

研究種目：特別研究促進費
研究期間：2008～2008
課題番号：20900105
研究課題名（和文） 希土類 - 鉄系パノスコピック組織体の創製と GHz 帯域対応電磁波吸収能の高度発現
研究課題名（英文） Fabrication of Rare Earth-Fe Compound with a Panoscopic Structure and Their Microwave Absorption Properties in the GHz range
研究代表者
杉本 諭 (SUGIMOTO SATOSHI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10171175

研究成果の概要：不均化反応による準マイクロ波帯域対応、ナノコンポジット化によるマイクロ波・ミリ波帯対応の遠方界電磁波吸収体の開発と、エアロゾルデポジション (AD) 法による近傍界対応の厚膜作製を行った。その結果、窒素中熱処理後大気酸化により作製された Fe 微粒子粉末、Cu 添加 Y-Fe-B 系ナノコンポジット粉末は遠方界対応電磁波吸収体材料となること、AD 法の近傍界対応厚膜作製法として可能性、などが判明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,800,000	0	1,800,000

研究分野：磁性材料

科研費の分科・細目：

キーワード：希土類-鉄系化合物、ナノコンポジット、電磁波吸収、共鳴周波数、リコイル率、交換相互作用、エアロゾルデポジション、透磁率

1. 研究開始当初の背景

本研究は、希土類化合物のパノスコピック組織制御による新規電磁波吸収材料への応用を目的とする。最近の電磁波吸収材料は、電磁波発生源からの距離によって波動インピーダンスが変化することから、従来の遠方界対応電磁波吸収体と機器内部の伝導ノイズ低減を図る近傍界対応電磁波ノイズ抑制体に分けられる。以下、遠方界と近傍界対応の電磁波吸収体材料に分け、本研究における背景について紹介する。

(1) 遠方界対応電磁波吸収体

電磁波障害が社会的問題となり、数 GHz から 100GHz という準マイクロ波からミリ波帯域対応の優れた電磁波吸収体が要求されている。しかし既存の電磁波吸収体は、周波数限界 (共鳴周波数 f_r) が数 GHz にあり、急激に吸収能が低下する。このため上記の帯域で機能する新規電磁波吸収体の開発が急務となっている。

(2) 近傍界対応電磁波吸収体

近年、筐体内部において内部干渉などを引

き起こす電磁ノイズの影響が深刻になっている。この対策に用いられる電磁ノイズ抑制体には、磁性粉を樹脂と複合させた磁性シートが一般的であるが、将来の薄型電子デバイスへの実装を考慮すると更なる薄型化が要求される。スパッタ法やめっき法などが報告されているが、成膜速度が遅く作製コストが高いため、実用化に問題がある。

2. 研究の目的

(1) 遠方界対応電磁波吸収体

以下の図1に示した2つのアプローチで①不均化反応を利用した準マイクロ波帯域対応、②ナノコンポジット化によるマイクロ波・ミリ波帯対応、の電磁波吸収体の開発を目的とする。

①アプローチ方法(1): 希土類-Fe系合金の水素ガスとの不均化反応にて鉄と希土類水素化物からなるナノメータサイズの微細組織が形成できる。(窒素、酸素でも同様。)この後酸化処理で希土類水素化物を酸化物に変化させれば、表皮深さサイズ以下の鉄微粒子を希土類酸化物相中に析出させた準マイクロ波帯域対応の電磁波吸収体が可能となる。

②アプローチ方法(2): 希土類-Fe系化合物相をソフト磁性相とナノコンポジット化により、実効異方性磁界 H_A の低下と透磁率の増加が期待でき、マイクロ波・ミリ波帯対応の電磁波吸収体が開発できる。

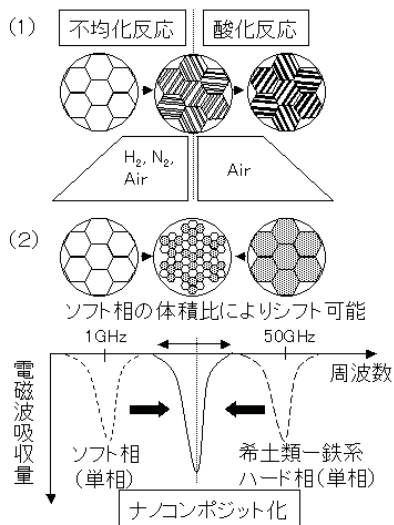


図1 研究内容の概念図

(2) 近傍界対応電磁波吸収体

図2に示した超微粒子の衝撃固化、すなわち高速で超微粒子を基板に当てることによって基板上で粉末が破碎、堆積を繰り返して厚膜が形成され、成膜速度の速いエアロゾルデポジション (AD) 法により、希土類酸化物を用いた Fe/酸化物複合膜・積層膜を作製し、その高周波磁気特性を調べた。

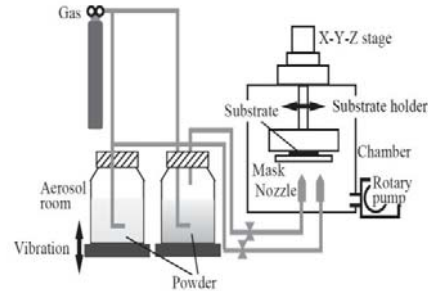


図2 エアロゾルデポジション法の概略図

3. 研究の方法

(1) 遠方界対応電磁波吸収体

①不均化反応を利用した準マイクロ波帯域対応電磁波吸収体

組成 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.33$) のインゴットをアルゴン雰囲気中で高周波溶解後、銅製鑄型に鑄込んで作製した。得られたインゴットを均質化処理後、粗粉碎し、プレス成形して圧粉体とした。この圧粉体について窒素中で不均化処理および大気中酸化処理を行った。得られた粉末試料について、XRDにて相の同定、TEMにて組織観察、VSMにて磁気特性の測定を行った。また電磁波吸収特性は、樹脂複合体を作製してネットワークアナライザーにて評価した。

②ナノコンポジット化によるマイクロ波・ミリ波帯対応電磁波吸収体

$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ と Fe_3B の体積比が 80:20 となる $\text{Y}_{9.4}\text{Fe}_{79.5}\text{B}_{11.1}$ 、単相試料として化学量論組成に近い $\text{Y}_{12.4}\text{Fe}_{81.0}\text{B}_{6.6}$ 、さらにこれらに Cu 添加した $\text{Y}_{9.4}\text{Fe}_{79.3}\text{B}_{11.1}\text{Cu}_{0.2}$ および $\text{Y}_{12.4}\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{6.6}\text{Cu}_{0.2}$ としたインゴットを高周波溶解にて得た。これらのインゴットを用い、ロール表面速度は 50 m/s としてメルトスパンを行い、急冷薄帯を得た。得られた急冷薄帯試料に対して、Ar 雰囲気中 923-1123K の温度で 3min 熱処理を行った。さらに乳鉢で

粗粉碎後、粉末 3 g を秤量し、ボールミル粉碎した。示差熱分析によって結晶化温度測定、XRD にて相の同定、TEM にて組織観察、VSM にて磁気特性の測定を行った。また電磁波吸収特性は樹脂複合体を作製しネットワークアナライザを用いて評価した。

(2) 近傍界対応電磁波吸収体

原料粉に粉末粒径が約 1 μm の Fe, 約 3 μm の Y_2O_3 、搬送ガスに He または N_2 、基板に SiO_2 を用いた。また、成膜は、マスクを施した基板が設置されたステージを左右に移動させることで試料を作製した。また、成膜時間はステージの移動回数で制御を行い、一方向の移動が完了したところで 1 スキャンと数えた。作製した試料の寸法を段差計、体積抵抗率を 2 探針法、磁気特性を VSM、透磁率を Shielded loop coil 法で測定した。さらにある試料に対しては、熱処理を行い、その前後における磁気特性および高周波特性の変化を調べた。

4. 研究成果

(1) 遠方界対応電磁波吸収体

① 不均化反応を利用した準マイクロ波帯域対応電磁波吸収体

973 K、2 h の条件で窒素中不均化处理したところ $x=0.1$ および 0.2 の試料では $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 相と SmN 相の 2 相のみが観察され、十分不均化反応が進行したと考えられるが、 $x=0.33$ の試料では不均化反応が不完全であった。また、それぞれの組成の不均化粉末の飽和磁化 ($I_{1.2}$: 1.2 MA/m における磁化) は、 $I_{1.2}=210$ 、223、203 mWbm/kg となり、 $x=0.2$ で最も高い飽和磁化が得られた。

次に、窒素中不均化处理した後、微粉碎し 473K~573 K で大気中酸化処理した試料の酸化処理温度による飽和磁化の推移を調べたところ、全て組成の試料において、酸化処理温度の上昇に伴い飽和磁化は低下した。しかし $x=0.2$ の試料において最も高い飽和磁化の得られたことから樹脂複合体を作製し、電磁波吸収特性を測定した。

図 3 に $x=0.2$ の試料と $x=0$ の試料を比較した。 $x=0$ および 0.2 の試料ともに複素比誘電率の実部 ϵ_r' 、虚部 ϵ_r'' の値は 1~10 GHz において、ほぼ一定の値をとった。 μ_r' を比較すると、1~5 GHz の帯域において $x=0.2$ の試料

の方が 0.8 から 1.0 程度高い値となった。一方、 μ_r'' に着目すると、 $x=0.2$ の試料では $\mu_r''_{\text{MAX}}=1.79$ (共鳴周波数 $f_r=6.10$ GHz) であり、 $x=0$ の試料の $\mu_r''_{\text{MAX}}=1.62$ ($f_r=3.10$ GHz) よりも大きな値を示した。つまり、Co 置換による飽和磁化向上により磁性損失の増大が実現されたものと推察される。

更なる薄型化を図るには、樹脂複合体中における粉末の充填率を増加させ複合体自体の飽和磁化 I_{scomp} を増大し薄型化を図る方法がある。そこで、シランカップリング処理を用い、充填率の増加を試みた。具体的には、樹脂に対しシランカップリング処理粉末の充填率を 90 mass% とし複合体試料を作製した。図 3 にその樹脂複合体の μ_r'' および RL の周波数依存性を示した。 $f_r=5.77$ GHz、 $\mu_r''_{\text{MAX}}=2.51$ の磁性損失が得られ、 $f_m=1.26\sim 2.10$ GHz ($d_m=3.6\sim 2.3$ mm) の範囲で RL が -20dB 以下となり整合している。最大吸収は $d_m=2.80$ mm の時に得られ、 $f_m=1.70$ GHz、 $\text{RL}_{\text{min}}=-46$ dB であった。この試料の fd 積は 4.9 GHz \cdot mm であり、Co 無置換試料の窒素中不均化粉末の 80 mass% 複合体試料と比べると約 1/2 の値になっている。

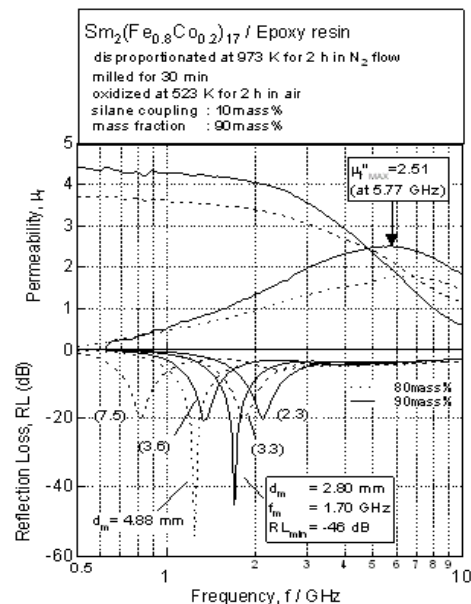


図 3 973K の窒素中不均化处理、微粉碎、523K の大気中酸化処理後シランカップリング処理した $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{17}$ 粉末を用いて作製した樹脂複合体 (90 mass%) における複素比透磁率および反射損失の周波数依存性

図4に得られた結果を、 $RL < -20$ dBが得られる吸収体厚さおよび周波数の関係を用いてまとめた。Co無置換 ($x=0$) 試料の80 mass%複合体試料では fd 積=9.4 GHz \cdot mmであるのに対し、Co置換により fd 積=6.4 GHz \cdot mmと35%の薄型化が示唆されている。更にシランカップリング処理によって充填率の増加を図り、90 mass%の複合体試料とすることで、 fd 積=4.9 GHz \cdot mmと更に25%の薄型化が示された。この値はこれまでの最高特性を示すカルボニル鉄/ポリマー複合体において得られている3.8 GHz \cdot mmという値と比べると30%程度大きな値であるが、不均化粉末はカルボニル鉄に対し渦電流抑制という点で有効な材料であり、また複合則を用いた計算から充填率の更なる増加やバインダ材料の誘電率向上により不均化粉末樹脂複合体における fd 積の減少が示唆されることから複合体作製の面において今後の改善が望まれる。

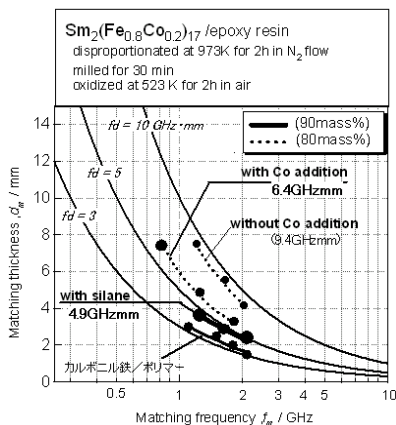


図4 Co置換およびシランカップリング処理による f_m 、 d_m の変化

②ナノコンポジット化によるマイクロ波・ミリ波帯対応電磁波吸収体

まず、最適なアニール温度を決定するため、示差熱量分析 (DTA) を行った。結晶化の傾向は変化していないが、その結晶化温度がCu添加で20 K程度低温側にシフトすることが分かる。従って、アニール温度を1023 Kから20 K下げた1003 Kとした。1003 K、1023 Kでアニール処理した $Y_{12.4}Fe_{80.8}B_{6.6}Cu_{0.2}$ 薄帯および $Y_{9.4}Fe_{79.5}B_{11.1}$ 薄帯のTEM像 (明視野像) および電子線回折パターンを図5に示す。

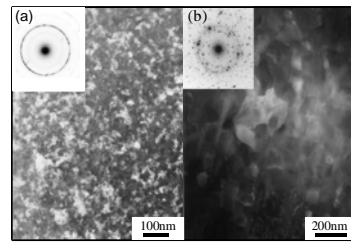


図5 $Y_{9.4}Fe_{79.5}B_{11.1}Cu_{0.2}$ 薄帯および $Y_{9.4}Fe_{79.5}B_{11.1}$ 薄帯のTEM像 (明視野像) および電子線回折パターン

(a)のCu添加試料では、リングパターンが得られているのに対し、(b)のCu無添加試料では電子回折パターンがスポット状になっている事が分かる。従って、Cu添加によって、より微細な結晶粒から構成されるようになっている事が確認できる。この結果、交換相互作用の存在が示唆され、リコイル率でも $R_{recoil}=0.47$ と、Cu無添加試料で得られた最高値0.30に比べ60%近く高い値となった。従って、Cu添加により、ソフト/ハード相間の交換相互作用が強くなったものと推察される。

次に、薄帯試料を粉末化し樹脂複合体を作製し、透磁率の周波数依存性を測定した。Cu添加 $Y_2Fe_{14}B$ 単相試料では、 $fr=59$ GHzとCu無添加の $Y_2Fe_{14}B$ 単相試料に比べ7 GHz低い値となった。これに対し、20vol% Fe_3B 相を複合した試料では $fr=42$ GHzという共鳴周波数が得られた。Cu添加の単相試料に比べ17GHz共鳴周波数がシフトしたことになり、Cu添加、ソフト相とのナノコンポジット化の両効果を合わせると24 GHzのシフトが実現されたことになる。従って、Cu添加により結晶粒を微細化することで、交換相互作用が試料内全体に有効に働くようになったと考えられる。一方、リコイル率 R_{recoil} と共鳴周波数シフト Δfr の関係をまとめると、図6のような直線的な関係が認められた。従って、交換相互作用の働き (R_{recoil}) と Δfr に定性的な関係があると言える。

共鳴周波数シフトを示した樹脂複合体における電磁波吸収特性を図7に示す。それぞれの試料で $RL < -20$ dBの電磁波吸収が得られており、 $Y_{9.4}Fe_{79.5}B_{11.1}$ 試料においては $dm=0.30$ mmとしたときに、 $fm=54.0$ GHz、

RL_{min}=-35dB、Y_{9.4}Fe_{79.3}B_{11.1}Cu_{0.2} 試料においては dm=0.38 mm としたときに、fm=39.5 GHz、RL_{min}=-32dB なる値を示した。これらの吸収帯域は、シフトした自然共鳴周波数に対応しており、ソフト/ハード相間の交換相互作用により電磁波吸収帯域を制御できる可能性が示された。

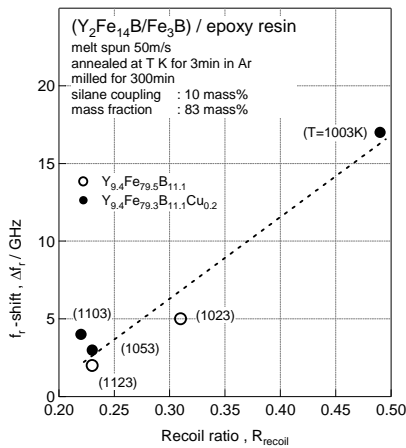


図6 リコイル率 R_{recoil} と共鳴周波数シフト Δf_r の関係

吸収特性を fm、dm でまとめると、図8のようになる。fd 積は約 15 GHz・mm とすでに報告している Sm 置換 Y₂Fe₁₄B 吸収体と同等の値となっていることが分かる。交換相互作用を利用したナノコンポジット吸収体では、単相試料よりも 30 %程度低希土類組成となり、電磁波吸収特性だけでなく資源的にも有利であると言える。

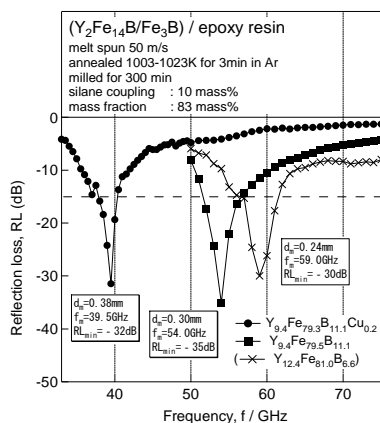


図7 Y_{9.4}Fe_{79.3}B_{11.1} および Y_{9.4}Fe_{79.3}B_{11.1}Cu_{0.2} 樹脂複合体の電磁波吸収特性

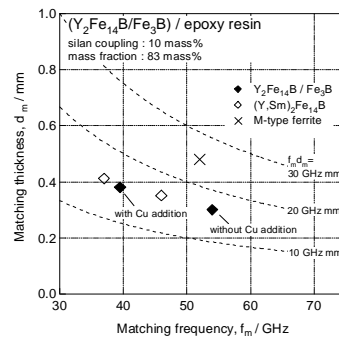


図8 ナノコンポジット樹脂複合体における fd 積

(2) 近方界対応電磁波吸収体

搬送ガスとして He、N₂ を用いた場合のスキューン回数による Y₂O₃ 単層膜の膜厚の変化を調べたところ、スキューン回数が増加するにつれて膜厚が上昇した。搬送ガス別の Y₂O₃ 単層膜の表面プロファイル調べたところ、N₂ ガスを用いて成膜した方が均一な膜厚が得られることがわかった。さらに石英基板の上に N₂ ガスを用いて成膜した Y₂O₃/Fe/Y₂O₃ なる構造を有する三層膜の断面反射電子像及び表面プロファイル調べたところ、N₂ ガスで成膜することで Y₂O₃ 層、Fe 層いずれもほぼ均一な層厚で層構造を有する膜を得ることがわかった。

そこで積層回数を Y₂O₃ 5 層、Fe 4 層とした試料を作製した。図9は Y₂O₃ 層、Fe 層を 10 スキューンずつ成膜した試料の断面反射電子像である。各層とも積層上部にいくほど層厚が不均一となり、さらに 1 層あたりの厚みが減少していることが分かる。またこの Fe/Y₂O₃ 積層膜は最大で飽和磁化 1.0 T 程度と従来のフェライト磁性層に比べて約 2 倍程度の値を示した。

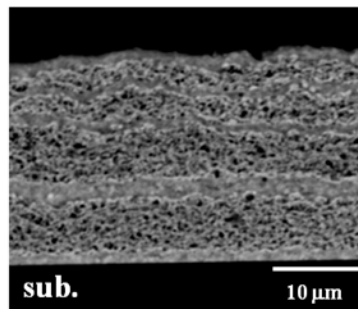


図9 Y₂O₃/Fe 積層膜の反射電子像

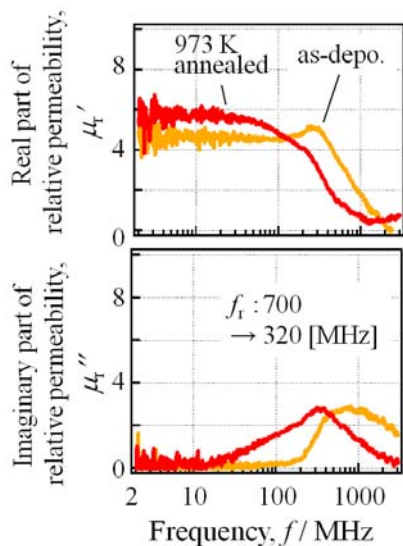


図1.1 熱処理前後のY₂O₃/Fe積層膜の複素比透磁率の周波数依存性

次いで積層膜の熱処理前後における磁気特性および高周波特性の変化を調べた。図1.1に熱処理前後における複素比透磁率の周波数分散を示す。熱処理によって比透磁率の実部 μ_r' が4.5から5.6へと上昇して、虚部 μ_r'' も0.2から0.5へと上昇し、性能指数は $Q = 11$ となった。また、その共鳴周波数 f_r も熱処理前後で700から320 MHzへと低周波側へ移動している。本研究では既存のフェライト磁性膜の約2倍の飽和磁化 $J_s = 0.7 \sim 1.1$ Tを達成したが、透磁率は低く、10 MHzにおいて性能指数 $Q = 11$ なる値にとどまった。また、透磁率の実部、虚部とも小さくなった。今後は層厚の制御、渦電流の抑制と歪み除去による透磁率の改善などが課題となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 27件)

- ① R. Goto, S. Nishio, M. Matsuura, N. Tezuka, and S. Sugimoto, Wettability and Interfacial Microstructure between Nd₂Fe₁₄B and Nd-rich phases in Nd-Fe-B Alloys, IEEE Trans. Magn., 44 (2008), 4232-4234. (査読有)
- ② 西尾翔太, 後藤龍太, 松浦昌志, 手束展規, 杉本 諭, “Nd-Fe-B系合金におけるNd₂Fe₁₄B相とNd-rich相間の濡れ性”,

日本金属学会誌, 72 (12), (2008), 1010-1014. (査読有)

- ③ Yoshihiro Kato, Satoshi Sugimoto, and Jun Akedo, “Magnetic properties and electromagnetic wave suppression properties of Fe-ferrite films prepared by aerosol deposition method”, Japanese Journal of Applied Physics, 47(4), (2008), 2127-2131. (査読有)

他 24件 (うち査読有 17件)

[学会発表] (計 17件)

- ① 榊昭光, 手束展規, 杉本諭, “エアロゾルデポジション法により作製されたFe/Y₂O₃積層膜の高周波磁気特性”, 日本磁気学会第32回日本磁気学会学術講演、多賀城市、2008年9月12~15日

他 16件

[図書] (計 4件)

- ① 杉本諭, 『エアロゾルデポジション法の基礎から応用まで—常温衝撃固化現象による新規セラミックスコーティング技術のすべて—』(明渡純 監修)、p.173-183「第4章 AD法による高周波デバイス応用開発 3. 高性能電磁波吸収体」、株式会社シーエムシー出版、2008年6月30日

他 3件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 諭 (SUGIMOTO SATOSHI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10171175

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし