

JEMEA ワーキンググループ (WG) 活動紹介



誘電率透磁率データベース化の調査 と WG 活動状況

Investigation of permittivity and permeability databases
and working group activities

Hideoki Fukushima

(株) 豊田中央研究所 福島 英沖 (部会長 2011-)

〒4801192 愛知県長久手市横道 41-1

e-mail: h-fukushima@mosk.tytlabs.co.jp

1. はじめに

誘電体材料のマイクロ波吸収性能は複素誘電率、とくに虚数部分の誘電損率に依存する。最近では、金属も粉末であればマイクロ波で加熱できるので、複素透磁率を知ることが重要である。マイクロ波帯での複素誘電率のデータについては、1954 年に MIT の Hippel¹⁾、1972 年に Westphal²⁾ が詳細にまとめているが、その後は 2008 年に電子材料の誘電率のデータ³⁾があるくらいで、マイクロ波加熱に参考となるようなデータは見当たらない。材料も変わり、今まで難しいと言われていた金属もマイクロ波加熱ができる時代になった。マイクロ波帯における各種材料の複素誘電率と透磁率をデータベース化し、我が国から世界に向けて発信していく必要がある。最近では、マイクロ波加熱を目的とした各種材料の複素誘電率のデータが Komarov⁴⁾によりまとめられている。日本電磁波応用学会 JEMEA でも複素誘電率、透磁率のデータベース化ワーキンググループ WG を作り、2011 年末から調査活動を行っている。本報告では、今まで WG で実施してきた誘電率透磁率データベース DB 化の活動状況と運営方法、さらに当所で測定してきた各種固体(粉末)、液体、薄膜の誘電率、透磁率の周波数及び温度依存性について紹介する。

2. DB 化 WG の活動状況

平成 23 年末から JEMEA で DB 化 WG 部会(産学界で

WG メンバー約 30 名)を設置し、以下のような活動を企画、実施してきた。第1～5 回研究会(日本鉄鋼協会と共催)

- ・第1回研究会(2012/1)日本鉄鋼協会、15 名参加:講演 2 件「S パラメータ法電子材料測定法と測定機器」戸高(アジレント)、「共振を利用した高周波材料評価」三浦(元 TDK)。WG メンバーの研究内容を各自紹介

- ・第 2 回研究会(2013/1)神田、28 名参加:測定法と国際動向を中心に講演 3 件「誘電体・磁性体材料のマイクロ波測定法の現状」小林(サムテック)、「化学反応系・バイオ系のマイクロ波加熱に関する有限要素解析」橋口(計測エンジニアリング)、「誘電率測定に関する国際的な動向」堀部(産総研)、研究紹介:藤井(千葉大)、和田(東工大)、西岡(産総研)

- ・第 3 回研究会(2014/1)東工大、32 名参加:シミュレーションと DB ソフト、測定デモを中心に講演 4 件「物性値 DB 化の有用性と簡易 DB ソフトの紹介」藤田(科技研)、「可視化ソフト VMW による電磁界分布、負荷誘電率の影響」滝沢(エスイー)、「マイクロ波帯の電磁波に対する液体の応答」杉山(産総研)、「電磁界シミュレーションと測定技術の融合」田辺(AET)、話題提供:和田(東工大)、藤崎(豊田工大)、三浦(ザ・ミューラー)、誘電率透磁率測定デモ(関東電子応用、AET)

- ・第 4 回研究会(2015/1)東工大、39 名参加:食品と生体データを中心に講演 3 件「マイクロ波領域における誘電

率・透磁率の温度依存性」二川(国土館大)、「食品の誘電物性とマイクロ波加熱・高周波加熱の解析」酒井(東京海洋大)、「計測者、検索者双方の物性値 DB の活用」藤田(科技研)、話題提供:滝沢(エスイー)、吉川(東北大)
 ・第5回研究会(2016/1)東工大、40名参加:負の誘電率を中心に講演3件「物質と光の相互作用-金属の誘電率と電子分極の電子論」佐藤(東京農工大)、「導電性材料の測定で誘電率が負に見える理由」杉山(産総研)、「人工材料・複合材料を用いた電磁メタマテリアルの開発」葛岡(広島大)、話題提供:福島(豊田中研)、樫村(中部大)、藤田(科技研)

また、平成25年第7回JEMEAシンポジウム(2013/9)において、以下の特別セッションが開催された。誘電率透磁率DB化セッション(招待3件、一般9件、WG公開討論)、招待講演:戸高(アジレント)、小林(サムテック)、堀部(産総研)、一般講演:佐野(産総研)、林(東工大)、田原(関東電子応用)、堀越(上智大)、杉山(産総研)、吉川(東北大)、三谷(京都大)、藤田、吉田(科技研、富士電波工機)、二川(国土館)、公開討論:司会 福島(豊田中研)。さらに、平成26年第8回JEMEAシンポジウム(2014/11)において、特別講演「誘電率透磁率データベース化」が行われた。和田(JEMEA側から必要性)、藤田(ソフト、システム紹介)、福島(WG運営とデータ紹介)

上記の各テーマ内容については、平成26年末に発行した「最新マイクロ波エネルギーと応用技術、第2章測定技術、シミュレーション(誘電率透磁率測定、可視化、電磁界解析・計測など)」の中で紹介されている⁵⁾。また、DB作成、公開時のデータの引用、著作権に関する相談(瀧村法律事務所、2014/4)を行い、JEMEAと科技研(ソフト開発)で物性値DBシステム開発・運用に関する覚書を締結した(2014/12)。

3. DB化の運営方法と物性値調査

マイクロ波加熱をするうえで特に重要なのは、複素誘電率、透磁率の虚数部(誘電損率、透磁損率)である。材料によって、どの周波数が適しているのか、加熱とともに材料内の温度分布がどのように変化するのか、加熱室(キャビティ)の最適設計や材料の均一加熱を図るうえで、実際に用いられる粉末や溶媒(液体)の複素誘電率、透磁率の周波数依存性や温度依存性を把握しておくことが重要で

ある。科技研で誘電率透磁率DBソフトを開発し、物性値のデータ検索(周波数、温度依存性)をインターネット経由でサービス提供している⁶⁾。現在、Hippelのデータを中心に約5万件を入力し、ネットワークを介して数値、図表で共有できるように作業を進めている。

当所でこれら物性値の周波数と温度依存性の文献を和文誌(電子ジャーナル)、欧文誌で調査⁷⁾した一例を以下に示す。電子情報通信学会論文誌(IEICE)、国立情報学研究所(CiNii)、Web of Science等で検索し、複素誘電率 ϵ (Permittivity)と透磁率 μ (Permeability)の温度依存性(temperature dependence)、周波数依存性(frequency dependence)をそれぞれContentsに分類した。検索でヒットした文献約1000件をアブストラクトで調査対象200件に絞り、データが記載された文献90件の内訳を表1に示す。マイクロ波帯での誘電率、透磁率に関する文献は数多く存在するが、これらの周波数と温度依存性のデータを抽出すると数が急減し、とくに複素透磁率の温度依存性(μ -temp)のデータはほとんどなく、情報量が不足している。今後、金属粉末を含めて複素透磁率の温度依存性を測定し、データベースの内容を充実させる必要がある。

表1 複素誘電率、透磁率の周波数と温度依存性データ

分類	件数	サンプル例
ϵ -freq	16	石英ガラス、樹脂、食品、人体、プリント基板
ϵ -temp	12	各種液体、樹脂、セラミックス、食品、CB
μ -freq	16	電波吸収体、電磁波シールド、フェライト、金属粒子
μ -temp	2	Ni粉、フェライト
ϵ のみ	2	食品、TiO ₂ -樹脂

Contents	Number of items	Samples
ϵ -freq	33	Single crystal, Alcohol, DMSO, BZT, BST, TiO ₂ , PLT, Fruits, Ice, DMC, CB, CNT/polymer, Carbon fiber, SrTiO ₃ -Pt, Glass-Ceramics, Activated carbon, BaTiO ₃
ϵ -temp	25	BZT, Single crystal, BST, PVDF, LBTY, PLT, SrTiO ₃ 系, BaSmTiO ₃ 系, Fruits, Ice, ZnO, YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , CB, Activated carbon, BaTiO ₃
μ -freq	10	Fe ₂ O ₃ /ZnFe ₂ O ₄ , CB, CNT, MnZn ferrite, MnO/Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , NiFe/FeMn, ZnO/Fe ₂ O ₄
μ -temp	3	Fe ₃ O ₄ , NiFe/FeMn
ϵ μ	1	Co ₂ FeO ₄

4. 当研究所での測定例

1) 測定方法

固体の複素誘電率 ϵ (比誘電率 ϵ_r 、誘電損率 ϵ'')の測定には直方体(矩形)空洞共振器(TE₁₀₃モード)による摂動法を用いた。クロスチェック用に円筒空洞共振器(TM₀₁₀)を用い、いずれも6GHz帯で測定した。粉末の ϵ

は摂動法及び同軸法で測定し、複素透磁率 μ (比透磁率 μ_r 、透磁損率 μ'') も測定した。図 1 に示すように、試料は空洞共振器(キャビティ)内の電界、磁界分布の最大箇所 (E_{max} , H_{max}) に置かれ、試料挿入前後の共振周波数の変化量から ϵ_r 、 μ_r を、半値幅の変化量から ϵ'' 、 μ'' が求められる。円筒キャビティではキャビティ中心部の E_{max} で ϵ を測定した。同軸法では 0.5-8.5GHz の範囲で ϵ 、 μ の周波数依存性を調べた。矩形キャビティでは反射 S_{11} 、円筒キャビティでは反射 S_{11} /透過 S_{21} 、同軸法は Nicolson-Ross 法を用いて解析した。

高温での誘電特性は、試料を矩形キャビティ内で直接マイクロ波加熱して測定した。キャビティ内のアイリス(結合窓)とプランジヤ(短絡板)を調整し、加熱中のキャビティを常時共振させることによって、固体の高温誘電特性が測定される。高温測定のコスチェックとして、電気炉による測定を行い、1000°C までの複素誘電率を測定した。液体の複素誘電率の測定には同軸プローブを用い、サンプル端面からの反射 S_{11} による同軸プローブ法で測定した。また、LED 素子(薄膜、基板)の複素誘電率の測定には、エバネッセント波を用いた開放型同軸法を用いた⁸⁾。

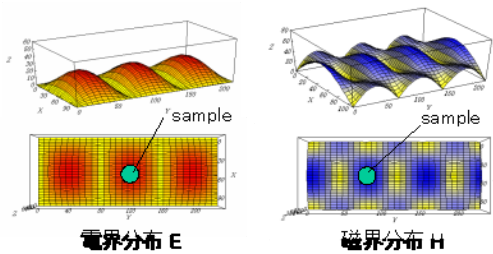


図 1 矩形キャビティ内の電磁界分布

2) 固体の複素誘電率 (温度依存性)

試料挿入時のアイリス幅と誘電損率 ϵ'' 、プランジヤ位置と比誘電率 ϵ_r には一定の関係があり、加熱時のアイリス(結合窓)幅とプランジヤ(短絡板)位置を測定することにより、高温時の ϵ_r と ϵ'' を求めることができる。図 2 にマイクロ波でセラミックスを直接加熱して求めた誘電損率 ϵ'' の温度依存性を示す。図中には従来の摂動法による半値幅から求めた結果も示す。アルミナの場合、半値幅法では 1300°C までしか測定できないが、アイリス法では 1800°C まで測定可能であった。 ϵ'' は 600°C 付近から急激に増

加し、1800°C では常温の 100 倍以上の値となった。窒化ケイ素の場合、 ϵ'' は 1300°C 付近から急激に増加し、1700°C での ϵ'' は室温の約 60 倍となった。電気炉で 1000°C まで測定した結果、直接加熱によるマイクロ波法と電気炉法による測定値はよく一致し、アイリス幅から求めた方法で精度良く求めることが可能なことがわかった。さらに、当所で測定した結果と MIT で測定²⁾したアルミナの誘電特性 (~1000°C) を比較した結果、両者の測定値は良く一致し、当所で開発したマイクロ波直接加熱法でも高温誘電特性を高精度で測定できることがわかった。

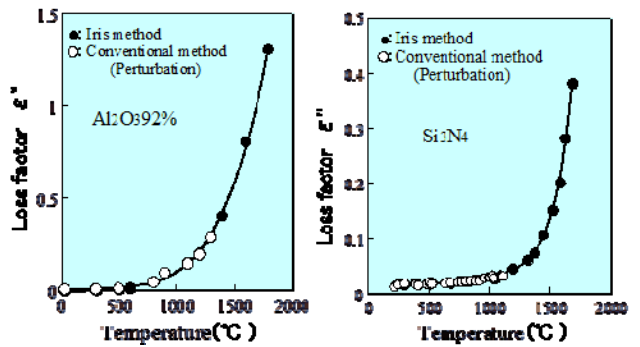


図 2 セラミックスの誘電損率の温度依存性(6GHz)

3) 粉末の複素誘電率、透磁率

各種粉末の誘電特性を図 3 に示す。比誘電率 ϵ_r と誘電損率 ϵ'' は対数表示でほぼ直線関係にあり、石英 SiO_2 と純カーボンでは ϵ_r で 2 桁、 ϵ'' で 5 桁以上も異なる。セラミックス粉末は結晶構造や価数によって ϵ'' の値が大きく異なり、炭化ケイ素系では $\beta\text{SiC} > \alpha\text{SiC}$ 、アルミナでは $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 、酸化鉄では $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ であり、酸化物セラミックスでは MnO_2 、 Fe_3O_4 の ϵ'' が特に大きく、これらの粉末はマイクロ波の吸収が極めて高い材料である。さらに、貴金属触媒を添加することにより、セラミックスの ϵ'' は桁違いに増加する。

各種粉末の複素誘電率、透磁率の周波数依存性を測定した結果を図 4 に示す。 SiC の ϵ'' は周波数とともに増加するが、磁性はほとんど示さない。逆に $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ は誘電性を示さないが、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の μ'' は 2~3GHz 付近で最大となることが分かった。また、各種カーボン粉末の誘電特性を同軸法で測定した結果、図 5 に示すように、カーボン粉末は種類によって誘電特性が著しく異なった。

粉末の種類によってマイクロ波吸収性が大きく異なり、粉末の比表面積と複素誘電率は、ほぼ比例関係で相関があることがわかった。同一試料では粒径が細かいほど ϵ'' が高くなることから、カーボン粉末の誘電性は空間電荷分極が支配的であると考えられる。なお、同軸法で測定した値は、粉末を充填した見掛けの値であり、正確な粉末の複素誘電率、透磁率を把握するためには、標準の粉末サンプルが必要であり、基準試料を用いて各測定法でクロスチェックすることが重要である。

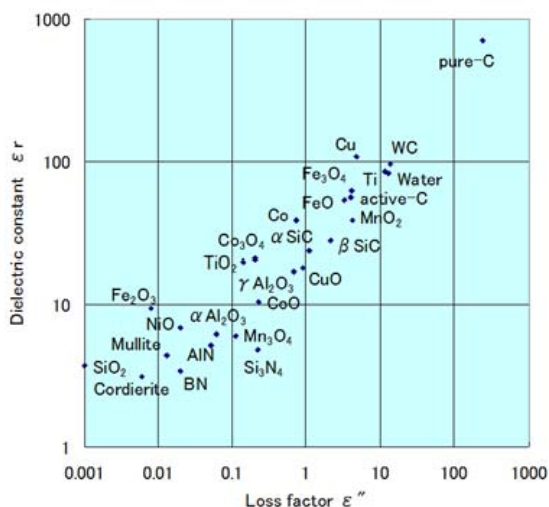


図3 各種粉末の誘電特性(6GHz)

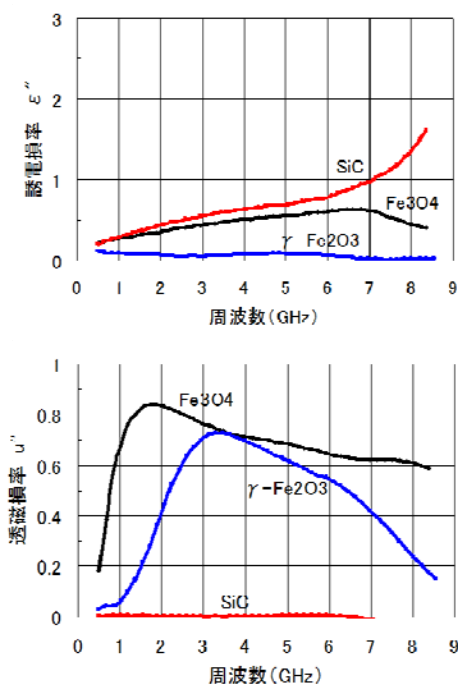


図4 各種粉末の複素誘電率、透磁率

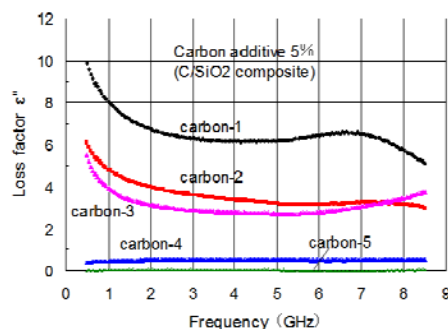


図5 各種カーボン粉末の誘電特性

4) 液体の複素誘電率

図6にマイクロ波帯での各種液体の誘電特性を示す⁹⁾。極性、非極性の液体を比較すると、比誘電率 ϵ_r は2桁、誘電損率 ϵ'' は5桁ほど異なる。水やアルコールなどの水酸基をもった極性の大きな液体は、 ϵ'' が他の液体に比べて桁違いに大きい。これに対して、ガソリンなどの炭化水素系の液体や有機溶剤は ϵ'' が小さく、マイクロ波加熱しにくい部類に属する。また、エタノール、エチレングリコールなど、2.45GHz、室温での文献値は、当所の測定結果と良く一致していた。

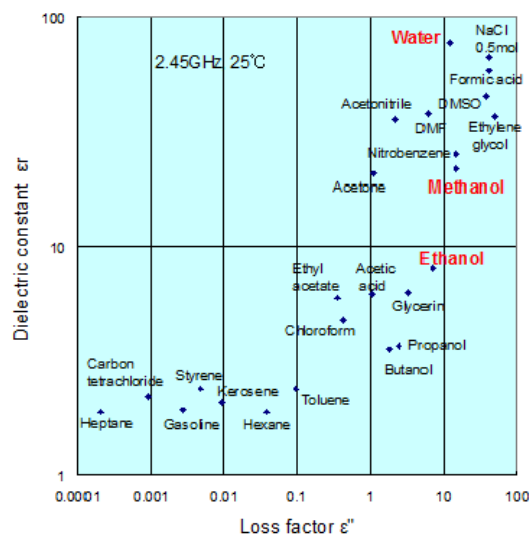


図6 各種液体の誘電特性(文献値、2.45GHz)

図7に代表的な液体の複素誘電率の周波数及び温度依存性を示す。2.45GHz、20°Cでの値は、誘電損率 ϵ'' でエチレングリコール EG>水>イオン液体の順であった。 ϵ_r に比べて ϵ'' は周波数及び温度依存性が大きく、各液体において著しく異なった。水の場合、周波数が高く温度が

低いほど ϵ'' は大きくなるが、イオン液体は水とは逆に低周波数、高温で高い ϵ'' を示した。アルコール系溶媒は最適な周波数、温度が存在し、温度が高くなるにつれて ϵ'' のピークが高周波数側にシフトする傾向を示した。EG、エタノールの ϵ'' は、室温では1GHz付近で最大となる。また、イオン伝導性の強い食塩水は、0.1mol/L の低濃度でも双極子を持つ水とは全く異なる特性を示した。すなわち、低周波数側で著しく高い ϵ'' を示し、高濃度になるにつれて直線的に増大する傾向を示した。

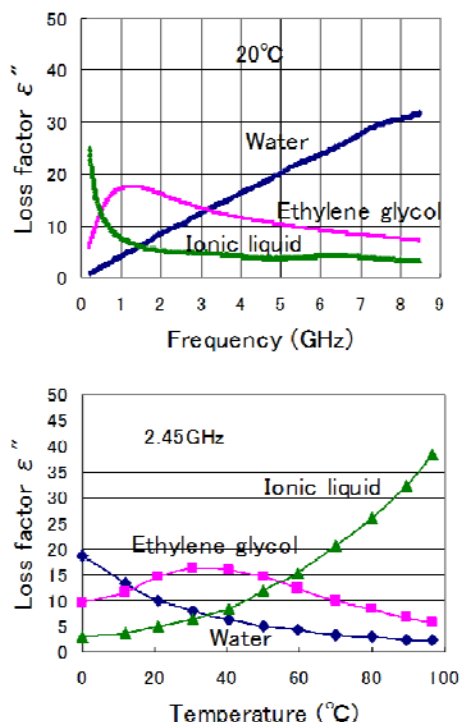


図7 液体の複素誘電率の周波数及び温度依存性

5) 半導体(薄膜、基板)の複素誘電率

図8に LED 各部位、各基板の複素誘電率を示す⁸⁾。ただし、2.45GHzで測定し、p/n-Si基板は標準品の値を示した。その結果、各部位の複素誘電率は大きく異なった。特にGaN基板、p/n-Si基板、n-GaN薄膜、透明電極は負の誘電率 ϵ_r を示し、これらの誘電損率 ϵ'' (マイクロ波吸収性を示す)は、著しく大きいことが分かった。一般にメタマテリアルや金属薄膜などでは、負の誘電率を示す場合があるといわれている¹⁰⁾。今回、負の誘電率を示した材料は、 ϵ'' が大きく導電性を持っていると思われ、これらの材料は自由電子キャリアを持った半導体素子であると考えられる。これらの結果、GaN薄膜ではpよりn型の方が ϵ''

は著しく大きく、透明電極、GaN基板もマイクロ波吸収性が高いことが判明した。

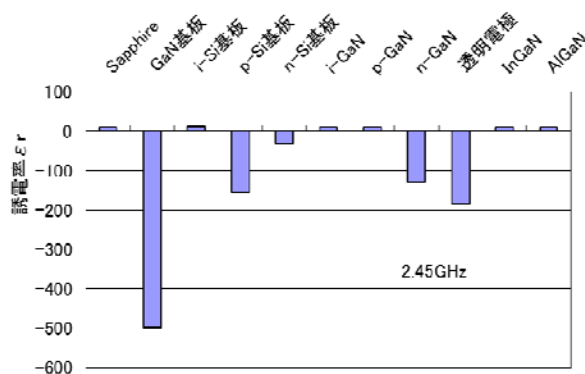


図8 LED素子(薄膜、基板)の複素誘電率

次に、LED各部位(サファイア基板上に薄膜形成)と各基板のマイクロ波加熱を行った。n-GaN薄膜、p/n-Si基板はマイクロ波で急速に200°C以上に加熱された。図9に示すように、各部位の誘電損率 ϵ'' とマイクロ波加熱性には正の相関があることが明らかとなった。薄膜でも ϵ'' が大きければ、短時間で高温に加熱できることが分かった。標準品のp/n-Siは高温に加熱されるが、ノンドープi-Si、高ドープ量のp/n-Siはほとんど加熱されないことが分かった。すなわち、マイクロ波吸収性はドープ量よりもドーパントの種類やキャリアの活性(電子移動度)が寄与していると思われる。以上のように、LED素子は各部位でマイクロ波吸収性(すなわち加熱性能)が著しく異なり、これら材料の複素誘電率をデータベース化することが重要である。

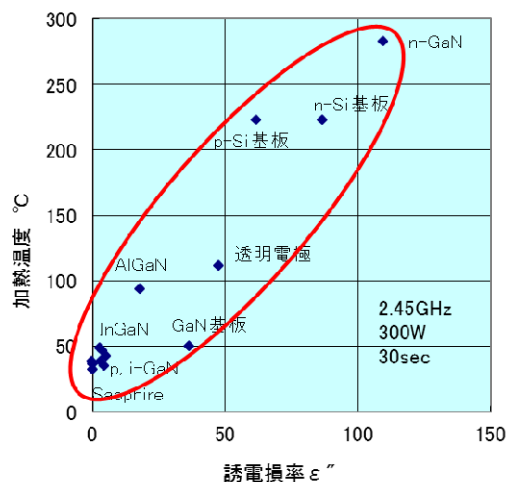


図9 LED素子のマイクロ波加熱性と誘電損率の関係

5. まとめ

本報告では、日本電磁波応用学会 JEMEA で行ってきた誘電率透磁率 DB 化 WG の活動状況と運営方法、さらに当所で測定してきた各種固体(粉末)、液体、半導体材料(薄膜、基板)の誘電率、透磁率の周波数及び温度依存性について紹介した。文中の物性値調査でも述べたように、誘電率、透磁率に関する文献は数多く存在するが、マイクロ波帯での複素透磁率の温度依存性のデータはほとんどなく、情報量が圧倒的に不足している。複素透磁率の虚数部分(文中では透磁損率と表示)については、正式な名称さえない。今後、金属粉末を含めて複素透磁率の温度依存性を測定し、データベースの内容を充実させる必要がある。また、粉末の測定方法と測定値をどう扱うか、測定法によるクロスチェックの必要性、マイクロ波帯で測定するときの標準試料(特に誘電損率の高い材料)がない等、まだまだ課題が多い。

マイクロ波加熱性と複素誘電率の関係を本文中で一部紹介したが、最終的にはこれらのデータをマイクロ波加熱プロセッシングに活かすことである。表 2 に過去に 100 種類以上の材料のマイクロ波加熱特性¹¹⁾を調べたデータを示すが、新材料も含めて、材料物性値とマイクロ波加熱性の関係をデータベース化することが今後の課題である。

参考文献

- 1) A. R. Von Hippel: Dielectric Materials and Applications, MIT Press, 1954, 438p.
- 2) W. B. Westphal: MIT Techo Rept., Contact AF 33 (616)-8353, (1963).
- 3) Mailadil T. Sebastian: Dielectric Materials for Wireless Communication, Elsevier Science, 2008, 671p.
- 4) V.V. Komarov: Handbook on Dielectric and Thermal Properties of Materials, Artech House, 2012, 169p.
- 5) 最新マイクロ波エネルギーと応用技術、産業技術サービスセンター、2014.11、900p.
- 6) 科学技術研究所:誘電率・透磁率データベース <https://permittivity.jp>
- 7) 福島英沖:第 8 回 JEMEA シンポジウム、講演要旨集(2014)1S02.
- 8) 福島英沖、他:第 9 回 JEMEA シンポジウム、講演要旨集(2015)O-02.
- 9) C. Gabriel, et al.: Chem. Soc. Rev., 27, (1998) 213-223.
- 10) 例えば、蔦岡孝則、第 5 回誘電率透磁率データベース化 WG 研究会資料、JEMEA- ISIJ 共催、2016.1
- 11) J.W. Welkiewicz, et al., Miner. Metall. Proc., February, (1988) p.39-42

表 2 各種材料のマイクロ波加熱特性(文献値、2.45GHz、1kW)

Materials	Temp(°C)	Time (min)	Materials	Temp(°C)	Time (min)	Materials	Temp(°C)	Time (min)	Materials	Temp(°C)	Time (min)
AgBr	39	1.5	CoCl2·6H2O	153	4	LiBr·H2O	45	1	PtCl2	51	2
AgCl	45	4	Co2O3	1290	3	LiCl	35	0.5	PbO	91	2.25
AgI	64	4	CoS	158	7	Mg	120	7	PtS	1024	1.25
Ag2S	652	5.25	CrO3	82	6	MgBr2·6H2O	322	9	PrCl3	30	1.25
Al	577	6	CrCl3·6H2O	181	5	MgCl2·6H2O	254	4	S	163	6
AlCl3	41	4	CrO3	112	9	MgO	203	5.5	Sb	390	1
AlCl3·6H2O	46	4	Cr2O3	130	7	MgSO4·7H2O	80	4.5	SbCl3	224	1.75
AlCl(OH)·6H2O	72	5	Cu	228	7	MnBr2·4H2O	176	2.25	SbCl5	54	6
Al2O3	78	4.5	CuBr	722	11	MnCl2	53	1.75	Sn	297	6
Al2(SO4)3·18H2O	206	3.75	CuBr2	193	3.25	MnCl2·4H2O	170	4	SnBr2	472	10
Al2(SO4)3·K2SO4	56	4.5	CuCl	619	13	MnO	113	6	SnCl2	476	2
BaCl2	45	4	CuCl2·2H2O	171	2.75	MnO2	1287	6	SnCl2·2H2O	252	5.25
BaCl2·2H2O	50	0.75	CuF2·2H2O	78	6	MnSO4·H2O	47	5	SnCl4	49	8
BaS	160	5	CuO	1012	6.25	Mo	660	4	SnCl4·5H2O	151	6.75
C(amorp, <1 μm)	1283	1	Cu2O	89	7	MoO3	69	5.5	SrCl2·6H2O	32	3
C(graph, <1 μm)	1073	1.75	CuS	440	4.75	MoS3	1106	7	Ta	177	7
C(graph, ~200mesh)	780	6	Fe	768	7	NaBr	40	4	TiBr2	843	7
CaBr2·2H2O	47	4	FeBr2·6H2O	180	4	NaCl	83	7	TiCl4	31	4
CaCl2	32	1.75	FeCl2	33	1.5	Na2MoO4	53	4.25	TiO2	79	8.5
CaCl2·2H2O	45	0.75	FeCl2·2H2O	41	4	Na2SO4	67	6	V	557	1
CaCO3	61	7	FeCl2·4H2O	47	4	Nb	358	6	V2O5	714	11
CaF2	81	4.25	FeCl3	41	4	Nb2O5	114	6	YCl3	40	1.75
CaO	116	4	FeCl3·6H2O	220	4.5	NH4Cl	31	3.5	Y2O3	115	7
CaS	102	4.5	Fe2O3	134	7	5(NH4)2·12WO3	68	4	W	690	6.25
CCl4	34	4	Fe2(SO4)3·9H2O	154	6	Ni	384	1	WO3	45	3
CdCl2	37	4	Hg	40	6	NiBr2·2H2O	159	3	WO3	1270	6
CdCl2·2.5H2O	144	2.5	HgCl2	112	7	NiCl2	51	2.75	Zn	581	3
CdS	87	5	HgS	105	7	NiCl2·6H2O	168	1.75	ZnBr2	574	7
CeCl3	48	2.75	KBr	46	0.25	NiF2·4H2O	50	5	ZnCl2	609	7
CeCl3·7H2O	38	1.5	KCl	31	1	NiO	1305	6.25	ZnO	326	5.5
CeO2	114	4.5	LaCl3	38	1.75	NiS	251	7	ZnS	67	3
Co	697	3	LaCl3·7H2O	34	2	Pb	277	7	Zr	462	6
CoCl2	36	2	La2O3	119	6.5	PbBr2	56	2.75	ZrO2	63	4