

称号及び氏名 博士（工学） 江上 賢洋

学位授与の日付 平成 24 年 3 月 31 日

論 文 名 「Preparation of Polypyrrole-Coated Conductive Fabric Sheets  
and Their Application to Microwave Absorbers  
(ポリピロールをコートした導電性繊維シートの作製および  
電波吸収体への応用)」

論文審査委員 主査 井上 博史

副査 松岡 雅也

副査 中平 敦

## 論文要旨

電波は、光より周波数の低い、すなわち波長の長い電磁波であり、わが国の電波法では「3 THz（テラヘルツ）以下の周波数の電磁波」と定義されている。電波は、波長が長いことにより進行方向に多少の障害物があっても伝播することができる。このため、例えばメガヘルツ (MHz) 帯域の電波は通信や放送などの長距離の情報送信に使用されてきた。また、最近では情報通信分野での技術革新が急速に進み、今まで使用されていなかったギガヘルツ (GHz) 帯域の電波の需要も増えている。例えば、携帯電話 (0.8~2.0 GHz)、無線 LAN (Local Area Network、2.45 GHz、5.2 GHz)、ETC (Electronic Toll Collection) システム (5.8 GHz)、衛星放送 (12 GHz) のような GHz 帯域はすでに普及している。また、高速無線通信 (60 GHz)、パッシブおよびアクティブボディアスキャナー (77 GHz、94 GHz) のようなミリ波の周波数帯域も実用化されており、今後急速に普及すると予想される。このように大容量の情報を短時間に送受信させることができる GHz 帯域の電波の重要性は今後ますます高まると予想されるが、電子部品の誤動作や受信不良を起こすなどの電波障害が今以上に深刻な問題になると考えられる。電波障害を防止する方法のひとつとして、電波を吸収して反射波を減らす働きをする電波吸収体がこれまで用いられてきたが、これからは、MHz から GHz までの広帯域を網羅する電波吸収体が必要不可欠である。電波吸収体には、幅広い用途に対応するため、広帯域の電波吸収能に加

えて、薄さ、軽さ、柔軟性などが求められるが、これらすべての特長を満足するものは未だ開発されておらず、特に、これらの特長を併せ持つ GHz 帯域の電波吸収体の早急な開発が望まれている。

カーボンをコートした導電性繊維シートは、軽くて広帯域の電波吸収能を有する電波吸収体として知られているが、導電性高分子をコートした導電性繊維シートも同様の性能を持つことが予測される。ポリピロールは最もよく知られた導電性高分子のひとつであり、安価に大量合成することが可能であるため、実用的な導電性繊維シート作製のための最も有望な導電性高分子であると考えられる。導電性高分子をコートした導電性繊維シートの作製法についてはこれまでにいくつかの方法が提案されているが、導電性を任意にコントロールできない、摩擦堅牢性が悪い等の問題があり、実用性の高い作製法とはいえない。

本研究は、ポリピロールをコートした導電性繊維シートの作製法を新規に開発し、抵抗率、摩擦堅牢度等の物性を評価することにより、作製された導電性繊維シートの特長を明らかにするとともに、1枚の導電性繊維シートや複数枚を積層したものの GHz 帯域における反射損失、誘電率、透磁率の評価を行い、作製した導電性繊維シートが広帯域電波吸収体として機能することを明らかにしたものである。

本論文は、全6章から構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第1章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第2章では、ポリピロールをコートした導電性繊維シートの新規な作製法ならびに得られた導電性繊維シートのキャラクターゼーションについて述べた。酸化剤として過硫酸アンモニウム、ドーパントとして 2-ナフタレンスルホン酸-1-ブチルアンモニウム (BANS) を含む溶液に織布を浸漬し、引き上げたときに織布に残存する余分な溶液をニップロールで取り除いた後ピロール蒸気と接触させることにより、繊維表面に直径 50 nm 以下のポリピロールナノ粒子が均一かつ緻密に析出することを見出した。導電性繊維シートの導電性は、ポリピロールナノ粒子の粒径や繊維表面と密接に関係し、酸化剤濃度やドーパント濃度に依存することが明らかになった。さらに、繊維表面に対するポリピロールの密着の強さの尺度である摩擦堅牢性は乾いた状態だけでなく湿った状態でも非常に高いことが明らかになった。このように、本法で作製した導電性繊維シートは、摩擦堅牢性に優れ、しかも導電性を自由に制御できるため、様々な用途に展開可能であることを明らかにした。

第3章では、ドーパントとして BANS と *p*-トルエンスルホン酸-1-ブチルアンモニウム (BATS) の混合物を用いて導電性不織布シートを作製し、1枚の導電性不織布シートあるいは複数枚を積層したもののミリ波領域 (75 – 110 GHz) における電波吸収能について述べた。ドーパントとして BANS に BATS を加えると、BANS だけの場合より小さな粒径のポリピロールナノ粒子が不織布表面に薄く緻密に析出し、導電性も向上する

ことが明らかになった。10枚積層した導電性不織布シートと市販のラバーシートの1-18 GHzにおける複素誘電率と複素透磁率を測定したところ、市販のラバーシートでは電波の周波数によらずすべて一定値を示したが、導電性不織布シートでは、複素誘電率が周波数の減少とともに増大することが明らかになった。導電性不織布シートの電波吸収能の尺度である反射損失を評価したところ、導電性の高い導電性不織布シートを用いた方が反射損失は大きくなり、電波吸収能が高くなることを見出した。また、導電性不織布シートを積層すると電波吸収能が高くなることが明らかになった。また、ラバーシートでは特定の周波数で反射損失の極大値を示すが、導電性不織布シートではこのような極大値を明確に示さず、広帯域電波吸収体として機能していることが明らかになった。さらに、電波の入射角を変化させたときも導電性不織布シートの反射損失は明確な極大値を示さず、広帯域の電波吸収能を維持することが明らかになった。このように、本法で作製した導電性不織布シートは、ミリ波領域において広帯域で斜入射特性に優れた電波吸収能を有することを明らかにした。

第4章では、導電性の異なる導電性繊維シートの複素誘電率と複素透磁率をマイクロ波領域(1-18 GHz)だけでなくミリ波領域(50-75 GHz)でも評価し、広帯域での電波吸収能を発現するための主因子について述べた。20 Ω cm以下の高い導電性をもつ導電性不織布シートを10枚積層すると、ミリ波領域においてもマイクロ波領域と同様に複素透磁率は一定値を示したのに対し、複素誘電率は低周波数ほど大きくなることがわかった。これに対して、抵抗率が帯電防止用途の $10^7$  Ω cmレベルを示す低伝導性の導電性不織布シートでは、空気の複素誘電率および複素透磁率とほとんど同じ値を示し、電波吸収体としてほとんど機能しないことが明らかになった。また、反射損失の周波数依存性のシミュレーションより、複素誘電率の虚部が広帯域での電波吸収と密接に関係することを見出すとともに本導電性繊維シートが広帯域で電波吸収能を有することを理論的に明らかにした。このように、導電性不織布シートの導電性と誘電率との関係ならびに広帯域での電波吸収を示すための主因子を明らかにした。

第5章では、異なる素材の不織布を用いて導電性繊維シートを作製し、この導電性不織布シートの積層枚数を変化させた時のマイクロ波領域(1-15 GHz)における複素誘電率および電波吸収能について述べた。この導電性不織布シートは広帯域の電波を吸収し、電波吸収能は導電性不織布シートの導電性が高くなるほど、また積層数が増えるほど高くなることが明らかになった。また、複素誘電率は周波数が低くなるほど増大し、その増加量は導電性不織布シートの導電率が高いほど大きくなることが明らかになった。このように、用いた不織布の種類によらず導電性不織布シートは広帯域電波吸収体として機能することを明らかにし、この導電性不織布シートの導電性や積層数がマイクロ波領域(1-15 GHz)における反射損失に及ぼす影響を明らかにした。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

以上、本論文では、摩擦堅牢性に優れ、しかも導電性を自由に制御できる、ポリピロ

ールナノ粒子でコートされた導電性繊維シートの作製に成功した。さらに1枚の導電性繊維シートや複数枚を積層したものが広帯域の電波吸収体として機能することを理論ならびに実験から明らかにし、GHz帯域においても高い電波吸収能を示すことを明らかにした。

## 審査結果の要旨

本論文は、ポリピロールをコートした導電性繊維シートの作製法を新規に開発し、1枚あるいは複数枚積層した導電性繊維シートがギガヘルツ (GHz) 帯域における広帯域電波吸収体として機能することを明らかにしたものであり、以下の成果を得ている。

(1) 酸化剤として過硫酸アンモニウム、ドーパントとして2-ナフタレンスルホン酸-1-ブチルアンモニウム (BANS) を含む溶液に織布を浸漬し、引き上げたときに織布に残存する余分な溶液をニップロールで取り除いた後ピロール蒸気と接触させることにより、繊維表面に直径 50 nm 以下のポリピロールナノ粒子が均一かつ緻密に析出した導電性繊維シートを作製することに成功した。導電性繊維シートの導電性は酸化剤濃度やドーパント濃度に依存し、摩擦堅牢性は湿った状態でも非常に高いことを明らかにした。

(2) BANS と *p*-トルエンスルホン酸-1-ブチルアンモニウム (BATS) の混合物をドーパントに用いて作製した導電性不織布シートにおいて、1-18 GHz 帯域の複素誘電率は周波数の減少とともに増大することを明らかにした。また、導電性不織布シートを積層すると、75 - 110 GHz 帯域において電波の入射角によらず広帯域で反射損失は大きくなり電波吸収能が高くなることを明らかにした。

(3) 反射損失の周波数依存性のシミュレーションより、複素誘電率の虚部が広帯域での電波吸収と密接に関係することを見出すとともに本導電性不織布シートが GHz 帯域において広帯域で電波吸収能を有することを理論的に明らかにした。

(4) 異なる素材の不織布を用いて作製した導電性不織布シートは 1 - 15 GHz 帯域の電波を広帯域で吸収し、電波吸収能は導電性不織布シートの導電性が高くなるほど、また積層数が増えるほど高くなることを明らかにした。この場合も複素誘電率は周波数が低くなるほど増大し、その増加量は導電性不織布シートの導電率が高いほど大きくなることを明らかにした。

以上の研究成果は、GHz 帯域における広帯域電波吸収体を開発する上で有益な知見を与えるものであり、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。