



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I488904 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：099124471

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08K9/02 (2006.01)

C08K9/06 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

H01B3/00 (2006.01)

C08L101/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/28 日本

2009-175196

2010/02/12 日本

2010-029291

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(JP)

日本

(72)發明人：松本隆宏 MATSUMOTO, TAKAHIRO (JP)；鶴谷浩隆 TSURUYA, HIROTAKA

(JP)；伴一 BAN, HAJIME (JP)；秋田勵紀 AKITA, REIKI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56)參考文獻：

JP 2004-168846A

WO 2004/100180A1

審查人員：謝欣秀

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 31 頁

(54)名稱

絕緣化超微細粉末及其製造方法、以及高介電常數樹脂複合材料

INSULATED ULTRAMICROPOWDER, PRODUCTION METHOD THEREOF AND HIGH DIELECTRIC CONSTANT RESIN COMPOSITE MATERIAL

(57)摘要

本發明係關於藉由將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物、再添加水而製得絕緣化超微細粉末及其製造方法。又，藉由將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物、接著添加具有烷氧基之偶合劑後，再添加水而製得絕緣化超微細粉末及其製造方法。再加上將本發明之絕緣化超微細粉末與樹脂以體積比(絕緣化超微細粉末/樹脂)在 5/95~50/50 的範圍調配而得之高介電常數樹脂複合材料。

The invention is related to an insulated ultramicropowder produced by adding liquid metal alkoxide into methanol-containing organic solvent dispersed with conductive ultramicropowder consisted of carbon materials and the producing method thereof. And, an insulated ultramicropowder produced by adding liquid metal alkoxide into methanol-containing organic solvent dispersed with conductive ultramicropowder consisted of carbon materials then further adding alkoxide group-containing coupling agent and water afterwards, and the producing method thereof. Furthermore, a high dielectric constant resin composite material produced by combining the ultramicropowder of the present invention and resin in a range of volume ratio of 5/95 ~ 50/50.

公告本

發明專利說明書

PD1106747(11)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99124471 C08K 3/02 (2006.01)

※申請日：99.7.26 ※IPC 分類：C08K 9/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C08K 3/04 (2006.01)

絕緣化超微細粉末及其製造方法、以及高介電常數樹脂複 H01B 3/00 (2006.01)

合材料 C08L 10/00 (2006.01)

INSULATED ULTRAMICROPOWDER, PRODUCTION METHOD THEREOF
AND HIGH DIELECTRIC CONSTANT RESIN COMPOSITE MATERIAL

二、中文發明摘要：

本發明係關於藉由將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物、再添加水而製得絕緣化超微細粉末及其製造方法。又，藉由將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物、接著添加具有烷氧基之偶合劑後，再添加水而製得絕緣化超微細粉末及其製造方法。再加上將本發明之絕緣化超微細粉末與樹脂以體積比(絕緣化超微細粉末/樹脂)在 5/95~50/50 的範圍調配而得之高介電常數樹脂複合材料。

三、英文發明摘要：

The invention is related to an insulated ultramicropowder produced by adding liquid metal alkoxide into methanol-containing organic solvent dispersed with conductive ultramicropowder consisted of carbon materials and the producing method thereof. And, an insulated ultramicropowder produced by adding liquid metal alkoxide into methanol-containing organic solvent dispersed with conductive ultramicropowder consisted of carbon materials then further adding alkoxide group-containing coupling agent and water afterwards, and the producing method thereof. Furthermore, a high dielectric constant resin composite material produced by combining the ultramicropowder of the present invention and resin in a range of volume ratio of 5/95 ~ 50/50.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於絕緣化超微細粉末及其製造方法，以及使用該絕緣化超微細粉末之高介電常數樹脂複合材料。

【先前技術】

IC(積體電路)之資料錯誤的原因之一為高頻雜訊之影響。為了抑制它，已知於配線基板設置容量大的電容器消除高頻雜訊之方法。如此之容量大的電容器係藉由於配線基板形成高介電常數層而實現。又，因內建天線的大小或電波吸收體之厚度大致與介電常數的平方根成反比，高介電常數材料係對於此等構件之小型化、薄型化有用處。特別是在加工性或成形性優良之樹脂材料正要求賦予如此之特性。

高介電常數樹脂複合材料之先前技術係提案將以鈦酸鋇等為代表之鐵電體作為高介電常數填料以 65vol%以上、也就是 80wt%以上填充於樹脂複合材料(例如參照專利文獻 1)。另一方面，提案將導電性粉末以熱硬化性樹脂形成絕緣皮膜來形成高介電常數組成物(例如參照專利文獻 2)，但因無法得到安定的性能，無法商業化製造。又，近年提案有以金屬氧化物形成皮膜於金屬粉的方法(例如參照專利文獻 3)，但因與先前之高介電常數填料同樣需要高填充，再加上因金屬粉比金屬氧化物有比一般還要高的比重，高介電常數樹脂複合材料的比重變得比 3 還要大。

又，亦提案有以高分子包覆單層奈米碳管來絕緣化，並將其利用來高介電常數化樹脂材料的方法（例如參照專利文獻 4），此方法係因相當於絕緣皮膜之包覆高分子可能有可逆的剝離，含有無法得到安定的性能之問題。

因此，實際上現況為使用先前所述之大量添加填料之方法。因此，高介電常數化所換來的是損害樹脂材料原本特長的加工性、成形性、輕量性。

為了解決這樣的問題，本發明人等先前已揭示將特定導電性超微細粉末以特定金屬氧化物被覆而成的絕緣化超微細粉末，及使用它的高介電常數樹脂複合材料（例如參照專利文獻 5、6）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2001-237507 號公報

[專利文獻 2] 日本特開昭 54-115800 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2002-334612 號公報

[專利文獻 4] 日本特表 2004-506530 號公報

[專利文獻 5] 國際公開小冊 WO2006/013947

[專利文獻 6] 日本特開 2008-94962 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

形成前述絕緣化超微細粉末之絕緣皮膜的金屬氧化物，係將導電性超微細粉末分散於有機溶劑中，在該有機

溶劑中將金屬烷氧化物藉由溶膠凝膠反應析出金屬氫氧化物後脫水縮合，接著施行表面處理來疏水化而製得。

如此進行所製得之絕緣化超微細粉末因藉由溶膠凝膠法所得到之皮膜為多孔質，特別在以絕緣化超微細粉末進行高充填之高介電常數樹脂複合材料的介電常數變高的同時，另一方面有顯示電能損失之 $\tan\delta$ 容易變大的課題。

因此，本發明之目的為提供在將高介電常數樹脂複合材料之介電常數維持在高的狀態之同時，可降低 $\tan\delta$ 之絕緣化超微細粉末及其製造方法，以及使用該絕緣化超微細粉末之高介電常數樹脂複合材料。

解決課題之手段

本發明人等為了解決前述問題而專心研究之結果，發現以簡便的方法抑制 $\tan\delta$ 的增加的同時，將樹脂複合材料高介電常數化之絕緣化超微細粉末及其製造方法，以及使用它之高介電常數樹脂複合材料。也就是說，本發明係如下所述。

(1) 一種絕緣化超微細粉末，其係藉由將由碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物，再添加水而製得。

(2) 一種絕緣化超微細粉末，藉由將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物，再添加有機矽化合物或偶合劑，然後再添加水而製得。

(3) 如(1)或(2)所記載之絕緣化超微細粉末，其中該由碳材料所構成之導電性超微細粉末之剖面直徑係 1nm 以上、500nm 以下。

(4) 如(1)或(2)所記載之絕緣化超微細粉末，其中構成該導電性超微細粉末之碳材料係奈米碳纖維、天然石墨、碳黑、奈米碳管或人造石墨。

(5) 如(1)或(2)所記載之絕緣化超微細粉末，其中該液態金屬烷氧化物的構成金屬元素係至少包含 Ti 及 Zr 之任一種。

(6) 如(2)所記載之絕緣化超微細粉末，其中該偶合劑係矽烷系偶合劑。

(7) 一種高介電常數樹脂複合材料，其係由前述(1)或(2)所記載之絕緣化超微細粉末與樹脂以體積比(絕緣化超微細粉末/樹脂)在 5/95~50/50 的範圍調配而製得。

(8) 如(7)所記載之高介電常數樹脂複合材料，其中該樹脂係熱塑性樹脂。

(9) 如(7)所記載之高介電常數樹脂複合材料，其中該樹脂係聚丙烯、聚苯乙炔、改質聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯及聚苯基硫醚之任一者。

(10) 如(7)所記載之高介電常數樹脂複合材料，該高介電常數樹脂複合材料的比重係 2 以下。

(11) 如(7)所記載之高介電常數樹脂複合材料，該高誘電率樹脂複合材料係進一步含有填料。

(12) 如(7)所記載之高介電常數樹脂複合材料，該高介電常數樹脂複合材料的相對介電常數係 10 以上。

(13) 一種超絕緣化超微細粉末的製造方法，其係將由碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑、於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物、再添加水。

(14) 一種超絕緣化超微細粉末的製造方法，其係將由碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物，再添加具有烷氧化基的偶合劑，然後再添加水。

[發明效果]

依據本發明可提供在將高介電常數樹脂複合材料之介電常數維持在高的狀態之同時，可降低 $\tan\delta$ 的絕緣化超微細粉末及其製造方法，以及使用該絕緣化超微細粉末之高介電常數樹脂複合材料。

【實施方式】

[實施發明之形態]

(1.絕緣化超微細粉末及其製造方法)

本發明之第 1 絕緣化超微細粉末係藉由將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物，再添加水而製得。

又，本發明之第 2 絕緣化超微細粉末係藉由將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物、再添加有機矽化合物或偶合劑後，再添加水而製得。

以下針對本發明之第 1 絕緣化超微細粉末及第 2 絕緣化超微細粉末(以下、將其一併稱為「本發明之絕緣化超微細粉末」)進行詳細說明。

本發明之導電性超微細粉末係使用在單獨添加至樹脂材料的情況能降低樹脂複合材料之體積電阻，也就是具有賦予導電性之效果者。具體而言係使用天然石墨、人造石墨、爐碳黑、石墨化碳黑、奈米碳管、奈米碳纖維等導電性碳材料。

相對於導電性碳材料，代表性導電體之金屬的超微細粉末除了一部分的貴金屬以外，不僅易於氧化而容易降低導電性，亦有粉塵爆炸的可能。又，金屬原子由超微細粉末擴散至絕緣體介質中，降低樹脂複合材料的絕緣性。相對於此，導電性碳材料沒有此種問題，且碳材料的比重小於 2.2，具有其他導電性物質或過去之高介電常數填料所沒有的特長，亦有輕量化高介電常數複合材料的效果。

本發明所使用之導電性超微細粉末舉例為較佳為粒子直徑 1nm 以上、500nm 以下、更佳為 5nm 以上、300nm 以下、進一步更佳為 10nm 以上、100nm 以下之球狀碳材料。如此之球狀碳材料，例如碳黑係藉由將烴原料於氣相熱分

解而得。又，石墨化碳黑係在 He、CO、或此等混合氣體之氣體環境系統，保持在內壓 2~19Torr 之減壓容器內，藉由將碳材料以電弧放使其電氣化，將氣化後的碳蒸氣冷卻凝固而得。

具體而言舉例為 Tokai Carbon(股)製的 Seast S 或 Toka black # 7100F、導電性碳黑 # 5500、# 4500、# 4400、# 4300 或石墨化碳黑 # 3855、# 3845、# 3800、或三菱化學(股)製的 # 3050B、# 3030B、# 3230B、# 3350B、MA7、MA8、MA11、或 Lion(股)製的 Ketjen black EC、Ketjen black EC600JD 等。

又，此處的「球狀」並非一定要是嚴格的球狀、亦可為等方形。例如亦可為有角的多面體狀。又，在不是球狀的情況，「粒子直徑」係表示最小直徑。

又，本發明所使用之導電性超微細粉末舉例為較佳為剖面直徑 1nm 以上、500nm 以下，更佳為 5nm 以上、300nm 以下、進一步更佳為 10nm 以上、200nm 以下之纖維狀碳材料。其長度較佳為剖面直徑的 3 倍以上、300 倍以下。

如此之纖維狀的碳材料，例如奈米碳纖維、奈米碳管係藉由以鈷或鐵作為觸媒之有機金屬化合物與烴原料在氣相混合、加熱而得。又，奈米碳纖維亦有將酚系樹脂融熔紡絲、在非活性氣體環境下加熱而得者。

具體而言舉例為昭和電工(股)製 VGCF 及 VGNF 或 GSI Creos(股)製的 Carbere、群榮化學工業(股)製奈米碳纖維等。

又，此處所謂「纖維狀」表示在單一方向延伸成的形狀，例如方材狀、圓棒狀或長球狀皆可。又，在如方材狀之情況之「剖面直徑」係表示最小直徑。

接著，本發明所使用之導電性超微細粉末舉例為厚度較佳為 1nm 以上、500nm 以下，更佳為 5nm 以上、300nm 以下，進一步更佳為 10nm 以上、200nm 以下之板狀碳材料。其長度及寬度較佳為厚度的 3 倍以上、300 倍以下。

如此之板狀碳材料係藉由例如將天然石墨或人造石墨精製、粉碎、分級而得者。例如舉例為 SEC CARBON(股)製的 SGP 系列、SNO 系列等，或日本石墨製的鱗狀石墨粉末、薄片化石墨粉末等。又，亦可將該等進一步粉碎、精密分級。

又，此處所謂「板狀」表示在單一方向收縮而成的形狀，例如扁平球狀或鱗片狀皆可。

該粒子直徑、剖面直徑或厚度在前述範圍可防止因量子尺寸效應的導電性降低。又，可容易製造並用於工業用途，藉由凝集等可讓使用性不易降低。且連續層的形成在 50vol% 以上，也就是在不會惡化樹脂特性之添加率範圍內，可充分形成連續層。

又，在導電性超微細粉末的形狀為纖維狀或板狀的情況，高寬比較佳為 3~300。本發明所使用的導電性超微細粉末，其中在纖維狀的情況比球狀或板狀來的好。此係因為在纖維狀的情況，為了形成相對介電常數為 20 以上的樹脂

複合材料的連續層所必要的添加量為例如少至 30vol% 以下。

又，粒子直徑、剖面直徑、厚度及高寬比係可藉由掃描電子顯微鏡求得。

本發明中藉由將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物再添加水，而在導電性超微細粉末表面上形成絕緣覆膜。

所謂形成絕緣皮膜所用之液態金屬烷氧化物係在小於甲醇沸點之溫度、也就是若在常壓下小於 64.7°C 時為液態之金屬烷氧化物。例如，舉例為熔點 54°C 之四乙氧基鈦。

特佳為在室溫為液體之四丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四正丁氧基鈦二聚物、四-2-乙基己氧基鈦、三乙氧基單丙氧基鈦等的烷氧基鈦；肆二級丁氧基鋅、肆三級丁氧基鋅等烷氧基鋅。

含有甲醇之有機溶劑中的甲醇含量較佳為 5 重量% 以上、更佳為 12 重量% 以上、進一步更佳為 20 重量% 以上、特佳為 100 重量%。與甲醇一同使用之有機溶劑舉例為乙醇、2-丙醇、丙酮、2-丁酮、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、己烷、甲苯、二甲苯等。

又，含有甲醇之有機溶劑的使用量係依據該有機溶劑中的甲醇量及添加之液態金屬烷氧化物的量而決定。具體

而言，所使用之甲醇的量，較佳設為藉由液態金屬烷氧化物的醇取代反應生成甲氧基之固態金屬甲氧化物的生成量，較佳設為液態金屬烷氧化物的 4 倍(莫耳比)以上之含量。

接著，甲醇係在將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於有機溶劑(例如，先前所述之甲醇以外的有機溶劑)，然後在該有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物後加入，結果亦可作為含有甲醇之有機溶劑。甲醇可與液態金屬烷氧化物一同加入有機溶劑，或亦可交替的加入有機溶劑中。

本發明中係以有機溶劑的甲醇作為必須成分，此係因利用將液態金屬烷氧化物藉由醇取代反應變成固態，而在導電性超微細粉末表面上形成絕緣覆膜的前驅物(例如四甲氧基鈦)，而成為非常重要的成分。再者，藉由添加水來進行水解反應及脫水聚縮合反應，於導電性超微細粉末表面上形成緻密的 TiO_2 絕緣覆膜。

藉由前述方法形成絕緣覆膜之超微細粉末係在表面殘留有氫氧基。由於此表面氫氧基係伴隨著過濾、乾燥而脫水縮合，使得絕緣化超微細粉末在絕緣金屬氧化物之皮膜產生交聯。也就是有絕緣化超微細粉末硬化的情況。因此，在對絕緣化超微細粉末施加強大應力與該樹脂材料複合化的情況，例如在使用雙軸押出機等量產的條件下，在與熱塑性樹脂融熔捏合時容易破壞絕緣皮膜，使介電特性不安定化。為了防止這件事，較佳為如本發明之第 2 絕緣化超

微細粉末，以有機矽化合物或偶合劑(特別是具有烷氧基之偶合劑)實施表面處理、疏水化。

本發明之第 2 絕緣化超微細粉末之製得，首先與第 1 絕緣化超微細粉末的情形相同，將碳材料所構成之導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑，於該含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物。其後進一步添加有機矽化合物或偶合劑後，再添加水而製得。

於爲了得到本發明之第 2 絕緣化超微細粉末之反應中，藉由將導電性超微細粉末分散於含有甲醇之有機溶劑中，可在常溫常壓下進行液態金屬烷氧化物與有機矽化合物或偶合劑及水之反應。也就是說，因變得不需要如以往一般在 TiO_2 覆膜等之形成後爲了促進反應而添加酸或鹼觸媒、脫水或蒸餾等步驟，可得高生產性之絕緣化超微細粉末。

於本發明中，用於表面處理之有機矽化合物係選自於由烷氧基矽烷、烷氧基矽烷所生成之有機矽烷化合物、聚矽氧烷、改質聚矽氧烷、末端改質聚矽氧烷及氟烷基矽烷所構成之群組之 1 種或 2 種以上的化合物。其中，較佳爲烷氧基矽烷、氟烷基矽烷、聚矽氧烷。

作爲烷氧基矽烷，具體而言舉例爲甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、異丁基三甲氧

基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -胺丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

若考慮生成於導電性超微細粉末上之絕緣性金屬氧化物或金屬氫氧化物對皮膜粒子之附著強度，更佳為甲基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等烷氧基矽烷，或由該烷氧基矽烷生成之有機矽烷化合物。

又，聚矽氧烷可舉出具有甲基氫矽氧烷單元之聚矽氧烷、聚醚改質聚矽氧烷及末端以羧酸改質之末端羧酸改質聚矽氧烷。

氟烷基矽烷具體而言舉例為三氟丙基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三甲氧基矽烷、十七氟癸基三甲氧基矽烷、十七氟癸基甲基二甲氧基矽烷、三氟丙基乙氧基矽烷、十三氟辛基三乙氧基矽烷或十七氟癸基三乙氧基矽烷等。

又，使用於表面處理之偶合劑可使用選自於由矽烷系、鈦酸鹽系、鋁酸鹽系及銳酸鹽系偶合劑所組成之群組之 1 種或 2 種以上的偶合劑。

前述偶合劑中，針對矽烷系偶合劑包含先前舉出之有機矽化合物的一部分，也就是烷氧基矽烷，而除了烷氧基矽烷以外的矽烷系偶合劑，舉例為甲基三氯矽烷、苯基三

氯矽烷、二甲基二氯矽烷、甲基三氯矽烷、苯基三氯矽烷、二苯基二氯矽烷、異丁基三氯矽烷、癸基三氯矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙炔基三氯矽烷、 γ -胺丙基三氯矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三氯矽烷、 γ -巰基丙基三氯矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三氯矽烷、N- β (胺乙基)- γ -胺丙基三氯矽烷等。

鈦酸鹽系偶合劑舉例為異丙基三硬脂基鈦、異丙基參(焦磷酸二辛酯)鈦、異丙基三(N-胺乙基·胺乙基)鈦、四辛基雙(磷酸雙十三酯)鈦、四(2,2-二烯丙基氧甲基-1-丁基)雙(雙十三基)磷酸酯鈦、雙(焦磷酸二辛酯)氧基乙酸酯鈦、雙(焦磷酸二辛酯)乙烯鈦等。

鋁酸鹽系偶合劑舉例為乙醯烷氧基二異丙酸酯鋁、二異丙氧基單乙醯乙酸乙酯鋁、參乙醯乙酸乙酯鋁、參乙醯丙酮鋁等。

銻酸鹽系偶合劑舉例為肆乙醯丙酮銻、二丁氧基雙乙醯丙酮銻、肆乙醯乙酸乙酯銻、三丁氧基單乙醯乙酸乙酯銻、三丁氧基乙醯丙酮銻等。

表面處理劑的使用量依表面氫氧基量的程度而不同，但相對於100重量份該處理前之絕緣化超微細粉末(也就是第1絕緣化超微細粉末)，較佳為0.01~30重量份。若於此範圍內則可將絕緣化超微細粉末充分的分散於樹脂中，又，亦可確保絕緣化超微細粉末與樹脂之密著性。更佳為0.1~25重量份、特佳為1~15重量份。

經過表面處理、過濾、乾燥後亦可進一步進行燒製處理。燒製處理較佳係藉由在 $200^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍保持 30 分鐘 ~ 24 小時來進行。但在導電性超微細粉末為碳材料之情形，燒製氣體環境必須為非氧化性。也就是說必須施予氮氣置換或氫氣置換來阻隔氧氣。

(2. 高介電常數樹脂複合材料)

本發明之高介電常數樹脂複合材料係將先前所述之本發明之絕緣化超微細粉末與樹脂以體積比(絕緣化超微細粉末/樹脂)在 5/95~50/50 的範圍，也就是在 5~50vol% 的範圍調配本發明之絕緣化超微細粉末而製得。

藉由將本發明之絕緣化超微細粉末以 50vol% 以下之量調配於樹脂中，可得到相對介電常數為 20 以上之高介電常數樹脂複合材料。於實現相對介電常數為 20 以上之高介電常數樹脂複合材料時，在使用過去之高介電常數填料之情形，該填料必須以 50vol% 以上之程度調配，在使用本發明之絕緣化超微細粉末之情形，調配 5~50vol% 之該絕緣化超微細粉末即可。從而，調配本發明之絕緣化超微細粉末而成之樹脂複合材料不會損害樹脂材料原本之特長之成型加工性或輕量性，展現高介電常數。

又，於本發明中，添加前述絕緣化超微細粉末之樹脂成分雖可為熱塑性樹脂及熱硬化性樹脂的任一者，但較佳為熱塑性樹脂。

熱塑性樹脂可舉出聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、ABS樹脂、AS樹脂、丙烯酸樹脂等通用塑膠、聚縮醛、聚醯胺、聚碳酸酯、改質聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯等工程塑料(engineering plastic)、聚芳酯、聚砜、聚苯基硫醚、聚醚砜、聚醚醚酮、聚醯亞胺樹脂、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺等超級工程塑料(super engineering plastic)。此等之中，由低介電正切(dielectric tangent)且良好之射出成形性的觀點來看，較佳為聚丙烯、聚苯乙烯、改質聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯、聚苯基硫醚之任一者。

熱硬化性樹脂舉例為酚樹脂、胺樹脂(脲樹脂、三聚氰胺樹脂、苯胍吡樹脂)、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂(烯丙樹脂)、酸醇樹脂、環氧樹脂、聚胺酯樹脂(聚胺酯)、矽樹脂(聚矽氧)等。

本發明之高介電常數樹脂複合材料在高介電常數以外之目的，可依需要進一步添加填充劑使用。填充劑舉例為為了改善彈性率之玻璃纖維、為了降低成形收縮率之碳酸鈣、用於改善表面平滑性或耐摩耗性之滑石、為了改善尺寸安定性所使用之雲母。又，作為賦予阻燃性之填充劑，也就是阻燃劑，可舉出鹵素系或磷系阻燃劑、氫氧化鋁、氫氧化鎂。

又，在使用作為電波吸收材料之情形，於電波吸收特性調整時，可進一步使用於先前技術之亞鐵酸鹽粉末或以

鐵作為主成分之磁性金屬粉末、或者碳系或氧化錫系的導電性粉末、或亦具有作為阻燃劑之效果的導電性粉末之膨脹石墨粉末等作為填充劑添加。

於本發明中，相對於絕緣化超微細粉末之樹脂組成物的添加量如先前所述為 5~50vol%，但較佳為 5~30vol%。若少於 5vol%則在樹脂組成物中未形成連續層，無法得到足夠的相對介電常數。另一方面，若大於 50vol%則會損害樹脂組成物原本的加工性等。

本發明之高介電常數樹脂複合材料因在絕緣化超微細粉末的原料中使用碳材料，其比重可輕量化至 2 以下。

在將本發明之高介電常數樹脂複合材料用於天線基板之情形，該高介電常數樹脂複合材料之相對介電常數較佳為 20 以上。且，在如此之高介電常數樹脂複合材料的 1 μ m 以上、3mm 以下之層，更具體而言係在以 1 μ m~100 μ m 之厚度成形之薄膜或以 100 μ m~3mm 之厚度成形之薄片的至少一者的表面設置配線圖案，可形成天線基板。

又，依需要亦可在高介電常數樹脂複合材料之薄膜或薄片設置通孔。

於將本發明之高介電常數樹脂複合材料使用在非接觸型 IC 卡/標籤之情形，亦可於天線基板的配線圖案將 IC 直接配線，亦可讓 IC 與內建之卡/標籤與天線基板接觸，作為助力天線 (booster antenna) 利用。又，在將高介電常數樹脂複合材料之薄膜或薄片用作為天線基板或非接觸 IC 卡使用之情形，亦可依需要貼附保護膜等。

藉由將本發明之絕緣化超微細粉末以 5vol%以上、50vol%以下的量調配於樹脂，可得到相對介電常數為 20 以上之電波吸收材料。在實現相對介電常數 20 以上之電波吸收材料，而使用過去之高介電常數填料之情形，該填料需要以 50vol%以上之程度調配，但在使用本發明之絕緣化超微細粉末的情形，調配 50vol%以下、例如 5~50vol%之該絕緣化超微細粉末即可。從而，調配本發明之絕緣化超微細粉末而成之樹脂複合材料不會損害樹脂材料原本之特長之成型加工性或輕量性，展現高介電常數。

使用如此之本發明的高介電常數樹脂複合材料的電波吸收材料，由於具有高介電常數，在經薄片化的情形，相對於吸收之電波的波長，厚度可為 1/20 以下。又，使用本發明之高介電常數樹脂複合材料的電波吸收材料，可使用在機器外殼的內部，作為電子儀器顯示優秀之性能。再者，因在絕緣化超微細粉末的原料中使用碳材料，電波吸收材料之比重可降低到 2 以下，可謀取更進一步的輕量化。

[實施例]

接下來藉由實施例進一步詳細的說明本發明，但本發明並非限定於此等實例。

又，相對介電常數之測定係將樹脂複合材料成形為 30mm \emptyset 、厚度 3mm 之碟片、使用阻抗分析儀(Agilent 公司製 4294A)於室溫以 1MHz 測定。

(絕緣化超微細粉末之合成方法 1)

使用 2L 玻璃製反應容器，於 800 重量份甲醇中添加 100 重量份碳黑(球狀體粒子直徑 50~100nm、平均粒徑 40nm) 與 100 重量份四丙氧基鈦，在 30°C 攪拌混合 1 小時。接著，添加 10 重量份苯基三甲氧基矽烷、混合 30 分鐘。接著花費 30 分鐘滴入 30 重量份蒸餾水、攪拌 2 小時，得到以 TiO₂ 絕緣化之碳黑粒子/甲醇分散液。接著藉由將使用減壓過濾瓶固液分離之濕餅使用減壓乾燥器乾燥，得到以 TiO₂ 絕緣化之碳黑粒子(絕緣化超微細粉末)。藉由掃描穿透電子顯微鏡(Hitachi High-Tech Co. (股)製 HD-2300)以倍率 40 萬倍觀察該絕緣化超微細粉末後，確認於碳黑表面形成 TiO₂ 覆膜。其覆膜狀態係平滑，可推知係緻密之覆膜。(第 1 圖)。(絕緣化超微細粉末之合成方法 2)

除了在粒子合成方法 1 中使用甲醇/2-丁醇(100 重量份/700 重量份)之混合溶劑以外，同樣的進行合成，得到以 TiO₂ 絕緣化之碳黑粒子(絕緣化超微細粉末)。(絕緣化超微細粉末之合成方法 3)

使用 2L 玻璃製反應容器，於 800 重量份異丙醇中添加 100 重量份碳黑(球狀體粒子直徑 50~100nm、平均粒徑 40nm) 與 100 重量份四丙氧基鈦，於 30°C 攪拌混合 1 小時。接著，添加 10 重量份苯基三甲氧基矽烷、混合 30 分鐘。接著花費 30 分鐘滴入 30 重量份蒸餾水、攪拌 2 小時，得到以 TiO₂ 絕緣化之碳黑粒子/異丙醇分散液。接著，藉由將使用減壓過濾瓶而固液分離之濕餅使用減壓乾燥器乾燥，得到以

TiO₂ 絕緣化之碳黑粒子(絕緣化超微細粉末)。藉由掃描穿透電子顯微鏡(Hitachi High-Tech Co. (股)製 HD-2300)以倍率 40 萬倍觀察該絕緣化超微細粉末，在碳黑表面確認形成 TiO₂ 覆膜。但其覆膜狀態有許多凹凸，可推知空隙之存在。(第 2 圖)。

(絕緣化超微細粉末之合成方法 4)

使用奈米碳纖維(剖面直徑 150nm、長度 5~6μm 之纖維狀)取代粒子合成方法 1 之碳黑，同樣的進行合成，得到以 TiO₂ 絕緣化之奈米碳纖維粒子(絕緣化超微細粉末)。

(絕緣化超微細粉末之合成方法 5)

使用天然石墨(厚度 100~200nm、平均厚度 150nm、1~3 平方微米、平均 2 平方微米的板狀)取代粒子合成方法 1 之碳黑，同樣的進行合成，得到以 TiO₂ 絕緣化之天然石墨粒子(絕緣化超微細粉末)。

(絕緣化超微細粉末之合成方法 6)

除了使用肆三級丁氧基鋇取代粒子合成方法 1 之四丙氧基鈦以外，同樣的合成粒子，得到以 ZrO₂ 絕緣化之碳黑粒子(絕緣化超微細粉末)。

(實施例 1)

將以絕緣化超微細粉末之合成方法 1 製得之絕緣化超微細粉末與聚苯基硫醚(PPS)，以使絕緣化超微細粉末/PPS 的體積比 = 25/75 的方式在融熔捏合機中以 300℃ 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 25、介電正切為 0.01。又，樹脂複合材料之比重為 1.49。

(實施例 2)

除了絕緣化超微細粉末/PPS 的體積比 = 20/80 以外，與實施例 1 同樣的在融熔捏合機中以 300°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 20、介電正切為 0.006。又，樹脂複合材料之比重為 1.46。

(實施例 3)

除了絕緣化超微細粉末/PPS 的體積比 = 30/70 以外，與實施例 1 同樣的在融熔捏合機中以 300°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 40、介電正切為 0.02。又，樹脂複合材料之比重為 1.52。

(實施例 4)

除了使用以絕緣化超微細粉末之合成方法 2 合成之粒子以外，與實施例 3 同樣的在融熔捏合機中以 300°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 39、介電正切為 0.02。又，樹脂複合材料之比重為 1.52。

(比較例 1)

除了使用以絕緣化超微細粉末之合成方法 3 合成之粒子以外，與實施例 3 同樣的在融熔捏合機中以 300°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 39、介電正切為 0.04。又，樹脂複合材料之比重為 1.52。

(實施例 5)

除了使用以絕緣化超微細粉末之合成方法 4 合成之粒子以外，與實施例 1 同樣的在融熔捏合機中以 300℃ 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 28、介電正切為 0.01。又，樹脂複合材料之比重為 1.45。

(實施例 6)

除了使用以絕緣化超微細粉末之合成方法 5 合成之粒子以外，與實施例 1 同樣的在融熔捏合機中以 300℃ 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 25、介電正切為 0.008。又，樹脂複合材料之比重為 1.45。

(實施例 7)

除了使用以絕緣化超微細粉末之合成方法 6 合成之粒子以外，與實施例 1 同樣的在融熔捏合機中以 300℃ 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 26、介電正切為 0.012。又，樹脂複合材料之比重為 1.49。

(實施例 8)

將以絕緣化超微細粉末之合成方法 1 製得之絕緣化超微細粉末與聚苯醚 (PPE) 及聚苯乙烯 (PS)、以使絕緣化超微

細粉末 /PPE/PS 的體積比 = 25/37.5/37.5 的方式在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 15、介電正切為 0.008。又，樹脂複合材料之比重為 1.24。

(實施例 9)

除了絕緣化超微細粉末 /PPE/PS 的體積比 = 20/40/40 以外，與實施例 8 同樣的在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 12、介電正切為 0.005。又，樹脂複合材料之比重為 1.2。

(實施例 10)

除了絕緣化超微細粉末 /PPE/PS 的體積比 = 30/35/35 以外，與實施例 8 同樣的在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 18、介電正切為 0.011。又，樹脂複合材料之比重為 1.29。

(實施例 11)

除了使用以絕緣化超微細粉末之合成方法 2 合成之粒子以外，與實施例 8 同樣的在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 11、介電正切為 0.005。又，樹脂複合材料之比重為 1.2。

(比較例 2)

除了使用以絕緣化超微細粉末之合成方法 3 合成之粒子以外，與實施例 8 同樣的在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 11、介電正切為 0.04。又，樹脂複合材料之比重為 1.2。

(實施例 12)

除了使用以絕緣化超微細粉末之合成方法 4 合成之子以外，與實施例 8 同樣的在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 10、介電正切為 0.005。又，樹脂複合材料之比重為 1.21。

(實施例 13)

將以絕緣化超微細粉末之合成方法 1 得到的絕緣化超微細粉末與聚對苯二甲酸丁二酯 (PBT)，以使絕緣化超微細粉末 / PBT 的體積比 = 25/75 的方式在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 16、介電正切為 0.01。又，樹脂複合材料之比重為 1.45。

(實施例 14)

除了絕緣化超微細粉末 / PBT 的體積比 = 20/80 以外，與實施例 13 同樣的在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 13、介電正切為 0.008。又，樹脂複合材料之比重為 1.29。

(實施例 15)

除了絕緣化超微細粉末/PBT 的體積比 = 30/70 以外，與實施例 13 同樣的在融熔捏合機中以 270°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 20、介電正切為 0.015。又，樹脂複合材料之比重為 1.53。

(實施例 16)

將以絕緣化超微細粉末之合成方法 1 得到的絕緣化超微細粉末與聚丙烯 (PP)，以使絕緣化超微細粉末/PP 的體積比 = 25/75 的方式在融熔捏合機中以 220°C 融熔捏合，得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 12、介電正切為 0.008。又，樹脂複合材料之比重為 1.07。

(實施例 17)

除了絕緣化超微細粉末/PP 的體積比 = 20/80 以外，與實施例 16 同樣的在融熔捏合機中以 220°C 融熔捏合得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 10、介電正切為 0.007。又，樹脂複合材料之比重為 1.05。

(實施例 18)

除了絕緣化超微細粉末/PP 的體積比 = 30/70 以外，與實施例 16 同樣的在融熔捏合機中以 220°C 融熔捏合得到丸粒化之樹脂複合材料。

以 1MHz 測定介電常數後，相對介電常數為 14、介電正切為 0.009。又，樹脂複合材料之比重為 1.12。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係依據絕緣化超微細粉末之合成方法 1 所製得之絕緣化超微細粉末的掃描電子顯微鏡照片。

第 2 圖係依據絕緣化超微細粉末之合成方法 3 所製得之絕緣化超微細粉末的掃描電子顯微鏡照片。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種絕緣化超微細粉末，其係包含由碳材料所構成之導電性超微細粉末與絕緣覆膜之超微細粉末，

該絕緣覆膜係藉由於將該導電性超微細粉末分散而得之含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物，再添加水，而在該導電性超微細粉末的表面上形成。

2. 一種絕緣化超微細粉末，其係包含由碳材料所構成之導電性超微細粉末與絕緣覆膜之超微細粉末，

該絕緣覆膜係藉由於將該導電性超微細粉末分散而得之含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物，再添加有機矽化合物或偶合劑，然後再添加水，而在該導電性超微細粉末的表面上形成。

3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項所記載之絕緣化超微細粉末，其中該由碳材料所構成之導電性超微細粉末之剖面直徑係 1nm 以上 500nm 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項所記載之絕緣化超微細粉末，其中構成該導電性超微細粉末之碳材料係奈米碳纖維、天然石墨、碳黑、奈米碳管或人造石墨。

5. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項所記載之絕緣化超微細粉末，其中該液態金屬烷氧化物的構成金屬元素係至少包含 Ti 及 Zr 之任一種。

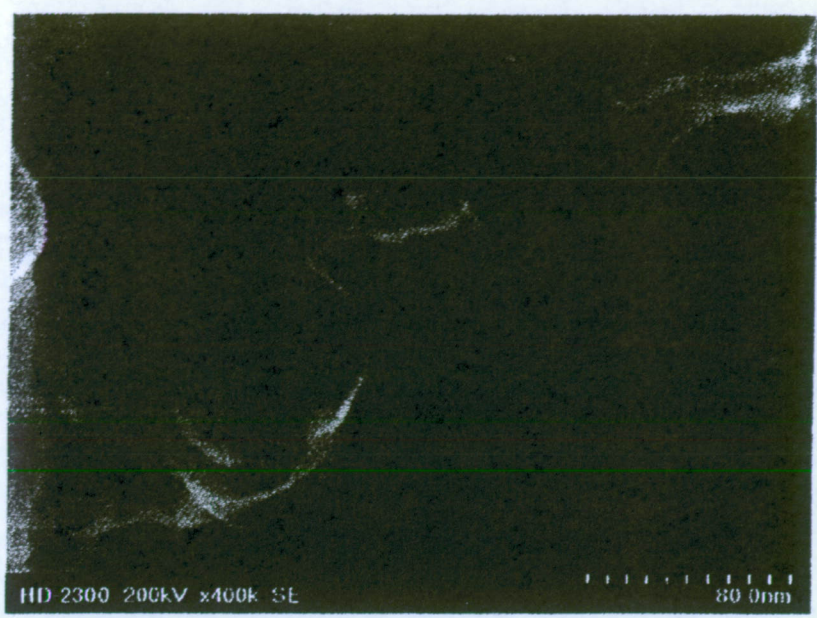
6. 如申請專利範圍第 2 項所記載之絕緣化超微細粉末，其中該偶合劑係矽烷系偶合劑。

7. 一種高介電常數樹脂複合材料，其係將如申請專利範圍第 1 或第 2 項所記載之絕緣化超微細粉末與樹脂以體積比(絕緣化超微細粉末/樹脂)在 5/95 ~ 50/50 的範圍調配而製得。
8. 如申請專利範圍第 7 項所記載之高介電常數樹脂複合材料，其中該樹脂係熱塑性樹脂。
9. 如申請專利範圍第 7 項所記載之高介電常數樹脂複合材料，其中該樹脂係聚丙烯、聚苯乙烯、改質聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯及聚苯基硫醚之任一者。
10. 如申請專利範圍第 7 項所記載之高介電常數樹脂複合材料，該高介電常數樹脂複合材料的比重係 2 以下。
11. 如申請專利範圍第 7 項所記載之高介電常數樹脂複合材料，該高誘電率樹脂複合材料係進一步含有填料。
12. 如申請專利範圍第 7 項所記載之高介電常數樹脂複合材料，該高介電常數樹脂複合材料的相對介電常數係 10 以上。
13. 一種超絕緣化超微細粉末的製造方法，其係藉由於將由碳材料所構成之導電性超微細粉末分散而得之含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物、再添加水，而在該導電性超微細粉末的表面上形成絕緣覆膜。
14. 一種超絕緣化超微細粉末的製造方法，其係藉由於將由碳材料所構成之導電性超微細粉末分散而得之含有甲醇之有機溶劑中添加液態金屬烷氧化物，再添加具有烷氧

基的偶合劑，然後再添加水，而在該導電性超微細粉末的表面上形成絕緣覆膜。

八、圖式：

第1圖



第2圖

