



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0100869  
(43) 공개일자 2022년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 7/025* (2019.01) *B32B 27/08* (2006.01)  
*B32B 27/20* (2006.01) *B32B 7/022* (2019.01)  
 (52) CPC특허분류  
*B32B 7/025* (2019.01)  
*B32B 27/08* (2021.01)  
 (21) 출원번호 10-2022-7015124  
 (22) 출원일자(국제) 2020년11월11일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2022년05월04일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/042010  
 (87) 국제공개번호 WO 2021/100566  
 국제공개일자 2021년05월27일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2019-207630 2019년11월18일 일본(JP)

(71) 출원인  
**도레이 카부시카이가이샤**  
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1  
 (72) 발명자  
**마츠이, 히사토**  
 일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내  
**도야마, 히데아키**  
 일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내  
**교우다, 와타루**  
 일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내  
 (74) 대리인  
**장수길, 홍미란, 박보현**

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **적층 시트**

**(57) 요약**

본 발명은 전자파 실드성이 우수한 적층 시트를 제공하는 것을 과제로 하며, A층과 B층을 교호로 5층 이상 적층한 교호 적층 유닛을 포함하는 적층 시트로서, 상기 적층 시트의 반사 감쇠량 차트에 있어서, 가장 피크 톱의 감쇠량이 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 전자파 감쇠량이 5dB 이상인 적층 시트로 하는 것을 취지로 한다.

(52) CPC특허분류

*B32B 27/20* (2013.01)

*B32B 7/022* (2019.01)

*B32B 2250/05* (2013.01)

*B32B 2250/42* (2013.01)

*B32B 2264/108* (2020.08)

*B32B 2307/202* (2013.01)

*B32B 2307/212* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

도전성이 다른 2개의 층, 편의적으로 도전성이 낮은 쪽의 층을 A층이라고 하고, 높은 쪽의 층을 B층이라고 하는 것이 교호로 합계 5층 이상 적층된 교호 적층 유닛을 포함하는 적층 시트로서, 상기 적층 시트에 대하여, 종축을 반사 감쇠량, 횡축을 주파수로 하여 플롯되는 주파수-반사 감쇠량 곡선을 구하였을 때, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량(반사 감쇠량 RL)이 5.0dB 이상인, 적층 시트.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량을 RL[dB], 당해 피크 톱에 대응하는 주파수를 f[GHz], 적층 시트의 두께를 t[mm]라고 한 경우,  $RL/(t \times f)$ 가 0.2 이상 15 이하인, 적층 시트.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크가 1 내지 100GHz의 주파수 대역에 존재하는, 적층 시트.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 시트의 적어도 한쪽의 최표면의 표면 저항값이  $1.0 \times 10^5$  [ $\Omega/\square$ ] 이상인, 적층 시트.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 A층 또는 B층 중 어느 층에 도전성 재료를 함유하는, 적층 시트.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 B층에만 도전성 재료를 포함하고, 또한 A층보다 B층 쪽이 도전성이 높은 것을 특징으로 하는, 적층 시트.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 B층의 층 두께의 평균값을 tB[mm], 표준 편차를  $tB\sigma$ [mm]라고 하였을 때의 변동 계수  $tB\sigma/tB$ 가 0.3 이하인, 적층 시트.

#### 청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 재료가 탄소를 주성분으로 하는 재료인, 적층 시트.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 탄소를 주성분으로 하는 재료가 카본 블랙인, 적층 시트.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 카본 블랙의 디부틸프탈레이트(DBP) 함유량이 150[mL/100g] 이상인, 적층 시트.

#### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 카본 블랙에 추가하여, 구상 카본 이외의 도전성 재료를 포함하는, 적층 시트.

#### 청구항 12

제5항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 재료가, 적층 시트 전체의 중량에 대하여 1중량% 이상 15중량% 미만 포함되어 이루어지는, 적층 시트.

**청구항 13**

제6항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 B층의 복소 유전율의 실수부  $\epsilon h'$ [F/m]와 허수부  $\epsilon h''$ [F/m]가, 하기 (A)식 혹은 (B)식을 만족하는 것을 특징으로 하는, 적층 시트.

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

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

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 A층, B층이 모두 열가소성 수지를 주성분으로 하는, 적층 시트.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가장 피크 톱의 전자파 감쇠량이 큰 반사 감쇠 피크의 반값폭  $f \Delta$ [GHz]와, 상기 가장 피크 톱의 전자파 감쇠량이 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 전자파 감쇠량(최대 감쇠량)  $RL$ [dB]의 비  $RL/f \Delta$ 가 5.0 이상인, 적층 시트.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항에 기재된 적층 시트와, 반사판을 갖는, 전자파 실드체.

**청구항 17**

전자 기기, 통신 기기 및 교통 기관에 있어서 사용되는 기기 중 어느 것에 해당하는 전자파 관련 장치로서, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 적층 시트 및 제16항에 기재된 전자파 실드체 중 적어도 한쪽을 갖는 것을 특징으로 하는 전자파 관련 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 전자파 실드성이 우수한 적층 시트에 관한 것이다.

**배경 기술**

통신 기술의 진보에 수반하여, 휴대 전화나 무선 통신 등에서는 주로 수백MHz 내지 수GHz 대역의 미터파가 사용되고, 4G·5G 등의 모바일 통신, 무선 LAN(Wi-fi) 통신 등에서는 수GHz 내지 수십GHz 대역의 센티파가 주로 사용되고, 자동차 충돌 방지 레이더 등에서는 수십GHz 내지 수백GHz 대역의 밀리미터파가 주로 사용되고 있다. 이와 같이, 여러 가지 주파수 대역의 전자파가 대기 중을 난비하고 있다. 전자파의 주파수 대역은, 정보의 용량이나 전달하는 거리·용도에 맞추어 적합한 주파수 대역이 선택되지만, 가까운 주파수 대역의 전자파가 여러 가지의 장치·용도에서 사용되기 때문에, 장치의 오작동이나 통신 장애, 정보 누설이 우려되고 있다. 또한, 전자파에 민감한 인체에 대한 영향도 지적되고 있다. 이러한 우려나 지적에 따르기 위해, 전자파를 차폐하는 전자파 실드 재료의 요구가 높아지고 있다. 특히, 근년에는 고속·대용량 통신을 실현하기 위해, GHz 주파수 대역의 전자파를 이용하는 통신 기술 개발이 가속되고 있고, 당해 주파수 대역의 전자파를 차폐할 수 있는 전자파 실드 재료가 요구되고 있다.

전자파는, 전계와 자계의 2성분으로 구성되는 파로서 공간을 전파한다. 전자파를 차폐하는 전자파 실드 재료는, 재료 표면·내부에서 전자파를 반사, 혹은 재료 내부에서 전자파를 흡수하여 전자파가 갖는 에너지를 손실·감쇠시키는 재료를 가리키며, 반사와 흡수를 조합함으로써 보다 효과를 높일 수 있다. 예를 들어, 재료의 표면에서의 반사에 의한 도전 반사 기술은, 공기 계면과 전자파 실드 재료 계면의 전기 저항값(비유전율을 바탕으로 산출되는 임피던스)이 다름으로써 효과를 높일 수 있고, 일반적으로 금속(구리) 등 매우 저항값이 낮은 재료를 기재의 표면에 도포, 적층함으로써 광범위한 주파수 대역에 걸쳐 전자파 실드성이 얻어진다(특허문헌 1). 한편, 재료 내부에서의 흡수에 의한 전자파 흡수 기술은, 재료의 내부에 도전성 재료 및/또는 자성 재

료를 함유시켜, 내부에 진입한 전자파를 유도 전류로 변환함으로써 전자파가 갖는 에너지를 손실시키는 것이며, 카본 재료나 페라이트 등의 금속 재료를 고무 등의 유전체 폴리머에 함유시킴으로써 흡수 성능을 발현하고 있다(특허문헌 2 내지 4). 또한, 임피던스가 다른 층을 중첩함으로써, 전자파 실드재의 표리에서 반사한 전자파끼리를 간섭·상쇄하여 손실시킬 수도 있다(특허문헌 5).

[0004] 특히, 흡수에 의한 전자파 실드성은, 유전성(절연성)을 나타내는 기재와 내부에 함유하는 도전성 재료의 조합, 기재 두께, 또한 도전성 재료의 처방(재료의 종류, 조합 방법, 함유량) 등으로 특성이 변화하는 것이지만, 도전성 재료의 기재 내에서의 배열 상태도 중요한 요소이며, 도전성을 향상시키기 위해 일정 방향으로 도전성 재료를 배열시켜 횡배열로 중첩하는 양태를 취함으로써, 실드 재료 전체의 효과를 높일 수 있는 맥스웰-바그너 효과라고 불리는 지견도 있다(비특허문헌 1).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2011-502285호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-158395호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2017-118073호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2019-057730호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2019-102665호 공보

**비특허문헌**

- [0006] (비특허문헌 0001) Z. M. Dang, Prog. Matter. Sci., 2012, 57, 660-723

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같은 도전 반사 기술을 이용한 전자파 재료 실드 재료에 관하여, 금속 스퍼터링이나 진공 증착, 최표층에 도전성 재료 및/또는 자성 재료를 함유하는 페이스트 재료를 코팅하는 기술이 사용되는데, 박막에 의한 전자 기기·통신 기기의 단락이 생기거나, 내구성의 관점에서 과제가 생기는 경우가 있다. 한편, 특허문헌 2 내지 5에 기재되어 있는 바와 같은 자성 흡수나 유전 흡수를 이용한 전자파 실드 재료에 관하여, 기재에 도전성 재료를 함유시킨 기존 기술에서는, 전자파 감쇠량의 절댓값을 높이기(전자파 실드성을 높이기) 위해서는, 기재를 두껍게 하거나, 도전성 재료의 함유량을 높일 필요가 있었다. 즉, 사용하는 재료가 결정되면, 기재의 단위 체적당 포함되는 도전성 재료의 양과 기재의 두께의 곱에 비례하여 전자파 차폐성이 요구되는(이러한 관계성을 「체적 법칙」이라고 칭함) 것이다. 그러나, 기재의 두께를 두껍게 하는 경우, 전자파 실드재의 탄성이 강해지기 때문에, 케이블로의 감기나 복잡한 요철 형상을 갖는 하우징을 따라 실드재를 조합하는 등 성형성이 요구되는 용도에 대한 적용은 곤란하게 된다.

[0008] 한편, 실드재의 성형성이나 생산 효율을 고려하면, 열가소성 수지를 사용한 프레스 가공품보다 열가소성 수지를 사용한 용융 압출에 의한 연속 시트화가 바람직하지만, 도전성 재료를 고농도로 함유시켜 시트를 성형하는 경우, 압출 시에 있어서의 수지 조성물의 증점 효과(텍스트로피성)가 강해져, 시트상으로 압출 성형할 때 토출 불균일이 일어나 균일한 두께의 시트화가 곤란해지거나, 시트가 취성으로 되어 갈라지기 쉬워지는 등의 문제점이 있었다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 다음의 구성으로 이루어진다. 즉,
- [0010] 도전성이 다른 2개의 층, 편의적으로 도전성이 낮은 쪽의 층을 A층이라고 하고, 높은 쪽의 층을 B층이라고 하는 것이 교호로 함께 5층 이상 적층된 교호 적층 유닛을 포함하는 적층 시트로서, 상기 적층 시트에 대하여, 중축

을 감쇠량, 횡축을 주파수로 하여 플롯되는 주파수-반사 감쇠량 곡선을 구하였을 때, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량이 5dB 이상인 적층 시트이다.

**발명의 효과**

[0011] 본 발명의 적층 시트는, 높은 전자파 실드성을 나타낸다. 그 때문에, 전자파 실드 재료로서 적합하게 사용할 수 있다. 보다 바람직한 양태로서는, 도전성이 높은 층과 도전성이 낮은 층을 교호 적층한 적층 구성으로 함으로써, 특정의 주파수 대역에 대하여 급준하고 높은 전자파 실드성을 갖는다. 또한, 도전성 재료의 함유량이 적고, 또한 박막이라도, 종래 기술과 비교해도 동등 레벨의 전자파 실드성을 얻을 수 있다. 그 때문에, 적용 제품에 대한 성형 추종성, 시트의 안정 생산 향상을 기대할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0012] 도 1은 본 발명의 일 양태인 적층 시트의 주파수-반사 감쇠량 곡선에 있어서, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반값폭, 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량을 설명하는 모식도이다.

도 2는 도 1과는 다른 양태의 적층 시트의 주파수-반사 감쇠량 곡선에 있어서, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반값폭, 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량을 설명하는 모식도이다.

도 3은 도 1, 2와는 다른 양태의 적층 시트의 주파수-반사 감쇠량 곡선에 있어서, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반값폭, 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량을 설명하는 모식도이다.

도 4는 도 1 내지 3과는 다른 양태의 적층 시트의 주파수-반사 감쇠량 곡선에 있어서, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반값폭, 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량을 설명하는 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 이하, 본 발명의 적층 시트에 대하여 상세하게 설명한다.

[0014] 본 발명의 적층 시트는, 도전성이 다른 A층과 B층이 교호로 함께 5층 이상 적층된 교호 적층 유닛을 포함하는 적층 시트로서, 상기 적층 시트에 대하여, 종축을 반사 감쇠량, 횡축을 주파수로 하여 플롯되는 주파수-반사 감쇠량 곡선을 구하였을 때, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량(반사 감쇠량 RL)이 5dB 이상인 것이 필요하다. 또한, 주파수-반사 감쇠량 곡선은, 후술하는 측정 방법에 의해 구해진다.

[0015] 본 발명의 적층 시트는, 도전성이 다른 A층과 B층이라고 하는 다른 층을 포함하여 이루어진다. A층, B층을 구성하는 재료는, 투명/불투명, 가요성/강성, 평탄/비평탄, 유기(고분자) 재료/무기(금속) 재료 등 특별히 한정되지 않지만, 가요성을 나타내는 유기 고분자 재료로 이루어지는 기재인 것이, 가공성을 고려하면 바람직하다. 특히 열가소성 수지를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 여기서, 주성분으로 한다는 것은, 층이 열가소성 수지 단독으로 이루어지거나, 열가소성 수지를 매트릭스 수지로 하여 도전성 재료나 자성 재료 등의 다른 재료가 수지 중에 분산된 상태로 되어 있는 것을 말한다.

[0016] 또한, 본 발명의 적층 시트에는, 열경화성 수지나 광경화성 수지를 사용한 하드 코트 등을 사용할 수도 있다.

[0017] 본 발명의 적층 시트에 있어서의 A층과 B층은, 도전성이 다른 층인 것이 필요하다. 또한, 편의적으로, 또한 후술하는 바람직한 적층 시트의 양태를 고려하여, 도전성이 낮은 쪽의 층을 A층이라고 하고, 높은 쪽의 층을 B층이라고 한다. A층과 B층의 도전성이 다르다는 것은, A층, B층의 각 층의 층 방향(시트의 평면 방향)으로의 도전성/절연성의 지표인 표면 저항값이 다른 것을 나타낸다. 구체적으로, A층과 B층의 도전성이 다르다는 것은, A층과 B층의 표면 저항값 중, 높은 쪽의 표면 저항값을  $\alpha$  [ $\Omega/\square$ ], 낮은 쪽의 표면 저항값을  $\beta$  [ $\Omega/\square$ ]라고 하였을 때,  $\alpha/\beta$ 가 1.1 이상인 것을 나타낸다. 바람직하게는  $\alpha/\beta$ 가  $10^2$  이상, 보다 바람직하게는  $10^5$  이상, 더욱 바람직하게는  $10^9$  이상이다. 도전성/절연성의 지표인 표면 저항값이  $1.0 \times 10^5$  [ $\Omega/\square$ ] 미만이면 전자파 실드성을 양호하게 발현하기 때문에, A층은 표면 저항값이  $1.0 \times 10^5$  [ $\Omega/\square$ ] 이상, B층은 표면 저항값이  $1.0 \times 10^5$  [ $\Omega/\square$ ] 미만이고, 또한 상기 표면 저항값의 비를 나타내는 것이 보다 바람직하다. A층과 B층의 도전성을 다른 층으로 하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. A층과 B층의 도전성을 다르게 하는 재료 설계로서, A층과 B층은 매트릭스 중에 도전성 재료를 함유시킨 조성물에 의해 구성하는 것이 간편하지만, 매트릭스의 재료로서 비유전율이 다른 재료를 사용함으로써 도전성을 다르게 해도 되고, 함유시키는 도전성 재료의 종류 및/또는 함유량

을 다르게 함으로써 도전성을 다르게 해도 된다. 상세는 후술하지만, 특정의 주파수 대역에 있어서 높은 전자과 감쇠량을 얻기 위해서는, 비유전율의 수치를 특정의 수치 범위로 제어하는 것이 중요하며, 그때 전자과 감쇠량을 유지하면서 목적으로 하는 주파수 대역에 반사 감쇠 피크의 주파수를 조정하기 위해서는, A층과 B층의 도전성을 미세하게 조정할 수 있는 구성이 바람직하고, A층과 B층의 비유전율을 다르게 하기 위해, A층 및/또는 B층에 도전성 재료 및/또는 자성 재료를 함유시키는 양태가 가장 바람직하다. 여기서 설명하는 바의 비유전율이란, 진공에서의 유전율(전기 상수)을 기준으로 하였을 때의, 유전율의 크기를 나타내는 무차원량을 말한다. 이하, 비유전율을 간단히 유전율이라고 기재한다.

[0018] 또한, 표면 저항값은, 시료물의 표면에 있어서 구해지는 시료물의 저항값을 의미한다. A층과 B층이 적층된 계면을 박리하여 계면을 노출시켜 구해도 되지만, 각 층을 슬라이스하여 시료물의 표면을 내어, 측정하는 것이 간편하게 구할 수 있고, 또한 재현성 좋게 구할 수 있다.

[0019] 본 발명의 적층 시트에 있어서, 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 감쇠량이 높은 수치를 나타내기 위해서는, 교호 적층 유닛을 구성하는 A층, B층 중 높은 유전율을 나타내는 층의 설계가 중요하다. 통상, 종래의 단막 시트의 기술에서는, 수치 중에 함유시키는, 유전율을 높이기 위한 도전성 재료 및/또는 자성 재료를 고농도로 함유시키거나, 혹은 시트 두께를 두껍게 함으로써 달성하는 경우가 많다. 그러나, 본 발명의 적층 시트라면, 편층의 층의 유전율을 높게, 다른 한쪽의 층의 유전율을 낮게 하여, 유전율의 차를 마련함으로써, 유전율이 높은 층과 유전율이 낮은 층의 층 계면에서 발생하는 유전 분극(쌍극자 모멘트의 발생)의 효과가 가해짐으로써, 동일한 중량 농도의 도전성 재료 및/또는 자성 재료를 포함하는 단막 시트와 비교하여, 체적 범칙 이상의 유전율 향상의 효과를 얻을 수 있다. 이 유전율 향상에 기여하는 유전 분극을 강하게 일으키기 위해서는, 교호로 배치되는 A층과 B층의 유전율의 차를 어떻게 크게 할지가 중요한 설계 포인트의 하나가 된다. 유전율의 차를 다르게 하는 방법은 상술한 바와 같이, A층, B층에 사용하는 수치의 종류, A층 및/또는 B층에 함유시키는 도전성 재료 및/또는 자성 재료의 함유량의 차를 들 수 있지만, 바람직한 양태로서는, A층 또는 B층 중 편층의 층에만 도전성 재료를 포함하고, 다른 편층의 수치는 도전성 재료를 포함하지 않는 수치 단체로 구성되어 있는 양태이다. 더욱 바람직한 양태는, 도전성 재료를 포함하지 않는 층이 유전율이 낮은 수치로 구성되어 있고, 도전성 재료를 포함하는 층이 수치로서 고유전율을 나타내는 수치로 구성되면서, 또한 도전성 재료를 고농도로 함유하는 양태이다. 또한, 후술하는 바와 같이, 층의 수를 늘리는 것은 유전 분극을 일으키는 계면의 수를 늘리게 되므로 바람직하고, 또한 층의 두께를 작게 하는 것은, 단위 두께당 계면수를 많게 할 수 있으므로 바람직하다. 즉, 교호 적층 유닛의 단위 두께당 A층과 B층의 계면수로서는, 2면/100 $\mu$ m 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한 5면/100 $\mu$ m 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 10면/100 $\mu$ m 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하며, 적층체의 제조를 안정되게 이룰 수 있는 한 상한으로서는 특별히 제한은 없지만, 150면/100 $\mu$ m 이하로 하는 것이 생산성의 점에서 일반적이다. 또한 이때, A층과 B층의 표면 저항값의 비(A층/B층)를  $1 \times 10^{10}$  이상, 바람직하게는  $1 \times 10^{12}$  로 하는 것이 좋다.

[0020] 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있는 가요성을 나타내는 유기 고분자 재료로서는, 열가소성 수치인 것이, 특히 시트의 가공성이나 제막성의 관점에서 양호해지기 때문에 바람직하다. 열가소성 수치로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(1-부텐), 폴리(4-메틸펜텐), 폴리이소부틸렌, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리비닐시클로hex산, 폴리스티렌, 폴리( $\alpha$ -메틸스티렌), 폴리(p-메틸스티렌), 폴리노르보르넨, 폴리시클로펜텐 등으로 대표되는 폴리올레핀계 수치, 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 66 등으로 대표되는 폴리아미드계 수치, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 에틸렌/비닐시클로hex산 코폴리머, 에틸렌/비닐시클로hex센 코폴리머, 에틸렌/알킬아크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/아크릴메타크릴레이트 코폴리머, 에틸렌/노르보르넨 코폴리머, 에틸렌/아세트산비닐 코폴리머, 프로필렌/부타디엔 코폴리머, 이소부틸렌/이소프렌 코폴리머, 염화비닐/아세트산비닐 코폴리머 등으로 대표되는 비닐 모노머의 코폴리머계 수치, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴 등으로 대표되는 아크릴계 수치, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 등으로 대표되는 폴리에스테르계 수치, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리아크릴렌글리콜로 대표되는 폴리에테르계 수치, 디아세틸셀룰로오스, 트리아세틸셀룰로오스, 프로피오닐셀룰로오스, 부틸셀룰로오스, 아세틸프로피오닐셀룰로오스, 니트로셀룰로오스로 대표되는 셀룰로오스에스테르계 수치, 폴리락트산, 폴리부틸숙시네이트 등으로 대표되는 생분해성 폴리머, 기타 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리아세탈, 폴리글리콜산, 폴리카르보네이트, 폴리케톤, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 폴리실록산, 4불화에틸렌 수치, 3불화에틸렌 수치, 3불화염화에틸렌 수치, 4불화에틸렌-6불화프로필렌 공중합체, 폴리불화비닐리덴 등을 사용할 수 있다. 이들 열가소성 수치는 1

종류 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상의 폴리머 블렌드 혹은 폴리머 알로이로서 이용해도 된다. 블렌드나 알로이를 실시함으로써, 1종류의 열가소성 수지로부터는 얻어지지 않는 내열성, 점도 특성, 층간 계면에서의 밀착성 등을 얻을 수 있다.

[0021] 전술한 바와 같이, 본 발명의 적층 시트에서는, 도전성이 다른 층을 교호로 적층한 교호 적층 유닛을 포함하는 적층 시트로 함으로써, 도전성이 다른 A층과 B층의 계면에 있어서 유전 분극을 야기하고, 보다 전자과 실드성을 높이는 효과를 얻을 수 있기 때문에, 각 층을 구성하는 열가소성 수지의 유전율은 중요한 요소가 된다. 그 때문에, A층을 구성하는 수지와, B층을 구성하는 수지는 유전율이 다른 것이 바람직하다. 구체적으로는, 유전율이 낮은 수지로서는, 유전율로서 3.0 이하를 나타내는 수지를 선정하는 것이 바람직하고, 범용성이나 가공성, 적층성 등을 고려하면, 폴리에틸렌계 수지(유전율: 2.0 내지 2.3), 폴리에스테르계 수지(유전율: 2.8 내지 3.0), 폴리카르보네이트(유전율: 2.9 내지 3.0), 폴리스티렌(유전율: 2.4 내지 2.6) 등의 열가소성 수지로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이들 수지는, 특히 도전성 재료를 함유하지 않는 층에 사용되는 것이 보다 바람직하다.

[0022] 한편, 도전성 재료를 함유하는 층에 바람직하게 사용할 수 있는 열가소성 수지로서, 유전율이 높은 것이 바람직하며, 아크릴 수지(유전율: 3.0 내지 4.5), 나일론 수지(유전율: 3.5 내지 5.0), 셀룰로오스계 수지(유전율: 6.7 내지 8.0), 비닐 모노머의 코폴리머계 수지(유전율: 3.0 내지 8.0), 불소 수지(유전율: 4.0 내지 8.0), 폴리페닐렌술폰과이드(유전율: 3.5 내지 4.0) 등으로부터 선택하는 것이 바람직하다.

[0023] 또한, A층과 B층의 유전율을 다르게 하는 방법은, 수지로서 유전율이 다른 재료를 사용함으로써 달성할 수 있지만, A층과 B층을 구성하는 수지는 동일한 것이고, 도전성을 부여하는 도전성 재료를 첨가함으로써 유전율의 차를 마련함으로써 달성 가능하다. 본 발명의 적층 시트는, 상기 및 후술하는 바와 같이, 도전성이 다른 A층과 B층을 교호로 적층하고, A층과 B층의 유전율차를 마련함으로써, 층 계면에서 발생하는 유전 분극에 의해, 전자과 차폐 성능을 높일 수 있는 데 특징이 있으며, 유전 분극의 효과를 높이기 위해서는, A층 및 B층의 유전율차가 클수록 효과적인 한편, 반사 감쇠량을 높이기 위해서는, 유전율이 높은 쪽의 층(B층)이 후술하는 특성의 유전율의 범위 내로 설계되어 있는 것이 바람직하고, 목적의 유전율에 맞추도록 재료 설계하기 쉬운 구성인 것이 바람직하다. 이 유전율의 미세한 조정은 층을 구성하는 수지보다, 첨가하는 도전성 재료의 함유량으로 조정하는 것이 간편한 점에서, 이것들을 만족하는 바람직한 적층 시트의 양태는, 유전율이 낮은 쪽의 층(A층)이 도전성 재료를 함유하지 않는 층으로 구성되어 있고, 유전율이 높은 쪽의 층(B층)이 도전성 재료를 함유하는 층으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, A층을 구성하는 수지가 상기 유전율 3.0 이하를 나타내는 수지로 구성되어 있고, B층을 구성하는 수지가 상기 유전율 3.0 이상을 나타내는 수지로 구성되어 도전성 재료를 함유하고 있는 양태이다.

[0024] 본 발명의 적층 시트는, A층 및 B층이 교호로 5층 이상 적층된 교호 적층 유닛을 포함하는 것이 필요하다. 교호로 적층한다는 것은, A층을 최표층에 갖는 구성의 경우에는, A(BA)<sub>n</sub>, 혹은 A(BA)<sub>n</sub>B(n은 2 이상의 정수)의 규칙적인 배열에 따라 적층된 상태를 가리킨다. 예를 들어, A층/B층/A층/B층/A층의 구성, 혹은 B층/A층/B층/A층/B층의 구성을 갖는 적층 시트는, A층과 B층 이외의 층의 유무에 상관없이 모두, A층과 B층이 교호로 합계 5층 이상 적층된 교호 적층 유닛을 포함하는 구성에 해당한다. 본 발명의 적층 시트는 A층과 B층이 적층된 교호 적층 유닛을 갖는 한, 최표층이 A층, B층, A층과 B층 이외의 층 중 어느 것이어도 되고, 양측의 최표층이 같은 층이어도 되고 서로 다른 층이어도 된다. 또한, 적층 시트에 포함되는 교호 적층 유닛의 개수는 1개여도 되고 복수여도 되며, 복수인 경우의 각각의 교호 적층 유닛은, 동일한 구성이어도 되고 다른 구성의 교호 적층 유닛이어도 된다. 복수의 교호 적층 유닛을 사용하는 경우에는 복수의 파장 영역에 대응한 전자과 차폐를 실현하는 것이 용이하다. 즉, 복수개의 교호 적층 유닛을 중첩하여 사용하는 경우, 다른 주파수 대역에 피크 톱을 갖는 교호 적층 유닛끼리를 중첩하여 사용하여, 원하는 복수의 주파수 대역을 동시에 실드하는 것이 용이하다.

[0025] 고무 등 엘라스토머 수지를 교호로 적층하는 방법으로서, 예를 들어 다른 조성으로 구성된 2종류의 엘라스토머 수지를 압연 프레스함으로써 시트를 제작하고, 다른 시트를 교호로 중첩하여 열압착함으로써, 적층 시트를 얻는 방법을 들 수 있다.

[0026] 한편, 열가소성 수지를 교호로 적층하는 방법으로서, 예를 들어 각 층에 대응한 열가소성 수지, 및 적절하게 첨가제를 분배/분산 혼합하여 마스터 펠릿을 각각 조제하고, 해당 마스터 펠릿을 2대 이상의 압출기를 사용하여 다른 유로부터 각각 송출하고, 공지된 적층 장치인 멀티 매니폴드 타입의 피드 블록이나 스테틱 믹서 등을 사용하여 적층하는 방법을 들 수 있다. 특히, 본 발명의 적층 시트는, 후술하는 바와 같이, 층 두께의 분산이 작고 두께가 정렬되어 있는 것이, 특성의 주파수에 대하여 높은 전자과 감쇠 성능을 나타내기 때문에 바람직한 점

에서, 고정밀도의 적층을 실현하기 위해, 미세 슬릿을 갖는 피드 블록을 사용하여 적층 시트를 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 슬릿 타입의 피드 블록을 사용함으로써, 수지의 층류에 따라 도전성 재료 및/또는 자성 재료가 배향·분산되어, 적층 시트의 고유전율화를 실현하기 쉬워진다. 슬릿 타입의 피드 블록을 사용하여 적층체를 형성하는 경우, 각 층의 두께 및 그 분포는, 슬릿의 길이나 폭을 변화시켜 압력의 밸런스를 조정함으로써 달성 가능하게 된다. 또한 여기서, 슬릿의 길이, 슬릿판 내에서 A층과 B층을 교호로 흘리기 위한 유로를 형성하는 빗살부의 길이를 말한다.

[0027] 후자의 열가소성 수지를 사용한 적층 시트를 제작하는 경우, 다른 2종류의 열가소성 수지(해당 열가소성 수지를 편의적으로 각각, 수지 A, 수지 B라고 칭함)의 용융 점도가 동일 레벨인 것이 바람직하고, 용융 점도가 크게 다른 경우, 적층 계면에서의 수지의 적층 흐트러짐(플로 마크)이 발생하여, 균일한 시트를 제작할 수 없는 경우가 있다. 이에 의해, 각 층의 층 두께, 그것에 수반하는 각 층의 도전성이 불균일해져, 적층 시트의 위치에 따라 전자파 실드성이 변동되는 경우가 있다. 균일한 적층 시트를 용융 압출로 성형하기 위해서는, 수지 A 또는 수지 B 중, 일정 온도(수지 A 또는 수지 B 중, 용점이 높은 쪽의 수지의 용점+10℃)·일정 전단 속도(100sec<sup>-1</sup>)에 있어서의 용융 점도가 높은 쪽의 수지의 용융 점도를 X[poise], 용융 점도가 낮은 쪽의 수지의 용융 점도를 Y[poise]라고 한 경우, 이들의 비(X/Y)는 1.0≤X/Y≤5.0인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.0≤X/Y≤2.0이다. 또한, 열가소성 수지에 필러로서 도전성 재료를 함유시킨 경우, 고농도로 필러를 함유함으로써 전단 속도에 의존한 용융 점도 변화(틱소트로피성)가 발생하여, 수지의 적층 공정에서 플로 마크가 보다 강하게 발생하기 쉬워진다. 또한, 열가소성 수지 단독에서도, 올레핀 수지 등, 종류에 따라서는 수지의 용융 점도의 전단 의존이 생기기 때문에, 적층 시에 플로 마크가 발생하기 쉽고, 틱소트로피성이 발생하기 쉬운 수지와 필러를 조합하면 보다 플로 마크가 강하게 발생한다. 그 때문에, 열가소성 수지로서는, 틱소트로피를 발생하기 어려운 수지를 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 도전성 재료의 혼련성 등을 고려하면, 올레핀계의 공중합 수지, 나일론 수지, 폴리에스테르 수지 등으로부터 선택하는 것이 바람직하다. 혹은, 높은 도전성을 나타내는 쪽의 층에 있어서 도전성 재료가 첨가됨에 따른 용융 점도의 전단 의존성에 맞추어, 도전성 재료를 포함하지 않는 도전성이 낮은 쪽의 층에, 도전성 재료와는 다른 입자를 첨가하는, 올레핀 등의 비(非)뉴토니언성을 나타내는 수지 재료를 사용하는 등의 방법으로, 용융 점도의 전단 의존성이 유사한 특성의 것으로 하는 방법도, 적층 시트의 플로 마크를 억제하기 위해서는 유효하다.

[0028] 본 발명의 적층 시트의 적층수는 5층 이상인 것이 필요하다. 상기 규칙적인 배열의 어느 것에 있어서도, 유전 분극이 생기는 계면을 많이 얻기 위해, 낮은 유전율의 층에 둘러싸인 높은 유전율의 층이 2층 이상 포함되기 위해서는, 5층 이상의 구성인 것이 필요하다. 종래의 단막 혹은 저적층수품에서는 도전성 재료를 높은 농도로 첨가하는 것이나 시트의 두께를 두껍게 하지 않으면 목적으로 하는 전자파 차폐성을 달성할 수 없었던 것에 비해, 5층 이상으로 교호로 적층함으로써, 도전성이 다른 층 계면에 있어서의 유전 분극에 의한 효과를 얻기 쉬워진다. 즉, 유전 분극에 의해 시트 내부(특히 층 계면 부근의 영역)에 전류가 통과하기 쉬워져, 도전성 재료의 저항에 의해 전자파가 갖는 에너지를 손실을 받고, 높은 실드성을 갖는 전자파 실드 재료를 얻을 수 있다. 또한, 일정한 두께의 적층 시트에 있어서 층수를 늘리는 것은, 적층 시트의 1층당 층 두께가 얇아져, 도전성 재료 및/또는 자성 재료가 면에 평행인 방향으로 분산·배열되기 쉬워지기 때문에, 적층 시트의 도전성·유전율이 높아지기 쉽고, 단층품에서는 도전성 재료 및/또는 자성 재료를 고농도로 함유시키지 않으면 달성할 수 없었던 도전성·유전율을 저농도로 동등한 효과를 얻을 수 있다. 적층 시트 내에 포함되는 교호 적층 유닛에 있어서의 A층과 B층의 적층수의 합계는, 바람직하게는 11층 이상이고, 보다 바람직하게는 31층 이상, 더욱 바람직하게는 101층 이상이다. 적층수가 많은 쪽이, 상기 효과에 추가하여, 동일한 두께의 적층 시트의 경우, 층수를 늘림으로써, 층 내의 도전성 재료의 충전 밀도가 높아짐으로써 도전성 재료간의 거리가 좁아지고, 첨가한 도전성 재료간의 전자 이동 효율도 높아지기 때문에, 전자파 흡수 재료로서의 효과가 높아지는 점에서 바람직하다. 또한, 층수가 많고, 한 층의 두께가 얇을수록 단위 두께당 포함되는 층수가 증가하기 때문에, 유전 분극의 효과가 높아지고, 나아가 적층 시트의 유전율을 높일 수 있다. 적층 시트의 층수는 특별히 상한을 마련하지 않지만, 미세 슬릿을 갖는 피드 블록을 사용하는 경우, 층수가 늘어남으로써 장치가 대형화됨에 따른 제조 비용 증가가 생긴다. 또한, 필러의 분산 상태나 형상, 사이즈에 따라서는, 적층수가 늘어나 한층한층의 두께가 얇아진 경우에, 입자 첨가에 의한 틱소트로피성이 발생하기 쉬워져, 수지류가 흐트러져 층 두께가 크게 변동됨으로써 본래의 고차페이면서 또한 급준한 전자파 실드성이 손상되는 경우도 있다. 이상으로부터, 적층수의 상한으로서 는 현실적으로는 2000층 이하이다.

[0029] 본 발명의 적층 시트는, 상기 도전성이 다른 A층과 B층이 교호로 5층 이상 적층된 교호 적층 유닛 이외에, 전자파 반사층이나 전자파 흡수층 등 다른 작용에 의한 층을 마련하는 형태로 포함하고 있어도 된다.

[0030] 본 발명의 적층 시트는, 도전성 재료 및/또는 자성 재료를 함유하는 전자파 흡수 시트인 것이 바람직하지만, 넓은 주파수 대역을 실드하는 전자파 반사층을 조합하여, 넓게 전자파를 실드하는 중에 특정의 주파수만을 보다 강하게 실드할 수 있는 적층 시트로 할 수도 있고, 적층 시트 최표면에, 표면에서의 전자파의 반사를 보다 낮추기 위한 저유전율을 나타내는 새로운 층을 마련하여, 전자파 흡수의 효과를 보다 높인 적층 시트로 할 수도 있다. 후자의 경우, 적층 시트 최표면에 위치하는 층의 유전율은 4.0 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 3.0 이하이다. 또한, 표면 반사를 억제하는 층으로서, 공기층의 임피던스와 동일한 임피던스를 나타내는 저항층을 마련하는 것도 바람직하다. 공기의 임피던스는 377Ω이며, 본 저항값을 충족하는 공지된 저항층으로서 ITO 등을 들 수 있다.

[0031] 본 발명의 적층 시트는, 종축을 반사 감쇠량, 횡축을 주파수로 하여 플롯되는 주파수-반사 감쇠량 곡선을 구하였을 때, 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 반사 감쇠량이 5.0dB 이상인 것이 필요하다. 반사 감쇠량이란, 적층 시트에 전자파를 입사시키고, 전자파를 입사시키는 면의 측에 검출기를 두고, 또한 전자파를 입사시키는 측의 면과는 반대측의 면에 상기 전자파를 입사측에 전반사시키는 재료를 두어, 적층 시트로부터 되돌아오는 전자파의 강도를 측정하고, 입사 전자파의 강도와 상기 검출기에서 검출한 전자파의 강도로부터, 식 (1)로 표시되는 반사 감쇠량  $\Gamma$ 와, 입사한 전자파의 강도에 대해 되돌아온 전자파의 강도의 비율(T[%])의 관계식에 기초하여 구해지며, 반사 감쇠량  $\Gamma$ 는 단위 데시벨(dB)로 표현된다. 또한, 반사 감쇠량의 측정이나 피크 톱의 특징은 후술하는 「반사 감쇠량 측정」에 기재된 방법에 의해 구해진다. 단, 동일한 결과가 얻어지는 것이면 다른 장치거나 수순·방법을 사용하는 것은 상관없다. 예시적으로 간결하게 기재하면, 동축 도파관 법이나 자유 공간법을 이용하여, 배면에 알루미늄 등으로 제작된 금속 반사판을 조합한 적층 시트에 대하여 전자파를 조사하고, 적층 시트로부터 되돌아온 전자파의 강도를 측정하여 산출한다. 주파수를 소인하여 각 주파수에 있어서의 반사 감쇠량을 측정하고, 종축을 반사 감쇠량, 횡축을 주파수로 하여 플롯되는 주파수-반사 감쇠량 곡선에 있어서, 복수의 피크가 얻어지는 경우가 있지만, 그 중에서도 가장 피크 강도(감쇠량)가 큰 반사 감쇠 피크의 감쇠량에 착안한다. 여기서 말하는 바의 피크 톱이란, 반사 감쇠 스펙트럼의 접선의 기울기를 생각하였을 때, 플러스로부터 마이너스, 혹은 마이너스로부터 플러스로 부호(기울기)가 반전하는 위치, 즉 X축에 평행인 직선이 접하는 점을 가리킨다. 반사 감쇠 피크에 있어서의 반사 감쇠량은, 도 1, 2에 도시하는 바와 같이 피크 톱이 하나인 경우에는, 당해 피크에 베이스 라인을 긋고, 피크 톱을 나타내는 주파수에 있어서의, 피크 톱의 반사 감쇠량과 베이스 라인의 반사 감쇠량의 차로 나타내는 것으로 하고, 이후, 반사 감쇠량 피크의 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량은, 반사 감쇠량 RL[dB]로 표현한다. 또한, 도 3과 같이 베이스 라인의 감쇠량이 높은 피크라도, 특이적인 피크 톱을 갖는 경우에는, 당해 피크 톱의 베이스 라인과 피크 톱의 감쇠량의 차를 판독한다. 한편, 솔더 피크를 포함하는 복수의 피크 톱을 갖는 도 4와 같은 스펙트럼이 얻어진 경우에는, 복수의 피크 톱 중 가장 피크가 높은 피크 톱의 주파수에 대하여, 피크 톱에 상당하는 감쇠량과, 복수의 피크 톱을 포함하는 피크 전체의 베이스 라인의 감쇠량의 차로 나타내는 것으로 한다.

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

[0032] 이와 같이 하여 나타내어지는 반사 감쇠 피크의 반사 감쇠량 RL은, 5.0dB 이상의 수치를 나타내는 것이 필요하다. 반사 감쇠량 RL이 5.0dB 미만이란, 베이스 라인의 반사 감쇠량이 0dB인 경우, 식 (1)에 따르는 경우, 반사 감쇠량  $\Gamma$ 와 동일 의미이기 때문에, 전자파의 투과율이 30%보다 높은 것을 의미한다. 그 때문에, 반사 감쇠 피크의 반사 감쇠량 RL은, 5.0dB 미만의 적층 시트는 전자파 실드성이 충분히 구비되어 있다고는 할 수 없다. 본 발명의 적층 시트에 있어서의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크에 있어서의 반사 감쇠량 RL은 15.0dB 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 20.0dB 이상, 더욱 바람직하게는 30.0dB 이상이다. 반사 감쇠량이 최대를 나타내는 피크 톱의 반사 감쇠량 RL이 30.0dB 정도를 나타내는 경우, 피크 전후의 주파수 대역의 전자파 실드성과 비교하여, 입사한 전자파가 99.9% 실드되어 있는 것을 가리키며, 매우 높은 전자파 실드성을 갖고 있다고 할 수 있다. 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 100dB 이하인 것이 바람직하다. 또한, 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반사 감쇠량 RL이 5.0dB를 초과하는 주파수 대역의 폭은, 급준하면서 또한 높은 전자파 실드성을 나타내면서도, 가능한 한 넓은 주파수 대역에 걸쳐 있으면, 적층 시트의 두께 불균일에 의한 주파수 대역의 변동을 저감할 수 있기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반사 감쇠량 RL이 5.0dB를 초과하는 주파수 대역의 폭은 1.0GHz 대역 이상에 걸치는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 3.0GHz 대역 이상, 더욱 바람직하게는 5.0GHz 대역 이상이다. 상한으로서는 20.0GHz 대역 이하인 것이 바람직하다. 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반사 감쇠량 RL이 5.0dB 이상의 높은 수치를 나타내기 위해서는, 적층 시트의 구성의 관점에서

는, 적층수가 많은 것, 층 두께의 두께 불균일이 작은 것, 시트 전체의 두께를 두껍게 하는 것, 첨가제의 관점에서는, 도전성 재료 및/또는 높은 도전성/자성을 나타내는 것, 이것들의 함유 농도를 늘리는 것 등으로 달성할 수 있다.

[0034] 본 발명의 적층 시트는, 반사 감쇠 피크 톱에 있어서의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반사 감쇠량  $RL$ 을  $RL[dB]$ , 당해 반사 감쇠량을 나타내는 주파수를  $f[GHz]$ , 적층 시트의 전체 두께를  $t[mm]$ 라고 한 경우,  $RL/(t \times f)$ 가 0.2 이상 15 이하인 것이 바람직하다. 종래 기술에 대하여, 본 발명의 적층 시트는, 유전율이 낮은 층과 유전율이 높은 층을 교호로 적층하는 양태로 함으로써, 종래의 단막 혹은 저적층수의 시트에 비하여, 시트 두께를 얇게 하고, 성형성을 부여할 수 있는 데 하나의 특징이 있다. 이 특징은, 어느 주파수 대역을 표적으로 한 시트에 대해서도 적용되는 것이다. 단, 두께와 주파수의 크기는 트레이드오프의 관계를 나타내기 때문에, 동일한 유전율을 나타내는 적층 시트의 구성에서는, 주파수 대역을 고주파측으로 시프트할 때, 이론상의 두께는 얇아지는 경향이 있다. 이 점에서, 본 발명의 적층 시트의 체적 법칙을 초과하는 박막의 효과를, 반사 감쇠량  $RL$ 과 두께  $t$ 의 관계(예를 들어,  $RL/t$  등)만으로 이야기할 수는 없으며, 주파수  $f$ 와 적층 시트 두께  $t$ 와 반사 감쇠 피크의 반사 감쇠량  $RL$ 의 3 요소의 진술한 관계가, 종래 기술보다 우수한 것이 중요하게 된다.  $RL/(t \times f)$ 는, 보다 바람직하게는 0.45 이상 12 이하, 가장 바람직하게는 0.75 이상 10 이하이다.  $RL/(t \times f)$ 가 0.2보다 낮은 경우에는, 반사 감쇠량  $RL$ 이 낮아, 전자파 실드 용도로서 사용될 정도의 충분한 전자파 실드 성능이 얻어지지 않는 것, 혹은 전자파 실드성은 있지만, 두께가 두꺼워, 체적 법칙을 초과하는 충분한 성능을 나타내지 않는 경우가 있다.  $RL/(t \times f)$ 가 15보다 높은 경우에는, 반사 감쇠량으로서는 높아도, 두께가 지나치게 얇기 때문에, 도전성 재료 및/또는 자성 재료의 고농도 첨가에 의한 적층 시트의 적층 정밀도·제막성이 악화되는 경우가 있다.  $RL/(t \times f)$ 가 바람직한 범위를 만족하기 위해서는, 적층 시트의 적층수가 많아 유전 분극이 많이 생기는 상태인 것, 층 두께 불균일이 적은 것, 도전성 재료 및/또는 높은 도전성/자성을 나타내는 것, 또한 도전성 재료를 복수층 이용하여 유전율을 자유 설계할 수 있는 구성이고, 높은 유전율을 나타내는 층의 유전율의 실수부 및 허수부가 후술하는 유전율 관계를 충족하는 것의 요소가 조합됨으로써 보다 효과가 높아진다. 각 요소의 바람직한 조건은, 본 명세서 중에 있어서 설명한 바와 같다.

[0035] 본 발명의 적층 시트의 반사 감쇠 피크 중 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크는, 1 내지 100GHz의 주파수 대역에 존재하는 것이 바람직하다. 본 발명의 적층 시트를, 종래의 도전 반사 기술이나 자성 흡수 기술에서 표적으로 하는 것이 곤란한 고주파 용도의 전자파 실드 용도에 사용하는 경우에는, GHz 주파수 대역에 최대의 감쇠 피크를 갖는 것이 바람직하다. 그를 위해서는, 적층 시트에 함유하는 재료로서, 후술하는 도전성 재료 혹은 유전체 재료를 이용하여, 유전 흡수 타입의 적층 시트를 형성하는 것이 가장 바람직하다. 일반적으로, 수GHz 미만의 주파수 대역에 해당하는 근방계를 실드하기 위해서는, 유전성을 나타내는 기재 중에 은, 구리로 대표되는 금속이나 페라이트를 비롯한 금속 산화물 등의 자성 재료를 함유시킨 시트가 사용되지만, GHz 대역의 고주파수 대역을 겨냥하는 경우, 자성 재료 특유의 Snoek 한계라고 불리는, 특정의 주파수보다 높은 주파수 대역의 자성 손실이 얻어지지 않게 되는 특성 때문에, 통상은 자성 재료를 고농도로 함유하여 커버할 필요가 있다.  $\epsilon$  산화철 등의 특수한 재료를 사용하는 종래 기술도 있지만, 재료가 고가의 것인 데다가, 고농도로 첨가하는 것도 요구되기 때문에, 도전성 재료를 사용하는 경우보다 비용·제막성의 관점에서 떨어지는 경우가 있다. 용융 압출에 의해 적층 시트를 제작하는 경우에는, 필러를 고농도로 함유시킴으로써 발생하는 틱소트로피성이 불가피한 데다가, 첨가한 자성 재료에 의한 압출기 금속부의 결손 등이 생기는 경우가 있다. 그 때문에, 필러를 저농도로 함유시켜 용융 압출 공정에서 적층 시트를 제작하는 경우, 상기 GHz 주파수 대역에 전자파 실드성을 얻기 위해서는, 도전성 재료 혹은 도전성/자성 복합 재료를 함유시킴으로써 전자파 흡수에 의해 고주파수 대역의 전자파 실드성을 얻는 것이 바람직하다. 자성 재료를 병용하여 수GHz의 주파수 대역을 타깃으로 하는 경우에는, 고투자율인 것에 따른 전자파의 에너지의 손실이 가능하게 되는, 에스펙트비가 높은 금속 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 에스펙트비가 높은 재료를 적층 시트에 첨가함으로써, 종래의 단층의 막으로는 곤란한 재료의 면방향으로의 배열을 실현할 수 있고, GHz 주파수 대역이라도 실드성을 나타내는 재료로 할 수 있다. 에스펙트비는, 재료의 두께 방향의 길이와 평면 방향의 장축의 길이의 비로 표현할 수 있는데, 전자를  $t_1$ , 후자를  $t_2$ 라고 한 경우,  $t_1/t_2$ 를 0.001 이상 0.95 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.01 이상 0.1 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 에스펙트비를 0.001보다 작게 하면, 자성 재료가 지나치게 얇아지기 때문에, 컴파운드나 제막 과정에서 재료가 변형·파손되어, 자성 재료의 효과를 얻지 못하게 되는 경우가 있다.

[0036] 본 발명의 적층 시트는, 적어도 한쪽의 최표면의 표면 저항값  $[\Omega/\square]$ 이  $1.0 \times 10^5$  이상인 것이 바람직하다. 적층 시트를 전자파 흡수 시트로서 사용할 때, 전자파를 효율적으로 적층 시트 내에 전파시켜, 적층 시트 내에서 전자파가 갖는 에너지를 손실시키기 위해, 공기층과 적층 시트 최표층의 계면에서의 전자파의 반사를 억제하는

양태가 바람직하다. 전자과가 수직 입사한 경우의, 다른 유전율( $\epsilon$ ) 및 투자율( $\mu$ )을 갖는 2개의 영역 X, Y의 계면에서의 전자과의 반사율 R은 식 (2)와 같이 표시된다. 공기층과 적층 시트 최표면의 계면 반사에 착안하는 경우, 공기층, 적층 시트의 최표층의 유전율( $\epsilon$ ) 및 투자율( $\mu$ )의 비의 차에 특히 영향을 받는데, 공기층의 유전율( $\epsilon$ ) 및 투자율( $\mu$ )은 1이기 때문에, 전자과 반사를 억제하기 위해서는, 적층 시트 최표층의 유전율  $\epsilon$  및 투자율  $\mu$ 의 비를 1에 가깝게 하는 것이 유효하다. 구체적으로는, 도전성 및 투자율이 공기층과 가까운 값이 되도록 수지를 저유전율/저투자율의 재료로 하고, 도전성 재료도 자성 재료도 포함하지 않는 형태로 하는 것이 바람직하다. 절연성/도전성의 지표로서, 유전율/투자율을 사용하는 것은, 본 발명의 적층 시트의 경우, 각 층마다 측정하는 것은 곤란한 점에서, 개개의 층의 절연성/도전성을 표현하기 위해서는 대략 상관 관계를 나타내는 표면 저항값을 사용하는 것이 바람직하며, 본 발명에서는 JIS 규격에 준거하여, 미쓰비시 가가쿠(주)제의 고저항율계 및 저저항율계를 사용하여 측정한 수치로 표현한다. 전자과의 표면 반사를 야기하기 어려운 도전성의 지표인 표면 저항값 [ $\Omega/\square$ ]으로서는,  $1.0 \times 10^5 [\Omega/\square]$  이상을 나타내는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는  $1.0 \times 10^9 [\Omega/\square]$  이상, 더욱 바람직하게는  $1.0 \times 10^{13} [\Omega/\square]$  이상이다. 최표면의 표면 저항값을 상기 범위로 하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 최표면을 갖는 층에 함유하는 도전성/자성 재료나 도전성 폴리머 성분을 적게 하거나, 혹은 포함하지 않도록 하는 방법을 들 수 있다. 표면 저항값이  $1.0 \times 10^5 [\Omega/\square]$  이상을 나타내는 층은, 실장 시에 전자과가 입사하는 층의 층에 위치하면 되며, 적어도 편면에 배치되어 있으면 되지만, 양측의 최표면에 위치하고 있는 것이 보다 바람직하다. 표면 저항값이  $1.0 \times 10^5 [\Omega/\square]$  이상을 나타내기 위해서는, 표층에 위치하는 층에 함유되는 도전성 재료 및/또는 자성 재료의 첨가 농도가 적거나, 혹은 수치로서 도전성을 나타내는 폴리머 혹은 첨가제를 포함하지 않도록 설계함으로써 달성할 수 있다.

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

[0037]

또한,  $\mu_X$  및  $\epsilon_X$ 는, 각각 영역 X의 유전율과 투자율을 나타내고,  $\mu_Y$  및  $\epsilon_Y$ 는, 각각 영역 Y의 유전율과 투자율을 나타낸다.

[0038]

본 발명의 적층 시트는, A층 또는 B층에 도전성 재료를 함유하여 이루어지는 것이 바람직하다. 도전성 재료는, 1종류만 함유해도 되고, 복수종의 도전성 재료를 병용해도 된다.

[0039]

도전성 재료는, 1차 입자의 사이즈가 작아 용융 압출에 적합한 유기 카본계로부터 적절하게 선택할 수 있다. 물론, 도전성 재료로서 유기 카본계 재료로 제한하지 않아도 되며, 또한 후술하는 유기 카본계 이외의 무기 성분을 주체로 하는 전자과 차폐 재료나 유전체 재료와 병용하여 사용할 수도 있다. 무기 성분을 주체로 하는 전자과 차폐 재료나 유전체 재료만을 사용하여 압출기를 이용한 적층 시트 제작을 행하면, 도전성/자성에 의한 전자과 차폐 성능을 얻기 위해 전자과 차폐 재료를 고농도로 첨가할 필요가 있고, 장치와 도전성 재료의 금속끼리의 마찰 등에 의해 재료 분쇄, 장치의 결손 등의 문제가 생기는 경우가 있다. 그 때문에, 도전성 재료 중 적어도 1종은 탄소를 주성분으로 하는 유기 카본계 재료를 포함하는 것이 바람직하다. 탄소를 주성분으로 한다는 것은, 도전성 재료를 구성하는 전체 원소에 있어서, 탄소의 몰비가 50몰% 이상, 바람직하게는 80몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상, 특히 바람직하게는 95몰% 이상을 차지하는 것을 말한다.

[0040]

유기 카본계의 도전성 재료로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙 등의 카본 블랙(구상 카본), 단층 나노튜브, 다층 나노튜브, 컵 쌓아올리기형 나노튜브 등의 원통상 카본인 카본 나노튜브, 흑연, 그래파이트, 그래핀 등의 편평상 카본, 그 밖에 구상 그래파이트, 원통상 그래파이트, 카본 마이크로 코일, 풀러렌, 탄소 섬유(장섬유, 단섬유) 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 적층 구조에 의한 면 방향으로의 입자 배열의 효과를 이용하여, 도전성 재료가 함유된 층의 도전성을 향상시키기 위해서는, 1차 구조(선상의 스트러처)가 발달하기 쉬운 도전성의 카본 블랙을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 적층 구성을 호트러트리지 않고, 층 방향으로의 도전성 패스를 보다 강하게 형성하기 위해, 임의의 방향으로 스트러처가 발달하는 카본 블랙에 추가하여, 구조가 균일하고 에스펙트비가 높은 카본 나노튜브나 편평상 카본 등을 병용하여 이루어지는 것이 바람직하다. 특히, 재료의 사이즈, 두께는 나노 레벨로 제어된 재료가 바람직하며, 카본 블랙, 카본 나노튜브나 그래핀, 그래파이트 등을 사용하여 이루어지는 것이 보다 바람직하다.

[0041]

이것은 맥스웰-마그너 효과로서 알려진, 에스펙트비가 높은 도전성 재료(형성되는 고차 구조를 포함함)를 당해 재료의 장축 방향이 적층 시트의 표면에 대략 평행인 방향으로 배열시켜, 수치 기재(특히, 유전율이 낮은 수치로서 앞서 예시한, 폴리올레핀계 수치, 폴리에스테르계 수치, 아크릴 수치, 비닐 모노머의 코폴리머계 수치와

[0042]

같은 열가소성 수지 기재) 중에 포함시키고, 당해 도전성 재료가 포함된 수지 기재에 의한 층 내에서, 도전성 재료간에 수지 기재가 끼워지는 양태로 함으로써, 도전성 재료의 층과 수지 기재의 층의 계면에서의 마이크로한 유전 분극을 많이 형성하여, 전자파 실드성을 높이는 효과를 얻기 위해서이다. 구체적으로는, 유전성을 나타내는 수지 기재에 포함되는 도전성 재료를 적층 공정에 의한 층류나 연신 공정을 통하여, 시트 평면 방향에 대략 평행으로 정렬시켜 이들의 분극을 평행판 콘덴서와 같이 병렬하여 대향되는 양태로 한다. 이에 의해, 전자파를 조사하여 전계를 가하였을 때, 많은 전하가 유전체인 기재와 도전성 재료 계면에서 축적되기 쉬워져, 적층 시트 내의 도전성을 높일 수 있다. 그 결과, 전자파가 입사하였을 때 도전성 재료에 의한 저항을 받아, 전자파 에너지가 열 에너지로 변환되기 쉬워져, 결과로서 전자파 흡수에 의한 실드성을 높일 수 있다. 적층 공정이나 연신 공정 등을 거침으로써, 이러한 양태를 달성하기 위한 도전성 재료로서, 앞서 설명한 재료 중, 에스펙트비가 높은 재료인 원통형 재료나 편평상 재료, 카본 나노튜브, DBP 함유량이 높은 카본 블랙을 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] 본 발명에 적합하게 사용되는 카본 블랙으로서는, 디부틸프탈레이트(DBP) 함유량[mL/100g]이 150 이상인 카본 블랙을 들 수 있다. DBP 함유량[mL/100g]은, 카본 블랙의 스트러처의 발달도를 나타내는 지표이다. 이 수치가 큰 재료는, 카본 블랙 입자끼리 직쇄 상에 연결되기 쉽고, 그에 의해 스트러처 사이에 공극이 많이 존재하는 것을 의미하기 때문에, 보다 소량의 함유량으로도 도전 패스가 형성되어, 도전성을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다. 카본 블랙의 DBP 함유량[mL/100g]은, 보다 바람직하게는 250 이상, 더욱 바람직하게는 350 이상이다. 카본 블랙의 스트러처가 발달하여 도전 패스가 형성되면, 전자파의 조사를 받아 전계가 생겼을 때, 유전체인 기재와 도전성 재료의 계면에서 전하가 축적되어, 전자파 저항체인 도전성 재료에 의한 전자파 에너지의 열 에너지로의 변환이 행해짐으로써, 전자파 흡수에 의한 높은 실드성이 발휘된다. DBP 함유량의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 도전성 재료를 구성하는 고분자 재료 중에 분산하였을 때 스트러처가 파괴되는 경우가 있는 점을 고려하면, 800[mL/100g] 이하인 것이 바람직하다. 또한, DBP 함유량은 ASTM D 2414-79에 준하여 측정할 수 있다. 이러한 도전성의 구상 카본으로서는, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 케첸 블랙 등으로서 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명의 적층 시트에 사용할 수 있는 상기 도전성 재료와 다른 무기 성분을 주체로 하는 전자파 차폐 재료로서, 은, 구리, 철, 니켈, 크롬, 알루미늄, 아연, 주석 등의 금속 단체, 및 이들의 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 붕화물, 금속 산화질화물, 금속 수산화물, 금속 산화붕화물, 금속 카르보닐, 유기 금속 착체 등을 사용할 수 있다. 특히, 바람직한 성분으로서, 투명한 도전성 금속 산화물로서 알려진, 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 스테인리스 재료나 유기 금속 착체로서, 카르보닐철, 헥사시아노철, 아미노철 등도 사용할 수 있다. 이들 무기 금속계의 자성 재료도, 상기 카본 재료의 사상과 동일하게, 전연된 편평상의 재료를 사용하는 것이, 본 발명의 적층 시트에 있어서 보다 전자파 실드성을 높일 수 있는 점에서 바람직하다.

[0045] 또한, 본 발명의 적층 시트에 사용하는 첨가제로서, 전하를 축적하는 능력이 우수한 유전체 재료를 첨가할 수도 있다. 유전체 재료는, 조사된 전자파에 대하여 저항을 부여하여 직접적으로 전자파가 갖는 에너지를 손실시키는 효과를 갖는 재료는 아니다. 그러나, 후술하는 바와 같이, 특정의 주파수 대역의 전자파를 차폐하기 위해서는, 적층 시트의 상대적으로 높은 유전율을 나타내는 층의 유전율의 실수항  $\epsilon''$  및 허수항  $\epsilon''$  를 특정의 범위로 제어하는 것이 바람직하며, 이때, 유전율의 실수항  $\epsilon''$  및 허수항  $\epsilon''$  가 첨가 농도에 맞추어 함께 수치 변동하는 경향이 있는 도전성 재료뿐만 아니라, 유전율의 실수항  $\epsilon''$  를 선택적으로 향상시킬 수 있는 유전체 재료를 사용함으로써, 보다 고도로 복소 유전율의 수치를 제어할 수 있는 점에서 바람직하다. 여기서 이용할 수 있는 유전체 재료로서는, 페로브스카이트 구조나 루틸형 구조를 갖는 산화마그네슘이나 산화티타늄, 티타늄산바륨, 티타늄산스트론튬, 티타늄산칼슘, 티타늄산지르콘산납, 산화티타늄, 산화철(페라이트), 비스무트 페라이트 등을 들 수 있지만, 산화티타늄, 페라이트, 티타늄산바륨 등이 범용적이고 고유전율을 나타내는 점에서 바람직하다.

[0046] 본 발명의 적층 시트에 사용하는 전자파 억제 재료는, 상기 유기 카본계의 도전성 재료, 무기 성분을 주체로 하는 전자파 차폐 재료, 유전체 재료 중 2종류 이상의 재료를 병용하여 사용하고 있는 것이 바람직하다. 이것은, 후술하는 고유전율을 나타내는 층의 유전율을, 높은 전자파 감쇠량을 나타내는 바람직한 범위로 제어할 때, 단독의 재료에서 함유 농도를 변경하는 것만으로는, 유전율의 실수항과 허수항의 관계는 유전율 평면에 있어서 선형적인 거동밖에 나타내지 않아, 특정의 범위로 제어하는 것이 곤란하게 된다. 그래서, 상기와 다른 유전율의 실수항과 허수항의 선형 관계를 나타내는 재료를 병용하여 사용함으로써, 유전율 평면 상에서 2차원적으로 유전율의 실수항 및 허수항을 제어할 수 있게 되는 점에서, 보다 감쇠량이 높은 적층 시트로 설계하는 것이 용이하다.

게 된다. 이때, 도전성 재료끼리에서 다른 재료를 병용해도 되고, 도전성 재료에 추가하여 무기 성분을 주체로 하는 전자파 차폐 재료 혹은 유전체 재료를 병용해도 된다. 특히, 복소 유전율이 높은 산화철, 티타늄산바륨, 산화티타늄, 카르보닐철 등은, 복소 유전율의 허수부의 수치를 올리지 않고 실수부를 높일 수 있고, 탄소 재료와 병용함으로써 유전율을 보다 과감하게 조정할 수 있는 점에서, 제2 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0047] 이들 전자파 차폐 재료의 함유량은, 전자파 차폐 성능과 적층 시트 자체의 강도를 양립하는 관점에서, 적층 시트를 구성하는 전성분을 100질량%라고 하였을 때, 1중량% 이상 15중량% 미만 포함되어 있는 것이 바람직하다. 일반적으로, 높은 도전성을 얻는 경우에는 도전성 재료의 함유량은 많게 할 필요가 있지만, 도전성 재료의 함유량이 많으면 고도전성이 얻어지는 한편, 제막성·가공성이 현저하게 손상되어, 시트 자체가 취약화되는 경우가 있다. 반대로, 도전성 재료의 함유량이 지나치게 적으면 전자파 실드성의 효과를 충분히 얻지 못하는 경우가 있는 점에서, 도전성 재료의 함유량으로서는 1중량% 이상 15중량% 미만 함유하여 이루어지는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1.5중량% 이상 10중량% 미만이고, 더욱 바람직하게는 2중량% 이상 5중량% 미만이다. 또한, 적층 시트가 복수종의 전자파 억제 재료를 포함하는 경우에 있어서의 전자파 억제 재료의 함유량은, 모든 전자파 억제 재료를 합산하여 산출하는 것으로 한다.

[0048] 본 발명의 적층 시트에 함유하는 도전성 재료는, 상술한 바와 같이 A층, B층 중 어느 한 층에만 함유되어 있어도 되고, A층과 B층의 양쪽에 함유되어 있어도 되지만, A층 혹은 B층 중 양쪽 모두 도전성 재료가 함유되어 도전성이 높은 층이 되는 경우, 적층 시트의 각 층의 계면에 있어서의 유전 분극의 효과를 충분히 얻지 못하여, 적층 시트 전체로서 단막의 전자파 실드 재료와 유사한 효과를 나타내게 되어, 원하는 주파수만의 급준한 전자파 실드성을 얻지 못하는 경우가 있다. 또한, 표층에 위치하는 층의 도전성·유전율이 올라가기 때문에, 전자파의 표면 반사가 발생하고, 적층 시트 전체로서 도전성 재료를 동일 농도로 포함하여, B층에 보다 많은 도전성 재료를 함유시킨 적층 시트와 비교하면, 도전성 재료에 의한 전자파 흡수의 효과가 저감되는 경우가 있다. 그 때문에, A(BA)<sub>n</sub>의 반복 유닛을 갖는 적층 시트로 한 경우, 표층에 해당하는 A층에 함유되는 도전성 재료의 양은, 표층에 해당하지 않는 B층에 함유되는 도전성 재료의 양보다 적은 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, A층에 함유되는 도전성 재료의 총 함유량의 합이 적층 시트 전체의 중량에 대하여 1중량% 이하이고, B층에 포함되는 도전성 재료의 함유량의 합이 적층 시트 전체의 중량에 대하여 1중량% 이상인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, A층과 B층의 도전성 재료의 함유량의 차가 크고, 특히 A층에는 도전성 재료를 포함하지 않고, B층에만 도전성 재료를 포함하는 양태이다.

[0049] 본 발명의 적층 시트 내에는, 상기 도전성 재료/자성 재료/유전체 재료 이외에도, 필요에 따라 분산제, 표면 개질제, 활제, 가교제, 가황 촉진제, 산화 방지제, 결정핵제, 난연제, 광흡수제(자외선 흡수제, 색소, 열선 흡수제 등), 유동 개질제(가소제, 증점제), 안티 블로킹제 등이, 적층 시트 본래의 특성이 손상되지 않는 범위에서 함유되어 있어도 된다. 또한, 적층 시트 본래의 특성이 손상되지 않는 한, 이들 성분은 A층, B층, A층 및 B층 이외의 층 중 어느 것에 함유되어 있어도 된다.

[0050] 본 발명의 적층 시트는, 상기 A층을 적어도 한쪽의 표층에 갖는 것이 바람직하다. 도전성이 낮은 A층을 표층에 마련함으로써, 유전율이 높은 B층에 의한 반사의 효과를 억제하고, 적층 시트에 조사한 전자파를 효율적으로 적층 시트 내에 투과시킬 수 있어, 전자파 흡수 시트로서의 적층 시트의 효과를 충분히 발휘시킬 수 있다. A층을 표층 편측에만 배치할지, 양측에 배치할지는 적층 시트를 전자파 흡수 재료로서 사용할 때의 실용성을 감안하여 적절하게 선택할 수 있다.

[0051] 본 발명의 적층 시트의 전자파 실드성 및 주파수 대역은, 식 (3), 식 (4)에 나타내는 임피던스  $Z_{in}$ , 및 그에 의해 산출되는 반사 감쇠량  $\Gamma$ 로 구할 수 있다. 또한, 식으로부터 알 수 있는 바와 같이,  $Z_{in}$  및  $\Gamma$ 는 시트 전체의 유전율, 투자율 및 두께에 의존한다. 그 때문에, 박막에서 높은 전자파 차폐 성능을 달성하기 위해서는 유전율의 실수부  $\epsilon'$ 와 투자율의 실수부  $\mu'$ 의 값이 높은 수치를 나타낼 필요가 있다. 또한, 식 (3) 및 식 (4)에 있어서,  $Z_0$ 은 대기의 특성 임피던스,  $d$ 는 적층 시트의 두께,  $\lambda$ 는 파장,  $\mu$ 는 적층 시트 전체의 투자율,  $\epsilon$ 은 적층 시트 전체의 유전율을 각각 나타내고,  $Z_0$ 의 값은 377Ω이다.

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

[0052]

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

[0053]

[0054]

적층 시트 전체의 유전율, 투자율은, 유전 분극을 일으키기 때문에 교호로 배치되는 A층과 B층의 유전율의 설계에 영향을 준다. 구체적으로는, A층과 B층의 유전율의 차가 충분히 크고, 또한 상대적으로 높은 유전율을 나타내는 층의 유전율의 실수부  $\epsilon_h'$ 와 허수부  $\epsilon_h''$ 를 제어하는 것이 전자파 실드성의 조정에 매우 유효하게 된다. 특정의 시트 두께에서 특정의 주파수 대역에 대하여 높은 전자파 실드성을 나타내는 영역은, 식 (3) 및 식 (4)를 기초로 산출할 수 있다. 또한, 적층 시트가 높은 전자파 실드성을 나타내기 위해서는, A층과 B층 중, 상대적으로 유전율이 높은 층의 유전율의 실수부  $\epsilon_h'$ 와 허수부  $\epsilon_h''$ 가, (A)식 혹은 (B)식의 관계식을 만족하는 것이 바람직하다.

[0055]

(A)  $\epsilon_h'' \geq 1$ , 또한  $0.17 \epsilon_h' + 2.3 \leq \epsilon_h'' \leq 0.27 \epsilon_h' + 3.3$

[0056]

(B)  $5 \geq \epsilon_h'' \geq 1$ , 또한  $0.02 \epsilon_h' + 1 \leq \epsilon_h'' \leq 0.07 \epsilon_h' + 1.9$

[0057]

상대적으로 유전율이 높은 층의 유전율의 실수부  $\epsilon_h'$ 와 허수부  $\epsilon_h''$ 를 이 범위로 제어함으로써, 시트 두께가 얇은 경우라도, 특정의 주파수에 있어서 높은 전자파 실드성을 실현하는 것이 가능하게 된다.

[0058]

본 발명의 적층 시트의 유전율의 실수부  $\epsilon'$ , 후술하는 허수부  $\epsilon''$  및 투자율의 실수부  $\mu'$ 는, 실시예의 「유전율 측정」의 항에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 각 층의 유전율의 실수부, 허수부( $\epsilon_h'$ ,  $\epsilon_h''$ )는, 상기 방법 및 실시예의 「각 층의 유전율의 산출」에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 간결하게 설명하면, 측정하고 싶은 주파수에 맞추어 도파관 혹은 렌즈 안테나의 지그를 사용하여, 전자파 발생 장치로부터 발해지는 전자파가 도파관 내 혹은 렌즈 안테나 사이에 설치한 시료에 입사하였을 때의 전자파의 반사·전송 특성을, 기지의 S 파라미터법에 준하여 산출함으로써 얻어진다. 또한, 측정 장치나 계산 소프트웨어는 측정이나 계산이 가능한 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 실시예에 기재된 장치나 이들 장치에 부수된 계산 소프트웨어 등을 사용할 수 있다. 이 경우, 유전율의 실수항  $\epsilon'$ , 허수항  $\epsilon''$ 는, 계산 소프트웨어에 의해 자동적으로 계산되는 값을 판독함으로써 구할 수 있다.

[0059]

상대적으로 유전율이 높은 층의 유전율의 실수부  $\epsilon_h'$ 와 허수부  $\epsilon_h''$ 를, 상기 (A)식 혹은 상기 (B)식의 관계식을 만족하도록 제어하는 방법은, 예를 들어 도전성 재료로서 DBP 흡유량이 후술하는 범위를 나타내는 카본 블랙을 사용하거나, 유전체 재료로서 티타늄산바륨이나 산화페라이트, 산화티타늄을 사용하거나, 자성 재료로서 카르보닐철을 사용하거나, 에스펙트비가 높은 도전성 재료인 흑연이나 그래핀 등을 이용하여, 유전율을 향상시키는 것을 들 수 있다. 특히 (A)식을 만족하기 위해서는, 유전율의 실수부  $\epsilon_h'$ 와 허수부  $\epsilon_h''$ 를 모두 높이는 것이 요구되기 때문에, 카본 블랙을 사용하는 것이 바람직하고, (B)식을 만족하기 위해서는, 유전율의 허수부  $\epsilon_h''$ 는 낮은 것이 요구되기 때문에, 티타늄산바륨이나 페라이트, 산화티타늄 등의 유전체 재료, 또한 흑연이나 그래핀 등의 에스펙트비가 높은 도전성 재료를 적어도 1종류, 단독 혹은 병용하여 사용함으로써 달성할 수 있다. 또한, 후술하는 연신 방법을 사용하여, 1층당 층 두께를 얇게 하거나, 슬릿을 갖는 피드 블록을 개재시켜 다층 적층 시트의 층수를 늘려, 도전성 재료 및/또는 자성 재료를 시트의 면 방향으로 분산·배향하는 양태로 함으로써도 달성할 수 있다.

[0060]

본 발명의 적층 시트는, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반값폭을  $f\Delta$ [GHz], 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 반사 감쇠량  $RL$ [dB]의 비  $RL/f\Delta$ 가 5.0 이상인 것이 바람직하다.  $RL/f\Delta$ 는 반사 감쇠 피크의 급준함을 나타내는 지표이며,  $RL/f\Delta$ 를 이러한 범위로 함으로써, 전자 기기나 통신 기기 등에 실장하였을 때 원하는 전자파 영역만을 실드하는 재료로 할 수 있다.  $RL/f\Delta$ 는, A층 및/또는 B층의 층 두께의 불균일을 작게 하거나, 수지의 조합, 도전성 재료로서 높은 DBP 흡유량이나 고에스펙트비의 재료의 사용, 적층수 증가 등에 의해, 도전성이 높은 층과 도전성이 낮은 층의 유전율차를 크게 함으로써 높일 수 있고, 이들의 비  $RL/f\Delta$ 는 보다 바람직하게는 10.0 이상, 더욱 바람직하게는 20.0 이상이다. 최대가 되는 반사 감쇠 피크에 있어서의  $RL/f\Delta$ 가 5보다 낮은 경우, 종래품과 같이, 넓은 주파수 대역에 대하여 전자파 실드하는 재료를 의미하며, 특정의 주파수의 전자파만 감쇠하고 싶은 경우에 있어서, 바람직하지 않은 주파수 대역에서의 전자파 실드를 초래하는 경우가 있다. 최대가 되는 반사 감쇠 피크의  $RL/f\Delta$ 의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 급준함이 매우 높은 경우, 약간의 적층 시트 두께 변화나 도전성 재료의 농도 변화에 따라, 피크 톱 위치가

민감하게 시프트하는 경우가 있어, 원하는 전자파 실드성을 얻지 못하게 될 가능성이 있다. 그 때문에 최대가 되는 반사 감쇠 피크에 있어서의  $RL/f\Delta$ 는 200 미만을 나타내고 있는 것이 바람직하다. 반값폭은, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 주파수에도 의존하지만, 작은 쪽이 특정의 주파수만을 컷할 수 있는 본 발명의 적층 시트로서 바람직하며, 구체적으로 반값폭  $f\Delta$ [GHz]는 10.0 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5.0 이하, 더욱 바람직하게는 2.0 이하이다.

[0061] 또한, 본 발명의 적층 시트에 있어서, 피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 주파수는, 도전성을 나타내는 층의 유전율/투사율에 의해 결정되기 때문에, 도전성 재료의 종류나 함유량뿐만 아니라, 교호로 적층하는 도전성이 다른 A층, B층의 두께에 따라 제어할 수 있다. 전자 기기, 통신 기기, 교통 기관은, 그 용도에 따라 감쇠시키고 싶은 주파수, 감쇠시키고 싶지 않은 주파수가 다른 바, 본 발명의 적층 시트는, 전자파 차폐를 해야 할 주파수를 용이하게 제어할 수 있기 때문에, 전자 기기, 통신 기기, 교통 기관에 적합하게 사용할 수 있다.

[0062] 본 발명의 적층 시트는, B층의 층 두께의 평균값을  $tB$ [mm], 표준 편차를  $tB\sigma$ [mm]라고 하였을 때의, 변동 계수  $tB\sigma/tB$ 가 0.3 이하인 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, A층이 표층에 위치하는 구성이며, 표면 저항값이 B층보다 높은 층인 경우, 도전성을 나타내는 B층이 전자파 흡수에 의한 전자파 실드를 담당하는 주된 층이 되지만, 이들 층의 두께가 각 층 사이에서 변동되어 있는 경우, 각 층마다 유전율이 다르므로써, 실드성이 얻어지는 전자파의 주파수에 변동을 발생시킨다. 도전성을 나타내는 B층의 두께를 변동 계수  $tB\sigma/tB$ 가 상술한 범위가 되도록 정렬시키면, 유전율이 일정한 값을 나타내는 층이 중첩되기 때문에, 전자파 실드성에 급준성을 낼 수 있고, 높은 전자파 감쇠량으로 주파수 선택성이 얻어지기 때문에 바람직하다. 층 두께의 변동을 나타내는 변동 계수  $tB\sigma/tB$ 는 0.2 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.1 이하이다. 열가소성 수지로 구성되는 적층 시트의 경우에는, 믹서를 사용하여 적층수를 늘리는 것이 아니라, 슬릿 타입의 피드 블록을 사용함으로써 변동 계수를 낮게 할 수 있다. 변동 계수  $tB\sigma/tB$ 의 하한에는 특별히 제한은 없지만, 적층 시트의 생산성에 비추면, 0.01 이상으로 하는 것이 실용적이다.

[0063] 또한, 본 발명의 적층 시트의 A층은, 층 두께에 관한 제한은 없지만, B층 내에 포함되는 도전성 재료가 존재하는 거리보다 얇은 층이 되는 경우, 유전성을 나타내는 A층과 도전성을 나타내는 B층 사이에서의 매크로한 유전 분극의 효과가 얻어지지 않고, 전자파 손실이 저하되는 경우가 있다. 그 때문에, A층의 평균 두께를  $tA$ [mm]라고 한 경우,  $tA \geq tB$ 로 설계하는 것이, 확실하게 인접하는 B층 사이를 충분히 이격할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0064] 본 발명의 바람직한 양태로서, 전술한 적층 시트와 반사판을 갖는 전자파 실드체를 들 수 있다. 반사판은, 전자파를 반사하는 기능을 가진 판상의 재료로서, 적층 시트의 전자파 입사면과 반대면에 조합함으로써, 전자파를 적층 시트 내에 왕복시키는 형태가 되기 때문에, 전자파 흡수 효율을 높일 수 있다. 한편, 반사판을 전면(前面)에 배치하는 경우, 어느 정도의 전자파를 반사판 표면에서 반사시키고, 투과한 일부의 전자파를 적층 시트 내에서 급준하게 실드하는 양태도 가능하다. 본 발명의 적층 시트의 전자파 흡수 특성을 충분히 살리기 위해서는, 전자의 구성인 것이 보다 바람직하다.

[0065] 반사판은, 전자파를 반사할 수 있는 것이면, 구성 재료는 특별히 한정되지 않는다. 구성 재료로서는, 예를 들어 알루미늄, 구리, 철, 금 등의 금속, 스테인리스 등의 합금, 카본막 등을 들 수 있다. 당해 반사판은, 금속 또는 합금을 함유하여 이루어지는 것, 혹은 카본을 함유하여 이루어지는 것이면, 형상이나 두께는 한정되지 않는다. 형상은, 적용하는 재료에 맞추어야 하지만, 평면, 곡면, 반구 등의 판상으로 할 수 있다.

[0066] 반사판의 예로서는, 금속, 합금, 카본을 포함하는 플레이트 반사판, 고분자 필름, 시트, 판 등의 표면에 금속, 합금, 카본으로 이루어지는 막이 형성된 적층 타입의 반사판, 고분자 필름, 시트, 판 등의 내부에 금속, 합금, 카본을 분산시킨 복합형의 반사판, 고분자 필름, 시트, 판 등의 내부에 금속, 합금으로 이루어지는 망상체를 포함하는 복합형 반사판 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서는, 각 용도에 있어서의 지지체, 하우징 등이 금속, 합금, 카본 등을 포함하고 있는 경우, 그대로 반사판으로서 이용할 수도 있다.

[0067] 본 발명의 바람직한 양태로서, 4G/5G 통신, 무선 LAN, 충돌 방지(ITS) 레이더 등에서 이용되는 전자파에 의한 허상 방지, 컴퓨터, 휴대 전화, 무선기, 의료 기기, 차량 범퍼 등의 하우징의 내부에 구비되는 전자 기기로부터의 불필요한 전자파의 복사 저감, 인접하는 기기로부터의 복사에 의한 장치 오작동의 방지 등의 목적으로, 상술한 적층 시트, 또는 전술한 전자파 실드체를 갖는 전자 기기, 통신 기기를 들 수 있다. 그 밖에, GHz 대역의 주파수를 이용하는 전자 기기 혹은 통신 기기라면, 상기에 한하지 않고 본 발명의 적층 시트를 탑재하여 사용할 수 있다.

- [0068] 또한, 본 발명의 바람직한 양태로서, 전술한 적층 시트, 또는 전술한 전자과 실드체를 갖는 차량이나 항공기, 선박 등의 이동 수단, 빌딩, 터널이나 가드레일, 고속 도로, 교량, 철탑 등의 구조물의 벽면, 전신, 전화 등의 통신 시설 등의 교통 기관을 들 수 있다. 본 발명의 적층 시트를 적용하는 방법으로서, 접착제 등을 개재시켜 직접, 혹은 다른 시트, 실드판, 패널 등을 개재시켜, 바닥, 천장, 벽, 기둥 등의 구조물에 첨부하는 등의 방법을 사용할 수 있다. 그 밖에, 외부로부터의 전자파 차폐·노이즈에 의한 영향을 방지하기 위한 실드 룸의 벽재나 창재로서도 사용할 수 있다.
- [0069] 다음에, 본 발명의 적층 시트의 교호 적층 유닛의 바람직한 제조 방법을 이하에 설명한다. 물론, 본 발명은 이하에 설명하는 예로 한정하여 해석되는 것은 아니다.
- [0070] 고무나 열가소성 엘라스토퍼 등을 기재의 베이스 폴리머로서 이용하는 경우의 교호 적층 유닛의 제조 방법의 일례를 하기한다. 베이스 폴리머에 도전성 재료를 소정량 배합하고, 니더나 뱀버리 믹서, 밀 믹서, 롤밀, 제트밀, 볼밀 등의 공지된 장치에서 혼련하여 함유시킴으로써, 도전성 재료 함유 폴리머를 제작한다. 베이스 폴리머 단체, 혹은 제작한 도전성 재료 함유 폴리머를, 각각 배치 프레스에 의한 압연이나 용융 압출에 의해, 원하는 두께의 시트로 성형한다. 그 후, 제작한 A층에 대응하는 시트, 그리고 B층에 대응하는 시트를, 중첩, 프레스 또는 라미네이트함으로써, 원하는 적층된 교호 적층 유닛을 얻는다. 용작 온도는, 사용하는 수지에도 따르지만, 150℃ 내지 400℃의 온도 범위가 바람직하고, 250 내지 380℃가 보다 바람직하다.
- [0071] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 가요성을 나타내는 열가소성 수지를 사용하는 경우의 교호 적층 유닛의 제조 방법의 일례를 하기한다. 펠릿의 상태로 준비된 열가소성 수지 및 소정량의 도전성 재료는, 2축 압출기를 사용한 혼련 후, 거트상으로 압출되어, 수조 내에서 냉각된 후, 칩 커터로 커트됨으로써 도전성 재료 함유의 마스터 펠릿이 형성된다. 이때, 도전성 재료는 수지와 함께 드라이 블렌드한 후 호퍼로부터 계량 피드해도 되고, 압출기의 임의의 위치로부터 사이드 피더를 사용하여 용융된 수지 내에 사이드 피드해도 된다. 사용하는 도전성 재료의 비중이나 형상에 맞추어 적절하게 선택할 수 있다.
- [0072] A층 및 B층을 구성하는 각각의 열가소성 수지는, 열풍 중 혹은 진공 하에서 건조한 후, 별개의 압출기에 제공된다. 압출기에 있어서 용점 이상으로 가열 용융된 각 수지는, 기어 펌프 등으로 균일한 압출량으로 토출되어, 필터 등을 통하여 이물이나 변성된 수지 등이 제거된다. 이들 수지는 원하는 적층수로 적층할 수 있는 다층 적층 장치를 통하여, 다이에서 목적의 형상으로 성형된 후, 시트상으로 토출된다. 다이로부터 토출된 시트는, 캐스팅 드럼 등의 냉각체 상에 압출되어, 냉각 고화됨으로써 캐스트 시트가 얻어진다. 이때, 캐스트 시트 자체는 도전성을 나타내는 점에서, 슬릿상, 스폿상, 면상의 장치로부터 에어를 분출하여 캐스팅 드럼 등의 냉각체에 밀착시켜 급랭 고화시키는 방법, 혹은 닙 롤로 냉각체에 밀착시켜 급랭 고화시키는 방법이 바람직하다.
- [0073] 다층 적층 장치로서는, 전술한 바와 같이, 멀티 매니폴드 다이나 피드 블록이나 스테틱 믹서 등을 사용할 수 있지만, 특히 본 발명의 다층 적층 구조를 효율적으로 얻기 위해서는, 미세 슬릿을 갖는 피드 블록을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 피드 블록을 사용하면, 장치가 극단적으로 대형화되는 일이 없기 때문에, 열 열화에 의한 이물 발생량이 적고, 적층수가 극단적으로 많은 경우라도, 고정밀도의 적층이 가능하게 된다. 또한, 폭 방향의 적층 정밀도도 종래 기술과 비교하여 현저하게 향상된다. 또한, 이 장치에서는, 각 층의 두께를 슬릿의 형상(길이, 폭)으로 조절할 수 있기 때문에, 임의의 층 두께를 달성하는 것이 가능하게 된다. 또한, 피드 블록으로 적층체를 형성한 후, 스테틱 믹서를 통하여 적층수가 배중되도록 중첩하여 적층수를 늘리는 방법도 적합하게 이용할 수 있다. 이 경우, 중첩된 각 적층체의 층 두께는 완전히 동일한 것이 되기 때문에, 적층 두께를 정렬시키는 것이 바람직한 본 발명의 사상에 적합하다.
- [0074] 얻어진 캐스트 시트는, 필요에 따라 계속해서 긴 변 방향 및 폭 방향으로 2축 연신할 수 있다. 연신은, 축차로 2축 연신해도 되고, 동시에 2축 연신해도 된다. 또한, 긴 변 방향 및/또는 폭 방향으로 재연신을 더 행해도 된다.
- [0075] 축차 2축 연신의 경우에 대하여 먼저 설명한다. 여기서, 긴 변 방향으로의 연신이란, 시트에 긴 변 방향의 분자 배향을 부여하기 위한 연신을 가리키며, 통상은 롤의 주축차에 의해 실시되고, 1단계로 행해도 되고, 또한 복수개의 롤 쌍을 사용하여 다단계로 행해도 된다. 연신의 배율로서는 수지의 종류에 따라 다르지만, 통상 1.1 내지 15배가 바람직하고, 1.5 내지 4배가 특히 바람직하게 사용된다. 또한, 연신 온도로서는 교호 적층 유닛을 구성하는 수지의 유리 전이 온도 내지 유리 전이 온도+100℃의 범위 내로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0076] 이와 같이 하여 얻어진 긴 변 방향으로 연신된 교호 적층 유닛에 대하여, 필요에 따라 코로나 처리나 플레임 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시한 후, 상부에 적층하는 막과의 밀착성을 향상시키기 위한 프라이머층

을 형성할 수 있다. 인라인 코팅 공정에 있어서, 프라이머층은 편면에 도포해도 되고, 양면에 동시 혹은 편면씩 순서대로 도포해도 된다.

[0077] 폭 방향의 연신이란, 시트에 폭 방향의 배향을 부여하기 위한 연신을 말하며, 통상은, 텐터를 사용하여, 시트의 양단을 클립으로 파지하면서 반송하여, 폭 방향으로 잡아 늘인다. 연신의 배율로서는 수지의 종류에 따라 다르지만, 통상 1.1 내지 15배가 바람직하고, 1.5 내지 6배가 특히 바람직하게 사용된다. 또한, 연신 온도로서는 교호 적층 유닛을 구성하는 수지의 유리 전이 온도 내지 유리 전이 온도+120℃가 바람직하다. 이와 같이 하여 2축 연신된 교호 적층 유닛은, 텐터 내에서 연신 온도 이상 용점 이하의 열처리를 행하고 균일하게 서랭 후, 실온까지 식혀 권취된다. 또한, 필요에 따라, 저배향각 및 시트의 열치수 안정성을 부여하기 위해 열처리로부터 서랭할 때, 긴 변 방향 및/혹은 폭 방향으로 이완 처리 등을 병용해도 된다.

[0078] 계속해서, 동시 2축 연신의 경우에 대하여 설명한다. 동시 2축 연신의 경우에는, 얻어진 캐스트 시트에, 필요에 따라 코로나 처리나 플레임 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시한 후, 이활성, 접착 용이성, 대전 방지성 등의 기능을 인라인 코팅에 의해 부여해도 된다. 인라인 코팅 공정에 있어서, 접착 용이층은 교호 적층 유닛의 편면에 도포해도 되고, 교호 적층 유닛의 양면에 동시 혹은 편면씩 순서대로 도포해도 된다.

[0079] 다음에, 캐스트 시트를 동시 2축 텐터로 유도하여, 시트의 양단을 클립으로 파지하면서 반송하여, 긴 변 방향과 폭 방향으로 동시에 연신한다. 동시 2축 연신기로서는, 팬터그래프 방식, 스크루 방식, 구동 모터 방식, 리니어 모터 방식이 있지만, 임의로 연신 배율을 변경 가능하고, 임의의 장소에서 이완 처리를 행할 수 있는 구동 모터 방식 혹은 리니어 모터 방식이 바람직하다. 연신의 배율은 수지의 종류에 따라 다르지만, 통상, 면적 배율로서 2 내지 50배가 바람직하고, 특히 4 내지 20배의 면적 배율이 바람직하게 사용된다. 연신 속도는 동일한 속도여도 되고, 다른 속도로 긴 변 방향과 폭 방향으로 연신해도 된다. 또한, 연신 온도로서는 교호 적층 유닛을 구성하는 수지의 유리 전이 온도 내지 유리 전이 온도+120℃가 바람직하다.

[0080] 이와 같이 하여 동시 2축 연신된 교호 적층 유닛은, 평면성, 치수 안정성을 부여하기 위해, 계속해서 텐터 내에서 연신 온도 이상 용점 이하의 열처리를 행하는 것이 바람직하다. 이 열처리 시에, 폭 방향에서의 주 배향축의 분포를 억제하기 위해, 열처리 존에 들어가기 직전 및/또는 직후에 순시에 긴 변 방향으로 이완 처리하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하여 열처리된 후, 균일하게 서랭 후, 실온까지 식혀 권취된다. 또한, 필요에 따라, 열처리로부터 서랭할 때 긴 변 방향 및/혹은 폭 방향으로 이완 처리를 행해도 된다. 열처리 존에 들어가기 직전 및/혹은 직후에 순시에 긴 변 방향으로 이완 처리한다.

[0081] 제작한 교호 적층 유닛은, 원하는 전자파 실드성을 얻기 위해, 동일한 교호 적층 유닛끼리, 또는 다른 두께, 조성을 갖는 교호 적층 유닛끼리를 접착 시트, 점착 시트, 양면 테이프 등을 개재시켜 접합할 수도 있다.

[0082] 또한, 교호 적층 유닛의 최표면에는, 전자파 투과성을 높이거나, 또는 전자파 반사를 일으키는 등의 목적으로, 유전율이 다른 층을 적층할 수 있다. 이때, 적합한 도전성/자성을 나타내는 재료를 함유시킨 코팅층을 도포해도 되고, 점착 시트 등을 개재시켜 다른 수지층/메쉬층 등을 적층해도 되고, 필름 금속 피복 기술로서 사용되는, 스퍼터링(평면 또는 회전 마그네트론 스퍼터링 등), 증발(전자 빔 증발 등), 화학 증착, 유기 금속 화학 증착, 플라즈마 강화/지원/활성화 화학 증착, 이온 스퍼터링 등으로 수지/금속층을 적층할 수도 있다.

[0083] 이하, 실시예를 따라 본 발명에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정하여 해석되는 것은 아니다. 각 특성은, 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0084] (특성의 측정 방법 및 효과의 평가 방법)

[0085] 본 발명에 있어서의 특성의 측정 방법 및 효과의 평가 방법은 다음과 같다.

[0086] (1) 층 두께, 적층수, 적층 구조

[0087] 적층 시트의 층 구성은, 적층 시트를 구성하는 각 층의 층 두께에 맞추어, 마이크로톰을 사용하여 단면을 잘라낸 샘플에 대하여, 미분 간섭 현미경 관찰 혹은 투과형 전자 현미경(TEM) 관찰에 의해 구하였다. 전자에 있어서, 보다 구체적으로는, 적층 시트를 구성하는 각 층의 두께가 1 $\mu$ m 이상인 경우에는, Leica사제의 미분 간섭 현미경 "DMLBHC"를 사용하여, 배율 1000배(접안 렌즈 10배, 대물 렌즈 100배)의 조건에서 적층 시트의 단면을 관찰하고, 단면 사진을 촬영, 층 구성 및 각 층 두께를 측정하였다. 측장은, 입경 해석 소프트웨어 "Macview"(마운테크사제)를 사용하고, 층 두께의 측정은 콘트라스트차를 명료하게 판별할 수 있는 층 계면간의 수직 거리를 측정하였다. 랜덤으로 5개소의 데이터를 측정하고, 각 층의 두께의 평균값을 실측 데이터로서 사용하였다. 입자 장경은, 화상 내에서 확인되는 입자가 형성하는 고차 구조의 가장 긴 거리를 계 100점 측정하여, 평균한 데

이터를 사용하였다. 후자의 투과형 전자 현미경(TEM) 관찰에 대해서는, 투과형 전자 현미경 H-7100FA형((주)히타치 세이사쿠쇼제)을 사용하여, 가속 전압 75kV의 조건에서 적층 시트의 단면을 관찰하고, 단면 사진을 촬영, 층 구성 및 각 층의 두께를 측정하였다. 또한, 경우에 따라서는, 콘트라스트를 높게 얻기 위해, RuO<sub>4</sub>나 OsO<sub>4</sub> 등을 사용한 염색 기술을 사용하였다. 또한, 1매의 화상에 도입되는 모든 층 중에서 가장 두께가 얇은 층(박막층)의 두께에 맞추어, 박막층 두께가 50nm 미만인 경우에는 10만배, 박막층 두께가 50nm 이상 500nm 미만인 경우에는 4만배, 500nm 이상인 경우에는 1만배의 확대 배율로 관찰을 실시하여, 층 두께, 적층수, 적층 구조를 특정하였다. 또한, 얻어진 화상 중, 특정의 단면에 있어서의 B층의 각 층의 두께를 판독하여, 층 두께의 평균값 및 표준 편차를 산출하였다. 다른 5개소의 단면에 있어서의 B층의 층 두께의 평균값 및 표준 편차를 산출하여, 5개소의 계산값의 평균을, 평균값 tB[mm], 표준 편차 tBσ[mm]로서 채용하였다.

[0088] (2) 반사 감쇠량 측정

[0089] 측정 주파수 대역에 맞추어, 하기와 같이 측정 유닛을 변경하여 측정을 실시하였다. 또한, 얻어진 결과를 기초로 종축을 반사 감쇠량, 횡축을 주파수로 하여 플롯되는 주파수-반사 감쇠량 곡선을 구하였다.

[0090] (2-1) 1GHz 내지 40GHz의 주파수 대역

[0091] 애질런트·테크놀로지(주)계의 벡터 네트워크 애널라이저(E8361A)를 사용하여, 적층 시트의 반사 감쇠량을 측정하였다. 0.5GHz 내지 18GHz의 주파수 대역은 외경 φ7mm, 내경 φ3.04mm의 도너츠상인 동축 도파관을, 18 내지 26.5GHz의 주파수 대역은 4.32mm×10.67mm의 직사각형인 직사각형 도파관을, 26.5 내지 40GHz의 주파수 대역은 내부 형상이 3.56mm×7.11mm의 직사각형인 직사각형 도파관을 각각 사용하여 측정하였다. 측정 시의 주파수의 간격 폭은, 각 주파수 대역에 있어서 200개의 주파수에서의 측정이 가능하도록 설정하여 측정하였다. 시료인 적층 시트의 배면에는, 3mm의 알루미늄 금속판을 설치하고, 적층 시트에 의한 전자파 흡수가 없는 상태에서는 입사한 전자파가 전반사하는 상태로 하였다. 입사한 전자파에 대하여 반사한 전자파의 강도비를 나타내는 S<sub>11</sub>의 S 파라미터값을 사용하여 반사 감쇠 피크를 해석하였다.

[0092] (2-2) 40 내지 110GHz의 주파수 대역

[0093] 한 변이 150mm인 정사각형의 적층 시트에 대하여, 배면에 알루미늄 금속판을 접합하여, 측정 샘플을 제작하였다. 키킵사제의 렌즈 안테나 방식 사입사 타입의 전자파 흡수체(전자파 흡수 재료)·반사 감쇠량 측정 장치 LAF-26.5B를 사용하여, JIS R 1679에 준거하여, 사입사 15°로 전자파를 조사하고, 33 내지 50GHz(WR-22), 50 내지 75GHz(WR-15), 75 내지 110GHz(WR-10)의 각 주파수 대역에 대하여 반사 감쇠량을 측정하였다. 또한, 당해 측정 방법에서는 33 내지 40GHz의 주파수 대역의 값도 얻을 수 있지만, 33GHz 이상 40GHz 미만의 주파수 대역에 있어서의 반사 감쇠량은, (2-1)에 있어서의 측정 데이터를 사용하였다.

[0094] (3) 유전율 측정

[0095] 적층 시트에 대하여, 측정 주파수마다, 하기와 같이 측정 유닛·측정 방법을 변경하여 해석하였다.

[0096] (3-1) 1GHz 내지 40GHz 주파수 대역

[0097] 애질런트·테크놀로지(주)계의 벡터 네트워크 애널라이저(E8361A)를 사용하였다. 0.5GHz 내지 18GHz의 주파수 대역은 외경 φ7mm, 내경 φ3.04mm의 도너츠상인 동축 도파관을, 18 내지 26.5GHz의 주파수 대역은 4.32mm×10.67mm의 직사각형인 직사각형 도파관을, 26.5 내지 40GHz의 주파수 대역은 내부 형상이 3.56mm×7.11mm의 직사각형인 직사각형 도파관을 각각 사용하였다. 적층 시트 샘플을 편칭 가공하고, 상기 각 도파관의 내부에 수직으로 삽입하여 측정하였다. 측정 시의 주파수의 간격 폭은, 각 주파수 대역에 있어서 200개의 주파수에서의 측정이 가능하도록 설정하였다. 복소 유전율은, 장치 부속의 해석 소프트웨어 N1500A-001을 사용하여 해석하였다.

[0098] (3-2) 40 내지 110GHz 주파수 대역

[0099] 한 변이 150mm인 정사각형의 적층 시트를 사용하였다. 키킵사제의 주파수 변화법을 이용한 렌즈 안테나 방식의 비유전율·감쇠량 측정 장치 LAF-26.5A를 사용하여, 33 내지 50GHz(WR-22), 50 내지 75GHz(WR-15), 75 내지 110GHz(WR-10)의 각 주파수 대역에 대하여 복소 유전율을 측정하였다. 또한, 당해 측정 방법에서는 33 내지 40GHz의 값도 측정되지만, 33GHz 이상 40GHz 미만의 주파수 대역에 있어서의 복소 유전율은, (3-1)에 있어서의 측정 데이터를 사용하였다.

[0100] (4) 표면 저항값 측정

- [0101] (4-1) 고저항값 측정
- [0102] 저항값이 높은 영역( $1.0 \times 10^6$  내지  $1.0 \times 10^{13} [\Omega/\square]$ )에 대해서는, 미쓰비시 가가쿠(주)제의 고저항율계 Hiresta-UP(MCP-HT450)를 사용하여 계측하였다. 사방 10cm로 커트한 적층 시트의 표면에 대하여, URS 프로브(MCP-HTP14)를 눌러, JIS K 6911(1995)에 준거하여 저항값을 측정하였다. 측정 위치를 변화시키면서 시료수 5에서 측정하고, 얻어진 5개의 측정값의 산술 평균값을 사용하였다.
- [0103] 또한, 내층의 표면 저항값을 계측할 때에는, 투과형 전자 현미경으로 확인한 최표층의 두께만큼, 연마 장치로 표면을 연마한 후, 프로브를 눌러 계측하였다.
- [0104] (4-2) 저저항값 측정
- [0105] 저항값이 낮은 영역( $1.0 \times 10^6$  내지  $1.0 \times 10^{-1} [\Omega/\square]$ )에 대해서는, 미쓰비시 가가쿠(주)제의 저저항율계 Loresta-EP(MCP-T360)를 사용하여 계측하였다. 사방 10cm로 커트한 적층 시트의 표면에 대하여, ASP 프로브(MCP-TP03P)를 누르고, JIS K 7194에 준거하여 저항값을 계측하였다. 측정 위치를 변화시키면서 시료수 5에서 측정하고, 얻어진 5개의 측정값의 산술 평균값을 사용하였다.
- [0106] (5) DBP 흡유량
- [0107] 적층 시트를 기재의 수지를 용해할 수 있는 용매에 용해하고, 추출·분리한 카본계 도전성 입자에 대하여, Brabender사제의 흡유계 C형을 이용하고, ASTM D2414-79에 준거하여 계측하였다. 믹서 내에 투입한 카본계 도전성 입자를 회전수  $125[\text{min}^{-1}]$ 로 혼련하면서, DBP를  $4[\text{mL}/\text{min}]$ 의 적하 속도로 적하하고, 얻어진 점도 커브를 기초로 해석된 DBP 흡유량을 판독하였다.
- [0108] (6) 각 층의 유전율의 산출
- [0109] 적층 시트의 구성을 등가 전기 회로로 치환한 경우의 임피던스를, A층 및 B층의 유전율, 투자율, 층 두께의 값을 대입함으로써 산출할 수 있는 매크로 소프트웨어를 작성하여 사용하였다. 얻어진 임피던스  $Z_{in}$ 을 무반사 조건식과 반사 감쇠량을 기초로 한 식 (4)에 대입함으로써, 반사 감쇠량  $\Gamma$ 를 산출하는 계산을, 일정한 주파수 대역에 걸쳐 연속적으로 계산하는 매크로를 작성하였다. 그리고, (2)항에 기재된 방법으로 측정된 반사 감쇠 스펙트럼과 일치하도록, 각 층의 유전율 및 투자율을 설정하고, 가장 반사 감쇠 스펙트럼이 근사할 때의 유전율·투자율을 판독하여, 각 층의 유전율·투자율을 결정하였다. 또한, 유전율의 산출이 곤란할 때에는, 실시예의 상대적으로 높은 유전율을 나타내는 층과 동일 조성으로 단층 시트를 제작하고, 상기한 벡터 네트워크 애널라이저를 사용한 주파수 변화법에 의해, 투과 감쇠량의 최솟값을 나타내는 주파수를 특정한다. 이 최솟값은, 시트 두께를 투과하는 실행 파장의 1/2의 정수배인 것으로부터, 유전율을 구하였다. 키검사 주파수 변화법에 의한 자유 공간 측정의 유전율 측정 시스템(Model No. DPS10)의 부속 소프트웨어(SFW05)에서도 동일 값을 확인할 수 있다.
- [0110] **실시예**
- [0111] (실시예 1)
- [0112] 미쓰이 가가쿠(주)제의 에틸렌-프로필렌-3량체 고무 100중량부를 사용하여 프레스 성형하여, 두께 0.5mm, 한 변이 200mm인 정사각형의 시트 A를 제작하였다. 한편, 미쓰이 가가쿠사제의 에틸렌-프로필렌-3량체 고무 90중량부에 대하여, 1차 입자경이 40nm, DBP 흡유량 360의 카본 블랙(구상 카본) 도전성 재료를 10중량부 배합하고, 2개 롤밀을 사용하여 혼련하여, 도전성 재료를 함유한 고무를 조제한 후, 당해 도전성 재료 함유 고무를 프레스하여, 두께 0.5mm, 한 변이 200mm인 정사각형의 시트 B를 제작하였다. 이들 고무 성형 시트를, 시트 A, 시트 B, 시트 A, 시트 B, 시트 A의 순으로 5층 겹치도록 250℃에서 열압착시킴으로써, 5층으로 적층된 두께 2.5mm의 적층 시트를 얻었다. 이 적층 시트를 사용하여 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 피크 톱의 주파수를 30GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 피크 톱의 반사 감쇠량이 12dB이고, 그 반값폭은 2GHz였다.
- [0113] (비교예 1)
- [0114] 미쓰이 가가쿠(주)제의 에틸렌-프로필렌-3량체 고무 96중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 1차 입자경이 39.5nm, DBP 흡유량 360의 구상 카본 도전성 재료를 4중량부 배합하고, 2개 롤밀을 사용하여 혼련하여, 도전성 재료 함유 고무를 조제한 후, 도전성 재료 함유 고무를 프레스하여, 두께 2.5mm, 한 변이 200mm인 정사각형의

시트상으로 성형함으로써 단막 시트를 제작하였다.

- [0115] 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 실시예 1과 비교하여, 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 주파수 대역은 실시예 1과 동일하였지만, 반사 감쇠 피크 톱의 반사 감쇠량이 7dB, 그 반값폭이 5GHz로 대역이 넓고, 약한 반사 감쇠 피크였다.
- [0116] (실시예 2)
- [0117] 멜트 플로 레이트 30을 나타내는 호모·폴리프로필렌 수지 90중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 구상 카본계 도전성 재료를 10중량부 배합하고, 당해 도전성 재료가 사이드 피드로 공급되는 2축 압출기를 사용하여 혼련을 행하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다.
- [0118] A층측에 사용하는 수지로서, 멜트 플로 레이트 30을 나타내는 호모·폴리프로필렌 수지를, B층측에 사용하는 수지로서, 상기 도전성 마스터 펠릿을 사용하였다. 준비한 폴리프로필렌 수지 및 도전성 마스터 펠릿을 각각 2축 압출기에 투입하고, 각각의 2축 압출기에서는 270℃에서 용융 혼련하였다. 각각의 2축 압출기에 있어서의 혼련 조건은, 토출량에 대한 스크루 회전수를 0.7로 하였다. 다음에, 압출된 수지를 9개의 멀티 매니폴드 타입의 피드 블록에서 합류시켜, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 9층 적층된 두께 1mm의 교호 적층 유닛으로 하였다. 얻어진 교호 적층 유닛은, A층이 계 5층, 도전성 재료를 포함하는 B층이 계 4층이 되도록 구성되어 있고, 두께 방향으로 교호로 적층되어 있는 것을 투과형 전자 현미경 관찰에 의해 확인하였다. 또한, 층 두께는 두께 방향의 중앙에 가까울수록 두께가 커져 있고, 각 층의 두께의 변동이 큰 것이었다.
- [0119] 제작한 교호 적층 유닛을, 두께 25 $\mu$ m의 점착 시트를 개재시켜 2매 접합함으로써, 점착층 포함하여 합계 19층의 적층 시트로 하였다. 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 피크 톱의 주파수를 26GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 피크 톱의 반사 감쇠량이 16dB, 반값폭이 2GHz였다.
- [0120] (비교예 2)
- [0121] 실시예 2에서 사용한 멜트 플로 레이트 30을 나타내는 호모·폴리프로필렌 수지 95중량부에 대하여, 실시예 2에서 사용한 구상 카본 도전성 재료를 5중량부 함유시켜, 도전성 마스터 펠릿을 제작하고, 본 도전성 마스터 펠릿을 A층 및 B층의 수지로서 각각을 실시예 2에서 사용한 2축 압출기에 투입하고, 실시예 2와 마찬가지로의 조건에서 A층과 B층의 교호 적층 유닛을 제작하여, A층과 B층이 동일한 재료로 구성된 두께 1mm의 의사 단막 시트(표에서는 A층만으로 이루어진다고 표기)를 제작하였다. 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 피크 톱의 주파수를 65GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 피크 톱의 반사 감쇠량이 11dB이고, 반값폭이 10GHz였다.
- [0122] (비교예 3)
- [0123] 비교예 2에서 제작한 의사 단막 시트(표에서는 A층만으로 이루어진다고 표기)를 두께 25 $\mu$ m의 점착 시트를 개재시켜 2매 접합함으로써, 의사 단막 시트 2층, 점착층 1층의 합계 3층의 적층 시트로 하였다. 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 피크 톱의 주파수를 36GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 피크 톱의 반사 감쇠량이 13dB이고, 반값폭이 5GHz였다.
- [0124] (실시예 3)
- [0125] 실시예 2에 있어서, 피드 블록으로서, 31개의 슬릿을 갖는 피드 블록을 사용하여, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 31층 적층한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 두께 1mm의 교호 적층 유닛을 얻었다. 얻어진 교호 적층 유닛은, A층이 16층, 도전성 재료를 포함하는 B층이 15층이 되도록 두께 방향으로 교호로 적층되어 있는 것을 투과형 전자 현미경에 의해 확인하였다. 또한, 적층 두께는, 실시예 2의 멀티 매니폴드 타입의 피드 블록을 사용한 경우와 비교하여, B층의 층 두께의 변동 계수가 적게 되어 있었지만, 수지의 텍스토포피성의 영향에 의해, 약간 적층 호트러짐이 있는 교호 적층 유닛이 되었다.
- [0126] 제작한 교호 적층 유닛을, 두께 25 $\mu$ m의 점착 시트를 개재시켜 2매 접합함으로써, 점착층도 포함하여 합계 63층의 적층 시트를 얻었다. 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 층수가 늘어난 효과로, 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 반사 감쇠량이 20dB이고, 반값폭이 2.1GHz였다.
- [0127] (실시예 4)
- [0128] 실시예 3에 있어서, 31층의 슬릿을 갖는 피드 블록에서 합류한 후, 두께 방향으로 적층수를 배증하는 스테틱 믹서를 1단 개재시켜 적층수를 61층으로 층수를 늘린 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 두께 1mm의 교호

적층 유닛을 얻었다. 얻어진 교호 적층 유닛은, A층이 31층, B층이 30층의 두께 방향으로 교호로 적층된 유닛을 형성하고 있는 것을 투과형 전자 현미경에 의해 확인하였다. 31층의 적층체끼리 합류하는 부분은, A층의 두께가 2배로 두껍게 되어 있었다. B층의 적층 두께의 변동 계수는, 실시예 3과 동일 정도였지만, 실시예 3보다 적층 흐트러짐이 강한 교호 적층 유닛이 되었다.

[0129] 제작한 교호 적층 유닛을, 두께 25 $\mu$ m의 점착 시트를 개재시켜 2매 접합함으로써, 점착층도 포함하여 합계 123층의 적층 시트를 얻었다. 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 실시예 3보다 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 반사 감쇠량이 24dB로 높아졌다.

[0130] (실시예 5)

[0131] B층을 구성하는 수지로서, 용점 254 $^{\circ}$ C, 고유 점도 IV가 0.63을 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 90중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 카본계 도전성 재료를 10중량부 배합하고, 당해 도전성 재료가 사이드 피드로 공급되는 2축 압출기를 사용하여 혼련하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다. A층을 구성하는 수지로서, 용점 254 $^{\circ}$ C, 고유 점도 IV 0.8을 갖는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 사용하고, B층을 구성하는 수지로서, 상기 도전성 마스터 펠릿을 사용하였다. 준비한 수지를 각각 2축 압출기에 투입하고, 각각의 2축 압출기에서는 280 $^{\circ}$ C에서 용융 혼련하였다. 다음에 압출된 수지를 31개의 슬릿을 갖는 피드 블록에서 합류, 스태틱 믹서를 1단 개재시켜, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 61층 적층된 두께 1mm의 교호 적층 유닛으로 하였다. 실시예 4와 비교하여, 텍스트로피성을 나타내기 어려운 수지를 사용함으로써, 적층 흐트러짐이 거의 없는 교호 적층 유닛을 얻었다.

[0132] 제작한 교호 적층 유닛을, 두께 25 $\mu$ m의 점착 시트를 개재시켜 2매 접합함으로써, 점착층도 포함하여 합계 123층의 적층 시트를 얻었다. 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 피크 톱의 주파수를 27GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 또한 실시예 4보다 급준한 피크 톱을 확인할 수 있었다.

[0133] (실시예 6)

[0134] 실시예 5에 있어서, 용점 254 $^{\circ}$ C, 고유 점도 IV가 0.8을 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 99중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 구상 카본 도전성 재료를 1중량부 배합한 도전성 마스터 펠릿을 A층의 수지로서 사용하고, 용점 254 $^{\circ}$ C, 점도 IV가 0.63을 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 91중량부에 대하여, 구상 카본 도전성 재료를 9중량부 배합한 도전성 마스터 펠릿을 B층의 수지로서 사용한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 하여 합계 123층의 적층 시트를 얻었다. 반사 감쇠량 측정을 행한 바, A층의 도전성이 그다지 높지 않기 때문에, 피크 톱의 주파수를 26GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 피크는 비교적 급준하였다.

[0135] (실시예 7)

[0136] 실시예 5에 있어서, 용점 254 $^{\circ}$ C, 고유 점도 IV가 0.8을 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 90중량부에 대하여, 도전성 재료로서 1차 입자경이 8nm, DBP 함유량이 95mL/100g을 나타내는 구상 카본 도전성 재료를 10중량부 배합한 도전성 마스터 펠릿을 A층의 수지로서 사용하고, 용점 254 $^{\circ}$ C, 점도 IV가 0.63을 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 95중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 구상 카본 도전성 재료를 5중량부 배합한 도전성 마스터 펠릿을 B층의 수지로서 사용한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 하여 합계 123층의 적층 시트를 얻었다. 반사 감쇠량 측정을 행한 바, 피크 톱의 주파수를 25GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 피크는 급준성이 작은 피크였다.

[0137] (실시예 8)

[0138] 실시예 5에 있어서, 도전성 재료의 함유량을 5중량부로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 수지, 제조 방법을 사용하여 계 123층의 적층 시트를 얻었다. 함유량이 적음으로써 도전성이 저하되고, 가장 피크 톱의 감쇠량이 큰 반사 감쇠 피크의 주파수 대역도 고주파수 대역으로 시프트하였지만, 적층 구조에 의해 급준한 실드성이 얻어졌다. 해당 적층 시트는, 피크 톱의 주파수를 55GHz로 하는 가장 피크 톱의 감쇠량이 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 반사 감쇠량은 18dB였다.

[0139] (실시예 9)

[0140] 실시예 5에 있어서, 도전성 재료로서 1차 입자경이 35nm, DBP 함유량이 500mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 사용하고, 도전성 재료의 배합량을 5중량부로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 수지, 제조 방법을 사용하여 계 123층의 적층 시트를 얻었다. 스트럭처를 더 형성하는 도전성 재료로 변경함으로써, 도전성이

향상된 한편, 텍소트로피성이 강하고, 적층 두께의 흐트러짐이 커졌다. 해당 적층 시트는, 피크 톱의 주파수를 11GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 반사 감쇠 피크의 반사 감쇠량이 25dB로 감쇠량이 높은 피크를 나타내었다.

[0141] (실시예 10)

[0142] 실시예 9에 있어서, 도전성 재료의 배합량을 3.6중량부로 한 것 이외에는, 실시예 9와 마찬가지로의 수치, 제조 방법을 사용하여 계 123층의 적층 시트를 얻었다. 도전성 재료의 배합량을 적게 함으로써, 텍소트로피화는 발생하지 않게 되고, 적층 흐트러짐이 발생하지 않고, 층 두께가 보다 정렬된 적층 시트를 얻었다. 얻어진 반사 감쇠 피크는, 표 2에 나타내는 바와 같았다.

[0143] (실시예 11)

[0144] 실시예 5에 있어서, 도전성 재료로서 1차 입자경이 44nm, DBP 함유량이 220mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 사용하고, 도전성 재료의 배합량을 15중량부로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 수치, 제조 방법을 사용하여 계 123층의 적층 시트를 얻었다. 스트러처를 형성하기 어려운 도전성 재료이며, 고농도로 함유시킴으로써 도전성이 향상되었지만, 입자 농도 증가에 의한 텍소트로피성이 강하고, 적층 흐트러짐이 보이는 적층 시트였다. 해당 적층 시트는, 피크 톱의 주파수를 38GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 반사 감쇠량은 23dB이고,  $RL/f\Delta$ 가 높은 급준한 피크를 갖는 적층 시트였다.

[0145] (비교예 4)

[0146] 실시예 5에 있어서, 도전성 재료로서 1차 입자경이 8nm, DBP 함유량이 95mL/100g을 나타내는 구상 카본 도전성 재료를 사용하고, 도전성 재료의 배합량을 15중량부로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 하여 계 123층의 적층 시트를 얻었다. 함유한 도전성 재료는 칠착성을 내기 위한 카본 재료이며, 층 내의 도전성은 거의 얻어지지 않았다. 또한, 반사 감쇠량을 측정할 때 피크 톱의 주파수를 48GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 피크 톱의 반사 감쇠량은 4.5dB, 반값폭은 15GHz로, 반사 감쇠량이 작고, 또한 전혀 전자파의 감쇠에 급준성을 나타내지 않는 재료였다.

[0147] (실시예 12)

[0148] 실시예 5에 있어서, A층에 사용하는 수치와 B층에 사용하는 수치를 반전시켜, B(AB)<sub>n</sub>의 반복 구조를 갖는 123층의 적층 시트로 한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 제조 방법으로 적층 시트를 얻었다. 도전성을 나타내는 B층이 최표면에 배치됨으로써, 적층 시트 표면에서의 전자파의 반사가 발생하고, 내부에서의 흡수의 효과가 약해짐으로써, 최대의 반사 감쇠량을 나타내는 피크 톱의 전자파 반사 감쇠량의 크기도 작아졌지만, 비교적 급준한 피크를 갖는 재료였다. 또한, 이 예에서는 도전성이 낮은 쪽의 층을 B층, 높은 쪽의 층을 A층으로서 나타내고 있다.

[0149] (실시예 13)

[0150] 실시예 5에 있어서, 도전성 재료로서 실시예 5에서 사용한 카본계 도전성 재료 5중량부, 또한 평균 입경 5 $\mu$ m의 그래핀 분말 재료 2중량부를 배합하고, 이들 도전성 재료를 사이드 피드한 2축 압출기 혼련을 통하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다. B층의 수치로서 상기 마스터 펠릿을 사용한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 수치, 제조 방법을 사용하여 계 123층의 적층 시트를 얻었다. 편평상의 그래핀 분말을 함유시킴으로써, 해당 적층 시트는, 그래핀 분말이 함유된 층에 있어서 시트면에 평행인 방향으로의 도전성이 현저히 향상되고, 피크 톱의 주파수를 8GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 반사 감쇠량은 36dB이고,  $RL/f\Delta$ 가 큰 급준한 반사 감쇠 피크를 갖는 적층 시트였다.

[0151] (실시예 14)

[0152] 도전성 재료로서 실시예 5에서 사용한 카본계 도전성 재료 5중량부, 또한 평균 직경 1.5nm, 평균 길이 500nm의 카본 나노튜브 재료 3중량부를 배합하고, 이들 도전성 재료를 사이드 피드한 2축 압출기 혼련을 통하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다. B층의 수치로서 상기 마스터 펠릿을 사용한 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 수치, 제조 방법을 사용하여 계 123층의 적층 시트를 얻었다. 에스펙트비가 높은 카본 나노튜브 재료를 사용함으로써, 해당 적층 시트는, 카본 나노튜브가 함유된 층에 있어서 시트면에 평행인 방향으로의 도전성이 향상되어 있고, 피크 톱의 주파수를 6GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 반사 감쇠

피크의 피크 톱의 반사 감쇠량은 26dB이고,  $RL/f \Delta$ 가 큰 급준한 반사 감쇠 피크를 갖는 적층 시트를 얻었다.

[0153] (실시예 15)

[0154] 실시예 13에 있어서, 제작한 교호 적층 유닛을 긴 변 방향으로 90℃에서 1.4배, 폭 방향으로 100℃에서 1.5배 연신하여, 두께 500 $\mu$ m의 적층 시트를 얻었다. 투과형 전자 현미경 관찰에 의해, 그래핀 분말이 실시예 13과 비교하여 시트면에 평행인 방향으로 잘 배열되어 있는 바람직한 경향을 얻었다. 얻어진 적층 시트를, 점착제를 개재시켜 4매 접합함으로써, 목적의 적층 시트로 하였다. 투과형 전자 현미경 관찰에 의해, 구상 카본 및 그래핀 분말이 모두 시트면에 평행인 방향으로 잘 배열되어 있는 바람직한 경향을 얻었다. 유전 분극을 보다 야기하기 쉬운 설계로 되어 있고, 실시예 13과 비교하여 감쇠량·급준성 모두 높은 시트가 되었다.

[0155] (실시예 16)

[0156] 실시예 13에 있어서, 적층 장치로서, 슬릿 길이·폭에 의해 압력 손실을 조정한 슬릿수 101개의 피드 블록을 사용하고, 각 층 두께의 변동 계수가 0.18이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 13과 마찬가지로 하여 교호 적층 유닛을 제작하였다. 얻어진 적층 시트를, 점착제를 개재시켜 2매 접합함으로써, 목적의 적층 시트로 하였다. 피크 톱의 주파수를 23GHz로 하는 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크를 갖고, 그 반사 감쇠 피크의 피크 톱의 반사 감쇠량은 30dB,  $RL/f \Delta$ 가 큰 급준한 반사 감쇠 피크를 갖는 적층 시트를 얻을 수 있었다.

[0157] (실시예 17)

[0158] 실시예 13에 있어서, 적층 장치로서, 슬릿 길이·폭에 의해 압력 손실을 조정한 슬릿수 201개의 피드 블록을 사용한 것 이외에는, 실시예 13과 마찬가지로 하여 교호 적층 유닛을 제작하였다. 제작한 교호 적층 유닛을, 두께 25 $\mu$ m의 점착 시트를 개재시켜 2매 접합함으로써, 점착층도 포함하여 함께 403층의 적층 시트를 얻었다. 각 층의 두께를 투과형 전자 현미경으로 관찰한 바, 각 층 두께의 변동 계수가 0.12로 되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 적층 시트로서, 표 2에 기재된 특성을 나타내는 적층 시트였다.

[0159] (실시예 18)

[0160] 실시예 13에 있어서, 적층 장치로서, 슬릿 길이·폭에 의해 압력 손실을 조정한 슬릿수 501개의 피드 블록을 사용한 것 이외에는, 실시예 13과 마찬가지로 교호 적층 유닛을 제작하였다. 제작한 교호 적층 유닛을, 두께 25 $\mu$ m의 점착 시트를 개재시켜 2매 접합함으로써, 점착층도 포함하여 함께 1003층의 적층 시트를 얻었다. 각 층의 두께를 투과형 전자 현미경으로 관찰한 바, 각 층 두께의 변동 계수가 0.08로 되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 적층 시트로서, 표 2에 기재된 특성을 나타내는 적층 시트가 얻어졌다.

[0161] (실시예 19)

[0162] 도전성 재료로서, 실시예 13에서 사용한 평균 입경 5 $\mu$ m의 그래핀 분말 재료 10중량부를 배합하고, 이들 도전성 재료를 사이드 피드한 2축 압출기 혼련을 통하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다. B층의 수지로서 상기 마스터 펠릿을 사용한 것 이외에는, 실시예 13과 마찬가지로의 수지, 제조 방법을 사용하여 계 123층의 적층 시트를 얻었다. 그래핀의 고도전성 때문에, 800MHz에 있어서 급준한 피크 톱이 보이고, 높은 반사 감쇠량을 나타내었다.

[0163] (실시예 20)

[0164] 용점 210℃의 이소프탈산 공중합 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 95중량부에 대하여, 1차 입경이 40nm, DBP 흡유량이 400mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 5중량부 배합하고, 당해 도전성 재료가 사이드 피드로 공급되는 2축 압출기를 사용하여 혼련을 행하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다.

[0165] A층층에 사용하는 수지로서, 용점 254℃이고 고유 점도 IV 0.8을 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를, B층층에 사용하는 수지로서, 상기 도전성 마스터 펠릿을 사용하였다. 준비한 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 도전성 수지를 각각 2축 압출기에 투입하고, 각각의 2축 압출기에서는 270℃에서 용융 혼련하였다. 각각의 2축 압출기에 있어서의 혼련 조건은, 토출량에 대한 스크루 회전수를 0.7로 하였다. 다음에, 압출된 수지를 11개의 멀티 매니폴드 타입의 피드 블록에서 합류시켜, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 11층 적층된 용융 시트를 다이로부터 토출하였다. 토출한 용융 시트를 캐스트 드럼 상에서 냉각 고화하고, 드럼 회전 속도를 조정함으로써, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 얻어진 적층 시트는, A층이 계 6층, 도전성 재료를 포함하는 B층이 계 5층이 되도록 구성되어 있고, 두께 방향으로 교호로 적층되어 있는 것을 현미경 관찰에 의해 확인하였다. 적층 시트의 전자파 감쇠 성능은, 표 4에 나타내는 바와 같았다.

- [0166] (비교예 5)
- [0167] 용점 210℃의 이소프탈산 공중합 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 97.5중량부에 대하여, 1차 입경이 40nm, DBP 흡유량이 400mL/100g을 나타내는 도전성의 구상 카본 입자를 2.5중량부 배합하고, 당해 도전성 재료가 사이드 피드로 공급되는 2축 압출기를 사용하여 혼련을 행하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다. 본 마스터 펠릿을 다이로부터 토출하여 시트상으로 하고, 캐스트 드럼 상에서 냉각 고화, 드럼 회전 속도를 조정함으로써, 두께 1mm의 단막 시트를 제작하였다. 얻어진 단막 시트의 성능은 표 3에 나타내는 바와 같으며, 체적 법칙을 초월할 정도의 현저한 전자파 실드성이 얻어지지 않았다.
- [0168] (비교예 6)
- [0169] 비교예 5에 있어서, 드럼 회전 속도를 올려 두께 0.5mm의 단막 시트를 얻었다. 본 단막 시트를 두께 0.05mm의 아크릴계 접착 시트를 개재시켜 2매 접합함으로써, 도전성 입자를 포함하는 층을 최표층에 갖는 3층의 적층 시트를 얻었다(표에서는 A층만으로 이루어진다고 표기). 얻어진 단막 시트의 성능은 표 3에 나타내는 바와 같으며, 3층 적층품에서는 체적 법칙을 초월할 정도의 충분한 전자파 실드성이 얻어지지 않았다.
- [0170] (실시예 21)
- [0171] 실시예 20에 있어서, 51개의 슬릿을 갖는 피드 블록에서 2종류의 수지를 합류시켜, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 51층 적층된 용융 시트를 다이로부터 토출하였다. 그 이외는, 실시예 20과 마찬가지로 하여, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 얻어진 적층 시트는, A층이 계 26층, 도전성 재료를 포함하는 B층이 계 25층이 되도록 구성되어 있고, 두께 방향으로 교호로 적층되어 있는 것을 현미경 관찰에 의해 확인하였다. 표 4에 나타내는 바와 같이, 적층수를 늘리고, 슬릿 타입의 피드 블록을 사용함으로써, 반사 감쇠 피크에 있어서의 반사 감쇠량이 향상되는 결과를 얻었다.
- [0172] (실시예 22)
- [0173] 실시예 20에 있어서, 101개의 슬릿을 갖는 피드 블록에서 2종류의 수지를 합류시켜, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 101층 적층된 용융 시트를 다이로부터 토출하였다. 그 이외는, 실시예 20과 마찬가지로 하여, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 얻어진 적층 시트는, A층이 계 51층, 도전성 재료를 포함하는 B층이 계 50층이 되도록 구성되어 있고, 두께 방향으로 교호로 적층되어 있는 것을 현미경 관찰에 의해 확인하였다. 표 4에 나타내는 바와 같이, 적층수를 더 늘림으로써, 반사 감쇠 피크에 있어서의 반사 감쇠량이 보다 향상되는 결과를 얻었다.
- [0174] (실시예 23)
- [0175] 실시예 22에 있어서, 드럼 회전 속도를 올려 두께 0.33mm의 교호 적층 유닛을 얻었다. 본 교호 적층 유닛을 두께 0.05mm의 아크릴계 접착 시트를 개재시켜 3매 접합함으로써, 두께 약 1.0mm의 계 305층의 적층 시트를 얻었다. 얻어진 적층 시트의 성능은 표 4에 나타내는 바와 같으며, 적층수를 늘림에 따른 효과가 얻어졌다.
- [0176] (실시예 24)
- [0177] 실시예 20에 있어서, 301개의 슬릿을 갖는 피드 블록에서 2종류의 수지를 합류시켜, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 301층 적층된 용융 시트를 다이로부터 토출하였다. 그 이외는, 실시예 20과 마찬가지로 하여, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 얻어진 적층 시트는, A층이 계 151층, 도전성 재료를 포함하는 B층이 계 150층이 되도록 구성되어 있고, 두께 방향으로 교호로 적층되어 있는 것을 현미경 관찰에 의해 확인하였다. 실시예 23과 비교하여, 층수가 많은 슬릿 타입의 피드 블록을 사용함으로써, 층 두께 불균일이 적어지고, 보다 급준한 전자파 실드성을 나타내는 적층 시트가 얻어졌다.
- [0178] (실시예 25)
- [0179] 실시예 22에 있어서, 드럼 회전 속도를 올려 두께 0.5mm의 적층 시트를 얻었다. 박막화함으로써, 표 4에 기재된 바와 같이, 실시예 22의 적층 시트와 비교하여, 반사 감쇠량의 크기를 유지한 채, 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 주파수 대역이 고주파 시프트한 적층 시트가 얻어졌다.
- [0180] (실시예 26)
- [0181] 용점 210℃의 이소프탈산 공중합 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 90중량부에 대하여, 실시예 11에서 사용한, 1차 입자경이 44nm, DBP 흡유량이 220mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 10중량부 배합하고, 상기 도전성

재료가 사이드 피드로 공급되는 2축 압출기를 사용하여 혼련을 행하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다.

[0182] A층측에 사용하는 수지로서, 용점 254℃이고 점도 IV 0.8을 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를, B층측에 사용하는 수지로서, 상기 도전성 마스터 펠릿을 사용하고, 실시예 22와 동일한 101개의 슬릿을 갖는 피드 블록에서 2종류의 수지를 합류시켜, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 101층 적층된 용융 시트를 다이로부터 토출하였다. 토출한 용융 시트를 캐스트 드럼 상에서 냉각 고화하고, 드럼 회전 속도를 조정함으로써, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 도전성이 낮은 재료를 고농도 첨가하여, 표 4에 기재된 바와 같이, 고주파 대역에서 양호한 전자파 커트성을 나타내는 적층 시트가 얻어졌다.

[0183] (실시예 27)

[0184] 실시예 26에 있어서, 도전성 마스터 펠릿의 유전율 조정제로서, 유전체 재료인 티타늄산바륨을 사용하였다. 구체적으로는, 용점 210℃의 이소프탈산 공중합 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 80중량부에 대하여, 1차 입자경이 44nm, DBP 흡유량이 220mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 10중량부, 사카이 가가쿠 고교(주)의 평균 입경 0.5 $\mu$ m의 티타늄산바륨을 20중량부 배합하여, 도전성 마스터 펠릿으로 하였다. 그 이외는, 실시예 26과 마찬가지로 하여, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 표 4에 나타내는 바와 같이, 유전율을 조정함으로써, 보다 전자파 실드성이 우수한 적층 시트를 얻을 수 있었다.

[0185] (실시예 28)

[0186] 용점 210℃의 이소프탈산 공중합 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 95중량부에 대하여, 실시예 9에서 사용한, 1차 입자경이 35nm, DBP 흡유량이 500mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 5중량부 배합하고, 상기 도전성 재료가 사이드 피드로 공급되는 2축 압출기를 사용하여 혼련을 행하여, 도전성 마스터 펠릿을 제작하였다.

[0187] A층측에 사용하는 수지로서, 용점 254℃이고 점도 IV 0.8을 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를, B층측에 사용하는 수지로서, 상기 도전성 마스터 펠릿을 사용하여, 실시예 22와 동일한 101개의 슬릿을 갖는 피드 블록에서 2종류의 수지를 합류시켜, 적층비 1.0의 두께 방향으로 교호로 101층 적층된 용융 시트를 다이로부터 토출하였다. 토출한 용융 시트를 캐스트 드럼 상에서 냉각 고화하고, 드럼 회전 속도를 조정함으로써, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 표 5에 나타내는 바와 같이, 유전율의 허수부가 높은 재료였지만, 높은 전자파 실드성을 나타내는 적층 시트를 얻을 수 있었다.

[0188] (실시예 29)

[0189] 실시예 28에 있어서, 도전성 마스터 펠릿의 유전율 조정제로서, 유전체 재료인 티타늄산바륨을 사용하였다. 구체적으로는, 용점 210℃의 이소프탈산 공중합 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 85중량부에 대하여, 1차 입자경이 35nm, DBP 흡유량이 500mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 5중량부, 사카이 가가쿠 고교(주)의 평균 입경 0.5 $\mu$ m의 티타늄산바륨을 20중량부 배합하여, 도전성 마스터 펠릿으로 하였다. 그 이외는, 실시예 28과 마찬가지로 하여, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 표 5에 나타내는 바와 같이, 유전율을 조정함으로써, 매우 전자파 실드성이 우수한 적층 시트를 얻을 수 있었다.

[0190] (실시예 30)

[0191] 실시예 28에 있어서, 도전성 마스터 펠릿의 유전율 조정제로서, 다른 카본계 도전성 재료로서 실시예 13에서 사용한 평균 입경 5 $\mu$ m의 그래핀 분말 재료를 사용하였다. 구체적으로는, 용점 210℃의 이소프탈산 공중합 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 95중량부에 대하여, 1차 입자경이 35nm, DBP 흡유량이 500mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 2중량부, 상기 평균 입경 5 $\mu$ m의 그래핀 분말 재료를 3중량부 배합하여, 도전성 마스터 펠릿으로 하였다. 그 이외는, 실시예 28과 마찬가지로 하여, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 표 5에 나타내는 바와 같이, 유전율을 조정함으로써, 실시예 28에 비하여 우수한 전자파 실드성을 나타내는 적층 시트를 얻을 수 있었다.

[0192] (실시예 31)

[0193] 실시예 22에 있어서, A층측에 사용하는 수지로서, 용점 222℃를 나타내는 6-나일론 수지를 사용한 것 이외에는, 실시예 22와 마찬가지로 하여 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. A층을 구성하는 원료에 유전율이 높은 수지를 사용함으로써, 표 5에 나타내는 바와 같이, 반사 감쇠량이 어느 정도 저하되었다. A층과 B층의 유전율의 밸런스가 실시예 22 정도는 아니었다고 생각된다.

[0194] (실시예 32)

- [0195] 실시예 22에 있어서, A층측에 사용하는 수지로서, 용점 254℃이고 점도 IV 0.65를 나타내는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지에 대하여, 실시예 9에서 사용한 1차 입자경이 35nm, DBP 흡유량이 500mL/100g을 나타내는 카본계 도전성 재료를 2중량부 배합한 도전성 마스터 펠릿을 사용한 것 이외에는, 실시예 22와 마찬가지로 하여, 두께 1mm의 적층 시트를 얻었다. 표 5에 나타내는 바와 같이, 실시예 31과 마찬가지로 감쇠량이 저하된 것 외에, 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 주파수 대역이 고주파측으로 변화하는 결과를 얻었다.
- [0196] (실시예 33)
- [0197] 실시예 22에 있어서, 얻어진 용융 시트를 캐스트 드럼에서 냉각 고화한 후, 85℃의 온도로 조정된 톨군을 사용하여, 물의 주속차에 의해 시트의 반송 방향으로 2배 연신하여, 두께 0.5mm의 연신 적층 시트를 얻었다. 연신 과정을 거침으로써, B층에 첨가한 카본계 도전성 재료가 먼 방향으로 분산·배향된 효과로, 유전율이 향상되고, 표 5에 나타낸 성질의 적층 시트를 얻었다.
- [0198] (실시예 34)
- [0199] 실시예 22에 있어서, 얻어진 용융 시트를 캐스트 드럼에서 냉각 고화한 후, 85℃의 온도로 조정된 톨군을 사용하여, 물의 주속차에 의해 시트의 반송 방향으로 3배 연신한 후 급랭하였다. 그 후, 연속해서, 반송 방향으로 연신한 시트를 텐터로 유도하고, 시트의 양단을 클립으로 파지하면서 반송하여, 120℃로 제어된 룸 내에서 3.3배로 폭 방향으로 연신함으로써, 두께 0.166mm의 교호 적층 유닛을 얻었다. 얻어진 교호 적층 유닛을, 두께 0.025mm의 아크릴계 접착 시트를 개재시켜 3매 접합함으로써, 계 305층의 두께 약 0.5mm 적층 시트를 얻었다. 얻어진 적층 시트의 성질은 표 5에 기재한 바와 같으며, 체적 법칙을 초월하는 우수한 전자파 실드성을 갖는 적층 시트를 얻을 수 있었다.
- [0200] (실시예 35)
- [0201] 실시예 30에 있어서 얻어진 용융 시트를, 실시예 34에 기재된 연신 과정을 거침으로써, 두께 0.166mm의 교호 적층 시트를 얻었다. 얻어진 교호 적층 유닛을, 두께 0.025mm의 아크릴계 접착 시트를 개재시켜 3매 접합함으로써, 계 305층의 두께 약 0.5mm의 적층 시트를 얻었다. 편평 카본의 먼 내로의 분산 배열의 효과로, 실시예 34와 마찬가지로 체적 법칙의 개념을 초월하는 우수한 전자파 실드성을 갖는 적층 시트를 얻을 수 있었다.

표 1

측정 항목	측정 방법	측정 위치								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
격음 시트의 구성	격음수	5	19	63	123	123	123	123	123	123
	$t_{B0}/t_B$	0.15	0.44	0.35	0.4	0.27	0.26	0.27	0.25	0.32
각 층의 표면 저항값	시트 두께	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	A층	$1.0 \times 10^{15}$	$3.0 \times 10^{13}$	$3.0 \times 10^{13}$	$3.0 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^9$	$7.0 \times 10^7$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$
유전율	B층	$8.0 \times 10^3$	$7.0 \times 10^3$	$7.0 \times 10^3$	$7.0 \times 10^3$	$7.0 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	$4.0 \times 10^4$	$7.0 \times 10^4$	$3.0 \times 10^3$
	표층	F/m	2.3	2.3	2.3	2.3	2.9	3.1	3.4	2.9
B층의 복소 유전율의 실수부 (εh)	F/m	5.2	5.5	5.9	6.2	6.2	6.0	5.4	4.4	7.8
	F/m	2.7	3.3	3.8	4.4	4.5	4.2	3.8	2.6	4.9
B층의 복소 유전율의 허수부 (εh'')	F/m	2.7	3.3	3.8	4.4	4.5	4.2	3.8	2.6	4.9
	(A)직, (B)직의 층폭 * 1	-	A	A	A	A	A	A	B	A
도진장 재료	종류	-	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본
	함유하는 층	-	B	B	B	B	B	B	B	B
도진장 재료	함유량 * 2	-	4	4.4	4.4	4.8	5	A층: 0.5 B층: 4.5	A층: 5 B층: 2.5	2.5
	DBP 함유량	mL/100g	360	360	360	360	360	95/360	360	500
피크 톨의 주파수	GHZ	30	26	25	26	27	26	25	55	11
	반사 감쇠량 (RL)	dB	12	16	20	24	27	18	18	25
피크 톨의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 특징	RL/(t x f)	0.20	0.31	0.40	0.46	0.50	0.44	0.36	0.16	1.14
	반전폭(Δ)	GHZ	2.0	2.0	2.1	2.7	2.2	2.3	2.3	2.0
	RL/fΔ	6.0	8.0	9.5	8.8	11.8	10.0	7.8	9.0	17.7

\*1) A: (A)직을 층폭, B: (B)직을 층폭, -: (A)직 및 (B)직 모두 층폭하지 않는다  
 \*2) 적용 시트 전체를 100중량%라고 하였을 때의 양.

표 2

적용 시트의 구성	직중수 tBσ/tB	중	실시예10	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15	실시예16	실시예17	실시예18	실시예19
			시트 두께	-	123	123	123	123	123	495	203	403
각 층의 표면 저항값	A층	mm	2.0	0.3	0.39	0.26	0.27	0.26	0.18	0.12	0.08	0.20
	B층	Ω/□	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$7.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$
유전율	표층	F/m	$2.9 \times 10^4$	$5.0 \times 10^3$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^2$	$9.0 \times 10^1$	$4.0 \times 10^2$	$3.0 \times 10^2$	$1.0 \times 10^2$	$8.0 \times 10^1$	$3.0 \times 10^1$
	B층의 복소 유전율의 실수부 (εh')	F/m	5.3	8.4	6.5	9.2	12.0	14.8	12.2	17.4	22.0	23.0
도전성 재료	B층의 복소 유전율의 허수부 (εh'')	F/m	3.1	2.3	4.4	5.6	6.1	7.1	6.4	7.7	9.2	3.1
	(A)직, (B)직의 증폭*1	-	-	B	A	A	A	A	A	A	A	B
피코 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 특성	종류	-	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상/편평상 카본	구상/편평상 카본	구상/편평상 카본	구상/편평상 카본	구상/편평상 카본	구상/편평상 카본	편평상 카본
	함유하는 중량%	-	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B
피코 톱의 주파수 반사 감쇠량 (RL)	흡수량*2	중량%	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 흡수량	mL/100g	500	220	360	360/-	360/-	360/-	360/-	360/-	360/-	-
피코 톱의 반사 감쇠 피크의 특성	피코 톱의 주파수 반사 감쇠량 (RL)	dB	34	38	30	6	10	23	30	35	50	35
	RL/(t×f)	dB/(GHz·mm)	0.21	0.30	0.17	2.25	2.17	1.80	0.65	0.88	1.39	21.88
반광폭(BA)	GHZ	dB/GHz	1.5	1.6	2.1	1.0	0.8	0.7	0.8	0.6	0.5	0.2
	RL/fA	dB/GHz	20.0	14.4	8.6	36.0	51.3	65.7	55.0	83.3	100.0	175.0

\*1) A: (A)직을 증폭, B: (B)직을 증폭, -: (A)직 및 (B)직 모두 증폭하지 않는다

\*2) 적용 시트 전체를 100중량%라고 하였을 때의 양.

표 3

적층 시트의 구성	적층수	층	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
	$tB\sigma / tB$	-	-	1	1	3	123	1
시트 두께	mm	mm	2.5	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0
각 층의 표면 저항값	A층	$\Omega/\square$	$7.0 \times 10^4$	$4.0 \times 10^3$	$4.0 \times 10^3$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^3$	$6.0 \times 10^3$
	B층	$\Omega/\square$	-	-	-	$5.0 \times 10^9$	-	-
유전율	포층	F/m	5.0	5.2	5.2	2.9	6.3	6.3
	복소 유전율의 실수부 (εh')	F/m	5.0	5.2	5.2	3.6	6.3	6.3
	복소 유전율의 허수부 (εh'')	F/m	2.6	2.7	2.7	0.5	2.8	2.8
	(A)식, (B)식의 층폭 *1	-	-	-	-	-	-	-
도전성 재료	종류	-	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본
	함유하는 층	-	A	A	A	B	A	A
	함유량 *2	중량%	4	5	4.4	8	2.5	2.5
	DBP 함유량	mL/100g	360	360	360	95	380	380
피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 특성	피크 톱의 주파수	GHz	31	65	36	48	64	92
	반사 감쇠량 (RL)	dB	7.0	11.0	13.0	4.5	23.0	28.0
	$RL / (t \times f)$	dB/(GHz·mm)	0.11	0.08	0.18	0.05	0.18	0.15
	반감폭(Δ)	GHz	5.0	10.0	5.0	15	18	24.0
	$RL / f \Delta$	dB/GHz	1.4	1.1	2.6	0.3	1.3	1.2

\*1) A: (A)식을 충족, B: (B)식을 충족, -: (A)식 및 (B)식 모두 충족하지 않는다  
 \*2) 적층 시트 전체를 100중량%라고 하였을 때의 양.  
 \*3) B층이 존재하는 경우에는 B층의 값, A층만 있으면 이루어지는 경우에는 A층의 값.

표 4

작용 시트의 구성	중		실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27
	11	51	101	305	301	101	101	101	101	101
각 층의 표면 저항값	시트 두께	mm	1	1	1	1	1	0.5	1	1
	A층	Ω/□	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{13}$
유전율	B층	Ω/□	$7.0 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$4.0 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$	$9.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^4$	$1.0 \times 10^4$	$1.0 \times 10^4$
	표층	F/m	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
	B층의 복소 유전율의 실수부 (ε <sub>h</sub> )	F/m	6.5	7.0	7.3	8.7	8.9	8.1	8.9	12.1
	B층의 복소 유전율의 허수부 (ε <sub>h</sub> '')	F/m	3.0	3.9	4.3	5.2	5.4	5.1	2.5	2.6
도전성 재료	(A)의, (B)의의 종류 * 1		-	A	A	A	A	A	B	B
	중류	-	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본	구상 카본 / 비탄성탄소
피크 톱의 반사 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 특성	흡유하는 중	-	B	B	B	B	B	B	B	B
	흡유량 * 2	중량%	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	5/10
	DBP 함유량	mL / 100g	380	380	380	380	380	380	220	220/-
	피크 톱의 주파수	GHz	40	36	36	32	27	69	94	84
	반사 감쇠량 (RL)	dB	12	17	21	25	31	27	22	29
RL / (t x f)	dB / (GHz · mm)		0.30	0.47	0.58	0.78	1.15	0.78	0.23	0.35
	핀앤크(A)	GHz	15	10	8	5	4	10	10	5
	RL / t Δ	dB / GHz	0.8	1.7	2.6	5.0	7.8	2.7	2.2	5.8

\*1) A: (A)적용, B: (B)적용, -: (A)적 및 (B)적 모두 충족하지 않는다  
 \*2) 작용 시트 전체를 100중량%라고 하였을 때의 양.

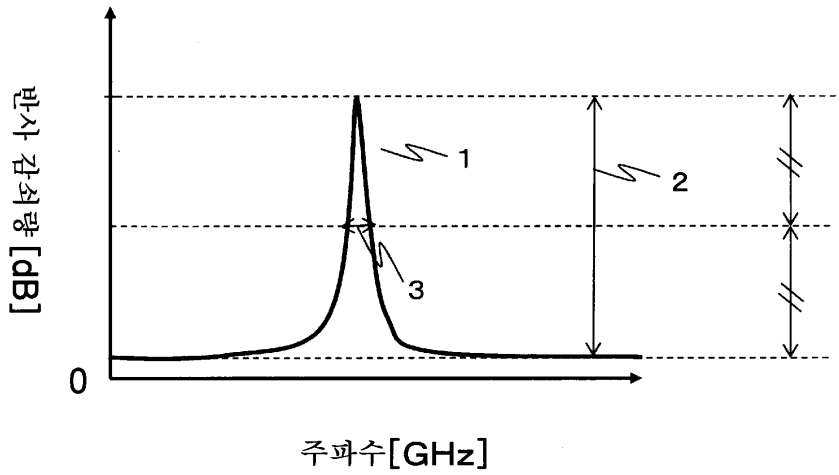


[0209]

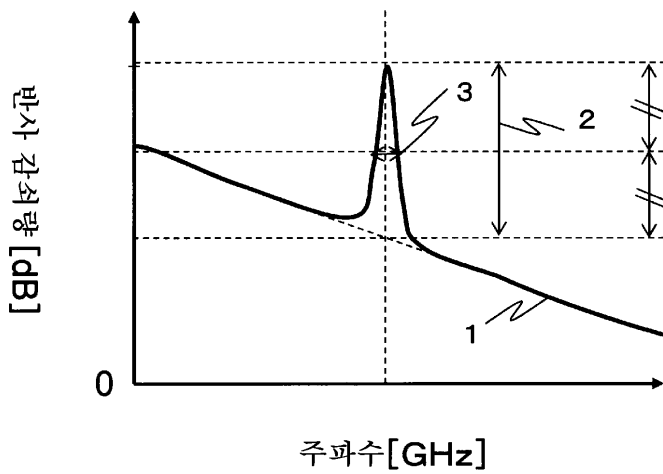
- 1: 반사 감쇠 피크
- 2: 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크에 있어서의 피크 톱의 반사 감쇠량(반사 감쇠량 RL)
- 3: 피크 톱의 감쇠량이 가장 큰 반사 감쇠 피크의 반값폭

도면

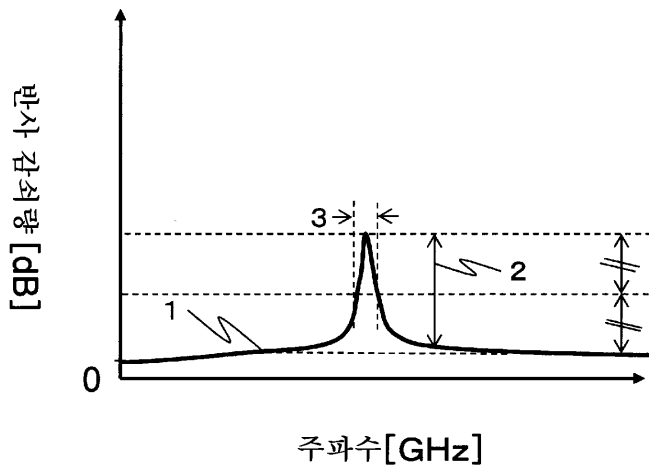
도면1



도면2



도면3



도면4

