Evaluation of Composite Electromagnetic Wave Absorber Made of Isolated Ni-Zn Ferrite or Permalloy

Kenji Sakai Student Member (Doshisha University)

Kiyohiro Hiraki Non-member (Doshisha University)

Shinzo Yoshikado Member (Doshisha University, syoshika@mail.doshisha.ac.jp)

Keywords : composite electromagnetic wave absorber, Ni-Zn ferrite, permalloy, SiO₂, polystyrene

Electromagnetic wave which frequency is higher than 1 GHz is used for communication as the use of portable telecommunication devices, such as mobile phones, wireless LAN and so on, increase. Therefore, electromagnetic wave absorber for this frequency band is needed. Characteristics of absorber depend on the complex permeability and permittivity of an absorber. If the composite material is used for an absorber, absorber can absorb in the frequency range above 1 GHz. Generally, both the complex permeability and permittivity of composite materials are explained by the Lichtenecker's logarithm mixed (LLM) law⁽¹⁾. Meanwhile, when magnetic materials are isolated in the medium of dielectric materials, or dielectric materials are isolated in the medium of magnetic materials, the frequency dispersion of both the permeability and the permittivity are different from LLM law. The purpose of this study is to investigate absorbing characteristics of composite material in which magnetic materials or dielectric materials are isolated in the medium. We employ Ni-Zn ferrite and permalloy as magnetic materials and tried to isolate these materials in SiO₂ and polystyrene, respectively. It was also prepared samples in which SiO₂ is isolated in Ni-Zn ferrite.

In order to isolate Ni-Zn ferrite in the SiO₂ medium, mechanical milling method is effective to coat SiO₂ particles on a surface of Ni-Zn ferrite. This method is also employed to disperse permalloy homogenously in the polystyrene. The ratio of the mixture Ni-Zn ferrite : SiO₂ is 30 mol% : 70 mol% and that of permalloy : polystyrene is 50 vol% : 50 vol%. After mixing, ferrite-SiO₂ sample was sintered at 1200 °C for 2 h and permalloy-polystyrene system was heated at 100 °C to melt polystyrene. *S* parameters was measured by a vector network analyzer for troidal core-type sample loaded in a coaxial line. The complex permeability, permittivity and return loss are calculated from measured values of *S* parameter.

It was possible to isolate Ni-Zn ferrite particles in the SiO₂ medium, so frequency dispersion of permeability was not close to the calculated values not of LLM law model but close to those of isolated model. Hardness of this sample became larger than that of commercial Ni-Zn ferrite electromagnetic wave absorber due to the use of very small size particles. (Ni-Zn ferrite 10 nm and SiO₂ 7 nm) Hardness is one of the important elements to consider practical use viewed in durability. It was also possible to isolate SiO₂ particles in the Ni-Zn ferrite medium. Permalloy particles weren't dispersed homogeneously in the polystyrene. But it was found through microphotograph that permalloy particles were microscopically insulated each other. This is because melted polystyrene surrounded permalloy particles, when polystyrene was melted to form sample. So the values of permittivity of this sample became lower than what we expected.

(a) Isolated Ni-Zn ferrite and SiO₂

(b) Flake-shaped permalloy and polystyrene

Fig. 1. Frequency dependences of the return loss for composite materials made of (a) Ni-Zn ferrite and SiO₂, (b) Flake-shaped permalloy and polystyrene

Figure 1 shows frequency dependences of the return loss for ferrite-SiO₂ and permalloy-polystyrene composite materials. Ferrite-SiO₂ sample shows absorption under -20 dB in the frequency range of near 2 GHz, though the matchnig thickness was thicker than that of ferrite absorber. This is due to the difference of the frequency dispersion of permeability was different from the values of LLM law. Permalloy-polystyrene samples showed -20 dB absorption in the frequency range from 3 to 8 GHz and thickness of absorber from 3 to 6 mm. Lower values of permittivity led to the absorption in this frequency range. Bandwidth of this sample was wide. Calculated values of normalized -20 dB bandwidth were approximately 0.1.

References

- (1) K. Lichtenecker and K. Rothe: "die Herleitung des Logarithmischen Mischungsgesetzes aus Allgemeinen Prinzipien der Stationären Strömung", *Phys. Z.*, Vol.32, pp. 255-260 (1931)

Ni-Zn フェライト，パーマロイを孤立分散させた 複合電磁波吸収体の評価

学生員 堺 健司* 非会員 平木 聖大*
正 員 吉門 進三*

Evaluation of Composite Electromagnetic Wave Absorber Made of Isolated Ni-Zn Ferrite or Permalloy

Kenji Sakai*, Student Member, Kiyohiro Hiraki*, Non-member, Shinzo Yoshikado*, Member

It has been found that if magnetic materials isolate in dielectric medium, permeability of composite material doesn't obey Lichtenecker's law, which is well known to explain permeability and permittivity of composite material. This characteristic leads to absorption of electromagnetic wave above 1 GHz. We proposed isolated model to simulate the frequency dispersion of permeability and developed composite electromagnetic wave absorber made of ferrite-SiO₂ or permalloy-polystyrene system in which magnetic materials are isolated. The mechanical milling is employed to isolate magnetic materials in the dielectric medium. Ni-Zn ferrite could be isolated in the SiO₂ medium and measured values of the complex permeability were close to simulated ones. As a result, this absorber can absorb electromagnetic wave in the frequency range near 2 GHz. Permalloy particles were insulated by molten polystyrene. Permalloy-polystyrene absorber showed good absorption characteristics in the frequency range between 3 and 8 GHz.

キーワード：複合電磁波吸収体，Ni-Zn フェライト，パーマロイ，SiO₂，ポリスチレン

Keywords : composite electromagnetic wave absorber, Ni-Zn ferrite, permalloy, SiO₂, polystyrene

1. はじめに

携帯電話やETCなどGHz領域の電磁波を使用する無線機器の普及に伴い、電磁波吸収体も高周波の電磁波を吸収し安価で容易に作製できるものが求められている。

金属を裏打ちした単層型電磁波吸収体において、試料の複素比透磁率 μ_r^* および複素比誘電率 ϵ_r^* の周波数特性は、目的とする周波数領域において良好な吸収特性を示す電磁波吸収体を設計するに当たり重要な要素である^{(1)~(4)}。この場合、単一組成の材料を用いるよりは磁性体と誘電体の複合体を用いるほうが複素比透磁率 μ_r^* および複素比誘電率 ϵ_r^* を制御できる範囲が広がると考えられる。2種類以上の材料を混合してどちらの物質も粒子として孤立せず、互いに接触している場合、複合体の平均の複素比透磁率 μ_r^* あるいは複素比誘電率 ϵ_r^* は Lichtenecker の対数混合則により与えられることが知られている⁽⁵⁾。しかし、複合磁性材料を構成する磁性体、あるいは誘電体がもう片方の物質の中に孤立分散した場合、複素比透磁率 μ_r^* は Lichtenecker の対数混合則

に従わず、粒子同士の接触がないと仮定したモデルから算出した値に近づく。実際に Ni-Zn フェライト粒子が SiO₂ 媒質中で接触するのを抑え、連鎖する粒子の割合を少なくしたところ、このモデルから求めた電磁気的特性の値に近づくことをすでに報告した⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

本研究では誘電率の小さい SiO₂ 媒質中でフェライト粒子を孤立分散させた複合磁性材料の電磁波吸収体を作製し評価を行った。ここで、粒子が孤立するというのは分散させた粒子が他の粒子と接触せずに存在していることを表している。Ni-Zn フェライトと SiO₂ を単に混合するだけでは、SiO₂ 媒質中に Ni-Zn フェライト粒子を孤立分散させるのは困難である。そこで、本研究ではメカニカルミリングを用いて Ni-Zn フェライト粒子表面に SiO₂ 超微細粉を付着させることにより SiO₂ 媒質中で Ni-Zn フェライト粒子を孤立分散させることを試みた。また、同じ手法を用い Ni-Zn フェライト媒質中で SiO₂ 粒子を孤立分散させることも試みた。

さらに、高周波化に対応する複合電磁波吸収体としてゴムや樹脂に磁性体を分散させたものも提案されており⁽⁸⁾⁽⁹⁾、本研究では誘電率の小さいポリスチレン中に、10 GHzにおいても高い透磁率を示す軟磁性体のパーマロイを分散させ、電磁波吸収体を作製し評価を行った。結果として Ni-Zn

* 同志社大学工学部
〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3
Faculty of Engineering, Doshisha University
1-3, Tatara Miyakodani, Kyotanabe 610-0321

フェライトと SiO_2 の複合体は、組成を変化させることなく 1 GHz 以下の周波数領域では整合厚は増加するものの、Ni-Zn フェライト単体と同程度の吸収帯域幅が得られた。さらに 1 GHz 以上の周波数帯域においても 99 %以上の電磁波のエネルギーが吸収されることが分かった。また、ポリスチレンにパーマロイを分散させた複合体は、数 GHz の周波数帯域で吸収を示した。

2. 実験方法

〈2・1〉 Ni-Zn フェライト, SiO_2 による吸収体の作製

Ni-Zn フェライト- SiO_2 複合体: Ni-Zn フェライトは平均粒径約 10 nm の Ni-Zn フェライト超微粒子 $\text{Ni}_{0.351}\text{Zn}_{0.637}\text{Fe}_{2.008}\text{O}_4$ (堺化学工業, FNZ-1) を用いた。 SiO_2 として、Ni-Zn フェライトを孤立分散させる試料には平均粒径約 7 nm の SiO_2 (日本アエロジル社製 AEROSIL380) を、 SiO_2 粒子を孤立分散させる試料には平均粒径約 200 μm の SiO_2 (ケイ砂, ナカライテスク社製) を用いた。Ni-Zn フェライトと SiO_2 の配合比はモル比で 3 : 7 になるようにし、電子天秤にて計量を行った。さらに焼結補助剤として B_2O_3 を 3 mass% 添加した。計量した試料をミリングボール (メノウ製, 直径 10 mm あるいは 15 mm) と共にミリングポット (メノウ製, 45 cc) に入れて、メカニカルミリング (Fritsch, p-7) を用いて回転速度 500~700 rpm (テーブルはポットと逆向きに回転するので相対回転速度は 1000~1400 rpm となる) で所定時間の混合を行い、それぞれの粒子表面にコーティングを行った。

メカニカルミリング法を用いて混合した試料粉末を加圧成形 (320 MPa) して直径 20 mm のペレットを作製し、空気雰囲気中で 1200°C, 2 時間の焼成を行い焼結体を得た。

〈2・2〉 パーマロイ, ポリスチレンによる吸収体の作製

ポリスチレン (ナカライテスク社製) をミリングボール (ナイロン製, 直径 15 mm) と共にミリングポット (ポリアセタール製, 45 cc) に入れて、メカニカルミリングを用いて回転速度 600 rpm で 1.5 時間粉砕を行う。粉砕したポリスチレンとパーマロイ (Ni-45 %, Fe-55 %) を体積比が 1 : 1 になるように電子天秤で計量を行う。計量した試料をメカニカルミリングで 10 分間混合を行い、混合した試料をホットプレートで加熱してポリスチレンを溶かす。その後自然冷却でポリスチレンを硬化させ成形体を得た。

〈2・3〉 評価方法 得られた試料をトロイダルコア状 (外径 : 約 7 mm, 内径 : 約 3 mm) に加工し、7 mm の同軸線路に隙間ができないように装荷した。試料表面と同軸管壁との接触を良くするためにトロイダルコアの内外側面に導電性ペースト (藤倉化成, D-500) を塗布した。ベクトルネットワークアナライザ (アジレントテクノロジー, 8722ES) を用いて Full-2-port 法により S パラメータの複素反射係数 S_{11} および複素透過係数 S_{21} を測定し、複素比誘電率、複素比透磁率およびリターンロスを出した⁽⁶⁾⁽⁷⁾。ここでリターンロス R は以下の式で表される。

$$R = 20 \log | \Gamma | \dots\dots\dots (1)$$

ただし Γ は試料前面における複素電圧反射係数である。

混合試料、試料表面の観察には全体的に焦点が合った画像が得られる光学顕微鏡 (NIKON ECLIPSE ME600 および All-in-Focus) および走査型電子顕微鏡 SEM (日立, S-2460N) を用いた。また、SEM とエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX) を組み合わせて試料表面の組成分析を行った。複合体の硬度はビッカース硬度計 (Shimadzu, HMV-2) を用いて測定を行った。硬度測定時の試験荷重は、980.7 mN, 荷重継続時間は 15 秒とした⁽⁶⁾。複合体の密度についてはアルキメデス法により密度の測定を行った。

3. 実験結果および考察

〈3・1〉 メカニカルミリングによる粒子の被覆 Fig. 1 (a) にメカニカルミリングを用いて Ni-Zn フェライト粒子表面に SiO_2 を被覆させた試料の光学顕微鏡写真を示す。光学顕微鏡の光源の当たり具合により Ni-Zn フェライトの茶色い部分も見られたが、Ni-Zn フェライトが固まっているところがなく均一に分散されており、また Ni-Zn フェライトの輪郭をはっきりと観察するのが困難なことから、Ni-Zn フェライトが SiO_2 粒子によって被覆されていることがわかる。

Fig. 1(b) にメカニカルミリングを用いて SiO_2 粒子表面に Ni-Zn フェライトを被覆させた試料の光学顕微鏡写真を示す。 SiO_2 粒子表面にフェライトが付着しており、フェライト粒子がコーティングされていることがわかった。

メカニカルミリングの回転速度を 500 rpm として SiO_2 粒子表面に Ni-Zn フェライトのコーティングを行った場合、直径 10 mm, 15 mm どちらのミリングボールを用いても、光学顕微鏡写真で SiO_2 粒子が観察された。これより SiO_2 粒子表面への Ni-Zn フェライトの被覆が十分に行われていないことが分かる。そこで十分に被覆を行うために回転速度を大きくする必要があるが、回転速度を大きくしすぎると、 SiO_2 粒子の粉砕が進み被覆が困難となる。したがって、以下では SiO_2 粒子表面への Ni-Zn フェライトの被覆が行われかつ SiO_2 粒子の粉砕を最小限に抑制するために、回転速度を 600 rpm と固定して試料の作製を行った。

直径 10 mm のミリングボールを用いて、混合時間を 1 分とした試料では SiO_2 粒子が観察されることから Ni-Zn フェライトによって十分に被覆が行われず、十分に被覆するために 2 分以上の混合が必要となることが分かった。しかし、

Fig. 1. Optical micrograph of Ni-Zn ferrite-30 mol% and SiO_2 -70 mol% milled by mechanical milling method. (a) Isolated ferrite (b) Isolated SiO_2 .

直径 15 mm のミリングボールを用いて混合を行った際には 1 分間の混合においても Ni-Zn フェライト超微粒子による表面被覆が十分に行われていることがわかった。以上の結果より、メカニカルミリングを用い、適切な回転速度やミリングボールの大きさを選択することで、フェライト粒子表面もしくは SiO₂ 粒子表面へのコーティングが可能であることがわかった。

Fig. 2 に Ni-Zn フェライトを孤立分散させた試料を焼成した複合体表面の光学顕微鏡写真を示す。湿式混合して作製した複合体において Ni-Zn フェライト粒子が連鎖していることがわかる。しかし、メカニカルミリングを用いて作製した複合体においては Ni-Zn フェライトの連鎖が見られないことから、メカニカルミリングによって Ni-Zn フェライト粒子が SiO₂ で表面コーティングされたことがわかる。Table 1 に各試料の密度および硬度を示す。メカニカルミリングを用いて作製した複合体の密度は湿式混合して作製した試料に比べ小さいが、硬度は約 12 GPa と非常に大きな値を示した。市販の電磁波吸収用の Ni-Zn フェライトタイルの硬度は約 7 GPa である。また、今回用いた SiO₂ 超微細粉のみをメカニカルミリングで混合し、他の試料と同条件で焼結させた試料の密度および硬度は非常に小さくなった。SiO₂ のみの焼結体には細かな隙間があり、SiO₂ 粒子単体での焼結よりも Ni-Zn フェライト超微粒子と混合することで、緻密で実

用的な硬度を有する複合体の作製が可能であることが示された。

Fig. 3 に直径 15 mm のミリングボールを用いて 1 分間混合し SiO₂ を孤立分散させた試料表面を SEM で観察した様子、および組成分析の結果を示す。Fig. 3 (a) より粒子同士が接触せずに孤立していることが分かる。さらに Fig. 3 (b) の組成分析より孤立している粒子が Si であることが示され、確かに SiO₂ が Ni-Zn フェライト中で孤立していることがわかった。また、直径 10 mm, 15 mm のミリングボールを用いて混合した試料で作製した焼結体の表面を光学顕微鏡写真で観察し比較すると、どちらの場合も粉碎により生じたと考えられる微細な SiO₂ 粒子が Ni-Zn フェライト媒質中に発生していることがわかった。15 mm のミリングボールを用いた試料では、2 分、3 分と混合時間が長くなっても SiO₂ 粒子の全体的な粉碎は 10 mm のものと比べて緩やかであった。これよりメカニカルミリングで直径 15 mm のミリングボールを使用し、短時間の混合を行うことで SiO₂ 粒子の孤立する度合いが大きくなることが分かった。

〈3・2〉 メカニカルミリングを用いて作製した複合体の複素比透磁率、複素比誘電率および電磁波吸収特性 Fig. 4, Fig. 5 に SiO₂ 媒質中で Ni-Zn フェライトを孤立分散させた試料の複素比透磁率、複素比誘電率を示す。複素比透磁

Fig. 2. Optical micrograph of sintered Ni-Zn-ferrite-30 mol% and SiO₂-70 mol% mixed by (a) wet blending and (b) mechanical milling method. Ni-Zn-ferrite was isolated.

Table 1. Density and hardness of samples.

FNZ [mol%]	SiO ₂ [mol%]	Mixing method	Density [g/cm ³]	Hardness [GPa]
30	70	Wet blending	3.385	9.441
30	70	Mechanical milling	2.415	12.115
0	100	Mechanical milling	2.251	6.401

Fig. 3. (a) SEM image and (b) mapping by EDX for Si of sample. SiO₂ was isolated.

Fig. 4. Frequency dependences of (a) the real part and (b) the imaginary part of μ_r^* for composite materials made of Ni-Zn ferrite fine particles-30mol% and SiO₂-70mol% milled by mechanical milling; Plots show measured values and lines show calculated values.

Fig. 5. Frequency dependences of (a) the real part and (b) the imaginary part of ϵ_r^* for composite materials made of Ni-Zn ferrite fine particles-30mol% and SiO_2 -70mol% milled by mechanical milling; Plots show measured values and lines show calculated values.

率の値は実部、虚部共に Lichtenecker の対数混合則には従わず、孤立モデルより求めた周波数特性に非常に良く似た特性を示していることがわかった。この結果からも、 SiO_2 媒質中でフェライト粒子が孤立していると考えられる。なお、Lichtenecker の対数混合則および孤立モデルの複素比透磁率 μ_r^* をそれぞれ以下の(2)、(3)式より求めた⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。

$$\log \mu_r^*(\omega) = \delta_1 \log \mu_{1r}^*(\omega) + \delta_2 \log \mu_{2r}^*(\omega) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\mu_r^* = \mu_{2r}^* \left\{ \frac{(1-\delta)^2 + \delta^2(2-\delta) + \frac{\mu_{2r}^*}{\mu_{1r}^*} \delta(1-\delta)(2-\delta)}{\delta + \frac{\mu_{2r}^*}{\mu_{1r}^*} \delta(1-\delta)} \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\delta = 1 - \delta_2^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 μ_{1r} は孤立した物質、 μ_{2r} は周りの物質の透磁率、 δ_1 は孤立した物質、 δ_2 は周りの物質の体積混合率。

複素比誘電率の実部の値は、Fig. 5 より 1 GHz で約 6.4 であった。湿式混合で作製した複合体の実部の値は 10 前後であり、メカニカルミリングを用いて作製した複合体の実部の値は小さくなった。これは Table 1 で示したように、メカニカルミリングで作製した複合体の密度が大きく低下した

Fig. 6. Frequency dependence of the return loss for composite materials made of Ni-Zn ferrite-30 mol% and SiO_2 -70 mol% milled by mechanical milling method. Ni-Zn ferrite was isolated.

ためと考えられる。また、虚部の値は 1 GHz で約 1.5 と湿式混合で作製した複合体と同じ程度であり、孤立モデルから求めた周波数特性に似ていることがわかった。

Fig. 6 に、Figs. 4、5 で示した試料の電磁波吸収特性を示す。厚さ 8~15 mm で -20 dB 以下（電磁波のエネルギーの 99 % 以上）となった。また試料厚 11 mm で最大の吸収を示しており、このときの吸収の中心周波数は 1.93 GHz とフェライト単体に比べて整合厚が厚くなっているものの高周波側に移行することがわかった。さらにリターンロスが -20 dB 以下になる周波数の帯域幅は 560 MHz であり、この値を吸収中心周波数で割った規格化帯域幅は 29 % と、吸収中心周波数が GHz 帯にもかかわらず大きな値となった。

Ni-Zn フェライト媒質中で SiO_2 を孤立分散させた試料の複素比透磁率の周波数特性を Fig. 7 に示す。混合時間はともに 1 分間である。ミリングボールの直径 10 mm、15 mm で混合したものは共に複素比透磁率の実部、虚部とも高周波域では孤立モデルから求めた値に近づいているところもあるが、低周波領域では孤立モデルよりも、ほぼ Lichtenecker の対数混合則に従っていることが分かる。これは孤立モデルを考える際に用いたモデルの粒子配置が理想的なものであり⁽⁴⁾、実際に作製した試料では粒子の配列が無秩序になっているためと考えられる。しかし、配合比などを変化させて作製した試料を測定した結果、同じように低周波域では対数混合則、高周波側では孤立モデルに近づく傾向が見られた。これらのことから、複合体中では電磁波から見ると、周波数の低い、つまり波長の長い場合は粒子が孤立していても平均的に物質が混合されていると見なされ、複素比透磁率が対数混合則に従うと考えられる。一方、波長が短くなると、電磁波の進む経路が孤立モデルで示したようになり、孤立モデルに従うと考えられる。

Fig. 8 に、Fig. 7 で示した試料の電磁波吸収特性を示す。直径 10 mm のミリングボールを用いて作製した複合体のリターンロスは、どの周波数においても -10 dB 以下とならなかった。直径 15 mm のボールを用いて作製した試料は Fig. 7 に示すように、低周波領域において -20 dB 以下となることが分かった。これは SiO_2 粒子が孤立し、誘電率の値が低下

(a) Real part

(b) Imaginary part

Fig. 7. Frequency dependences of (a) the real part and (b) the imaginary part of μ^* for composite materials made of Ni-Zn ferrite fine particles-30 mol% and SiO₂-70 mol% milled by mechanical milling; Plots show measured values and lines show calculated values.

Fig. 8. Frequency dependence of the return loss for composite materials made of Ni-Zn ferrite-30 mol% and SiO₂ - 70 mol% milled by mechanical milling method using 15 mm-diameter-milling balls; SiO₂ was isolated.

したために吸収特性が改善されるからである。全体として測定結果は定性的にシミュレーションの結果に対応しているものと考えられる。

〈3・3〉 ポリスチレン中でのパーマロイ粒子の分散状態

Fig. 9 に粒状パーマロイを分散させた試料の表面写真を示す。今回の実験では、あらかじめポリスチレンを細かく粉砕してから磁性体粒子と混合し、試料の作製を行った。これは、パーマロイ粒子表面に粉砕したポリスチレン粒子

(a) Low-magnification

(b) High-magnification

Fig. 9. Optical micrographs of samples of grain-type permalloy-50 vol% and polystyrene-50 vol%.

(a) Low-magnification

(b) High-magnification

Fig. 10. Optical micrographs of samples of flake-type permalloy-50 vol% and polystyrene-50 vol%.

をコーティングし導電性のある磁性体粒子同士を絶縁すること、ポリスチレン中でパーマロイ粒子を均一に分散させることが目的である。Fig. 9 (a) に示すように低倍率で試料全体を観察すると、パーマロイ粒子は一樣に分散されていないことがわかった。これは粉砕したポリスチレン粒子の粒径がパーマロイの粒径より大きかったためだと考えられる。また、粉砕したポリスチレンの粒径が均一でなかったこともパーマロイ粒子が均一に分散しなかった要因と考えられる。しかし、(b)からわかるように、全てのパーマロイ粒子は連鎖しておらず、ポリスチレンを溶融した際、パーマロイ粒子の間にポリスチレンが入り込み粒子同士が絶縁されている部分も見られる。Fig. 10 にフレーク状パーマロイを分散させた試料の表面写真を示す。こちらも同様にパーマロイが均一に分散していなかったが、粒状パーマロイと同様に個々の粒子はある程度孤立していることが確認できた。また、パーマロイの形状は扁平状になっていた。これは、ポリスチレンとパーマロイを混合した際にフレーク状のパーマロイが粉砕されてこのような形になったものと考えられる。

〈3・4〉 ポリスチレンにパーマロイを混合した試料の複素比透磁率、複素比誘電率および電磁波吸収特性 Fig. 11, Fig. 12 に作製した試料の複素比透磁率、複素比誘電率の周波数特性を示す。パーマロイの混合量が同じ場合、Fig. 11 からわかるように、その形状が違っていても複素比透磁率の周波数特性は低周波側でほぼ一致することがわかった。〈3・3〉節で述べたようにフレーク状のパーマロイは粉砕されて扁平状になっていた。そのため粒状のパーマロイとの特性の違いが予想されたが、結果は周波数特性に大きな違いは見られなかった。これは、粒子が扁平状であっても、その粒子がポリスチレン内で無秩序に配列しているためだと考えられ、扁平状の粒子を規則正しく配列させれば

Fig. 11. Frequency dependences of (a) the real part and (b) the imaginary part of μ^* for composite materials made of permalloy-50 vol% and polystyrene-50 vol%.

Fig. 12. Frequency dependences of (a) the real part and (b) the imaginary part of ϵ^* for composite materials made of 50vol%-permalloy milled by mechanical milling.

周波数特性の変化も予想される。透磁率の実部は 100 MHz から 10 GHz の範囲でなだらかに低下しており、これに伴っ

Fig. 13. Frequency dependences of the return loss for composite materials made of permalloy-50 vol% milled by mechanical milling.

Table 2. Normalized -20 dB bandwidth and absorbing center frequency.

Grain shape permalloy			Flake shape permalloy		
Thickness [mm]	Center Frequency [GHz]	Nor. -20dB Bandwidth	Thickness [mm]	Center Frequency [GHz]	Nor. -20dB Bandwidth
3	—	—	3	7.9	0.11
4	4.6	0.16	4	5.4	0.08
5	3.6	0.13	5	3.7	0.16
6	2.9	0.01	6	3.0	0.11

て虚部も平坦な周波数特性を示している。Fig. 12 において、〈3・2〉節で述べたフェライト、SiO₂ 複合体の複素比誘電率と比較を行うと、誘電率の実部はほぼ一定であり、虚部の値は実部と比較して小さかった。誘電率の虚部は試料の導電率の増加に比例して大きくなることが知られている⁽⁴⁾。パーマロイは導電性を有する磁性体であり、磁性体粒子を 50 vol%混合すれば粒子同士の接触が生じ、導電性が増加することが予想される。しかし Fig. 12 (b)より、複合体の導電率は小さく、この結果からパーマロイ粒子はポリスチレンで覆われて絶縁されていると考えられ、粒子同士が孤立していることが示されている。

Fig. 13 に粒状、フレーク状のパーマロイを混合した試料の電磁波吸収特性、Table 2 に吸収中心周波数と規格化した -20 dB 帯域幅の値を示す。どちらの試料も厚さを 4～6 mm

の範囲で変化させると、3~8 GHz の範囲で吸収を起こすことが確認できた。これにより、厚さを変えるだけで吸収させたい電磁波の周波数を選択することが可能となる。また、規格化した-20 dB 吸収帯域幅も 10 %程度とこの周波数帯では大きくなっている。これは、実際の使用で劣化などにより吸収体の厚みが変化しても、吸収する周波数が大きく変化しないことを示しており、GHz 帯域の電磁波吸収体として良好な特性を持つものであることがわかった。

4. 結論

(1) メカニカルミリングを用いて混合することで SiO₂ 粒子、Ni-Zn フェライト粒子をそれぞれ Ni-Zn フェライト粒子、SiO₂ 粒子で被覆できることがわかった。

(2) Ni-Zn フェライト粒子が孤立した場合、複合体の複素比透磁率は孤立モデルより求めた周波数特性に似ていた。また、吸収特性は 2 GHz 付近を中心に-20 dB を超える吸収を起こすことがわかった。

(3) SiO₂ 粒子が孤立した場合、複合体の複素比透磁率は低周波側で対数混合則、高周波側で孤立モデルより求めた周波数特性に似ていた。

(4) ポリスチレンを粉砕しパーマロイ粒子と混合を行って試料を作製してもポリスチレン中にパーマロイ粒子を均一に分散させることはできなかった。しかし、個々のパーマロイ粒子は連鎖せずに孤立していることが確認できた。

(5) パーマロイ粒子の形状が違っていても複合体の複素比透磁率、複素比誘電率の周波数特性にはほとんど違いがなかった。作製した複合体は厚さ 3~6 mm で 3~8 GHz の電磁波が吸収可能であり、-20 dB 規格化帯域幅も 10 %程度と大きいものであることがわかった。

謝 辞

Ni-Zn フェライトの超微粒子を提供してくださった堺化学工業(株)に深く感謝いたします。本研究の一部は同志社大学ハイテクリサーチセンターのナノ構造ハイブリッドデバイス物性研究プロジェクト、フロンティア事業、京都府地域結集型共同研究事業の支援のもと遂行されました。感謝いたします。

(平成 18 年 6 月 19 日受付, 平成 19 年 3 月 13 日再受付)

文 献

- (1) Y. Naito, K. Suetake, E. Fujiwara, and M. Sato : "the Characteristic of the Ferrite Absorbing Wall", *IEICE Trans.*, Vol.52-B, pp.26-30 (1969) (in Japanese)
内藤喜之・末武国弘・藤原英二・佐藤正明 : 「フェライト吸収壁の電波吸収特性」, 信学論 B, **52-B**, pp.26-30 (1969)
- (2) Y. Kotsuka : "Ferrite Electromagnetic Wave Absorbers", *J. Magn. Soc. Jpn.*, Vol.21, pp.1159-1166 (1997) (in Japanese)
小塚洋司 : 「フェライト電波吸収体」, 応用磁気学誌, **21**, pp.1159-1166 (1997)
- (3) H. Ueno, T. Kondo, and S. Yoshikado : "Development and Evaluation of the Composite Electromagnetic Wave Absorbers Made of Composite Ferrite", *J. Magn. Soc. Jpn.*, Vol.22, pp.881-884 (1998) (in Japanese)

上野秀典・近藤隆俊・吉門進三 : 「複合電波吸収体材料の開発と評価」, 応用磁気学誌, **22**, pp.881-884 (1998)

- (4) T. Kondo and S. Yoshikado : "Electromagnetic Characteristics of a Ceramic Composite", *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.109, pp.326-331 (2001) (in Japanese)
近藤隆俊・吉門進三 : 「セラミックス複合体の電磁気的特性について」, *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, pp.326-331 (2001)
- (5) K. Lichtenecker and K. Rother : "die Herleitung des Logarithmischen Mischungsgesetzes aus Allgemeinen Prinzipien der Stationären Strömung", *Phys. Z.*, Vol.32, pp. 255-260 (1931)
- (6) H. Kusunoki, T. Kondo, and S. Yoshikado : "Improvement of the Electromagnetic Wave Absorbers of Ferrite-SiO₂ Composites and the Evaluation of the Incident Angle Characteristics", *T. IEE Japan*, Vol.122-A, No.5, pp.485-492 (2002-5) (in Japanese)
楠 祐樹・近藤隆俊・吉門進三 : 「フェライト・SiO₂ 複合電磁波吸収体の吸収特性の改善および斜め入射特性の評価」, 電学論 A, **122**, 5, pp.485-492 (2002-5)
- (7) H. Kusunoki, T. Kondo, K. Hiraki, K. Takada, and S. Yoshikado : "Grain-size Dependence of Absorption Characteristics of the Electromagnetic Wave Absorbers of Ferrite-SiO₂ Composites", *IEEJ Trans. FM*, Vol.123, No.2, pp.125-131 (2003-2) (in Japanese)
楠 祐樹・近藤隆俊・平木聖大・高田和志・吉門進三 : 「フェライト・SiO₂ 複合電磁波吸収体の吸収特性の粒径依存性」, 電学論 A, **123**, 2, pp.125-131 (2003-2)
- (8) Y. Naito and T. Mizumoto : "Effect of Doping Carbon in a Electromagnetic Wave Absorber, Rubber Ferrite", *IEICE Trans.*, Vol. 69-C, pp.257-261 (1986) (in Japanese)
内藤善之・水本哲弥 : 「電波吸収体ゴムフェライトへのカーボン添加効果」, 信学論 C, **69-C**, pp.257-261 (1986)
- (9) T. Nakamura, T. Tsutaoka, and K. Hatakeyama : "Frequency Dispersion of Permeability in Ferrite Composite Material", *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.138, pp.319-328 (1994)
- (10) M. Morita and Y. Konishi : "Estimation of the Effective Permeability of Magnetic Grains Scattered in a Nonmagnetic Medium", Technical Report of IEICE, Vol.MW97-80, pp.1-6 (1997) (in Japanese)
森田義満・小西良弘 : 「粒状磁性分散体の等価透磁率の評価」, 信学技法, Vol.MW97-80, No.288, pp.1-6 (1997)

堺 健 司 (学生員) 1981 年 5 月 25 日生まれ。2007 年 4 月同志社大学大学院工学研究科電気工学専攻博士後期課程入学。現在に至る。

平 木 聖 大 (非会員) 1979 年 4 月 2 日生まれ。2003 年 4 月同志社大学大学院工学研究科 電気工学専攻博士前期課程入学。現在に至る。

吉 門 進 三 (正員) 1952 年 11 月 13 日生まれ。1978 年 3 月電気通信大学大学院電気通信学研究科修士課程修了。1982 年 4 月同志社大学工学部助手。助教授を経て 1995 年教授。現在に至る。主として、電気電子材料工学に関する研究に従事。日本物理学会、応用物理学会、電子情報通信学会会員。博士(工学)。