

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03526

研究課題名（和文）大気圧ラジカル支援ミストCVDによる酸化亜鉛薄膜の合成とラジカル反応機序の解明

研究課題名（英文）Synthesis of zinc oxynitride thin films by atmospheric pressure radical-assisted mist CVD and elucidation of the radical reaction mechanism

研究代表者

竹田 圭吾（Takeda, Keigo）

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：00377863

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ミスト化学気相堆積（CVD）における金属酸化物の薄膜合成の低温化に加え、酸化亜鉛の薄膜合成技術の実現を目指し、大気圧プラズマ源を用いたラジカル支援ミストCVD装置を構築した。そして供給されるラジカル種による、酸化亜鉛薄膜のミストCVD反応に与える影響や、合成後の薄膜への照射による効果を分析した。その結果、NHラジカル照射では膜のエッチング反応の影響が顕著であり、NOラジカル照射では基板温度の低下とともに膜成長の促成効果が見られた。またNHラジカルの影響を制御しつつ、ミスト原料の酢酸亜鉛溶液にエタノール溶媒を用いた結果、薄膜内に微量ながらも窒素含有を示唆する結果をX線分析から得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ミスト化学気相堆積（CVD）の更なる低温化に加え、酸化亜鉛の薄膜合成技術の実現を目指し、大気圧プラズマをベースとしたラジカル支援ミストCVD装置を構築した。本装置では、分光技術による分析結果をもとに、NHおよびNOラジカルの供給制御技術を実現し、供給するラジカル種に応じて表面反応を制御することで、薄膜の合成温度の低温化、合成速度の向上などを実現した。以上の結果は、ミストCVD技術の高度化のみならず、大気圧下のラジカル生成反応の理解とその制御といった学術基盤の強靱化に加え、大気圧プラズマを用いた材料プロセスの発展に繋がり、学術・産業の両面に与える影響は極めて大きいといえる。

研究成果の概要（英文）：In this study, a radical-assisted mist chemical vapor deposition (CVD) device based on an atmospheric pressure plasma source has been constructed to realize a process technology for synthesizing thin films of metal oxynitrides as well as to further reduce the temperature of the metal oxide thin film deposition process in the mist CVD. We have analyzed the effects of the supplied radical species on the growth of zinc oxide thin films in the mist CVD and on the synthesized thin films. The NH radical irradiation was significant in the etching reaction of the film, while NO radical irradiation was effective in promoting film growth with a decrease in the substrate temperature. Moreover, in the radical-assisted mist CVD using an ethanol solution with a zinc acetate as a mist raw material, the thin film was synthesized by controlling the surface reactions of NH radicals. As results, we succeeded in confirming a small amount of nitrogen in the thin films from the results of X-ray analysis.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：ラジカル ミストCVD 大気圧プラズマ 酸化亜鉛 酸化亜鉛

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物は、比較的広いバンドギャップを有する半導体として、パワーデバイスやセンサ、光源など多岐にわたる応用が期待されている。さらに近年、これら酸化物に加えて次世代型材料として注目を集めるのが酸窒化物である。酸窒化物は、酸化物に比べて小さなバンドギャップをもつことから可視光域の応答光触媒・発光素子、太陽電池などへの応用が期待されるとともに、その優れた電気特性から薄型ディスプレイのための Thin Film Transistor (TFT) などの半導体材料としても有望視されている。それら金属酸化物系材料の合成方法は多岐に渡るが、気体もしくは気化した原料から薄膜を合成・堆積させる化学気相堆積法(CVD)や物理気相堆積法(PVD)が頻繁に使用される。しかし、蒸気圧の高い有機金属化合物を原料に用いる CVD では、原料自体がかなり高価であることに加え、発火性を伴う極めて危険な物であるため扱いが難しく、排ガス処理装置を含めた大規模な成膜装置を必要とする。一方で PVD は、レーザー光や高周波電力により生成したプラズマを用いて固体原料を気化し、プラズマ内に導入するガス分子から生成される活性種らと反応させることで、低温にて薄膜合成が可能である。しかし、PVD も高真空を要するプロセスであり、大型基板への対応は装置の巨大化や複雑化を必要とし、非常に大規模な成膜装置となる。地球環境への負荷を低減させ、サステナブルな社会の実現を目指すとき、このような薄膜材料の成膜プロセスにおいても、環境負荷の少ない安全な原料、エネルギー消費が少ない成膜技術を開発しようとする考えは極めて重要である。そこで本研究では、上記の真空プロセスに代わりうる、あるいはそれ以上のメリットを持ち、かつ地球に優しい成膜プロセスとして、「大気圧中での成長プロセス」に着目した。ミスト化学気相堆積(CVD)法は、大気圧下で大面積な基板上に薄膜を高速に成膜することができる。本研究で用いるこのミスト CVD 法は、超音波によりミスト化した液体原料を利用する「大気圧中での成長プロセス」であり、その原料の多くは一般的で安価な化学薬品であり、毒性や危険性も少なく扱いが容易である。しかし、ミスト CVD 法では基板表面での原料の熱分解を用いるため成膜温度が高く、使用される成膜基板の種類を限定することがその応用範囲を限定することになっている。この問題を解決する手法のひとつとして、本研究では大気圧プラズマで生成されるラジカル反応を効率よく利用することを検討した。大気圧プラズマは、大気圧下において低温で反応性の高い活性種(ラジカル)を生成することができ、ミスト CVD 法による成膜へ大気圧プラズマ生成されたラジカルによる反応を追加することで、成膜の低温化や結晶性の向上、更には元素ドーピングも期待できる。しかし、これまでの先行研究の結果から、ミスト CVD 法と大気圧プラズマを同時に行うと薄膜の表面粗さが大きくなる傾向にある。そこで、本研究では、ミスト CVD 法に対して、大気圧プラズマの直接の影響を抑制し、ラジカル反応のみを効果的に作用させることのできる条件を探索しつつ、ラジカルが膜やその成長に及ぼす影響を明らかにすることを目的として実験を行った。

また本研究では、低温プラズマにより生成される窒素系活性種(ラジカル)をこのミスト CVD のプロセス反応に付加する、大気圧ラジカル支援ミスト CVD を用いた酸窒化亜鉛薄膜合成の可能性を探索する。大気圧プラズマによる非熱的な粒子生成機構により、低温でも反応性の高い窒素系ラジカル種を高密度に生成でき、従来のアンモニアを窒素源として用いる他の合成法をはじめ、ミスト CVD 法における窒素源供給の問題を解決できると考えられる。しかし、この技術を構築し、幅広く金属酸窒化物の合成手法として利用するには、1) 窒素もしくは窒素を含有するラジカル種を高密度でかつ選択的に生成する大気圧プラズマ技術の構築が必須であるとともに、それら窒素系ラジカル種が引き起こす、2) ミスト CVD による粒子反応場に対する影響、そして 3) 金属酸窒化薄膜の成長およびその特性に与える影響など、多くの学術的「問い」を明らかにし、学術基盤を構築することが求められる。

2. 研究の目的

本研究では、低温プラズマを用いたラジカル種の高密度生成・供給を可能とする大気圧ラジカル源をミスト CVD プロセスに組み込み、反応性の高いラジカルをミスト CVD の薄膜成長場に供給することで、従来のミスト CVD では難しい金属酸化物系薄膜の更なる低温プロセスの実現、更には高機能化薄膜の合成技術の構築を目的としている。

これまでの先行研究では、ミスト化した原料をプラズマ内に供給することで機能性薄膜を合成する手法がとられてきた。しかし、これではプラズマによって液滴を構成する原料分子が分解され、それらが気相重合するため微粒子化してしまい、品質のよい薄膜の合成は困難であった。また、プラズマと液体(ミストや液面など)との相互作用についても、これまでに大気圧プラズマのバイオ応用分野にて研究は進められてきているが、いずれも理論計算が主であるとともに、本研究で提案するような材料プロセスでの学術基盤はほぼ皆無である。

そこで本研究では、まず選択的に特定のラジカル種を高密度に生成し供給する大気圧ラジカル源を構築するため、大気圧プラズマ中におけるラジカル種の生成に関する知見を基にしたラジカル供給技術の実現を目指す。そして、プラズマ源の原料分子への直接的な作用を抑え、選択的に特定のラジカル種のみを薄膜形成に作用させ、膜成長時のラジカル種の効果(表面反応)の分析に繋げることを目的に研究を実施した。

3. 研究の方法

金属酸化物半導体において酸化亜鉛 (ZnO) は 3.37 (eV) の広いバンドギャップを持ち、導電性・可視光に対する透明性や化学的に安定であるといった特性から、透明導電膜やLEDなど、幅広く応用が期待される材料のひとつである。そこで本研究では、この ZnO 系材料の大気圧ラジカル支援ミスト CVD 法による合成技術の構築をターゲットにし、研究を開始した。

本研究で構築した大気圧ラジカル支援ミスト CVD 装置の概略図を図 1 に示す。本装置は大きく分けて、「ミスト生成部」と

「成膜部」の2つに分かれる。

ミスト生成部は、ミスト原料溶液を入れた容器、水槽、超音波器によって構成される。本研究で合成する ZnO 系材料の原料となる酢酸亜鉛二水和物 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.44 (g) を純水またはエタノール 100 (ml) に溶かして 0.02 (mol/L) 原料溶液とした。その原料溶液を入れた容器を、水を張った水槽内に入れ、投込型超音波霧化ユニットにより、原料溶液をミスト化した。ミスト化された原料溶液は容器に接続されたガス導入口から供給されるキャリアガス (窒素ガス 2.0 (L/min)) により成膜部へと輸送された。

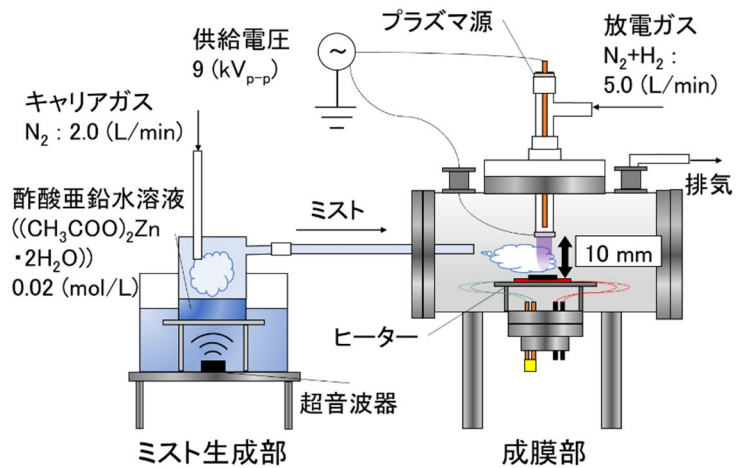


図 1 Experimental setup of atmospheric pressure radical-assisted mist CVD.

成膜部は、小型チャンバーと大気圧プラズマ源を用いたラジカル供給システム、小型窒化セラミックヒーターを備えた基板ステージから成る。ラジカル供給システムは、ガラス管内に棒状の金属電極、ガラス管のガス射出口に電極がそれぞれ取り付けられており、放電ガスを 5.0 (L/min) を供給しつつ、電極間に最大 9 (kV_{o-p}) の交流高電圧を印加することで、プラズマを発生させた。ミスト生成部から輸送されてきたミストは、チャンバーの側面からヒーターにより加熱されたステージ上のシリコン (Si) 基板へと供給され、ラジカルが供給された下で基板上に成膜が行われた。なおラジカル供給を行わない通常のみスト CVD での成膜時においても、ラジカル供給システムから窒素ガスのみを 2.0 L/min 供給することでミストの流れを同様にして成膜した。また成膜後の後処理としてラジカル照射を行う場合は、ミストの供給の停止後、ドライポンプを用いてチャンバー内の真空乾燥を行い、装置内に残るミスト液滴の除去を行ったのちに、ラジカルを照射した。

4. 研究成果

4.1 窒素・水素混合ガスを用いた大気圧プラズマの発光分光計測による活性種分析

図 2 は、窒素・水素混合ガスを放電ガスとして用いた大気圧プラズマにおいて、波長 336 nm 付近に観測される NH ラジカルの発光スペクトル強度を、水素流量比依存性として示したグラフ

である。本研究で構築した装置において、NH ラジカルによる発光は観測されたが、水素原子のバルマー系列および OH ラジカル (波長 308 nm 付近) の発光は今回の実験条件下では観測できなかった。観測された NH ラジカルの発光強度については、図 2 から分かるように水素混合比率を 4% から減少させるにつれて徐々に増加していき、1.2% 以下の条件において比較的その強度は強いことがわかった。このことから 1.2% 以下の条件下において NH ラジカルの供給量が比較的多い可能性を示唆する結果であり、窒素・水素ガスの混合比率を制御することで、アンモニア系のラジカルの供給量制御の可能性を見出すことに成功した。この条件下でより強くアンモニア系のラジカル種による反応の効果が期待できる。

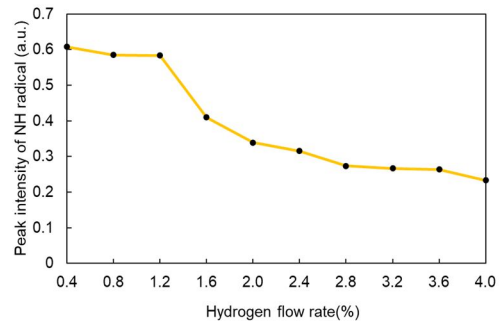


図 2 Dependence of NH emission spectral intensity on hydrogen flow rate ratio

4.2 窒素・水素混合ガスを用いた大気圧ラジカル源による後処理

ラジカル供給システム (プラズマ源) に供給するガスを窒素・水素混合ガスとし、成膜後の基板に後処理として NH ラジカル照射を行い、ZnO 薄膜に対する影響を調査した。図 3 から 5 はミスト CVD 法で成膜した後、後処理としてラジカル照射を行った ZnO 薄膜の (a) 表面、(b) 断面の SEM 画像であり、それぞれ水素流量比が 1% から 3% まで変化させたものである。これらの基板に

はもともと図 5 に示すミス CVD (ラジカル照射無し) で合成された薄膜の SEM 像にあるように微細な形状の ZnO 薄膜が成膜されていたが、ラジカル照射によってこれらの形状は見られなくなり、水素混合ガス比率 1% の条件では薄膜の厚さも急激に減少した。このことからラジカル供給システムから供給される NH 系ラジカルによって ZnO 薄膜のエッチング反応が起こることが分かった。この現象は水素流量比が 1% から 3% のいずれにおいても起こったが、水素流量比 1% の時にもっともエッチング反応が大きく、水素流量比 2%、3% の時には 1% の時よりもエッチング度合は小さかった。また、いずれの水素流量比においても、エッチングは基板のプラズマ源直下の位

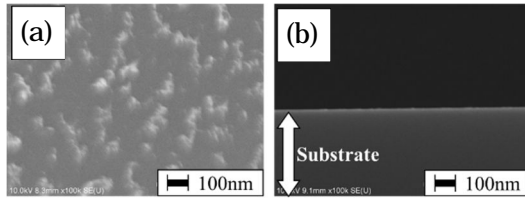


図 2 (a) Surface and (b) cross sectional SEM images of ZnO thin film deposited by mist CVD followed by 1% H₂ mixed N₂ APPJ post-treatment

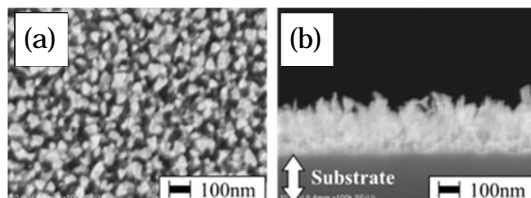


図 3 (a) Surface and (b) cross sectional SEM images of ZnO thin film deposited by mist CVD followed by 2% H₂ mixed N₂ APPJ post-treatment

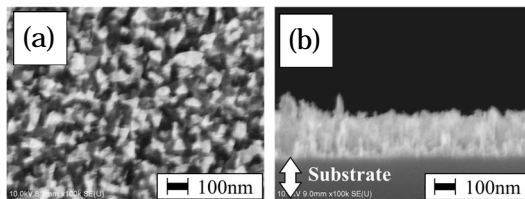


図 4 (a) Surface and (b) cross sectional SEM images of ZnO thin film deposited by mist CVD followed by 3% H₂ mixed N₂ APPJ post-treatment

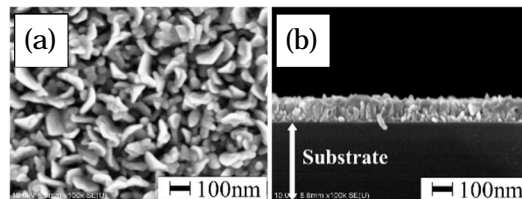


図 5 (a) Surface and (b) cross sectional SEM images of ZnO thin film deposited by mist CVD method.

置がもっともその度合いが大きく、その位置から離れていくほど徐々に小さくなっていくことが確認された。

4.3 窒素・酸素混合ガスを用いた大気圧ラジカル源による支援効果

窒素・酸素混合ガスを放電ガスとした大気圧プラズマを用いたラジカル供給システムから供給される NO ラジカルを用いて、ラジカル支援ミス CVD による ZnO 薄膜合成を行い、NO ラジカルの効果を検証した。NO ラジカル源として用いる窒素・酸素混合ガスを放電ガスとする大気圧プラズマの分析を発光分光法により実施した結果、NO ラジカル生成・供給の最適化条件を検証した。その結果、窒素ガスに対し、酸素ガスを 1% 程度添加する条件下で効率よく NO ラジカルが生成できることが判明した。これをもとに同条件下において、ZnO 薄膜の合成実験を基板温度 250 以下で実施した結果、基板温度 250 ではラジカル供給自体が膜成長を阻害する傾向がみられたものの、基板温度の低下とともに上記とは逆に膜成長が促進され、ラジカル照射直下において最も ZnO 薄膜の成長速度が大きくなる結果が得られた。

4.4 N₂ 及び H₂ 混合ガスを用いた大気圧ラジカル源およびアルコール溶媒を用いた膜合成

次に、NH ラジカル支援ミス CVD による酸化膜合成条件の更なる探索を行った。本実験も 250 以下の低温領域に成膜温度を設定することで NH ラジカルによるエッチング反応を抑制しつつ、ミス原料となる酢酸亜鉛溶液は酸素除去の目的のもと酸素リッチ環境を作りやすい純水溶媒から、その影響が小さいエタノール溶媒に変更し実験を行った。その結果、比較的低温環境下で合成された ZnO 薄膜内に微量ながらも窒素含有を示唆する結果が X 線光電子分光法による分析から確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hiroya Kobayashi, Keigo Takeda, Mineo Hiramatsu
2. 発表標題 Investigation of atmospheric pressure nitrogen plasma assistance on mist CVD of zinc oxide thin films
3. 学会等名 2022 Gaseous Electronics Conference & 11th International Conference on Reactive Plasmas (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroya Kobayashi, Keigo Takeda, Mineo Hiramatsu
2. 発表標題 Investigation of post-treatment with atmospheric pressure plasma on metal oxide thin films deposited by mist CVD
3. 学会等名 44th International Symposium on Dry Process (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林滉弥、竹田圭吾、平松美根男
2. 発表標題 ミストCVD法による酸化亜鉛薄膜の成膜における大気圧プラズマ支援の検討
3. 学会等名 第16回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林滉弥、竹田圭吾、平松美根男
2. 発表標題 ミスト CVD 法で合成した金属酸化物薄膜への大気圧プラズマによる後処理効果
3. 学会等名 第83回2022年秋季応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroya Kobayashi, Keigo Takeda and Mineo Hiramatsu
2. 発表標題 Effect of Atmospheric Pressure Nitrogen Plasma Assistance on Mist CVD of Zinc Oxide Thin Films
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 15th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂籠袖喜, 竹田圭吾, 平松美根男
2. 発表標題 酸化亜鉛薄膜のミストCVD合成における窒素-水素混合ガスプラズマによる支援効果
3. 学会等名 2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 茂籠袖喜, 竹田圭吾, 平松美根男
2. 発表標題 ミストCVD法によるZnO薄膜合成における大気圧プラズマ支援効果
3. 学会等名 第10回応用物理学会 名古屋大学スチューデントチャプター 東海地区学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuzuki Moro, Keigo Takeda, Mineo Hiramatsu
2. 発表標題 Effect of plasma assistance with nitrogen-hydrogen gas mixture on synthesis of zinc oxide thin film using mist CVD
3. 学会等名 ISPlasma2024/IC-PLANTS2024/APSPT-13 (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属酸化物のエッチング方法	発明者 竹田圭吾、平松美根 男	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-126790	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------