(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118303145 A
(43)申请公布日 2024.07.05

(21)申请号 202280078113.6
(22)申请日 2022.11.30
(30)优先权数据
2021-195681 2021.12.01 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/044122 2022.11.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/100923 JA 2023.06.08
(71)申请人 京瓷株式会社
地址 日本京都府
申请人 国立大学法人东北大学
(72)发明人 西原洋知 吉田荣吉 内田健
(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司 72003
专利代理师 陈曦
(51)Int.Cl.
H05K 9/00(2006.01)
C01B 32/186(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

电磁干扰抑制材料

(57)摘要

一种电磁干扰抑制材料,其是包含母材和粉末碳材料的电磁干扰抑制材料,所述母材含有从有机物和无机物中选出的至少一种,其中,所述粉末碳材料是从作为具有一个或两个以上的孔的中空粒子的第一壳状体、以及呈中空粒子连结而成的形状且具有复数个孔的第二壳状体中选出的至少一种,所述第一壳状体以及所述第二壳状体的壳部由平均层数为4以下的石墨烯构成。

CN 118303145 A

1.一种电磁干扰抑制材料,其是含有母材和粉末碳材料的电磁干扰抑制材料,所述母材含有从有机物和无机物中选出的至少一种,其中,

所述粉末碳材料是从作为具有一个孔的中空粒子的第一壳状体、以及呈中空粒子连结而成的形状且具有复数个孔的第二壳状体中选出的至少一种,

所述第一壳状体以及所述第二壳状体的壳部由平均层数为4以下的石墨烯构成。

2.如权利要求1所述的电磁干扰抑制材料,其中,

所述粉末碳材料的比表面积是1300m^2/g以上。

3.如权利要求1或2所述的电磁干扰抑制材料,其中,

所述第一壳状体具有的孔以及所述第二壳状体具有的孔的容积是1.3cc/g以上。

4.如权利要求1~3中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,

所述电磁干扰抑制材料的体积电阻是10^3Ω·cm以上。

5.如权利要求1~4中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,

所述粉末碳材料的平均粒径是200μm以下。

6.如权利要求1~5中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,

所述有机物是环氧树脂。

7.如权利要求1~5中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,

所述无机物是陶瓷。

8.如权利要求1~7中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,

所述有机物或所述无机物是发泡体。

9.如权利要求1~8中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,

所述粉末碳材料的含量是0.01~95质量%。

10.如权利要求1~9中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,

在含有从所述有机物和所述无机物中选出的至少一种的母材的表面存在所述粉末碳材料。

11.一种半导体元件密封材料,其中,

所述半导体元件密封材料含有权利要求1~7中任一项所述的电磁干扰抑制材料。

电磁干扰抑制材料

技术领域

[0001] 本发明涉及电磁干扰抑制材料。

背景技术

[0002] 近年来,以降低电磁噪声导致的设备误动作、信息泄漏、干扰导致的信息通信速度的降低等电磁故障为目的,进行了各种对策。作为降低电磁故障的手段,提出了通过反射电磁波来屏蔽的方法或者吸收电磁波的方法。

[0003] 例如,在专利文献1中提出了一种将从Fe、Ni、Co以及V中选出的金属或由这些金属的2种以上构成的合金的粉末等软磁性金属粉末分散在橡胶或塑料的基质中而成的材料成型为片状而成的电磁波屏蔽材料,在专利文献2中提出了一种将通过使碳化硅粉末分散在基质树脂中而成的电波吸收材料形成的电波吸收层层叠在金属体的表面而成的片状的电波吸收体,在专利文献3中提出了一种具有由含有碳材料的基质构成的电介质层、层叠在所述电介质层的一个面的分割导电膜层、以及层叠在所述电介质层的另一个面的电磁波反射层的5～7GHz的频段中的电磁波吸收片等。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2001-68889号公报。

[0007] 专利文献2:日本特开2005-57093号公报。

[0008] 专利文献3:日本特开2012-209515号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 以往,如在上述专利文献1～3中记载的电磁波屏蔽材料、电波吸收体以及电磁波吸收片等那样,提出了很多以降低电磁故障为目的的方案。但是,随着近年来的通信设备的高性能化、多样化,有时电磁故障的降低并不充分,需要进一步改善。

[0011] 另外,利用金属等通过反射电磁波来屏蔽的方法也存在无法避免自身中毒的课题。

[0012] 本发明是鉴于这样的情况而完成的,其目的在于,提供一种电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能良好且降低电磁故障的性能更好的电磁干扰抑制材料。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了解决上述课题进行了专心研究,结果发现,包含含有从有机物和无机物中选出的至少一种的母材以及规定的粉末碳材料的电磁干扰抑制材料的电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能良好且降低电磁故障的性能更好。

[0015] 本发明是基于该见解完成的。

[0016] 即,本发明涉及以下内容。

[0017] [1]一种电磁干扰抑制材料,其是含有母材和粉末碳材料的电磁干扰抑制材料,所

述母材含有从有机物和无机物中选出的至少一种,其中,所述粉末碳材料是从作为具有一个孔的中空粒子的第一壳状体、以及呈中空粒子连结而成的形状且具有复数个孔的第二壳状体中选出的至少一种,所述第一壳状体以及所述第二壳状体的壳部由平均层数为4以下的石墨烯构成。

[0018] [2]如上述[1]所述的电磁干扰抑制材料,其中,所述粉末碳材料的比表面积是1300m^2/g以上。

[0019] [3]如上述[1]或[2]所述的电磁干扰抑制材料,其中,所述第一壳状体具有的孔以及所述第二壳状体具有的孔的容积是1.3cc/g以上。

[0020] [4]如上述[1]~[3]中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,所述电磁干扰抑制材料的体积电阻是$10^3\Omega \cdot cm$以上。

[0021] [5]如上述[1]~[4]中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,所述粉末碳材料的平均粒径是200μm以下。

[0022] [6]如上述[1]~[5]中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,所述有机物是环氧树脂。

[0023] [7]如上述[1]~[5]中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,所述无机物是陶瓷。

[0024] [8]如上述[1]~[7]中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,所述有机物或所述无机物是发泡体。

[0025] [9]如上述[1]~[8]中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,所述粉末碳材料的含量是0.01~95质量%。

[0026] [10]如上述[1]~[9]中任一项所述的电磁干扰抑制材料,其中,在含有从所述有机物和无机物中选出的至少一种的母材的表面存在所述粉末碳材料。

[0027] [11]一种半导体元件密封材料,其中,所述半导体元件密封材料含有上述[1]~[7]中任一项所述的电磁干扰抑制材料。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,能够提供电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能良好且降低电磁故障的性能更好的电磁干扰抑制材料。

具体实施方式

[0030] 以下,参照一实施方式详细说明本发明。

[0031] 在本说明书中,“XX~YY”的记载是指“XX以上且YY以下”。另外,在本说明书中,关于数值范围(例如,含量等的范围),阶段性地记载的下限值和上限值可以分别独立地组合。另外,在本说明书中记载的数值范围中,其数值范围的上限值或者下限值也可以置换为实施例所示的值。

[0032] 在本说明书中,“电磁干扰抑制材料”是指利用损耗特性(磁损耗、介电损耗、电阻等)能够衰减近电磁场以及电磁波的材料。

[0033] 在本说明书中,“石墨烯”是指“10层以下的sp^2键合碳原子的片状物质”。

[0034] 在本说明书中,石墨烯的“平均层数”是指根据下述式求出的值。具体而言,根据后述的实施例中记载的方法而求出。

[0035] 石墨烯的平均层数＝2627(m^2/g)/比表面积(m^2/g)

[0036] 所述比表面积是指BET比表面积,是通过基于氮吸附的BET多点法测定而得到的值。

[0037] 在本说明书中,中空粒子是指具有壳部且被该壳部包围的粒子内部为空腔的粒子。

[0038] [电磁干扰抑制材料]

[0039] 本发明的电磁干扰抑制材料包含含有从有机物和无机物中选出的至少一种的母材以及粉末碳材料。而且,所述粉末碳材料是从作为具有一个孔的中空粒子的第一壳状体以及呈中空粒子连结而成的形状且具有复数个孔的第二壳状体中选出的至少一种,所述第一壳状体以及所述第二壳状体的壳部由平均层数为4以下的石墨烯构成。

[0040] 所述粉末碳材料是从所述第一壳状体以及所述第二壳状体中选出的至少一种,所述第一壳状体以及所述第二壳状体的壳部由平均层数为4以下的石墨烯构成,从而得到的电磁干扰抑制材料的电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能良好且降低电磁故障的性能更好。得到的理由尚不确定,但认为如下。

[0041] 本发明的粉末碳材料是中空粒子,中空粒子的壳部由平均层数为4以下的石墨烯构成。换言之,本发明的粉末碳材料是由三维连续的平均层数为4以下的石墨烯片构成的壳状石墨烯层叠体。因此,所述粉末碳材料作为碳材料比表面积大,每单位体积的电波吸收性能高。进一步,与含有相同量的其他碳材料的情况相比,所述粉末碳材料能够提高体积电阻。如上所述,可以认为比表面积大,而且具有提高体积电阻的效果,从而通过含有本发明的粉末碳材料,电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能提高。

[0042] 对于所述第一壳状体以及所述第二壳状体的壳部,从增大所述粉末碳材料的比表面积且进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,可以由平均层数小于4的石墨烯构成,可以由平均层数为3以下的石墨烯构成,可以由平均层数为2.5以下的石墨烯构成,可以由平均层数为2.0以下的石墨烯构成,也可以由平均层数为1.9以下的石墨烯构成。

[0043] 在本发明的一个方式中,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,电磁干扰抑制材料的体积电阻可以为$10^3\Omega\cdot$cm以上,可以为$10^6\Omega\cdot$cm以上,也可以为$10^7\Omega\cdot$cm以上。上限没有特别限定,也可以为$10^{16}\Omega\cdot$cm以下。

[0044] 本发明的粉末碳材料可以存在于电磁干扰抑制材料中,也可以存在于包含从所述有机物或无机物中选出的至少一种的母材的表面。

[0045] ＜粉末碳材料＞

[0046] 本发明的粉末碳材料是从作为具有一个孔的中空粒子的第一壳状体以及呈中空粒子连结而成的形状且具有复数个孔的第二壳状体中选出的至少一种。而且,所述第一壳状体以及所述第二壳状体的壳部由平均层数为4以下的石墨烯构成。

[0047] 本发明的第一壳状体是具有一个孔的中空粒子。

[0048] 所述第一壳状体具有的孔的平均孔径可以为0.5～100nm,可以为0.7～50nm,也可以为1.0～20nm。

[0049] 需要说明的是,所述第一壳状体以及所述第二壳状体具有的孔的平均孔径是假设圆柱状细孔并根据下述式求出的值。

[0050] 孔的平均孔径＝4×孔的容积/比表面积(m^2/g)

[0051] 另外,孔的容积是指进行氮吸附等温线测定,根据相对压力(P/P0)为0.96的吸附量求出的单位材料质量的值,比表面积是指BET比表面积,其是通过基于氮吸附的BET多点法测定而得到的值。

[0052] 本发明的第二壳状体呈中空粒子连结而成的形状且具有复数个孔。

[0053] 只要所述第二壳状体具有的孔为复数个即可,没有特别限制。

[0054] 所述第二壳状体具有的一个的孔的平均孔径可以为0.5～100nm,可以为0.7～50nm,也可以为1.0～20nm。

[0055] 从壳厚非常薄的观点来看,所述第一壳状体的平均粒径可以看作与前述的第一壳状体的孔的平均孔径相同。

[0056] 从制造容易性的观点出发,所述第二壳状体的平均粒径可以为1.0nm以上,可以为2.0nm以上,也可以为5.0nm以上,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,可以为1000nm以下,可以为500nm以下,也可以为200nm以下。

[0057] 需要说明的是,所述第二壳状体的平均粒径能够通过使用激光衍射式的粒度分布计来估算。

[0058] 从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,所述粉末碳材料的平均粒径可以为200μm以下。需要说明的是,在本说明书中,“粉末碳材料的平均粒径”在粉末碳材料不凝集而为一次粒子的情况下是指一次粒子的平均粒径,在粉末碳材料凝集而形成二次粒子的情况下是指二次粒子的平均粒径。

[0059] 需要说明的是,所述粉末碳材料的平均粒径的测定方法,根据孔的容积和比表面积算出、通过激光衍射式的粒度分布计估算、或者是使用扫描型电子显微镜(SEM)或透射型电子显微镜(TEM)的观察机构作为20～100个视野中观察的粒子的粒径的平均值而算出的值。另外,“粒径”是指通过粒子的中心并且是粒子的轮廓线上的任意两点之间的距离中的最大距离。

[0060] 当所述粉末碳材料不凝集而为一次粒子时,从制造容易性的观点出发,所述粉末碳材料的平均粒径(一次粒子)可以为1nm以上,可以为5nm以上,也可以为10nm以上,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,可以为1000nm以下,可以为500nm以下,也可以为100nm以下。

[0061] 当所述粉末碳材料凝集而形成二次粒子时,从制造容易性的观点出发,所述粉末碳材料的平均粒径(二次粒子)可以为0.1μm以上,可以为1.0μm以上,也可以为5.0μm以上,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,可以为200μm以下,可以为100μm以下,可以为50μm以下,也可以为20μm以下。

[0062] 从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,所述粉末碳材料的比表面积可以为657m^2/g以上,可以为1000m^2/g以上,可以为1300m^2/g以上,可以为1500m^2/g以上,也可以为1700m^2/g以上。而且,从制造容易性的观点出发,可以为2627m^2/g以下,可以为2500m^2/g以下,可以为2400m^2/g以下,也可以为2300m^2/g以下。

[0063] 需要说明的是,所述比表面积是指BET比表面积,其为通过基于氮吸附的BET多点法测定的值。

[0064] 从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,所述第一壳状体

具有的孔以及所述第二壳状体具有的孔的容积可以为1.0cc/g以上,可以为1.3cc/g以上,可以为1.6cc/g以上,可以为10.0cc/g以下,可以为9.0cc/g以下,也可以为8.0cc/g以下。只要孔的容积为1.0cc/g以上,就能得到更高的比表面积。

[0065] 需要说明的是,所述孔的容积是进行氮吸附等温线测定并根据相对压力(P/P0)为0.96的吸附量而求出的值。

[0066] 本发明的粉末碳材料以碳为主要成分。此处,“以碳为主要成分”是指在粉末碳材料中碳的含量为50质量%以上。粉末碳材料中的碳的含量可以为80质量%以上,可以为95质量%以上,也可以为98质量%以上。

[0067] 在本发明中,电磁干扰抑制材料中的所述粉末碳材料的含量(质量%)根据用途和母材而有很大不同,因此,没有特别限定。从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,相对于电磁干扰抑制材料的总量,可以为0.01~95质量%。

[0068] 当本发明的电磁干扰抑制材料为成型体时,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,相对于电磁干扰抑制材料的总量,电磁干扰抑制材料中的所述粉末碳材料的含量(质量%)可以为0.01~95质量%,可以为0.01~20质量%,也可以为0.05~10质量%。成型体是指放入铸模、模具等模中制造的模塑体。

[0069] 当本发明的电磁干扰抑制材料为发泡体时,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,相对于电磁干扰抑制材料的总量,电磁干扰抑制材料中的所述粉末碳材料的含量(质量%)可以为0.05~20质量%,可以为0.1~10质量%,也可以为0.2~5质量%。

[0070] 〔石墨烯〕

[0071] 本发明的石墨烯是具有碳原子键合而成的六边形晶格结构的片状物质。石墨烯可以为具有1个碳原子对应的层厚度的单层状态,也可以为2层以上的多层状态。石墨烯除了含有碳原子之外,还可以含有氧原子、氢原子、氮原子、硼原子等。

[0072] 对所述第一壳状体中以及所述第二壳状体中的石墨烯的含量没有特别限制,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,可以为90%质量%以上,可以为95质量%以上,也可以为98质量%以上。

[0073] <母材>

[0074] 本发明的母材含有从有机物和无机物中选出的至少一种。母材可以仅含有有机物,可以仅含有无机物,也可以含有有机物和无机物。

[0075] 〔有机物〕

[0076] 母材中包含的有机物没有特别限制,例如,可举出热固化性树脂、热塑性树脂等。

[0077] 作为热固化性树脂,例如,可举出环氧树脂、酚醛树脂、酰亚胺树脂等。

[0078] 作为热塑性树脂,例如,可举出聚酰胺树脂、聚碳酸酯等。

[0079] 作为本发明的一个方式,从降低透湿性的观点出发,有机物可以为成型体,作为另一方式,从表面积增加带来的提高电磁吸收能力以及轻量化的观点出发,也可以为发泡体。作为发泡体,可举出发泡聚氨酯、发泡聚苯乙烯、发泡聚氯乙烯、发泡聚乙烯、发泡聚丙烯、发泡聚对苯二甲酸乙二醇酯等。从表面积增加带来的提高电磁吸收能力以及轻量化的观点出发,也可以为发泡聚氨酯。

[0080] 从使用电磁干扰抑制材料的成型体的可靠性的观点出发,所述有机物可以为热固

化性树脂,从使用电磁干扰抑制材料的成型体的电绝缘性以及耐热性的观点出发,可以为环氧树脂,也可以为酰亚胺树脂。从制造的容易性或耐久性、耐候性等的观点出发,可以为聚氨酯,在室外使用的情况下,也可以为耐水解性好的聚碳酸酯系聚氨酯。

[0081] 所述有机物可以使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0082] 在本发明中,作为有机物使用的环氧树脂,只要是在一个分子中具有两个以上的环氧基且在电子部件中通常使用的环氧树脂,对分子结构、分子量等没有特别限制。

[0083] 作为所述环氧树脂,例如,可举出苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双环戊二烯衍生物等脂肪族系环氧树脂、联苯型、联苯芳烷基型、萘基型以及双酚型等芳香族系环氧树脂等。这些环氧树脂可以仅使用一种,也可以混合两种以上使用。对性状也没有特别限制,可以为常温(25℃)下为液态、固态中的任一种。例如,所述环氧树脂也可以为固态甲酚酚醛清漆型环氧树脂。所述固态甲酚酚醛清漆型环氧树脂能够作为市售品来获得,例如,可举出N670(DIC株式会社制)等。另外,例如,所述环氧树脂可以为液态环氧树脂,具体而言,可举出双酚A型环氧树脂以及双酚F型环氧树脂等。液态双酚A型环氧树脂能够作为市售品来获得,例如,可举出Epomik(注册商标)R140(三井化学株式会社制)等。

[0084] 需要说明的是,在本发明中,液态环氧树脂是指在25℃条件下呈液态的环氧树脂。

[0085] 从使用电磁干扰抑制材料的成型体的热机械性质的观点出发,所述环氧树脂的环氧当量可以为140以上。另外,从电磁波吸收性能的观点出发,可以为200以上。作为所述环氧当量的上限值,从热机械性质的观点出发,可以为400以下,也可以为380以下。

[0086] 所述环氧树脂也可以为具有由$(R^1O)m$表示的聚氧化亚烷基结构以及由$(R^2O)n$表示的聚氧化亚烷基结构的环氧树脂。

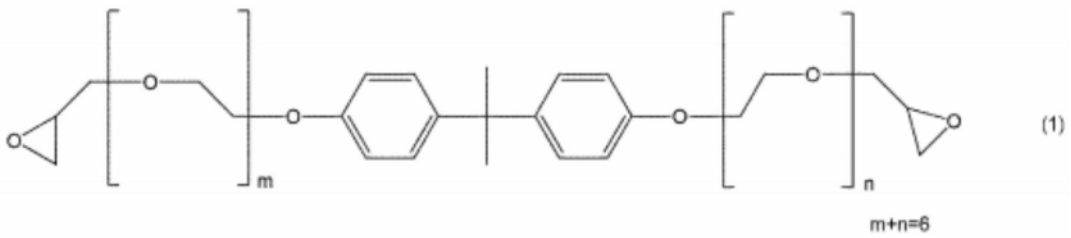
[0087] 此处,R^1和R^2分别独立地表示碳原子数为1个以上的亚烷基。m+n可以为1以上且50以下,也可以为1以上且20以下。另外,m可以为0以上且49以下,也可以为0以上且19以下。n可以为1以上且50以下,也可以为1以上且20以下。

[0088] 作为由R^1和R^2表示的亚烷基,例如,可举出碳原子数为1个以上且6个以下的亚烷基,具体而言,可举出亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、四亚甲基、六亚甲基等。从电磁波吸收性能的观点出发,所述亚烷基可以为亚甲基,也可以为亚乙基。

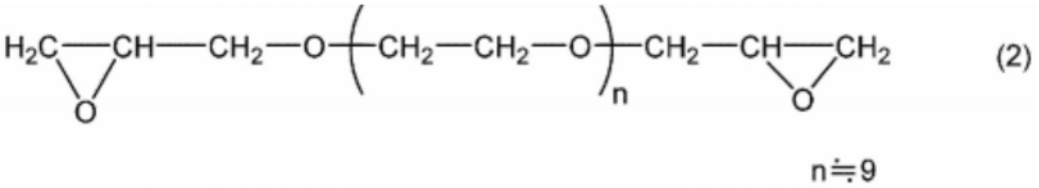
[0089] 在m个R^1O基中,复数个R^1可以为彼此相同的亚烷基,也可以为碳原子数不同的亚烷基。另外,在n个R^2O基中,复数个R^2可以为彼此相同的亚烷基,也可以为碳原子数不同的亚烷基。

[0090] 作为具有所述聚氧化亚烷基结构的环氧树脂,例如,可举出具有双酚A骨架的液态环氧树脂、聚乙二醇二缩水甘油醚等。作为具有双酚A骨架的液态环氧树脂的市售品,可举出由下述通式(1)表示的理化树脂BEO-60E(新日本理化株式会社制)等,作为聚乙二醇二缩水甘油醚的市售品,可举出以由下述通式(2)表示的化合物为主要成分的Epolite 400E(共荣社化学株式会社制)等。

[0091] 化学式1

[0092] 

[0093] 化学式2

[0094] 

[0095] 在本发明中,作为有机物使用的酰亚胺树脂,例如,可举出双烯丙基纳迪克酰亚胺等。双烯丙基纳迪克酰亚胺能够作为市售品来获得,例如,可举出BANI-M(丸善石油化学株式会社制)、BANI-X(丸善石油化学株式会社制)等。

[0096] 在本发明中,作为有机物使用的聚氨酯,只要是在电子部件中普遍使用的聚氨酯即可,对分子结构等没有特别限制。需要说明的是,发泡聚氨酯一般以多元醇类、聚异氰酸酯类以及发泡剂作为必须成分,向其中加入催化剂、发泡助剂等,使其反应并发泡从而获得。

[0097] 作为多元醇成分,可举出聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚合物多元醇等。这些多元醇可以单独使用一种,或者也可以并用两种以上。

[0098] 作为所述聚酯多元醇,例如,能够举出以己二酸、辛二酸、癸二酸、十三烷二酸(Brassylic acid)等碳原子数为4~20的脂肪族二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二羧酸等作为酸成分,以乙二醇等碳原子数为1~6的脂肪族二醇、二乙二醇、二丙二醇等醚二醇等作为多元醇成分(醇成分)的聚酯多元醇。

[0099] 作为所述异氰酸酯成分,能够使用公知的各种多官能性的脂肪族、脂环族以及芳香族的异氰酸酯。例如,能够举出甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯、三苯基二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯(XDI)、聚亚甲基聚亚苯基聚异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、邻甲苯胺二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等,它们可以单独使用1种,或者也可以并用2种以上。

[0100] 作为发泡剂,可举出水、氟利昂、戊烷等。

[0101] 在本发明的一个方式中,在有机物是成型体的情况下,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,相对于电磁干扰抑制材料的总量,电磁干扰抑制材料中的所述有机物的含量(质量%)可以为1~40质量%,可以为3~30质量%,可以为4~25质量%,也可以为5~20质量%。

[0102] 在本发明的另一方式中,在有机物是发泡体的情况下,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,相对于电磁干扰抑制材料的总量,电磁干扰抑制材料中的所述有机物的含量(质量%)可以为80~99.95质量%,可以为90~99.9质量%,也可以为95~99.8质量%。

[0103] 当包含热固化性树脂作为所述有机物时,本发明的电磁干扰抑制材料还可以含有

固化剂以及固化促进剂等。

[0104] 作为所述固化剂,例如,可举出脂肪族胺、芳香族胺、双氰胺、二酰肼化合物、酸酐、酚醛树脂等。它们可以使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0105] 作为所述固化促进剂,可举出二枯基过氧化物、二丁基过氧化物等有机过氧化物;2-甲基咪唑、2-乙基咪唑等咪唑化合物、三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三苯基膦等有机磷系化合物;1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7(DBU)、1,5-二氮杂双环(4,3,0)壬烯-5等二氮杂双环烯烃化合物;2-乙基-4-甲基咪唑四苯基硼酸盐等四苯基硼系化合物等。它们可以使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0106] 在本发明的一个方式中,当本发明的电磁干扰抑制材料含有固化剂时,相对于热固化性树脂100质量%,其含量可以为0质量%以上且150.0质量%以下,可以为0质量%以上且120质量%以下,也可以为0质量%以上且100质量%以下。

[0107] 在本发明的另一方式中,当本发明的电磁干扰抑制材料含有固化剂时,相对于该电磁干扰抑制材料总量,其含量可以为1.0质量%以上且20.0质量%以下,可以为2.0质量%以上且18.0质量%以下,也可以为3.0质量%以上且15.0质量%以下。

[0108] 另外,当本发明的电磁干扰抑制材料含有固化促进剂时,相对于该电磁干扰抑制材料总量,其含量可以为0.01质量%以上且10.0质量%以下,可以为0.05质量%以上且5.0质量%以下,也可以为0.1质量%以上且3.0质量%以下。

[0109] 本发明的电磁干扰抑制材料还可以包含分散助剂。分散助剂只要是用于使微粒在基质树脂中稳定地高度分散的材料即可,可以是任何物质,通常使用一分子中兼具不同的反应性官能团的表面活性剂以及偶联剂。作为所述分散助剂,可举出羧酸盐等阴离子系表面活性剂、季铵盐等阳离子系表面活性剂等的表面活性剂;具有胺系官能团和硫化合物系官能团的偶联剂、纤维素纳米纤维等。

[0110] 所述纤维素纳米纤维是两极性的极微小固体,通过界面活性的作用提高填料的分散性。纤维素纳米纤维也可以为已经高度分散在水或热固化性树脂低聚物等液体中而成的物质。

[0111] 从作业性以及流动性的观点出发,所述纤维素纳米纤维的平均纤维长度可以为1μm以上且100μm以下,也可以为5μm以上且50μm以下。

[0112] 包括凝集体在内,所述纤维素纳米纤维的平均纤维直径可以为1nm以上且1000nm以下,也可以为4nm以上且500nm以下。通过使所述平均纤维直径处于上述范围,能够提高所述粉末碳材料的分散性,能够进一步提高电磁干扰抑制性能。

[0113] 需要说明的是,纤维素纳米纤维的平均纤维长度以及平均纤维直径能够使用扫描型电子显微镜(SEM)通过与前述的碳纳米管的平均纤维长度和平均纤维直径相同的操作来测定。

[0114] 作为具有所述胺系官能团和硫化合物系官能团的偶联剂的市售品,可举出SUMILINK(注册商标)100(住友化学株式会社制)等。作为所述纤维素纳米纤维的市售品,可举出ELLEX-S(大王制纸株式会社制)等。

[0115] 当本发明的电磁干扰抑制材料中包含所述分散助剂时,从保持分散性以及热机械的特性的观点出发,相对于该电磁干扰抑制材料的总量,其含量可以为0.1~30质量%,可以为0.2~10质量%,也可以为0.3~5质量%。

[0116] 除了以上成分之外,在不脱离本发明的要点的范围内,能够根据需要在本发明的电磁干扰抑制材料中配合通常配合在这种电磁干扰抑制材料中的合成蜡、天然蜡、高级脂肪酸、高级脂肪酸的酯等脱模剂;钴蓝等着色剂;硅油、硅橡胶等改性剂;水滑石类;离子捕捉剂;带电控制剂;磷腈等阻燃剂等添加剂。这些各添加剂均可以使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0117] 对于本发明的电磁干扰抑制材料中的这些各添加剂的含量,相对于该电磁干扰抑制材料的总量,作为各添加剂的总量,可以为0.05~30.0质量%,也可以为0.2~20.0质量%。

[0118] 〔无机物〕

[0119] 母材中包含的无机物只要是电子部件中使用的无机物,就没有特别限制,可举出后述的无机物(A)以及无机物(B)。

[0120] 它们可以使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0121] (无机物(A))

[0122] 无机物(A)是从二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、钛酸钡、氮化硅、氮化铝、碳化硅以及碳化钨等无机填充材料、非晶磁性金属合金类、Ni-Fe系合金类、纯铁、软钢、硅钢(Fe-Si合金类)、Fe-Al合金类、Fe-Si-Al合金类、Co-Fe系合金类、羰基铁等软磁性材料、磁铁矿以及铁氧体等磁性体中选出的至少一种,其是除后述的无机物(B)以外的无机物。

[0123] 所述无机物(A)可以与有机物一起使用。从降低电磁干扰抑制材料的膨胀系数或提高热传导率的观点出发,可以为从二氧化硅、氧化铝中选出的至少一种,也可以为二氧化硅。另外,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,也可以为从铁氧体、非晶磁性金属合金类中选出的至少一种。

[0124] 所述无机物(A)的形状没有特别限制,例如,可举出粉状、球状、薄片状(flake)、纤维状等。所述无机物的形状可以为粉状,也可以为球状。

[0125] 作为所述无机物(A)的平均粒径,没有特别限制,可以为0.1μm以上且100μm以下,可以为0.2μm以上且75μm以下,也可以为0.2μm以上且50μm以下。

[0126] 需要说明的是,在本说明书中,平均粒径是指体积平均粒径,无机物(A)的平均粒径能够作为使用激光衍射式粒度分布测定装置测定的粒子的长径的平均值而算出。

[0127] 当在本发明的电磁干扰抑制材料中包含所述无机物(A)时,从进一步提高电磁波吸收性能和电磁干扰抑制性能的观点出发,相对于电磁干扰抑制材料的总量,其含量可以为30~92质量%,可以为40~90质量%,也可以为50~88质量%。

[0128] 当使用本发明的电磁干扰抑制材料作为半导体用密封材料时,在制造半导体用密封材料的过程中,进行金属异物的去除。当使用磁体去除金属异物时,磁性体被视为异物而被去除,成品率变差。从这种观点出发,当在本发明的电磁干扰抑制材料中包含所述磁性体时,相对于该电磁干扰抑制材料的总量,其含量可以为1质量%以下,可以为0.5质量%以下,也可以为0质量%。另外,由于所述磁性体的比重大,因此,从得到的成型体的轻量化的观点出发,所述磁性体的含量也可以为所述值以下。

[0129] (无机物(B))

[0130] 无机物(B)是陶瓷。

[0131] 作为所述陶瓷,没有特别限定,具体而言,可举出金属的氧化物、氮化物、碳化物等

作为主要成分的烧结体。

[0132] 作为所述金属的氧化物,具体而言,可举出氧化铝、氧化锆、氧化镁等。

[0133] 作为所述金属的氮化物,具体而言,可举出氮化铝、氮化硼、氮化硅等。

[0134] 作为所述金属的碳化物,具体而言,可举出碳化硅、碳化硼等。

[0135] 所述陶瓷也可以为从氧化铝、氮化铝中选出的至少一种的烧结体。所述陶瓷可以为成型体,也可以为作为发泡体的多孔质氧化铝等。

[0136] [粉末碳材料的制造方法]

[0137] 以下,说明本发明的粉末碳材料的制造方法的一实施方式,本发明并不限于以下方式。

[0138] 根据本发明的粉末碳材料例如能够通过具有以下工序的方法制造:以氧化铝、氧化镁等粒子作为铸模,在所述铸模上包覆碳层,制备包覆有碳的粒子的第一工序;将所述铸模溶解去除的第二工序;以及进行热处理的第三工序。通过使用这样的方法,能够容易地得到由石墨烯为4以下的平均层数构成的高比表面积的粉末碳材料。

[0139] <第一工序>

[0140] (铸模)

[0141] 作为合成本实施方式的粉末碳材料时的铸模,需要能够向表面和空孔内部导入有机物,在CVD处理时稳定地保持原有的结构,且能够容易地与生成的粉末碳材料分离。因此,也可以为耐热性好且能够使用酸或碱去除的物质。

[0142] 得到的粉末碳系材料具有反映铸模自身的形状的空孔。换言之,在转印了铸模的形态的状态下合成碳材料。因此,作为铸模,可以为粒子尺寸均一的结构以及组成均匀的材料,通过使用这样的材料能够制备具有控制大小的孔的粉末碳材料。另外,为了得到高比表面积,也可以为能够将得到的石墨烯的平均层数控制在4以下的材料。

[0143] 作为这种铸模,例如,可举出氧化铝、二氧化硅、氧化镁、碳化钨、氮化铝、氧化铈、氧化钛、碳酸钙等粒子。这些粒子也可以为纳米粒子。从铸模应具备的材料物性和得到的粉末碳材料的物性的观点出发,可以为从氧化铝以及氧化镁中选出的至少一种的粒子,可以为氧化铝粒子,也可以为氧化铝纳米粒子。

[0144] 氧化铝的种类没有特别限定,也可以为θ-氧化铝以及γ-氧化铝。

[0145] 对用于铸模的粒子的平均粒径没有特别限定,平均粒径可以为4~100nm,也可以为5~20nm。如果平均粒径为4nm以上,则容易处理,碳包覆性良好。另外,由于包覆碳源时的碳源的气体透过性良好,因此,容易进行均匀的碳包覆。另一方面,如果平均粒径为100nm以下,则能得到比表面积(BET比表面积)高的粉末碳材料。另外,能够减轻由于后续工序中溶解的铸模的量相对增加而导致的粉末碳材料的收率的降低。

[0146] 所述粒子也可以与粒状的间隔物混合使用。通过使用间隔物,能够在粒子之间适度地确保空隙,能够降低粒子过于紧密地塞满而压损。作为间隔物,平均粒径例如可以为100~5000μm的粒子。作为间隔物的材质,只要是在碳包覆后能够筛分的材质即可,没有特别限制,也可以为在900~1000℃条件下不分解的材质。或者,也可以为能够与铸模同时溶解去除的物质。例如,可举出石英砂、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛等。例如,当使用石英砂时,也可以使用预先用酸洗涤,在600~1000℃条件下烧结1~5小时并控制为上述粒径的物质。

[0147] 对所述粒子与间隔物的配合比没有特别限制,例如,(粒子:间隔物)以质量比计可以为0.1:10～10:10,也可以为1:10～10:10。如果在上述范围内,则能以高收率得到所述粉末碳材料。

[0148] (碳层的包覆)

[0149] 对在作为铸模的粒子表面上包覆碳层的方法没有特别限制,湿式法、干式法均能够适用,从将石墨烯的平均层数设为4以下的观点出发,也可以使用化学气相生长法(Chemical Vapor Deposition:CVD)。

[0150] 导入有机化合物,在铸模上堆积碳层所使用的CVD法是在铸模等基板上制作由特定的元素或元素组成构成的薄膜(例如由碳构成的薄膜)的工业方法。通常,其是利用通过热或光向包含原料物质的气体提供能量或通过高频进行等离子化从而通过化学反应或热分解使原料物质自由基化并富有反应性,使原料物质吸附并堆积在基板上的技术。

[0151] CVD法中使用的有机化合物在常温下可以是气体,或者也可以是能够气化的物质。作为气化的方法,存在加热至沸点以上的方法或使环境减压的方法等。使用的有机化合物能够从碳源物质中适当选择来使用。特别地,可以为通过加热进行热分解的化合物,也可以为能够在作为铸模使用的粒子的表面上堆积碳层的化合物。

[0152] 另外,使用的有机化合物也可以为含氢的有机化合物。该有机化合物可以为包含不饱和或饱和烃的有机化合物,也可以为它们的混合物。

[0153] 作为使用的有机化合物,可以为具有双键和/或三键的不饱和直链或支链的烃、饱和直链或支链的烃等,也可以为饱和环式烃、苯、甲苯等芳香族烃等。作为有机化合物,可以使用甲醇、乙醇等醇类或乙腈、丙烯腈等含氮的化合物。作为有机化合物,例如,可举出乙炔、甲基乙炔、乙烯、丙烯、异戊二烯、环丙烷、甲烷、乙烷、丙烷、苯、甲苯、乙烯基化合物、环氧乙烷、甲醇、乙醇、乙腈、丙烯腈等。有机化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。其中,使用的有机化合物可以使用能够进入粒子间的空隙的化合物、例如乙炔、乙烯、丙烯、甲烷、乙烷等。从使结晶性高的碳析出的观点出发,可以使用甲烷、丙烯以及苯。另外,从能得到热分解温度高且高结晶性的碳的观点出发,可以使用甲烷。

[0154] 对于有机化合物,在更高温度下用于CVD的化合物和在更低温度下用于CVD的化合物可以彼此相同或不同。例如,在低温条件下的CVD中,可以使用乙炔、乙烯等,在高温条件下的CVD中,可以使用丙烯、异戊二烯、苯等。

[0155] 向上述粒子上导入有机化合物时,可以预先将粒子减压,也可以将系统自身设为减压条件。只要是通过CVD堆积碳的方法即可,可以使用任何方法。例如,可以使有机化合物的化学反应或热分解中生成的碳堆积(或吸附)在氧化铝粒子上,并在氧化铝粒子上包覆碳层。

[0156] 对进行CVD处理时的压力没有特别限制,例如可以为1kPa～200kPa,也可以为50～150kPa。进行CVD处理时的加热温度只要是能够在粒子上形成几层以下的碳层的条件即可,能够根据使用的有机化合物适当选择适当的温度。加热温度可以为400～1500℃,可以为450～1100℃,也可以为550～950℃。例如,在使用丙烯作为有机化合物的情况下,可以为700～900℃,在使用甲烷的情况下,可以为900～1100℃。但是,也可以为比有机化合物的分解温度低50～200℃左右的温度。加热至有机化合物的分解温度以上时,气相碳析出变得明显,通过如上所述进行,例如能够降低所述粒子表面和内部的碳堆积量的不均匀,能够使其

均匀地堆积。

[0157] 另外,加热温度能够根据CVD处理时间和/或反应体系内的压力适当选择适当的温度。另外,也可以分析生成物,并基于其结果设定所期望的层叠数所要求的温度。

[0158] 对进行CVD处理时的升温速度也没有特别限制,可以为1～50℃/分钟,也可以为5～20℃/分钟。只要CVD处理中的处理时间(规定的加热温度条件的CVD处理时间)是能得到平均层数为4以下的石墨烯的时间即可,能够根据使用的有机化合物或温度适当选择适当的时间。例如,CVD处理中的处理时间可以为5分钟～8小时,可以为0.5～6小时,也可以为1～5小时。另外,也可以分析生成物,并基于其结果设定充分的碳堆积所要求的时间。

[0159] CVD处理可以在减压条件下进行,可以在真空条件下进行,也可以在加压条件下进行,另外,也可以在非活性气体环境下进行。当在非活性气体环境下进行时,作为非活性气体,例如,可举出氮、氦、氖、氩等,可以使用氮。

[0160] 在CVD法中,通常,通过一边使气体状的有机化合物以与载气一起与粒子接触的方式流通一边加热,能够容易地在气相中使碳堆积乃至吸附在粒子上。载气的种类、流速、流量以及加热温度根据使用的有机化合物的种类适当调节。作为载气,例如,可举出上述非活性气体等,可以为氮,另外,也可以为与氧气或氢气的混合物。

[0161] 从将石墨烯的平均层数设为4以下的观点出发,载气的流速例如可以为0.05～1.0m/分钟,也可以为0.32～0.64m/分钟。另外,相对于载气与有机化合物的总量,有机化合物的导入量可以为1～30体积%,也可以为5～20体积%。

[0162] 作为在所述粒子上包覆碳层的方法,也可以通过浸渍法等湿式法导入有机化合物并碳化。另外,也可以在导入有机化合物进行CVD之前,浸渍有机化合物并碳化。作为浸渍的有机化合物,例如,能使用碳化成品率高的糠基醇等热聚合性单体。作为有机化合物的浸渍方法,如果有机化合物为液体,则能够直接使用或者与溶剂混合使用,如果为固体,则能够采用溶解于溶剂中并使其与粒子接触等公知的方法。

[0163] 在第一工序之后,可以对包覆有碳的粒子进行热处理,使碳层碳化,并使高结晶性的碳在粒子的表面析出。通过如上所述地进行,得到的粉末碳材料成为更高结晶性且高比表面积。

[0164] 碳层的碳化也能够通过CVD处理进行,因此,所述热处理可以在CVD处理时进行,也可以通过其他的方法进行。

[0165] 对热处理的方法没有特别限制,可以使用高频感应加热炉等进行热处理。

[0166] ＜第二工序＞

[0167] 本实施方式的第二工序即将铸模溶解去除的工序是从包覆有碳的粒子中溶解去除铸模并得到壳状体的工序。

[0168] 作为铸模的溶解去除,例如,可以使用NaOH、KOH、LiOH、RbOH、CsOH等碱溶液。上述碱溶液例如可以使用浓度为1～5M的碱溶液。相对于粒子,所述碱溶液可以为计量比的30倍以上,也可以为50倍以上。如果为计量比的30倍以上,能够抑制作为铸模的粒子的残留。溶解去除时,例如,也可以在所述碱溶液中放入包覆有碳的粒子并以200～300℃的热处理温度进行热处理。此时,由于使碱溶液均匀地与试样接触,因此,包覆有碳的粒子的试样也可以预先粉碎。对热处理时的升温速度没有特别限制,例如为200～300℃/小时。对热处理时间(规定的热处理温度条件的保持时间)没有特别的限定,例如为1～5小时。该溶解去除的

工序可以进行复数次。需要说明的是,能够分析生成物,并基于其结果设定充分的铸模去除所要求的条件。

[0169] 溶解去除铸模后,例如,可以通过过滤回收壳状体,也可以通过真空加热干燥使其干燥。对真空加热干燥的条件没有特别限制,例如,能够将真空加热干燥温度设为100～200℃。另外,例如能够将真空加热干燥时间设为1～10小时。

[0170] ＜第三工序＞

[0171] 第三工序是进行热处理的工序。在第二工序后,通过经由第三工序,包覆的碳的结晶性提高,使其稳定化。因此,粉末碳材料以更高的水准具有导电性、耐腐蚀性以及高比表面积。

[0172] 对热处理温度没有特别限定,可以为1100～1850℃,也可以为1550～1830℃。如果热处理温度为1550℃以上,则能更显著地得到本发明的效果。另外,如果热处理温度为1850℃以下,则能够防止残留的铸模与碳反应。

[0173] 热处理时间(规定的热处理温度条件下的保持时间)可以为0.1～10小时,可以为0.2～5小时,也可以为0.5～2小时。需要说明的是,热处理工序也可以在减压条件下进行。

[0174] 通过具有上述第一工序～第三工序的方法能够得到平均层数为4以下的石墨烯。

[0175] [电磁干扰抑制材料的制造方法]

[0176] 在本发明的一个方式中,当作为有机物使用成型体(不是发泡体)时,电磁干扰抑制材料可以通过用混合器等将包含至少一种的有机物的母材、粉末碳材料以及根据需要配合的其他成分充分均匀地混合后,通过分散机、捏合机、三辊辊磨机、双轴加热辊、双轴加热挤出混炼装置等进行混炼处理而得到。混炼处理可以加热进行。此时的温度可以为70℃以上且150℃以下,也可以为75℃以上且120℃以下。

[0177] 本发明的电磁干扰抑制材料例如可以在所述混炼处理后使其冷却固化,利用切磨机、球磨机、旋风磨机、锤碎机、振动磨机、切碎机、研磨机(grinder mill)、高速磨机等粉碎成适当的大小来使用。

[0178] 另外,也可以用成型机在50℃以上且100℃以下的温度、压力0.5MPa以上且1.5MPa以下的条件下对所述混炼处理后得到的混合物进行加压而成型为片状。

[0179] 本发明的电磁干扰抑制材料能够作为电波吸收材料、噪声抑制片、半导体密封材料、密封片、电线的包覆材料等使用。

[0180] 作为本发明的一实施方式,例如,通过用包含本发明的电磁干扰抑制材料的半导体元件密封材料密封固定于基板上的半导体元件,能够得到树脂密封型的电子部件。

[0181] 需要说明的是,为了得到电子部件,能没有特别限定地使用公知的成型方法。作为最通常的成型方法,可举出低压传递成型,也能够通过注射成型、注型成型、压缩成型等进行成型。

[0182] 例如,在传递成型法的情况下,可以通过传递成型机在成型模具内以温度150℃以上且200℃以下,时间20秒以上且200秒以下进行加热处理,从成型模具中取出成型品,并以温度150℃以上且200℃以下,2小时以上且12小时以下进行用于完成固化的加热处理。

[0183] 另外,在压缩成型法的情况下,首先,向成型模具的上模供给安装有半导体元件的基板,而且,向下模的腔体内供给本发明的电磁干扰抑制材料。接着,通过用所需的合模压力将上下两模合模,将安装有半导体元件的基板浸渍在下模腔体内加热熔融后的电磁干扰

抑制材料中。接着,用腔体底面部件按压下模腔体内的加热熔融后的电磁干扰抑制材料,在减压条件下,施加所需的压力,进行压缩成型。成型条件也可以为温度120℃以上且200℃以下,压力2MPa以上且20MPa以下。

[0184] 在本发明的另一方式中,当使用无机物(B)作为母材时,电磁干扰用材料通过以下方法获得。在陶瓷的原料粉末中添加适当的有机粘结剂以及溶剂等并混合,生成泥浆物。采用以往公知的刮刀法等将该泥浆物成型为片状来制作陶瓷生片。通过对该陶瓷生片进行烧成而得到。也可以通过将粉末碳材料分散在溶剂中,并使得到的陶瓷浸渍在根据需要含有其他成分的混合分散液中而得到。另外,也可以通过对能够成为陶瓷生片的成分和粉末碳材料进行烧成来得到。

[0185] 将能够成为陶瓷的成分和粉末碳材料烧成时的条件没有特别的限定,能够根据成为陶瓷的成分适当调节。也可以在非活性气体环境下进行。烧成温度可以为600℃～1800℃,也可以为1000℃～1600℃。

[0186] 在本发明的又一方式中,作为有机物或无机物包含发泡体的电磁干扰抑制材料可以通过将粉末碳材料分散在溶剂中,并使发泡体浸渍在根据需要含有其他成分的混合分散液中而得到。另外,可以通过用发泡机将能够成为发泡体的成分、粉末碳材料以及根据需要配合的其他成分发泡的方法或者通过加压进行成型后,在大气中烧成来发泡的方法等这些方法来得到。

[0187] 对使它们发泡时的条件没有特别的限定,可以根据能够成为发泡体的成分适当调节。

[0188] 实施例

[0189] 然后,通过实施例具体地说明本发明,但本发明并不受这些例子任何限制。

[0190] [粉末碳材料的制造]

[0191] ＜制造例1＞

[0192] (包覆有碳的氧化铝纳米粒子的制造)

[0193] 将氧化铝纳米粒子(大明化学工业社制TM300,结晶相:γ-氧化铝、平均粒径:7nm,比表面积:220m^2/g)和作为间隔物的石英砂(仙台和光纯药株式会社制)以质量比3:20(氧化铝纳米粒子:石英砂)混合。此时,作为石英砂,使用在1M盐酸中浸渍12小时,用马弗炉在空气中以800℃加热2小时,并过180μm间隔的筛而成的石英砂。将上述制成的氧化铝纳米粒子与石英砂的混合物放入反应管(内径37mm)中,进行以甲烷为碳源的CVD(甲烷CVD)。

[0194] 甲烷CVD是在将N_2气体的流量调节为224mL/分钟的条件下,将氧化铝纳米粒子以10℃/分钟的升温速度从室温加热至900℃,以900℃保持30分钟。接着,使用作为载气的N_2气体,将相对于载气与甲烷的总量为20体积%的甲烷导入反应管中,以900℃进行2小时的化学气相成长(CVD)处理。此时,将甲烷气体的流量调节为45mL/分钟,将N_2气体的流量调节为179mL/分钟。接着,停止甲烷气体的导入,在将N_2气体的流量调节为224mL/分钟的条件下以900℃保持30分钟后,冷却,得到包覆有碳的氧化铝纳米粒子。

[0195] (铸模的溶解去除)

[0196] 在特氟龙(Teflon,注册商标)制的高压釜容器中放入包覆有碳的氧化铝纳米粒子和5M的NaOH(计量比的50倍以上),使用马弗炉以升温速度250℃/小时加热,以250℃保持2小时。接着,自然冷却后,通过过滤回收,通过150℃、6小时的真空加热干燥使其干燥,得到

壳状体。

[0197] (热处理)

[0198] 将上述(铸模的溶解去除)得到的壳状体粉碎,收集几个碎片放入石墨制的坩埚中,并设置在感应加热炉中。用油泵抽真空以去除反应管内的空气,放置30分钟。接着,使水流入反应管的水冷套中,通过感应加热对系统内进行加热,进行热处理,得到粉末碳材料。需要说明的是,所述热处理在真空条件下进行。另外,作为热处理条件,首先从室温以16.7℃/分钟花费60分钟升温至1000℃,然后以5℃/分钟花费160分钟升温至1800℃后,以1800℃加热60分钟,接着,自然冷却至室温,得到粉末碳材料1(第二壳状体)。

[0199] <制造例2>

[0200] (包覆有碳的氧化铝纳米粒子的制造)

[0201] 将氧化铝纳米粒子(大明化学工业社制TM300,结晶相:γ-氧化铝,平均粒径:7nm,比表面积:220m^2/g)和作为间隔物的石英砂(仙台和光纯药株式会社制)以质量比3:20(氧化铝纳米粒子:石英砂)混合。此时,作为石英砂,使用在1M盐酸中浸渍12小时,用马弗炉在空气中以800℃加热2小时,并过180μm间隔的筛而成的石英砂。将上述制成的氧化铝纳米粒子与石英砂的混合物放入反应管(内径37mm)中,进行以甲烷为碳源的CVD(甲烷CVD)。

[0202] 甲烷CVD是在将N_2气体的流量调节为224mL/分钟的条件下,将氧化铝纳米粒子以10℃/分钟的升温速度从室温加热至900℃,以900℃保持30分钟。接着,使用作为载气的N_2气体,将相对于载气与甲烷的总量为20体积%的甲烷导入反应管中,以900℃进行6小时的化学气相成长(CVD)处理。此时,将甲烷气体的流量调节为45mL/分钟,将N_2气体的流量调节为179mL/分钟。接着,停止甲烷气体的导入,在将N_2气体的流量调节为224mL/分钟的条件下,以900℃保持30分钟后,冷却,得到包覆有碳的氧化铝纳米粒子。

[0203] (铸模的溶解去除)

[0204] 进行了与制造例1相同的操作。

[0205] (热处理)

[0206] 通过与制造方法1相同的操作,得到粉末碳材料2(第二壳状体)。

[0207] <比较制造例1>

[0208] (包覆有碳的氧化铝纳米粒子的制造)

[0209] 将氧化铝纳米粒子(大明化学工业社制TM300,结晶相:γ-氧化铝,平均粒径:7nm,比表面积:220m^2/g)和作为间隔物的石英砂(仙台和光纯药株式会社制)以质量比3:20(氧化铝纳米粒子:石英砂)混合。此时,作为石英砂,使用在1M盐酸中浸渍12小时,用马弗炉在空气中以800℃加热2小时,并过180μm间隔的筛而成的石英砂。将上述制成的氧化铝纳米粒子与石英砂的混合物放入反应管(内径37mm)中,进行以甲烷为碳源的CVD(甲烷CVD)。

[0210] 甲烷CVD是在将N_2气体的流量调节为224mL/分钟的条件下,将氧化铝纳米粒子以10℃/分钟的升温速度从室温加热至950℃,以950℃保持30分钟。接着,使用作为载气的N_2气体,将相对于载气与甲烷的总量为20体积%的甲烷导入反应管中,以950℃进行20小时的化学气相成长(CVD)处理。此时,将甲烷气体的流量调节为45mL/分钟,将N_2气体的流量调节为179mL/分钟。接着,停止甲烷气体的导入,在将N_2气体的流量调节为224mL/分钟的条件下,以950℃保持30分钟后,冷却,得到包覆有碳的氧化铝纳米粒子。

[0211] (铸模的溶解去除)

[0212] 进行了与制造例1相同的操作。

[0213] (热处理)

[0214] 进行了与制造方法1相同的操作,得到粉末碳材料3(第二壳状体)。

[0215] [粉末碳材料的测定评价]

[0216] 对得到的粉末碳材料进行了以下的项目的测定评价。将这些测定评价结果汇总示于表1。

[0217] <比表面积(BET比表面积)>

[0218] 将得到的粉末碳材料以150℃真空加热干燥6小时后,根据使用高精度自动气体/蒸气吸附量测定装置"BEL SORP MAX"(日本拜尔株式会社制)测定的氮吸附等温线,通过多点法求出比表面积。

[0219] <石墨烯的平均层数>

[0220] 根据通过前述的方法求出的比表面积,通过下述式求出石墨烯的平均层数。

[0221] 石墨烯的平均层数=2627(m^2/g)/比表面积(m^2/g)

[0222] <孔的容积>

[0223] 将得到的粉末碳材料以150℃真空加热干燥6小时后,使用高精度自动气体/蒸气吸附量测定装置"BEL SORP MAX"(日本拜尔株式会社制)进行氮吸附等温线测定,根据相对压力(P/P0)为0.96的吸附量求出单位材料质量的孔的容积。

[0224] 表1

[0225]

		BET比表面积[m^2/g]	石墨烯的平均层数	孔的容积[cc/g]
制造例1	粉末碳材料1	1690.0	1.6	2.7
制造例2	粉末碳材料2	836.6	3.1	1.3
比较制造例1	粉末碳材料3	451.4	5.8	0.7

[0226] [电磁干扰抑制材料的制造]

[0227] 电磁干扰抑制材料的制造中使用的表2和3中记载的各成分的详细情况如下所述。

[0228] 〔有机物〕

[0229] 环氧树脂:EPICLON N670;甲酚酚醛清漆型环氧树脂;DIC株式会社制,环氧当量:210。

[0230] 〔无机物〕

[0231] 二氧化硅:FB105;日本电化株式会社制,平均粒径:12μm。

[0232] 〔碳材料〕

[0233] 炭黑(CB):TPK1227R;美国卡博特公司(Cabot Corporation)制,平均粒径:0.1μm。

[0234] 碳纳米管(CNT):LUCAN;LG公司制:平均纤维长度:30μm,平均纤维直径:0.02μm。

[0235] 〔添加剂〕

[0236] 固化剂:BRG-557;苯酚酚醛清漆树脂;爱克工业株式会社(Aica Kogyo Company, Limited.)制。

[0237] 固化促进剂:Curezol C11Z;咪唑化合物;四国化成株式会社制。

[0238] 阻燃剂:Rabitle(磷腈系阻燃剂)FP100;三井精细化学株式会社(MITSUI FINE CHEMICALS,INC.)制。

[0239] 需要说明的是,电磁干扰抑制材料的制造中使用的表2和3中记载的粉末碳材料1～3分别为制造例1和2以及比较制造例1中得到的粉末碳材料1～3的粉碎品,均使用将粉末碳材料1～3分别粉碎分级并制备成平均粒径10μm而成的材料。

[0240] ＜实施例1～3以及比较例1～5＞

[0241] 将表2中记载的种类以及配合量的各成分投入亨舍尔混合机中,混合后,投入加热至110℃的双轴辊混炼装置中,进行加热混炼作业直至均匀。然后,将得到的加热混炼物投入冷轧辊中,拉伸成片状后进行粉碎,从而得到电磁干扰抑制材料组合物。将得到的电磁干扰抑制材料组合物压缩成型为厚度0.5mm、1.0mm或25mm的成型体(温度;175℃,压力;10MPa),得到电磁干扰抑制材料。

[0242] ＜实施例4＞

[0243] 将己二酸、二乙二醇以及三羟甲基丙烷放入烧瓶中,以120℃加热并混合后,添加钛酸三异丙酯,以240℃减压脱水,制备己二酸系聚酯多元醇。

[0244] 将上述己二酸系聚酯多元醇10质量份、对苯二甲酸系聚酯多元醇“Terol 250”(艾斯迪公司(OXID company)制)70质量份、乙二胺系聚醚多元醇“AE-300”(三井化学聚氨酯株式会社制)20质量份、阻燃剂“TMCPP”(大八化学工业株式会社制)15质量份、稳泡剂“L-5340”(日本尤尼奇卡有限公司(Nippon Unicar Company)制)1质量份、催化剂“KL-31”(花王株式会社制)2.5质量份、发泡剂“HFC-245fa”35质量份以及1.5份的水混合,得到多元醇混合物。

[0245] 以得到的多元醇混合物和异氰酸酯“Sumidur 44V20”(住化拜耳氨基甲酸酯株式会社(Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd.)制)的氨基甲酸酯指数成为105的方式制备并混合搅拌,将得到的混合物放入模具中,成型为440mm×440mm×25mm的尺寸,得到硬质聚氨酯泡沫(发泡聚氨酯)。另外,另行通过相同的操作得到成型为440mm×440mm×25mm的尺寸的硬质聚氨酯泡沫,将其切成440mm×440mm×0.5mm或440mm×440mm×1.0mm。

[0246] 然后,制作在氨基甲酸酯系乳剂“Superflex”(第一工业制药株式会社制)10000mL中混合了1质量份的制造例1中得到的粉末碳材料1而成的混合分散液1,在室温条件下将得到的发泡聚氨酯在该混合分散液1中浸渍30分钟后,以120℃加热120分钟,使其干燥,得到粉末碳材料局部存在于发泡聚氨酯的表面的电磁干扰抑制材料。

[0247] ＜实施例5以及比较例6～8＞

[0248] 在实施例5中使用粉末碳材料2,在比较例6中使用粉末碳材料3,在比较例7中使用炭黑(CB),在比较例8中使用碳纳米管(CNT),来代替在实施例4中使用粉末碳材料1,除此以外,通过相同的操作,得到碳材料局部存在于发泡聚氨酯的表面的电磁干扰抑制材料。

[0249] ＜实施例6＞

[0250] 将50质量份的实施例4中制成的多元醇混合物、50质量份的异氰酸酯“Sumidur 44V20”(住化拜耳氨基甲酸酯株式会社(Sumika Bayer UrethaneCo.,Ltd.)制)以及1质量份的制造例1中得到的粉末碳材料1投入到自动混合型注射发泡机(形式:MU-203S,型号:6-018,聚氨酯工程公司(Polyurethane Engineering Company)制)中,在与实施例4相同的成型条件下使其发泡,得到作为包含440mm×440mm×0.5mm、440mm×440mm×1.0mm或440mm×

440mm×25mm的粉末碳材料的发泡聚氨酯的电磁干扰抑制材料。

[0251] ＜比较例9～11＞

[0252] 在比较例9中使用粉末碳材料3,在比较例10中使用炭黑(CB),在比较例11中使用碳纳米管(CNT),来代替在实施例6中使用粉末碳材料1,除此以外,通过相同的操作,得到电磁干扰抑制材料。

[0253] ＜实施例7＞

[0254] 除了使用陶瓷烧结多孔质体"FA120"(富士化学株式会社制,氧化铝质,平均气孔直径100μm,平均气孔率45-50％)来代替在实施例4中使用发泡聚氨酯以外,通过相同的操作,得到粉末碳材料局部存在于陶瓷烧结多孔质体(发泡体)的表面的电磁干扰抑制材料。

[0255] ＜比较例12＞

[0256] 除了使用碳纳米管(CNT)来代替在实施例7中使用粉末碳材料1以外,通过相同的操作,得到碳材料局部存在于陶瓷烧结多孔质体的表面的电磁干扰抑制材料。

[0257] [电磁干扰抑制材料的测定评价]

[0258] 对得到的电磁干扰抑制材料进行了以下的项目的测定评价。将这些测定评价结果汇总示于表2和3。

[0259] 需要说明的是,在表3的"碳材料的存在区域"中,"表面"表示碳材料局部存在于电磁干扰抑制材料的表面的情况,"整体"表示在电磁干扰抑制材料的内部以及表面(电磁干扰抑制材料整体)存在碳材料。

[0260] ＜粉末碳材料的含量(质量％)＞

[0261] 对于粉末碳材料的含量,在"碳材料的存在区域"为"整体"(实施例1～3、实施例6、比较例1～5、比较例9～11)的情况下,根据其配合比例,在"表面"的情况下(实施例4、实施例5、实施例7、比较例6～8、比较例12),根据向表面导入碳材料前后的质量增加量求出。

[0262] ＜体积电阻＞

[0263] 使用成型为厚度1.0mm的电磁干扰抑制材料,按照JIS K-6911:2006,测定150℃条件下的体积电阻。

[0264] ＜电磁波吸收性能(频率10GHz,近场测定系统)＞

[0265] 将成型为厚度0.5mm的电磁干扰抑制材料设置在高频振荡器件与接收用天线之间,在存在和不存在所述成型体的情况下测定产生频率10GHz的电磁波时的电磁波强度,以dB为单位将该比(用电磁干扰抑制材料吸收电磁波时的电磁波强度/没有电磁干扰抑制材料时的电磁波强度)作为电磁波吸收性能。

[0266] 需要说明的是,电磁波强度按照"电子情报通信学会论文志B Vol.J97-BNo.3pp.279-285"测定。

[0267] ＜电磁波吸收性能(频率5GHz,远场测定系统)＞

[0268] 在防反射用电波吸收体上设置厚度1mm的铜板(600mm×600mm),在金属板上设置成型为厚度25mm的电磁干扰抑制材料(440mm×440mm)。然后,通过线缆将天线安装于网络分析仪,从一个天线发送频率5GHz的电磁波,被所述电磁干扰抑制材料和在其下放置的金属板反射,被另一个天线接收,从而测定电磁波强度。另外,在金属板上不设置所述电磁干扰抑制材料,通过与上述相同的操作辐射电磁波并测定电磁波强度。以dB为单位将它们的比(用电磁干扰抑制材料吸收电磁波时的电磁波强度/没有电磁干扰抑制材料时的电磁波

强度)作为电磁波吸收性能。

[0269] 需要说明的是,电磁波强度按照“鹿儿岛县工业技术中心研究报告No.15(2001),pp53-61”测定。

[0270] 表2

[0271]

	组成［质量份］										测定评价		
	母材					碳材料						电磁波吸收性能［dB］	
	有机物				无机物						体积电阻［Ω·cm］		
	热固化性树脂	固化剂	固化促进剂	阻燃剂		粉末碳材料1	粉末碳材料2	粉末碳材料3	CB	CNT		10GHz *1	5GHz *2
	环氧树脂	酚醛树脂	咪唑	磷腈	二氧化硅								
实施例1	13.3	6.2	0.4	10	70	0.2	-	-	-	-	1.0×10^{12}	10	5
实施例2	13.3	6.2	0.4	10	70	0.4	-	-	-	-	1.0×10^{9}	20	8
实施例3	13.3	6.2	0.4	10	70	-	0.2	-	-	-	1.0×10^{9}	10	5
比较例1	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	0.2	-	-	1.0×10^{14}	5	2
比较例2	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	-	0.3	-	1.0×10^{14}	0	0
比较例3	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	-	1	-	1.0×10^{14}	3	1
比较例4	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	-	-	0.3	1.0×10^{6}	9	3
比较例5	13.3	6.2	0.4	10	70	-	-	-	-	1	30	-	-

[0272] *1:近场测定系统。

[0273] *2:远场测定系统。

[0274] 表3

[0275]

	组成	碳材料的存在领域*3	测定评价			
	碳材料		粉末碳材料的含量[质量%]	体积电阻[Ω·cm]	电磁波吸收性能[dB]	
					10GHz*1	5GHz*1
实施例 4	粉末碳材料 1	表面	0.3	1.0×10^3	20	10
实施例 5	粉末碳材料 2	表面	0.3	1.0×10^3	18	9
比较例 6	粉末碳材料 3	表面	0.3	1.0×10^2	7	6
比较例 7	CB	表面	0.3	1.0×10^2	1	2
比较例 8	CNT	表面	0.3	100	15	8
实施例 6	粉末碳材料 1	整体	1	1.0×10^5	19	9
比较例 9	粉末碳材料 3	整体	1	1.0×10^2	5	5
比较例 10	CB	整体	1	30	1	1
比较例 11	CNT	整体	1	30	10	6
实施例 7	粉末碳材料 1	表面	0.3	1.0×10^3	20	10
比较例 12	CB	表面	0.3	1.0×10^2	5	5

[0276] *1:近场测定系统。

[0277] *2:远场测定系统。

[0278] *3:“表面”表示碳材料局部存在于电磁干扰抑制材料的表面的情况,“整体”表示在电磁干扰抑制材料的内部以及表面(电磁干扰抑制材料整体)存在碳材料。

[0279] 如表2所示,实施例1～3的电磁干扰抑制材料的电波吸收性能良好。另外,由于具有高体积电阻,因此,可以说近场的电磁干扰抑制性能也良好。

[0280] 另外,如表3所示,实施例4～7的电磁干扰抑制材料的电波吸收性能良好。