

[研究ノート]

異方的形状金属粒子を含む複合材料の電波反射・透過特性評価

¹笠置 映寛 ²合田 和矢 ³山本 真一郎

¹山陽小野田市立山口東京理科大学共通教育センター

²山陽小野田市立山口東京理科大学工学部電気工学科

³兵庫県立大学大学院工学研究科

Evaluation of Radio Wave Reflection/Transmission Characteristics of Metal Granular Composite Materials Containing Anisotropic Shape Particles

¹Teruhiro KASAGI, ²Kazuya GODA, ³Shinichiro YAMAMOTO

¹Center for Liberal Arts and Sciences, Sanyo-Onoda City University

²Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University

³Graduate School of Engineering, University of Hyogo

Abstract

We evaluated the reflection and transmission characteristics in the microwave region of metal granular composite materials containing flaky Cu particles, flaky Ag-coated Cu particles, and acicular FeCo nanoparticles as anisotropic shape particles. In the flaky Cu particle composite and the flaky Ag-coated Cu particle composite, a significant jump of the ac conductivity σ with the particle content was observed at the percolation threshold ϕ_c at 4 and 3 vol.%, respectively; the σ of composites with particle content above ϕ_c showed a value above 10^{-1} S/cm. The 6 vol.% flaky Ag-coated Cu particle composite exhibited metallic reflection and transmission properties. On the other hand, the 6 vol.% flaky Cu particle composite showed a tendency for the transmission coefficient to decrease and the reflection coefficient to increase with increasing frequency. For the acicular FeCo nanoparticle composites, the electrical conductivity was low and the permeability was not affected by eddy currents even in the GHz range. The 49.9 vol.% acicular FeCo nanoparticle composite exhibited the frequency dispersion of permeability by magnetic resonance at several GHz, and the 10 vol.% composite showed slight absorption above 10 GHz.

Key words: Metal granular composite, Anisotropic shape particle, Reflection coefficient, Transmission coefficient

キーワード: 金属粒子複合材料, 異方的形状粒子, 反射係数, 透過係数

1. はじめに

近年、情報通信技術の急速な発展に伴い、電磁波障害を低減するための電磁環境対策材(電波吸収体、電磁遮蔽材等)の重要性が高まっている¹⁾。筆者等はこれまで、マイクロ波・ミリ波帯で使用する電磁環境対策材への適用を目的に、金属粒子や磁性粒子を樹脂中に分散させた粒子分散複合材料の電磁気特性について検討してきた。粒子分散複合材料では、分散粒子の種類や濃度により電磁気特性の制御を行うが、分散粒子の形状やサイズも特性制御における重要なファクターである^{2,3)}。

金属粒子複合材料の導電性は、粒子濃度により大きく変化する。濃度が低い場合、金属粒子は絶縁体母材中で孤立しているため、材料全体としては絶縁体であるが、粒子濃度を増やしていくと、ある濃度以上で金属粒子同士の接触に伴う電気伝導経路が形成され(電氣的パーコレーション)、導電性が急激に高まる。それにより、複合材料は金属的電気特性を示すようになる⁴⁾。この金属粒子複合材料の導電性が大きく変わる濃度(パーコレーション濃度 ϕ_c)は粒子の形状にも依存し、粒子形状が異方的なほど複合材料の導電性は高くなる傾向にある⁵⁾。

磁性粒子複合材料の高周波透磁率は、ある周波数で磁性粒子において磁気共鳴が生じるため、透磁率は周波数に依存するようになる(透磁率の周波数分散)。電波吸収体では、このような特性を利用しているが、透磁率の周波数分散が生じる周波数は、複合材中の粒子の種類や濃度によって変化する。また、粒子の形状にも依存し、形状磁気異方性の効果によりその周波数は変化する⁶⁾。

本研究では、異方的形状金属粒子を含む複合材料の電磁環境対策材への適用に向けた基礎的検討として、粒子濃度が ϕ_c 近傍の扁平状Cu粒子複合材料、扁平状AgコートCu粒子複合材料の扁平状金属粒子複合材料と、磁性粒子複合材料である針状FeCoナノ粒子複合材料の電波反射・透過特性を評価した。また、これらの複合材料の導電率、比誘電率、比透磁率についても検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 異方的形状金属粒子複合材料の作製

異方的形状金属粒子として、扁平状Cu粒子、扁平状AgコートCu粒子(扁平状Cu粒子表面に銀をめっきした粒子)、及び針状FeCoナノ粒子を使用した。図1(a), (b)に扁平状Cu粒子、扁平状AgコートCu粒子のSEM写真を、図1(c)に針状FeCoナノ粒子のTEM写真をそれぞれ示す。扁平状Cu粒子は薄片状で、その粒径は10 μm 程度のものから、大

きいものは約100 μm 程のものも見られる。一方、粒子の厚みは約1 μm であった(図1(a)挿入図)。扁平状AgコートCu粒子の大きさ、及び形状は、扁平状Cu粒子と同様であった。針状FeCoナノ粒子は針状形状で、長さの平均は101.0 nm、太さの平均は21.5 nmである。

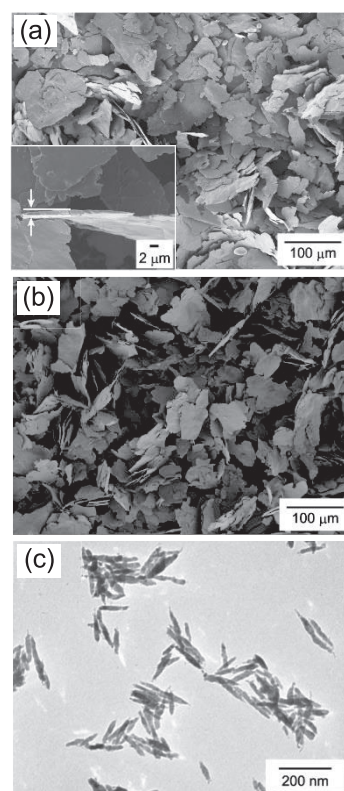


図1 (a) 扁平状 Cu粒子、
(b) 扁平状 Agコート Cu粒子の SEM 写真、
及び(c) 針状 FeCo ナノ粒子の TEM 写真

異方的形状金属粒子複合材料は、上記の金属粒子を樹脂中に分散させることにより作製した。比誘電率・比透磁率測定用複合材料について、扁平状Cu粒子・扁平状AgコートCu粒子複合材料(粒子濃度:~10 vol.%)は、金属粒子とPPS(ポリフェニレンサルファイド)樹脂の混合物を金型に入れ、300 $^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱溶融した後、プレス機で加圧(約600 MPa)しながら室温まで徐冷することにより作製した。針状FeCoナノ粒子複合材料(~50 vol.%)は、PC(ポリカーボネート)樹脂を使用し、同様の工程(加熱温度は230 $^{\circ}\text{C}$)により作製した。得られた複合材料の形状は、外径7 mm、内径3 mm、厚み約1 mmのトロイダル状である。また、これらの複合材料を板状に成形し、電気抵抗率測定用試料とした。電波反射・透過特性測定用複合材料について、金属粒子をシリコンポッティング材と混合し、真空ポンプを用いて脱気した後、金型へ流し込み、150 $^{\circ}\text{C}$ で30分間焼成、室温まで徐冷することにより作製した。作

製した複合材料は110×110 mm²のシート状で、厚みは、扁平状Cu粒子・扁平状AgコートCu粒子複合材料シートは0.5 mmと1 mmの2種類、針状FeCoナノ粒子複合材料シートは1 mmの1種類を作成した。また、粒子濃度は、扁平状Cu粒子・扁平状AgコートCu粒子複合材料シートは6 vol.%, 針状FeCoナノ粒子複合材料シートは8 vol.%と10 vol.%とした。

2.2 測定

複合材料の交流電気抵抗率 ρ の測定は、周波数範囲100 Hz~40 MHzで2端子法(HP4194A)により行った。比誘電率($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)、及び比透磁率($\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$)は、トロイダル状の試料を同軸管内に充填し、100 MHz~10 GHzの周波数範囲でSパラメータ(Agilent E5071C)を測定することにより求めた。複合材料シートの反射係数 Γ 、透過係数 T は自由空間法により測定した。測定周波数範囲について、反射係数測定は3~13 GHz、透過係数測定は1~18 GHzとした。図2に、反射係数・透過係数測定における測定試料の模式図を示す。扁平状Cu粒子・扁平状AgコートCu粒子複合材料シート(厚み $d = 0.5, 1$ mm)については、複合材料シート4枚をつなぎ合わせ(220×220 mm²)、アクリル板(厚み:2 mm)上に配置し(図2(a))、複合材料側から電波を入射させた場合の Γ と T を測定した。一方、針状FeCoナノ粒子複合材料シート(厚み $d = 1$ mm)については、複合材料シート4枚をつなぎ合わせたもの(220×220 mm²)を金属板上に配置し(図2(b))、複合材料側から電波を入射させたときの Γ を測定し、複合材料の電波吸収特性を評価した。

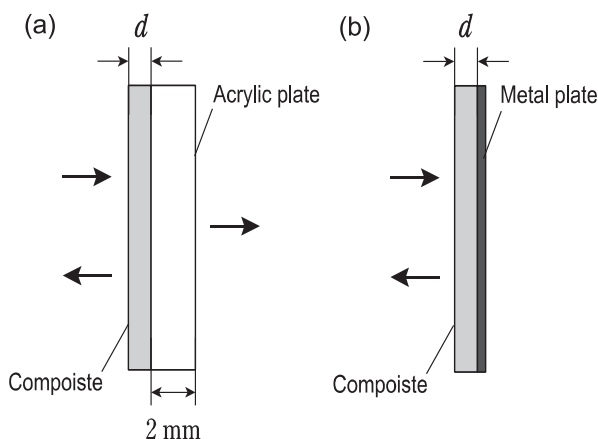


図2 反射係数、透過係数測定における測定試料
(a)扁平状Cu粒子・扁平状AgコートCu粒子複合材料シートとアクリル板の積層構造、
(b)針状FeCoナノ粒子複合材料シートと金属板の積層構造)の模式図

3. 異方的形状金属粒子複合材料の導電率, 比誘電率, 比透磁率

3.1 異方的形状金属粒子複合材料の導電率

図3に、扁平状Cu粒子複合材料、扁平状AgコートCu粒子複合材料、及び針状FeCoナノ粒子複合材料の10 kHzにおける導電率 $\sigma (=1/\rho)$ の粒子濃度依存を示す。扁平状Cu粒子複合材料について、低濃度複合材料では σ が 10^{-6} S/cmのオーダーの絶縁体であるが、粒子濃度 $\phi = 0.04$ (4 vol.%)付近で σ が急激に増加し 10^{-1} S/cmのオーダーとなっている。これより、扁平状Cu粒子複合材料のパーコレーション濃度 ϕ_c を0.04 (4 vol.%)とした。扁平状AgコートCu粒子複合材料の σ についても、 $\phi = 0.03$ (3 vol.%)付近で急激な増加が見られることから、この粒子濃度を ϕ_c とした。このように、いずれの扁平状金属粒子複合材料も、 ϕ_c が比較的低濃度に位置している。一方、針状FeCoナノ粒子複合材料については(図3挿入図)、 σ の急激な増加は見られず、 $\phi = 0.7$ (70 vol.%)においても σ は 10^{-3} S/cm程度であり、複合材料の導電性は低い。これはナノ粒子表面が酸化しているためであり、粒子間の接触抵抗が高いことに因る⁶⁾。

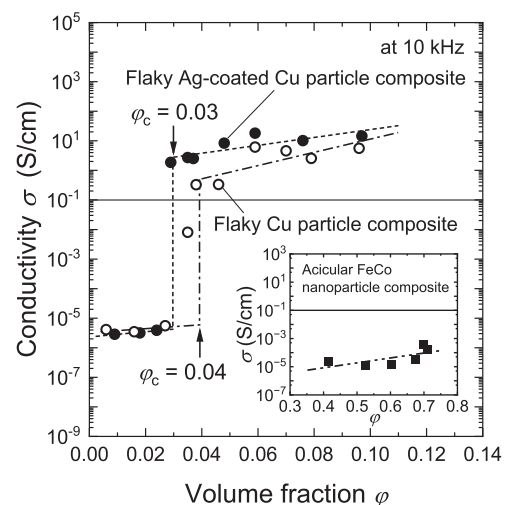


図3 異方的形状金属粒子複合材料の導電率 σ の粒子濃度依存

3.2 扁平状Cu粒子複合材料, 及び扁平状AgコートCu粒子複合材料の比誘電率

扁平状Cu粒子複合材料の比誘電率の実数部 ϵ_r' の周波数依存を図4(a)に示す。パーコレーション濃度 ϕ_c より低濃度の0.5, 2.7 vol.%複合材料の ϵ_r' は、測定周波数範囲においてほぼ一定の値を示している。 ϕ_c 付近の粒子濃度である4.5 vol.%複合材料については、 ϵ_r' は周波数に依存し、周波数の増加に伴って減少する傾向を示している。これらの複合材料の ϵ_r' は正の値を示し、粒子濃度の増加に伴って

ϵ_r' の値も増加している。このような傾向は、誘電体的な誘電率特性である。一方、5.7 vol.%複合材料の ϵ_r' は、低周波領域で負の値を持ち、特性周波数 f_0 (= 1.46 GHz)付近でその値が負から正へと変化するドルーデ型誘電率スペクトルを示している⁴⁾。このような ϵ_r' の周波数依存性は金属において見られ、5.7 vol.%複合材料は金属的性質を有していると考えられる。8.2, 9.6 vol.%複合材料の ϵ_r' もドルーデ型誘電率スペクトルを示し、 f_0 はいずれの複合材料も2 GHz付近に位置している。このように粒子濃度が増加すると f_0 は高周波側にシフトする傾向を示す。このような傾向は複合材料の導電性が高まることに起因する^{4,5)}。

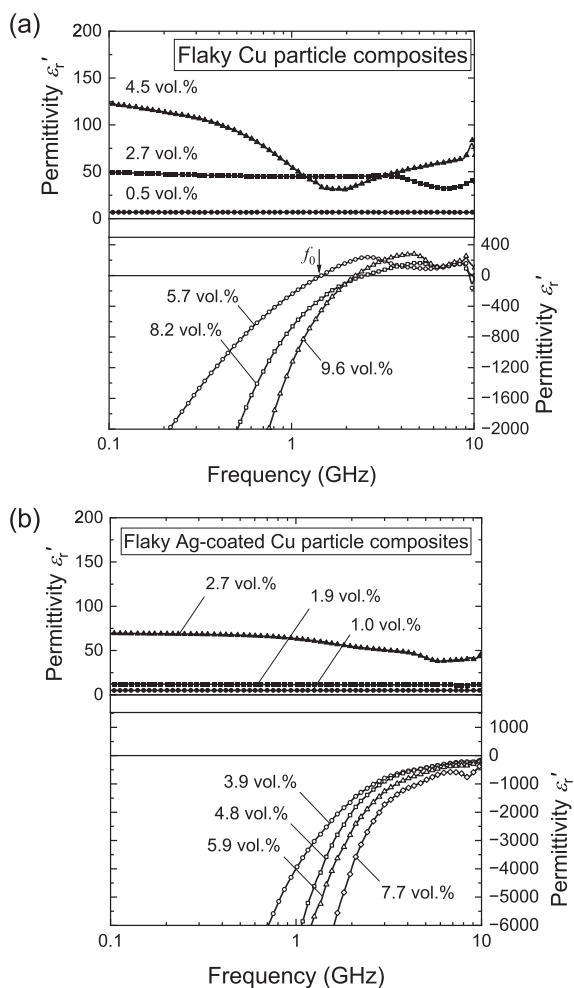


図4 (a)扁平状Cu粒子複合材料, 及び(b)扁平状AgコートCu粒子複合材料の比誘電率スペクトル

扁平状AgコートCu粒子複合材料についても、 ϕ_c 以下の複合材料については誘電体的な誘電率特性を示している。 ϕ_c を超える複合材料についてはドルーデ型誘電率スペクトルを示し、 f_0 は10 GHz以上となっている。そのため、 ϵ_r' の値は、測定周波数範囲で負となっている。

ϕ_c 以上の粒子を含む扁平状Cu粒子複合材料, 及び扁平

状AgコートCu粒子複合材料について、同程度の粒子濃度の複合材料の f_0 を比較すると、扁平状AgコートCu粒子複合材料の方が高い。また、導電率 σ の粒子濃度依存において(図3)、扁平状AgコートCu粒子複合材料の ϕ_c の方が、扁平状Cu粒子複合材料の ϕ_c より低く、また、同程度の粒子濃度の σ を比較すると、扁平状AgコートCu粒子複合材料の方が高くなる傾向にある。これらの傾向は、扁平状AgコートCu粒子複合材料の導電性が、扁平状Cu粒子複合材料よりも高いことを示唆している。この扁平状AgコートCu粒子複合材料の導電性の高さは、Cu粒子表面にめっきされたAgの寄与によるものと考えられる。

3.3 針状FeCoナノ粒子複合材料の比誘電率と比透磁率

図5(a)に針状FeCoナノ粒子複合材料の比誘電率スペクトルを示す。29.9 vol.%以下の複合材料について、実数部 ϵ_r' は測定周波数範囲でほぼ一定の値を示し、虚数部 ϵ_r'' は、ほぼ0を示している。49.9 vol.%複合材料の ϵ_r' は、周波数

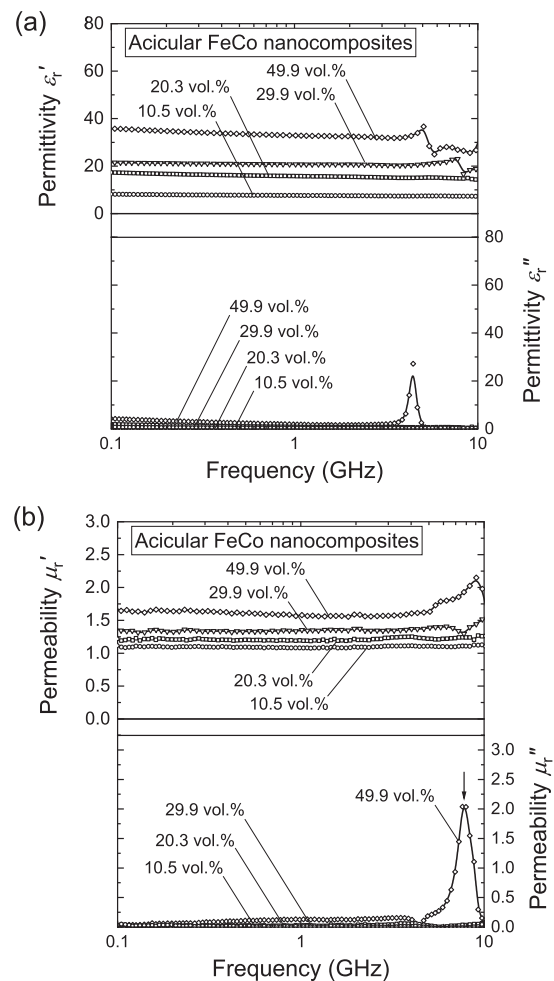


図5 針状FeCo ナノ粒子複合材料の(a)比誘電率スペクトル, 及び (b)比透磁率スペクトル

増加に伴ってわずかに減少している。いずれの複合材料も ϵ_r' は正の値を示し、粒子濃度の増加に伴って ϵ_r' 値は上昇している。このように、針状FeCoナノ粒子複合材料は、誘電体的な誘電率特性を示す。

針状FeCoナノ粒子複合材料の比透磁率スペクトルを図5(b)に示す。49.9 vol.%複合材料について、100 MHzで約1.7である実数部 μ_r' は、渦電流の影響を受けることなく1 GHzにおいてもほぼその大きさを維持し、5 GHz付近より磁気共鳴による透磁率の周波数分散を示している。一方、 μ_r'' は、8 GHz付近でピークを示している。29.9 vol.%以下の複合材料については、透磁率の周波数分散は見られず、測定周波数範囲において、 μ_r' はほぼ一定の値で、 μ_r'' はほぼ0を示している。このように、29.9 vol.%以下の複合材料の透磁率周波数分散は、10 GHz以上で生じているものと考えられる。

4. 異方的形状金属粒子複合材料の反射・透過特性

4.1 扁平状Cu粒子複合材料、及び扁平状AgコートCu粒子複合材料の反射・透過特性

扁平状AgコートCu粒子複合材料シート(6 vol.%)をアクリル板上に配置した構成での反射係数の絶対値 $|r|$ と透過

係数の絶対値 $|t|$ を、それぞれ図6(a), (c)に示す。厚み1 mmの複合材料シートを使用した場合、 $|r|$ と $|t|$ は周波数に依存せずほぼ一定で、 $|r|$ は1に近い値を、 $|t|$ は0に近い値を示している。電波が全て反射されたとき $|r|=1$ であり、全て透過したとき $|t|=1$ となることを考慮すると、アクリル板ではほぼ反射がないことから、扁平状AgコートCu粒子複合材料シートにより反射が大きくなり、そのため透過が小さくなっていると考えられる。つまり、 ϕ_c 以上の粒子を含む6 vol.%扁平状AgコートCu粒子複合材料シートは、金属的な反射・透過特性を示すことが分かる。一方で、複合材料シートの厚みを0.5 mmに薄くした場合、 $|r|$ は小さく、 $|t|$ は大きくなる傾向を示している。

図6(b), (d)に、扁平状Cu粒子複合材料シート(6 vol.%)をアクリル板上に配置した構成での反射係数の絶対値 $|r|$ と透過係数の絶対値 $|t|$ をそれぞれ示す。厚み1 mmの複合材料シートを使用した場合、1 GHzにおける $|r|$ は約0.9を示し、周波数が高くなるにつれて $|r|$ は小さくなり、 $|t|$ は大きくなっていく。6 vol.%近傍の粒子濃度の扁平状Cu粒子複合材料では、特性周波数 f_0 が10 GHz以下に位置し、その周波数の前後で比誘電率の値が負から正へと変化する(図4(a))。このような比誘電率の変化が、周波数に依存した反射・透過特性の原因になっている可能性がある。厚み

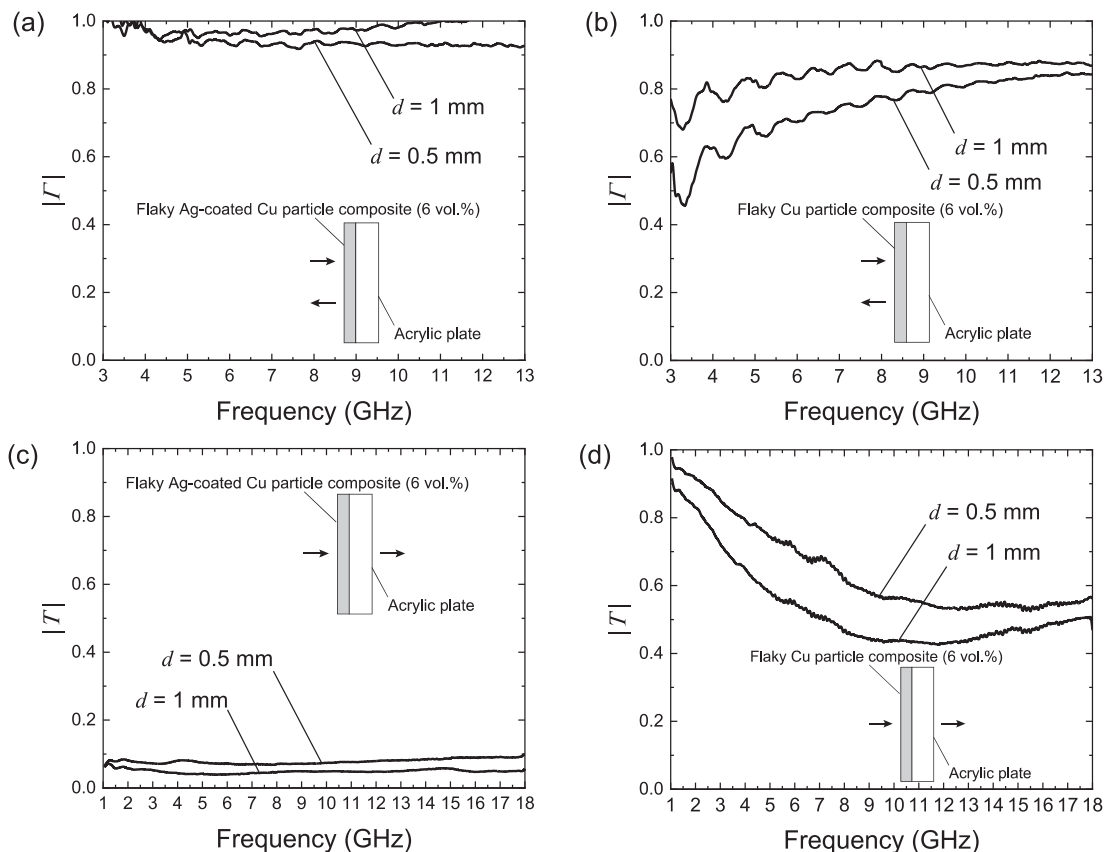


図6 扁平状AgコートCu粒子複合材料、及び扁平状Cu粒子複合材料の反射・透過特性 (扁平状AgコートCu粒子複合材料:(a)反射 (c)透過, 扁平状Cu粒子複合材料:(b)反射 (d)透過)

0.5 mmの複合材料シートを使用した場合も同様の特性を示すが、厚み1 mmの複合材料シートを使用した場合に比べ、 $|R|$ は小さく、 $|T|$ は大きくなっている。

4.2 針状FeCoナノ粒子複合材料の電波吸収特性

針状FeCoナノ粒子複合材料シート (8, 10 vol.%) を金属板上に配置した構成での反射係数の絶対値 $|R|$ を図7に示す。10 GHz以下の周波数領域において、いずれの粒子濃度の複合材料シートを使用した場合も、 $|R|$ はほぼ1となっている。金属板での $|R|$ が1であることから、10 GHz以下では、針状FeCoナノ粒子複合材料による吸収はほぼ無いものと考えられる。一方、10 GHz以上では、周波数増加に伴って $|R|$ が小さくなる傾向を示しており、これは複合材料シートによる吸収がわずかに増えることを示唆している。10 vol.%以下の針状FeCoナノ粒子複合材料では、透磁率の周波数分散が10 GHz以上で生じていることから (図5(b))、それに起因して吸収量が増えている可能性がある。今後、より高周波での反射・透過特性の評価が必要である。

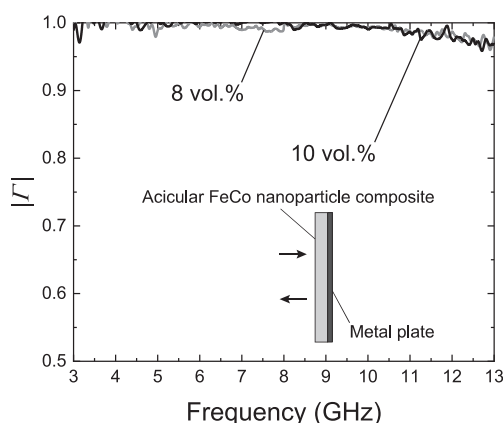


図7 針状FeCo ナノ粒子複合材料の反射特性

5. おわりに

異方的形状金属粒子として、扁平状Cu粒子、扁平状AgコートCu粒子、及び針状FeCoナノ粒子を含む複合材料の反射特性 (3~13 GHz)、及び透過特性 (1~18 GHz) を評価した。扁平状AgコートCu粒子複合材料のパークレーション濃度 ϕ_c は3 vol.%で、 ϕ_c を超える6 vol.%複合材料は金属的な反射・透過特性を示した。一方、 ϕ_c が4 vol.%である扁平状Cu粒子複合材料について、6 vol.%複合材料の反

射・透過特性は周波数に依存し、周波数が高くなるにつれて透過係数が小さくなり、逆に反射係数が大きくなる傾向を示した。針状FeCoナノ粒子複合材料は、導電性が低いためGHz領域まで渦電流の影響を受けることなく透磁率を保持し、10 vol.%以下の複合材料において、10 GHz以上でわずかな吸収が確認された。現在、これらの複合材料の反射・透過特性の粒子濃度依存、及び複合材料シートの厚み依存について検討しており、今後、ミリ波領域における反射・透過特性についても検討する予定である。

謝 辞

本研究は、JSPS科研費 JP20K05013の助成を受けて行われたものです。

参考文献

- 1) 橋本 修:電波吸収体・電磁波シールド材料の最新研究動向について、監修 橋本 修, 電波吸収体・電磁波シールド材の開発最前線-5Gに向けた設計と高性能化-, シーエムシー出版, 3-23 (2020).
- 2) S. Yoshida, M. Sato, E. Sugawara and Y. Shimada: Permeability and electromagnetic-interference characteristics of Fe-Si-Al alloy flakes-polymer composite, *J. Appl. Phys.*, **85** (8), 4636-4638 (1999).
- 3) T. Ogawa, H. Kura, R. Tate, T. Oikawa and K. Hata, Fast magnetic response in gigahertz-band for columnar-structured Fe nanoparticle assembly, *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A512-1 - 17A512-3 (2014).
- 4) T. Tsutaoka, T. Kasagi, S. Yamamoto and K. Hatakeyama: Low frequency plasmonic state and negative permittivity spectra of coagulated Cu granular composite materials in the percolation threshold, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 181904-1 - 181904-4 (2013).
- 5) T. Kasagi and S. Yamamoto: Effect of particle shape on electrical conductivity and negative permittivity spectra of Cu granular composite materials, *J Mater Sci: Mater Electron*, **33**, 4974-4983 (2022).
- 6) T. Kasagi, H. Massango, T. Tsutaoka, S. Yamamoto and K. Hatakeyama: Electromagnetic properties of Fe-Co granular composite materials containing acicular nanoparticles, *Mater. Res. Express.*, **5**, 036107-1 - 036107-12 (2018).