

機関番号：16301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360335

研究課題名 (和文) 固体表面と液中プラズマ泡の相互作用に関する研究

研究課題名 (英文) Interaction between Bubble and Substrate by In-Liquid Plasma CVD Process

研究代表者

豊田 洋通 (TOYOTA HIROMICHI)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00217572

研究成果の概要 (和文)：液中プラズマ化学蒸着法における膜形成の原理を、基板と液中プラズマ泡の相互作用をハイスピードカメラで観察することによって解明し、均質な膜形成のための条件を提示した。ダイヤモンドや、炭化珪素、窒化アルミニウムなどの化合物半導体を液中プラズマを用いて成膜するための化学反応の制御原理を解明した。液中プラズマ中では大きい電気陰性度の原子と小さいイオン化エネルギーの原子が優先的に化学反応することがわかった。

研究成果の概要 (英文)：The film formation mechanism of in-liquid plasma CVD method is clarified by analyzing the high-speed camera photographs of the bubbles surrounding in-liquid plasma. The experimental condition for the uniform film formation is shown. The control method of the chemical reaction for synthesizing a compound semiconductor like diamond, silicon carbide and aluminum nitride is proved. The chemical reaction between the atom that has the highest electronegativity and the atom that has the lowest ionization energy occurs with first priority.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	12,600,000	3,780,000	16,380,000

研究代表者の研究分野：特殊加工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：薄膜プロセス, 液中プラズマ

1. 研究開始当初の背景

液中プラズマは、液体中の泡の中でプラズマを起こすため、気液界面から急速に材料が供給され、プラズマ粒子（特に中性粒子とイオン）の温度が低くなることがわかっている。これは、気体中でアークプラズマが発生する条件で、液体中ではグロープラズマを発生できることを意味している。さらに、液泡（気液界面）を通して液体が処理表面に供給されるため、処理表面の冷却性能にも優れている。

そのため、大気圧下においても、通常サイズ（10mm以上）のグロープラズマを発生させることができ、紙やプラスチックなどの高温に弱い材料表面を数千℃もあるプラズマで処理することが可能である。

このように、液中プラズマは、従来の膜形成プロセスに使用すれば、非常に良い結果が得られると考えられるが、泡（気液界面）中にプラズマが存在するという二重構造を持つため、膜形成プロセスに適用するためには、

泡と基材表面の化学的相互作用すなわち濡れ性の問題を理論的に解明しなければ、プラスチックなどの熱に弱い絶縁性基板上に膜形成を行うことができないことがわかってきた。

2. 研究の目的

本研究においては、まず、各種原料液体中で発生する液中プラズマ泡と、CVD法を用いて膜形成しようとする基材との、化学的相互作用、すなわち濡れ性や化学反応性を解析し、その化学的相互作用と膜形成との物理化学的因果関係を調べる。具体的には、基板に液中プラズマを曝し、走査電子顕微鏡観察(SEM観察)、基材表面の元素分析(エネルギー分散型X線分析装置(EDS)を使用)を用いて、膜の表面組成と構造を実験的に明らかにする。濡れ性においては、使用する液体と基材の接触角を、接触角測定により明らかにしておく。たとえば、熱に弱く、表面硬度も低く、絶縁性の化学繊維にアルコール溶液中プラズマを曝し、その際、濡れ性をコントロールするための界面活性物質を溶液中に適量入れる。プラズマと基材表面間に適正な厚さの液膜が形成されると、その液膜の蒸発によって熱が逃がされ、硬質炭素膜が基材上に形成されるはずである。熱に弱く、硬度も低い、プラスチックや紙、繊維などの物質表面に硬質炭素膜や、セラミックス膜などを蒸着させて、硬質導電性潤滑繊維などの機能性材料を創造できると考えられる。

3. 研究の方法

(1) 接触角測定

接触角測定装置の概略図を図1に示す。本実験では、液滴法を用いた。実験手順としては、各溶液(メタノール：エタノール=9：1、シリコンオイル：エタノール=1：1)を注射器に入れ、エタノール超音波洗浄済みの各基板(PTFE、66-ナイロン)を台にセットする。一定量(2mm³)の液滴を基材上に落とし、照明ライトで液滴を鮮明に映し出し、光学顕微鏡で接触角を測定する。

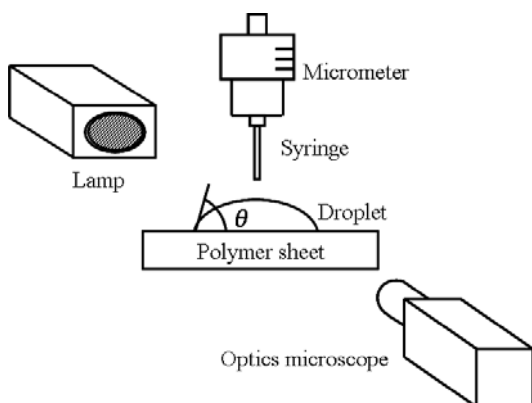


図1 接触角測定装置の概略図

(2) 成膜実験

成膜実験の概略図を図2に示す。液中プラズマ実験では、マイクロ波電源を用いて実験を行った。実験の手順としては、まず装置内に溶液(メタノール：エタノール=9：1、シリコンオイル：エタノール=1：1)を注入する。シリコンオイル混合液の場合は超音波ホーンを用いて攪拌する。基板(PTFE、66-ナイロン)を電極上部1.5~2mmにセットする。装置内の空気をアスピレーターで排気し、10kPa~20kPa程度に下げた後、電極下部から2.45GHzのマイクロ波電力を投入し、プラズマを発生させる。そして、基板表面に成膜を行う。シリコンオイルを用いた実験では、時間変化に対する被覆率と膜面積の変化をみるために成膜時間を1~6[min]の範囲で変化させて実験を行った。生成膜中のシリコンオイルを除去するため、EDS測定の前に基板をエタノール超音波洗浄及び真空加熱処理を行う。形成膜は、エネルギー分散型X線分光法(EDS)により形成元素比を測定し、形成膜状況は光学顕微鏡を用いて観察する。また、投入電力の違いが、プラズマ泡と基板の接触にどのような影響を与えるか観察するため、ハイスピードカメラを用いて観察を行った。室内で実験を行った際、蛍光灯の周波数が低く光が弱いためハイスピードカメラで気泡の形状を撮影することができない。それを改善するため、周波数が高く光の強いストロボライトを用いて実験を行う。

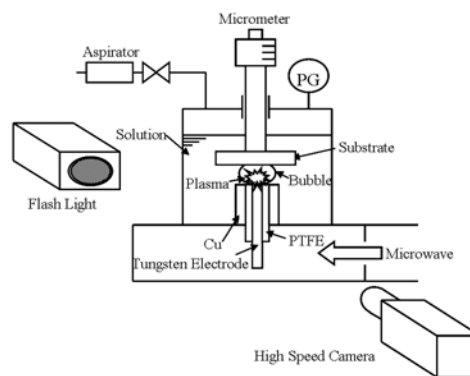


図2 成膜実験の概略図

(3) 被覆率測定方法

本研究では、形成膜を被覆率と、それから求められる膜面積で評価を行った。被覆率とは、ある物質表面(基板表面)が、被覆物(形成膜)によって覆われている割合である。EDS測定により形成膜の元素成分比を検出し被覆率を算出した。

被覆率の計算方法は、仮想的な薄膜と基板のそれぞれの成分比と実験で得られた成分比を比較し求める。まず、形成膜と基板のみの成分比を測定し、 α と $(1-\alpha)$ の割合で存在すると考える。成膜実験を行い基板上の形成

膜を低倍率(×50)で成分比測定を行う。これらを係数比較し被覆率を求める。膜面積は、被覆率からEDS測定範囲面積をかけることで求めることができる。まず、形成膜のみの元素成分比を測定する。

$$Si:C:O:F = x:y:z:0$$

$$x + y + z = 1 \quad (1)$$

次に、PTFE基板のみの成分比を測定する

$$Si:C:O:F = 0:k:0:l$$

$$k + l = 1 \quad (2)$$

膜が α 、基板が $(1-\alpha)$ の割合で存在するとして、元素比を求める。

$$Si:C:O:F = \alpha x : \alpha y + (1-\alpha)k : \alpha z : (1-\alpha)l \quad (3)$$

次に、各基板に対して成膜実験を行い、成分比を測定する。

$$Si:C:O:F = a:b:c:d$$

$$a + b + c + d = 1 \quad (4)$$

(3)式と(4)式を係数比較することで被覆率 α を求める。

膜面積は、求めた被覆率 α を用いて次式で算出する。

$$A = \alpha \times B \quad (5)$$

B:測定範囲面積(倍率が×50の場合73[mm²])

66-ナイロンの場合は含有元素を炭素Cと酸素Oとし、同様に求める。

(4) 化合物半導体 (SiC) 形成実験方法

これまで、化合物半導体の形成に関する研究では Bachmann C-H-O diagram を元で作成した Si-C-H-O diagram (図3) を用いて SiC 形成領域内の原料を選定し、電気陰性度が大きい物質とイオン化エネルギーが小さい物質が優先的に結合すると仮定し、化学反応経路と形成物の推定をしてきた。その推定から、実験の溶液としてはシリコンオイル

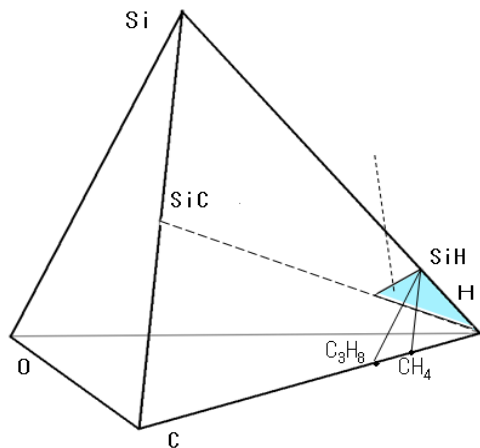


図3 Si-C-H-O diagram

(6CH₃SiO(SiO₂CH₃)_n)を基本として、炭素成分を補うためのエタノールを混合したものとn-ドデカンを混合したもので実験を行ってきた。これらの原料を用いると溶液内の原子はSi, C, O, Hになる。その場合の理論上の反応順位は、まずOとSiが反応しSiO₂が形成される。そのあと残ったSiとCが反応しSiCが形成される。SiCが形成された後はCとHが残り、Cは炭素系物質として形成され、Hにより水素ガスが発生する。実験結果は理論値と比べ、炭素系物質の量が少なかった。それは、実験後に溶液が黒く濁っていたことから、実際に形成された炭素成分は構造上もろく、膜に蒸着することなく溶液中に浮遊したと考えられる。その点を除いて理論通りの結果が得られている。しかし、すべての結果においてSiO₂が検出され結晶性の高いものは得られないことがわかった。その理由は溶液中の酸素が炭素よりも先に珪素と反応してしまうからである。酸素の除去には電気陰性度の値が珪素よりも小さなナトリウムやマグネシウムといった反応性のよい物質を添加する方法も考えられるが、危険であり、反応した後のナトリウムやマグネシウムの除去が課題となる。そこで、本研究では、ダイヤモンド膜の形成方法を確立し、その再現性を確認したうえで、その実験に少しずつSi原子を持つものを添加し、ダイヤモンド結晶の一部のC原子をSi原子に置き換えることでSiCをダイヤモンドの中に形成することを目指して実験を行う。

SiC薄膜の形成を目指す過程として、ダイヤモンド膜の形成実験を行っている。メタノールとエタノールの混合溶液(M:E=9:1)を装置に注入し、容器内圧力を60kPaにした後、投入電力と基板間距離を調節し、基板温度を600℃前後で青白いプラズマを保ち5分間成膜を行っている。図4に実験結果のSEM写真を示した。この写真から表面に結晶性のよいダイヤモンド膜が形成されている事がわかる。また、同条件で繰り返し実験を行った結果、再現性が得られた。

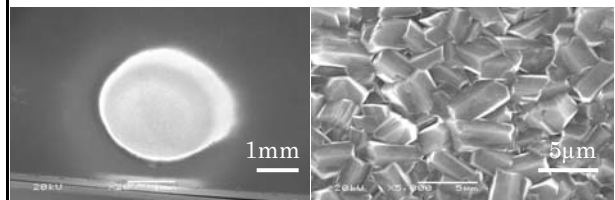


図4 ダイヤモンド形成実験のSEM写真

4. 研究成果

(1) 接触角の測定結果

接触角の測定結果を表1に示す。2種類の溶液(メタノール:エタノール=9:1, シリコン

オイル:エタノール=1:1)とも 66-ナイロンが小さい結果が得られた。よって濡れ性は、2種類の溶液ともに 66-ナイロンの方が良いといえる。

表 1 接触角測定結果

溶液種類	基板種類	接触角 θ [°]	測定誤 差± [°]
M:E=9:1	PTFE	37	3
M:E=9:1	66-nylon	0	-
Sioil:E=1:1	PTFE	24	3
Sioil:E=1:1	66-nylon	16	2

(2) 成膜実験結果

メタノール:エタノール=9:1の溶液を用いて PTFE, 66-ナイロン基板に成膜処理を行った光学顕微鏡写真を図 5-1, 5-2 に示す。



図 5-1 PTFE 図 5-2 66-ナイロン

メタノールとエタノールを使用すると形成膜元素が炭素 C のみであり, PTFE・66-ナイロンともに構成元素に炭素 C が含まれているため EDS 測定での被覆率算出が不可能であった。66-ナイロンの方が濡れ性は良かった。これは、66-ナイロンがポリアミド合成繊維であり, アミド結合(-CONH-)はアルコールに反応しやすい親水性の特性をもっているからである。一方, PTFE は炭素 C, フッ素 F で構成されており他の物質と反応しにくい特性をもっているからである。

シリコンオイル:エタノール=1:1の溶液を用いて PTFE, 66-ナイロン基板に時間を変化させて成膜処理を行い, EDS 測定結果から被覆率と膜面積を算出した(図 6-1, 6-2 に示す)。高倍率(×1000)での EDS 測定から PTFE, 66-ナイロンともに測定箇所での被覆率に違いがあり, 均一な膜形成がされていないことがわかる。しかし, PTFE の方が被覆率は高く成膜性が高いことが分かる。低倍率(×50)での EDS 測定より, PTFE では穏やかな右上りの傾向が見られるが, 66-ナイロンでは, ほぼ 0 に等しい水平傾向が見られる。

ハイスピードカメラによる気泡の挙動観察では, PTFE 基板に対して投入電力が 100W(図 7)と投入電力が 40W(図 8)の 2 種類で比較を行った。撮影画像は, 18ms 間のプラズマ泡の伸縮状況の様子を 2ms 間隔で示している。図 6, 7 の 10ms の画像は, 気泡が発生し

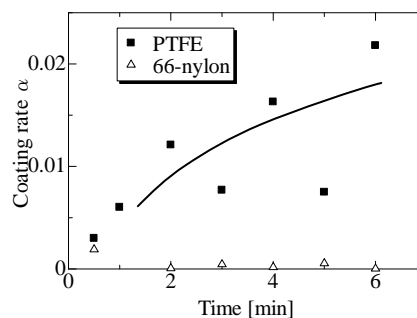


図 6-1 低倍率領域での膜の被覆率測定結果 (×50)

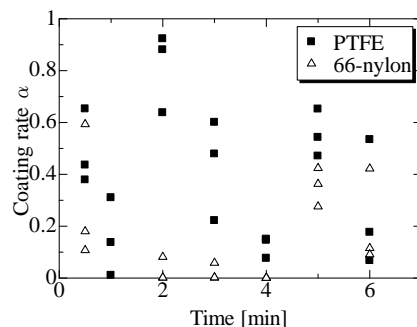


図 6-2 高倍率領域での膜の被覆率測定結果 (×1000)

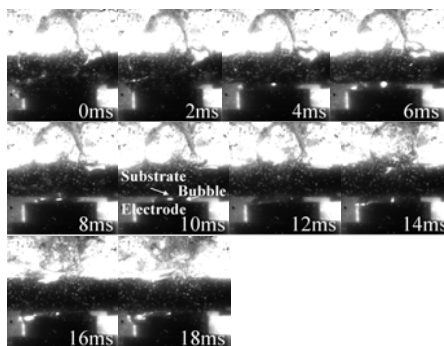


図 7 PTFE-100W におけるハイスピードカメラ撮影結果

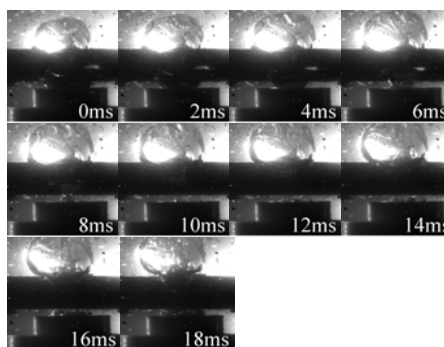


図 8 PTFE-40W におけるハイスピードカメラ撮影結果

た瞬間の箇所である。低電力(40W)の場合、気泡が発生し、次の気泡が発生する間に基板と気泡が接触しない時間が存在することがわかる。このことは、高温のプラズマが直接基板に当たっていないことを示し、溶液により基板が瞬間的に冷却されていることを示す。高電力(100W)の場合では、気泡の電極先端から離れていく周期が短く、連続的に気泡が発生し冷却効果が無い。そのため、基板のプラズマ熱損傷が激しく、溶けたと考えられる。

(1)(2)の結論として、液中プラズマCVDを均質に行うための条件は二つあり、一つは液体と基板の濡れ性が適度な値であること、つまり、プラズマ泡が基板に接触した際に、適度な液膜が形成されることである。接触角数値としては、 $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$ が適正である。もう一つの条件は、プラズマ泡の発生と消滅の周期に対する、プラズマと基板の接触時間と液膜による基板の冷却時間の割合を適正にすることである。プラズマの熱量を投入電力により調整し、さらに、プラズマと基板の間の距離も調整して、プラズマと基板の接触時間と液膜による基板の冷却時間の割合を1:1程度にする必要がある。

(3) 化合物半導体 (SiC) 形成実験結果

再現性良くダイヤモンド薄膜が得られる条件をベースに、Si原子を添加し実験を行う。添加物の選定においては、ダイヤモンド膜の形成実験で行った実験条件をできるだけ変えないで実験を行える材料が求められる。そこで、ダイヤモンド成膜の実験で用いた M:E=9:1 にシリコンオイル (TSF400) を 0.2%~0.8% 添加して実験を行っている。容器内圧力は 20kPa とした。これによって、成長速度が下がると考えられるため、実験時間を 15 分とした。蒸着物を SEM で観察した結果、蒸着物は非導電性であり、帯電して観察することができないことがわかった。そのため、蒸着物は顕微ラマン分光分析装置を用いて確認した。ラマン分光分析の測定結果を比較するため、図 5 にダイヤモンドのラマンスペクトルと β (3C)-SiC のラマンスペクトルを示す。図 9 からわかるようにダイヤモンドのラマンスペクトルの特徴として 1333 cm^{-1} にピーク

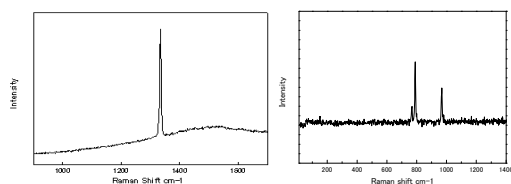


図 9 ダイヤモンドラマンスペクトル(左)
 β (3C)-SiC ラマンスペクトル(右)

が現れ、 β (3C)-SiC は 800 cm^{-1} と 950 cm^{-1} 付近にピークが現れる。これらの特徴を元に実験結果のラマン分光分析から膜質を評価する。

実験結果を以下の図 10 に示す。この結果では 1333 cm^{-1} にあるダイヤモンドのピークの他に、 600 cm^{-1} と 1500 cm^{-1} にピークが見られる。ダイヤモンドの他に β (3C)-SiC と異なる非導電性の酸化物が形成されたと考えられる。これらは、鋭いピークを示しており、結晶性の Si と C の化合物と考えられるが、詳細は検討が必要である。

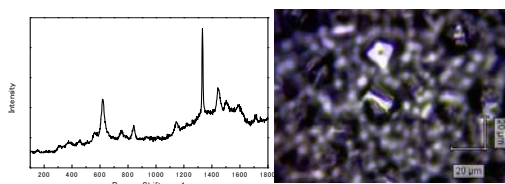


図 10 形成物のラマンスペクトルと光学顕微鏡写真

(4) 国内外における位置づけとインパクト

我々は、世界で初めて液中プラズマを定常的に発生することができ、米国応用物理学会誌 (APL) に掲載され、国内、外国特許の査定を受けた。このプラズマのポテンシャルは非常に大きい (例えば、従来の 100 倍以上の速度でダイヤモンドを化学蒸着達成) が、学術的には内外で我々以外、未だほとんど解明されていない。日本で生まれ、世界に先駆けた、高いポテンシャルを持つ、この液中プラズマと材料間の相互作用を物理化学的に解明することは、学術的にも産業的にも大きな意義を持つ急務である。

(5) 今後の展望

本科学研究費採択テーマの 3 年間の研究成果によって、これまではっきりとわかっていなかった液中プラズマ CVD の原理が解明された。これによって、今後、ダイヤモンドや、化合物半導体の高速形成および、低耐熱プラスチック基板への形成の基礎が得られたと考えられる。今後は、引き続き、研究を行っていき、ダイヤモンドおよび化合物半導体の産業応用に結びつけたいと考えている。

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 2 件)

① H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, Y. Takahashi, S. Okuda, Diamond synthesis by plasma chemical vapor deposition in liquid and gas, Diamond & Related Materials, 査読有り,

19, 2010, 418-422

② Yoshiyuki Takahashi, Hiromichi Toyota, S hinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, and Toru Inoue, A comparison of diamond growth rate using in-liquid and conventional plasma chemical vapor deposition methods, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 査読有り, 105, 2009, 113306-1-113306-4

〔学会発表〕（計 5 件）

① 豊田洋通, 飯坂康介, 野村信福, 向笠忍, 服部吉晃, 液中プラズマ化学蒸着におけるプラズマ泡と基板の相互作用, 日本機械学会中国四国支部・九州支部合同企画徳島講演会, 2010年10月16日, 徳島県徳島市

② H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Shimo, S. Okuda, A consideration of ternary C - H - O diagram for diamond deposition using microwave in - liquid and gas phase plasma, 21st European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 2010年9月6日, ハンガリー国ブダペスト市

③ Hiromichi Toyota, Shinfuku Nomura and Shinobu Mukasa, A synthesis method of compound semiconductors using in-liquid plasma, International Workshop on Plasmas with Liquids, 2010年3月23日, 愛媛県松山市

④ Hiromichi Toyota, Shinfuku Nomura and Shinobu Mukasa, A synthesis method of compound semiconductors using in-liquid plasma, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2009, 2009年11月7日, 山口県宇部市

⑤ H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, Y. Takahashi, S. Okuda, Diamond synthesis by plasma chemical vapor deposition in liquid and gas, 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 2009年9月7日, ギリシャ国アテネ市

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：液中プラズマ発生方法
発明者：豊田 洋通, 野村 信福 他
権利者：愛媛大学
種類：特許
番号：特願 2009-114083
出願年月日：2009年5月11日
国内外の別：国内

○取得状況（計 2 件）

名称：液中プラズマ反応装置, 液中プラズマによる反応方法および結晶合成方法

発明者：豊田 洋通, 野村 信福 他
権利者：愛媛大学
種類：特許
番号：特許第 4 5 6 0 6 0 6 号
取得年月日：2010年6月21日
国内外の別：国内

名称：多孔質膜およびその生成装置と生成方法

発明者：豊田 洋通, 野村 信福 他
権利者：愛媛大学
種類：特許
番号：特許第 4 3 7 0 3 7 8 号
取得年月日：2009年9月11日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/plasma/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊田 洋通 (TOYOTA HIROMICHI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：00217572

(2) 研究分担者

野村 信福 (NOMURA SHINFUKU)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20293957