



(10) 授权公告号 CN 114731776 B

(45) 授权公告日 2025.07.11

(21) 申请号 202080078535.4

(22) 申请日 2020.11.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114731776 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(30) 优先权数据
2019-207630 2019.11.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/042010 2020.11.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/100566 JA 2021.05.27

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 松居久登 远山秀旦 合田亘

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 李照明 段承恩

(51) Int.Cl.
B32B 7/025 (2019.01)
H05K 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2006114877 A, 2006.04.27
JP 2000059066 A, 2000.02.25
CN 104541594 A, 2015.04.22
CN 108617160 A, 2018.10.02

审查员 芦婧

权利要求书2页 说明书33页 附图2页

(54) 发明名称

层叠片材

(57) 摘要

本发明的课题是提供电磁波屏蔽性优异的层叠片材,是包含由A层和B层交替地层叠共计5层以上而成的交替层叠单元的层叠片材,主要内容是在所述层叠片材的频率-反射衰减量曲线中,峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰在峰顶处的反射衰减量为5.0dB以上的层叠片材。

1. 一种层叠片材,其特征在于,包含由导电性不同的2个层交替地层叠共计5层以上而成的交替层叠单元,将导电性不同的2个层中导电性较低的层称为A层、将导电性较高的层称为B层,

在将A层与B层的表面电阻值之中较高的表面电阻值设为 α 、并且将较低的表面电阻值设为 β 时, α/β 为1.1以上,其中 α 和 β 的单位均是 Ω/\square ,

仅所述B层中含有导电性材料,

所述层叠片材的反射衰减量RL为5.0dB以上,

所述反射衰减量RL是对所述层叠片材以反射衰减量为纵轴、以频率为横轴进行作图而求出频率-反射衰减量曲线时,峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰在峰顶处的反射衰减量,

并且,所述B层的复介电常数的实数部 $\epsilon h'$ 与虚数部 $\epsilon h''$ 满足下述(A)式或者是(B)式,

(A): $\epsilon h'' \geq 1$, 并且、 $0.17\epsilon h' + 2.3 \leq \epsilon h'' \leq 0.27\epsilon h' + 3.3$

(B): $5 \geq \epsilon h'' \geq 1$, 并且、 $0.02\epsilon h' + 1 \leq \epsilon h'' \leq 0.07\epsilon h' + 1.9$,

其中, $\epsilon h'$ 和 $\epsilon h''$ 的单位均是F/m。

2. 如权利要求1所述的层叠片材,在将所述峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰在峰顶处的反射衰减量设为RL、将该峰顶所对应的频率设为f、将层叠片材的厚度设为t时,RL/(t×f)是0.2以上且15以下,所述RL的单位是dB,f的单位是GHz,t的单位是mm。

3. 如权利要求1或2所述的层叠片材,所述峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰存在于1~100GHz的频率带域。

4. 如权利要求1或2所述的层叠片材,所述层叠片材的至少一侧的最外表面的表面电阻值是 $1.0 \times 10^5 \Omega/\square$ 以上。

5. 如权利要求1或2所述的层叠片材,在将所述B层的层厚度的平均值设为tB、将标准偏差设为tB σ 时的变异系数tB σ /tB是0.3以下,所述tB的单位是mm、tB σ 的单位是mm。

6. 如权利要求1或2所述的层叠片材,所述导电性材料是以碳作为主成分的材料。

7. 如权利要求6所述的层叠片材,所述以碳作为主成分的材料是碳黑。

8. 如权利要求7所述的层叠片材,所述碳黑的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量为150mL/100g以上。

9. 如权利要求7或8所述的层叠片材,除了包含所述碳黑以外,还包含球状碳以外的导电性材料。

10. 如权利要求1或2所述的层叠片材,相对于层叠片材整体的重量,包含1重量%以上且低于15重量%的所述导电性材料。

11. 如权利要求1或2所述的层叠片材,所述A层、B层均以热塑性树脂作为主成分。

12. 如权利要求1或2所述的层叠片材,所述峰顶的电磁波衰减量为最大的反射衰减峰的半值宽度f Δ 与最大衰减量RL的比RL/f Δ 是5.0以上,

所述半值宽度f Δ 的单位是GHz,

所述最大衰减量RL是所述峰顶的电磁波衰减量为最大的反射衰减峰的峰顶的电磁波衰减量,单位是dB。

13. 一种电磁波屏蔽体,具有权利要求1~12所述的层叠片材与反射板。

14. 一种电磁波相关装置,其特征在于,相当于电子设备、通讯设备和在交通工具中使

用的设备中的任一种,并且具有权利要求1~12中任一项所述的层叠片材。

15.一种电磁波相关装置,其特征在于,相当于电子设备、通讯设备和在交通工具中使用的设备中的任一种,并且具有权利要求13所述的电磁波屏蔽体。

层叠片材

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电磁波屏蔽性优异(layered sheet)的层叠片材。

背景技术

[0002] 随着通讯技术的进步,移动电话和无线通信等主要使用数百MHz~数GHz频带的米波,4G、5G等手机通讯、无线LAN(Wi-fi)通讯等主要使用数GHz~数十GHz频带的厘米波,汽车防撞雷达等主要使用数十GHz~数百GHz频带的毫米波。如此地,各种频率带域的电磁波在大气中交互传送。电磁波的频率带域按照信息的容量和传递的距离、用途而选择适合的频率带域,但因为相近频率带域的电磁波被使用在各种各样的装置、用途,因此有装置的错误动作或通讯障碍、信息泄漏的风险。此外,也被指出会对电磁波敏感的人体有影响。为了应对这样的风险和指点,遮蔽电磁波的电磁波屏蔽材料的需求高涨。尤其是近年来,为了实现高速、大容量通讯,利用GHz频率带域的电磁波的通讯技术被加速开发,寻求能够遮蔽该频率带域的电磁波的电磁波屏蔽材料。

[0003] 电磁波是以由电场与磁场这2成分所构成的波的形式在空间中传播。遮蔽电磁波的电磁波屏蔽材料,是指在材料表面或内部反射电磁波或者在材料内部吸收电磁波,而使得电磁波所带有的能量耗损或衰减的材料,而通过组合反射与吸收能够更进一步提高效果。例如,材料表面的反射所致的导电反射技术,能够通过空气界面与电磁波屏蔽材料界面的电阻值(根据相对介电常数所算出的阻抗)不同而提高效果,一般来说通过将金属(铜)等电阻值非常低的材料于基材的表面进行涂布、层叠,由此可在横跨宽广范围的频率带域上获得电磁波屏蔽性。(专利文献1)另一方面,利用材料内部的吸收的电磁波吸收技术,使材料的内部含有导电性材料和/或磁性材料,通过将进入到内部的电磁波转换为感应电流而使得电磁波所带有的能量耗损,其使橡胶等介电体聚合物含有碳材料或铁氧体等金属材料而表现吸收性能。(专利文献2~4)此外,也能够通过叠合阻抗不同的层,而将电磁波屏蔽材的表里所反射的电磁波彼此予以干涉/抵消而使其耗损。(专利文献5)

[0004] 尤其是,吸收所致的电磁波屏蔽性,其特性会因显示介电性(绝缘性)的基材与存在于内部的导电性材料的组合、基材厚度、以及导电性材料的配方(材料的种类、组合方式、含量)等而变化,但导电性材料在基材内的排列状态也为重要的要素,为了提高导电性而采用使导电性材料朝固定方向排列而且并排地叠合的形态,由此能够提高屏蔽材料整体的效果,这可以被称为麦克斯韦-瓦格纳(Maxwell-Wagner)效应。(非专利文献1)

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] 专利文献1:日本特表2011-502285号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2003-158395号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2017-118073号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2019-057730号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2019-102665号公报

[0012] [非专利文献]

[0013] [非专利文献1]Z.M.Dang,Prog.Matter.Sci.,2012,57,660-723

发明内容

[0014] [发明要解决的课题]

[0015] 关于利用专利文献1所记载的导电反射技术的电磁波材料屏蔽材料,可使用金属溅镀或真空蒸镀、向最外层涂覆含有导电性材料和/或磁性材料的糊材料的技术,但有时会发生剥落所致的电子设备/通讯设备的短路,或在耐久性的观点产生课题。另一方面,关于利用如专利文献2~5所记载的磁性吸收或介电吸收的电磁波屏蔽材料,使基材含有导电性材料的现有技术为了要提高电磁波衰减量的绝对值(提高电磁波屏蔽性),必须增厚基材,或提高导电性材料的含量。也即,若可决定所使用的材料,则电磁波遮蔽性可与每单位体积基材所含的导电性材料的量和基材的厚度的积成比例求得(将这样的关系性称为“体积法则”)。但是,在将基材厚度增厚时,电磁波屏蔽材的韧性(toughness)变强,因此会变得难以应用在卷绕到电缆或沿着具复杂凹凸形状的框体而组合屏蔽材等要求成型性的用途。

[0016] 另一方面,若考虑屏蔽材的成型性或生产效率,则相比于使用热塑性树脂的冲压加工品,优选使用热塑性树脂利用熔融挤出进行的连续片材化,但当高浓度地含有导电性材料而成型为片材时,有下述问题点:挤出时树脂组合物的增粘效果(触变性)变强,在挤出成型为片材状时发生吐出不均而难以进行均匀厚度的片材化、或片材变脆变得容易破裂等问题。

[0017] [用以解决课题的手段]

[0018] 为了解决上述课题,本发明是包含下面的技术特征。也即,一种层叠片材,其包含由导电性不同的2个层交替地层叠共计5层以上而成的交替层叠单元,为了方便起见将导电性不同的2个层中导电性较低的层称为A层、将导电性较高的层称为B层,所述层叠片材的反射衰减量RL为5.0dB以上,所述反射衰减量RL是对所述层叠片材以反射衰减量为纵轴、以频率为横轴进行作图而求出频率-反射衰减量曲线时,峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰在峰顶处的反射衰减量。

[0019] [发明效果]

[0020] 本发明的层叠片材显示高的电磁波屏蔽性。因此,能够很好地用作为电磁波屏蔽材料。就更优选的态样来说,通过制成交替层叠有导电性高的层与导电性低的层的层叠构成,会对特定的频率带域具有陡且高的电磁波屏蔽性。此外,即便是导电性材料的含量少、或为薄膜,与以往技术比较起来,也能够获得同等级别的电磁波屏蔽性。因此,可期待提高对于应用制品的成型追随性、片材的稳定生产。

附图说明

[0021] 图1是本发明的一形态的层叠片材的频率-反射衰减量曲线的模式图,用于说明峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的半值宽度、在峰顶处的反射衰减量。

[0022] 图2是与图1不同的形态的层叠片材的频率-反射衰减量曲线的模式图,用于说明峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的半值宽度、在峰顶处的反射衰减量。

[0023] 图3是与图1、2不同的形态的层叠片材的频率-反射衰减量曲线的模式图,用于说

明峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的半值宽度、在峰顶处的反射衰减量。

[0024] 图4是与图1~3不同的形态的层叠片材的频率-反射衰减量曲线的模式图,用于说明峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的半值宽度、在峰顶处的反射衰减量。

具体实施方式

[0025] 以下,针对本发明的层叠片材详细地进行说明。

[0026] 本发明的层叠片材是一种包含交替地层叠共计5层以上导电性不同的A层与B层而成的交替层叠单元的层叠片材,其中针对前述层叠片材,以反射衰减量为纵轴并以频率为横轴进行作图而求出频率-反射衰减量曲线时,峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰在峰顶处的反射衰减量(反射衰减量RL)必须为5dB以上。另外,频率-反射衰减量曲线可以通过后述的测定方法而求出。

[0027] 本发明的层叠片材包含导电性不同的A层与B层这样不同的层。构成A层、B层的材料,是透明/不透明、柔性/刚性、平坦/非平坦、有机(高分子)材料/无机(金属)材料等,无特别限定,但若考虑加工性,则优选为由显示柔性的有机高分子材料构成的基材。特别理想的是以热塑性树脂作为主成分。此处,所谓作为主成分是指:层仅由热塑性树脂构成,或是以热塑性树脂作为基质树脂、且导电性材料和磁性材料等其它材料被分散在树脂中的状态。

[0028] 此外,本发明的层叠片材中,也可以使用:使用热固化性树脂或光固化性树脂的硬涂层(hard coat)等。

[0029] 本发明的层叠片材中的A层与B层必须为导电性不同的层。再者,方便起见,且考虑后述的优选的层叠片材的形态,将导电性较低的层称为A层、较高的层称为B层。所谓A层与B层的导电性不同表示:A层、B层各层朝向层方向(片材的平面方向)上的导电性/绝缘性的指标也即表面电阻值是不同的。具体来说,所谓A层与B层的导电性不同表示:在将A层与B层的表面电阻值之中较高的表面电阻值设为 α [Ω/\square]、较低的表面电阻值设为 β [Ω/\square]时, α/β 为1.1以上。 α/β 优选为 10^2 以上,更优选为 10^5 以上,进一步优选为 10^9 以上。导电性/绝缘性的指标也即表面电阻值若低于 1.0×10^5 [Ω/\square]则会良好地展现电磁波屏蔽性,因此更优选为:A层的表面电阻值为 1.0×10^5 [Ω/\square]以上,B层的表面电阻值低于 1.0×10^5 [Ω/\square],并且显示前述表面电阻值的比。将A层与B层的导电性制成不同的层的方法并无特别限定。就使A层与B层的导电性不同的材料设计来说,较简便的是A层与B层由使基质含有导电性材料的组合物构成,但也可使用不同相对介电常数的材料作为基质的材料而由此将导电性制成不同,也可使含有的导电性材料的种类和/或含量不同而由此将导电性不同。虽在后面进行具体说明,但为了在特定频率带域中获得高的电磁波衰减量,重要的是将相对介电常数的数值控制在特定的数值范围,此时为了一面保持电磁波衰减量、一面调整反射衰减峰的频率至目标的频率带域,优选是能够细微地调整A层与B层的导电性的构成,为了使A层与B层的相对介电常数不同,最优选是使A层和/或B层含有导电性材料和/或磁性材料的形态。此处叙述时所谓的相对介电常数,是将真空下的介电常数(电气常数)作为基准时表示介电常数大小的无量纲量。以下,将相对介电常数简记为介电常数。

[0030] 再者,表面电阻值,意指在试样物的表面所求得的试样物的电阻值。可剥离A层与B层层叠的界面使界面露出而求得,但通过将各层切片而现出试样物的表面并进行测定,则能够简便地求得,并且能够再现性良好地求得。

[0031] 本发明的层叠片材,为了使峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰的衰减量显示高的数值,重要的是构成交替层叠单元的A层、B层之中显示高介电常数的层的设计。通常,在以往的单膜片材的技术来说,多是通过高浓度地含有存在于树脂中的用以提高介电常数的导电性材料和/或磁性材料而实现,或者是通过增厚片材厚度而实现。不过,若为本发明的层叠片材,则通过提高单侧的层的介电常数并降低另一侧的层的介电常数来设置介电常数的差,加上在介电常数高的层与介电常数低的层的层界面所产生的介电极化(偶极矩的产生)的效果,由此与包含相同重量浓度的导电性材料和/或磁性材料的单膜片材比较起来,可获得体积法则以上的介电常数提高效果。为了强力地引起这样的有助于介电常数提高的介电极化,要如何增大被交替地配置的A层与B层的介电常数的差,会成为重要的设计要点之一。使介电常数的差不同的方法如上述,可列举出用于A层、B层的树脂的种类、A层和/或B层含有的导电性材料和/或磁性材料含量的差,但就优选的形态来说为:A层或B层之中,仅单侧的层含有导电性材料,另一单侧的树脂是仅由不含导电性材料的树脂构成的形态。进一步优选的形态为:不含导电性材料的层是由介电常数低的树脂构成,而包含导电性材料的层作为树脂由显示高介电常数的树脂构成,同时进一步高浓度地含有导电性材料的形态。此外,如后所述,增加层的数量会增加引起介电极化的界面的数量,因此为优选,此外,缩小层的厚度能够增多每单位厚度的界面数量,因此优选。也即,从交替层叠单元的每单位厚度的A层与B层的界面数量来说,优选设为2面/100 μm 以上,再更优选设为5面/100 μm 以上,进一步优选设为10面/100 μm 以上,只要是层叠体的制造能够稳定实现,则上限无特别限制,但基于生产率的点一般来说是设为150面/100 μm 以下。此外,此时,将A层与B层的表面电阻值的比(A层/B层)设为 1×10^{10} 以上较好,优选设为 1×10^{12} 。

[0032] 就于本发明中能够很好地使用的显示柔性的有机高分子材料来说,尤其从片材的加工性和制膜性的观点来看会是良好的,因此优选为热塑性树脂。就热塑性树脂来说,可举例如:聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、聚(4-甲基戊烯)、聚异丁烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚乙烯基环己烷、聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(对甲基苯乙烯)、聚降冰片烯、聚环戊烯等为代表的聚烯烃系树脂、尼龙6、尼龙11、尼龙12、尼龙66等为代表的聚酰胺系树脂、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烷共聚物、乙烯/乙烯基环己烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/降冰片烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物等为代表的乙烯基单体的共聚物系树脂、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈等为代表的丙烯酸系树脂、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚2,6-萘二甲酸乙二酯等为代表的聚酯系树脂、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚烷二醇为代表的聚醚系树脂、二乙酰基纤维素、三乙酰基纤维素、丙酰基纤维素、丁酰基纤维素、乙酰基丙酰基纤维素、硝基纤维素为代表的纤维素酯系树脂、聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯等为代表的生物降解性聚合物,此外可以使用:聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯缩丁醛、聚缩醛、聚乙醇酸、聚碳酸酯、聚酮、聚醚砜、聚醚醚酮、改性聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚硅氧烷、四氟乙烯树脂、三氟乙烯树脂、三氟氯乙烯树脂、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯等。这些热塑性树脂能以1种单独利用,也能作为2种以上的聚合物混合物或者聚合物合金利用。通过实施成混合物或合金,能够获得从1种热塑性树脂无法获得的耐热性、粘度特性、在层间界面的密接性等。

[0033] 如前述,本发明的层叠片材,通过制成包含交替地层叠有导电性不同的层的交替层叠单元的层叠片材,在导电性不同的A层与B层的界面会引起介电极化,能够获得进一步提高电磁波屏蔽性的效果,因此构成各层的热塑性树脂的介电常数是重要的要素。因此,构成A层的树脂、与构成B层的树脂,优选为介电常数是不同的。具体来说,从介电常数低的树脂来说,优选为选定介电常数显示3.0以下的树脂,若考虑通用性和加工性、层叠性等,则优选选自聚烯烃系树脂(介电常数:2.0~2.3)、聚酯系树脂(介电常数:2.8~3.0)、聚碳酸酯(介电常数:2.9~3.0)、聚苯乙烯(介电常数:2.4~2.6)等热塑性树脂。这些树脂,尤其是被用于不含有导电性材料的层为更优选。

[0034] 在另一方面,作为能够优选地用于含有导电性材料的层的热塑性树脂,优选为介电常数高的,优选为选自:丙烯酸树脂(介电常数:3.0~4.5)、尼龙树脂(介电常数:3.5~5.0)、纤维素系树脂(介电常数:6.7~8.0)、乙烯基单体的共聚物系树脂(介电常数:3.0~8.0)、氟树脂(介电常数:4.0~8.0)、聚苯硫醚(介电常数:3.5~4.0)等。

[0035] 此外,使A层与B层的介电常数不同的方法,使用介电常数不同的材料作为树脂也能够实现,但通过使构成A层与B层的树脂相同但添加会赋予导电性的导电性材料而设置介电常数的差也能够实现。本发明的层叠片材如前述和后述那样,特征在于将导电性不同的A层与B层交替地层叠,设置A层与B层的介电常数差,由此能够利用在层界面产生的介电极化而提高电磁波遮蔽性能,而为了提高介电极化的效果,A层和B层的介电常数差越大越有效,而另一方面,为了提高反射衰减量,优选为介电常数较高的层(B层)被设计在后述特定的介电常数的范围内,且优选的是容易按照目标介电常数进行材料设计的构成。此介电常数的细微调整,以所添加的导电性材料的含量进行调整,相比于以构成层的树脂进行调整来的简便,所以满足这些的优选的层叠片材的形态优选是:介电常数较低的层(A层)由不含有导电性材料的层构成,且介电常数较高的层(B层)由含有导电性材料的层构成。进一步优选的形态是:构成A层的树脂由上述显示介电常数3.0以下的树脂构成,且构成B层的树脂由上述显示介电常数3.0以上的树脂构成并且含有导电性材料。

[0036] 本发明的层叠片材必须包含:交替地层叠有5层以上A层和B层而成的交替层叠单元。所谓交替地层叠,当为最外层具有A层的构成的情况中,是指按照A(BA) n 或者是A(BA) n B(n 为2以上的整数)的规则排列而层叠的状态。例如,具有A层/B层/A层/B层/A层的构成或者B层/A层/B层/A层/B层的构成的层叠片材,无论有无A层与B层以外的层,全部都符合包含交替地层叠共计5层以上A层与B层而成的交替层叠单元的构成。本发明的层叠片材只要具有层叠有A层与B层的交替层叠单元,则最外层为A层、B层、以及A层与B层以外的层中的任一者均可,两侧的最外层可为相同的层也可为彼此不同的层。此外,层叠片材所含的交替层叠单元的个数可为1个也可为多个,当为多个时,各个交替层叠单元可为相同构成或为不同构成的交替层叠单元。当使用多个交替层叠单元时,要实现对应于多个波长区域的电磁波遮蔽是容易的。也即,当叠合多个交替层叠单元而使用的情况中,使在不同频率带域具有峰顶的交替层叠单元彼此叠合而使用,这样易于同时屏蔽所期望的多个频率带域。

[0037] 就交替地层叠橡胶等弹性体树脂的手法来说,可举例如:通过将以不同的组成构成的2种类弹性体树脂进行轧延冲压而制作片材,并通过交替地叠合不同的片材而进行热压接,而获得层叠片材的方法。

[0038] 在另一方面,从交替地层叠热塑性树脂的手法来说,可举例如:将对应各层的热塑

性树脂和适当添加剂予以分配/分散混合而各自制备母料粒,将该母料粒使用2台以上的挤出机而分别从不同流路送出,并使用公知的层叠装置的多歧管(multi-manifold)型的进料模块(feed block)和静态混合器等来进行层叠的方法。尤其本发明的层叠片材,如后述那样,为了对特定频率显示高的电磁波衰减性能,优选层厚度的分散小且厚度整齐,因此为了实现高精度的层叠,优选使用具有微细狭缝的进料模块来形成层叠片材。此外,通过使用狭缝型的进料模块,导电性材料和/或磁性材料会按照树脂的层流而进行定向/分散,变得容易实现层叠片材的高介电常数化。当使用狭缝型的进料模块来形成层叠体时,变得能够通过使狭缝的长度和宽度变化来整顿压力的平衡而实现各层的厚度和其分布。此外,此处所谓狭缝的长度,是指在狭缝板内形成用以使A层与B层交替地流动的流路的梳齿部的长度。

[0039] 当制作使用了后者的热塑性树脂的层叠片材时,不同的2种热塑性树脂(方便起见将该热塑性树脂分别称为树脂A、树脂B)的熔融粘度优选为同等级,当熔融粘度大大地不同时,有时会在层叠界面产生树脂的层叠混乱(流痕),无法制作均匀的片材。由此,有时会导致各层的层厚度不均匀、以及其所伴随的各层的导电性变得不均匀,电磁波屏蔽性依层叠片材的位置而参差不齐。为了利用熔融挤出来成型均匀的层叠片材,优选为将树脂A或树脂B之中,固定温度(树脂A或树脂B之中,熔点较高的树脂的熔点+10°C)、固定剪切速度(100sec⁻¹)下熔融粘度较高的树脂的熔融粘度设为X[poise],并且将熔融粘度较低的树脂的熔融粘度设为Y[poise]的情况下,这些的比(X/Y)为 $1.0 \leq X/Y \leq 5.0$,更优选为 $1.0 \leq X/Y \leq 2.0$ 。此外,当热塑性树脂含有导电性材料作为填料时,会因高浓度地含有填料而产生依赖于剪切速度的熔融粘度变化(触变性),变得容易在树脂的层叠步骤中产生更强的流痕。此外,即便是仅使用热塑性树脂,烯炔树脂等、根据种类不同,有时会产生树脂的熔融粘度的剪切依赖,因此在层叠时容易产生流痕,且如果将容易产生触变性的树脂与填料组合则会产生更强的流痕。因此,从热塑性树脂来说,优选使用不易产生触变的树脂,具体来说,如果考虑导电性材料的混炼性等,则优选选自:烯炔系的共聚合树脂、尼龙树脂、聚酯树脂等。或者是:依照在显示较高导电性的层中添加导电性材料所产生的熔融粘度的剪切依赖性,而相应地在不含导电性材料的导电性较低的层中添加与导电性材料不同的粒子;使用烯炔等显示非牛顿性的树脂材料,以此等方法来成为熔融粘度的剪切依赖性相类似的特性的方法,在用以抑制层叠片材的流痕上也是有效的。

[0040] 本发明的层叠片材的层叠数必须为5层以上。为了获得多个可产生介电极化的界面,为了含有2层以上被低介电常数的层所围绕的高介电常数的层,在上述的规则排列的任一者中,为5层以上的构成也是必须的。在以往的单膜或者低层叠数物品中,如果不以高浓度添加导电性材料或不增厚片材的厚度则无法实现目标的电磁波遮蔽性,相对于此,通过以5层以上交替地进行层叠,而变得容易在导电性不同的层界面中获得介电极化所带来的效果。也即,通过介电极化、电流会变得容易在片材内部(尤其是层界面附近的区域)流通,电磁波所具有的能量会因导电性材料的阻挡而受耗损,能够获得具有高屏蔽性的电磁波屏蔽材料。再者,在固定厚度的层叠片材中增加层数,会使层叠片材每1层的层厚度变薄,且导电性材料和/或磁性材料变得容易在平行于面的方向上分散/排列,因此容易提高层叠片材的导电性/介电常数,能够将对单层物来说不高浓度地含有导电性材料和/或磁性材料的话则无法实现的导电性/介电常数,以低浓度来获得同等效果。在层叠片材内所含的交替层叠单元中A层与B层的层叠数的合计,优选为11层以上,更优选为31层以上,进一步优选为

101层以上。层叠数较多的,除了上述效果之外,当为相同厚度的层叠片材的情况下,通过增加层数,导电性材料间的距离会因层内的导电性材料的填充密度提高而变窄,所添加的导电性材料间的电子移动效率也会上升,因此作为电磁波吸收材料的效果会提高,而为优选。此外,由于层数多且一层的厚度越薄则每单位厚度所含的层数增加,因此介电极化的效果会提高,进而能够提高层叠片材的介电常数。层叠片材的层数虽不特别设上限,但当使用具有微细狭缝的进料模块时,会造成因层数增多而装置大型化所带来的制造成本增加。再者,根据填料的分散状态和形状、尺寸,在层叠数增多而1层1层的厚度变薄的情况下,有时也有以下情况:变得容易因粒子添加而产生触变性、因树脂流混乱而层厚度大大地参差不齐,导致原来的高遮蔽且陡的电磁波屏蔽性受损。从上述来看,从层叠数的上限来说,现实来说是2000层以下。

[0041] 本发明的层叠片材,除了交替地层叠有5层以上上述导电性不同的A层与B层的交替层叠单元以外,也能够以设置不同作用的层的形式来含有电磁波反射层或电磁波吸收层等。

[0042] 本发明的层叠片材,优选为含有导电性材料和/或磁性材料的电磁波吸收片材,但也能够组合可屏蔽宽广频率带域的电磁波反射层,而变成在广泛地屏蔽电磁波时能够更强力地仅屏蔽特定频率的层叠片材,也能够层叠片材最外表面设置用以进一步降低在表面的电磁波反射而显示低介电常数的新的层,变成进一步提高了电磁波吸收效果的层叠片材。为后者时,位于层叠片材最外表面的层的介电常数优选为4.0以下,更优选为3.0以下。此外,设置与空气层的阻抗显示相同阻抗的电阻层,来作为抑制表面反射的层,也是优选的。空气的阻抗为 377Ω ,满足这个电阻值的周知的电阻层可列举出:ITO等。

[0043] 本发明的层叠片材,以反射衰减量为纵轴并以频率为横轴进行作图而求出频率-反射衰减量曲线时,峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰在峰顶处的反射衰减量必须为5.0dB以上。所谓反射衰减量是:使电磁波入射于层叠片材,在电磁波入射面那侧放置检测器,且在与电磁波入射侧的面为相反侧的面放置可使前述电磁波全反射至入射侧的材料,测定从层叠片材返回的电磁波的强度,并从入射电磁波的强度与前述利用检测器检测到的电磁波的强度的比率($T[\%]$)的关系式而求得,反射衰减量 Γ 是以单位分贝(dB)表达。再者,反射衰减量的测定和峰顶的确定,通过记载于后述「反射衰减量测定」的方法求得。不过,只要是能够获得相同结果,使用不同装置系和程序/方法是无妨的。如果例示性地简洁记载则是:利用同轴导波管法或自由空间法,对于背面组合有利用铝等制作出的金属反射板的层叠片材照射电磁波,计测从层叠片材返回的电磁波的强度并进行算出。扫描频率而测定各频率的反射衰减量,在以反射衰减量为纵轴并以频率为横轴进行作图而得的频率-反射衰减量曲线中,有时可获得多个峰,其中着眼于峰强度(衰减量)为最大的反射衰减峰的衰减量。此处所称的峰顶,是指在考虑到反射衰减光谱的切线的斜率时,符号(斜率)由正反转为负,或者由负反转为正的位置,也即与平行于X轴的直线相接的点。在反射衰减峰处的反射衰减量,是如图1、2所示那样,当峰顶为一个时,是于该峰画基线,用显示峰顶的频率下峰顶的反射衰减量与基线间的反射衰减量的差来表示,在后文中,将反射衰减量峰在峰顶处的反射衰减量表示为反射衰减量 $RL[\text{dB}]$ 。此外,如图3那样,即便是基线的衰减量高的峰,在具有特异的峰顶的情况,读取该峰顶的基线与峰顶的衰减量的差。另一方面,在获得了具有包

含肩峰的多个峰顶的如图4那样的光谱时,则是相对于多个峰顶之中峰最高的峰顶的频率,以相当于峰顶的衰减量与包含多个峰顶的峰整体的基线间的衰减量的差来表示。

$$[0044] \quad \Gamma = -10 \log \left(\frac{T}{100} \right) \quad (1)$$

[0045] 这样表示的反射衰减峰的反射衰减量RL必须显示为5.0dB以上的数值。当基线的反射衰减量为0dB时,按照式(1)时,是与反射衰减量 Γ 同义,因此反射衰减量RL低于5.0dB,意指电磁波的穿透率高于30%。因此,反射衰减峰的反射衰减量RL低于5.0dB的层叠片材无法说是具备充分电磁波屏蔽性。本发明的层叠片材,在反射衰减量为最大的反射衰减峰处的反射衰减量RL,优选为15.0dB以上,更优选为20.0dB以上,进一步优选为30.0dB以上。当反射衰减量显示最大的峰顶的反射衰减量RL显示 30.0dB左右时,是指与峰前后的频率带域的电磁波屏蔽性比较起来,已入射的电磁波被屏蔽了99.9%,可说是具有非常高的电磁波屏蔽性。上限并无特别限制,但优选为100dB以下。再者,在峰顶处的反射衰减量为最大的反射衰减峰的反射衰减量RL超过5.0dB的频率带域的宽度,尽管显示陡且高的电磁波屏蔽性,仍在尽可能横跨宽广的频率带域时,能够降低层叠片材的厚度不均所带来的频率带域的变动,因此优选。具体来说,在峰顶处反射衰减量为最大的反射衰减峰的反射衰减量RL超过5.0dB的频率带域的宽度优选横跨1.0GHz频带以上,更优选为3.0GHz频带以上,进一步优选为5.0GHz频带以上。就上限来说,优选为20.0GHz频带以下。在峰顶处的反射衰减量为最大的反射衰减峰的反射衰减量RL,为了显示 5.0dB以上的高的数值,从层叠片材构成的观点来说,能够通过下述而实现:层叠数多、层厚度的厚度不均小、增厚片材整体的厚度等;从添加剂的观点来看,能够通过下述而实现:导电性材料和/或显示高导电性/磁性、增加这些的含有浓度等。

[0046] 本发明的层叠片材,将在反射衰减峰顶处的反射衰减量为最大的反射衰减峰的反射衰减量RL设为RL[dB]、显示该反射衰减量的频率设为 f [GHz]、层叠片材的整体厚度设为 t [mm]时,RL/(t×f) 优选为0.2以上15 以下。相对于以往技术,本发明的层叠片材有一个特征在于:通过采取交替地层叠介电常数低的层与介电常数高的层的形态,与以往的单膜或者低层叠数的片材比较起来,能够使片材厚度变薄并赋予成型性。该特征对于以任一频率带域为目标的片材均可适用。但是,由于厚度与频率的大小显示互偿(trade off)的关系,因此从显示相同介电常数的层叠片材的构成来说,将频率带域位移至高频侧时,理论上的厚度有变薄的倾向。由此,本发明层叠片材的超过体积法则的薄膜的效果无法仅以反射衰减量RL与厚度t的关系(例如RL/t等)来谈论,而重要的是频率f与层叠片材厚度t与反射衰减峰的反射衰减量RL此3要素的前述关系较以往技术更优异。RL/(t×f) 更优选为0.45以上12以下,最优选为0.75以上10以下。当RL/(t×f) 低于0.2时,反射衰减量RL低,有时无法获得能够作为电磁波屏蔽用途来使用的程度的充分电磁波屏蔽性能,或者虽然有电磁波屏蔽性,但厚度厚,无法显示超过体积法则的充分性能。当RL/(t×f) 高于15时,反射衰减量虽然高,但由于厚度过薄,因此有时会有导电性材料和/或磁性材料的高浓度添加所带来的层叠片材的层叠精度/制膜性劣化。为了使RL/(t×f) 满足优选的范围,通过组合下述要素而进一步提高效果:层叠片材的层叠数多且是产生许多介电极化的状态、层厚度不均少、导电性材料和/或显示高导电性/磁性、甚至是利用多种导电性材料而能够自由设计介电常数的构成、显示高介电常数的层的介电常数的实数部和虚数部满足后述介电常数关系。各要素

优选的条件如本说明书中说明的那样。

[0047] 本发明的层叠片材的反射衰减峰之中反射衰减量为最大的反射衰减峰优选存在于1~100GHz的频率带域。将本发明的层叠片材使用于以往导电反射技术或磁性吸收技术难以作为目标的高频用途的电磁波屏蔽用途时,优选于GHz频率带域具有最大的衰减峰。为此,最优选利用后述的导电性材料或者介电体材料来作为层叠片材含有的材料,形成介电吸收型的层叠片材。一般来说,为了要屏蔽相当于小于数GHz的频率带域的近场,可使用显示介电性的基材中含有以银、铜为代表的金属或以铁氧体为首的金属氧化物等磁性材料的片材,但目标瞄准GHz频带的高频率带域时,变得无法获得磁性材料所特有的被称为Snoek极限的高于特定频率的频率带域的磁性耗损,由于这样的特性,因此通常需要高浓度地含有磁性材料而进行覆盖。也有使用 ϵ 氧化铁等特殊材料的以往技术,但除材料高昂外,也要求高浓度地进行添加,因此与使用导电性材料的情况相比在成本/制膜性的观点较为逊色。通过熔融挤出制作层叠片材的情况来说,不可避免因高浓度地含有填料而产生的触变性,此外有时会因添加的磁性材料而导致挤出机金属部的缺损等。因此,当低浓度地含有填料并利用熔融挤出步骤来制作层叠片材时,为了在上述GHz频率带域获得电磁波屏蔽性,优选通过含有导电性材料或者导电性/磁性复合材料而借助电磁波吸收获得高频率带域的电磁波屏蔽性。在并用磁性材料而将数GHz的频率带域作为目标的情况,优选使用通过高磁导率而带来电磁波能量耗损的纵横比高的金属材料。通过将纵横比高的材料添加至层叠片材,能够实现对于以往单层的膜来说是困难的材料沿着面方向的排列,即便是GHz频率带域也能够制成显示屏蔽性的材料。纵横比能够以材料厚度方向的长度与平面方向的长轴的长度之比来表达,在将前者设为 t_1 ,并将后者设为 t_2 时,优选为将 t_1/t_2 变为0.001以上0.95以下,更优选为0.01以上0.1以下。如果将纵横比变为小于0.001,则由于磁性材料变得过薄的缘故,在复合和制膜过程中有材料变形/破损,变得无法获得磁性材料的效果的情况。

[0048] 本发明的层叠片材,优选至少其中一方最外表面的表面电阻值 $[\Omega/\square]$ 是 1.0×10^5 以上。在将层叠片材作为电磁波吸收片材来使用时,为了使电磁波效率很好地在层叠片材内传播,并使得电磁波具有的能量在层叠片材内耗损,优选的形态是抑制在空气层与层叠片材最外层的界面的电磁波的反射。当电磁波垂直入射时,在具有不同介电常数(ϵ)和磁导率(μ)的2个区域 X、Y的界面的电磁波的反射率R如式(2)所表示。当着眼于空气层与层叠片材最外表面的界面反射时,特别会受到空气层、层叠片材的最外层的介电常数(ϵ)以及磁导率(μ)的比的差的影响,但空气层的介电常数(ϵ)以及磁导率(μ)为1,因此要抑制电磁波反射,有效的是将层叠片材最外层的介电常数 ϵ 和磁导率 μ 的比变为接近1。具体来说,优选是以树脂作为低介电常数/低磁导率的材料而使导电性和磁导率成为与空气层接近的值,变为导电性材料与磁性材料均不含的形态。使用介电常数/磁导率作为绝缘性/导电性的指标,这是因为在本发明的层叠片材的情况中,对各层一个一个地进行测定是困难的,所以为了表达各层的绝缘性/导电性,优选使用大致表示相关关系的表面电阻值,在本发明中,是依据JIS规格使用三菱化学(株)制的高电阻率计和低电阻率计而测出的数值来表达。不易引起电磁波表面反射的导电性的指标,也即表面电阻值 $[\Omega/\square]$,优选显示 1.0×10^5 $[\Omega/\square]$ 以上,更优选为 1.0×10^9 $[\Omega/\square]$ 以上,进一步优选为 1.0×10^{13} $[\Omega/\square]$ 以上。将最外表面的表面电阻值变为上述范围的方法并无特别限定,可列举出:减少或者不含具有最外表面的层所含有的导电性/磁性材料和导电性聚合物成分的方法。表面电阻值显示 1.0×10^5

[Ω/\square]以上的层,只要在安装时是位于电磁波入射侧的层即可,且至少于单面有配置即可,但更优选为位于两侧的最外表面。为了使表面电阻值显示 1.0×10^5 [Ω/\square]以上,能够通过下述而实现:设计成位于表层的层所含有的导电性材料和/或磁性材料的添加浓度少,或者设计成不含作为树脂的显示导电性的聚合物或添加剂。

$$[0049] \quad R = \frac{\eta_Y - \eta_X}{\eta_Y + \eta_X} \quad \eta_X = \sqrt{\frac{\mu_X}{\epsilon_X}} \quad \eta_Y = \sqrt{\frac{\mu_Y}{\epsilon_Y}} \quad (2)$$

[0050] 再者, μ_X 和 ϵ_X 分别表示区域X的介电常数与磁导率, μ_Y 和 ϵ_Y 分别表示区域Y的介电常数与磁导率。

[0051] 本发明的层叠片材,优选在A层或B层含有导电性材料。导电性材料,可仅含有1种,也可并用多种导电性材料。

[0052] 导电性材料能够适当选自1次粒子的尺寸小且适于熔融挤出的有机碳系。当然,作为导电性材料也可不限于有机碳系材料,此外,也能够与后述的以有机碳系以外的无机成分作为主体的电磁波遮蔽材料和介电体材料并用而使用。如果仅使用以无机成分作为主体的电磁波遮蔽材料和介电体材料而利用挤出机进行层叠片材制膜,则为了获得导电性/磁性所带来的电磁波遮蔽性能,必须以高浓度来添加电磁波遮蔽材料,有因装置与导电性材料的金属彼此的摩擦等而产生材料粉碎、装置的缺损等问题的情况。因此,优选导电性材料之中至少1种是包含以碳作为主成分的有机碳系材料。所谓以碳作为主成分,是在构成导电性材料的全部元素中,碳的摩尔比占 50摩尔%以上,优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,特优选为95摩尔%以上。

[0053] 作为有机碳系的导电性材料,可以使用例如:乙炔碳黑、槽法碳黑、灯黑、热碳黑、科琴黑(Ketjen black)、炉黑等碳黑(球状碳);单层纳米管、多层纳米管、叠杯型纳米管等为圆筒状碳的纳米碳管;黑铅、石墨、石墨烯等扁平状碳,此外还有球状石墨、圆筒状石墨、碳微线圈、富勒烯、碳纤维(长纤维、短纤维)等。其中,为了利用层叠结构带来的粒子朝面方向排列的效果,并提高含有导电性材料的层的导电性,优选使用一次结构(线状的结构)容易发达的导电性碳黑。此外,为了不搞乱层叠构成并更强地形成朝向层方向的导电性通路,优选除了用结构可往任意方向发达的碳黑以外,还并用结构均匀且纵横比高的纳米碳管或扁平状碳等。尤其以材料的尺寸、厚度被控制在纳米等级的材料为优选,更优选使用碳黑、纳米碳管和石墨烯、石墨等。

[0054] 这是由于可获得已知为马克士威-华格纳效果的下述提高电磁波屏蔽性的效果的缘故:使纵横比高的导电性材料(包含所形成的高次结构)排列于该材料的长轴方向是略平行于层叠片材的表面的方向并使其包含于树脂基材(尤其是作为介电常数低的树脂而于先前例示出的聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸树脂、乙烯基单体的共聚物系树脂等热塑性树脂基材)中,并且在含有该导电性材料的树脂基材构成的层之中,使树脂基材被夹在导电性材料间,通过变为此形态,在导电性材料的层与树脂基材的层的界面形成许多微观的介电极化,提高电磁波屏蔽性。具体来说,通过利用层叠步骤所带来的层流或拉伸步骤,而将显示介电性的树脂基材所含的导电性材料变为下述形态:整齐地大致平行于片材平面方向而将这些的极化如平行板电容器那样呈并列并相对向的形态。由此,在照射电磁波而施加电场时,许多电荷变得容易积存在为介电体的基材与导电性材料界面,而能够提高层叠片

材内的导电性。结果,在电磁波入射时受到导电性材料的阻挡,而电磁波能量变得容易被转换为热能量,从结果来说,能够提高电磁波吸收所带来的屏蔽性。作为通过历经层叠步骤和拉伸步骤等而实现这样的形态所用的导电性材料,在先前叙述的材料之中,优选使用作为纵横比高的材料的圆筒形材料和扁平状材料、纳米碳管、DBP吸油量高的碳黑。

[0055] 作为可合适地使用于本发明的碳黑,可列举出:邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量[mL/100g]为150以上的碳黑。DBP吸油量[mL/100g]是显示碳黑结构的发达度的指标。此数值大的材料意指碳黑粒子彼此容易在直链上连接,由此在结构间存在许多空隙,因此即使以更少量的含量,导电通路也能够被形成并能够赋予导电性,因此优选。碳黑的DBP吸油量[mL/100g]更优选为250以上,进一步优选为350以上。如果碳黑的结构发达且导电通路形成了,则在受到电磁波的照射而产生电场时,电荷会积存在作为介电体的基材与导电性材料的界面,通过利用电磁波阻挡体也即导电性材料进行电磁波能量转换成热能量,而发挥电磁波吸收所带来的高的屏蔽性。DBP吸油量的上限并无特别限定,如果考虑在已分散于构成导电性材料的高分子材料中时会有结构被损坏的情况,则优选为800[mL/100g]以下。再者,DBP吸油量能够依照ASTM D 2414-79来测定。作为这样的导电性球状碳,可以使用乙炔碳黑、炉黑、科琴黑等市售的。

[0056] 作为可以使用于本发明层叠片材的以与前述导电性材料不同的无机成分作为主体的电磁波遮蔽材料,可以使用:银、铜、铁、镍、铬、铝、锌、锡等金属单质和这些的金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属硼化物、金属氧化氮化物、金属氢氧化物、金属氧化硼化物、金属羰基化合物(metal carbonyl)、有机金属配位化合物等。尤其是作为优选的成分,也可以使用:作为透明的导电性金属氧化物已知的氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO),作为不锈钢材料和有机金属配位化合物,也可以使用羰基铁、六氰基铁、胺基铁等。这些无机金属系的磁性材料也与前述碳材料的想法相同,优选使用延展过的扁平状材料,这是因为在本发明的层叠片材中能够进一步提高电磁波屏蔽性。

[0057] 再者,从使用于本发明的层叠片材的添加剂来说,也能够添加积存电荷的能力优异的介电体材料。介电体材料并不是具有下述效果的材料:对于所照射的电磁波给予阻挡并直接使电磁波所具有的能量耗损的效果。不过,如后述那样,为了遮蔽特定频率带域的电磁波,优选将层叠片材显示相对高的介电常数的层的介电常数的实数项 ϵ_h' 和虚数项 ϵ_h'' 控制在特定的范围,此时,通过不仅使用介电常数的实数项 ϵ_h' 和虚数项 ϵ_h'' 数值会配合添加浓度而有一起变动的倾向的导电性材料,还同时使用能够选择性地提高介电常数的实数项 ϵ_h' 的介电体材料,由此能够更高度地控制复介电常数(complex permittivity)的数值,因此优选。作为此处可利用的介电体材料,可列举出:具有钙钛矿结构或金红石型结构的氧化镁和氧化钛、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、锆钛酸铅(lead zirconate titanate)、氧化钛、氧化铁(铁氧体)、铋铁氧体(ferrite bismuth)等,但氧化钛、铁氧体、钛酸钡等是通用的并且显示高介电常数,因此优选。

[0058] 作为使用于本发明的层叠片材的电磁波抑制材料,优选并用前述有机碳系的导电性材料、以无机成分为主体的电磁波遮蔽材料、介电体材料之中2种类以上的材料来使用。这是由于,在将后述的显示高介电常数的层的介电常数控制到会显示高的电磁波衰减量的优选范围时,仅靠用单独的材料变更含有浓度,介电常数的实数项与虚数项的关系只在介电常数平面中显示线性行为,要控制在特定的范围会变得困难的缘故。于是,通过并用显示

与前述不同的介电常数的实数项与虚数项的线性关系的材料,变得能够在介电常数平面上2维地控制介电常数的实数项和虚数项,因此变得容易设计出衰减量更高的层叠片材。此时,可并用导电性材料彼此不同的材料,也可在导电性材料以外还并用以无机成分为主体的电磁波遮蔽材料或者介电体材料。尤其是,复介电常数高的氧化铁、钛酸钡、氧化钛、羰基铁等,能够不提高复介电常数虚数部的数值地提高实数部,通过与碳材料并用能够更剧烈地调整介电常数,因此能够优选地使用来作为第2材料。

[0059] 这些电磁波遮蔽材料的含量,从兼顾电磁波遮蔽性能与层叠片材本身的强度的观点来看,在将构成层叠片材的全部成分设为100质量%时,优选含有1重量%以上且低于15重量%。一般来说,在要获得高导电性时,导电性材料的含量必须增多,导电性材料的含量如果多则可获得高导电性,但在另一方面,制膜性/加工性会明显受损,片材本身有脆弱化的情况。相反地,导电性材料的含量如果过少,则有时会无法充分获得电磁波屏蔽性的效果,因此就导电性材料的含量来说,优选含有1重量%以上且低于15重量%。更优选为1.5重量%以上且低于10重量%,进一步优选为2重量%以上且低于5重量%。再者,在层叠片材包含多种电磁波抑制材料时,电磁波抑制材料的含量是将全部的电磁波抑制材料合并计算而算出的。

[0060] 本发明的层叠片材含有的导电性材料,如前所述,可仅存在于A层、B层的任1层,也可存在于A层与B层两者,而当A层或者是B层中,双方均含有导电性材料而成为导电性高的层时,在层叠片材各层的界面中无法充分地获得介电极化的效果,层叠片材整体会成为显示与单膜的电磁波屏蔽材料类似的效果,有时无法获得仅在所期望的频率的陡的电磁波屏蔽性。此外,由于位于表层的层的导电性/介电常数上升,因此产生电磁波的表面反射,层叠片材整体同浓度地含有导电性材料,如果与使得B层含有更多的导电性材料而得的层叠片材相比较,则有导电性材料所带来的电磁波吸收的效果降低的情况。因此,当变为具有A(BA) n 的重复单元的层叠片材时,优选在相当于表层的A层含有的导电性材料的量,是少于在不相当于表层的B层含有的导电性材料的量。更具体来说,优选为于A层所含有的导电性材料总含量之和相对于层叠片材整体的重量来说是1重量%以下,且于B层所含有的导电性材料的含量之和相对于层叠片材整体的重量来说是1重量%以上。进一步优选为,A层与B层的导电性材料的含量的差大,尤其是在A层不含导电性材料,仅B层包含导电性材料的形态。

[0061] 在本发明的层叠片材内中,在前述导电性材料/磁性材料/介电体材料以外,根据需要在不损害层叠片材原来特性的范围也可含有:分散剂、表面改性剂、润滑剂、交联剂、硫化促进剂、抗氧化剂、结晶核剂、阻燃剂、光吸收剂(紫外线吸收剂、色素、热线吸收剂等)、流动改质剂(塑化剂、增粘剂)、抗结块剂等。再者,只要层叠片材原来的特性未受损,这些成分可存在于A层、B层、A层和B层以外的层中的任一者。

[0062] 本发明的层叠片材,优选于至少其中一方的表层具有前述A层。通过将导电性低的A层设于表层,能够抑制介电常数高的B层带来的反射效果,并且使得照射到层叠片材的电磁波效率很好地穿透至层叠片材内,能够充分地发挥作为电磁波吸收片材的层叠片材的效果。将A层仅配置于表层单侧,还是配置于两侧,这可以借鉴将层叠片材作为电磁波吸收材料来使用时的实用性来适当选择。

[0063] 本发明的层叠片材的电磁波屏蔽性和频率带域可以利用式(3)、式(4)所示的阻抗 Z_{in} 、和通过其所算出的反射衰减量 Γ 而求得。此外,如从式所了解的, Z_{in} 以及 Γ 依赖于片

材整体的介电常数、磁导率和厚度。因此,为了以薄膜来实现高的电磁波遮蔽性能,介电常数的实数部 ϵ' 与磁导率的实数部 μ' 的积必须显示高的数值。再者,在式(3)和式(4)中,分别是 Z_0 表示大气的特性阻抗、 d 表示层叠片材的厚度、 λ 表示波长、 μ 表示层叠片材整体的磁导率、 ϵ 表示层叠片材整体的介电常数, Z_0 的值为 377Ω 。

$$[0064] \quad Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh i \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\epsilon \cdot \mu} \quad (3)$$

$$[0065] \quad \Gamma = -20 \log \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \quad (4)$$

[0066] 层叠片材整体的介电常数、磁导率,会影响到为了引起介电极化而交替地配置的A层与B层的介电常数的设计。具体来说,A层与B层的介电常数的差足够大,且将显示相对高的介电常数的层的介电常数的实数部 ϵ_h' 与虚数部 ϵ_h'' 加以控制,这对于电磁波屏蔽性的调整是极为有效的。在以特定的片材厚度对特定频率带域显示高的电磁波屏蔽性的区域,能够以式(3)和式(4)为基础而算出。再者,为了使层叠片材显示高的电磁波屏蔽性,A层与B层之中,介电常数相对高的层的介电常数的实数部 ϵ_h' 与虚数部 ϵ_h'' 优选满足(A)式或者是(B)式的关系式。

[0067] (A) $\epsilon_h'' \geq 1$, 并且 $0.17\epsilon_h' + 2.3 \leq \epsilon_h'' \leq 0.27\epsilon_h' + 3.3$

[0068] (B) $5 \geq \epsilon_h'' \geq 1$, 并且 $0.02\epsilon_h' + 1 \leq \epsilon_h'' \leq 0.07\epsilon_h' + 1.9$

[0069] 通过将介电常数相对高的层的介电常数的实数部 ϵ_h' 与虚数部 ϵ_h'' 控制在此范围,即便在片材厚度薄的情况下,也能够特定频率下实现高的电磁波屏蔽性。

[0070] 本发明的层叠片材的介电常数的实数部 ϵ' 、后述的虚数部 ϵ'' 以及磁导率的实数部 μ' 可以通过实施例的「介电常数测定」的项记载的方法而测定。再者,各层的介电常数的实数部、虚数部(ϵ_h' 、 ϵ_h'')可以通过上述方法和实施例的「各层的介电常数的算出」记载的方法而测定。如果简洁地说明则为:配合要测定的频率来使用导波管或者透镜天线的夹具,从电磁波产生装置发射的电磁波入射到已设置于导波管内或者是透镜天线间的试样时的电磁波的反射/传输特性,可通过依照已知的S参数法而计算出。再者,作为测定装置和计算机软件,只要是能够测定和计算,就无特别限制,例如可以使用于实施例记载的装置和随附这些装置的计算软件等。此情况,介电常数的实数项 ϵ' 、虚数项 ϵ'' ,可以通过读取由计算机软件自动计算的值得求得。

[0071] 控制介电常数相对高的层的介电常数的实数部 ϵ_h' 与虚数部 ϵ_h'' 以满足上述(A)式或者是上述(B)式的关系式的方法,可举例如:使用DBP吸油量显示后述范围的碳黑作为导电性材料、或使用钛酸钡或氧化铁氧体、氧化钛作为介电体材料、或使用羰基铁作为磁性材料,并利用为纵横比高的导电性材料的石墨或石墨烯等使介电常数提高。尤其是为了满足(A)式,要求一起提高介电常数的实数部 ϵ_h' 与虚数部 ϵ_h'' ,因此优选使用碳黑,而为了满足(B)式,介电常数的虚数部 ϵ_h'' 要求是低的,因此能够通过将钛酸钡和铁氧体、氧化钛等介电体材料,以及黑铅和石墨烯等纵横比高的导电性材料以至少1种、单独或者并用来实现。进一步,通过变为下述形态也能够实现:使用后述的拉伸方法来将每1层的层厚度弄薄、或通过具有狭缝的进料模块来增加多层层叠片材的层数,并将导电性材料和/或磁性材料在片材的面方向上分散/定向。

[0072] 本发明的层叠片材,优选峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的半值宽度 $f \Delta$

[GHz]与峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的峰顶的反射衰减量 RL [dB]的比 $RL/f \Delta$ 是5.0以上。 $RL/f \Delta$ 是表示反射衰减峰的陡度的指标,通过将 $RL/f \Delta$ 设为这样的范围,在安装于电子设备和通讯设备等时能够变为只会屏蔽所期望的电磁波区域的材料。 $RL/f \Delta$ 能够通过缩小A层和/或B层的层厚度的不均、或树脂的组合、使用高DBP吸油量或高纵横比的材料作为导电性材料、增加层叠数等而增大导电性高的层与导电性低的层的介电常数的差而提高,这些比 $RL/f \Delta$,更优选为10.0以上,进一步优选为20.0以上。在成为最大的反射衰减峰处的 $RL/f \Delta$ 低于5时,意指如以往物那样,会对宽广的频率带域进行电磁波屏蔽的材料,在要仅使特定频率的电磁波衰减的情况下,有导致在不期望的频率带域的电磁波屏蔽的情况。成为最大的反射衰减峰的 $RL/f \Delta$ 的上限值无特别限制,但陡度非常高时,有时稍微的层叠片材厚度变化和导电性材料的浓度变化,导致峰顶位置敏感地位移时,有变得无法获得所期望的电磁波屏蔽性的可能性。因此,在成为最大的反射衰减峰处 $RL/f \Delta$ 优选显示低于200。半值宽度也依赖于峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰频率,但半值宽度较小的作为能够仅截切特定频率的本发明的层叠片材是优选的,具体来说,半值宽度 $f \Delta$ [GHz]优选为10.0以下,更优选为5.0以下,进一步优选为2.0以下。

[0073] 再者,在本发明的层叠片材中,峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的峰顶的频率由显示导电性的层的介电常数/磁导率决定,因此不仅能够通过导电性材料的种类和含量,也能够通过交替层叠的导电性不同的A层、B层的厚度而进行控制。电子设备、通讯设备、交通工具,依其用途而想衰减的频率、不想衰减的频率是不同的,本发明的层叠片材由于能够容易地控制要进行电磁波遮蔽的频率,因此能够合适地使用于电子设备、通讯设备、交通工具。

[0074] 本发明的层叠片材,将B层的层厚度的平均值设为 tB [mm]、标准偏差设为 $tB\sigma$ [mm]时的变异系数 $tB\sigma/tB$ 优选为0.3以下。如前所述,A层是位于表层的构成,当为表面电阻值高于B层的层时,显示导电性的B层会成为承担电磁波吸收所带来的电磁波屏蔽的主要的层,但当这些层的厚度在各层间有参差时,每个层的介电常数是不同的,而使得可获得屏蔽性的电磁波的频率发生参差。如果使显示导电性的B层的厚度整齐而变异系数 $tB\sigma/tB$ 成为上述范围,则由于介电常数显示固定的值的层叠合,因此能够使电磁波屏蔽性显现出陡性,并能够在高的电磁波衰减量下获得频率选择性,故为优选。显示层厚度的参差的变异系数 $tB\sigma/tB$ 优选为0.2以下,更优选为0.1以下。当是由热塑性树脂构成的层叠片材时,并不是使用混合机来增加层叠数,而是能够通过使用狭缝型的进料模块来降低变异系数。作为变异系数 $tB\sigma/tB$ 的下限无特别限制,但对照层叠片材的生产率的话,变为0.01以上是实用的。

[0075] 此外,本发明的层叠片材的A层虽没有关于层厚度的限制,但如果成为比B层内所含的导电性材料存在的距离还薄的层时,无法获得在显示介电性的A层与显示导电性的B层之间宏观的介电极化的效果,有电磁波耗损降低的情况。因此,在将A层的平均厚度设为了 tA [mm]时,设计为 $tA \geq tB$,这样能够确实地将邻接的B层之间充分隔开而为优选。

[0076] 就本发明的优选的形态来说,可列举出:具有前述的层叠片材与反射板的电磁波屏蔽体。反射板是具有会反射电磁波的功能的板状的材料,通过组合至层叠片材的与电磁波入射面相反的面,会成为使得电磁波在层叠片材内往返的形式,因此能够提高电磁波吸收效率。在另一方面,在将反射板配置于前面时,下述形态也是可能的:使得一定程度的电磁波在反射板表面反射,并在层叠片材内将穿透的一部分的电磁波陡地屏蔽的形态。为了

充分活用本发明的层叠片材的电磁波吸收特性,更优选为前者的构成。

[0077] 反射板是能够反射电磁波即可,对构成材料无特别限定。就构成材料来说,可举例如:铝、铜、铁、金等金属、不锈钢等合金、碳膜等。该反射板是含有金属或合金而成的,或者是含有碳而成即可,对形状和厚度没有限定。形状应配合所应用的材料,可以为平面、曲面、半球等板状。

[0078] 作为反射板的例子,可列举出:包含金属、合金、碳的板式反射板;在分子薄膜、片材、板等表面形成有由金属、合金、碳构成的膜的层叠型的反射板;使在分子薄膜、片材、板等的内部分散有金属、合金、碳的复合型的反射板;在分子薄膜、片材、板等的内部包含由金属、合金构成的网状体的复合型反射板等。此外,对本发明来说,当各用途中的支撑体、框体等包含有金属、合金、碳等时,也能够照原样利用来作为反射板。

[0079] 就本发明的优选的形态来说,可列举出于下述目的而具有前述的层叠片材或前述电磁波屏蔽体的电子设备、通讯设备:防止在4G/5G通讯、无线LAN、防撞(ITS)雷达等所利用的电磁波所带来的虚像,降低来自计算机、手机电话、无线电、医疗设备、车辆保险杠等框体的内部具备的电子设备的电磁波的辐射,防止来自邻接的设备的辐射所导致的装置错误动作等。此外,只要是利用GHz频带的频率的电子设备或者是通讯设备即可,可以不限于上述而搭载本发明的层叠片材来使用。

[0080] 进一步,作为本发明优选的形态,可列举出:具有前述层叠片材或前述电磁波屏蔽体的车辆和飞机、船舶等移动机构、建筑物、隧道或护栏、高速公路、桥梁、铁塔等结构物的壁面、电信、电话等通讯设施等的交通工具。就应用本发明的层叠片材的方法来说,可以使用直接经由粘合剂等,或者是经由其它的片材、屏蔽板、面板等而贴附至地板、天花板、壁、柱等结构物等的方法。此外,也可以使用为了防范来自外部的电磁波堵塞/噪声所带来的影响的屏蔽室的壁材和窗材。

[0081] 其次以下说明本发明的层叠片材的交替层叠单元的优选的制造方法。不言而喻,本发明并不被用来解释为限于以下说明的例子。

[0082] 下面叙述交替层叠单元的制造方法的一例,其是利用橡胶或热塑性弹性体等作为基材的基底聚合物的情况。在基底聚合物中掺混规定量导电性材料,并利用揉捏机或班伯里混合机、粉碎混合机(mill mixer)、辊压机、喷射磨机(jet mill)、球磨机等公知的装置进行混炼并使其含有,而制作含导电性材料的聚合物。将单一的基底聚合物或者是制作出的含导电性材料的聚合物,分别通过批次冲压(batch press)进行轧延和熔融挤出,成型为所期望厚度的片材。其后,使制作出的对应于A层的片材,还有对应于B层的片材叠合,并利用冲压或层合,获得所期望的层叠而成的交替层叠单元。熔接温度也取决于使用的树脂,但优选为150°C~400°C的温度范围,更优选为250~380°C。

[0083] 下面叙述在本发明中使用可优选使用的显示柔性的热塑性树脂的情况的交替层叠单元制造方法的一例。将以料粒的状态准备的热塑性树脂以及规定量的导电性材料在使用双轴挤出机的混炼之后,以肠状挤出,并在水槽内冷却之后,以芯片切割机(chip cutter)进行截切而形成了含导电性材料的母料粒。此时,导电性材料可与树脂一起进行干式混合之后,借着加料漏斗来进行计量进料,也可从挤出机的任意位置使用侧面进料器来侧面进料至经熔融的树脂中。能够配合使用的导电性材料的比重和形状来适当选择。

[0084] 构成A层以及B层的各个热塑性树脂是在热风中或者真空下进行了干燥之后,被供

至各自的挤出机。在挤出机中被加热熔融至熔点以上了的各树脂,利用齿轮泵等以均匀的挤出量被吐出,并通过过滤器等而除去异物和改性的树脂等。这些树脂经由能够层叠为所期望的层叠数的多层层叠装置,通过模头成型为目标的形状后,被吐出为片材状。从模头吐出的片材被挤出到浇铸鼓轮(casting drum)等的冷却体上,并通过被冷却固化而获得了浇铸片材。此时,因浇铸片材本身会显示导电性,因而优选从狭缝状、点状、面状的装置吹出空气而使密接于浇铸鼓轮等冷却体并急速冷却固化的方法、或者是利用夹持辊使密接于冷却体而使急速冷却固化的方法。

[0085] 作为多层层叠装置,如前述可以使用多重歧管模或进料模块或静态混合器等,但尤其是为了效率好地获得本发明的多层层叠结构,优选使用具有微细狭缝的进料模块。如果使用这样的进料模块,则由于装置不会极端地大型化,因而因热劣化所带来的异物产生量少,且在层叠数极端地多时,高精度的层叠也变得可能。此外,与以往技术相比较,宽度方向的层叠精度也格外地提高。此外,对于该装置来说,由于能够以狭缝的形状(长度、宽度)来调整各层的厚度,因此变得能够实现任意的层厚度。此外,也能够合适地利用下述方法:在通过进料模块形成了层叠体后,经由静态混合器进行叠合以使得层叠数倍增来增加层叠数的方法。此情况,由于叠合而成的各层叠体的层厚度会成为完全相同的缘故,适合于优选层叠厚度整齐的本发明的思想。

[0086] 所获得的浇铸片材,根据需要,能够接着在长边方向和宽度方向上进行双轴拉伸。拉伸是可逐次地进行双轴拉伸,也可同时地进行双轴拉伸。此外,也可进一步在长边方向和/或宽度方向进行再拉伸。

[0087] 首先,针对逐次双轴拉伸的情况进行说明。在此处,所谓往长边方向的拉伸,是指用以对片材给予长边方向的分子定向的拉伸,通常是通过辊的圆周速度差而施行,能以1阶段进行,也可使用多根的辊对而多阶段地进行。拉伸的倍率会依树脂的种类而不同,但通常优选使用1.1~15倍,特优选使用1.5~4倍。此外,作为拉伸温度,优选设定在构成交替层叠单元的树脂的玻璃化转变温度~玻璃化转变温度+100°C的范围内。

[0088] 对于如此进行所获得的沿着长边方向被拉伸过的交替层叠单元,根据需要施以电晕处理或火焰处理、等离子体处理等表面处理,能够形成底涂层,该底涂层用以提高与层叠在上部的膜的密接性。在线涂覆(in-line coating)的步骤中,底涂层可涂布于单面,也可同时涂布于两面、或也可一面一面地按顺序涂布在两面上。

[0089] 所谓宽度方向的拉伸,是用于对片材给予宽度方向的定向的拉伸,通常是使用拉幅机、以夹子一边夹持片材的两端一边移送,从而在宽度方向上伸长。作为拉伸的倍率,依树脂的种类而不同,但通常优选使用1.1~15倍,特优选使用1.5~6倍。此外,作为拉伸温度,优选为构成交替层叠单元的树脂的玻璃化转变温度~玻璃化转变温度+120°C。将如此进行而双轴拉伸过的交替层叠单元在拉幅机内进行拉伸温度以上且熔点以下的热处理,并均匀地缓慢冷却后,冷却至室温而卷取。此外,根据需要,为了赋予低定向角和片材的热尺寸稳定性而在从热处理进行缓慢冷却时,也可在长边方向和/或者宽度方向上并用松弛处理等。

[0090] 接下来,针对同时双轴拉伸的情况进行说明。在同时双轴拉伸的情况中,对于所获得的浇铸片材,根据需要施以电晕处理或火焰处理、等离子体处理等表面处理,也可通过在线涂覆而赋予易滑性、易粘接性、抗静电性等功能。在在线涂覆的步骤中,易粘接层可涂

布于交替层叠单元的单面,也可同时或者一面一面地按顺序涂布于交替层叠单元的两面。

[0091] 然后,将浇铸片材引导至同时双轴拉幅机,并且一边利用夹子夹持片材的两端一边进行移送而同时地在长边方向与宽度方向进行拉伸。就同时双轴拉伸机来说,有集电弓(pantograph)方式、螺杆方式、驱动马达方式、线性马达方式,但优选为能够任意地变更拉伸倍率,且能够在任意的场所进行松弛处理的驱动马达方式或者是线性马达方式。拉伸的倍率依树脂的种类而不同,通常,面积倍率优选使用2~50倍,特优选使用4~20倍的面积倍率。拉伸速度可为相同速度,也可在长边方向与宽度方向上以不同的速度进行拉伸。此外,从拉伸温度来说,优选为构成交替层叠单元的树脂的玻璃化转变温度~玻璃化转变温度+120℃。

[0092] 如此进行同时双轴拉伸过的交替层叠单元,为了赋予平面性、尺寸稳定性,优选接着在拉幅机内进行拉伸温度以上熔点以下的热处理。在该热处理时,为了抑制在宽度方向上的主定向轴的分布,优选在刚要进入热处理区之前和/或刚进入热处理区之后瞬间地在长边方向上进行松弛处理。如此进行而被热处理过之后,均匀地缓慢冷却后,冷却至室温而卷取。此外,根据需要,在从热处理进行缓慢冷却时,也可在长边方向和/或者宽度方向进行松弛处理。在刚要进入热处理区之前和/或刚进入热处理区之后瞬间地在长边方向上进行松弛处理。

[0093] 制作出的交替层叠单元,为了获得所期望的电磁波屏蔽性,可将相同的交替层叠单元彼此,或具有不同厚度、组成的交替层叠单元彼此经由接合片材、粘合片材、双面胶带等而贴合。

[0094] 进一步,出于提高电磁波穿透性、或引起电磁波反射等目的,可以在交替层叠单元的最外表面层叠介电常数不同的层。此时,可涂布含有显示适合导电性/磁性的材料的涂覆层,也可经由粘合片材等而层叠不同的树脂层/网眼层等,也能够利用下述来层叠树脂/金属层:被用作薄膜金属被覆技术的,溅镀(平面或旋转磁控管溅镀等)、蒸发(电子束蒸发等)、化学蒸镀、有机金属化学蒸镀、等离子体强化/支持/活化化学蒸镀、离子溅镀等。

[0095] 以下,依照实施例对本发明进行说明,但本发明并不被解释为限定于这些实施例。各特性是通过以下手法进行测定的。

[0096] (特性的测定方法和效果的评价方法)

[0097] 在本发明中的特性的测定方法、和效果的评价方法如下。

[0098] (1) 层厚度、层叠数、层叠结构

[0099] 层叠片材的层构成,是配合构成层叠片材的各层的层厚度,针对使用切片机而切出截面的样本,通过微分干涉显微镜观察或者透射式电子显微镜(TEM)观察而求得。在前者中,更具体来说,当构成层叠片材的各层的厚度为1 μm 以上的情况来说,使用Leica公司制的微分干涉显微镜“DMLBHC”,以倍率1000倍(目镜10倍、物镜100倍)的条件来观察层叠片材的截面,拍摄截面照片,测定了层构成和各层厚度。测长是使用粒径分析软件“Macview”(MOUNTECH公司制),层厚度的测定是计测了对比差能够明确地判别的层界面间的垂直距离。任意计测5处的数据,使用各层厚度的平均值作为实测数据。粒子长径是计测在影像内所确认的粒子所形成的高阶结构的最长的距离合计100点,使用平均数据。针对后者的透射式电子显微镜(TEM)观察来说,使用透射式电子显微镜H-7100FA型(日立制作所(株)制),以加速电压75kV的条件观察层叠片材的截面,拍摄截面照片,测定层构成和各层厚度。再者,

依情况来说,为了获得高对比度,有使用 RuO_4 或 OsO_4 等的染色技术。此外,按照在被导入至1片影像中的全部的层之中厚度最薄的层(薄膜层)的厚度,当薄膜层厚度低于50nm的情况以10万倍来实施观察,当薄膜层厚度为50nm以上且低于500nm的情况以4万倍来实施观察,为500nm以上的情况以1万倍的放大倍率来实施观察,并确定出层厚度、层叠数、层叠结构。此外,所获得的影像之中,读取在特定截面中的B层的各层的厚度,算出层厚度的平均值以及标准偏差。算出在不同5处截面中的B层的层厚度的平均值以及标准偏差,并采用5处计算值的平均作为平均值 $t_B[\text{nm}]$ 、标准偏差 $t_{B\sigma}[\text{nm}]$ 。

[0100] (2) 反射衰减量测定

[0101] 配合测定频率带域,如下述那样变更测定单元而实施测定。此外,基于所获得的结果求得以反射衰减量为纵轴,以频率为横轴所作图的频率-反射衰减量曲线。

[0102] (2-1) 1GHz ~ 40GHz的频率带域

[0103] 使用Agilent Technologies(株)制的向量网络分析仪(vector network analyzer)(E8361A),计测层叠片材的反射衰减量。0.5GHz ~ 18GHz的频率带域使用外径 ϕ 7mm、内径 ϕ 3.04mm的环状的同轴导波管来进行测定,而18 ~ 26.5GHz的频率带域使用 $4.32\text{mm} \times 10.67\text{mm}$ 的长方形的矩形导波管来进行测定,26.5 ~ 40GHz的频率带域使用内部形状为 $3.56\text{mm} \times 7.11\text{mm}$ 的长方形的矩形导波管来进行测定。测定时频率的节宽(stride)设定为使得在各频率带域中能够以200个频率测定而进行了测定。在为试样的层叠片材的背面设置3mm的铝金属板,变为下述状态:在没有层叠片材所带来的电磁波吸收的状态下入射的电磁波会全反射的状态。使用 S_{11} 的S参数值来分析了反射衰减峰,该 S_{11} 表示反射的电磁波相对于入射的电磁波的强度比。

[0104] (2-2) 40 ~ 110GHz的频率带域

[0105] 对于150mm见方的层叠片材,使铝金属板贴合于背面,制作出测定样本。使用KEYCOM公司制的透镜天线方式斜入射型的电磁波吸收体(电磁波吸收材料)/反射衰减量测定装置LAF-26.5B,依据JIS R 1679,以斜入射 15° 照射电磁波,并对于33 ~ 50GHz(WR-22)、50 ~ 75GHz(WR-15)、75 ~ 110GHz(WR-10)的各频率带域测定反射衰减量。再者,通过该测定方法也能够获得33 ~ 40GHz的频率带域的值,但在33GHz以上低于40GHz的频率带域中的反射衰减量使用了在(2-1)的测定数据。

[0106] (3) 介电常数测定

[0107] 对于层叠片材,每个测定频率是如下述那样变更测定单元/测定方法来进行分析。

[0108] (3-1) 1GHz ~ 40GHz频率带域

[0109] 使用了Agilent Technologies(株)制的向量网络分析仪(E8361A)。分别地,0.5GHz ~ 18GHz的频率带域使用外径 ϕ 7mm、内径 ϕ 3.04mm的环状的同轴导波管,而18 ~ 26.5GHz的频率带域使用 $4.32\text{mm} \times 10.67\text{mm}$ 的长方形的矩形导波管,而26.5 ~ 40GHz的频率带域使用内部形状为 $3.56\text{mm} \times 7.11\text{mm}$ 的长方形的矩形导波管。将层叠片材样本进行打孔加工,并且垂直地插入至前述各导波管的内部来进行测定。测定时的频率的节宽设定成在各频率带域中能够以200个频率测定。复介电常数使用装置附属的分析软件N1500A-001进行分析。

[0110] (3-2) 40 ~ 110GHz频率带域

[0111] 使用150mm见方的层叠片材。使用利用了KEYCOM公司制的频率变化法的透镜天线

方式的相对介电常数/衰减量测定装置LAF-26.5A,对于 33~50GHz (WR-22)、50~75GHz (WR-15)、75~110GHz (WR-10)的各频率带域测定复介电常数。再者,通过该测定方法33~40GHz的值也被测定,但在33GHz以上且低于40GHz的频率带域中的复介电常数使用了在(3-1)中的测定数据。

[0112] (4) 表面电阻值测定

[0113] (4-1) 高电阻值测定

[0114] 对于电阻值高的区域($1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{13} [\Omega/\square]$)来说,使用三菱化学(株)制的高电阻率计Hiresta-UP (MCP-HT450)进行计测。对于已截切为10cm 正方的层叠片材的表面,按压URS探头 (MCP-HTP14),并依据JIS K6911 (1995)测定电阻值。一边使测定位置变化一边以试样数5进行测定,并使用所获得的5个测定值的算术平均值。

[0115] 此外,计测内层的表面电阻值时利用透射式电子显微镜确认到的最外层的厚度量,并利用研磨装置研磨了表面后,按压探头进行计测。

[0116] (4-2) 低电阻值测定

[0117] 对于电阻值低的区域($1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{-1} [\Omega/\square]$)来说,使用三菱化学(株)制的低电阻率计Loresta-EP (MCP-T360)来进行计测。对已截切为10cm正方的层叠片材的表面,按压ASP探头 (MCP-TP03P),依据JIS K 7194来计测电阻值。一边使测定位置变化一边以试样数5进行测定,使用所获得的5个测定值的算术平均值。

[0118] (5) DBP吸油量

[0119] 将层叠片材溶解于基材的树脂可溶解的溶剂,对于经萃取/分离出的碳系导电性粒子,利用Brabender公司制的吸油计 (absorptometer) C型,依据ASTM D2414-79进行计测。一边以转速125 [min^{-1}]将投入于混合机内的碳系导电性粒子进行混炼,一边以4 [mL/min]的滴加速度滴加DBP,读取基于所获得的粘度曲线所分析出的DBP吸油量。

[0120] (6) 各层的介电常数的算出

[0121] 制作能够将层叠片材的构成取代为等价电路的情况的阻抗通过代入A层和B层的介电常数、磁导率、层厚度的值而算出的宏软件,并使用。通过将所获得的阻抗 Z_{in} 代入至无反射条件式与基于反射衰减量的式(4),并将算出反射衰减量 Γ 的计算变为横跨固定的频率带域而连续地计算的宏。然后,以使得与利用(2)项记载的手法测定出的反射衰减光谱一致的方式,设定各层的介电常数和磁导率,读取反射衰减光谱最近似时的介电常数/磁导率,确定了各层的介电常数/磁导率。再者,当介电常数的计算困难的时候,以与实施例的显示相对高介电常数的层相同的组成制作单层片材,并通过使用前述的向量网络分析仪 (vector network analyzer) 的频率变化法,确定显示穿透衰减量的最小值的频率。该最小值由于是穿透片材厚度的执行波长 (effective wavelength) $1/2$ 的整数倍,求出了介电常数。即便是以利用KEYCOM公司频率变化法进行的自由空间测定的介电常数测定系统 (Model No. DPS10) 的附属软件 (SFW05) 也能够确定到同值。

[0122] [实施例]

[0123] (实施例1)

[0124] 使用100重量份三井化学(株)制的乙烯-丙烯-三元聚合物橡胶来进行冲压成型,制作出厚度0.5mm、200mm见方的片材A。另一方面,对90重量份三井化学公司制的乙烯-丙烯-三元聚合物橡胶,掺混10重量份一次粒径为40nm、DBP吸油量360的碳黑(球状碳)导电性

材料,使用二辊轧机来进行混炼,来制备出含有导电性材料的橡胶之后,将该含有导电性材料的橡胶进行冲压,而制作出厚度0.5mm、200mm见方的片材B。通过将上述橡胶成型片材,按片材A、片材B、片材A、片材B、片材A的顺序在250℃下进行热压接而成为5层重叠,获得了层叠为5层的厚度2.5mm的层叠片材。使用该层叠片材进行反射衰减量测定,结果、具有峰顶的频率为30GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该峰顶的反射衰减量为12dB,其半值宽度为2GHz。

[0125] (比较例1)

[0126] 对96重量份三井化学(株)制的乙烯-丙烯-三元聚合物橡胶,掺混4重量份于实施例1使用过的一次粒径为39.5nm、DBP吸油量360的球状碳导电性材料,使用二辊轧机进行混炼,制备出含有导电性材料的橡胶后,将含有导电性材料的橡胶进行冲压,并成型为厚度2.5mm、200mm见方的片材状而制作出单膜片材。

[0127] 进行了反射衰减量测定,结果与实施例1相比,峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰的峰顶的频率带域与实施例1相同,但反射衰减峰顶的反射衰减量为7dB,且其半值宽度达5GHz而频率带域广,是弱的反射衰减峰。

[0128] (实施例2)

[0129] 对于90重量份显示熔体流动速率30的均聚聚丙烯树脂,掺混10重量份于实施例1使用过的球状碳系导电性材料,并使用该导电性材料以侧面进料被供给的双轴挤出机来进行混炼,制作出导电性母料粒。

[0130] 使用显示熔体流动速率30的均聚聚丙烯树脂作为于A层侧使用的树脂,并使用前述导电性母料粒作为于B层侧使用的树脂。将准备好的聚丙烯树脂和导电性母料粒分别投入双轴挤出机,在各自的双轴挤出机中以270℃进行熔融混炼。在各自的双轴挤出机中的混炼条件是将相对于吐出量的螺杆转速设为0.7。接着,使被挤出的树脂在9个多歧管型的进料模块中合流,变为层叠比1.0的在厚度方向上交替地层叠有9层的厚度1mm的交替层叠单元。所获得的交替层叠单元,其构成为总计5层A层、总计4层包含导电性材料的B层,并通过透射式电子显微镜观察确认了在厚度方向上交替地层叠。此外,层厚度是越接近厚度方向的中央则厚度变得越大,各层的厚度的参差是大的。

[0131] 经由厚度25μm的粘合片材而使制作出的2片交替层叠单元贴合,而变为了含粘合层在内合计19层的层叠片材。进行了反射衰减量测定,结果具有峰顶的频率为26GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该峰顶的反射衰减量为16dB,半值宽度为2GHz。

[0132] (比较例2)

[0133] 相对于95重量份在实施例2使用过的显示熔体流动速率30的均聚聚丙烯树脂,含有5重量份在实施例2使用过的球状碳导电性材料,制作导电性母料粒,并将这个导电性母料粒作为A层和B层的树脂而分别投入于在实施例2使用过的双轴挤出机,以与实施例2同样的条件来制作A层与B层的交替层叠单元,制作出A层与B层以相同材料构成的厚度1mm的拟似单膜片材(在表中记为仅由A层构成)。进行了反射衰减量测定,结果具有峰顶的频率为65GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该峰顶的反射衰减量为11dB,半值宽度为10GHz。

[0134] (比较例3)

[0135] 经由厚度25μm的粘合片材使2片在比较例2制作出的拟似单膜片材(在表中记为

仅由A层构成)贴合,由此变为了2层拟似单膜片材、1层粘合层的合计3层的层叠片材。进行了反射衰减量测定,结果具有峰顶的频率为36GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,该峰顶的反射衰减量为13dB,半值宽度为5GHz。

[0136] (实施例3)

[0137] 在实施例2中,除了使用具有31个狭缝的进料模块作为进料模块,在层叠比1.0的厚度方向上交替地层叠了31层以外,与实施例2同样地进行,获得了厚度1mm的交替层叠单元。所获得的交替层叠单元通过透射式电子显微镜确认到:在厚度方向上交替地层叠成为16层A层、15层包含导电性材料的B层。此外,层叠厚度,与使用了实施例2的多歧管型的进料模块的情况相比,B层的层厚度的变异系数变得少了,但因树脂的触变性的影响,而成为了层叠稍稍有混乱的交替层叠单元。

[0138] 经由厚度25 μm 的粘合片材来使2片制作出的交替层叠单元贴合,而获得了含粘合层在内合计63层的层叠片材。进行了反射衰减量测定,结果因层数增多了的效果,峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰的峰顶的反射衰减量为20dB,半值宽度为2.1GHz。

[0139] (实施例4)

[0140] 在实施例3中,在具有31层的狭缝的进料模块合流之后,借助1段厚度方向上层叠数倍增的静态混合器而将层叠数增加层数为61层,除此以外,与实施例3同样地进行而获得了厚度1mm的交替层叠单元。所获得的交替层叠单元通过透射式电子显微镜而确认了:是形成有A层31层、B层30层的在厚度方向上交替层叠的单元。在31层的层叠体彼此合流的部分,A层的厚度变厚为2倍。B层的层叠厚度的变异系数是与实施例3同程度,成为了较实施例3层叠混乱还更强的交替层叠单元。

[0141] 经由厚度25 μm 的粘合片材,使2片制作出的交替层叠单元贴合,由此获得了含粘合层在内合计123层的层叠片材。进行了反射衰减量测定时,峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰的峰顶的反射衰减量变得较实施例3还高24dB。

[0142] (实施例5)

[0143] 作为构成B层的树脂,相对于90重量份的熔点254 $^{\circ}\text{C}$ 、特性粘度IV显示0.63的聚对苯二甲酸乙二酯树脂,掺混10重量份实施例1使用过的碳系导电性材料,使用该导电性材料以侧面进料被供给的双轴挤出机来进行混炼,制作了导电性母料粒。作为构成A层的树脂,使用熔点254 $^{\circ}\text{C}$ 、具有特性粘度IV0.8的聚对苯二甲酸乙二酯树脂,而作为构成B层的树脂,使用了前述导电性母料粒。将准备好的树脂分别投入双轴挤出机,并且在各自的双轴挤出机中以280 $^{\circ}\text{C}$ 进行了熔融混炼。接着,在具有31个狭缝的进料模块中合流被挤出的树脂,并借助1段静态混合器,而变为了层叠比1.0的在厚度方向上交替地层叠有61层的厚度1mm的交替层叠单元。与实施例4相比较,通过使用不易显示触变性的树脂,而获得了几乎没有层叠混乱的交替层叠单元。

[0144] 经由厚度25 μm 的粘合片材来使2片制作出的交替层叠单元贴合,由此获得了包含粘合层在内合计123层的层叠片材。进行了反射衰减量测定,结果具有峰顶的频率为27GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,此外,成功确认到较实施例4更陡的峰顶。

[0145] (实施例6)

[0146] 在实施例5中,使用相对于99重量份熔点254 $^{\circ}\text{C}$ 、特性粘度IV显示0.8的聚对苯二甲酸乙二酯树脂,掺混1重量份在实施例1使用过的球状碳导电性材料而得的导电性母料粒

作为A层的树脂,并将相对于91重量份熔点254°C、粘度IV显示0.63的聚对苯二甲酸乙二酯树脂掺混9重量份球状碳导电性材料而得的导电性母料粒作为B层的树脂来使用,除此之外,与实施例5同样地进行而获得了合计123层的层叠片材。进行了反射衰减量测定,结果A层的导电性不那么高,因此具有峰顶的频率为26GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该峰相对地陡。

[0147] (实施例7)

[0148] 在实施例5中,将相对于90重量份熔点254°C、特性粘度IV显示0.8的聚对苯二甲酸乙二酯树脂,掺混10重量份作为导电性材料的一次粒径为8nm、DBP吸油量显示95mL/100g的球状碳导电性材料而得的导电性母料粒作为A层的树脂来使用,并且将相对于95重量份熔点254°C、粘度IV显示0.63的聚对苯二甲酸乙二酯树脂,掺混5重量份于实施例1使用过的球状碳导电性材料而得的导电性母料粒作为B层的树脂来使用,除此之外,与实施例5同样地进行而获得了合计123层的层叠片材。进行了反射衰减量测定,具有峰顶的频率为25GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该峰是陡性小的峰。

[0149] (实施例8)

[0150] 在实施例5中,除了将导电性材料的含量设为了5重量份以外,使用与实施例5同样的树脂、制造方法而获得了总计123层的层叠片材。因含量少而导电性降低,且峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰,频率带域也向高频带域位移了,但因层叠结构而可获得了陡的屏蔽性。该层叠片材,具有峰顶的频率为55GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该反射衰减峰的峰顶的反射衰减量为18dB。

[0151] (实施例9)

[0152] 在实施例5中,除了作为导电性材料使用一次粒径为35nm、DBP吸油量显示500mL/100g的碳系导电性材料,并将导电性材料的掺混量设为了5重量份以外,使用与实施例5同样的树脂、制造方法而获得了总计123层的层叠片材。通过变更为更能形成结构的导电性材料,而导电性提高了的另一方面,触变性强,且层叠厚度的混乱变得大。该层叠片材,具有峰顶的频率为11GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该反射衰减峰的反射衰减量显示了衰减量高达25dB的峰。

[0153] (实施例10)

[0154] 除了在实施例9中,将导电性材料的掺混量设为了3.6重量份以外,使用与实施例9同样的树脂、制造方法而获得了总计123层的层叠片材。通过减少导电性材料的掺混量,而触变化变得不产生,且层叠混乱不产生,获得了层厚度更整齐的层叠片材。所获得的反射衰减峰是如表2所示。

[0155] (实施例11)

[0156] 在实施例5中,除了使用一次粒径为44nm、DBP吸油量显示220mL/100g的碳系导电性材料作为导电性材料,并将导电性材料的掺混量设为了15重量份以外,使用与实施例5同样的树脂、制造方法而获得了总计123层的层叠片材。是不易形成结构的导电性材料,通过使高浓度含有而导电性提高了,但粒子浓度增加所带来的触变性强,且可见层叠混乱的层叠片材。该层叠片材,具有峰顶的频率为38GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该反射衰减峰的峰顶的反射衰减量为23dB,是具有RL/f Δ高的陡的峰的层叠片材。

[0157] (比较例4)

[0158] 在实施例5中,除了使用一次粒径为8nm、DBP吸油量显示95mL/100g 的球状碳导电性材料作为导电性材料,并将导电性材料的掺混量设为了15 重量份以外,与实施例5同样地进行而获得了总计123层的层叠片材。含有的导电性材料是用以显现出漆黑性的碳材料,层内的导电性几乎无法获得。此外,测定了反射衰减量,结果具有峰顶的频率为48GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该峰顶的反射衰减量为4.5dB、半值宽度为 15GHz,反射衰减量这样小,且又是在电磁波的衰减完全不显示陡性的材料。

[0159] (实施例12)

[0160] 在实施例5中,除了将A层使用的树脂与于B层使用的树脂颠倒,而变为具有B(AB) n 的重复结构的123层的层叠片材以外,以与实施例5同样的制造方法来获得了层叠片材。因为显示导电性的B层被配置在最外表面,产生在层叠片材表面的电磁波的反射,且在内部的吸收的效果变弱了,显示最大的反射衰减量的峰顶的电磁波反射衰减量的大小也变得小,但是为具有相对陡的峰的材料。再者,在此例中,是将导电性较低的层设为B 层,并将较高的层设为A层来显示。

[0161] (实施例13)

[0162] 在实施例5中,作为导电性材料掺混5重量份在实施例5使用过的碳系导电性材料,以及2重量份平均粒径5 μ m的石墨烯粉末材料,并经由侧面进料这些导电性材料的双轴挤出机混炼,制作了导电性母料粒。除了使用了前述母料粒作为B层的树脂以外,使用与实施例5同样的树脂、制造方法而获得了总计123层的层叠片材。通过含有扁平状的石墨烯粉末,该层叠片材在含有了石墨烯粉末的层中朝向平行于片材面的方向的导电性格外地提高,且具有峰顶的频率为8GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,其反射衰减峰的峰顶的反射衰减量为36dB,是具有 $RL/f \Delta$ 大的陡的反射衰减峰的层叠片材。

[0163] (实施例14)

[0164] 作为导电性材料掺混5重量份在实施例5使用过的碳系导电性材料,以及3重量份平均径1.5nm、平均长500nm的纳米碳管材料,并经由侧面进料这些导电性材料的双轴挤出机混炼,制作了导电性母料粒。除了使用前述母料粒作为B层的树脂以外,使用与实施例5同样的树脂、制造方法而获得了总计123层的层叠片材。通过使用纵横比高的纳米碳管材料,该层叠片材在含有了纳米碳管的层中朝向平行于片材面的方向的导电性提高了,且具有峰顶的频率为6GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该反射衰减峰的峰顶的反射衰减量为26dB,获得了具有 $RL/f \Delta$ 大的陡的反射衰减峰的层叠片材。

[0165] (实施例15)

[0166] 在实施例13中,将制作出的交替层叠单元在长边方向以90°C进行1.4 倍拉伸,并在宽度方向上以100°C进行1.5倍拉伸,获得了厚度500 μ m的层叠片材。通过透射式电子显微镜观察,获得了:与实施例13相比石墨烯粉末更在平行于片材面的方向上排列着的优选的倾向。经由粘合剂使4片所获得的层叠片材贴合,由此变为了目标的层叠片材。通过透射式电子显微镜观察,球状碳和石墨烯粉末均获得了:更在平行于片材面的方向上排列的优选的倾向。成为了更容易引起介电极化的设计,且与实施例13相比较,成为了衰减量/陡性都高的片材。

[0167] (实施例16)

[0168] 在实施例13中,除了使用通过狭缝长度/宽度调整了压力损失的狭缝数101个的进

料模块作为层叠装置,且使得各层厚度的变异系数成为0.18 以外,与实施例13同样地进行而制作了交替层叠单元。经由粘合剂来使2 片所获得的层叠片材贴合,由此变为了目标的层叠片材。获得具有峰顶的频率为23GHz的峰顶的衰减量最大的反射衰减峰,且该反射衰减峰的峰顶的反射衰减量为30dB,具有 $RL/f \Delta$ 大的陡的反射衰减峰的层叠片材。

[0169] (实施例17)

[0170] 在实施例13中,除了使用通过狭缝长度/宽度调整了压力损失的狭缝数201个的进料模块作为层叠装置以外,与实施例13同样地进行来制作了交替层叠单元。经由厚度 $25\mu\text{m}$ 的粘合片材来使2片制作出的交替层叠单元贴合,由此获得了含粘合层在内合计403层的层叠片材。利用透射式电子显微镜观察了各层厚度时,确认到:各层厚度的变异系数成为了0.12。作为层叠片材是显示表2记载的特性的层叠片材。

[0171] (实施例18)

[0172] 在实施例13中,除了使用通过狭缝长度/宽度调整了压力损失的狭缝数501个的进料模块作为层叠装置以外,与实施例13同样地制作了交替层叠单元。经由厚度 $25\mu\text{m}$ 的粘合片材来使2片制作出的交替层叠单元贴合,由此获得了也含粘合层在内合计1003层的层叠片材。利用透射式电子显微镜观察了各层厚度时,确认到:各层厚度的变异系数成为了0.08。可获得显示表2记载的特性的层叠片材作为层叠片材。

[0173] (实施例19)

[0174] 作为导电性材料,掺混10重量份于实施例13使用过的平均粒径 $5\mu\text{m}$ 的石墨烯粉末材料,经由侧面进料这些导电性材料的双轴挤出机混炼,制作了导电性母料粒。除使用了前述母料粒作为B层的树脂以外,使用与实施例13同样的树脂、制造方法获得了而总计123层的层叠片材。由于石墨烯的高导电性,因而在800MHz可见陡的峰顶,显示了高的反射衰减量。

[0175] (实施例20)

[0176] 对95重量份熔点 210°C 的间苯二甲酸共聚合聚对苯二甲酸丁二酯树脂,掺混5重量份的一次粒径为40nm、DBP吸油量显示400mL/100g的碳系导电性材料,并使用该导电性材料被侧面进料供给的双轴挤出机来进行混炼,制作了导电性母料粒。

[0177] 使用了在熔点 254°C 下显示特性粘度IV0.8的聚对苯二甲酸乙二酯树脂作为于A层侧使用的树脂,并使用了前述导电性母料粒作为于B层侧使用的树脂。分别地将准备好的聚对苯二甲酸乙二酯树脂、导电性树脂,投入双轴挤出机,且在各自的双轴挤出机中以 270°C 进行了熔融混炼。在各自的双轴挤出机中的混炼条件,是将相对于吐出量的螺杆转速设为了0.7。接着,使被挤出的树脂在11个多歧管型的进料模块中合流,而将层叠比 1.0的在厚度方向上交替地层叠有11层的熔融片材从模头吐出。将吐出的熔融片材在浇铸滚筒上进行冷却固化,并通过调整滚筒旋转速度,而获得了厚度1mm的层叠片材。所获得的层叠片材被构成成为总计6层A层、总计5层包含导电性材料的B层,且通过显微镜观察确认到:是在厚度方向上交替地层叠。层叠片材的电磁波衰减性能如表4所示。

[0178] (比较例5)

[0179] 对97.5重量份熔点 210°C 的间苯二甲酸共聚合聚对苯二甲酸丁二酯树脂,掺混2.5重量份的一次粒径为40nm、DBP吸油量显示400mL/100g的导电性球状碳粒子,使用该导电性材料被以侧面进料供给的双轴挤出机来进行混炼,制作了导电性母料粒。将这个母料粒从

模头吐出而变为片材状,并在浇铸滚筒上冷却固化,并通过调整滚筒旋转速度,由此制作出厚度 1mm的单膜片材。所获得的单膜片材的性能如表3所示,未能获得超过体积法则程度的特别的电磁波屏蔽性。

[0180] (比较例6)

[0181] 在比较例5中,提高滚筒旋转速度而获得了厚度0.5mm的单膜片材。经由厚度0.05mm的丙烯酸系粘合片材来使2片该单膜片材贴合,由此获得了于最外层具有包含导电性粒子的层的3层的层叠片材(在表中记为仅由 A层构成)。所获得的单膜片材的性能如表3所示,3层层叠物未能获得超过体积法则程度的充分的电磁波屏蔽性。

[0182] (实施例21)

[0183] 在实施例20中,用具有51个狭缝的进料模块使2种树脂合流,而将层叠比1.0的在厚度方向上交替地层叠有51层的熔融片材从模头吐出。除此之外,与实施例20同样地进行,获得了厚度1mm的层叠片材。所获得的层叠片材被构成成为总计26层A层、总计25层包含导电性材料的B层,且通过显微镜观察确认到:在厚度方向上交替地层叠。如表4所示,通过增加层叠数,并使用了狭缝型的进料模块,获得了在反射衰减峰中反射衰减量提高的结果。

[0184] (实施例22)

[0185] 在实施例20中,使2种树脂在具有101个狭缝的进料模块合流,而将层叠比1.0的在厚度方向上交替地层叠有101层的熔融片材从模头吐出。除此之外,与实施例20同样地进行,获得了厚度1mm的层叠片材。所获得的层叠片材被构成成为总计51层A层、总计50层包含导电性材料的B层,且通过显微镜观察确认到:在厚度方向上交替地层叠。如表4所示,通过进一步增加了层叠数,获得了在反射衰减峰处的反射衰减量更提高的结果。

[0186] (实施例23)

[0187] 在实施例22中,提高滚筒旋转速度而获得了厚度0.33mm的交替层叠单元。经由厚度0.05mm的丙烯酸系的粘合片材来使3片这个交替层叠单元贴合,由此获得了厚度约1.0mm的总计305层的层叠片材。所获得的层叠片材的性能如表4所示,获得了因增加了层叠数所带来的效果。

[0188] (实施例24)

[0189] 在实施例20中,使2种树脂在具有301个狭缝的进料模块中合流,将层叠比1.0的在厚度方向上交替地层叠有301层的熔融片材从模头吐出。除此之外,与实施例20同样地进行,获得了厚度1mm的层叠片材。所获得的层叠片材是被构成成为总计151层A层、总计150层包含导电性材料的B层,且通过显微镜观察而确认到:在厚度方向上交替地层叠。与实施例23相比较,通过使用了层数多的狭缝型进料模块,获得了层厚度不均变得少,且显示更陡的电磁波屏蔽性的层叠片材。

[0190] (实施例25)

[0191] 在实施例22中,提高滚筒旋转速度而获得了厚度0.5mm的层叠片材。通过进行了薄膜化,而如表4记载那样,与实施例22的层叠片材相比,获得了下述的层叠片材:在保持反射衰减量的大小的同时,峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰的频率带域进行了高频位移的层叠片材。

[0192] (实施例26)

[0193] 对90重量份熔点210°C的间苯二甲酸共聚合聚对苯二甲酸丁二酯树脂,掺混10重

量份于实施例11使用过的一次粒径为44nm、DBP吸油量显示220mL/100g的碳系导电性材料,并使用该导电性材料被从侧面进料供给的双轴挤出机来进行混炼,制作了导电性母料粒。

[0194] 使用在熔点254°C下显示粘度IV0.8的聚对苯二甲酸乙二酯树脂作为于A层侧使用的树脂,并使用前述导电性母料粒作为于B层侧使用的树脂,并使2种树脂在与实施例22相同的具有101个狭缝的进料模块中合流,而将层叠比1.0的在厚度方向上交替地层叠有101层的熔融片材从模头吐出。将吐出来的熔融片材在浇铸滚筒上进行冷却固化,通过调整滚筒旋转速度,而获得了厚度1mm的层叠片材。高浓度添加导电性低材料,如于表4 记载那样,获得了在高频频带显示良好电磁波截切性的层叠片材。

[0195] (实施例27)

[0196] 在实施例26中,使用了为介电体材料的钛酸钡作为导电性母料粒的介电常数调整剂。具体来说,是对于80重量份熔点210°C的间苯二甲酸共聚合聚对苯二甲酸丁二酯树脂,掺混10重量份的一次粒径为44nm、DBP吸油量显示220mL/100g的碳系导电性材料、20重量的堺化学工业(株)的平均粒径0.5 μ m的钛酸钡,制成导电性母料粒。除此之外,与实施例26同样地进行,获得了厚度1mm的层叠片材。如表4所示那样,通过调整了介电常数,而获得了电磁波屏蔽性更优异的层叠片材。

[0197] (实施例28)

[0198] 对95重量份熔点210°C的间苯二甲酸共聚合聚对苯二甲酸丁二酯树脂,掺混5重量份于实施例9使用过的一次粒径为35nm、DBP吸油量显示500mL/100g的碳系导电性材料,并使用该导电性材料被从侧面进料供给的双轴挤出机来进行混炼,制作了导电性母料粒。

[0199] 使用在熔点254°C下显示粘度IV0.8的聚对苯二甲酸乙二酯树脂作为于A层侧使用的树脂,并使用前述导电性母料粒作为于B层侧使用的树脂,使2种树脂在与实施例22相同的具有101个狭缝的进料模块中合流,而将层叠比1.0的在厚度方向上交替地层叠有101层的熔融片材从模头吐出。将吐出来的熔融片材在浇铸滚筒上进行冷却固化,并通过调整滚筒旋转速度,获得了厚度1mm的层叠片材。如表5所示那样,是介电常数的虚数部高的材料,但获得显示高电磁波屏蔽性的层叠片材。

[0200] (实施例29)

[0201] 在实施例28中,使用了为介电体材料的钛酸钡作为导电性母料粒的介电常数调整剂。具体来说,对85重量份熔点210°C的间苯二甲酸共聚合聚对苯二甲酸丁二酯树脂,掺混5重量份的一次粒径为35nm、DBP吸油量显示500mL/100g的碳系导电性材料、20重量堺化学工业(株)的平均粒径0.5 μ m的钛酸钡,变为了导电性母料粒。除此之外,与实施例28同样地进行而获得了厚度1mm的层叠片材。如表5所示那样,通过调整了介电常数,获得了电磁波屏蔽性非常优异的层叠片材。

[0202] (实施例30)

[0203] 在实施例28中,作为导电性母料粒的介电常数调整剂,使用了不同的在实施例13中作为碳系导电性材料使用过的平均粒径5 μ m的石墨烯粉末材料。具体来说,对95重量份熔点210°C的间苯二甲酸共聚合聚对苯二甲酸丁二酯树脂,掺混2重量份的一次粒径为35nm、DBP吸油量显示500mL/100g的碳系导电性材料、3重量份的前述平均粒径5 μ m的石墨烯粉末材料,变为了导电性母料粒。除此以外与实施例28同样地进行,而获得了厚度1mm的层叠片材。如表5显示那样,通过调整了介电常数,获得了与实施例28相比显示优异电磁波屏蔽性

的层叠片材。

[0204] (实施例31)

[0205] 在实施例22中,除了使用了显示熔点222°C的6-尼龙树脂作为使用于A层侧的树脂以外,与实施例22同样地进行而获得了厚度1mm的层叠片材。通过作为构成A层的原料使用了介电常数高的树脂,如表5所示那样,反射衰减量降低了一些。认为A层与B层的介电常数的平衡未达实施例22的程度。

[0206] (实施例32)

[0207] 在实施例22中,除了使用了对在熔点254°C下显示粘度IV0.65的聚对苯二甲酸乙二酯树脂,掺混2重量份实施例9使用过的一次粒径为35nm、DBP吸油量显示500mL/100g的碳系导电性材料而成的导电性母料粒作为于A层侧使用的树脂以外,与实施例22同样地进行,获得了厚度1mm的层叠片材。如表5所示那样,与实施31同样地衰减量降低了,而且获得了:峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰的频率带域向高频侧变化的结果。

[0208] (实施例33)

[0209] 在实施例22中,将所获得的熔融片材在浇铸滚筒进行了冷却固化之后,使用被调整至85°C的温度的辊群,通过辊的圆周速度差而在片材的移送方向上进行2倍拉伸,获得了厚度0.5mm的拉伸层叠片材。通过经历拉伸过程,获得了添加于B层的碳系导电性材料在面方向上分散/定向的效果,而介电常数提高,获得了表5所示的性质的层叠片材。

[0210] (实施例34)

[0211] 在实施例22中,将所获得的熔融片材在浇铸滚筒进行了冷却固化之后,使用被调整至85°C的温度的辊群,通过辊的圆周速度差而在片材的移送方向上进行3倍拉伸后进行了急速冷却。其后,连续将在移送方向拉伸的片材引导至拉幅机,一边以夹子夹持片材的两端一边移送,而在被控制在120°C的房间中3.3倍地在宽度方向进行拉伸,由此获得了厚度0.166mm的交替层叠单元。经由厚度0.025mm的丙烯酸系粘合片材使3片所获得的交替层叠单元贴合,由此获得总计305层的厚度约0.5mm层叠片材。所获得的层叠片材的性质如表5记载那样,获得了具有超越了体积法则的优异电磁波屏蔽性的层叠片材。

[0212] (实施例35)

[0213] 通过将在实施例30中获得的熔融片材经历实施例34记载的拉伸过程,获得了厚度0.166mm的交替层叠片材。经由厚度0.025mm的丙烯酸系粘合片材使3片所获得的交替层叠单元贴合,由此获得了总计305层的厚度约0.5mm层叠片材。通过朝向扁平碳面内的分散排列的效果,与实施例34同样地获得了具有超过体积法则的概念的优异电磁波屏蔽性的层叠片材。

[0214]

表 1

层叠片材的构成	层叠数		层	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	
	$tB\sigma/tB$	片材厚度		5	19	63	123	123	123	123	123	123	123
各层的表面电阻值	mm		2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	A 层	Ω/\square	1.0×10^{15}	3.0×10^{13}	3.0×10^{13}	3.0×10^{13}	3.0×10^{13}	6.0×10^{13}	2.0×10^9	7.0×10^7	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	
	B 层	Ω/\square	8.0×10^3	7.0×10^3	7.0×10^3	7.0×10^3	7.0×10^3	7.0×10^3	1.0×10^4	4.0×10^4	7.0×10^4	3.0×10^3	
介电常数	外层		3.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.9	3.1	3.4	2.9	2.9	
	B 层的复介电常数的实数部 ($\epsilon'_{h'}$)		5.2	5.5	5.9	6.2	6.2	6.2	6.0	6.0	5.4	4.4	7.8
	B 层的复介电常数的虚数部 ($\epsilon''_{h'}$)		2.7	3.3	3.8	4.4	4.4	4.4	4.5	4.2	3.8	2.6	4.9
导电性材料	(A) 式、(B) 式的满足 * 1		-	A	A	A	A	A	A	A	B	A	
	种类	-	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	
	含有的层	-	B	B	B	B	B	B	A 和 B	A 和 B	B	B	
	含量 * 2	重量 %	4	4.4	4.4	4.8	4.8	4.8	5	A 层: 0.5 B 层: 4.5	A 层: 5 B 层: 2.5	2.5	
	DBP 吸油量	mL/100g	360	360	360	360	360	360	360	360	95/360	360	
峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的特性	峰顶的频率	GHz	30	26	25	26	26	27	26	25	25	55	
	反射衰减量 (RL)	dB	12	16	20	24	24	27	23	18	18	18	
	$RL/(t \times f)$	dB/(GHz·mm)	0.20	0.31	0.40	0.46	0.46	0.50	0.44	0.36	0.36	0.16	
	半值宽度 (fΔ)	GHz	2.0	2.0	2.1	2.7	2.7	2.2	2.3	2.3	2.3	2.0	
	$RL/f\Delta$	dB/GHz	6.0	8.0	9.5	8.8	8.8	11.8	10.0	7.8	9.0	17.7	

* 1) A: 满足 (A) 式, B: 满足 (B) 式, -: (A) 式和 (B) 式任一者均不满足
* 2) 将层叠片材整体设为 100 重量 % 时的量。

[0215]

表 2

		实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	
层叠片材的构成	层	123	123	123	123	123	495	203	403	1003	123	
	$tB\sigma/tB$	0.26	0.3	0.39	0.26	0.27	0.26	0.18	0.12	0.08	0.20	
	片材厚度	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
各层的表面电阻值	A层	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	7.0×10^3	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	
	B层	2.0×10^4	5.0×10^3	6.0×10^{13}	6.0×10^2	9.0×10^1	4.0×10^2	3.0×10^2	1.0×10^2	8.0×10^1	3.0×10^1	
	外层	2.9	2.9	6.6	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	
	B层的复介电常数的实数部(ϵ_h')	5.3	8.4	6.5	9.2	12.0	14.8	12.2	17.4	22.0	23.0	
介电常数	B层的复介电常数的虚数部(ϵ_h'')	3.1	2.3	4.4	5.6	6.1	7.1	6.4	7.7	9.2	3.1	
	(A)式、(B)式的满足*1	-	B	A	A	A	A	A	A	A	B	
导电性材料	种类	球状碳	球状碳	球状碳	球状/扁平球状/扁平球状/圆筒球状/扁平球状/扁平球状	球状/扁平球状/圆筒球状/扁平球状/扁平球状	球状/扁平球状/扁平球状	球状/扁平球状/扁平球状	球状/扁平球状/扁平球状	球状/扁平球状/扁平球状	球状/扁平球状/扁平球状	扁平球状
	含有的层	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	
	含量*2	1.8	7.5	5	2.5/1.0	2.5/1.5	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	5	
	DBP吸油量	500	220	360	360/-	360/-	360/-	360/-	360/-	360/-	360/-	
	峰顶的频率	34	38	30	8	6	10	23	20	20	18	
峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的特性	反射衰减量(RL)	14	23	10	36	26	36	30	35	50	35	
	$RL/(txf)$	0.21	0.30	0.17	2.25	2.17	1.80	0.65	0.88	1.39	21.88	
	半值宽度(fΔ)	1.5	1.6	2.1	1.0	0.8	0.7	0.8	0.6	0.5	0.2	
	$RL/f\Delta$	20.0	14.4	8.6	36.0	51.3	65.7	55.0	83.3	100.0	175.0	

* 1) A: 满足(A)式, B: 满足(B)式, -: (A)式和(B)式任一者均不满足

* 2) 将层叠片材整体设为100重量%时的量。

[0216]

表 3

层叠片材的构成	层叠数	层	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
			$tB\sigma/tB$	-	1	-	3	123
片材厚度		mm						
A 层		Ω/\square	2.5	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0
B 层		Ω/\square	7.0×10^4	4.0×10^3	4.0×10^3	6.0×10^{13}	6.0×10^3	6.0×10^3
外层		F/m	-	-	-	5.0×10^9	-	-
B 层的复介电常数的实数部($\epsilon h'$) ^{*3}		F/m	5.0	5.2	5.2	2.9	6.3	6.3
B 层的复介电常数的虚数部($\epsilon h''$) ^{*3}		F/m	5.0	5.2	5.2	3.6	6.3	6.3
(A) 式、(B) 式的满足 ^{*1}			2.6	2.7	2.7	0.5	2.8	2.8
种类		-	-	-	-	-	-	-
含有的层		-	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳
含量 ^{*2}		重量%	A	A	A	B	A	A
DBP 吸油量		mL/100g	4	5	4.4	8	2.5	2.5
峰顶的频率		GHz	360	360	360	95	380	380
反射衰减量(RL)		dB	31	65	36	48	64	92
最大的反射衰减峰的特性		dB/(GHz·mm)	7.0	11.0	13.0	4.5	23.0	28.0
		GHz	0.11	0.08	0.18	0.05	0.18	0.15
		dB/GHz	5.0	10.0	5.0	15	18	24.0
		RL/fΔ	1.4	1.1	2.6	0.3	1.3	1.2

*1) A: 满足(A)式, B: 满足(B)式, -: (A)式和(B)式任一者均不满足
 *2) 将层叠片材整体设为 100 重量%时的量。
 *3) 存在 B 层时是 B 层的值, 仅由 A 层构成时是 A 层的值。

[0217]

表 4

		实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
层叠片材的构成	层叠数	11	51	101	305	301	101	101	101
	$tB\sigma/tB$	0.45	0.27	0.25	0.25	0.15	0.25	0.25	0.25
	片材厚度	1	1	1	1	1	0.5	1	1
各层的表面电阻值	A层	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}
	B层	7.0×10^4	5.0×10^4	4.0×10^4	2.0×10^4	9.0×10^3	2.0×10^4	1.0×10^4	1.0×10^4
	外层	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
介电常数	B层的复介电常数的实数部($\epsilon'_{h'}$)	6.5	7.0	7.3	8.7	8.9	8.1	8.9	12.1
	B层的复介电常数的虚数部($\epsilon''_{h'}$)	3.0	3.9	4.3	5.2	5.4	5.1	2.5	2.6
	(A)式、(B)式的满足*1	-	A	A	A	A	A	B	B
导电性材料	种类	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳 / 钛酸钡
	含有的层	B	B	B	B	B	B	B	B
	含量*2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	5/10
	DBP 吸油量	380	380	380	380	380	380	220	220/-
	峰顶的频率	40	36	36	32	27	69	94	84
	反射衰减量(RL)	12	17	21	25	31	27	22	29
峰顶的反射衰减量为最大的反射衰减峰的特性	RL/(t x f)	0.30	0.47	0.58	0.78	1.15	0.78	0.23	0.35
	半值宽度(fΔ)	15	10	8	5	4	10	10	5
	RL/fΔ	0.8	1.7	2.6	5.0	7.8	2.7	2.2	5.8

*1) A: 满足(A)式, B: 满足(B)式, -: (A)式和(B)式任一者均不满足
 *2) 将层叠片材整体设为100重量%时的量。

[0218]

表 5

		实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35
层叠片材的构成	层叠数	101	101	101	101	101	101	305	305
	$tB\sigma/tB$	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	片材厚度	1	1	1	1	1	0.5	0.5	0.5
各层的表面电阻值	A层	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	4.0×10^5	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}	6.0×10^{13}
	B层	3.0×10^3	3.0×10^3	3.0×10^3	4.0×10^4	4.0×10^4	9.0×10^3	6.0×10^3	5.0×10^2
	外层	2.9	2.9	2.9	4.2	4.8	2.9	2.9	2.9
介电常数	B层的复介电常数的实数部($\epsilon h'$)	9.1	11.4	8.2	7.3	7.3	8.5	9.2	14.0
	B层的复介电常数的虚数部($\epsilon h''$)	6.5	6.4	5.5	4.3	4.3	5.4	6.1	6.9
	(A)式、(B)式的满足*1	-	A	A	A	A	A	A	A
导电性材料	种类	球状碳	球状碳 / 钛酸钡	球状碳 / 扁平状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳	球状碳 / 扁平状碳
	含有的层	B	B	B	B	A和B	B	B	B
	含量*2	2.5	2.5/10	1/1.5	2.5	A层:1 B层:2.5	2.5	2.5	1/1.5
	DBP吸油量	500	500/-	500/-	380	500/380	380	380	500/-
	峰顶的频率	32	30	34	33	94	68	66	52
	反射衰减量(RL)	22	40	34	17	20	30	39	38
	RL/(t x f)	0.69	1.33	1.00	0.52	0.21	0.88	1.18	1.46
半值宽度(fΔ)	7.0	3.0	4.5	10.0	8.0	11.0	6.0	6.0	
RL/fΔ	3.1	13.3	7.6	1.7	2.5	2.7	6.5	6.3	

*1) A: 满足(A)式, B: 满足(B)式, -: (A)式和(B)式任一者均不满足

*2) 将层叠片材整体设为100重量%时的量。

[0219] 产业可利用性

[0220] 本发明的层叠片材,通过包含交替层叠导电性高的层与导电性低的层而成的单

元,而能够实现对于以往的单膜或者低层叠数的片材来说难以实现的、即便是低浓度含有导电性材料、为薄膜但能够实现高电磁波衰减量。作为优选的形态,由于能够陡且强力地仅屏蔽特定频率的电磁波,因此能够防止对于使用类似频率带域电磁波的装置造成的错误动作,以及防范高频的电磁波所带来的在大容量信息通讯中的信息泄漏等。具体来说,能够合适地利用在:使用GHz频率带域电磁波的通讯技术的电子设备、通讯设备、或者搭载有这些而作为移动机构使用的车辆,或者包含交通控制用的所有基础设施的交通工具。

[0221] 附图符号说明

[0222] 1:反射衰减峰

[0223] 2:在峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰中峰顶的反射衰减量(反射衰减量RL)

[0224] 3:峰顶的衰减量为最大的反射衰减峰的半值宽度。

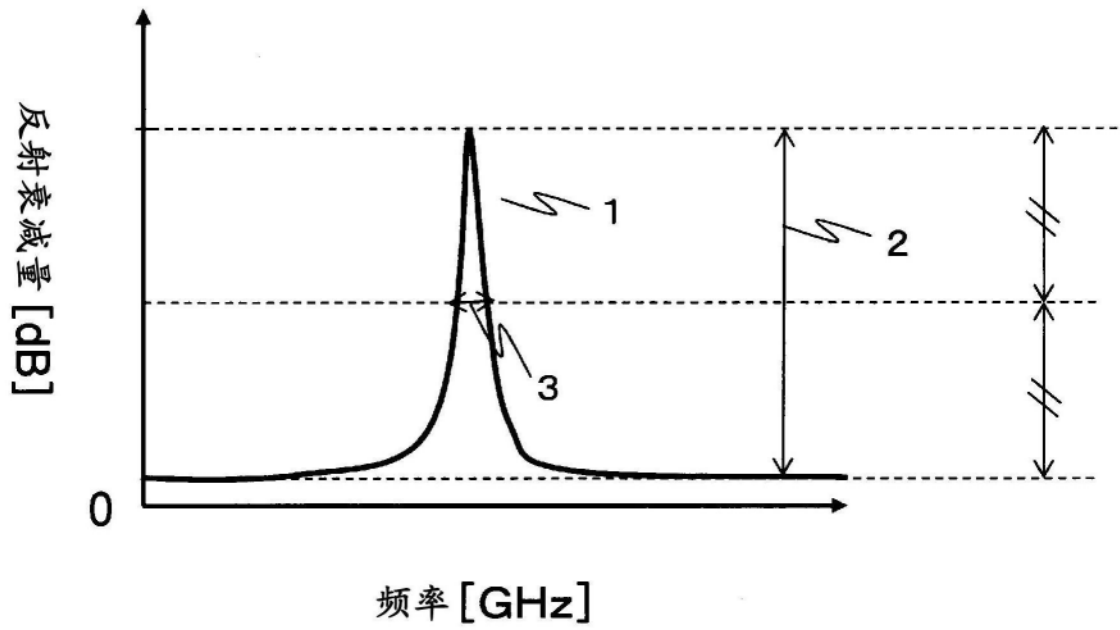


图1

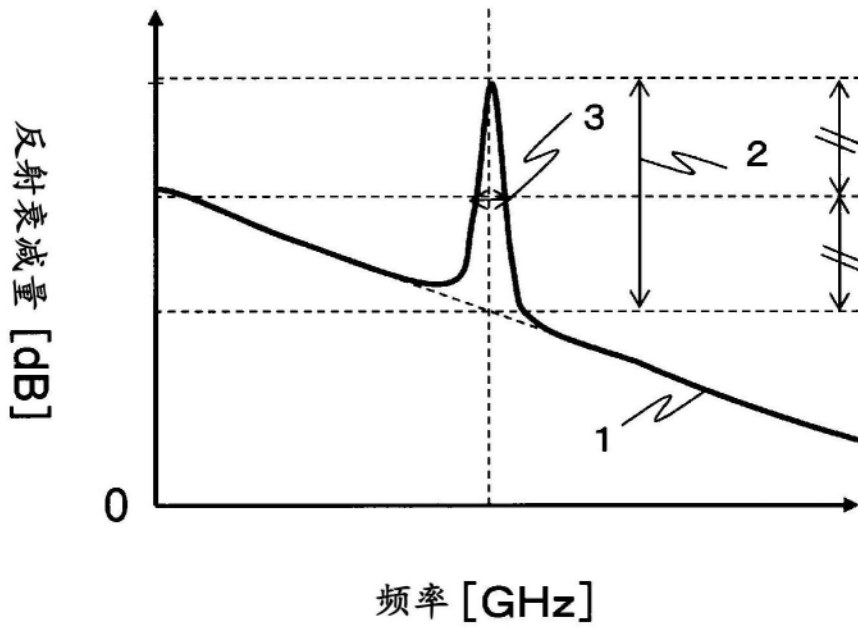


图2

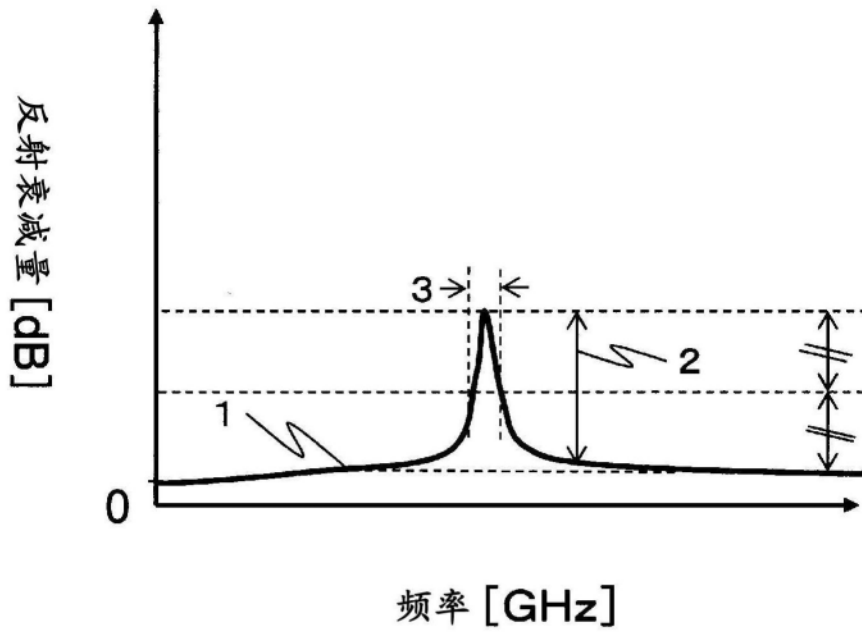


图3

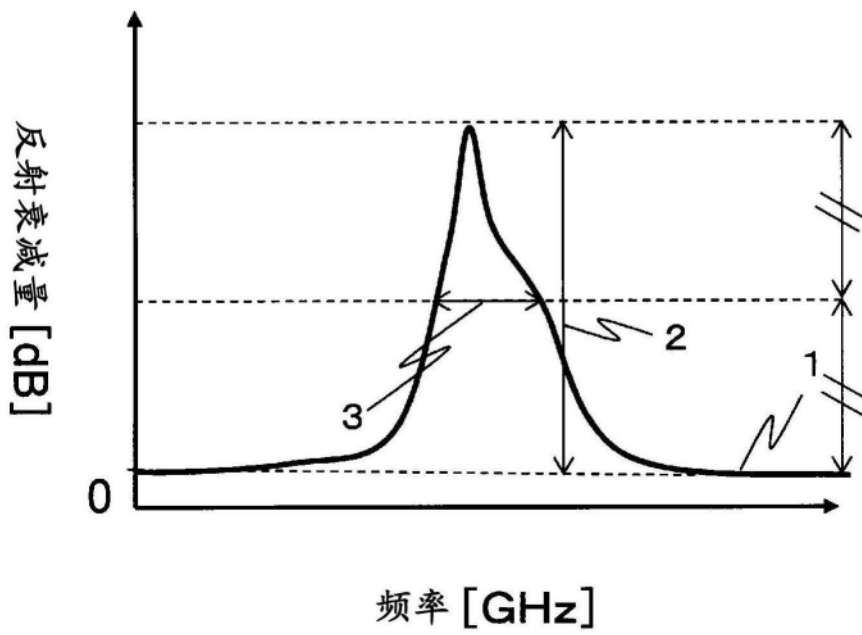


图4