

異種元素含有炭素の産業応用に向けた研究

川口 和弘*

KAWAGUCHI Kazuhiro

要旨 今後利用が増加するであろうミリ波帯への電磁波吸収材料として、昨今、様々な分野で研究開発が行われているホウ素、窒素を含有した炭素材料を研究・開発する。今年度は、マグネトロンスパッタ装置を使用したドライプロセスで炭素薄膜を作製し、その組成の評価と電磁波吸収特性の評価法についての検討を行った。

1 はじめに

窒素を含んだ炭素材料は、燃料電池で使われる白金代替触媒¹⁾や電極材料²⁾、CO₂の捕集材³⁾など様々な分野で研究されているが、近年では電磁波吸収材⁴⁾としての研究も進められ、炭素単独に比べ吸収帯域が広いなどの報告もされている。このような性質は異種元素を導入することで大気とのインピーダンス差が縮まることによるものとの報告もある。⁵⁾

窒素と同様にホウ素についても炭素への導入・研究が行われており、触媒⁶⁾や電極材料特性⁷⁾について報告がされている。また、一つの元素を含有するものに比べ、複数の元素を含有した場合にインピーダンス整合が良いとの報告⁸⁾もある。以上のように、窒素やホウ素を含んだ炭素は様々な特性を示すことが報告されている。

昨今の携帯電話や無線 LAN などの通信機器の発達に伴い、使用する電波も高周波帯へと移行していき、例えば 5G であればサブミリ波の 3.7GHz 帯と 4.5GHz 帯だけでなく、ミリ波の 28GHz 帯も割り当てられている。また、自動車の周辺監視レーダーでも 24GHz 帯が使われているなど、ミリ波の利用は増加していくことが予想され、干渉等の対策として電磁波吸収材の需要も高まっていくと考えられる。

炭素材料は、軽量であることや広い周波数帯域に対応するなど電磁波吸収材料として有用な特性を持っていることが知られている。このような特性に加えて、上述のような窒素やホウ素を含有させることで、軽量かつ、ミリ波帯の電磁波吸収材料の開発が期待できる。

そこで、本研究では、マグネトロンスパッタ装置を使用し、窒素やホウ素とともに炭素膜を成膜することで、厚み方向に均一に窒素やホウ素が含有させ、ミリ波帯に対する電磁波吸収材料としての特性を評価す

る。今年度については、成膜条件の違いによる試料の組成等について分析・評価を行った。その他、電磁波吸収特性の評価についても、京都府中小企業技術センターの協力をいただき行った。

2 実験方法

2.1 試料作製

試料はマグネトロンスパッタリング装置（日本真空技術：MPS-2000-HC3）を用いて RF および DC で作製を行った。窒素含有炭素試料の作製は、スパッタターゲットとして炭素（C）ターゲットを使用し Ar ガスを導入してスパッタを行った。また、窒素の導入源として窒素ガスを導入した。ホウ素、窒素含有炭素試料の作製は、炭素ターゲットおよび窒化ホウ素（BN）ターゲットを使用し、Ar ガスを導入してスパッタを行った。スパッタ条件については、以下表 1、装置と試料については図 1 に示す。

表 1 スパッタ条件

基板	Si ウェハー、PET フィルム
出力 (RF)	50 W、100 W (BN ターゲット)
出力 (DC)	100 W (C ターゲット)
Ar ガス流量	5 sccm (ホウ素窒素含有炭素) 6 sccm (窒素含有炭素)
N ₂ ガス流量	3 sccm (窒素含有炭素)
成膜時間	2 時間および 8 時間

* 無機材料係

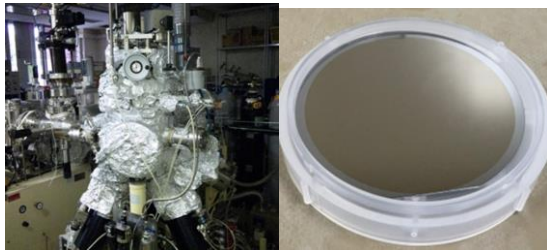


図1 マグネトロンスパッタリング装置
および作製試料

2.2 試料の評価（厚み、組成）

作製した試料は、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）および X 線光電子分光法（XPS）によりその厚みや組成の評価を行った。

厚みの評価は、FE-SEM（日立ハイテック：Regulus8220）を用い、Si ウェハ上にスパッタした試料の断面観察により行った。

組成の評価は、XPS（アルバック・ファイ：PHI5000 Versa ProbeII）を用いて測定を行った。X 線源には AlKa 線を用い出力 25 W とし、測定中は Ar イオン銃、電子銃により帯電中和を行った。また、Ar イオンスパッタを 4 kV で 1 min、10 回行い、厚みに対してのホウ素、窒素、炭素の組成について評価を行った。

2.3 試料の評価（電磁波吸収特性）

作製した試料の電磁波吸収特性については、京都府中小企業技術センター保有のベクトルネットワークアナライザ（アンリツ：ME7838A）を用いて行った。試料は、Si ウェハ、PET フィルム上に成膜したホウ素窒素含有炭素（成膜 8 時間）を使用した。測定はフリースペース法により、周波数範囲 18~110GHz で行った。

3 結果と考察

窒素含有炭素およびホウ素窒素含有炭素（成膜時間 2 時間）の顕微鏡画像を図 2、3 にそれぞれ示す。成膜部の厚みは、それぞれ約 50 nm（窒素含有炭素）、約 80 nm（ホウ素窒素含有炭素）であった。この結果より、炭素中に含有される異種元素が増えることで、厚みが増加することがわかった。

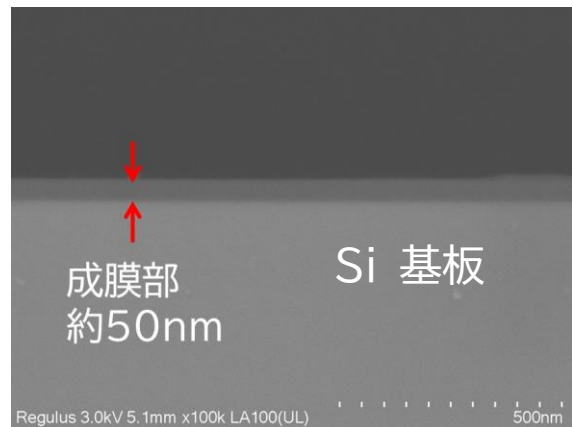


図2 窒素含有炭素の顕微鏡画像

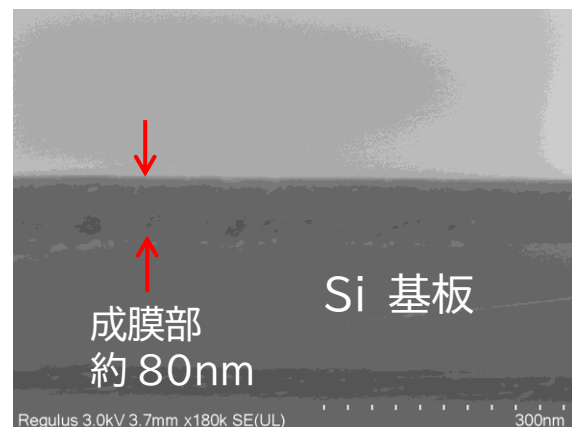


図3 ホウ素窒素含有炭素の顕微鏡画像

図 4、5、6 に、XPS によって測定した試料の、厚み方向のホウ素、炭素、窒素の組成を示す。この結果より、窒素含有炭素の場合において、約 10 % の窒素が成膜部分に含まれていることがわかった。ホウ素窒素含有炭素の場合においては、BN ターゲットの RF 出力を 50 W、100 W と変えると、それぞれの試料でホウ素が約 10 %、約 20 %、窒素が約 5 %、約 10 % と含有量も変化することがわかった。

以上より、スパッタ時に窒素ガスを導入することで、試料への窒素導入が期待できることがわかり、またその量を調整することで、試料中の窒素含有量について調整を行える可能性がある。C ターゲットと BN ターゲットを同時にスパッタする際、BN ターゲットの RF 出力を倍にするとホウ素、窒素の含有量についても同様に倍となっており、BN ターゲットの RF 出力の調整を行うことで、ホウ素、窒素の含有量を調整することが可能と考えられる。今回の結果から、スパッタ条件を調整することで窒素およびホウ素の含有量について調整が可能であることがわかったので、今後は含有量を調整し、電磁波吸収材料としての特性を比較、評価していきたいと考えている。

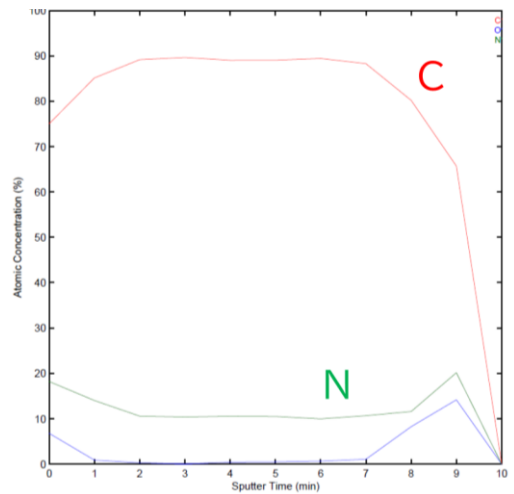


図4 窒素含有炭素の組成

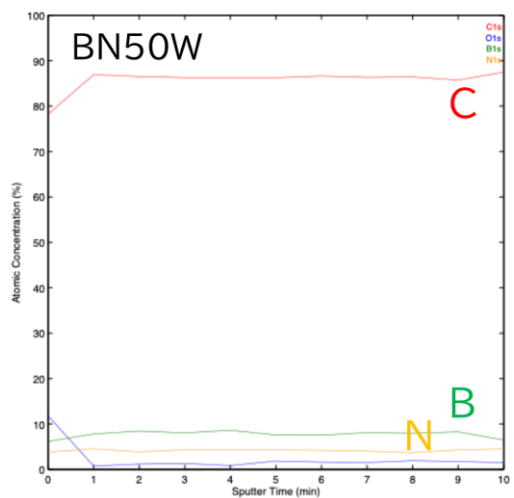


図5 ホウ素窒素含有炭素 (RF 50 W) の組成

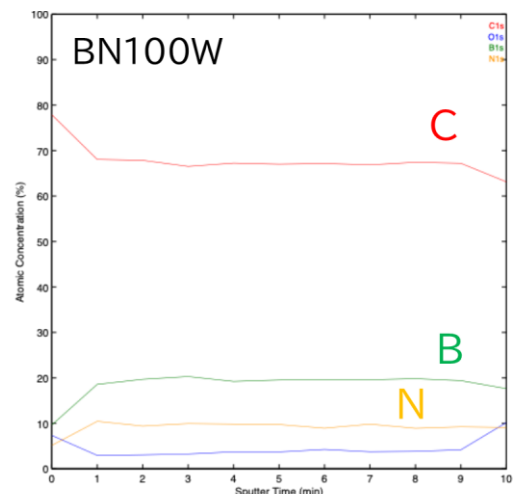


図6 ホウ素窒素含有炭素 (RF 100 W) の組成

図7に、Si ウェハ、PET フィルム上に成膜したホウ素窒素含有炭素 (成膜8時間) の電磁波吸収特性を示す。電磁波吸収特性は、フリースペース法でそれぞれの反射測定を行い評価した。Si ウェハ上、PET

フィルム上に成膜した試料の両方において、Si ウェハ、PET フィルム単独の結果と同様に、28GHz といったミリ波帯の電磁波吸収特性は見られなかった。

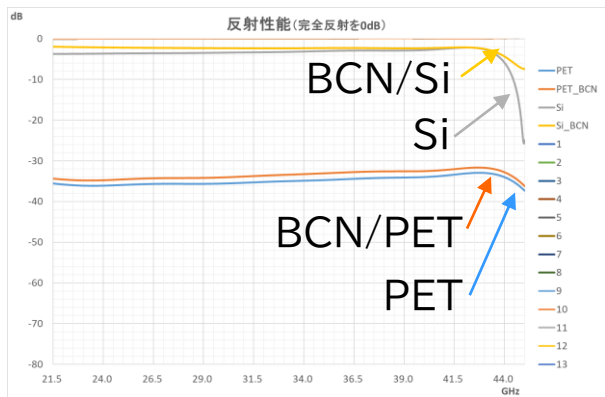


図7 電磁波吸収特性評価 (ホウ素窒素含有炭素)

4 まとめ

今年度は、RF マグネトロンスパッタリング装置を使用し、成膜条件の違いによる試料の組成等について分析・評価を行った。

FE-SEM を用いた作製試料の顕微鏡画像から、窒素含有炭素に比べホウ素窒素含有炭素の方が厚みが増加しており、炭素中に含有される異種元素が増えることで、その厚みが増加することがわかった。

また、XPS による作製試料の組成分析では、スパッタ時に窒素ガスを導入することで、一定の窒素を含有させた窒素含有炭素を作製することが可能とわかった。ホウ素窒素含有炭素の作製においては、BN ターゲットの RF 出力の調整を行うことで、ホウ素、窒素の含有量を調整することが可能とわかった。

作製試料の電磁波吸収特性を、フリースペース法によって測定したが、ミリ波帯の電磁波吸収特性については見られなかった。

次年度については、今年度得られた成膜条件によって試料組成を調整し、電磁波吸収特性について評価を行う。

謝辞

本研究を行うにあたり、京都府中小企業技術センター 小山主任研究員におかれましては、多大なご協力とご助言をいただきましたこと、大変感謝申し上げます。

参考文献

- 1) J. Ozaki, S. Tanifuji, Na. Kimura, A. Furuichi, A. Oya : Carbon, 44, 1324
- 2) C. Abe, T. Tsumura, M. Toyoda : TANSO, 294, 113

- 3)G-P. Hao, W-C. Li, D. Qian, A-H. Lu : Adv. Mater. 2010, 22, 853
- 4)J. Chen, P. Miao, E. E. Lin, T. Bai, S. K. Smoukov, J. Kong : RSC Adv., 2021, 11, 7954
- 5)Q. Sun, X. Zhang, R. Liu, S. Shen, F. Wu, A. Xie: nanomaterials, 2021, 11, 1164
- 6)Y. Xia, X. Zhao, C. Xia, et.al : Nature communications, 2021, 12, 4225
- 7)澤田英佑 他 : GS Yuasa Technical Report, 23-43 (2022)
- 8) J. Mater. Chem. C 2018, 6, 10–18