

## 学位論文題名

# 電磁波吸収用 NiZn フェライト基複合セラミックスの 作製と評価

## 学位論文内容の要旨

近年、スイッチング電源や携帯電話などの発展により、電磁波を発する電子機器が多くなり、それに伴い電子機器間において誤動作を引き起こす電磁波干渉が多発している。これらの電磁波干渉を阻止あるいは低減するために用いられるのが電磁波吸収体であり、これまでに多様な材料が開発されてきているが、利用する電磁波の周波数帯に応じた材料組成や電磁気特性をチューニングした材料作りが不可欠となっている。本論文では、まず高速のスイッチング電源から放出される 0.1 - 10 MHz の電磁波に対して、吸収体表面で反射されず高効率な電磁波吸収を実現するために必要な条件である比誘電率と比透磁率が等しい電磁気特性を有する材料作りを目的として、NiZn フェライトとチタン酸バリウムから成る複合体セラミックスに着目し、作製した複合材料の特異な誘電的性質の解明と、目的とする電磁気特性を付与するための複合材料作製法を詳細に検討した。さらに、より高い周波数帯域 (0.5 - 1.0 GHz) においてさらなる吸収電磁波の広帯域化が可能な吸収体として NiZn フェライト-NiZnCu フェライト-シリカ系ガラスの複合体セラミックスに着目し、異なる焼成挙動を示す材料の一体焼結による積層型吸収体の作製法の確立を目指した。

第一章は序論であり、電磁波ノイズの発生や電磁波吸収に関する基本的な考え方およびこれまでに実用されている吸収体について概説し、この分野の研究開発の背景と課題に基づき本論文で着目した複合セラミックスを用いた電磁波吸収体作製の意義と重要性について述べた。

第二章では、スイッチング電源用の電磁波吸収体として着目した NiZn フェライト-チタン酸バリウム (BT) の複合セラミックスにおいて、少量の BT 混合比率の複合体で現れた急峻な比誘電率増大の原因を検討した。焼結後の生成相と微構造解析から、3 - 15 vol% の BT 混合比率の複合体においては焼結中に液相が生成すること、さらにその液相が関与して  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  固溶体と六方晶 BT 固溶体が新たに生成することが確認された。しかし、これらの化合物相の生成や微構造変化からは比誘電率の増大は説明できなかった。これに対し、複合体の電圧-電流特性や NiZn フェライト中の Ti 濃度に伴う直流抵抗変化から、焼結中に NiZn フェライトの  $\text{Fe}^{3+}$  サイトへの  $\text{Ti}^{4+}$  イオンの置換固溶が起こること、さらに固溶により生成した  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の間で生じる電子ホッピングが複合セラミックスにおける急峻な比誘電率の増加の主要因であることを明らかにした。

第三章では、スイッチング電源用の NiZn フェライト-BT 複合体の比誘電率の制御を目的として、複合体の比誘電率に及ぼすフェライト組成中の Fe 含有量の影響を検討した。焼結中に生成する化合物相の影響は、化学量論組成 ( $\text{Fe}=2.0$ ) のフェライトを含有する複合セラミックスの場合と同様認められなかった。しかし各複合体の比誘電率変化は直流抵抗変化と密接に関連すること、さらに直流抵抗の強い Fe 含有量依存性が示された。すなわち、フェライト組成における Fe 量が化学

量論組成よりも少ない複合体 (Fe=1.8, 1.9) では、置換固溶した  $Ti^{4+}$  イオンが陽イオン電荷の不足を補償する役割を果たすために高抵抗化して比誘電率は低下するのに対し、Fe 含有量の多い組成 (Fe=2.1, 2.2) の場合には、 $Ti^{4+}$  イオンの固溶は、フェライト組成における Fe 過剰の効果と相まって  $Fe^{2+}$  の生成を促進するために複合体の直流抵抗を著しく低下させる (比誘電率は増大する) ことが明らかとなった。

第四章では、NiZn フェライト-BT 複合セラミックスの作製時における新規化合物の生成や固溶の抑制を目的として、BT 粒子の顆粒化と  $SiO_2$ 、 $SiO_2$  -  $BaO$ 、 $ZrO_2$  などの酸化物ナノ粒子の BT 顆粒表面への被覆を行い、複合体の電磁気特性に及ぼす酸化物被覆の効果について調べた。検討した酸化物の中では、 $ZrO_2$  により被覆した BT 顆粒から得られた複合体では、 $BaFe_2O_4$  や六方晶 BT などの化合物の生成が認められず、その比透磁率の値は 80 から 270 へと大きく増加した。一方、フェライト中への Ti 成分の固溶に起因する大きな比誘電率の低減は不十分であった。しかし、BT 顆粒の調製時の噴霧乾燥後の熱処理工程において残存する微小な BT 粒子を除去することにより、Ti 成分のフェライト中への固溶が抑制され、複合体において誘電体本来の性質が発現できる可能性が示唆された。

第五章は、電磁波吸収帯域の広帯域化を目指して、低透磁率材料と高透磁率材料から成る積層型構造を有する電磁波吸収体の作製について検討した。まず低透磁率の NiZnCu フェライトとシリカ系ガラスを 90:10(mol%) の比率で混合し、1100 °C で焼結することにより 1 GHz で作動する低透磁率複合電磁波吸収体を得た。また高透磁率の NiZn フェライトと低温焼成用フェライトを複合化して 60:40(mol%) 組成とすることにより、低透磁率材料との一体焼結が可能となり積層型電磁波吸収体が得られた。この積層体の接合界面には Ni-Zn 拡散層とガラス拡散層が存在し、各層が拡散接合していることが明らかとなった。作製した積層型複合セラミックスにおける電磁波吸収特性は 10 MHz - 1.8 GHz 帯域での反射損失が 10 dB 以上あることから、高透磁率材料と低透磁率材料を組み合わせることにより広帯域電磁波吸収体が実現できることを示した。

第六章は総括である。本論文では、まずスイッチング電源から発生する 0.1 - 10 MHz の電磁波ノイズの吸収体として NiZn フェライト-チタン酸バリウム複合セラミックスに着目し、その特異な誘電特性を生じる原因としてフェライト中への  $Ti^{4+}$  イオンの置換固溶であることを明らかにした。さらに、複合体中のフェライト組成における Fe 比率の制御やチタン酸バリウム粒子の顆粒化と酸化物による表面被覆により、複合セラミックスの電磁気特性の制御が可能であることを示した。また、広帯域の電磁波吸収を目的として、高透磁率材料と低透磁率材料とを複合化した積層型電磁波吸収体の作製法を確立した。以上、誘電体-磁性体または高透磁率材料-低透磁率材料など電気的・磁気的性質の異なるセラミックスを複合化して実用的な電磁波吸収体を作製する場合に必要な工学的な材料設計指針および科学的知見を明示した。

# 学位論文審査の要旨

主査 教授 高橋順一  
副査 教授 嶋田志郎  
副査 教授 吉川信一  
副査 准教授 樋口幹雄

## 学位論文題名

# 電磁波吸収用 NiZn フェライト基複合セラミックスの 作製と評価

近年、スイッチング電源や携帯電話などの発展により、電磁波を発する電子機器が多くなり、それに伴い電子機器間において誤動作を引き起こす電磁波干渉が多発している。これらの電磁波干渉を阻止あるいは低減するために用いられるのが電磁波吸収体であり、これまでに多様な材料が開発されてきているが、利用する電磁波の周波数帯に応じた材料の種類・組成および電磁気特性をチューニングした材料作りが不可欠となっている。本論文では、まず高速のスイッチング電源から放出される 0.1-10 MHz の電磁波に対して、吸収体表面で反射されず高効率な電磁波吸収を実現するために必要な条件である比誘電率と比透磁率が等しい電磁気特性を有する材料作りを目的として、NiZn フェライトとチタン酸バリウムから成る複合体セラミックスに着目し、作製した複合材料の特異な誘電的性質の解明と、目的とする電磁気特性を付与するための複合材料作製法を詳細に検討した。さらに、通信用のより高い周波数帯域 (0.5-1.0 GHz) において吸収電磁波の広帯域化が可能な吸収体として NiZn フェライト-NiZnCu フェライト-シリカ系ガラスの複合セラミックスに着目し、異なる焼成挙動を示す材料の一体焼結による積層型吸収体の作製法の確立を目指した。

第一章は序論であり、電磁波ノイズの発生や電磁波吸収に関する基本的な考え方およびこれまでに実用されている吸収体について概説し、この分野の研究開発の背景と課題に基づき本論文で着目した複合セラミックスを用いた電磁波吸収体作製の意義と重要性について述べた。

第二章では、スイッチング電源用の電磁波吸収体として着目した NiZn フェライト-チタン酸バリウム (BT) の複合セラミックスにおいて、少量の BT 混合比率の複合体で現れた急峻な比誘電率増大の原因を検討した。焼結後の生成相と微構造解析から、3-15 vol% の BT 混合比率の複合体においては焼結中に液相が生成すること、さらにその液相が関与して  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  固溶体と六方晶 BT 固溶体が新たに生成することが確認された。しかし、これらの化合物相の生成や微構造変化からは比誘電率の増大は説明できなかった。これに対し、複合体の電圧-電流特性や NiZn フェライト中の Ti 濃度に伴う直流抵抗変化から、焼結中に NiZn フェライトの  $\text{Fe}^{3+}$  サイトへの  $\text{Ti}^{4+}$  イオンの置換固溶が起こること、さらに固溶により生成した  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の間で生じる電子ホッピングが複合セラミックスにおける急峻な比誘電率の増加の主要因であることを明らかにした。

第三章では、スイッチング電源用の NiZn フェライト-BT 複合体の比誘電率の制御を目的として、複合体の比誘電率に及ぼすフェライト組成中の Fe 含有量の影響を検討した。焼結中に生成する化合物相の影響は、化学量論組成 (Fe=2.0) のフェライトを含有する複合セラミックスの場合と同様認められなかった。しかし各複合体の比誘電率変化は直流抵抗変化と密接に関連すること、さらに直流抵抗の強い Fe 含有量依存性が示された。すなわち、フェライト組成における Fe 量が化学量論組成よりも少ない複合体 (Fe=1.8, 1.9) では、置換固溶した  $Ti^{4+}$  イオンが陽イオン電荷の不足を補償する役割を果たすために高抵抗化して比誘電率は低下するのに対し、Fe 含有量の多い組成 (Fe=2.1, 2.2) の場合には、 $Ti^{4+}$  イオンの固溶は、フェライト組成における Fe 過剰の効果と相まって  $Fe^{2+}$  の生成を促進するため、複合体の直流抵抗を著しく低下させる (比誘電率は増大する) ことが明らかとなった。

第四章では、NiZn フェライト-BT 複合セラミックスの作製時における新規化合物の生成や固溶の抑制を目的として、BT 粒子の顆粒化と  $SiO_2$ 、 $SiO_2-BaO$ 、 $ZrO_2$  などの酸化物ナノ粒子の BT 顆粒表面への被覆を行い、複合体の電磁気特性に及ぼす酸化物被覆の効果について調べた。検討した酸化物の中では、 $ZrO_2$  により被覆した BT 顆粒から得られた複合体では、 $BaFe_2O_4$  や六方晶 BT などの化合物の生成が認められず、その比透磁率の値は 80 から 270 へと大きく増加した。一方、フェライト中への Ti 成分の固溶に起因する大きな比誘電率の低減は不十分であった。しかし、BT 顆粒の調製や  $ZrO_2$  ゾル被覆におけるプロセスの改善により、Ti 成分のフェライト中への固溶が抑制され、複合体において誘電体本来の性質が発現できる可能性が示唆された。

第五章は、より高い周波数帯域での通信用電磁波ノイズに対し、吸収する電磁波の広帯域化を目指して、低透磁率材料と高透磁率材料から成る積層型構造を有する電磁波吸収体の作製について検討した。まず低透磁率の NiZnCu フェライトとシリカ系ガラスを 90:10(mol%) の比率で混合し、1100°C で焼結することにより 1 GHz で作動する低透磁率複合電磁波吸収体を得た。また高透磁率の NiZn フェライトと低温焼成用フェライトを複合化して 60:40(mol%) 組成とすることにより、低透磁率材料との一体焼結が可能となり積層型電磁波吸収体が得られた。この積層体の接合界面には Ni-Zn 拡散層とガラス拡散層が存在し、各層が拡散接合していることが明らかとなった。作製した積層型複合セラミックスにおける電磁波吸収特性として 10 MHz-1.8 GHz 帯域での反射損失が 10 dB 以上あることから、高透磁率材料と低透磁率材料を組み合わせることにより広帯域電磁波吸収体が実現できることを示した。

第六章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は、スイッチング電源から発生する電磁波ノイズ吸収用の新規な複合セラミックスを作製し、その特異な誘電特性を生じる原因を明らかにするとともに、粒子表面の化学修飾により複合セラミックスの電磁気特性の制御が可能であることを示した。また、より高い周波数域での通信用電磁波ノイズに対して、吸収する周波数の広帯域化に有効な積層型複合セラミックスの作製法を確立した。これらの成果は、電磁波吸収複合セラミックスの高機能化に対する新たな材料設計指針を提案しており、無機材料工学の発展に貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。