



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I726963 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：105142907

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : **H05K9/00 (2006.01)**

(30)優先權：2015/12/25	日本	2015-255333
2015/12/25	日本	2015-255340
2015/12/25	日本	2015-255341

(71)申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：長宗勉 NAGAMUNE, TSUTOMU (JP)；堅田有信 KATADA, ARINOBU (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

TW	200800606A	WO	2008/126690A1
WO	2014/200035A1	WO	2015/093600A1

審查人員：黃雲斌

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 71 頁

(54)名稱

電磁波吸收材料及電磁波吸收體

(57)摘要

一種吸收大於 20GHz 的頻率區域的電磁波之電磁波吸收材料，係含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料，將絕緣材料的含量設作 100 質量份時，纖維狀碳奈米結構體的含量 C 為 5 質量份以上且 15 質量份以下，或是纖維狀碳奈米結構體從吸附等溫線所得到的 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，含量 C 為 0.3 質量份以上且 0.8 質量份以下。

I726963

發明摘要

※ 申請案號： **105142907**

※ 申請日： **105/12/23**

※IPC 分類： **H05K 9/00** (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

電磁波吸收材料及電磁波吸收體

【中文】

一種吸收大於 20GHz 的頻率區域的電磁波之電磁波吸收材料，係含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料，將絕緣材料的含量設作 100 質量份時，纖維狀碳奈米結構體的含量 C 為 5 質量份以上且 15 質量份以下，或是纖維狀碳奈米結構體從吸附等溫線所得到的 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，含量 C 為 0.3 質量份以上且 0.8 質量份以下。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

電磁波吸收材料及電磁波吸收體

【技術領域】

【0001】本發明係有關於電磁波吸收材料及電磁波吸收體，特別是有關於含有絕緣材料及導電材料之電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

【先前技術】

【0002】以往，在電氣領域、通信領域等，已知將在樹脂等的絕緣材料調配導電材料而成之複合材料利用作為電磁波的吸收材料。在這些領域，使用頻率會按照用途而異，但是往往在實際使用環境，會產生必要的頻率區域以外之頻率區域的電磁波而成為雜訊。因此，認為必須不使必要的頻率之電磁波衰減，另一方面，能夠使不需要的頻率之電磁波衰減之電磁波吸收材料為必要的。

【0003】例如，有提案揭示一種雜訊抑制體，其係含有導電材料及絕緣材料之雜訊抑制體，不使低頻率區域的電磁波衰減，但是能夠使較高頻率區域的電磁波衰減(例如，參照專利文獻 1)。又，有提案揭示一種電磁波吸收材料，其係含有導電材料及絕緣材料之電磁波吸收材料，能夠吸收 1GHz 以上的頻率區域之電磁波(例如，參照專利文獻 2)。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】

[專利文獻 1] 日本特開 2010-87372 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2003-158395 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

【0005】 在此，近年來，被使用在各種應用領域之電磁波的頻率係移行至更高頻率區域側，對能夠吸收更高頻率的電磁波之電磁波吸收材料的需求逐漸提高。但是，針對更高的頻率區域之電磁波的吸收能力，在專利文獻 1 的雜訊抑制體和專利文獻 2 的電磁波吸收材料，未具體地研討且其效果完全不清楚。

【0006】 因此，本發明之目的，係提供一種能夠吸收高頻率區域的電磁波之電磁波吸收材料及具備由此種電磁波吸收材料所構成的電磁波吸收層之電磁波吸收體。

用以解決課題之手段

【0007】 本發明者等，係將達成上述目的作為目標而進行專心研討。而且，本發明者等發現藉由將許多導電材料之中特別是纖維狀碳奈米結構體調配在電磁波吸收材料，而且，藉由使相對於絕緣材料之纖維狀碳奈米結構體的含量成為特定範圍內，能夠充分地提高所得到的電磁波吸收材料在大於 20GHz 的高頻率區域之電磁波吸收能力，而完成了本申請案的發明。

【0008】 亦即，本發明之目的，係有利於解決上述課題，本發明之電磁波吸收材料，係含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料，其特徵在於：將前述絕緣材料的含量設作 100 質量份時

之前述纖維狀碳奈米結構體的含量 C 為 5 質量份以上且 15 質量份以下，或是前述纖維狀碳奈米結構體從吸附等溫線所得到的 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，前述含量 C 為 0.3 質量份以上且 0.8 質量份以下，而且吸收大於 20GHz 的頻率區域的電磁波。藉由使纖維狀碳奈米結構體的含量成為上述特定範圍內，能夠充分地提高電磁波吸收材料對大於 20GHz 的高頻率區域的電磁波之吸收能力。

【0009】又，本發明之電磁波吸收材料，其前述絕緣材料為絕緣性高分子，此絕緣性高分子係以含有以下(a)、(b)的任一者為佳：(a)熱可塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂、及(b)橡膠及/或彈性體。電磁波吸收材料若含有上述(a)或(b)之絕緣性高分子，使電磁波吸收材料對大於 20GHz 的高頻率區域的電磁波之吸收能力進一步提升之同時，能夠提高電磁波吸收材料的泛用性。

【0010】而且，本發明之電磁波吸收材料，其前述纖維狀碳奈米結構體的含量 C 為 5 質量份以上且 15 質量份以下時，前述纖維狀碳奈米結構體係以多層奈米碳管為佳。在製造電磁波吸收材料時，藉由使用多層奈米碳管，能夠提高電磁波吸收材料的製造效率。

【0011】而且，本發明的目的係有利於解決上述課題，本發明之電磁波吸收體，其特徵在於具備使用上述的電磁波吸收材料而形成之電磁波吸收層。藉由具備使用纖維狀碳奈米結構體的含量為上述特定範圍內之電磁波吸收材料而形成之電磁波吸收層，係能夠充分地提高電磁波吸收體對大於 20GHz 的

高頻率區域的電磁波之吸收能力。

【0012】又，本發明之目的係有利於解決上述課題，本發明之電磁波吸收體，其特徵在於具備複數層含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料之電磁波吸收層，在複數個前述電磁波吸收層的各層所含有的纖維狀碳奈米結構體及/或絕緣材料，為相同或不同種類，將複數個前述電磁波吸收層，從對電磁波の入射側為較遠側起設作第 1 電磁波吸收層、第 2 電磁波吸收層．．．、第 n 電磁波吸收層，將在複數個前述電磁波吸收層的各層之前述絕緣材料的含量設作 100 質量份時的前述纖維狀碳奈米結構體的含量各自設作 A1 質量份、A2 質量份、．．．An 質量份時，成立下式(1-1)或(1-2)、及(2)或(3)，

$$5 \leq A1 \leq 15 \quad \cdot \cdot \cdot (1-1)$$

前述纖維狀碳奈米結構體係顯示從吸附等溫線所得到的 t-曲線(t-plot)為朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時， $0.3 \leq A1 \leq 0.8 \quad \cdot \cdot \cdot (1-2)$

$$n \text{ 為 } 2 \text{ 時、} A1 > A2 \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

$$n \text{ 為 } 3 \text{ 以上的自然數時，} A1 > A2 \geq \cdot \cdot \cdot \geq A_n \quad \cdot \cdot \cdot (3)$$

而且，構成電磁波吸收體之全部層之中，在第 1 電磁波吸收層之處纖維狀碳奈米結構體的含量為最多。

藉由此種構成，能夠進一步提升電磁波吸收體的電磁波吸收能力。

【0013】又，依照本發明之電磁波吸收體，前述絕緣材料為絕緣性高分子，此絕緣性高分子係以以下(a)、(b)的任一者為佳：(a)熱可塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂、(b)橡膠及/

或彈性體。電磁波吸收體係含有上述(a)或(b)之絕緣性高分子時，使電磁波吸收體對大於 20GHz 的高頻率區域的電磁波之吸收能力進一步提升之同時，能夠提高電磁波吸收材料的泛用性。

【0014】而且，依照本發明之電磁波吸收體，前述條件(1-1)為成立時，前述纖維狀碳奈米結構體係以多層奈米碳管為佳。藉由將多層奈米碳管使用在電磁波吸收體，能夠提高電磁波吸收體的製造效率。

【0015】又，依照本發明之電磁波吸收體，較佳是在前述電磁波的人射側的最表面，進一步具備絕緣層。此種電磁波吸收體，係對大於 20GHz 等之高頻率區域具有更優異的電磁波吸收能力，而且具有優異的耐久性。

【0016】又，依照本發明之電磁波吸收體，總厚度係以 1 μ m 以上且 500 μ m 以下為佳。藉由使電磁波吸收體的總厚度成為前述範圍，能夠充分地確保在高頻率區域之電磁波吸收能力，而且亦能夠充分地確保成形為膜狀時之自立性。

發明效果

【0017】依照本發明，能夠提供一種能夠吸收大於 20GHz 的高頻率區域的電磁波之電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

【圖式簡單說明】

【0018】

第 1 圖係顯示典型的 t-曲線的一個例子之圖表。

【實施方式】

用以實施發明之形態

【0019】 以下，詳細地說明本發明的實施形態。

本發明之電磁波吸收材料及電磁波吸收體，係含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料，沒有特別限定而能夠使用在次世代無線 LAN、汽車雷達煞車系統、光傳送裝置、及微波通信機器等的電磁波吸收體。而且，本發明之電磁波吸收材料及電磁波吸收體，係在大於 20GHz 的高頻率區域具有優異的電磁波吸收能力。

【0020】 (電磁波吸收材料)

在此，本發明之電磁波吸收材料，係含有纖維狀碳奈米結構體。而且，此種電磁波吸收材料，係將絕緣材料的含量設為 100 質量份時之纖維狀碳奈米結構體的含量 C 為 5 質量份以上且 15 質量份以下，或是纖維狀碳奈米結構體從吸附等溫線所得到的 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，含量 C 必須為 0.3 質量份以上且 0.8 質量份以下。而且，依照本發明之電磁波吸收材料，通常能夠吸收大於 20GHz 的高頻率區域的電磁波。

【0021】 又，通常針對含有纖維狀碳奈米結構體之複合材料的電磁波吸收，已知如以下的事項。首先，若對含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料之複合材料照射電磁波，在複合材料中，電磁波在纖維狀碳奈米結構體之間重複被反射致使電磁波衰減。而且，在纖維狀碳奈米結構體將電磁波反射時，纖維狀碳奈米結構體係將電磁波吸收且轉換成為熱量。

在此，因為電磁波的能量係頻率越高變為越大，為了提高在高頻率區域之電磁波吸收能力，認為纖維狀碳奈米結構體的

含量為越多有效。

但是，本發明者等係將對相對於絕緣材料 100 質量份之纖維狀碳奈米結構體的調配量進行各種調節而調查在高頻率區域的電磁波吸收能力。其結果、本發明者等係出乎意料地新發現在能夠實現上述的含量之調配量範圍，能夠顯著地提升在此種高頻率區域之電磁波吸收能力。

又，在本說明書，在製造電磁波吸收材料時之各材料的調配量，係與在製造後的電磁波吸收材料所含有的各材料之含量相等。

【0022】<纖維狀碳奈米結構體>

作為在本發明之電磁波吸收材料所使用的纖維狀碳奈米結構體，係沒有特別限定，能夠使用所有纖維狀碳奈米結構體。而且，作為纖維狀碳奈米結構體，係沒有特別限定，可只使用由奈米碳管(以下，有稱為「CNT」之情形)所構成者，亦可使用 CNT、與 CNT 以外的纖維狀碳奈米結構體之混合物。更具體地，作為能夠使用在本發明之電磁波吸收材料之纖維狀碳奈米結構體，可舉出從吸附等溫線所得到的 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體、其它纖維狀碳奈米結構體等。

又，在本說明書，「纖維狀碳奈米結構體」係通常指外徑(纖維徑)小於 $1\mu\text{m}$ 的纖維狀碳材料。而且，在本說明書，所謂「纖維」或「纖維狀」，係通常指縱橫比為 5 以上之結構體。又，縱橫比係能夠藉由使用穿透式電子顯微鏡而測定隨機選擇的纖維狀碳奈米結構體 100 條的直徑及長度，算出直徑與長度

之比(長度/直徑)的平均值來求取。

【0023】[t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體]

作為 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，係只要從吸附等溫線所得到的 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀，就沒有特別限定，例如能夠使用 CNT、氣相成長碳纖維等。這些可單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。若使用 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，纖維狀碳奈米結構體彼此不容易凝聚，又能夠減低用以發揮所需要的性能之必要的添加量。藉此，能夠得到在大於 20GHz 的高頻率區具有優異的電磁波吸收能力、導電性等且具有優異的耐久性之電磁波吸收材料。

【0024】尤其是作為 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，係以具有 CNT 之纖維狀碳奈米結構體為佳。而且，作為在 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體所含有的 CNT，係以未施行開口處理之 CNT 為佳。

【0025】在本說明書，所謂「t-曲線為顯示朝上凸起的形狀」，係意味著從吸附等溫線所得到之 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀。

在此，通常所謂吸附，係指氣體分子從氣相被固體表面奪取之現象，從其原因，能夠分類成為物理吸附及化學吸附。而且，在取得 t-曲線所使用的氮氣吸附法，係利用物理吸附。又，通常吸附溫度為一定時，吸附在纖維狀碳奈米結構體之氮氣分子的數目，係壓力越大變為越多。又，將以相對壓(吸附平衡

狀態的壓力 P 與飽和蒸氣壓 P_0 之比)為橫軸、以氮氣吸附量為縱軸標繪而成者稱為「等溫線」，將邊使壓力增加邊測定氮氣吸附量時稱為「吸附等溫線」，將邊使壓力減少邊測定氮氣吸附量時稱為「脫附等溫線」。

而且， t -曲線，係在使用氮氣吸附法而測得的吸附等溫線，藉由將相對壓轉換成為氮氣吸附層的平均厚度 $t(\text{nm})$ 來得到。亦即，藉由從將氮氣吸附層的平均厚度 t 對相對壓 P/P_0 標繪而成之已知的標準等溫線，求取對應相對壓之氮氣吸附層的平均厚度 t 而進行上述變換，來得到纖維狀碳奈米結構體的 t -曲線(依據 deBoer 等人的 t -曲線法)。

【0026】在此，將在表面具有細孔之試料典型的 t -曲線顯示在第 1 圖。表面具有細孔之試料中，氮氣吸附層的成長，係分類成為以下(1)~(3)的過程。而且，依照在下述(1)~(3)的過程，如第 1 圖顯示，在 t -曲線的斜率產生變化。

(1)氮分子在全表面之單分子吸附層形成過程

(2)多分子吸附層形成及伴隨其之在細孔內的毛管凝縮填充過程

(3)細孔被氮充滿後，在外觀上為非多孔性表面形成多分子吸附層之過程

【0027】而且，在本發明所使用的纖維狀碳奈米結構體之 t -曲線，係如第 1 圖顯示，在氮氣吸附層的平均厚度 t 較小的區域，相對於曲線係位於通過原點之直線上， t 一旦變大，曲線係成為從此直線朝下偏移的位置且顯示朝上凸起的形狀。此種 t -曲線的形狀，係顯示內部比表面積對纖維狀碳奈米結構體

的總比表面積之比例較大，且在構成纖維狀碳奈米結構體之碳奈米結構體形成有許多開口，其結果，纖維狀碳奈米結構體係不容易凝聚。

【0028】又，纖維狀碳奈米結構體的 t -曲線之彎曲點，係以滿足 $0.2 \leq t(\text{nm}) \leq 1.5$ 之範圍為佳，以滿足 $0.45 \leq t(\text{nm}) \leq 1.5$ 之範圍為較佳，以滿足 $0.55 \leq t(\text{nm}) \leq 1.0$ 之範圍為更佳。 t -曲線的彎曲點之位置若為上述範圍，纖維狀碳奈米結構體更不容易凝聚而能夠獲得一種電磁波吸收材料，其能夠形成具有更優異的高頻率區域的電磁波的吸收特性之電磁波吸收層。

在此，所謂「彎曲點的位置」，係指前述(1)的過程的近似直線 A、與前述(3)的過程的近似直線 B 之交點。

【0029】而且，纖維狀碳奈米結構體之從 t -曲線所得到之內部比表面積 $S2$ 對總比表面積 $S1$ 之比($S2/S1$)，係以 0.05 以上且 0.30 以下為佳。 $S2/S1$ 若為 0.05 以上且 0.30 以下，纖維狀碳奈米結構體不容易進一步凝聚而能夠獲得一種電磁波吸收材料，其能夠形成具有更優異的高頻率區域的電磁波的吸收特性之電磁波吸收層。

又，纖維狀碳奈米結構體的總比表面積 $S1$ 及內部比表面積 $S2$ ，係沒有特別限定，個別地， $S1$ 係以 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下為佳，以 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 以下為更佳。另一方面， $S2$ 係以 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $540\text{m}^2/\text{g}$ 以下為佳。

在此，纖維狀碳奈米結構體的總比表面積 $S1$ 及內部比表面積 $S2$ ，係能夠從其 t -曲線求取。具體而言，係首先各自從前述(1)的過程之近似直線的斜率求取總比表面積 $S1$ 、及從(3)的

過程之近似直線的斜率求取外部比表面積 S_3 。然後，藉由從總比表面積 S_1 減去外部比表面積 S_3 ，而能夠算出內部比表面積 S_2 。

【0030】順便提一下，纖維狀碳奈米結構體的吸附等溫線之測定、 t -曲線的製作、及基於 t -曲線的解析而算出總比表面積 S_1 及內部比表面積 S_2 ，係例如能夠使用市售的測定裝置之「BELSORP(註冊商標)-mini」(日本 BEL(股)製)而進行。

【0031】又，使用含有 CNT 之纖維狀碳奈米結構體，作為 t -曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，纖維狀碳奈米結構體中的 CNT，能夠含有單層奈米碳管及/或多層奈米碳管。尤其是在 t -曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體所含有的 CNT，係以單層至 5 層為止的奈米碳管為佳，以單層奈米碳管為較佳。作為 t -曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，若使用單層奈米碳管，能夠大幅提升薄膜性與在高頻率區域的電磁波吸收能力平衡性。

【0032】而且，作為 t -曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，係以使用將直徑的標準偏差(σ)乘以 3 所得到的值(3σ)對平均直徑(A_v)之比($3\sigma/A_v$)為大於 0.20 且小於 0.60 的纖維狀碳奈米結構體為佳，以使用 $3\sigma/A_v$ 大於 0.25 的纖維狀碳奈米結構體為較佳，以使用 $3\sigma/A_v$ 大於 0.40 的纖維狀碳奈米結構體為更佳。若使用 $3\sigma/A_v$ 大於 0.20 且小於 0.60 的纖維狀碳奈米結構體，能夠得到可形成在高頻率區域之電磁波吸收能力更優異的電磁波吸收層之電磁波吸收材料。

而且，「纖維狀碳奈米結構體的平均直徑(A_v)」及「纖維

狀碳奈米結構體的直徑之標準偏差(σ : 標本標準偏差)」，係各自能夠使用穿透式電子顯微鏡而測定隨機選擇的纖維狀碳奈米結構體 100 條之直徑(外徑)而求取。而且，纖維狀碳奈米結構體的平均直徑(A_v)及標準偏差(σ)，亦可藉由變更纖維狀碳奈米結構體的製造方法和製造條件而調整，亦可藉由組合複數種之使用不同的製法而得到的纖維狀碳奈米結構體來調整。

【0033】而且，作為 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，係以如前述測定的直徑為橫軸，以其頻率為縱軸進行標繪，通常使用在藉由高斯近似時採取常態分配者。

【0034】而且，作為 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，纖維狀碳奈米結構體係使用拉曼光譜法而進行評價時，以具有徑向呼吸模式(Radial Breathing Mode; RBM)的尖峰為佳。又，在只有由三層以上的多層奈米碳管所構成之纖維狀碳奈米結構體之拉曼光譜，係不存在 RBM。

【0035】又，作為 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，纖維狀碳奈米結構體係在拉曼光譜之 G 頻帶尖峰強度對 D 頻帶尖峰強度之比(G/D 比)，係以 1 以上且 20 以下為佳。G/D 比若為 1 以上且 20 以下，電磁波吸收材料中的纖維狀碳奈米結構體具有優異的分散性，且能夠得到可形成高頻率區域的電磁波的吸收特性更優異的電磁波吸收層之電磁波吸收材料。

【0036】又，t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，在合成時之結構體的平均長度，係以 100 μm 以上為佳。又，合成時的結構體長度越長，因為在分散時容易在纖維

狀碳奈米結構體產生斷裂、切斷等的損傷，所以合成時結構體平均長度係以 $5000\mu\text{m}$ 以下為佳。

而且，t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體之縱橫比(長度/直徑)，係以大於 10 為佳。

【0037】而且，t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體的 BET 比表面積，係以 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上為佳，以 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上為較佳，以 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上為更佳；以 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下為佳，以 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 以下為較佳。t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體的 BET 比表面積若為 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上，能夠充分地確保電磁波吸收材料在高頻率區域之電磁波吸收能力。又，t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體的 BET 比表面積若為 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下，能夠製造具有優異的膜成形性之電磁波吸收材料。

而且，在本說明書，所謂「BET 比表面積」，係指使用 BET 法而測定之氮吸附比表面積。

【0038】在此，t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，若使用後述的超成長法(Super-Growth method)，係能夠在表面具有奈米碳管成長用觸媒層之基材上，以配向在對基材為大略垂直方向的集合體(配向集合體)之方式得到，作為此集合體之纖維狀碳奈米結構體的質量密度，係 $0.002\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下為佳。質量密度若為 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，因為纖維狀碳奈米結構體彼此的連結變弱，所以能夠使纖維狀碳奈米結構體均質地分散且進一步提高電磁波吸收材料在高頻率區域之電磁波吸收能力。又，質量密度若為 $0.002\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，

因為能夠使纖維狀碳奈米結構體一體性提升且能夠抑制散開，所以操作變為容易。

【0039】而且，t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體係以具有複數個微小孔為佳。t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，係尤其是以具有孔徑為小於2nm的微孔為佳，以使用下述方法所求取的微孔容積，其存在量以0.40mL/g以上為佳，較佳為0.43mL/g以上，更佳為0.45mL/g以上，作為上限，通常為0.65mL/g左右。藉由t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體係具有如上述的微孔，纖維狀碳奈米結構體係更不容易凝聚。又，微孔容積，係例如能夠藉由適當地變更纖維狀碳奈米結構體的調製方法及調製條件來調整。

在此，「微孔容積(V_p)」係能夠藉由測定纖維狀碳奈米結構體在液態氮溫度(77K)的氮吸脫附等溫線，將在相對壓 $P/P_0=0.19$ 之氮吸附量設作 V ，藉由式(1): $V_p=(V/22414) \times (M/\rho)$ 而算出。又， P 係吸附平衡時的測定壓力， P_0 係測定時液態氮的飽和蒸氣壓，式(1)中， M 為吸附質(氮)的分子量28.010， ρ 為吸附質(氮)在77K之密度0.808g/cm³。微孔容積係例如能夠使用「BELSORP(註冊商標)-mini」(日本BEL(股)製)而求取。

【0040】t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，係例如在將原料化合物及載氣供給至表面具有奈米碳管製造用觸媒層之基材上且使用化學氣相沈積法(CVD法)來合成CNT時，在藉由使系統內存在微量的氧化劑(觸媒賦活性物

質)而使觸媒層的觸媒活性飛躍地提升之方法(超成長法；參照國際公開第 2006/011655 號)，藉由使用濕式製程在基材表面進行觸媒層的形成而能夠有效率地製造。又，以下，係有將使用超成長法而得到的奈米碳管稱為「SGCNT」之情形。

【0041】又，使用超成長法所製成的纖維狀碳奈米結構體，可只有由 SGCNT 所構成，亦可為由 SGCNT、及具有導電性之非圓筒形狀的碳奈米結構體所構成。具體而言，在纖維狀碳奈米結構體，亦可包含在全長範圍具有內壁彼此接近或已接著的帶狀部分之單層或多層的扁平筒狀碳奈米結構體(以下，有稱為「石墨烯奈米帶(GNT)」之情形)。

而且，在本說明書，所謂「在全長範圍具有帶狀部分」，係指「在長度方向的長度(全長)之 60%以上、良好為 80%以上、較佳為 100%的範圍，連續或斷續地具有帶狀部分」。

【0042】在此，GNT 係從其合成時起，在全長範圍形成內壁彼此接近或已接著的帶狀部分，推定是碳的六員環網狀組織形成扁平筒狀而成之物質。而且，若例如藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察將 GNT 與富勒烯(fullerene)(C60)密封在石英管且在減壓下進行加熱處理(富勒烯插入處理)而得到之富勒烯插入 GNT，GNT 的形狀為扁平筒狀且在 GNT 中存在內壁彼此接近或已接著的帶狀部分之情況，可以由在 GNT 中存在有未插入有富勒烯的部分(帶狀部分)來確認。

【0043】而且，GNT 的形狀，係以在寬度方向中央部具有帶狀部分之形狀為佳，對延伸方向(軸線方向)為正交之剖面形狀，係在剖面長邊方向的兩端部附近之對剖面長邊方向為正交

的方向之最大尺寸，以均為比剖面長邊方向之中央部附近之對剖面長邊方向為正交的方向之最大尺寸更大的形狀為佳，以啞鈴狀為特佳。

在此，在 GNT 的剖面形狀，所謂「剖面長邊方向之中央部附近」，係指通過剖面的長邊方向中心線(通過剖面的長邊方向中心且對長邊方向線為正交之直線)起算，為剖面的長邊方向寬度的 30%以內之區域，所謂「剖面長邊方向的端部附近」，係指「剖面長邊方向之中央部附近」的長邊方向外側區域。

【0044】又，含有 GNT 作為非圓筒形狀碳奈米結構體之纖維狀碳奈米結構體，係使用在表面具有觸媒層之基材且藉由超成長法來合成 CNT 時，能夠藉由依照預定方法形成在表面具有觸媒層之基材(以下，有稱為「觸媒基材」之情形)來得到。具體而言，含有 GNT 之纖維狀碳奈米結構體，係將含有鋁化合物之塗布液 A 塗布在基材上，將塗布後的塗布液 A 乾燥而在基材上形成鋁薄膜(觸媒負載層)後，將含有鐵化合物的塗布液 B 塗布在鋁薄膜上且將塗布後的塗布液 B 於溫度 50℃ 以下乾燥，而在鋁薄膜上形成鐵薄膜(觸媒層)來得到觸媒基材，藉此而能夠藉由使用此觸媒基材且使用超成長法來合成 CNT 而得到。

【0045】t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，其電磁波吸收材料中的不純物較少，從能夠製造長壽命製品的觀點而言，在纖維狀碳奈米結構體含有的金屬不純物之濃度，係以小於 5000ppm 為佳，以小於 1000ppm 為較佳。

在本說明書，金屬不純物的濃度，係例如能夠藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)掃描型電子顯微鏡(SEM)、能量分散型 X 射線分析(EDAX)、氣相分解裝置及 ICP 質量分析(VPD、ICP/MS)等來測定。

在此，所謂金屬不純物，可舉出在製造纖維狀碳奈米結構體時所使用的金屬觸媒等，例如可舉出各自屬於鹼金屬、鹼土金屬、第 3~13 族、鑰系元素(Lanthanoid)之金屬元素、Si、Sb、As、Pb、Sn、Bi 等的金屬元素、及含有這些之金屬化合物等。更具體地，可舉出 Al、Sb、As、Ba、Be、Bi、B、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Fe、Pb、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、K、Na、Sr、Sn、Ti、W、V、Zn、Zr 等的金屬元素及含有這些之金屬化合物。

【0046】 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，從進一步提升電磁波吸收材料中的纖維狀碳奈米結構體之分散性、能夠形成均勻的電磁波吸收層之觀點而言，係以實質上不含有粒徑大於 500nm 的粒狀不純物為佳，以實質上不含有粒徑大於 300nm 的粒狀不純物為較佳，以實質上不含有粒徑大於 100nm 的粒狀不純物為更佳，以實質上不含有粒徑大於 45nm 的粒狀不純物為特佳。

又，在本說明書，粒狀不純物的濃度，係能夠將纖維狀碳奈米結構體分散液塗布在基板上，使用商品名「surfscan」KLA Tencor Corporation 製等測定表面。

【0047】 [其它纖維狀碳奈米結構體]

就作為在電磁波吸收材料能夠使用的纖維狀碳奈米結構

體之從吸附等溫線所得之 t -曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體以外的其它纖維狀碳奈米結構體而言，可舉出從吸附等溫線所得之 t -曲線未顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體。更具體地，可舉出從吸附等溫線所得之 t -曲線為顯示朝下方凸起之纖維狀碳奈米結構體。又，較佳是作為上述其它纖維狀碳奈米結構體，可舉出多層 CNT。

【0048】作為多層 CNT，係沒有特別限定，能夠使用具有複數層之 CNT，較佳是使用 3 層以上且 15 層以下的多層 CNT 為較佳。在本說明書，所謂「多層」，係指至少 2 層以上的單層管係成為套件狀的狀態。相較於使用單層 CNT 時，若使用多層 CNT，因為在溶劑的分散性較高，所以具有電磁波吸收材料的生產性優異之優點。

【0049】而且，上述多層 CNT 的 BET 比表面積，係以 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上為佳，以 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上為較佳；以 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以下為佳，以小於 $400\text{m}^2/\text{g}$ 為較佳。多層 CNT 的 BET 比表面積若為 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上，能夠充分地確保電磁波吸收材料在高頻率區域之電磁波吸收能力。又，多層 CNT 的 BET 比表面積若為 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以下，能夠製造具有優異的柔軟性及膜成形性之電磁波吸收材料。

【0050】多層 CNT 係沒有特別限定，例如能夠使用雷射燒蝕法、電放熱 CVD(化學氣相沈積；Chemical Vapor Deposition)法、電漿 CVD 法、氣相法、燃燒法等來製造。在本發明，係能夠使用任一種方法所製成之多層 CNT。

具體而言，作為市售的多層 CNT，例如能夠舉出 Bayer Material Science 公司製的「Baytubes C150P」及「Baytubes C70P」、Nanocyl 公司製的「Nanocyl 7000」、Kumho 石油化學(Kumho Petrochemical)公司製的「K-nanos-100P」、CNano 公司製的「Flotube 9000」、JEIO 社的「JC142」等。

【0051】-纖維狀碳奈米結構體的平均直徑-

而且，在本發明之電磁波吸收材料所使用之纖維狀碳奈米結構體的平均直徑(A_v)，係以 0.5nm 以上為佳，以 1nm 以上為更佳；以 15nm 以下為佳，以 10nm 以下為更佳。纖維狀碳奈米結構體的平均直徑(A_v)若為 0.5nm 以上，能夠進一步提高電磁波吸收材料在高頻率區域之電磁波吸收能力。又，纖維狀碳奈米結構體的平均直徑(A_v)若為 15nm 以下，能夠使電磁波吸收材料的柔軟性提升。

【0052】-纖維狀碳奈米結構體的含量-

本發明之電磁波吸收材料，將絕緣材料的含量設為 100 質量份時之前述纖維狀碳奈米結構體的含量 C 為 5 質量份以上且 15 質量份以下；或是纖維狀碳奈米結構體從吸附等溫線所得到的 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，前述含量 C 為 0.3 質量份以上且 0.8 質量份以下。因為藉由使絕緣材料的含量成為上述範圍內，能夠充分地提高在高頻率區域的電磁波吸收能力。

【0053】而且，纖維狀碳奈米結構體之 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，纖維狀碳奈米結構體的含量，係將絕緣材料的含量設作 100 質量份時，以 0.4 質量份

以上為佳，又，以 0.8 質量份以下為佳，以 0.6 質量份以下為較佳。

纖維狀碳奈米結構體為上述其它纖維狀碳奈米結構體時，纖維狀碳奈米結構體的含量，係將絕緣材料的含量設作 100 質量份時，以 6 質量份以上為佳，以 7 質量份以上為較佳；以 13 質量份以下為佳，以 10 質量份以下為較佳。

【0054】<絕緣材料>

作為絕緣材料，係以使用絕緣性高分子為佳。此種絕緣性高分子能夠是、

(a)熱可塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂、

(b)橡膠及/或彈性體

的任一者。又，在本說明書，絕緣材料及絕緣性高分子之依據 JISK 6911 而測定之體積電阻率，係以 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為佳。

又，絕緣性高分子係將上述 (a)或 (b)的任一者作為主成分。又，在本說明書，所謂「作為主成分」，係相對於絕緣性高分子 100 質量%，為佔有 50 質量%以上，以大於 50 質量%為佳，較佳為 100 質量%。

作為絕緣材料，使用上述絕緣性高分子 (a)或 (b)時，係能夠進一步提升電磁波吸收材料對大於 20GHz 的高頻率區域的電磁波之吸收能力。而且，使用上述絕緣性高分子 (a)時，係能夠對電磁波吸收材料帶來優異的強度及耐久性。又，作為絕緣材料，係使用上述絕緣性高分子 (b)時，能夠對電磁波吸收材料帶來優異的柔軟性。因此，因為能夠按照電磁波吸收材料的用

途，而調節電磁波吸收材料的柔軟性和強度，所以能夠提高電磁波吸收材料的泛用性。

【0055】 [(a)熱可塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂]

作為在絕緣性高分子所含有的熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂，係沒有特別限定，能夠使用已知具有絕緣性的熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂。作為此種熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂，例如能夠使用纖維素系樹脂、乙酸纖維素、硝酸纖維素、乙酸丁酸纖維素、酪蛋白(casein)塑膠、大豆蛋白塑膠、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、苯并胍胺樹脂、環氧樹脂、苯二甲酸二烯丙酯樹脂、不飽和聚酯樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、多官能基環氧樹脂、脂環狀環氧樹脂、醇酸樹脂、胺甲酸酯樹脂、氯乙烯樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、耐綸、維尼綸、丙烯酸纖維、嫻縈、聚乙酸乙烯酯、乙烯醚樹脂、ABS 樹脂、AS 樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚縮醛、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚(PPE)、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚芳香酯(polyarylate)、聚砜、聚苯硫、聚醚醚酮、聚四氟乙烯等的氟樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺、聚環烯烴等。該等可單獨只使用 1 種類，亦可混合 2 種類以上而使用。

【0056】 [(b)橡膠及/或彈性體]

作為在絕緣性高分子所含有的橡膠、彈性體，係沒有特別限定，能夠使用已知具有絕緣性之橡膠、彈性體。作為此種橡膠、彈性體，例如能夠使用天然橡膠(NR)、環氧化天然橡膠(ENR)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、腈橡膠(NBR)、氯丁二烯橡

膠(CR)、乙烯丙烯橡膠(EPR、EPDM)、丁基橡膠(IIR)、氯丁基橡膠(CIIR)、丙烯酸橡膠(ACM)、聚矽氧橡膠(Q)、氟橡膠(FKM)、丁二烯橡膠(BR)、環氧化丁二烯橡膠(EBR)、表氯醇橡膠(CO、CEO)、胺甲酸酯橡膠(U)、多硫化物橡膠(T)、丙烯腈丁二烯橡膠、乙烯乙酸乙烯酯橡膠、乙烯基吡啶橡膠、聚異戊二烯橡膠等的彈性體類；烯烴系(TPO)、聚氯化乙烯系(TPVC)、聚酯系(TPEE)、聚胺酯系(TPU)、聚醯胺系(TPEA)、苯乙烯系(SBS)等的熱可塑性彈性體；及該等混合物。該等可單獨只使用 1 種類，亦可混合 2 種類以上而使用。

【0057】[絕緣性填充劑]

而且，亦可對絕緣材料，調配任意的絕緣性填充劑。作為此種絕緣性填充材，係沒有特別限定，能夠使用已知的無機填充劑、有機填充劑等且具有絕緣性之填充劑。作為此種絕緣性填充劑，例如，可舉出氧化矽、滑石、黏土、氧化鈦等。這些可單獨只使用 1 種類，亦可混合 2 種類以上而使用。

【0058】<其它>

本發明之電磁波吸收材料，亦可按照用途而含有已知的添加劑。作為已知的添加劑，例如可舉出抗氧化劑、熱安定劑、光安定劑、紫外線吸收劑、交聯劑、顏料、著色劑、發泡劑、抗靜電劑、阻燃劑、滑劑、軟化劑、黏著賦予劑、可塑劑、脫模劑、防臭劑、香料等。該等能夠單獨一種、或組合複數種而使用。

【0059】<電磁波吸收材料的性狀>

[電磁波的反射衰減量]

而且，電磁波吸收材料係吸收大於 20GHz 的頻率區域之電磁波。特別是電磁波吸收材料，頻率 60GHz 的電磁波的反射衰減量係以 7dB 以上為佳，以 10dB 以上為較佳。而且，電磁波吸收材料之頻率 76GHz 的電磁波之反射衰減量，係以 6dB 以上為佳，以 9dB 以上為較佳，以 10dB 以上為更佳。而且，電磁波吸收材料在高於 60GHz 且小於 76GHz 的頻率範圍之反射衰減量，係以經常比頻率 60GHz 及 76GHz 時之各反射衰減量之中較小的值更大為佳。因為在頻率 60GHz 及 76GHz 等之高頻率區域之反射衰減量若為上述範圍內，在高頻率區域係顯著地具有優異的電磁波遮斷性能。

又，在本說明書，「反射衰減量」係能夠藉由實施例記載的方法來測定。

【0060】「柔軟性」

本發明之電磁波吸收材料，使用絕緣性高分子之(b)橡膠及/或彈性體作為作為絕緣材料時，係富於柔軟性。此時，藉由依據 JIS K 6251 之拉伸試驗所測定的拉伸斷裂應變之值(%)，係以 100%以上為佳，以 150%以上為較佳，以 200%以上為更佳。又，在本說明書，「拉伸斷裂應變之值(%)」，係在依據 JISK 6251 之拉伸試驗，將試驗體斷裂(切斷)時之試驗體長度除以原來試驗體的長度且以 100 分率表現之值。拉伸斷裂應變之值為上述下限值以上時，電磁波吸收材料係具有充分的柔軟性，例如成形為薄膜狀時，能夠呈現充分的耐久性。

【0061】(電磁波吸收體)

本發明之電磁波吸收體，係具備至少一層含有纖維狀碳奈

米結構體及絕緣性樹脂之電磁波吸收層。而且，本發明之電磁波吸收體係具備至少一層使用本發明之電磁波吸收材料而形成的電磁波吸收層。具備使用本發明之電磁波吸收材料而形成的電磁波吸收層之電磁波吸收體，係在高頻率區域具有優異的電磁波吸收能力。

又，在本說明書，所謂「電磁波吸收體」，此用語之使用係指具備將含有絕緣性樹脂及纖維狀碳奈米結構體的材料形成為層(膜)狀而得的電磁波吸收層之結構物。相對於此，上述的「電磁波吸收材料」，此用語之使用係指在成形作為電磁波吸收層之前的階段，作為材料而存在的狀態之電磁波吸收材料；廣義地，此用語之使用亦包含形成不具備電磁波吸收層的形狀/結構而成之成形體。

【0062】<電磁波吸收體的構造>

依照本發明之電磁波吸收體，可為具有單一電磁波吸收層之單層型電磁波吸收體，亦可為具備複數層的電磁波吸收層之多層型電磁波吸收體。

特別是依照本發明之電磁波吸收體為多層型電磁波吸收體時，依照本發明之電磁波吸收體係複數層具備纖維狀碳奈米結構體、及絕緣材料之電磁波吸收層。而且，在各層所含有的纖維狀碳奈米結構體及/或絕緣材料，能夠是相同或相互不同種類。而且，將複數個電磁波吸收層，從對電磁波的人射側為較遠側起，設作第 1 電磁波吸收層、第 2 電磁波吸收層．．．、第 n 電磁波吸收層，將在複數個電磁波吸收層的各層之絕緣材料的含量設作 100 質量份時，將纖維狀碳奈米

結構體的含量各自設作 A_1 質量份、 A_2 質量份、 $\dots$ 、 A_n 質量份時，成立下式(1)、及(2)或(3)，還有，構成電磁波吸收層的全部的層之中，在第 1 電磁波吸收層的纖維狀碳奈米結構體的含量為最多。在此，從電磁波吸收體的生產性之觀點而言，以 $n=2\sim 5$ 為佳。

$$5 \leq A_1 \leq 15 \quad \dots (1-1)$$

前述纖維狀碳奈米結構體係顯示從吸附等溫線所得到的 t -曲線(t -plot)為朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時， $0.3 \leq A_1 \leq 0.8 \quad \dots (1-2)$

$$n \text{ 為 } 2 \text{ 時、} A_1 > A_2 \quad \dots (2)$$

$$n \text{ 為 } 3 \text{ 以上的自然數時，} A_1 > A_2 \geq \dots \geq A_n \quad \dots (3)$$

【0063】如此，在具備複數個電磁波吸收層之電磁波吸收體，藉由形成從電磁波の入射側較接近側朝向較遠側(從電磁波入射側起朝向電磁波的進行方向內部側)而變高之纖維狀碳奈米結構體的濃度梯度，使電磁波能夠入侵至電磁波吸收體的內部為止。藉此，能夠抑制只有在電磁波吸收體之面對電磁波の入射側之面附近產生溫度過度上升。而且，藉由此種結構，亦能夠吸收從對電磁波吸收體的法線為傾斜的方向(對表面為傾斜的方向)所入射的電磁波且能夠使電磁波吸收體的電磁波吸收性能提高。在此，所謂「電磁波吸收體的法線」，係針對電磁波吸收體的電磁波入射側的最表面之法線。

【0064】在上述第 1 層之上上述含量 A_1 ，係按照在第 1 電磁波吸收層所含有的纖維狀碳奈米結構體的種類而不同。

纖維狀碳奈米結構體為 t -曲線為顯示朝上凸起的形狀之

纖維狀碳奈米結構體時，纖維狀碳奈米結構體的含量，係將在第 1 電磁波吸收層之絕緣材料的含量設作 100 質量份時，以 0.4 質量份以上為佳，又，以 0.8 質量份以下為佳，以 0.6 質量份以下為較佳。

纖維狀碳奈米結構體為多層 CNT 時，纖維狀碳奈米結構體的含量係將在第 1 電磁波吸收層之絕緣材料的含量設作 100 質量份時，以 5 質量份以上為佳，以 6 質量份以上為較佳，以 8 質量份以上為較佳；以 13 質量份以下為佳，以 10 質量份以下為較佳。

【0065】而且，在上述第 2 層~第 n 層之上述含量 $A_2 \sim A_n$ ，係未必須要與第 1 電磁波吸收層為相同下限值以上，亦可為小於此種下限值之量。具體而言，纖維狀碳奈米結構體係 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，上述含量 $A_2 \sim A_n$ 係以 0.05 以上為佳，以 0.1 以上為較佳，以 0.2 以上為更佳，以 0.6 以下為佳。又，纖維狀碳奈米結構體為多層 CNT 時，上述含量 $A_2 \sim A_n$ 係以 0.1 以上為佳，以 0.5 以上為較佳，以 1.0 以上為更佳，以 3.0 以下為佳。

特別是隣接之各電磁波吸收層的含量 $A_1 \sim A_n$ ，將隣接 2 層的表面處理纖維狀碳奈米結構體含量各自設作 A_i 、 A_{i+1} 時，這些比率 (A_{i+1}/A_i)，係如以下為佳。纖維狀碳奈米結構體係 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，比率 (A_{i+1}/A_i) 係以 $1/10$ 以上且 $4/5$ 以下為佳，以 $1/5$ 以上且 $1/2$ 以下為較佳。又，纖維狀碳奈米結構體為多層 CNT 時，比率 (A_{i+1}/A_i) 係以 $1/7$ 以上且 $1/2$ 以下為佳。

【0066】而且，其它層亦可介於上述複數個電磁波吸收層之間，但是各電磁波吸收層以相互隣接為佳。因為能夠進一步提升在高頻率區域之電磁波吸收能力之緣故。

又，在上述複數個電磁波吸收層所含有的纖維狀碳奈米結構體，係以相同為佳。藉由設作此種構成，因為能夠提高電磁波吸收層的生產效率之緣故。

順便提一下，在上述複數個電磁波吸收層所含有的絕緣材料可相同亦可不同，以相同為佳。藉由設作此種構成，因為能夠使電磁波吸收體的電磁波吸收能力進一步提升之同時，亦能夠提高耐久性之緣故。

【0067】[絕緣層]

本發明之電磁波吸收體，係以在電磁波入射側的最表面具備絕緣層為佳。絕緣層係依據 JIS K 6911 所測定之體積電阻率為 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上之絕緣性層即可。又，絕緣層係含有絕緣材料而成，作為此種絕緣材料，係沒有特別限定，能夠使用可調配在電磁波吸收材料之絕緣材料。在電磁波吸收層所含有的絕緣材料、及在絕緣層所含有的絕緣材料，可相同亦可不同。又，絕緣層係能夠按照需要而含有針對上述電磁波吸收材料之如上述已知的添加劑。作為絕緣層，例如可舉出聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚醯亞胺薄膜等。

此種電磁波吸收體，係在大於 20GHz 之高頻率區域具有更優異的電磁波吸收能力，而且電磁波吸收體較薄時具有優異的耐久性。又，藉由將絕緣層配設在電磁波吸收體的最表面，亦能夠提高電磁波吸收體的泛用性。

【0068】 [電磁波吸收體的厚度]**-單層型電磁波吸收體的厚度-**

依照本發明之電磁波吸收體為單層型時，此種單層型電磁波吸收體的電磁波吸收層之厚度，係以 $500\mu\text{m}$ 以下為佳，以 $100\mu\text{m}$ 以下為較佳，以 $80\mu\text{m}$ 以下為更佳，以 $40\mu\text{m}$ 以下為特佳；以 $1\mu\text{m}$ 以上為佳，以 $10\mu\text{m}$ 以上為較佳。膜狀的電磁波吸收體的厚度若為 $500\mu\text{m}$ 以下，能夠進一步充分地提高在高頻率區域之電磁波吸收能力，而且，因為上述範圍的厚度的膜狀的電磁波吸收體能夠使用在各種用途，所以泛用性較高。

又，膜狀的電磁波吸收材料的厚度，係在後述製造方法之成形步驟，能夠任意地控制。又，膜狀的電磁波吸收材料的厚度，能夠以在後述的實施例記載的方法測定。

【0069】 而且，本發明之電磁波吸收體係具備絕緣層時，本發明之電磁波吸收體的總厚度，係以 $500\mu\text{m}$ 以下為佳，以 $200\mu\text{m}$ 以下為較佳，以 $120\mu\text{m}$ 以下更佳。又，可將本發明之電磁波吸收體的總厚度設作 $100\mu\text{m}$ 以下。而且，本發明之電磁波吸收體的總厚度係以 $1\mu\text{m}$ 以上為佳，以 $10\mu\text{m}$ 以上為較佳。藉由將前述電磁波吸收體的總厚度設作前述範圍，能夠充分地確保在高頻率區域之電磁波吸收能力，而且能夠亦充分地確保作為膜的自立性。

【0070】 -多層型電磁波吸收體的厚度-

又，依照本發明之電磁波吸收體為多層型電磁波吸收體時，複數個電磁波吸收層的合計厚度，係以與上述單層型時同樣的數值範圍內為佳。

【0071】(電磁波吸收材料及電磁波吸收體之製造方法)

本發明之電磁波吸收材料及電磁波吸收體，係能夠經過下列步驟而製造：使纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料分散在溶劑而得到電磁波吸收材料用漿料組合物之步驟(電磁波吸收材料用漿料組合物調製步驟)；及從所得到的電磁波吸收材料用漿料組合物得到電磁波吸收材料或電磁波吸收體之步驟(成形步驟)。

【0072】<電磁波吸收材料用漿料組合物調製步驟>

在電磁波吸收材料用漿料組合物調製步驟(以下，亦簡稱為「漿料組合物調製步驟」)，係藉由將上述的纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料分散在溶劑中而調製電磁波吸收材料用漿料組合物(以下，亦簡稱為「漿料組合物」)。

【0073】[溶劑]

在漿料組合物調製步驟，作為溶劑係沒有特別限定，例如能夠使用水；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇等的醇類；丙酮、甲基乙基酮、環己酮等的酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯等的酯類；二乙醚、二噁烷、四氫呋喃等的醚類；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等的醯胺系極性有機溶劑；甲苯、二甲苯、氯苯、鄰二氯苯、對二氯苯等的芳香族烴類等。這些可單獨只使用 1 種類，亦可混合 2 種類以上而使用。

【0074】[添加劑]

而且，作為任意地調配在漿料組合物之添加劑，係沒有特別限定，可舉出通常被使用在調製分散劑等的分散液之添加

劑。而且，作為在漿料組合物調製步驟所使用的分散劑，係只要能夠將纖維狀碳奈米結構體分散且能夠溶解在前述的溶劑，就沒有特別限定，能夠使用界面活性劑。

【0075】在此，作為界面活性劑，可舉出十二基磺酸鈉、脫氧膽酸鈉、膽酸鈉、十二基苯磺酸鈉等。

這些分散劑係能夠將 1 種或 2 種以上混合而使用。

【0076】[在漿料組合物調製步驟之分散處理]

作為在漿料組合物調製步驟之分散方法，係沒有特別限定，較佳是能夠採用奈米化器(nanomizer)、超均化器(Ultimizer)、超音波分散機、球磨機、砂磨機(sand grinder)、DYNO-MILL(商品名)、釘碎機(spike mill)、珠粒研磨機(DCP mill)(商品名)、籃式磨機(basket mill)、塗料調理機、高速攪拌裝置、高壓均化器等通常的分散方法。

【0077】-纖維狀碳奈米結構體分散破調製步驟-

又，在漿料組成協調製步驟，在與絕緣材料混合之前，係以實施預先調製纖維狀碳奈米結構體分散液之步驟(纖維狀碳奈米結構體分散液調製步驟)為佳。而且，在纖維狀碳奈米結構體分散液調製步驟，較佳是藉由將纖維狀碳奈米結構體添加在溶劑，而且將使用通常的分散方法分散而得到的預分散液提供於能夠得到在以下詳細地說明的氣蝕效果(cavitation effect)之分散處理或粉碎效果之分散處理，而調製纖維狀碳奈米結構體分散液。

【0078】[[能夠得到氣蝕效果之分散處理]]

能夠得到氣蝕效果之分散處理，係藉由對液體賦予高能量

時，在水中產生的真空氣泡破裂，來產生衝擊波之分散方法。藉由使用此分散方法，能夠使纖維狀碳奈米結構體良好地分散。

【0079】在此，從抑制溶劑揮發引起濃度變化的觀點而言，能夠得到氣蝕效果之分散處理，係以在 50℃ 以下的溫度進行為佳。作為能夠得到氣蝕效果之分散處理，具體而言可舉出藉由超音波之分散處理、藉由噴射研磨之分散處理及藉由高剪切攪拌之分散處理。這些分散處理可只進行一種，亦可組合複數種分散處理而進行。更具體地，係例如能夠適合使用超音波均化器、噴射研磨及高剪切攪拌裝置。這些裝置係使用先前習知者即可。

【0080】在漿料組合物的分散使用超音波均化器時，係藉由超音波均化器對粗分散液照射超音波即可。照射時間係依照纖維狀碳奈米結構體的量等而適當地設定即可。

又，使用噴射研磨時，處理次數係依照纖維狀碳奈米結構體的量等而適當地設定即可。例如作為處理次數，係以 2 次以上為佳，以 5 次以上為較佳；以 100 次以下為佳，以 50 次以下為較佳。又，壓力係以 20MPa~250MPa 為佳，溫度係以 15℃~50℃ 為佳。使用噴射研磨時，係進一步將界面活性劑作為分散劑而添加在溶劑為佳。因為能夠抑制處理液的黏度使得噴射研磨裝置能夠穩定地運轉可能之緣故。作為噴射研磨分散裝置，係以高壓濕式噴射研磨為佳，具體而言，可舉出 Nanomaker(註冊商標) (Advanced Nano Technology 公司製)、「Nanomizer」(Nanomizer 公司製)、「Nanojet」(吉田機械興

業公司製)、「Nanojet pal(註冊商標)」(常光公司製)等。

【0081】而且，使用高剪切攪拌時，係使用高剪切攪拌裝置對粗分散液施行攪拌及剪切即可。旋轉速度為越快越佳。例如運轉時間(機械進行旋轉動作之時間)係以3分鐘以上且4小時以下為佳，周速係以20m/s以上且50m/s以下為佳，溫度係以15℃以上且50℃以下為佳。又，使用高剪切攪拌裝置時，係以調配多醣類作為分散劑為佳。因為多醣類的水溶液為黏度較高且容易承受強烈的剪切應力，所以能夠促進分散。作為高剪切攪拌裝置，例如可舉出以「Ebara Milder」(荏原製作所公司製)、「CABITRON」(EUROTEC製)、「DRS2000」(IKA製)等作為代表之攪拌裝置；以「CLEARMIX(註冊商標)CLM-0.8S」(M Technique公司製)作為代表之攪拌裝置；以「TK均質混合機」(特殊機化工業公司製)作為代表之渦輪型攪拌機；「TK FILMIX」(特殊機化工業公司製)作為代表之攪拌裝置等。

【0082】又，上述能夠得到氣蝕效果之分散處理，係以在50℃以下的溫度進行為較佳。因為藉由溶劑的揮發而能夠抑制濃度變化之緣故。

【0083】[[能夠得到粉碎效果之分散處理]]

能夠得到粉碎效果之分散處理，係能夠將纖維狀碳奈米結構體均勻地分散為自不待言，相較於上述能夠得到氣蝕效果之分散處理，就能夠抑制氣泡消滅時的衝擊波引起纖維狀碳奈米結構體損傷而言，乃是有利的。

【0084】在能夠得到此粉碎效果之分散處理，藉由對粗分

散液施加剪切力而使纖維狀碳奈米結構體粉碎・分散，而且進一步使粗分散液負荷背壓，又，按照需要將粗分散液冷卻，而能夠在抑制產生氣泡之同時，使纖維狀碳奈米結構體均勻地分散在溶劑中。

又，使粗分散液負荷背壓時，亦可使粗分散液所負荷的背壓一口氣降低至大氣壓為止，但是以多階段降壓為佳。

【0085】在此，為了對粗分散液施加剪切力而進一步使纖維狀碳奈米結構體分散，係例如使用具有如以下構造的分散器之分散系統即可。

亦即，分散器係從粗分散液的流入側起朝向流出側，依次具備內徑為 $d1$ 的分散器孔、內徑為 $d2$ 的分散空間、及內徑為 $d3$ 的終端部(其中， $d2 > d3 > d1$)。

而且，在此分散器，流入之高壓(例如 $10 \sim 400 \text{MPa}$ 、較佳為 $50 \sim 250 \text{MPa}$)的粗分散液，藉由通過分散器孔，伴隨著壓力降低之同時，成為高流速的流體而流入分散空間。隨後，流入分散空間後的高流速的粗分散液，係以高速在分散空間內流動，此時承受剪切力。其結果，粗分散液的流速降低之同時，纖維狀碳奈米結構體係良好地分散。而且，相較於流入之粗分散液的壓力，較低壓力(背壓)的流體係從終端部流出而成為纖維狀碳奈米結構體的分散液。

【0086】又，粗分散液的背壓，係能夠藉由對粗分散液的流動施加負荷，來對分散液負荷，例如藉由在分散器的下游側配設多段降壓器，而能夠對粗分散液負荷所需要的背壓。

而且，藉由使用多段降壓器將粗分散液的背壓採用多階段

降壓，在最後將纖維狀碳奈米結構體的分散液釋放至大氣壓時，能夠抑制在分散液中產生氣泡。

【0087】而且，此分散器亦可具備用以將粗分散液冷卻之熱交換器、冷卻液供給機構等。因為藉由將使用分散器施加剪切力而成為高溫之粗分散液進行冷卻，能夠進一步抑制在粗分散液中產生氣泡。

又，亦可預先將粗分散液冷卻來代替配設熱交換器等，能夠抑制在含有纖維狀碳奈米結構體之溶劑中產生氣泡。

【0088】如上述，在得到此粉碎效果之分散處理，因為能夠抑制產生氣蝕，能夠抑制有時被擔心之起因於氣蝕之纖維狀碳奈米結構體的損傷、特別是起因於氣泡消滅時的衝擊波之纖維狀碳奈米結構體的損傷。並且，能夠抑制氣泡附著在纖維狀碳奈米結構體、產生氣泡引起的能量損失等，而使纖維狀碳奈米結構體均勻且有效率地分散。

【0089】尤其是作為調製纖維狀碳奈米結構體分散液時之分散處理時，係以藉由使用具備細管流路之分散處理裝置，將粗分散液壓送至細管流路且對粗分散液施加剪切力而使纖維狀碳奈米結構體分散之分散處理為佳。若藉由將粗分散液壓送至細管流路且對粗分散液施加剪切力來使纖維狀碳奈米結構體分散，在抑制纖維狀碳奈米結構體產生損傷之同時，能夠使纖維狀碳奈米結構體良好地分散。

【0090】作為如以上的構成之分散系統，例如有製品名「BERYU SYSTEM PRO」(股份公司美粒製)等。而且能夠得到粉碎效果之分散處理，係能夠藉由使用此種分散系統且適當地

控制分散條件而實施。

【0091】而且，亦能夠對如上述進行而得到的漿料組合物，按照如上述的電磁波吸收材料用途而任意地調配已知的添加劑。此時的混合時間係以 10 分鐘以上且 24 小時以下為佳。

【0092】-絕緣材料分散液調製步驟-

又，在漿料組合物調製步驟，係以在與纖維狀碳奈米材料混合之前，預先對上述的溶劑添加上述的絕緣材料且藉由分散處理而調製絕緣材料分散液為佳。作為分散處理方法，能夠採用如上述之通常的分散方法。

【0093】而且，在調製電磁波吸收材料用漿料組合物時，亦可使用樹脂乳膠來代替將絕緣材料添加至溶劑而成之分散液。樹脂乳膠係例如能夠藉由使用下列方法來得到：(1)將溶解在有機溶劑而成之樹脂的溶液，任意地在界面活性劑的存在下於水中乳化且依照需要而將有機溶劑除去而得到乳膠之方法；及(2)將構成樹脂之單體進行乳化聚合或懸浮聚合而直接得到乳膠之方法。又，能夠按照需要而對此種樹脂乳膠調配絕緣性填充劑。又，樹脂可為未交聯，亦可為交聯。又，作為調製乳膠所使用的有機溶劑，只要能夠與如上述進行而得到的纖維狀碳奈米結構體分散液混合者，就沒有特別限定，能夠使用通常的有機溶劑。又，乳膠的固體成分濃度係沒有特別限定，就乳膠的均勻分散性而言，係以 20 質量%以上為佳，以 60 質量%以上為較佳，以 80 質量%以下為較佳。

【0094】<成形步驟>

在成形步驟之成形方法，係能夠按照用途、所使用的絕緣

材料種類等而適當地選擇。例如作為成形方法，可舉出藉由塗布等之成膜方法、和成形成為所需要形狀之方法等。

又，如以下進行而得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體，其纖維狀碳奈米結構體係在使其大略均勻地分散在由絕緣材料所構成的基質中之狀態下含有。又，亦可對電磁波吸收材料及電磁波吸收體任意地施行交聯處理。

【0095】[成膜方法]

在成形步驟，係能夠使用已知的所有成膜方法，能夠從上述的漿料組合物成膜(形成)膜狀(層狀)電磁波吸收材料。藉由將電磁波吸收材料成膜而形成層狀，能夠作為電磁波吸收層。又，電磁波吸收層，係能夠藉由將含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣性樹脂之材料進行成膜來得到。

具體而言，例如將漿料組合物塗布在例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚醯亞胺薄膜等能夠構成上述絕緣層之已知的成膜基材上後，藉由使其乾燥而將溶劑從漿料組合物除去。又，塗布係沒有特別限定，能夠使用毛刷塗布法、鑄塑法等已知的方法來進行。又，乾燥係能夠使用已知的方法來進行，例如能夠藉由真空乾燥、靜置在通風室內等來進行。

單層型電磁波吸收體，係能夠經過此種成膜方法而製造。

【0096】-多層型電磁波吸收體的形成-

又，上述之多層型電磁波吸收體，係能夠如以下進行而製造。

例如在上述的電磁波吸收材料用漿料組合物調製步驟，為了形成多層，能夠藉由將以所需要的調配量調製而成之複數種

漿料組合物，使用已知的方法塗布在已知的成膜基材上，來形成多層型電磁波吸收體。更詳細地，例如能夠在構成絕緣層之PET薄膜上，首先，將一種漿料組合物塗布及乾燥而形成一電磁波吸收層後，將其它漿料組合物塗布及乾燥在此種電磁波吸收層上而形成其它電磁波吸收層，而能夠製造具備2層電磁波吸收層、及位於最表層的絕緣層之多層型電磁波吸收體。此時，塗布及乾燥方法係沒有特別限定，能夠採用如上述通常的方法。

【0097】[成形成為所需要形狀之方法]

或者亦能夠將經過習知的凝固方法、乾燥方法等而成為固體狀之電磁波吸收材料，成形成為所需要形狀。例如作為凝固方法，係能夠藉由將電磁波吸收材料添加至水溶性有機溶劑之方法、將酸添加至電磁波吸收材料之方法、將鹽類添加至電磁波吸收材料之方法等來使漿料組合物凝固。在此，作為水溶性有機溶劑，係以選擇漿料組合物中的絕緣材料不溶解且分散劑溶解之溶劑為佳。作為此種有機溶劑，例如可舉出甲醇、乙醇、2-丙醇、乙二醇等。又，作為酸，可舉出乙酸、甲酸、磷酸、鹽酸等在乳膠的凝固通常被使用的酸。而且，作為鹽，可舉出氯化鈉、硫酸鋁、氯化鉀等在乳膠的凝固通常被使用之習知的鹽。

而且，藉由凝固和乾燥而得到的電磁波吸收材料，係能夠所需要的成形品形狀，藉由成形機例如沖切成形機、擠製機、射出成形機、壓縮機、輥機等來成形。

[實施例]

【0098】以下，基於實施例而具體地說明本發明，但是本發明係不被這些實施例限定。又，在以下的說明，表示量之「%」及「份」，係只要未特別預先告知，就是質量基準。

在實施例及比較例，BET 比表面積(m^2/g)、t-曲線、拉伸斷裂強度、拉伸斷裂應變、電磁波吸收材料的柔軟性、構成電磁波吸收體之電磁波吸收層的厚度、電磁波吸收體的反射衰減量(dB)、電磁波吸收體的透射衰減量(dB)，係各自使用以下的方法測定或評價。

【0099】 <BET 比表面積>

在各實施例、各比較例所使用的纖維狀碳奈米結構體之 BET 比表面積，係如以下測定。

將全自動比表面積測定裝置(股份公司 MOUNTECH 製、「Macsoorb(註冊商標)HM model-1210」)專用試樣槽，在 110°C 、5hr 以上的熱處理而使其充分乾燥後，稱量纖維狀碳奈米結構體 20mg 且放入至試樣槽內。隨後，將試樣槽裝設在測定裝置的預定位置，藉由自動操作來測定 BET 比表面積。又，此裝置的測定原理，係測定液態氮在 77K 的吸脫附等溫線，從此吸脫附等溫曲線依照使用 BET(布魯諾-埃梅特-特勒；Brunauer-Emmett-Teller)法而測定比表面積之方法。

【0100】 <t-曲線>

在實施例、比較例所使用之纖維狀碳奈米結構體的 t-曲線係如以下測定。

在上述 BET 比表面積的測定所得之吸附等溫線，藉由將相對壓轉換成為氮氣吸附層的平均厚度 $t(\text{nm})$ ，來製作 t-

曲線。又，t-曲線的測定原理係依照 De Boer 等人的 t-曲線法。

【0101】<絕緣材料之熱可塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂及使用其之電磁波吸收材料的耐久性>

在實施例、比較例所製造的絕緣材料拉伸試驗用薄長方形試片及電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片的拉伸斷裂強度及拉伸斷裂應變，係如以下測定。

依照 JIS K 7127，在厚度 25 μ m 的聚醯亞胺薄膜 (TORAY Du Pont 股份公司製、「KAPTON100H type」) 上，形成具有厚度 200 μ m、寬度 10mm、長度 200mm 的試片之薄長方形狀片後，將除去聚醯亞胺薄膜後之試片，使用拉伸試驗機 (股份公司島津製作所製、「AUTOGRAPH AGS-X」) 且在 25℃、拉伸速度 5.0mm/min 的條件下測定。

又，拉伸斷裂強度的變化率(%)及拉伸斷裂應變的變化率(%)，係從下式算出。

變化率(%) = {(電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片之值 / 絕緣材料拉伸試驗用薄長方形試片之值) $\times$ 100} - 100

然後，依照以下的評價基準來進行評價耐久性。

A：拉伸斷裂強度及拉伸斷裂應變之值的變化率為 -20% 以上

B：拉伸斷裂強度或拉伸斷裂應變之值的變化率為小於 -20%

【0102】<使用橡膠及/或彈性體作為絕緣材料之電磁波吸收材料的柔軟性>

將在各實施例、各比較例所製成之漿料組合物的一部分，放入附攪拌機的容器且藉由邊攪拌邊自然乾燥使機溶劑充分地揮發，將所得到的固體成分取出後，於 60℃ 真空乾燥 24 小時以上而得到電磁波吸收材料。將所得到的電磁波吸收材料，依照 JIS K 6251 成形為 JIS 3 號啞鈴形狀而得到試驗體。針對所得到的試驗體，使用拉伸試驗機(股份公司島津製作所製、「AUTOGRAPH AGS-X」)，將拉伸速度設為 $500 \pm 50 \text{ mm/分鐘}$ 且依據 JIS K 6251 而實施拉伸試驗。將試驗體斷裂(切斷)時之試驗體的長度除以試驗體原來的長度且以 100 分率表現之值亦即拉伸斷裂應變之值(%), 依照以下的基準進行評價。拉伸斷裂應變之值越大，越富於柔軟性。

(實施例 2-1~比較例 2-4)

A：拉伸斷裂應變之值為 150%以上

B：拉伸斷裂應變之值為小於 150%

(實施例 3-1~比較例 3-4)

A：拉伸斷裂應變之值為 200%以上

B：拉伸斷裂應變之值為 100%以上且小於 200%

C：拉伸斷裂應變之值為小於 100%

【0103】<電磁波吸收層的厚度>

使用測微計((股)Mitutoyo 製、293Series、「MDH-25」)，針對在實施例、比較例所製造的電磁波吸收體測定 10 點的厚度，從其平均值減去使用作為基材之使用 PET 薄膜(構成絕緣層)的厚度 $38 \mu\text{m}$ 而作為電磁波吸收層的厚度。

【0104】<電磁波吸收體的電磁波吸收性能>

電磁波吸收體的電磁波吸收性能，係藉由測定電磁波的反射衰減量(dB)來進行評價。

將實施例、比較例所製成的電磁波吸收體設作試驗體，以纖維狀碳奈米結構體濃度較高的電磁波吸收體層側為面對導電金屬板之方式附加。亦即，在將導電金屬板在安裝測定系統時，係以電磁波入射於電磁波吸收體的絕緣層側之方式設置電磁波吸收體。

使用測定系統(KEYCOM 公司製、「DPS10」)且依照 Free space(自由空間)法測定在 ONE PORT(1 埠)的 S(Scattering；散射)參數(S11)。針對頻率 60~90GHz 而實施測定。在此，上述測定系統，係採用向量網狀組織分析器(vector network analyzer)(Anritsu 公司製、「M E7838A」)、及天線(元件號碼「RH15S10」、及「RH10S10」)。在表 1~3，係顯示藉由從照射 60GHz 及 76GHz 的電磁波時的 S 參數(S11)且依照下述式(1)而算出反射衰減量(dB)之結果(絕對值)。反射衰減量越大，具有越優異的電磁波吸收性能。

$$\text{反射衰減量(dB)} = 20 \log |S11| \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

【0105】<電磁波吸收體的電磁波遮蔽性能>

電磁波吸收體的電磁波遮蔽性能，係藉由測定電磁波透射衰減量(dB)來進行評價。

實施例、比較例所製造的電磁波吸收體之透射衰減量，係除了不將電磁波吸收體附加在導電金屬板，而且設置有使用自由空間法之測定系統以外，係在與上述的反射衰減量之測定同樣的試驗條件下測定 S21 參數且依照下述式(2)而算出透

射衰減量(dB)。透射衰減量越大，具有越優異的電磁波遮蔽性能。

又，電磁波遮蔽性能係藉由將電磁波反射及吸收而得到的遮蔽性能。因此，電磁波遮蔽性係與表示將電磁波吸收且轉換成為熱能而將電磁波除去之性質之電磁波吸收性能為不同的性能。

$$\text{透射衰減量(dB)}=20\log|S_{211}| \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

【0106】(實施例 1-1)

作為 t-曲線為顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，係使用在日本國特許公報「特許 4,621,896 號公報」記載之超成長法所得到的奈米碳管(以下，亦稱為「SGCNT」)。具體而言，係在以下的條件下合成 SGCNT。

碳化合物：乙烯；供給速度 50sccm

環境(氣體)(Pa)：氮、氫混合氣體；供給速度 1000sccm

壓力 1 大氣壓

水蒸氣添加量(ppm)：300ppm

反應溫度(℃)：750℃

反應時間(分鐘)：10 分鐘

金屬觸媒(存在量)：鐵薄膜；厚度 1nm

基板：矽晶圓。

所得到的 SGCNT 係 BET 比表面積 $880\text{m}^2/\text{g}$ ，t-曲線為朝上凸起的形狀。又，在使用拉曼光譜光度計之測定，在單層奈米碳管特點之 $100\sim 300\text{cm}^{-1}$ 的低波數區域，觀察到徑向呼吸模式的光譜。

使用所合成的 SGCNT，以在氯仿溶劑中之濃度成為 0.2% 的方式添加 SGCNT，而且使用磁力攪拌器攪拌 24 小時來實施 SGCNT 的預分散。

接下來，填充至連結至具有直徑 $200\mu\text{m}$ 的細管流路部之高壓分散處理部(噴射研磨)且具有多段壓力控制裝置(多段降壓器)之多段降壓型高壓均化器(股份公司美粒製、製品名「BERYU SYSTEM PRO」)，而且斷續且瞬間地對上述預分散液施加 120MPa 的壓力且送入細管流路來進行分散處理，而得到纖維狀碳奈米結構體分散液。

另外，在氯仿溶劑中，以聚碳酸酯(PC)(出光興產股份公司製、「TARFLON A1900」)的濃度成為 2% 的方式添加且充分地攪拌來製造絕緣性高分子分散液。使用絕緣性高分子分散液且在聚醯亞胺薄膜上進行重複塗布・乾燥，來製造絕緣性高分子拉伸試驗用薄長方形試片且實施拉伸試驗。

其次，作為固體成分比率，係以相對於絕緣材料之 PC100 份，SGCNT 成為 0.3 份之方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合，來製造作為電磁波吸收材料之漿料組合物。在聚醯亞胺薄膜上，將漿料組合物進行重複塗布・乾燥，來製造電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片且實施拉伸試驗。

其次，進行製造電磁波吸收體。將漿料組合物塗布在作為絕緣層的支撐膜(厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚醯亞胺薄膜)後，在具備局部排氣裝置之恆溫環境的通風室內，藉由於 25°C 自然乾燥 1 星期以上使有機溶劑充分地揮發，而使聚醯亞胺薄膜上形成

電磁波吸收材料的薄膜層，來製造在絕緣層(表面層)包含聚醯亞胺薄膜、在電磁波吸收層包含 SGCNT 及 PC 之電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，針對電磁波吸收體，係使用上述方法測定透射衰減量時，在 60GHz 為 5dB，在 76GHz 為 5dB。

【0107】(實施例 1-2)

使用實施例 1-1 所合成的 SGCNT，以在環己烷溶劑中的濃度成為 0.2%之方式添加 SGCNT，使用磁力攪拌器攪拌 24 小時來實施 SGCNT 的預分散。

接下來，填充至連結至具有直徑 200 μ m 的細管流路部之高壓分散處理部(噴射研磨)且具有多段壓力控制裝置(多段降壓器)之多段降壓型高壓均化器(股份公司美粒製、製品名「BERYU SYSTEM PRO」)，而且斷續且瞬間地對上述預分散液施加 120MPa 的壓力且送入細管流路來進行分散處理，而得到纖維狀碳奈米結構體分散液。

另外，在環己烷溶劑中，以聚環烯烴樹脂(PCO)(日本 ZEON 股份公司製、「ZEONOR 1020R」)的濃度成為 2%的方式添加且充分地攪拌來製造絕緣性高分子分散液。使用絕緣性高分子分散液且在聚醯亞胺薄膜上進行重複塗布・乾燥，來製造絕緣性高分子拉伸試驗用薄長方形試片且實施拉伸試驗。

其次，作為固體成分比率，係以相對於絕緣材料之 PCO100 份，SGCNT 成為 0.5 份之方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合，來製造作為電磁波吸收材料之漿料

組合物。在聚醯亞胺薄膜上，將漿料組合物進行重複塗布・乾燥，來製造電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片且實施拉伸試驗。

其次，進行製造電磁波吸收體。將漿料組合物塗布在作為絕緣層的支撐膜(厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚醯亞胺薄膜)後，在具備局部排氣裝置之恆溫環境的通風室內，藉由於 25°C 自然乾燥 1 星期以上使有機溶劑充分地揮發，而使聚醯亞胺薄膜上形成電磁波吸收材料的薄膜層，來製造絕緣層(表面層)為聚醯亞胺薄膜且在電磁波吸收層包含 SGCNT 及 PCO 之電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，針對電磁波吸收體，係使用上述方法測定透射衰減量時，在 60GHz 為 7dB ，在 76GHz 為 7dB 。

【0108】(實施例 1-3)

在聚醯亞胺薄膜上，具備厚度 $200\mu\text{m}$ 、寬度 100mm 、長度 200mm 的成形物用金屬製模具，將相對於環氧樹脂(三菱化學製、「jER828」)100 份，調配環氧樹脂硬化劑(三菱化學製、「jERCURE LV11」)33 份而成之環氧樹脂混合液填充在模具內，於 25°C 靜置 24 小時後，於 80°C 使其熱硬化 24 小時，來形成厚度 $200\mu\text{m}$ 、寬度 100mm 、長度 200mm 的環氧樹脂薄片。將此薄片切取寬度 10mm 、長度 200mm 的薄長方形狀，製造絕緣性高分子拉伸試驗用薄長方形試片且實施拉伸試驗。

使用實施例 1-1 所合成的 SGCNT 且相對於液狀的上述環

氧樹脂 100 份添加 0.8 份的 SGCNT，而且填充至薄膜旋轉型分散裝置 (PRIMIX 股份公司製、「FILMIX 50-50 型」)，實施於 20℃、剪切速度 50m/s 的分散混合處理 5 分鐘，來製造 CNT 分散環氧樹脂溶液。而且，在 CNT 分散環氧樹脂溶液 100 份，調配上述環氧樹脂硬化劑 33 份來製造漿料組合物。在聚醯亞胺薄膜上，具備厚度 200 μ m、寬度 100mm、長度 200mm 的成形物用金屬製模具，將漿料組合物填充在模具內，於 25℃ 靜置 24 小時後，於 80℃ 使其熱硬化 24 小時，來形成厚度 200 μ m、寬度 100mm、長度 200mm 的薄片，而且切取寬度 10mm、長度 200mm 的薄長方形狀，來製作電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片且實施拉伸試驗。

其次，進行製造電磁波吸收體。在作為絕緣層的支撐膜 (厚度 25 μ m 的聚醯亞胺薄膜)，塗布漿料組合物後，在具備局部排氣裝置之恆溫環境的通風室內，藉由於 25℃ 自然硬化 1 星期以上，使電磁波吸收材料薄膜層形成聚醯亞胺薄膜上，來製造絕緣層 (表面層) 為聚醯亞胺薄膜且在電磁波吸收層含有 SGCNT 及環氧樹脂之電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，針對電磁波吸收體，係使用上述方法測定透射衰減量時、在 60GHz 為 10dB，在 76GHz 為 9dB。

【0109】(實施例 1-4)

在聚醯亞胺薄膜上，具備厚度 200 μ m、寬度 100mm、長度 200mm 的成形物用金屬製模具，將 PTFE 樹脂 (DAIKIN 工

業股份有限公司製、「Polyflon PTFE-M12」)填充在模具內，使用壓縮成型機於 25℃、70MPa 進行預壓縮成型後，將聚醯亞胺薄膜除去且在成為氮氣環境之電爐內，於 360℃ 煅燒 30 分鐘，來形成厚度 200 μ m、寬度 100mm、長度 200mm 的 PTFE 樹脂薄片。將此薄片，切取寬度 10mm、長度 200mm 的薄長方形狀，來製造絕緣性高分子拉伸試驗用薄長方形試片且實施拉伸試驗。

使用實施例 1-1 所合成的 SGCNT，以在環己烷溶劑中的濃度成為 0.2%之透過添加 SGCNT，使用磁力攪拌器攪拌 24 小時來實施 SGCNT 的預分散。

其次，填充至連結至具有直徑 200 μ m 的細管流路部之高壓分散處理部且具有多段壓力控制裝置(多段降壓器)之多段降壓型高壓均化器(股份有限公司美粒製、製品名「BERYU SYSTEM PRO」)，而且斷續且瞬間地對上述預分散液施加 120MPa 的壓力且送入細管流路來進行分散處理，而得到纖維狀碳奈米結構體分散液。

另外，在環己烷溶劑中，以 PTFE 樹脂的濃度成為 5%之方式添加而製造 PTFE 樹脂懸浮液後，以相對於 PTFE 樹脂 100 份，SGCNT 成為 0.5 份之方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與 PTFE 樹脂懸浮液，而且填充至薄膜旋轉型分散裝置，於 20℃、剪切速度 50m/s 實施分散混合處理 5 分鐘。而且，將所所得到的填充至圓錐形乾燥機且於 80℃ 的溫度邊旋轉攪拌邊充分地使溶劑揮發，來製造電磁波吸收材料(SGCNT 與 PTFE 樹脂的混合固體粉)。在聚醯亞胺薄膜上，具備厚度 200 μ m、寬度

100mm、長度 200mm 的成形物用金屬製模具，將電磁波吸收材料填充在模具內，使用壓縮成型機於 25℃、70MPa 進行預壓縮成型後，將聚醯亞胺薄膜除去且在成為氮氣環境之電爐內，於 360℃ 煅燒 30 分鐘，來形成厚度 200 μ m、寬度 100mm、長度 200mm 的薄片。將所得到的薄片，切取寬度 10mm、長度 200mm 的薄長方形狀，來製造電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片且實施拉伸試驗。

其次，進行製造電磁波吸收體。將電磁波吸收材料載置在作為絕緣層的支撐膜(厚度 25 μ m 的聚醯亞胺薄膜)上，使用壓縮成型機於 25℃、70MPa 進行預壓縮成型之後，將聚醯亞胺薄膜除去且在成為氮氣環境之電爐內，於 360℃ 煅燒 30 分鐘來製造電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，針對所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 8dB，在 76GHz 為 7dB。

【0110】(實施例 1-5)

與實施例 1-1 同樣地進行，將以固體成分比率計相對於 PC100 份，SGCNT 為 0.1 份的方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合來製造漿料組合物 1-2，將以固體成分比率計相對於 PC100 份，SGCNT 成為 0.3 份之方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合，來製造漿料組合物 1-1。

其次，將漿料組合物 1-2 塗布在作為絕緣層之支撐膜(厚度 25 μ m 的聚醯亞胺薄膜)後，在具備局部排氣裝置之恆溫環境的

通風室內，藉由於 25℃ 自然乾燥 1 星期以上使有機溶劑充分地揮發，而且使含有 0.1 份 SGCNT 之第 2 電磁波吸收層形成在聚醯亞胺薄膜上且測定第 2 電磁波吸收層的厚度。

而且，將漿料組合物 1-1 塗布在上述第 2 電磁波吸收層表面後，藉由在具備局部排氣裝置之恆溫環境的通風室內，於 25℃ 自然乾燥 1 星期以上使有機溶劑充分地揮發而形成第 1 電磁波吸收層，來製造由形成表面層(絕緣層)、第 2 電磁波吸收層、第二電磁波吸收層所構成之多層的電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，第 1 電磁波吸收層的厚度，係從總厚度減去絕緣層及第 2 電磁波吸收層的厚度而算出。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 6dB，在 76GHz 為 6dB。

又，絕緣性高分子拉伸試驗用薄長方形試片及電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片，係與實施例 1-1 同樣地進行而製造。

【0111】(比較例 1-1)

除了以固體成分比率計相對於 PC100 份，SGCNT 成為 0.1 份之方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合，來形成厚度 60 μ m 的層以外，係與實施例 1-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

又，絕緣性高分子引接試驗用薄長方形試片，係與實施例 1-1 同樣地進行而製造。又，電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片，係將相對於上述得到的 PC100 份，SGCNT 為

0.1 份的混合液在聚醯亞胺薄膜上進行重複塗布・乾燥而製造。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 1dB，在 76GHz 為 1dB。

【0112】(比較例 1-2)

除了以固體成分比率計相對於 PC100 份，SGCNT 成為 5 份之方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合，來形成厚度 80 μ m 的層以外，係與實施例 1-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

又，絕緣性高分子引接試驗用薄長方形試片，係與實施例 1-1 同樣地進行而製造。又，電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片，係將相對於上述得到的 PC100 份，SGCNT 為 5 份的混合液在聚醯亞胺薄膜上進行重複塗布・乾燥而製造。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 22dB，在 76GHz 為 22dB。

【0113】(比較例 1-3)

除了以固體成分比率計相對於 PCO100 份，SGCNT 成為 5 份之方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合，來形成厚度 60 μ m 的層以外，係與實施例 1-2 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

又，絕緣性高分子引接試驗用薄長方形試片，係與實施例 1-2 同樣地進行而製造。又，電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長

方形試片，係將相對於上述得到的 PCO100 份，SGCNT 為 5 份的混合液在聚醯亞胺薄膜上進行重複塗布・乾燥而製造。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 23dB，在 76GHz 為 21dB。

【0114】(比較例 1-4)

除了使用多層奈米碳管(MW CNT)(Nanocyl 公司製、「Nanocyl(註冊商標)NC 7000」)代替 SGCNT 作為纖維狀碳奈米結構體，以固體成分比率計相對於 PC100 份，MWCNT 成為 0.3 份之方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合來形成厚度 60 μ m 的層以外，係與實施例 1-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

又，絕緣性高分子拉伸試驗用薄長方形試片，係與實施例 1-1 同樣地進行而製造。又，電磁波吸收材料拉伸試驗用薄長方形試片，係將相對於上述所得到的 PC100 份，MWCNT 為 0.3 份之混合液在聚醯亞胺薄膜上進行重複塗布・乾燥而製造。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 3dB，在 76GHz 為 2dB。

【0115】又，表 1 中，

「PC」係表示聚碳酸酯、

「PCO」係表示聚環烯烴樹脂、

「PTFE」係表示聚四氟乙烯樹脂。

電磁波吸收材料	絕緣材料	熱可塑性熱硬化性樹脂種類	實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 1-3	實施例 1-4	實施例 1-5	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4
電磁波吸收材料	纖維狀碳素米結構體	種類	PC	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	PC
		t-出線	朝上出線	朝上出線	朝上出線	朝上出線	朝上出線	朝上出線	朝上出線	朝上出線	朝上出線
		BET比表面積[m ² /g]	880	880	880	880	880	880	880	880	880
		含量[質量份]	0.3	0.5	0.8	0.5	0.3	0.1	5	0.3	
電磁波吸收體	絕緣材料	種類	聚醯亞胺薄膜	聚醯亞胺薄膜	聚醯亞胺薄膜	聚醯亞胺薄膜	聚醯亞胺薄膜	聚醯亞胺薄膜	聚醯亞胺薄膜	聚醯亞胺薄膜	聚醯亞胺薄膜
		厚度[μm]	25	25	25	-	25	25	25	25	25
		纖維狀碳素米結構體	-	-	-	-	SGCNT	-	-	-	-
		含量[質量份]	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
電磁波吸收體	第1電磁波吸收層	厚度[μm]	-	-	-	-	30	-	-	-	-
		纖維狀碳素米結構體	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	MWCNT
		含量[質量份]	0.3	0.5	0.8	0.5	0.3	0.1	5	5	0.3
		厚度[μm]	55	34	29	98	31	60	80	80	60
電磁波吸收體	第2電磁波吸收層	厚度[μm]	80	59	54	98	86	85	105	85	85
		纖維狀碳素米結構體	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT
		含量[質量份]	0.3	0.5	0.8	0.5	0.3	0.1	5	5	0.3
		厚度[μm]	55	34	29	98	31	60	80	80	60
評價	電磁波吸收係數	60GHz [dB]	13	13	12	11	13	3	1	1	2
		76GHz [dB]	12	11	11	10	13	4	1	1	2
		絕緣材料	65	53	58	30	65	65	65	65	65
		拉伸斷裂強度 [Mpa]	95	90	4	250	95	95	95	95	95
電磁波吸收材料	電磁波吸收材料	拉伸斷裂強度 [Mpa]	65	53	58	30	65	65	65	65	65
		拉伸斷裂應變 [%]	95	90	4	250	95	95	95	95	95
		電磁波吸收係數	0.8	0.55	0.60	0.25	0.68	0.65	0.50	0.50	0.66
		拉伸斷裂應變 [%]	90	80	4	280	90	95	55	40	95
電磁波吸收材料	電磁波吸收材料	拉伸斷裂強度的變化率 [%]	5	4	3	-17	5	0	-23	-32	2
		拉伸斷裂應變的變化率 [%]	-5	-11	0	12	-5	0	-42	-56	0
		電磁波吸收係數	A	A	A	A	A	A	B	B	A
		持久性	A	A	A	A	A	A	B	B	A

【0117】(實施例 2-1)

使用實施例 1-1 所合成的 SGCNT，以在甲基乙基酮溶劑中的濃度成為 0.2%之透過添加 SGCNT，使用磁力攪拌器攪拌 24 小時來實施 SGCNT 的預分散。

其次，進行與實施例 1-1 同樣的分散處理，來得到纖維狀碳奈米結構體分散液。

另外，將作為絕緣性高分子的未交聯氟橡膠(Du Pont 公司製、「Viton GBL200S」)以濃度成為 2%的方式添加在甲基乙基酮溶劑中，充分地攪拌來製造絕緣性高分子溶液。

以固體成分比率計相對於氟橡膠 100 份，SGCNT 成為 0.3 份的方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子溶液混合來製造漿料組合物。

其次，進行電磁波吸收體的製造。除了將作為絕緣層之支撐膜，使用 PET 薄膜(TORAY 股份公司製、Lumirror S10 type、厚度 38 μ m)以外，係與實施例 1-1 同樣地進行，而製造由絕緣層(表面層)為 PET 薄膜、電磁波吸收層為電磁波吸收材料所構成之電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 1。又，針對電磁波吸收體，係使用上述方法測定透射衰減量時，在 60GHz 為 5dB，在 76GHz 為 5dB。

【0118】(實施例 2)

除了使用未交聯的氫化腈橡膠(HNBR)(日本 ZEON 股份公司製、「ZP2001」)作為絕緣性高分子，以固體成分比率計，相對於 HNBR100 份，SGCNT 成為 0.5 份的方式，將纖維狀碳

奈米結構體分散液與絕緣性高分子溶液混合而製造漿料組合物，將電磁波吸收層的厚度設作 $34\mu\text{m}$ 以外，係與實施例 2-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 2。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 7dB，在 76GHz 為 7dB。

【0119】(實施例 2-3)

除了使用未交聯的腈橡膠(NBR)(日本 ZEON 股份公司製、「DN3350」)作為絕緣性高分子，以固體成分比率計，相對於 NBR100 份，SGCNT 成為 0.8 份的方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子溶液混合而製造漿料組合物，將電磁波吸收層的厚度設作 $29\mu\text{m}$ 以外，係與實施例 2-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 2。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 10dB，在 76GHz 為 9dB。

【0120】(實施例 2-4)

除了使用未交聯的丙烯酸橡膠(日本 ZEON 股份公司製、「AR12」)作為絕緣性高分子，以固體成分比率計，相對於丙烯酸橡膠 100 份，SGCNT 成為 8 份的方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子溶液混合而製造漿料組合物，將電磁波吸收層的厚度設作 $80\mu\text{m}$ 以外，係與實施例 2-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

.....將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評

價結果顯示在表 2。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 8dB，在 76GHz 為 7dB。

【0121】(實施例 2-5)

與實施例 2-1 同樣地進行，將以固體成分比率計相對於氟橡膠 100 份，SGCNT 為 0.1 份的方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合來製造漿料組合物 2-2，將以固體成分比率計相對於氟橡膠 100 份，SGCNT 成為 0.3 份之方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子分散液混合，來製造漿料組合物 2-1。

其次，將漿料組合物 2-2 塗布在作為絕緣層之支撐膜(TORAY 股份公司製、LumirrorS10 type、厚度 38 μ m 的 PET 薄膜)之後，在具備局部排氣裝置之恆溫環境的通風室內，藉由於 25℃ 自然乾燥 1 星期以上，使有機溶劑充分地揮發而使含有 0.1 份 SGCNT 之第 2 電磁波吸收層(中間層)形成在 PET 薄膜上且測定第 2 電磁波吸收層的厚度。

而且，將漿料組合物 2-1 塗布在上述第 2 電磁波吸收層表面後，在具備局部排氣裝置之恆溫環境的通風室內，藉由於 25℃ 自然乾燥 1 星期以上，使有機溶劑充分地揮發而成第 1 電磁波吸收層，來製造由表面層(絕緣層)、第 2 電磁波吸收層、第 1 電磁波吸收層所構成之多層的電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 2。又，第 1 電磁波吸收層的厚度，係從總厚度減去絕緣層及第 2 電磁波吸收層的厚度而算出。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 6dB，在 76GHz

為 6dB。

【0122】 (比較例 2-1)

除了以固體成分比率計，相對於氟橡膠 100 份，SGCNT 成為 0.1 份的方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子溶液混合，來形成厚度 $60\mu\text{m}$ 的層以外，係與實施例 2-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 2。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 1dB，在 76GHz 為 1dB。

【0123】 (比較例 2-2)

除了以固體成分比率計，相對於氟橡膠 100 份，SGCNT 成為 0.1 份的方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子溶液混合而製造漿料組合物 2-3，而且在 PET 薄膜上，將漿料組合物 2-3 進行重複塗布・乾燥而形成厚度 $500\mu\text{m}$ 的層以外，係與比較例 1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 2。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 2dB，在 76GHz 為 2dB。

【0124】 (比較例 2-3)

除了以固體成分比率計，相對於氟橡膠 100 份，SGCNT 成為 5 份的方式，將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子溶液混合，來形成厚度 $55\mu\text{m}$ 的層以外，係與實施例 2-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 2。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 23dB，在 76GHz 為 21dB。

【0125】 (比較例 2-4)

除了多層奈米碳管(MWCNT)(Nanocyl 公司製、「Nanocyl (註冊商標)NC7000」)代替 SGCNT 作為纖維狀碳奈米結構體，以固體成分比率計，相對於氟橡膠 100 份，MWCNT 成為 0.3 份的方式將纖維狀碳奈米結構體分散液與絕緣性高分子溶液混合來形成厚度 60 μ m 的層以外，係與實施例 2-1 同樣地進行而製造電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

將使用所得到的電磁波吸收材料及電磁波吸收體之各評價結果顯示在表 2。又，所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 2dB，在 76GHz 為 2dB。

【0126】 又，表 2 中，

「HNBR」係表示氫化腈橡膠，

「NBR」係表示腈橡膠。

【0127】 [表 2]

		實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	實施例 2-4	實施例 2-5	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	
電磁波吸收材料	絕緣材料	橡膠種類									
	纖維狀碳奈米結構體	種類	HNBR	NBR	丙烯酸橡膠	氟橡膠	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	
		t-繪圖	朝上凸起	朝上凸起	朝上凸起	朝上凸起	朝上凸起	朝上凸起	朝上凸起	朝上凸起	
		BET比表面積 [m ² /g]	880	880	880	880	880	880	880	880	
		含量[質量份]	0.3	0.5	0.8	0.5	0.3	0.1	0.1	5	0.3
電磁波吸收體	絕緣層	種類	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	
	第2電磁波吸收層	厚度 [μm]	38	38	38	38	38	38	38	38	
		纖維狀碳奈米結構體	-	-	-	-	SGCNT	-	-	-	
		含量[質量份]	-	-	-	-	0.1	-	-	-	
		厚度 [μm]	-	-	-	-	30	-	-	-	
評價	電磁波吸收性能	第1電磁波吸收層	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	SGCNT	MWCNT	
		含量[質量份]	0.3	0.5	0.8	0.5	0.3	0.1	0.1	5	0.3
		厚度 [μm]	55	34	29	80	31	60	500	55	60
	耐久性	總厚度 (μm)	93	72	67	118	99	98	538	93	98
		60GHz [dB]	13	13	10	13	13	3	3	1	2
		76GHz [dB]	12	11	10	11	12	4	3	1	2
		拉伸斷裂應變 [%]	230	240	340	220	230	240	240	112	240
		柔軟性	A	A	A	A	A	A	B	A	

【0128】(實施例 3-1)

<電磁波吸收材料的製造>

[電磁波吸收材料用漿料組合物的調製]

-CNT 分散破調製步驟-

將作為導電材料之纖維狀碳奈米結構體的多層奈米碳管(Nanocyl 公司製、「NC7000」、個數平均直徑：9.5nm、個數平均長度：1.5 μ m、純度：90%、金屬氧化物：10%、BET 比表面積：250~300m²/g、t-曲線為朝下方凸起)，以濃度成為 0.2% 之方式添加至作為有機溶劑之甲基乙基酮，使用磁力攪拌器攪拌 24 小時，來得到 CNT 的預分散液。

其次，填充至連結至具有直徑 200 μ m 的細管流路部之高壓分散處理部(噴射研磨)且具有多段壓力控制裝置(多段降壓器)之多段降壓型高壓均化器(股份公司美粒製、製品名「BERYU SYSTEM PRO」)，而且斷續且瞬間地對上述預分散液施加 120MPa 的壓力且送入細管流路來進行分散處理，而得到 CNT 分散液。

-混合步驟-

與上述 CNT 分散液另外地，將作為絕緣材料之氟橡膠(Du Pont 公司製、「Viton GBL2005」)，以濃度成為 2% 的方式添加至作為有機溶劑之甲基乙基酮中，攪拌而使氟橡膠來得到絕緣材料溶液。

然後，將此種絕緣材料溶液、及上述的 CNT 分散液，以絕緣材料之氟橡膠與纖維狀碳奈米結構體之 CNT 的調配量比率成為固體成分比率 100 份：6 份之方式混合，來調製電磁波

吸收材料用漿料組合物。

【0129】 <電磁波吸收體的製造>

將漿料組合物塗布在作為絕緣層的成膜基材之 PET 薄膜 (TORAY 股份公司製、「Lumirror S10」、厚度 $38\mu\text{m}$)，在具備局部排氣裝置之恆溫環境的通風室內，於 25°C 自然乾燥 1 星期以上使有機溶劑充分揮發而得到電磁波吸收體。所得到的電磁波吸收體，係相對於含有 PET 作為絕緣層用絕緣材料而成之絕緣層，含有作為絕緣材料之氟橡膠、及作為纖維狀碳奈米結構體之 CNT 之電磁波吸收層，係能夠直接被應用之單層型電磁波吸收體。此種電磁波吸收體，依照上述方法而測定電磁波吸收層的厚度及電磁波吸收體的反射衰減量。將結果顯示在表 3。而且，針對電磁波吸收體，係使用上述方法測定透射衰減量時，在 60GHz 為 7dB ，在 76GHz 為 7dB 。

【0130】 (實施例 3-2)

除了使用未交聯的氫化腈橡膠 (HNBR) (日本 ZEON 股份公司製、「Zetpol 2001」) 代替氟橡膠作為電磁波吸收層的絕緣材料，將絕緣材料之 HNBR 與纖維狀碳奈米結構體之 CNT 的調配量比率如表 3 顯示變更外，係與實施例 3-1 同樣地進行而調製漿料組合物且形成電磁波吸收材料。針對所得到的電磁波吸收材料、進行評價拉伸斷裂應變的測定及柔軟性。將結果顯示在表 3。

而且，在使用此種漿料組合物而製造電磁波吸收體時，除了將電磁波吸收層的層厚如表 3 顯示變更以外，係與實施例 3-1 同樣地進行且針對所得到的電磁波吸收體實施各種測定。所得

到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 16dB，在 76GHz 為 15dB。其它測定結果係顯示在表 3。

【0131】(實施例 3-3)

除了使用未交聯的丙烯腈丁二烯橡膠(NBR、日本 ZEON 股份公司製、「Nipol N3350」)代替氟橡膠作為電磁波吸收層的絕緣材料，將絕緣材料之 NBR 與纖維狀碳奈米結構體之 CNT 的調配量比率如表 3 顯示變更外，係與實施例 3-1 同樣地進行而調製漿料組合物且形成電磁波吸收材料。針對所得到的電磁波吸收材料、進行評價拉伸斷裂應變的測定及柔軟性。將結果顯示在表 3。

而且，在使用此種漿料組合物而製造電磁波吸收體時，除了將電磁波吸收層的層厚如表 3 顯示變更以外，係與實施例 3-1 同樣地進行且針對所得到的電磁波吸收體實施各種測定。所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 18dB，在 76GHz 為 18dB。其它測定結果係顯示在表 3。

【0132】(實施例 3-4)

除了使用未交聯的丙烯酸橡膠(日本 ZEON 股份公司製、「Nipol AR12」)代替氟橡膠作為電磁波吸收層的絕緣材料，將絕緣材料之丙烯酸橡膠與纖維狀碳奈米結構體之 CNT 的調配量比率如表 3 顯示變更外，係與實施例 3-1 同樣地進行而調製漿料組合物且形成電磁波吸收材料。針對所得到的電磁波吸收材料、進行評價拉伸斷裂應變的測定及柔軟性。將結果顯示在表 3。

而且，在使用此種漿料組合物而製造電磁波吸收體時，除了將電磁波吸收層的層厚如表 3 顯示變更以外，係與實施例 3-1

同樣地進行且針對所得到的電磁波吸收體實施各種測定。所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 11dB，在 76GHz 為 10dB。其它測定結果係顯示在表 3。

【0133】(實施例 3-5)

<電磁波吸收材料的製造>

製造多層型電磁波吸收體作為電磁波吸收體。在此，為了區別在形成構成多層系的各層之電磁波吸收層所使用的漿料組合物，係將與實施例 3-1 同樣地進行而調製的漿料組合物稱為第 1 漿料組合物。而且，除了絕緣材料之氟橡膠與纖維狀碳奈米結構體之 CNT 的調配量比率變更成為 100 份：1 份以外，係與實施例 3-1 同樣地進行而調製第 2 漿料組合物。

【0134】<電磁波吸收體的製造>

而且，在使用此種第 1 及第 2 漿料組合物而造電磁波吸收體時、首先，係將上述第 2 漿料組合物塗布在作為絕緣層的成膜基材之 PET 薄膜(TORAY 股份公司製、「Lumirror S10」、厚度 38 μ m)，在具備局部排氣裝置之恆溫環境的通風室內，於 25℃ 自然乾燥 1 星期以上使有機溶劑充分揮發。依照上述的測定方法測定使用第 2 漿料組合物而形成之電磁波吸收層(以下，亦稱為「第 2 電磁波吸收層」)的厚度。將結果顯示在表 3。

然後，同樣地進行，使用上述第 1 漿料組合物而在第 2 電磁波吸收層上形成電磁波吸收層(以下，亦稱為「第 1 電磁波吸收層」)。針對所得到的絕緣層、第 2 電磁波吸收層、及第 1 電磁波吸收層相互隣接而成之電磁波吸收體，係與上述的測定方法大致同樣地進行而測定電磁波吸收層的厚度，從測定的電

磁波吸收體之總厚度減去絕緣層及第 2 電磁波吸收層的厚度而作為第 1 電磁波吸收層的厚度。

又，與實施例 3-1 同樣地進行而測定所得到的電磁波吸收體的反射衰減量及透射衰減量。所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 14dB，在 76GHz 為 13dB。反射衰減量的測定結果係顯示在表 3。

【0135】(比較例 3-1~3-2)

除了將絕緣材料之氟橡膠及纖維狀碳奈米結構體之多層奈米碳管的調配量比率，如表 3 顯示變更以外，係與實施例 3-1 同樣地進行而調製漿料組合物且形成電磁波吸收材料。針對所得到的電磁波吸收材料進行評價拉伸斷裂應變的測定及柔軟性。將結果顯示在表 3。

而且，在使用此種漿料組合物而製造電磁波吸收體時，除了將電磁波吸收層的層厚如表 3 顯示變更以外，係與實施例 3-1 同樣地進行且針對所得到的電磁波吸收體實施各種測定。所得到的電磁波吸收體的透射衰減量，係比較例 3-1 時在 60GHz 為 3dB，在 76GHz 為 2dB，比較例 3-2 時在 60GHz 為 21dB，在 76GHz 為 0dB。其它測定結果係顯示在表 3。

【0136】(比較例 3-3)

除了使用磨碎碳纖維(日本聚合物產業股份公司製、「CFMP-30X」、平均纖維長：40 μ m、平均纖維徑：7 μ m)代替電磁波吸收層的纖維狀碳奈米結構體作為導電材料以外，係與實施例 3-1 同樣地進行而調製漿料組合物且形成電磁波吸收材料。針對所得到的電磁波吸收材料、進行評價拉伸斷裂應變

的測定及柔軟性。將結果顯示在表 3。

而且，在使用此種漿料組合物而製造電磁波吸收體時，除了將電磁波吸收層的層厚如表 3 顯示變更以外，係與實施例 3-1 同樣地進行且針對所得到的電磁波吸收體實施各種測定。電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 1dB，在 76GHz 為 1dB。其它測定結果係顯示在表 3。

【0137】(比較例 3-4)

除了使用碳黑(Can carb 公司製、「Thermax N990」、平均粒徑 280nm、t-曲線係不清楚)代替電磁波吸收層的纖維狀碳奈米結構體作為導電材料以外，係與與實施例 3-1 同樣地進行而調製漿料組合物且形成電磁波吸收材料。針對所得到的電磁波吸收材料、進行評價拉伸斷裂應變的測定及柔軟性。將結果顯示在表 3。

而且，在使用此種漿料組合物而製造電磁波吸收體時，除了將電磁波吸收層的層厚如表 3 顯示變更以外，係與實施例 3-1 同樣地進行且針對所得到的電磁波吸收體實施各種測定。電磁波吸收體的透射衰減量，在 60GHz 為 0.3dB，在 76GHz 為 0.1dB。其它測定結果係顯示在表 3。

【0138】又，表 3 中，

「HNBR」係表示氫化腈橡膠，

「NBR」係表示腈橡膠，

「MWCNT」係表示多層奈米碳管，

「CFMP」係表示磨碎碳纖維，

「PET」係表示聚對苯二甲酸乙二酯。

【0139】 [表 3]

		實施例 3-1	實施例 3-2	實施例 3-3	實施例 -4	實施例 3-5	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3	比較例 3-4
電磁波吸收材料	絕緣材料	氟橡膠	HNBR	NBR	丙烯酸橡膠	氟橡膠	氟橡膠	氟橡膠	氟橡膠	氟橡膠
		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	MWCNT	MWCNT	MWCNT	MWCNT	MWCNT	MWCNT	MWCNT	CFMP	碳黑
	I-繪圖	朝下凸起	朝下凸起	朝下凸起	朝下凸起	朝下凸起	朝下凸起	朝下凸起	不清楚	不清楚
	調配量[質量份]	6	10	13	8	6	1	20	6	6
拉伸斷裂應變 [%]		220	250	280	150	220	260	96	130	250
電磁波吸收體	絕緣層	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜	PET薄膜
	層厚 [μ m]	38	38	38	38	38	38	38	38	38
	電磁波吸收層用絕緣材料	-	-	-	-	氟橡膠	-	-	-	-
	電磁波吸收層用絕緣材料調配量[質量份]	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	導電材料	-	-	-	-	CNT	-	-	-	-
	導電材料調配量[質量份]	-	-	-	-	1	-	-	-	-
	層厚 [μ m]	-	-	-	-	28	-	-	-	-
	電磁波吸收層用絕緣材料	氟橡膠	HNBR	NBR	丙烯酸橡膠	氟橡膠	氟橡膠	氟橡膠	氟橡膠	氟橡膠
	電磁波吸收層用絕緣材料調配量[質量份]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	導電材料	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CNT	CFMP	碳黑
評價	電磁波吸收性能	6	10	13	8	6	1	20	6	6
		32	77	54	41	31	30	34	55	60
		10	11	10	12	10	4	1	6	1
		10	11	10	11	10	4	1	5	1
柔軟性		A	A	A	B	A	A	C	B	A

【0140】從表 1~3，得知含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料且將絕緣材料的調配量設作 100 份時，具有預定屬性之纖維狀碳奈米結構體的含量為預定範圍內之各實施例的電磁波吸收體，在所測定的各頻率，係呈現 10dB 以上的反射衰減量，而且在大於 20GHz 的高頻率區域之電磁波吸收能力為充分地較高。另一方面，得知纖維狀碳奈米結構體的含量或屬性未滿足預定條件之比較例，係在大於 20GHz 的高頻率區域之電磁波吸收能力為不充分。

產業上之可利用性

【0141】依照本發明，能夠得到一種能夠吸收大於 20GHz 的高頻率區域的電磁波之電磁波吸收材料及電磁波吸收體。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種電磁波吸收材料，係含有纖維狀碳奈米結構體及絕緣材料，
前述纖維狀碳奈米結構體為從吸附等溫線所得到的 t-曲線顯示朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體，將前述絕緣材料的含量設作 100 質量份時之前述纖維狀碳奈米結構體的含量 C 為 0.3 質量份以上且 0.8 質量份以下，而且吸收大於 20GHz 的頻率區域的電磁波。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之電磁波吸收材料，其中前述絕緣材料為絕緣性高分子，該絕緣性高分子係含有以下 (a)、(b) 的任一者：
(a) 熱可塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂、
(b) 橡膠及/或彈性體。
3. 一種電磁波吸收體，係具備使用如申請專利範圍第 1 項所述之電磁波吸收材料而形成之電磁波吸收層。
4. 一種電磁波吸收體，係具備複數層含有纖維狀碳奈米結構體、及絕緣材料之電磁波吸收層，
在複數個前述電磁波吸收層的各層所含有的纖維狀碳奈米結構體及/或絕緣材料，為相同或不同種類，
將複數個前述電磁波吸收層，從對電磁波の入射側為較遠側起設作第 1 電磁波吸收層、第 2 電磁波吸收層 . . . 、第 n 電磁波吸收層，
將在複數個前述電磁波吸收層的各層之前述絕緣材料的含量設作 100 質量份，且將前述纖維狀碳奈米結構體的含量

各自設作 A_1 質量份、 A_2 質量份、 $\cdots$ 、 A_n 質量份時，
成立下式(1-2)、及(2)或(3)，

前述纖維狀碳奈米結構體係顯示從吸附等溫線所得到的 t -
曲線(t -plot)為朝上凸起的形狀之纖維狀碳奈米結構體時，
 $0.3 \leq A_1 \leq 0.8$ $\cdots$ (1-2)

n 為 2 時、 $A_1 > A_2$ $\cdots$ (2)

n 為 3 以上的自然數時， $A_1 > A_2 \geq \cdots \geq A_n$ $\cdots$ (3)

而且，構成電磁波吸收體之全部層之中，在第 1 電磁波吸收層之處處理纖維狀碳奈米結構體的含量為最多。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之電磁波吸收體，其中前述絕緣材料為絕緣性高分子，該絕緣性高分子為以下(a)、(b)的任一者：

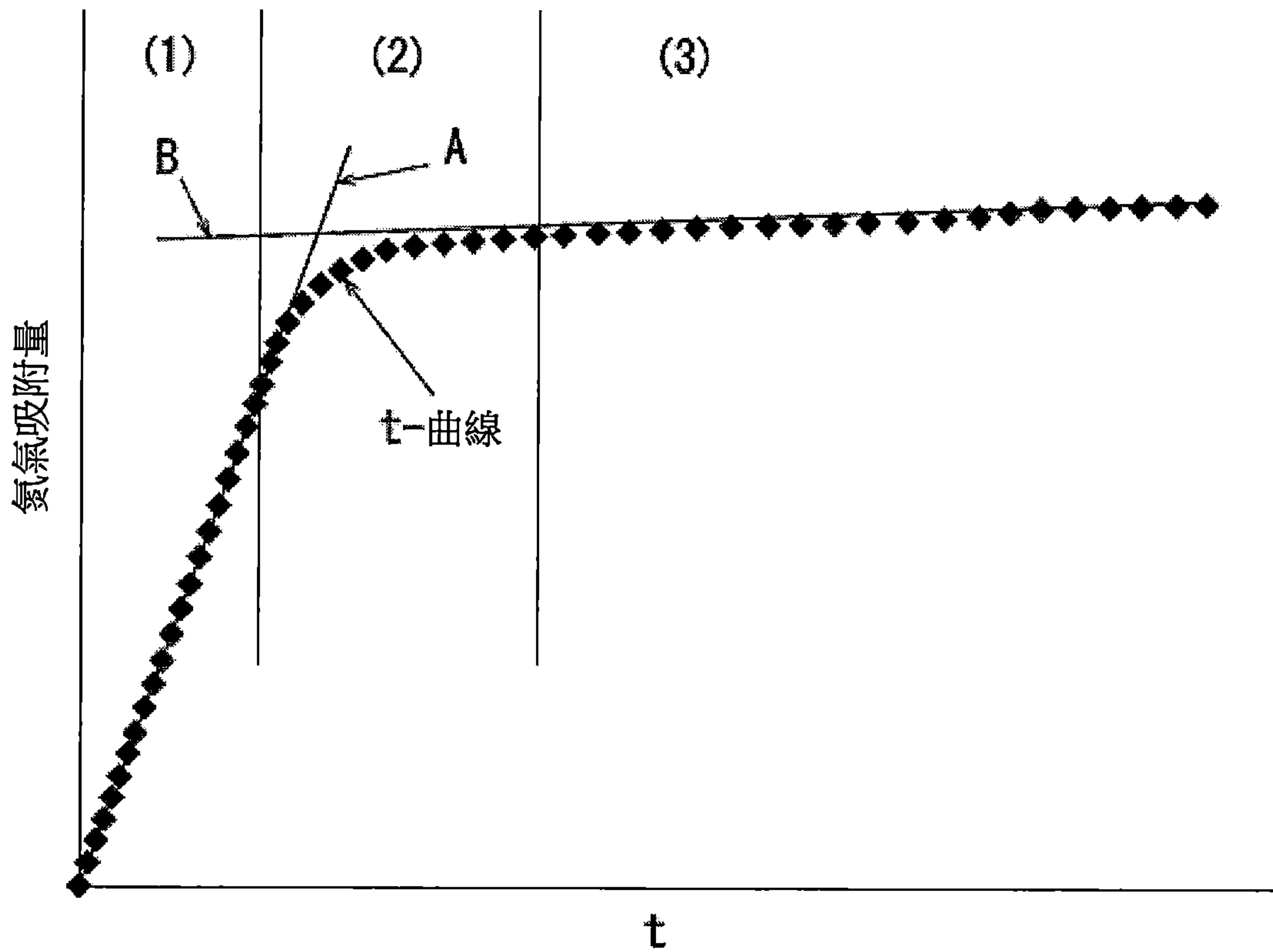
(a)熱可塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂、

(b)橡膠及/或彈性體。

6. 如申請專利範圍第 3 項所述之電磁波吸收體，其中進一步在前述電磁波の入射側的最表面具備絕緣層。

7. 如申請專利範圍第 3 項所述之電磁波吸收體，其總厚度為以 $1\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。

圖式



第 1 圖