(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118202802 A
(43)申请公布日 2024.06.14

(21)申请号 202280072995.5
(22)申请日 2022.10.24
(30)优先权数据
2021-178044 2021.10.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/039511 2022.10.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/074618 JA 2023.05.04
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本
(72)发明人 深川清隆
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 陈建全
(51)Int.Cl.
H05K 9/00(2006.01)
B32B 7/025(2006.01)
B32B 27/00(2006.01)
B32B 27/18(2006.01)
B32B 27/40(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
H01F 1/28(2006.01)
H01Q 17/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

电磁波屏蔽材料、电子零件及电子设备

(57)摘要

本发明提供一种电磁波屏蔽材料以及包含该电磁波屏蔽材料的电子零件及电子设备,所述电磁波屏蔽材料具有1层以上的包含磁性粒子及树脂的磁性层,上述磁性层中的树脂的含有率为5质量%以上且小于40质量%,具有1层以上的粘合层,并且通过150℃下的拉伸试验求出的伸长率为5.0%以上且小于150.0%。

CN 118202802 A

1.一种电磁波屏蔽材料,其具有1层以上的包含磁性粒子及树脂的磁性层,

所述磁性层中的树脂的含有率为5质量%以上且小于40质量%,

具有1层以上的粘合层,并且

通过150℃下的拉伸试验求出的伸长率为5.0%以上且小于150.0%。

2.根据权利要求1所述的电磁波屏蔽材料,其在1Hz下的动态粘弹性测定得到的储能模量E'在60℃下为0.010GPa以上且小于10.000GPa。

3.根据权利要求1所述的电磁波屏蔽材料,其中,

所述磁性层包含具有氨基甲酸酯结构的树脂。

4.根据权利要求1所述的电磁波屏蔽材料,其进一步具有位于2层粘合层之间的树脂层。

5.根据权利要求4所述的电磁波屏蔽材料,其中,

所述树脂层的厚度小于10μm。

6.根据权利要求1所述的电磁波屏蔽材料,其进一步具有2层以上的金属层,并且

包括1层以上的夹在2层金属层之间的所述磁性层。

7.根据权利要求1所述的电磁波屏蔽材料,其中,

所述磁性层包含扁平形状的金属粒子作为所述磁性粒子。

8.根据权利要求1所述的电磁波屏蔽材料,其为片状。

9.根据权利要求1所述的电磁波屏蔽材料,其在1Hz下的动态粘弹性测定得到的储能模量E'在60℃下为0.010GPa以上且小于10.000GPa,

所述磁性层包含具有氨基甲酸酯结构的树脂,

所述电磁波屏蔽材料进一步具有位于2层粘合层之间的树脂层,

所述树脂层的厚度小于10μm,

所述电磁波屏蔽材料进一步具有2层以上的金属层,并且包括1层以上的夹在2层金属层之间的所述磁性层,

所述磁性层包含扁平形状的金属粒子作为所述磁性粒子,及

所述电磁波屏蔽材料为片状。

10.一种电子零件,其包含权利要求1至9中任一项所述的电磁波屏蔽材料。

11.一种电子设备,其包含权利要求1至9中任一项所述的电磁波屏蔽材料。

电磁波屏蔽材料、电子零件及电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电磁波屏蔽材料、电子零件及电子设备。

背景技术

[0002] 作为在各种电子零件及各种电子设备中用于降低电磁波的影响的材料,电磁波屏蔽材料受到关注(例如,参考专利文献1)。

[0003] 以往技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2019-153623号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的技术课题

[0007] 电磁波屏蔽材料(以下,也记载为“屏蔽材料”。)通过用屏蔽材料使入射到屏蔽材料的电磁波反射和/或使入射到屏蔽材料的电磁波在屏蔽材料内部衰减,能够发挥屏蔽电磁波的性能(屏蔽能力)。

[0008] 作为电磁波屏蔽材料所期望的性能,可以举出以下2个性能。

[0009] 第一,能够对电磁波发挥高屏蔽能力。对电磁波发挥高屏蔽能力的电磁波屏蔽材料能够有助于在电子零件及电子设备中大幅度降低电磁波的影响,因此优选。

[0010] 第二,成型性优异。电磁波屏蔽材料能够加工成各种形状,以组装到电子零件或电子设备中。优异的成型性可以是指在成型时不易产生形状不良、破裂等不良。关于成型性优异的电磁波屏蔽材料,例如从在立体成型(换言之,三维成型)时在成型品中不易产生破裂的方面考虑较为优选。另外,在专利文献1中对如上述的成型性没有任何记载。

[0011] 鉴于以上,本发明的一方式的目的在于提供一种能够对电磁波发挥高屏蔽能力且成型性优异的电磁波屏蔽材料。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明的一方式为如下。

[0014] [1]一种电磁波屏蔽材料,其具有1层以上的包含磁性粒子及树脂的磁性层,

[0015] 上述磁性层中的树脂的含有率为5质量%以上且小于40质量%,

[0016] 具有1层以上的粘合层,并且

[0017] 通过150℃下的拉伸试验求出的伸长率(以下,也记载为“150℃-拉伸试验伸长率”。)为5.0%以上且小于150.0%。

[0018] [2]根据[1]所述的电磁波屏蔽材料,其在1Hz(赫兹)下的动态粘弹性测定得到的储能模量E’在60℃下为0.010GPa(吉帕斯卡)以上且小于10.000GPa。以下,将储能模量E’也记载为“60℃下的E’”。

[0019] [3]根据[1]或[2]所述的电磁波屏蔽材料,其中,上述磁性层包含具有氨基甲酸酯结构的树脂。

[0020] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的电磁波屏蔽材料,其进一步具有位于2层粘合层之间的树脂层。

[0021] [5]根据[4]所述的电磁波屏蔽材料,其中,上述树脂层的厚度小于10μm。

[0022] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的电磁波屏蔽材料,其进一步具有2层以上的金属层,并且

[0023] 包括1层以上的夹在2层金属层之间的上述磁性层。

[0024] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的电磁波屏蔽材料,其中,上述磁性层包含扁平形状的金属粒子作为上述磁性粒子。

[0025] [8]根据[1]至[7]中任一项所述的电磁波屏蔽材料,其为片状。

[0026] [9]一种电子零件,其包含[1]至[8]中任一项所述的电磁波屏蔽材料。

[0027] [10]一种电子设备,其包含[1]至[8]中任一项所述的电磁波屏蔽材料。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明的一方式,能够提供一种能够对电磁波发挥高屏蔽能力且成型性优异的电磁波屏蔽材料。并且,根据本发明的一方式,能够提供一种包含该电磁波屏蔽材料的电子零件及电子设备。

具体实施方式

[0030] [电磁波屏蔽材料]

[0031] 本发明的一方式涉及一种电磁波屏蔽材料,其具有1层以上的包含磁性粒子及树脂的磁性层,上述磁性层中的树脂的含有率为5质量%以上且小于40质量%,具有1层以上的粘合层,并且通过150℃下的拉伸试验求出的伸长率(150℃-拉伸试验伸长率)为5.0%以上且小于150.0%。

[0032] 在本发明及本说明书中,“电磁波屏蔽材料”是指能够对至少一个频率或至少一部分的范围内的频带的电磁波显示出屏蔽能力的材料。“电磁波”包含磁场波和电场波。“电磁波屏蔽材料”优选为能够对至少一个频率或至少一部分的范围内的频带的磁场波、和至少一个频率或至少一部分的范围内的频带的电场波中的一者或两者显示出屏蔽能力的材料。

[0033] 在本发明及本说明书中,“磁性”表示铁磁性(ferromagnetic property)。关于磁性层,详细内容将进行后述。

[0034] <150℃-拉伸试验伸长率>

[0035] 上述电磁波屏蔽材料的通过150℃下的拉伸试验求出的伸长率(150℃-拉伸试验伸长率)为5.0%以上且小于150.0%。

[0036] 关于电磁波屏蔽材料的成型性,用于立体成型的成型法能够大致分为热成型和冷成型,在热成型中,对被加热的成型对象物进行成型。作为该成型法的一例,可以举出压空成型法、真空成型法等。压空成型法为如下成型法:在对片状的成型对象物进行加热以使其软化的状态下利用压缩空气使其与成型模具密合,从而将成型对象物成型成立体形状。真空成型法为如下成型法:在对片状的成型对象物进行加热以使其软化的状态下使成型对象物与成型模具之间的空间成为真空状态,从而使成型对象物与成型模具密合而成型成立体形状。

[0037] 本发明人为了在如上述对被加热的成型对象物进行立体成型的成型法中获得显

示出优异的成型性的电磁波屏蔽材料而重复进行了深入研究。其结果,新发现了如下:通过150℃下的拉伸试验求出的伸长率(150℃-拉伸试验伸长率)在上述范围内的电磁波屏蔽材料通过该成型法中的立体成型而获得的成型品中不易产生破裂。另外,用作拉伸试验的温度的温度150℃为用作为了成型而加热的成型对象物的温度的一例的温度,对上述电磁波屏蔽材料进行成型时的加热温度并不限定于该温度。

[0038] 在本发明及本说明书中,150℃下的拉伸试验通过以下方法来进行。

[0039] 从测定对象的电磁波屏蔽材料切取长度50mm×宽度10mm的测定用薄片。将该测定用薄片安装于拉伸试验机上,在以下的测定条件下实施拉伸试验。为了使测定用薄片适应测定环境,将测定用薄片在测定环境下放置15分钟以上之后,安装于拉伸试验机上,并进行拉伸试验。关于150℃-拉伸试验伸长率,将在拉伸试验中拉伸的试验用薄片的最长伸长(即,在测定用薄片中至少1层破裂的时刻的长度方向上的伸长位移量)作为L,并作为150℃-拉伸试验伸长率[单位:%]=100×L/夹头间距而求出。关于至少1层破裂,能够通过应力-应变曲线的应力减少、目视等来判断。作为拉伸试验机,例如能够使用Shimadzu Corporation制的Autograph(AGX-5kNVD),在后述实施例中,使用了该拉伸试验机。

[0040] (测定条件)

[0041] 夹头间距:25mm

[0042] 测定环境:温度150℃

[0043] 测力传感器:500N(牛顿)

[0044] 拉伸速度:1mm/分钟

[0045] 拉伸方向:长度方向

[0046] 从提高成型性的观点考虑,上述电磁波屏蔽材料的150℃-拉伸试验伸长率为5.0%以上,优选为10.0%以上,更优选为15.0%以上,按20.0%以上、25.0%以上、30.0%以上的顺序更优选。并且,150℃-拉伸试验伸长率的值大的电磁波屏蔽材料存在磁性层的树脂的含有率高的倾向,磁性层中的磁性粒子的含有率可能相对变低,因此存在磁性层的磁导率降低的倾向。综合考虑以上几点,上述电磁波屏蔽材料的150℃-拉伸试验伸长率优选小于150.0%,按小于100.0%、小于50.0%的顺序更优选。

[0047] 关于150℃-拉伸试验伸长率,能够通过构成电磁波屏蔽材料的层的种类、磁性层中所包含的树脂的种类及含有率等来控制。关于这一点,详细内容将进行后述。

[0048] 以下,对上述电磁波屏蔽材料进行进一步详细的说明。

[0049] <磁性层>

[0050] (树脂)

[0051] 上述电磁波屏蔽材料具有1层以上的包含磁性粒子及树脂的磁性层。树脂能够在磁性层中起到粘合剂的作用。在本发明及本说明书中,含有磁性粒子及树脂两者的层对应于“磁性层”。磁性层的树脂的含有率相对于磁性层的总质量为5质量%以上,优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上。磁性层中的树脂的含有率越高,片状等所期望的形状的电磁波屏蔽材料的制造越容易,进而存在150℃-拉伸试验伸长率的值变大的倾向。并且,磁性层的树脂的含有率相对于磁性层的总质量小于40质量%,优选为35质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。从提高磁性层的磁导率的观点考虑,磁性层中的树脂的含有率越低,越优选。关于磁性层中的各种成分的含有率,能够通过TG/DTA

(Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis:热重-差热分析)、使用了溶剂的各种成分的提取等公知的方法来求出。另外,“TG/DT A”通常被称为热重差热分析。在用于形成磁性层的磁性层形成用组合物的组成已知的情况下,也能够根据该已知的组成来求出磁性层中的各种成分的含有率。

[0052] 在本发明及本说明书中,“树脂”表示聚合物,也包括橡胶及弹性体。聚合物包括均聚物(homopolymer)及共聚物(copolymer)。橡胶包括天然橡胶及合成橡胶。并且,弹性体为显示出弹性变形的聚合物。作为磁性层中所包含的树脂,可以举出以往公知的热塑性树脂、热固性树脂、紫外线固化性树脂、放射线固化性树脂、橡胶系材料及弹性体等。作为具体例,可以举出聚酯树脂、聚乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚氨酯树脂、聚酯氨基甲酸酯树脂、纤维素树脂、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂、腈基-丁二烯系橡胶、苯乙烯-丁二烯系橡胶、环氧树脂、酚醛树脂、酰胺树脂、硅酮树脂、苯乙烯系弹性体、烯烃系弹性体、氯乙烯系弹性体、聚酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、聚氨酯系弹性体及丙烯酸系弹性体等。其中,从进一步提高成型性的观点考虑,优选为聚氨酯树脂、聚酯氨基甲酸酯树脂、聚氨酯系弹性体等具有氨基甲酸酯结构的树脂。在本发明及本说明书中,“具有氨基甲酸酯结构的树脂”是指具有包含1个以上的氨基甲酸酯键(-NH-C(=O)O-)的结构的树脂。另外,关于磁性层中所包含的树脂的种类,例如能够通过热解GC/MS(Gas Chro matography/Mass spectrometry:气相色谱-质谱法)、傅立叶变换红外分光法等有机分析来判别。例如,在通过热解GC/MS观察到异氰酸酯成分残渣和/或多元醇成分残渣的情况下,能够判别为具有氨基甲酸酯结构的树脂。

[0053] 磁性层中所包含的树脂的玻璃化转变温度Tg优选为50℃以下,更优选为45℃以下,按40℃以下、35℃以下、30℃以下、25℃以下、小于25℃、20℃以下、15℃以下、10℃以下、5℃以下、0℃以下、-5℃以下、-10℃以下的顺序进一步优选。关于磁性层中所包含的树脂的玻璃化转变温度Tg在上述范围内,在将150℃-拉伸试验伸长率控制在上述范围内的方面较为优选。并且,磁性层中所包含的树脂的玻璃化转变温度Tg例如可以为-50℃以上、-40℃以上或-30℃以上。在本发明及本说明书中,树脂的玻璃化转变温度Tg为根据使用了差示扫描量热计的热流测定的测定结果,作为升温时的热流程图的基线偏移开始温度而求出的值。

[0054] (磁性粒子)

[0055] 作为上述电磁波屏蔽材料的磁性层中所包含的磁性粒子,可以举出选自由金属粒子、铁氧体粒子等通常被称为软磁性粒子的磁性粒子组成的组中的1种或2种以上的组合。金属粒子通常与铁氧体粒子相比具有2~3倍左右的饱和磁通密度,因此即使在强磁场下也不会磁饱和而能够维持相对磁导率,并显示出屏蔽能力。因此,磁性层中所包含的磁性粒子优选为金属粒子。在本发明及本说明书中,包含金属粒子作为磁性粒子的层对应于“磁性层”。

[0056] 金属粒子

[0057] 作为上述磁性粒子的金属粒子,例如可以举出铁硅铝合金(Fe-Si-Al合金)、坡莫合金(Fe-Ni合金)、钼坡莫合金(Fe-Ni-Mo合金)、Fe-Si合金、Fe-Cr合金、通常被称为铁基非晶态合金的含Fe合金、通常被称为钴基非晶态合金的含Co合金、通常被称为纳米晶合金的合金、铁、permendur(Fe-Co合金)等粒子。其中,铁硅铝合金显示出高饱和磁通密度和相对磁导率,因此优选。金属粒子除了金属(包括合金)的构成元素以外,还能够以任意的含有率

包含能够任意添加的添加剂中所包含的元素和/或在金属粒子的制造工序中可能无意混入的杂质中所包含的元素。在金属粒子中,金属(包括合金)的构成元素的含有率优选为90.0质量%以上,更优选为95.0质量%以上,并且可以为100质量%,也可以小于100质量%、99.9质量%以下或99.0质量%以下。

[0058] 在一方式中,电磁波屏蔽材料对电磁波的屏蔽能力能够以电磁波屏蔽材料中所包括的磁性层的磁导率(详细而言,复相对磁导率实部)为指标进行评价。具有显示出高磁导率(详细而言,复相对磁导率实部)的磁性层的磁导率(详细而言,复相对磁导率实部)能够对电磁波发挥高屏蔽能力,因此优选。

[0059] 在通过磁导率测定装置测定复相对磁导率时,通常显示实部μ'和虚部μ"。本发明及本说明书中的复相对磁导率实部是指该实部μ'。以下,将3MHz(兆赫)的频率下的复相对磁导率实部也简称为"磁导率"。关于磁导率,能够通过市售的磁导率测定装置或公知的结构的磁导率测定装置来测定。从能够发挥更进一步优异的电磁波屏蔽能力的观点考虑,上述电磁波屏蔽材料中所包括的磁性层的磁导率(3MHz的频率下的复相对磁导率实部)优选为40以上,更优选为100以上,进一步优选为120以上。并且,上述磁导率例如可以为500以下、300以下或200以下,也可以高于在此例示的值。上述磁导率高的电磁波屏蔽材料能够发挥优异的电磁波屏蔽能力,因此优选。

[0060] 从形成显示出高磁导率的磁性层的观点考虑,上述磁性粒子优选为具有扁平形状的粒子(扁平形状粒子),更优选为具有扁平形状的金属粒子。通过将扁平形状粒子的长边方向配置成相对于磁性层的面内方向更接近平行以使粒子的长边方向与相对于电磁波屏蔽材料正交入射的电磁波的振动方向进一步对齐,从而能够降低反磁场,因此磁性层能够显示出更高的磁导率。在本发明及本说明书中,"扁平形状粒子"是指纵横比为0.20以下的粒子。扁平形状粒子的纵横比优选为0.15以下,更优选为0.10以下。扁平形状粒子的纵横比例如可以为0.01以上、0.02以上或0.03以上。例如,通过公知的方法进行扁平加工,从而能够使粒子的形状成为扁平形状。关于扁平加工,例如能够参考日本特开2018-131640号公报的记载,具体而言能够参考日本特开2018-131640号公报的0016段、0017段及实施例的记载。作为显示出高磁导率的磁性层,可以举出包含铁硅铝合金的扁平形状粒子的磁性层。

[0061] 如上记载,从形成显示出高磁导率的层作为磁性层的观点考虑,优选将扁平形状粒子的长边方向配置成相对于磁性层的面内方向更接近平行。从这一点考虑,作为扁平形状粒子相对于磁性层的表面的取向角度的平均值的绝对值与取向角度的方差之和的取向度优选为30°以下,更优选为25°以下,进一步优选为20°以下,更加优选为15°以下。取向度例如可以为3°以上、5°以上或10℃以上,也可以低于在此例示的值。关于取向度的控制方法将进行后述。

[0062] 在本发明及本说明书中,关于磁性粒子的纵横比及上述取向度,通过以下方法来求出。

[0063] 通过公知的方法使磁性层的截面露出。关于该截面的随机选择的区域,获取截面图像作为扫描电子显微镜(SEM:Scanning Electron Microscope)图像。拍摄条件设为加速电压:2kV、倍率:1000倍,并且获得SEM图像作为反射电子像。

[0064] 利用图像处理库OpenCV4(Intel Corporation制)的cv2.imread()函数,将第二自变量设为0并以灰度读出,将亮度高的部分和亮度低的部分的中间亮度作为边界,利用

cv2.threshold()函数获得二值化图像。将二值化图像中的白色部分(高亮度部分)确定为磁性粒子。

[0065] 对于所获得的二值化图像,利用cv2.minAreaRect()函数求出与各磁性粒子的部分对应的旋转外切矩形,并且作为cv2.minAreaRect()函数的返回值,求出长边长度、短边长度及旋转角。在求出上述二值化图像中所包含的磁性粒子的总数时,也包含仅粒子的一部分包含在二值化图像中的粒子。关于仅粒子的一部分包含在二值化图像中的粒子,对二值化图像中所包含的部分求出长边长度、短边长度及旋转角。将如此求出的短边长度与长边长度之比(短边长度/长边长度)设为各磁性粒子的纵横比。在本发明及本说明书中,在纵横比为0.20以下且确定为扁平形状粒子的磁性粒子的数量相对于上述二值化图像中所包含的磁性粒子的总数以个数基准计为10%以上的情况下,判定为其磁性层为“包含扁平形状粒子作为磁性粒子的磁性层”。并且,根据在上述求出的旋转角求出“取向角度”作为相对于水平面(磁性层的表面)的旋转角度。

[0066] 将在二值化图像中求出的纵横比为0.20以下的粒子确定为扁平形状粒子。关于二值化图像中所包含的所有扁平形状粒子的取向角度,求出平均值(算术平均)的绝对值与方差之和。将如此求出的和设为“取向度”。另外,利用cv2.boxPoints()函数计算外切矩形的坐标,并利用cv2.drawContours()函数制作使旋转外切矩形重合在原始图像上而获得的图像,关于明显误检测的旋转外切矩形,从纵横比及取向度的计算中排除。并且,将确定为扁平形状粒子的粒子的纵横比的平均值(算术平均)设为测定对象的磁性层中所包含的扁平形状粒子的纵横比。该纵横比为0.20以下,优选为0.15以下,更优选为0.10以下。并且,上述纵横比例如可以为0.01以上、0.02以上或0.03以上。

[0067] 上述磁性层中的磁性粒子的含有率相对于磁性层的总质量例如可以为50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上或80质量%以上,并且例如可以为100质量%以下、98质量%以下或95质量%以下。

[0068] 在一方式中,上述磁性层可以为绝缘性的层。在本发明及本说明书中,“绝缘性”是指导电率小于1S(西门子:siemens)/m。关于某一层的导电率,根据其层的表面电阻率和其层的厚度,并通过下述式来计算出。关于导电率,能够通过公知的方法来测定。

[0069] 导电率[S/m]=1/(表面电阻率[Ω]×厚度[m])

[0070] 本发明人推测如下:关于上述磁性层为绝缘性的层,在上述电磁波屏蔽材料发挥更进一步高的电磁波屏蔽能力的方面较为优选。从这一点考虑,上述磁性层的导电率优选小于1S/m,更优选为0.5S/m以下,进一步优选为0.1S/m以下,更加优选为0.05S/m以下。上述磁性层的导电率例如可以为1.0×10^{-12}S/m以上或1.0×10^{-10}S/m以上。

[0071] 磁性层除了上述成分以外,还能够以任意量包含固化剂、分散剂、稳定剂、偶联剂等公知的添加剂中的1种以上。

[0072] 上述电磁波屏蔽材料包括至少1层上述磁性层,详细而言,能够仅包括1层磁性层,也能够包括组成和/或厚度相同或不同的2层以上的上述磁性层。

[0073] 在上述电磁波屏蔽材料仅包括1层磁性层的情况下,该1层磁性层的厚度例如可以为5μm以上,从进一步提高对电磁波的屏蔽能力的观点考虑,优选为10μm以上,更优选为20μm以上。并且,该1层磁性层的厚度例如可以为100μm以下或90μm以下,从进一步提高成型性的观点考虑,优选小于90μm,更优选为80μm以下,进一步优选为70μm以下。

[0074] 在上述电磁波屏蔽材料包括2层以上的磁性层的情况下,这些2层以上的磁性层的各自的厚度(即,每一层的厚度)例如可以为5μm以上,从进一步提高对电磁波的屏蔽能力的观点考虑,优选为10μm以上,更优选为20μm以上。并且,该1层磁性层的厚度例如可以为100μm以下或90μm以下,从进一步提高成型性的观点考虑,优选小于90μm,更优选为80μm以下。2层以上的磁性层的各自的厚度可以为相同的厚度或不同的厚度。

[0075] 关于电磁波屏蔽材料中所包括的各层的厚度,利用扫描电子显微镜(SEM:Scanning Electron Microscope)拍摄通过公知的方法露出的截面,并且作为在所获得的SEM图像中随机选择的5处厚度的算术平均而求出。

[0076] <粘合层>

[0077] 上述电磁波屏蔽材料包括1层以上的粘合层。本发明人推测如下:上述电磁波屏蔽材料包括粘合层有助于将150℃-拉伸试验伸长率控制在上述范围内。在上述电磁波屏蔽材料中,至少1层粘合层能够设置为与磁性层直接接触的层。在本发明及本说明书中,关于2层的层,“直接接触”是指在这些2层的层之间不存在其他层。并且,在本发明及本说明书中,“粘合层”是指在常温下在表面上具有粘着性的层。在此,“常温”是指23℃。该层在与被粘体接触时,通过其附着力与被粘体粘接。粘着性通常为以非常轻的力与被粘体接触后,在短时间内发挥粘接力的性质,在本发明及本说明书中,“具有粘着性”是指在JIS Z 0237:2009中所规定的倾斜式球粘着试验(测定环境:温度23℃、相对湿度50%)中,结果为No.1～No.32。在粘合层表面上层叠有其他层的情况下,例如能够将剥离其他层而露出的粘合层表面供于上述试验。在粘合层的一个表面及另一个表面上分别层叠有其他层的情况下,可以剥离任一个表面侧的其他层。

[0078] 在一方式中,粘合层的玻璃化转变温度Tg例如可以小于50℃、45℃以下或40℃以下,并且例如也可以为-30℃以上。另外,关于粘合层的玻璃化转变温度Tg,根据使用了差示扫描量热计的热流测定的测定结果,作为DSC(Diff erential scanning calorimetry:差示扫描量热法)图表的下降开始点和下降结束点的中间温度而求出。

[0079] 作为粘合层,能够使用涂布包含丙烯酸系粘合剂、橡胶系粘合剂、硅酮系粘合剂、氨基甲酸酯系粘合剂等粘合剂的粘合层形成用组合物并加工成薄膜状的粘合层。

[0080] 粘合层形成用组合物例如也能够涂布于支撑体上。关于涂布,能够使用刮刀涂布机、模涂布机等公知的涂布装置来进行。关于涂布,也能够以所谓的卷对卷方式进行,还能够以分批方式进行。

[0081] 作为涂布粘合层形成用组合物的支撑体,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸、环状聚烯烃、三乙酰纤维素(TAC)、聚醚硫化物(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等各种树脂的薄膜。作为支撑体,能够使用对涂布粘合层形成用组合物的表面(被涂布面)通过公知的方法实施剥离处理的支撑体。作为剥离处理的一方式,可以举出形成脱模层。并且,作为支撑体,也能够使用市售的完成剥离处理的树脂薄膜。通过使用对被涂布面实施了剥离处理的支撑体,能够在成膜后容易分离粘合层与支撑体。

[0082] 也能够通过将在溶剂中溶解和/或分散有粘合剂的粘合层形成用组合物涂布于磁性层上并使其干燥来制作层叠有磁性层和粘合层的电磁波屏蔽材料。

[0083] 为了制作具有粘合层的电磁波屏蔽材料,也能够使用包含粘合层的粘合胶带。作

为粘合胶带,能够使用双面胶带。双面胶带为在支撑体的两面上配置了粘合层的双面胶带,双面的粘合层分别在常温下能够具有粘着性。并且,作为粘合胶带,也能够使用在支撑体的一面上配置了粘合层的粘合胶带。作为支撑体,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸、环状聚烯烃、三乙酰纤维素(TAC)、聚醚硫化物(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等各种树脂的薄膜、无纺布、纸等。作为将粘合层配置于支撑体的一面或两面上的粘合胶带,能够使用市售品,也能够使用通过公知的方法制作的双面胶带。

[0084] 上述电磁波屏蔽材料能够具有1层以上的粘合层,详细而言,能够仅具有1层粘合层,也能够具有组成和/或厚度相同或不同的2层以上的粘合层。上述电磁波屏蔽材料中所包括的粘合层的总层数例如可以为1层以上且4层以下,或可以为1层或2层。

[0085] 在上述电磁波屏蔽材料仅包括1层粘合层的情况下,该1层粘合层的厚度例如可以为0.5μm以上,优选为1μm以上,更优选为2μm以上。并且,该1层粘合层的厚度例如可以为20μm以下或10μm以下。

[0086] 在上述电磁波屏蔽材料包括2层以上的粘合层的情况下,这些2层以上的粘合层的各自的厚度(即,每一层的厚度)例如可以为0.5μm以上,优选为0.8μm以上,更优选为1.5μm以上。并且,该1层粘合层的厚度例如可以为10μm以下或5μm以下。2层以上的粘合层的各自的厚度可以为相同的厚度或不同的厚度。

[0087] 在一方式中,上述电磁波屏蔽材料可以为由1层磁性层和1层粘合层这2层构成的电磁波屏蔽材料。在另一方式中,上述电磁波屏蔽材料可以为由磁性层、粘合层、磁性层这3层构成且依次包括这3层的电磁波屏蔽材料。并且,在另一方式中,上述电磁波屏蔽材料能够在2层粘合层之间具有树脂层。例如,上述电磁波屏蔽材料能够包括上述磁性层和在2层粘合层之间具有树脂层的层叠结构。在2层粘合层之间具有树脂层的层叠结构中,树脂层可以为与2层粘合层中的一者或两者直接接触的层,优选为与两者粘合层直接接触的层。在一方式中,上述电磁波屏蔽材料可以为由磁性层、粘合层、树脂层、粘合层这4层构成且依次包括这4层的电磁波屏蔽材料。并且,在另一方式中,上述电磁波屏蔽材料能够在磁性层的两面上分别具有在2层粘合层之间具有树脂层的层叠结构。作为该结构的电磁波屏蔽材料,可以举出由粘合层、树脂层、粘合层、磁性层、粘合层、树脂层、粘合层这7层构成且依次包括这7层的电磁波屏蔽材料。并且,在另一方式中,上述电磁波屏蔽材料可以为在上述各层结构中进一步包括后述金属层的电磁波屏蔽材料。

[0088] 关于上述电磁波屏蔽材料在2层粘合层之间具有树脂层,从将150℃-拉伸试验伸长率控制在更优选的范围内的观点考虑较为优选。在本发明及本说明书中,“树脂层”是指包含树脂的层,也可以为以树脂为主要成分的层。主要成分是指在构成层的成分中以质量基准计占最多的成分。树脂层的树脂的含有率相对于树脂层的总质量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上。并且,树脂层中的树脂的含有率相对于树脂层的总质量例如可以为100质量%以下、小于100%或99质量%以下。树脂层包含1种或2种以上的树脂,除了树脂以外,还能够以任意量包含增塑剂、固化剂、分散剂、稳定剂、偶联剂等公知的添加剂中的1种以上。

[0089] 作为上述树脂层,例如能够使用可用作塑料基材的市售的树脂薄膜、通过公知的方法制造的树脂薄膜等。作为上述树脂层中所包含的树脂,例如可以举出聚对苯二甲酸乙

二酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、赛璐酚、醋酸丁酸纤维素、三乙酰纤维素、乙酰纤维素丁酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基戊烯、聚砜、聚醚醚酮、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、氟树脂、尼龙、丙烯酸树脂、聚酰胺、环烯烃、聚醚砜等树脂。其中,聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、尼龙等树脂薄膜从机械强度高的方面考虑较为优选。上述树脂层的一方式为上述双面胶带的支撑体。

[0090] 从将150℃-拉伸试验伸长率控制在更优选的范围内的观点考虑,树脂层的厚度优选为0.1μm以上,更优选为1μm以上。并且,从成型性的更进一步提高及电磁波屏蔽材料的薄层化的观点考虑,树脂层的厚度优选为100μm以下,更优选为10μm以下,进一步优选小于10μm。上述电磁波屏蔽材料能够仅包括1层在2层粘合层之间配置的树脂层,也能够包括2层以上(例如,2层或3层)。

[0091] 上述树脂层的玻璃化转变温度Tg例如可以为50℃以上,也可以为60℃以上或70℃以上,并且例如可以为150℃以下、130℃以下或110℃以下。关于树脂层的玻璃化转变温度Tg,根据使用了差示扫描量热计的热流测定的测定结果,作为DSC(Differential scanning calorimetry:差示扫描量热法)图表的下降开始点和下降结束点的中间温度而求出。

[0092] <金属层>

[0093] 在本发明及本说明书中,“金属层”是指包含金属的层。金属层可以为包含1种以上的金属的层,作为由单一的金属元素组成的纯金属,作为2种以上的金属元素的合金,或作为1种以上的金属元素和1种以上的非金属元素的合金。

[0094] 上述电磁波屏蔽材料能够进一步包括1层或2层以上的金属层。在一方式中,2层以上的金属层的组成及厚度相同,在另一方式中,2层以上的金属层的组成和/或厚度不同。在包括2层以上的金属层的电磁波屏蔽材料中,1层以上的磁性层能够配置于夹在2层金属层之间的位置上。在此,夹在2层金属层之间的磁性层可以为与2层金属层中的一者或两者直接接触的层,或可以为经由1层以上的其他层(例如,粘合层)间接地接触的层。金属层例如可以为电磁波屏蔽材料中的一者或两者的最表层。并且,在一方式中,上述电磁波屏蔽材料能够依次具有金属层、上述层叠结构(即,在2层粘合层之间具有树脂层的层叠结构)、磁性层、上述层叠结构、金属层。在该方式中,上述电磁波屏蔽材料例如可以为由金属层、粘合层、树脂层、粘合层、磁性层、粘合层、树脂层、粘合层、金属层这9层构成且依次包括这9层的电磁波屏蔽材料。另外,也能够依次具有金属层、上述层叠结构(即,在2层粘合层之间具有树脂层的层叠结构)、磁性层、上述层叠结构、金属层、上述层叠结构、磁性层、上述层叠结构、金属层。在该方式中,上述电磁波屏蔽材料例如可以为由金属层、粘合层、树脂层、粘合层、磁性层、粘合层、树脂层、粘合层、金属层、粘合层、树脂层、粘合层、磁性层、粘合层、树脂层、粘合层、金属层这17层构成且依次包括这17层的电磁波屏蔽材料。关于设为用2层金属层夹住磁性层的结构,从提高对0.01~100MHz的范围内的频率的磁场波的屏蔽能力的观点考虑较为优选。

[0095] 作为金属层,能够使用包含选自由各种纯金属及各种合金组成的组中的1种以上的金属的层。金属层能够在屏蔽材料中发挥衰减效果。传播常数越大,衰减效果越大,并且导电率越大,传播常数越大,因此金属层优选包含导电率高的金属元素。从这一点考虑,金属层优选包含Ag、Cu、Au或Al的纯金属、或者以这些中的任一个为主要成分的合金。纯金属

为由单一的金属元素组成的金属,并且能够包含微量的杂质。通常,由单一的金属元素组成的纯度99.0%以上的金属被称为纯金属。纯度为质量基准。合金通常为了防腐、提高强度等而在纯金属中添加1种以上的金属元素或非金属元素以调整组成。合金中的主要成分为以质量基准计比率最高的成分,例如可以为在合金中占80.0质量%以上(例如,99.8质量%以下)的成分。从经济性的观点考虑,优选为Cu或Al的纯金属、或者以Cu或Al为主要成分的合金,从导电率高的观点考虑,更优选为Cu的纯金属或以Cu为主要成分的合金。

[0096] 金属层中的金属的纯度、即金属的含有率相对于金属层的总质量可以为99.0质量%以上,优选为99.5质量%以上,更优选为99.8质量%以上。除非另有特别说明,则金属层中的金属的含有率是指质量基准的含有率。例如,作为金属层,能够使用加工成片状的纯金属或合金。例如,作为金属层,能够使用市售的金属箔或通过公知的方法制作的金属箔。关于Cu的纯金属,市售有各种厚度的薄片(所谓的铜箔)。例如,能够将该铜箔用作金属层。在铜箔中,有从其制造方法通过电镀使铜箔析出到阴极上而获得的电解铜箔、及对铸锭施加热和压力以使其压延得很薄而获得的轧制铜箔。任意铜箔均能够用作上述电磁波屏蔽材料的金属层。并且,例如关于Al,也市售有各种厚度的薄片(所谓的铝箔)。例如,能够将该铝箔用作金属层。

[0097] 从电磁波屏蔽材料的轻量化的观点考虑,上述多层结构中所包括的2层金属层中的一者或两者(优选为两者)优选为包含选自由Al及Mg组成的组中的金属的金属层。这是因为,Al及Mg的比重除以导电率而获得的值(比重/导电率)均小。使用该值越小的金属,能够使发挥高屏蔽能力的电磁波屏蔽材料越轻量化。作为从文献值计算出的值,例如Cu、Al及Mg的比重除以导电率而获得的值(比重/导电率)为如下。Cu:1.5×10^{-7}m/S,Al:7.6×10^{-8}m/S,Mg:7.6×10^{-8}m/S。根据上述值,Al和Mg可以为从电磁波屏蔽材料的轻量化的观点考虑较为优选的金属。在一方式中,包含选自由Al及Mg组成的组中的金属的金属层能够仅包含Al及Mg中的一者,在另一方式中,包含选自由Al及Mg组成的组中的金属的金属层能够包含两者。从电磁波屏蔽材料的轻量化的观点考虑,上述多层结构中所包括的2层金属层中的一者或两者(优选为两者)更优选为选自由Al及Mg组成的组中的金属的含有率为80.0质量%以上的金属层,进一步优选为选自由Al及Mg组成的组中的金属的含有率为90.0质量%以上的金属层。在Al及Mg中至少包含Al的金属层可以为Al含有率为80.0质量%以上的金属层,也可以为Al含有率为90.0质量%以上的金属层。在Al及Mg中至少包含Mg的金属层可以为Mg含有率为80.0质量%以上的金属层,也可以为Mg含有率为90.0质量%以上的金属层。选自由上述Al及Mg组成的组中的金属的含有率、Al含有率及Mg含有率可以分别为例如99.9质量%以下。选自由上述Al及Mg组成的组中的金属的含有率、Al含有率及Mg含有率分别为相对于金属层的总质量的含有率。

[0098] <60℃下的E'>

[0099] 关于粘弹性,从电磁波屏蔽材料能够显示出更适合对被加热的成型对象物进行成型的成型法的伸长性的观点考虑,上述电磁波屏蔽材料的在1Hz下的动态粘弹性测定得到的储能模量E'在60℃下优选为0.010GPa以上,更优选为0.020以上。并且,从电磁波屏蔽材料能够显示出更适合冷成型的伸长性的观点考虑,上述电磁波屏蔽材料的60℃下的E'优选小于10.000GPa,更优选为9.000GPa以下,进一步优选为5.000GPa以下。关于60℃下的E',能够通过构成电磁波屏蔽材料的层的种类、磁性层中所包含的树脂的种类及含有率等来控

制。例如,作为用于将60℃下的E'控制在上述范围内的方法,可以例示在电磁波屏蔽材料中包括粘合层、使用具有前面记载的范围内的玻璃化转变温度的树脂作为磁性层的树脂、将磁性层中的树脂的含有率设在前面记载的范围内等。

[0100] 在本发明及本说明书中,关于电磁波屏蔽材料的60℃下的E',通过以下所记载的动态粘弹性测定来求出。

[0101] 关于动态粘弹性测定,使用动态粘弹性测定装置来进行。作为动态粘弹性测定装置,例如能够使用Hitachi High-Tech Science Corporation制的动态粘弹性测定装置DMS6100,在后述实施例中,使用了该装置。

[0102] 测定步骤如下。

[0103] 从测定对象的电磁波屏蔽材料切取长度28mm×宽度10mm的测定用样品。在动态粘弹性测定装置中,在以下的测定条件下测定上述测定用样品的粘弹性。通过该测定来求出60℃下的储能模量E'(60℃下的E')。

[0104] (测定条件)

[0105] 夹头间距:10mm

[0106] 测定温度范围:-50℃至100℃

[0107] 升温速率:2℃/分钟

[0108] 采样率:3秒

[0109] 测定频率:1Hz

[0110] <电磁波屏蔽材料的制造方法>

[0111] (磁性层的成膜方法)

[0112] 关于上述磁性层,例如能够通过使涂布磁性层形成用组合物而设置的涂布层干燥来制作。磁性层形成用组合物包含在上述说明的成分,能够任意包含1种以上的溶剂。作为溶剂,可以举出各种有机溶剂,例如可以举出丙酮、甲基乙基酮、环己酮等酮系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸卡比醇酯等乙酸酯系溶剂、溶纤剂、丁基卡必醇等卡必醇类、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺系溶剂等。能够以任意比例混合考虑在磁性层形成用组合物的制备中所使用的成分的溶解性等而选择的1种溶剂或2种以上的溶剂来使用。磁性层形成用组合物的溶剂含量并无特别限定,可以考虑磁性层形成用组合物的涂布性等来决定。

[0113] 磁性层形成用组合物能够通过以任意顺序依次混合或同时混合各种成分来制备。并且,根据需要,能够使用球磨机、珠磨机、砂磨机、辊磨机等公知的分散机进行分散处理,和/或也能够使用振动式搅拌机等公知的搅拌机进行搅拌处理。

[0114] 磁性层形成用组合物例如能够涂布于支撑体上。关于涂布,能够使用刮刀涂布机、模涂布机等公知的涂布装置来进行。关于涂布,也能够以所谓的卷对卷方式进行,还能够以分批方式进行。

[0115] 作为涂布磁性层形成用组合物的支撑体,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸、环状聚烯烃、三乙酰纤维素(TAC)、聚醚硫化物(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等各种树脂的薄膜。关于这些树脂薄膜,能够参考日本特开2015-187260号公报的0081～0086段。作为支撑体,能够使用对涂布磁性层形成用组合物的表面(被涂布面)通过公知的方法实施剥离处理

的支撑体。作为剥离处理的一方式,可以举出形成脱模层。关于脱模层,能够参考日本特开2015-187260号公报的0084段。并且,作为支撑体,也能够使用市售的完成剥离处理的树脂薄膜。通过使用对被涂布面实施了剥离处理的支撑体,能够在成膜后容易分离磁性层与支撑体。

[0116] 在一方式中,也能够将粘合层作为支撑体,或将具有粘合层的粘合胶带作为支撑体,或将在2层之间具有树脂层的层叠结构作为支撑体,并将磁性层形成用组合物直接涂布于粘合层上或上述层叠结构的粘合层上。

[0117] 能够通过加热、吹热风等公知的方法对涂布磁性层形成用组合物而形成的涂布层实施干燥处理。干燥处理例如能够在可以使磁性层形成用组合物中所包含的溶剂挥发的条件下进行。作为一例,例如能够在气氛温度80~150℃的加热气氛中进行1分钟~2小时的干燥处理。

[0118] 关于前面记载的扁平形状粒子的取向度,能够通过磁性层形成用组合物的溶剂种类、溶剂量、液体粘度、涂布厚度等来控制。例如,若溶剂的沸点低,则存在因干燥产生对流从而取向度的值变大的倾向。若溶剂量少,则存在因相近的扁平形状粒子之间的物理干涉而取向度的值变大的倾向。另一方面,若液体粘度低,则存在由于容易引起扁平形状粒子的旋转而取向度的值变小的倾向。若使涂布厚度变薄,则存在取向度的值变小的倾向。并且,进行后述加压处理能够有助于减小取向度的值。通过调整上述各种制造条件,能够将扁平形状粒子的取向度控制在前面记载的范围内。

[0119] (磁性层的加压处理)

[0120] 磁性层也能够在成膜后进行加压处理。通过对包含磁性粒子的磁性层进行加压处理,能够提高磁性层内的磁性粒子的密度,能够获得更高的磁导率。并且,包含扁平形状粒子的磁性层能够通过加压处理来减小取向度的值,能够获得更高的磁导率。

[0121] 关于加压处理,能够通过使用平板挤压机、辊挤压机等向磁性层的厚度方向施加压力来进行。平板挤压机能够在上下配置的平坦的2片挤压板之间配置被加压物,通过机械或液压的压力将2片挤压板结合并对被加压物施加压力。辊挤压机能够使被加压物在上下配置的旋转的加压辊之间通过,此时对加压辊施加机械或液压的压力、或者使加压辊之间的距离小于被加压物的厚度,从而施加压力。

[0122] 加压处理时的压力能够任意设定。例如,在平板挤压机的情况下,例如为1~50N(牛顿)/mm^2。在辊挤压机的情况下,例如线压为20~400N/mm。

[0123] 加压时间能够任意设定。在使用平板挤压机的情况下,例如为5秒~4小时。在使用辊挤压机的情况下,加压时间能够通过被加压物的传送速度来控制,例如传送速度为10cm/分钟~200m/分钟。

[0124] 挤压板及加压辊的材质能够从金属、陶瓷、塑料、橡胶等中任意选择。

[0125] 在进行加压处理时,也能够对板状挤压机的上下两者或一侧挤压板、或者辊挤压机的上下辊的一侧辊施加温度并进行加压处理。能够通过加热来软化磁性层,由此在施加压力时能够获得高压缩效果。加热时的温度能够任意设定,例如为50℃以上且200℃以下。上述加热时的温度可以为挤压板或辊的内部温度。关于该温度,能够通过设置于挤压板或辊的内部的温度计来测定。

[0126] 能够用板状挤压机进行加热加压处理后,例如在挤压板的温度高的状态下分离挤

压板并取出磁性层。或者,也能够通过水冷、空冷等方法在保持压力的状态下冷却挤压板,之后分离挤压板并取出磁性层。

[0127] 在辊挤压机中,能够通过水冷、空冷等方法在挤压后立即冷却磁性层。

[0128] 也能够重复进行2次以上的加压处理。

[0129] 在剥离薄膜上成膜了磁性层的情况下,例如能够在层叠于剥离薄膜上的状态下进行加压处理。或者,也能够从剥离薄膜剥离并用磁性层单层进行加压处理。

[0130] (各种层的层叠)

[0131] 如上记载,粘合层能够作为粘合胶带与磁性层贴合,或能够通过将粘合层形成用组合物涂布于磁性层上并使其干燥而与磁性层层叠。

[0132] 关于金属层,例如能够通过与粘合层贴合而作为与粘合层直接接触的层并入电磁波屏蔽材料中。

[0133] 并且,在上述电磁波屏蔽材料中,相邻的2层例如也能够通过施加压力及热并进行压接以使其粘接。压接能够使用平板挤压机、辊挤压机等。例如,在将磁性层配置为与金属层直接接触的层的情况下,在压接工序中,磁性层软化且促进与金属层表面的接触,从而能够使相邻的2层粘接。压接时的压力能够任意设定。在平板挤压机的情况下,例如为1~50N/mm^2。在辊挤压机的情况下,例如线压为20~400N/mm。压接时的加压时间能够任意设定。在使用平板挤压机的情况下,例如为5秒~30分钟。在使用辊挤压机的情况下,能够通过被加压物的传送速度来控制,例如传送速度为10cm/分钟~200m/分钟。压接时的温度能够任意选择。例如为50℃以上且200℃以下。

[0134] 上述电磁波屏蔽材料能够以任意形状组装到电子零件或电子设备中。上述电磁波屏蔽材料可以为片状,其尺寸并无特别限定。在本发明及本说明书中,“薄片”与“薄膜”的含义相同。并且,上述电磁波屏蔽材料也可以为对片状的电磁波屏蔽材料进行了立体成型的立体成型品,或也可以为用于立体成型的片状的电磁波屏蔽材料。作为立体成型法,能够利用模压成型、真空成型、压空成型等各种成型方法。其中,关于上述电磁波屏蔽材料,对被加热的成型对象物进行立体成型的成型法中的成型性优异,因此优选在上述电磁波屏蔽材料中适用压空成型、真空成型等成型法。上述电磁波屏蔽材料可以为在通过该成型法进行立体成型时不易破裂的电磁波屏蔽材料。关于立体成型法,能够适用公知的技术。

[0135] [电子零件]

[0136] 本发明的一方式涉及一种包含上述电磁波屏蔽材料的电子零件。作为上述电子零件,可以举出移动电话、移动信息终端、医疗器械等电子设备中所包括的电子零件、半导体元件、电容器、线圈、电缆等各种电子零件。上述电磁波屏蔽材料例如能够根据电子零件的形状立体成型成任意形状并配置于电子零件的内部,或能够立体成型成覆盖电子零件的外侧的覆盖材料的形状并作为覆盖材料而配置。或者,能够作为立体成型成筒状并覆盖电缆的外侧的覆盖材料而配置。

[0137] [电子设备]

[0138] 本发明的一方式涉及一种包含上述电磁波屏蔽材料的电子设备。作为上述电子设备,可以举出移动电话、移动信息终端、医疗器械等电子设备、包括半导体元件、电容器、线圈、电缆等各种电子零件的电子设备、及将电子零件安装于电路基板上的电子设备等。该电子设备能够包含上述电磁波屏蔽材料作为该设备中所包括的电子零件的构成部件。并且,

作为电子设备的构成部件,能够将上述电磁波屏蔽材料配置于电子设备的内部,或能够作为覆盖电子设备的外侧的覆盖材料而配置。或者,能够作为立体成型成筒状并覆盖电缆的外侧的覆盖材料而配置。

[0139] 作为上述电磁波屏蔽材料的使用方式的一例,可以举出用屏蔽材料涂覆印制板上的半导体封装的使用方式。例如,在“半导体封装中的电磁波屏蔽技术”(Toshiba review Vol.67No.2(2012)P.8)中公开了通过用屏蔽材料涂覆半导体封装时将封装基板端部的侧面通孔与屏蔽材料内侧表面电连接来进行接地配线以获得高屏蔽效果的方法。为了进行这种配线,屏蔽材料的电子零件侧最表层优选为金属层。关于上述电磁波屏蔽材料,在一方式中,屏蔽材料中的一者或两者的最表层可以为金属层,因此在进行如上述的配线时能够优选使用。

[0140] 实施例

[0141] 以下,根据实施例对本发明进行进一步具体的说明。但是,本发明并不限定于实施例所示的实施方式。

[0142] [磁性层的树脂]

[0143] 表1所示的磁性层的树脂为以下树脂。在表1中,将聚酯氨基甲酸酯树脂表述为“聚酯氨基甲酸酯”,将硅酮树脂表述为“硅酮”。

[0144] 玻璃化转变温度Tg为-30℃的聚酯氨基甲酸酯树脂为TOYOBO CO.,Ltd.制的UR-6100。

[0145] 玻璃化转变温度Tg为-11℃的聚酯氨基甲酸酯树脂为将TOYOBO CO.,Ltd.制的UR-8300和TOYOBO CO.,Ltd.制的UR-8700以1:3的质量比混合而获得的树脂。

[0146] 玻璃化转变温度Tg为23℃的聚酯氨基甲酸酯树脂为TOYOBO CO.,Ltd.制的UR-8300。

[0147] 玻璃化转变温度Tg为48℃的聚酯氨基甲酸酯树脂为将TOYOBO CO.,Ltd.制的UR-8200和TOYOBO CO.,Ltd.制的UR-8300以1:1的质量比混合而获得的树脂。

[0148] 玻璃化转变温度Tg为-13℃的硅酮树脂为Shin-Etsu Silicone Co.,Ltd.制的硅酮橡胶KE-541-U。

[0149] 表1所示的树脂的玻璃化转变温度为通过以下方法求出的值。

[0150] 将与磁性层形成用组合物(涂布液)的制备中所使用的树脂相同的树脂(颗粒状或粉末状的试样)放入铝制样品盘中,用挤压机封入,使用TAInstru ments制的Q100作为差示扫描量热计,并通过以下条件进行了热流测定。根据测定结果,求出树脂的玻璃化转变温度作为升温时的热流程图的基线偏移开始温度。

[0151] (测定条件)

[0152] 扫描温度:-80.0℃～200.0℃

[0153] 升温速度:10.0℃/分钟

[0154] [实施例1]

[0155] ＜磁性层形成用组合物(涂布液)的制备＞

[0156] 在塑料瓶中加入

[0157] Fe-Si-Al扁平形状磁性粒子(Markelytics Solutions India Private.Limited制的铁硅铝合金MFS-SUH)36g、

[0158] 聚酯氨基甲酸酯树脂(参考表1,固体成分浓度45质量%)20g、

[0159] 多官能异氰酸酯(TOSOH CORPORATION制的CORONATE L)0.45g、环己酮84g,

[0160] 用振动式搅拌机混合1小时,从而制备了涂布液。

[0161] <磁性层的制作>

[0162] (磁性层的成膜)

[0163] 用涂布间隙为300μm的刮刀涂布机将涂布液涂布于完成剥离处理的PET薄膜(Nippa Corporation制的PET75TR,以下记载为"剥离薄膜")的剥离面上,在内部气氛温度为80℃的干燥装置内干燥60分钟,从而成膜了薄膜状的磁性层。之后,为了使磁性层中所包含的聚酯氨基甲酸酯树脂与多官能异氰酸酯进行交联反应,将剥离薄膜上的磁性层连同剥离薄膜一起在内部气氛温度60℃的干燥装置内保持了48小时。

[0164] (磁性层的加压处理)

[0165] 将板状挤压机(YAMAMOTO ENG.WORKS Co,.LTD.制的大型热挤压机TA-200-1W)的上下挤压板加热到140℃(挤压板的内部温度),将剥离薄膜上的磁性层连同剥离薄膜一起设置于挤压板中央,在施加4.66N/mm^2的压力的状态下保持了10分钟。在保持压力的状态下,将上下挤压板冷却到50℃(挤压板的内部温度)之后,连同剥离薄膜一起取出了磁性层。

[0166] <屏蔽材料的制作>

[0167] 作为在支撑体的两面上配置了粘合层的双面胶带,使用了Iwatani Corporat ion制的MK6G。上述双面胶带为由脱模用(轻剥离)聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、粘合层(含丙烯酸系粘合剂的层)、PET薄膜(支撑体(通过作为树脂层的玻璃化转变温度的测定方法前面记载的方法求出的玻璃化转变温度T g:70℃))、粘合层(含丙烯酸系粘合剂的层)、脱模用(强剥离)PET薄膜这5层构成的双面胶带,并且配置于支撑体的两面上的2层粘合层均为对应于前面记载的粘合层的层。

[0168] 从剥离剥离薄膜之后的磁性层的一部分切取了用于下述磁导率测定及导电率测定的评价的样片。使切取样片之后的磁性层的一面与从上述双面胶带剥离轻剥离PET薄膜以使其露出的粘合层接触,从而使双面胶带与磁性层贴合。之后,剥离上述双面胶带的强剥离PET薄膜,从而获得了由磁性层、粘合层、PE T薄膜(树脂层)、粘合层这4层构成且依次具有这4层的片状的电磁波屏蔽材料。所获得的电磁波屏蔽材料中所包括的PET薄膜以树脂为主要成分,其树脂含有率为90质量%以上。

[0169] <磁导率的测定>

[0170] 将上述磁性层切取成28mm×10mm尺寸的矩形,使用磁导率测定装置(KE YCOM Corporation制的PER01)进行磁导率测定,求出磁导率作为3MHz的频率下的复相对磁导率实部(μ')。所求出的磁导率为表1所示的值。表1所示的磁导率的评价结果A～D基于以下的评价基准。

[0171] A:磁导率μ'为100以上

[0172] C:磁导率μ'为40以上且小于100

[0173] D:磁导率μ'小于40

[0174] <导电率的测定>

[0175] 在数字超绝缘电阻仪(Takeda Riken Industry Co.,Ltd.制的TR-811A)的负极侧连接直径30mm的圆筒状的主电极,在正极侧连接内径40mm且外径50mm的环形电极,在切割

成60mm×60mm尺寸的上述磁性层的样片上设置主电极和在包围主电极的位置上设置环状电极,对两极施加25V的电压,从而测定了上述磁性层单独的表面电阻率。由表面电阻率和下式计算出上述磁性层的导电率。计算出的导电率为1.1×10^{-2}S/m。

[0176] 作为厚度,利用了通过下述方法求出的磁性层的厚度。

[0177] 导电率[S/m]=1/(表面电阻率[Ω]×厚度[m])

[0178] <屏蔽材料截面图像的获取>

[0179] 通过以下方法进行了用于使实施例1的屏蔽材料的截面露出的截面加工。

[0180] 将切取成3mm×3mm尺寸的屏蔽材料进行树脂包埋,使用离子铣削装置(Hitachi High-Tech Corporation制的IM4000PLUS)切断了屏蔽材料截面。

[0181] 使用扫描电子显微镜(Hitachi High-Tech Corporation制的SU8220)在加速电压2kV且倍率100倍的条件下观察如上露出的屏蔽材料的截面,从而获得了反射电子像。从所获得的图像中,以比例尺为基准,对磁性层、粘合层、PE T薄膜(树脂层)、粘合层这4层分别测定5处的厚度,并将各自的算术平均设为磁性层的厚度、2层粘合层的各自的厚度及PET薄膜(树脂层)的厚度。磁性层的厚度为30μm,2层粘合层的厚度分别为2μm,PET薄膜(树脂层)的厚度为2μm。

[0182] <磁性层截面图像的获取>

[0183] 与上述同样地,在进行截面加工以使其露出的实施例1的屏蔽材料的截面中,使用扫描电子显微镜(Hitachi High-Tech Corporation制的SU8220)在加速电压2kV且倍率1000倍的条件下观察磁性层的一部分,从而获得了反射电子像。

[0184] <磁性粒子的纵横比、扁平形状粒子的取向度的测定>

[0185] 使用在上述获取到的反射电子像,通过前面记载的方法来求出磁性粒子的纵横比,由纵横比的值确定了扁平形状粒子。在如上记载判定上述磁性层作为磁性粒子是否包含扁平形状粒子时,判定为上述磁性层包含扁平形状粒子。另外,关于确定为扁平形状粒子的磁性粒子,在通过前面记载的方法求出取向度时为13°。并且,将确定为扁平形状粒子的所有的粒子的纵横比的平均值(算术平均)作为磁性层中所包含的扁平形状粒子的纵横比而求出。所求出的纵横比为0.071。

[0186] <150℃-拉伸试验伸长率>

[0187] 从上述电磁波屏蔽材料切取了长度50mm×宽度10mm的测定用薄片。使用Shimadzu Corporation制的Autograph(AGX-5kNVD)作为拉伸试验机,在前面记载的测定条件下实施该测定用薄片的拉伸试验,如上记载求出了150℃-拉伸试验伸长率。

[0188] <60℃下的E'>

[0189] 从上述电磁波屏蔽材料切取长度28mm×宽度10mm的测定用样品,使用Hitachi High-Tech Science Corporation制的动态粘弹性测定装置DMS6100作为动态粘弹性测定装置,按照前面记载的测定步骤进行了动态粘弹性测定。根据所获得的测定结果,求出了60℃下的E'。

[0190] <成型性>

[0191] 将上述电磁波屏蔽材料在气氛温度250℃的加热气氛中预热1分钟之后进行压空成型,从而制作了半球形状的立体成型品。目视确认所制作的立体成型品中的破裂的有无,并根据确认结果,按照下述评价基准,对成型性进行了评价。

[0192] (评价基准)

[0193] A:可以使用深度4.5cm的半球形状的成型模具无破裂地成型出深度4.5cm的立体成型品。

[0194] B:可以使用深度3.5cm的半球形状的成型模具无破裂地成型出深度3.5cm的立体成型品。

[0195] 另外,在使用了深度4.5cm的半球形状的成型模具时,在所获得的深度4.5cm的立体成型品中观察到破裂、或者未获得深度4.5cm的立体成型品。

[0196] C:可以使用深度2.5cm的半球形状的成型模具无破裂地成型出深度2.5cm的立体成型品。

[0197] 另外,在使用了深度3.5cm的半球形状的成型模具时,在所获得的深度3.5cm的立体成型品中观察到破裂、或者未获得深度3.5cm的立体成型品。

[0198] D:使用深度2.5cm的半球形状的成型模具而获得的深度2.5cm的立体成型品中有破裂。

[0199] [实施例2～实施例8、比较例1、比较例3、比较例4]

[0200] 除了将表1所示的项目如表1所示那样变更的点、及将磁性层形成用组合物的制备中的多官能异氰酸酯的配合量调整为相对于所使用的树脂的固体成分成为5质量%的量的点以外,通过实施例1中所记载的方法进行了电磁波屏蔽材料的制作及各种评价。

[0201] 关于磁性层的树脂含有率与实施例1不同的实施例及比较例,通过分别改变前面记载的磁性层形成用组合物中的树脂量来变更磁性层的树脂含有率。

[0202] 关于实施例2～实施例7及比较例3的电磁波屏蔽材料,在通过前面记载的方法求出了各层的厚度时,各层的厚度与实施例1中所求出的值相同。

[0203] 在表1的粘合片一栏中记载为“无”的比较例1的电磁波屏蔽材料为仅由1层磁性层构成的电磁波屏蔽材料。关于比较例1,在通过前面记载的方法求出了磁性层的厚度时为30μm。

[0204] 关于比较例4,在欲从剥离薄膜剥离加压处理后的磁性层时,破裂而无法获得片状的磁性层,因此未实施之后的与粘合胶带的贴合及各种评价。推测破裂的原因是磁性层的树脂的含有率低。

[0205] 实施例8中所使用的粘合胶带为LINTEC Corporation制的粘合胶带NCF-D692(5)。该粘合胶带为在2层剥离薄膜之间具有粘合层(含丙烯酸系粘合剂的层)的3层结构的粘合胶带,并且不包括支撑体。上述粘合胶带的粘合层为对应于前面记载的粘合层的层。关于实施例8,如实施例1中所记载那样制作磁性层,并从剥离剥离薄膜之后的磁性层的一部分切取了用于上述磁导率测定的评价的样片。使切取样片之后的磁性层的一面与剥离上述粘合胶带的一个剥离薄膜以使其露出的粘合层接触,从而使粘合胶带与磁性层贴合。之后,剥离另一个剥离薄膜,从而获得了由磁性层和粘合层这2层构成的实施例8的电磁波屏蔽材料。在通过前面记载的方法求出了各层的厚度时,磁性层的厚度为30μm,粘合层的厚度为5μm。

[0206] [实施例9]

[0207] 除了通过以下方法成膜了磁性层的点以外,通过实施例1中所记载的方法进行了电磁波屏蔽材料的制作及各种评价。关于实施例9的电磁波屏蔽材料,在通过前面记载的方法求出了各层的厚度时,各层的厚度与实施例1中所求出的值相同。

[0208] ＜磁性层形成用组合物(涂布液)的制备＞

[0209] 在塑料瓶中加入

[0210] Fe-Si-Al扁平形状磁性粒子(Markelytics Solutions India Private.Limited制的铁硅铝合金MFS-SUH)12g、

[0211] 硅酮树脂(参考表1)1g、

[0212] 固化剂(Shin-Etsu Silicone Co.,Ltd.制的C-8)0.02g、

[0213] 甲基乙基酮14g、

[0214] 环已酮14g,

[0215] 用振动式搅拌机混合12小时,从而制备了涂布液。

[0216] ＜磁性层的制作＞

[0217] (磁性层的成膜)

[0218] 用涂布间隙为300μm的刮刀涂布机将涂布液涂布于完成剥离处理的PET薄膜(Nippa Corporation制的PET75TR)的剥离面上,在内部气氛温度为80℃的干燥装置内干燥30分钟,进一步使干燥装置内的内部气氛温度成为150℃,并进行12小时的固化反应,从而成膜了薄膜状的磁性层。

[0219] [比较例2]

[0220] TDK Corporation制的噪声抑制薄片产品名称flexield(型号IFL16-30NB)依次具有磁性薄片、双面胶带、剥离衬纸。将从该薄片去除了剥离衬纸的材料作为比较例2的电磁波屏蔽材料,通过上述方法进行了各种评价。

[0221] 将以上结果示于表1中。作为在表1中的综合评价一栏中示出的评价结果,在成型性的评价结果及磁导率的评价结果中,采用了更低的评价结果。例如,在2个评价结果为A及C的情况下,综合评价的评价结果设为C。

[0222]

[表 1]

	粘合片	磁性层的树脂种类	磁性层的树脂含有率（质量%）	磁性层的树脂Tg（℃）	60℃下的 E'（GPa）	150℃-拉伸试验伸长率（%）	成型性评价	磁导率 μ'（3MHz）	综合评价
实施例 1	MK6G	聚酯氨基甲酸酯	20	-30	0.320	41.0	A	A 130	A
实施例 2	MK6G	聚酯氨基甲酸酯	16	-30	0.410	35.0	A	A 142	A
实施例 3	MK6G	聚酯氨基甲酸酯	8	-30	0.210	27.0	B	A 167	B
实施例 4	MK6G	聚酯氨基甲酸酯	8	-11	0.240	24.0	B	A 175	B
实施例 5	MK6G	聚酯氨基甲酸酯	8	23	0.370	20.0	B	A 181	B
实施例 6	MK6G	聚酯氨基甲酸酯	8	48	0.440	6.0	C	A 173	C
实施例 7	MK6G	聚酯氨基甲酸酯	30	-30	0.090	141.0	A	C 95	C
实施例 8	D692	聚酯氨基甲酸酯	20	-30	0.030	7.0	C	A 130	C
实施例 9	MK6G	硅酮	8	-13	0.330	3.4	C	A 158	C
比较例 1	无	聚酯氨基甲酸酯	16	-30	0.150	0.2	D	A 142	D
比较例 2	TDK Corporation 制的 flexield				10.200	4.1	D	A 341	D
比较例 3	MK6G	聚酯氨基甲酸酯	45	-30	0.008	155.0	A	D 37	D
比较例 4	无	聚酯氨基甲酸酯	4	-30	-				

[0223] 根据表1所示的结果,能够确认到实施例的电磁波屏蔽材料的磁性层的磁导率高且屏蔽能力优异,并且成型性优异。

[0224] 通过实施例1中所记载的方法,获得了由磁性层、粘合层、PET薄膜、粘合层这4层构成的电磁波屏蔽材料。

[0225] 使上述电磁波屏蔽材料的磁性层的未和粘合层贴合的面与从双面胶带(Iw atani Corporation制的MK6G)剥离轻剥离PET薄膜以使其露出的粘合层接触,从而使双面胶带与磁性层贴合。

[0226] 之后,剥离上述双面胶带的强剥离PET薄膜之后,使厚度10μm的铜箔(按照JIS H3100:2018标准,合金编号C1100R、铜含有率99.90质量%以上)分别与位于两侧的最表层的粘合层贴合。

[0227] 如此,获得了由金属箔(金属层)、粘合层、PET薄膜(树脂层)、粘合层、磁性层、粘合层、PET薄膜(树脂层)、粘合层、金属箔(金属层)这9层构成且依次包括这9层的电磁波屏蔽材料。关于所获得的电磁波屏蔽材料,在通过以下所记载的方法进行了屏蔽能力的评价时,在100kHz的频率下为14.5dB,在10MHz的频率下为73.2dB,确认到对磁场波的屏蔽能力优异。另外,关于所获得的电磁波屏蔽材料,在进行了前面记载的成型性的评价时,可以获得与实施例1相同的评价结果。

[0228] ＜屏蔽能力的评价(KEC法)＞

[0229] 在包括信号发生器、放大器、一对磁场天线及频谱分析仪的KEC法评价装置的天线之间设置切割成150mm×150mm尺寸的屏蔽材料,求出在100kHz的频率及10MHz的频率下没有屏蔽材料时的接收信号强度与有屏蔽材料时的接收信号强度之比,并将其作为屏蔽能力。对磁场天线实施这些,并求出磁场波屏蔽能力。另外,KEC为关西电子工业振兴中心的缩写。

[0230] 通过实施例1中所记载的方法,获得了由磁性层、粘合层、PET薄膜、粘合层这4层构成的电磁波屏蔽材料。

[0231] 通过实施例1中所记载的方法进一步成膜了磁性层。使该成膜的磁性层与上述电磁波屏蔽材料的粘合层贴合。

[0232] 如此,获得了由磁性层、粘合层、PET薄膜(树脂层)、粘合层、磁性层这5层构成且依次包括这5层的电磁波屏蔽材料。关于所获得的电磁波屏蔽材料,在进行了前面记载的成型性的评价时,可以获得与实施例1相同的评价结果。

[0233] 产业上的可利用性

[0234] 本发明的一方式在各种电子零件及各种电子设备的技术领域中是有用的。