

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04711

研究課題名（和文）微小液滴を用いたプラズマ支援による3次元ナノ構造酸化亜鉛薄膜形成技術の確立

研究課題名（英文）Development of 3D nanostructured zinc oxide thin film formation technology with plasma assisted process using microdroplets

研究代表者

竹中 弘祐（Takenaka, Kosuke）

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：60432423

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：酸化半導体材料の表面領域の物理的・化学的特性付与によって発現した機能によりデバイス特性を大きく向上させた革新的な半導体デバイス創製にブレークスルーをもたらす技術開発を念頭に、所望の最適な結晶構造・組成を有し、比表面積が極大になる薄膜構造を有する高品質3次元酸化亜鉛薄膜形成を実現に向けて研究を行った。これらの結果、プラズマ中での液滴から酸化亜鉛微粒子形成に、液滴から供給される蒸気に起因したプラズマ中で生成されるラジカルが微粒子形成に寄与すること、またプラズマ初期の液滴サイズが微粒子形状に影響を与えることを示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微小液滴を用いてプラズマで反応を支援することにより(1)プラズマを用いた気相中での高反応場と(2)微小液滴の蒸発に起因した製膜前駆体の高速供給により、低温・高速製膜を実現でき、さらに微小液滴界面での反応により生成される材料の組成・結晶性および構造の精密制御できるプロセスはあまり例がなく独創的である。2)本研究は従来研究には無い、プラズマという高反応場と微小液滴を用いた3次元ナノ構造形成・制御可能な独創的なプロセス開発の研究であり、次世代の新規機能性材料創成をも可能にするプロセスであり学術的な意義も高い。

研究成果の概要（英文）：For development of innovative semiconductor devices with greatly improved device properties through the functionality expressed by imparting to the surface interface region of oxide semiconductor materials with physical and chemical properties, the formation technology of high-quality 3D zinc oxide thin films with the desired optimal crystal structure and composition, and with a thin film structure that has an extreme specific surface area have been developed. These results suggest that radicals generated in the plasma due to the vapor supplied by the droplet contribute to the formation of zinc oxide fine particles from the droplet in the plasma, and that the droplet size in the initial plasma stage affects the shape of the fine particles.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：ミストCVD

1. 研究開始当初の背景

酸化物半導体薄膜は、その多様な特性からの先端デバイスとしての応用が拡大し薄膜の品質向上が要求されている。また酸化物半導体材料は表界面領域の物理的・化学的特性付与によって発現した機能によって多様かつ飛躍的に性能が向上することから、先端デバイスの性能向上に向けた酸化物半導体薄膜の組成制御とナノ構造制御が必要とされている。中でも酸化亜鉛は、形成プロセスの制御向上により材料の持つ高い潜在能力を利用可能になってきていることから、その特性を生かして紫外発光素子、透明半導体・導電膜、ガスセンサなどの応用が進んでおり、今後フレキシブル、ウェアラブルデバイスへの適用も期待されている。なかでもガスセンサへの応用は高機能性・小型化・省電力化、低価格等が進めば、携帯用ガスセンサなど新たな市場展開の可能性がある。しかしながら、低消費電力で高感度のガスセンサ作製を考えた場合、ガスセンサ特性向上の要因であるセンシングに最適な結晶構造・組成を有し、なおかつ比表面積が極大になる薄膜構造を有する酸化亜鉛薄膜の低温製膜が不可欠であり、一般的な作製プロセスではこれらの要求を満たすことは困難である。

申請者は、これまでに製膜材料が溶解した微小液滴をプラズマに導入し反応エネルギーの支援にプラズマを利用した高品質酸化亜鉛薄膜の低温形成を行っており、微小液滴に起因した微細構造形成の可能性を見いだしている。そこでこれらの知見を元に、上記の学術的背景で述べた課題を解決するために、申請者は最適な薄膜組成を有し比表面積が極大になる薄膜構造を能動的に制御する技術として、高活性な反応場であるプラズマを用いて高い比表面積を持つ中空微粒子を形成するとともに、微粒子の3次元ナノ構造制御と微粒子を含有する酸化亜鉛薄膜形成の一貫プロセスの開発を着想した。

2. 研究の目的

本研究では酸化物半導体材料の新しい表面微細構造形成プロセス技術として、酸化物半導体材料の表界面領域の物理的・化学的特性付与によって発現した機能によりデバイス特性を大きく向上させた革新的な半導体デバイス創製にブレークスルーをもたらす技術開発を念頭に、プラズマの高密度・高活性な反応場の能動制御と気相・液相界面反応の精密制御より、デバイス応用に最適な結晶構造・組成を有し、なおかつ比表面積が極大になる薄膜構造を有する高品質酸化亜鉛薄膜形成を実現に向けて、1) マイクロプラズマ支援による単一微小液滴をテンプレートとした比表面積の増大にむけた酸化亜鉛中空微粒子形成の実現と、2) 酸化亜鉛中空微粒子を用いた3次元ナノ構造酸化亜鉛薄膜形成技術の開発とその構造制御技術の確立を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

1) 微小液滴を含むマイクロプラズマの放電基礎特性の評価

微小液滴を含むマイクロプラズマの放電に関して、基礎過程に立脚した放電構造を含めた放電基礎特性は、未だ十分に解明されていない。そこで、微小液滴とマイクロプラズマの反応性の観点から、ガス温度、粒子種・粒子密度などのマイクロプラズマの基礎特性を調べる。プラズマ源には高密度なプラズマを微小空間で生成できるマイクロロープラズマ源を用いる。具体的にはパルス直流電源(令和3年度購入備品)を用いて放電条件(パルス周波数、放電間隔、直流放電電圧)を変化させ、それにとともなう、ガス温度の変化を発光分光、反応性に関わる粒子種(イオン・ラジカル)および粒子密度の変化を吸収分光により調べる。

2) 微小液滴を用いた微粒子形成機構の解明と中空微粒子形成技術の開発

上記項目1)の知見を基に、微小液滴を用いた微粒子形成法の確立を念頭に、微小液滴を含むプラズマで反応を支援した微粒子形成機構を確立する。酸化亜鉛微粒子形成に寄与している酸化系反応種生成に適したガス種、放電条件を調べ、プラズマからの高密度・高活性な粒子入射束に対する微小液滴との反応(溶媒・製膜前駆体の蒸発・解離・分解)を質量分析、発光分光で解析し気相反応過程を明らかにする。さらに、微粒子の実効的比表面積の増大を狙った能動的な

中空粒子作製技術を開発する。電場を時間制御することにより微小液滴サイズ制御を行い、中空微粒子を生成する最適サイズを解明する。プラズマ中の微小液滴の蒸発によって起こる前駆体濃度勾配や、液滴表面から入射する活性種による酸化促進により能動的に微小液滴表面に外殻を形成する技術を確立する。また、微小液滴表面に形成した外殻の結晶性や組成分析を行い、高品質な外郭の形成条件を明らかにする。

3) プラズマ中の中空微粒子の輸送過程解析とその制御法の確立

上記項目 1, 2) の知見を基に、まず微小液滴を用いたマイクロプラズマにより形成した酸化亜鉛中空微粒子のマイクロプラズマ中の輸送過程を調べる。具体的には、マイクロプラズマ中の酸化亜鉛微粒子の輸送過程について、プラズマからの熱入射や微小液滴からの溶媒の蒸発などの気相の密度や流れの変化が生じている系であることを考慮し、ガス流速や放電空間の長さを変化させてレーザー回折散乱法によりマイクロプラズマ中での酸化亜鉛中空微粒子の挙動を時空間的に観測する。さらに液滴から中空微粒子が形成される過程におけるプラズマ中での中空微粒子の帯電現象によって受ける放電部で発生する電場からの影響を調査し、その振る舞いを検討する。これらの知見を元に、帯電した中空微粒子の運動エネルギーを静電・電磁的に制御する手法による酸化亜鉛中空微粒子の構造制御法を開発する。

4) 3次元ナノ構造を制御した高品質酸化亜鉛薄膜法の確立と機能性評価

上記のこれまでの知見を基に、3次元ナノ構造酸化亜鉛薄膜形成におけるマトリックス材の酸化亜鉛薄膜の高品質化に寄与しているプラズマ特性を変化させて表面反応過程を理解するとともに、本プロセスにおける酸化亜鉛薄膜の形成機構の解明を行う。

中空微粒子の形成に関わる微小液滴を含むプラズマの特性、気相反応過程、粒子輸送過程と、酸化亜鉛薄膜の形成に関わる表面反応過程との相関を検討し、微小液滴を含むプラズマによる3次元ナノ構造を持つ酸化亜鉛の形成機構を解明し、表面構造に影響を与える因子を明らかにする。酸化亜鉛薄膜の組成・結晶性分析の結果を併せて検討し、電気伝導性を維持しつつ中空微粒子を所望の位置に制御した3次元ナノ構造を持つ酸化亜鉛薄膜の形成技術を確立する。

ガスセンサの機能性の観点から、ガスセンサの感度に影響する酸化亜鉛薄膜の電気伝導性に加え、対象ガスとの接触面積や最表面の化学的状態の評価等のガスセンシング特性を診断し、高速応答や高感度化へ向けた最適構造について検討する。

4. 研究成果

微小液滴とマイクロプラズマの反応性の観点から、ガス温度、粒子種・粒子密度などのマイクロプラズマの基礎特性を調べた。液滴を噴霧した部分に照射したプラズマにおける発光測定で接触による水の分解反応より生成した OH ラジカル強い発光が確認された(図 1)。この結果は、酸化亜鉛形成に必須の酸化促進に有効な酸化剤 (OH ラジカル) の供給が微小液滴から供給が可能であることを示唆している。また、反応性に関わる粒子種(ラジカル)および粒子密度の変化を調べるために真空紫外吸収分光装置の構築に取り組んだ。現在、真空紫外光源、および真空紫外光が測定可能な分光装置を設置し、反応性に関わる粒子種(ラジカル)および粒子密度の変化を調べるために真空紫外吸収分光装置の構築に取り組んだ。真空紫外光源、および真空紫外光が測定可能な分光装置を設置し、大気圧中でのマイクロプラズマの微小な吸収を捉えるために、吸収長を放電領域に合わせるための最適化を進めた。これと同時にプラズマ中の液滴の振る舞いを調べるために、マイクロプラズマ中の液滴の数値計算を行い、プラズマ中の液滴の蒸発の状態を調べた。これらの結果から、プラズマ中での液滴から酸化亜鉛

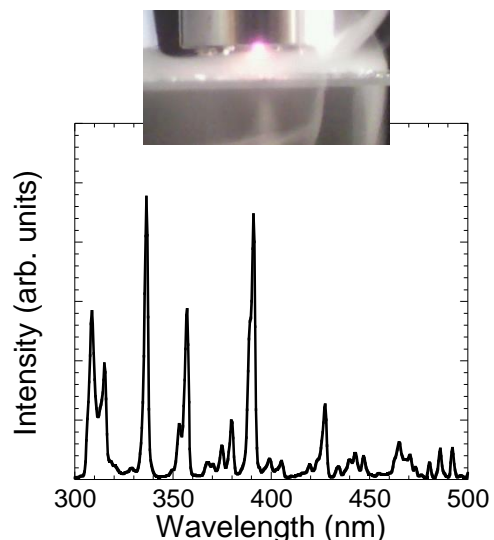


図 1 液滴を噴霧した部分に照射したプラズマにおける発光

微粒子形成に、液滴の蒸発と液滴から供給される蒸気に起因したプラズマ中で生成されるラジカルによって、微粒子の形成および微粒子の材料としての品質に影響を与えていることを示唆する結果を得た。

また、プラズマ中の液滴の振る舞いを調べるために、プラズマ中のラジカル・イオン・電子、熱流束と液

滴との反応による、液滴の蒸発の状態を調べた。その結果と、実際に液滴をプラズマに通過させた際の、基板に到達した表面構造から、プラズマ中での液滴から酸化亜鉛微粒子形成に関する液滴に対するプラズマの影響を調査・考察した。液滴の蒸発と液滴から供給される蒸気に起因に影響を与えていること、またプラズマ初期の液滴サイズに微粒子形状が影響を与えることを示唆する結果を得た。これらの結果は、微粒子の構造を、液滴サイズやプラズマ生成条件によって任意に制御可能なことを示しており、本研究で開発した微粒子技術による適切な微粒子構造の形成によって図2に示すような中空微粒子を始め任意の形状の微粒子を形成可能になる。この方法で形成された微粒子を用いて、光学的な応用や、形状に起因して性能向上が可能なガスセンサなどの新たな電子デバイス作成に期待できる。

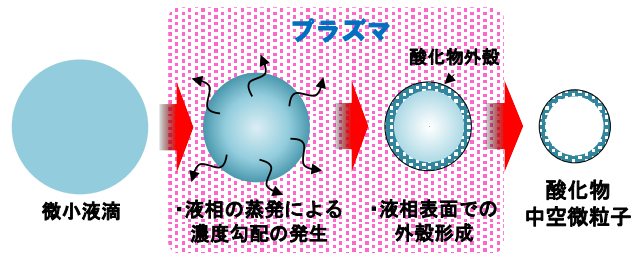


図2 液滴からの中空粒子形成メカニズム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 竹中 弘祐, 都甲 将, 節原 裕一
2. 発表標題 プラズマ支援ミストCVDによる3次元ナノ構造酸化亜鉛薄膜形成に向けたプラズマ中の液滴蒸発挙動の解析
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹中 弘祐, 都甲 将, 内田 儀一郎, 江部 明德、節原 裕一
2. 発表標題 プラズマ支援反応性プロセスを用いた機能性薄膜の低温形成
3. 学会等名 第38回九州・山口プラズマ研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Takenaka, S. Toko and Y. Setsuhara
2. 発表標題 Low-temperature formation of functional oxide materials with plasma-assisted reactive processes
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Takenaka, Susumu Toko and Yuichi Setsuhara
2. 発表標題 Droplet-Vaporization Behavior Analysis in Plasma for Fabrication of 3D Nanostructured Zinc Oxide Thin Films by Plasma-assisted Mist CVD
3. 学会等名 ISPlasma 2023 / IC-PLANTS 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kosuke Takenaka, Yuji Hayashi, Hibiki Komatsu, Susumu Toko, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara
2. 発表標題 Plasma-assisted reactive processes for low-temperature formation of functional materials
3. 学会等名 5th Asia Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹中 弘祐, 都甲 将, 節原 裕一
2. 発表標題 反応性プラズマプロセスによる酸化物半導体薄膜形成
3. 学会等名 2021 (令和3)年度第3回表面改質技術研究委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021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
研究協力者	節原 裕一 (Setsuhara Yuichi)	大阪大学・接合科学研究所・教授 (14401)	
研究協力者	古閑 一憲 (Koga Kazunori)	九州大学・システム情報科学研究所・教授 (17102)	
研究協力者	内田 儀一郎 (Uchida Giichiro)	名城大学・理工学部・教授 (33919)	

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
---------	---------