

液中非平衡プラズマを利用した TiO_2 膜の作製

TiO_2 thin films prepared with a non-equilibrium plasma induced in a liquid phase

静岡大院工 ○奥村 亮祐, 鷲坂 潤平, 増田 優貴, 奥谷 昌之

Shizuoka Univ., ○Ryosuke Okumura, Junpei Sagisaka, Masuda Yuki and Masayuki Okuya

E-mail: tcmokuy@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

本研究グループでは、これまでに大気圧下における非平衡二次元プラズマを利用した金属酸化物の製膜を報告した¹⁾。本研究では、従来の製膜法をさらに改良し、液中プラズマを利用した新規製膜法を提案する。この手法では、液相中に配置したプラズマ発生用電極と基板の間にガスを注入して微小空洞領域を形成し、この領域にプラズマを発生させ、基板上の前駆体へプラズマ照射を行う。この方式により、従来法で課題となっていたプラズマ活性種の失活の低減による効率的な基板への照射が可能となり、効率的な製膜が期待される。本研究では、この新規製膜法により TiO_2 膜の形成を試みた。

2. 実験

本研究で採用する液中プラズマを利用した製膜システムの概略図を Fig. 1 に示す。0.1 mol/L チタン(IV)オキシアセチルアセトナート 2-プロパノール溶液を前駆体溶液とし、これを満たした容器内にガラス基板とプラズマ発生用電極を 0.1 mm の間隔で向かい合わせに固定した。次に、所定比の酸素/窒素混合ガスを電極上部から注入後、放電用電極に 8 kV、10 kHz の電圧を印加して形成された微小空洞内にプラズマを発生させた。この際、毛細管現象により前駆体溶液がガラス基板上に逐次供給され、プラズマ照射による前駆体の分解により膜が形成された。なお、一部の製膜において、電極の両端にネオジム磁石を設置し、0.17 T の磁場をプラズマに印加した状態で上記と同様の手順で製膜を行った。

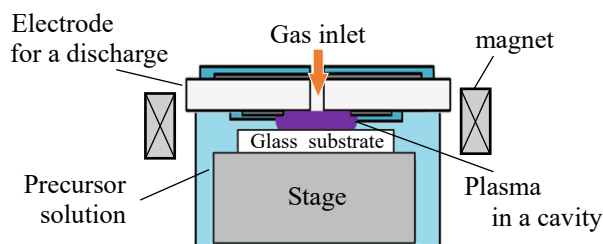


Fig. 1 Schematic representation for a film formation system with a plasma induced in a small cavity in a liquid phase.

3. 結果と考察

各雰囲気ガス下で作製された膜の XRD 測定の結果を Fig. 2 に示す。空気から作製された膜は、ほぼアモルファス状態であった。一方、 $\text{N}_2/\text{O}_2 = 99/1$ vol% 混合ガス下で作製された膜において、明瞭なアナターゼ型 TiO_2 のピークが観測された。これにより、低酸素濃度下で発生するプラズマ活性種が前駆体の分解および結晶化に寄与することがわかった。さらに、磁場を印加して作製された膜は、無磁場で作製された膜に比べ半値幅が狭かった。シュラーの式から算出された膜の粒径は、無磁場で 4.1 nm、磁場印加で 11.0 nm であり、磁場印加による粒成長および結晶性の向上が確認された。これは、微小空洞領域内に発生したプラズマにローレンツ力が誘導され、基板近傍のプラズマ活性種密度が高くなったことを示している。

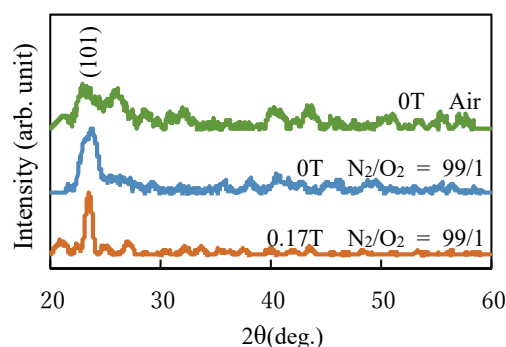


Fig. 2 XRD pattern of films deposited with a plasma induced in a small cavity under various atmospheres. 0.17 T of magnetic field was applied in depositing some films.

4. まとめ

本研究において、液相中の微小空洞へのプラズマの閉じ込めを利用した新規製膜技術により、 TiO_2 膜の結晶化が確認された。今後、膜の単相化と結晶化の促進のために、前駆体分解反応の経路を明確にし、膜形成に有効なプラズマ活性種の調査を行っていく。

1) M. Okuya et al., Applied Physics Express. 7, 015501 (2014).