(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114223042 A
(43)申请公布日 2022.03.22

(21)申请号 202080057040.3
(22)申请日 2020.07.30
(30)优先权数据
2019-150011 2019.08.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/029362 2020.07.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/033517 JA 2021.02.25
(71)申请人 国立大学法人东京大学
地址 日本东京都
申请人 东京应化工业株式会社
(72)发明人 大越慎一 生井飞鸟 吉清麻里绘 原正之 浅井隆宏
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 杨宏军
(51)Int.Cl.
H01F 3/02(2006.01)
H01Q 17/00(2006.01)
H05K 9/00(2006.01)

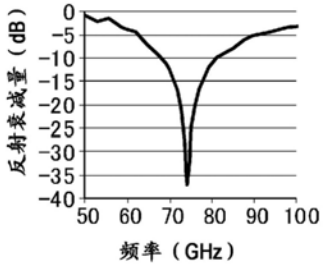
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

电波吸收体膜及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种为薄膜且电波吸收性能优异的电波吸收体膜、和该电波吸收体膜的制造方法。在形成于基材层上的电波吸收体膜中，使电波吸收层包含磁性体和粘结剂树脂，并使用芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物作为粘结剂树脂。粘结剂树脂的玻璃化转变温度优选为100℃以下，更优选为0℃以下。磁性体优选为选自由ε型氧化铁、钡铁氧体磁性体、及锶铁氧体磁性体组成的组中的至少一者。



CN 114223042 A

1.电波吸收体膜,其为具备形成于基材层上的电波吸收层的电波吸收体,

所述电波吸收层包含磁性体和粘结剂树脂,

所述粘结剂树脂包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物。

2.如权利要求1所述的电波吸收体膜,其中,所述粘结剂树脂的玻璃化转变温度为100℃以下。

3.如权利要求2所述的电波吸收体膜,其中,所述粘结剂树脂的玻璃化转变温度为0℃以下。

4.如权利要求1～3中任一项所述的电波吸收体膜,其中,所述磁性体包含选自由ε型氧化铁、钡铁氧体磁性体、及锶铁氧体磁性体组成的组中的至少一者。

5.如权利要求1～4中任一项所述的电波吸收体膜,其中,所述电波吸收层包含碳纳米管。

6.如权利要求1～5中任一项所述的电波吸收体膜,其厚度为200μm以下。

7.如权利要求6所述的电波吸收体膜,其中,所述电波吸收层的厚度为50μm以下。

8.电波吸收体膜的制造方法,其包括下述电波吸收层形成工序:在基材层上涂布包含磁性体和粘结剂树脂的糊剂而形成涂布膜,然后使涂布膜干燥而形成电波吸收层,

所述粘结剂树脂包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物。

9.如权利要求8所述的电波吸收体膜的制造方法,其包括下述切断工序:将由所述电波吸收层形成工序得到的、具备所述基材层和所述电波吸收层的层叠体切断,取得预先确定的尺寸的电波吸收体膜。

电波吸收体膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电波吸收性能优异的电波吸收体膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 在手机、无线LAN、ETC系统、高速公路交通系统、汽车行进辅助道路系统、卫星广播等各种信息通信系统中，广泛使用高频频带电波。但是，高频频带电波的扩大利用可能导致由电子部件彼此的干扰所引起的电子设备的故障、误动作等。作为这样的问题的对策，采取了利用电波吸收体将不需要的电波吸收的方法。

[0003] 因此，在利用高频频带电波的雷达等中，为了减轻本不应该接收的不需要的电波的影响，利用了电波吸收体。

[0004] 为了应对这样的要求，提出了各种能够良好地吸收高频频带电波的电波吸收体。作为具体例，例如，已知含有碳纳米线圈及树脂的电波吸收片(例如，专利文献1)。

[0005] 在高频频带电波的用途中，正在进行对汽车驾驶辅助系统的研究。对于该汽车驾驶辅助系统而言，在用于检测车辆间距离等的车载雷达中，利用了76GHz频带的电波。而且，预测不限于汽车的驾驶辅助系统，在各种用途中，例如100GHz以上的高频频带电波的利用将会扩大。因此，期望有一种能够良好地吸收76GHz频带或比其更高的频带的电波的电波吸收体。

[0006] 为了应对这样的要求，作为能够在高频频带的宽范围内良好地吸收电波的电波吸收体，例如，提出了具备下述电波吸收层的电波吸收体，所述电波吸收层包含由ε-Fe_2O_3系的铁氧化物形成的磁性晶体(例如，专利文献2、非专利文献1～3)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2009-060060号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2008-277726号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:A.Namai,S.Sakurai,M.Nakajima,T.Suemoto,K.Matsumoto,M.Goto,S.Sasaki,and S.Ohkoshi,J.Am.Chem.Soc.,131,1170-1173(2009).

[0013] 非专利文献2:A.Namai,M.Yoshikiyo,K.Yamada,S.Sakurai,T.Goto,T.Yoshida,T Miyazaki,M.Nakajima,T.Suemoto,H.Tokoro,and S.Ohkoshi,Nature Communications,3,1035/1-6(2012).

[0014] 非专利文献3:S.Ohkoshi,S.Kuroki,S.Sakurai,K.Matsumoto,K.Sato,and S.Sasaki,Angew.Chem.Int.Ed.,46,8392-8395(2007).

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 然而，对于专利文献1中记载的这样的电波吸收片，强烈要求同时实现薄膜化和更

优异的电波吸收性能。

[0017] 本发明是鉴于上述现有技术的问题点而做出的,目的在于提供薄膜化且电波吸收性能优异的电波吸收体膜、及该电波吸收体膜的制造方法。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 本申请的发明人发现,通过在形成于基材层上的电波吸收体膜中,使电波吸收层包含磁性体和粘结剂树脂,并使用芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物作为粘结剂树脂,能够解决上述的课题,从而完成了本发明。

[0020] 本发明的第1方式为电波吸收体膜,其为具备形成于基材层上的电波吸收层的电波吸收体,

[0021] 电波吸收层包含磁性体和粘结剂树脂,

[0022] 粘结剂树脂包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物。

[0023] 本发明的第2方式为电波吸收体膜的制造方法,其包括下述电波吸收层形成工序:在基材层上涂布包含磁性体和粘结剂树脂的糊剂而形成涂布膜,然后使涂布膜干燥而形成电波吸收层,

[0024] 粘结剂树脂包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,能够提供薄膜化且电波吸收性能优异的电波吸收体膜、和该电波吸收体膜的制造方法。

附图说明

[0027] [图1]为示出实施例1的电波吸收体膜的反射衰减量的图。

[0028] [图2]为示出实施例2的电波吸收体膜的反射衰减量的图。

[0029] [图3]为示出实施例3的电波吸收体膜的反射衰减量的图。

[0030] [图4]为示出实施例4的电波吸收体膜的反射衰减量的图。

[0031] [图5]为示出比较例1的电波吸收体膜的反射衰减量的图。

具体实施方式

[0032] 以下,详细地对本发明的实施方式进行说明,但本发明不受以下实施方式的任何限定,可以在本发明目的的范围内施加适当变更而实施。

[0033] 另外,本说明书中,只要没有特别说明,“～”表示以上至以下。

[0034] <<电波吸收体膜>>

[0035] 电波吸收体膜具备形成于基材层上的电波吸收层。电波吸收层包含磁性体和粘结剂树脂。粘结剂树脂包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物。

[0036] 通过在电波吸收层中含有磁性体、和作为粘结剂树脂的芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物,从而能够制造即使为薄膜的形态电波吸收特性也优异的电波吸收体膜。

[0037] 关于电波吸收体膜,从能够更可靠地吸收毫米波段以上的高频电波的观点考虑,30吉赫(GHz)以上(优选30GHz以上300GHz以下,更优选40GHz以上200GHz以下)的频带是优选的。在从具备电波吸收层的一面侧测得的反射衰减量中,优选存在绝对值为30dB以上的峰。

[0038] 只要没有特别说明，透过衰减量的值为利用后述实施例中进行测定的条件所测得的值。

[0039] 电波吸收体膜的形状可以具有曲面，也可以仅由平面构成，优选为平板状。

[0040] 从在不损害本发明效果的情况下使该膜较薄或者小型化的观点考虑，电波吸收体膜的厚度优选为1000μm以下，更优选为900μm以下，进一步优选为450μm以下，特别优选为200μm以下。

[0041] 电波吸收体膜的厚度可以均匀，也可以不均匀。

[0042] <电波吸收层>

[0043] 如前文所述，电波吸收层包含磁性体和粘结剂树脂。粘结剂树脂包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物。

[0044] 电波吸收层的膜厚在不阻碍本发明目的的范围内没有特别限定。从电波吸收体膜的薄膜化与电波吸收性能的均衡性的方面考虑，电波吸收层的膜厚优选为100μm以下，更优选为50μm以下。

[0045] 作为电波吸收层的厚度的下限值，只要不损害本发明效果即可，没有特别限制，例如，可举出1μm以上、10μm以上等。

[0046] 电波吸收层的厚度可以均匀，也可以不均匀。

[0047] 以下，对电波吸收层的必需或任选的构成进行说明。

[0048] 〔粘结剂树脂〕

[0049] 电波吸收层包含磁性体和粘结剂树脂。粘结剂树脂包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物。通过使用芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物作为粘结剂树脂，从而能够制造磁性体良好地分散于粘结剂树脂中并且即使薄也显示出优异的电波吸收特性的电波吸收体膜。

[0050] 另外，使用芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物作为粘结剂树脂的情况下，能够向电波吸收层赋予弯曲时、切断时的耐裂纹性、低翘曲性。

[0051] 从电波吸收层的耐裂纹性、低翘曲性良好的方面考虑，粘结剂树脂的玻璃化转变温度优选为100℃以下，更优选为0℃以下。因此，芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物的玻璃化转变温度也优选为100℃以下，更优选为0℃以下。

[0052] 芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物为含有酯键(-CO-O-)和氨基甲酸酯键(-NH-CO-O-)并且在主链骨架中含有芳香族基团的共聚物。

[0053] 主链骨架中的芳香族基团可以为芳香族烃基，也可以为杂环式芳香族基团，优选芳香族烃基。芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物可以为在分子链中无规地导入有酯键和氨基甲酸酯键的无规共聚物，也可以为包含1个以上的酯嵌段和1个以上的氨基甲酸酯嵌段的嵌段共聚物。

[0054] 芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物的制造方法没有特别限定。典型而言，芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物可以通过下述方式制造：以一阶段、或多阶段，使选自由二醇成分(a1)、二羧酸(a2)、羟基羧酸成分(a3)、及二异氰酸酯成分(a4)组成的组中的一种以上的单体聚合。

[0055] 二羧酸成分(a2)及羟基羧酸成分(a3)可以作为甲基酯、乙基酯等的酯衍生物、羧酰卤(羧酰氯等)等的酯或氨基甲酸酯形成性的衍生物使用。

[0056] 芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物的制造中使用的上述单体优选为在非支链结构的2价烃基上键合选自由羟基、羧基、及异氰酸酯基组成的组中的2个官能团而成的化合物。

[0057] 作为非支链结构的2价烃基，可举出亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、或这些基团的组合。亚烷基、亚烯基、及亚炔基优选为直链结构。

[0058] 非支链结构的2价烃基为亚烷基、亚烯基、或亚炔基时，这些基团的碳原子数优选为1以上8以下，更优选为2以上6以下，进一步优选为2以上4以下。

[0059] 非支链结构的2价烃基为亚芳基时，作为该亚芳基，优选亚苯基、及亚萘基，更优选亚苯基，进一步优选对亚苯基。

[0060] 上文说明的非支链结构的2价烃基中，优选亚烷基、及亚芳基、以及亚烷基与亚芳基的组合。

[0061] 作为二醇成分(a1)的优选具体例，可举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、及1,5-戊二醇等。

[0062] 作为二羧酸(a2)的优选具体例，可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、草酸、及丙二酸等。

[0063] 作为羟基羧酸成分(a3)的优选具体例，可举出4-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、6-羟基萘-2-甲酸、乙醇酸、乳酸、及γ-羟基丁酸等。

[0064] 作为二异氰酸酯成分(a4)的优选具体例，可举出乙二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、对苯二甲撑二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯、及1,5-萘二异氰酸酯等。

[0065] 芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物的重均分子量(Mw)优选为5000以上500000以下，更优选为10000以上200000以下。本申请的说明书中，重均分子量(Mw)是指由GPC测得的按聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0066] 作为芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物的市售品，可举出Vylon Series(商品名)(东洋纺株式会社制)等。更具体而言，可优选使用Vylon UR-1400、Vylon UR-1410、Vylon UR-1700、Vylon UR-2300、Vylon UR-3200、Vylon UR-3210、Vylon UR-3500、Vylon UR-6100、Vylon UR-8300、及Vylon UR-8700等。

[0067] 粘结剂树脂可以在不阻碍本发明目的的范围内包含除芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物以外的其他树脂。其他树脂的种类只要不损害本发明的目的即可，没有特别限定。其他树脂可以为弹性体、橡胶这样的弹性材料。另外，其他树脂可以为热塑性树脂，也可以为固化性树脂。其他树脂为固化性树脂的情况下，固化性树脂可以为光固性树脂，也可以为热固性树脂。

[0068] 作为其他树脂为热塑性树脂时的优选例，可举出聚缩醛树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂(聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚芳酯等)、FR-AS树脂、FR-ABS树脂、AS树脂、ABS树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂、氟系树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰胺双马来酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚苯并噁唑树脂、聚苯并噻唑树脂、聚苯并咪唑树脂、BT树脂、聚甲基戊烯、超高分子量聚乙烯、FR-聚丙烯、纤维素树脂(例如，甲基纤维素、乙基纤维素)、(甲基)丙烯酸树脂(聚甲基丙烯酸酯等)、及聚苯乙烯等。

[0069] 作为其他树脂为热固性树脂时的优选例，可举出酚醛树脂、三聚氰胺树脂、环氧树

脂、及醇酸树脂等。作为光固性树脂，可以使用使各种乙烯基单体、各种(甲基)丙烯酸酯等具有不饱和键的单体光固化而成的树脂。

[0070] 作为其他树脂为弹性材料时的优选例，可举出烯烃系弹性体、苯乙烯系弹性体、聚酰胺系弹性体、聚酯系弹性体、及聚氨酯系弹性体等。

[0071] 其他树脂的质量相对于粘结剂树脂的总质量而言的比率在不阻碍本发明目的的范围内，没有特别限定。从容易得到所期望的性能的电波吸收体膜的方面考虑，其他树脂的质量相对于粘结剂树脂的总质量而言的比率例如优选为20质量％以下，更优选为10质量％以下，进一步优选为5质量％以下，更进一步优选为1质量％以下，最优选为0质量％。

[0072] 电波吸收层中的粘结剂树脂的含量在不阻碍本发明目的的范围内，没有特别限定。相对于电波吸收层的固态成分质量而言，粘结剂树脂的含量优选为5质量％以上30质量％以下，更优选为10质量％以上25质量％以下。

[0073] 〔磁性体〕

[0074] 作为磁性体的种类，只要电波吸收体膜显示出所期望的电波吸收特性即可，没有特别限定。

[0075] 从能够吸收毫米波段以上的高频电波的观点考虑，上述磁性体优选为在30GHz以上的频带中发生磁共振的磁性体，更优选为在30GHz以上300GHz以下的频带中发生磁共振的磁性体。

[0076] 作为上述磁共振，可举出基于在毫米波段以上的频带中原子内的电子自旋运动时的旋进运动的磁共振。基于毫米波段以上的频带中的旋进运动的由陀螺仪磁效应引起的自然磁共振是优选的。

[0077] 作为上述磁性体，只要能够吸收毫米波段以上的高频电波即可，没有特别限制。作为优选的磁性体，可举出包含选自由ε型氧化铁、钡铁氧体磁性体、及锶铁氧体磁性体组成的组中的至少一者的磁性体。

[0078] 以下对ε型氧化铁进行说明。

[0079] (ε型氧化铁)

[0080] 作为ε型氧化铁，优选选自由ε-Fe_2O_3晶体及下述晶体组成的组中的至少一种，所述晶体的晶体结构和空间群与ε-Fe_2O_3相同，是ε-Fe_2O_3晶体的Fe位点的一部分被Fe以外的元素M取代而得到的，由式ε-$M_xFe_{2-x}O_3$表示且上述x为0以上2以下(优选为0以上且小于2)。这样的ε型氧化铁的晶体为磁性晶体，因此，在本申请说明书中，有时将该晶体称为“磁性晶体”。

[0081] 关于ε-Fe_2O_3晶体，可以使用任意的晶体。对于下述晶体，在后文中陈述，所述晶体的晶体结构和空间群与ε-Fe_2O_3相同，ε-Fe_2O_3晶体的Fe位点的一部分被Fe以外的元素M替换而成，由式ε-$M_xFe_{2-x}O_3$表示且上述x为0以上2以下(优选为0以上且小于2)。

[0082] 需要说明的是，本申请说明书中，也将ε-Fe_2O_3晶体的Fe位点的一部分被替换元素M替换而成的ε-$M_xFe_{2-x}O_3$称为“M替换ε-Fe_2O_3”。

[0083] 就在磁性相中具有ε-Fe_2O_3晶体及/或M替换ε-Fe_2O_3晶体的粒子的粒径而言，在不阻碍本发明目的的范围内没有特别限定。例如，就由后述这样的方法制造的、在磁性相中具有ε型氧化铁的磁性晶体的粒子而言，根据TEM(透射电子显微镜)照片计测的平均粒径在5nm以上200nm以下的范围内。

[0084] 另外，由后述这样的方法制造的、在磁性层中具有ε型氧化铁的磁性晶体的粒子的

变异系数(粒径的标准偏差/平均粒径)在小于80％的范围内，是较为微细且粒径均匀的粒子组。

[0085] 在优选的电波吸收层中，将这样的ε型氧化铁的磁性粒子(即，在磁性相中具有ε-Fe_2O_3晶体及/或M替换ε-Fe_2O_3晶体的粒子)的粉体用作电波吸收层中的电波吸收材料即磁性体。此处所称的“磁性相”为承担该粉体的磁性的部分。

[0086] 所谓“在磁性相中具有ε-Fe_2O_3晶体及/或M替换ε-Fe_2O_3晶体”，是指磁性相由ε-Fe_2O_3晶体及/或M替换ε-Fe_2O_3晶体形成，包括在该磁性相中混合存在有制造上不可避免的杂质磁性晶体的情况。

[0087] ε型氧化铁的磁性晶体可以含有空间群、氧化状态与ε-Fe_2O_3晶体不同的铁氧化物的杂质晶体(具体而言，α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3、FeO及Fe_3O_4、以及这些晶体中Fe的一部分被其他元素替换而成的晶体)。

[0088] ε型氧化铁的磁性晶体含有杂质晶体的情况下，优选ε-Fe_2O_3及/或M替换ε-Fe_2O_3的磁性晶体为主相。即，在构成该电波吸收材料的ε铁氧化物的磁性晶体中，ε-Fe_2O_3及/或M替换ε-Fe_2O_3的磁性晶体的比例按作为化合物的摩尔比计优选为50摩尔％以上。

[0089] 晶体的存在比可以通过利用Rietveld法(其基于X射线衍射图案)进行的解析而求出。磁性相的周围有时附着有在溶胶-凝胶过程中形成的二氧化硅(SiO_2)等非磁性化合物。

[0090] (M替换ε-Fe_2O_3)

[0091] 只要满足晶体和空间群与ε-Fe_2O_3相同、ε-Fe_2O_3晶体的Fe位点的一部分被Fe以外的元素M替换这样的条件，M替换ε-Fe_2O_3中的元素M的种类没有特别限定。M替换ε-Fe_2O_3可以包含多种Fe以外的元素M。

[0092] 作为元素M的优选例，可举出In、Ga、Al、Sc、Cr、Sm、Yb、Ce、Ru、Rh、Ti、Co、Ni、Mn、Zn、Zr、及Y。这些之中，优选In、Ga、Al、Ti、Co及Rh。M为Al时，在ε-$M_xFe_{2-x}O_3$表示的组成中，x优选在例如0以上且小于0.8的范围内。M为Ga时，x优选在例如0以上且小于0.8的范围内。M为In时，x优选在例如0以上且小于0.3的范围内。M为Rh时，x优选在例如0以上且小于0.3的范围内。M为Ti及Co时，x优选在例如0以上且小于1的范围内。

[0093] 电波吸收量成为最大的频率可通过下述方式调节：对M替换ε-Fe_2O_3中的元素M的种类及替换量中的至少一者进行调节。

[0094] 这样的M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体可通过例如后述的组合有反胶束法和溶胶-凝胶法的工序及烧成工序来合成。另外，可以通过日本特开2008-174405号公报中公开的这样的组合有直接合成法和溶胶-凝胶法的工序、及烧成工序来合成M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体。

[0095] 具体而言，能够利用下述文献中记载的这样的组合有反胶束法和溶胶-凝胶法的工序及烧成工序而得到M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体：

[0096] Jian Jin,Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto,ADVANCED MATERIALS 2004,16,No.1、January 5,p.48-51;

[0097] Shin-ichi Ohkoshi,Shunsuke Sakurai,Jian Jin,Kazuhito Hashimoto, JOURNAL OF APPLiED PHYSICS,97,10K312(2005)、

[0098] Shunsuke Sakurai,Jian Jin,Kazuhito Hashimoto and Shin-ichi Ohkoshi, JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN,Vol.74,No.7,July,2005、p.1946-1949;

[0099] Asuka Namai,Shunsuke Sakurai,Makoto Nakajima,Tohru Suemoto,Kazuyuki

Matsumoto,Masahiro Goto,Shinya Sasaki,and Shin-ichi Ohkoshi,Journal of the American Chemical Society,Vol.131,p.1170-1173,2009;等等。

[0100] 反胶束法中,通过将含有表面活性剂的2种胶束溶液、即胶束溶液I(原料胶束)与胶束溶液II(中和剂胶束)混合,从而在胶束内进行氢氧化铁的沉淀反应。接着,利用溶胶-凝胶法,向胶束内生成的氢氧化铁微粒的表面施以二氧化硅涂层。具备二氧化硅涂层的氢氧化铁微粒从液体中分离后,于规定的温度(700～1300℃的范围内)供于大气气氛下的热处理。通过该热处理,可得到ε-Fe_2O_3晶体的微粒。

[0101] 更具体而言,例如以下述方式制造M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体。

[0102] 首先,在以正辛烷为油相的胶束溶液I的水相中,溶解作为铁源的硝酸铁(III)、和将铁的一部分替换的作为M元素源的M硝酸盐(Al的情况下,为硝酸铝(III)9水合物,Ga的情况下,为硝酸镓(III)水合物,In的情况下,为硝酸铟(III)3水合物,Ti及Co的情况下,为硫酸钛(IV)的水合物和硝酸钴(II)6水合物)、和表面活性剂(例如十六烷基三甲基溴化铵)。

[0103] 可以在胶束溶液I的水相中预先溶解适量的碱土金属(Ba、Sr、Ca等)的硝酸盐。该硝酸盐作为形状控制剂发挥功能。液体中存在碱土金属时,最终可得到棒状的M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的粒子。没有形状控制剂的情况下,可得到接近球状的M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的粒子。

[0104] 作为形状控制剂添加的碱土金属有时残留于生成的M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的表层部。相对于M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体中的替换元素M的质量与Fe的质量的总和而言,M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体中的碱土金属的质量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0105] 以正辛烷为油相的胶束溶液II的水相使用氨水溶液。

[0106] 将胶束溶液I及II混合后,应用溶胶-凝胶法。即,一边将硅烷(例如四乙基正硅烷)滴加至胶束溶液的混合液中一边持续搅拌,在胶束内进行氢氧化铁、或含有元素M的氢氧化铁的生成反应。由此,胶束内生成的微细的氢氧化铁的沉淀的粒子表面被通过硅烷的水解而生成的二氧化硅所涂覆。

[0107] 接着,在炉内装入将涂覆有二氧化硅的含M元素的氢氧化铁粒子从液体分离并进行清洗·干燥而得到的粒子粉体,在空气中,于700℃以上1300℃以下(优选为900℃以上1200℃以下,进一步优选为950℃以上1150℃以下)的温度范围进行热处理(烧成)。

[0108] 通过该热处理,从而在二氧化硅涂层内进行氧化反应,微细的含M元素的氢氧化铁的微细粒子变化为微细的M替换ε-Fe_2O_3的粒子。

[0109] 该氧化反应时,二氧化硅涂层的存在有助于生成空间群与ε-Fe_2O_3相同的M替换ε-Fe_2O_3晶体(而并非α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3的晶体),并且发挥防止粒子彼此烧结的作用。另外,若共存有适量的碱土金属,则粒子形状容易生长为棒状。

[0110] 另外,如前文所述,通过日本特开2008-174405号公报中公开的这样的组合有直接合成法和溶胶-凝胶法的工序、及烧成工序,能够在经济上更有利地合成M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体。

[0111] 简单地说,首先,在搅拌状态下,将氨水等中和剂添加至溶解有3价的铁盐和替换元素M(Ga、Al等)的盐的水溶剂中,由此生成由铁的氢氧化物(有时一部分被其他元素替换)形成的前体。

[0112] 然后应用溶胶-凝胶法,在前体粒子表面形成二氧化硅的被覆层。将该二氧化硅被

覆粒子从液体中分离后，于规定的温度进行热处理(烧成)时，得到M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的微粒。

[0113] 在上述这样的M替换ε-Fe_2O_3的合成中，有时生成空间群、氧化状态与ε-Fe_2O_3晶体不同的铁氧化物晶体(杂质晶体)。在具有Fe_2O_3的组成但晶体结构不同的多晶形(polymorphism)中，最普遍的有α-Fe_2O_3及γ-Fe_2O_3。作为其他铁氧化物，可举出FeO、Fe_3O_4等。

[0114] 含有这样的杂质晶体时，虽然在尽可能高地发挥M替换ε-Fe_2O_3晶体的特性方面不能说是优选的，但在不损害本发明效果的范围内是可接受的。

[0115] 另外，M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的矫顽力H_c根据替换元素M的替换量而变化。即，通过对M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体中的替换元素M的替换量进行调节，从而能够调节M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的矫顽力H_c。

[0116] 具体而言，例如在使用Al、Ga等作为替换元素M的情况下，替换量越增加，则M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的矫顽力H_c越降低。另一方面，在使用Rh等作为替换元素M的情况下，替换量越增加，则M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的矫顽力H_c越增大。

[0117] 从容易根据替换元素M的替换量来调节M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的矫顽力H_c的方面考虑，作为替换元素M，优选Ga、Al、In、Ti、Co及Rh。

[0118] 此外，伴随该矫顽力H_c的降低，ε型氧化铁的电波吸收量成为最大的峰的频率也移动至低频率侧或高频率侧。即，能够通过M元素的替换量来控制电波吸收量的峰的频率。

[0119] 通常使用的电波吸收体的情况下，若电波的入射角度、频率偏离设计值，则吸收量基本成为零。与此相对，使用ε型氧化铁的情况下，即使值稍有偏离，也会在宽的频率范围及电波入射角度下呈现出电波吸收。因此，能够提供可吸收宽范围频带的电波的电波吸收层。

[0120] 关于ε型氧化铁的粒径，例如可通过在上述工序中调节热处理(烧成)温度来进行控制。

[0121] 通过前述的组合有反胶束法和溶胶-凝胶法的方法、日本特开2008-174405号公报中公开的组合有直接合成法和溶胶-凝胶法的方法，能够合成作为根据TEM(透射电子显微镜)照片计测的平均粒径具有5nm以上200nm以下的范围的粒径的ε型氧化铁的粒子。ε型氧化铁的平均粒径更优选为10nm以上，更优选为20nm以上。

[0122] 需要说明的是，求作为数均粒径的平均粒径时，ε型氧化铁的粒子为棒状的情况下，将TEM图像上观察到的粒子的长轴方向的直径作为该粒子的直径而算出平均粒径。求平均粒径时，计测对象的粒子数只要为计算平均值时充分多的数即可，没有特别限定，优选为300个以上。

[0123] 另外，利用溶胶-凝胶法而涂覆于氢氧化铁微粒表面的二氧化硅涂层有时存在于热处理(烧成)后的M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体的表面。晶体的表面存在二氧化硅这样的非磁性化合物时，从磁性晶体的操作性、耐久性、耐候性等提高的方面考虑是优选的。

[0124] 作为非磁性化合物的优选例，除了二氧化硅外，还可举出氧化铝、氧化锆等耐热性化合物。

[0125] 但是，若非磁性化合物的附着量过多，则存在粒子彼此剧烈凝集的情况，不优选。

[0126] 非磁性化合物为二氧化硅时，相对于M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体中的替换元素M的质量和Fe的质量的总和而言，M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体中的Si的质量优选为100质量%以下。

[0127] M替换ε-Fe_2O_3磁性晶体上附着的二氧化硅的一部分或大部分可通过浸渍于碱溶液的方法而除去。二氧化硅附着量可利用这样的方法调节为任意的量。

[0128] 在不阻碍本发明目的的范围内，电波吸收层中的磁性体的含量没有特别限定。相对于电波吸收层的固态成分质量而言，磁性体的含量优选为30质量％以上，更优选为40质量％以上，尤其优选为60质量％以上，最优选为60质量％以上91质量％以下。

[0129] (相对介电常数调节方法)

[0130] 作为电波吸收层的相对介电常数，没有特别限制，优选为6.5以上65以下，更优选为10以上50以下，进一步优选为15以上30以下。调节电波吸收层的相对介电常数的方法没有特别限定。作为电波吸收层各自的相对介电常数的调节方法，可举出使电波吸收层含有电介质的粉末、并且调节电介质的粉末的含量的方法。

[0131] 作为电介质的优选例，可举出钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、钛酸锆、钛酸锌、及二氧化钛。电波吸收层可以组合包含多种电介质的粉末。

[0132] 电波吸收层的相对介电常数的调节中使用的电介质的粉末的粒径在不阻碍本发明目的的范围内没有特别限定。电介质的粉末的平均粒径优选为1nm以上100nm以下，更优选为5nm以上50nm以下。此处，电介质的粉末的平均粒径为利用电子显微镜观察的、电介质的粉末的一次粒子的数均粒径。

[0133] 使用电介质的粉末来调节电波吸收层的相对介电常数的情况下，电波吸收层的相对介电常数在规定的范围内即可，电介质的粉末的使用量没有特别限定。相对于电波吸收层各自的固态成分质量而言，电介质的粉末的使用量优选为0质量％以上20质量％以下，更优选为5质量％以上10质量％以下。

[0134] 另外，通过在电波吸收层中含有碳纳米管，能够调节相对介电常数。碳纳米管可以与上述的电介质的粉末并用。

[0135] 就碳纳米管在电波吸收层中的配合量而言，只要电波吸收层的相对介电常数在上述的规定的范围内即可，没有特别限定。其中，由于碳纳米管也为导电性材料，因此若碳纳米管的使用量过多，则存在由电波吸收层带来的电波吸收特性受损的情况。

[0136] 相对于电波吸收层的固态成分质量而言，碳纳米管的使用量优选为0质量％以上20质量％以下，更优选为1质量％以上10质量％以下。

[0137] (相对磁导率调节方法)

[0138] 电波吸收层的相对磁导率没有特别限定，优选为1.0以上1.5以下。调节电波吸收层的相对磁导率的方法没有特别限定。作为电波吸收层各自的相对磁导率的调节方法，如前文所述，可举出对ε型氧化铁中的替换元素M的替换量进行调节的方法、对电波吸收层中的磁性体的含量进行调节的方法等。

[0139] (分散剂)

[0140] 出于使上述磁性体、为了调节相对介电常数及相对磁导率而添加的物质在电波吸收层中良好地分散的目的，电波吸收层可以含有分散剂。分散剂可以与上述磁性体、聚合物等一起均匀地混合。分散剂也可以配合于粘结剂树脂中。另外，可以将经分散剂预先处理的上述磁性体、为了调节相对介电常数及相对磁导率而添加的物质配合于构成电波吸收层的材料中。

[0141] 分散剂的种类在不阻碍本发明目的的范围内，没有特别限定。可以从一直以来在

各种无机微粒、有机微粒的分散用途所使用的各种分散剂中选择分散剂。

[0142] 作为分散剂的优选例，可举出硅烷偶联剂(例如，苯基三甲氧基硅烷)、钛酸盐偶联剂、锆酸盐偶联剂、及铝酸盐偶联剂等。

[0143] 在不阻碍本发明目的的范围内，分散剂的含量没有特别限定。相对于电波吸收层的固态成分质量而言，分散剂的含量优选为0.1质量％以上30质量％以下，更优选为1质量％以上15质量％以下，特别优选为1质量％以上10质量％以下。

[0144] 〔其他成分〕

[0145] 电波吸收层可以在不阻碍本发明目的的范围内包含上述成分以外的各种添加剂。作为电波吸收层可包含的添加剂，可举出着色剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、阻燃助剂、增塑剂及表面活性剂等。就这些添加剂而言，在不阻碍本发明目的的范围内考虑它们以往使用的量而使用。

[0146] 〈电波吸收层形成用糊剂〉

[0147] 作为形成电波吸收层的方法，从没有特别的厚度限制且能够高效率地形成电波吸收层的方面、和能够直接在基材层上形成电波吸收层的方面考虑，优选使用电波吸收层形成用糊剂来形成的方法。

[0148] 电波吸收层形成用糊剂优选含有上述粘结剂树脂和上述磁性体。电波吸收层形成用糊剂可以含有关于电波吸收层而在前文所述的为了调节相对介电常数、相对磁导率等而添加的物质及其他成分等。需要说明的是，粘结剂树脂包含固化性树脂的情况下，电波吸收层形成用糊剂包含作为固化性树脂的前体的化合物。该情况下，电波吸收层形成用糊剂根据需要含有固化剂、固化促进剂及聚合引发剂等。

[0149] 另外，电波吸收层形成用糊剂包含光聚合性或热聚合性的化合物的情况下，可以根据需要对涂布膜进行曝光或加热而形成电波吸收层。

[0150] 电波吸收层形成用糊剂优选还包含分散介质。作为分散介质，可以使用水、有机溶剂、及有机溶剂的水溶液。作为分散介质，从容易溶解有机成分的方面、蒸发潜热低、容易通过干燥而除去等方面考虑，优选有机溶剂。

[0151] 关于作为分散介质使用的有机溶剂的优选例，可举出：N,N,N’,N’-四甲基脲(TMU)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二甲基异丁酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基己内酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)、吡啶等含氮极性溶剂；二乙基酮、甲基丁基酮、二丙基酮、环己酮等酮类；正戊醇、4-甲基-2-戊醇、环己醇、二丙酮醇等醇类；乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚等醚系醇类；乙酸正丁酯、乙酸戊酯等饱和脂肪族单羧酸烷基酯类；乳酸乙酯、乳酸正丁酯等乳酸酯类；丙酮、甲基乙基酮、环己酮、苯乙酮、二苯甲酮等酮类；甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸2-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸4-甲氧基丁酯、乙酸2-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸3-乙基-3-甲氧基丁酯、乙酸2-乙氧基丁酯、乙酸4-乙氧基丁酯、乙酸4-丙氧基丁酯、乙酸2-甲氧基戊酯等醚系酯类；等等。这些可以单独使用或组合两种以上而使用。

[0152] 电波吸收层形成用糊剂的固态成分浓度根据涂布电波吸收层形成用糊剂的方法、

电波吸收层的厚度等而适当调整。典型而言，电波吸收层形成用糊剂的固态成分浓度优选为3质量％以上60质量％以下，更优选为10质量％以上50质量％以下。需要说明的是，糊剂的固态成分浓度是将未溶解于分散介质的成分的质量、和溶解于分散介质的成分的质量的总和作为固态成分的质量而算出的值。

[0153] 〈基材层〉

[0154] 前述的电波吸收层层叠于基材层上。作为基材层，只要不损害本发明效果即可，可以为包含任意基材的层，例如，可举出含有树脂的层等。

[0155] 作为上述树脂，例如，可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、丙烯酸树脂(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、环烯烃聚合物(COP)、聚醚砜、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等。其中，从耐热性优异、尺寸稳定性与成本的均衡性良好的方面考虑，优选PET。

[0156] 基材层的形状可以具有曲面，也可以仅由平面构成，优选为平板状。

[0157] 作为基材层的厚度，从在不损害本发明的效果的情况下使该膜较薄或者小型化的观点考虑，优选为800μm以下，更优选为500μm以下，进一步优选为300μm以下，特别优选为150μm以下。

[0158] 作为基材层的厚度的下限值，只要不损害本发明效果即可，没有特别限制，例如，可举出1μm以上、10μm以上、50μm以上等。

[0159] 〈金属层〉

[0160] 可以在基材层的与设置有电波吸收层的面相反一侧的面设置金属层。设置金属层的情况下，能够利用金属层使被反射的电波衰减。作为构成金属层的金属，例如，优选铝、钛、SUS、铜、黄铜、银、金、及铂等。

[0161] 金属层的厚度没有特别限定，从使电波吸收体膜变薄的观点考虑，优选为600μm以下，更优选为400μm以下，进一步优选为100μm以下，特别优选为50μm以下。

[0162] 作为金属层的厚度的下限值，只要不损害本发明效果即可，没有特别限制，例如，可举出0.1μm以上、1μm以上、5μm以上、10μm以上等。

[0163] 〈用途〉

[0164] 上述的电波吸收体膜可优选作为手机、无线LAN、ETC系统、高速公路交通系统、汽车行进辅助道路系统、卫星广播等各种信息通信系统中的各种元件(包括车载元件、高频天线元件等。)所使用的电波吸收用的膜使用。

[0165] 《电波吸收体膜的制造方法》

[0166] 就制造前述的电波吸收体膜的方法而言，只要能够制造规定结构的电波吸收体膜即可，没有特别限定。

[0167] 作为优选的方法，可举出包括下述电波吸收层形成工序的方法：在基材层上涂布包含磁性体和粘结剂树脂的糊剂而形成涂布膜，然后使涂布膜干燥而形成电波吸收层。

[0168] 如前文所述，粘结剂树脂包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物。

[0169] 作为电波吸收层形成工序所使用的糊剂，可以使用前述的电波吸收层形成用糊剂。

[0170] 就在基材层上涂布电波吸收层形成用糊剂的方法而言，只要能够形成所期望的厚度的电波吸收层即可，没有特别限定。作为涂布方法，例如，可举出喷涂法、浸涂法、辊涂法、幕涂法、旋涂法、丝网印刷法、刮刀法、及涂敷器法等。

[0171] 使由上述的方法形成的涂布膜干燥而除去分散介质，由此能够形成电波吸收层。以干燥后得到的电波吸收层的厚度成为所期望的厚度的方式对涂布膜的膜厚进行适当调整。

[0172] 干燥方法没有特别限定，例如，可举出：(1)利用加热板，于80℃以上180℃以下、优选90℃以上160℃以下的温度干燥1分钟以上30分钟以下的方法；(2)于室温放置数小时～数天的方法；(3)放入热风加热器、红外线加热器中数十分钟～数小时而将溶剂除去的方法；等等。

[0173] 电波吸收体膜的制造方法可以包括下述切断工序：将由电波吸收层形成工序得到的、具备基材层和电波吸收层的层叠体切断，取得预先确定的尺寸的电波吸收体膜。

[0174] 如前文所述，本发明的电波吸收层由于包含芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物作为粘结剂树脂，因此具备良好的耐裂纹性。因此，即使将电波吸收体膜切断，也不易在切断面处的电波吸收层中产生裂纹。

[0175] 实施例

[0176] 以下，基于实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例限定。

[0177] 〔实施例1〕

[0178] (电波吸收层形成用糊剂的制备)

[0179] 相对于35质量份的TMU，添加下述ε型氧化铁40质量份、下述碳纳米管(CNT)2质量份、下述分散剂3质量份及下述粘结剂树脂溶液20质量份。利用自转·公转混合器进行搅拌，使各成分均匀地溶解或分散，得到电波吸收层形成用糊剂。

[0180] 作为ε型氧化铁，使用ε-$Ga_{0.45}Fe_{1.55}O_3$。ε型氧化铁的平均粒径为20nm以上30nm以下。

[0181] 作为CNT，使用长径为150nm的多层碳纳米管(商品名VGCF-H；昭和电工公司制)。

[0182] 作为分散剂，使用苯基三甲氧基硅烷。

[0183] 作为粘结剂树脂溶液，使用芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物(东洋纺株式会社制，Vylon UR-3210，玻璃化转变温度为-3℃，重均分子量为40000，由树脂5质量份及甲基乙基酮15质量份形成)。

[0184] (电波吸收体膜的制造)

[0185] 使用上述电波吸收层形成用糊剂，利用涂敷器涂布于PET膜(厚度125μm)上。然后，使涂布膜于90℃干燥10分钟，并于130℃干燥10分钟，形成厚度35μm的电波吸收层，得到电波吸收体膜。将刚干燥后得到的电波吸收体膜切断成5cm见方的正方形形状，制作以下的评价用的试验片。

[0186] <反射衰减量>

[0187] 将5cm见方的正方形的电波吸收体膜的试样粘贴于铝板上。针对铝板上的测定用试样，入射50～100GHz的电波，使用太赫兹分光装置(Advantest公司制)测定其反射衰减量。

[0188] 频率f处的反射衰减量RL(f)通过RL(f)＝-10Log(R(f)/100)而求出。此处，R(f)为反射率(%)。

[0189] 将频率(Frequency)50～100GHz的范围内的、实施例1的电波吸收体膜的反射衰减量(Reflection Loss(dB))示于图1。

[0190] 〈耐裂纹性(弯曲)〉

[0191] 将得到的电波吸收体膜的试样弯曲180°后，确认折痕附近的膜两面有无裂纹产生。将未产生裂纹的情况判定为○，将产生了裂纹的情况判定为×。

[0192] 〈耐裂纹性(切断)〉

[0193] 使用切割机将得到的电波吸收体膜的多个试样切断后，确认切断面附近有无裂纹产生。将所有试样中均未产生裂纹的情况判定为○，将多个试样的一部分中产生裂纹的情况判定为△，将所有试样中均产生裂纹的情况判定为×。

[0194] 〈翘曲〉

[0195] 将得到的刚干燥后的电波吸收体膜的试样置于平坦的台上，对电波吸收体膜与台的平坦面所成的角进行测定，评价翘曲。将角度小于15°的情况判定为○，将角度为15°以上的情况判定为×。

[0196] 〔实施例2〕

[0197] 将粘结剂树脂变更为芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物(东洋纺株式会社制，Vylon UR-8300，玻璃化转变温度为23℃，重均分子量为30000，由树脂5质量份及甲基乙基酮15质量份形成)，除此以外，与实施例1同样地进行电波吸收体膜的制造和评价。将各评价结果记载于表1。另外，将50～100GHz的范围内的实施例2的电波吸收体膜的反射衰减量示于图2。

[0198] 〔实施例3〕

[0199] 将粘结剂树脂变更为芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物(东洋纺株式会社制，Vylon UR-1400，玻璃化转变温度为83℃，重均分子量为40000，由树脂5质量份及甲基乙基酮15质量份形成)，除此以外，与实施例1同样地进行电波吸收体膜的制造和评价。将各评价结果记载于表1。另外，将50～100GHz的范围内的实施例3的电波吸收体膜的反射衰减量示于图3。

[0200] 〔实施例4〕

[0201] 除了将粘结剂树脂变更为芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物(东洋纺株式会社制，Vylon UR-8700，玻璃化转变温度为-22℃，重均分子量为32000，由树脂5质量份及甲基乙基酮15质量份形成)以外，与实施例1同样地进行电波吸收体膜的制造和评价。将各评价结果记载于表1。另外，将50～100GHz范围内的实施例4的电波吸收体膜的反射衰减量示于图4。

[0202] 〔比较例1〕

[0203] (电波吸收层形成用糊剂的制备)

[0204] 相对于50.9质量份的TMU，添加上述ε型氧化铁35.1质量份、上述碳纳米管(CNT)2.2质量份、下述分散剂3.5质量份及下述粘结剂树脂8.3质量份。利用自转·公转混合器进行搅拌，使各成分均匀地溶解或分散，得到电波吸收层形成用糊剂。

[0205] 作为粘结剂树脂溶液，使用乙基纤维素(日进化成株式会社制)。

[0206] (电波吸收体膜的制造)

[0207] 使用上述电波吸收层形成用糊剂，利用涂敷器涂布于PET膜(厚度125μm)上。然后，使涂布膜于90℃干燥10分钟，并于130℃干燥10分钟，形成厚度35μm的电波吸收层，得到电波吸收体膜。将刚干燥后得到的电波吸收体膜切断成5cm见方的正方形形状，制作评价用的试验片。将各评价结果记载于表1。另外，将50～100GHz的范围内的比较例1的电波吸收体膜的反射衰减量示于图5。

[0208] [表1]

[0209]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1
粘合剂树脂	种类	芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物				乙基纤维素
	Tg	－3℃	23℃	83℃	－22℃	约130℃
	Mw	40000	30000	40000	32000	77180
电波吸收层膜厚		35μm	35μm	35μm	35μm	75μm
最大吸收量（50～100GHz）		36.8 dB	35.8 dB	34.9 dB	35.1 dB	25.6 dB
耐裂纹性	弯曲	○	×	×	○	×
	切断	○	○	△	○	×
翘曲		○	○	○	○	○

[0210] 根据表1可知，就具备使用芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物作为粘结剂树脂而形成的电波吸收层的实施例的电波吸收体膜而言，尽管电波吸收层较薄，50～100GHz的频率范围内的电波吸收量仍然大。

[0211] 另一方面，可知就具备使用乙基纤维素作为粘结剂树脂而形成的电波吸收层的比较例的电波吸收体膜而言，虽然电波吸收层较实施例更厚，但50～100GHz的频率范围内的电波吸收量仍然劣于实施例的电波吸收体膜。

[0212] 另外，就使用芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物作为粘结剂树脂的实施例的电波吸收体膜而言，切断时不易产生裂纹，尤其是，就使用显示0℃以下的Tg的芳香族酯-氨基甲酸酯共聚物作为粘结剂树脂的实施例1及实施例4的电波吸收体膜而言，弯曲180°时也不易产生裂纹。另一方面，就具备使用乙基纤维素作为粘结剂树脂而形成的电波吸收层的比较例的电波吸收体膜而言，弯曲时、切断时均产生了裂纹。

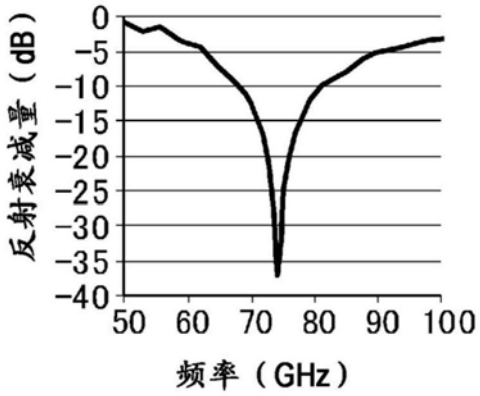

0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
反射衰减量（dB）
50 60 70 80 90 100
频率（GHz）

图1

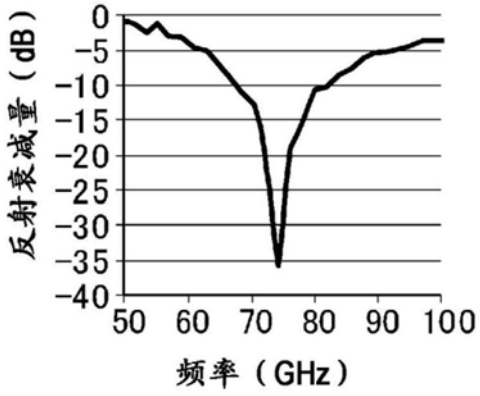

0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
反射衰减量（dB）
50 60 70 80 90 100
频率（GHz）

图2

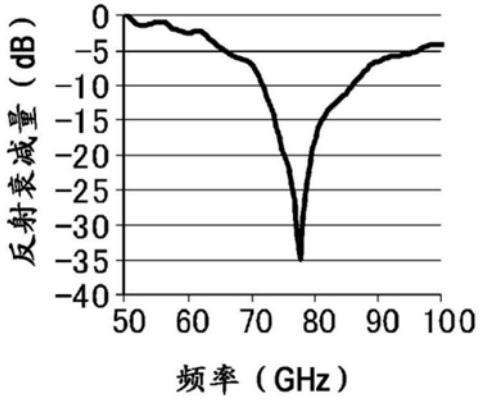

0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
反射衰减量（dB）
50 60 70 80 90 100
频率（GHz）

图3

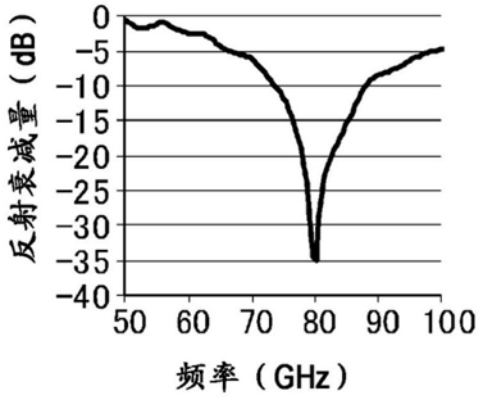

反射衰减量（dB）
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
50 60 70 80 90 100
频率（GHz）

图4

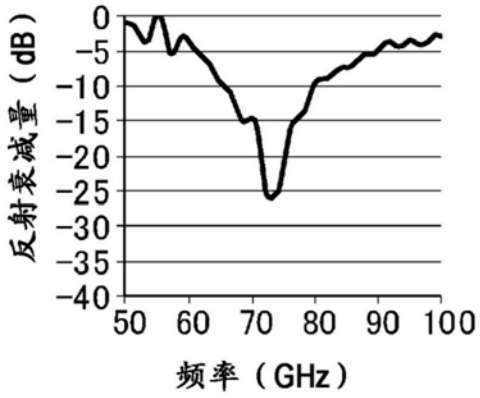

反射衰减量（dB）
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
50 60 70 80 90 100
频率（GHz）

图5