

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年6月29日(29.06.2017)

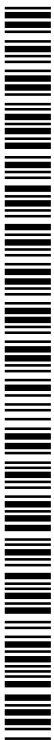


(10) 国際公開番号  
WO 2017/111122 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H05K 9/00* (2006.01) *C01B 32/158* (2017.01)  
*C01B 32/152* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088552
- (22) 国際出願日: 2016年12月22日(22.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-255343 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長宗 勉(NAGAMUNE Tsutomu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 武山 慶久(TAKEYAMA Yoshihisa); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/111122 A1

(54) Title: ELECTROMAGNETIC-WAVE-ABSORBING MATERIAL, ELECTROMAGNETIC WAVE ABSORBER, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAID MATERIAL AND ABSORBER

(54) 発明の名称: 電磁波吸収材料及び電磁波吸収体、並びにこれらの製造方法

(57) Abstract: This electromagnetic-wave-absorbing material contains surface-treated fiber-form carbon nanostructures, in which the surfaces of the fiber-form carbon nanostructures have been treated, wherein, on the surfaces of the surface-treated fiber-form carbon nanostructures, the amount of elemental oxygen present is 0.030-0.300 times the amount of elemental carbon present, and/or the amount of elemental nitrogen present is 0.005-0.200 times the amount of elemental carbon present.

(57) 要約: 本発明の電磁波吸収材料は、繊維状炭素ナノ構造体の表面が処理されてなる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を含有する電磁波吸収材料であって、前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面において、酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び/又は、窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である。

## 明 細 書

発明の名称：

電磁波吸収材料及び電磁波吸収体、並びにこれらの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、電磁波吸収材料、電磁波吸収体、及びこれらの製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] これまでに、導電材料を配合した材料を、電気分野や通信分野などにおいて、電磁波の吸収材料として利用することが知られている。これらの分野においては、用途に応じて使用周波数が異なるが、往々にして、実際の使用環境においては必要な周波数領域以外の周波数領域の電磁波がノイズとして生じる。このため、必要とする周波数の電磁波は減衰させない一方で、不要な周波数の電磁波を減衰させることができる電磁波吸収材料が必要とされてきた。

[0003] 例えば、導電材料を含有するノイズ抑制体であって、低周波数領域の電磁波は減衰させないが、比較的高周波数領域の電磁波は減衰させることができる、ノイズ抑制体が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、導電材料を含有する電磁波吸収材料であって、1 GHz以上の周波数領域の電磁波を吸収可能な電磁波吸収材料が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-87372号公報

特許文献2：特開2003-158395号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、近年、種々の応用分野において使用される電磁波の周波数がより

高周波数領域側へと移行してきており、より高周波数の電磁波を吸収可能な電磁波吸収材料へのニーズが高まってきている。しかしながら、より高い周波数領域の電磁波の吸収能については、特許文献1のノイズ抑制体や特許文献2の電磁波吸収材料では、具体的に検討されておらず、その効果は全く不明であった。

[0006] そこで、本発明は、高周波数領域の電磁波を吸収可能な電磁波吸収材料及びかかる電磁波吸収材料からなる電磁波吸収層を備える電磁波吸収体、及びこれらの製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成することを目的として、鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、電磁波吸収材料として、数ある導電材料の中でも特に繊維状炭素ナノ構造体に着目した。さらに、本発明者らは、かかる繊維状炭素ナノ材料として、繊維状炭素ナノ構造体の表面上における炭素元素に対する酸素元素や窒素元素の割合を特定の範囲である繊維状炭素ナノ材料を、電磁波吸収材料に配合することで、得られる電磁波吸収材料の20GHz超の高周波数領域での電磁波吸収能を十分に高めることができることを新たに見出し、本願発明を完成させた。

[0008] 即ち、本発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電磁波吸収材料は、繊維状炭素ナノ構造体の表面が処理されてなる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を含有する電磁波吸収材料であって、前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面において、酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である、ことを特徴とする。表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面における窒素元素及び／又は炭素元素の含有量を上記特定範囲内とすることで、電磁波吸収材料の20GHz超の高周波数領域の電磁波に対する吸収能を十分に高めることができる。

[0009] また、本発明の電磁波吸収材料は、前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の

表面において、前記酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び、前記窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下であることが好ましい。表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面における窒素元素及び炭素元素の含有量を上記特定範囲内とすることで、電磁波吸収材料の20GHz超の高周波数領域の電磁波に対する吸収能を一層高めることができる。

[0010] また、本発明の電磁波吸収材料は、前記繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。BET比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上である繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られた表面処理繊維状炭素ナノ構造体によれば、電磁波吸収材料の高周波数領域における電磁波吸収能をさらに高めることができる。

[0011] また、本発明の電磁波吸収材料は、前記繊維状炭素ナノ構造体のt-プロットが上に凸であることが好ましい。t-プロットが上に凸である繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られた表面処理繊維状炭素ナノ構造体によれば、電磁波吸収材料の高周波数領域における電磁波吸収能をさらに高めることができる。

[0012] また、本発明の電磁波吸収材料では、前記繊維状炭素ナノ構造体は、個数平均直径が15nm以下であることが好ましい。個数平均直径が15nm以下である繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られた表面処理繊維状炭素ナノ構造体によれば、電磁波吸収材料の柔軟性を向上させることができるからである。

[0013] また、本発明の電磁波吸収材料では、前記繊維状炭素ナノ構造体は、単層及び多層カーボンナノチューブを含み、前記繊維状炭素ナノ構造体の全含有量を100質量%とした場合の前記単層カーボンナノチューブの含有量が50質量%以上であることが好ましい。単層カーボンナノチューブの含有量が50質量%以上である繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られた表面処理繊維状炭素ナノ構造体によれば、電磁波吸収材料の電磁波吸収効率を向上させることができる。

[0014] また、本発明の電磁波吸収材料は、絶縁材料をさらに含み、該絶縁材料の含有量を100質量部とした場合の、前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量Aが0.5質量部以上15部以下であることが好ましい。含有量Aをかかる範囲内とすることで、電磁波吸収材料の高周波数領域における電磁波吸収能を一層向上させることができる。

[0015] また、本発明の電磁波吸収材料は、前記絶縁材料が絶縁性樹脂であることが好ましい。電磁波吸収材料の柔軟性と耐久性のバランスを向上させることができるからである。

[0016] また、本発明は上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電磁波吸収体は、上述した電磁波吸収材料を用いて形成した電磁波吸収層を備えることを特徴とする。かかる電磁波吸収体は、20GHz超の高周波数領域での電磁波吸収能に優れる。

[0017] また、本発明は上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電磁波吸収体は、表面処理繊維状炭素ナノ構造体と、絶縁材料とを含む電磁波吸収層を複数備え、複数の前記電磁波吸収層の各層に含有される表面処理繊維状炭素ナノ構造体及び／又は絶縁材料は、同一又は相異なる種類であり、複数の前記電磁波吸収層を、電磁波の入射側に遠い側から、第1電磁波吸収層、第2電磁波吸収層・・・、第n電磁波吸収層とし、複数の前記電磁波吸収層の各層における、前記絶縁材料の含有量を100質量部としたときの前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量を、それぞれ、A1質量部、A2質量部、・・・An質量部とした場合に、下式(1)、及び(2)又は(3)が成立し、

$$0.5 \leq A_1 \leq 15 \quad \dots (1)$$

$$n \text{ が } 2 \text{ の場合、} A_1 > A_2 \quad \dots (2)$$

$$n \text{ が } 3 \text{ 以上の自然数の場合、} A_1 > A_2 \geq \dots \geq A_n \quad \dots (3)$$

さらに、電磁波吸収体を構成する全ての層のうち、第1電磁波吸収層における表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量が最も多く、前記表面処理繊維状

炭素ナノ構造体の表面において、酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下であることを特徴とする。かかる構造を有する電磁波吸収体は、20GHz超の高周波数領域での電磁波吸収能に優れる。

[0018] また、本発明による電磁波吸収体は、前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面において、前記酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び、前記窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下であることが好ましい。表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面における窒素元素及び／又は炭素元素の含有量を上記特定範囲内とすることで、20GHz超の高周波数領域の電磁波に対する吸収能を十分に高めることができる。

[0019] また、本発明による電磁波吸収体は、前記電磁波の入射側の最表面に、絶縁層を更に備えることが好ましい。このような電磁波吸収体は、20GHz超といった高周波数領域の電磁波吸収能に一層優れ、且つ、耐久性に優れる。

[0020] また、本発明は上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電磁波吸収材料の製造方法は、繊維状炭素ナノ構造体の表面をプラズマ及び／又はオゾンにより処理して、表面における酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である表面処理繊維状炭素ナノ構造体を得る表面処理工程を含むことを特徴とする。表面における窒素元素及び／又は炭素元素の含有量が上記特定範囲内である表面処理繊維状炭素ナノ構造体を含有させることで、20GHz超の高周波数領域の電磁波に対する吸収能が十分に高い電磁波吸収材料を得ることができる。

[0021] また、本発明は上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電磁波吸収材料の製造方法は、繊維状炭素ナノ構造体の表面をプラ

ズマにより処理して、表面における窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である表面処理繊維状炭素ナノ構造体を得る表面処理工程を含むことを特徴とする。表面における窒素元素の含有量が上記特定範囲内である表面処理繊維状炭素ナノ構造体を含有させることで、20GHz超の高周波数領域の電磁波に対する吸収能が十分に高い電磁波吸収材料を得ることができる。

[0022] また、本発明は上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電磁波吸収体の製造方法は、上述の表面処理工程により得られた表面処理繊維状炭素ナノ構造体と、絶縁材料とを混合して混合物を得る工程と、前記混合物を成形して電磁波吸収体を得る工程と、を含むことを特徴とする。かかる性状を満たす繊維状炭素ナノ構造体を含有させることで、20GHz超の高周波数領域の電磁波に対する吸収能が十分に高い電磁波吸収体を得ることができる。

### 発明の効果

[0023] 本発明によれば、20GHz超の高周波数領域の電磁波を吸収可能な電磁波吸収材料及び電磁波吸収体、並びにこれらの製造方法を提供可能である。

### 発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の電磁波吸収材料及び電磁波吸収体は、表面処理繊維状炭素ナノ構造体及び絶縁材料を含有し、特に限定されることなく、次世代無線LAN、自動車レーダブレーキ、光伝送装置、及びマイクロ波通信機器などに用いることができる。そして、本発明の電磁波吸収材料及び電磁波吸収体は、20GHz超の高周波数領域における電磁波吸収能に優れる。

[0025] (電磁波吸収材料)

ここで、本発明の電磁波吸収材料は、繊維状炭素ナノ構造体の表面が処理されてなる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を含有する。さらに、かかる表面処理繊維状炭素ナノ構造体は、その表面において、酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、窒素元素

の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下であることを必要とする。そして、本発明の電磁波吸収材料によれば、通常、20GHz超の高周波数領域の電磁波を吸収することができる。

[0026] なお、一般的に、繊維状炭素ナノ構造体を含有する複合材料の電磁波吸収については、以下のような点が知られている。まず、繊維状炭素ナノ構造体を含有する複合材料に対して電磁波が照射されると、複合材料中において繊維状炭素ナノ構造体間で電磁波の反射が繰り返されて、電磁波が減衰する。また、繊維状炭素ナノ構造体が電磁波を反射するにあたり、繊維状炭素ナノ構造体は電磁波を吸収して熱に変換する。本発明者らは検討を進め、繊維状炭素ナノ構造体表面における酸素元素及び／又は窒素元素の存在量を上記特定の範囲内とすることで、高周波数領域での電磁波吸収能を顕著に向上しうることを新たに見出した。

[0027] <繊維状炭素ナノ構造体>

—表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面特性—

繊維状炭素ナノ構造体の表面が処理されてなる表面処理繊維状炭素ナノ構造体は、表面における酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である必要がある。さらに、酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.080倍以上であることが好ましく、0.150倍以上であることがより好ましく、0.170倍以上であることが更に好ましく、0.250倍以下であることが好ましい。さらにまた、窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.010倍以上であることが好ましく、0.150倍以下であることが好ましい。表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面における窒素元素及び／又は炭素元素の存在量を上記範囲内とすることで、電磁波吸収材料の20GHz超の高周波数領域における電磁波吸収能を十分に向上させることができるからである。

なお、表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面上における、酸素元素及び／又は窒素元素の存在量は、後述する表面処理工程において、表面処理時間や

処理時に印加する圧力及び電圧などの諸条件を調節することにより所望の範囲に制御することができる。そして、表面における窒素元素及び／又は炭素元素の存在量が上記上限値を超えるような繊維状炭素ナノ構造体を表面処理により得ようとするれば、処理時間が長時間となり、製造が煩雑化する虞がある。

なお、本明細書において、「繊維状炭素ナノ構造体」は、通常、外径（繊維径）が1  $\mu\text{m}$ 未満の繊維状の炭素材料を指す。さらに、本明細書において「繊維」又は「繊維状」とは、通常、アスペクト比が5以上である構造体を指す。

[0028] ここで、表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面における炭素元素、酸素元素、及び窒素元素の存在量の測定方法は実施例に詳述するが、端的には、X線光電子分光分析装置により、JIS Z 8073に順ずる標準状態のもと、150W（加速電圧15kV，電流値10mA）のAlK $\alpha$ モノクロメータX線をX線源としたX線回折を実施して取得したX線回折パターンに基づいて上記各元素の存在量を得ることができる。なお、実施例では、電磁波吸収材料及び電磁波吸収体の製造時に用いた材料としての表面処理繊維状炭素ナノ構造体につき、上記各元素の存在量を測定したものとして記載した。しかし、電磁波吸収材料及び電磁波吸収体に含有される繊維状炭素ナノ材料を、既知の適切な方法により単離して、得られた繊維状炭素ナノ材料について実施例に記載の方法に従って測定しても、同様の結果が得られる。

[0029] なお、上述したような表面特性を有する表面処理繊維状炭素ナノ構造体は、市販或いは後述のようにして得られる繊維状炭素ナノ構造体について、後述する表面処理工程を実施することにより、調製することができる。

[0030] 一表面処理前の繊維状炭素ナノ構造体の性状一

表面処理繊維状炭素ナノ構造体の調製に用いる繊維状炭素ナノ構造体としては、特に限定されることなく、例えば、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維などを用いることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、繊維状炭素ナノ構造体としては、

カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体が好ましい。カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体を使用すれば、得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体が凝集しにくくなり、高周波数領域の電磁波を吸収する特性に優れ、且つ薄膜に形成した場合であっても耐久性に優れた電磁波吸収層を形成することができる電磁波吸収材料が得られる。また、得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体が分散性に優れ、導電性や強度に優れた電磁波吸収層を形成することができる電磁波吸収材料を得ることができる。

そして、カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体としては、特に限定されることなく、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」と称することがある。）のみからなるものを用いてもよいし、CNTと、CNT以外の繊維状炭素ナノ構造体との混合物を用いてもよい。

なお、カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体は、CNTの開口処理が施されておらず、t-プロットが上に凸な形状を示すことがより好ましい。

[0031] ここで、一般に、吸着とは、ガス分子が気相から固体表面に取り去られる現象であり、その原因から、物理吸着と化学吸着に分類される。そして、t-プロットの取得に用いられる窒素ガス吸着法では、物理吸着を利用する。なお、通常、吸着温度が一定であれば、繊維状炭素ナノ構造体に吸着する窒素ガス分子の数は、圧力が大きいほど多くなる。また、横軸に相対圧（吸着平衡状態の圧力 $P$ と飽和蒸気圧 $P_0$ の比）、縦軸に窒素ガス吸着量をプロットしたものを「等温線」といい、圧力を増加させながら窒素ガス吸着量を測定した場合を「吸着等温線」、圧力を減少させながら窒素ガス吸着量を測定した場合を「脱着等温線」という。

そして、t-プロットは、窒素ガス吸着法により測定された吸着等温線において、相対圧を窒素ガス吸着層の平均厚み $t$ （nm）に変換することにより得られる。即ち、窒素ガス吸着層の平均厚み $t$ を相対圧 $P/P_0$ に対してプロットした、既知の標準等温線から、相対圧に対応する窒素ガス吸着層の平均厚み $t$ を求めて上記変換を行うことにより、繊維状炭素ナノ構造体の $t$

ープロットが得られる (de Boerらによる t-プロット法)。

[0032] ここで、表面に細孔を有する試料では、窒素ガス吸着層の成長は、次の (1) ~ (3) の過程に分類される。そして、下記の (1) ~ (3) の過程によって、t-プロットの傾きに変化が生じる。

(1) 全表面への窒素分子の単分子吸着層形成過程

(2) 多分子吸着層形成とそれに伴う細孔内での毛管凝縮充填過程

(3) 細孔が窒素によって満たされた見かけ上の非多孔性表面への多分子吸着層形成過程

[0033] そして、表面処理繊維状炭素ナノ構造体の調製に用いる繊維状炭素ナノ構造体の t-プロットは、窒素ガス吸着層の平均厚み t が小さい領域では、原点を通る直線上にプロットが位置するのに対し、t が大きくなると、プロットが当該直線から下にずれた位置となり、上に凸な形状を示す。かかる t-プロットの形状は、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積に対する内部比表面積の割合が大きく、繊維状炭素ナノ構造体を構成する炭素ナノ構造体に多数の開口が形成されていることを示しており、その結果として、繊維状炭素ナノ構造体は、凝集しにくくなる。

[0034] なお、繊維状炭素ナノ構造体の t-プロットの屈曲点は、 $0.2 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.5$  を満たす範囲にあることが好ましく、 $0.45 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.5$  を満たす範囲にあることがより好ましく、 $0.55 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.0$  を満たす範囲にあることがさらに好ましい。t-プロットの屈曲点の位置が上記範囲であると、繊維状炭素ナノ構造体が一層凝集しにくくなる。そして、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いれば、高周波数領域の電磁波の吸収特性に一層優れる電磁波吸収層を形成することができる電磁波吸収材料が得られる。

ここで、「屈曲点の位置」とは、前述した (1) の過程の近似直線 A と、前述した (3) の過程の近似直線 B との交点である。

[0035] さらに、繊維状炭素ナノ構造体は、t-プロットから得られる全比表面積 S1 に対する内部比表面積 S2 の比 (S2/S1) が 0.05 以上 0.30

以下であるのが好ましい。 $S_2/S_1$ が0.05以上0.30以下であれば、繊維状炭素ナノ構造体がさらに凝集しにくくなる。そして、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いれば、高周波数領域の電磁波の吸収特性に一層優れる電磁波吸収層を形成することができる電磁波吸収材料が得られる。

また、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積 $S_1$ 及び内部比表面積 $S_2$ は、特に限定されないが、個別には、 $S_1$ は、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。一方、 $S_2$ は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $540\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

ここで、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積 $S_1$ 及び内部比表面積 $S_2$ は、その $t$ -プロットから求めることができる。具体的には、まず、前述した(1)の過程の近似直線の傾きから全比表面積 $S_1$ を、(3)の過程の近似直線の傾きから外部比表面積 $S_3$ を、それぞれ求めることができる。そして、全比表面積 $S_1$ から外部比表面積 $S_3$ を差し引くことにより、内部比表面積 $S_2$ を算出することができる。

[0036] 因みに、繊維状炭素ナノ構造体の吸着等温線の測定、 $t$ -プロットの作成、及び、 $t$ -プロットの解析に基づく全比表面積 $S_1$ と内部比表面積 $S_2$ との算出は、例えば、市販の測定装置である「BELSORP (登録商標) - mini」(日本ベル(株)製)を用いて行うことができる。

[0037] また、CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体を使用する場合、繊維状炭素ナノ構造体中のCNTとしては、特に限定されることなく、単層カーボンナノチューブ及び/又は多層カーボンナノチューブを用いることができるが、CNTは、単層から5層までのカーボンナノチューブであることが好ましく、単層カーボンナノチューブであることがより好ましい。表面処理繊維状炭素ナノ構造体の調製に単層カーボンナノチューブを使用すれば、多層カーボンナノチューブを使用した場合と比較し、薄膜成形性と高周波数領域の電磁波吸収能とのバランスをさらに向上させることができる。また、電磁波吸収材

料中の表面処理繊維状炭素ナノ構造体の分散性に優れ、高周波数領域の電磁波の吸収特性に一層優れる電磁波吸収層を形成することができる電磁波吸収材料が得られる。

[0038] さらに、繊維状炭素ナノ構造体は、単層CNTと多層CNTとの混合物であっても良い。かかる場合には、単層CNTの含有割合が50質量%以上であることが好ましい。なお、電磁波吸収材料中に含有された単層CNTと多層CNTとの含有割合は、例えば、透過型電子顕微鏡観察により求められる個数比率から算出することができる。

[0039] また、繊維状炭素ナノ構造体としては、平均直径 ( $A_v$ ) に対する、直径の標準偏差 ( $\sigma$ ) に3を乗じた値 ( $3\sigma$ ) の比 ( $3\sigma/A_v$ ) が0.20超0.60未満の繊維状炭素ナノ構造体を用いることが好ましく、 $3\sigma/A_v$  が0.25超の繊維状炭素ナノ構造体を用いることがより好ましく、 $3\sigma/A_v$  が0.40超の繊維状炭素ナノ構造体を用いることがさらに好ましい。 $3\sigma/A_v$  が0.20超0.60未満の繊維状炭素ナノ構造体を使用すれば、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いて、高周波数領域における電磁波吸収能に一層優れる電磁波吸収層を形成することができる電磁波吸収材料を得ることができる。

なお、「繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ )」及び「繊維状炭素ナノ構造体の直径の標準偏差 ( $\sigma$ : 標本標準偏差)」は、それぞれ、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択した繊維状炭素ナノ構造体100本の直径 (外径) を測定して求めることができる。そして、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) 及び標準偏差 ( $\sigma$ ) は、繊維状炭素ナノ構造体の製造方法や製造条件を変更することにより調整してもよいし、異なる製法で得られた繊維状炭素ナノ構造体を複数種類組み合わせることにより調整してもよい。

[0040] そして、繊維状炭素ナノ構造体としては、前述のようにして測定した直径を横軸に、その頻度を縦軸に取ってプロットし、ガウシアンで近似した際に、正規分布を取るものが通常使用される。

[0041] さらに、繊維状炭素ナノ構造体は、ラマン分光法を用いて評価した際に、

Radial Breathing Mode (RBM) のピークを有することが好ましい。なお、三層以上の多層カーボンナノチューブのみからなる繊維状炭素ナノ構造体のラマンスペクトルには、RBMが存在しない。

[0042] また、繊維状炭素ナノ構造体は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピーク強度に対するGバンドピーク強度の比 (G/D比) が1以上20以下であることが好ましい。G/D比が1以上20以下であれば、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体の電磁波吸収材料中における分散性が向上し、高周波数領域の電磁波の吸収特性に一層優れた電磁波吸収層を形成することができる電磁波吸収材料が得られる。

[0043] さらに、繊維状炭素ナノ構造体の個数平均直径 ( $A_v$ ) は、0.5 nm以上であることが好ましく、1 nm以上であることがより好ましく、15 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることがより好ましい。繊維状炭素ナノ構造体の個数平均直径 ( $A_v$ ) が0.5 nm以上であれば、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いて形成した電磁波吸収材料の高周波数領域における電磁波吸収能をさらに高めることができる。また、電磁波吸収材料中の表面処理繊維状炭素ナノ構造体の分散性に優れる。繊維状炭素ナノ構造体の個数平均直径 ( $A_v$ ) が15 nm以下であれば、繊維状炭素ナノ構造体が柔軟であるため、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いて形成した電磁波吸収材料をたわませた場合であっても、表面処理繊維状炭素ナノ構造体が折れにくく、電磁波吸収能を維持することができる。

[0044] さらに、繊維状炭素ナノ構造体は、直径が15 nm以下であるものを90%以上含有することが好ましい。これにより、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いて形成した電磁波吸収材料の柔軟性を一層向上させることができ、使用状態における電磁波吸収能を効率的に向上させることができるからである。ここで、電磁波吸収能を「効率的に」向上させることができるとは、電磁波吸収材料に配合する表面処理繊維状炭素ナノ構造体量が少ない場合であっても、従来の繊維状炭素ナ

ノ構造体を含む電磁波吸収材料と同等の電磁波吸収能を発揮することができる、ということを意味する。

[0045] また、繊維状炭素ナノ構造体は、合成時における構造体の平均長さが100 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。なお、合成時の構造体の長さが長いほど、分散時に繊維状炭素ナノ構造体に破断や切断などの損傷が発生し易いので、合成時の構造体の平均長さは5000 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

そして、繊維状炭素ナノ構造体のアスペクト比（長さ／直径）は、10を超えることが好ましい。なお、繊維状炭素ナノ構造体のアスペクト比は、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択した繊維状炭素ナノ構造体100本の直径及び長さを測定し、直径と長さとの比（長さ／直径）の平均値を算出することにより求めることができる。

[0046] さらに、繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積は、200 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、400 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、600 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、800 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、2500 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、1200 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積が200 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いて形成した電磁波吸収材料の高周波数領域における電磁波吸収能を十分に確保できる。また、繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積が2500 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であれば、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いて形成した電磁波吸収材料の膜成形性を向上させることができる。

なお、本発明において、「BET比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

[0047] ここで、上述した繊維状炭素ナノ構造体は、後述のスーパーグロース法によれば、カーボンナノチューブ成長用の触媒層を表面に有する基材上に、基材に略垂直な方向に配向した集合体（配向集合体）として得られるが、当該集合体としての、繊維状炭素ナノ構造体の質量密度は、0.002 $\text{g}/\text{cm}^3$

以上 $0.2 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましい。質量密度が $0.2 \text{ g/cm}^3$ 以下であれば、繊維状炭素ナノ構造体同士の結びつきが弱くなるので、繊維状炭素ナノ構造体を均質に分散させ、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いて形成した電磁波吸収材料の高周波数領域における電磁波吸収能をさらに高めることができる。また、質量密度が $0.002 \text{ g/cm}^3$ 以上であれば、繊維状炭素ナノ構造体の一体性を向上させ、バラけることを抑制できるため取り扱いが容易になる。

[0048] さらに、繊維状炭素ナノ構造体は、複数の微小孔を有することが好ましい。繊維状炭素ナノ構造体は、中でも、孔径が $2 \text{ nm}$ よりも小さいマイクロ孔を有するのが好ましく、その存在量は、下記の方法で求めたマイクロ孔容積で、好ましくは $0.40 \text{ mL/g}$ 以上、より好ましくは $0.43 \text{ mL/g}$ 以上、さらに好ましくは $0.45 \text{ mL/g}$ 以上であり、上限としては、通常、 $0.65 \text{ mL/g}$ 程度である。繊維状炭素ナノ構造体が上記のようなマイクロ孔を有することで、繊維状炭素ナノ構造体がさらに凝集しにくくなる。なお、マイクロ孔容積は、例えば、繊維状炭素ナノ構造体の調製方法及び調製条件を適宜変更することで調整することができる。

ここで、「マイクロ孔容積 ( $V_p$ )」は、繊維状炭素ナノ構造体の液体窒素温度 ( $77 \text{ K}$ ) での窒素吸脱着等温線を測定し、相対圧  $P/P_0 = 0.19$  における窒素吸着量を  $V$  として、式 (1) :  $V_p = (V/22414) \times (M/\rho)$  より、算出することができる。なお、 $P$  は吸着平衡時の測定圧力、 $P_0$  は測定時の液体窒素の飽和蒸気圧であり、式 (1) 中、 $M$  は吸着質 (窒素) の分子量  $28.010$ 、 $\rho$  は吸着質 (窒素) の  $77 \text{ K}$  における密度  $0.808 \text{ g/cm}^3$  である。マイクロ孔容積は、例えば、「BELSORP (登録商標) - mini」 (日本ベル (株) 製) を使用して求めることができる。

[0049] 上記繊維状炭素ナノ構造体は、例えば、カーボンナノチューブ製造用の触媒層を表面に有する基材上に、原料化合物及びキャリアガスを供給して、化学的気相成長法 (CVD法) によりCNTを合成する際に、系内に微量の酸

化剤（触媒賦活物質）を存在させることで、触媒層の触媒活性を飛躍的に向上させるという方法（スーパーグロース法；国際公開第2006/011655号参照）において、基材表面への触媒層の形成をウェットプロセスにより行うことで、効率的に製造することができる。なお、以下では、スーパーグロース法により得られるカーボンナノチューブを「SGCNT」と称することがある。

[0050] なお、スーパーグロース法により製造した繊維状炭素ナノ構造体は、SGCNTのみから構成されていてもよいし、SGCNTと、導電性を有する非円筒形状の炭素ナノ構造体とから構成されていてもよい。具体的には、繊維状炭素ナノ構造体には、内壁同士が近接又は接着したテープ状部分を全長に亘って有する単層又は多層の扁平筒状の炭素ナノ構造体（以下、「グラフェンナノテープ（GNT）」と称することがある。）が含まれていてもよい。

なお、本明細書において「テープ状部分を全長に亘って有する」とは、「長手方向の長さ（全長）の60%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは100%に亘って連続的に又は断続的にテープ状部分を有する」ことを指す。

[0051] ここで、GNTは、その合成時から内壁同士が近接又は接着したテープ状部分が全長に亘って形成されており、炭素の六員環ネットワークが扁平筒状に形成された物質であると推定される。そして、GNTの形状が扁平筒状であり、かつ、GNT中に内壁同士が近接又は接着したテープ状部分が存在していることは、例えば、GNTとフラーレン（C60）とを石英管に密封し、減圧下で加熱処理（フラーレン挿入処理）して得られるフラーレン挿入GNTを透過型電子顕微鏡（TEM）で観察すると、GNT中にフラーレンが挿入されない部分（テープ状部分）が存在していることから確認することができる。

[0052] そして、GNTの形状は、幅方向中央部にテープ状部分を有する形状であることが好ましく、延在方向（軸線方向）に直交する断面の形状が、断面長手方向の両端部近傍における、断面長手方向に直交する方向の最大寸法が、

いずれも、断面長手方向の中央部近傍における、断面長手方向に直交する方向の最大寸法よりも大きい形状であることがより好ましく、ダンベル状であることが特に好ましい。

ここで、GNTの断面形状において、「断面長手方向の中央部近傍」とは、断面の長手中心線（断面の長手方向中心を通り、長手方向線に直交する直線）から、断面の長手方向幅の30%以内の領域をいい、「断面長手方向の端部近傍」とは、「断面長手方向の中央部近傍」の長手方向外側の領域をいう。

[0053] なお、非円筒形状の炭素ナノ構造体としてGNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、触媒層を表面に有する基材を用いてスーパーグロース法によりCNTを合成する際に、触媒層を表面に有する基材（以下、「触媒基材」と称することがある。）を所定の方法で形成することにより、得ることができる。具体的には、GNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、アルミニウム化合物を含む塗工液Aを基材上に塗布し、塗布した塗工液Aを乾燥して基材上にアルミニウム薄膜（触媒担持層）を形成した後、アルミニウム薄膜の上に、鉄化合物を含む塗工液Bを塗布し、塗布した塗工液Bを温度50℃以下で乾燥してアルミニウム薄膜上に鉄薄膜（触媒層）を形成することで得た触媒基材を用いてスーパーグロース法によりCNTを合成することで得ることができる。

[0054] 上記繊維状炭素ナノ構造体は、かかる繊維状炭素ナノ構造体を用いて得られる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を用いて形成した電磁波吸収材料中の不純物が少なくなり、長寿命の製品を作製できる観点から、繊維状炭素ナノ構造体に含まれる金属不純物の濃度が、5000ppm未満であることが好ましく、1000ppm未満であることがより好ましい。

本明細書において、金属不純物の濃度は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型X線分析（EDAX）、気相分解装置及びICP質量分析（VPD、ICP/MS）などにより測定することができる。

ここで、金属不純物とは、繊維状炭素ナノ構造体を製造する際に用いた金属触媒などが挙げられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第3～13族、ランタノイド族の各属する金属元素、Si、Sb、As、Pb、Sn、Biなどの金属元素、及びこれらを含む金属化合物などが挙げられる。より具体的には、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などの金属元素及びこれらを含む金属化合物が挙げられる。

[0055] 上記繊維状炭素ナノ構造体は、電磁波吸収材料中の繊維状炭素ナノ構造体の分散性が一層向上し、均一な電磁波吸収層を形成できる観点から、粒径が500nm超の粒子状不純物が実質的に含まれないことが好ましく、粒径が300nm超の粒子状不純物が実質的に含まれないことがより好ましく、粒径が100nm超の粒子状不純物が実質的に含まれないことがさらに好ましく、粒径が45nm超の粒子状不純物が実質的に含まれないことが特に好ましい。

なお、本明細書において、粒子状不純物の濃度は、基板上に繊維状炭素ナノ構造体分散液を塗布し、表面を商品名「surfscan」KLA Tencor Corporation製などを用いて測定することができる。

[0056] <絶縁材料>

絶縁材料としては、特に限定されることなく、電磁波吸収材料の用途に応じた既知の樹脂及び充填剤を用いることができる。なお、本発明において、絶縁材料などの「絶縁性」を有する物質は、JIS K 6911に準拠して測定される体積抵抗率が $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であることが好ましい。

絶縁材料としては、樹脂に対して、任意で絶縁性充填剤を混合した絶縁材料を用いることができる。なお、本発明において、ゴムおよびエラストマーは、「樹脂」に含まれるものとする。特に、上記体積抵抗率の条件を満たす樹脂を絶縁性樹脂とも称する。特に、本発明においては、絶縁材料が絶縁性樹脂であることが好ましい。電磁波吸収材料の柔軟性と耐久性のバランスを

向上させることができるからである。

[0057] [樹脂]

樹脂としては、例えば、エポキシ化天然ゴムを含む天然ゴム、ジエン系合成ゴム（ブタジエンゴム、エポキシ化ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、（水素化）アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレン酢酸ビニルゴム、クロロプレングム、ビニルピリジンゴム、ブチルゴム、クロロブチルゴム、ポリイソプレングム）、エチレンプロピレングム（EPR, EPDM）、アクリルゴム、シリコングム、エピクロルヒドリンゴム（CO, ECO）、ウレタンゴム、ポリスルフィドゴム、フッ素ゴム、フッ素樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、セルロースアセテート、セルロースニトレート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；カゼインプラスチック；大豆タンパクプラスチック；ベンゾグアナミン樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能基エポキシ樹脂、脂環状エポキシ樹脂を含むエポキシ系樹脂；ジアリルフタレート樹脂；アルキド樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂；ポリプロピレン樹脂；ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂、AS（アクリロニトリルスチレン）樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂；アクリル系樹脂；メタクリル系樹脂；ポリ酢酸ビニル等の有機酸ビニルエステル系樹脂；ビニルエーテル系樹脂；ハロゲン含有樹脂；ポリシクロオレフィン樹脂；オレフィン系樹脂；脂環式オレフィン系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；不飽和ポリエステル樹脂を含むポリエステル系樹脂；ポリアミド系樹脂；熱可塑性及び熱硬化性ポリウレタン樹脂；ポリスルホン系樹脂；変性ポリフェニレンエーテル樹脂を含むポリフェニレンエーテル系樹脂；シリコングム樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエチレンテレフタレート樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリフェニレンスルフィド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂、などが挙げられる。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

## [0058] [絶縁性充填剤]

さらに、絶縁性充填剤としては、特に限定されることなく、既知の無機充填剤や有機充填剤であって、絶縁性を有する充填剤を用いることができる。そのような絶縁性充填剤としては、例えば、シリカ、タルク、クレー、酸化チタン、ナイロン繊維、ビニロン繊維、アクリル繊維、レーヨン繊維などが挙げられる。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

## [0059] [その他]

本発明の電磁波吸収材料は、用途に応じて既知の添加剤を含有していても良い。既知の添加剤としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、架橋剤、顔料、着色剤、発泡剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、軟化剤、粘着付与剤、可塑剤、離型剤、防臭剤、香料などが挙げられる。

## [0060] &lt;繊維状炭素ナノ構造体の含有量&gt;

電磁波吸収材料は、絶縁材料の含有量を100質量部とした場合の、表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量Aが0.5質量部以上15部以下であることが好ましい。さらに、含有量Aは、0.8質量部以上であることがより好ましく1.0質量部以上であることが更に好ましく、1.5質量部以上であることが更に好ましく、10質量部以下であることがより好ましく、7質量部以下であることがより好ましい。含有量Aをかか範囲内とすることで、電磁波吸収材料の高周波数領域における電磁波吸収能を一層向上させることができる。なお、本明細書において、電磁波吸収材料を製造する際の各材料の配合量は、製造された電磁波吸収材料に含まれる各材料の含有量に等しい。

## [0061] &lt;電磁波吸収材料の性状&gt;

—高周波数領域での反射減衰量—

電磁波吸収材料は、20GHz超の周波数領域の電磁波を吸収する。特に、電磁波吸収材料は、周波数60GHzの電磁波の反射減衰量が9dB以上であることが好ましく、10dB以上であることがより好ましい。さらに、

電磁波吸収材料は、周波数76GHzの電磁波の反射減衰量が9dB以上であることが好ましく、10dB以上であることがより好ましい。更にまた、電磁波吸収材料は60GHz超76GHz未満の周波数範囲における反射減衰量が、周波数60GHz及び76GHzの際の各反射減衰量のうち、小さい方の値よりも常に大きいことが好ましい。周波数60GHz及び76GHzといった高周波数領域における反射減衰量が上記範囲内であれば、高周波数領域における電磁波遮断性能に顕著に優れるからである。

なお、本明細書において「反射減衰量」は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0062] (電磁波吸収材)

本発明の電磁波吸収体は、繊維状炭素ナノ構造体及び絶縁性樹脂を含む電磁波吸収層を少なくとも一層備える。本発明の電磁波吸収体に備えられる電磁波吸収層は、本発明の電磁波吸収材料を用いて層(膜)状に形成された電磁波吸収層、すなわち、本発明の電磁波吸収材料を含む電磁波吸収層であることが好ましい。さらには、本発明の電磁波吸収体は、本発明の電磁波吸収材料よりなる電磁波吸収層を備えることがより好ましい。本発明の電磁波吸収材料を用いて形成した電磁波吸収層を備える電磁波吸収体は、高周波数領域での電磁波吸収能に優れる。

本明細書では、「電磁波吸収体」とは、絶縁性樹脂及び繊維状炭素ナノ構造体を含む材料を層(膜)状に成形した電磁波吸収層を備える構造物を指す用語として用いる。これに対して、上述した「電磁波吸収材料」は、電磁波吸収層として成形される前の段階において材料として存在している状態の電磁波吸収材料や、広義には、電磁波吸収層を備えない形状/構造に成形された成形体をも含む用語として用いる。

[0063] [電磁波吸収体の構造]

本発明による電磁波吸収体は、単一の電磁波吸収層を備える単層型電磁波吸収体であっても良いし、電磁波吸収層を複数層備える多層型電磁波吸収体であっても良い。

特に、本発明による電磁波吸収体が多層型電磁波吸収体である場合には、本発明による電磁波吸収体は、表面処理繊維状炭素ナノ構造体と、絶縁材料とを含む電磁波吸収層を複数備える。そして、各層に含有される表面処理繊維状炭素ナノ構造体及び／又は絶縁材料は、同一又は相異なる種類でありうる。さらに、複数の電磁波吸収層を、電磁波の入射側に遠い側から、第1電磁波吸収層、第2電磁波吸収層・・・、第n電磁波吸収層とし、複数の電磁波吸収層の各層における、絶縁材料の含有量を100質量部としたときの表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量を、それぞれ、A1質量部、A2質量部、・・・An質量部とした場合に、下式(1)、及び(2)又は(3)が成立する。ここで、電磁波吸収体の生産性の観点から、 $n = 2 \sim 5$ であることが好ましい。

$$0.5 \leq A1 \leq 15 \quad \dots (1)$$

$$n \text{ が } 2 \text{ の場合、 } A1 > A2 \quad \dots (2)$$

$$n \text{ が } 3 \text{ 以上の自然数の場合、 } A1 > A2 \geq \dots \geq An \quad \dots (3)$$

さらに、電磁波吸収体を構成する全ての層のうち、第1電磁波吸収層における表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量が最も多く、表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面において、酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下であることが好ましい。

[0064] このように、電磁波吸収層を複数備える電磁波吸収体において、電磁波の入射側に近い側から遠い側に向かって高くなる表面処理繊維状炭素ナノ構造体の濃度勾配を形成することで、電磁波を電磁波吸収体の奥まで侵入させることが可能となる。これにより、電磁波吸収体の電磁波の入射側に面した面の近傍のみで過度に温度が上昇することを抑制することができる。さらに、かかる構造によれば、電磁波吸収体の法線に対して傾斜した方向（表面に対して斜めの方向）から入射した電磁波も吸収することができ、電磁波吸収体の電磁波吸収性能を高めることができる。ここで、「電磁波吸収体の法線」とは、電磁波吸収体の電磁波入射側の最表面についての法線である。

[0065] 上記第1層における上記含有量A1は、1以上であることが好ましく、10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。

さらに、上記第2層～第n層における上記含有量A2～Anは、必ずしも第1電磁波吸収層と同様に0.5以上である必要はなく、0.5を下回っていても良い。具体的には、上記含有量A2～Anは、0.1以上であることが好ましく、0.5以上であることがより好ましく、1.0以上であることがさらに好ましく、3.0以下であることが好ましい。特に、隣接する各電磁波吸収層の含有量A1～Anは、隣接する、ある2つの層の表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量をそれぞれAi、Ai+1とした場合に、それらの比率(Ai+1/Ai)は、1/5以上1/2以下であることが好ましい。

[0066] さらに、上記複数の電磁波吸収層の間には、他の層が介在しても良いが、各電磁波吸収層が相互に隣接していることが好ましい。高周波数領域における電磁波吸収能を一層向上することができるからである。

さらにまた、上記複数の電磁波吸収層に含有される表面処理繊維状炭素ナノ構造体は、同一であることが好ましい。このような構成とすることにより、電磁波吸収層の生産効率を高めることができるからである。

ちなみに、上記複数の電磁波吸収層に含有される絶縁材料は同一であっても相異なっても良いが、同一であることが好ましい。このような構成とすることにより、電磁波吸収層の生産効率を高めることができるからである。

[0067] [絶縁層]

本発明の電磁波吸収体は、電磁波入射側の最表面に絶縁層を備えることが好ましい。絶縁層は、JIS K 6911に準拠して測定される体積抵抗率が $10^{11}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上である絶縁性の層であれば良い。また、絶縁層は、絶縁材料を含んでなり、かかる絶縁材料としては、特に限定されることなく、電磁波吸収材料に配合可能な絶縁材料を用いることができる。電磁波吸収層に含有される絶縁材料と、絶縁層に含有される絶縁材料は、同一であっても異なっても良い。なお、絶縁層は、必要に応じて、上記電磁波吸収材料

について上述したような既知の添加剤を含有しうる。

このような電磁波吸収体は、20GHz超といった高周波数領域の電磁波の吸収能に一層優れ、且つ電磁波吸収体が薄い場合の耐久性に優れる。絶縁層を電磁波吸収体の最表面に配設することで、電磁波吸収体の汎用性を高めることができる。

[0068] [電磁波吸収体の厚さ]

—単層型電磁波吸収体の厚さ—

本発明による電磁波吸収体が単層型である場合には、かかる単層型電磁波吸収体の電磁波吸収層の厚さは、500 $\mu$ m以下であることが好ましく、100 $\mu$ m以下であることがより好ましく、80 $\mu$ m以下であることが更に好ましく、60 $\mu$ m以下であることが特に好ましく、1 $\mu$ m以上であることが好ましく、10 $\mu$ m以上であることがより好ましく、25 $\mu$ m以上であることが更に好ましい。膜状の電磁波吸収体の厚さが500 $\mu$ m以下であれば、高周波数領域における電磁波吸収能を一層十分に高めることができ、さらに、上記範囲の厚さの膜状の電磁波吸収体は、種々の用途に用いることができるため、汎用性が高い。

なお、膜状の電磁波吸収材料の厚さは、後述する製造方法における成形工程において任意に制御することができる。

[0069] さらに、本発明の電磁波吸収体が絶縁層を備える場合には、本発明の電磁波吸収体の総厚さは、500 $\mu$ m以下であることが好ましく、200 $\mu$ m以下であることがより好ましく、120 $\mu$ m以下であることが更に好ましく、100 $\mu$ m以下であることがさらに特に好ましく、1 $\mu$ m以上であることが好ましく、10 $\mu$ m以上であることがより好ましい。前記電磁波吸収体の総厚を前記範囲とすることにより、高周波数領域における電磁波吸収能を十分に確保できた上で、膜としての自立性も十分に確保できる。

[0070] —多層型電磁波吸収体の厚さ—

また、本発明による電磁波吸収体が多層型電磁波吸収体である場合であっても、複数の電磁波吸収層の合計厚さが、上記単層型の場合と同様の数値範

囲内となることが好ましい。

[0071] (電磁波吸収材料及び電磁波吸収体の製造方法)

本発明の電磁波吸収材料及び電磁波吸収体は、繊維状炭素ナノ構造体を表面処理する工程と(繊維状炭素ナノ構造体表面処理工程)、繊維状炭素ナノ構造体と絶縁材料とを溶媒に分散させて電磁波吸収材料用スラリー組成物を得る工程(電磁波吸収材料用スラリー組成物調製工程)と、得られた電磁波吸収材料用スラリー組成物から電磁波吸収材料又は電磁波吸収体を得る工程(成形工程)とを経て製造することができる。

[0072] <繊維状炭素ナノ構造体表面処理工程>

繊維状炭素ナノ構造体表面処理工程(以下、単に「表面処理工程」ともいう)では、上述したような繊維状炭素ナノ構造体を、プラズマ処理及び/又はオゾン処理する。ここで、プラズマ処理及び/又はオゾン処理により、表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面における、酸素元素量及び/又は窒素元素量を増加させることができる。

[0073] [プラズマ処理]

例えば、繊維状炭素ナノ構造体のプラズマ処理は、アルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素、二酸化窒素、酸素、大気等を含む容器内に表面処理対象である繊維状炭素ナノ構造体を配置し、グロー放電により生ずるプラズマに繊維状炭素ナノ構造体を曝すことにより行なうことができる。なお、プラズマ発生時の放電形式としては、(1)直流放電および低周波放電、(2)ラジオ波放電、(3)マイクロ波放電などを用いることができる。

プラズマ処理の条件は、特に限定されるものではないが、処理強度は、プラズマ照射面の単位面積当たりのエネルギー出力が $0.05 \sim 2.0 \text{ W/cm}^2$ であることが好ましく、ガス圧力は、 $5 \sim 150 \text{ Pa}$ が好ましい。処理時間は、適時選択すればよいが、通常、 $1 \sim 300$ 分間、好ましくは $10 \sim 180$ 分間、より好ましくは $15 \sim 120$ 分間である。

[0074] [オゾン処理]

繊維状炭素ナノ構造体のオゾン処理は、繊維状炭素ナノ構造体をオゾンに

曝露することによって行われる。曝露方法は、オゾンが存在する雰囲気繊維状炭素ナノ構造体を所定時間保持する方法、繊維状炭素ナノ構造体にオゾン気流を所定時間接触させる方法など、適宜の方法で行うことができる。

[0075] ここで、繊維状炭素ナノ構造体に接触させるオゾンは、空気、酸素ガス、または酸素添加空気等の酸素含有気体をオゾン発生装置に供給することによって発生させることができる。得られたオゾン含有気体を、繊維状炭素ナノ構造体を保持してある容器、処理槽等に導入して、オゾン処理を行う。オゾン含有気体中のオゾン濃度、曝露時間、曝露温度などの諸条件は、繊維状炭素ナノ構造体中に残存している分散剤の量および目的とする分散剤の除去率を考慮して適宜定めることができる。具体的には、オゾン処理は、例えば、適切な溶媒中に表面処理対象である繊維状炭素ナノ構造体を分散させた溶液を収容する処理槽に対して、オゾンを供給して処理槽内のオゾン濃度が0.3 mg/l ~ 20 mg/l となるようにした反応場を生成して、温度0 ~ 80 °Cで、通常1分間 ~ 48時間にわたり反応を行うことができる。

[0076] <電磁波吸収材料用スラリー組成物調製工程>

電磁波吸収材料用スラリー組成物調製工程（以下、単に「スラリー組成物調製工程」ともいう）では、上述した表面処理工程において得られた表面処理繊維状炭素ナノ構造体及び絶縁材料を溶媒中に分散させることで、電磁波吸収材料用スラリー組成物（以下、単に「スラリー組成物」ともいう）を調製する。

[0077] [溶媒]

スラリー組成物調製工程では、溶媒として、特に限定されることなく、例えば、水；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；N, N-ジメチルホルムア

ミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系極性有機溶媒；トルエン、キシレン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類；などを用いることができる。これらは1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0078] [添加剤]

更に、スラリー組成物に任意に配合される添加剤としては、特に限定されることなく、分散剤などの分散液の調製に一般に使用される添加剤が挙げられる。そして、スラリー組成物調製工程にて用いる分散剤としては繊維状炭素ナノ構造体を分散可能であり、前述した溶媒に溶解可能であれば、特に限定されることなく、界面活性剤を用いることができる。

[0079] ここで、界面活性剤としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム、デオキシコール酸ナトリウム、コール酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

これらの分散剤は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0080] [スラリー組成物調製工程における分散処理]

好ましくは、スラリー組成物調製工程における分散方法としては、特に限定されることなく、ナノマイザー、アルティマイザー、超音波分散機、ボールミル、サンドグラインダー、ダイノミル、スパイクミル、DCPミル、バスケットミル、ペイントコンディショナー、高速攪拌装置などを用いた一般的な分散方法を採用することができる。

[0081] ー繊維状炭素ナノ構造体分散液調製工程ー

なお、スラリー組成物調製工程では、絶縁材料との混合に先立って繊維状炭素ナノ構造体分散液を予め調製する工程（繊維状炭素ナノ構造体分散液調製工程）を実施することが好ましい。さらに、繊維状炭素ナノ構造体分散液調製工程では、繊維状炭素ナノ構造体を溶媒に対して添加し、一般的な分散方法にて分散して得た予備分散液を、以下に詳細に説明するキャビテーション効果が得られる分散処理または解砕効果が得られる分散処理に供して繊維状炭素ナノ構造体分散液を調製することが好ましい。

## [0082] [[キャビテーション効果が得られる分散処理]]

キャビテーション効果が得られる分散処理は、液体に高エネルギーを付与した際、水に生じた真空の気泡が破裂することにより生じる衝撃波を利用した分散方法である。この分散方法を用いることにより、繊維状炭素ナノ構造体を良好に分散させることができる。

[0083] ここで、キャビテーション効果が得られる分散処理は、溶媒の揮発による濃度変化を抑制する観点から、50℃以下の温度で行うことが好ましい。キャビテーション効果が得られる分散処理としては、具体的には、超音波による分散処理、ジェットミルによる分散処理および高剪断攪拌による分散処理が挙げられる。これらの分散処理は一つのみを行なってもよく、複数の分散処理を組み合わせを行なってもよい。より具体的には、例えば超音波ホモジナイザー、ジェットミルおよび高剪断攪拌装置が好適に用いられる。これらの装置は従来公知のものを使用すればよい。

[0084] スラリー組成物の分散に超音波ホモジナイザーを用いる場合には、粗分散液に対し、超音波ホモジナイザーにより超音波を照射すればよい。照射する時間は、繊維状炭素ナノ構造体の量等により適宜設定すればよい。

また、ジェットミルを用いる場合も、処理回数は、繊維状炭素ナノ構造体の量等により適宜設定すればよい。例えば、処理回数としては2回以上が好ましく、5回以上がより好ましく、100回以下が好ましく、50回以下がより好ましい。また、圧力は20MPa～250MPaが好ましく、温度は15℃～50℃が好ましい。ジェットミルを用いる場合には分散剤として界面活性剤を溶媒にさらに加えるのが好ましい。処理液の粘度を抑えて安定してジェットミル装置が運転可能であるからである。ジェットミル分散装置としては高圧湿式ジェットミルが好適であり、具体的には、「ナノメーカー（登録商標）」（アドバンスト・ナノ・テクノロジー社製）、「ナノマイザー」（ナノマイザー社製）、「ナノヴェイタ」（吉田機械興業社製）、「ナノジェットパル（登録商標）」（常光社製）等が挙げられる。

[0085] さらに、高剪断攪拌を用いる場合には、粗分散液に対し、高剪断攪拌装置

により攪拌および剪断を加えればよい。巡回速度は速ければ速いほどよい。例えば、運転時間（機械が回転動作をしている時間）は3分以上4時間以下が好ましく、周速は20 m/s以上50 m/s以下が好ましく、温度は15℃以上50℃以下が好ましい。また、高剪断攪拌装置を用いる場合には分散剤としては多糖類を配合することが好ましい。多糖類の水溶液は粘度が高く、せん断応力が強くかかりやすいため、分散がより促進される。高剪断攪拌装置としては、例えば、「エバラマイルダー」（荏原製作所社製）、「キャビトロン」（ユーロテック製）、「DRS2000」（IKA製）等に代表される攪拌装置；「クレアミックス（登録商標）CLM-0.8S」（エム・テック社製）に代表される攪拌装置；「TKホモキサー」（特殊機化工業社製）に代表されるタービン型攪拌機；「TKフィルミックス」（特殊機化工業社製）に代表される攪拌装置等が挙げられる。

[0086] なお、上記したキャビテーション効果が得られる分散処理は、50℃以下の温度で行なうことがより好ましい。溶媒の揮発による濃度変化が抑制されるからである。

[0087] [[解砕効果が得られる分散処理]]

解砕効果が得られる分散処理は、繊維状炭素ナノ構造体を均一に分散できることは勿論、上記したキャビテーション効果が得られる分散処理に比べ、気泡が消滅する際の衝撃波による繊維状炭素ナノ構造体の損傷を抑制することができる点で有利である。

[0088] この解砕効果が得られる分散処理では、粗分散液にせん断力を与えて繊維状炭素ナノ構造体を解砕・分散させ、さらに粗分散液に背圧を負荷し、また必要に応じ、粗分散液を冷却することで、気泡の発生を抑制しつつ、繊維状炭素ナノ構造体を溶媒中に均一に分散させることができる。

なお、粗分散液に背圧を負荷する場合、粗分散液に負荷した背圧は、大気圧まで一気に降圧させてもよいが、多段階で降圧することが好ましい。

[0089] ここに、粗分散液にせん断力を与えて繊維状炭素ナノ構造体をさらに分散させるには、例えば、以下のような構造の分散器を有する分散システムを用

いればよい。

すなわち、分散器は、粗分散液の流入側から流出側に向かって、内径が  $d_1$  の分散器オリフィスと、内径が  $d_2$  の分散空間と、内径が  $d_3$  の終端部と（但し、 $d_2 > d_3 > d_1$  である。）、を順次備える。

そして、この分散器では、流入する高圧（例えば  $10 \sim 400 \text{ MPa}$ 、好ましくは  $50 \sim 250 \text{ MPa}$ ）の粗分散液が、分散器オリフィスを通過することで、圧力の低下を伴いつつ、高流速の流体となって分散空間に流入する。その後、分散空間に流入した高流速の粗分散液は、分散空間内を高速で流動し、その際にせん断力を受ける。その結果、粗分散液の流速が低下すると共に、繊維状炭素ナノ構造体が良好に分散する。そして、終端部から、流入した粗分散液の圧力よりも低い圧力（背圧）の流体が、繊維状炭素ナノ構造体の分散液として流出することになる。

[0090] なお、粗分散液の背圧は、粗分散液の流れに負荷をかけることで粗分散液に負荷することができ、例えば、多段降圧器を分散器の下流側に配設することにより、粗分散液に所望の背圧を負荷することができる。

そして、粗分散液の背圧を多段降圧器により多段階で降圧することで、最終的に繊維状炭素ナノ構造体の分散液を大気圧に開放した際に、分散液中に気泡が発生するのを抑制できる。

[0091] また、この分散器は、粗分散液を冷却するための熱交換器や冷却液供給機構を備えていてもよい。というのは、分散器でせん断力を与えられて高温になった粗分散液を冷却することにより、粗分散液中で気泡が発生するのをさらに抑制できるからである。

なお、熱交換器等の配設に替えて、粗分散液を予め冷却しておくことでも、繊維状炭素ナノ構造体を含む溶媒中で気泡が発生することを抑制できる。

[0092] 上記したように、この解砕効果が得られる分散処理では、キャビテーションの発生を抑制できるので、時として懸念されるキャビテーションに起因した繊維状炭素ナノ構造体の損傷、特に、気泡が消滅する際の衝撃波に起因した繊維状炭素ナノ構造体の損傷を抑制することができる。加えて、繊維状炭

素ナノ構造体への気泡の付着や、気泡の発生によるエネルギーロスを抑制して、繊維状炭素ナノ構造体を均一かつ効率的に分散させることができる。

[0093] 中でも、繊維状炭素ナノ構造体分散液を調製する際の分散処理としては、細管流路を備える分散処理装置を使用し、粗分散液を細管流路に圧送して粗分散液にせん断力を与えることで繊維状炭素ナノ構造体を分散させる分散処理が好ましい。粗分散液を細管流路に圧送して粗分散液にせん断力を与えることで繊維状炭素ナノ構造体を分散させれば、繊維状炭素ナノ構造体の損傷の発生を抑制しつつ、繊維状炭素ナノ構造体を良好に分散させることができる。

[0094] 以上のような構成を有する分散システムとしては、例えば、製品名「BERYU SYSTEM PRO」（株式会社美粒製）などがある。そして、解砕効果が得られる分散処理は、このような分散システムを用い、分散条件を適切に制御することで、実施することができる。

[0095] そして、上述のようにして得られたスラリー組成物に対して、上述したような、電磁波吸収材料の用途に応じた既知の添加剤を任意で配合することもできる。この際の混合時間は10分以上24時間以下とすることが好ましい。

[0096] 一絶縁材料分散液調製工程一

また、スラリー組成物調製工程では、繊維状炭素ナノ材料との混合に先立って、上述した溶媒に対して、上述した絶縁材料を添加し、分散処理することで絶縁材料分散液を予め調製することが好ましい。分散処理方法としては、上述したような一般的な分散方法を採用することができる。

[0097] なお、電磁波吸収材料用スラリー組成物の調製に当たり、絶縁材料を溶媒に添加してなる分散液に代えて、樹脂のラテックスを用いても良い。樹脂のラテックスは、例えば、（1）有機溶媒に溶解した樹脂の溶液を、任意で界面活性剤の存在下に水中で乳化し、必要により有機溶媒を除去してラテックスを得る方法や、（2）樹脂を構成する単量体を、乳化重合もしくは懸濁重合して、直接ラテックスを得る方法により得ることができる。なお、必要に

応じて、かかる樹脂のラテックスに対して絶縁性充填剤を配合することができる。また、樹脂は、未架橋であってもよいし、架橋してあってもよい。また、ラテックスの調製に用いる有機溶媒としては、上述のようにして得られた繊維状炭素ナノ構造体分散液と混合可能なものであれば、特に限定されること無く、一般的な有機溶媒を用いることができる。なお、ラテックスの固形分濃度は、特に限定されないが、ラテックスの均一分散性の点から、20質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0098] <成形工程>

成形工程における成形方法は、用途や使用した絶縁材料の種類等に応じて適宜選択することができる。例えば、成形方法としては、塗布等による成膜方法や、所望形状への成形方法が挙げられる。

なお、以下のようにして得られる電磁波吸収材料及び電磁波吸収体は、繊維状炭素ナノ構造体が、絶縁材料からなるマトリックス中に略均一に分散させた状態で含有している。なお、電磁波吸収材料及び電磁波吸収体には、任意に架橋処理を施してもよい。

[0099] [成膜方法]

成形工程では、既知のあらゆる成膜方法により、上述したスラリー組成物から膜状（層状）の電磁波吸収材料を成膜（形成）することができる。電磁波吸収材料を成膜して層状にすることにより、電磁波吸収層とすることができる。また、電磁波吸収層は、繊維状炭素ナノ構造体及び絶縁性樹脂を含む材料を成膜することで得ることができる。

具体的には、例えば、スラリー組成物を、たとえば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムや、ポリイミドフィルムなど、上述した絶縁層を構成する既知の成膜基材上に塗布した後、乾燥させることにより、スラリー組成物から溶媒を除去する。なお、塗布は、特に限定されることなく、ハケ塗り法やキャスト法などの既知の方法にて行うことができる。また、乾燥は、既知の方法にて行うことができ、例えば、真空乾燥や、ドラフト内に

静置することにより行うことができる。

単層型電磁波吸収体は、このような成膜方法を経て製造することができる。

[0100] ー多層型電磁波吸収体の形成ー

また、上述した多層型電磁波吸収体は、以下のようにして製造することができる。

例えば、上述した電磁波吸収材料用スラリー組成物調製工程において、多層を形成するための所望の配合量で調製した複数種のスラリー組成物を、既知の成膜基材上に既知の方法にて塗布することで、多層型電磁波吸収体を形成することができる。より詳細には、例えば、絶縁層を構成するPETフィルム上に、まず、一のスラリー組成物を塗布及び乾燥して、一の電磁波吸収層を形成した後に、かかる電磁波吸収層上に他のスラリー組成物を塗布及び乾燥して、他の電磁波吸収層を形成して、2層の電磁波吸収層と、最表層に絶縁層とを備える多層型電磁波吸収体を製造することができる。このとき、塗布及び乾燥方法は、特に限定されることなく、上述したような一般的な方法を採用することができる。

[0101] [所望形状への成形方法]

あるいは、公知の凝固方法や、乾燥方法を経て固形状とした電磁波吸収材料を、所望形状に成形することもできる。例えば、凝固方法としては、電磁波吸収材料を水溶性の有機溶媒に加える方法、酸を電磁波吸収材料に加える方法、塩を電磁波吸収材料に加える方法等によりスラリー組成物を凝固させることができる。ここで、水溶性の有機溶媒としては、スラリー組成物中の絶縁材料が溶解せず、かつ、分散剤が溶解する溶媒を選択することが好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール等が挙げられる。また、酸としては、酢酸、蟻酸、リン酸、塩酸等の、ラテックスの凝固に一般的に用いられる酸が挙げられる。さらに、塩としては、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、塩化カリウム等の、ラテックスの凝固に一般的に用いられる公知の塩が挙げら

れる。

そして、凝固や乾燥により得られた電磁波吸収材料は、所望の成形品形状に応じた成形機、例えば、打ち抜き成形機、押出機、射出成形機、圧縮機、ロール機等により成形することができる。

## 実施例

[0102] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実施例および比較例において、繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、t-プロット、直径 (nm)、及び表面酸素元素量/窒素元素量、並びに電磁波吸収体を構成する電磁波吸収層の厚さ、電磁波吸収体の反射減衰量 (dB) 及び透過減衰量 (dB) は、それぞれ以下の方法を使用して測定または評価した。

[0103] <BET比表面積>

各実施例、各比較例で使用した繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積は、以下のように測定した。

全自動比表面積測定装置 (株式会社マウンテック製、「Mac sorb (登録商標) HM model-1210」) 専用のセルを、 $110^\circ\text{C}$ 、5 h r以上の熱処理で十分乾燥させた後、繊維状炭素ナノ構造体20 mgを秤量し、セル内に入れた。その後、セルを測定装置の所定の位置に備え付け、自動操作によりBET比表面積を測定した。なお、この装置の測定原理は、液体窒素の77 Kでの吸脱着等温線を測定し、この吸脱着等温曲線から、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法にて比表面積を測定する方法に従う。

[0104] <t-プロット>

各実施例、各比較例で使用した繊維状炭素ナノ構造体のt-プロットは、以下のように測定した。

上記BET比表面積の測定で得られた、吸着等温線において、相対圧を窒

素ガス吸着層の平均厚み  $t$  (nm) に変換することにより、 $t$ -プロットを作成した。なお、 $t$ -プロットの測定原理は、de Boerらによる  $t$ -プロット法に従う。

[0105] <繊維状炭素ナノ構造体の直径>

各実施例、各比較例で使用した繊維状炭素ナノ構造体 0.1 mg と、エタノール 3 mL を、10 mL スクリュー管瓶中に秤量し、超音波洗浄器 (BRANSON 社製、製品名「5510J-DTH」) にて、振動出力 180 W、温度 10°C~40°C、30 分間の条件で、スクリュー管瓶ごと超音波処理を行い、繊維状炭素ナノ構造体をエタノール中に均一分散させ、分散液を得た。次に、得られた分散液 50  $\mu$ L を、透過型電子顕微鏡用のマイクログリッド (応研商事株式会社製、製品名「マイクログリッド タイプ A STEM 150 Cu グリッド」) に滴下した後、1 時間以上静置し、更に、25°C で 5 時間以上真空乾燥し、マイクログリッド上に繊維状炭素ナノ構造体を保持させた。次いで、マイクログリッドを透過型電子顕微鏡 (株式会社トプコンテクノハウス製、製品名「EM-002B」) に設置し、150 万倍の倍率で、繊維状炭素ナノ構造体の観察を行った。

なお、繊維状炭素ナノ構造体の観察は、マイクログリッド上のランダムな位置で、10 か所を行った。そして、1 か所あたり 10 本の繊維状炭素ナノ構造体をランダムに選択し、各々の最少方向の直径を計測して、合計 100 本の平均値を、繊維状炭素ナノ構造体の個数平均直径として算出した。

[0106] <繊維状炭素ナノ構造体表面の酸素元素量/窒素元素量>

各実施例、各比較例で使用した繊維状炭素ナノ構造体について、炭素元素量を基準として、酸素元素量及び窒素元素量がそれぞれ酸素元素量の何倍であるかを求めた。繊維状炭素ナノ構造体をカーボン両面テープに固定し、試験片とした。得られた試験片に対して、X線光電子分光分析装置 (XPS、KRATOS 社製、「AXIS ULTRA DLD」) により 150 W (加速電圧 15 kV, 電流値 10 mA) の Al K $\alpha$  モノクロメータ X 線を照射し、試料表面と検出器方向の角度  $\theta$  90° にて、定性分析のためワイドスペ

クトルを測定後、定量分析のため各元素のナローズペクトルを測定した。解析アプリケーション（KRATOS社製、「Vision Processing」）を用い、得られたスペクトルからピーク面積を積分し、元素別の感度係数で補正後、炭素元素量を基準として、酸素元素量及び窒素元素量がそれぞれ炭素元素量の何倍であるかを算出した。

[0107] <電磁波吸収層の厚さ>

マイクロメータ（（株）ミットヨ製、293シリーズ、「MDH-25」）を用いて、実施例、比較例にて製造した電磁波吸収体について10点の厚さを測定し、その平均値から、基材として用いたPETフィルム（絶縁層を構成する）の厚さ38 $\mu$ mを差し引き、電磁波吸収層の厚さとした。

[0108] <電磁波吸収体の電磁波吸収性能>

電磁波吸収体の電磁波吸収性能は、電磁波の反射減衰量（dB）を測定することにより評価した。

実施例、比較例で製造した電磁波吸収体を試験体として、導電金属板に対して、炭素材料濃度がより高い電磁波吸収体層側が直面するように、添付した。すなわち、測定システムに導電金属板を取り付けた際に、電磁波吸収体の絶縁層側に電磁波が入射するように、電磁波吸収体を設置した。

測定システム（KEYCOM社製、「DPS10」）を用いて、フリースペース（自由空間）法にてワンポートでのS（Scattering）パラメータ（S11）を測定した。周波数60～90GHzについて測定を実施した。ここで、上記測定システムには、ベクトルネットワークアナライザ（アンリツ社製、「ME7838A」）と、アンテナ（部品番号「RH15S10」、及び「RH10S10」）とを採用した。表1に、60GHz及び76GHzの電磁波を照射した際のSパラメータ（S11）より、下記式（1）に従って反射減衰量（dB）を算出した結果（絶対値）を示す。反射減衰量が大きいほど、電磁波吸収性能に優れる。

$$\text{反射減衰量 (dB)} = 20 \log |S_{11}| \cdots (1)$$

## [0109] &lt;電磁波吸収体の電磁波シールド性能&gt;

電磁波吸収体の電磁波シールド性能は、電磁波の透過減衰量（dB）を測定することにより評価した。

実施例、比較例で製造した電磁波吸収体の透過減衰量は、電磁波吸収体を導電金属板に添付せず、フリースペース法による測定システムに設置した以外は、上述した反射減衰量の測定と同様の試験条件において、S21パラメータを測定して、下記式（2）に従って透過減衰量（dB）を算出した。透過減衰量が大きいほど、電磁波シールド性能に優れる。

なお、電磁波シールド性能は、電磁波を反射及び吸収することによる遮蔽性能を意味する。よって、電磁波シールド性能は、電磁波を吸収して熱エネルギーに変換することによって電磁波を除去する性質を表す電磁波吸収性能とは異なる性能である。

$$\text{透過減衰量 (dB)} = 20 \log |S_{21}| \cdots (2)$$

## [0110] (実施例1)

## &lt;電磁波吸収材料の製造&gt;

## [繊維状炭素ナノ構造体の調製]

炭素材料としての繊維状炭素ナノ構造体として、日本国特許公報「特許4,621,896号公報」に記載のスーパーグローブ法で得た単層カーボンナノチューブ（以下、「SWCNT」ともいう）を用いた。具体的には次の条件において、SWCNTを合成した。

炭素化合物：エチレン；供給速度50sccm

雰囲気（ガス）（Pa）：ヘリウム、水素混合ガス；供給速度1000sccm

圧力1大気圧

水蒸気添加量（ppm）：300ppm

反応温度 (°C) : 750°C

反応時間 (分) : 10分

金属触媒 (存在量) : 鉄薄膜 ; 厚さ 1 nm

基板 : シリコンウェハー。

得られたSWCNTについて上記各種評価を実施した。結果を表1に示す。またラマン分光光度計での測定において、単層カーボンナノチューブに特徴的な $100\sim 300\text{ cm}^{-1}$ の低波数領域にラジアルブリージングモード (RBM) のスペクトルが観察された。また、透過型電子顕微鏡観察にて、99%以上が単層カーボンナノチューブであることを確認した。また、上述の方法に従って個数平均直径 $3.3\text{ nm}$ を測定し、更に、長さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを確認した。

#### [0111] [繊維状炭素ナノ構造体の表面処理]

##### —プラズマ処理—

次いで、合成したSWCNTについて、ガス導入可能な真空プラズマ装置 (株式会社 魁半導体製、「YHS-DΦS」) を用い、圧力 $40\text{ Pa}$ 、パワー $200\text{ W}$  (単位面積当たりのエネルギー出力 :  $1.28\text{ W}/\text{cm}^2$ )、回転速度 $30\text{ rpm}$ 、大気導入条件下で、 $0.5$ 時間処理を実施した。そして、上述した方法により、表面処理をしたSWCNT表面における炭素元素の量を基準として、酸素元素及び窒素元素の量がそれぞれ何倍であるかを評価した。結果を表1に示す。

#### [0112] [電磁波吸収材料用スラリー組成物の調製]

##### —CNT分散液調製工程—

有機溶媒としてのメチルエチルケトンに対して、上述のようにして調製した表面処理SWCNTを濃度が $0.2\%$ となるように添加し、マグネチックスターラーで $24$ 時間攪拌し、表面処理SWCNTの予備分散液を得た。

次いで、直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ の細管流路部を有する高圧分散処理部 (ジェットミル) に連結して多段圧力制御装置 (多段降圧器) を有する多段降圧型高圧ホモジナイザー (株式会社美粒製、製品名「BERYU SYSTEM P

RO」)に充填し、断続的かつ瞬間的に120MPaの圧力を上記予備分散液に印加し、細管流路に送り込み分散処理を行い、表面処理SWCNT分散液を得た。

—混合工程—

上記CNT分散液とは別途に、有機溶媒としてのメチルエチルケトンに対して、絶縁材料としてのフッ素ゴム（デュポン社製、「Viton GBL 200S」）を濃度が2%になるように添加し、攪拌してフッ素ゴムを溶解させて絶縁材料溶液を得た。

そして、かかる絶縁材料溶液と、上述のCNT分散液とを、絶縁材料であるフッ素ゴムと繊維状炭素ナノ構造体である表面処理SWCNTとの配合量比率が固形分比率で100部：1部となるように混合し、電磁波吸収材料用スラリー組成物を調製した。

[0113] <電磁波吸収体の製造>

次いで、電磁波吸収材構造体として電磁波吸収シートの作成を行った。絶縁層としての成膜基材であるポリイミドフィルム（東レデュポン株式会社製、「カプトン（登録商標）100Hタイプ」、厚さ：25 $\mu$ m）に対して、表面処理SWCNTを含有する電磁波吸収材料用スラリー組成物を塗布したのち、局所排気装置を備えた恒温環境のドラフト内で、25 $^{\circ}$ C、1週間以上自然乾燥して有機溶媒を充分揮発させて電磁波吸収体を得た。得られた電磁波吸収体は、絶縁層用絶縁材料としてポリイミドを含有する絶縁層と、表面処理SWCNTを含有する電磁波吸収層とを備える。かかる電磁波吸収体について、上述した方法に従って測定を行った。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで9.2dB、76GHzで8.9dBであった。

[0114]（実施例2）

SWCNTの表面処理時間を2時間とし、電磁波吸収層の絶縁材料としてフッ素ゴムに代えて未架橋の水素化アクリロニトリルブタジエンゴム（HNBR、日本ゼオン株式会社製、「Zetpol 2001」）を用い、絶縁材

料であるHNBRと繊維状炭素ナノ構造体である表面処理SWCNTとの配合量比率を表1に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして、スラリー組成物を調製した。そして、かかるスラリー組成物を用いて、実施例1と同様にして、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造し、測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで9.4dB、76GHzで9.3dBであった。

[0115] (実施例3)

SWCNTの表面処理を、窒素導入条件下で行い、電磁波吸収層の絶縁材料としてフッ素ゴムに代えて未架橋のアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR、日本ゼオン株式会社製、「Nipol DN3350」)を用い、絶縁材料であるNBRと繊維状炭素ナノ構造体である表面処理SWCNTとの配合量比率を表1に示す通とした以外は実施例1と同様にして、スラリー組成物を調製した。そして、かかるスラリー組成物を用いて、実施例1と同様にして、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造し、測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで8.9dB、76GHzで8.8dBであった。

[0116] (実施例4)

SWCNTの表面処理を、窒素導入条件下で行い、表面処理時間を2時間に変更し、電磁波吸収層の絶縁材料としてフッ素ゴムに代えて未架橋のアクリルゴム(日本ゼオン株式会社製、「Nipol AR12」)を用い、絶縁材料であるアクリルゴムと繊維状炭素ナノ構造体である表面処理SWCNTとの配合量比率を表1に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして、スラリー組成物を調製した。そして、かかるスラリー組成物を用いて、実施例1と同様にして、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造し、測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで11dB、7

6 GHzで10 dBであった。

[0117] (実施例5)

実施例1と同様にして調製したスラリー組成物を、攪拌機付きの容器にとりだし、攪拌しながら自然乾燥により有機溶媒を十分に揮発させて固形状の電磁波吸収材料を得た。かかる固形状の電磁波吸収材料を容器から取り出した後、60℃、24時間以上で真空乾燥し電磁波吸収材料を得た。得られた電磁波吸収材料を、鏡面仕上げした金属板に挟み、真空圧縮成型機にて、120℃の温度で真空圧縮成型を行い、厚み500μmの、繊維状炭素ナノ材料として表面処理SWCNTを含有する本発明に従う電磁波吸収層を備える電磁波吸収体を作成した。得られた電磁波吸収体について実施例1と同様に測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで11dB、76GHzで11dBであった。

[0118] (実施例6)

SWCNTの表面処理を、以下に詳述するオゾン処理にて行った。また、電磁波吸収層の絶縁材料としてフッ素ゴム（デュポン社製、「Viton GBL200S」）90部とシリカ（東ソー・シリカ株式会社製、「Nipasil UN3」）10部とを用いた。オゾン処理により得られた表面処理SWCNTを用いて、実施例1と同様にして表面処理SWCNT分散液を得た。そして、表面処理SWCNT分散液と絶縁材料との混合にあたり、まず、実施例1と同様にしてフッ素ゴムを溶解させた絶縁材料溶液を得て、表面処理SWCNT分散液と混合した。得られた混合液に対して、シリカを上記配合比率にて添加して、電磁波吸収材料用スラリー組成物を調製した。なお、フッ素ゴム及びシリカを含有してなる絶縁材料と、繊維状炭素ナノ構造体である表面処理SWCNTとの配合量比率は表1に示す通りであった。そして、かかるスラリー組成物を用いて、実施例1と同様にして、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造し、測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定

したところ、60GHzで7.9dB、76GHzで6.9dBであった。

[0119] [繊維状炭素ナノ構造体の表面処理]

—オゾン処理—

実施例1と同様にして得られたSWCNTについて、メチルエチルケトン  
を溶媒とする分散液を調製して、オゾン発生装置（朝日テクニグラス社製、  
「ラボ・オゾン-250」）の処理槽内に載置し、処理槽内の温度を25℃  
、オゾン濃度を0.65mg/lとして、SWCNT分散液を攪拌しながら  
4.0時間処理を実施した。得られた表面処理SWCNTについて実施例1  
と同様にして表面特性を測定した。結果を表1に示す。

[0120] (実施例7～8)

オゾン処理時間、絶縁材料、及び絶縁材料と繊維状炭素ナノ構造体である  
表面処理SWCNTとの配合量比率を表1に示す通りに変更した以外は実施  
例6と同様にして、スラリー組成物を調製した。そして、かかるスラリー組  
成物を用いて、実施例1と同様にして、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有  
する電磁波吸収体を製造し、測定を実施した。結果を表1に示す。また、電  
磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、実施例  
7では60GHzで7.9dB、76GHzで7.8dBであり、実施例8  
では、60GHzで10dB、76GHzで10dBであった。

なお、実施例7では、絶縁材料としてポリカーボネート（PC）（出光興  
産株式会社製、「タフロンA1900」）を用い、溶媒としてクロロホルム  
を用いた。

また、実施例8では、絶縁材料としてポリカーボネート（PC）（出光興  
産株式会社製、「タフロンA1900」）90部とシリカ（東ソー・シリカ  
株式会社製、「Nipsil UN3」）10部との混合材料を用い、溶媒と  
してクロロホルムを用いた。

[0121] (実施例9～10)

繊維状炭素ナノ構造体として多層カーボンナノチューブ（MWCNT）（  
Nanocyl社製、「NC7000」、個数平均長さ：1.5μm、BE

T比表面積：265 m<sup>2</sup>/g、t-プロット：下に凸)を用い、オゾン処理時間、絶縁材料及び絶縁材料と繊維状炭素ナノ構造体である表面処理SWCNTとの配合量比率を表1に示す通りに変更した以外は実施例6と同様にして、スラリー組成物を調製した。そして、かかるスラリー組成物を用いて、実施例1と同様にして、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造し、測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、実施例9では60 GHzで8.6 dB、76 GHzで8.1 dBであり、実施例10では、60 GHzで10 dB、76 GHzで9.9 dBであった。

なお、ラマン分光光度計での測定によれば、単層カーボンナノチューブに特徴的な100~300 cm<sup>-1</sup>の低波数領域にラジアルブリージングモード(RBM)のスペクトルは観察されなかった。また、実施例1と同様の透過型電子顕微鏡観察により、99%以上が多層CNTであり、個数平均直径が10.1 nmであることを確認した。

[0122] (実施例11)

繊維状炭素ナノ構造体として、SWCNT：60%、MWCNT：40%の混合カーボンナノチューブ(混合CNT)を使用した以外は実施例3と同様にして、スラリー組成物を調製した。そして、かかるスラリー組成物を用いて、実施例1と同様にして、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造し、測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60 GHzで6.9 dB、76 GHzで6.8 dBであった。

なお、上記混合CNTについて、実施例1と同様にして測定した性状も表1に示す。

[0123] (実施例12)

<電磁波吸収体の製造>

電磁波吸収体として、多層型電磁波吸収体を製造した。ここで、多層系の各層を構成する電磁波吸収層の形成に用いるスラリー組成物を区別するため

に、実施例2と同様にして調製したスラリー組成物を第1のスラリー組成物と称することとする。そして、絶縁材料であるHNBRと繊維状炭素ナノ構造体である表面処理SWCNTとの配合量比率が100部：1部となるように変更した以外は実施例2と同様にして第2のスラリー組成物を調製した。

そして、かかる第1及び第2のスラリー組成物を用いて電磁波吸収体を製造するにあたり、まず、絶縁層としての成膜基材であるポリイミドフィルム（東レデュポン株式会社製、「カプトン（登録商標）100Hタイプ」、厚さ：25 $\mu$ m）に対して、上記第2のスラリー組成物を塗布し、局所排気装置を備えた恒温環境のドラフト内で、25℃で、1週間以上自然乾燥して有機溶媒を充分揮発させた。第2のスラリー組成物を用いて形成された電磁波吸収層（以下、「第2の電磁波吸収層」ともいう）の厚さを、上述の測定方法に従って測定した。結果を表1に示す。

[0124] そして、同様にして、第2の電磁波吸収層上に、上記第1のスラリー組成物を用いて電磁波吸収層（以下、「第1の電磁波吸収層」ともいう）を形成した。得られた絶縁層、第2の電磁波吸収層、及び第1の電磁波吸収層が相互に隣接してなる電磁波吸収体について上述した測定方法とほぼ同様にして電磁波吸収層の厚さを測定した、測定した電磁波吸収体の全厚みから、絶縁層及び第2の電磁波吸収層の厚さを差し引いて、第1の電磁波吸収層の厚さとした。

また、得られた電磁波吸収体各種測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで15dB、76GHzで14dBであった。

[0125] （実施例13）

電磁波吸収体として、多層型電磁波吸収体を製造した。ここで、多層系の各層を構成する電磁波吸収層の形成に用いるスラリー組成物を区別するために、実施例4と同様にして調製したスラリー組成物を第1のスラリー組成物と称することとする。そして、絶縁材料であるアクリルゴムと繊維状炭素ナノ構造体である表面処理SWCNTとの配合量比率が100部：1部となる

ように変更した以外は実施例4と同様にして第2のスラリー組成物を調製した。

そして、かかる第1及び第2のスラリー組成物を用いて、実施例12と同様にして、多層型電磁波吸収体を製造した。実施例12と同様にして測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで16dB、76GHzで16dBであった。

[0126] (比較例1)

実施例1と同様にして合成したSWCNTを表面処理せず使用し、絶縁材料であるフッ素ゴムと繊維状炭素ナノ構造体であるCNTとの配合量比率を表1に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして、スラリー組成物を調製した。そして、かかるスラリー組成物を用いて、実施例1と同様にして、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造し、測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで21dB、76GHzで20dBであった。

[0127] (比較例2)

実施例1と同様にして合成したSWCNTを表面処理せず使用した以外は実施例5と同様にして、スラリー組成物を調製し、表1に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造した。得られた電磁波吸収体について実施例1と同様に測定を実施した。結果を表1に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60GHzで13dB、76GHzで13dBであった。

[0128] (比較例3)

繊維状炭素ナノ構造体として多層カーボンナノチューブ(MWCNT) (Nanocyl社製、「NC7000」、個数平均長さ: 1.5 $\mu$ m、BET比表面積: 265m<sup>2</sup>/g、t-プロット: 下に凸)を用い、オゾン処理を実施しなかった以外は実施例10と同様にして、スラリー組成物を調製し、

表 1 に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造した。得られた電磁波吸収体について実施例 1 と同様に各種測定を実施した。結果を表 1 に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60 GHz で 12 dB、76 GHz で 11 dB であった。

[0129] (比較例 4)

繊維状炭素ナノ構造体に代えて、炭素材料として、表面処理を施さないミルドカーボンファイバー（日本ポリマー産業株式会社製、「CFMP-30X」、平均繊維長：40 μm、平均繊維径：7 μm）を用い、絶縁材料であるフッ素ゴムと炭素材料との配合量比率を表 1 に示す通りに変更した以外は実施例 1 と同様に、スラリー組成物を調製し、かかるスラリー組成物を用いて表 1 に示す層厚の電磁波吸収層を有する電磁波吸収体を製造した。得られた電磁波吸収体について実施例 1 と同様に各種測定を実施した。結果を表 1 に示す。また、電磁波吸収体について上述の方法により透過減衰量を測定したところ、60 GHz で 5.0 dB、76 GHz で 4.9 dB であった。

なお、上記ミルドカーボンファイバーについて、実施例 1 と同様に測定した性状も表 1 に示す。

[0130] なお、表中、

「SWCNT」は単層カーボンナノチューブを、

「MWCNT」は多層カーボンナノチューブを、

「HNBR」は水素化アクリロニトリルブタジエンゴムを、

「NBR」はアクリロニトリルブタジエンゴムを、

「PC」はポリカーボネートを指す。

[0131]

[表1]

炭素材料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	MWCNT	MWCNT	SWCNT:60	SWCNT	SWCNT	SWCNT	SWCNT	MWCNT	炭素繊維
処理前	880	880	880	880	880	880	880	880	265	265	620	880	880	880	880	265	110
処理後	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	下に凸	下に凸	上に凸	上に凸	上に凸	上に凸	上に凸	下に凸	下に凸
炭素構造体	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	オゾン処理	オゾン処理	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	本気放電 フラスマ	なし	なし	なし	なし
絶縁層	0.5	2	0.5	2	0.5	4	24	48	24	48	0.5	2	2	—	—	—	—
電磁波吸収体	0.187	0.295	0.083	0.221	0.187	0.071	0.171	0.179	0.068	0.099	0.069	0.295	0.221	0.013	0.013	0.003	0
電磁波吸収層	0.010	0.019	0.027	0.103	0.010	0	0	0	0	0	0.018	0.019	0.103	0	0	0	0
絶縁層用絶縁材料	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	—	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	—	ポリイミド	ポリイミド
表面処理炭素材料	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—
第2層	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33	34	—	—	—	—
第1層	1	2	1	2	1	0.8	1	3	5	10	1	2	2	5	1	10	20
電磁波吸収層用絶縁材料	33	45	28	52	500	86	55	98	60	100	77	32	30	30	500	150	55
電磁波吸収層	フッ素ゴム	HNBR	NBR	アクリルゴム	フッ素ゴム	シリカ/フッ素ゴム	PC	シリカ/PC	フッ素ゴム	フッ素ゴム	NBR	HNBR	アクリルゴム	フッ素ゴム	フッ素ゴム	フッ素ゴム	フッ素ゴム
評価	25dB	29dB	24dB	30dB	18dB	20dB	23dB	28dB	23dB	20dB	19dB	31dB	32dB	12dB	60dB	8.8dB	6.0dB
	16dB	19dB	17dB	20dB	13dB	12dB	15dB	18dB	15dB	16dB	14dB	21dB	22dB	1.1dB	5.0dB	9.9dB	5.1dB

\*1:炭素元素量基準  
\*2:電磁波吸収層用絶縁材料100質量部基準

[0132] 実施例 1 ~ 13 の電磁波吸収体は、表面処理繊維状炭素ナノ構造体を含有する電磁波吸収材料であって、繊維状炭素ナノ構造体の表面において、酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の 0.030 倍以上 0.300 倍以下、及び／又は、窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の 0.005 倍以上 0.200 倍以下である本発明の電磁波吸収材料により構成される電磁波吸収層を含む。表 1 より明らかのように、実施例 1 ~ 13 の電磁波吸収体は、60 GHz 及び 76 GHz の電磁波の反射減衰量が 10 dB 以上であった。このことから、本発明の電磁波吸収材料により構成される電磁波吸収層を含む電磁波吸収体は、20 GHz 超の高周波数領域にて電磁波吸収能が十分に高いことが分かる。一方、表面における酸素元素量及び窒素元素量が本発明の範囲外となる繊維状炭素ナノ構造体を配合した比較例 1 ~ 4 の電磁波吸収体は、20 GHz 超の高周波数領域における電磁波吸収能が不十分であることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

[0133] 本発明によれば、20 GHz 超の高周波数領域の電磁波を吸収可能な電磁波吸収材料及び電磁波吸収体、並びにそれらの製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 繊維状炭素ナノ構造体の表面が処理されてなる表面処理繊維状炭素ナノ構造体を含有する電磁波吸収材料であって、前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面において、
- 酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、
- 窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である、
- 電磁波吸収材料。
- [請求項2] 前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面において、前記酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び、前記窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である、請求項1に記載の電磁波吸収材料。
- [請求項3] 前記繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上である、請求項1又は2に記載の電磁波吸収材料。
- [請求項4] 前記繊維状炭素ナノ構造体のt-プロットが上に凸である、請求項1～3のいずれか一項に記載の電磁波吸収材料。
- [請求項5] 前記繊維状炭素ナノ構造体は、個数平均直径が15nm以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の電磁波吸収材料。
- [請求項6] 前記繊維状炭素ナノ構造体は、単層及び多層カーボンナノチューブを含み、前記繊維状炭素ナノ構造体の全含有量を100質量%とした場合の前記単層カーボンナノチューブの含有量が50質量%以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載の電磁波吸収材料。
- [請求項7] 絶縁材料をさらに含み、該絶縁材料の含有量を100質量部とした場合の、前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量Aが0.5質量部以上15部以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の電磁波吸収材料。
- [請求項8] 前記絶縁材料が絶縁性樹脂である、請求項7に記載の電磁波吸収材

料。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の電磁波吸収材料を用いて形成した電磁波吸収層を備える電磁波吸収体。

[請求項10] 表面処理繊維状炭素ナノ構造体と、絶縁材料とを含む電磁波吸収層を複数備え、

複数の前記電磁波吸収層の各層に含有される表面処理繊維状炭素ナノ構造体及び／又は絶縁材料は、同一又は相異なる種類であり、

複数の前記電磁波吸収層を、電磁波の入射側に遠い側から、第1電磁波吸収層、第2電磁波吸収層・・・、第n電磁波吸収層とし、

複数の前記電磁波吸収層の各層における、前記絶縁材料の含有量を100質量部としたときの前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量を、それぞれ、A1質量部、A2質量部、・・・An質量部とした場合に、

下式(1)、及び(2)又は(3)が成立し、

$$0.5 \leq A1 \leq 15 \quad \dots (1)$$

$$n \text{ が } 2 \text{ の場合、 } A1 > A2 \quad \dots (2)$$

$$n \text{ が } 3 \text{ 以上の自然数の場合、 } A1 > A2 \geq \dots \geq An \quad \dots (3)$$

さらに、電磁波吸収体を構成する全ての層のうち、第1電磁波吸収層における表面処理繊維状炭素ナノ構造体の含有量が最も多く、

前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面において、

酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、

窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である、電磁波吸収体。

[請求項11] 前記表面処理繊維状炭素ナノ構造体の表面において、前記酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び、前記窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0

． 200倍以下である、請求項10に記載の電磁波吸収体。

[請求項12] 前記電磁波の入射側の最表面に、絶縁層を更に備える、請求項9～11のいずれか一項に記載の電磁波吸収体。

[請求項13] 繊維状炭素ナノ構造体の表面をプラズマ及び／又はオゾンにより処理して、前記表面における、

酸素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.030倍以上0.300倍以下、及び／又は、

窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である表面処理繊維状炭素ナノ構造体を得る表面処理工程を含む、電磁波吸収材料の製造方法。

[請求項14] 繊維状炭素ナノ構造体の表面をプラズマにより処理して、前記表面における窒素元素の存在量が炭素元素の存在量の0.005倍以上0.200倍以下である表面処理繊維状炭素ナノ構造体を得る表面処理工程を含む、電磁波吸収材料の製造方法。

[請求項15] さらに、請求項13又は14に記載の前記表面処理工程により得られた表面処理繊維状炭素ナノ構造体と、絶縁材料とを混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を成形して電磁波吸収体を得る工程と、を含む、電磁波吸収体の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/088552

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H05K9/00(2006.01)i, C01B32/152(2017.01)i, C01B32/158(2017.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H05K9/00, C01B32/152, C01B32/158

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-300715 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2003 (21.10.2003), paragraphs [0011] to [0094] (Family: none)	1, 2, 7-9, 13-15 3-6, 10-12
Y	JP 2015-146229 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 August 2015 (13.08.2015), paragraphs [0019] to [0025] (Family: none)	3-6
Y	WO 2008/126690 A1 (Asahi Rubber Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), paragraphs [0018] to [0031] & US 2010/00181 A1 paragraphs [0035] to [0048] & EP 2131642 A1	10-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 March 2017 (13.03.17)	Date of mailing of the international search report 28 March 2017 (28.03.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H05K9/00(2006.01)i, C01B32/152(2017.01)i, C01B32/158(2017.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H05K9/00, C01B32/152, C01B32/158

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-300715 A（東レ株式会社）2003.10.21, 段落[0011]-[0094]（ファミリーなし）	1, 2, 7-9, 13-15
Y		3-6, 10-12
Y	JP 2015-146229 A（日本ゼオン株式会社）2015.08.13, 段落[0019]-[0025]（ファミリーなし）	3-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
 13.03.2017

国際調査報告の発送日  
 28.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁（ISA/J P）  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員） 久松 和之	5D	2956
電話番号 03-3581-1101 内線 3551		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/126690 A1 (株式会社朝日ラバー) 2008. 10. 23, 段落[0018]-[0031] & US 2010/00181 A1, 段落[0035]-[0048] & EP 2131642 A1	10-12