

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420738

研究課題名(和文) 大気圧非平衡プラズマを用いた表面ナノ構造を制御した酸化亜鉛薄膜形成技術の開発

研究課題名(英文) Development of deposition technology of surface nano-structure-controlled ZnO 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) 3,900,000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支援による酸化亜鉛薄膜形成技術の開発を念頭に研究を行った。まず大気圧非平衡プラズマを液体に照射させた際のプラズマ液体界面の反応を調べ、プラズマによる水の分解反応よりOHラジカルの生成し、それが酸化に寄与している可能性が示唆された。また酸化亜鉛の製膜形状制御に関する知見を得るために、プラズマに供給されるミストサイズによる製膜形状の影響を調べた。製膜表面を観察したところ半球状の表面構造が確認された。これはプラズマに供給されるミストサイズに依存し、プラズマ中での溶媒の気化速度より生成される粒子形状が変化することを明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Development of zinc oxide thin film formation technology by atmospheric pressure non-equilibrium plasma assist have been studied. First, the reaction at plasma liquid interface when atmospheric pressure non-equilibrium plasma was applied to liquid have been investigated, suggesting that OH radicals are produced by the decomposition reaction of water by plasma, which may contribute to oxidation. In order to obtain information concerning the control of surface structure of zinc oxide films, the influence of surface structure by mist size supplied to plasma has been investigated. A hemispherical structure has been observed on the ZnO film surfaces. The result inhibit that the hemispherical structure depends on the mist size supplied to the plasma, and the hemispherical structure generated changes from the vaporization rate of the solvent in the plasma.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：酸化亜鉛 ミストCVD

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛(ZnO)は禁制帯幅 3.4eV 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進んできており、また、フレキシブルデバイスへの応用も期待されている。

一般的な酸化亜鉛堆積法としては、スパッタリング法、反応性プラズマ蒸着法や、ミスト CVD 法、スプレー法が用いられている。しかしながら、大面積基板を用いるフレキシブルデバイス作製プロセスを考えた場合、低温で高速に大面積を処理可能な製膜プロセスが不可欠であり、一般的な方法ではこれらの要求を満たすことは困難である。そこで、申請者は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、プラズマ支援による酸化亜鉛薄膜の低温作製技術の開発を着想した。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大面積に酸化亜鉛堆積が可能なウエットプロセスであるミスト CVD に着目し、ウエ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プラズマを利用した大気圧非平衡プラズマ支援ミスト CVD による高品質酸化亜鉛薄膜の低温・高速形成技術の開発を行っている。

近年、材料の表面、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、材料、および、それらが応用されるデバイスの特性を大きく向上させることができるということか明らかになってきている。中でも太陽電池用透明導電膜での応用では、太陽電池表面での反射や透過損失を低減による太陽光の取り込み促進が非常に重要であるため、表面反射や透過損失を低減する光閉じ込め技術の一つである表面ナノ構造形成が重要となっており(図1参照)、酸化亜鉛薄膜の機能性材料としての性能を決める重要な要素の一つである透明性と電気伝導性を維持しつつ、酸化亜鉛薄膜への表面ナノ構造を高速に形成する技術の確立が急務となっている。しかしながら、従来の表面ナノ構造を持つ酸化亜鉛薄膜形成は、薄膜堆積後エッチングにより作製されており2)、一環プロセスで作製可能な表面ナノ構造形成プロセスは作製コストや環境負荷の面においても優れていることから実現が望まれている。

これらの要求を満たす新しい表面ナノ構造形成プロセス技術として、本研究では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、ミストの形状

を生かした微粒子形成と、それらの粒子を含有した酸化亜鉛薄膜の表面ナノ構造制御技術を確立する。

2. 研究の目的

本研究では、機能性材料表面の物理的特性付与による高性能化・高機能化による、革新的なフレキシブル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、表面ナノ構造を制御した酸化セラミックス薄膜の低温・高速形成プロセスの確立を目標に、

- 1) 大気圧非平衡プラズマ支援ミスト CVD による表面ナノ構造を持つ酸化亜鉛透明導電膜形成の実現と、
- 2) 高効率太陽電池の実現のための光閉じ込め技術に適した酸化亜鉛薄膜の表面ナノ構造制御技術の確立を目的とする。

3. 研究の方法

【平成 26 年度】

- 1) 大気圧非平衡プラズマの放電特性評価
 - 2) 大気圧非平衡プラズマ支援による酸化亜鉛微粒子形成技術の開発
- 大気圧非平衡プラズマの反応性の観点からプラズマ特性を調べる。大気圧非平衡プラズマで反応を支援したミスト CVD による酸化亜鉛微粒子形成技術を開発する。

【平成 27 年度】

- 3) 大気圧非平衡プラズマ中での酸化亜鉛微粒子輸送過程の解析
 - 4) 表面ナノ構造を持つ酸化亜鉛薄膜形成機構の解明
- 大気圧非平衡プラズマの特性、粒子輸送、気相反応、表面反応との相関を検討し微粒子含有酸化亜鉛薄膜形成機構を解明する。

【平成 28 年度】

- 5) 酸化亜鉛薄膜の表面ナノ構造制御法の確立と機能性評価
- 酸化亜鉛薄膜の表面構造制御法の確立と、表面構造制御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、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、以下の研究を行った。

まず、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を念頭に、大気圧非平衡プラズマからの高密度・高活性な粒子入射束に対する、ミストとプラズマとの反応を調べる目的で大気圧非平衡プラズマを液体に照射させた際の放電特性を調べた。プラズマ・液体界面における発光測定では、プラズマと液体の表面との距離を変えることによって、生成するラジカル種を制御可能であ

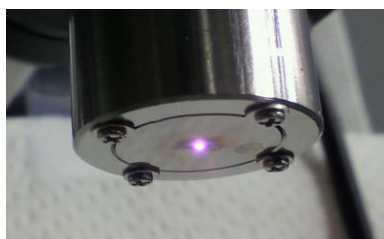
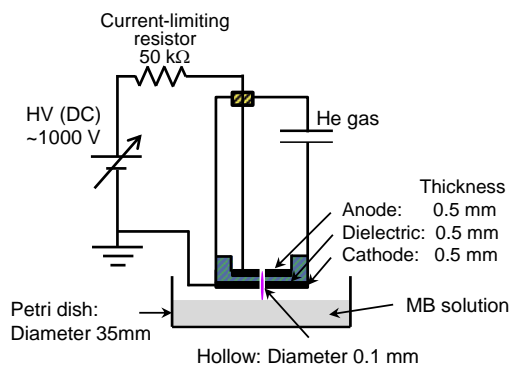


Fig. 1. マイクロホロー型大気圧プラズマ源

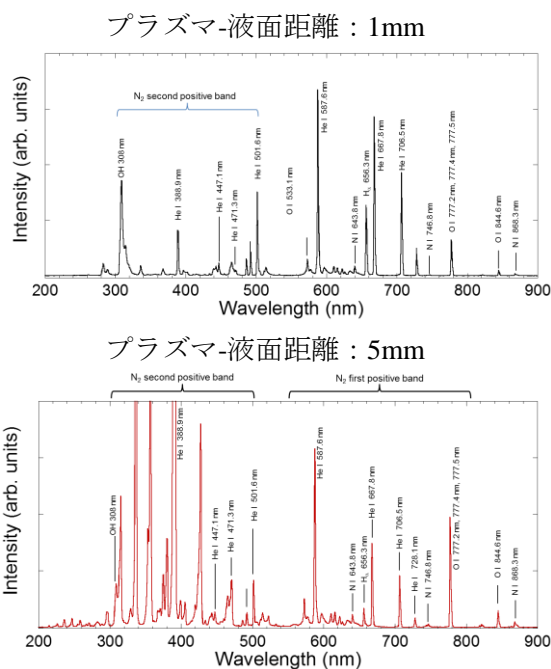


Fig. 2. 大気圧プラズマと液面との距離による発光の変化

ることが明らかとなり (Fig.2)、プラズマと液体との距離を近づけることにより液体 (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。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) の供給がミストから供給が可能であることを示唆している。また、ミスト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、液体を介してプラズマを照射した際の液体中の有機分子の反応を調べた。プラズマ照射後の水中の有機分子の構造を赤外吸収ならびに X 線光電子分光法を用いて調べたところ、分子の酸化反応に加えて

分解反応が顕著に生じていることを明らかにした。この結果により、プラズマから気液界面を通して供給された OH ラジカルなどの酸化に寄与するラジカルが、液中への有機分子に影響を与えていることを明らかにした。

次に大気圧非平衡プラズマからの高密度・高活性な粒子入射束に対する、ミストとプラズマとの反応を調べる目的で大気圧非平衡プラズマをミストに照射させた際は発光の変化を調べた。プラズマ・液体界面における発光測定において、プラズマを液体表面に照射した際の分解反応と同様に、ミストとプラズマからの反応により生成された OH ラジカル強い発光が確認された。さらに OH ラジカルと液体 (ミストの溶媒) との相互作用を調べるため、液体を介してプラズマを照射した際の液体中の OH ラジカル由来の活性種を、化学プローブ法を用いて調べた。プラズマ照射後の水中には OH ラジカル由来の活性種である過酸化水素が生成されていることが明らかとなった。この結果はプラズマから気液界面を通して供給された OH ラジカルなどの酸化とともに、気相中で生成されたラジカルが、液中物質との反応でさらなる酸化系活性種を生成することが明らかとなり、これらの結果は、大気圧非平衡プラズマを液滴に照射した際、製膜前駆体を溶解した液滴内での酸化亜鉛の形成メカニズムに迫るものである。

また、ミストのプラズマ中での振る舞いに関して、酸化亜鉛のサイズ制御に関する知見を得るために、プラズマに供給されるミストサイズによる製膜形状の影響を調べた。製膜表面を走査型顕微鏡 (SEM) により観察したところ半球状の形状をした表面構造が確認された。Figure 3 にミスト径に対する製膜形状への影響を示す。

ミストのプラズマ通過時間は 2ms、プラズマのガス温度は 1500K 程度であるとき、完全蒸発する最大のミスト径の 10-25 μ m 程度と見積もられ、この結果からミストサイズの違いによって製膜された ZnO の表面形状が変化することが推察され、SEM 写真で確認された製膜形状とほぼ一致した。また、これらの結果から、ミスト径を制御する事により微小凹凸構造を有する ZnO 薄膜形成の可能性が示

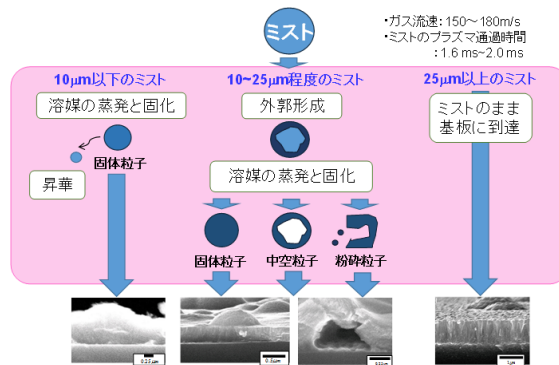


Fig. 3. プラズマ中でのミストの形態

唆された。つまり表面構造はプラズマに供給されるミストサイズに依存し、プラズマ中での溶媒の気化速度より生成される粒子形状が変化することを明らかになった。これらの成果は、供給するミストサイズの制御により、製膜した薄膜の表面形状の制御、並びに微粒子形成・サイズ制御への可能性を示唆するものであり、大気圧非平衡プラズマ支援による表面形状制御製膜技術、および微粒子形成技術の発展に貢献できる結果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

- (1) Kosuke Takenaka, Atsushi Miyazaki and Yuichi Setsuhara, “Molecular-Structure Variation of Organic Materials Irradiated with Atmospheric Pressure Plasma”, *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 518, (2014) 012018.
- (2) 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*, Volume 518, (2014) 012019.

〔学会発表〕(計 15件)

- (1) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, and Yuichi Setauhara, Influence of Mist Size on Surface Structure of ZnO Films Deposited with Plasma Assisted Mist Chemical Vapor Deposition, The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation & The 1st International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-1), October, 17 - 18, 2016, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, Japan.
- (2) Yuichi Setsuhara, Atsushi Nakajima, Giichiro Uchida, Taiki Ito, Kosuke Takenaka, Junichiro Ikeda, SPATIO - TEMPORAL BEHAVIORS OF ATMOSPHERIC - PRESSURE PLASMA JETS FOR INVESTIGATION OF REACTIVE - SPECIES PRODUCTION IN LIQUID, 43rd IEEE International Conference on Plasma Science, June 19-23, 2016, Banff, Alberta, Canada.
- (3) Yuichi Setsuhara, Giichiro Uchida, Atsushi Nakajima, Kazufumi Kawabata, Kosuke Takenaka, Spatio-temporal behaviors of atmospheric-pressure dielectric barrier discharge plasma jets for reactive interactions with materials, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials Processing, Fabrication, Properties, Applications (THERMEC'2016), May 29-June 03, 2016, Graz, Austria.
- (4) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida and Yuichi Setsuhara, Plasma-Assisted Mist CVD for Formation of Textured ZnO Films : Effect of Mists on Surface Structure of ZnO Films, 9th

Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-9) / 28th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-28), December 12-15, 2015, Nagasaki University, Nagasaki, Japan.

- (5) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, and Yuichi Setsuhara, Effect of Mists on Surface Structure of ZnO Films Deposited with Plasma-Assisted Mist CVD, 第25回日本MRS年次大会, 2015年12月8-10日, 横浜開港記念会館 他.
- (6) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, Yuichi Setsuhara, Plasma-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide Films for Flexible Electronics, 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing, October 12-16, 2015, Hawaii Convention Center, Honolulu, HI.
- (7) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, and Yuichi Setsuhara, Atmospheric-Pressure- Plasma Assisted Mist CVD of Zinc Oxide Films, The 10th Anniversary Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2015), September 20 - 24, 2015, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju Island, Korea.
- (8) 竹中弘祐, 内田儀一郎, 節原裕一, プラズマ支援ミスト化学気相堆積におけるミストが製膜形状に与える影響, 第76回応用物理学会学術講演会, 2015年9月13日-9月16日, 名古屋国際会議場.
- (9) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, Yuichi Setsuhara, Low-Temperature Growth of Zinc Oxide Films by Atmospheric-Pressure Plasma-Assisted Mist CVD, The 5th International Conference on Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2015), July 7 - 10, 2015, Kurashiki Royal Art Hotel, Kurashiki, Japan.
- (10) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida and Yuichi Setsuhara, Deposition of zinc oxide films with atmospheric-pressure plasma-assisted mist CVD, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2015) / 8th International Conference on Plasma Nano Technology & Science(IC-PLANTS 2015), March 26-31, 2015, Nagoya University, Nagoya, Japan.
- (11) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida and Yuichi Setsuhara, Formation of Zinc Oxide Films Deposited by Plasma-Assisted Mist CVD for Transparent Conducting Oxide Application, 2015 Japan-Korea Joint Symposium on Advanced Solar Cells, January 9-10, 2015, Fukuoka, Japan.
- (12) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, and Yuichi Setsuhara, Plasma Interactions with Mist in Atmospheric-Pressure Plasma Irradiation, 第24回日本MRS年次大会, 2014年12月10-

- 12日, 横浜開港記念会館 他.
- (13) Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida, and Yuichi Setsuhara, Deposition of Zinc Oxide Film Using Atmospheric-Pressure Non-Equilibrium Plasma, The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW 2014), November 26-28, 2014, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, Japan.
- (14) 竹中 弘祐, 節原 裕一, ミストプラズマ CVD を用いた透明導電酸化物薄膜の形成, 平成 26 年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会, 「微粒子プラズマ物理に基づいた新規ナノ材料創成」, 2014 年 9 月 25 日 - 26 日, 東北大学青葉台キャンパス.
- (15) 竹中弘祐, 内田儀一郎, 節原裕一, 大気圧プラズマ支援による酸化亜鉛薄膜の形成に向けたプラズマ/ミスト相互作用の解析, 第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014 年 9 月 17 日 - 9 月 20 日, 北海道大学札幌キャンパス.

[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: 6 0 4 3 2 4 2 3

(2) 連携研究者

節原 裕一 (SETSUHARA, Yuichi)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号: 8 0 2 3 6 1 0 8

内田 儀一郎 (UCHIDA, Giichiro)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号: 9 0 4 2 2 4 3 5