

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：24201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600124

研究課題名(和文) 大気圧プラズマポストプロセスによるフラクタル状薄膜構造形成とその機能性探索

研究課題名(英文) Formation of fractal-like thin-film structures and their potential functions by atmospheric-pressure post processing

研究代表者

酒井 道 (SAKAI, Osamu)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：30362445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧マイクロプラズマにより、高活性(還元性)の分子であるヒドラジンを生成し、水溶液中の金属イオンの還元作用による自己組織化プロセスによりフラクタル状構造の生成を確認した。ヒドラジンの密度導出を行い生成条件の最適化を行った後、硝酸銀水溶液の還元処理に適用したところ、基板上にフラクタル形状の銀ナノ粒子ネットワークが形成した。このフラクタル状構造はフラクタル次元で1.6-1.9となり、その電気特性は、導電性と絶縁性が閾値を持って変化するパーコレーション現象を示し、また、中赤外光域での光学特性は、化学組成から予測されるもの以外にも吸収特性を示し、光メタマテリアルとしての動作の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we performed hydrazine generation by atmospheric-pressure microplasmas, and reduction reaction of metallic ions in the aqueous solution was observed, leading to formation of fractal-like Ag structures in a self-assembly process. Hydrazine generation was confirmed by ultra-violet ray absorption spectroscopy, which gave us estimated values of its density and optimization of the generation process. Using this hydrazine, after reduction reactions in the silver-nitrate solution, we observed fractal-like Ag-nanoparticle network structures whose fractal dimension was 1.6-1.9. Their electric properties were conductive or isolated, which indicates that this process is around the percolation threshold; the structure was partially transparent and has possibilities for future flexible transparent conductive films. Their optical properties include some abnormal absorption in the mid-infrared ray region which was not predicted from their chemical constituents.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：プラズマ加工 ナノ材料 自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

各種電子産業において、集積回路・ディスプレイ・太陽電池等、ほとんどすべてのデバイスは機能性の薄膜の積層構造より成り立っている。この種の薄膜はこれまで様々な方法で形成され、そして電子デバイスの継続的発展を支えるために、その形成プロセスの探求も絶え間なく行われてきた。例えば、最近ではグラフェン層の作製に関する様々な研究が盛んに行われているが、これはグラフェンの薄さとその良導電性を生かした透明電極形成などを目指したものである。このように、薄膜形成研究の1つの潮流は、元素選択とその良質・均質な薄膜化であった。

一方で、薄膜の超微細パターン化の要求は種々存在し、例えばメタマテリアル(参考: O. Sakai(研究代表者) et al., Plasma Sources Sci. Technol. 21, 013001(2012))では、微視的な空間繰り返し構造を巨視的に均一として特異な機能性を生じさせる。可視光応答性を得るためには、従来の手法の延長としては光学マスクを用いた露光プロセスを微細化するトップダウンプロセスが候補となる。ここで、もしマスクレスでなんらかの自己組織化的パターン形成が可能であれば、ボトムアッププロセスとしてより有用だが、そのパターン制御がどの程度可能であるかが課題である。

本研究では、我々はボトムアッププロセスで形成されるフラクタル形状に着目する。薄膜形成においてこれまで観測されているフラクタル形状は、構造を形成する前駆体粒子がいわゆる拡散律速凝集(DLA)過程により集合体となったものであり、多数の共鳴周波数を持つメタマテリアル構造としても調べられており、また下記に記すような他の有用性も発現が期待できる。その構造形成を決める因子を制御下におければ、構造全体が持つ巨視的性質の制御が可能となろう。

## 2. 研究の目的

フラクタル形状ネットワークによる機能性構造層を制御性良く形成することを目標とする。プロセスとして、大気圧プラズマにより化学的活性分子(具体例として、還元剤であるヒドラジン)の流束を生成し、その場でプロセス用途に使用する。分子流束を、基板に塗布された水溶液面に入射し、その中の各種金属イオンを還元析出させる。この析出パターンは、適切な条件の場合はフラクタル状となる場合があり、一種のボトムアップ・パターン形成である。

これを制御するために、分子流束の液面への入射分布を制御し、ボトムアップ形成過程の内部境界条件を緩やかに制御する。結果として、各種金属あるいはその混成体の面被覆率・接続状態を制御し、電気導電性・可視光

透過性・熱伝導性・メタマテリアル特性を制御性良く備える、薄膜等価の機能性層を作製する。

## 3. 研究の方法

ヒドラジン生成のための材料ガスとしては、アンモニアをガスとして供給するものとする。これをアルゴン等の希ガスをキャリアガスとして大気圧プラズマ部に供給し、大気圧プラズマ内を通過する間にアンモニアの解離と反応を通してヒドラジンを合成する。大気圧プラズマとしては、誘電体バリア放電を用いる。

このとき、アンモニアの解離を促進するためには解離を主導するプラズマ中の電子の生成が欠かせないが、一方で生成されたヒドラジンを分解してしまうことはできるだけ避けたい。一般に化学反応ではこれらの密度の間の関係が速度反応定数により平衡状態となるが、ここでは、大気圧プラズマの周波数、大気圧プラズマサイズ(数100マイクロm~数10cm)とガスの流速の関係の制御、プラズマ構造を円筒状(1次元)・層状(2次元)等で選択し気流断面形状を最適化、という3つの項目に着目して検討を進め、最適化された非平衡状態を作り出す。このように反応領域の時空間構造を精緻に制御できるのは、大気圧プラズマならではの特徴である。そして、プラズマ中で解離状態のモニタリングに発光分光測定を、生成されたヒドラジン密度の測定に紫外吸収分光法を適用する。

そして、生成したヒドラジンによる還元反応により得られる銀のパターンについての機能性評価を行う。具体的には、導電率測定、赤外光から紫外光の透過スペクトルから得られる透明性と構造起因の磁場・電場共鳴特性(メタマテリアル特性)、走査型電子顕微鏡と元素組成分析による構造特性、さらに、ボックスカウンティング法によるフラクタル次元である。

次のステップとして、最適化されたヒドラジン生成条件において、生成部の下流域で活性分子の空間輸送を制御することを件t濃刷る。基板表面にフィルター状の構造を設置し、穴配置・形状を変化させて、銀のパターン形成の規則性を見出す。そして、例えば極めて疎なネットワーク構造ながら構造全体で導電性が保たれる状態(いわば、“分枝”が少なく、かつ長く伸びて隣接構造と接続するような構造)や、あるいは導電性が一定に保たれながら熱伝導性が可変となるパターン、あるいはメタマテリアルとしての周期構造性の確保といった、制御下での高機能性実現を目指す。

そして、制御された各種のパターンについて、電気特性・透過特性・元素組成・パターン特性を把握する。特に、パターン特性と空間輸送制御の関連性について詳細に調べ、上

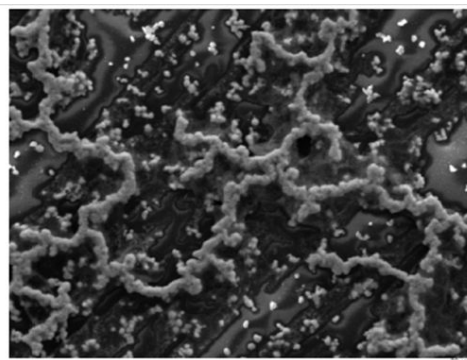
記の空間輸送制御の手法の有用性を考察する。そして、各種のパターン構造について、数値計算を援用して、その機構解明を行う。ここで、空間輸送制御の観点で金属粒子の供給源を内部境界条件として設定して、実験で得られるパターン制御との比較を行う。このようにして、パターンの制御性の機構解明のみならず、どのように自己組織化的形成がなされ、どこまで制御可能であるかの理論的枠組みを構築する。

#### 4. 研究成果

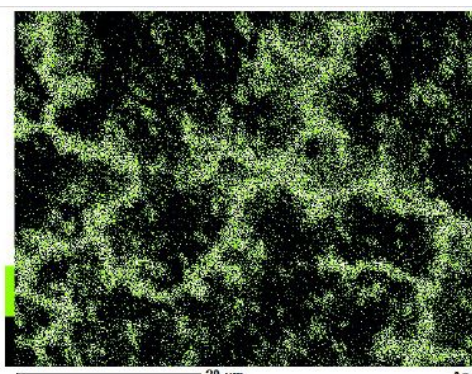
まず、実際にヒドラジンが生成されているかどうかを確認するため、文献で知られている紫外光域でのヒドラジンの吸収断面積データと、実験的な吸収スペクトルを比較した。すると、両者は良い一致を見て、吸収スペクトルからのヒドラジン密度の同定が可能であることがわかった(約  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )。さらに、ヒドラジンの生成効率を最適化するため、大気圧プラズマ部分のパラメータ(プラズマ部の総延長の長さ、プラズマの断面)の依存性を調べたところ、プラズマの長さは約 10 cm で飽和傾向が現れ、それに断面としては 1.5 mm の内径のガラス管が最適であった。この断面サイズは、プラズマ部がフィラメント状になっていて、その断面サイズよりやや大きなところに相当すると考えている。

そして、大気圧プラズマの下流部、そして吸収分光測定を行った部分とほぼ同等のところに、 $\text{AgNO}_3$  溶液 50  $\mu\text{L}$  をガラスおよびシリコン基板上に設置して、30 分間還元処理を行った。すると、 $\text{AgNO}_3$  溶液の濃度とプラズマ生成用の電源周波数を変えることで、種々の密度のフラクタル状 Ag ナノネットワークが観測された。このサンプルについて、まず導電率測定を四探針法により行ったところ、ある導電性から絶縁性までの広い抵抗値を示した。これは、フラクタル状ネットワークがちょうどパーコレーション現象の閾値に当たる状態にあると推定できる。透過率は数 10% と少し悪いが、今後の検討次第で透明導電膜応用が可能であると思われる。なお、ボックスカウンティング法で見積もったフラクタル次元は、1.6-1.9 程度であった。このような構造は、数値計算モデルに拡散律速凝集(DLA)効果を含めることで、実験結果と良く一致する状態で再現された。

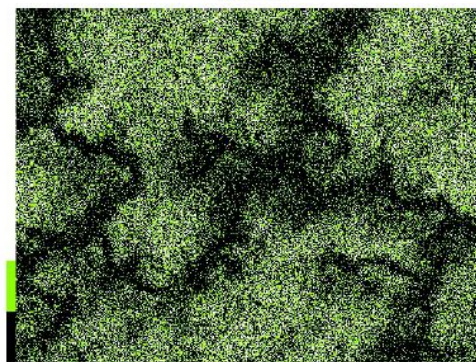
また、このような Ag のフラクタル状構造についての光学特性を、分光光度測定(可視広域)・吸収分光測定(近赤外域)・フーリエ変換赤外分光(FT-IR)測定(中赤外域)を行った。このとき、比較用のサンプルとして、Ag ナノ粒子のアイランド状構造と、 $\text{AgNO}_3$  溶質を用いた。可視光域と近赤外域にはそれほど特徴が見られなかったが、FT-IR 測定において、波長域として 8000-12000 nm において、他のサンプルには見られない透過率の減少



(a) Image



(b) Ag



(c) Si

図1. 形成されたフラクタル状 Ag ナノネットワーク。(a) 走査型電子顕微鏡像。(b) エネルギー分散型 X 線分光による元素マッピング (Ag)。(c) 同 (Si)。

箇所が複数観察された。フラクタル状構造であるので、スケールフリー性からどの周波数帯で特徴が出てもおかしくは無いが、特に 20-30 nm のオーダの“幹”に当たる部分の特徴が現れたのではないかと考えている。いずれにせよ、 $\text{AgNO}_3$  や N-H 等の微視的構造由来のスペクトルとは明らかに異なる結果が得られており、自己組織化的なフラクタル形状により、光領域のメタマテリアル特性を出せる可能性が出てきた。

以上は基板上的  $\text{AgNO}_3$  溶液に対して、そのまま還元処理を施した結果であったが、次に溶液に溶解したヒドラジンの効果を空間制

御するために、直径 50・100・200  $\mu\text{m}$  のジルコニア粒子を予め溶液部に整列させて投入し、パターン形成の様子の変化を調べた。すると、予想通り、基板上的パターン形成は、粒子間の隙間の部分に限られ、そして同様に 8000-12000 nm 域での吸収が観測された。この部分の信号強度の増大等の効果を狙ったが、その効果は見られなかった。一方で、処理後ジルコニア粒子を取り除いたところ、直径数 10  $\mu\text{m}$  のリング状の Ag パターンが形成された。これは、赤外光域ではなく、テラヘルツ波領域での特性を示すサイズと考えられ、現状で診断手段が無いので確定はできていないが、赤外光域とテラヘルツ波域の両方で同時に特性を示すようなマルチ周波数メタマテリアルの作製手段に発展しうることがわかる。

さらに、特筆すべきは、固体デバイスに対する還元処理効果の応用である。これまで述べてきた内容は、液相からの金属イオンの析出とその構造形成であったが、我々は抵抗変化材料と呼ばれる金属酸化物層の厚み等で抵抗値が変化する材料（ここでは PCMO 薄膜を取り上げた）の表面処理を、生成したヒドラジンで行った。すると、ヒドラジン処理の時間が延びると、抵抗変化の閾値電圧が低電圧化することがわかった。これは、通常形成されてしまう酸化物層の厚みを、後処理としてより薄く制御することができたためと考えられる。このように、大気圧プラズマで生成したヒドラジンによる還元処理は、種々の応用可能性があることを示すことができた。

以上の成果について国際的な評価をいただき、2015 年 7 月にベルギーで開催される ISPC22（第 22 回国際プラズマ化学シンポジウム、プラズマ化学に関する最も権威ある国際会議）に招待いただき、発表することが決まっている。成果全体について、その国際会議の特集号（学術雑誌 *Plasma Processes and Polymers*）に投稿済みである。

## 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 3 件)

K. Urabe, Y. Hiraoka and O. Sakai, "Hydrazine generation for reduction process using small-scale plasmas in argon/ammonia mixed gas flow," *Plasma Sources Science and Technology*, 査読有, vol. 22, 2013, pp. 032003-1-4, doi:10.1088/0963-0252/22/3/032003

K. Urabe and O. Sakai, "Multi-heterodyne interference spectroscopy using probing optical frequency comb and reference

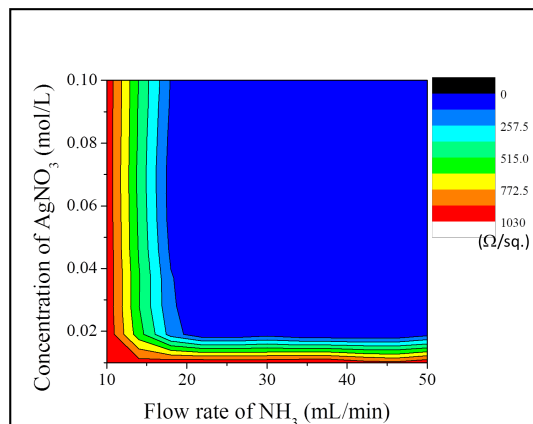


図2. 生成された Ag 構造のシート抵抗の二次元マップ。横軸がプラズマ生成部に占めるアンモニアの流量（アルゴン希釈後 2 L/min）、縦軸が硝酸銀水溶液内の硝酸銀濃度。

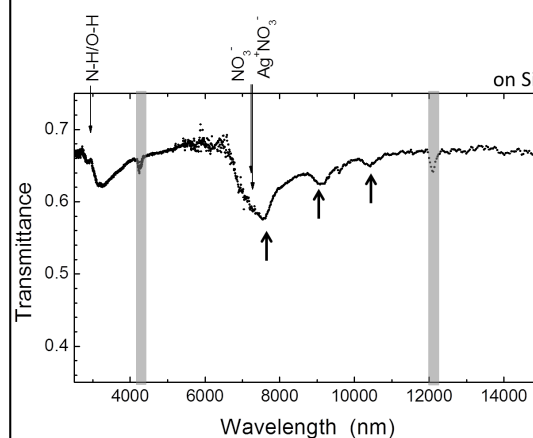


図3. FT-IR 測定による、作製サンプルの中赤外光域の透過特性。矢印部が化学組成から推定できない特異な吸収スペクトル。

single-frequency laser," *Physical Review A*, 査読有, vol. 88, 2013, pp. 023856-1-5, DOI: 10.1103/PhysRevA.88.023856

M. Yamada, O. Sakai and T. Nakamura, "Spectroscopic ellipsometry analysis of perovskite manganite films for resistance switching devices," *Thin Solid Films*, 査読有, vol. 571, 2014, pp. 597-600, doi:10.1016/j.tsf.2013.11.145

〔学会発表〕(計 4 件)

O. Sakai, Y. Hiraoka and K. Urabe, "Absolute density measurement of active molecules generated in atmospheric-pressure plasmas," *Ninth Asian-European International Conference*

on *Plasma Surface Engineering* (August 25-30, 2013, Jeju, Korea), 招待講演

O. Sakai, N. Kihara, Y. Nishio and Y. Hiraoka, "Formation of functional metallic patterns in downflow of argon-ammonia microplasmas at atmospheric pressure," *The 41th IEEE International Conference on Plasma Science and the 20th International Conference on High-Power Particle Beams* (May 25-29, 2014, Washington, U.S.A.)

N. Kihara, E. Blanquet and O. Sakai, "Self-assembled Ag nano-patterns forming in downflow of ammonia-Ar atmospheric pressure microplasmas," *67th Annual Gaseous Electronics Conference* (November 2-7, 2014, Raleigh, U.S.A.)

O. Sakai, Y. Hiraoka, N. Kihara, E. Blanquet and K. Urabe, "Microdischarges: a chemical process and particle density diagnostics," *22nd International Symposium on Plasma Chemistry* (July 5-10, 2015, Antwerp, Belgium), 招待講演

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

(該当無し)

取得状況(計 0 件)

(該当無し)

〔その他〕

ホームページ：滋賀県立大学工学部電子システム工学科 ネットワーク情報工学分野  
<http://www.e.usp.ac.jp/sakai.o/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 道 (SAKAI, Osamu)  
滋賀県立大学・工学部・教授  
研究者番号：3 0 3 6 2 4 4 5

### (2) 研究分担者

(該当無し)

### (3) 連携研究者

(該当無し)