

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：54502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04094

研究課題名(和文) 大気開放型低温プラズマの制御と高品質酸化亜鉛薄膜の非加熱形成技術の創成

研究課題名(英文) Development of non-thermal formation method for high-quality zinc oxide thin films using atmospheric pressure low temperature plasma

研究代表者

赤松 浩 (Akamatsu, Hiroshi)

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：10370008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：大気開放下で発生できる低温プラズマの反応エネルギーを利用し、非真空かつ非加熱で酸化亜鉛薄膜を形成できる技術として塗布プラズマ分解法(MOPD)を提案した。MOPD法のプラズマ源は、片側バリア方式の誘電体バリア放電(DBD)電極系だけでなく、平面状に均一なプラズマ照射が可能な三電極式DBD電極系を開発した。原料ガスにヘリウム、反応ガスに酸素を用いてプラズマを点灯すると、反応性の酸素原子の存在が認められた。酸化亜鉛液体前駆体水溶液をPETフィルム上にスピコートし乾燥させた。前駆体にMOPD処理した試料をXRDで評価すると、MOPD未処理の試料にはなかった酸化亜鉛に起因する回折ピークが認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本申請課題では、非真空かつ非加熱で酸化亜鉛薄膜を形成できる革新的技術として湿式プロセスを併用した塗布プラズマ分解(MOPD)法を提案した。助成期間において、DBD電極系を応用した大気開放型プラズマ源を開発し、PET上にコートした酸化亜鉛液体前駆体にMOPD処理したところ、酸化亜鉛に起因する回折ピークが認められた。このことから、MOPD法は従来の塗布熱分解法では困難であったフレキシブル基板上への非加熱での氧化物薄膜形成技術となりうる可能性を秘めており、また真空機器を必要としないため、機能性薄膜の低コスト大量生産が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, a method for synthesis of zinc oxide thin film without vacuum device and thermal process has been developed. The method called by metal organic plasma decomposition (MOPD) utilizes an energy of plasma chemical reaction instead of thermal energy for formation of oxide film. An atmospheric pressure plasma source with dielectric barrier discharge electrode system has been prepared for the MOPD. In addition, a tri-electrodes DBD plasma source has been experimentally developed in order to form 2 dimensionally uniform plasma. In the case of helium gas with oxygen gas, atmospheric pressure plasma had atomic oxygen as a chemically reactive species. A precursor liquid has been spin-coated on a PET film and dried. The precursor specimen has been processed by the MOPD method. XRD analysis indicated that zinc oxide film is synthesized on the PET film by the MOPD process.

研究分野：高電圧工学

キーワード：大気開放型低温プラズマ 酸化亜鉛薄膜 塗布プラズマ分解法 酸素ラジカル 酢酸亜鉛 誘電体バリア放電

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛(ZnO)は、ワイドギャップをもつ直接遷移型半導体として優れた性能をもっている。また、埋蔵量が豊富で毒性がないという観点から、近年ではインジウムスズ酸化物に代わる安価な透明導電性膜としても注目を集め、これを大面積で高速成膜できるコストメリットの良好な成膜方法が模索されている。

酸化物薄膜を製造する方法のひとつに、有機金属塗布熱分解(Metal Organic Decomposition: MOD)法がある。これは、基板に塗布した有機金属溶液を乾燥させて前駆体試料を作製し、数 100°C で焼成して成膜するものである。MOD 法の長所は、非真空プロセスのため設置・ランニングコストが安く、またウェットプロセスであるため大面積の膜を高速で生成できる点である。いっぽうこの方法の問題点は、前駆体の結晶成長に熱エネルギーの付与が不可避のため、フレキシブルフィルム等の熱に弱い基板には適用不可能なことである。したがって、ZnO 透明導電薄膜のフィルムへの量産化には、熱に代わる低温の結晶成長エネルギー源の創出が重要である。

### 2. 研究の目的

本研究は液相成長法をベースとし、非真空・非加熱で ZnO 膜を形成できる新技術として大気圧低温プラズマを応用する。ウェットプロセスにおいて高品質結晶膜の形成には数 100°C レベルの加熱工程が不可避であるため、耐熱性の低いフィルムへは不適であった。そこで、近年注目されている大気圧低温プラズマの「低温での高エネルギー反応場」を利用し、非加熱での ZnO 膜形成が実現できる塗布プラズマ分解(Metal Organic Plasma Decomposition: MOPD)法を確立することが目的である。具体的には以下のことを明らかにする。

- ① 大気圧低温プラズマの安定な形成と結晶成長を担う酸素ラジカルの最適制御法の確立
- ② 提案法における ZnO 膜の形成
- ③ 提案法に用いる大気開放型プラズマ源の検討

### 3. 研究の方法

#### (1) 面型大気圧プラズマ源の開発

MOPD 法に用いる大気開放型低温プラズマ源には、二次元的に様なプラズマが必要である。そこで、図 1 のような片側バリア方式の平行平板型誘電体バリア放電電極系を試作した。誘電体材料として酸化アルミニウム平板 (50 mm×50 mm×1 mm) を使用し、その上側に高電圧電極としてアルミニウムテープを接着した。これを 3D プリンタで製造した平板下面に配置した。なお、3D プリンタの造形物はプラズマ原料ガスの排出口として利用している。対向電極(接地電極)はアルミニウム平板である。誘電体板と接地電極の間隔は 1 mm とした。

高電圧電極には、交流高電圧電源 (LHV-13AC, Logy) を接続した。電極間に印加した電圧は高電圧プローブ (HV-P30, Iwatsu) を介してオシロスコープ (TDS2024C, Tektronix) で記録した。また、放電にともなう電流は電流プローブ (A621, Tektronix) を介してオシロスコープに記録した。

プラズマ原料ガスにはヘリウムあるいはアルゴンを流量計で調節して導入した。さらに、反応性ガスとして酸素を混合した。プラズマ中の反応種は、発光プロファイルから評価した。発光プロファイルは、図 2 に示すように二次元分布を評価した。

#### (2) ZnO の成膜実験

酸化亜鉛を形成するための液体前駆体溶液は、酢酸亜鉛水溶液にアンモニア水を滴下して作製した。図 3 に示すように、成膜基板として 15 mm×15 mm の PET フィルムを用いた。PET フィルムに前駆体溶液を滴下してス

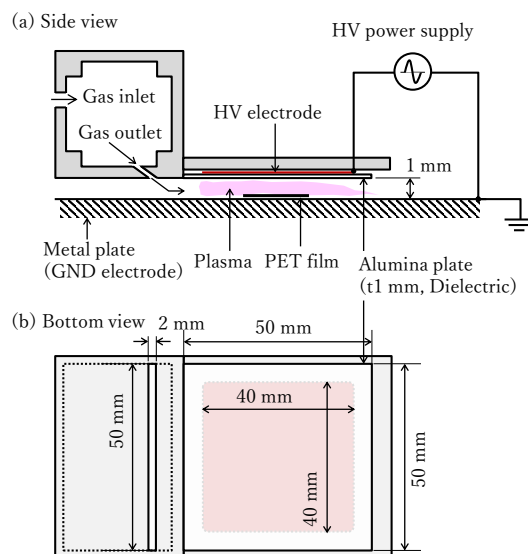


図 1 大気開放型低温プラズマ源の概略

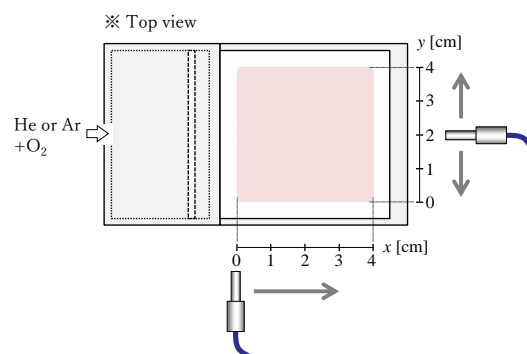


図 2 プラズマの発光プロファイルの評価

ピンコートし、乾燥させることで前駆体試料とした。この前駆体試料を MOPD 処理した。成膜試料の結晶構造は、X 線回折によって評価した。なお、分析に利用できる X 線回折装置が薄膜専用ではないため、回折曲線を明確に確認するため、前駆体溶液塗布、2 分間の MOPD 処理を 7 回繰り返して成膜試料とした。

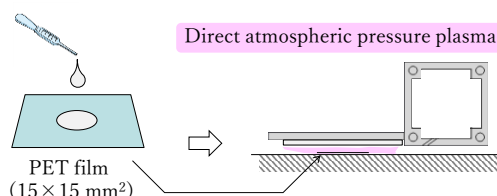


図 3 MOPD 処理

### (3) プラズマ源の改良

実験 (1) および (2) で用いた MOPD 用の大気開放型低温プラズマ源は、誘電体バリア放電内に成膜試料を配置している。この場合、荷電粒子の衝突による膜の損傷が問題になると考えた。そのため、誘電体バリア放電の電界が直接作用しないプラズマ源を検討した。図 4 に、三電極方式の誘電体バリア放電電極を示す。三電極方式プラズマ源は、プラズマで気流を制御するプラズマアクチュエータ分野において用いられている方法である。接地電極をポリイミドテープで完全にカバーし、左右対称で高電圧電極 HV1 および HV2 を配置した。

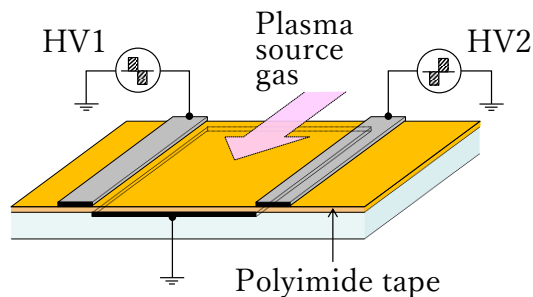


図 4 三電極型誘電体バリア放電プラズマ源

高電圧電源 HV1 および HV2 は、それぞれの電圧波形を半周期位相をずらしている。これによって、はじめの半周期では左側、次の半周期では右側でプラズマが点灯し、時間平均すると接地電極上に平面上のプラズマが点灯することが期待できる。本実験では、プラズマ原料ガスとしてヘリウムを用いた場合のプラズマの様子を観察した。

図 5 および図 6 に、プラズマ原料ガスをヘリウムおよびアルゴンとし、酸素ガスを混合したときのプラズマの発光プロファイルを示す。発光プロファイルから、混合する酸素ガスの比率が増

## 4. 研究成果

### (1) 面型大気圧プラズマ源の評価

図 5 および図 6 に、プラズマ原料ガスをヘリウムおよびアルゴンとし、酸素ガスを混合したときのプラズマの発光プロファイルを示す。発光プロファイルから、混合する酸素ガスの比率が増

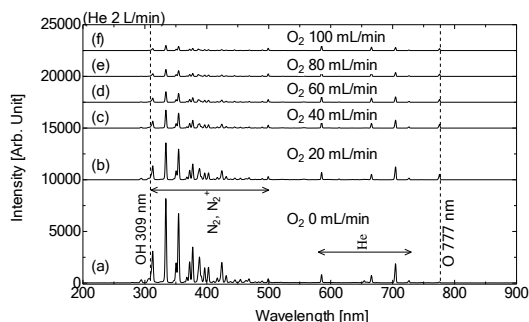


図 5 OES プロファイル (He)

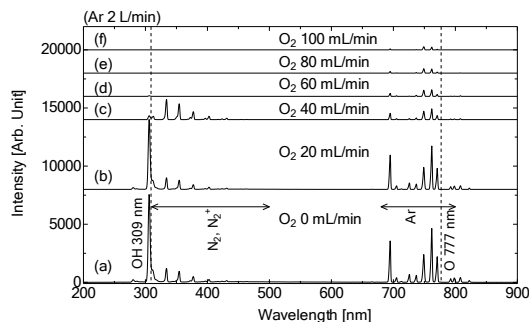


図 6 OES プロファイル (Ar)

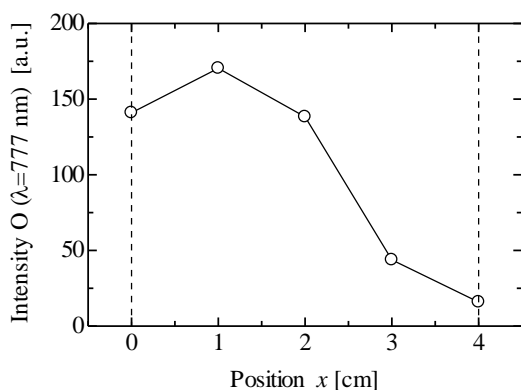


図 7 酸素原子の発光 (x 方向)

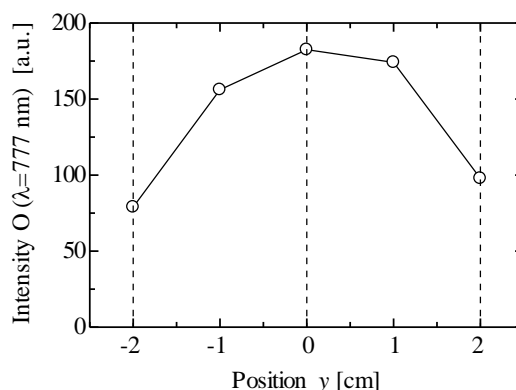


図 8 酸素原子の発光 (y 方向)

大するとプラズマの発光が弱くなっている。これは、酸素が電気負性気体であるため、酸素の割合が増大すると放電が消灯傾向になるためである。ヘリウムの発光プロファイルでは、波長 777 nm において酸素原子の存在が認められる。いっぽう、アルゴンでは酸素原子の発光は認められず、波長 309 nm において OH ラジカルの強い発光が確認できる。本研究で提案する MOPD 法では、前駆体試料の酸化反応が重要であるため、酸素系反応種を生成できるヘリウムをプラズマ原料ガスとして採用した。

図 7 に、図 2 の  $y=2$  cm における  $x$  方向について発光プロファイルから調べた酸素原子の発光強度を示す。同図から、酸素原子の発光はプラズマ原料ガスの排出口に近いほど強度が高いことが分かった。プラズマの下流部は、排出ガスが拡散するためプラズマが点灯しにくいことが原因であると考えられる。図 8 には、 $x=1$  cm における  $y$  方向の酸素原子の発光分布を示す。同図から、幅 2 cm の範囲は酸素原子の発光強度はほぼ一様であると考えられる。

### (2) MOPD 法で形成した膜の評価

図 9 に、前駆体試料および MOPD 処理した試料の XRD プロファイルを示す。同図から、前駆体試料には液体前駆体である水酸化亜鉛および酸化亜鉛の弱いピークが確認できる。いっぽう、MOPD 処理した試料では、酸化亜鉛の強いピークが認められる。

また、MOPD 処理した試料は、前駆体溶液の塗布とプラズマ処理を繰り返したため、厚い白色の膜となっている。以上から、MOPD 法によって酸化亜鉛膜が非真空・非加熱プロセスとして形成できる期待が高まった。

### (3) 三電極誘電体バリア放電プラズマ源の試作

図 10 に、三電極誘電体バリア放電プラズマ源によるプラズマの様子を示す。電極 HV1 および HV2 の間隔を 15 mm、各電極の幅を 40 mm とした。大気中でプラズマを点灯すると、プラズマは各電極の端部付近のみに生成された。ヘリウムの流量を増大すると、各電極からのプラズマが伸長している。ヘリウムの流量をさらに増大すれば、二次元的なプラズマが形成できると期待できる。

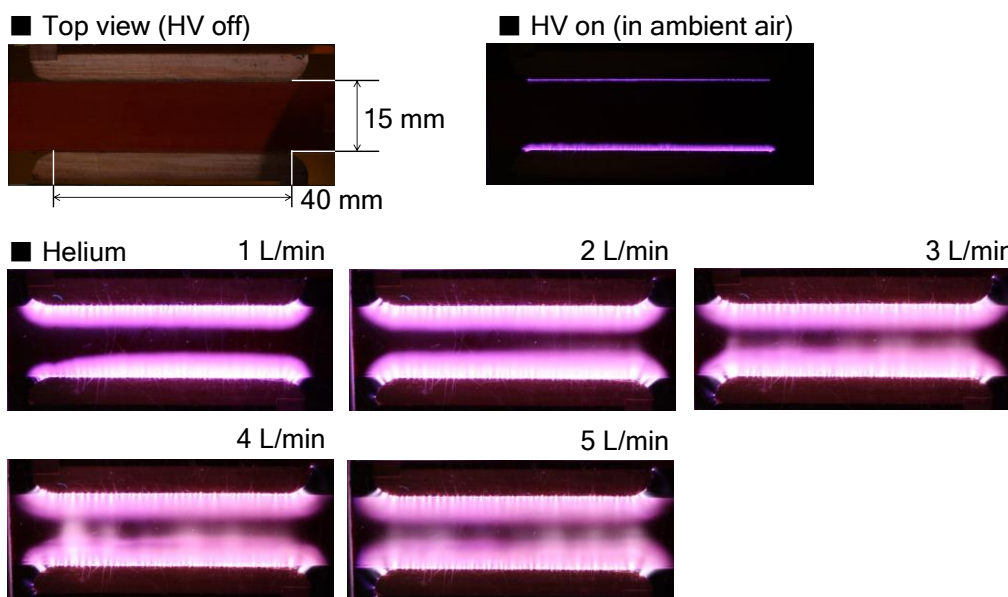


図 9 三電極誘電体バリア放電プラズマの点灯

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 10件）

1. 発表者名 Hiroshi Akamatsu and Kazunori Ichikawa
2. 発表標題 Development of Planar Plasma Source for Metal Organic Plasma Decomposition
3. 学会等名 ISPlasma2022/IC-PLANTS2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Akamatsu
2. 発表標題 Optical diagnostics of direct-type atmospheric pressure plasma device for metal organic plasma decomposition
3. 学会等名 ISPlasma2020/IC-PLANTS2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroshi Akamatsu and Kazunori Ichikawa
2. 発表標題 Surface Charging of Zinc Oxide Nanoparticles in Distilled Water with Irradiation of Atmospheric Pressure Plasma Jet
3. 学会等名 The 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and applications of Plasma Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Akamatsu and K. Ichikawa
2. 発表標題 Distribution of zinc oxide nanoparticles in water with atmospheric pressure plasma jet irradiation
3. 学会等名 The 41st International Symposium on Dry Process (DPS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Akamatsu, Shin-ichi Yamamoto, Kazunori Ichikawa
2. 発表標題 Direct-type Atmospheric Pressure Plasma Source for Metal Organic Plasma Decomposition
3. 学会等名 ADVANCES IN APPLIED PLASMA SCIENCE (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Akamatsu, Shin-ichi Yamamoto, and Kazunori Ichikawa
2. 発表標題 Zinc Oxide Thin Film Preparation on Film Substrate by Metal Organic Plasma Decomposition Method
3. 学会等名 The 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Akamatsu, S. Yamamoto, K. Ichikawa
2. 発表標題 Metal organic plasma decomposition method for formation of zinc oxide thin film with low temperature and under atmospheric pressure
3. 学会等名 The 10th International Conference on Reactive Plasmas (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤松 浩, 山本 伸一, 市川 和典
2. 発表標題 幅広型大気圧プラズマジェットで生成する活性種の評価
3. 学会等名 第36回 プラズマプロセッシング研究会/第31回 プラズマ材料科学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ko-ya Kuriyama, Hiroshi Akamatsu, Shin-ichi Yamamoto, Kazunori Ichikawa
2. 発表標題 Plasma-assisted synthesis of zinc oxide thin film using two different precursor materials
3. 学会等名 40th International Symposium on Dry Process (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Akamatsu, Ko-ya Kuriyama, Shin-ichi Yamamoto, Kazunori Ichikawa
2. 発表標題 Plasma-assisted formation of oxide thin film at atmospheric pressure and unheated process
3. 学会等名 2nd Asia-Pacific Conference on Plasma Physics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Akamatsu
2. 発表標題 Observation of planar type atmospheric pressure plasma formed by tri-electrode dielectric barrier discharge
3. 学会等名 ISPlasma2023 / IC-PLANT2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------