

[研究ノート]

扁平状金属粒子を含む複合材料の反射・透過特性

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

Reflection and Transmission Characteristics of Granular Composite Materials Containing Flake-Shaped Metal 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

The reflection and transmission characteristics of granular composite materials containing Cu or Ag-coated Cu flake-shaped particles were investigated by measurement in free space and by calculation based on transmission line theory. The negative permittivity spectra, which characterized the permittivity properties of metals, were observed in the Cu and Ag-coated Cu flake composites with particle contents above the percolation threshold φ_c . For the Cu and Ag-coated Cu flake composites below φ_c , the measured absolute values of the reflection coefficient $|\Gamma|$ and the transmission coefficient $|T|$ increased and decreased with increasing frequency, respectively. The Ag-coated Cu flake composite above φ_c exhibited metallic reflection and transmission characteristics with $|\Gamma| > 0.9$ and $|T| < 0.1$; these characteristics of the Ag-coated Cu flake composite agreed with the calculated results based on transmission line theory. Meanwhile, the measured values of $|\Gamma|$ and $|T|$ for the Cu flake composites above φ_c tended to deviate from the theoretical values due to changes in electrical conductivity.

Key words: Metal granular composite, Flake-shaped particles, Reflection coefficient, Transmission coefficient, Transmission line theory

キーワード: 金属粒子複合材料, 扁平状粒子, 反射係数, 透過係数, 伝送線路理論

1. はじめに

近年、情報通信技術の急速な発展に伴い、電波障害を低減するための電磁環境制御技術の重要性が高まっている¹⁾。著者らはこれまで、マイクロ波・ミリ波帯で機能する高機能電磁環境対策材(広帯域電波吸収体、周波数選択電磁遮へい材等)の実現を目的として、金属粒子を樹脂等に分散させた金属粒子分散複合材料の高周波電磁気特性について検討を行ってきた。

金属粒子分散複合材料の導電性は粒子濃度によって大きく変化し、低濃度では金属粒子が絶縁体母材中で孤立しているために材料全体としては絶縁体であるが、粒子濃度を高めると金属粒子同士の接触により電気伝導経路が形成され、材料全体の導電性が急激に高くなる²⁾。つまり、複合材料は金属的電気特性を示すようになる。この導電性が大きく変わる粒子濃度はパーコレーション濃度 ϕ_c と呼ばれ、粒子の種類だけでなく、粒子の形状にも依存し、粒子形状が異方的なほど ϕ_c は低くなる傾向がある。一方で、 ϕ_c を境とする導電性の急激な変化は、複合材料内の電磁波伝搬にも影響を及ぼす³⁾。そのため、金属粒子分散複合材料の電磁波の反射・透過特性も、 ϕ_c 付近の粒子濃度で大きく変化するものと考えられる。

そこで本研究では、金属粒子分散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AgコートCu粒子複合材料、及び扁平状Cu粒子複合材料の電波反射・透過特性について検討を行った。これらの扁平状金属粒子複合材料シートを作製し、自由空間法(マイクロ波領域)による反射・透過係数測定を行った。また、これらの複合材料の比誘電率、比透磁率の測定値を用いた伝送線路理論に基づく計算から反射・透過係数を求め、測定値との比較、解析を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 扁平状金属粒子複合材料の作製

扁平状金属粒子として、扁平状Cu粒子、及び扁平状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)を用いた。図1(a), (b)に扁平状Cu粒子と扁平状AgコートCu粒子のSEM写真をそれぞれ示す。いずれも粒径が数10 μm から約100 μm 、厚みが約1 μm (図1(a), (b)挿入図)の薄片状の粒子である。

扁平状金属粒子複合材料は、扁平状AgコートCu粒子、または扁平状Cu粒子を樹脂と混合す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は、扁平状金属

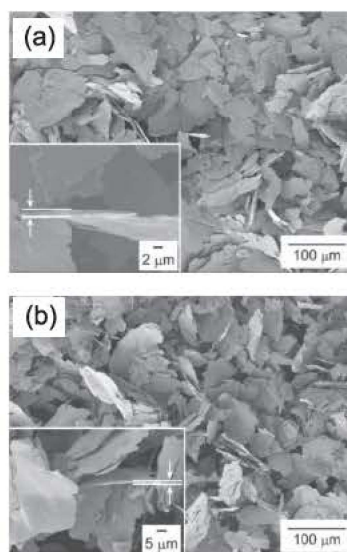


図1 (a)扁平状Cu粒子, (b)扁平状AgコートCu粒子のSEM写真

粒子とPPS(ポリフェニレンサルファイド)樹脂を混合し、それらの混合物を金型に入れ電気炉内で加熱溶解(300 $^{\circ}\text{C}$, 30分間)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。得られた複合材料の形状は、外径7.00 mm, 内径3.00 mm, 厚み約1 mmのトロイダル状とした。一方、電波反射・透過特性測定用複合材料は、扁平状金属粒子をPDMS(ポリジメチルシロキサン)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 \times 110 mm^2 のシート状で、厚みは1 mmとした。

2.2 測定

扁平状金属粒子複合材料の比誘電率($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$), 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 \sim 15 GHzの周波数範囲でSパラメータ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(反射係数測定: 3 \sim 13 GHz, 透過係数測定: 1 \sim 18 GHz)。反射・透過係数測定では、複合材料シート4枚をつなぎ合

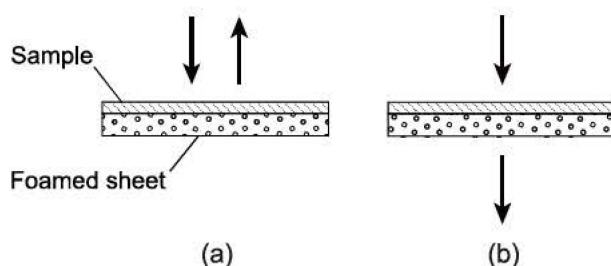


図2 扁平状金属粒子複合材料シートの(a)反射係数, (b)透過係数の測定法

合せたもの(220×220 mm²)を試料とし、試料を平たんに保つために発泡材板(厚み:2 mm)の上に置いて測定を行った(図2)⁴⁾。

3. 扁平状AgコートCu粒子複合材料, 及び扁平状Cu粒子複合材料の比誘電率と比透磁率

図3(a), (c)に扁平状AgコートCu粒子複合材料の複素比誘電率($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)スペクトル, 複素比透磁率($\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$)スペクトルをそれぞれ示す。 ϵ_r について, 1 vol.%複合材料は, 測定周波数範囲において実数部 ϵ_r' が正($\epsilon_r' > 0$)の一定値, 虚数部 ϵ_r'' がほぼ0となる誘電体的な ϵ_r スペクトルを示している。3 vol.%複合材料については, 0.1 GHzの ϵ_r の値が約300を示し, 周波数の増加に伴って急激に減少している。この傾向は, 複合材料の導電性が高まっていることを示唆している⁵⁾。4, 6 vol.%複合材料の ϵ_r' は負の値($\epsilon_r' < 0$)を示しており, これらの複合材料がパーコレーション濃度 ϕ_c 以上の粒子を含み金属的電気特性を有していることを示唆している²⁾。一方, μ_r について, いずれの複合材料も μ_r' はほぼ0と

なっている。 μ_r' については, 1, 3 vol.%複合材料はほぼ1を示し, 4, 6 vol.%複合材料は1より小さな値を示している。

扁平状Cu粒子複合材料の ϵ_r スペクトル, μ_r スペクトルを, 図3(b), (d)にそれぞれ示す。 ϵ_r について, 6 vol.%以上の複合材料において, 特性周波数 f_0 以下の周波数領域で負の誘電率($\epsilon_r' < 0$)を示している。このことから, これらの複合材料は ϕ_c 以上の粒子を含み金属的電気特性を有していると考えられる。 μ_r について, いずれの複合材料も μ_r' はほぼ0であり, μ_r'' については, 3 vol.%複合材料はほぼ1, 粒子濃度が6 vol.%以上の複合材料は1より小さな値を示している。

4. 扁平状金属粒子複合材料の反射・透過特性

4.1 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・透過係数

扁平状AgコートCu粒子複合材料シートの反射係数の絶対値 $|\Gamma|$ と透過係数の絶対値 $|T|$ を図4(a)に示す。反射係数 $|\Gamma|$ は, 電波が全て反射したとき $|\Gamma|=1$ であり, 透過係数

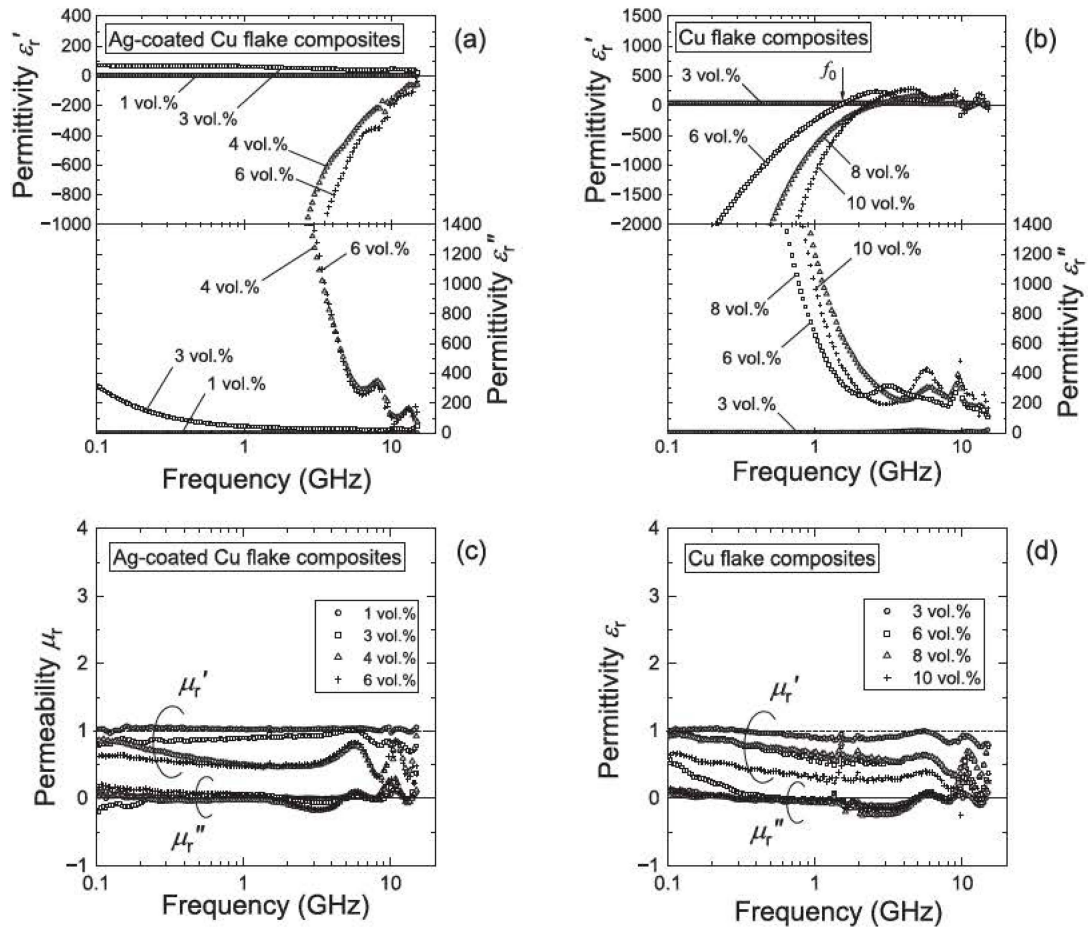


図3 扁平状AgコートCu粒子複合材料, 及び扁平状Cu粒子複合材料の複素比誘電率 ϵ_r スペクトルと複素比透磁率 μ_r スペクトル(扁平状AgコートCu粒子複合材料:(a) ϵ_r , (c) μ_r , 扁平状Cu粒子複合材料:(b) ϵ_r , (d) μ_r)

ITIIは全て透過したときITII=1となる。1, 3 vol.%複合材料について、周波数の増加に伴ってITIIは増加し、ITIIは減少する傾向を示している。4, 6 vol.%複合材料については、測定周波数範囲においてITIIは1に近い値を示し、ITIIは0.1あるいはそれより小さな一定の値を示している。4, 6 vol.%複合材料におけるこのような反射・透過特性は、図3(a)に示す誘電率特性を考慮すると、これらの複合材料が金属的電気特性を有することに起因すると考えられる。

図4(b)に、扁平状Cu粒子複合材料シートの反射係数の絶対値ITIIと透過係数の絶対値ITIIを示す。ITIIについて、3, 6

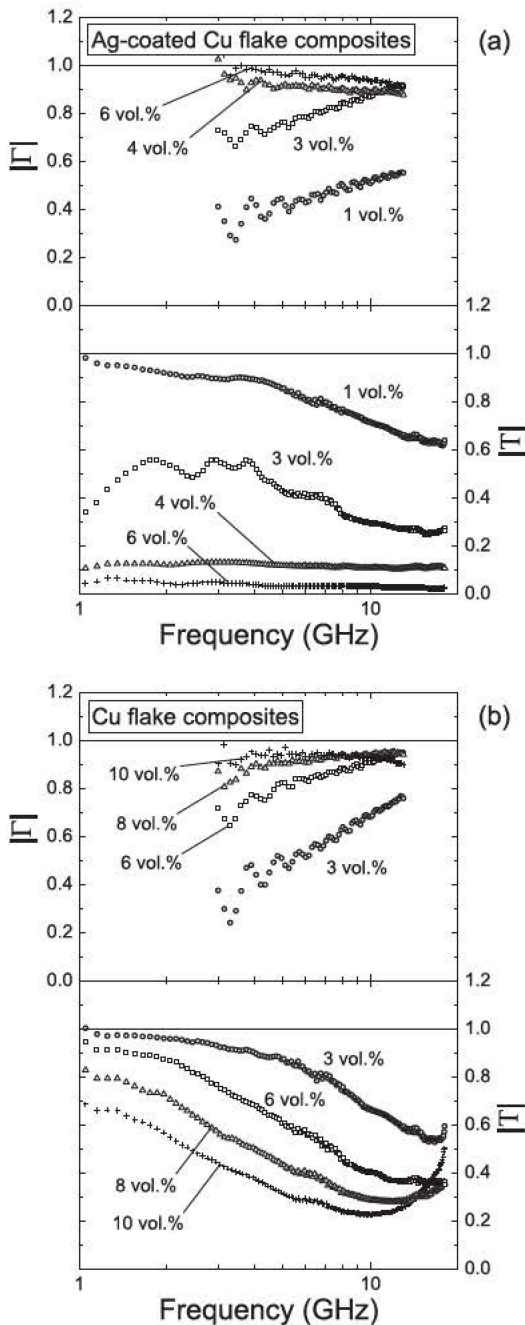


図4 (a)扁平状Ag コートCu 粒子複合材料, 及び (b)扁平状Cu 粒子複合材料の反射係数と透過係数

vol.%複合材料では、周波数とともに増加する傾向を示し、8, 10 vol.%複合材料は、約0.9の一定の値となっている。ITIIについては、いずれの複合材料も10 GHz付近までは周波数の増加に伴って減少しており、10 vol.%複合材料は10 GHz付近で約0.2の最小値を示している。

4.2 反射係数と透過係数

図5に示すように、空気中(誘電率: ϵ_0 , 透磁率: μ_0 , 特性インピーダンス: $Z_0(=\sqrt{\mu_0/\epsilon_0} \approx 377 \Omega)$, 伝搬定数: γ_0)を進む平面波が、厚み d の媒質(比誘電率: ϵ_r , 比透磁率: μ_r , 特性インピーダンス: Z_c , 伝搬定数: γ_c)へ垂直に入射し、その一部が反対側の空気中へ透過する場合について考える。これに対応する伝送線路の四端子行列は、次式で表される³⁾。

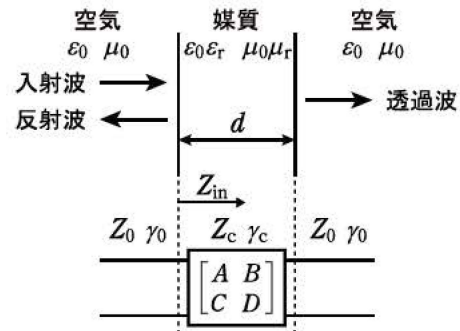


図5 平面波が厚み d の媒質に入射する場合のモデル

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(\gamma_c d) & Z_c \sinh(\gamma_c d) \\ \frac{1}{Z_c} \sinh(\gamma_c d) & \cosh(\gamma_c d) \end{bmatrix} \quad (1)$$

この式における特性インピーダンス Z_c 、伝搬定数 γ_c は、それぞれ次のように表される。

$$Z_c = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (2)$$

$$\gamma_c = j \frac{2\pi f}{c_0} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (3)$$

ここで、 j は虚数単位、 f , c_0 はそれぞれ電磁波の周波数、真空中における伝搬速度である。

次に、媒質の入射側表面から媒質側を見た入力インピーダンス Z_{in} は、次式で与えられる。

$$Z_{in} = \frac{A + B/Z_0}{C + D/Z_0} \quad (4)$$

また、 Z_{in} と反射係数 Γ には、次の関係がある。

$$Z_{in} = Z_0 \frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} \quad (5)$$

式(5)に式(4)を代入すると、 Γ は次式で表される。

$$\Gamma = \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} = \frac{A + B/Z_0 - CZ_0 - D}{A + B/Z_0 + CZ_0 + D} \quad (6)$$

一方、透過係数 T は、次式で与えられる。

$$T = (1+\Gamma) \frac{Z_0}{AZ_0 + B} = \frac{2}{A + B/Z_0 + CZ_0 + D} \quad (7)$$

このように、媒質の反射係数 Γ 、透過係数 T は、式(6)、(7)に媒質の比誘電率 ϵ_r 、比透磁率 μ_r 、厚み d を与えることでそれぞれ求めることができる。

4.3 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・透過係数の計算値と測定値の比較

扁平状AgコートCu粒子複合材料について、図3(a)、(c)に示す ϵ_r 、 μ_r を用いて式(6)、(7)から算出した反射係数の絶対値 $|\Gamma|$ と透過係数の絶対値 $|T|$ を図6に示す。厚み d は、測定で使用した複合材料シートと同じ1 mmとした。また、 $|\Gamma|$ 、 $|T|$ の測定値も同図に示す。 $|\Gamma|$ の計算値(破線)について、3 vol.%以下の複合材料では、周波数とともに増加する

傾向を示し、濃度が高いほど大きな値を示している。4、6 vol.%複合材料の $|\Gamma|$ は、ほぼ1を示している。一方、 $|T|$ の計算値(破線)について、1、3 vol.%複合材料では周波数の増加に伴って減少する傾向を示し、4、6 vol.%複合材料では、ほぼ0を示している。このように、計算から得た $|\Gamma|$ 、 $|T|$ は、パーコレーション濃度 ϕ_c 以下の複合材料では、粒子濃度の増加に伴って、 $|\Gamma|$ は増加、 $|T|$ は減少する傾向を示し、 ϕ_c を超える濃度の複合材料では、 $|\Gamma|=1$ 、 $|T|=0$ に近い値を示すことが分かる。そして、扁平状AgコートCu粒子複合材料の $|\Gamma|$ 、 $|T|$ の測定値(黒丸)は、これらの計算値の傾向とよく一致している。

図7に、扁平状Cu粒子複合材料の反射係数の絶対値 $|\Gamma|$ 、及び透過係数の絶対値 $|T|$ の計算値(厚み1 mm)と測定値を示す。 $|\Gamma|$ 、 $|T|$ の計算値(破線)について、3 vol.%複合材料では、周波数の増加に伴い、 $|\Gamma|$ は増加、 $|T|$ は減少する傾向を示している。一方、6 vol.%以上の複合材料については、 $|\Gamma|$ は1に近い値、 $|T|$ は0に近い値となっている。また、これらの複合材料は、図3(b)に示す比誘電率 ϵ_r の実数部 ϵ_r' が負から正へと変化する特性周波数 f_0 の近傍で、 $|\Gamma|$ は最小値、 $|T|$ は最大値を示している。これは扁平状Cu粒子複合材料の比誘電率、比透磁率について、 f_0 近傍で $\epsilon_r' \approx \mu_r'$ となることに起因すると考えられる。式(2)において、 $\epsilon_r = \mu_r$ のとき、媒質の特性インピーダンス Z_c は、空気の特徴イン

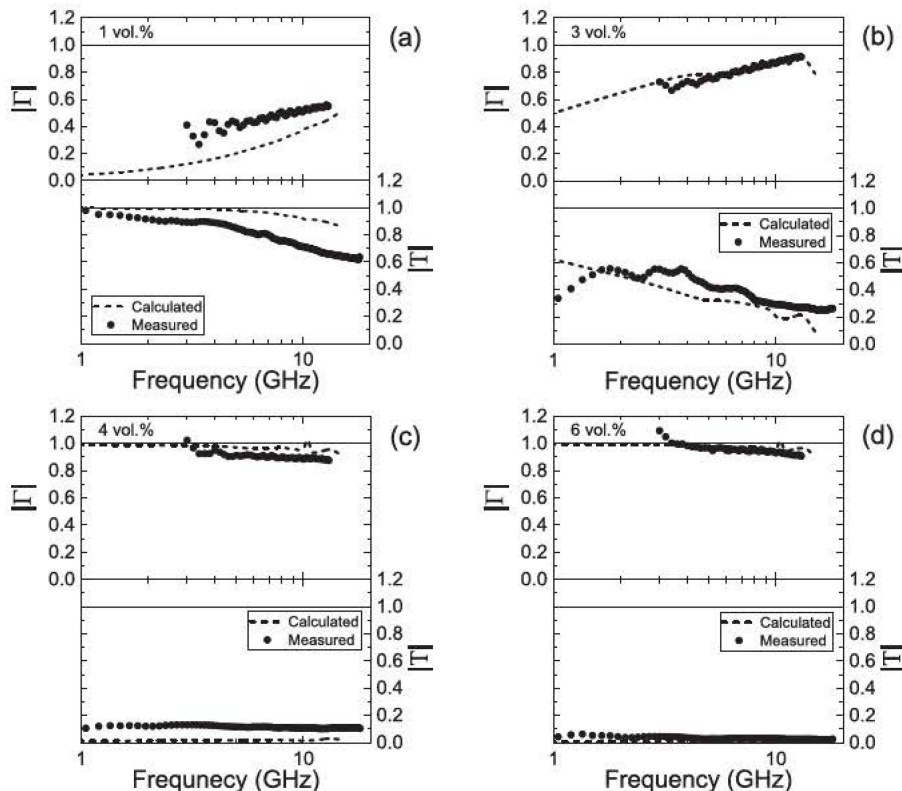


図6 扁平状Ag コートCu 粒子複合材料の反射係数と透過係数((a)1 vol.%, (b)3 vol.%, (c)4 vol.%, (d)6 vol.%)

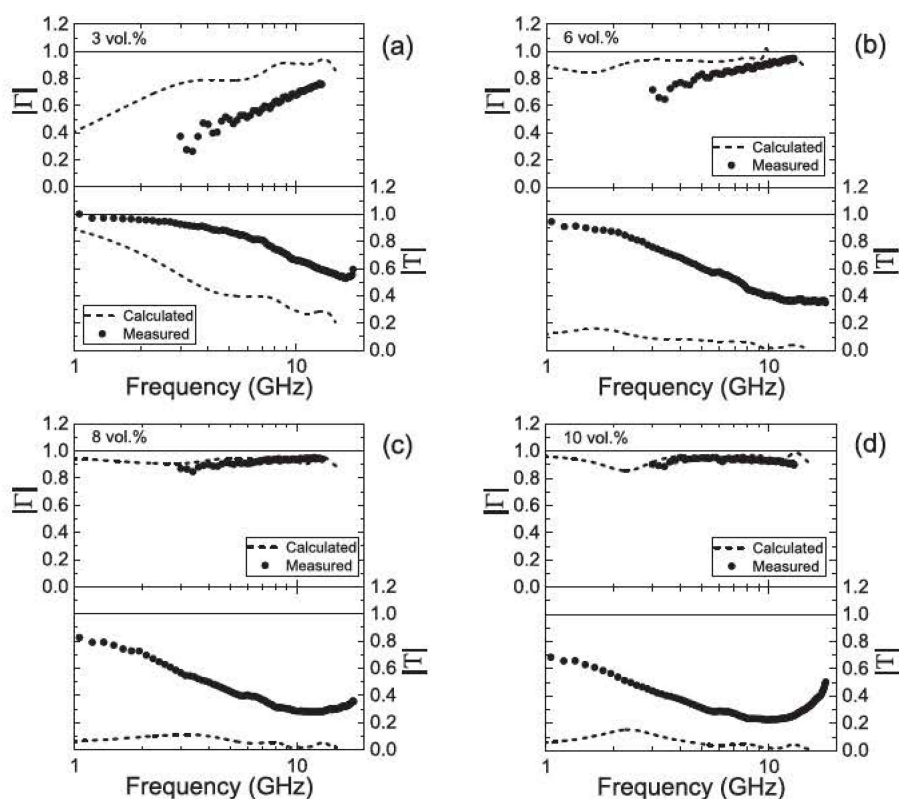


図7 扁平状Cu粒子複合材料の反射係数と透過係数((a)3 vol.%, (b)6 vol.%, (c)8 vol.%, (d)10 vol.%)

ピーダンス Z_0 に一致し、電磁波の媒質表面での反射波はほとんどなくなる。これにより、 φ_c を超える扁平状Cu粒子複合材料の $|R|$, $|T|$ の計算値では、 f_0 付近で $|R|$ は最小値、 $|T|$ は最大値を示すと考えられる。一方で、扁平状Cu粒子複合材料の $|R|$, $|T|$ の測定値(黒丸)については、 $|R|$, $|T|$ の計算値から乖離する傾向がある。3, 6 vol.%の $|R|$ の測定値は、計算値より小さくなる傾向を示し、 $|T|$ の測定値は、いずれの複合材料についてもその値は計算値を大きく上回っている。これらの傾向は、反射・透過特性測定で使用した扁平状Cu粒子複合材料の導電性が、比誘電率・比透磁率測定で使用した扁平状Cu粒子複合材料の導電性に比べ低いことを示唆している。これは、扁平状Cu粒子表面の酸化が原因として考えられるが^{6,7)}、より詳細な検討が必要である。

5. おわりに

扁平状AgコートCu粒子、または扁平状Cu粒子を含む複合材料のマイクロ波領域における反射・透過特性について、自由空間法による測定と伝送線路理論に基づく計算により検討した。これらの複合材料の誘電率特性について、いずれの複合材料においても、パーコレーション濃度 φ_c 以上の複合材料において、負の誘電率が観測された。Ag

コートCu粒子複合材料の反射係数の絶対値 $|R|$ 、及び透過係数の絶対値 $|T|$ の測定値について、 φ_c 以下の複合材料では周波数に依存し、周波数の増加に伴って、 $|R|$ は増加し、 $|T|$ は減少する傾向を示した。 φ_c を超える複合材料では、 $|R|$ が0.9以上、 $|T|$ が0.1以下の金属的な反射・透過特性を示した。AgコートCu粒子複合材料の反射・透過特性におけるこれらの傾向は、伝送線路理論による計算結果と一致した。一方、Cu粒子複合材料の $|R|$, $|T|$ の測定値は、計算値と乖離する傾向があり、 φ_c を超える複合材料において、 $|T|$ の測定値は計算値を大きく上回った。今後、扁平状AgコートCu粒子複合材料について、粒子表面のAgの蒸着量が、複合材料の電磁気特性、反射・透過特性に及ぼす影響について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) T. Tsutaoka, T. Kasagi, S. Yamamoto, 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).
- 3) 畠山 賢一, 葛岡 孝則, 三枝 健二: 初めて学ぶ電磁遮へい講座, 科学技術出版(株), (2013).
- 4) 畠山 賢一, 葛岡 孝則, 兼本 貴仁, 山本 真一郎, 岩井 通: 金属格子の反射・透過特性と単層型電波吸収体裏地としての応用, *信学論(B)*, **J93-B(1)**, 101 – 111 (2010).
- 5) T. Kasagi, T. Tsutaoka, K. Hatakeyama: Dielectric properties of Permalloy granular composite materials, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 401 – 406 (2010).
- 6) H.-M. Ren, K. Zhang, Y. M. Matthew, X.-Z. Fu, R. Sun, C.-P. Wong: Preparation and performance of Ag-coated Cu flakes filled epoxy as electrically conductive adhesives, *J. Sol. State Light.*, **1**, 10-1 – 10-7 (2014).
- 7) Y.-J. Jeon, J.-H. Yun, M.-S. Kang: Analysis of electromagnetic shielding properties of a material developed based on silver-coated copper core-shell spraying, *Materials*, **15**, 5448-1 – 5448-10 (2022).