



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0027085
(43) 공개일자 2022년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/524 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)
C04B 38/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/524 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2021-7042630
(22) 출원일자(국제) 2020년04월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년12월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/017255
(87) 국제공개번호 WO 2020/261735
국제공개일자 2020년12월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-121941 2019년06월28일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰비시 엔피즈 가부시키키가이샤
일본국 도쿄 시나가와구 히가시오히 5 초메 23-37
(72) 발명자
야마다 구니타카
일본국 군마켄 후지오카시 타츠이시 1091 미쓰비
시 엔피즈 가부시키키가이샤 군마 공장 내
교야마 다카오
일본국 군마켄 후지오카시 타츠이시 1091 미쓰비
시 엔피즈 가부시키키가이샤 군마 공장 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **유리상 탄소 성형체**

(57) 요약

본 발명의 유리상 탄소 성형체는, 최대 내접구 직경이 5 mm 이상이며, 유리상 탄소 성형체 중에 분산하고 있는 직경 500 nm 이하의 기공을 갖고, 또한 밀도가 1.1g/cm³ 이상인, 유리상 탄소 성형체이다.

(52) CPC특허분류

C04B 38/0054 (2013.01)

C04B 38/0067 (2013.01)

C04B 38/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유리상 탄소 성형체로서, 최대 내접구 직경이 5 mm 이상이며, 상기 유리상 탄소 성형체 중에 분산하고 있는 직경 500 nm 이하의 기공을 갖고, 또한 밀도가 1.1g/cm³ 이상인, 유리상 탄소 성형체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
음향 임피던스가, 2~6 Mrayl인, 유리상 탄소 성형체.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
상기 기공의 직경이, 0 nm 초과 300 nm 이하의 범위 내인, 유리상 탄소 성형체.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,
상기 유리상 탄소 성형체 중에 분산하고 있는, 탄소질 분체를 추가로 함유하고 있는, 유리상 탄소 성형체.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,
JIS K 7074에 준거하는 휨 강도가 50~250 MPa인, 유리상 탄소 성형체.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,
JIS K 7074에 준거하는 휨 탄성율이 10~35 GPa인, 유리상 탄소 성형체.

청구항 7

경화성 수지, 소실성 물질, 및 용매를 혼합함으로써 이들을 상용시켜, 전구체 조성물을 제작하는 것, 및
상기 전구체 조성물을 비산화 분위기 하에서 열처리하여, 상기 경화성 수지를 탄소화시켜 상기 유리상 탄소 성형체의 본체를 형성하고, 또한 상기 소실성 물질을 소실시켜, 상기 유리상 탄소 성형체의 상기 기공을 형성하는 것
을 포함하는, 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항의 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,
상기 소실성 물질의 함유율이, 상기 전구체 조성물의 고형분의 중량을 기준으로 하여서, 0 중량% 초과 30 중량% 이하인, 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

청구항 9

청구항 7 또는 청구항 8에 있어서,
상기 소실성 물질의 열분해 온도가, 300℃~500℃인, 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

청구항 10

청구항 7 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 조성물에, 탄소질 분체를 추가로 함유시키는, 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

청구항 11

청구항 7 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매의 비점이 150℃ 이상인, 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 두께를 필요로 하는 여러가지 용도에 전개 가능한 유리상 탄소 성형체, 및 유리상 탄소 성형체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 경화성 수지를 탄화 소성하여 얻어지는, 유리상의 매우 균질, 치밀한 구조를 가지는 유리상 탄소(아모퍼스 탄소)가 널리 이용되고 있다. 이러한 탄소 재료는, 일반의 탄소 재료의 특징인 도전성, 화학적 안정성, 내열성, 고순도 등의 성질에 가하여, 구성 입자의 탈락이 없는, 불침투성이라고 하는 뛰어난 특징을 가진다. 이들 특징을 살린 유리상 탄소는, 치구(治具), 용기, 반도체 제조 장치용 부재 등에 이용되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에서는, 골격 재료로서 아모퍼스 탄소 성분을 포함하고, 그 조직 중에 탄소 분말을 중량비로 0~50% 포함하고, 또한, 부피밀도가 0.3~1.3g/cm³인 것을 특징으로 하는 탄소질 다공체가 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에서는, 골격 재료로서 아모퍼스 탄소를 포함하고, 부피밀도가 0.3~1.0g/cm³이며, 또한, 그 표면부에 있어서의 공극의 비율이 중심부 보다도 작은 것을 특징으로 하는 탄소질 다공체가 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에서는, 경화성 수지를 경화시켜, 얻어진 경화 수지를 수성하여 유리상 탄소 재료를 제조하는 방법으로서, 상기 경화성 수지를 경화시키기 전에, 상기 경화성 수지에 열가소성 페놀 수지를 용해시키는 것을 특징으로 하는 유리상 탄소 재료의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 4에서는, 경화 전의 초기 축합물의 상태에서 20중량% 이상의 물을 포함할 수 있는 열경화성 수지를 불활성 분위기 중에서 800℃ 이상의 온도에서 탄화 소성하여 유리상 카본 재료를 제조하는 방법에 있어서, 이 열경화성 수지가, 소정의 조성 및 점도를 가지는, 유리상 카본 재료의 제조 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특개 2003-128475호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특개 2003-165784호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특개 평10-152310호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특소 공63-44684호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 근래, 치수가 크고, 또한 기계적 강도가 큰 유리상 탄소 성형체, 예를 들면 판상의 경우에는, 두께가 두껍고, 또한 기계적 강도가 큰 유리상 탄소 성형체에 대한 니즈가 존재하고 있다. 그렇지만, 종래의 방법에 따라 큰 유리상 탄소 성형체를 제조하는 경우에는, 탄소화 시에 분열이 생기는 것, 및 얻어지는 유리상 탄소 성형체의 강도가 작은 것 등의 문제가 있었다.

[0009] 따라서, 치수가 크고, 또한 기계적 강도가 큰 유리상 탄소 성형체를 제공하는 필요성이 존재한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 열심히 검토했는데, 이하의 수단에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은, 하기와 같다:

[0011] <태양 1> 유리상 탄소 성형체로서, 최대 내접구(内接球) 직경이 5 mm 이상이며, 상기 유리상 탄소 성형체 중에 분산하고 있는 직경 500 nm 이하의 기공을 갖고, 또한 밀도가 1.1g/cm³ 이상인, 유리상 탄소 성형체.

[0012] <태양 2> 용매 임피던스가, 2~6 Mray1인, 태양 1에 기재된 유리상 탄소 성형체.

[0013] <태양 3> 상기 기공의 직경이, 0 nm 초과 300 nm 이하의 범위 내인, 태양 1 또는 2에 기재된 유리상 탄소 성형체.

[0014] <태양 4> 상기 유리상 탄소 성형체 중에 분산하고 있는, 탄소질 분체를 추가로 함유하고 있는, 태양 1~3의 어느 일항에 기재된 유리상 탄소 성형체.

[0015] <태양 5> JIS K 7074에 준거하는 휨 강도가 50~250 MPa인, 태양 1~4의 어느 일항에 기재된 유리상 탄소 성형체.

[0016] <태양 6> JIS K 7074에 준거하는 휨 탄성율이 10~35 GPa인, 태양 1~5의 어느 일항에 기재된 유리상 탄소 성형체.

[0017] <태양 7> 경화성 수지, 소실성 물질, 및 용매를 혼합함으로써 이들을 상용시켜, 전구체 조성물을 제작하는 것, 및

[0018] 상기 전구체 조성물을 비산화 분위기 하에서 열처리하여, 상기 경화성 수지를 탄소화시켜 상기 유리상 탄소 성형체의 분체를 형성하고, 또한 상기 소실성 물질을 소실시켜, 상기 유리상 탄소 성형체의 상기 기공을 형성하는 것

[0019] 을 포함하는, 태양 1~6의 어느 일항에 기재된 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

[0020] <태양 8> 상기 소실성 물질의 함유율이, 상기 전구체 조성물의 고형분의 중량을 기준으로 하여서, 0 중량% 초과 30 중량% 이하인, 태양 7에 기재된 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

[0021] <태양 9> 상기 소실성 물질의 열분해 온도가, 300℃~500℃인, 태양 7 또는 8에 기재된 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

[0022] <태양 10> 상기 전구체 조성물에, 탄소질 분체를 추가로 함유시키는, 태양 7~9의 어느 일항에 기재된 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

[0023] <태양 11> 상기 용매의 비점이 150℃ 이상인, 태양 7~10의 어느 일항에 기재된 유리상 탄소 성형체의 제조 방법.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 의하면, 치수가 크고, 또한 기계적 강도가 큰 유리상 탄소 성형체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 《유리상 탄소 성형체》

[0026] 본 발명의 유리상 탄소 성형체는, 최대 내접구 직경이 5 mm 이상이며, 유리상 탄소 성형체 중에 분산하고 있는 직경 500 nm 이하의 기공을 갖고, 또한 밀도가 1.1g/cm³ 이상인, 유리상 탄소 성형체이다.

[0027] 상기의 구성에 의하면, 큰 치수인 것에도 불구하고, 직경 500 nm 이하의 기공의 존재 및 높은 밀도에 의해서, 큰 기계적 강도를 가지는 유리상 탄소 성형체일 수 있다.

[0028] 여기서, 본 명세서에 있어서, 「유리상 탄소 성형체」란, 예를 들면 유리상 탄소가, 성형체의 50 체적% 이상, 60 체적% 이상, 70 체적% 이상, 80 체적% 이상, 또는 90 체적% 이상이며, 또한 100 체적% 이하, 98 체적% 이하, 또는 95 체적% 이하를 차지하고 있는 것을 의미하는 것이다. 또한, 바람직하게는, 유리상 탄소 성형체는, 90 체

적% 이상, 95 체적% 이상, 또는 98 체적% 이상이, 유리상 탄소, 및 유리상 탄소 중에 분산하고 있는 탄소질 분체로부터 구성되어 있다.

- [0029] 유리상 탄소 성형체의 최대 내접구 직경이 큰 것은, 이 유리상 탄소 성형체의 치수가 큰 것을 의미하고 있고, 그 값은, 5 mm 이상, 7 mm 이상, 10 mm 이상, 13 mm 이상, 15 mm 이상, 18 mm 이상, 또는 20 mm 이상일 수 있고, 또한 100 mm 이하, 90 mm 이하, 80 mm 이하, 70 mm 이하, 60 mm 이하, 50 mm 이하, 40 mm 이하, 35 mm 이하, 30 mm 이하, 또는 25 mm 이하일 수 있다.
- [0030] 유리상 탄소 성형체의 밀도는, 1.1g/cm³ 이상, 또는 1.2g/cm³ 이상이어도 되고, 또한 1.8g/cm³ 이하, 1.7g/cm³ 이하, 1.6g/cm³ 이하, 1.5g/cm³ 이하, 1.4g/cm³ 이하, 또는 1.3g/cm³ 이하이어도 된다. 이 밀도는, JIS Z 8807에 준거하여 측정된 밀도이어도 된다.
- [0031] 본 발명의 유리상 탄소 성형체는, 탄소 블록, 탄소판 등의 형태이어도 된다. 특히, 본 발명의 유리상 탄소 성형체가 탄소판인 경우에는, 상기의 최대 내접구 직경은, 탄소판에 있어서의 가장 두꺼운 부분의 두께이다.
- [0032] 본 발명의 유리상 탄소 성형체의 음향 임피던스는, 2 Mrayl 이상, 또는 3 Mrayl 이상인 것이, 유리상 탄소 성형체의 기계적 강도를 높이는 관점으로부터 바람직하다. 또한 6 Mrayl 이하, 5 Mrayl 이하, 또는 4 Mrayl 이하일 수 있다.
- [0033] 상기의 음향 임피던스는, 이하의 식(1)에 의해 구할 수 있는 것이다.
- [0034] 음향 임피던스(Z: Mrayl)=밀도(ρ : g/cm³)X음속(C: m/sec)/10³ (1)
- [0035] 여기서, 상기의 음속은, 예를 들면 JIS Z 2353-2003에 준거하여 측정된 음속이어도 된다.
- [0036] 상기의 음향 임피던스는, 예를 들면 이하에서 언급하는 유리상 탄소 성형체의 제조 방법에 있어서, 탄소질 분체의 종류 및 함유량, 소실성 물질의 종류 및 함유량을 조절함으로써 조절할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 유리상 탄소 성형체의 기공의 직경은, 0 nm 초과, 1 nm 이상, 3 nm 이상, 5 nm 이상, 8 nm 이상, 10 nm 이상, 15 nm 이상, 20 nm 이상, 30 nm 이상, 40 nm 이상, 50 nm 이상, 60 nm 이상, 70 nm 이상, 80 nm 이상, 또는 90 nm 이상인 것이, 탄소화 과정에서 발생하는 열분해 가스의 탈가스를 용이하게 하여, 제조를 용이하게 하는 관점으로부터 바람직하고, 또한 500 nm 이하, 450 nm 이하, 400 nm 이하, 350 nm 이하, 300 nm 이하, 250 nm 이하, 220 nm 이하, 200 nm 이하, 180 nm 이하, 150 nm 이하, 130 nm 이하, 또는 110 nm 이하인 것이, 유리상 탄소 성형체의 밀도를 과잉으로 낮게 하지 않고, 그 결과, 양호한 기계적 강도를 확보하는 관점으로부터 바람직하다. 이 기공의 직경은, 예를 들면 주사형 전자현미경(SEM)에 의한 화상 해석법, X선 CT법, 또는 가스 흡착법 등에 의해 측정된 평균의 직경이어도 된다.
- [0038] 상기의 구성을 가지는 유리상 탄소 성형체의 JIS K 7074에 준거하는 휨 강도는, 50 MPa 이상, 60 MPa 이상, 70 MPa 이상, 80 MPa 이상, 90 MPa 이상, 100 MPa 이상, 또는 110 MPa 이상일 수 있다. 또한, 이 휨 강도는, 250 MPa 이하, 240 MPa 이하, 230 MPa 이하, 220 MPa 이하, 210 MPa 이하, 200 MPa 이하, 190 MPa 이하, 180 MPa 이하, 160 MPa 이하, 150 MPa 이하, 140 MPa 이하, 또는 130 MPa 이하일 수 있다.
- [0039] 여기서, 휨 강도는, JIS K 7074에 준거하여 측정하는 것이다. 구체적으로는, 양단을 단순 지지된 시험편의 1점에 하중(3점 휨)을 가하고, 소정의 시험 속도로 시험편을 휘어지게 하여 얻어진 파괴시 하중 또는 최대 하중을 이용하여, 이하의 식으로 구할 수 있는 휨 탄성율(σ_b)(MPa)을 말하는 것이다.
- [0040] $\sigma_b=(3P_bL)/(2bh^2)$
- [0041] 식 중, L은 지점간 거리(mm), b는 시험편의 폭(mm), h는 시험편의 두께(mm), P_b는 파괴시 하중 또는 최대 하중(N)을 의미한다. 여기서, 시험편을 임의의 크기로 나누어 측정을 수행할 수 있는 것에 유의하여야 한다.
- [0042] 상기의 구성을 가지는 유리상 탄소 성형체의 JIS K 7074에 준거하는 휨 탄성율은, 10 GPa 이상, 11 GPa 이상, 12 GPa 이상, 13 GPa 이상, 14 GPa 이상, 15 GPa 이상, 16 GPa 이상, 또는 17 GPa 이상일 수 있다. 또한, 이 휨 탄성율은, 35 GPa 이하, 33 GPa 이하, 30 GPa 이하, 29 GPa 이하, 또는 28 GPa 이하일 수 있다.
- [0043] 여기서, 휨 탄성율은, JIS K 7074에 준거하여 측정하는 것이다. 구체적으로는, 양단을 단순 지지된 시험편의 1점에 하중(3점 휨)을 가하고, 소정의 시험 속도로 시험편을 휘어지게 하여, 하중-휨 곡선을 기록하고, 하중-휨

곡선의 직선부의 초기의 구배를 이용하여, 이하의 식으로 구할 수 있는 휨 탄성율(E_b)(MPa)를 말하는 것이다.

[0044] $E_b = (1/4) \times (L^3 / bh^3) \times (P / \delta)$

[0045] 식 중, L은 지점간 거리(mm), b는 시험편의 폭(mm), h는 시험편의 두께(mm), P/δ는, 하중-휨 곡선의 직선부의 구배(N/mm)를 의미한다. 여기서, 시험편을 임의의 크기로 나누어 측정을 수행할 수 있는 것에 유의하여야 한다.

[0046] 본 발명의 유리상 탄소 성형체는, 유리상 탄소 중에 분산하고 있는, 탄소질 분체를 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0047] 이하에서는, 본 발명의 유리상 탄소 성형체의 각 구성요소에 대하여 설명한다.

[0048] <유리상 탄소>

[0049] 유리상 탄소는, 예를 들면 경화성 수지, 소실성 물질, 및 용매를 함유하고 있는 전구체 조성물을 탄소화시킴으로써 얻을 수 있다. 상세하게는, 유리상 탄소 성형체의 제조 방법에 관해서 설명한다.

[0050] <탄소질 분체>

[0051] 탄소질 분체는, 유리상 탄소 중에 분산하고 있는 탄소 입자이어도 된다.

[0052] 탄소 입자로서는, 예를 들면 비정질 탄소 분말, 그래핀, 카본 나노 튜브, 흑연, 및 카본 블랙 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또한 조합하여 사용해도 된다.

[0053] 탄소 입자의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 편평상, 어레이상, 구상 등의 형상이어도 된다.

[0054] 탄소 입자의 평균 입자 지름은, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 30 nm 이상, 50 nm 이상, 70 nm 이상, 100 nm 이상, 200 nm 이상, 300 nm 이상, 500 nm 이상, 700 nm 이상, 1μm 이상, 2μm 이상, 또는 3μm 이상일 수 있고, 또한 20μm 이하, 18μm 이하, 15μm 이하, 13μm 이하, 10μm 이하, 또는 7μm 이하일 수 있다. 여기서, 본 명세서에 있어서, 평균 입자 지름은, 레이저 회절법에 있어서의 체적 기준에 의해 산출된 메디안 지름(D50)을 의미하는 것이다. 탄소 입자의 평균 입자 지름이 10 nm 이상인 것에 의해, 분산을 용이하게 하고, 또한 증점을 억제하고, 그 결과, 틀(型)에 대한 충전 및 탈포 처리를 용이하게 할 수 있다. 또한, 탄소 입자의 평균 입자 지름이 20μm 이하인 것에 의해, 탄소 입자의 침강을 억제하고, 그 결과, 분산을 용이하게 할 수 있다.

[0055] 유리상 탄소 성형체 중의 탄소질 분체의 함유율은, 유리상 탄소 성형체 전체의 중량을 기준으로 하여서, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 또는 15 중량% 이하일 수 있고, 또한, 5 중량% 이상, 7 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상일 수 있다. 탄소질 분체의 함유량이 50 중량% 이하인 것에 의해, 유리상 탄소 성형체의 성형을 보다 용이하게 수행할 수 있다. 또한, 탄소질 분체의 함유량이 5 중량% 이상인 것에 의해, 유리상 탄소 성형체의 양호한 기계적 성질을 확보할 수 있다.

[0056] 《유리상 탄소 성형체의 제조 방법》

[0057] 유리상 탄소 성형체를 제조하는 본 발명의 방법은, 이하를 포함한다:

[0058] 경화성 수지, 소실성 물질, 및 용매를 혼합함으로써 이들을 상용시켜, 전구체 조성물을 제작하는 것, 및

[0059] 전구체 조성물을 비산화 분위기 하에서 열처리하여, 경화성 수지를 탄소화시켜 유리상 탄소 성형체의 본체를 형성하고, 또한 소실성 물질을 소실시켜, 유리상 탄소 성형체의 상기 기공을 형성하는 것.

[0060] 종래, 최대 내접구 직경이 5 mm 이상인 유리상 탄소 성형체를 제조하려고 했을 경우에는, 경화의 단계나 탄소화의 초기 단계에 있어서, 대량의 저분자량 물질이 생성함으로써, 체적이 크게 수축하고, 또한 이 저분자량 물질로 이루어지는 가스가 내부에 축적되기 때문에, 크랙이 발생하기 쉽다고 하는 문제가 있었다. 제작하려고 하는 유리상 탄소 성형체의 최대 내접구 직경이 크게 되면 될수록, 성형체의 표면으로부터 먼(깊은) 장소에서 발생하는 가스가 많아져, 그에 따라서, 체적의 수축 및 가스의 발생량이 커지고, 그 결과, 탄소화의 단계에 있어서 탄소 전구체에 가하는 응력이 커져, 크랙 등이 발생하기 쉬워진다.

[0061] 이것에 대하여, 본 발명자들은, 상기의 방법에 의해, 최대 내접구 직경이 5 mm 이상인 유리상 탄소 성형체를 제조할 수 있는 것을 찾아냈다. 구체적으로는, 경화성 수지, 소실성 물질 및 용매가 상용하고 있음으로써, 탄소화의 단계에 있어서, 탄소 전구체의 내부로부터 가스를 빼낼 수 있는 패스를, 탄소 전구체 전체에 치우침이 없이

형성할 수 있고, 그 결과, 가스의 축적에 수반하는 응력을 양호하게 억제할 수 있기 때문에, 크랙을 일으키게 하는 일 없이, 상기의 유리상 탄소 성형체를 제조할 수 있다.

- [0062] 상기와 같이 하여 제조한 유리상 탄소 성형체의 밀도는, 1.1g/cm^3 이상, 또는 1.2g/cm^3 이상일 수 있고, 또한 1.8g/cm^3 이하, 1.7g/cm^3 이하, 1.6g/cm^3 이하, 1.5g/cm^3 이하, 1.4g/cm^3 이하, 또는 1.3g/cm^3 이하일 수 있다.
- [0063] 본 발명의 방법은, 전구체 조성물을 틀에 투입하고 경화시킴으로써, 전구체 조성물을 성형하는 것을 추가로 포함해도 된다.
- [0064] <전구체 조성물의 제작>
- [0065] 전구체 조성물의 제작은, 경화성 수지, 소실성 물질, 및 용매를 혼합함으로써 이들을 상용시켜 수행한다.
- [0066] 혼합은, 디스퍼 등의 공지의 교반 수단으로 수행할 수 있다.
- [0067] 전구체 조성물에는, 탄소질 분체를 추가로 첨가시켜도 된다. 탄소질 분체의 첨가는, 경화성 수지, 소실성 물질, 및 용매와 함께 수행해도 되고, 또는 이들을 혼합시킨 후에 수행해도 된다.
- [0068] <전구체 조성물의 성형>
- [0069] 전구체 조성물의 성형은, 전구체 조성물을 틀에 투입하고 경화시킴으로써 수행할 수 있다.
- [0070] <전구체 조성물의 열처리>
- [0071] 전구체 조성물의 열처리는, 전구체 조성물을 비산화 분위기 하에서 열처리하여, 경화성 수지를 탄소화시켜 유리상 탄소 성형체의 본체를 형성하고, 또한 소실성 물질을 소실시켜, 유리상 탄소 성형체의 상기 기공을 형성하는 것이다.
- [0072] 열처리는, 예를 들면 800°C 이상, 850°C 이상, 또는 900°C 이상이며, 또한 3000°C 이하, 2800°C 이하, 2500°C 이하, 2200°C 이하, 2000°C 이하, 1800°C 이하, 1600°C 이하, 1500°C 이하, 1400°C 이하, 1300°C 이하, 1200°C 이하, 1150°C 이하, 1100°C 이하, 1050°C 이하, 또는 1000°C 이하의 온도까지 승온시켜 수행할 수 있다.
- [0073] 이하에서는, 유리상 탄소 성형체를 제조하는 본 발명의 방법에 있어서 이용하는 것에 대하여 설명한다.
- [0074] (경화성 수지)
- [0075] 경화성 수지는, 대체로, 3 차원 가교하여 경화하는 수지이다. 특히, 본 발명의 경화성 수지는, 비산화 분위기 하에서 1000°C 까지 가열했을 때에 열분해 되지 않고 탄소화 가능하며, 또한 탄소화 수율이 40% 이상인 경화성 수지를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0076] 이러한 경화성 수지로서는, 예를 들면 퓨란 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 퓨란-페놀계 수지, 페놀 변성 퓨란 공축합물, 벨라민 수지, 우레아 수지, 퓨란-우레아계 수지 등의 경화 전구체를 1종 또는 2종 이상 이용할 수 있다.
- [0077] (경화제)
- [0078] 예를 들면, 경화성 수지로서, 퓨란 수지, 페놀-퓨란계 수지, 퓨란-우레아계 수지를 이용하는 경우에 있어서는, 경화제로서는, 예를 들면 파라톨루엔 설펡산 등의 유기 설펡산계 경화제를 이용할 수 있다.
- [0079] (소실성 물질)
- [0080] 소실성 물질은, 소정의 열분해 온도에서, 열분해에 의해 소실할 수 있는 물질, 특히 유기물이다.
- [0081] 이 열분해 온도는, 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 질소 분위기 하에서의 TG 측정에 의해 구할 수 있다. 구체적으로는, 각 측정 온도(T)에 있어서의 중량 감소율(W)(%)에 있어서, 각 온도에서의 dW/dT 를 구하고 플롯 했을 때의 dW/dT 의 피크 온도를 물질의 열분해 온도로 할 수 있다.
- [0082] 소실성 물질의 열분해 온도는, 상기의 경화성 수지가 탄소화하는 온도 보다도 낮은 온도인 것이 바람직하고, 예를 들면 500°C 이하, 480°C 이하, 450°C 이하, 또는 420°C 이하인 것이 바람직하다. 열분해 온도가 상기의 온도인 것에 의해, 경화성 수지의 탄화 온도역에 있어서 발생하는, 저분자량 물질로 이루어지는 가스를 뽑아내기 위한 패스를 양호하게 구축할 수 있다.
- [0083] 또한, 이 열분해 온도는, 300°C 이상, 320°C 이상, 350°C 이상, 또는 380°C 이상인 것이 바람직하다. 열분해 온

도가 300℃ 이상인 것에 의해, 탄소화의 초기 온도에 있어서 대량의 저분자량 물질을 발생하는 것에 의한, 전구체 조성물의 급격한 수축을 억제하고, 그 결과, 상기의 패스가 닫히는 것을 억제할 수 있다.

[0084] 소실성 물질로서는, 예를 들면 폴리비닐부티랄(PVB), 폴리비닐피롤리돈, 및 폴리에틸렌글리콜 등을 이용할 수 있다.

[0085] 특히, 소실성 물질로서 폴리에틸렌글리콜을 이용하는 경우에는, 소실성 물질의 분자량은, 400 이상, 600 이상, 800 이상, 1000 이상, 3000 이상, 5000 이상, 8000 이상, 10000 이상, 12000 이상, 14000 이상, 또는 17000 이상이며, 또한 100000 이하, 90000 이하, 80000 이하, 70000 이하, 60000 이하, 50000 이하, 45000 이하, 40000 이하, 35000 이하, 30000 이하, 또는 25000 이하인 것이, 열분해 온도를 상기의 범위 내로 하는 관점으로부터 바람직하다. 덧붙여, 분자량이 상이한 소실성 물질을 혼합시켜 이용하는 경우에는, 각 성분의 함유율로 가중된 분자량의 가중 평균(加重平均)이, 상기의 범위 내에 있어도 된다.

[0086] 소실성 물질의 함유율은, 전구체 조성물의 고형분의 중량을 기준으로 하여서, 0 중량% 초과, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 4 중량% 이상인 것이, 상기의 패스를 양호하게 형성하는 관점으로부터 바람직하고, 또한 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 8 중량% 이하, 7 중량% 이하, 6 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하인 것이, 유리상 탄소 성형체의 기계적 강도를 양호하게 하는 관점으로부터 바람직하다. 여기서, 「전구체 조성물의 고형분의 중량」은, 경화성 수지 및 소실성 물질의 합계 중량을 의미하는 것이다.

[0087] (용매)

[0088] 본 발명의 용매는, 경화성 수지 및 소실성 물질과 상용할 수 있는 용매이다. 여기서, 본 명세서에 있어서, 「상용」이란, 경화 전에 또한 탄소질 분체의 첨가 전의 전구체 조성물을 광학 현미경으로 100배 이상으로 확대하여 관찰했을 때에, 미용해물을 확인할 수 없는 상태를 의미하는 것이다.

[0089] 용매의 비점은, 150℃ 이상인 것이, 소실성 물질과의 상용 상태를 길게 유지하고, 그 결과, 양호하게 패스를 형성하는 관점으로부터 바람직하다. 이 비점은, 150℃ 이상, 160℃ 이상, 170℃ 이상, 180℃ 이상, 190℃ 이상, 또는 200℃ 이상이어도 되고, 또한 300℃ 이하, 280℃ 이하, 또는 250℃ 이하이어도 된다.

[0090] 용매로서는, 예를 들면 벤질알코올 등의 알코올, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭시드(DMSO), 1,3-디메틸-2-이미다졸리논(DMI), N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAC) 등의 비프로톤계 극성 용매, 프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 분자량 600 이하의 폴리에틸렌글리콜 등의 글리콜계 용매, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올(솔 피트) 등의 글리콜 에테르 등을 들 수 있다. 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.

[0091] 상기의 용해도 파라미터의 조건을 만족하는 경화성 수지/열분해성 유기물/용매의 조합으로서는, 예를 들면 이하의 조합을 채용할 수 있다:

[0092] 퓨란 수지/폴리에틸렌글리콜/벤질알코올+테트라에틸렌글리콜, 퓨란 수지/폴리에틸렌글리콜/벤질알코올+트리에틸렌글리콜, 퓨란 수지/폴리에틸렌글리콜/벤질알코올+디에틸렌글리콜, 퓨란 수지/폴리비닐피롤리돈/벤질알코올+테트라에틸렌글리콜, 페놀 수지/폴리에틸렌글리콜+PVB/테트라에틸렌글리콜+벤질알코올, 퓨란 수지/폴리에틸렌글리콜/NMP.

[0093] 이들은 일례로, 균일한 상용 상태의 조합으로 있으면 채용할 수 있다.

[0094] [실시예]

[0095] 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0096] 《실시예 1》

[0097] 경화성 수지로서의 퓨란 수지(VF303, 히타치카세이사) 120 중량부, 소실성 물질로서의 분자량 11000의 폴리에틸렌글리콜(PEG)(열분해 온도 426℃) 14 중량부, 및 용매로서의 벤질알코올(BA)(비점 205℃) 26 중량부 및 테트라에틸렌글리콜(TEG)(비점 328℃) 40 중량부를 배합하고, 디스퍼 등으로 잘 교반하여 균일한 용액을 얻었다. 소실성 물질의 함유율은, 전구체 조성물의 고형분의 중량을 기준으로 하여서, 10 중량%였다.

[0098] 얻어진 용액에, 경화제로서의 과라톨루엔 설펜산(PTS) 2 중량부를 첨가하고, 추가로 교반하여 균일화한 것을 감압 탈포 처리하여, 전구체 조성물을 얻었다. 이 전구체 조성물을, 직경 100 mm 두께 25 mm의 틀에 충전하고 경화시켰다. 경화시킨 전구체 조성물을 틀로부터 떼어내고, 질소 가스 분위기 하에서, 1000℃의 온도까지 열처리하

여 직경 80 mm 두께 20 mm의 유리상 탄소 성형체를 얻었다.

[0099] 얻어진 유리상 탄소 성형체는, SEM에 의한 화상 해석법에 의해 측정된 기공의 직경이 50 nm정도, 휨 강도가 80 MPa, 휨 탄성율이 19 GPa, 음향 임피던스가 4.5 Mrayl인 유리상 탄소 성형체였다.

[0100] 《실시에 2》

[0101] 경화성 수지로서의, 퓨란 수지(VF303, 히타치카세이사)를 126 중량부, 열분해성 유기물로서의 분자량 20000의 폴리에틸렌글리콜(열분해 온도 426℃) 10 중량부, 용매로서의 솔피트(비점 174℃) 20 중량부 및 트리에틸렌글리콜(TrEG)(비점 287℃) 30 중량부를 배합하고, 디스퍼 등으로 잘 교반하여 균일 용액을 얻었다. 소실성 물질의 함유율은, 전구체 조성물의 고형분의 중량을 기준으로 하여서, 7 중량%였다.

[0102] 얻어진 용액에, 흑연(인편상 흑연, 니혼 코쿠엔사, 평균 입자 지름 5μm)을 14 중량부 첨가하고 비즈 밀 등으로 균일하게 분산했다. 얻어진 분산액에, 경화제로서의 파라톨루엔 설펜산 1 중량부를 첨가하고, 추가로 교반하여 균일화한 것을 감압 탈포 처리하여, 전구체 조성물을 얻었다. 이 전구체 조성물을, 직경 100 mm 두께 30 mm의 틀에 충전하고 경화시켰다. 경화시킨 전구체 조성물을 틀로부터 떼어내고, 질소 가스 분위기 하에서, 1400℃의 온도까지 열처리하여, 직경 80 mm 두께 25 mm의 유리상 탄소 성형체를 얻었다.

[0103] 얻어진 유리상 탄소 성형체는, SEM에 의한 화상 해석법에 의해 측정된 기공의 직경이 50 nm정도, 휨 강도가 96 MPa, 휨 탄성율이 17.5 GPa, 음향 임피던스가 4.4 Mrayl인 유리상 탄소 성형체였다.

[0104] 《실시에 3》

[0105] 경화성 수지로서의 퓨란 수지(VF303, 히타치카세이사) 80 중량부, 열분해성 유기물로서의 분자량 20000의 폴리에틸렌글리콜(열분해 온도 426℃) 2 중량부 및 분자량 600의 폴리에틸렌글리콜(열분해 온도 390℃) 2 중량부, 용매로서의 벤질알코올(비점 205℃) 10 중량부 및 디에틸렌글리콜(DEG)(비점 244℃) 10 중량부를 배합하고, 디스퍼 등으로 잘 교반하여 균일한 용액을 얻었다.

[0106] 얻어진 용액에 비정질 탄소 분말(평균 입자 지름 10μm)을 80 중량부 첨가하고, 이것을 비즈 밀이나 디스퍼 등으로 균일하게 분산시켰다. 얻어진 분산액에 경화제로서의 파라톨루엔 설펜산을 3 중량부 첨가하고, 추가로 교반하여 균일화한 것을 감압 탈포 처리하여, 전구체 조성물을 얻었다. 이 전구체 조성물을, 직경 100 mm 두께 30 mm의 틀에 충전하고 경화시켰다. 경화시킨 전구체 조성물을 틀로부터 떼어내고, 질소 가스 분위기 하에서, 1000℃의 온도까지 열처리하여 직경 80 mm 두께 25 mm의 유리상 탄소 성형체를 얻었다.

[0107] 얻어진 유리상 탄소 성형체는, SEM에 의한 화상 해석법에 의해 측정된 기공의 직경이 50 nm정도, 휨 강도가 115 MPa, 휨 탄성율이 24 GPa, 음향 임피던스가 5.3 Mrayl였다.

[0108] 《비교예 1》

[0109] 경화성 수지로서의 퓨란 수지(VF303, 히타치카세이사) 120 중량부, 용매로서의 벤질알코올(비점 205℃) 26 중량부 및 테트라에틸렌글리콜(비점 328℃) 40 중량부를 배합하고, 디스퍼 등으로 잘 교반하여 균일한 용액을 얻었다.

[0110] 얻어진 용액에, 경화제로서의 파라톨루엔 설펜산 1 중량부를 첨가하고, 추가로 교반하여 균일화한 것을 감압 탈포 처리하여, 전구체 조성물을 얻었다. 이 전구체 조성물을, 직경 100 mm 두께 30 mm의 틀에 충전하고 경화시켰다. 경화시킨 전구체 조성물을 틀로부터 떼어내고, 질소 가스 분위기 하에서, 1400℃의 온도까지 열처리했는데, 큰 크랙과 내부에 섬세한 크랙이 들어가, 유리상 탄소 성형체를 얻을 수 없었다. 이 때문에, 세공 지름, 휨 강도, 휨 탄성율, 및 음향 임피던스의 측정은 할 수 없었다.

[0111] 《비교예 2》

[0112] 경화성 수지로서의 퓨란 수지(VF303, 히타치카세이사) 70 중량부, 열분해성 유기물로서의 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)(입자 지름 5μm, 열분해 온도 400℃) 20 중량부, 및 탄소질 분체로서의 흑연(인편상 흑연, 니혼 코쿠엔사, 평균 입자 지름 5μm) 10 중량부를 첨가하고 비즈 밀이나 디스퍼 등으로 균일하게 분산시켰다.

[0113] 얻어진 분산액에, 경화제로서의 파라톨루엔 설펜산을 1 중량부 첨가하고, 추가로 교반하여 균일화한 것을 감압 탈포 처리하여, 전구체 조성물을 얻었다. 이 전구체 조성물을, 직경 100 mm 두께 30 mm의 틀에 충전하고 경화시켰다. 경화시킨 전구체 조성물을 틀로부터 떼어내고, 질소 가스 분위기 하에서, 1000℃의 온도까지 열처리했는데, 탄화물에 크랙이 들어가, 유리상 탄소 성형체는 얻을 수 없었다. 이 때문에, 휨 강도, 휨 탄성율, 및 음향

임피던스의 측정은 할 수 없었다.

[0114]

《비교예 3》

[0115]

경화성 수지로서의 푸란 수지(VF303, 히타치카세이사) 126 중량부, 용매로서의 솔피트(비점 174℃) 20 중량부 및 트리에틸렌글리콜(비점 287℃) 30 중량부를 배합하고, 디스퍼 등으로 잘 교반하여 균일한 용액을 얻었다.

[0116]

얻어진 용액에, 탄소질 분체로서의 흑연(인편상 흑연, 니혼 코쿠엔사, 평균 입자 지름 5μm)을 10 중량부 첨가하고 비즈 밀이나 디스퍼 등으로 균일하게 분산시켰다. 얻어진 분산액에, 경화제로서의 파라톨루엔 설펜산 1 중량부를 첨가하고, 추가로 교반하여 균일화한 것을 감압 탈포 처리하여, 전구체 조성물을 얻었다. 이 전구체 조성물을, 직경 100 mm 두께 30 mm의 틀에 충전하고 경화시켰다. 경화시킨 전구체 조성물을 틀로부터 떼어내고, 질소 가스 분위기 하에서, 1000℃의 온도까지 열처리했는데, 탄화물에 크랙이 들어가, 유리상 탄소 성형체는 얻을 수 없었다. 이 때문, 휨 강도, 휨 탄성율, 및 음향 임피던스의 측정은 할 수 없었다.

[0117]

실시에 및 비교예의 각 구성 및 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 덧붙여, 표 1의 「용액 상태」에 있어서는, 경화 전에 또한 탄소질 분체의 첨가 전의 전구체 조성물을 광학 현미경으로 100배 이상으로 확대하여 관찰했을 때에, 미용해물을 확인할 수 없는 경우에는, 「상용」이라고 기재하고 있고, 그렇지 않은 경우에는, 「비상용」이라고 기재하고 있다.

표 1

표 1

| | | 실시에 1 | 실시에 2 | 실시에 3 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 |
|-------------------------|----------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|
| 경화성 수지 | 종류 | 푸란 수지 | 푸란 수지 | 푸란 수지 | 푸란 수지 | 푸란 수지 | 푸란 수지 |
| | 중량 (중량부) | 120 | 126 | 80 | 120 | 70 | 126 |
| 소실성 물질 | 종류 | PEG | PEG | PEG | - | PMMA | - |
| | 중량 (중량부) | 14 | 10 | 4 | - | 20 | - |
| 용매 | 종류 | BA | 솔피트 | BA | BA | - | 솔피트 |
| | | TEG | TrEG | DEG | TEG | - | TrEG |
| | 중량 (중량부) | 66 | 50 | 20 | 66 | - | 50 |
| 용액 상태 | | 상용 | 상용 | 상용 | 상용 | 비상용 | 상용 |
| 탄소질 분체 | 종류 | - | 흑연분 | 비정질 탄소분 | - | 흑연분 | 흑연분 |
| | 중량 (중량부) | - | 14 | 80 | - | 10 | 10 |
| 경화제 | 종류 | PTS | PTS | PTS | PTS | PTS | PTS |
| | 중량 (중량부) | 2 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| 형 충전시의 두께 (mm) | | 25 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 탄소판의 두께 (mm) | | 20 | 25 | 25 | 깨짐 | 깨짐 | 깨짐 |
| 음향 임피던스 (Mrayl) | | 4.5 | 4.4 | 5.3 | - | - | - |
| 밀도 (g/cm ³) | | 1.25 | 1.18 | 1.34 | - | - | - |
| 음속 (m/sec) | | 3636 | 3741 | 4018 | - | - | - |
| 기공의 직경 (nm) | | 약 50 | 약 50 | 약 50 | - | - | - |
| 휨 강도 (MPa) | | 80 | 96 | 115 | - | - | - |
| 휨 탄성율 (GPa) | | 19 | 17.5 | 24 | - | - | - |

[0118]

- [0119] 경화성 수지, 소실성 물질, 및 용매가 상용하고 있는 전구체 조성물을 이용한 실시예 1~3에서는, 두께 20~25 mm의 유리상 탄소 성형체를 제작할 수 있었다.
- [0120] 이것에 비하여, 소실성 물질을 함유 하고 있지 않는 전구체 조성물을 이용한 비교예 1 및 3, 및 용매를 함유 하고 있지 않는 전구체 조성물을 이용한 비교예 2에서는, 두께 20 mm 이상의 유리상 탄소 성형체를 제작할 수 없었다.