Fe-SiO₂ ナノグラニューラー粒子の電磁波吸収特性に及ぼす微細組織の影響

藤 枝 正 池 田 伸 三 鈴 木 修 一 日 高 貴 志 夫 林 原 光 男

株式会社日立製作所日立研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 12 (2002), pp. 1345-1349
© 2002 The Japan Institute of Metals

The Effect of the Microstructure on the Microwave Absorption Properties of Fe-SiO₂ Nanogranular Powder

Tadashi Fujieda, Shinzo Ikeda, Shuichi Suzuki, Kishio Hidaka and Mituo Hayashibara

Hitachi, Ltd., Hitachi Research Laboratory, Hitachi 319-1292

Nano-sized processing is reported to realize distinctive features in physical properties. We found a remarkable microwave absorption property caused by the increase of permeability and permittivity when nanogranulating ferromagnetic metals (Fe) and high electrical resistance ceramics (SiO₂) in the frequency range of GHz. In this paper, we report the microwave absorption properties is effected by the dispersion state of Si-oxides in Fe-SiO₂ nanogranular powder and the improvement of the microwave absorption properties by nanocompositing Fe and SiO₂ is caused by the diffusion between Fe nanocrystal grains and amorphous Si-oxides in MA process.

(Received July 26, 2002; Accepted October 16, 2002)

Keywords: nanogranular, ferromagnetic, high electrical resistance, permeability, permittivity, microwave absorption

1. 緒 言

近年の情報通信機器の急速な高速化，高密度化に伴い，ITS (Intelligent Transport System)，次世代マルチメディア移動通信(MMAC)，無線 LAN をはじめとする GHz 帯域の電磁波の利用が拡大すると予想される¹⁾。このような電磁環境の中，電磁波干渉問題が深刻化してきている。その有効な解決手段の一つとして，電磁波吸収材料が注目されているが，施工性，設置スペース等の問題から，従来の電磁波吸収材料よりも薄く，高性能な電磁波吸収材料の登場が望まれている。

一般に，電磁波吸収材料の薄型化を図るには，複素比透磁率，複素比誘電率のバランスを制御しながら，それらを増大させることが必要である。従来より GHz 帯域の電磁波吸収材料として高電気抵抗率のスピンル型フェライトが用いられてきたが，その複素比透磁率は Snoek の限界則に従うため，高周波領域において大きな複素比透磁率は望めない。また，複素比誘電率は周波数に依らず一定値を示すが，その値は小さい。この点に関し，スピンスプレーフェライトめっき法により作製した Ni-Zn フェライト膜が Snoek の限界則を大きく越え，数 100 MHz～数 GHz において，大きな複素比透磁率(虚数部)が得られたという報告がある²⁾。また，M 型六方晶フェライトにおいて，Fe の一部を Ti, Mn で置換することにより異方性磁界を制御した M 型バリウムフェライト焼結体が GHz 帯の電磁波吸収体として有望であるとの報告

もなされている³⁾。

一方，軟磁性金属は電気抵抗率が小さいが，磁化はフェライトの 2～3 倍程度大きいので，渦電流の発生を抑制できれば，フェライトを凌駕する複素比透磁率が期待できる。さらに，大きな複素比誘電率も期待できるが，電気抵抗率を適切に制御できなければ，複素比誘電率の虚数部が必要以上に大きくなるため，インピーダンス整合が崩れ，電磁波吸収体の設計が困難になる。この点に関し，表皮深さ程度の厚さと大きなアスペクト比を有する扁平状軟磁性金属粒子を絶縁性ゴムシート中に面内配向させることにより，100 MHz～数 GHz で複素比透磁率(虚数部)が大きい電磁波吸収シートが開発されている。これは，渦電流低減効果と形状磁気異方性付与によるものと理解されている^{4,5)}。また，軟磁性金属と高電気抵抗率セラミックスから構成されるグラニューラー薄膜が，数 10 MHz～数 GHz にわたり，大きな複素比透磁率を有することから，電子デバイス内部における伝導ノイズ抑制対策に有効であると報告されている^{6,7)}。筆者らは上記のようなシートタイプ，あるいは薄膜タイプ以外に，施工性の良い塗料タイプあるいは様々な形状を有する射出成型体タイプの電磁波吸収体を視野に入れ，バインダー樹脂との混練性や射出成型性等の製造性の観点から扁平状粒子ではなく，球状粒子を使用して GHz 帯域における吸収特性に優れた電磁波吸収体を開発することを目的とした。そこで，我々は軟磁性金属の高電気抵抗率化による GHz 帯域での高透磁率化を図るべく，軟磁性金属と高電気抵抗率セラミックスをナノレベルで複合化したナノグラニューラー粒子を電磁波吸収材料として

適用することを考え、このナノグラニューラー化によって電磁波吸収特性が大幅に向上することを報告している^{8,9)}。本研究では電磁波吸収特性に及ぼす微細組織の影響およびナノグラニューラー化による電磁波吸収特性向上のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

出発原料として純度 3N、粒径 1~5 μm のカルボニル鉄粒子および純度 2N、粒径 0.3 μm の熔融シリカ粒子(SiO_2)を用いた。これらを所定量配合した混合粒子を SUS 製ボール(直径: 9.5 mm)とともに SUS 製ポットに Ar 雰囲気中で封入し、遊星ボールミル(Fritsh P5)によりメカニカルアロイング(以下、MA とする)処理した。なお、MA 条件は回転数: 3.3 s^{-1} 、処理時間: 50 h、ボールと混合粉末の質量比(B/P): 10~80 とした。一方、ナノグラニューラー化の効果を明らかにするための比較材料として、メカニカルミリング(以下、MM とする)処理したカルボニル鉄粒子と粒径 0.3 μm の SiO_2 粒子との単純混合粒子を用いた。MA 処理粒子および単純混合粒子には、 300°C -1 h の真空中熱処理(真空度: $\leq 1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)を施した。また、分級により MA 処理粒子および MM 処理したカルボニル鉄粒子の粒径を 10~20 μm に統一した。なお、これらの粒子形状は球状に近く、ほとんど差がないことを SEM 観察により確認している。これらの粒子とアクリル系樹脂とを体積比にして 55:45 の割合で混練した後、ホットプレスによりシート化し、ドーナツ形状(外径: 7.00 mm, 内径: 3.04 mm)に打抜き加工したものを特性評価試料とした。なお、ホットプレス条件は、温度: 150°C 、加圧力: 650~700 kgf/cm^2 、保持時間: 15 min とした。この試料を同軸導波管内に隙間なく設置し、ネットワークアナライザー(HP8510C)を用いて、0.1~18 GHz の周波数帯域における反射係数、透過係数を測定し、ニコルソーンロス法¹⁰⁾により複素比透磁率($\mu_r = \mu'_r + j\mu''_r$)、複素比誘電率($\epsilon_r = \epsilon'_r + j\epsilon''_r$)を算出した。また、電磁波吸収特性として、試料終

端を導電面に短絡した場合のリターンロスおよび試料終端を開放した場合の電磁波吸収率(=100-反射率-透過率【%】)を求めた。なお、試料厚さを变化させた場合のリターンロスは、測定した複素比透磁率、複素比誘電率より次式を用いて算出した¹¹⁾。

$$\text{Return Loss} = 20 \log |(Z_{\text{in}} - Z_0) / (Z_{\text{in}} + Z_0)| \quad (1)$$

$$Z_{\text{in}} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{0.5} \tan h \{j(2\pi/c)ft(\mu_r / \epsilon_r)^{0.5}\} \quad (2)$$

ただし、 c は光速、 f は電磁波の周波数、 t は電磁波吸収体の厚さ、 Z_{in} は電磁波吸収体の特性インピーダンス、 Z_0 は自由空間のインピーダンスである。

ナノグラニューラー粒子の微細組織観察および組成分析は、FIB 加工により TEM 観察用薄膜サンプルを作製し、FE-TEM/EDX により行った。各構成元素の結合状態は X 線光電子分光法(XPS)、磁気特性は超伝導量子干渉計(SQUID)および振動型磁力計(VSM)によりそれぞれ調べた。

3. 結果および考察

3.1 Fe-SiO₂ ナノグラニューラー粒子の微細組織

Fig. 1 は MA 条件のうち、特にボールと混合粉末の質量比(B/P)を变化させて作製した Fe-SiO₂ ナノグラニューラー粒子の高分解能 TEM 写真である。Fig. 1(a)は B/P=80 で MA した場合であるが、結晶粒径が 10~20 nm であるナノ結晶粒の周囲を非晶質相が取囲んだ、いわゆるナノグラニューラー組織を呈していた。また、TEM/EDX 分析によりナノ結晶粒は Fe リッチであり、非晶質相は Si リッチな酸化物であることがわかった。さらに、ナノ結晶粒、非晶質相からそれぞれ Si (10 at%), Fe (6.4 at%) も検出された。TEM/EDX 分析に際しては、非常に薄い部分に、直径約 1 nm に絞った電子線を照射し、出来る限りそれぞれの照射領域からのみの情報を検出するように留意した。しかし、試料厚さ方向の情報や粒界は非常に狭いために、粒内の情報の一部を含んでいた可能性があり、ナノ結晶粒および非晶質相中の Si, Fe の存在については断言できない⁸⁾。

Fig. 1 TEM Images of Fe-SiO₂ nanogranular powder. (a) MA-treated (B/P=80, 50 h) and annealed (500°C -1 h) Fe-50 vol%SiO₂ powder, (b) MA-treated (B/P=10, 100 h) and annealed (500°C -1 h) Fe-30 vol%SiO₂ powder.

一方, Fig. 1(b)は B/P=10 で MA した場合である. 大部分は Fig. 1(a)で見られるようなナノグラニューラー組織を呈していたが, 部分的に長径が 100 nm 以上もあるような非晶質相が不均一に分散していた. このことから, B/P 値は非晶質相の大きさや分布状態に大きな影響を与えることがわかった.

次に TEM/EDX 分析ではっきりしなかった, Fe リッチなナノ結晶粒中の Si の存在, および Si リッチな酸化物相中の Fe の存在を確認するために, XPS により Fe-30 vol% SiO₂ ナノグラニューラー粒子 (B/P=80) の Fe, Si, O の結合状態について調べた. Fig. 2(a)は Si2p 狭域光電子スペクトルであり, リファレンスとして Fe-6.5 wt% Si 合金粒子および Fe 粒子と SiO₂ 粒子との単純混合粒子の結果も合わせて示してある. 単純混合粒子の場合, 金属 (Fe, Ni)-Si の結合エネルギーに相当する $157.7 \times 10^{-19} - 159.4 \times 10^{-19}$ J のエネルギー幅にピークは認められなかったが, ナノグラニューラー粒子に関しては小さなピークが認められた. また, SiO₂ の結合エネルギーに相当する $165.0 \times 10^{-19} - 166.6 \times 10^{-19}$ J のエネルギー幅に単純混合粒子の場合は, ピークが認められたが, ナノグラニューラー粒子の場合はこのエネルギー幅よりも低エネルギー側にピークシフトしていた. これは Fe-Si-O つまりシリケートの存在を示唆するものである. また, Fig. 2(b)は O1s 狭域光電子スペクトルであるが, ナノグラニューラー粒子の場合は SiO₂ の結合エネルギーに相当する 852.8

$\times 10^{-19} - 855.1 \times 10^{-19}$ J のエネルギー幅よりも低エネルギー側にピークシフトしており, Fig. 2(a)と同様, シリケートの存在を示唆する結果となった.

さらに, この点に関して磁気特性の観点から調べてみた. Fig. 3 に Fe-30 vol% SiO₂ ナノグラニューラー粒子の磁化の温度依存性を示す. 測定方法としては零磁場中で 5 K まで冷却した後, 500e という弱磁場中で 300 K まで一旦昇温した後, 再び 5 K まで降温した時の磁化変化を SQUID により測定した. 零磁場中で 5 K まで冷却した場合, 磁化の急激な減少が認められ, その後の昇温/降温過程ではヒステリシスが認められた. これらの現象は, スピンクラスターガラスあるいはミクト磁性クラスターの存在を示唆するものであり¹²⁾, 非磁性の Si 酸化物中に微量の磁性元素, つまり Fe が存在することを示唆している.

これらの結果から, MA により Fe ナノ結晶粒中に Si が拡散, Si 酸化物相中に Fe が拡散する相互拡散が生じた結果, Fe-30 vol% SiO₂ ナノグラニューラー粒子は, Fe-(Si) ナノ結晶粒/(Fe)-Si-O 非晶質粒界相から構成されていることがわかった.

2. 高周波電磁気特性に及ぼす微細組織の影響

Fe-30 vol% SiO₂ ナノグラニューラー粒子における複素比透磁率の周波数特性に及ぼす微細組織の影響について検討した. Fig. 4 は B/P=20, 80 の条件でそれぞれ MA したナノグラニューラー粒子と比較材である単純混合粒子の複素比透磁率の周波数特性である. B/P=80 における虚数部 (μ'') のピーク位置は単純混合の 1 GHz 程度に比べ, 6 GHz とかなり高周波側にシフトしていた. それに伴い 1 GHz 以上では単純混合に比べ, 実数部 (μ'), 虚数部 (μ'') ともに高い値を示した. しかし, B/P=20 における μ'' のピーク位置は単純混合とほぼ同じであった. μ'' のピーク周波数は渦電流損失, 自然共鳴による磁気損失が生じる周波数で決定され则认为される. 従って μ'' のピーク周波数は電気抵抗率と磁気異方性の大きさに依存する. 電気抵抗率は単純混合 $\leq$ (B/P=20) < (B/P=80) の順に高くなっていると考えられる. この理由としては, (1) Si 酸化物からなる非晶質相がより均一に Fe ナ

Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of Fe-30 vol% SiO₂ powder. (a) Si 2p photoelectron peak intensity, (b) O1s photoelectron peak intensity.

Fig. 3 Dependence of the temperature on the magnetization of Fe-30 vol% SiO₂ nanogranular powder.

Fig. 4 Changes of the complex relative-permeability in the frequency range from 0.1 GHz to 18 GHz for the polymer compounds containing 55 vol%Fe-30 vol%SiO₂ powder.

Fig. 5 Dependence of the angle on the magnetization of the polymer compounds containing 55 vol%Fe-30 vol%SiO₂ powder.

ノ結晶粒間に存在するほど、電気的パスが分断され、表皮深さよりもはるかに小さい Fe ナノ結晶粒が電気的に孤立した状態にあるため電気抵抗率が向上する、(2) Fe ナノ結晶粒中に Si が拡散することにより、Fe ナノ結晶粒自体の電気抵抗率が向上することが考えられる。

また、ナノグラニューラー化の磁気異方性への影響について調べた。Fig. 5 は単純混合粒子およびナノグラニューラー粒子 (B/P=80) と樹脂との複合シートにおける磁化の角度依存性を調べた結果である。10Oe の外部磁化を印加した状態で、円盤状のシートを回転させた時の磁化の角度依存性を VSM により測定した。ナノグラニューラー粒子の場合、単純混合粒子に比べ、磁化の角度依存性が大きいことがわかった。しかし、粉末のみを円柱状のプラスチック容器に充填した状態で同様な測定をした場合には、Fig. 5 に示したような磁化の角度依存性が認められなかった。このことから樹脂と複合化する際に行ったプレス加工に起因する残留応力が磁気異方性の誘起に関係しているものと推察される。ナノグラニューラー化したものは Si 酸化物中に Fe が混入しているため、この酸化物相の磁歪が大きく、応力の影響を非常に受けやすくなっており、磁気弾性効果による磁気異方性が誘起されたものと考えられる。B/P=80 における μ'' のピーク周波数が高周波側へシフトした一因として、磁気異方性が付与されたことが考えられる。しかし B/P=20 の場合、Fig. 4 で示したように μ'' のピーク周波数が単純混合とほとんど変わらなかったことから、このような磁気異方性は誘起されなかったと考え

Fig. 6 Changes of the complex relative-permittivity in the frequency range from 0.1 GHz to 18 GHz for the polymer compounds containing 55 vol%Fe-30 vol%SiO₂ powder.

る。これは磁歪の大きい Si-(Fe)酸化物が不均一に存在していたため、このような現象が現れなかったのではないかと現在のところ推測している。

ここで、 μ'' のピーク位置がほぼ同じであった単純混合と B/P=20 の μ'_r , μ''_r の大きさを比較すると、1 GHz 以下ではともに B/P=20 の方が高い値を示した。この原因としては Fe ナノ結晶粒中への Si の拡散によって、Fe の磁歪が低減したことが一因であると推察される。また、B/P=80 の場合、非磁性酸化物が Fe-(Si) ナノ結晶粒間を完全に分断しているとすれば、Fe-(Si) ナノ結晶粒が磁氣的に孤立した状態に近くなり、複素比透磁率が低減すると考えられるが、むしろ複素比透磁率の増加傾向が認められた。これは上記理由により Fe の磁歪が低減したことで、Si 酸化物粒界相中への Fe の拡散によって粒界相が弱い強磁性を有し、Fe 結晶粒子間の強磁性的交換結合作用力が向上したためと推察される。

次に、Fe-30 vol%SiO₂ ナノグラニューラー粒子における複素比誘電率の周波数特性に及ぼす微細組織の影響について検討した結果を Fig. 6 に示す。ナノグラニューラー化により単純混合に比べ、複素比誘電率が大幅に増大した。この原因は Fe 粒子と SiO₂ 粒子の複合化による見かけの導電性粒子体積の増大に起因しているものと考えられる⁸⁾。ところが、B/P=20 と B/P=80 を比較した場合、実数部 (ϵ'_r) はほぼ同じであるのに対し、B/P=20 の虚数部 (ϵ''_r) は B/P=80 に比べ、2 倍程度大きい。 ϵ''_r は導電率と比例関係にあることが知られているが¹³⁾、B/P=20 の場合、大きな Si 酸化物が不均一分散しており、Fe ナノ結晶粒子間の電気的パスが完全に分断されていないため電気抵抗率の向上が余り図られず、 ϵ''_r が大きくなったものと考えられる。

3. 電磁波吸収特性に及ぼす微細組織の影響

Fig. 7 に電磁波吸収特性に及ぼす微細組織の影響について検討した結果を示す。Fig. 7(a) は厚さを変化させて、ピーク周波数を 5.5 GHz に一致させた場合のリターンロスの比較である。B/P=80 は単純混合に比べ、1/2 の厚さで同等のリターンロスが得られた。これは、5.5 GHz における複素比透磁率と複素比誘電率とがバランスを保ちながら、これら両方が増大したことに起因すると考えられる。しかし、B/P=20 は単純混合に比べ、リターンロスが低減している。B/

Fig. 7 (a) Simulated curves of the return loss and (b) Experimentally observed curves of the absorption ratio in the frequency range of 0.1 GHz to 18 GHz for the polymer compounds containing 55 vol%Fe-30 vol%SiO₂ powder.

P=20 は 5.5 GHz における複素比透磁率の増大が図られないにも関わらず、複素比誘電率のみが大幅に増大したためと考えられる。このような条件では、式(1),(2)に示したように、複素比透磁率と複素比誘電率のバランスが崩れてしまい、 Z_{in} と Z_0 のミスマッチが大きくなり、電磁波吸収体表面での電磁波の反射が増大する。また、Fig. 7(b)はほぼ同じ厚さにおける電磁波吸収率の周波数特性の比較である。B/P=80 は単純混合に比べ、測定周波数全域で電磁波吸収率の向上が認められ、10 GHz 近傍では最大約 2 倍の向上が認められた。一方、B/P=20 は B/P=80 ほど電磁波吸収率の向上は大きくないが、3 GHz 以下の低周波数領域において、B/P=80 よりも高い電磁波吸収率を示した。これは Fig. 4 に示したように、低周波数領域における μ_r'' がより大きかったことに起因しているものと考えられる。

4. 結 言

Fe-SiO₂ ナノグラニューラー粒子における電磁波吸収特性に及ぼす微細組織の影響およびナノグラニューラー化による電磁波吸収特性向上のメカニズムについて検討した結果、以下の知見を得た。

(1) Si 酸化物非晶質相の分散状態により、 μ_r'' のピーク周波数および ϵ_r'' の値が大きく変化し、電磁波吸収特性に大きな影響を与えた。

(2) Fe-SiO₂ ナノグラニューラー粒子は単純に Fe ナノ結晶粒と SiO₂ 非晶質粒界から構成されているのではなく、Fe ナノ結晶粒/SiO₂ 非晶質相間で相互拡散が生じた結果、Fe-(Si) ナノ結晶粒/(Fe)-Si-O 非晶質粒界から構成されていた。このことが軟磁気特性の改善、磁気異方性の誘起に寄与し、高周波帯域における電磁波吸収特性を向上させた主要因であると考えられる。

文 献

- 1) TORAY Research Center: Denjiha Shild Zairyo no Genjyo to Syorai (1997).
- 2) N. Matsushita, C. P. Chong, T. Mizutani and M. Abe: Nihon Oyo Jiki Gakkaishi **26**(2002) 475-478.
- 3) S. Sugimoto, K. Okayama, S. Kondo, H. Ota, David Book, T. Kagotani and M. Homma: Mater. Trans., JIM **39**(1998) 1080-1083.
- 4) S. Yoshida, M. Sato, E. Sugawara and Y. Shimada: J. Appl. Phys. **85**(1999) 4635-4636.
- 5) A. Saitou, M. Ogawa, K. Tutui, H. Endou and S. Yahagi: Mater. Japan **38**(1999) 46-48.
- 6) T. Itou, Y. Kamo, S. Kikuchi and Y. Shimada: Nihon Oyoujiki Nihon Oyo Jiki Gakkaishi **26**(2002) 501-504.
- 7) S. Yoshida, Y. Ono, S. Andou, S. Ohnuma, M. Yamaguchi and Y. Shimada: Nihon Oyo Jiki Gakkaishi Kenkyukai Shiryou **123**(2002) 89-94.
- 8) T. Fujieda, S. Ikeda, S. Suzuki, T. Abe and Y. Aono: Nihon Kinzoku Gakkaishi **66**(2002) 135-138.
- 9) T. Fujieda: EMC **169**(2002. 5) 19-25.
- 10) A. M. Nicolson and G. F. Ross: IEEE Trans. Inst. Meas. **19**(1970) 377-382.
- 11) Y. Shimizu: Denjiha no Kyusyu to Syahei, (Nikkei Gijyutu Tosyo, Tokyo, 1989) pp. 135-138.
- 12) R. Okano, K. Hono, K. Takanashi, H. Fujimori and T. Saurai: J. Appl. Phys. **77**(1995), 5843.
- 13) M. Matumoto and Y. Miyata: Nihon Oyo Jiki Gakkai **22**(1998) 885-888.