

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 5月24日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010年度～2012年度

課題番号：22656139

研究課題名（和文）過熱蒸気・水プラズマジェットによる

「限りなく透明な導電膜」創製プロセスの構築

研究課題名（英文）Investigation of the formation process of transparent conductive film by using superheated steam and/or water plasma jet

研究代表者

石黒 孝 (ISHIGURO TAKASHI)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：10183162

研究成果の概要（和文）：200字程度

過熱蒸気、大気圧水プラズマによる金属膜の水酸化膜、酸化膜への改質プロセスについて検討した。過熱蒸気処理は水酸化物膜の脱水、酸化反応に有効であった。大気圧プラズマではブルーム型プラズマ掃引により表面に限定された様な改質を実現できた。また Zn-Mg 膜の水熱反応では透明導電膜を実現できることがわかった。そして、液体の水を用いた水熱反応による金属膜改質とその後の過熱蒸気、水プラズマによる改質の特徴を生かして使い分けることが可能であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Reforming processes from metal film to hydroxide or oxide films by using superheated steam and/or atmospheric pressure water-plasma were investigated. The process of superheated steam was effective to promote dehydration or oxidation reaction. Homogeneous reforming on the surface was induced by scanning of a water-plasma plume. Transparent conductive film was successfully formed by hydrothermal reaction of Zn-Mg alloy film. As the conclusion, the hydrothermal treatment in the pure liquid water and subsequent reforming under the gaseous phases such as the superheated steam or the water-plasma were useful process for making the functional films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	800,000	0	800,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,000,000	660,000	3,660,000

研究分野：ナノ材料

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：過熱蒸気、水熱反応、水プラズマ、大気圧プラズマ、透明導電膜、膜改質

1. 研究開始当初の背景

宇宙から眺めた地球は水の惑星であり、その大気の底で人類は生存している。本研究は、こうした我々の生存環境において“ありふれた素材”と“ありふれた条件”すなわち、“水”と“大気圧下”の二つをキーワードとした「普通環境下」での新しい材料創製プロセスを提案するものである。本研究では、透明導電膜を実現するために、逆説的ではあるが、光学的に不透明な金属膜を出発材料とし、これに

水熱反応・酸化反応を生じさせる。そのために、過熱水蒸気、ならびに水の大気圧プラズマの利用を検討する。

飽和水蒸気にはわずかな水分が含まれるため、“湿り蒸気”であり、金属膜のいわゆる水熱反応を気相中で行う事が可能かもしれない。また、飽和水蒸気の温度を上げると、乾燥状態の“過熱蒸気”となり、乾燥空気以上に熱量を輸送できるため材料の加熱を効率的に行う可能性がある。このような特徴から、

飽和蒸気の温度制御だけで、自然に湿式⇔乾式・水熱反応の切り替え、ならびに効率的材料加熱が可能となると思われる。これらの一連の反応プロセスは水のポテンシャルを引き出そうとするものである。

一方、低周波プラズマはその温度が低いにもかかわらず、空気中の酸素からオゾンを生成するなどの化学的活性を有し、最近、盛んに応用研究が行われている。本研究では希ガス（He、Ar）に積極的に水を混入させた水プラズマジェット（プルーム）発生装置を立ち上げて、大気圧下での金属膜の透明化処理について検討を行う。更に、酸素混入時の大気圧プラズマの膜改質反応について検討する。この非平衡励起された水もしくは酸素の膜改質への利用ははじめての試みである。

2. 研究の目的

本研究では液相での水熱反応という湿式プロセスにくわえて、新しく大気圧下での乾式・水熱プロセスを具現化する。そのために、次の④、⑤二種類の方法で超純水を励起した大気開放雰囲気を作成し、気相水熱反応を行う。

④：飽和水蒸気を強加熱した過熱蒸気ジェット

⑤：低周波・大気圧 水プラズマ

まず、互いに固溶してドーピング元素にもなり得る Al、Mg、Zn の純金属膜を出発材料として上記④、⑤の水励起雰囲気中で反応させ、金属膜の透明化・酸化プロセスを検証する。

更に、これらの水熱酸化プロセスの結果を踏まえて、透明導電性の機能発現を検証する。

3. 研究の方法

本研究では rf スパッタ法により金属膜成膜を行った。光学特性評価用にガラス基板、赤外分光評価用にシリコン基板上を用いた。

まず、水による膜改質の方法の一つとして、図 1 に示すような過熱蒸気ジェット形成装置を作製した。すなわち、超純水(18.2MΩcm)を 7ml/min で HPLC ポンプにより汲み上げ、電気炉で加熱した SUS 管中を通して過熱蒸気ジェットを発生させた。過熱蒸気温度(上限 773K)はポンプの供給量と電気炉温度にて制御した。

はじめに、低周波・大気圧プラズマ発生には厚さ 0.95mm の 50×50mm² のアルミナ板を

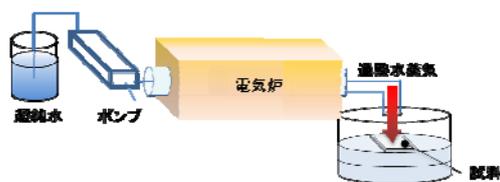


図 1 過熱蒸気発生装置



図 2 誘電体バリア放電プラズマ処理装置



図 3 大気圧 Ar 雰囲気中でのプラズマ



図 4 プルーム型大気圧プラズマ



図 5 吸湿のためのバブリング

1.25mm の隙間で配置し、外部に 40×25mm² の銅テープ電極を張り、10kHz、1.8kV×120mA RMS の低周波を投入した。図 2 に示すようなアクリル製容器に設置し大気圧の雰囲気ガスを導入し、図 3 に示すような誘電体バリア放電を実現し膜改質を検討した。

更に、図 4 に示すように内径 2mm の石英管の先端にプルーム型大気開放プラズマを発生させ PC 制御された XY ステージに装着し、2mm/s で試料表面を走査した。

プラズマに水蒸気を混入させるためには図 5 に示すようなバブリングを経てプラズマを生成させた。

金属膜の水蒸気、水プラズマによる処理前後の変化は、表面形態を FE-SEM (S-4200, Hitachi)、構造を TEM(JEM2000FX, JEOL)、X 線回折装置(RU-300, Rigaku)、光学特性を紫外可視近赤外分光高度計(UV-3100PC, Shimadzu)、反応のその場観察も含めた透過赤外線分光を FT-IR (FT/IR-6200, JASCO) により評価した。

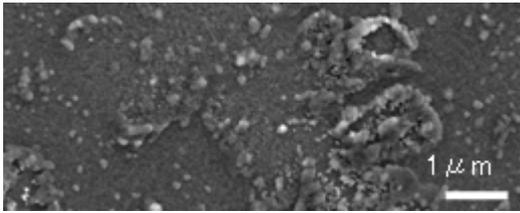


図 6 過熱水蒸気中で処理した Al 膜表面

4. 研究成果

(1) 過熱水蒸気による膜改質と評価

Al(膜厚 100nm)を 423K×1h の過熱蒸気中で保持した。見た目の変化はほとんど認められなかったが、平坦だった表面上に図 6 に示すような凹凸形成が認められた。Al 膜の最表面のみ、ペーマイト(AlOOH)へ改質されたことが電子線回折により確認された。しかしながら、水中での水熱反応にみられた傾斜屈折率構造となるような特有な表面構造(T. Ishiguro et al., J. Appl. Phys. **106** (2009) 023524, or Z.Qui et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1231** (2010) 1231-NN03-11)を持った透明なペーマイト膜への改質は生じないことが分かった。

続いて、一旦、水中で水熱反応を行いペーマイトに改質した Al 膜の過熱蒸気(573K~773K, 1h)による処理を行った。透過率の変化を図 7 に示す。不透明だった金属 Al 膜は水中水熱反応のより基板自体を上回る透過率を示し、過熱蒸気処理後も高透過率を維持していることが分かる。対応する膜の電子線回折像の変化を図 8 に示す。水熱反応直後のペーマイトは 573K の過熱蒸気中処理により結晶性が向上し、673K では γ アルミナへ改質され、より高温の 773K ではその結晶性が向上することが分かった。対応する表面 SEM 像を図 9 に示す。ペーマイトから γ アルミナへ改質されたにもかかわらず、表面形態は維持されており、高い透過率を示すことに呼応している。

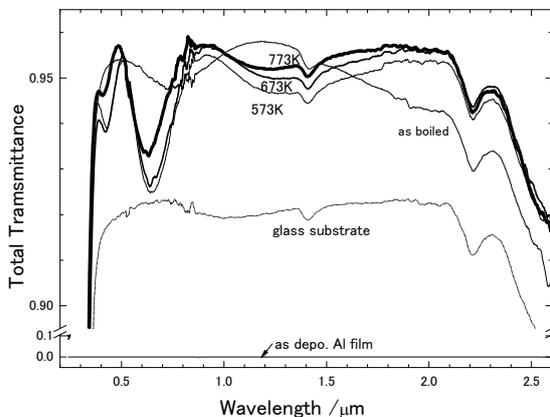


図 7 Al 膜改質による光学特性変化

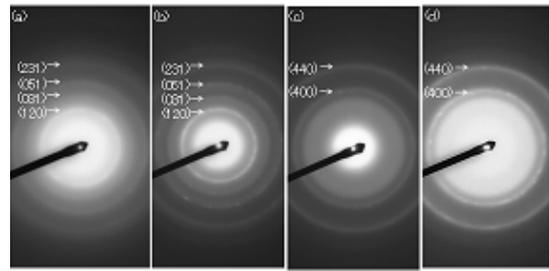


図 8 ペーマイト膜の過熱蒸気処理による電子線回折像の変化(a)水熱処理直後(b)~(d)は過熱蒸気温度が 573K, 673K, 773K

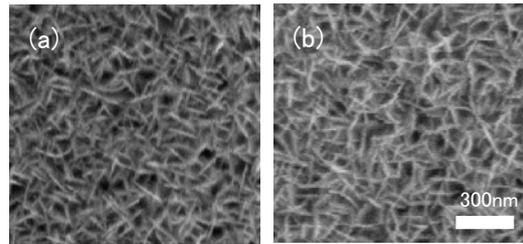


図 9 表面 SEM 像 (a)水熱処理後のペーマイト膜 (b)773K×1h 過熱蒸気中処理後

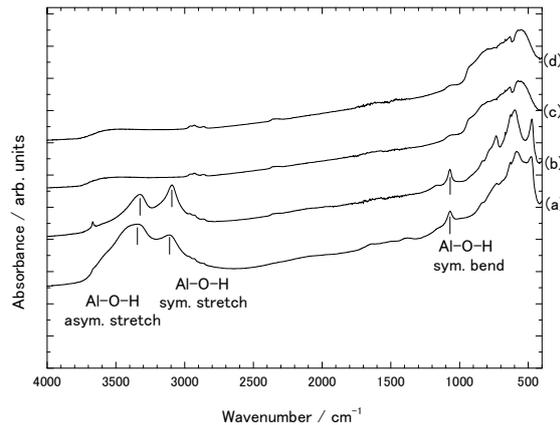


図 10 ペーマイト膜の過熱蒸気処理による透過 FT-IR スペクトル変化(a)水熱処理直後, (b)~(d)は過熱蒸気温度が 573K, 673K, 773K

ペーマイト中に含有していた水が過熱蒸気温度増加とともに脱水されてゆく様子の FT-IR スペクトルを図 10 に示す。Al 膜が水熱反応によりペーマイトに改質される様子も含めて、特定の吸収に注目して、その場透過 FT-IR 観察することに成功した。

(2) 大気圧水プラズマ処理による膜改質

① 誘電体バリア放電型プラズマ処理 (Al 膜)

Ar(0.5L/min)雰囲気ガスのみ Ar プラズマ、0.75L/min の O_2 を加えた O_2 プラズマ、そして Ar を超純水中でバブリングさせた水プラズマについて Al 膜の改質 (1 h) を行

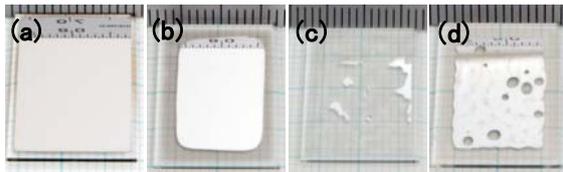


図 11 誘電体バリア放電プラズマ処理による変化 (a) 50nm 厚 as-depo. Al 膜 (b) Ar プラズマ処理 (c) O₂ プラズマ処理 (d) 水プラズマ処理

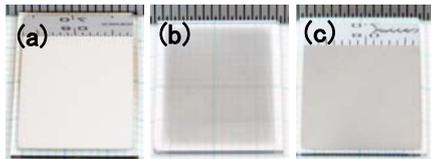


図 12 プルーム型プラズマ処理による変化 (a) 50nm 厚 as-depo. Al 膜 (b) O₂ プラズマ処理 (c) 水プラズマ処理

った。膜の変化を図 11 に示す。Ar プラズマで変色した部分は Al がスパッタされたものであり、O₂ プラズマの透明化した部分はγアルミナの酸化物であった。水プラズマで処理された膜は斑となっていたが透明化した部分はγアルミナとなっていた。このように誘電体バリア放電型プラズマ処理では酸化物へ改質されることが確認されたが一様な膜改質は実現できないことがわかった。

② プルーム型プラズマ処理 (Al 膜)

前項処理の非一様性を改善すべくプルーム型大気開放プラズマ処理を行った。点灯のために He(2.5L/min)と Ar(0.1L/min)の混合ガスを用いて、大気中でプラズマ発生させたもの (O₂ プラズマ) と超純水中でバブリングさせた水プラズマについて、プルームを走査しつつ 6 h 処理した。その変化を図 12 に示す。O₂ プラズマでは半透明化し、構造はアモルファス膜であり、酸化物と推定される。水プラズマの場合は見た目にも大きな変化は見られなかったが表面に安定な酸化物が形成され反応が促進されなかったものと考えられる。このように、プルーム型プラズマ処理では一様な膜改質が実現されるが、非晶質化もしくは反応は表面にとどまり膜全体の改質に至らないことがわかった。

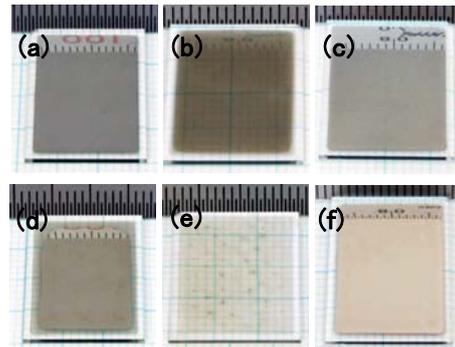


図 13 Zn 膜プラズマ処理による変化 (a) 50nm 厚 as-depo. Zn 膜、(b) and (c): プルーム型プラズマ処理 [(b) O₂ プラズマ (c) 水プラズマ]、(d), (e) and (f): 誘電体バリア放電型プラズマ処理 [(d) Ar プラズマ、(e) O₂ プラズマ、(f) 水プラズマ]

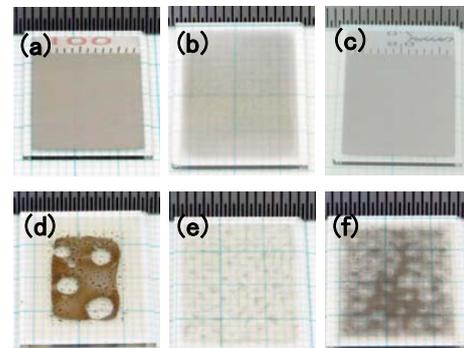


図 14 Mg 膜プラズマ処理による変化 (a) 50nm 厚 as-depo. Mg 膜、(b) and (c): プルーム型プラズマ処理 [(b) O₂ プラズマ (c) 水プラズマ]、(d), (e) and (f): 誘電体バリア放電型プラズマ処理 [(d) Ar プラズマ、(e) O₂ プラズマ、(f) 水プラズマ]

③ Zn 及び Mg 膜の大気圧プラズマ処理

Zn 膜及び Mg 膜の変化を図 13、図 14 に示す。総じてプルーム型プラズマ処理膜の方が一様な変化となっている。

Zn 膜のプルーム型 O₂ プラズマ処理では表面が ZnO に改質され、これは誘電体バリア放電型水プラズマでも同様であった。誘電体バリア放電型 O₂ プラズマではすべて ZnO に改質された。

Mg 膜では残留 Mg と MgO の混合膜へと改質されることが確認された。

(3) 合金膜の水熱反応

図 15 に示すように、合金膜の水熱反応 (368K)により、例えば 200nm もの厚い Zn 膜の透明化が可能であることを実証した。透過率は図 16 に示すように波長領域によってはガラス基板を上回る値を示し、且つ電気伝導性を示すことが明らかとなった。

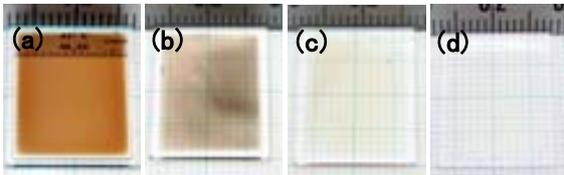


図 15 Zn/Mg 合金膜の水熱処理時間による変化 (a) 200nm 厚 as-depo.12at%Mg 膜 (b) (c) and (d): 水熱処理膜 (b) 1h、(c) 2h、(d) 3h

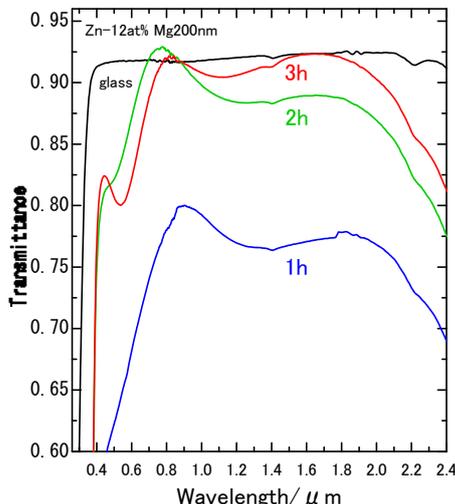


図 16 Zn/Mg 合金膜の透過率の水熱処理時間変化

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 1 件)

①Formation of Anti-Reflection Coating by Hydrothermal Treatment of Aluminum Films and Their Stabilization by Dehydration, Aki Egashira, Takuji Ube, Yusuke Hosoki, Takashi Harumoto and Takashi Ishiguro, MATERIALS TRANSACTIONS, DOI:10.2320/matertrans.M2013026 査読有

[学会発表] (計 15 件)

①DLC-coated Substrate for Infrared Absorption Spectroscopy in Supercritical Water. Takuji Ube and Takashi Ishiguro. Materials Research Society

Fall Meeting 2010. 2010年11月29日～12月3日. Boston, MA USA

②超臨界水の赤外吸収スペクトル測定及び可視光・その場観察. 宇部卓司、石黒 孝. 2010年日本金属学会秋期大会. 2010年9月25日～9月27日. 北海道大学

③In-situ FT-IR Spectroscopy of Water and Adenosine Triphosphate Solution. Takuji Ube, Marina Kamogawa, and Takashi Ishiguro. 2010 Taiwan-Japan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Science. 2010年9月9日～9月10日. National Tsing University (Hsinchu・Taiwan)

④Antireflection Coating of γ -alumina with Gradient-refractive Index Structure. Yusuke Hosoki, Takuji Ube, and Takashi Ishiguro. ISES Solar World Congress 2011. 2011年8月28日～9月2日. Congress Palais in Kassel, Germany

⑤In-situ Infrared Spectroscopy of Reaction between Aluminum Thin Film and Ultrapure Water. Takuji Ube and Takashi Ishiguro. 12th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia 2011. 2011年9月19日～9月22日. Taipei World Trade Center Nangang Exhibition Hall, Taiwan

⑥Formation of Antireflection Coating by Hydrothermal Treatment of Al Films. Aki Egashira, Takuji Ube, and Takashi Ishiguro. 12th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia 2011. 2011年9月19日～9月22日. Taipei World Trade Center Nangang Exhibition Hall, Taiwan

⑦水中における赤外分光のためのシリコンスペーサーの開発. 坂本良介、宇部卓司、石黒孝、早瀬仁則. 東京理科大学 総合研究機構 がん医療基盤科学技術研究センター 第二回 CTC ワークショップ. 2012年4月28日. 東京理科大学

⑧In-situ Infrared Spectroscopic Study of Hydrogen Bonds in Supercritical Water and Methanol. Takuji Ube, Takashi Harumoto, and Takashi Ishiguro. 2012 TAIWAN-JAPAN SYMPOSIUM ON POLYSCALE TECHNOLOGIES FOR BIOMEDICAL ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL SCIENCES (PT-BMES 2012). 2012年9月5日. National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan.

⑨Transmission FT-IR Spectroscopy of ATP-Mg Complex in Aqueous Solution. Masayuki Watanabe, Takuji Ube, Koji Tamura, Shin Aoki, Takashi Harumoto, and Takashi Ishiguro. 2012 TAIWAN-JAPAN SYMPOSIUM ON POLYSCALE TECHNOLOGIES FOR BIOMEDICAL ENGINEERING AND

ENVIRONMENTAL SCIENCES (PT-BMES
2012). 2012年9月5日. National Tsing Hua
University, Hsinchu, Taiwan

⑩水・酸素 大気圧プラズマによる金属膜改質. 江頭亜紀, 北野勝久, 宇部卓司, 佐藤和裕, 春本高志, 石黒孝. 2012年日本金属学会秋期(第151回)大会. 2012年9月17日～9月19日. 愛媛大学.

⑪過冷却水中 Mg 水和反応その場・透過赤外吸収スペクトル測定. 宇部卓司, 佐藤和裕, 春本高志, 石黒孝. 2012年日本金属学会秋期(第151回)大会. 2012年9月17日～9月19日. 愛媛大学.

⑫Mg 膜の低温水による膜改質. 佐藤和裕, 宇部卓司, 春本高志, 石黒孝. 2012年日本金属学会秋期(第151回)大会. 2012年9月17日～9月19日. 愛媛大学.

⑬水中FT-IR 測定と第一原理計算による水中分子の振動状態可視化技術. 宇部卓司, 石塚徹, 渡邊雅之, 春本高志, 石黒孝. 2013 Biomaterial Interface Workshop. 2013年3月20日～3月23日. 沖縄県宮古島マリンターミナル.

⑭Fe, Co, Ni 遷移金属膜の高温高压水熱反応. 富永知宏, 石塚徹, 春本高志, 石黒孝. 2013年日本金属学会春期大会. 2013年3月27日～3月29日. 東京理科大学(神楽坂キャンパス)

⑮メゾスコピック凹凸アルミナ表面形成によるガラスの高透過率化. 阿曾亮介, 春本高志, 石黒孝. 2013年3月27日～3月29日. 東京理科大学(神楽坂キャンパス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石黒 孝 (ISHIGURO TAKASHI)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号: 10183162

(2) 研究分担者 無し

(3) 連携研究者 無し