

磁性体による電磁波遮蔽の検討

逸見 直樹

1. はじめに

エレクトロニクスの進展により、数多くの電子機器が普及している。これらの中には、周囲の人間や電子機器等に有害な影響を与える電磁波を放射しているものがあり、近年特に問題視されている。銀行のオンラインシステム、病院のME機器などに万一影響を及ぼすことになれば、社会的な大混乱を起こすことになり、その防止対策は極めて重要となりつつある。

電磁波障害防止対策としては電磁波を反射させることが一般的であるが、他の機器への反射波の影響を考慮すると、電磁波を吸収して遮断する技術がより効果的である。電磁波を吸収する材料としては炭素を発泡ウレタンに分散させたものなどがあるが、これらは大型で重く、適用範囲が限定されることから、小型・軽量の電磁波吸収体に対する技術開発の要望が強い。また窓材への適用を考えると透明な電磁波吸収体の開発が望まれる。

電磁波吸収能の高い材料としては磁性体が考えられる。しかし磁性体が大きな電磁波吸収能を示すのは一般に比較的低周波に限られ、近年の通信機器や電子機器の高周波化に十分対応できているとは言い難い状況にある。特にGHz帯域においては、無線LAN、携帯電話といった移動通信や、高度交通システム(ITS: Intelligent Transport System)のためのノンストップ自動料金収受システム(ETC: Electronic Toll Collection System)、追突防止用レーダーなどの新規利用が相次いでいる。そこでこの帯域で有効に活用できる電波吸収体の開発が、近年の電磁波吸収体開発における重要な課題の1つとなっている。

2 電磁波遮蔽材の分子性透明磁性体としての検討

2.1 目的

透明な電磁波吸収体の開発は、窓への遮蔽材適用の観点から非常に重要である。しかし強い電磁波吸収能を持つ磁性体は、そのほとんどが不透明である。しかし、当研究室で研究を行っているプルシアンブルー類似体の磁性薄膜は透明であり、今までに透光性の問題で磁性体を適用できなかった場面でも使用できる可能性がある。しかも、バナジウム系のプルシアンブルー磁性膜は、分子磁性体としては極めて高いキュリー温度を持つことから実用的に電磁遮蔽材として応用することが期待される。そこでバナジウム系のプルシアンブルー磁性膜について、分子磁性体としては初めて実用磁石の観点に立った物性評価を行った。

2.2 実験

バナジウムクロムヘキサシアン錯体 $V^{III-III}[Cr^{III}(CN)_6]$ の合成はグローブボックス中にてアルゴン雰囲気下で電気化学的に行われた。 $K_3[Cr^{III}(CN)_6]$ (10mmol)と VCl_3 (15mmol)を含む水溶液にて、作用極上で V^{3+} を V^{2+} に還元し $Cr(CN)_6^{3-}$ と反応させることで、目的物の薄膜を得た。合成

条件は、電位 - 1.16VvsSCE、電気量 1000mC である。

VCr の物性評価は、IR による生成物の確認と SQUID による磁気測定という従来の評価方法に加え、マテリアルアナライザーによる周波数 1MHz ~ 3GHz 間での誘電率、透磁率測定を行った。

2.3 結果

SQUID における VCr の磁気特性の測定結果を図 1 ~ 図 3 に示す。図 1 は磁化の温度依存性を示しており、310K 以下で自発磁化が生じていることが分かる。また図 2 の AC 磁化率の測定では、250K にピーク位置を示し虚部の大きさは実部の約 10%であった。また図 3 のヒステリシス曲線からソフト磁性であることがわかる。

マテリアルアナライザーによる VCr の透磁率および誘電率の測定結果を図 4 に示す。1.5GHz において透磁率は実部が約 1、虚部は 0 であった。誘電率は実部が約 2.5、虚部は約 2.2 であることがわかった。

2.4 考察

室温における数 GHz 領域での VCr の透磁率は非常に小さいという事がわかった。これはスピンの密度の低さや T_c の低さを反映しているものと推察される。この結果、 μ'' を用いた電磁波吸収能はほとんど期待できず、実際、自由空間法による電波吸収能の評価では、明確な吸収は確認できなかった。しかし、分子磁性体において GHz 領域の透磁率、誘電率の検討はこれまで全く行われておらず、実用磁石と比較する上で非常に重要なデータが得られた。

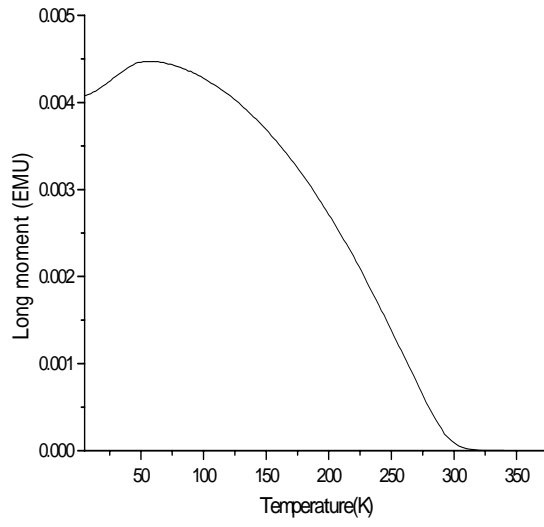


図 1 磁化の温度依存

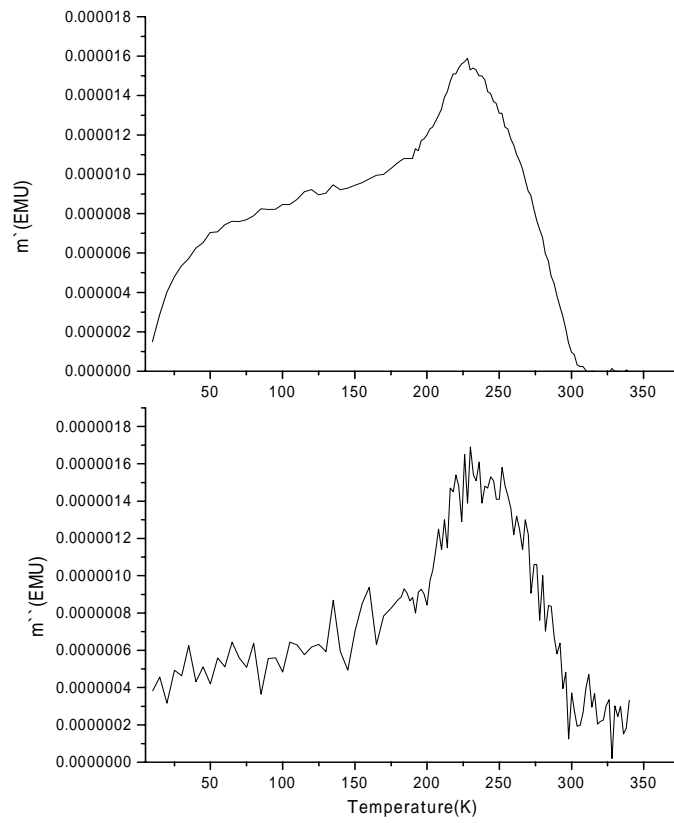


図 2 AC 磁化率の測定

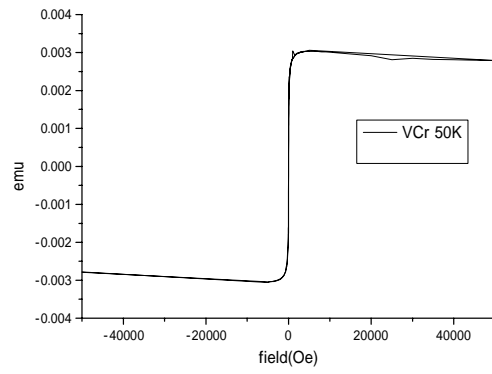


図 3 ヒステリシス曲線

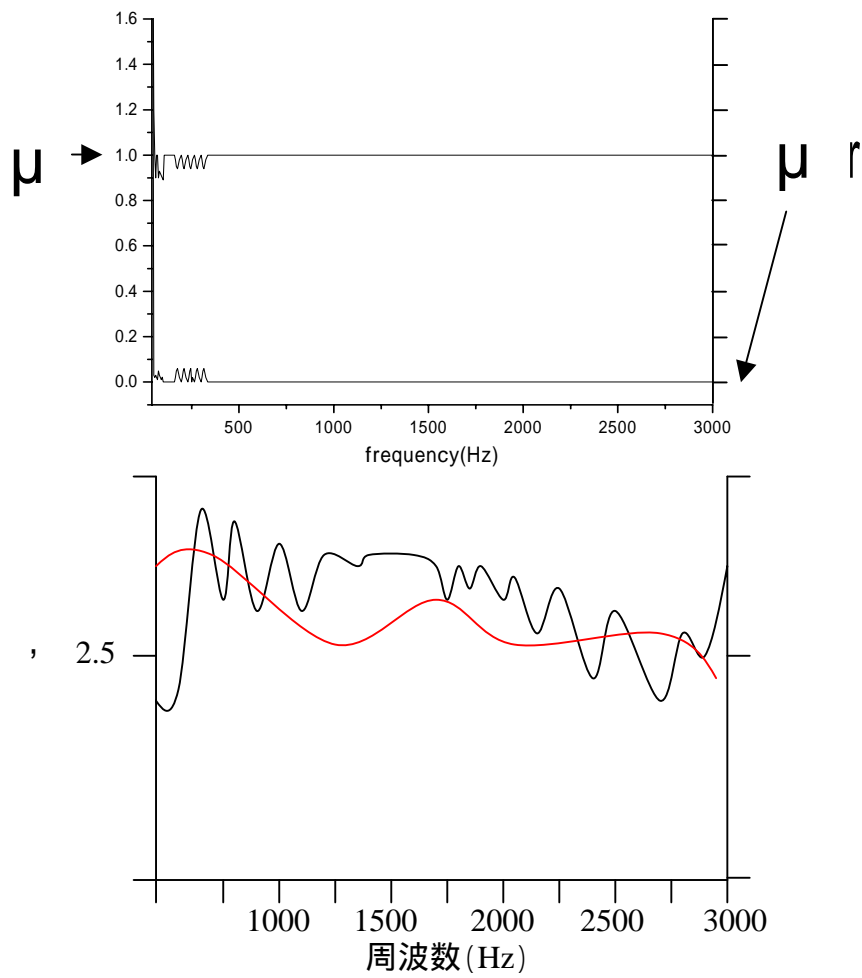


図 4 透磁率および誘電率測定結果

3.強磁性フェライト分散ゴム

3-1.GHz帯電磁波吸収体

3-1-1.目的

磁性体による電磁波吸収は非常に効果が高い反面、数十GHzといった高周波に適用することは困難であった。ところが近年になって強磁性共鳴を利用したM型フェライト高周波電磁波吸収材の検討が報告されている。そこでゴムにM型Baフェライトを分散させて、機械特性の向上やゴム弾性による新規機能を付与することを目的とした。

3-1-2.M型フェライトの磁性粉末の合成

【実験方法】

試料の作成は固相反応法にて行なった。出発原料は純度99.9%以上のBaCO₃、 γ -Fe₂O₃の粉末を用い、エチルアルコールと共に所定の割合にて混合した。ボールミルで一晩攪拌した。後乾燥させ、200kgf/cm²の圧力でペレット状に成型した。これを所定の温度(850, 950, 1050, 1150, 1400)で、3時間仮焼成した(昇温3/min, 降温20/min)。さらに微粉碎後、仮焼成と同じ条件で焼成した。

得られた焼成体をXRD、SEM、SQUIDで物性評価を行った。

【結晶性評価】

図5に焼成温度の異なる焼結体のXRD結果を示す。焼成温度が1050までは酸化鉄のピークが残るが1150以上では単相に近いピークを示した。ピークパターンはM型バリウムフェライトの文献値と一致した。

図6は合成した試料とメーカー品との比較を示す。メーカー品はマグナ社の磁石用Baフェライトと戸田工業の高周波用Baフェライト、大同特殊鋼のゴム磁石用、カード用、焼結等方性フェライトについて調べた。戸田工業製はまだ市販されておらず近日中に発売予定である。市販品の結晶性はどの用途の製品についても違いは見られず、合成品はこれらと結晶性は同程度であることが明確になった。

図7に焼成温度の異なる焼結体のSEM観察の結果を示す(倍率1μm, 但し1400での倍率は20μm)。特に1150での焼結体において六方晶系の形が見られた。1400の焼結体の粒径は30-50μmと他の合成品の粒径500-800nmと比較すると大きな粒成長を示した。

また図8に戸田工業、マグナ社および大同特殊鋼製のバリウムフェライトを同様にSEM観察した結果を示す。粒径は一定ではなく、粒径分布はともに数μmから数十μmであった。微結晶の形は、六方晶系に特徴的な細長い形をしているものは少なく、ランダムであった。合成品と高周波用バリウムフェライトとの間の違いははっきりとわからなかった。

【磁化率測定】

図9に磁化曲線を示す。理論値はFe³⁺の上向きスピンの8、下向きスピンの4なので5×4=20μBである。一方実測値は、焼成温度1150-1400近辺の試料で飽和磁化は13μBであり、

理論値の半分程度の磁化しか持っていないことが分かった。

戸田工業製のバリウムフェライトとの比較を図 10 に示す。この試料は、 Fe^{3+} が 2 価の金属イオンで置換されている為、磁化率の理論値は $18 \mu\text{B}$ となる。実測値では飽和磁化は $9 \mu\text{B}$ であり、合成品と傾向としては同じであった。このことから合成品と高周波用バリウムフェライトとの間に静的な磁気特性としての違いはあまり無いということが推察される。

3-1-3. フェライト分散ゴム

【実験方法】

焼成体(焼成温度 1150)を、ゴムに体積充填率が 0, 10, 45, 70, 90%となるように練り込んだ(表 1 は、各充填量における配合表)。得られたフェライト分散ゴムをシート成型し、機械特性と電磁波吸収測定を行った。機械特性の評価として JIS 規格に基づいた引っ張り試験を行った。電磁波吸収測定は自由空間法を用い、図 11 に示すように測定試料を送信アンテナから 30cm の距離の位置において反射減衰量 S_{11} を測定することにより電波吸収特性を求めた。

【評価結果】

機械特性

フェライト分散ゴムの物性評価の結果を表 2 に示す。体積充填率 10%、43%、70%までは問題なく練りこみとシート形成ができた。しかし、充填量 90%のものはフェライトを練りこむ際充填量 75%以上練り込み不可能であった為作製できなかった。一方破断点伸度や 100%応力では 45%のシートまではゴムと同程度の機械特性を維持したが、70%のシートでは伸度、応力共に著しく低下した。

バリウムフェライトを使用した戸田工業製電波吸収シート(市販されていない)を入手し、硬度、比重および重量分析の測定を行った。その測定結果を表 3 に示す。この結果からポリマーは我々が使用している NBR ではなく、樹脂系であった。また充填率は 90%であった。樹脂系であれば充填量を多くすることは可能であるが現在の方法では 78%が限界であると考えられる。

電磁波吸収能

フェライト充填率 45%と 70%のゴムシートについて自由空間法を用いて電磁波吸収能の測定を行った。

図 12 に測定結果を示す。ピーク位置は 23GHz、35GHz、46GHz にあり $1/\mu'' - 1/\mu''$ の関係式から干渉波であることがわかった。従って μ'' による電磁波吸収を明確に観察することができなかった。

【まとめ】

結晶性や静的な磁気特性については、市販品と同程度の磁性粉体を作成できた。磁化率

が理論値に達していないのは酸化物磁性粉末によく見られる表面欠陥の影響であると考えられる。

また磁性体分散シートにおいては、充填率が非常に重要であり、市販シートの分析では90%の充填率であった。磁性体と同程度の性能であると仮定すると、同程度の充填率が必要となるが、このような高充填率ではゴム弾性を維持することが極めて困難である。逆に充填率を下げるためには、磁性体の改善が必要になってくると考えられる。

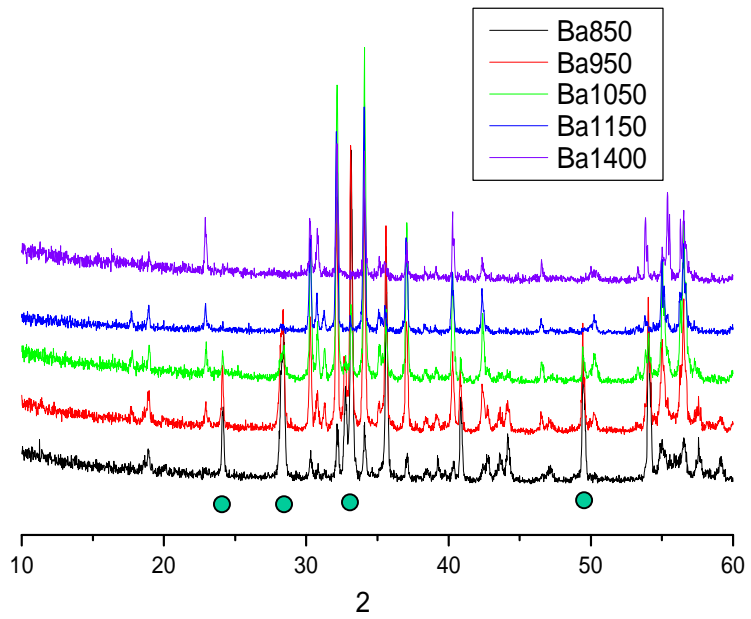


図 5 焼成温度の異なる焼結体の XRD パターン

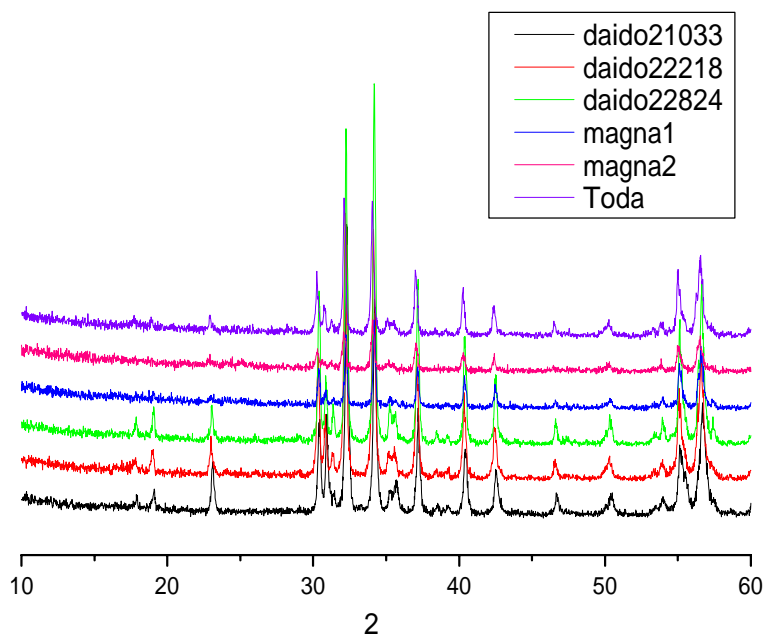
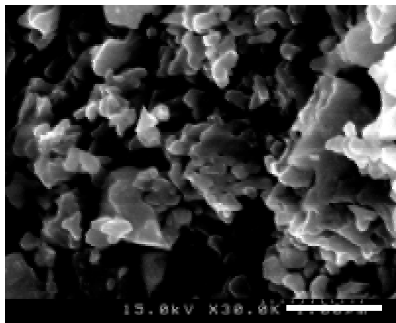


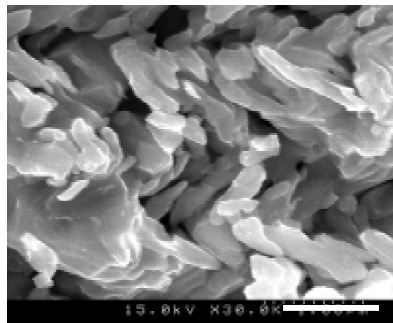
図 6 市販品の XRD パターン

(a)



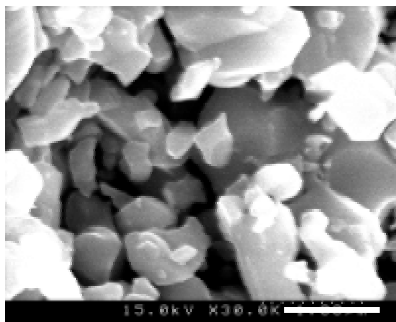
1 μ m

(b)



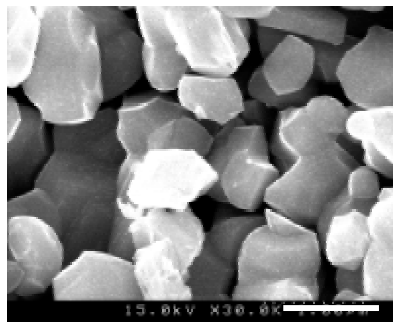
1 μ m

(c)



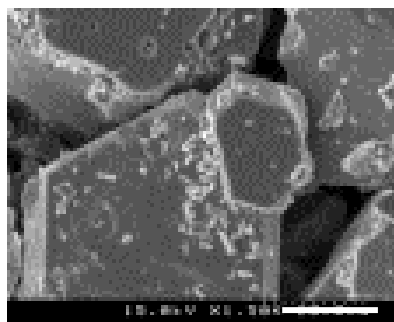
1 μ m

(d)



1 μ m

(e)

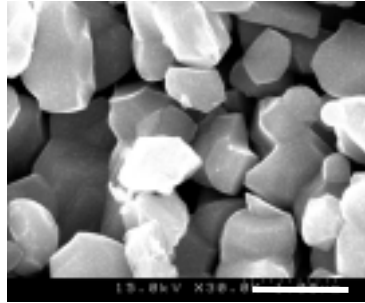


20 μ m

図 7 バリウムフェライトの SEM 観察

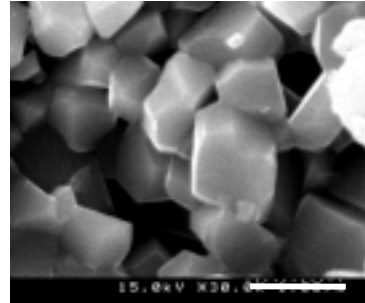
(a) 焼成温度 850 (b) 950 (c) 1050 (d) 1150
(e) 1400 20 μ m

(a)



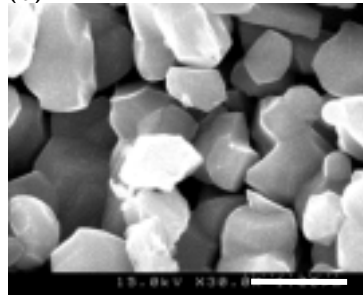
1 μ m

(b)



1 μ m

(c)



1 μ m

図 8 メーカー品バリウムフェライトの SEM 観察

(a)戸田工業製 (b)株マグナ製(c)大同特殊鋼製

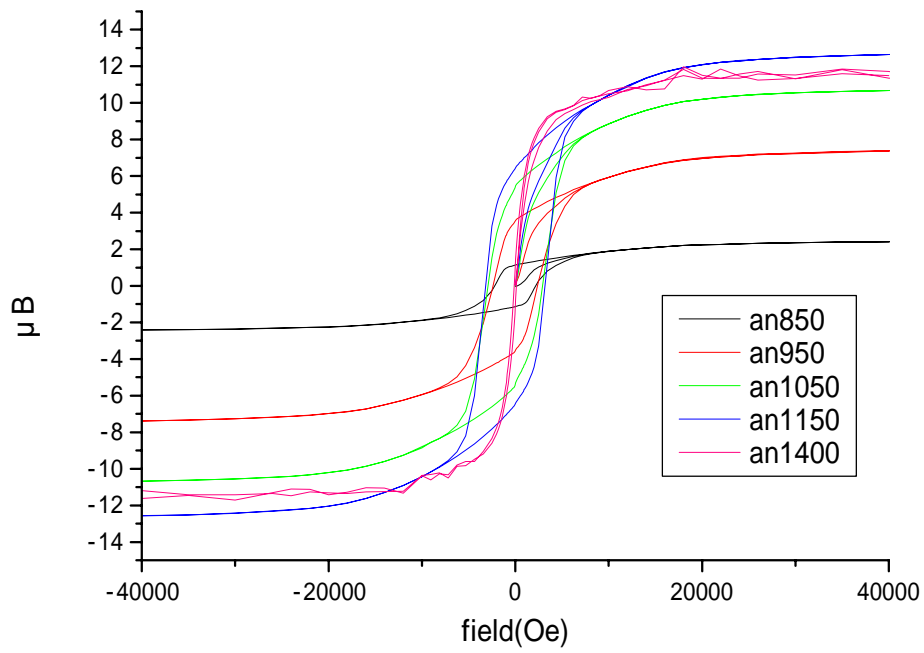


図 9 合成品の磁化曲線

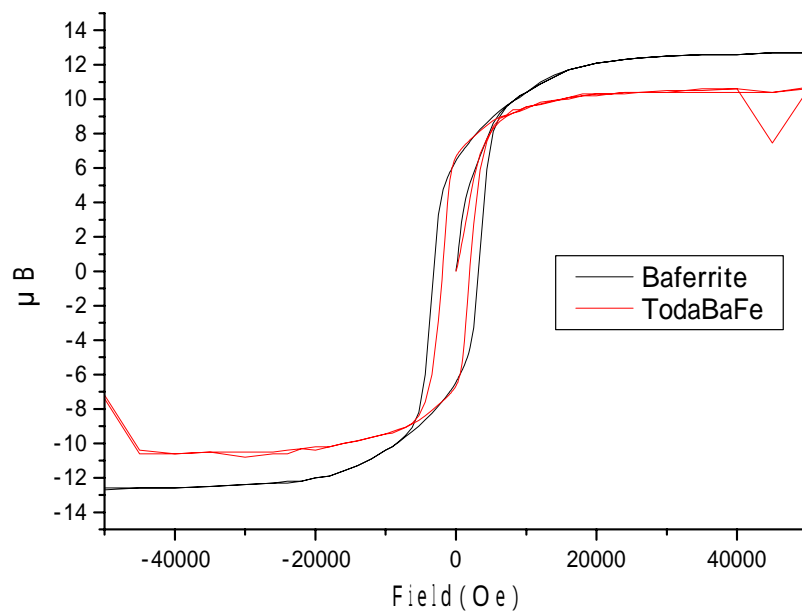


図 10 磁化曲線の比較

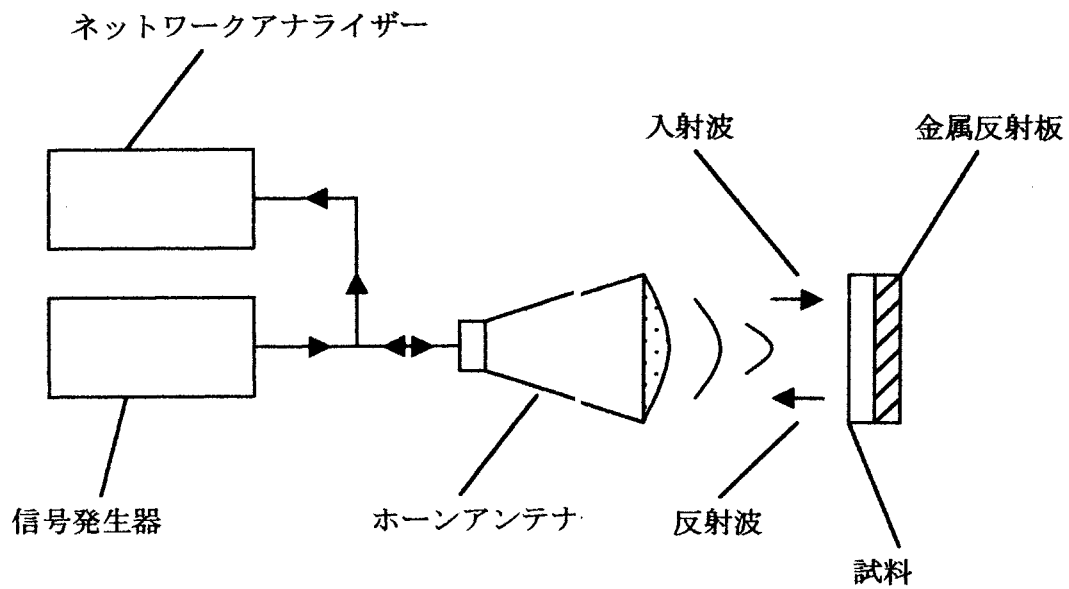


図 11 電波吸収測定の様式図

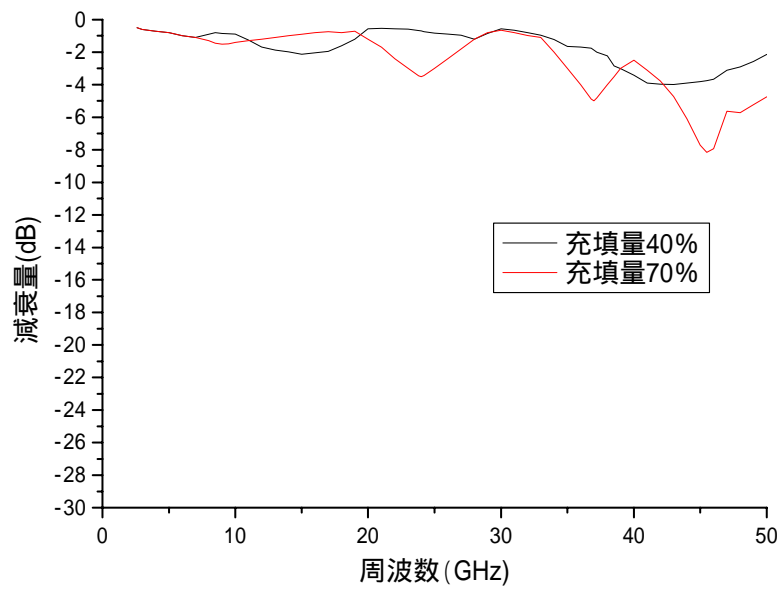


図 12 電波吸収測定結果

表 1 各充填量における配合表

配合	phr		比重	体積	欠け数	
N241H	100		0.96	104.1667	2	200
ZnO	5		5.6	0.892857	2	10
St-acid	1		0.84	1.190476	2	2
S	1		2.05	0.487805	2	2
TT	1		1.4	0.714286	2	2
CZ	1		1.3	0.769231	2	2
	109		12.15	108.2213		218

ferrite	36.09		3	12.03	2	72.18
---------	-------	--	---	-------	---	-------

ferriteの体積% 10.00405

配合	phr		比重	体積	欠け数	
N241H	100		0.96	104.1667	2	200
ZnO	5		5.6	0.892857	2	10
St-acid	1		0.84	1.190476	2	2
S	1		2.05	0.487805	2	2
TT	1		1.4	0.714286	2	2
CZ	1		1.3	0.769231	2	2
	109		12.15	108.2213		218

ferrite	270		3	90	2	540
---------	-----	--	---	----	---	-----

ferriteの体積% 45.40379

配合	phr		比重	体積	欠け数	
N241H	100		0.96	104.1667	2	200
ZnO	5		5.6	0.892857	2	10
St-acid	1		0.84	1.190476	2	2
S	1		2.05	0.487805	2	2
TT	1		1.4	0.714286	2	2
CZ	1		1.3	0.769231	2	2
	109		12.15	108.2213		218

ferrite	759		3	253	2	1518
---------	-----	--	---	-----	---	------

ferriteの体積% 70.04016

配合	phr		比重	体積	欠け数	
N241H	100		0.96	104.1667	2	200
ZnO	5		5.6	0.892857	2	10
St-acid	1		0.84	1.190476	2	2
S	1		2.05	0.487805	2	2
TT	1		1.4	0.714286	2	2
CZ	1		1.3	0.769231	2	2
	109		12.15	108.2213		218

ferrite	2922		3	974	2	5844
---------	------	--	---	-----	---	------

ferriteの体積% 90.00007

表 2 フェライト分散ゴムの物性評価

充填量 (%)	硬度	比重	最大点応力 (kgf/cm ²)	破断点伸度 (%)	100%応力 (kgf/cm ²)
0	51	1.008	26.6	393	11.5
10	54	1.26	25.9	419	10.7
45	74	2.274	19.6	386	9.6
70	93	3.391	31.1	15	

表 3 市販品の物性および重量分析

戸田工業品	
ポリマー種	SBS樹脂
硬度	98
比重	3.264
重量分析	
窒素分解中	8.9
空気分解中	1
残渣	90.1

3-2. 周期構造の導入

【目的】

電磁波の同程度のスケールを周期構造として導入することで、電磁波をコントロールする試みが近年精力的に進められている。このような周期構造体はフォトニック結晶と呼ばれている。これまでのフォトニック結晶の研究は誘電体の周期構造、つまり ϵ を利用したもので、透磁率 μ の利用に関してはほとんど検討されていない。そこで GHz 帯における磁性体周期構造について検討を行った。

【手法】

フェライト分散ゴムに、波長と同程度のサイズを持つ周期構造を形成することで、透磁率と誘電体の周期構造体とし、その電磁波に対する反射吸収特性を検討することを目的とした。

【予備的検討】

2次元シート状の周期構造体については、シート厚に関する検討はあまり行われていなかった。そこでシート厚に対する必要条件を検討したところ、十分な効果を得るためには波長程度のシート厚が必要であることが数学的に予想された。図 13 にしめすように実用的なシート厚に対して効果が期待される周波数は 50 GHz 付近であり、この領域では磁性体の透磁率が一般に小さくなってしまい、必要な大きさの透磁率の両立が困難であることが予想される。この結果、実用的なシート厚と透磁率変調による大きな効果が得にくいと考えられる。

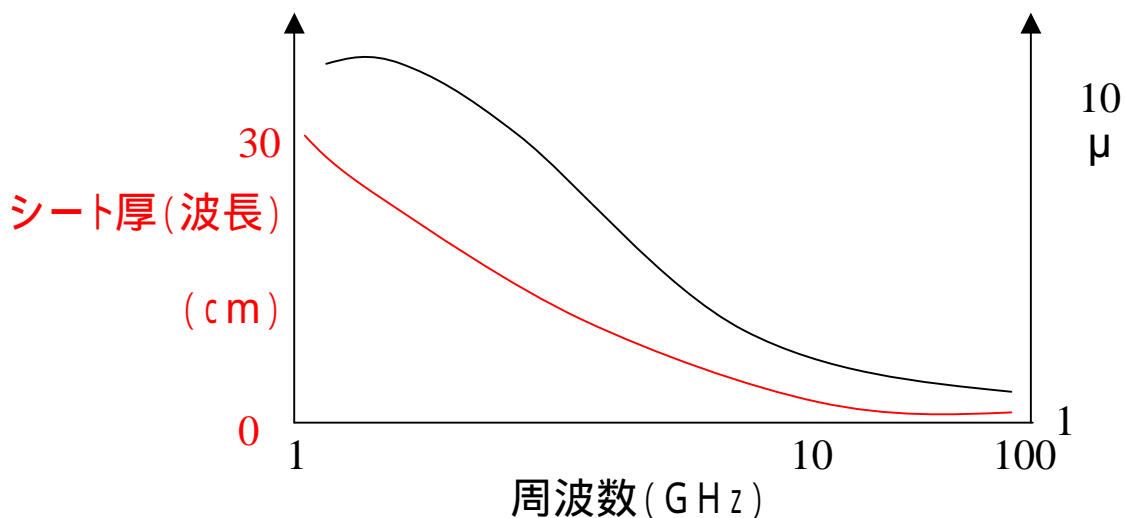


図 13 周波数と必要なシート厚および透磁率の関係