

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560719

研究課題名（和文） コプラナー型平面プラズマによる酸化亜鉛のダイレクトパターニング

研究課題名（英文） Direct patterning of oxide films by coplanar type surface discharge

## 研究代表者

奥谷 昌之 (OKUYA MASAYUKI)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：00293605

## 研究成果の概要（和文）：

近年、製膜技術は様々な方式が開発・実用化されているが、その多くは高温加熱や真空を要する。最近では低融点材料基板上への製膜の需要が多く、本研究グループでは沿面放電技術に着目した。沿面放電は誘電体バリア放電に分類され、常温・大気圧下で高エネルギープラズマが平面上に発生することが特徴である。本研究では、この技術を酸化亜鉛の製膜へ応用するとともに、ダイレクトパターニングへの利用を試みた。

## 研究成果の概要（英文）：

Various techniques to prepare thin films have been reported during the decades. However, most of them basically require a high substrate temperature and/or a vacuum process. A novel thin film synthesis technique at low substrate temperature under ambient pressure should be developed. We focused on a coplanar surface discharge technique to meet the demand. Coplanar surface discharge is categorized to a dielectric barrier discharge in which high-energy plasma runs on the surface of an insulating substrate. In this study, we developed a coplanar surface discharge technique to prepare zinc oxide films.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：沿面放電、プラズマ、薄膜、酸化亜鉛

## 1. 研究開始当初の背景

(1)近年のエレクトロニクス産業の根幹を支えるナノ構造体の形成法として、本研究ではナノ構造物の形成に関して、コプラナー型電極から平面プラズマを発生させ、これを金属前駆体溶液が塗布された基板に照射し、酸化反応を促進して薄膜を形成する。

(2)平面プラズマは、装置構成が簡便で比較的短時間での製膜が期待されるだけでなく、局所的なプラズマ照射部分のみが結晶化することを利用し、ダイレクトパターニングによる薄膜の形成が可能になる。さらに、平面状のプラズマにより基板表面のみに選択的に

エネルギーを供給することができるため、基板温度の上昇が抑制され低融点材料基板への適用も可能である。

## 2. 研究の目的

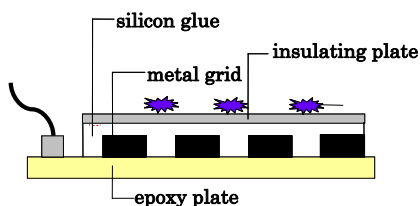
(1)これまで本研究グループでは、誘電体の表裏に高電圧を印加して発生するプラズマにより製膜を試みた。しかし、プラズマ発生用の金属グリッドをスクリーン印刷で自作したため、印刷のにじみや誘電体基板の質によりプラズマの状態が大きく左右され、パターンニング製膜には至らなかった。

(2)本研究では電極構造を根本的に設計し直し、金属グリッドを平面内に配置するコプラナー型電極によりプラズマの安定性を向上させ、この技術をナノオーダーのパターンニング製膜へ応用する。

## 3. 研究の方法

(1)Fig. 1(a), (b)に、放電電極の断面模式図および、電極の作製手順をそれぞれ示す。市販のエポキシ感光基板にフォトレジストにより電極パターンを印刷後、厚さ1 mmのジルコニア板をシリコン接着剤で接着して電極を作製した。

(a)



(b)

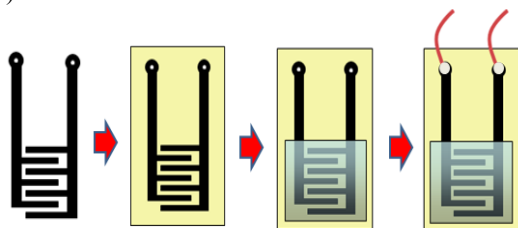


Fig. 1 コプラナー型放電電極の模式図; (a)断面図, (b)作製手順.

(2)酸化亜鉛薄膜の形成は、硝酸亜鉛エタノール溶液をガラス基板上にスピコート法で均一に塗布後、基板上部に所定の基板と放電電極間距離で固定した電極により常温・大気圧下で放電処理して原料を分解した。

## 4. 研究成果

(1)印加電圧 10 kV と 13 kV のときの電流、電圧特性を Fig.2 (a), (b)に示す。放電しない 10 kV(a)ではスパークは生じていないが、放電中

の 13 kV(b)では約 50 $\mu$ s のスパークが正弦波の半周期ごとに発生していることがわかった。

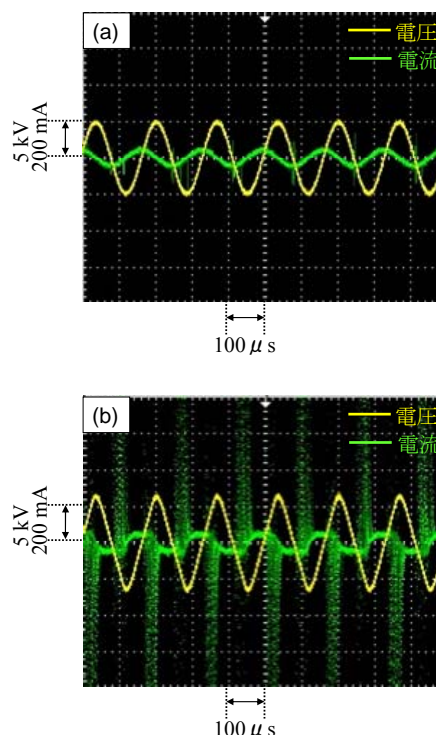


Fig. 2 印加電圧を変化させた際の電流、電圧特性 (a)印加電圧 10 kV, (b)印加電圧 13 kV.

(2)放電時の電極写真を Fig. 3 に示す。この電極では、放電によるストリーマの電極全面でのような広がりを確認した。本研究において、13 kV、8 kHz のときに最高の放電エネルギー 4.7 J/s を記録した。

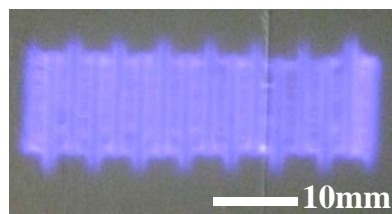


Fig. 3 室温・大気圧下におけるコプラナー型沿面放電の写真 (13 kV, 8 kHz 正弦波) .

(2)各雰囲気下で形成した薄膜の XRD の結果を Fig. 4 に示す。各雰囲気下で ZnO 膜の単相膜が形成されたことがわかるが、酸素雰囲気中で形成された薄膜は空気中や窒素雰囲気中では現れていない(100)、(102)、(110)面のピークも確認でき、結晶化が進行していることがわかった。この原因として、酸素雰囲気中であるためオゾンによる酸化反応が促進されたためと考えられ、酸素フロー中での製膜の有用性がわかった。

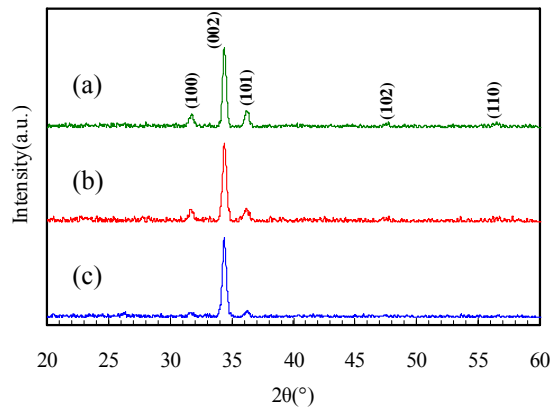


Fig. 4 各雰囲気下で形成された膜の XRD パターン; (a)酸素フロー, (b)窒素フロー, (c)大気中.

(3) Fig. 5 に本実験で使用したパターンニング用電極の発光画像と形成した薄膜の写真を示す。電極の放電部分に沿って、薄膜が形成されていることがわかる。これは放電を開始した際に、金属グリッド間の電場によって原料溶液が集まり、その部分で膜化したためと考えられる。しかし、金属グリッド間に基板の全ての原料溶液は集まらないため、放電に関与していない部分に白色の乾燥物が確認できた。以上より、放電パターンに沿って膜形成できたことは複雑なダイレクトパターンニングの可能性を示すことができた。今後のダイレクトパターンニングへの課題として、金属グリッド間以外の部分で乾燥した残留物質を除去するという点と、放電形態をさらに微小に制御することでパターンニングの精度を上げることが出来ると考えられる。

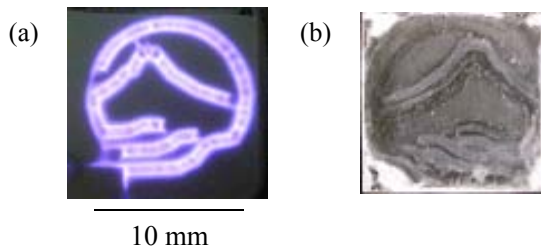


Fig. 5 沿面放電による薄膜のダイレクトパターンニング; (a)電極の放電, (b)形成された膜.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) 奥谷昌之、スプレー熱分解 (SPD) 法による透明導電膜の作製と色素増感太陽電池への応用、表面技術、査読有、Vol.63、2012、pp.349-352.

(2) Takafumi Yamamoto、Kenji Ohashi and

Masayuki Okuya、Controlling the haze ratio with a light condensable layer on working electrodes for dye-sensitized solar cells、Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.、査読有、Vol.35、2010、pp.409-412.

(3) Shinji Takahashi、Katsuki Shinohara、Katsuyuki Shiozaki and Masayuki Okuya、ZnO thin film prepared by a microwave heating、査読有、Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.、Vol.35、2010、pp.7-9.

[学会発表] (計 29 件)

① 丹祐人、花井利通、伊豫田正彦、奥谷昌之、沿面放電による常温・大気圧下での酸化スズ薄膜の作製、2013 年 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013.3.27-30、神奈川工大(神奈川県)。

② Toshimichi Hanai, Masato Tan, Masahiko Iyoda, Keigo Nabeta and Masayuki Okuya、SnO<sub>2</sub> thin films prepared by coplanar surface discharge technique、IUMRS-ICEM 2012、September 23-28、2012、Pacifico Yokohama (Yokohama)。

③ 丹祐人、花井利通、伊豫田正彦、奥谷昌之、沿面放電による常温大気圧下での酸化スズ薄膜の作製、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012.9.11-14、愛媛大・松山大(愛媛県)。

④ 奥谷昌之、伊豫田正彦、花井利通、鍋田圭吾、沿面放電による常温・大気圧下での酸化物薄膜の形成、日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム、2011.9.7-9、北海道大(北海道)。

⑤ Keigo Nabeta、Masahiro Shikatani and Masayuki Okuya、Preparation of oxide films by the coplanar surface discharge technique、PACIFICHEM 2010、December、15-20、2010、Hawaii Convention Center (Honolulu)。

⑥ 鍋田圭吾、伊豫田正彦、鹿谷真博、柴山義浩、奥谷昌之、コプラナー型沿面放電による常温・大気圧下での酸化物薄膜の形成、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010.9.14-17、長崎大(長崎県)。

[図書] (計 2 件)

(1) 奥谷昌之、他、サイエンス&テクノロジー(株)、色素増感型太陽電池の材料開発・デバイス化・評価技術、第 2 編第 2 3 章、透明導電性ガラスのヘイズ率制御による色素増感太陽電池の高効率化、2010、166-172.

(2) 奥谷昌之、他、(株) 情報機構、太陽電池

と部材の開発・製造技術～構造・プロセスから見る、耐久性向上・高効率化を目指した各種事例～、第4章第1節第4項 太陽電池用FTO 透明導電膜の開発～色素増感太陽電池から～、2010、237-245.

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：ZnOMgOS 系膜の製造方法及び被膜方法並びに ZnMgOS 系膜含有体の製造方法

発明者：須藤裕之、奥谷昌之

権利者：須藤裕之、奥谷昌之

種類：特許

番号：特願 2012-176726

出願年月日：2012年8月9日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.h4.dion.ne.jp/okuya/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

奥谷 昌之 (OKUYA MASAYUKI)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：00293605

### (2)研究分担者

村上 健司 (MURAKAMI KENJI)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：30182091

### (3)連携研究者

なし ( )

研究者番号：