

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月28日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560113

研究課題名（和文）

大気圧グロー放電プラズマを利用した酸化亜鉛薄膜の高速大面積作製技術開発

研究課題名（英文）

High speed deposition of zinc oxide film using atmospheric pressure glow discharge

研究代表者

須崎 嘉文 (SUZKI YOSHIFUMI)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：60206456

研究成果の概要（和文）：

液晶ディスプレイや太陽電池などに利用する透明導電性薄膜を大面積に安価に作製する方法が求められている。そこで我々は、大気圧開放下で低温プラズマを発生し、それを用いた成膜システムを開発した。酸化亜鉛薄膜を大面積に均一に作製することを目的とした。スリット幅を100mmに拡大した装置について、端から端までの均一成膜を完成し、大面積成膜について可能なことがわかった。成膜速度の向上については課題が残った。

研究成果の概要（英文）：

Transparent conductive thin films used for a liquid crystal display or a solar cell etc. have to be fabricated in large area with low cost system. Therefore, I generated cold plasma under atmospheric pressure, and developed the deposition system of Zinc oxide films. For fabricating thin films uniformly in large area, slit width was expanded into 100 mm. The uniform films were fabricated. The subject remained about improvement in deposition rate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：ナノ・マイクロ加工、大気圧低温プラズマ、成膜方法、酸化亜鉛

## 1. 研究開始当初の背景

プラズマは、金属や半導体、ポリマー、ナイロン、プラスチック、紙、繊維およびオゾンなどの各種物質の合成に用いられている技術である。低温プラズマは、材料の表面特性の改質（親水化、疎水化）、接合、殺菌・滅菌などにも応用されており、半導体、金属、セラミック薄膜合成及び洗浄などの様々な

分野に広く用いられている。さらにプラズマは薄膜作製への応用も可能な技術である。通常、真空下でしか発生できないグロー放電状態をアーク放電状態に移行することなく大気圧下でプラズマを発生させる方法があり、真空装置を使用せず大気圧下で成膜できることから、大面積への成膜に非常に有利である。その方法は対向する金属電極間に誘電体

を置き、その間にヘリウム (He) などをベースとしたプラズマガスを装置に流し、高周波パルス電源を用いて電圧を印加することでプラズマを発生させ、薄膜を成膜する方法である。大気圧下でプラズマを発生させることは装置のコストの面でも非常に有利であり、真空装置を用いるより安価で生産性も高い。真空に比べプラズマ密度も高密度であることから、高速成膜も期待できる。大気圧低温プラズマより生じた活性種(ラジカル・イオン・電子等)による、汚れ(有機物)除去などの洗浄効果、表面に凹凸形状を形成する粗面効果、表面処理などの活性効果を利用することができる。

我々の研究室では、大気圧低温プラズマを安定して発生できる装置を開発した。これを利用した ZnO 薄膜作製装置を設計試作している。スリット穴から原材料を供給し、スリットの長手方向と垂直な方向にガラス基板を移動することで、大面積への成膜を可能にしている。これまでの研究ではスリット長 20 mm の場合で計算を行い、邪魔板を配置することによってガスの流れはスリットに直接影響しないことと、薄膜の堆積量はガス流速の Z 成分に関係していることがわかっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、大面積を目指し設計したスリット長 100 mm の場合でのガスの流れについてのモデルを作製し、そのモデルを計算して、膜厚分布に与える影響を調べ、均一な薄膜を成膜することを目的とした。プラズマトーチおよびスリット穴、電極のギャップ(隙間)におけるガスの流れについて計算し、膜厚分布を調べることを目的とした。ガス流れの計算には、熱流体解析ソフト PHOENICS を用いた。プラズマトーチおよび電極を含むガスの流路をモデル化して計算した。また、実際に薄膜を作製しその膜厚分布とガス流れの関係についても調べた。薄膜の表面形状測定には、東京精密製表面粗さ形測定機 サーブコム 480A を用いた。

## 3. 研究の方法

### (1) Phoenics を用いた計算

計算には CHAM 製の PHOENICS を用いた。PHOENICS は質量、運動量、熱エネルギー等の保存則を 1~3 次元空間において微小有限体積に離散化し、離散化方程式を導出し、ガスの流れや流速や圧力を計算する流体解析ソフトである。

本研究において実際に設計試作した ZnO 薄膜作製装置に用いられているプラズマトーチは、テフロンとアルミニウムから成っている。トーチ上部の直径 10 mm のガス流入口にガスを流し、1.0 mm×100 mm または 0.5 mm×100 mm の垂直なスリットからガスを噴き出

している。図 1 は 1.0 mm×100 mm のスリットのモデルである。プラズマトーチの電極部(アルミニウム)とガラス基板のギャップは 0.5 mm である。スリット幅の違いによる影響を調べるため、スリット幅 5.0 mm、0.5 mm、1.0 mm それぞれ計算を行い、スリット幅 0.5 mm、1.0 mm の成膜を行った。

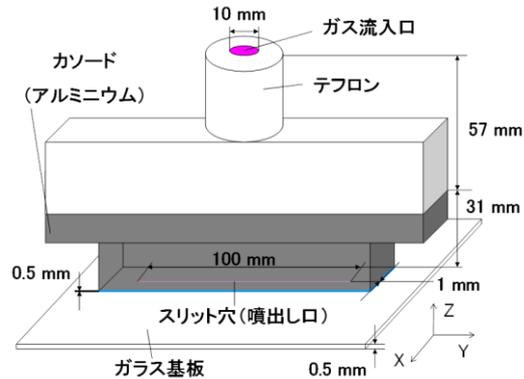


図 1 プラズマトーチモデル

### (2) ZnO 薄膜の作製

ZnO 薄膜の作製に使用した大気圧低温プラズマ成膜装置の概略を図 2 に示す。成膜は酸化器を加熱して原材料を気化させて酸化器内に He ガス(キャリア He)を流し、それと同時にプラズマ発生用の He ガス(プラズマ He)を別に流し、カソード電極とアノード電極間に電圧をかけ、プラズマを発生させて成膜を行った。またプラズマ中に十分な酸素を供給するために O<sub>2</sub> を導入した。また成膜条件を表 1 に示す。

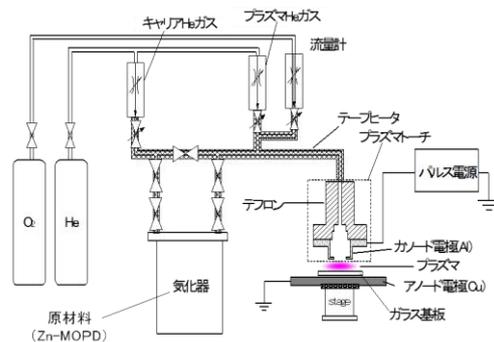


図 2 大気圧低温プラズマ成膜装置の概略

表 1 成膜条件

原材料	Zn-MOPD(C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> Zn)
電源	高周波パルス電源
トーチ温度	110~120 °C
基盤温度	180 °C
プラズマHeガス流量	2250 ccm
Znキャリアガス流量	1750 ccm
全Heガス流量	4000 ccm
O <sub>2</sub> 流量	50 ccm
電圧	1 kV
周波数	20 kHz
ギャップ	0.5 mm
(カソード電極とガラス基板の隙間)	
スリット幅	0.5 1.0 mm
ステージ移動速度	固定
成膜時間	60 min

(3) 薄膜の膜厚測定と表面形状測定

薄膜の膜厚と膜の断面の形状を測定するために表面形状測定を行った。ZnO 薄膜の表面形状測定には、東京精密製表面粗さ形測定機 サーフコム 480A を用いて測定を行った。また、ピックアップには標準測定端子の DT43801 を用いた。

4. 研究成果

(1) ギャップの長さがガス流速に与える影響

ギャップ 5.0 mm と 0.5 mm のトーチ内部のガス流れの比較

ギャップの長さによるガス流速の違いを見るためスリット幅を 5.0 mm と固定して、ギャップ 5.0 mm と 0.5 mm のモデルを作製して、ガス流速 Z 成分の違いを見るためガス流速 Z 成分のみの計算結果 (Y 軸断面) を図 3 (a) ギャップ 5.0 mm、(b) ギャップ 0.5 mm) に示す。流速の大きさは色分けで表している。ガス流速分布は赤色が最も速くなり、黄色、緑色、青色となるにつれ、ガス流速は遅くなる。ガス流速 Z 成分は設定する際にマイナス成分として設定したため、流速はマイナス成分となっている。赤い線で示した箇所はスリットである。

図 3 を見ると、ギャップ 0.5 mm では、スリット内部でガスが分散してスリットから流れており、ガス流入口からの影響は小さくなり、ガス流量が均一になった。ギャップを短くしたことでスリットからの隙間がなくなったため、ガスがスリット内部で分散したものだと考えられる。

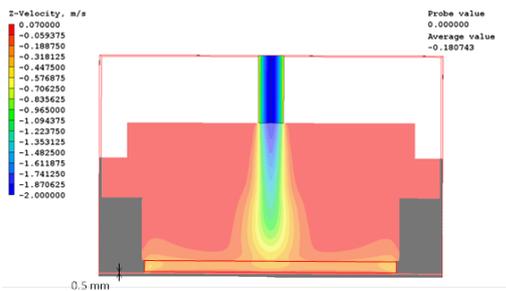


図 3 プラズマトーチ内部のガス流速 Z 成分 (ギャップ 0.5 mm のとき)

(2) スリット噴出し口とガラス基板間のガス流速 Z 成分の比較

ギャップ 0.5 mm ではガス流入口の影響がスリットまであるがスリット内部でガスが分散していたため、ギャップ 5.0 mm よりガス流速の差を小さくすることができた。またスリット両端でもガス流速が大きくなった。ガス流速全体の速さは、ギャップ 5.0 mm が速くなり、ギャップ 0.5 mm は遅くなった。ギャップを 5.0 mm から 0.5 mm に短くしたことでガス流速 Z 成分は中心付近で差はあったものの、その差を小さくすることができた。このことから、ギャップを 5.0 mm から 0.5 mm に短くすることによってスリットから噴き出すガス流速の差を小さくすることがわかったので、これ以降はギャップを 0.5 mm と固定させて計算を行った。

(3) 邪魔板を配置したことによるプラズマトーチ内のガス流速の比較

スリット幅を 5.0 mm と固定した条件で、邪魔板を配置したモデルと配置しないモデルで計算を行った。PHONICS 計算結果 (Y 軸断面) を図 4、図 5 に示す。図 4 の邪魔板無しの方では、ガス流入口である INLET から伸びた直径 10 mm の円筒からガスがまっすぐ流れており、スリットまで影響していることがわかる。一方、図 5 の邪魔板有りの方では、邪魔板の影響でガスが分散され、INLET からの影響がなく、ガス流速は均一になっており、邪魔板によってガス流速を均一にすることができた。このように、邪魔板によってガスの流れを 8 つに分散することで、INLET から入ったガスの流れがスリットまで直接影響がなく、ガスの流れを均一にする効果がある。

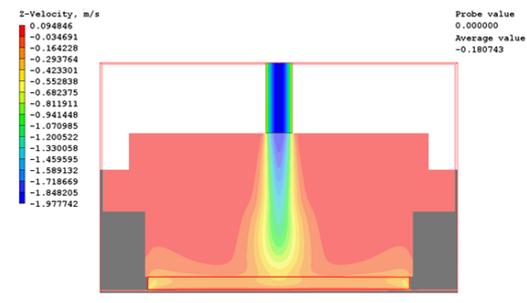


図 4 邪魔板無し

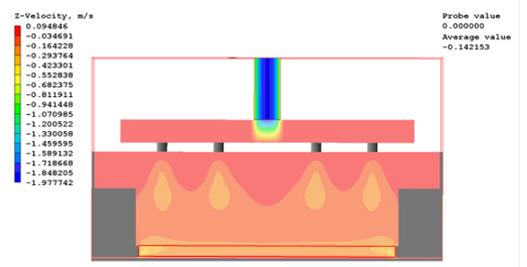


図 5 邪魔板有り

(4) 邪魔板の配置によるスリット噴出し口とガラス基板間のガス流速 Z 成分の比較

図 6、図 7 に邪魔板を配置したことによるガス流速 Z 成分の比較(Y 軸断面)を示す。図 6 では、中心付近でガス流速 Z 成分が高くなっている。図 7 では、邪魔板を配置することによって、プラズマトーチ内部でガス流速を均一にし、スリットから噴き出すガス流速を均一にすることができた。

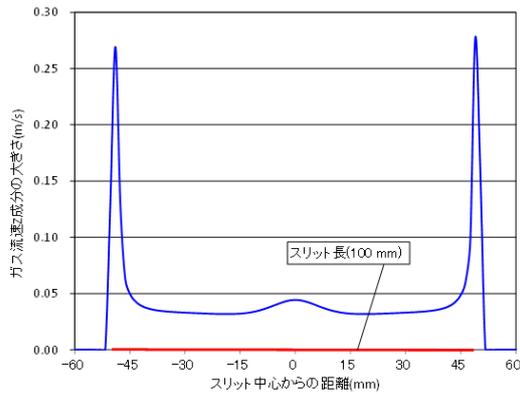


図 6 邪魔板無しの場合のガス流速 Z 成分分布

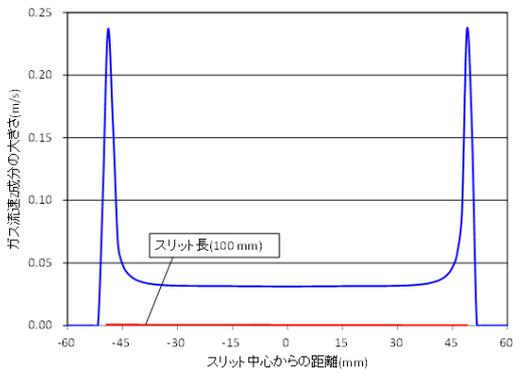


図 7 邪魔板有りの場合のガス流速 Z 成分分布

(5) 作製した膜厚の表面形状とガス流れとの比較

計算結果をもとに、ギャップ 0.5 mm、邪魔板を配置、スリット幅は 0.5 mm または 1.0 mm で成膜を行うことで均一な薄膜を作製できると結論し、この条件で成膜を行った。

図 8 にスリット幅 1.0 mm で作製した薄膜を、図 9 にスリット 0.5 mm で作製した薄膜の表面形状とガス流速成分との比較を示す。この測定位置はスリットの中心部分である。図 8 では、測定した範囲のうち 5 mm の範囲に薄膜が堆積している。スリットの範囲が 1 mm の幅であるのでかなり広い範囲に薄膜が堆積しているのがわかる。一方、図 9 では 3.5 mm の範囲に薄膜が堆積した。

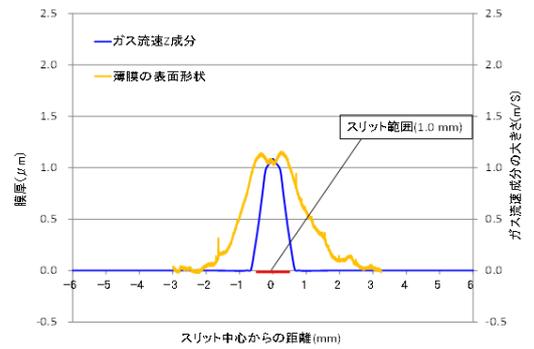


図 8 スリット幅 1.0 mm のときの薄膜の表面形状とガス流速 Z 成分との関係

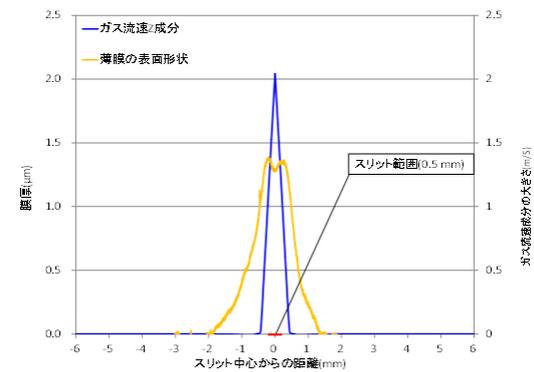


図 9 スリット幅 1.0 mm のときの薄膜の表面形状とガス流速 Z 成分との関係

ガス流速 Z 成分が高くなっている範囲で膜厚も厚くなったが、スリット幅の変化に関係なくどちらも薄膜の中央部分が凹んだ形状をしていた。スリット幅 1.0 mm では厚く膜が堆積した 2 箇所の膜厚はそれぞれ 1.15、1.16  $\mu\text{m}$  で谷になった部分の膜厚は 1.06  $\mu\text{m}$  である。またスリット幅 0.5 mm では厚く膜が堆積した 2 箇所の膜厚はそれぞれ 1.36、1.35  $\mu\text{m}$  で谷になった部分の膜厚は 1.32  $\mu\text{m}$  であった。ガス流速 Z 成分が大きくなる部分で膜厚は厚くなると考えられたが、そうはならず、凹んだ形状をしていた。これはスリット直下ではスリット幅だけプラズマの密度が小さくなったためだと考えられる。そこで、スリット幅 0.5 mm で成膜した薄膜の表面形状を見ると、谷の部分の凹みが小さくなった。膜厚の厚い場所と凹んでいる膜厚の差はスリット幅 1.0 mm では 0.9~1.0  $\mu\text{m}$ 、スリット幅 0.5 mm では 0.3~0.4  $\mu\text{m}$  となり、プラズマの密度によって薄膜の堆積量も変化すると考えられる。

図 8 と図 9 を見ると、スリット幅 0.5 mm のガス流速 Z 成分はスリット幅 1.0 mm のガス流速の 1.91 倍となっているが、実際に成膜した薄膜の膜厚はスリット幅 0.5 mm の膜厚のスリット幅 1.0 mm の 1.18 倍の膜厚しかなかった。このことにより、膜厚はガス流速

に比例しているわけではないことがわかった。

以上の計算結果と実験結果から、ギャップは 0.5 mm で、邪魔板有りの条件で、スリット幅は 1.0 mm または 0.5 mm でガス流速は均一にすることができ、均一な膜厚が作製できた。よって、この条件が均一な薄膜を成膜できることがわかった。

#### 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 6 件)

- ① Yoshifumi Suzaki, Effect of RF Power on the Fabrication of ZnO Films Using Open-Air Atmospheric Pressure Cold Plasma, Frontier of Applied Plasma Technology, 査読有、Vol.3、2010、97-101
- ② Dong-Bum Shin、Yoshifumi Suzaki、Optical Emission Spectroscopy of Atmospheric Pressure Cold Plasma and Fabrication of ZnO Films, Frontier of Applied Plasma Technology, 査読有、Vol.3、2010、126-129
- ③ Yoshifumi Suzaki、Effect of substrate temperature on ZnO thin film fabrication by using an atmospheric pressure cold plasma generator、Phisica Status Solidi、査読有、Vol.C8、2011、503-505
- ④ Yoshifumi Suzaki、Fabrication of ZnO Films Using Atmospheric Pressure Cold Plasma at Various Discharge Voltage、Frontier of Applied Plasma Technology、査読有、Vol.4、2011、85-88
- ⑤ Hayato Miyagawa、Yoshifumi Suzaki、Fabrication of Transparent Antifouling Thin Films with Fractal Structure by Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition、Langmuir、Vol.28、2012、17585-17860、10.1021/la303316w
- ⑥ Yoshifumi Suzaki、Fabrication of Al doped ZnO films using atmospheric pressure cold plasma、Thin Solid Films、Vol.522、2012、324-329、10.1016/j.tsf.2012.09.016

[学会発表] (計 16 件)

- ① Yoshifumi Suzaki、Effect of substrate temperature on ZnO thin film fabrication by using an atmospheric pressure cold plasma generator、the 37th International Symposium on Compound Semiconductors、平成 22 年 6

月 4 日、高松シンボルタワー国際会議場 (香川県)

- ② Dong-Bum Shin、Yoshifumi Suzaki、Optical Emission Spectroscopy of Atmospheric Cold Plasma and the Fabrication of ZnO Films、The 1st Joint Workshop of Advanced Materials Science and Engineering between Kagawa University and Hanbat National University、平成 22 年 9 月 29 日、香川大学工学部 (香川県)
- ③ Yoshifumi Suzaki、Effect of Oxygen Flow Rate on Fabrication of ZnO Thin Films by Using Atmospheric Pressure Helium Cold Plasma、The 1st Joint Workshop of Advanced Materials Science and Engineering between Kagawa University and Hanbat National University、平成 22 年 9 月 29 日、香川大学工学部 (香川県)
- ④ Takehiko MURASE、Yoshifumi Suzaki、Effect of Substrate Temperature on ZnO Thin Film Deposition by Using Atmospheric Pressure Cold Plasma Generator、The 1st Joint Workshop of Advanced Materials Science and Engineering between Kagawa University and Hanbat National University、平成 22 年 9 月 29 日、香川大学工学部 (香川県)
- ⑤ Akiou KAWAGUCHI、Yoshifumi Suzaki、Fabrication of ZnO:Al Thin Films by Using an Atmospheric Pressure Cold Plasma Generator、The 1st Joint Workshop of Advanced Materials Science and Engineering between Kagawa University and Hanbat National University、平成 22 年 9 月 29 日、香川大学工学部 (香川県)
- ⑥ Gi-Taek Kim、Yoshifumi Suzaki、Fabrication of ZnO films Using Atmospheric Pressure Cold Plasma at Various Discharge Voltages、The 4th International Workshop on Plasma Application and Hybrid Functionally Materials、平成 23 年 3 月 12 日、Victoria University (Melbourne, Australia)
- ⑦ Yoshifumi Suzaki、Fabrication of ZnO Films Using Atmospheric Pressure Cold Plasma at Various Substrate Temperatures、The 4th International Workshop on Plasma Application and Hybrid Functionally Materials、平成 23 年 3 月 12 日、Victoria University (Melbourne, Australia)
- ⑧ Yoshifumi Suzaki、Fabrication of ZnO Thin Films Using Atmospheric Pressure

Helium Cold Plasma at Various Oxygen Flow Rates、The Japan-Thailand-Lao P. D. R. Joint Friendship International Conference on Applied Electrical and Mechanical Engineering 2011、招待講演、平成 23 年 9 月 21 日、(Nongkhai, Thailand)

- ⑨ Koji Yamauchi、Yoshifumi Suzaki、Fabrication of Transparent Antifouling Thin Films Using an Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition System、The Japan-Thailand-Lao P. D. R. Joint Friendship International Conference on Applied Electrical and Mechanical Engineering 2011、平成 23 年 9 月 21 日、(Nongkhai, Thailand)
- ⑩ Masato Asada、Yoshifumi Suzaki、Creep Test of a Strain Sensor Using Double-Layered Metalized Fiber Grating and Soldering、The Japan-Thailand-Lao P. D. R. Joint Friendship International Conference on Applied Electrical and Mechanical Engineering 2011、平成 23 年 9 月 21 日、(Nongkhai, Thailand)
- ⑪ 山内康司、須崎嘉文、大気圧低温プラズマ成膜装置を用いた透過性防汚膜の作製、日本材料学会四国支部第 9 回学術講演会、平成 23 年 6 月 25 日、徳島大学工学部
- ⑫ 浅田将人、須崎嘉文、二層薄膜メタライズド FBG の歪みセンサへの応用、日本材料学会四国支部第 9 回学術講演会、平成 23 年 6 月 25 日、徳島大学工学部
- ⑬ 吉岡裕司、須崎嘉文、Gd/Fe 磁性多層膜のライン周期構造の作製と磁区観察、応用物理学会中国四国支部・日本物理学会四国支部・物理教育学会中国支部 2011 年度学術講演会、平成 23 年 7 月 30 日、鳥取大学鳥取キャンパス
- ⑭ 奈良卓哉、須崎嘉文、大気圧低温プラズマ法により作製した ZnO:Al 膜における下地層の効果、平成 23 年度電気関係学会四国支部連合大会、平成 23 年 9 月 23 日、阿南工業高等専門学校
- ⑮ 宗清 修、須崎嘉文、大気圧低温プラズマにより作製した AZO/ZnO 2 層膜の特性、2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、平成 24 年 3 月 17 日、早稲田大学
- ⑯ 岩田 弘、須崎嘉文、光ファイバーを用いた電流センサの開発、日本設計工学会四国支部平成 23 年度研究発表会、平成 24 年 3 月 22 日、徳島大学工学部

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~suzaki/suzaki.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

須崎 嘉文 (SUZAKI YOSHIFUMI)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：60206456