

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360298

研究課題名(和文)クロスリンクハイブリッド磁性粒子による高性能電磁波吸収体の開発

研究課題名(英文) Microwave Absorption Properties of Magnetic Nanoparticles Prepared Using Cross Linking Reaction

研究代表者

杉本 諭 (Sugimoto, Satoshi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10171175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アモルファスFe-B粒子に着目し、クロスリンク処理などの表面処理法、高充填化、高電気抵抗化の観点から、そのポリマー複合体を作製して電磁波吸収特性を調べた。その結果を以下に示す。1) 直接還元法によりアモルファスFe-B粒子(AFBS)が得られ、混合またはクロスリンク処理などにより作製したポリマー複合体は、従来材より高い比透磁率、ノイズ抑制特性、電磁波吸収特性を示す。2) さらに微細なAFBSナノ粒子、NiZnフェライトナノ粒子と混合させることによって磁性粒子の充填率が増加し、さらに高特性が得られる。3) AFBS粒子の磁性酸化物コート法として、フェライトめっきに可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research was to increase microwave absorption properties of amorphous Fe-B/polymer composites prepared using surface coating or cross link reaction. The following results were obtained. 1) Amorphous Fe-B sub-micron particles were obtained by reduction method and the polymer composites showed high permeability, noise suppression, and microwave absorption properties. 2) The mixing of AFBS or NiZn ferrite nano-particles with AFBS particles is effective for improving properties of polymer composites. 3) Ferrite plating is one of promising methods for the enhancement of resistivity of AFBS. This method has a possibility for increasing microwave absorption properties.

研究分野：磁性材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：高周波磁性材料 電磁波吸収体 ナノ粒子 透磁率 反射損失 樹脂複合体

1. 研究開始当初の背景

電磁干渉といった電磁波によって生じる様々な問題を解決に貢献する電磁波吸収体には、近傍界に対応したノイズ抑制体(NSS)と遠方界に対応したインピーダンス整合型電磁波吸収体(IMMA)がある。両者に用いられる材料としては、炭素含有スチロール、スピネルフェライト焼結体、鉄系金属やスピネルフェライトの軟磁性粒子を用いたポリマー複合体が実用化されている。特に、軟磁性粒子を用いたポリマー複合体は形状の自由性や薄型性から幅広く利用されている。一方、近年の電子機器における電磁ノイズの高周波化やUHF帯の通信電波の増加から、NSSには機能周波数の高周波化が、IMMAにはUHF帯に対応した薄型化が要求されている。このため、電磁波吸収体に用いられる軟磁性粒子のポリマー複合体にも、UHF帯以上の帯域における比透磁率の増加が求められている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、高い比透磁率の期待されるアモルファス Fe-B 粒子に着目し、高充填化や高電気抵抗化の観点からそのポリマー複合体を作製し、高周波磁気特性と電磁波吸収特性を調査した。さらに、より微細な磁性粒子との混合や、アモルファス Fe-B 粒子と NiZn フェライトの混合やクロスリンクまたは NiZn フェライトメッキなどの表面処理により作製した複合粒子を用い、そのポリマー複合体における比透磁率と電磁波吸収特性の向上を試みた。

3. 研究の方法

サブ  $\mu\text{m}$  サイズのアモルファス Fe-B (AFBS) 粒子の作製は、水溶液中で強還元剤により Fe イオンを急速に還元しアモルファス状の粒子として析出させる直接還元法を用いた。また、このナノ粒子は同様に直接還元法において Pt イオンと PVP を添加することで、微細なアモルファス Fe-B (FAFB) 粒子を得た。Ni-Zn フェライト (NZF) 粒子の作製は、バルクと同等の磁気特性を有し分散性の良いナノ粒子が得られるグリコサーマル法を用いた。また、AFBS 粒子にスピネルフェライト膜を直接形成できるフェライトめっき法も同時に採用した。相の同定には X 線回析、磁気測定には VSM、組織観察には SEM および FE-SEM、TEM を用いた。作製した粒子を用いたポリマー複合体の比透磁率、比誘電率は、同軸管法によりベクトルネットワークアナライザを用いて 0.1 ~ 10 GHz の帯域で測定した。電磁波吸収特性の評価方法として、NSS に対してはマイクロストリップラインにより測定した伝送特性からノイズ抑制特性  $P_{\text{loss}}/P_{\text{in}}$  を評価した。このとき、市販の NSS (Fe-Si-Al 扁平粉のポリマー複合体) も同じ条件で測定し比較した。IMMA に対しては同軸管法により測定した高周波磁気特性から反射損失 RL を算出して評価を行った。この

とき、RL が -20 dB 以下となる状態を電磁波吸収特性が得られた状態とし、そのときの周波数と厚さ(整合周波数、整合厚さ)の積である  $fd$  値を用いて薄型性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) アモルファス Fe-B 粒子の作製とそのポリマー複合体の特性

直接還元法により表皮深さ以下となる平均粒径 0.35  $\mu\text{m}$  のアモルファス Fe-B 粒子 (AFBS) が得られた。AFBS を用いたポリマー複合体 (AFBS/ポリマー複合体) は、粒子の充填率  $q$  が 53 ~ 61 vol.% の条件において 1 GHz 以上の共鳴周波数を有し、表 1 に示すようにその帯域において Fe-Si-Al 扁平粉や  $\square$ -Fe 粒子を用いたポリマー複合体と比較して高い比透磁率を示すことを明らかにした。一方で、AFBS を高充填したポリマー複合体 ( $q > 55$  vol.%) の比透磁率は、Braggeman 則から期待される計算値よりも低くなった。これは AFBS 同士の接触による導通・渦電流損失が原因と考えられる。

表 1 各ポリマー複合体の比透磁率

| ポリマー複合体  | $\mu'_r$     |             |             | $\mu''_r$<br>3 GHz |
|----------|--------------|-------------|-------------|--------------------|
|          | 0.3 GHz      | 1 GHz       | 3 GHz       |                    |
| a-Fe     | 7            | 7           | 2           | 3                  |
| Fe-Si-Al | 12.8         | 4.2         | 0.7         | 3.5                |
| AFBS     | 9.6~<br>11.5 | 7.6~<br>9.1 | 2.0~<br>4.9 | 4.5~<br>5.8        |

AFBS/ポリマー複合体は、NSS として Fe-Si-Al 扁平粉を用いた市販の NSS よりも 3.8 GHz 以上で高いノイズ抑制特性  $P_{\text{loss}}/P_{\text{in}}$  を示した。IMMA としても、 $fd$  値が 2.8 GHz  $\square\text{mm}$  と既報の材料よりも UHF 帯で薄型となり、かつ反射損失 RL も -20 dB 以下となる良好な電磁波吸収特性を示した。以上から、AFBS を用いることで、ポリマー複合体の比透磁率の増加とともに、NSS の機能周波数上昇、IMMA の薄型化が可能となることを見出した。

(2) FAFB 粒子混合による高透磁率化

次に微細なナノ粒子である AFBN 粒子を混合することでポリマー複合体における磁性粒子の高充填化を図り比透磁率の増加を検討した。まず、直接還元法において Pt イオンと PVP を添加することで、平均粒径が 0.1  $\mu\text{m}$  の微細なアモルファス Fe-B 粒子 (FAFB) が得られた。AFBS と FAFB の混合粒子を用いたポリマー複合体は、AFBS/ポリマー複合体に比べて、粒度分布が広がることで充填率  $q$  が 62 vol.% が向上し、0.14 ~ 1.4 GHz における比透磁率が  $\mu'_{r, 0.3\text{GHz}} = 11.8$ ,  $\mu'_{r, 1\text{GHz}} = 9.3$ ,  $\mu''_{r, \text{max}} = 6.4$  と増加した。しかし、共鳴周波数が低下し、それ以上の帯域では比透磁率が低下した。比透磁率の低下に伴い NSS とした場合のノイズ抑制特性も低下した。一方で、IMMA とした場合、 $fd$  値が 2.6 GHz  $\square\text{mm}$  と AFBS/

ポリマー複合体よりも UHF 帯において薄型となり、RL も -20 dB 以下となる良好な電磁波吸収特性を示した。以上から、AFBS と FAFB の混合粒子を用いることで、AFBS/ポリマー複合体に比べ 0.14 ~ 1.4 GHz における比透磁率の増加と IMMA のさらなる薄型化が可能となることを見出した。

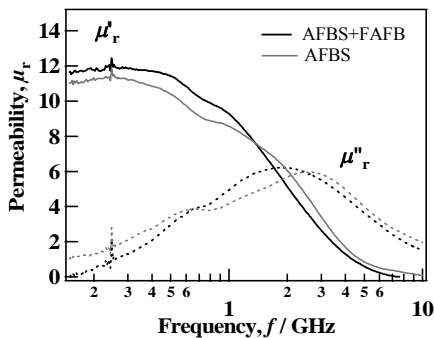


図1 AFBS と FAFB の混合粒子を用いたポリマー複合体の比透磁率の周波数依存

(3) AFBS と微細 Ni-Zn フェライト粒子の混合粒子を用いたポリマー複合体の特性

次に電気抵抗率の高い磁性ナノ粒子と AFBS との混合による高充填時のポリマー複合体における導通・渦電流損失抑制と比透磁率の増加を検討し、AFBS と微細 Ni-Zn フェライト粒子の混合粒子を用いたポリマー複合体の特性について調べた。まず、グリコサマル法により平均粒径 20 nm の Ni-Zn フェライト粒子 (NZFN) が得られた。図2に示すように AFBS と NZFN を混合することで、比透磁率が AFBS 単独の場合より増加し、共鳴周波数は低下した。この起因は微細な NZFN が AFBS 間に入り込み反磁界を低減させることによるものであると考察している。

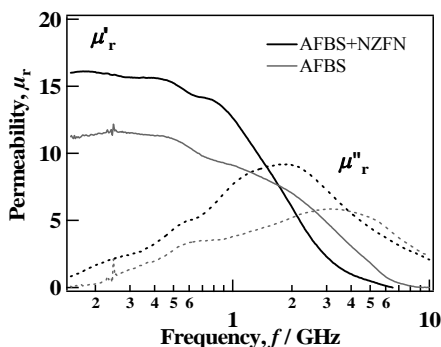


図2 AFBS と NZFN の混合粒子を用いたポリマー複合体の比透磁率の周波数依存性

このとき、全粒子中における NZFN の割合  $n$  が 10 mass% の条件において最も高い比透磁率を示した。これは  $n$  の増加に伴いポリマー複合体の飽和磁化が低下するため、ある割合において比透磁率が最大となったと考えられる。AFBS と NZFN の混合粒子 ( $n = 10$  mass%)

を用いたポリマー複合体は、充填率  $q$  が 53 ~ 62 vol.% の条件において、1 GHz 以上の共鳴周波数を有し、表2に示すようにその帯域において Fe-Si-Al 扁平粉や -Fe 粒子を用いたポリマー複合体よりも高い比透磁率を示した。さらに、NZFN との混合によりポリマー複合体の電気抵抗率が増加し、充填率の高いポリマー複合体における比透磁率と Braggeman 則より期待される計算値との差が低下した。これは、NZFN との混合により AFBS 間の渦電流損失が改善されたためと考えられる。

さらに、AFBS と NZFN の混合粒子 ( $n = 10$  mass%) を用いたポリマー複合体は、NSS として AFBS/ポリマー複合体よりも 3.6 GHz 以上において高い  $P_{loss}/P_{in}$  を示した。IMMA としても  $fd$  値が 2.2 GHz $\cdot$ mm とさらに薄型で、RL が -20 dB 以下となる良好な電磁波吸収特性を示した。以上から、AFBS と NZFN の混合粒子を用いることでポリマー複合体の比透磁率の増加と、NSS の機能周波数とノイズ抑制特性の上昇、IMMA のさらなる薄型化が可能となることを見出した。

表2 各ポリマー複合体の比透磁率

| ポリマー複合体                        | $\mu_r'$    |            |           | $\mu_r''$<br>3 GHz |
|--------------------------------|-------------|------------|-----------|--------------------|
|                                | 0.3 GHz     | 1 GHz      | 3 GHz     |                    |
| a-Fe                           | 7           | 7          | 2         | 3                  |
| Fe-Si-Al                       | 12.8        | 4.2        | 0.7       | 3.5                |
| AFBS                           | 9.6 ~ 11.5  | 7.6 ~ 9.1  | 2.0 ~ 4.9 | 4.5 ~ 5.8          |
| AFBS+NZFN<br>( $n = 10$ mass%) | 12.6 ~ 15.6 | 9.6 ~ 12.6 | 1.5 ~ 2.2 | 6.8 ~ 7.6          |

(4) フェライトめっき法の利用

次に複合粒子の作製は、AFBS 粒子表面にスピネルフェライト膜を直接形成できるフェライトめっき法の利用について検討した。フェライトめっき法により、粒子のみの圧粉体における電気抵抗率が AFBS より一桁以上高い複合粒子 (AFC) の作製に成功した。しかし、AFC は AFBS より磁化が低下し、ポリマー複合体における比透磁率も低い値を示した。これに伴い、AFC を用いたポリマー複合体は、NSS、IMMA としての電磁波吸収特性が AFBS や AFBS と NZFN の混合粒子を用いたポリマー複合体より低下した。一方で、AFC を用いたポリマー複合体は、AFBS や AFBS と NZFN の混合粒子を用いたポリマー複合体よりも高い電気抵抗率を示した。これに伴い、図3に示したように粒子を高充填したポリマー複合体における比透磁率の実測値と Braggeman 則より期待される計算値との差  $\mu_r'$  がほぼ0となった。以上から AFC を利用することで、粒子を高充填した際に生じる導通と渦電流損失に伴う比透磁率の低下を抑制することが可能であることを見出した。

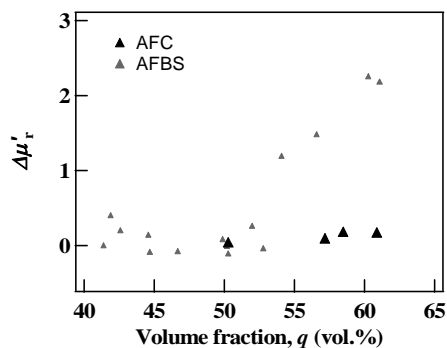


図3 各ポリマー複合体における充填率と比透磁率の実測値と計算値の差  $\mu'_r$  の関係

### (5) まとめ

NSSにおける機能周波数の高周波化とIMMAにおけるUHF帯に対応した薄型化を実現させる方法として、アモルファスFe-B粒子の有効性を示した。さらに、微細Ni-Znフェライト粒子との混合や複合化によって、そのポリマー複合体の特性をさらに向上できることを明らかにした。

### 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 7 件)

Kazuaki Shimba, Shozo Yuki, Nobuki Tezuka and Satoshi Sugimoto, "Microwave absorption properties of polymer composites with amorphous Fe-B and Ni-Zn-Co ferrite nanoparticles", Journal of the Korean Physical Society, 査読有, 62, 2123-2127, (2013).

Kiyotaka Furuta, Kazuaki Shimba, Nobuki Tezuka and Satoshi Sugimoto, "Microwave Absorption Properties of Highly Filled Polymer Composites with Amorphous Fe-B Particles", Materials Transactions, 査読有, 53-9, 1665-1668, (2012).

結城 翔三, 榛葉 和晃, 手束 展規, 杉本 諭, "アモルファスFe-B粒子樹脂複合体の電磁波吸収特性", 日本金属学会誌, 査読有, 76-4, 278-282 (2012).

Kazuaki Shimba, Nobuki Tezuka, Satoshi Sugimoto, "Magnetic and microwave absorption properties of polymer composites with amorphous Fe-B/Ni-Zn ferrite nanoparticles", Materials Science and Engineering B, 査読有, 177, 251-256 (2012).

Kazuaki Shimba, Kiyotaka Furuta, Nobuyuki Morimoto, Nobuki Tezuka and Satoshi Sugimoto, "Microwave Absorption Properties of Polymer Modified Ni-Zn Ferrite Nanoparticles", Materials Transactions, 査読有, 52-4 740-745 (2011).

Kazuaki Shimba, Kiyotaka Furuta, Nobuyuki Morimoto, Nobuki Tezuka and Satoshi Sugimoto, "Magnetic Properties of Nanoparticle-Polymer Composites Prepared Using Surface Modification and Cross-Linking Reaction", Materials Transactions, 査読有, 52-3 486-490 (2011).

Kazuaki Shimba, Nobuki Tezuka, Satoshi Sugimoto, Preparation and magnetic properties of amorphous Co-Fe-B nanoparticles", Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 266, 012044 (2011).

#### [学会発表](計 5 件)

K. Shimba, Y. Hoshi, M. Matsuura, N. Tezuka and S. Sugimoto, "Microstructure of amorphous Fe-B / spinel-ferrite composite particles prepared by the ferrite plating method", ICF 11, The 11th International Conference on Ferrites, April 15-19, 2013, Okinawa, Japan

K. Shimba, S. Yuki, N. Tezuka and S. Sugimoto, "Microwave absorption properties of polymer composites with amorphous Fe-B and Ni-Zn-Co ferrite nanoparticles", ICM 2012, The 19th International Conference on Magnetism, July 8-13, 2012, Busan, Korea

K. Shimba, N. Tezuka, S. Sugimoto, "Microwave absorption properties of polymer composite with amorphous Fe-B and Ni-Zn ferrite nanoparticles", KINKEN-WAKATE 2011, Dec. 1-2, 2011, Sendai, Japan

榛葉和晃, 手束展規, 杉本諭, "アモルファスFeB粒子/NiZnフェライトナノ粒子を用いたポリマー複合体の組織", 第149回日本金属学会講演, 2011年, 11月7-9日, 沖縄

榛葉和晃, 手束展規, 杉本諭, "アモルファスFe-B粒子とNi-Znフェライトナノ粒子を用いたポリマーコンポジットの電磁波吸収特性", 第35回日本磁気学会学術講演, 2011年, 9月27-30日, 新潟

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0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