平成30年度防衛装備庁 安全保障技術研究推進制度

成果報告書

酸化物原子膜を利用した電波特性の制御とクローキング技術への応用

令和元年5月 機関名 国立研究開発法人物質・材料研究機構 本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制 度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材 料研究機構が実施した平成30年度「酸化物原子膜 を利用した電波特性の制御とクローキング技術への 応用」の成果を取りまとめたものです。

1.0 委託業務の目的

申請者オリジナルの原子膜材料である酸化物ナノシートを基礎に、マイクロ波の広帯域で動作する 薄膜メタマテリアルを開発し、クローキング技術、電磁波シールド膜への応用を目指す。このため、 本委託業務では、「高誘電性ナノシートを用いた薄膜メタマテリアル」と「透明磁性ナノシートを用 いた電磁波シールド膜」の開発を行い、薄膜メタマテリアルの動作原理、設計指針、および製造技術 の確立を目標とする。

1. 1 研究開始時に設定した研究目標の達成度

1. 溶液プロセスを利用した薄膜メタマテリアル製造技術の開発

ナノシートをベースとした薄膜メタマテリアルおよび電磁波シールド膜の製造のために、自動積層 ロボット、大型ラングミュア・ブロジェット(LB)装置等の利用による高速・大面積化、多層化、厚 膜化に資するプロセスの開発を行った。ナノシート膜のサイズは10cm角以上、膜厚は、誘電体ナノ シートは20~50nm程度、透明磁性ナノシートは100nm以上の厚膜化を目標とした。以下に示すよ うに本研究により、これら目標は達成された。

【平成 28 年度】

図1は本研究で利用した大型LB装置の写真、ナノシート膜作製のスキームである。Ca2Nb3O10ナ ノシートコロイド溶液をナノシート含量が0.032g/Lになるように希釈して、LBトラフに移し、一定 時間静置後、可動バリヤーを移動させて水面の面積を縮小し、気液界面にナノシート緻密膜を作製し た。様々な圧力でナノシート膜をガラス基板上に転写し、AFM、SEM 観察を行った結果、表面圧15 mN/m で隙間、重なりがほとんどない単層膜(被覆率:95%以上)として転写できることを突き止め た。また UV-Vis 吸収測定からもナノシート単層膜に相当する紫外域の吸収がサンプル全体で一様に 得られ、10 cm²角の均一な膜が形成されていることを確認した。さらにこのLB転写を反復すること により、ナノシートの厚み単位(1~2 nm)で制御された多層膜を構築することが可能となった。図 2は Ca2Nb3O10ナノシート 10 層積層膜(膜厚 10 nm)での評価結果の例である。X線回折測定の結 果、得られたナノシート膜には、シャープな底面反射系列が8次線まで観測され、高い秩序性を持っ たナノシート積層構造が構築できていることが示唆された。また断面 TEM 観察の結果、基板表面に 一様にナノシート膜が形成されていること、ナノシートが秩序性高く積層されている様子が解像され た。



図 1. (a) 大型 LB 装置の写真, (b) ナノシート膜作製のスキーム, (c) Ca₂Nb₃O₁₀ナノシート単層膜の SEM 像.



図 2. Ca₂Nb₃O₁₀ナノシート 10 層積層膜(膜厚 10 nm)の X 線回折パターン (a) および断面 TEM 像 (b).

上記のLB転写・多層化技術をベースにして、他の様々なナノシートに関しても高品位膜の構築を試みた。個々のナノシートのサイズ、厚みに対応して、トラフに展開後のナノシート分散液の静置時間やLB成膜の表面圧を調節する等、累積条件の微調整が必要なものの、誘電性ナノシート Ca₂Nb₃O₁₀と同等な高品位累積が可能であることが分かった。

多層化、厚膜化に向けては、自動積層ロボット、電気泳動法を発展、高度化することに重点を置い て研究を進めた。薄膜メタマテリアルにおいて必要となる誘電性ナノシートの多層化については、自 動積層ロボットによる成膜を検討した。自動積層ロボットについては、PC 制御による成膜プログラ ム化により連続成膜が可能となり、薄膜メタマテリアル応用に最適な 10~50 nm の多層膜の作製が 可能となった(図3)。誘電性ナノシート(Ti_{0.87}O₂)を利用した実験では、膜厚をナノシートの厚み単 位(1 nm)で精密に制御した多層化が可能であり、膜厚 50 nm の多層・厚膜を構築することが可能と なった。X線回折、断面 TEM 観察を行った結果、基板表面に一様にナノシート膜が形成されている こと、ナノシートが秩序性高く積層されている様子が解像された。



図 3. 自動積層ロボットにより作製した誘電性ナノシート(Ti_{0.87}O₂)積層膜の 光学写真 (a) および 10 層積層膜の断面 TEM 像 (b).

他方、電磁波シールド膜で必要となる透明磁性ナノシートにおける膜厚 1 µm 以上の厚膜化について は、電気泳動法による成膜を検討した。電気泳動法用のスラリーはナノシートコロイド水溶液を 80℃ で乾燥後、アセトンに再分散する方法により調整した。陽極に ITO ガラスあるいは RuO₂ナノシート コートガラス、陰極にステンレス板を用いた電気泳動法により、Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂ナノシートを陽極に堆積 させた(図 4)。電極間隔を 5 mm、印加電圧を 20 V とし、通電時間を 1 分から 15 分で変化させた。 ゼータ電位測定によるスラリーの界面動電電位評価の結果、-36 mV のマイナス電位が観測され、電 気泳動堆積に好適な界面動電電位を示した。印加電圧 20 V、通電時間1分で作製した薄膜のX線回 折測定の結果、ナノシートの底面反射に帰属される強い回折ピークが観測され、高い秩序性を持った 積層構造が構築できていることが示唆された。通電時間の増加に伴い膜厚は増加し、10分の試料の 平均膜厚は 2.5µm であった。SEM 像の観察を行った結果、基板表面に一様にナノシート膜が形成さ れていること、ナノシートが秩序性高く積層されている様子が解像された。



図 4. 電気泳動法により作製した透明磁性ナノシート(Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂)厚膜の 光学写真 (a) および SEM 像 (b).

さらに、ナノシート膜の応用展開を目指す上では、より簡便、安価、大面積製膜可能な新規累積技術の開発も重要である。特に、電磁波シールド膜の特性向上には、磁化方向を揃えた高配向膜の作製が必要となる。本年度は、磁場印加下スピンコート法による高品位膜の構築についても検討した。ス ピンコート用スラリーは、透明磁性ナノシート(Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂)コロイド水溶液 100 mL に対して、ゼ ラチン分散剤 20mL を加えて室温にて撹拌させて調整した。このナノシート混合溶液を基板上に滴 下、スピンコート法により基板面上に均一に塗布、その後、2T の磁場印加下で室温・乾燥空気ガス 還流中で2時間乾燥させ、磁場配向膜を作製した(図5)。X線回折測定の結果、ナノシートの底面 反射に帰属される強い回折ピークが観測され、磁場印加によりそのピーク強度が 10 倍増大している ことが確認された。また断面 TEM 像の観察を行った結果、膜厚は 15 nm であり、ナノシートが秩序 性高く積層された高配向膜が形成されていることを確認した。磁気モーメント(1.3 μB/Co)が確認さ れた。さらに、光電子分光測定による電子状態の検討を行った結果、Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂の電子状態は、Co²⁺ の低スピン状態であり、磁化率や第一原理計算の結果と整合していた。



図5. 磁場配向膜の作製スキーム(a)と透明磁性ナノシート(Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂)薄膜の X線回折パターン (b).

【平成 29 年度】

平成 29 年度についても、高速・大面積化、多層化、厚膜化に資する製造プロセスの開発について研究 を行った。ナノ薄膜(膜厚 50nm 以下)の大面積化と多層化については、平成 28 年度に開発した自動積層ロ ボット法、及び電気泳動法を種々のナノシート(誘電体:TiNbO5、Ti2NbO7, Sr2Nb3O10、磁性体:Co-TiO2, Fe-TiO2)の成膜に用い、その汎用性を確認した。電気泳動法は、簡便、安価、大面積製膜が可能であるもの の、導電性基板上へのナノシート膜の形成に用途が限定される。そこで、絶縁性基板上へのナノシート厚 膜(膜厚 100nm 以上)の簡易・高速・大面積化堆積を達成するため、バーコート法についても開発を進め た(図 6a)。バーコート用スラリーとして透明磁性ナノシート(Ti0.8C00.8O2)コロイド水溶液に、ゼラチン 分散剤を加えて室温にて撹拌させて調整したナノシート混合溶液を用いた。このナノシート混合溶液を基 板上に滴下し、バーコート法により基板上に塗布、乾燥した。図 6b はA4 サイズのプラスチック基板(PET) に対して Ti0.8C0.8O2 を成膜した結果を示す。得られた膜の膜厚は約 1µm であり、Ti0.8C0.8O2 自身の可視 光吸収のために若干の着色が見られるものの、高い透明性を有するナノシート厚膜を短時間の成膜プロセ スで作製することに成功した。本手法は、電磁波シールド膜で必要となる透明磁性ナノシートにおける膜 厚 100nm 以上の厚膜作製に対し好適である。



図6.(a)バーコート法及び、(b)バーコート法により作製したA4サイズCo-TiO2ナノシート膜(基板:PET)

本研究ではナノシート膜の製造プロセスに加えて、金属ナノシート/誘電体ナノシート/金属ナノシ ートから構成されるキャパシタ構造の 2 次元パターン作製技術の開発も重要となる。従来のマスキ ングによるパターン技術ではサブミリメートル以下の領域で作製精度に限界があるため、キャパシタ 構造シールド膜(RuO₂/Ca₂Nb₃O₁₀/RuO₂)は 0.5mm 以下の素子ユニットサイズで透過減衰特性が著しく 低下したと考えられる。この問題を解決するため、新たなパターニング手法の開発について検討した。 研究開始時はインクジェット法と LED 微細加工法の 2 手法について開発を進める予定であったが、 インクジェット法については膜厚制御、パターニング精度について不十分な面が認められた。そこで、 LED 微細加工法を中心に素子構造の高精度化・微細化技術の開発を進めた。LED 微細加工装置は光 学顕微鏡と LED プロジェクタ(光照射系)から構成されるシンプルな構造であり、従来の電子線描 画法に比べ簡易であるだけでなく、アドレスマークの無い基板に対して、ダイレクトにマイクロ~ミ リスケールのパターニングを描画することができる画期的な新手法である。この手法をナノシートの パターニング技術に適用することで、キャパシタ素子パターン構造の更なる高精度化・小型化が可能 となり、周波数ピークの先鋭化、及び対応周波数帯域の拡張(20GHz≧)が期待される。本手法を用 いたパターン描画プロセスを以下に示す(図 7a)。本プロセスではまず、ポジ型フォトレジストを基 板に塗布する。次にソフトウェアでパターン形状を設定し、設定パターンを LED プロジェクタによ り基板上に露光する。最終過程として、現像処理を行うことで、照射部位が露出したパターンが基板上に描画される。本研究ではまず、対物レンズの倍率(2.5倍、10倍、20倍)に対して、レジスト 層厚さ、対物レンズ種、露光時間等を最適化し、50µm角~3mm角パッドのパターン形成技術を確立 した。次に、Au/Ti膜を電子線蒸着で成膜し、リフトオフプロセス後、Auパッドパターンが基板上に 形成することを確認した。ナノシート膜のパターニングでは、作製したパターン描画基板に対して静 電的自己組織化法を用いて下部電極として用いる RuO2ナノシートを3層累積した。次にリフトオフ プロセスにより、露光部にのみ RuO2ナノシート膜が残存したパッドパターンの形成が観察された(図 7b)。パッドパターンのエッジ部が数ミクロン領域で剥離する現象が観察され、作製プロセスについ て改良の余地が残されているが、本パターン形成技術は薄膜メタマテリアル製造プロセスについて課 題となっているサブミリサイズのユニット構造を有する2次元パターンの作製について有効な手法 であることが示された。



図 7.(a) LED 微細加工システムと描画プロセス, (b) 3 層-RuO2 パッドパターンの SEM 像

2. ナノシートの電磁波応答の評価と薄膜メタマテリアルの設計

金属/誘電体/金属ナノシート積層構造を有する薄膜キャパシタ構造およびその2次元パターン素子 を設計・作製し、マイクロ波で動作する薄膜メタマテリアルの開発を行った。1~10 GHz 帯域で透過 減衰特性 S₂₁のピーク値:-20 dB 以下、10~20 GHz 帯域で透過減衰特性 S21 のピーク値:-10 dB 以下 を有する広帯域対応型可能な新規メタマテリアルの開発を目指した。研究期間を通して、3~15 GHz における目標値を達成し、原理的には1~3GHz,15~20GHz 帯域においても素材・プロセス研究をさ らに進めることで到達できることを示した。

【平成 28 年度】

平成 28 年度は、誘電体層に膜厚 10nm で誘電率 210 を有する Ca₂Nb₃O₁₀ ナノシート、金属層には RuO₂を用いた。この金属/誘電体/金属ナノシート・キャパシタ構造 (RuO₂/Ca₂Nb₃O₁₀/RuO₂)は、1~ 15 GHz 帯域で優れた透過減衰特性 S₂₁ (ピーク値:-10 dB 以下)を示すという予備的成果を得ている が、薄膜キャパシタ構造の金属、誘電体層の膜厚、および2次元パターン素子のユニットサイズを変 化させた薄膜メタマテリアルにおける透過特性、反射特性の評価を行い、最適キャパシタ構造を設計 すると共に、1~20 GHz 帯域での応答ピーク波長制御の可能性を検討した。ナノシート薄膜キャパシ タ構造の作製には、申請者らがナノシート集積法としてこれまでに検討を進めてきたラングミュア・

ブロジェット法を利用した。極薄ガラス基板上に RuO2 層、Ca2Nb3O10 層の膜厚を 1 nm から 50 nm で 変化させた金属/誘電体/金属ナノシート・キャパシタ構造を作製した(図 8a)。断面 TEM 像の観察を 行った結果、基板表面に一様にキャパシタ構造が形成されていること、金属、誘電体のナノシートが 秩序性高く積層されている様子が解像された。これらの薄膜キャパシタ膜に対して、2次元パターン 素子を作製し、導波管法による透過減衰特性 S21の評価を行った。ユニットサイズは、予備実験によ り5~7 GHz 帯域でピーク特性を確認している3mm 角とした。エポキシ樹脂を用いて内径 47.6 mm x 22.1mm、40.4 mm x 20.2 mm の導波管に薄膜キャパシタ膜を充填し、電磁波を試料に垂直に照射し、 透過特性 S21 を測定した。測定は 4~7 GHz 帯域で行った。結果を図 8b に示す。Ca2Nb3O10 誘電層の 膜厚を 20 nm に固定し、RuO2 ナノシート金属層の膜厚を 1 nm から 10 nm まで変化させた実験では、 5~7 GHz 帯域で透過ピークが観測され、顕著な膜厚依存性は確認されなかった。最適な透過減衰特 性は膜厚 5 nm の試料で確認され、6.1 GHz で-21 dB の優れた透過減衰特性が観測された。他方、RuO2 ナノシート金属層の膜厚が1~2nmの試料では、透過減衰特性が低下し、ピーク幅がブロード化され た。これはRuO2ナノシート金属層の膜質、導電度と関係しており、キャパシタ電気特性とも相関が みられた。RuO₂ ナノシートの膜質、導電度の評価結果では、平滑性は薄い試料で高く、他方、導電 度は膜厚により向上し、膜厚 3 nm 以上では飽和し、金属的伝導(1 k Ω/cm²)が観測された。高い平 滑性、導電性の最適なバランスは RuO2 ナノシートの膜厚が 5 nm で得られ、LCR アナライザーを利 用したキャパシタ測定においても最高の誘電率(210)、静電容量(30 µF/cm²)が確認された。他方、 RuO2 金属層の膜厚を 5 nm に固定し、Ca2Nb3O10 誘電層の膜厚を 1 nm から 50 nm まで変化させた実 験では、安定した透過減衰特性は膜厚 5 nm から 30 nm で確認され、5~7 GHz 帯域で透過ピークが 観測された。また、膜厚の増加により高周波数側にシフトする挙動が確認され、5 nm で 3.8 GHz、10 nm で 5 GHz、20 nm で 6.1 GHz、30 nm で 6.8 GHz に透過ピークが観測された。これにより、Ca2Nb3O10 誘電層の膜厚により、応答ピーク波長制御の可能性が示唆された。最適な透過減衰特性は膜厚 10~ 20 nmの試料で確認され、-10~-21 dBの優れた透過減衰特性が観測された。



図 8. 金属/誘電体/金属ナノシート・キャパシタ構造の断面 TEM 像 (a)および RuO₂ 層、Ca₂Nb₃O₁₀ 層の膜厚変化に伴う透過減衰特性の影響 (b).

次に、薄膜キャパシタ構造について、2次元パターン素子のユニットサイズを変化させた素子を作 製し、透過減衰特性 S₂₁の評価を行った。LB 法により、極薄ガラス基板上に RuO₂、Ca₂Nb₃O₁₀ナノシ ートからなる金属/誘電体/金属ナノシート・キャパシタ構造を作製した。RuO₂層および Ca₂Nb₃O₁₀ テノシ の膜厚は、膜厚依存性により最適な特性を確認している 5 nm、20 nm とし、ユニットサイズを 0.1 mm から 20 mm で変化させた 2 次元パターン素子を作製した (図 9)。これらの試料に対して、導波管法 および自由空間法により 0.5~20 GHz 帯域での透過特性、反射特性の評価を行った。図 9 には、導波 管法による測定結果、ユニットサイズの変化に伴う応答ピーク周波数の変化をまとめた。安定した特 性はユニットサイズ 0.5 mm から 20 mm で確認され、0.5~12 GHz 帯域で透過ピークが観測された。 また、ユニットサイズの縮小により高周波数側にシフトする挙動が確認され、20 mm の 0.5 GHz から 0.5mm で 12 GHz まで応答ピーク波長を制御できることを確認した。透過減衰特性はユニットサイズ に依存し、ユニットサイズ 1 mm から 10 mm では、-15 dB 以下の優れた透過減衰特性が観測された。 自由空間法による評価においても、同様のサイズ依存性は自由空間法においても確認され、優れた透 過減衰特性は薄膜キャパシタ構造特有であることが確認された。



図 9. ユニットセルサイズの変化に伴う透過減衰特性の影響.

さらに、最適キャパシタ構造の設計と広帯域での応答ピーク波長制御の検討のため、有限要素法に よる電磁界シミュレーション、伝送線路理論による評価を進めた。ユニットサイズを3mm角、誘電 層20nm、誘電率200としたモデル計算では、実験の透過特性を良く再現していた。また、電磁界シ ミュレーション、伝送線路理論からも、0.5~20 GHz 帯域で応答ピーク波長制御が可能であること、 0.1 mmの素子では、20 GHz での応答が得られることを確認した。

上記研究においては、Ca₂Nb₃O₁₀ナノシートを誘電層に採用しているが、Ti_{0.87}O₂、TiNbO₅、Ti₂NbO₇、 Sr₂Nb₃O₁₀ 等の異なる誘電層の導入による素子設計、特性制御の検討を行った。この目的のために、 基礎パラメータとなるマイクロ波誘電率の評価に必要となるインピーダンス顕微鏡(アライラムリサ ーチ製 MFP-3D-I)の立ち上げを行った。本装置は、走査型プローブ顕微鏡を利用したインピーダン ス測定装置であり、マイクロ波反射率によるキャパシタンス変化(dC/dV信号)とネットワークアナ ライザによる分解能1 aF レベルでのキャパシタンス(C信号)の評価が可能となる。また走査型プ ローブ顕微鏡をベースとするため、nm スケールの高空間分解能での評価が可能であり、本研究で対 象とする2次元ナノシートの評価には最適である。Ca2Nb3O10ナノシートに加え、低損失誘電性ナノ シート(Ti0.87O2, TiNbO5;誘電率100~150)、高誘電性ナノシート(Ti2NbO7, Sr2Nb3O10;誘電率240~ 310)のナノシート単体におけるマイクロ波領域での誘電特性評価を行ったところ、いずれのナノシ ートともマイクロ波領域で高い誘電率を示し、マイクロ波領域まで安定な誘電率を示した(図 10)。



図 10. 誘電性ナノシート単体におけるマイクロ波領域での誘電特性評価.

【平成 29 年度】

平成 29 年度は、この新規薄膜メタマテリアルのデバイス動作原理を明らかにするため、デバイス 構造とシールド特性との相関性について伝送線路理論による理論的検討を中心に進めた。計算結果か らもユニットサイズの縮小による、周波数ピークの高周波側へのシフトが確認され、ピーク周波数(1 ~15GHz)について実験値と良い一致がみられた(図 11a)。前年度実施した導波管法に加え、自由空 間法による透過減衰特性の評価も行った結果、透過強度ピーク値についても実験値(~22dB)と計算 値(~30dB)で良い一致が見られ、本研究では簡便な水溶液プロセスをナノ構造デバイス作製に用いて いるにも関わらず、設計通りのナノ構造が高精度に得られていることがデバイス性能からも確認され た。併せて、デバイス動作原理確認のため、参照試料として作製したキャパシタ構造の反対面に金属 ナノシートをコートした平板 EBG 構造、及び1項で明らかにした LED 微細加工法と蒸着法により作 製した Au パターン(ユニットサイズ:3mm)についても、透過減衰特性を評価した(図 11b)。金属ナノ シートコートは GHz 帯の電磁波シールド特性に影響与えず、Au パターンのみでは 1~15GHz におい て減衰強度は4dB以下であった。これらの理論的・実験的検証より、金属/誘電体/金属キャパシタ素 子からなる二次元パターン構造は薄膜メタマテリアルとして設計通りに機能していることが確認さ れた。上記研究においては、Ca2Nb3O10ナノシートを誘電層に採用しているが、Ti0.87O2、TiNbO5、Ti2NbO7、 Sr₂Nb₃O₁₀ ナノシート等の異なる誘電層の導入による素子設計、特性制御の検討を行った。ラングミ ュア・ブロジェット法を用いて、RuO2を電極層、TiNbO5、Ti2NbO7, Sr2Nb3O10を誘電体層とする薄膜 キャパシタを作製し、容量特性の評価を行った。これらのキャパシタについても、高容量

(TiNbO₅:31µF/cm², T₂NbO₇:60µF/cm², Sr₂Nb₃O₁₀:48µF/cm²) が計測され、薄膜メタマテリアルにおける 誘電体層として応用可能であることが確認された(図 11c)。



図 11.(a)伝送線路理論による計算結果、(b)Au パターンとナノシートキャパシタパターンとのシール ド特性、(c) TiNbO₅、Ti₂NbO₇, Sr₂Nb₃O₁₀を誘電体層としたキャパシタの容量

【平成 30 年度】

平成 30 年度に実施内容については、第2章との重複を最小限にするため成果のまとめを記載する にとどめる。

誘電率が125 (Ti_{0.87}O₂)、150 (TiNbO₅)、210 (Ca₂Nb₃O₁₀)、240 (Sr₂Nb₃O₁₀)とナノシートを誘電層とした 薄膜メタマテリアルを作製し、透過減衰特性S₂₁を評価したところ、誘電率の上昇に伴い、 ピーク周 波数は6.5GHz、5.5 GHz、4.1 GHz、3.7 GHzと減少した。また、Sr₂Nb₃O₁₀を誘電体層として、2次元 パターン素子のユニットサイズを変化させたデバイスを作製し、透過減衰特性S₂₁の評価を行った。 ユニットサイズが5mmの場合、3.7 GHzにピーク周波数が表れるのに対して、ユニットサイズが2mm の場合では、約10 GHzにピーク周波数が観測された。同様の応答ピークのユニットサイズ依存性は、 平成28年度研究において研究を行ったCa₂Nb₃O₁₀を誘電体層としたモデルデバイスでも観察されてい る。したがって、本技術では誘電体層に用いるナノシートの誘電率、及び素子ユニットサイズにより、 1 GHz~15 GHz程度の広帯域でピーク波長を制御可能であることが確認された。

酸化グラフェンを電極層した薄膜メタマテリアルを作製した。酸化グラフェンの光パターニングプロセスにより作製したデバイス周波数:5.5 GHz、透過係数:7.5の透過係数ピークを示し、薄膜メタマテリアルとして機能することを確認した。

3.透明磁性ナノシートを用いた電磁波シールド膜の開発

磁性ナノシート(Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂)は、2GHz 帯域で優れた透過減衰特性 S₂₁(ピーク値:-10 dB 以下)を 示すという予備的成果を得ており、研究をさらに進めることで、1~20GHz 帯域で優れたシールド効 果(ピーク値:20dB 以上)を有するマイクロ波シールド膜を開発することを目標とした。結果とし ては、2~8GHz におけるピーク周波数と最大 15dB のピーク値制御が可能となった。ピーク周波数・ 値の改善が課題として残ったが、可視光透明性と柔軟性を有する新しい電磁波シールドを創出するこ とが出来た。

【平成 29 年度】

本テーマは平成 29 年度に開始し、膜厚、及び化学組成、Ti_{1-x-y}Fe_xCo_yO₂、(x=0~0.4, y=0~0.2)を 変化させた磁性ナノシート膜における透過特性の評価を行うとともに、1~20 GHz 帯域での応答ピー ク波長制御の可能性を検討した。Ti_{1-x-y}Fe_xCo_yO₂ (x=0~0.4, y=0~0.2) ナノシートの合成では、TiO₂、 Fe₂O₃、CoO、K₂CO₃, Li₂CO₃を用いた固相反応法により、ナノシート層の層間に K⁺層が存在する層状 化合物である K_{0.8}Ti_{1.6-x2}Fe_xCo_{0.4-x2}O₄ を合成した。ここで、ナノシート中の Co イオン、Fe イオンの 濃度は Fe₂O₃ と CoO は仕込み量組成の調整により制御し、ナノシートへの剥離プロセスでは TiO₂、 Ca₂Nb₃O₁₀ と同様の膨潤剥離反応を用いた。図 12 に示すように得られたコロイド溶液は Co/Fe 濃度に 従い、黄色 (Fe のみ) ~茶色 (Fe/Co) ~青色(Co)に変化する。過去の研究において、Co²⁺/Fe³⁺同時置 換した場合、磁気円二色性スペクトルのシグナル強度が単独置換の場合と比較して大幅に増強され、 可視光領域における応答波長域も拡大することを見出している。これは Co²⁺/Fe³⁺同時置換体では、2 次元ナノ構造内で強い電子・スピン相互作用を介して、2 種の磁性元素間での d-d-光学遷移が発現し ていることを意味し、GHz 帯域における応答ピーク波長を制御するための設計指針を提供するため の重要な知見である。

ここではまず、Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂ナノシートからなる電磁波シールド膜にいて、磁性ナノシートの膜厚変 化に対する応答波長への影響について検討した。ナノシート膜の作製法として自動積層ロボットを用 いた静電的自己組織化法、スピンコート法、及び今年度、導入したバーコートを適用し、10nm~1000nm 膜厚の磁性ナノシート膜を作製した。これらの試料に対して、導波管法により 0.5~20 GHz 帯域での 透過特性の評価を行った。図 12a に膜厚変化に伴うシールド特性の応答を示す。10nm~500nm まで の膜では膜厚の増加に対して、2GHz から 4GHz への応答周波数ピークのシフトが計測され、応答ピ ーク強度も-5dB から-15dB に増強された。他方、1000nm 膜と 500nm 膜を比較すると、膜厚増加によ る応答ピーク周波数と強度の減少が観測され、膜厚 10nm~500nm における傾向とは逆の挙動がみら れた。したがって、膜厚に加えて、膜質も応答周波数・強度を決定する重要な因子であることが考え られる。



図 12. Ti1-x-yFexCoyO2 コロイド溶液の外観

磁性ナノシートの組成変化による応答波長の制御については、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂, Ti_{0.65}Fe_{0.3}Co_{0.05}O₂, Ti_{0.65}Fe_{0.3}Co_{0.05}O₂, Ti_{0.65}Fe_{0.2}Co_{0.1}O₂, Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ ナノシートを研究対象とし、静電的自己組織化法により 50nm 厚さの電磁シールド膜を作製し、0.5~20 GHz 帯域での透過特性の評価を行った。その結果、組 成制御により 2~8GHz の間で連続的に応答周波数を制御できることを確認した(図 12b)。膜厚・膜質 による応答周波数ピークの変化は±1GHz 程度であることをから、ここで観察された応答周波数の広 帯域化は、Co/Fe 組成制御により達成されたと考えるのが妥当である。また、各組成に対して単一の 応答ピークが計測された。これはナノ構造中の Co²⁺/Fe³⁺間に働く強い磁気的相互作用の結果である と解釈することができる。透過減衰特性については Ti_{0.6}Fe_{0.2}Co_{0.1}O₂ で最大値(-13dB) を示し、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂ で最小値(-6dB)が計測された。



組成依存性

【平成 30 年度】

平成 30 年度に実施内容については、第2章との重複を最小限にするため成果のまとめを記載する にとどめる。

Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂、Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂の二種からなるナノシート交互積層構造、面内モザイク構造を作製し、異種ナノシート間の電気・磁気相互作用によるシールド効果制御について検討した。超格子膜ではTi_{0.8}Co_{0.2}O₂(2 GHz)とTi_{0.6}Fe_{0.4}O₂(5 GHz)のほぼ中間(4 GHz)に応答周波数ピークが観察され、応答ピーク強度も-15dBに増強された。一方、モザイク膜については、Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂膜、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂膜から得ら

れる透過吸収ピークを重ね合わせたピーク形状が確認された。従って、超格子膜中では Tio.8Coo.2O2 と Tio.6Feo.4O2 との界面を介した電子・スピン相互作用が働き、ピークシフトとピーク増強が発現したと みられる。一方、モザイク膜の同一層内に存在する異種元素間は、ナノシートエッジ部でのみ相互作 用するため、それぞれのナノシートの電子状態はシート全体でみるとほぼ変化せず、モザイク膜の応 答周波数ピークの形状は Tio.8Coo.2O2 と Tio.6Feo.4O2 単体から得られるピークの足し合わせとなったと 解釈できる。ナノシートの形状的特徴は分子スケール厚さであり、二次元界面を介し、ナノシート間 に働く強い相互作用により、物性・機能性を制御可能であることが長所である。本研究結果は、マイ クロ波制御においても、無機材料開発における常套手段である結晶内の結晶構造・電子状態の制御に 加えて、ナノシート積層構造の制御により、シールド特性を広帯域で制御することが可能であること を明らかにした。

1.2 研究課題終了後の将来性

本研究では、これまでのマイクロ波制御用メタマテリアル開発に採用されてこなかった「溶液プロ セス」や「二次元ナノ材料」等、新しいコンセプトのもと研究を進めた。ここで開発したナノシート 技術は、特に以下のような独創性、新規性を有し、メタマテリアル創製への新しい道筋を与えるもの と考えられる。

<u>新しい材料提案</u>:既往のメタマテリアル技術は、金、銀などの金属共振器などに限られていたが、本 研究により多彩な機能性を有する酸化物、ナノカーボンが提供され、材料の選択肢が大きく拡張した。 さらに、酸化物ナノシートは、ドーピングにより伝導度、誘電率、磁化率を自在に制御できるため、 材料機能、デバイスの幅も大きく広がり、新しい動作原理のデバイスが誕生する可能性がある。

<u>溶液プロセス</u>:ここで開発を進めた室温・溶液プロセスは低コストかつ簡便に素子の製造や特性制御 が行える。ナノシートは水溶液中に分散したコロイドとして得られるため、2次元的な超薄膜の積層 集積による平面多層メタマテリアルの設計、構築が可能となる。更に、本プロセスは常温・常圧プロ セスであることからプラスチック、金属等様々な基材に対して、メタマテリアルを作製することがで きるため、実用性が高い。

<u>透明化技術</u>:ナノシートは極薄透明であるため、透明なメタマテリアルを実現できる。今後、研究を 進めることで、窓ガラスやプラスチックにも搭載可能なクローキング材料、電磁場シールド膜を実現 できる可能性がある。

以上、本研究を開始点として、これまでにない構造や機能を備えた新たなメタマテリアル、電磁波シ ールド膜の創出が期待される。

1.3 計画時に想定していなかった副次的成果や目標を超える成果

研究計画段階において、酸化物ナノシートからなるキャパシタ素子の二次元パターンがメタマテリ アルとして機能すること、及び磁性ナノシート膜が電磁波シールドとして機能することは予備的結果 として確認していたが、本研究で実現する材料・デバイスは全く新しいために、開発まで多くの課題 があるのも事実であった。その中で、ナノシートの誘電率によって 3~6GHz 程度の範囲で透過係数 ピーク周波数を自在に制御することを実証し、今後、さらに高誘電率(あるいは低誘電率)を有する ナノシートを開発することで、当初目標値(1-10GHz)を超える 20GHz までの制御性が得られること を明らかにすることができた。電磁波シールドに関しても、当初はドーピングによる帯域制御を提案 していたが、異種ナノシート間の超格子相互作用によりナノシートの磁性を制御することとでも 2GHz~10GHz の帯域制御が可能であることを明らかにした。このように、我々が培ってきたナノシート技術が、電磁波制御技術に直結することを見出したことは、当初の目標を超えた成果といえる。 研究当初計画にはメタマテリル形状の作製が困難の理由により含まれていなかった酸化グラフェン について、光パターニングの大面積露光の実現の可能性が高くなったことから研究に取り入れ、光パ ターニングによるメタマテル作製とデバイス動作を実証することが出来たことも、目標を超えた成果 であった。また、ここで開発した大型化、厚膜化技術、LED リソグラフィ技術は、ナノシートを用い た材料作製における基盤技術であり、メタマテリアル、電磁波シールド膜以外にも、透明回路等、多 岐にわたる用途に適用できる副次的成果であると言える。

1. 4 論文、特許、学会発表等の研究の成果

アウトリーチ活動としては、本研究について nano tech 2019 における防衛装備庁 安全保障技術研究 推進制度ブースに出展した。

1.5 研究実施体制とマネジメント

研究開始1年半で研究代表者の他機関への異動に伴う研究実施体制の変更があったが、当初の計画通 りに研究を進めることが出来た。

2. 1 平成 30 年度の実施計画

① 薄膜メタマテリアルの設計と特性制御

メタマテリアルの設計と特性制御薄膜メタマテリアルの応答ピーク波長の精密制御、透過減衰特性の 向上を目指し、これまでに開発した誘電体ナノシート、伝導性ナノシートを様々に組み合わせ、金属 /誘電体/金属ナノシート・キャパシタ構造および2次元パターン素子の最適素子構造を設計する。誘 電体層には、Ca2Nb3O10 に加え、2017 年度に特性評価を行なった低損失誘電性ナノシート(Ti0.87O2, TiNbO₅; 誘電率 100~150)、高誘電性ナノシート(Ti₂NbO₇, Sr₂Nb₃O₁₀; 誘電率 240~310)とする。他 方、伝導性ナノシートには、RuO₂に加え、ZnO、Pt、酸化グラフェン等とする。これらのナノシート に対して、大型ラングミュア・ブロジェット装置を利用した大面積製膜技術により、金属層の膜厚を 1nm から 10nm、誘電体層の膜厚を 1nm から 50nm で変化させた金属/誘電体/金属ナノシート・キャ パシタ構造を作製する。さらに、このナノシート・キャパシタ構造に対し、2017年度に導入した LED 微細加工装置により、2 次元パターン素子を形成する。2 次元パターン素子のユニットは、0.1mm 角 から 20mm 角の正方形形状、ユニット間のギャップは 0.1mm から 5mm とする。これらの薄膜キャパ シタ構造、2次元パターン素子に対して、導波管および自由空間法により、1~20GHz帯域での透過 減衰特性 S21、透過特性のマイクロ波入射角度依存性、高周波動作限界のユニットサイズ依存等の評 価を行う。特に、2016.2017年度の特性評価の結果、損失により透過減衰特性の低下がみられる 2GHz 以下および 10GHz 以上の周波数帯域での特性向上の可能性を検討する。さらに、プラスチック基板 上へのキャパシタ構造の試作や、ZnO 等の透明金属ナノシートを用いたキャパシタ構造の試作を行 い、フレキシブルデバイスや可視光領域で透明なメタマテリアルなど、様々な応用への適用可能性に ついて検討する。

② 透明磁性ナノシートを用いた電磁波シールド膜の開発

透明磁性ナノシート(Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂, Ti_{1-x-y}Fe_xCo_yO₂)をベースに、2~15GHz 帯域で優れたシールド効果 (ピーク値:10dB以上)を有するマイクロ波シールド膜を開発する。2017 年度の結果、Fe, Co を同 時置換した Ti_{1-x-v}Fe_xCo_vO₂ ナノシートでは、Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂ ナノシートよりも高い周波数での応答が可能 であり、Fe/Co 比の増加により応答波長を高周波側にシフトさせることが可能であることを確認して いる。そこで、大型ラングミュア・ブロジェット装置、磁場印加成膜法により、Fe/Co比を変化させ た Ti_{1-x-v}Fe_xCo_vO₂ナノシート膜を作成する。ナノシートの膜厚は 10 nm~1µm とする。これらの透明 磁性ナノシートに対して、導波管および自由空間法により、1~20 GHz 帯域での透過特性、反射特性 を評価し、2~15GHz帯域で優れたシールド効果(ピーク値:10dB以上)を有するマイクロ波シール ド膜を開発する。さらに、2017 年度に導入した LED 微細加工装置により、2 次元パターン素子を形 成し、パターン導入によるシールド効果の向上について検討する。2次元パターン素子のユニットは、 0.1mm 角から 20mm 角の正方形形状、ユニット間のギャップは 0.1mm から 5mm とする。これらの 2 次元パターン素子に対して、導波管および自由空間法により、1~20 GHz 帯域での透過特性、反射特 性の評価を行う。また、2017 年度の結果、2 種類の透明磁性ナノシート(Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂, Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂)を 面内でモザイク状に配列した薄膜では、Co-Feの面内相互作用が効果的に働き、Fe, Coを同時置換し た Ti_{1-x-v}Fe_xCo_vO₂ナノシートを凌駕する優れたシールド効果が発現することを見出した。そこで、大 型ラングミュア・ブロジェット装置、磁場印加成膜法により、モザイク状配列膜を積層した多層膜を 作製する。ナノシートの膜厚は10nm~1µmとする。これらの透明磁性ナノシートに対して、導波管 および自由空間法により、1~20 GHz 帯域での透過特性、反射特性を評価し、シールド効果の向上を 評価する。

業務項目/月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
 薄膜メタマテリアルの 設計と特性制御 												
② 透明磁性ナノシートを用いた電磁波シールド膜の 開発												

2. 2 平成 30 年度の研究実施日程

2.3 平成 30 年度の研究成果の説明

① 薄膜メタマテリアルの設計と特性制御

前年度に引き続き、金属/誘電体/金属ナノシートを積層した薄膜キャパシタ構造およびその2次元パタ ーン素子を設計・作製し、マイクロ波で動作する薄膜メタマテリアルの開発を行った。2018 年度までは誘 電体層には誘電率 210 を有する Ca₂Nb₃O₁₀ナノシート、金属層には RuO₂ナノシートを用いたデバイスを モデルデバイスとして動作原理を確立した。今年度は、「1. 種々ナノシートを誘電体層として採用した新 規デバイスの作製」、「2. 酸化グラフェンを導電性ナノシートとした新たな薄膜メタマテアリル作製プロ セスの開発」、「3. LED リソグラフィを用いた微細パターニング法の開発」の3テーマについて研究を実施 した。

1.種々ナノシートを誘電体層として採用した新規デバイスの作製

テーマ1で用いた新規誘電ナノシート (Ti_{0.87}O₂、TiNbO₅、Sr₂Nb₃O₁₀) はこれまで研究対象とした Ca₂Nb₃O₁₀

と同様にマイクロ波領域で高い誘電率を示すため、本研究で開発を目指す薄膜メタマテリアルにおける誘 電体層として好適である。ナノシート薄膜キャパシタ構造の作製には、ナノシート集積法としてこれまで



図13. (a) Ca₂Nb₃O₁₀、Ti_{0.87}O₂、TiNbO₅、Sr₂Nb₃O₁₀ナノシートの構造と5mm角ユニットセセルを有した 二次元パターンキャパシタデバイス、及び(b)得られた透過係数(S₂₁)

に検討を進めてきた LB 法を利用した。ガラス基板上に RuO2 層を 5nm、誘電体ナノシート(Ca2Nb3O10、 Ti_{0.87}O₂、TiNbO₅、Sr₂Nb₃O₁₀)の層数を 10 層で固定した金属/誘電体/金属ナノシート・キャパシタ構造を 作製した(図13a)。これらの薄膜キャパシタ膜に対して、2次元パターン素子を作製し、導波管法による 透過減衰特性 S21 の評価を行った。ユニットサイズは、Ca2Nb3O10 を用いたモデルデバイスの評価におい て、良好なピーク特性(ピーク周波数:4GH,透過係数:-25dB)が得られた 5 mm 角とした。エポキシ樹脂を 用いて内径 47.6 mm x 22.1 mm、40.4 mm x 20.2 mmの導波管に薄膜キャパシタ膜を充填し、電磁波を試料 に垂直に照射し、透過特性 S21を測定した。測定は 1~10 GHz 帯域で行った。その結果、図 13b に示よう に誘電率とピーク特性に明確な層間が観察された。最も誘電率が低い Tio.87O2 (&r = 125)では 6.5 GHz にピ ークが見られ、誘電率が 150 (TiNbO₅)、210 (Ca₂Nb₃O₁₀)、240 (Sr₂Nb₃O₁₀)とナノシートの誘電率の上昇に伴 い、 ピーク周波数は 5.5 GHz、4 GHz、3.7 GHz と減少した。一方で、ピーク強度については各ナノシー トの誘電率との明確な相関関係が確認されなかった。平成 29 年度研究までの Ca2Nb3O10 を誘電体とした モデル研究において、ピーク強度は膜質に依存することを実験的に見出している。また、新規に用いたナ ノシートはマイクロ波領域まで安定な誘電率を示すことも確認しており、各ナノシートについて誘電率の 周波数依存性の影響は無視できる。したがって、今回観察されたピーク強度の変化についても膜質の影響 が支配的であると考えるのが妥当である。次に、薄膜キャパシタ構造について、2次元パターン素子のユ ニットサイズを変化させた素子を作製し、透過減衰特性 S21の評価を行った(図 14)。ここでは LB 法によ り、ガラス基板上に RuO2、Sr2Nb3O10 ナノシートからなる金属/誘電体/金属ナノシート・キャパシタ構造 を作製した。ユニットサイズが 5mmの場合、3.7 GHz にピーク周波数が表れるのに対して、ユニットサイ ズが 2mm の場合では、約10GHz にピーク周波数が観測された。また、ピーク強度はユニットサイズの減 少により、23dBから16dBに減少した。同様の応答ピークのユニットサイズ依存性は、Ca2Nb3O10を誘電 体層としたモデルデバイスでも観察されている。したがって、本技術では誘電体層に用いるナノシートの 誘電率、及び素子ユニットサイズにより、1 GHz~15 GHz 程度の広帯域でピーク波長を制御可能であるこ とが確認された。



図 14. ユニットセル膜厚変化に伴う透過減衰特性の影響

2. 酸化グラフェンを導電ナノシートとした新たな薄膜メタマテアリル作製プロセスの開発

酸化グラフェンを電極層とする新たな薄膜メタマリアルプロセスの開発に取り組んだ。図 15a に示 すように、グラファイトを化学的に酸化することで、グラフェン層の表面にエポキシ基やカルボキシ ル基などが導入された酸化グラファイトが得られる。これを水溶液中で超音波処理することで、これ まで取り上げてきた酸化物ナノシートと同様に単層原子層材料である酸化グラフェン(Graphene Oxide, GO)に剥離することが可能である。GO はグラフェンとは異なり絶縁体である。これは GO で は酸素官能基の存在により π 共役系のサイズがナノレベルまで小さくなり、量子効果によりバンド ギャップ (2.5eV) が生じるためである。また、GO から酸素官能基と取り除き、π 共役系を復活させ ることで、導電性の還元型酸化グラフェン(reduced GO, rGO)が得られる。過去の研究において、申請 者らは GO 膜に紫外線を照射することで rGO が得られることを見出し、フォトマスクを利用すれば 光パターニングが可能であることを報告している(図 15b)。



図 15. (a)GO の合成法及び、その基本構造と還元による導電性の変化. (b)GO/rGO の光パタニーニング

この GO 光パターン技術を活用し、新規な薄膜メタマテリアル製造技術の開発について検討を行っ た。ここで開発を目指した光パターニング法は以下の5ステップからなる(図 16a)。まず、第1ステ ップでは基板上に GO 膜を静電的交互吸着法により成膜する。次のステップ2では金属マスクを基板 上に設置し、紫外光を照射する。光照射部は導電性 rGO、未照部は絶縁体 GO となることで、導電性 rGO/絶縁性 GO の二次元パターニン構造が形成される。更に、ステップ3で CNO 層を 20nm 膜厚で LB 法を用いて成膜した後、ステップ4でGOを成膜する。ステップ5ではステップ2と同様の光パ ターニングを行う。これにより、二次元パターニングされた金属(rGO)-絶縁体(CNO)-金属(rGO)素子 構造を得ることができる。予備実験として、10nm 膜厚の GO 膜に対して UV ライトを 24 時間以上照 射することで、還元による紫外―可視領域における光吸収強度の増加が飽和することを確認し(図 16b)、24 時間の光還元処理を光パターニングにも採用した。面内方向の電気抵抗は、還元前では高 く測定が不可能であったが、還元処理によりまで 1MΩまで減少した。図 16c にユニットサイズを 5mm としたデバイスの S21 透過係数特性を測定したところ、周波数:5.5 GHz、透過係数:7.5 のピーク が観測され、GOの光パターニングプロセスにより作製したデバイスも薄膜メタマテリアルとして機 能することを確認した。ピーク周波数は、RuO₂/CNO/RuO₂デバイスとおおよそ一致するが、透過係数 については RuO2を電極としたデバイスの半分程度であった。ピーク強度については膜質に依存する ことを前年度までの RuO2 を電極層とした研究で明らかにしている。したがって、GO を用いたデバ イスについては膜質改善が必用である。現状のrGO層の電子伝導度はRuO2に対して約3桁大きいこ とから、還元条件を最適化し、rGO 層の電子伝導性を向上させることで、より大きな透過係数が得ら れると予想される。GO を採用した本手法は、UV レーザー描画技術と融合させることで、パターン ニングにおける形状・サイズ設計自由度の飛躍的な向上が期待されるため、マスクキングフリー、エ ッチングフリーな新規薄膜メタマテリアル製造技術として価値がある。



図 16. (a)GO、rGO、及び CNO ナノシートからなる二次元パターンキャパシタ構造の作製法、(b)光還

元により吸光度と導電性の変化、(c)rGO/CNO/rGO キャパシタ構造から得られた透過係数の周波数依存性(ユニットサイズは 5mm).

3. LED リソグラフィを用いた微細パターニング法の開発

既存プロセスで作製した 2 次元素子デバイスではユニットサイズの減少により、透過減衰ピーク 係数の減少が観察された。理論計算からは、ユニットサイズの減少によるピーク周波数の高周波化が 予想され、実験結果とよく合致するが、ピーク係数についてはユニットサイズを変更しても理論的に は変化しないことから、観察された透過減衰ピークの減少は、微細化に伴う加工精度の低下が影響し ていると考えられる。この問題の解決を目指し、LED リソグラフィを用いた薄膜メタマテリアル製 造技術の開発についての検討を行った。LED リソグラフィについては平成 29 年度までに、パターニ ング作製条件の最適化により、1mm ユニットサイズのパターニン作製が可能であることを確認済み である。ここでは、これまでの加工技術では不可能であった 0.1mm ユニットサイズ素子の作製に本 手法が適用できるかについて更に検討を行った。本手法を用いたデバイス作製プロセスは以下の通り である。まず、基板にフォトレジスト層を成膜し、LED リソグラフィ法でパターニングを行う。次 に、パターン基板上にナノシート層をLB法により成膜する。最後に、アセトンを用いて表面に残存 フォトレジストを溶解することでフォトレジスト上のナノシート膜を除去する(リフトオフプロセ ス)。ここでは、ユニットサイズを 100μm 角とし、ユニット間幅は 20μm とした。図 17a に RuO₂ナ ノシート層(5層)からなる二次元パターンの光学顕微鏡像を示す。設計どおり、100μmサイズ、 間隔 20 µ m の RuO2 二次元パターンが形成されていることが観察された。RuO2 ナノシート成膜部の コントラストは均一であり、各ユニットの間にナノシートが見られないことから、LED リソグラフ ィはナノシート膜の微細パターニングに適用可能であることが確認された。しかし、 RuO₂(5nm)/CNO(20nm)/RuO₂(5nm)からなるキャパシタ構造の作製を行ったところ、ナノシート膜の膜 厚が厚いため、ユニット間に存在するナノシート膜(レジスト上)の除去が困難であることが明らか になった(図 17b)。図 17c に示すようにリフトオフプロセスにおいて数秒の超音波処理を追加するこ とで、ユニット間のナノシート膜をある程度除去できることが確認されたが、同時にパターン上のナ ノシート膜も部分的に剥離されるという問題が生じた。従って、現状の一段階の成膜で RuO₂(5nm)/CNO(20nm)/RuO₂(5nm)素子パターンを作製することは困難である。研究期間内において、 LED リソグラフィを用いた素子パターンの微細化を達成することは出来なかったが、ナノシート層 の厚さが数nmであれば、サブミリスケールの二次元パターングが可能であることは明らかになった。 今後は多段階ステップのパターニングを採用するなど、LED リソグラフィを用いた微細パターン作 製技術についての研究を進め、素子微細化と高周波帯域おける透過吸収係数の改善を目指し、研究を 継続する。



(b)

(a)

図 17. (a)LED リソグラフィ法により得られた 0.1mm 角パターン(a) RuO₂(5nm)、

(b) RuO₂(5nm)/CNO(20nm)/RuO₂(5nm)、(c) RuO₂(5nm)/CNO(20nm)/RuO₂(5nm);超音波処理後
 ② 透明磁性ナノシートを用いた電磁波シールド膜の開発

平成 29 年度研究において、TiO₂ナノシートへの Co, Fe ドーピングにより 2~8GHz の間で連続的 に応答周波数を制御できることを確認した。透過減衰強度については Ti_{0.6}Fe_{0.2}Co_{0.1}O₂ で最大(-13dB) が計測された。Co²⁺/Fe³⁺同時置換ナノシート構造内の強い電子・スピン相互作用を介して、2 種の磁 性元素間での d-d-遷移が発現し、GHz 帯域における応答ピーク波長・強度が変調されたと解釈でき る。ここでは、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂、Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂の二種からなるナノシート交互積層構造、面内モザイク構造を 作製し、異種ナノシート間の電気・磁気相互作用によるシールド効果制御について検討した。サンプ ル作製法としては、静電的自己吸着法を用いた。本作製プロセスの成膜精度を確認するために、 Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ナノシートを 10 回積層して作製したサンプルに対して断面 TEM 観察を行った。低倍率の 観察では、約 20~30nmの膜厚を有した Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂層の形成が観察された(図 18a)。また、ピンホー ルは見られず、均一な Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂膜が基板上に形成されていることが明らかになった。ナノシート層



とポリチオン層の厚さの和は約 2nm であるため、ここで観察された膜厚は、設計通りに 10 回の交互 吸着によりナノシート膜が成膜されたことを意味する。実際、高分解能観察においては結晶性の Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ナノシートが 10 層で積層され、20nm の薄膜が形成されていることを確認した(図 18b)。

図 18.1(^(a) 層により得られた Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ 膜の(a)低倍率、(b)高分解能断面 TEM 像

同成膜条件で、 $^{5}e_{0.4}O_{2}$ 層、Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂層を交互に積層することで、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂/Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂からな る超格子構造を1(b)た。モザイク膜については、同濃度のTi_{0.6}Fe_{0.4}O₂ナノシートゾルとTi_{0.8}Co_{0.2}O₂ ナノシートゾルを回重混合したゾルを用いて成膜を行った。シールド効果についてはTi_{0.8}Co_{0.2}O₂膜、 Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂膜 Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂/Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂超格子膜、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂/Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ モザイク膜について、導波管を用 いた反射係数測定を実施した。ここでは、成膜回数はトータルで 20 回とし、PET 基板上に 40nm の 薄膜を形成した。図 19a に示すように、超格子膜では Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ (2 GHz)と Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂ (5 GHz)のほぼ 中間(4 GHz)に応答周波数ピークが観察され、応答ピーク強度も-15dBに増強された。一方、モザ イク膜については、Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂膜、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂ 膜から得られる透過吸収ピークを重ね合わせたピーク 形状が確認された。従って、超格子膜中では Tio₈Coo₂O₂ と Tio₆Feo₄O₂ との界面を介した電子・スピン 相互作用が働き、ピークシフトとピーク増強が発現したとみられる。一方、モザイク膜の同一層内に 存在する異種元素間は、ナノシートエッジ部でのみ相互作用するため、それぞれのナノシートの電子 状態はシート全体でみるとほぼ変化せず、モザイク膜の応答周波数ピークの形状は Tio₈Coo₂O₂ と Tio₆Feo₄O₂単体から得られるピークの足し合わせとなったと解釈できる。ナノシートの形状的特徴は 分子スケール厚さであり、二次元界面を介し、ナノシート間に働く強い相互作用により、物性・機能 性を制御可能であることが長所である。本研究結果は、マイクロ波制御においても、無機材料開発に おける常套手段である結晶内の結晶構造・電子状態の制御に加えて、ナノシート積層構造の制御によ り、シールド特性を広帯域で制御することが可能であることを明らかにした。更に、ここで開発した 電磁波シールド膜は、可視光領域における高い透明性(図 19b)、及び柔軟性を有するため、これまで になかった"透明・プレキシブル電磁波シールド膜"として、様々な用途への応用が期待される。



図 19.(a) Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ 膜、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂ 膜 Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂/Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ 超格子膜、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂/Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ モザイク 膜(40nm 膜厚)のシールド効果、 (b) PET 基板上に成膜した Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂ 膜(40nm)の写真

2.4 まとめ

誘電率が 125 (Ti_{0.87}O₂)、150 (TiNbO₅)、210 (Ca₂Nb₃O₁₀)、240 (Sr₂Nb₃O₁₀)とナノシートを誘電層とした薄 膜メタマテリアルを作製し、透過減衰特性 S₂₁を評価したところ、誘電率の上昇に伴い、 ピーク周波数は 6.5GHz、5.5 GHz、4.1 GHz、3.7 GHz と減少した。また、Sr₂Nb₃O₁₀を誘電体層として、2次元パターン素 子のユニットサイズを変化させたデバイスを作製し、透過減衰特性 S₂₁の評価を行った。ユニットサイズ が 5mm の場合、3.7 GHz にピーク周波数が表れるのに対して、ユニットサイズが 2mm の場合では、約 10 GHz にピーク周波数が観測された。同様の応答ピークのユニットサイズ依存性は、Ca₂Nb₃O₁₀を誘電体層 としたモデルデバイスでも観察されている。したがって、本技術では誘電体層に用いるナノシートの誘電 率、及び素子ユニットサイズにより、1 GHz~15 GHz 程度の広帯域でピーク波長を制御可能であることが 確認された。酸化グラフェンを電極層した薄膜メタマテリアルを作製した。酸化グラフェンの光パターニ ングプロセスにより作製したデバイス周波数:5.5 GHz、透過係数:7.5 の透過係数ピークを示し、薄膜メタ マテリアルとして機能することを確認した。今後は、紫外レーザーパターニング技術を適用することで、 rGO の低抵抗化、素子構造の微細化が可能になると期待される。 磁性電磁波シールド膜については、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂、Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂の二種からなるナノシート交互積層構造、 面内モザイク構造を作製し、異種ナノシート間の電気・磁気相互作用によるシールド効果制御について検 討した。超格子膜ではTi_{0.8}Co_{0.2}O₂(2 GHz)とTi_{0.6}Fe_{0.4}O₂(5 GHz)のほぼ中間(4 GHz)に応答周波数ピークが 観察され、応答ピーク強度も-15dBに増強された。一方、モザイク膜については、Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂膜、Ti_{0.6}Fe_{0.4}O₂ 腹から得られる透過吸収ピークを重ね合わせたピーク形状が確認された。従って、超格子膜中では Ti_{0.8}Co_{0.2}O₂とTi_{0.6}Fe_{0.4}O₂との界面を介した電子・スピン相互作用が働き、ピークシフトとピーク増強が発 現したとみられる。一方、モザイク膜の同一層内に存在する異種元素間は、ナノシートエッジ部でのみ相 互作用するため、それぞれのナノシートの電子状態はシート全体でみるとほぼ変化せず、モザイク膜の応 答周波数ピークの形状はTi_{0.8}Co_{0.2}O₂とTi_{0.6}Fe_{0.4}O₂単体から得られるピークの足し合わせとなったと解釈 できる。ナノシートの形状的特徴は分子スケール厚さであり、二次元界面を介し、ナノシート間に働く強 い相互作用により、物性・機能性を制御可能であることが長所である。本研究結果は、マイクロ波制御に おいても、無機材料開発における常套手段である結晶内の結晶構造・電子状態の制御に加えて、ナノシー ト積層構造の制御により、シールド特性を広帯域で制御することが可能であることを明らかにした。

3. 成果の外部への発表及び活動

国際会議、国内会議において1件ずつ本研究の成果について口頭発表を行った。また、nanotech2019 では防衛装備庁安全保障技術研究推進制度ブースにてポスター発表を行った。本課題の遂行期間内では、 得られた成果を直ちに学術論文として発表するに至っていないが、今後、国際学術雑誌に複数の論文とし て発表する予定である。

4. まとめ、今後の予定

本研究では、①「溶液プロセスを利用した薄膜メタマテリアル製造技術の開発」、②「薄膜メタマ テリアルの設計と特性制御」、③「透明磁性ナノシートを用いた電磁波シールド膜の開発」の3テー マに取り組み、材料作製プロセスの開発からデバイス作動原理の実証、特性制御法の開拓まで一貫し た材料研究を行った。①については、ナノシートをベースとした薄膜メタマテリアルおよび電磁波シ ールド膜の製造のために、自動積層ロボット、大型ラングミュア・ブロジェット (LB) 装置等の利用 による高速・大面積化、多層化、厚膜化に資するプロセスの開発を行った。ナノシート膜のサイズは 10 cm 角以上、膜厚は、誘電体ナノシートは 20~50 nm 程度、透明磁性ナノシートは 100 nm 以上の 厚膜化を目指し、これらの目標は達成された。②においては、金属/誘電体/金属ナノシート積層構造 を有する薄膜キャパシタ構造およびその2次元パターン素子を設計・作製し、マイクロ波で動作する 薄膜メタマテリアルの開発を行った。ここでは、1~10 GHz 帯域で透過減衰特性 S21 のピーク値:-20 dB 以下、10~20 GHz 帯域で透過減衰特性 S21のピーク値:-10 dB 以下を有する広帯域対応型メタマ テリアルの開発を目指した。最近、誘電率 470 を示す Ca2Na3Nb6O19 ナノシートを開発しており、これ を誘電層として適応することで、更なる低周波帯域化が可能となる。また、誘電率は確認していないが Mg-Al LDH ナノシート等の水酸化物ナノシートは酸化物よりも低誘電率を示すと予想される。このような低 誘電ナノシートを誘電層に用い、かつ 0.1mm 以下の二次元パターニング技術を適用すれば、さらなる高 帯域での応答が可能になる。このように、研究期間を通して、3~15 GHz における目標値を達成し、原 理的には 1~3GHz, 15~20GHz 帯域においても素材・プロセス研究をさらに進めることで目標値に到 |達できることを示した。③については、磁性ナノシート(Ti_{0.8}Co_{0.8}O₂)は、2GHz 帯域で優れた透過減

衰特性 S₂₁ (ピーク値:-10 dB 以下)を示すという予備的成果を得ており、研究をさらに進めることで、1~20GHz 帯域で優れたシールド効果(ピーク値:20dB 以上)を有するマイクロ波シールド膜を開発することを目標とした。結果として、2~8GHz におけるピーク周波数と最大 15dB のピーク値の 制御が可能となった。ピーク周波数の広帯域化・ピーク強度値の改善が課題として残ったが、ここで 開発した電磁波シールド膜はフレキシブル、可視光透明、大型化等様々な長所を有している。さらに、シ ールド性能もチューニング可能であることから、今後、本研究をシーズとして様々な用途が開拓されると 期待する。