

トピックス

プレセラミックス法によるフェライト系複合材料の作製と電波吸収特性

Preparation and Absorption Characteristics of Ferrite-Based Composites
Prepared by the Pre-Ceramics Method

高田 潤・中西 真・藤井達生 岡山大学工学部

J. Takada, M. Nakanishi, and T. Fujii, Faculty of Engineering, Okayama University

In order to develop wide-band microwave absorbers we tried to prepare composite absorbers consisting of magnetic loss (Ni-Zn-ferrite) and dielectric loss (SiC) materials. Dry or wet mixtures of Ni-Zn-ferrite and polycarbosilane (PCS) were cured in air and were then subjected to pyrolysis forming of the ferrite composites. The composites produced by the wet mixing had a granular structure: the PCS surrounding the ferrite particles suppressed the sintering and the grain growth of the ferrite composites during pyrolysis. The matching frequency due to the magnetic loss linearly increased with increasing PCS content. Moreover, the ferrite/SiC hemi-crystallized composite cured at 200°C for 24 hours showed a wide-band absorption spectrum with both magnetic and dielectric losses.

Key words: ferrite, SiC, composite, microwave absorber

1. はじめに

スピネル系フェライト材料はMHz帯域で比較的広い周波数範囲にわたって磁気共鳴をもつことが知られており、その特徴を活かして電波吸収材料としてテレビのゴースト対策などに用いられている。しかしながら、スピネル系フェライト材料は最高でも1GHz付近で自然共鳴を生じるため、それ以上の高い周波数の領域では焼結体の形では吸収体として利用できない（スネークの限界）ことも明らかになっている。現在、移動体通信において使用される周波数帯域はGHz帯へと移行している。また、高度道路交通システム(ITS)の分野においても、さまざまな情報伝達には数GHzから数十GHzの電磁波の利用が想定されている。すでに高速道路の自動料金徴収システム(ETC)が5.8GHzの周波数帯を用いて実施されている。

現在、数GHzから数十GHzの高周波帯域では、カーボン含有ゴム、樹脂、カーボンをコーティングしたウレタンなどの誘電性材料または導電性材料による吸収体が主に用いられている。これらの材料は基本的には吸収できる周波数範囲が狭い。広い周波数領域をカバーするには、電波暗室などで使用されているようにピラミッド状やグリッド状

などに吸収体の形状を最適化するか、あるいは特性の異なる材料を積層化する必要がある。加えて、GHz帯域に吸収特性を有する六方晶フェライト系材料の研究開発が最近活発に行われている。例えば、Ti固溶M型フェライトでは、共鳴周波数がTi固溶量増加とともに48.6GHzから数GHzへと低下することが見いだされている^{1), 2)}。

筆者らは約7年前に、MHz帯域に吸収をもつ磁性材料とGHz帯域に吸収をもつ誘電材料の複合化によってMHzからGHzの広帯域をカバーする単層型電磁波吸収体が作製できるのではないかと考え、スピネル系フェライトと導電性材料の複合化により、耐候性に優れた新たな電波吸収焼結体の作製の基礎研究を開始した。導電性材料としてはフェライトとの焼結を考慮し、酸化雰囲気下でも比較的の安定と考えられる導電性セラミックスであるSiCを選択した。SiCは繊維状にしてFRP型吸収体に用いられ、作製法により10GHzあるいは55GHzで吸収を示すことが報告されている^{3), 4)}。当初は、SiC粉末または繊維とフェライト粉末を出発原料とする通常のセラミックス焼結法を試みたが、反応が激しく焼結体の作製には至らなかった。その後さまざまな作製方法を検討した結果、SiC繊維の作製法として確立されているプレセラミックス法をフェライトとの複合化へ応用することを考えついた。すなわち、無機高分子ポリカルボシラン(PCS)を出発原料に用いて混合物を加熱することによって、PCSからSiCへの反応と同時にフェライトとの焼結を行うことで複合焼結体の作製に成功した^{5), 6)}。さらに、このような新しい材料複合化法で作製したスピネル型フェライト系複合焼結体の電波吸収特性は、多くの作製条件に影響を受けることがわかった。そこで、作製条件を詳細に検討し、これらの作製条件をうまく制御した複合材料において、磁性損失による吸収と誘電損失による吸収が重畠した電波吸収特性を見いだした。

本稿では、まず筆者らが開発したPCSを出発原料とスピネル系フェライト粉末と複合化する、新規なプレセラミックス法による複合焼結体作製法について述べる。次いで、この方法で作製した複合焼結体の電波吸収特性に及ぼ

す種々の作製条件の影響の検討結果について紹介する。

2. プレセラミックス法による複合焼結体の作製

プレセラミックス法においては PCS の無機化の際に不活性雰囲気が必要とされるが、それによってフェライトの特性、特に導電性が変化する。そのため、安定した特性を得ることを考慮して、不活性雰囲気下での無機化・焼結の後大気中で焼成するという、2段階熱処理が必要になる。また一般に、PCS を SiC に無機化する場合、PCS が完全に溶融しないために、高温焼成の前に低温で加熱処理（不融化処理）を行って、PCS 表面に酸化皮膜を形成する必要がある。このような複数の熱処理工程でのさまざまな作製条件が吸収特性に及ぼす影響を詳細に検討し、目的とする複合焼結体作製のための最適条件を明らかにすることを目指した。

出発原料にはスピネル系 Ni-Zn フェライト（戸田工業（株）製）と PCS（日本カーボン（株）製）を用いた。複合化の方法として2通りの工程を検討した。第1の方法は、PCS を粉末のまま低温で不融化処理を行った後、フェライト粉末に対して重量比で 5~30% 混合する方法（以下、粉末混合）である。第2の方法は、フェライト粉末に対して重量比で 3~10% の PCS をジエチルエーテルに溶解しフェライトと混合し、ジエチルエーテルを揮発させた後の混合物を不融化処理する方法（以下、溶液混合）である。不融化処理としては 200~500°C で大気中において 10~48 時間熱処理を行った。不融化処理後の混合粉を加圧成形の後、アルゴン（99.99%）雰囲気中において 1,000°C で 1~6 時間焼成した。この段階で電波吸収特性測定用に、一部の試料を外径 7 mm、内径 3 mm の円筒状に超音波加工機で成形した。その後、大気中において 1,000°C で 1~6 時間熱処理を行った。各熱処理段階で得られた試料に対して粉末 X 線回折測定（Cu-K α 線）を行い、生成相を同定した。

大気中熱処理後の生成相を確認した X 線回折測定の結果を Fig. 1 に示す。作製条件としては PCS 粉末を混合し、大気中 1,000°C において 6 時間焼成したものである。アルゴン雰囲気中での焼成後にはフェライトのほかに SiO_2 、 Zn_2SiO_4 、および ZnO が認められたが、その後の大気中での焼成により、 ZnO のピークはほぼ消失し、 Zn_2SiO_4 のピーク強度も低下し、主要相としてフェライトと SiO_2 のピークが認められる。 SiO_2 に起因するピークの強度は PCS の混合量が増加するにつれて相対的に増加する。EPMA により分析を行った結果、PCS 由来の粒子は SiC_xO_y と考えられる中心部分とそれを包む SiO_2 酸化被膜の二層構造になっていることが明らかになった。また、 Zn_2SiO_4 は SiO_2 酸化被膜とフェライトとの界面で生成したものであると考えられる。また、 SiC に起因するピークはアルゴン雰囲気中での焼成後の試料および大気中での焼

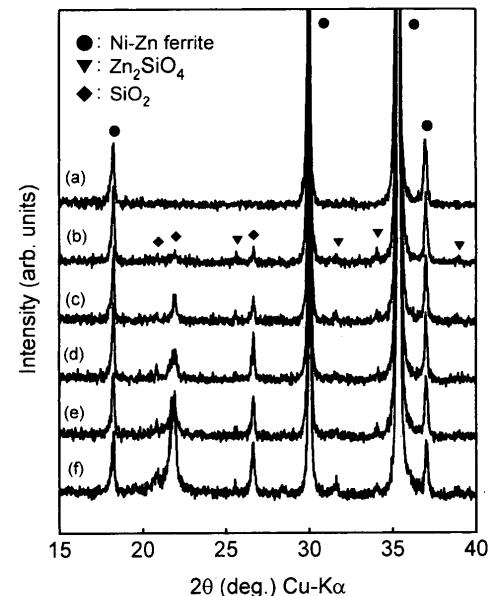


Fig. 1 XRD patterns of (a) Ni-Zn ferrite and composites with PCS contents (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt%, (e) 20 wt%, and (f) 30 wt%.

成後の試料とも認められなかった。通常の SiC 繊維作製では PCS を不活性雰囲気中において 1,400~1,600°C で焼成して結晶性の SiC とするのに対して、本研究では焼成温度が 1,000°C であるため SiC は結晶化まで至らず非晶質状態であると考えられる。1,000°C より高温での焼成も試みたが、溶融して焼結体が得られなかった。

以上の検討から、PCS とスピネル系フェライトを出発原料とし、これらの混合物を低温での不融化処理した後、アルゴン中および大気中 1,000°C で 2段階焼成を行う新しいプレセラミックス法によって、複合焼結体が作製できることを明らかにした。

3. 複合焼結体の電波吸収特性

上記のプレセラミックス法で作製した複合焼結体の電波吸収特性を明らかにするため、ベクトルネットワークアナライザーを用い、同軸管法により S パラメータ測定を行い、50 MHz~10 GHz における材料定数（複素比透磁率および複素比誘電率）を求めた。得られた材料定数を用いて、厚さを変化させた試料の吸収特性を理論計算により求めた。理論計算に用いたモデルは、金属で裏打ちした単層型吸収体であり、電波は吸収体表面に垂直に入射する場合を想定した。

3.1 PCS 混合量と混合方法の影響

同一試料の材料定数を測定し、吸収量を計算した結果を Fig. 2 に示す。図より、PCS の混合量の増加に伴い、整合周波数は、Ni-Zn フェライト単体 (a) の 100 MHz から PCS 混合量 30 wt% の試料 (c) の 1 GHz まで高周波側に変化することが明らかになった。その際、-20 dB 以上の吸収を示す周波数領域の幅はほとんど変化していない。こ

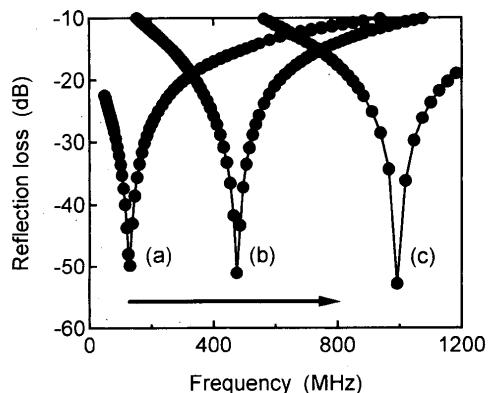


Fig. 2 Calculated absorption spectra of (a) Ni-Zn ferrite and composites with powdered PCS contents of (b) 15 wt% and (c) 30 wt%.

これらの結果より得られた PCS の混合量と整合周波数の関係を Fig. 3(a) に示す。図より、PCS の混合量が増加するに従い、ほぼ直線的に整合周波数が高周波側へ変化していることがわかる。粉末混合試料では PCS 混合比 30 wt% で整合周波数はほぼ 1 GHz まで高くなかった。さらに、PCS との混合方法の違いにより整合周波数の変化の大きさが異なることが明らかになった。例えば、粉末混合試料では PCS 混合比 25 wt% で約 800 MHz まで変化するのに対して、溶液混合では 7 wt% で 800 MHz まで変化する。このことから、混合方法の相違は、SiC 粒子の分散状況の違いをもたらすことによって、電磁波吸収特性に大きく影響することが明らかとなった。次に、PCS 混合量と整合厚さの関係を Fig. 3(b) に示す。整合厚さは PCS 20 wt% 添加までは直線的に増加し、それ以上ではほぼ一定値をとる。整合厚さに関しては、混合方法によって大きな違いは認められない。複合化により整合周波数は高周波側へ変化したが、この領域はまだスネークの限界を超える領域には入っていない。実際、誘電率および透磁率の周波数分散を見ると、吸収が見られる周波数領域で誘電率には分散が認められず、磁性損失による吸収であると推測される。2段階熱処理により Ni-Zn フェライトは複合化前と同様の状態であることが X 線回折や透磁率のデータから確認できるが、SiC の状態は X 線回折測定などでは評価できない。誘電率のデータから見る限り、PCS の混合比が増加するにつれて誘電率が低下していることを考えると、この複合材の誘電率の大部分はフェライトからの寄与であり、SiC は大きな誘電性を有していないと推測される。

3.2 不融化解処理の影響

プレセラミックス法による SiC 繊維の作製の際には、不融化解処理は非常に重要な工程であり、熱酸化不融化解のほかに電子線による不融化解などさまざまな手法が試みられており、それによって生成物の物性が大きく変化することが明らかになっている。次に、この不融化解処理の影響に注目して、誘電性を有する SiC の作製条件を詳細に検討した。

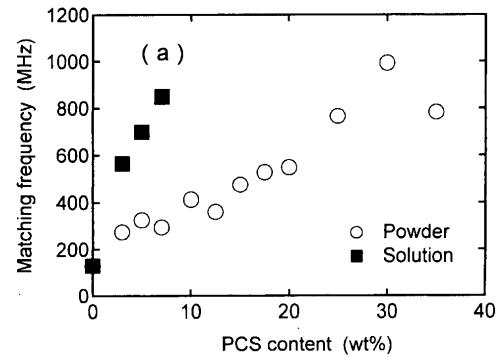


Fig. 3 Dependencies of (a) the matching frequency and (b) the matching thickness on the amount of PCS admixed in various processes.

5 wt% の PCS を溶液混合によりフェライトと混合し、200°C で不融化解処理時間を変化させて試料を作製した。大気中熱処理後の粉末 X 線回折プロファイルからは、Ni-Zn フェライトが主要な相となり、ごく少量の SiO₂ が生成していることがわかった。また、不融化解処理時間変化による生成相の変化は認められなかった。これらの試料の材料定数を測定し、電波吸収特性を計算した。不融化解処理時間が 17 時間の試料は誘電率に周波数分散が認められず、750 MHz にフェライトの磁性損失による吸収が現れた。この試料では、フェライトの吸収としては比較的高周波数で整合が現れている。この結果は、500°C で不融化解していた場合と同様である。これに対して、不融化解処理時間を 48 時間にした試料は、導電性が良いため非常に高い誘電率を示し、試料表面で入射波の反射が生じてしまい、ほとんど吸収が得られなかった。これらの間の 24 時間不融化解した試料においては、Fig. 4 に示すように、透磁率(a)と誘電率(b)の両方に周波数分散が現れた。この試料について、厚さを 7.9 mm から 3.0 mm へと変化させると、860 MHz と 8.4 GHz の異なる二つの周波数で整合することが明らかになった (Fig. 5(a) および (c))。複素比透磁率と誘電率の測定値を基に考えると、860 MHz の吸収は磁性損失による吸収であり、8.4 GHz の吸収は誘電損失による吸収であると判断できる。これまで得られなかった誘電損失による吸収は、非常に微妙な作製条件の制御によって初めて可能と

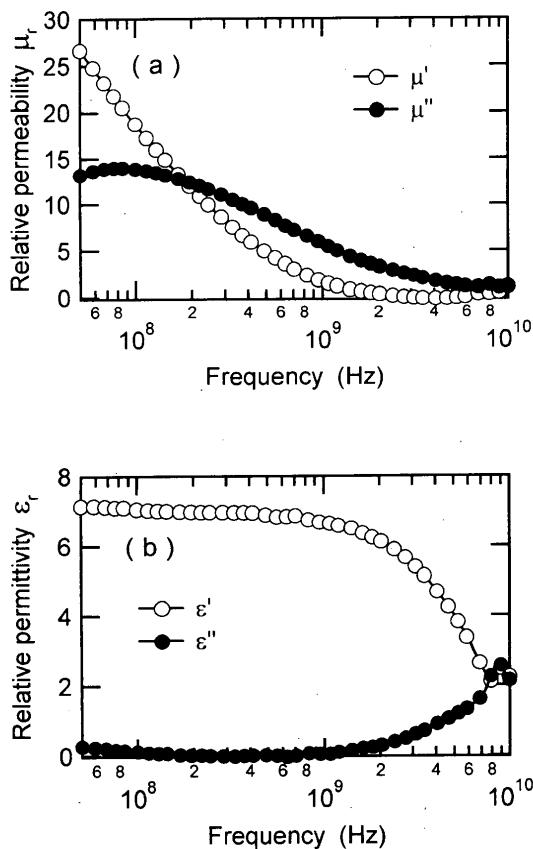


Fig. 4 Complex relative permeability (a) and permittivity (b) of the composite with 5 wt% PCS cured at 200°C for 24 hours.

なった。

不融化的検討により初めて異なる二つの周波数で吸収を示す複合焼結体材料を作製できたが、二つの吸収は異なる厚さで実現されるものであり、当初の目的であった磁性損失と誘電損失の組合せによる広帯域化は完全には実現できていない。しかしながら、Fig. 5(b)に示すように、二つの整合厚さの中間の厚さ 5.0 mm において、吸収量そのものは低いものの、非常に広い周波数範囲で吸収を示すと見いだした。

以上のように、材料作製条件、特に不融化的検討して、導電性に与える影響を明らかにすることで、透磁率と誘電率の両方に分散が生じる複合焼結材料を初めて作製できた。それによって、吸収量は小さいものの当初目的とした磁性損失と誘電損失の共存により、0.7~7 GHz で吸収を示す広帯域な電波吸収材料の開発に成功した。現在、種々の磁性材料との複合化による吸収量の増大と広帯域化の検討を続けている。

4. おわりに

本研究の成果を基盤技術の一つとする研究開発プロジェクト「ソフトケミカル法による新規ハイブリッド型広帯域電波吸収体材料の研究開発」が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の地域コンソーシアム研究開発事

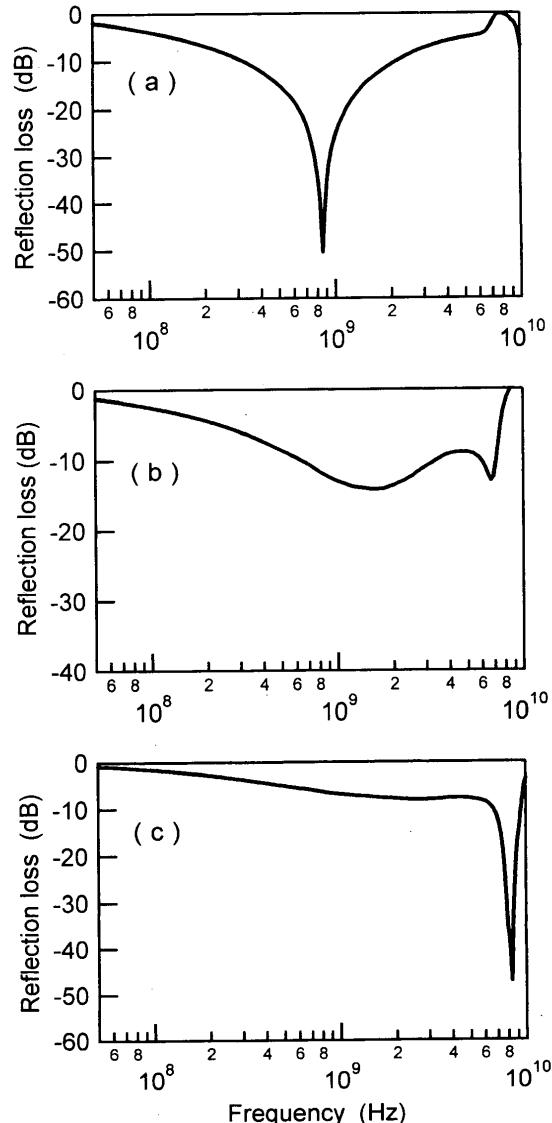


Fig. 5 Calculated absorption spectra of a sintered composite with thicknesses of (a) 7.9 mm, (b) 5.0 mm, and (c) 3.0 mm.

業に採択された。産官学の連携のもと、本フェライト系複合材料を含めたさまざまな電波吸収材料の開発、吸収特性の評価法の確立およびそれら材料をタイル、内装建材パネル、繊維・紙などの実用製品に加工する基盤技術の開発を行い、現在も実用化に向けての研究開発を展開している。

本稿では、セラミックス複合材料の作製方法として新しいプレセラミックス法を紹介したが、この方法はまだまだ開発途上にあり、その合成プロセスの詳細など解明すべき課題は数多い。また本研究での磁性損失と誘電損失を兼ね備えた新規電波吸収材料は、作製条件のさらなる最適化と微細構造制御が可能となれば、格段の特性向上が期待される。本稿で紹介した複合材料やその作製方法が将来さまざまな分野で発展すれば幸いである。

謝 辞 本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(課題番号 10450250)および新エネルギー・産業技術総

合開発機構「即効型地域コンソーシアム研究開発」プロジェクトによる研究助成により行われました。また、電磁工学分野を含めた産官学の多くの研究者の方々から貴重なアドバイスをいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

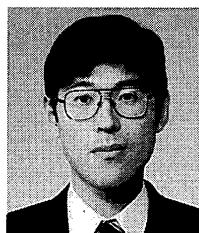
- 1) 岡山克巳, 太田博康, 吉田好行, 籠谷登志夫, 中村 元, 杉本 諭, 本間基文: 日本応用磁気学会誌, **22**, 297 (1998).
- 2) S. Sugimoto, S. Kondo, K. Okayama, H. Nakamura, D. Book, T. Kagotani, M. Homma, H. Ota, M. Kimura, and R. Sato: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, 611 (1999).
- 3) 橋本 修, 原義弘: 電子情報通信学会論文誌, J74-B-II, 421 (1991).
- 4) 橋本 修: 電子情報通信学会論文誌, J76-B-II, 725 (1993).
- 5) M. Nakanishi, T. Shibuya, T. Fujii, and J. Takada: MRS Proceedings, 656E, DD4.4.1 (2000).
- 6) 中西 真, 吉野正樹, 藤井達生, 高田 潤, 福原 実: 粉体および粉末冶金, **47**, 927 (2000).

(2002年3月11日受理)



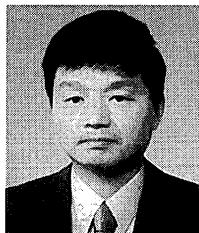
高田 潤 たかだ じゅん

昭50 京都大学大学院工学研究科博士課程修了, 同年 京都大学工学部助手, 昭61 岡山大学工学部助教授, 平3 同教授, 平11 岡山大学大学院教授, 現在に至る。
専門 無機材料化学, 金属材料工学



中西 真 なかにし まこと

平8 京都大学大学院理学研究科博士課程中退, 同年 岡山大学工学部助手, 現在に至る。
専門 無機材料化学



藤井達生 ふじい たつお

平2 京都大学大学院理学研究科博士課程修了, 同年 日本学術振興会特別研究員, 平3 岡山大学工学部助手, 平11 岡山大学大学院助教授, 現在に至る。
専門 無機材料化学, 酸化物薄膜