

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業
ナノフェライト粒子の量産製造技術の
開発と応用展開

研究開発等成果報告書

平成22年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人さいたま市産業創造財団

目 次

第 1 章 研究開発の概要

| | |
|---|----|
| 1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標 | 1 |
| 1.1.1 研究開発の背景 | 1 |
| 1.1.2 研究目的及び目標 | 5 |
| 1.2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者） | 6 |
| 1.2.1 研究組織及び管理体制 | 6 |
| 1.2.2 研究者氏名及び協力者 | 9 |
| 1.3 成果概要 | 14 |
| 1.3.1 ナノフェライト粒子製造技術課題への対応 | 14 |
| 1.3.2 ナノフェライト粒子の分散技術の開発による磁性シート成形法の確立と電磁波吸収特性評価 | 15 |

第 2 章 本論

研究開発内容及び成果

| | |
|---|----|
| 2.1 ナノフェライト粒子製造課題への対応 | |
| サブテーマ 1 試作装置の開発 | 17 |
| 2.1.1 試作装置開発のための先行研究 | 18 |
| 1) 超音波噴霧抵抗熱分解法によるニッケル-亜鉛フェライトナノ粒子の作製及び磁気特性の研究 | |
| 2) マイクロ波加熱法によるナノニッケル-亜鉛フェライト粒子の先行研究 | |
| 2.1.2 サブテーマ 1-1 試作装置の開発 | 18 |
| 2.2 ナノフェライト粒子の分散技術の開発による磁性シート成形法の確立と電磁波吸収特性評価 | |
| 2.2.1 サブテーマ 2-1 ナノフェライト粒子のペースト化技術の確立 | 22 |
| 2.2.2 サブテーマ 2-2 磁性シート成形技術の確立と特性評価 1 | 25 |
| 2.2.3 サブテーマ 2-2 磁性シート成形技術の確立と特性評価 2 | 25 |

第1章 研究開発の概要

1.1 研究開発の背景、研究目的及び目標

1.1.1 研究開発の背景

電波利用技術の急速な発展により、通信障害対策、レーダ偽像対策、電波測定評価設備、ノイズ対策等において、広範囲の周波数にわたる電波吸収体の重要性はますます高まっている。電波吸収体は、1940年代の初期には実用化されていたが初期の電波吸収体はアンテナの信号変換効率を改善する目的で使用されていた。現在では通信障害対策、レーダ偽像防止対策、ノイズ対策の他、通信機器評価に使用される電波暗室および「お財布ケータイ」に代表される13.56MHz帯RFIDの通信改善の5つの分野で実用化され、発展してきている。

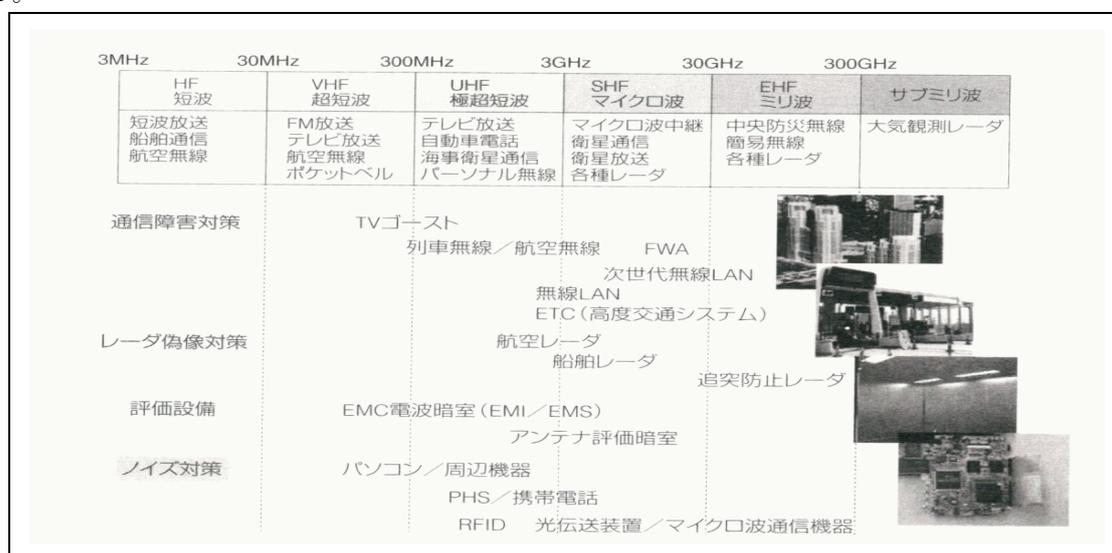


図 1.1.1.1 <電波吸収体の利用分野> 工業材料 Vol.57 より

ギガヘルツ時代に突入して高速差動伝送の世界が広がっており、上記の5つの分野の中でもノイズ対策事業では、高周波ノイズを出さない、しかもノイズ耐性を強化するという総合的なEMCソリューションが重要になってきている。携帯電話、パソコン関連を中心としたIT製品や、情報家電さらには自動車などの分野に共通して高周波化、高速化のデジタル技術が採用されている。そこにおいては、高密度実装化の進展に伴い機器内部での電磁波干渉が起こることに代表されるように、必然的に高周波ノイズの問題が発生することから、ノイズ対策部品の需要は高い。典型的な実例としてデジカメや携帯電話を中心としたモバイル機器では超小型のノイズ対策部品を多く搭載している。また、液晶テレビやプラズマテレビも多機能化によりコイル及びコンデンサの搭載点数も増加しているため、ノイズ対策が必要になっている。さらに自動車は通信機器の強化によって高周波ノイズ対策の重要性がますます高まり、安全と高信頼性などを備えた各種ノイズ対策部品が搭載されるようになっている。

このようにノイズ対策や電波吸収体の実現のためには、その使用状況と目的に応じた最適な吸収帯域の材料探索が必要不可欠である。電波吸収材は、導電性、誘電性及び磁性電波吸収体の3種に分類できる。その中でもフェライトに代表される磁性材料がとりわけ高周波帯で利用されている。

高密度実装されている携帯電話に代表されるモバイル機器内部の電磁干渉対策の用途にノイズ抑制シート、電波吸収体や RFID に利用されるフレキシブル電磁波吸収シートは、需要が急速に高まると予測されているが、GHz 帯の電磁波ノイズを吸収できるものは少ない。

そこで、ナノサイズの粒径を有する磁性粒子（ナノフェライト粒子）を用いるとさらにノイズ抑制機能が向上するので、ナノフェライト粒子へのニーズが高まっている。しかしながら、量産可能なナノフェライト粒子の製造技術、及びナノフェライト粒子を用いたフレキシブル電磁波吸収シートの製造技術が開発されていないという課題がある。

フェライト製造の課題と研究開発動向は下記のとおりである。

- 1) フェライト製品の結晶粒径が大きいいため、磁気損失とエネルギー損失が大きく高性能化が阻まれている。

現在製造されている高性能フェライト用の酸化鉄、酸化ニッケル、酸化亜鉛などの出発原料はサブミクロン（ $0.5\text{-}0.7\ \mu\text{m}$ ）サイズの粉末を使用している。これらを用いていくつもの製造工程を経て得られる最終焼結品の結晶粒径は $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ になっている。この粒径では交流磁界を印加すると、うず電流が発生し、うず電流損失が大きくなってしまい、それがすべて熱エネルギーに変換されるため効率が著しく低下する。理論的には粒径が小さい方がうず電流損失も少なく高効率になることが知られている。そこでこれを達成しようとして低温で焼結して粒成長を抑制する方法はあるが、それではかえって焼結密度が低下し、磁気性能が悪化してしまう矛盾がある。

- 2) 高温での焼成を止め、省エネルギー化と低コスト化をする必要がある。

一般的にフェライトを製造するためには、 1300°C の高温で焼成する必要があり、これがエネルギーの大量消費と高コストの原因になっている。

- 3) チップインダクタは 900°C 以下の低温での焼結が必要である。

チップインダクタは、熱的・化学的に安定な銀（融点 961°C ）電極を用いざるを得ないため、 900°C 以下の低温で焼結しなければならない。そのために酸化硼素や酸化ビスマスなどの低融点非磁性酸化物を多量に添加するので磁気特性が低下している。

「ナノフェライト粒子」がこれらの課題を解決できると期待されており、具体的には下記のようなメリットが実現できる。

- 1) 「ナノフェライト粒子」を出発原料とすると微小結晶粒径フェライトの作製が可能となる。結晶粒径が数 μm サイズのフェライト焼結体を得るためには出発原料のサイズを100ナノメートル以下にする必要がある。

(右図は研究室レベルで作製したナノフェライト粒子)
これを用いると、うず電流が発生しない、熱損失の少ない磁性材料が製造できる。

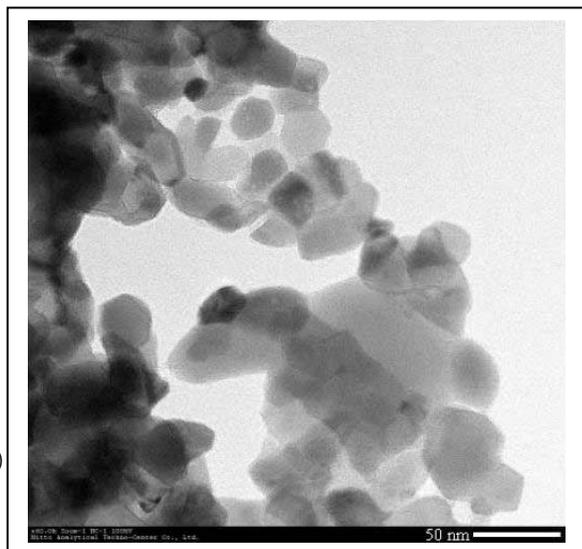


図 1.1.1.2<ナノフェライト粒子 TEM 写真

- 2) 「ナノフェライト粒子」の表面活性エネルギーを利用 >

ナノサイズ粒子は表面エネルギーが大きく、非常に活性であるため、 800°C 以下でのフェライト焼結が可能になる。これにより電気炉の発熱体（ニクロム線）や炉材が安価なもので、しかも長期に亘って使用できるようになり大幅なコスト低減になる。そして何よりも加熱を 1300°C から 800°C 以下に低下させることができ、省エネルギー化に大きく貢献できる。

- 3) 高価な銀電極を安価な銅などの金属に置き換えることができる。

小型・高性能フェライト部品も $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ で焼結化が可能になるため、積層化が容易になるとともに高価な銀電極を使用しなくてもすむようになり、プロセスの大幅な改善がはかれる。これにより中国などの追随を許さない、さらに高付加価値の製品を製造できるようになる。

しかし、ナノサイズのフェライト粒子を得る手法として break-down 法（粉砕法）と build-up 法（共沈法・ゾルーゲル法）が試みられているが、これらは量産性に乏しく高コストの問題を解決できないため実用されていない。

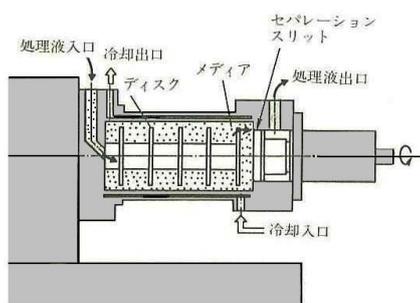


図 1.1.1.3<break-down 法（粉砕法）>

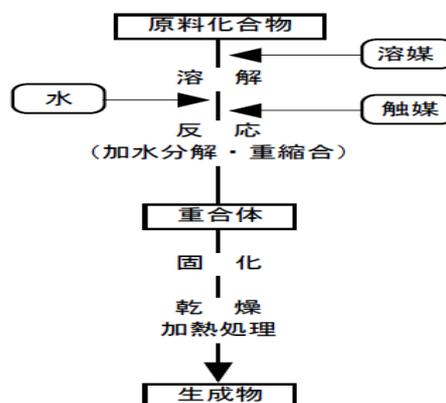


図 1.1.1.4<build-up 法（ゾルーゲル法）>

研究実施者である埼玉大学大学院理工学研究科 平塚教授を中心に下記の取り組みを行ってきた。

- 1) 科学技術振興機構 (J S T) 「科学技術による地域活性化戦略」 調査研究 (平成 20 年 12 月 1 日～平成 21 年 2 月 28 日) にて F S を実施し、本研究開発の成果がさいたま市や埼玉県で推進する科学技術振興施策に有効な技術であり、広く展開可能であることが検証された。
- 2) 本申請課題の基盤技術である特許「フェライト微粒子の製造方法」特願 2008-283175 が出願されている。すなわち、大学の研究段階ではすでに、その製造方法が検証済みであり、その事業化 (量産化) の研究開発にフォーカスできる下地ができている。
- 3) 本申請課題に関連する特許「強磁性金属酸化物微粒子の製造方法」 特許第 3040807 号 (P3040807) および特許「針状六方晶フェライト粒子の製造方法」 特許第 1953724 号 の 2 件の特許がすでに取得されている。
- 4) 本申請課題に関連する研究成果を粉体粉末冶金協会および日本磁気学会において発表している。

また、同様に本研究の実施者である埼玉県産業技術総合センターによる本申請課題に関連する研究成果は下記のとおりである。

- 1) 「カーボンフェルトを用いたマイクロ波放電によるマンガン鉄フェライトの合成」を粉体粉末冶金協会学術講演大会および論文として発表している。

本研究に活用する埼玉大学 平塚教授の研究シーズは下記のとおりである。

- 1) 特許「フェライト微粒子の製造方法」特願 2008-283175
超音波噴霧マイクロ波・抵抗加熱複合法により金属塩溶液を超音波噴霧し、炉内で熱分解して 100nm 以下のフェライト微粒子を製造できる方法を確立。
- 2) 特許「強磁性金属酸化物微粒子の製造方法」 特許第 3040807 号 (P3040807)
マイクロ波酸素プラズマ法により 5-40Torr 酸素圧下でマイクロ波を照射し、酸素プラズマを発生させて加熱すると微小なフェライト粒子を容易に製造できる技術を確立。
- 3) 特許「針状六方晶フェライト粒子の製造方法」 特許第 1953724 号
マイクロ波酸素プラズマ法を用いると分子量が多くて結晶構造が複雑なフェライト粒子も低温で容易に製造できる技術を確立。
- 4) 「カーボンフェルトを用いたマイクロ波放電によるマンガン鉄フェライトの合成技術」 埼玉県産業技術総合センター
大気中でマイクロ波エネルギーをカーボンフェルトが吸収してフェライト粉末を瞬時に製造できる術を確立している。

以上のように、本研究開発に先立ち、研究実施者として参画する埼玉大学および埼玉県産業技術総合センターを中心に準備を進めてきた経緯があり、上記のシーズを活用してナノフェライト粒子の量産製造技術の開発と応用展開を行うものである。

1.1.2 研究目的及び目標

サブテーマ1 ナノフェライト粒子製造技術課題への対応

サブテーマ1-1 試作装置の開発

超音波噴霧マイクロ波・抵抗加熱複合法
(特願 2008-283175) を適用して、粒子径が
100nm 以下のフェライト (スピネル型ニッケル
亜鉛フェライト) 粒子を連続的に製造できる
装置を製作する。

イメージ的には右の図のような装置となる。

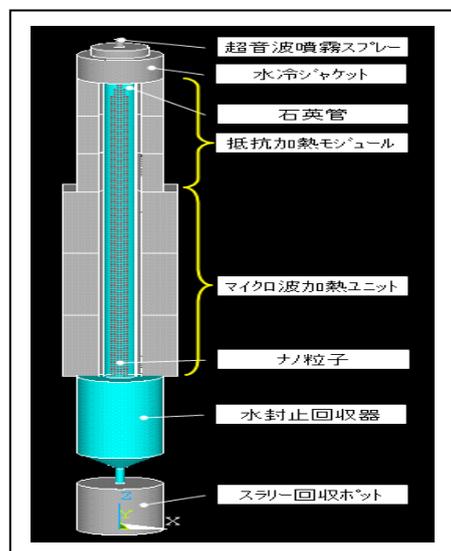


図 1.1.2.1<ナノフェライト製造試作装置イメージ図>

サブテーマ2 ナノフェライト粒子の分散技術の開発による磁性シート成形法の確立と電磁波吸収特性評価

サブテーマ2-1 ナノフェライト粒子のペースト化技術の確立

ナノ粒子を使用した厚さ 0.1mm のフレキシブルシート対応のペースト化のための分散技術を研究開発する。

サブテーマ2-2 磁性シート成形技術の確立と特性評価

2-1 のペースト化ナノ粒子を使用した厚さ 0.1mm のフレキシブルシートで、 $-25\sim+100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で、100MHz-5GHz の周波数に対応したノイズ吸収シートを製品化する。

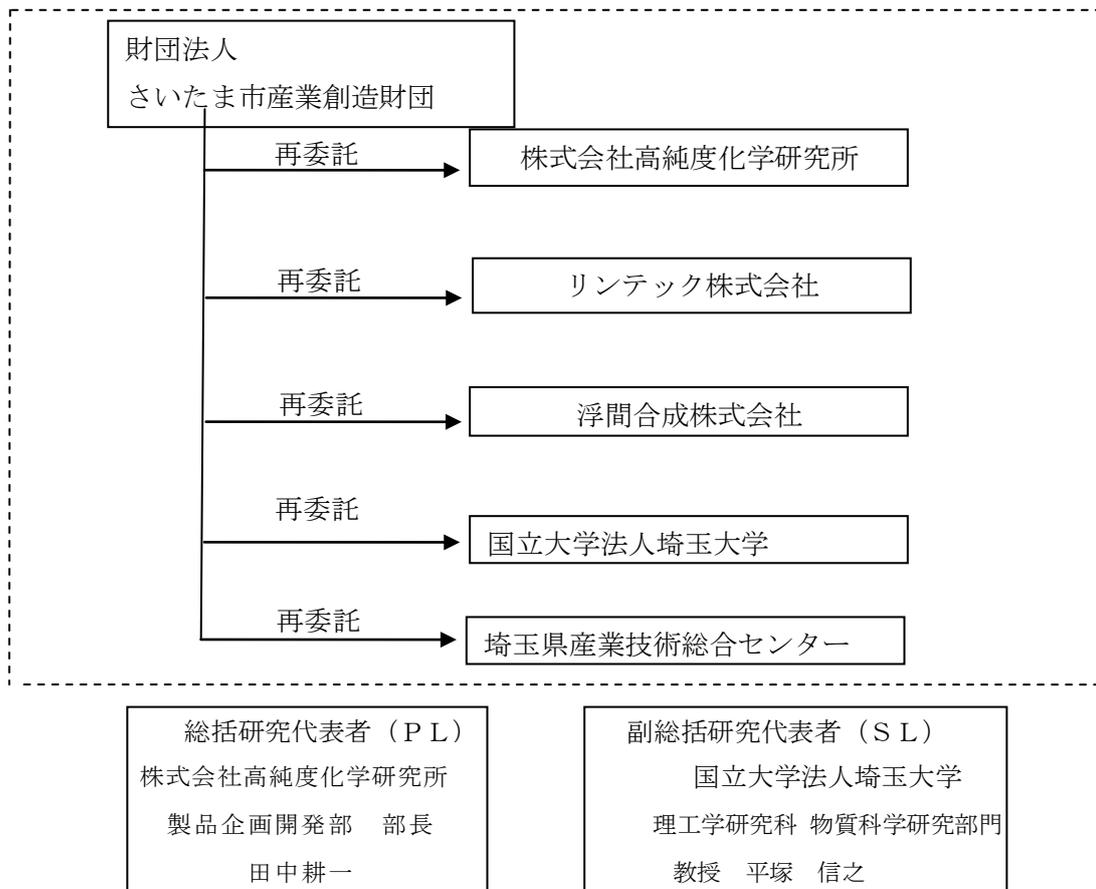
1.2 研究体制

1.2.1 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）

(1) 研究組織及び管理体制

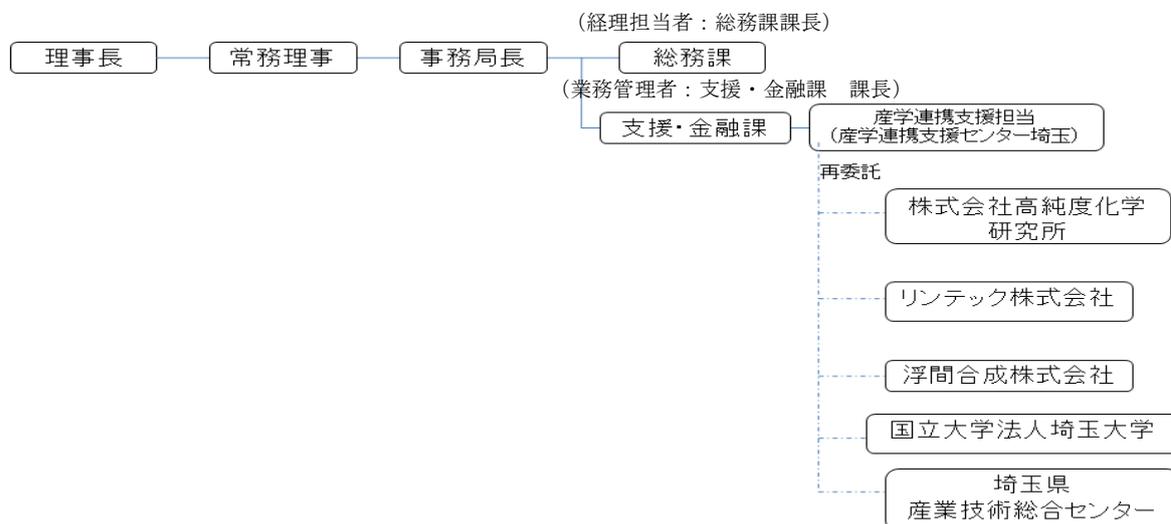
1) 研究組織(全体)



2) 管理体制

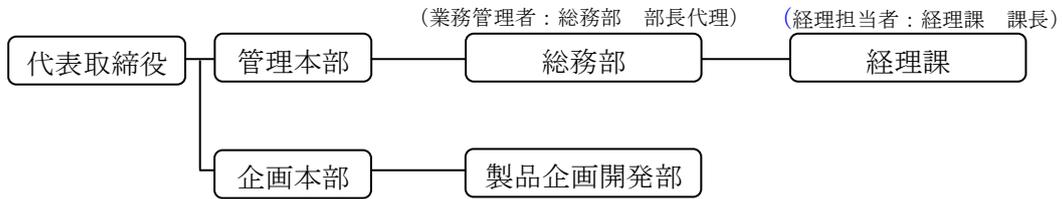
① 事業管理者

[財団法人さいたま市産業創造財団]

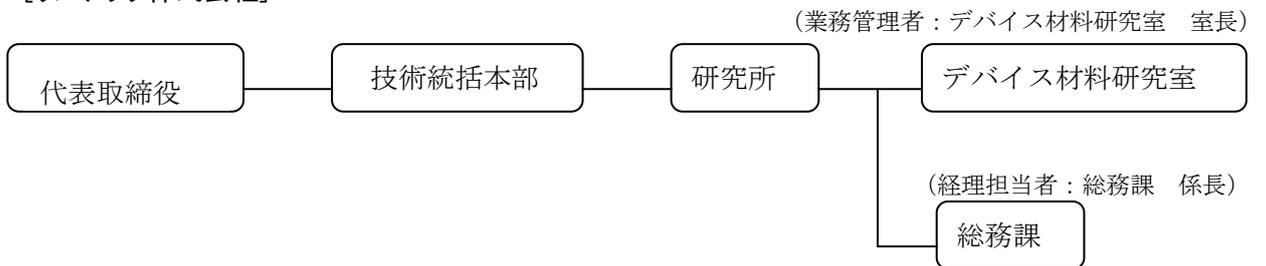


②(再委託先)

[株式会社高純度化学研究所]



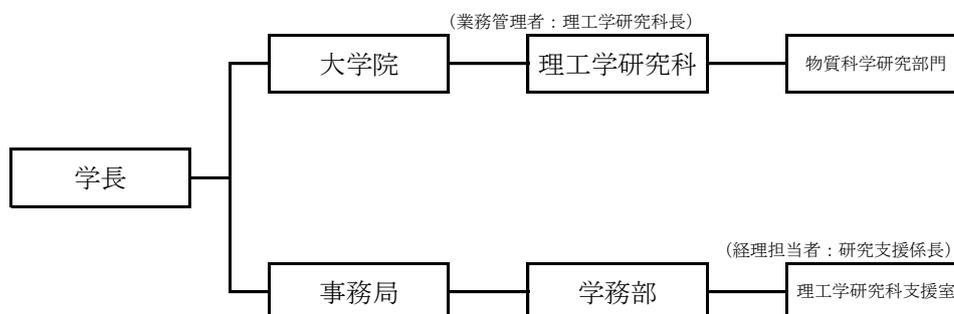
[リンテック株式会社]



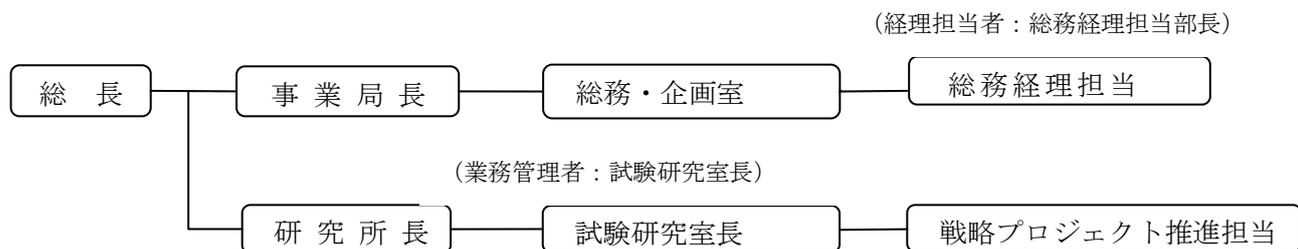
[浮間合成株式会社]



[国立大学法人埼玉大学]



[埼玉県産業技術総合センター]



1.2.2 研究者氏名及び協力者

【事業管理者】財団法人さいたま市産業創造財団

①管理員

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|--------|-----------|----------|
| 佐々木 哲也 | 支援・金融課 主査 | ③ |
| 野本 剛司 | 支援・金融課 主任 | ③ |

【再委託先】

株式会社高純度化学研究所

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|-------|---------------|----------|
| 田中 耕一 | 製品企画開発部 部長 | ①～② |
| 鈴木 正和 | 製品企画開発部 主任研究員 | ①～② |
| 武鹿野陽子 | 製品企画開発部 研究員 | ①～② |

リンテック株式会社

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|-------|--------------|----------|
| 小野 義友 | デバイス材料研究室 係長 | ②-2 |

浮間合成株式会社

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|-------|-------------|----------|
| 上田 智現 | 技術3部1課 課長補佐 | ② |

国立大学法人埼玉大学

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|-------|--------------------|----------|
| 平塚 信之 | 理工学研究科 物質科学研究部門 教授 | ①～② |
| 柿崎 浩一 | 理工学研究科 物質科学研究部門准教授 | ①～② |
| 神島 謙二 | 理工学研究科 物質科学研究部門 助教 | ①～② |

埼玉県産業技術総合センター

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容(番号) |
|-------|----------------------------------|----------|
| 斎田 吉裕 | 埼玉県産業技術総合センター 戦略プロジェクト推進担当 主任 | ①～② |

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人さいたま市産業創造財団

(経理担当者) 総務課 課長 恩田 一生

(業務管理者) 支援・金融課 課長 吉原 栄二

(再委託先)

株式会社高純度化学研究所

(経理担当者) 管理本部 総務部 経理課 課長 田原悟志

(業務管理者) 管理本部 総務部 部長代理 山形加津宏

リンテック株式会社

(経理担当者) 研究所 総務課 係長 志賀 淳

(業務管理者) 研究所 デバイス材料研究室 室長 近藤 健

浮間合成株式会社

(経理担当者) 統括管理室 経理課 森本 勝己

(業務管理者) 技術3部1課 課長 佐藤 浩正

国立大学法人埼玉大学

(経理担当者) 理工学研究科支援室 研究支援係長 三浦 誠

(業務管理者) 理工学研究科長 水谷 忠良

埼玉県産業技術総合センター

(経理担当者) 総務・企画室 総務経理担当 担当部長 遠藤 治

(業務管理者) 試験研究室長 新井 尚機

(4) 他からの指導・協力者

※委員会構成メンバー

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|-------|----------------------------|----|
| 田中 耕一 | 株式会社高純度化学研究所 製品企画開発部 部長 | PL |
| 平塚 信之 | 国立大学法人埼玉大学 | SL |

| | | |
|--------|----------------------------------|--|
| | 理工学研究科 物質科学研究部門 教授 | |
| 鈴木 正和 | 株式会社高純度化学研究所 製品企画開発部 主任研究員 | |
| 武鹿野陽子 | 株式会社高純度化学研究所 製品企画開発部 研究員 | |
| 小野 義友 | リンテック株式会社 デバイス材料研究室 係長 | |
| 上田 智現 | 浮間合成株式会社 技術3部1課 課長補佐 | |
| 柿崎 浩一 | 国立大学法人埼玉大学 理工学研究科 物質科学研究部門准教授 | |
| 神島 謙二 | 国立大学法人埼玉大学 理工学研究科 物質科学研究部門 助教 | |
| 齋田 吉裕 | 埼玉県産業技術総合センター 戦略プロジェクト推進担当 主任 | |
| 佐々木 哲也 | (財)さいたま市産業創造財団 支援・金融課主査 | |
| 野本 剛司 | (財)さいたま市産業創造財団 支援・金融課主任 | |

※ナノフェライト粒子プロジェクト委員会オブザーバー

| | | |
|-------|----------------------------------|--------|
| 加茂 守啓 | 大日精化工業株式会社 ファインポリマー事業部 企画室 室長 | アドバイザー |
| 上村 爾 | 大日精化工業株式会社 ファインポリマー営業本部営業1部3課 | アドバイザー |

| | | |
|-------|---------------------------|--------|
| 松尾 良夫 | F D K株式会社技術開発本部長 | アドバイザー |
| 川上 春夫 | アンテナ技研株式会社 取締役 | アドバイザー |
| 吉田 睦 | 富士電波工機株式会社第一機器部 技術課 課長 | アドバイザー |

1.3 成果概要

1.3.1 ナノフェライト粒子製造技術課題への対応

サブテーマ 1-1 試作装置の開発

電子機器がますます小型化・薄型化・軽量化して作動するためには高密度表面実装が必要になってきている。本プロジェクトが対象としている表面実装可能なデバイスとしてフレキシブル電波吸収シート及びチップインダクタがある。これらの磁気デバイスに要求される小型化・高性能化を実現するためには出発原料のフェライト粒子をナノ化する必要がある。このフェライト粒子をナノサイズ化できる製造装置を製作するとともにその技術を確立することを目標として推進した。

(1) 超音波噴霧抵抗加熱法によるナノニッケル-亜鉛フェライト粒子の先行研究

埼玉大学においてはすでにニッケルフェライト (NiFe_2O_4) 粒子のナノ化技術を研究室レベルで確立し、特許も申請している。しかし、上述のデバイス化を目指すためにはさらに電磁気特性の向上が必要であるため、先行研究を行い、ニッケル(Ni)-亜鉛(Zn)系フェライトにおける最適条件を見出し、量産装置で採用した。

(2) マイクロ波加熱法によるナノニッケル-亜鉛フェライト粒子の先行研究

ナノフェライト粒子を作製する場合に噴霧した粒子を瞬時に加熱・分解してナノフェライト化することが必須ある。このためマイクロ波エネルギーを局所的に集中できる装置を開発して先行研究を行い、粒子どうしの融着がなくナノフェライト粒子を得る条件を見出して製造装置に反映した。

(3) ナノニッケル-亜鉛フェライト粒子の量産装置の開発

①上記(1)及び(2)の先行研究の成果と検証に基づき、粒子径が 100nm 以下のフェライト粒子を連続的に製造できる装置を設計し、量産装置を製作した。

②抵抗加熱とマイクロ波加熱を複合した「超音波噴霧マイクロ波・抵抗加熱複合法」によって製造したところ、ナノフェライト粒子の量産化に成功した。また、得られた粒子は図 1.3.1.1 に示すような 20-50nm のナノフェライト粒子であった。磁気特性もバルク材とほぼ同様であり、実用できることを確認した。

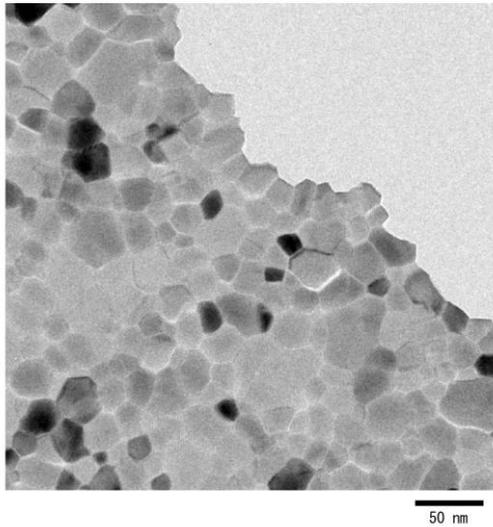


図 1.3.1.1 製造したナノニッケル-亜鉛フェライト粒子 (TEM 写真)

1.3.2 ナノフェライト粒子の分散技術の開発による磁性シート成形法の確立と電磁波吸収特性評価

サブテーマ 2-1 ナノフェライト粒子のペースト化技術の確立

ナノフェライト粒子を使用した厚さ 0.1mm のフレキシブルシートに適用できるペースト化のための分散技術の研究開発を行った。サブミクロン及びナノサイズのフェライト粒子の分散化・シート成型・性能評価を行ったところ、SEM 観察による塗膜の分散度を調べて 0.1mm 程度の厚さのシートを成型でき、塗料特性も有していることを確認できた。

サブテーマ 2-2 磁性シート成形技術の確立と特性評価

(1) 磁性シート成形技術の確立

①上記のサブテーマ 2-1 で得られた分散ペーストを PET 支持フィルム上に塗布して $100\sim 250\mu\text{m}$ 厚の磁性シートを作製した。シートの外観写真を図 1.3.2.2 に示す。

②このシート表面を電子顕微鏡観察したところ、面状態・分散状態も良好であり、電磁波吸収特性評価用シートとして使用可能と判断した。



図 1.3.2.2 作製した磁性シートの外観

(2) 磁性シートの電磁波吸収特性評価

- ①厚みの異なる磁性シートの磁気特性及び電磁波吸収特性の評価を行った。それぞれの磁性シートの飽和磁化値及び保磁力ともほぼ同等の磁気特性を示しており、シート作製の前段階における磁性ペーストの均一性が十分に高いことが判断された。
- ②磁性粒子サイズを小さくすることによってシート化する際の磁性粒子の密度分布を狭くすることが可能であることを確認した。特に薄いシートを作製する際には密度ムラが生じやすいため、ナノフェライトを用いることは意義がある。
- ③磁性シートの電磁波吸収特性に大きな影響を与える比透磁率の虚数部は約 2 GHz で極大を示した。一方、比透磁率の実数部は周波数の上昇とともにほぼ直線的に減衰していることから、2 GHz 付近から電磁波の吸収（反射）が大きくなった。以上のことよりナノフェライト粒子を用いると磁性シートの電磁波吸収特性は良好であり、実用化が可能であることが確認された。

第2章 本論

研究内容及び成果

2.1 ナノフェライト粒子製造課題への対応

サブテーマ1 試作装置の開発

2.1.1 試作装置開発のための先行研究

試作装置の開発にあたり、

1) 超音波噴霧抵抗加熱分解法によるニッケル-亜鉛フェライトナノ粒子の作製及び磁気特性の先行研究

2) マイクロ波加熱法によるナノニッケル-亜鉛フェライト粒子の先行研究を行い、その検証結果を試作装置開発に反映させた。

1) 超音波噴霧抵抗加熱分解法によるニッケル-亜鉛フェライトナノ粒子の作製及び磁気特性の研究

電子機器がますます小型化・薄型化・軽量化して作動するためには高密度表面実装が必要になってきている。本プロジェクトが対象としている表面実装可能なデバイスとしてフレキシブル電波吸収シートおよびチップインダクタがある。これらのデバイスに要求される小型化・高性能化を実現するためには出発原料をナノ化する必要があり、電磁気特性も高周波域まで維持することである。これに適合できるのはニッケル(Ni)-亜鉛(Zn)系フェライトである。埼玉大学においてはすでにニッケルフェライト (NiFe_2O_4) 粒子のナノ化技術を確立するとともに基本的な磁気特性が得られていることも確認している。しかし、上述のデバイス化を目指すためにはさらに電磁気特性の向上が必要であるため、本プロジェクトでは、これに相応しいニッケル(Ni)-亜鉛(Zn)系フェライトを選択して先行研究を行った。これらの成果を量産試作に際しての基本データとして反映させる。

本研究開発実験では超音波噴霧抵抗加熱分解法によってナノサイズのニッケル亜鉛フェライト ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) 粒子を作製し、粒子の形状及び磁気特性を調べるとともに作製プロセスを確立することを目的にした研究開発を行った。

超音波噴霧抵抗加熱分解法でナノサイズの $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim 1.0$) を作製し、それらの結晶構造、粒径および磁気特性を調べ、以下の知見を得た。

- 1) $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim 1.0$) の試料ではスピネル単相が得られた。
- 2) 作製した Zn イオン置換試料の格子定数は、置換量とともに直線的に増大し、Vegard 則に合致しており、Zn イオンがスピネル相中に固溶していることが確認された。
- 3) シェラーの式より結晶子径を算出したところ、すべての試料が 100 nm 以下のナノサイズであった。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察においても結晶子径がナノサイズであることが確認された。これらによりこの超音波噴霧抵抗加熱分解法でナノサイズの $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim 1.0$) 粒子が作製できることが検証された。

2) マイクロ波加熱法によるナノニッケル-亜鉛フェライト粒子の先行研究

ナノフェライト粒子を製造する場合に噴霧した粒子を瞬時に加熱・分解してナノフェライト化することが必須ある。このためマイクロ波エネルギーを局所的に集中できる装置を開発して先行研究を行い、粒子どうしの融着がなくナノフェライト粒子を得る条件を見出して製造装置に反映することを目的にした。

以下に結果を示す。

①マイクロ波照射法によりナノフェライト粒子を作製することが出来た。主相のスピネル相の他に若干の副生成物の存在が確認されたが、それらはマイクロ波の照射とともに減少していった。

②これらの実験結果から、製作した量産機において、マイクロ波照射部における滞留時間を長くすることがフェライト化反応の起きる反応場を増やすことにつながり、結果として歩留まりを向上することが可能になる。

2.1.2 サブテーマ 1-1 試作装置の開発

上述の先行研究による検証に基づいて試作装置の設計と製作を行った。

1) ナノフェライト粒子製造装置の改良及びそれにより得られた成果

①超音波噴霧部について

ナノサイズの粒子は表面活性が高く、2次凝集し易い。そこで2次凝集を起こさせないように製造するためには、フェライト原料溶液を如何に細かく噴霧し、その噴霧液を可能な限り炉心管内壁に付着させないことが重要である。

そのために本製造装置では、噴霧の粒子径を10~30 μ mまで小さくできる空気搬送型の超音波噴霧機を採用した。

②送液および溶液貯蔵部について

フェライト原料溶液は、1次タンクに貯蔵して置き、さらに2次タンクへ加圧方式で自動送液するものとした。これにより終日に亘る連続運転が可能になり、生産性の向上とコスト削減が可能になる。

③抵抗加熱部及びマイクロ波加熱部の構成について

本研究のシーズである、超音波噴霧マイクロ波・抵抗加熱複合法（特願 2008-283175）のラボスケール実験結果を活用した設計を行った。

本製造装置では、マイクロ波加熱部と抵抗加熱部の各ユニットを任意に配置替えが可能な構造としている。これにより、後述するように 20~80nm の極めて小さいナノフェライト粒子が得られるとともに優れた磁気特性を示した。

2) 製造プロセス技術確立のための実験及び結果

本研究のシーズである超音波噴霧マイクロ波・抵抗加熱複合法（特願 2008-283175）に基づき、Ni-Zn-Cu フェライト用原料溶液を調製してナノフェライト粒子製造実験を行った。

a) 回収率

回収率は、実験条件に依存することなく、70%程度であった。6~8h/day 稼働で月産能力として 3~4kg/month があることを確認した。

b) X線回折

製造した噴霧流量の異なるフェライト粒子の結晶構造を調べた。噴霧流量に依存することなく、何れもスピネルフェライト単相であり、ピーク強度も同等であった。

X線回折結果から Scherrer の式を用いて算出したフェライト粒子の結晶子の大きさを示す。計算には下記の式を用いた。

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{Scherrer の式})$$

D: 結晶子の大きさ, λ : X線波長, β : 結晶子の大きさによる回折線の広がり

θ : 回折線のブラッグ角, K : Scherrer 定数 (0.9)

種々の加熱条件で製造しても結晶子の大きさは 100nm 以下であり、目標とするナノフェライト粒子が得られている。

c) 磁気特性

製造したナノフェライト粒子サンプルを振動試料型磁力計で磁気特性を測定した。何れも実用に供することができる十分な磁気特性を有するフェライト粒子が得られていることが確認された。

d) SEM 観察

図 2.1.2.9 は、製造した Ni-Zn-Cu フェライト粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。何れも目標の 100nm 以下のナノ粒子が得られていることが検証され、粒径は 20~80nm である。

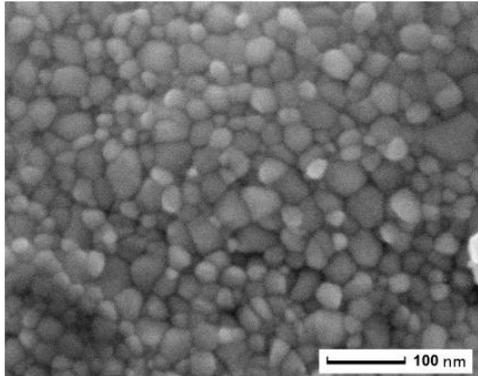


図 2.1.2.9 Ni-Zn-Cu フェライト粒子の SEM 写真

e) TEM

図 2.1.2.10 は、製造した Ni-Zn-Cu フェライト粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。上述の SEM 像の結果と同じく、20~80nm 粒状のナノ粒子が均一に得られていることを確認し、目標の 100nm 以下のフェライト粒子を連続的に製造できる装置を開発したことを検証した。

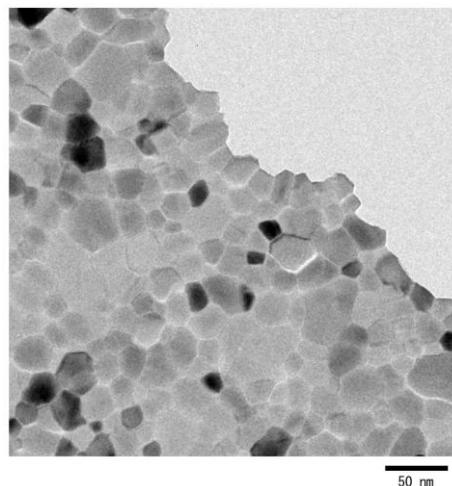


図 2.1.2.10 Ni-Zn-Cu フェライト粒子の TEM 写真

3) まとめ

超音波噴霧マイクロ波・抵抗加熱複合法を用いた製造装置を製作するとともにこれにより製造したナノフェライト粒子について、以下の知見を得た。

- i) マイクロ波・抵抗加熱複合法を適用して、100nm 以下のフェライト粒子を連続的に製造できる装置を開発し、ナノフェライト粒子量産製造技術を確立した。
- ii) マイクロ波・抵抗加熱複合法による生産能力は 3~4kg/月のナノフェライト粒子の生産が可能であることを確認した。

- iii) マイクロ波・抵抗加熱複合法で製造した粒子は、X線回折により目標とするスピネル型フェライトの結晶構造であることを確認した。
- iv) 製造した粒子は、フェライトとして十分な磁気特性を有していることを確認した。
- v) 粒子径が 100nm 以下の 20~80nm のフェライト粒子を製造できた。

2.2 ナノフェライト粒子の分散技術の開発による磁性シート成形法の確立と電磁波吸収特性評価

2.2.1 サブテーマ 2-1 ナノフェライト粒子のペースト化技術の確立

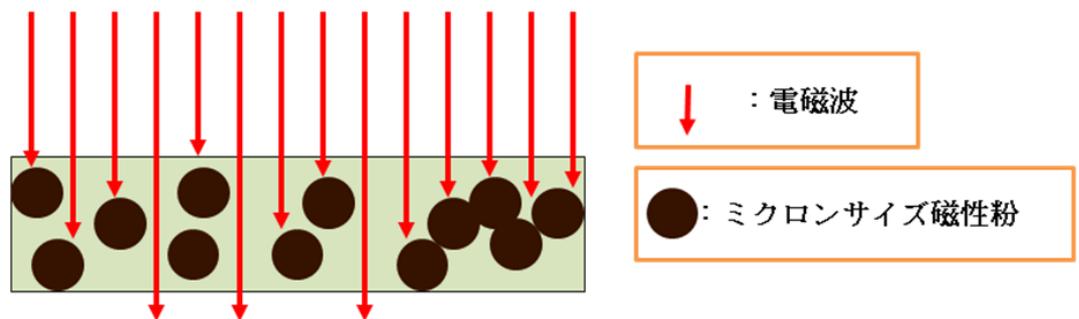
本研究において、サブテーマ 1 において開発したナノサイズのフェライト粒子を用いて高分子中に分散したペーストを作製し、それをシート化して電磁波吸収フレキシブルシートの開発を行うことを目的とする。

従来の技術として、電磁波吸収シートに使用されているフェライトは粒子径が $0.1\sim 30\mu\text{m}$ のものが使用されている。図 2-2-1-1 に示すように、粒子が大きいため電磁波ノイズを吸収しきれない可能性があり、信頼性を上げるために厚膜化が必要であった。また、フェライトは比重が大きいことから、年々小型化が進む電子機器類への採用は限定的であった。

本開発品のナノサイズフェライトを用いることによって、高分子中への最密充填が可能となり、電磁波を完全に吸収することが期待できる。また、薄膜化も可能となるために携帯電話などの小型・薄型の電子機器への展開も可能となる。

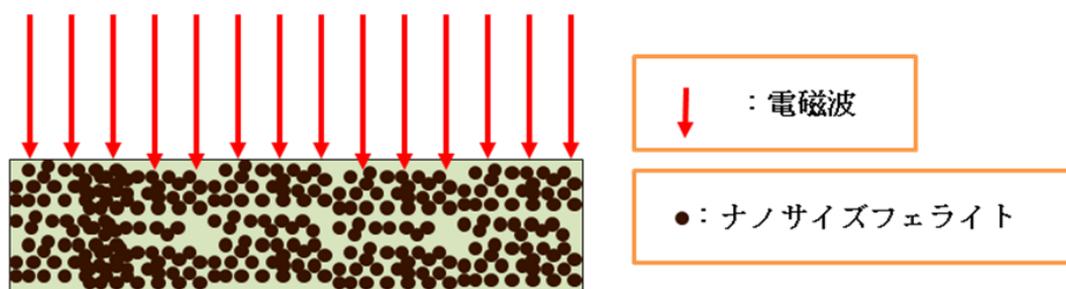
従来技術

ミクロンサイズ磁性粉使用フレキシブル電磁波吸収シート



電磁波漏れ

新技術 ナノサイズフェライト使用フレキシブル電磁波吸収シート



電磁波吸収

図 2.2.1.1 ナノサイズフェライト分散フレキシブル電磁波吸収体イメージ

(1) フェライト粒子用分散ペーストの調整

フレキシブルシートを作製するにあたり、高分子材料の選定を行った。溶剤系はフェライト・分散剤との相関を考慮して検討を進めた。

フェライト／高分子材料の比率に関しては、本来の磁気特性を保持し、しかも柔軟性を有するように検討を進めるとともに、市場及び文献等の調査を行い決定した。

その他の分散剤・助剤などに関しては分散性の検討を進める中で順次決定した。

また、コーティング法により 0.1～0.3mm のフレキシブルシートを調整することを踏まえて、固形分・粘度を高めるとともに加工性も確保するように配慮した。

2) 分散ペーストの作製法の確立

分散法としては、塗料の粘度特性や必要な分散度を考慮して、ビーズミル、ロールミル、ニーダーなどが使用される。

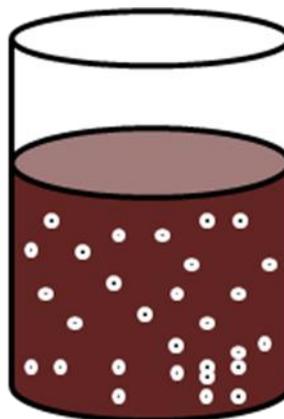
今回検討するに当たって、分散メディア（媒体）にビーズを用いて塗料容器を振動して分散するペイントシェーカーを使用して分散ペースト化を行った。

に示す。

a) フェライト、樹脂、助剤、溶媒を容器に仕込む



b) 分散メディアとしてジルコニアボールを加え、ペイントシェーカーで8～24時間分散する



(2) 分散結果

分散ペーストの分散度の確認は、グラインドゲージ（つぶゲージ）による粗大粒子の有無の確認及び簡易的にペーストを塗布した PET 基材の溶媒を乾燥して得られた塗膜を光学顕微鏡あるいは SEM 観察によって分散度を確認した。これらの工程を経て 0.1mm 程度の厚さのシートを成型できる塗料特性を有していることも確認できた。

2.2.2 サブテーマ 2-2 磁性シート成形技術の確立と特性評価 1

(1) 磁性シート成形方法の確立

1) 作製条件

支持フィルムの離型処理面に、塗布液をアプリケーションで塗布後、乾燥させて溶媒を揮発させることでシートを作製した。

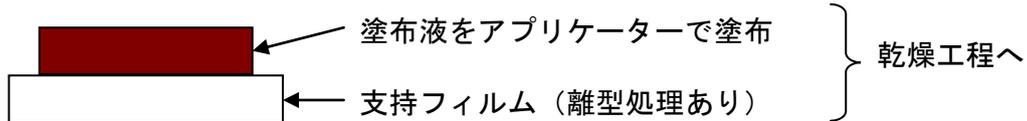


図 2.2.2.1 フレキシブル磁性シートの構成

(2) 作製した磁性シート

磁性シートの外観写真

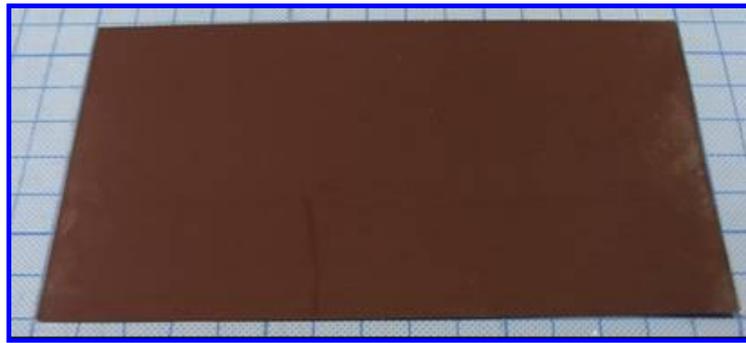


図 2.2.2.2 シート外観

分散状態をできるだけ維持するために、塗布液入手後、時間を空けずにシート化を実施した。今回の塗布液における作成シート厚みの限界値としては、 $250\mu\text{m}$ であった。電子顕微鏡写真から、面状態・分散状態も良好であり、電磁波吸収特性評価用シートとして使用可能と判断した。

2.2.3 サブテーマ 2-2 磁性シート成形技術の確立と特性評価 2

(1) 磁性シートの特性評価

まず、フェライトシートの作製プロセスおよび電磁波吸収特性の測定法の確立を目的と

して、Ni-Zn フェライト粒子を用いた磁性シートを作製した。本項では試作した厚みの異なる 2 種類の磁性シートの磁気特性および電磁波吸収特性の評価を行った。

測定はシート面内に 3 kOe の磁界を印加し、振動試料型磁力計(VSM)により行った。両者を比較すると、飽和磁化値および保磁力ともにほぼ同等の値を示しており、シート作製の前段階における磁性ペーストの均一性が十分に高いことが推定される。体積で規格化した飽和磁化($4\pi M$)の値がどちらも約 1.8 kG であることから、単位体積中に含まれる磁性粒子の割合は両者で等しいことは明らかである。このことから、磁性粒子サイズを小さくすることによってシート化する際の磁性粒子の密度分布を狭くすることが可能であると推測される。特に薄いシートを作製する際には密度ムラが生じやすいため、ナノフェライトを用いることは意義があると考えられる。

次にこれらの磁性シートの電磁波吸収特性を評価した。図 2-2-3-2 は本プロジェクトにおいて、磁性シートの電磁波吸収特性を評価するために導入したネットワークアナライザ(アジレントテクノロジー社製 E5071C)の外観図を示す。測定は 7mm^{ϕ} の同軸導波管中の電磁波入力端に試料を挿入し、TEM 波を入力した際の反射波の反射係数 S_{11} および透過波の透過係数 S_{21} より複素比誘電率 ϵ^* および複素比透磁率 μ^* を測定することを基本とする。

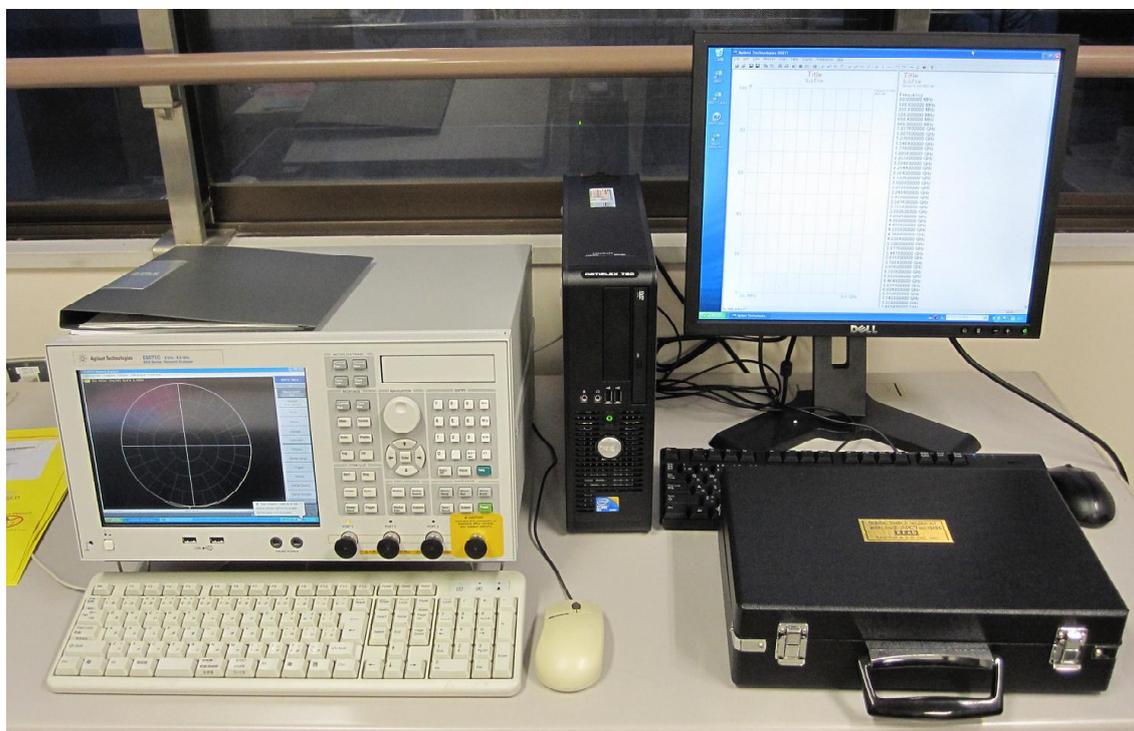


図 2.2.3.2 電磁波吸収特性測定用ベクトルネットワークアナライザの外観写真

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \varepsilon' - j\varepsilon'' \\ \mu^* &= \mu' - j\mu''\end{aligned}\tag{3.1}$$

であり、 j は虚数単位である。得られた複素比誘電率および複素比透磁率から試料の規格化入力インピーダンス Z_{in} は次式で与えられる。

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} \tanh\left(j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon^* \mu^*} d\right)\tag{3.2}$$

ここで、 λ は電磁波の波長、 d は試料の厚さである。反射係数 S_{11} と規格化入力インピーダンス Z_{in} は次式の関係がある。

$$S_{11} = \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1}\tag{3.3}$$

これより、電磁波の反射量 Γ_{11} は次式により求められ、反射量の周波数特性を評価することで磁性シートの電磁波吸収特性を知ることができる。

$$\Gamma_{11} = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|\tag{3.4}$$

(3.4)式に従って導出した磁性シートの電磁波反射量の周波数特性を測定した。今回試作した磁性シートによる電磁波吸収体の場合、吸収特性は磁性粉末の比透磁率に依存するだけでなく、バインダー樹脂の比誘電率にも影響されることから、バインダー樹脂の選定も今後の検討課題であると考えられる。