

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-36154
(P2007-36154A)

(43) 公開日 平成19年2月8日(2007.2.8)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
H05K 9/00 (2006.01)	H05K 9/00		M	5E321
H01Q 17/00 (2006.01)	H01Q 17/00			5J020

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-221453 (P2005-221453)	(71) 出願人	502205145 株式会社物産ナノテク研究所 東京都千代田区大手町1丁目2番1号
(22) 出願日	平成17年7月29日 (2005.7.29)	(74) 代理人	100083839 弁理士 石川 泰男
		(72) 発明者	海下 一徳 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
		(72) 発明者	遠藤 守信 長野県長野市若里四丁目17番1号 信州大学工学部電気電子工学科内
		(72) 発明者	大久保 毅 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
		Fターム(参考)	5E321 BB32 BB34 BB60 GG11 5J020 EA01 EA02 EA03

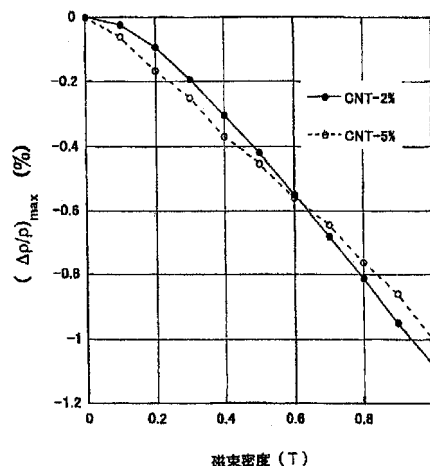
(54) 【発明の名称】 電磁波吸収体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電磁波吸収量の高い損失材料を用い、それを少量添加することによって、マトリックスの特性を損なうことなく電磁波吸収性を発揮し得、かつ賦形性が高く、製造コストの低い複合体からなるGHz帯用として有用な電磁波吸収体を提供する。

【解決手段】磁気抵抗効果が負である微細炭素繊維を、全体の0.01~20質量%の割合でマトリックス中に含有する電磁波吸収体とした。その磁気抵抗効果が、1テスラまでの外部磁場に対して、すくなくとも298Kまでの温度で負であることとした。そのマトリックスは、有機ポリマー又は無機材料を含むものであることとした。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

磁気抵抗効果が負である微細炭素繊維を、全体の 0.01 ~ 20 質量%の割合でマトリックス中に含有することを特徴とする電磁波吸収体。

【請求項 2】

磁気抵抗効果が、1 テスラまでの外部磁場に対して、少なくとも 298 K までの温度で負である請求項 1 に記載の電磁波吸収体。

【請求項 3】

マトリックスが有機ポリマーを含むものである請求項 1 または 2 に記載の電磁波吸収体。

10

【請求項 4】

マトリックスが無機材料を含むものである請求項 1 または 2 に記載の電磁波吸収体。

【請求項 5】

金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、炭素繊維、ガラス繊維およびこれらの 2 種以上の混合物からなる群から選ばれてなるいずれか 1 つの充填材をさらに配合するものである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の電磁波吸収体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、電磁波吸収体、特に GHz 帯用電磁波吸収体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の高速処理化が加速的に進んでおり、LSI やマイクロプロセッサなどの IC の動作周波数は急速に上昇しており、不要ノイズが放射されやすくなっている。さらに、通信分野では次世代マルチメディア移動通信 (2 GHz)、無線 LAN (2 ~ 30 GHz)、光ファイバを用いた高速通信網、ITS (Intelligent Transport System) の分野では ETS (自動料金収受システム) における 5.8 GHz、AHS (走行支援道路システム) における 76 GHz などが利用しており、今後、このような GHz 帯といった高周波の利用範囲は急速に拡大していくことが予想される。

30

【0003】

ところで、電磁波の周波数が上昇すれば、ノイズとして放射されやすくなる反面、最近の電子機器の低消費電力化によるノイズマージン低下や、電子機器の小型化、高密度化の流れによる機器内部のノイズ環境の悪化により、EMI (Electro-Magnetic Interference) による誤作動が問題となる。そこで、電子機器内部での EMI を低減させるために、電子機器内部に電磁波吸収体を配置するなどの対策がとられている。従来、GHz 帯用電磁波吸収体としては、ゴムや樹脂などに電氣的絶縁性有機物とスピネル結晶構造の軟磁性金属材料、および炭素材料などの損失材料とを複合化してシート状にしたものが主に使用されている。

【0004】

40

しかしながら、スピネル結晶構造の軟磁性金属酸化物材料の比透磁率は、スネークの限界則に従い、GHz 帯では急激に減少してしまう。そのため、電磁波吸収体としての限界周波数は数 GHz である。また、軟磁性金属材料については、粒子の厚さを表皮深さ以下の扁平形状とすることによる渦電流の抑制効果および形状磁気異方性の効果によって電磁波吸収体としての限界周波数は 10 GHz 程度まで伸ばすことができるが、これらの時期材料は重量が大きいので、軽量の電磁波吸収体は実現できない。

【0005】

一方、ミリ波領域に対応する電磁波吸収体としては、従来からカーボンブラック粒子やカーボンファイバー等のカーボン系材料を、ゴムや樹脂などの電氣的絶縁性有機物に分散させた電磁波吸収体がある。しかし、電磁波吸収性能としては十分とは言えず、ミリ波領

50

域まで使用できる電磁波吸収特性に優れた電磁波吸収体の開発が望まれている。

【0006】

さらに、特許文献1では、導電性カーボンナノチューブ粒子を含有した電磁波吸収体が開示され、-13dB(5GHz、厚み0.105mm)、-23dB(5GHz、厚み0.105mm)の減衰率が得られたとの報告がなされている。特許文献2では、アルカリ、アルカリ土類金属、希土類、VIII族金属を担持、もしくは内包したカーボンナノチューブが開示されており、Fe内包カーボンナノチューブを20重量部含有するポリエステルなどの複合体で-28dB(16GHz、厚み1mm)、-34dB(10GHz、厚み1.5mm)、-27dB(7GHz、厚み2mm)の減衰率が得られたとの報告がなされている。特許文献3では、直径1~100nm、長さ50μm以下のカーボンナノチューブを1~10重量部含有するポリマー複合体が開示されており、-37dB(9.5GHz、厚み1mm)、-27dB(2.7GHz、厚み0.8mm)、-30dB(2.1GHz、厚み0.8mm)の減衰率が得られたとの報告がなされている。特許文献4では、繊維状炭素やナノカーボン積層構造体により20~29dBの減衰量が得られたとの報告がなされている。また特許文献5では、繊維状炭素やナノカーボンチューブを含む炭素材料を樹脂被覆紙に挟み、加熱・加圧することにより得られた電磁波吸収体が開示されており、導電層の厚みが9mmにおいて60GHzの電磁波を20~35dB吸収するとの報告がなされている。

10

【0007】

特許文献1に記載の電磁波吸収体は、黒鉛と樹脂をほぼ同量混合してなり、樹脂の靱性など機械的性質を維持することができない。また黒鉛が表面粗度を粗くし、表層脱落の増加や表面導電性の低下の原因となる。

20

【0008】

また、特許文献2の担持技術は極めて困難であり、脱離した担持物質とカーボンナノチューブがそれぞれ凝集し、電磁波吸収能が低下する。特に金属類は微小であるがゆえに酸化されやすく、それに伴い電磁波吸収能が低下する。これらの脱離、酸化はカーボンナノチューブに当該担持物質を内包させることで解決できるが、その収率は極めて低いものである。

【0009】

次に、特許文献3では、電磁波吸収能が1~10重量部の比較的高濃度のカーボンナノチューブを含有することで発現され、マトリックスの物性、特に機械的性質を変化させてしまう。また用いるカーボンナノチューブにより減衰率が大きく変化してしまうものであった。

30

【0010】

特許文献4に記載の電磁波吸収体は、二層のナノカーボン含有層の間に10nm前後のAg、Cu、Au、Ptなどの金属薄膜が必要であり、製造工程が煩雑となり、コストが高くなるものであった。

【0011】

さらに、特許文献5に記載のものにおいては、相当量の炭素材料を厚く成型することで電磁波吸収能が発現される。従って、電磁波吸収体の賦形性が悪く、用途が限定されるものであった。

40

【特許文献1】特開2005-11878号公報

【特許文献2】特開2003-124011号公報

【特許文献3】特開2003-158395号公報

【特許文献4】特開2005-63994公報

【特許文献5】特開2004-327727号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って本発明は、上述したような従来技術における問題点を鑑み、GHz帯用として有

50

用な新規な電磁波吸収体を提供することを課題とする。本発明はまた、電磁波吸収量の高い損失材料を用い、それを少量添加することによって、マトリックスの特性を損なうことなく電磁波吸収性を発揮し得、かつ賦形性が高く、製造コストの低い複合体からなる電磁波吸収体を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、負の磁気抵抗効果を示す微細炭素繊維を比較的少量マトリックス中に分散配合してなる複合体を用いることにより、上記課題を解決し得ることを見出し本発明に至ったものである。

【0014】

すなわち、上記課題を解決する本発明の電磁波吸収体は、磁気抵抗効果が負である微細炭素繊維を、全体の0.01~20質量%の割合でマトリックス中に含有することを特徴とする。

【0015】

本発明の電磁波吸収体においては、前記微細炭素繊維の磁気抵抗効果が、1テスラまでの外部磁場に対して、少なくとも298Kまでの温度で負であることが望ましい。

【0016】

本発明はまた、マトリックスが有機ポリマーを含むものである上記電磁波吸収体を示すものである。

【0017】

本発明はまた、マトリックスが無機材料を含むものである電磁波吸収体を示すものである。

【0018】

本発明はさらに、金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、炭素繊維、ガラス繊維およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選ばれてなるいずれか1つの充填材をさらに配合するものである電磁波吸収体を示すものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明の電磁波吸収体中に配合される微細炭素繊維は、GHz帯の電磁波に対して高い損失特性を示すため、それを含有する複合体はマトリックスによらず強い電磁波吸収を発現することができる。従って、この複合体はコンピュータ、通信機器、電磁波利用機器などの電磁波吸収体として好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を実施形態に基づき、詳細に説明する。

【0021】

本発明の電磁波吸収体は、磁気抵抗効果が負である微細炭素繊維を、全体の0.01~20質量%の割合でマトリックス中に含有することを特徴とする。

【0022】

ここで、まず、本発明に係る電磁波吸収体の作用につき説明する。

【0023】

一般に、電磁波吸収体は、電気抵抗性、誘電性、および強磁性物質の3種類に大別される。

【0024】

まず、本発明において用いられる微細炭素繊維とは異なり、金属的導電性を示しかつ反磁性体である微細炭素繊維は、微小領域における磁気モーメントが、図2(a)に模式的に示すようにランダム配向した反平行結合状態をとる。この微細炭素繊維に、照射電磁波の周波数をGHz帯域まで高めた電磁波eを照射した場合には、図2(b)に示すように、磁気モーメントが反平行結合状態をとらない(平行結合状態となる)ため、電気抵抗等

10

20

30

40

50

価体を形成せず、特にGHz帯の高周波数電磁波を吸収しにくい。

【0025】

一方、強磁性的にふるまう微細炭素繊維は、微小領域における磁気モーメントが、図1(a)に模式的に示すように磁気モーメントが平行結合状態をとっている。この状態では、ある一定の大きさまでの外部磁場印加に対して電気抵抗を減少することから、電磁波照射による磁場変動に遅延なく磁気モーメントが平行結合して応答しやすい。しかし、照射電磁波の周波数を高めると、磁場変動に遅延して応答するようになり、図1(b)に示すように平行結合は乱れ、ランダム配向した反平行結合状態となり、電気抵抗等価体を形成し電気抵抗値を増加させる。そして電気抵抗値の増加により、電磁波吸収効果を高めることとなる。ただ、照射電磁波の周波数が高くなることによって、ある程度以上に電気抵抗値が増加し絶縁性を示すようになると、その吸収性は低下してしまう。

10

【0026】

ここで、「磁気抵抗効果」(magnetoresistance)とは、外部磁場をかけることによって電気抵抗率が変動(増加)する現象であり、また、測定時における環境温度にも依存する。

【0027】

そして、強磁性的にふるまう微細炭素繊維であって、磁気抵抗効果が負である微細炭素繊維は、その詳細な機構は必ずしも明らかではないが、より低周波の波長領域の照射電磁波に対しては、電磁波照射による磁場変動に遅延なく磁気モーメントが平行結合して応答するものと思われるが、少なくともGHz帯域の照射電磁波に対しては、平行結合は乱れ、ランダム配向した反平行結合状態となり、電気抵抗等価体を形成するものと思われ、電気抵抗値を増加させる。すなわち、上述したような磁気抵抗効果が負の微細炭素繊維を損失材料とした複合体はGHzで強い電磁波吸収を示すことが明らかとなった。

20

【0028】

なお、一般的に、微細炭素繊維は、外部磁場強度を大きくする、および温度を高くすると、磁気抵抗率は増加し、磁気抵抗効果は正の値を示す傾向にある。従って、電磁波吸収体として所期の性能を満足させるためには、1テスラまでの外部磁場に対して、少なくとも298Kまでの温度で負であることが望ましい。磁気抵抗効果が負となる領域が1テスラ未満の範囲であると、電磁波吸収体として機能し得ないことはないが、GHz帯域での吸収は弱くなり、また、磁気抵抗効果が負となる領域が298K未満の温度域でしかない、負の磁気抵抗効果を示す上限温度に、得られる電磁波吸収体の常用温度が限定され、実用性が低下してしまうこととなる。

30

【0029】

また、微細炭素繊維におけるグラフィット構造の欠陥は、スピンを持つ伝導電子の散乱を引き起こし、上記したような系統的な磁気抵抗効果を乱す。この欠陥の指標を、例えば、ラマン分光分析法で測定される 1580 cm^{-1} のピーク(Gバンド)と、 1360 cm^{-1} のピーク(Dバンド)とのシグナル強度比 I_D / I_G とした場合、当該シグナル強度比が、0.2以下、より好ましくは0.1以下であることが望ましい。これより高い値を示す欠陥を有する微細炭素繊維は、電磁波吸収効果と吸収周波数帯域をそれぞれ低下させてしまう虞れがある。

40

【0030】

なお、ラマン分光分析によれば、大きな単結晶の黒鉛では 1580 cm^{-1} のピーク(Gバンド)しか現れない。結晶が有限の微小サイズであることや格子欠陥により、 1360 cm^{-1} のピーク(Dバンド)が出現する。このため、DバンドとGバンドの強度比($R = I_{1360} / I_{1580} = I_D / I_G$)が上記したように所定値以下であると、グラフィシート中における欠陥量が少ないと言えるのである。

【0031】

負の磁気抵抗効果で形成された抵抗性等価体は、マクロ領域にわたり導電パスを形成することで電磁波吸収能が増加する。微細炭素繊維のより低い濃度で導電パスを形成させるために、微細炭素繊維の直径とアスペクト比(長さ/直径)がそれぞれ15~100nm

50

、50以上であることが好ましい。微細炭素繊維の直径とアスペクト比がこれらの範囲を逸脱した場合、導電パス形成のために、より多くの微細炭素繊維を必要とし、マトリックス本来の性質を損なう虞れが生じるためである。

【0032】

このような特性を有する微細炭素繊維は、例えば、以下のようにして調製することができる。

【0033】

基本的には、遷移金属超微粒子を触媒として炭化水素等の有機化合物をCVD法で化学熱分解するが、生成炉内の微細炭素繊維核、中間生成物及び生成物である繊維の滞留時間を短くして繊維（以下、中間体又は第1の中間体という）を得、これをさらに高温熱処理することが、好ましい微細炭素繊維を製造する好適な方法である。

10

【0034】

（1）合成方法

通常行われている炭化水素等のCVD法を用いて合成できるが、その際、

- A) 物質収支から計算した炭素の炉内滞留時間を10秒以下にする。
- B) 反応速度を大きくするために、生成炉内の温度を800～1300にする。
- C) 触媒および原料炭素化合物は300以上に予熱してガス状で生成炉内に投入する。
- D) 生成炉内のガス中の炭素濃度をある一定（20容量%）以下の濃度に制御する。

【0035】

（2）高温熱処理プロセス

本発明において用いられる微細炭素繊維を効率よく製造するには、上記の方法で得た中間体（第1の中間体）を適切な方法で2400～3000の高温熱処理する。中間体（第1の中間体）の繊維は、そのユニークなプロセスのため多くの炭化水素を吸着しており、工業的に利用するためには、この炭化水素を分離する必要があるからである。そこで、第1の加熱炉内において800～1200の温度で熱処理して不要な炭化水素を分離する。さらに、炭化水素分離プロセスだけではグラフェンシートの欠陥の修復が十分ではないため、第2の加熱炉において合成温度より高い処理温度で、圧縮成形することなく粉体のまま熱処理する。

20

【0036】

2400～3000の高温熱処理には、従来から行われているプロセスを適用することができる。その条件として、

30

- A) 上記CVD法で得た繊維を800～1200の温度で炭化水素を分離する。
- B) 次段階として、2400～3000の温度で高温熱処理する。

【0037】

この際、物質構造を保護するために不活性ガス雰囲気中に還元ガスや微量の一酸化炭素ガスを添加してもよい。

【0038】

原料有機化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、一酸化炭素（CO）、エタノール等のアルコール類などが使用できる。雰囲気ガスには、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスや水素を用いることができる。

40

【0039】

また、触媒としては、鉄、コバルト、モリブデンなどの遷移金属あるいはフェロセン、酢酸金属塩などの遷移金属化合物と硫黄あるいはチオフェン、硫化鉄などの硫黄化合物の混合物を使用する。

【0040】

具体的には、遷移金属または遷移金属化合物を触媒として、原料供給と排出とを循環させた系で、原料炭化水素を雰囲気ガスとともに300以上に加熱してガス化して生成炉に入れ、800～1300、好ましくは1000～1300の範囲の一定温度で加熱して、原料炭化水素を熱分解することで得られる。硫黄あるいは硫黄化合物を所定量添加することで、熱分解時触媒活性を制御し、グラフェン構造に欠陥の少ない微細炭素繊維を

50

得ることができる。さらに得られた微細炭素繊維（中間体または第1の中間体）を圧縮成形することなく、粉体のままで1段または2段で高温熱処理する。1段で行う場合は、中間体を雰囲気ガスとともに熱処理炉に送り、まず800～1200の範囲の温度（好ましくは一定温度）に加熱して未反応原料やタール分などの揮発分を気化して除き、その後2400～3000の範囲の温度（好ましくは一定温度）で繊維の欠陥を減少させ、負の磁気抵抗効果を示す、電磁波吸収用途として好ましい損出材料となる微細炭素繊維を得る。

【0041】

高温熱処理を2段で行う場合は、第1の中間体を雰囲気ガスとともに800～1200の範囲の温度（好ましくは一定温度）に加熱保持された第1の熱処理炉に送り、未反応原料やタール分などの揮発分を気化して除いた微細炭素繊維（以下、第2の中間体という。）を得る。次に、第2の中間体を第2の2400～3000の範囲の温度（好ましくは一定温度）に加熱保持された第2の熱処理炉に雰囲気ガスとともに送り、繊維の欠陥を減少させ、負の磁気抵抗効果を示す、電磁波吸収用途として好ましい損出材料となる微細炭素繊維を得る。

10

【0042】

上記微細炭素繊維は、有機ポリマーや、無機材料などに複合化させることでそれらのマトリックス中でネットワークを形成し、本発明に係る電磁波吸収体を与える。いずれのマトリックスを用いた場合でも誘電率の低い材料から金属まで、上記したような微細炭素繊維を用いることで良好な電磁波吸収性、特にGHz帯域の電磁波に対して良好な電磁波吸収特性を与える。

20

【0043】

本発明に係る電磁波吸収体を調製する上において、マトリックスに混合する微細炭素繊維の割合は、使用されるマトリックスの種類や、電磁波吸収体の適用用途等によっても左右されるが、電磁波吸収体全体の約0.01質量%～20質量%であり、より好ましくは5質量%以下である。マトリックスの特性を損なうことなく複合化させる観点から、さらに好ましくは1質量%以下である。本発明に係る電磁波吸収体は損失材料である微細炭素繊維の含有量がこのように極めて低くても、マトリックス内におけるネットワークの形成のしやすさ、良好な分散性から、十分な電磁波吸収性能を発揮することができる。

30

【0044】

マトリックスとして使用される有機ポリマーとして、特に限定されるものではないが、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンエーテル、ポリ（メタ）アクリレート及び液晶ポリマー等の各種熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂およびユリア樹脂等の各種熱硬化性樹脂、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレングム（IR）、エチレン・プロピレングム（EPDM）、ニトリルゴム（NBR）、クロロプレングム（CR）、ブチルゴム（IIR）、ウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム（ACM）、エピクロロヒドリンゴム、エチレンアクリルゴム、ノルボルネングム及び熱可塑性エラストマー等の各種エラストマーが挙げられる。

40

【0045】

また、有機ポリマーは、接着剤、繊維、塗料、インキ等の各種組成物の形態であってもよい。

【0046】

すなわち、マトリックスが、例えば、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、フェノール系接着剤、ポリエステル系接着剤、塩化ビニル系接着剤、ユリア系接着剤、メラミン系接着剤、オレフィン系接着剤、酢酸ビニル系接着剤、ホットメルト系

50

接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ゴム系接着剤及びセルロース系接着剤等の接着剤、アクリル繊維、アセテート繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、ノボロイド繊維、セルロース繊維、ビスコースレーヨン繊維、ビニリデン繊維、ビニロン繊維、フッ素繊維、ポリアセタール繊維、ポリウレタン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリ塩化ビニル繊維及びポリプロピレン繊維等の繊維、さらにフェノール樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料エポキシ樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、不飽和ポリエステル系塗料、ポリウレタン系塗料、シリコン系塗料、フッ素樹脂系塗料、合成樹脂エマルジョン系塗料等の塗料であってよい。

【0047】

無機材料としては、例えば、各種金属、セラミックス又は無機酸化物などが挙げられる。好ましい具体例としては、アルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム、並びにこれらの合金及び混合物等の金属、カーボンカーボンコンポジットなどの炭素材料、ガラス、ガラス繊維、板ガラス及び他の成形ガラス、ケイ酸塩セラミックス並びに他の耐火性セラミックス、例えば酸化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化ケイ素及び窒化ホウ素が挙げられる。

10

【0048】

さらに、本発明の電磁波吸収体には、電磁波吸収材料を適宜改質させるために、上述した微細炭素繊維に加えて他の充填剤を含んでいてもよく、そのような充填剤としては例えば、金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラックなどの微粒子、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられ、これらを一種または二種以上組み合わせ

20

て用いることができる。これらの充填剤の有無は、機械的特性や熱特性などを変化させ、電磁波吸収特性にはほとんど影響しない。

【0049】

複合化は、用いるマトリックスに応じて最適な方法、例えば、有機ポリマーでは溶融混練、熱硬化性樹脂組成物中への分散、ラッカーへの分散など、また無機材料では粉体焼結、ゾルゲル法、溶融金属への分散などの公知の方法を用いて行うことができる。いずれの場合でも微細炭素繊維がマトリックス中で良好に分散し、ネットワークを形成することで高い電磁波吸収性能を示すことができる。

【0050】

なお、このようにして得られた本発明の電磁波吸収材料は、フィルム、シート、および各種機器の躯体成型品などに加工し、適所に用いることで電磁波による影響を著しく軽減させることができる。

30

【実施例】

【0051】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例に記載の特性の測定方法としては次のような条件にて測定した。

【0052】

<ラマン分光分析>

堀場ジョバンイボン製 Lab Ram 800 を用い、アルゴンレーザーの 514 nm の波長を用いて測定した。

40

【0053】

<磁気抵抗>

樹脂シート上にカーボンナノチューブ(2%、もしくは5%)と接着剤の混合物を厚み、幅ともに約1mm、長さ約50mmの直線状に塗布した。この試料を磁界測定装置中におき、種々の方向から磁束を印加し、77Kおよび298Kにおける試料の抵抗を測定した。

【0054】

<電磁波吸収特性>

R/S SMR20型シグナルジェネレーター、Advantest TR-17302型チャンバー、HP8449B型

50

プリアンプ、およびAgilent E7405型スペクトルアナライザーを備えた装置構成を用いて、アドバンテスト法にて測定した。

【0055】

[参考例1] 微細炭素繊維の合成

CVD法によって、トルエンを原料として微細炭素繊維を合成した。

【0056】

触媒としてフェロセン及びチオフェンの混合物を使用し、水素ガスの還元雰囲気で行った。トルエン、触媒を水素ガスとともに375 に加熱し、生成炉に供給し、1200 で滞留時間8秒で反応させた。雰囲気ガスはセパレータにより分離して、循環使用した。供給ガス中の炭素水素濃度は9容量%であった。得られた微細炭素繊維を1200 まで 10
昇温し、30分間保持することにより炭化水素分離処理を行い、さらに、2500 で高温熱処理した。

【0057】

得られた微細炭素繊維は、直径10~60nm、アスペクト比250~2000、ラマン分光分析で求めた I_D / I_G 比値は0.05であった。

【0058】

この微細炭素繊維の磁気抵抗は、表1および図3に示されるように、磁束密度が上昇するにつれて磁気抵抗が負の値を示し、77Kと298Kでの抵抗比は正であった。

【0059】

【表1】

	微細炭素繊維 2%	微細炭素繊維 5%
$(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ (at 77K, 1T)	-1.08	-1.00
抵抗比 $\rho(298K)/\rho(77K)$	0.82	0.79

20

[参考例2]

反応時の滞留時間を12秒として参考例1と同様にカーボンナノチューブを合成した。熱処理後のカーボンナノチューブの直径は40~90nm、アスペクト比50~300、ラマン分光分析で求めた I_D / I_G 比値は0.16であった。微細炭素繊維の磁気抵抗は、磁束密度が上昇するにつれて磁気抵抗が負の値を示し、77Kと298Kでの抵抗比は 30
正であった。

【0060】

[実施例1]

エポキシ樹脂(アデカレジン、旭電化工業(株)製)、硬化剤(アデカハードナー、旭電化工業(株)製)に参考例1で得られた微細炭素繊維を0.2質量%混合し、得られた均一組成物を加圧下、室温から1200 まで4時間かけて硬化させ、厚みが2mmの板状複合体を得た。この複合体は表2に示す電磁波減衰を示すことから、電磁波吸収材料として好適に用いることができる。

【0061】

[実施例2]

二軸スクリーを備えた混練機内で2600 にて溶解させたポリカーボネートに参考例2で得られた微細炭素繊維を20質量%均一混合した。得られた複合体を射出成型により2600 にて厚みが2mmの板に成型した。この成型体は表2に示す電磁波減衰を示すことから、電磁波吸収材料として好適に用いることができる。

40

【0062】

[実施例3]

テトラエトキシシラン100g、エタノール50ml、水50ml、参考例1で得られた微細炭素繊維0.58g、および0.05N 塩酸1mlの混合物を400 にて12時間攪拌した。得られた粘稠液体をガラス型に流延し600 にて乾燥させ、得られた固形分をAr 雰囲気下で加圧しながら5500 にて12時間過熱し、ガラス状平板を得た。この 50

ガラス状平板は表 2 に示す電磁波減衰を示すことから、電磁波吸収材料として好適に用いることができる。

【 0 0 6 3 】

[実施例 4]

エポキシ樹脂（アデカレジン、旭電化工業（株）製）、硬化剤（アデカハードナー、旭電化工業（株）製）に参考例 1 で得られた微細炭素繊維を 1 質量%、および平均粒径が 1.5 μm のニッケル粒子を 5 質量% 混合し、得られた均一組成物を加圧下、室温から 120 まで 4 時間かけて硬化させ、厚みが 2 mm の板状複合体を得た。この複合体は表 2 に示す電磁波減衰を示すことから、電磁波吸収材料として好適に用いることができる。

【 0 0 6 4 】

[実施例 5 ~ 6]

参考例 2 で得られた微細炭素繊維を用い、表 2 の示した組成にてそれぞれ熔融、もしくは焼結により複合体を調製した。これらの複合体は表 2 に示す電磁波減衰を示すことから、電磁波吸収材料として好適に用いることができる。

【 0 0 6 5 】

【表 2】

実施例	微細炭素繊維				マトリックス	電磁波吸収特性	
	直径(nm)	アスペクト比	I_D/I_G	含有量 (%)		周波数 (GHz)	減衰量 (dB)
1	10-60	250-2000	0.05	0.2	エポキシ樹脂	2.0	31
						5.8	19
						7.5	15
2	40-90	50-300	0.16	20	ポリカーボネート	2.0	49
						6.5	23
						7.5	32
						9.8	23
3	10-60	250-2000	0.05	2	ガラス	1.8	26
						5.8	28
4	10-60	250-2000	0.05	1	エポキシ樹脂	2.0	21
						5.8	19
5	40-90	50-300	0.16	5	アルミニウム	3.2	37
						6.8	32
						8.4	23
						9.8	28
6	40-90	50-300	0.16	20	窒化ホウ素	4.6	37
						6.4	24

【図面の簡単な説明】

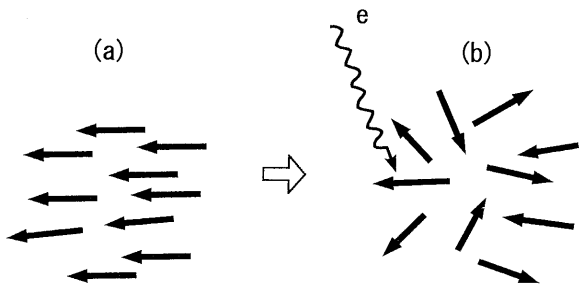
【 0 0 6 6 】

【図 1】は、強磁性的にふるまう微細炭素繊維の微小領域における磁気モーメントの状態を模式的に示す図面であり、(a) は通常状態、(b) は或る高められた周波数の電磁波照射下における状態である。

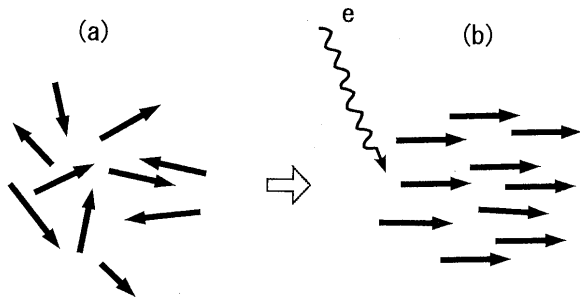
【図 2】は、金属的導電性を示しかつ反磁性体である微細炭素繊維の微小領域における磁気モーメントの状態を模式的に示す図面であり、(a) は通常状態、(b) は或る高められた周波数の電磁波照射下における状態である。

【図 3】は、本発明の電磁波吸収体において用いられる微細炭素繊維の一例の 77 K における外部磁場による抵抗率の変化を示すグラフである。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

