

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760597

研究課題名(和文) 大気圧非平衡プラズマを用いた高品質酸化亜鉛薄膜の低温高速形成法の開発

研究課題名(英文) Development of low-temperature high-speed deposition method for forming a high-quality zinc oxide thin films using atmospheric pressure non-equilibrium plasma

研究代表者

竹中 弘祐 (Takenaka, Kosuke)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：60432423

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気圧非平衡プラズマを用いた高品質酸化亜鉛薄膜の低温高速形成技術の開発を目標に、以下の研究を行った。まず、大気圧非平衡プラズマを水に照射させた際の放電特性を調べた結果、プラズマと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。また、水に溶解した物質と大気圧非平衡プラズマとの相互作用を調べるため、プラズマを照射した水中の有機分子の反応を調べた結果、プラズマから気液界面を通して供給された酸化に寄与するOHラジカルなどが、水中有機分子に影響を与えることがわかった。これらの結果を基に、製膜前駆体を溶解した液滴に大気圧非平衡プラズマを照射し、低温での酸化亜鉛薄膜形成を実現した。

研究成果の概要(英文)：For fabrication of a next generation flexible device, development of low-temperature high-speed deposition technology of high-quality zinc oxide thin film have been carried out using atmospheric pressure non-equilibrium plasma. In order to investigate interaction between liquid and plasma, optical emission has been measured on the plasma/liquid interface. The optical emission spectrum shows emission of OH radicals attributed to dissociation of water. Furthermore, the interaction of the plasma with organic molecules in liquid have been investigated. This result showed that the radicals contributing to oxidation supplied through the gas-liquid interface from the plasma has affected the organic molecules into the liquid. Based on these results, low temperature deposition of zinc oxide thin film has been demonstrated by irradiation of atmospheric pressure non-equilibrium plasma to the droplet dissolved the film precursor.

研究分野：プラズマ工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：大気圧非平衡プラズマ ミストCVD 酸化亜鉛

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛(ZnO)は禁制帯幅 3.4 eV を有する直接遷移型半導体である。ZnO はワイドギャップ半導体として優れた特性を持つことは広く知られていたが、高品質な薄膜・バルクの成長技術が確立されていなかったため、これまでにデバイス化が進んでいなかった。近年、酸化物薄膜成長技術が向上し、酸化亜鉛のワイドギャップ半導体材料としての高い潜在能力を利用することが可能となった。この酸化亜鉛の特性を生かして、紫外発光素子、透明半導体、透明導電膜などの応用が期待されている。

現在、一般的な酸化亜鉛堆積法としては、ドライプロセスではスパッタリング法、反応性プラズマ蒸着法、パルスレーザー堆積(PLD)法等の物理気相堆積(PVD)、ウェットプロセスではミスト CVD 法、スプレー法、ゾルゲル法が主に用いられている。しかしながら、フレキシブルデバイス作製プロセスを考えた場合、ドライプロセスでは低温製膜は可能である一方、製膜粒子のエネルギーが高いためにポリマー基材へのダメージが懸念されている。また、ウェットプロセスは高速製膜が可能でプロセス自体が簡便であるが、熱処理行程が不可避であるためポリマー基材への適用は困難である。そこで、申請者は高速製膜が可能なウェットプロセスの利点を生かしつつ、低温製膜が可能なドライプロセスの特徴を生かしたプロセス開発という発想から、大気圧非平衡プラズマを用いた高品質酸化亜鉛薄膜の低温作製技術の開発を着想した。

大気圧非平衡プラズマプロセスの最大の利点は、

- (1) 大気圧、つまり“非真空”下でプラズマプロセスを行うことが可能。
- (2) 大気圧下で材料を供給するため、高濃度の材料を供給が可能。
- (3) 大気圧下での高密度・高活性な反応場を用いた反応エネルギー支援が可能。
- (4) 反応エネルギーの支援は、プラズマが接触している極近傍のみに限られるため、基材への熱的な影響を抑制でき、有機系基材等の弱い材料への応用が可能。

本研究では、材料を霧状にして基板まで供給し、かつ大気圧で高速に酸化亜鉛作製が可能なウェットプロセスであるミスト CV に着目し、ウェットプロセスでは不可避である熱エネルギーによる薄膜形成に代わって反応エネルギーの支援に大気圧非平衡プラズマを利用したプラズマ支援によるミスト CVD を用いた高品質酸化亜鉛薄膜の低温形成技術を確認する。本技術は、これまでの半導体プロセスで用いられてきたプラズマという反応場を大気圧で実現できることから、低温でかつ高速に製膜可能となるばかりでなく、プラズマの特徴である高密度・高活性な反応場を能動的に制御することにより、酸化亜鉛薄膜の低温結晶化と能動的な物性制御が可

能となる。

2. 研究の目的

本研究では、フレキシブルデバイスの高性能化・高機能化技術、また革新的なフレキシブルデバイス創製技術の実現に向けた、フレキシブルデバイス作製プロセスにブレークスルーをもたらす技術開発を念頭に、フレキシブルデバイスの実用化で必須である高品質酸化亜鉛薄膜の低温高速形成技術の開発を目標に、

1) 大気圧非平衡プラズマ支援によるミスト CVD を用いた高品質酸化亜鉛薄膜形成技術の確立と、

2) 革新的なフレキシブルデバイス創製技術の実現のための、酸化亜鉛薄膜の低温での結晶性・物性制御技術の確立を目的とする。

3. 研究の方法

【平成 24 年度】

- 1) 大気圧非平衡プラズマの放電基礎特性評価
- 2) 大気圧非平衡プラズマ支援による酸化亜鉛薄膜形成技術の開発

大気圧非平衡プラズマの反応性の観点から、大気圧非平衡プラズマの基礎特性を調べる。大気圧非平衡プラズマで反応を支援したミスト CVD による酸化亜鉛薄膜の形成技術を開発する。

【平成 25 年度】

- 3) 大気圧非平衡プラズマによる酸化亜鉛薄膜形成機構の解明
- 4) 大気圧非平衡プラズマによる酸化亜鉛薄膜の結晶性制御
- 5) 酸化亜鉛の物性制御と酸化物デバイスとしての機能性の診断

大気圧非平衡プラズマの特性気相反応過程、粒子輸送過程、表面反応過程との相関を検討し酸化亜鉛薄膜形成機構の解明し、高密度・高活性な粒子の表面反応を利用した低温での結晶性制御技術を確認する。酸化亜鉛薄膜の物性制御した酸化亜鉛薄膜の形成を行い、高品質透明酸化物デバイスとしての機能性の診断を行う。

4. 研究成果

本研究では、まず始めに、大気圧非平衡プラズマの高品質酸化亜鉛薄膜形成への適用性を調べ、有機材料への高品質酸化亜鉛薄膜製膜を実現するために、大気圧非平衡プラズマを用いて低温での酸化亜鉛薄膜形成を行った。

1) 実験方法

大気圧非平衡プラズマの生成は、マイクロホローカソードタイプのプラズマ源を用いて行った。図 1 にマイクロホローカソードタイプのプラズマ源の概略図を示す。このプラズマ源の特長は、数百ボルトの低電圧で生成が可能で有ることである。本研究においては放電電圧 1000V でプラズマ生成を行った。放

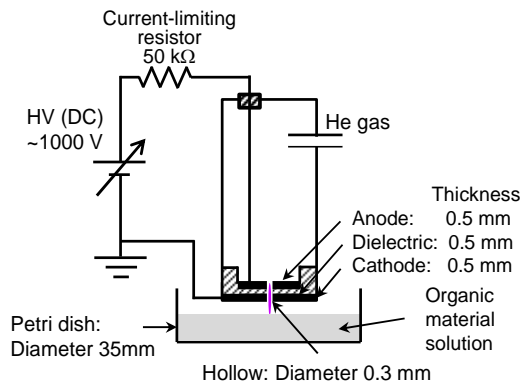


図1 マイクロホローカソードタイプのプラズマ源の概略図

電ガスであるヘリウムガスをガス流量 1 sLm でプラズマ源に供給した。液体中の有機材料との相互作用を調べるためにメチレンブルー (MB) が用いられた。純水に溶解した濃度 10 mg/l の MB 溶液を作製し、5 ml の溶液にプラズマ照射を行った。酸化亜鉛薄膜製膜には酢酸亜鉛を純水に溶解した溶液を用いて実験を行った。発光分光測定は高分解能光ファイバー分光装置(Ocean Optics USB2000+)を用いて行った。液体中の有機物の分子構造の変化は、全反射測定装置 ATR (Thermo Scientific Thunderdome ESP) が付属したフーリエ変換赤外分光装置 FT-IR (Thermo Scientific Nicolet iS50) を用いて測定を行った。XPS および FT-IR/ATR を用いて測定した試料は、高抵抗シリコン基板上に有機材料および副産物を含む液体を乾燥させて作製した。

2)実験結果

大気圧非平衡プラズマと液体であるミストとの反応過程を調べる目的から、まずプラズマと液体との相互作用を調べるために、マイクロホロータイプの大気圧非平衡プラズマ

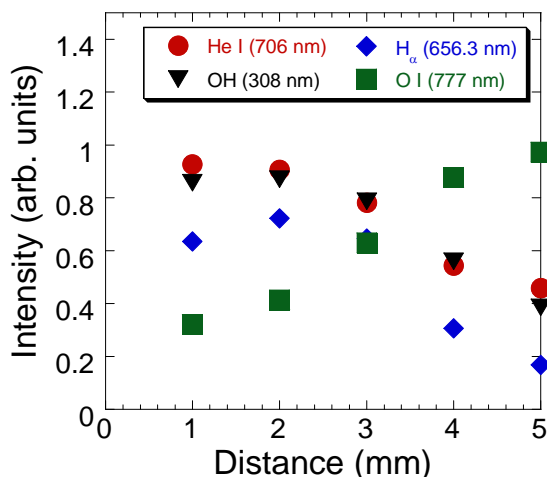


図2 He, H_α, OH, O の発光における発光強度の距離依存性

マ源で生成した He プラズマの気液界面での発光分光測定を行った。プラズマと液面との距離 D を変化させた際の発光分光を測定した結果、プラズマと液面との距離 D が 5 mm の時は、放電ガスである He の強い発光と共に、大気の構成元素 N_2 、 O_2 に起因して生成された N、O ラジカルの発光、および液面から放出される H_2O に起因した OH ラジカルの発光が確認された。そこで、プラズマと液面との距離 D を 3 mm、1 mm と減少させていくと、大気の構成元素 N_2 、 O_2 に起因して生成された N、O ラジカルの発光は次第に減少し、一方液面から放出される H_2O に起因した OH ラジカルの発光は増加する傾向が見られた。これは、放電空間の減少による大気の巻き込みが減少すると共に、大気圧非平衡プラズマ液面への接触面積の増加による H_2O の解離の増加により生じていると考えられる。さらに、He, H_α, OH, O の発光における発光強度の距離依存性を図 2 に示す。プラズマと液面との距離 D 減少させると、大気に起因して生成される O ラジカルの発光強度が減少しているのに対し、液面からの蒸発に起因して生成される OH ラジカルの発光強度は $D = 2$ mm まで上昇し、その後一定の強度を示している。これらの結果は、プラズマと液体 (H_2O) との反応により、多量の OH ラジカルを生成可能であることを示す結果であり、大気圧非平衡プラズマ支援ミスト CVD を用いた高品質酸化亜鉛薄膜を考えた場合、酸化反応を起こす粒子の存在が非常に重要であるため、本結果は、大気圧非平衡プラズマと液体 (H_2O) との反応により酸化剤を生成できることは本プロセスにおいても非常に有用な結果である。

これらの結果を基に、今度は大気圧非平衡プラズマと液体表面で生成されたラジカルの液体中への影響を調べるために、気液界面で生成した大気圧非平衡プラズマと液体中の有機物との相互作用を調べた。プラズマからのラジカルと反応して分解する事により脱色する有機物であるメチレンブルー (MB) を用いて、MB 溶液に大気圧非平衡プラズマ照射した際の、MB 溶液の光透過率を、可視紫外分光を用いて測定した。液中の MB の変化を調べた。大気圧非平衡プラズマの照射時間による MB 溶液の光透過率の変化を測定した結果、プラズマ照射時間を増加させると液中の MB 濃度を反映した吸収のピーク強度が、劇的に減少し 10 分の照射ではほぼ吸収が無くなった。この結果から溶液中の MB の濃度を見積もった結果を図 3 に示す。大気圧非平衡プラズマ照射後すぐに劇的に減少し始め、照射 10 分で溶液濃度は 1/100 まで減少することが確認された。そこで、これらの溶液中の MB 分子の脱色を伴う分解反応を同定するために、大気圧非平衡プラズマ照射後の溶液中 MB の分子の構造を FTIR 用いて測定した。照射前の MB の構造は、分子構造に起因した吸収ピークを示したのに対し、照射後には、物と分子構造に起因したピークは見られな

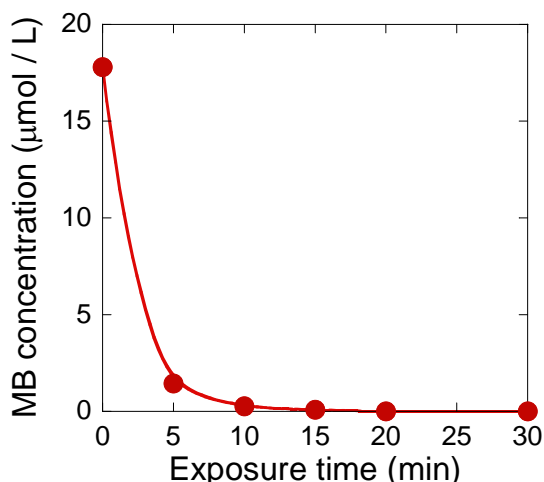


図3 大気圧非平衡プラズマの照射時間によるMB溶液の濃度変化

かった。また、プラズマ照射により液体のpH変化が生じるが、これに起因した分解は起こらないことが確認されている。これらの結果は、液体に照射された大気圧非平衡プラズマで生成された反応性ラジカルが、液中の有機分子に作用することを示唆する結果である。特に発光分光の結果から本照射条件においてはH₂Oの分解によってOHラジカルで生成されることから、有機物の分解にはOHラジカルが主に寄与している事が推察される。

大気圧非平衡プラズマの気相診断、および液体中の有機物への相互作用の解析結果から、大気圧非平衡プラズマと液体との接触により酸化力の強いOHラジカルが多量に生成されること、またそのOHラジカルが液体中の物質に大きく作用することが明らかとなった。

そこでこれらの知見を基に、酢酸亜鉛溶液の液滴に大気圧非平衡プラズマ照射して、酸化亜鉛の製膜を行っている。液滴への大気圧非平衡プラズマ照射により、ガラス基板上へ低温での酸化亜鉛薄膜の形成に成功している。製膜実験に関しては初期段階であり、今後、膜質、電気特性、光学特性に関して随時解析しさらに有機基板上への高品質酸化亜鉛薄膜形成実現に向けて研究を推進していく予定である。

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3件)

- (1) Kosuke Takenaka, and Yuichi Setsuhara, "Plasma Interactions with Organic Materials in Liquid through Plasma/Liquid Interface", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 52 (2013) 11NE04. DOI: 10.7567/JJAP.52.11NE04. (査読有)
- (2) Kosuke Takenaka, Atsushi Miyazaki and Yuichi Setsuhara, "Molecular-Structure

Variation of Organic Materials Irradiated with Atmospheric Pressure Plasma", Journal of Physics: Conference Series, (Accepted). (査読有)

- (3) Kosuke Takenaka, Atsushi Miyazaki and Yuichi Setsuhara "Investigation of Plasma-Organic Materials Interaction in Aqueous Solution with Atmospheric Pressure Plasmas" Journal of Physics: Conference Series, (Accepted). (査読有)

[学会発表](計10件)

- (1) Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara, Plasma-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition for Formation of Textured Zinc Oxide Thin films, 1st Japan-Taiwan workshop on Materials Design and Joining, May 23 - 24, 2013, Osaka, Japan.
- (2) 竹中弘祐, 節原裕一、プラズマ支援ミストCVDによる微小凹凸構造を有した酸化亜鉛薄膜形成、第74回応用物理学会学術講演会、2013年9月16日 - 9月20日、同志社大学京田辺キャンパス。
- (3) Kosuke Takenaka, and Yuichi Setsuhara, Formation of Textured Zinc Oxide Thin films by Plasma-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition, 第26回プラズマ材料科学シンポジウム, 2013年9月23日 - 9月24日, 九州大学 百年講堂。
- (4) Kosuke Takenaka, Atsushi Miyazaki, and Yuichi Setsuhara, Investigation of Plasma-Organic Materials Interaction in Aqueous Solution with Atmospheric Pressure Plasmas, 第26回プラズマ材料科学シンポジウム, 2013年9月23日 - 9月24日,九州大学 百年講堂。
- (5) Kosuke Takenaka, Atsushi Miyazaki, and Yuichi Setsuhara, Molecular-Structure Variation of Organic Materials Irradiated with Atmospheric Pressure Plasma, 第26回プラズマ材料科学シンポジウム, 2013年9月23日 - 9月24日,九州大学 百年講堂。
- (6) Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara, Deposition of Textured Zinc Oxide Thin films Using Plasma-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition, International Symposium on Interfacial Joining and Surface Technology (IJST2013), November 27-29, 2013, Ichō Kaikan, Osaka University, Japan.
- (7) Kosuke Takenaka, and Yuichi Setsuhara, Surface Structure Analysis of Zinc Oxide Thin films Deposited by Plasma-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition, 第23回日本MRS年次大会, 2013年12月9 - 11日, 横浜開港記念会館 他。
- (8) Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara, Properties of ZnO Film Deposited by Plasma-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition, 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-8)/31st Symposium on

Plasma Processing (SPP-31), February 4-7, 2014, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan.

- (9) Kosuke Takenaka and Yuichi Setsuhara, Plasma Irradiation Effects on Properties of ZnO Films Prepared with Plasma-Assisted Mist-CVD, 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2014) / 7th International Conference on Plasma Nano Technology & Science(IC-PLANTS 2014), March 2-6, 2014, Meijo University, Nagoya, Japan.
- (10) 竹中 弘祐、宮崎 敦史、川端 一史、内田 儀一郎、阿部 浩也、節原 裕一、気液界面を介した大気圧非平衡プラズマと液体中有機物との相互作用, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月17日 - 3月20日, 青山学院大学相模原キャンパス.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~dpt2/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹中 弘祐 (TAKENAKA, Kosuke)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：60432423