

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。昨年度に引き続き、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薄膜試料を作製し、その電気的特性と電磁波吸収特性の評価を行った。

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 3.7 GHz 帯と 4.5 GHz 帯だけでなく、ミリ波の 28 GHz 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 24 GHz 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。

今年度は、昨年度に引き続きマグネトロンスパッタ装置を使用して、窒素やホウ素と炭素ターゲットを同時にスパッタし成膜することで、厚み方向に均一に窒素やホウ素が含有させた薄膜試料を作製し、ミリ波帯の電磁波吸収材料としての特性を評価した。また、作製した試料の表面抵抗率についても測定を行い、電気

的特性についても評価を行うことで、電磁波吸収特性との関係性についても調査を行った。

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 でターゲットのスパッタを行い作製した。ホウ素、窒素含有炭素試料（以下、BCN 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、作製試料については図 1 に示す。

基板	アクリル円板 (6mm φ、厚み 2 mm)
出力 (RF)	50 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)
成膜時間	4 時間、8 時間、40 時間

表 1 スパッタ条件



図 1 作製試料

左：BCN 試料 4 時間、右 BCN 試料 8 時間

* 電子システム係

2.2 試料の評価（電磁波吸収特性、表面抵抗率）

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に協力いただき、京都府保有のベクトルネットワークアナライザ（アンリツ：ME783 8A）を用いて行った。成膜時間の異なる試料についてフリースペース法により測定を行い、測定周波数範囲は 18～26.5GHz で行った。

また、当センター保有の表面抵抗計（三菱化学：M CP-T600）を使用し表面抵抗率を測定することで、作製試料の電気的特性についても調査を行った。

40 時間成膜し作製した試料については、成膜部の厚みを調べるため、触針計（ブルカージャパン：Dektak Pro-A200）を使用し計測を行った。

3 結果と考察

表 2 にスパッタで成膜した試料の表面抵抗率を示す。炭素のみをアクリル基板に成膜した試料が最も高い表面抵抗率を示し、BCN を成膜した試料は成膜時間を長くすることで、表面抵抗率が一桁下がることがわかった。炭素ターゲットには純度の高いもの（灰分 ≤ 20 ppm）を使用しているが、スパッタによりアモルファス化し導電性が低くなったものと考えられる。

サンプル	表面抵抗率 ($\Omega\Box$)
炭素のみ 4 時間成膜	$\sim 2 \times 10^6$
BCN 4 時間成膜	$\sim 4 \times 10^5$
BCN 8 時間成膜	$\sim 4 \times 10^4$

表 2 表面抵抗率

図 2 に、アクリル基板上へ成膜した試料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。測定周波数の範囲は、18 GHz～26 GHz と今後利用増加が見込まれる 20 GHz 周辺の周波数帯域を設定した。結果としては、炭素のみをアクリル基板上に成膜した試料と BCN 試料で違いは見られず、測定周波数範囲の中で吸収特性を確認することはできなかった。

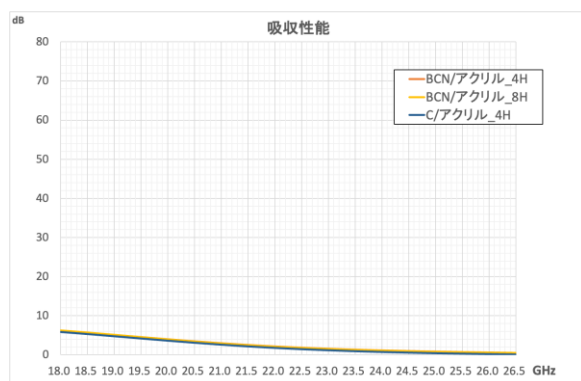


図 2 窒素含有炭素の顕微鏡画像

昨年度、同じ成膜条件で Si 基板上に試料を作製し、電子顕微鏡で厚みを確認したところ、最大で 80 nm 程であったため、今回の測定周波数範囲においては膜厚が薄すぎた可能性が考えられる。したがって、成膜部の厚みを増やしていき、特性を調査する必要があるが、今回作製した試料と同様の構造で構成される電磁波吸収体として、 $\lambda/4$ 型電磁波吸収体があり、これは対象とする周波数の電磁波を吸収することが知られている。

このタイプの電磁波吸収体の構造としては、金属面から対象とする周波数の $\lambda/4$ 離れた位置に、 376.7Ω の抵抗膜を配置するものとなっている。20 GHz の電磁波の場合、アクリルを金属面からのスペーサーとすると約 2mm となるので、作製試料では成膜部の表面抵抗率が高く、もっと低いものにする必要がある。

上述のことから、アクリル基板上に成膜する時間を 40 時間まで長くし、成膜部の厚みを増やした試料を作製した。図 3 に作製試料の画像を示す。40 時間成膜を行った試料は、表面にクラックがあり光をかざすと透過するような状態となっていた。成膜部とアクリル基板との密着性が悪く、緻密な膜とならなかった可能性があるため、今後は基板への前処理や成膜速度などの調整を行い緻密な膜の作製を目指す必要がある。

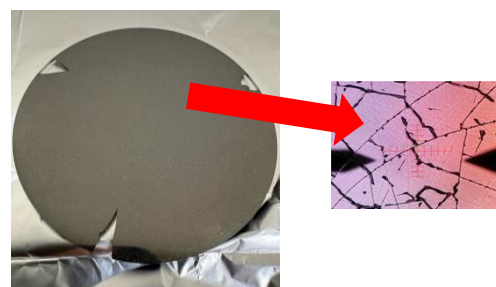


図 3 作製試料：成膜 40 時間

この試料の厚みを測定するため触針計を使用した。スパッタの際にホルダーに固定するために貼り付けていたカプトンテープでマスクされた箇所と成膜部の間の段差を実際に触針し、試料の表面形状を測定した。その結果、マスクされた箇所からの厚みは約 $1 \mu\text{m}$ となっていた。

成膜が 8 時間の試料に比べ膜厚が大きくなったことから、成膜 40 時間の試料についても表面抵抗率を測定し、試料の電気的特性、また $\lambda/4$ 型電磁波吸収体に適した抵抗膜となっているかを調べた。その結果、表面抵抗率は $\sim 6 \times 10^4 \Omega\Box$ となり、成膜 8 時間の試料と大きな違いは見られなかった。試料の膜厚の違いに対し、表面抵抗率は変化が見られなかったのは、成膜 40 時間の試料は表面がひび割れており、正確な測定ができなかった可能性がある。

4 まとめ

今年度は、昨年度に引き続き RF マグネトロンスパッタリング装置を使用して試料を作製し、作製試料の電気的特性と電磁波吸収特性の調査・評価を行った。

作製試料の表面抵抗率を測定した結果、炭素のみの試料に比べ、BCN 試料の方が低い結果となった。また、成膜時間が長い方がより表面的効率が低いことがわかった。しかし、より長い成膜時間で試料を作製すると、厚みは増加したものの成膜部にひび割れが生じ、表面抵抗率も大きな違いが生じなかった。表面抵抗率の結果については、成膜部のひび割れに起因している可能性もあるため、今後試料を作製する際には基板の前処理や、成膜速度の調整などを行う必要がある。

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、20GHz 周辺の周波数帯においては吸収特性が見られなかった。

次年度については、上述のとおり成膜条件を調整し表面抵抗率を低くした試料を作製し、 $\lambda/4$ 型電磁波吸収帯として吸収特性の評価を行う。

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様と坪井様におかれましては、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
- 6) 清水 他 : 電磁波の吸収と遮蔽