

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630371

研究課題名（和文）大気中における非平衡プラズマ超音速CVD成膜プロセスの開発

研究課題名（英文）Development of Non-equilibrium Plasma CVD deposition in Ambient Air

研究代表者

渡邊 誠（Watanabe, Makoto）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：00391219

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）：本研究では、大気中での非平衡プラズマCVDによる機能性酸化物薄膜プロセスのさらなる発展を目的とし、そのための基礎的な検討を行った。具体的には、異なる形状のプラズマヘッドの利用によるガス流の流れや速度を変化させ、その薄膜特性への影響を調査した。また、プラズマガスとしてアルゴンを用いることによる薄膜プロセスへの影響について検討した。また、ガス流の速度について、より高速化を可能とするために複雑な形状を有する金属ノズル作成のための基礎的な検討を行った。それぞれの要素について検討し、プロセスへの影響および薄膜特性への影響について新たな知見を得ることが出来た。

研究成果の概要（英文）：Atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition is an emerging large-scale and cost-effective deposition technique, which utilizes cold plasma in glow discharge state for deposition. In this work, the effects of the plasma source morphology and gas flow onto a substrate were investigated for the different plasma gases of helium and argon. Also, the laser additive manufacturing method was investigated to design and fabricate a complex shape nozzle. It has been revealed that the various processing parameters such as plasma power, distance, plasma gas flow, and precursor delivery gas flow had the significant effects on the deposition rate and quality of the deposited films.

研究分野：コーティング

キーワード：プラズマCVD 薄膜 成膜プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

透明導電性薄膜など機能性酸化物を、低温プロセス、大面積、かつ低コストにて、プラスチック基板上に成膜するプロセス技術の発展が求められている。現在は、マグネトロンスパッタリングや、アトミックレイヤーデポジション(Atomic Layer Deposition, ALD)、プラズマ化学気相合成法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) などが利用されている。しかし、いずれも、チャンバー内での製法となっていることから、大面積基板や建物壁への適用には制限があり、またコストと製作時間がかかるなどの課題がある。

これに対し、近年、ヘリウム雰囲気ではあるが大気圧中で非平衡プラズマを利用する CVD プロセスが開発されてきた [1]。提案者らは、さらに一歩進め、大気 (空気) 中での非平衡プラズマを利用した CVD 成膜プロセスについての研究を行ってきた。図 1 は大気プラズマ装置をもちいて、異なるプラズマ出力およびプラズマガス流量により、基材温度を測定したものである [2]。このような非平衡プラズマでは、基材への入熱が非常に小さく、もちろん条件によるが、基材としてプラスチック材料を利用することも十分可能であることが理解できる。

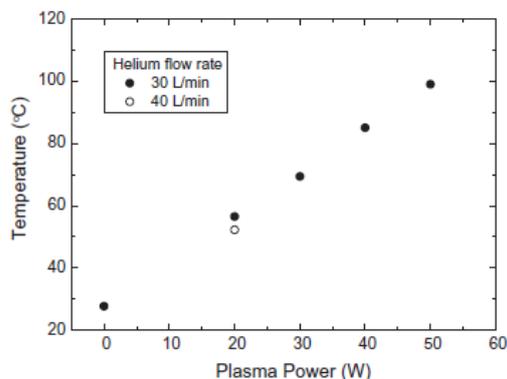


図 1. 大気プラズマ CVD におけるプラズマ条件が基材温度へ与える影響 [2].

このような低温プラズマを利用して、これまでに、98%以上の高透明度を有する亜鉛酸化物(ZnO)薄膜などをプラスチック基板上に成膜することに成功している[2,3]。しかし、制御されたチャンバー内で得られる薄膜が(002)面方向の緻密な柱状組織となるのに対し、大気プラズマ CVD では、図 2 に示すようなドーム状かつポーラスな組織となり、低効率で  $10^{1-2}$  Ohm cm などと十分な性能が出ていない状況であった。CVD における組織形成は、活性種のフラックスと表面での拡散現象、反応ガスの密度 (分圧) により支配されていると考えられることから、これら成膜過程の理解に基づいたさらなるプロセス

の発展が必要である。

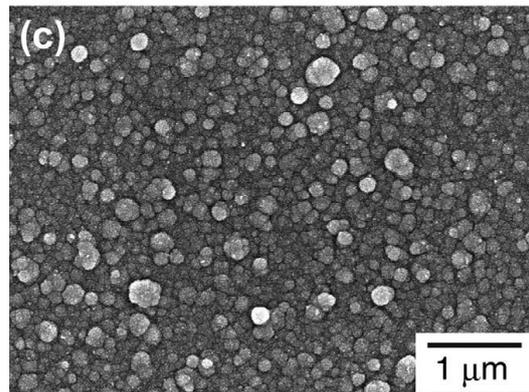


図 2. 大気中での非平衡プラズマ CVD で得られた酸化亜鉛膜の表面組織 [2].

また、これまでの研究ではヘリウムをプラズマガスとして利用してきたが、米国シェールガス革命により、これまで天然ガス採掘時の随伴品として生産されてきたヘリウムの供給量が減少し、価格の大幅な高騰や供給不足という事態が起こった。このような観点からも、より安価なプラズマガスの利用により、緻密な薄膜を成膜できるプロセスへの発展も期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、大気中での非平衡プラズマ CVD による機能性酸化物薄膜プロセスのさらなる発展を目的とした。具体的には、異なる形状のプラズマヘッドを利用することで、活性種を基材へ吹き付けるガス流の流れや速度を変化させ、その薄膜特性への影響を調査した。また、プラズマガスとしてアルゴンを用いることによる薄膜特性への影響について調べた。また、ガス流の速度について、より高速化を可能とするために複雑な形状を有する金属ノズル作成のための基礎的な検討を行った。

### 3. 研究の方法

非平衡プラズマ源として、SurfX Technologies 社の Atomflo System (Atomflo 500D) を利用した。プラズマヘッドとして、従来利用していた直径 25 mm の円柱形状装置ではなく、ライン型のヘッドを適用した。図 3 に、プラズマ源、およびプレカーサー供給部について、概略図を示す。また、図 4 には、プラズマヘッドおよび装置全体の写真を示す。プラズマガスとして、ヘリウムガスまたは、アルゴンガスを用い、両者の比較を行った。プレカーサーを封入したバブラーへ、ヘリウムガスを導入することで、プレカーサーを気化させた後、ヘリウムにより希釈し、プ

ラズマヘッドへ供給した。プラズマガス流速として、20 ~ 40 L/min、プラズマパワーとして 60 ~ 150 W を適用した。プラズマヘッドと基材間の距離は、1.0 mm とした。基材にはシリコン、アクリルおよびポリカーボネートを用いて、SiO<sub>2</sub> および ZnO の成膜を行った。一方で、複雑なプラズマノズル形状を可能とするために、レーザを用いた積層造形装置を用いて金属造形技術について基礎的な検討を行った。材料として、耐食性、耐熱性に優れたチタン合金を用いた。

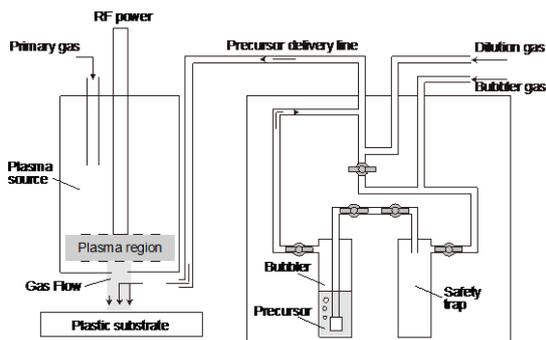


図 3. 大気中での非平衡プラズマ CVD 装置概略図.

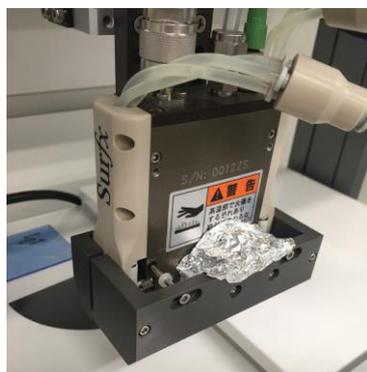


図 4. プラズマヘッド (上) および大気プラズマ CVD システムの写真 (下)

#### 4. 研究成果

ライン型プラズマヘッドを用いて、成膜条件の調査を行い、従来の円柱型ヘッドと同様に酸化物薄膜を、大気中非平衡プラズマにより成膜することが出来た。図 5 に、プレカーサーとして、テトラメチルシクロテトラシロキサン (Tetramethylcyclotetrasiloxane, TMCTS) を用いて、成膜した薄膜の元素分析結果を示す (エネルギー分散型 X 線分光装置、EDS)。得られた薄膜は、Si、O、C からなり、薄膜中の炭素含有量として、EDS での分析精度では、20~30 (mol%) であった。図 6 には、

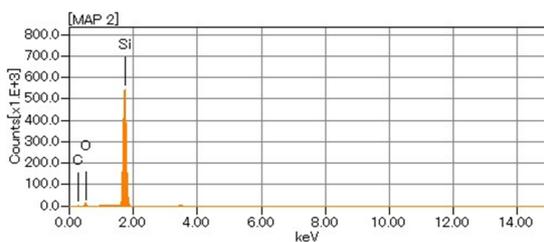


図 5. テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS) を用いて得られたシリカ膜の元素分析結果.



図 6. シリカ膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像.

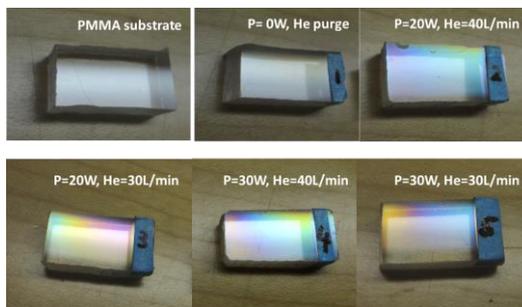


図 7. PMMA 基材上に異なるプラズマ条件で成膜を行ったサンプルの比較.

シリカ膜表面の組織写真 (二次電子像、走査

型電子顕微鏡)を示すが、非常に滑らかな組織を得ることが出来ている。また、プラズマガス流の流れが変化させることにより、成膜効率は大きく影響を受けることが明らかとなった。図7には、プラズマ出力とヘリウムガス流量を変化させて、PMMA 基材に成膜したサンプルの写真を示す。透明度の高い薄膜を大気プラズマにより得ることが出来ること分かる。プラズマ条件の違いにより、成膜効率などの変化が認められた。

また、プラズマヘッドのスキャンパターンについても、均質な膜厚を得るために検討を行った。膜厚については、接触型表面形状測定装置により評価を行った。さらに、プラズマガスをヘリウムから、アルゴンに変化させ、SiO<sub>2</sub>の成膜を行い、安定なプラズマを得られる状態であれば、成膜可能なことが明らかとなった。薄膜組織内の炭素濃度や構造への影響については、今後詳細な調査を進める必要がある。

より精細なガス流の制御を可能とするために、積層造形プロセスによる金属造形技術の検討を行い、レーザエネルギー密度が、造形体の気孔率および特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。～100 μm 程度の加工精度を得ることが出来ること明らかとなった。

#### <引用文献>

[1] D. Merche, N. Vandencastele, F. Reniers, Atmospheric plasmas for thin film deposition: a critical review, Thin Solid Films, 520 (2012), p. 4219-4236.

[2] M. Watanabe, L. Cui, R. H. Dauskardt, Atmospheric plasma deposition of transparent semiconducting ZnO films on plastics in ambient air, Organic Electronics, 15 (2014), p. 775-784.

[3] S. Dong, M. Watanabe, R. H. Dauskardt, Conductive Transparent TiNx/TiO<sub>2</sub> Hybrid Films Deposited on Plastics in Air Using Atmospheric Plasma Processing, Advanced Functional Materials, 24 (2014), p. 3075-3081.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 4件)

- ① 宮崎史帆、草野正大、岸本哲、渡邊誠、湯本敦史、レーザ積層造形における Ti - 6Al - 4V 試料の評価と温度モニタリ

ング、粉体粉末冶金協会 第 119 回公演大会、2017 年 5 月 31 日～6 月 1 日、早稲田大学国際会議場。

- ② 草野正大、宮崎史帆、渡邊誠、岸本哲、湯本敦史、Ti - 6Al - 4V 試料のレーザ積層造形温度の有限要素解析、粉体粉末冶金協会 第 119 回公演大会、2017 年 5 月 31 日～6 月 1 日、早稲田大学国際会議場。
- ③ 宮崎史帆、草野正大、岸本哲、渡邊誠、湯本敦史、Ti-6Al-4V を用いたレーザ積層造形材の微細組織と機械的性質に及ぼす熱処理効果、日本金属学会 第 160 回春期講演大会、機械材料・材料加工技術講演会、2017 年 3 月 15～17 日、首都大学東京南大沢キャンパス。
- ④ 草野正大、宮崎史帆、渡邊誠、岸本哲、湯本敦史、レーザ積層造形法による Ti-6Al-4V 合金の微細組織および機械的性質、日本機械学会 第 24 機械材料・材料加工技術講演会、2016 年 11 月 25～26 日、早稲田大学国際会議場。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕(計 0件)

○出願状況

○取得状況

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/research/group/integrated-smart-materials/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 誠 (MAKOTO WATANABE)

物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：00391219

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし