マイクロ波・ミリ波・テラヘルツ波領域における ナノカーボン複合材の電磁波吸収特性

Wave Absorbing Characteristics of Carbon Nanocomposites in Microwave, Millimeter-wave and Terahertz Frequencies

田中 健一郎* 奥村 俊彦** 野坂 俊紀***
Kenichiro Tanaka Toshihiko Okumura Toshikazu Nosaka

(2014年7月25日 受理)

We have investigated the wave absorbing characteristics of several kinds of carbon-polymer nanocomposites in microwave, millimeter-wave and terahertz frequencies. We treated each composite as a dielectric lossy layer in a conductor-backed single-layered absorber in evaluating the absorbing performance. We calculated the characteristics from the dielectric constants measured using the coaxial tube method, the free-space transmission method, and the terahertz transmission time-domain spectroscopy. A composite containing 5 wt% carbon nanocoils exhibited high absorption in microwave and millimeter-wave frequencies. A composite containing 5 wt% vapor-grown carbon fibers (VGCF, registered trade mark, product of Showa Denko K.K.) also exhibited high absorption, but in the terahertz region. The experimental results for both composites indicate that the frequencies of peak absorption can be changed simply by adjusting the layer thickness, and that the frequencies can be fine-tuned by inserting gaps between the absorbing layers and the backing conductor plates. A multi-layering approach to achieve wider absorbing bandwidth is also discussed.

Key Words: wave-absorber, carbon, nanocomposite, microwave, millimeter-wave, terahertz

1. はじめに

近年,化学気相成長 (CVD) 法により,カーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノコイル (CNC) といったカーボンナノ材料の大量合成が可能になってきた $^{1-3)}$. これらのカーボンナノ材料は,そのサイズと特異な形状から,様々な分野への応用展開が期待されているが $^{4,5)}$,その一つにカーボンの導電性を利用した電波吸収体がある.

電波吸収体とは、入射してきた電磁波を反射することなく内部に取り込み、構成材料の誘電損失や導電損失、磁性損失を利用して電磁エネルギーを熱に変える

製品信頼性科

構造材である. これまで、VHF帯からミリ波帯までの様々な周波数帯域に対応した種々の電波吸収体が開発され、実用に供されている. これらの電波吸収体は、主に電磁波の反射の低減を目的に使用されているが、電磁波の遮蔽、電磁ノイズの抑制、アンテナの指向性制御(ビームフォーミング)といった用途も考えられ、通信ネットワークのワイヤレス化の進展に伴い、市場の拡大が期待される.

本研究では、カーボンナノ材料を樹脂中に均一分散したナノカーボン複合材の電波吸収特性をマイクロ波からテラヘルツ (THz) 領域にわたって評価し、その結果に基づき、ミリ波帯で機能する電波吸収体の試作を行った。さらに、吸収周波数域の調整方法や多層化による広帯域化についても検討を行った。

^{**} 加工成形科

^{***} 和泉商工会議所 元経営企画室

2. 電波吸収体の原理

2.1 单層型電波吸収体

電波吸収体に平面波が垂直入射する場合の吸収量 A (dB) は、次式 (1) で表される.

$$A = -20\log_{10} \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right| \qquad \text{(dB)}$$

ただし、 Z_{in} は真空中における波動インピーダンスで規格化された電波吸収体の入力インピーダンスである。 $Z_{in}=1$ のとき、入射波が完全吸収される.

Fig. 1 に単層型電波吸収体の模式図を示す. 吸収層 が非磁性の誘電損失材料からなる電波吸収体に平面波 が垂直入射する場合, Z_{in} は次式 (2) で与えられる 6 .

$$Z_{\rm in} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{\rm r}}} \tanh \frac{j\sqrt{\varepsilon_{\rm r}} \, 2\pi \, ft}{c_0} \tag{2}$$

ただし、 $j=\sqrt{-1}$ 、 c_0 は真空中の光速、f は周波数、 ε_r と t はそれぞれ吸収層の複素比誘電率 (以下、誘電率) と厚さである.

式 (2) において f_t が正実数の範囲で $Z_{in}=1$ となるような ε_r ($=\varepsilon_r'-j\varepsilon_r''$) の実部 ε_r' と虚部 ε_r'' を複素平面上にプロットすると、Fig. 2 に示すような無反射曲線 $^{\circ}$ と呼ばれる曲線が無数に得られる。n=1 と記した曲線は、 ε_r'' が最大の無反射曲線であり、これを便宜的に1次の無反射曲線と呼ぶことにする。無反射曲線の次数n が大きくなるほど ε_r'' は小さく、吸収層に必要な厚みは大きくなる。単層型電波吸収体の吸収層には、誘電率が 1 次の無反射曲線近傍にある材料が通常用いられる。

次式 (3) に、1 次の無反射曲線に対する近似式 7 を拡張した, 次数 n の無反射曲線に対する近似式を示す.

$$\varepsilon_{\rm r} \approx \left(\frac{c_0}{2ft}\right)^2 \left(n - \frac{1}{2}\right)^2 - j\frac{c_0}{\pi ft} \tag{3}$$

上式 (3) で求められる の精度は、次数 n が大きいほど、また実部 ε'_r が大きいほど高くなる。 n=1 の場合、 $\varepsilon'_r > 2.5$ であれば、20 dB 以上の吸収量が得られる。 さて、n=1 の場合の式 (3) の実部および虚部より、次式 (4) および (5) が得られる。

$$t_a = \frac{c_0}{4f\sqrt{\varepsilon_r'}} \tag{4}$$

$$t_b = \frac{c_0}{\pi f \varepsilon_r''} \tag{5}$$

ただし、 t_a および t_b は、吸収層の整合厚さ(無反射と

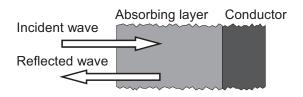


Fig. 1 Schematic of single-layer wave absorber.

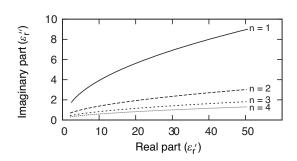


Fig. 2 Nonreflection curves.

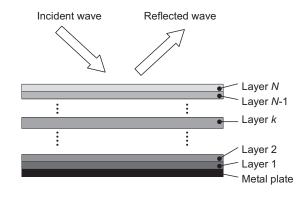


Fig. 3 Schematic of multilayer wave absorber.

なるt) の近似値であり、材料の誘電率が1 次の無反射曲線近傍にあれば、 t_a と t_b は近い値をとる.

本研究では、横軸に周波数f、縦軸に t_a および t_b をとったグラフを描くことによって、材料の電波吸収性能の評価を行った。

2.2 多層型電波吸収体

誘電損失材料による単層型電波吸収体は原理的に広 帯域特性が得られないが、吸収層の多層化により、あ る程度の広帯域化が可能である。また、設計次第で斜 入射波に対する吸収性能の改善も可能と考えられる。

Fig. 3 に、金属板の上に第 1 層から第 N 層まで積層 した多層型吸収体の模式図を示す。第 k 層の誘電率と 厚さをそれぞれ ε_{rk} と t_k とすると、この電波吸収体に 平面波が入射角 θ_i で入射した場合、第 k+1 層側から 第 k 層を見込んだインピーダンス Z_k は次の漸化式で 与えられる。

$$Z_0 = 0 \tag{6}$$

$$Z_{k} = \frac{Z_{k-1} + \zeta_{k} \tanh \gamma_{k} t_{k}}{\zeta_{k} + Z_{k-1} \tanh \gamma_{k} t_{k}} \zeta_{k}$$

$$\tag{7}$$

ただし,

$$\zeta_k = \left(\cos\theta_k\right)^p / \sqrt{\varepsilon_{\rm rk}} \tag{8}$$

$$\gamma_k = j\omega \sqrt{\varepsilon_{\rm rk}} \cos \theta_k / c_0 \tag{9}$$

$$\cos \theta_k = \sqrt{1 - \sin^2 \theta_i / \varepsilon_{rk}} \tag{10}$$

である. ここで、式 (8) の p の値は、入射波の TM 波 (Transverse magnetic wave) 成分に対しては p=1, TE 波 (Transverse electric wave) 成分に対しては p=-1 と する.

吸収量 A_N (dB) は、次式で表される.

$$A_{N} = -20\log_{10} \frac{Z_{N} - (\cos \theta_{i})^{p}}{Z_{N} + (\cos \theta_{i})^{p}}$$
 (dB) (11)

本研究では,組み合わせ最適化法の一つである遺伝アルゴリズム (GA) によって,多層型吸収体の層構成の最適化を試みた 8 .

3. ナノカーボン複合材の作製

本研究で使用したカーボンナノ材料は,東海カーボン(株)製トーカブラック[®] #5500カーボンブラック(以下,CB),大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカー

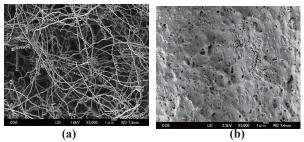


Fig. 4 SEM images: (a) as-grown CNCs, and (b) freezefractured surface of SEBS-5 wt% CNC.

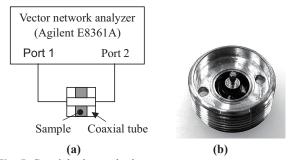


Fig. 5 Coaxial tube method:

(a) experimental setup, and (b) the coaxial tube used.

ボン活用技術の創成」において製造した CNC,および多層 CNT の一種とされる昭和電工(株)製 VGCF®である。これらをスチレン系エラストマーであるスチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体 (SEBS)に添加し、複合材を作製した。

ここで、CB は直径 25 nm の球形粒子、VGCF は直径 150 nm、長さ 9 μ m の繊維状粒子、CNC は繊維径 100~200 nm、コイルピッチ 100~700 nm、コイル径 100~700 nm、コイル長 10~100 μ m のらせん状粒子である。

複合材の作製は、溶液キャスト法⁹により行った.まず、カーボンナノ粒子をクロロホルム中に超音波分散し、これを SEBS のクロロホルム溶液に投入して撹拌し、混合液を調製した.次に、この混合液をフッ素樹脂製の型枠に流し込み、室温でクロロホルムを蒸発させ、複合材シートを得た.

Fig. 4(a) に CVD 法により基板上に成長させた CNC の SEM 画像を示す. また, 上記の方法で作製した SEBS-5 wt% CNC の凍結割断面の SEM 画像を Fig. 4(b) に示す. SEM 観察により, カーボンナノ粒子が凝集することなく, 均一に分散していることを確認した.

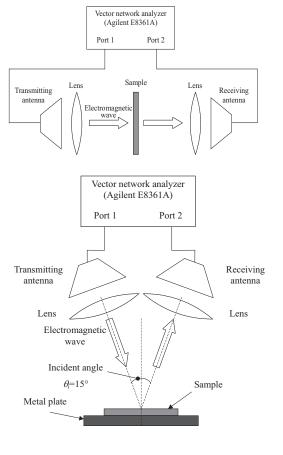


Fig. 6 Schematic of free-space method:
(a) transmission setup, and (b) reflection setup.

4. 材料測定の方法

4.1 同軸管法による誘電率測定 9

アジレントテクノロジー社製のベクトルネットワークアナライザ E8361A(10 MHz~70 GHz) のポート 1-ポート 2 間に,試料を充填した外部導体の内径 7 mm,内部導体の外径 3.04 mm,長さ 2 mm の関東電子応用開発 (株)製 CSH2-APC7 同軸管を接続し,0.5~18 GHz の周波数範囲で誘電率を測定した.測定には,アジレントテクノロジー社の 85071E 材料測定ソフトウェアを用い,計算モデルとして NIST Precision モデル 10 を選択した.Fig. 5 に測定のセットアップと使用した同軸管を示す.

4.2 自由空間透過法による誘電率と吸収量の測定 9

26.5~70 GHz の周波数範囲で、標準ゲインホーンアンテナとキーコム(株)製の誘電体レンズアンテナシステムを用い、透過型セットアップにより誘電率を測定した。Fig. 6(a)に測定系の模式図を示す。

誘電率 ε_r , 厚さ t の板状試料に平面波が垂直入射した場合, 伝送線理論により, 透過率 H_t は, 次式 (12) で与えられる.

$$H_{t} = \left\{ \cos \varphi + \frac{j}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_{r}} + \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{r}}} \right) \sin \varphi \right\}^{-1}$$
 (12)

ただし、 $\varphi = 2\pi f t \sqrt{\varepsilon_r} / c_0$ である.

上式 (12) による透過率 H_t と自由空間法で実測した 透過率 ε_r が一致するように,周波数毎にニュートン法 による反復計算を行い, ε_r を求めた.

さらに、同じレンズアンテナシステムを Fig. 6(b) に示す反射型セットアップで使用し、 $26.5~70~\mathrm{GHz}$ における吸収量の測定にも用いた.

4.3 THz 時間領域分光法 11-13)

THz 時間領域分光法 (THz-TDS) による THz 領域での誘電率測定を試みた. Fig. 7 に測定系の模式図を示す. 時間波形を逆フーリエ変換して得られた周波数領域のデータから, 前述の自由空間透過法と同様の方法で誘電率を計算した.

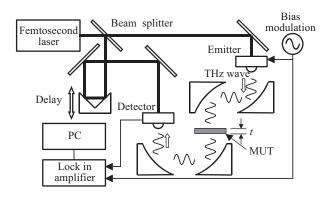


Fig. 7 Schematic of terahertz time domain spectroscopy.

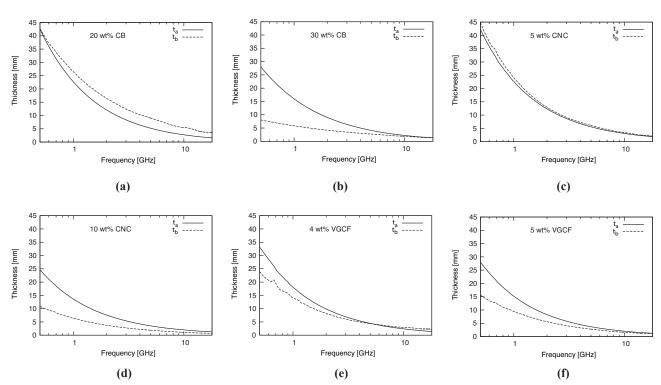


Fig. 8 Matching thickness for SEBS–carbon nanocomposites from 0.5 to 18 GHz by carbon type and content: (a) 20 wt% CB, (b) 30 wt% CB, (c) 5 wt% CNC, (d) 10 wt% CNC, (e) 4 wt% VGCF, and (f) 5 wt% VGCF.

5. 測定結果と考察

5.1 同軸管法によるカーボンナノ材料の比較結果

CB, CNC, VGCF の複合材について同軸管法により誘電率を測定し、式 (4) および (5) を用いて整合厚さ t_a および t_b を求めた. その結果を Fig. 8(a)~(f)に示す. 同種カーボンを異なる量添加した試料の比較から、添加量の増減に対して t_a より t_b の方が敏感に変化し、その結果, t_a < t_b は過剰を示すことがわかった.

Fig. 8(a) および (b) は,CB 添加量を 20~30 wt% としたとき狭い周波数範囲で $t_a \approx t_b$ となることを示している. すなわち, $t_a \approx t_b$ となる周波数域が添加量で変化するため,吸収周波数域の制御には,吸収層の厚さ調整とともに添加量の増減が必要である.

一方、Fig. 8(c) では、 $0.5\sim18$ GHz の周波数範囲全域で $t_a\approx t_b$ となっている。このことは、SEBS-5 wt% CNC は 5 wt% の一定添加量で、広い周波数範囲に対応できることを意味している。ただし、吸収層の厚さは周波数に応じて変える必要がある。Fig. 8(d) は、CNC を 10 wt% 添加した場合、添加量が過剰であることを示している。

Fig. 8(e) は、VGCF 添加量が 4 wt% のとき、6 GHz 付近で $t_a \approx t_b$ となることを示している.添加量を 5 wt% に増やした Fig. 8(f) では、 $t_a \approx t_b$ となる周波数が高周波数にシフトしている.

5.2 SEBS-5 wt% CNC の電波吸収特性⁹⁾

SEBS-5wt% CNC について、吸収層の厚さを $1.6\sim15$ mm の間で変化させた時の $0.5\sim18$ GHz における吸収量を誘電率から計算した結果を Fig. 9(a) に示す.

自由空間法(透過型セットアップ)による誘電率測定の結果,この複合材は,30 GHz 以上のミリ波帯で

も高い吸収性能を示すことがわかった. この評価結果 を検証するため,厚さ 0.5 mm の複合材シートを金属 板上に置き,入射角 15°の TM 波に対する自由空間法 (反射型セットアップ)による吸収量を実測した結果 を Fig. 9(b) に実線で示す. 吸収量が 20 dB 以上となる 周波数帯域幅は,9 GHz(57~66 GHz)で,中心周波数の 61.5 GHz に対して約 14.6 % であった.

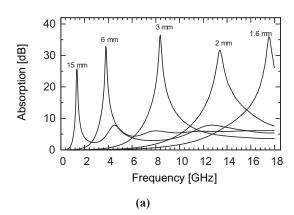
Fig. 9(b) において破線で示した曲線は、金属板とシートの間に 0 mm から 0.5 mm の空隙が存在すると仮定して計算した吸収量である。金属板とシートの間に 0.1 mm の空隙を仮定したとき、計算値と実測値がよく一致している。これは、シートの反りによる金属板との間の空隙の影響か、シート厚さの測定誤差に因るものと考えられる。

空隙の影響についての計算結果は, 0.5 mm 程度までの空隙は吸収のピーク周波数をシフトさせるものの, 吸収量のピークレベルにはあまり影響を及ぼさないことを示している. このことは吸収層の厚さを調節する代わりに, 空隙を増減させても同じ効果が得られることを意味する. この性質は, 吸収周波数域の調整や吸収層の厚さ誤差の補正に利用できると考えられる.

なお、空隙による吸収量への影響が小さいのは、媒質境界における電界の接成分連続の条件より、金属板の近傍では電界強度が極めて小さく、材料の誘電損失が電磁波吸収に寄与しないことで説明できる.

5.3 SEBS-5 wt% VGCF の THz 領域での吸収特性 13)

SEBS-5 wt% VGCF について、THz-TDS により誘電率を測定した。誘電率を一次の無反射曲線とともに複素平面上にプロットしたグラフを Fig. 10(a) に、吸収層の厚さを $25\sim170~\mu m$ の間で変化させた時の吸収量の計算値を Fig. 10(b) に示す。 $0.1\sim1.2~THz$ の周波数範



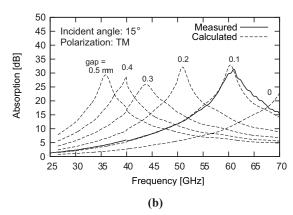


Fig.9 Wave absorbing characteristics of SEBS–5 wt% CNC: (a) calculated wave absorption from 0.5 to 18 GHz at several thickness, (b) measured wave absorption of 0.5 mm sheet, and its calculated wave absorption at several gaps from 26.5 to 70 GHz.

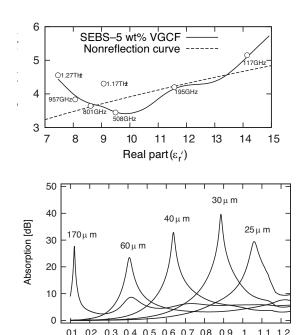


Fig. 10 Permittivity and wave absorption of SEBS–5 wt% VGCF in THz region: (a) permittivity, and (b) calculated wave absorption at several thickness.

Frequency [THz]

囲で、20 dB 以上の吸収量が得られた.

5.4 ミリ波帯における 3 層型電波吸収体の吸収特性 ¹⁴⁾

GAによる組み合わせ最適化の結果に基づき,3層構造の吸収層をもつ電波吸収体を試作した.Fig.11に試作した電波吸収体の構造を示す.溶液キャスト法により作製したSEBS-3 wt% CNC および SEBS-5 wt% CNC 複合材シート,SEBS 単体シートを熱プレスにより厚さを均一化した後,積層して吸収層とした.

各シートの誘電率は自由空間法(透過型セットアップ)で測定した.各シートの厚さと誘電率から計算した吸収量を Fig. 12 に実線で示す.また,試作した電波吸収体について自由空間法(反射型セットアップ)で実測した吸収量を Fig. 12 に破線で示す.なお,電波吸収体には,入射角 15°の TE 波を入射させた.

吸収量が20 dB以上となる帯域幅は実測で18 GHz(34~52 GHz)であった. これは、中心周波数の43 GHz に対して約41.8%であり、単層型に比べて比帯域は2.5倍以上となっている.

6. まとめ

本研究では、まず CB, CNC, VGCF の 3 種類のカーボンナノ材料について、添加量の異なるスチレン系エラストマー SEBS との分散複合材を作製し、0.5~18

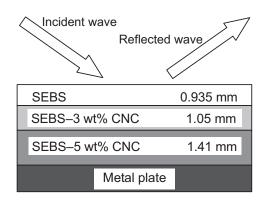


Fig. 11 Schematic of fabricated multilayer wave absorber.

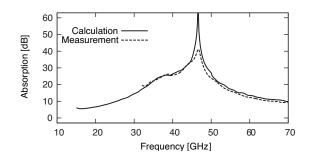


Fig. 12 Measured and calculated absorption characteristic of fabricated multilayer wave absorber.

GHz のマイクロ波帯における単層型電波吸収体の吸収層としての性能を評価した. その結果, これらすべての複合材は高い電磁波吸収性能を示した.

電磁波吸収に必要な添加量は、CBの場合、20~30 wt%であり、周波数域により増減が必要であったが、CNCの場合、5 wt%という一定かつ低い添加量で広い周波数範囲に対応できることがわかった。VGCFの場合は、必要な添加量は5 wt%以下であるものの、周波数域により添加量の増減が必要であることがわかった。

0.5~18 GHz において高い吸収性能を示した SEBS-5 wt% CNC について,自由空間法により 26.5~70 GHz における吸収性能を評価した結果,18 GHz 以下の周波数の場合と同様の高い吸収性能を示した。また,吸収層と金属板との間に設けた空隙を増減させることで,吸収性能をほとんど低下させることなく,吸収周波数域を調整できることがわかった.

次に、SEBS-5 wt% VGCF について、THz-TDS により誘電率を測定し、マイクロ波帯の場合と同様に、単層型電波吸収体の吸収層として吸収性能を評価した。その結果、マイクロ波・ミリ波領域における SEBS-5 wt% CNC と同様に、VGCF の添加量は一定のまま $0.1\sim1.1$ THz の周波数範囲で高い吸収性能を示した。

最後に、CNC分散複合材によるミリ波用の多層型電波吸収体を検討した。SEBS単体、SEBS-3 wt% CNC、SEBS-5 wt% CNCの3枚のシートからなる3層型電波吸収体を試作した結果、単層型と比較して2.5倍以上の比帯域が得られることが確認できた。また、自由空間法による吸収特性の実測値は、各シートの厚さと誘電率から計算した吸収特性と良好な一致を示した。

謝辞

本研究は、JST 大阪府地域結集型共同研究「ナノカーボン活用技術の創成」の一環として行われました。 JST ならびに関係者各位に感謝の意を表します。また、テラヘルツ時間領域分光装置を利用させて頂きました大阪大学レーザーエネルギー学研究センターの斗内政吉教授に感謝致します。

参考文献

1) O. Suekane, T. Nagasaka, K. Kiyotaki, T. Nosaka and Y.

- Nakayama: J. J. Appl. Phys., 43 (2004) L 1214.
- M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan: J. J. Appl. Phys., 39 (2000) L 1242.
- 3) 久米秀樹, 長谷川泰則, 野坂俊紀, 中山喜萬:大阪府立産業技術総合研究所報告, No.24 (2010) 17.
- 4) L. Pan, Y. Konishi, H.Tanaka, O. Suekane, T. Nosaka and Y.Nakayama: Jpn. J. App. Phys. 44 (2005) 1652.
- 5) 中山喜萬:表面科学, 25 (2004) 332.
- 6) 橋本 修:電波吸収体入門, 森北出版 (1997) 28.
- 8) 田中健一郎, 松本元一:大阪府立産業技術総合研究所報告, No.16 (2002) 97.
- K. Tanaka, Y. Fujiyama, R. Tomokane, S. Akita, T. Nosaka, Y. Nakayama: Proc. of 3rd International Laser, Light-Wave and Microwave Conference, Edited by Wen-Qi Wang and Kenji Wada, Optronics (2008) 23-TP3-1.
- 10) J. Baker-Jarvis, E. J. Vanzura and W. A. Kissick: IEEE Trans. Micowave Theory Tech., 38 (1990) 1096.
- M. Misra, K. Kotani, I. Kawayama, H. Murakami and M. Tonouchi: Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 182909.
- 12) M. Tonouchi: Nature Photonics, 1 (2007) 97.
- 13) K. Tanaka, Y. Fujiyama, R. Tomokane, H. Koga, S. Akita, T. Nosaka, Y. Nakayama and M. Tonouchi: Proc. of Joint 32nd Int. Conf. Infrared and Millimeter Waves/15th Int. Conf. Terahertz Electronics (IRMMW-THz), IEEE (2007) 34.
- 14) 奥村俊彦, 田中健一郎, 野坂俊紀, 藤山幸広, 秋田成司, 中山喜萬:成形加エシンポジア 2010, (2010) 511.