그린시트를 소성함으로써 얻어진다. 분말 탄소 재료를 용매에 분산하고, 필요에 따라서 기타 성분을 포함하는 혼합 분산액에 얻어진 세라믹스를 침지시킴으로써 얻어도 좋다. 또한, 세라믹 그린시트가 될 수 있는 성분과, 분말 탄소 재료를 소성함으로써 얻어도 좋다.

[0178] 세라믹스가 될 수 있는 성분과, 분말 탄소 재료를 소성시킬 때의 조건은 특별히 한정되지 않고, 세라믹스가 될 수 있는 성분에 따라 적당히 조절해도 좋다. 불활성 가스 분위기 하에서 행해도 좋다. 소성 온도는 600℃~1800℃여도 좋고, 1000℃~1600℃여도 좋다.

[0179] 본 개시의 또 다른 양태에 있어서, 유기물 또는 무기물로서 발포체를 포함하는 전자 간섭 억제 재료는 분말 탄소 재료를 용매에 분산하고, 필요에 따라서 기타 성분을 포함하는 혼합 분산액에 발포체를 침지시킴으로써 얻어도 좋다. 또한, 발포체가 될 수 있는 성분과, 분말 탄소 재료와, 필요에 따라 배합되는 그 밖의 성분을 발포기에 의해 발포하는 방법 또는 가압 프레스로 성형후, 대기 중에서 소성함으로써 발포하는 방법 등, 이들의 방법으로 얻어도 좋다.

[0180] 이들을 발포시킬 때의 조건은 특별히 한정되지 않고, 발포체가 될 수 있는 성분에 따라 적당히 조절해도 좋다.

[0181] 실시예

[0182] 다음에 실시예에 의해, 본 개시를 구체적으로 설명하지만, 본 개시는 이들 예에 조금도 한정되는 것은 아니다.

[0183] [분말 탄소 재료의 제조]

[0184] <제조예 1>

[0185] (탄소 피복한 알루미늄 나노 입자의 제조)

[0186] 알루미늄 나노 입자(다이메이 가가쿠 고교사제 TM300, 결정상: γ-알루미늄, 평균 입경:7nm, 비표면적:220m²/g)와, 스페이서로서의 석영모래(센다이 와코 준야쿠 가부시기가이샤제)를 질량비 3:20(알루미늄 나노 입자:석영모래)으로 혼합했다. 이 때, 석영모래는 1M 염산에 12시간 담그고, 머플로에서, 공기중에서 800℃에서 2시간 가열하고, 180μm 간격의 체로 거른 것을 사용했다. 상기에서 조제한 알루미늄 나노 입자와 석영모래의 혼합물을 반응관(내경 37mm)에 넣고, 메탄을 탄소원으로 하는 CVD(메탄 CVD)를 행했다.

[0187] 메탄 CVD는 N₂ 가스의 유량을 224ml/분으로 조절한 조건 하에서 알루미늄 나노 입자를 10℃/분의 승온속도로 실

온으로부터 900℃까지 가열하고, 900℃에서 30분간 유지했다. 그 후, 캐리어 가스로서 N₂ 가스를 사용하고, 캐리어 gas와 메탄의 합계량에 대하여 20체적%의 메탄을 반응관에 도입하고, 900℃에서 2시간, 화학기상성장(CVD) 처리를 행했다. 이 때, 메탄 가스의 유량을 45ml/분, N₂ 가스의 유량을 179ml/분으로 조절했다. 그 후, 메탄 가스의 도입을 정지하고, N₂ 가스의 유량을 224ml/분으로 조절한 조건 하에서 900℃에서 30분간 유지한 후, 냉각하고, 탄소 피복한 알루미늄 나노 입자를 얻었다.

[0188] (주형의 용해 제거)

[0189] 테프론(등록상표)제의 오토 클레이브 용기에 탄소 피복한 알루미늄 나노 입자와, 5M의 NaOH(양론비의 50배 이상)를 넣고, 머플로를 사용해서 승온속도 250℃/시간으로 가열하고, 250℃에서 2시간 유지했다. 그 후, 자연 냉각한 후, 여과에 의해 회수하고, 150℃, 6시간의 진공 가열 건조로 건조시켜서 쉘형상체를 얻었다.

[0190] (열처리)

[0191] 상기 (주형의 용해 제거)에서 얻어진 쉘형상체를 깨뜨리고, 파편을 몇개 모아서 흑연제의 도가니에 넣어, 유도 가열로에 세팅했다. 반응관 내의 공기를 제거하기 위해서 오일 펌프로 진공 상태로 하고, 30분간 방치했다. 그 후, 반응관의 수냉 재킷에 물을 흘리고, 유도 가열로 게 내를 가열하고, 열처리를 행해서 분말 탄소 재료를 얻었다. 또한, 상기 열처리는 진공 하에서 행했다. 또한, 열처리 조건으로서는 처음에 실온으로부터 16.7℃/분으로 1000℃까지 60분간에 걸쳐서 승온하고, 이어서 5℃/분으로 1800℃까지 160분간에 걸쳐서 승온한 후, 1800℃에서 60분간 가열하고, 그 후, 실온까지 자연 냉각하고, 분말 탄소 재료 1(제 2 쉘형상체)을 얻었다.

[0192] <제조예 2>

[0193] (탄소 피복한 알루미늄 나노 입자의 제조)

[0194] 알루미늄 나노 입자(다이메이 가가쿠 고교사제 TM300, 결정상: γ-알루미늄, 평균 입경:7nm, 비표면적:220m²/g)와, 스페이서로서의 석영모래(센다이와코 준야쿠 가부시기가이샤제)를 질량비 3:20(알루미늄 나노 입자:석영모래)으로 혼합했다. 이 때, 석영모래는 1M 염산에 12시간 담그고, 머플로에서, 공기중에서 800℃에서 2시간 가열하고, 180μm 간격의 체로 거른 것을 사용했다. 상기에서 조제한 알루미늄 나노 입자와 석영모래의 혼합물을 반응관(내경 37mm)에 넣고, 메탄을 탄소원으로 하는 CVD(메탄 CVD)를 행했다.

[0195] 메탄 CVD는 N₂ 가스의 유량을 224ml/분으로 조절한 조건 하에서 알루미늄 나노 입자를 10℃/분의 승온속도로 실온으로부터 900℃까지 가열하고, 900℃에서 30분간 유지했다. 그 후, 캐리어 가스로서 N₂ 가스를 사용하고, 캐리어 gas와 메탄의 합계량에 대하여 20체적%의 메탄을 반응관에 도입하고, 900℃에서 6시간, 화학기상성장(CVD) 처리를 행했다. 이 때, 메탄 가스의 유량을 45ml/분, N₂ 가스의 유량을 179ml/분으로 조절했다. 그 후, 메탄 가스의 도입을 정지하고, N₂ 가스의 유량을 224ml/분으로 조절한 조건 하에서 900℃에서 30분간 유지한 후, 냉각하고, 탄소 피복한 알루미늄 나노 입자를 얻었다.

[0196] (주형의 용해 제거)

[0197] 제조예 1과 동일한 조작을 행했다.

[0198] (열처리)

[0199] 제조 방법 1과 동일한 조작에 의해, 분말 탄소 재료 2(제 2 쉘형상체)를 얻었다.

[0200] <비교 제조예 1>

[0201] (탄소 피복한 알루미늄 나노 입자의 제조)

[0202] 알루미늄 나노 입자(다이메이 가가쿠 고교사제 TM300, 결정상: γ-알루미늄, 평균 입경:7nm, 비표면적:220m²/g)와, 스페이서로서의 석영모래(센다이 와코 준야쿠 가부시기가이샤제)를 질량비 3:20(알루미늄 나노 입자:석영모래)으로 혼합했다. 이 때, 석영모래는 1M 염산에 12시간 담그고, 머플로에서, 공기중에서 800℃에서 2시간 가열하고, 180μm 간격의 체로 거른 것을 사용했다. 상기에서 조제한 알루미늄 나노 입자와 석영모래의 혼합물을 반응관(내경 37mm)에 넣고, 메탄을 탄소원으로 하는 CVD(메탄 CVD)를 행했다.

[0203] 메탄 CVD는 N₂ 가스의 유량을 224ml/분으로 조절한 조건 하에서 알루미늄 나노 입자를 10℃/분의 승온속도로 실온으로부터 950℃까지 가열하고, 950℃에서 30분간 유지했다. 그 후, 캐리어 가스로서 N₂ 가스를 사용하고, 캐

리어 가스와의 합계량에 대하여 20체적%의 메탄을 반응관에 도입하고, 950℃에서 20시간, 화학기상성장(CVD) 처리를 행했다. 이 때, 메탄 가스의 유량을 45ml/분, N₂ 가스의 유량을 179ml/분으로 조절했다. 그 후, 메탄 가스의 도입을 정지하고, N₂ 가스의 유량을 224ml/분으로 조절한 조건 하에서 950℃에서 30분간 유지한 후, 냉각해서 탄소 피복한 알루미늄 나노 입자를 얻었다.

(주형의 용해 제거)

제조예 1과 동일한 조작을 행했다.

(열처리)

제조 방법 1과 동일한 조작을 행하고, 분말 탄소 재료 3(제 2 셀형상체)을 얻었다.

[분말 탄소 재료의 측정 평가]

얻어진 분말 탄소 재료에 대해서 이하의 항목의 측정 평가를 행했다. 이들의 측정 평가 결과를 표 1에 정리해서 나타낸다.

<비표면적(BET 비표면적)>

얻어진 분말 탄소 재료를 150℃에서 6시간 진공 가열 건조한 후, 고정밀도 자동 가스/증기 흡착량 측정 장치 「BEL SORP MAX」(니폰 벨 가부시키키가이샤제)를 사용해서 측정한 질소 흡착 등온선으로부터 다점법으로 비표면적을 구했다.

<그래핀의 평균 층수>

상술의 방법에 의해 구한 비표면적으로부터 하기 식에 의해 그래핀의 평균 층수를 구했다.

그래핀의 평균 층수=2627(m²/g)/비표면적(m²/g)

<구멍의 용적>

얻어진 분말 탄소 재료를 150℃에서 6시간 진공 가열 건조한 후, 고정밀도 자동 가스/증기 흡착량 측정 장치 「BEL SORP MAX」(니폰 벨 가부시키키가이샤제)를 사용해서 질소 흡착 등온선 측정을 행하고, 상대압력(P/P₀)이 0.96인 흡착량으로부터 재료질량당 구멍의 용적을 구했다.

표 1

		BET 비표면적 [m ² /g]	그래핀의 평균 층수	구멍의 용적 [cc/g]
제조예 1	분말탄소재료 1	1690.0	1.6	2.7
제조예 2	분말탄소재료 2	836.6	3.1	1.3
비교 제조예1	분말탄소재료 3	451.4	5.8	0.7

[전자 간섭 억제 재료의 제조]

전자 간섭 억제 재료의 제조에 사용한 표 2 및 3에 기재된 각 성분의 상세는 이하와 같다.

[유기물]

· 에폭시 수지:EPICLON N670;크레졸 노볼락형 에폭시 수지;DIC Corporation제, 에폭시 당량:210

[무기물]

· 실리카:FB105;덴카(주)제, 평균 입경:12μm

[탄소 재료]

· 카본블랙(CB):TPK1227R;카봇사제, 평균 입경:0.1μm

· 카본 나노튜브(CNT):LUCAN;LG사제:평균 섬유길이: 30μm, 평균 섬유지름: 0.02μm

- [0227] [첨가제]
- [0228] · 경화제: BRG-557; 페놀노블락 수지; 아이카 고교(주)제
- [0229] · 경화 촉진제: 큐어졸 C11Z; 이미다졸 화합물; 시코쿠 카세이(주)제
- [0230] · 난연제: 라비톨(포스파젠계 난연제) FP100; 미즈이 카가쿠 파인(주)제
- [0231] 또한, 전자 간섭 억제 재료의 제조에 사용한 표 2 및 3에 기재된 분말 탄소 재료 1~3은 각각 제조예 1 및 2, 및 비교 제조예 1에서 얻어진 분말 탄소 재료 1~3의 분쇄품이며, 모두 분말 탄소 재료 1~3을 각각 분쇄 분급하고, 평균 입경 10 μ m로 조제한 것을 사용했다.
- [0232] <실시에 1~3 및 비교예 1~5>
- [0233] 표 2에 기재된 종류 및 배합량의 각 성분을 헨셀 믹서에 투입하고, 혼합한 후, 110℃로 가열된 2축 롤 혼련 장치에 투입하고, 균일해질 때까지 가열 혼련 작업을 행했다. 그 다음에, 얻어진 가열 혼련물을 냉간 롤에 투입하고, 시트상으로 잡아 늘린 후에 분쇄해서 전자 간섭 억제 재료 조성물을 얻었다. 얻어진 전자 간섭 억제 재료 조성물을 두께 0.5mm, 1.0mm 또는 25mm의 성형체에 압축 성형하여(온도: 175℃, 압력: 10MPa), 전자 간섭 억제 재료를 얻었다.
- [0234] <실시에 4>
- [0235] 플라스크에 아디프산, 디에틸렌글리콜, 및 트리메틸올프로판올을 넣고, 120℃에서 가열해서 혼합후, 트리이소프로필타테이트를 첨가하고, 240℃에서 감압 탈수해서 아디프산계 폴리에스테르폴리올을 조제했다.
- [0236] 상기 아디프산계 폴리에스테르폴리올 10질량부, 테레프탈산계 폴리에스테르 폴리올 「테폴 250」(옥사이드(OXID)사제) 70질량부, 에틸렌디아민계 폴리에테르폴리올 「AE-300」(미즈이 카가쿠 폴리우레탄(주)제) 20질량부, 난연제 「TMCP」(다이하치 가가쿠 고교(주)제) 15질량부, 정포제 「L-5340」(니폰 유니카(주)제) 1질량부, 촉매 「KL-31」(Kao Corporation제) 2.5질량부, 발포제 「HFC-245fa」 35질량부, 물 1.5부를 혼합하고, 폴리올 혼합물을 얻었다.
- [0237] 얻어진 폴리올 혼합물과, 이소시아네이트 「스미돌 44V20」(스미카 바이엘 우레탄(주)제)의 우레탄 인덱스가 105가 되도록 조제 혼합 교반하고, 얻어진 혼합물을 금형에 넣고 440mm×440mm×25mm의 사이즈로 성형하여 경질 폴리우레탄 폼(발포 폴리우레탄)을 얻었다. 또한, 별도, 동일한 조작에 의해 440mm×440mm×25mm의 사이즈로 성형한 경질 폴리우레탄 폼을 얻고, 그것을 440mm×440mm×0.5mm, 또는 440mm×440mm×1.0mm로 잘라냈다.
- [0238] 그 다음에, 우레탄계 에멀전 「슈퍼 플렉스」(다이이치 고교 세이야쿠(주)제) 10000mL에 제조예 1에서 얻어진 분말 탄소 재료 1을 1질량부 혼합한 혼합 분산액 1을 제작하고, 그 혼합 분산액 1에 얻어진 발포 폴리우레탄을 실온에서 30분 침지후, 120℃에서 120분 가열, 건조시켜서, 발포 폴리우레탄의 표면에 분말 탄소 재료가 국재하는 전자 간섭 억제 재료를 얻었다.
- [0239] <실시에 5 및 비교예 6~8>
- [0240] 실시예 4에 있어서, 분말 탄소 재료 1을 사용한 대신에, 실시예 5에 있어서는 분말 탄소 재료 2를 사용하고, 비교예 6에 있어서는 분말 탄소 재료 3을 사용하고, 비교예 7에 있어서는 카본블랙(CB)을 사용하고, 비교예 8에 있어서는 카본 나노튜브(CNT)를 사용한 것 이외는 동일한 조작으로 발포 폴리우레탄의 표면에 탄소 재료가 국재하는 전자 간섭 억제 재료를 얻었다.
- [0241] <실시에 6>
- [0242] 실시예 4에서 제조한 폴리올 혼합물 50질량부와, 이소시아네이트 「스미돌 44V20」(스미카 바이엘 우레탄(주)제) 50질량부와, 제조예 1에서 얻어진 분말 탄소 재료 1을 1질량부를, 자동 혼합형 사출 발포기(형식: MU-203S, 형번: 6-018, 폴리우레탄 엔지니어링사제)에 투입하고, 실시예 4와 동일한 성형 조건으로 발포시켜서 440mm×440mm×0.5mm, 440mm×440mm×1.0mm, 또는 440mm×440mm×25mm의 분말 탄소 재료를 포함하는 발포 폴리우레탄인 전자 간섭 억제 재료를 얻었다.
- [0243] <비교예 9~11>
- [0244] 실시예 6에 있어서, 분말 탄소 재료 1을 사용한 대신에, 비교예 9에 있어서는 분말 탄소 재료 3을 사용하고, 비교예 10에 있어서는 카본블랙(CB)을 사용하고, 비교예 11에 있어서는 카본 나노튜브(CNT)를 사용한 것 이외는

동일한 조작으로 전자 간섭 억제 재료를 얻었다.

[0245] <실시에 7>

[0246] 실시예 4에 있어서, 발포 폴리우레탄을 사용한 대신에, 세라믹스 소결 다공질체 「FA120」(후지 케미컬(주)제, 알루미늄나질, 평균 기공 지름 100 μ m, 평균 기공률 45-50%)을 사용한 것 이외는 동일한 조작으로 세라믹스 소결 다공질체(발포체)의 표면에 분말 탄소 재료가 국제하는 전자 간섭 억제 재료를 얻었다.

[0247] <비교예 12>

[0248] 실시예 7에 있어서, 분말 탄소 재료 1을 사용한 대신에, 카본 나노튜브(CNT)를 사용한 것 이외는 동일한 조작으로 세라믹스 소결 다공질체의 표면에 탄소 재료가 국제하는 전자 간섭 억제 재료를 얻었다.

[0249] [전자 간섭 억제 재료의 측정 평가]

[0250] 얻어진 전자 간섭 억제 재료에 대해서 이하의 항목의 측정 평가를 행했다. 이들의 측정 평가 결과를 표 2 및 3에 정리해서 나타낸다.

[0251] 또한, 표 3의 「탄소 재료의 존재 영역」에 있어서, 「표면」은 전자 간섭 억제 재료의 표면에 탄소 재료가 국제하는 경우를 나타내고, 「전체」는 전자 간섭 억제 재료의 내부 및 표면(전자 간섭 억제 재료 전체)에 탄소 재료가 존재하는 것을 나타낸다.

[0252] <분말 탄소 재료의 함유량(질량%)>

[0253] 분말 탄소 재료의 함유량은 「탄소 재료의 존재 영역」이 「전체」인 경우(실시에 1~3, 실시예 6, 비교예 1~5, 비교예 9~11)는 그 배합 비율로부터, 「표면」인 경우(실시에 4, 실시예 5, 실시예 7, 비교예 6~8, 비교예 12)는 표면의 탄소 재료 도입 전후의 질량 증가분으로부터 구했다.

[0254] <체적저항>

[0255] 두께 1.0mm로 성형한 전자 간섭 억제 재료를 사용하고, JIS K-6911:2006에 준해서 150℃에 있어서의 체적저항을 측정했다.

[0256] <전자파 흡수 성능(주파수 10GHz, 근방계 측정계)>

[0257] 두께 0.5mm로 성형한 전자 간섭 억제 재료를 고주파 발전 디바이스와 수신용 안테나 사이에 설치하고, 주파수 10GHz의 전자파를 발생시켰을 때의 전자파 강도를 상기 성형체가 있는 경우와 없는 경우에서 측정하고, 그 비(전자 간섭 억제 재료로 전자파 흡수했을 때의 전자파 강도/전자 간섭 억제 재료가 없을 때의 전자파강도)를 dB 단위로 전자파 흡수 성능으로 했다.

[0258] 또한, 전자파 강도는 「전자 정보 통신 학회 논문지 B Vol.J97-B No.3 pp.279-285」에 준해서 측정했다.

[0259] <전자파 흡수 성능(주파수 5GHz, 원방계 측정계)>

[0260] 반사 방지용 전파 흡수체 상에 두께 1mm의 동판(600mm×600mm)을 설치하고, 금속판 상에 두께 25mm로 성형한 전자 간섭 억제 재료(440mm×440mm)를 설치했다. 그 다음에, 네트워크 애널라이저에 케이블을 통해 안테나를 부착하고, 한쪽의 안테나로부터 주파수 5GHz의 전자파를 송신하고, 상기 전자 간섭 억제 재료와 그 아래에 놓여진 금속판으로 반사시키고, 다른 한쪽의 안테나에서 수신함으로써 전자파 강도를 측정했다. 또한, 금속판 상에 상기 전자 간섭 억제 재료를 설치하지 않고, 상기 와 동일한 조작으로 전자파를 복사하여 전자파 강도를 측정했다. 이들의 비(전자 간섭 억제 재료로 전자파 흡수했을 때의 전자파 강도/전자 간섭 억제 재료가 없을 때의 전자파 강도)를 dB 단위로 전자파 흡수 성능으로 했다.

[0261] 또한, 전자파 강도는 「가고시마현 공업 기술 센터 연구 보고 No.15(2001),pp53-61」에 준해서 측정했다.

표 2

조성[질량비]										측정평가		
모재					탄소재료					전자파 흡수 성능 [dB]		
유기물												
열경화성 수지	경화제	축진제	난연제	무기물	분말탄소 재료 1	분말탄소 재료 2	분말탄소 재료 3	CB	CNT	체적저항 [Ω·cm]	10GHz ^{*1}	5GHz ^{*2}
에폭시 수지	페놀 수지	이미다졸	포스파젠	실리카								
실시예 1	13.3	6.2	0.4	10	70	0.2	-	-	-	1.0×10 ¹²	10	5
실시예 2	13.3	6.2	0.4	10	70	0.4	-	-	-	1.0×10 ⁹	20	8
실시예 3	13.3	6.2	0.4	10	70	-	0.2	-	-	1.0×10 ⁹	10	5
비교예 1	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	0.2	-	1.0×10 ¹⁴	5	2
비교예 2	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	-	0.3	1.0×10 ¹⁴	0	0
비교예 3	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	-	1	1.0×10 ¹⁴	3	1
비교예 4	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	-	-	1.0×10 ⁶	9	3
비교예 5	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	-	1	30	-	-

*1: 근방계 측정계
*2: 원방계 측정계

표 3

	조성		측정평가			
	탄소재료	탄소재료 의 존재영역 ^{*3}	분말탄소 재료의 함유량 [질량%]	체적저항 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	전자파흡수성능[dB]	
					10GHz ^{*1}	5GHz ^{*1}
실시예 4	분말탄소재료 1	표면	0.3	1.0×10^3	20	10
실시예 5	분말탄소재료 2	표면	0.3	1.0×10^3	18	9
비교예 6	분말탄소재료 3	표면	0.3	1.0×10^2	7	6
비교예 7	CB	표면	0.3	1.0×10^2	1	2
비교예 8	CNT	표면	0.3	100	15	8
실시예 6	분말탄소재료 1	전체	1	1.0×10^5	19	9
비교예 9	분말탄소재료 3	전체	1	1.0×10^2	5	5
비교예 10	CB	전체	1	30	1	1
비교예 11	CNT	전체	1	30	10	6
실시예 7	분말탄소재료 1	표면	0.3	1.0×10^3	20	10
비교예 12	CB	표면	0.3	1.0×10^2	5	5

*1: 근방계 측정계

*2: 원방계 측정계

*3: 「표면」은 전파 간섭 억제 재료의 표면에 탄소재료가 국재하는 경우를 나타내고,
「전체」는 전파 간섭 억제 재료의 내부 및 표면(전자 간섭 억제 재료 전체)에
탄소재료가 국재하는 것을 나타낸다.

[0263]

[0264] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1~3의 전자 간섭 억제 재료는 전파 흡수 성능이 좋다. 또한, 높은 체적저항을 갖는 점에서 근방계에서의 전자 간섭 억제 성능도 좋다고 할 수 있다.

[0265] 또한, 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 4~7의 전자 간섭 억제 재료는 전파 흡수 성능이 좋다.