

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 26 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600094

研究課題名(和文) 触媒反応生成高エネルギー水分子ビームのエネルギー解析

研究課題名(英文) Analysis of high-energy H<sub>2</sub>O beam generated by a catalytic reaction

研究代表者

安井 寛治 (YASUI, KANJI)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70126481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：白金ナノ粒子表面の触媒反応で生成したラバルノズルにより形成した高エネルギーH<sub>2</sub>Oビームのエネルギー状態を解析しノズル構造の最適化を目的に研究を行った結果、以下の結果を得た。  
1. H<sub>2</sub>Oビームのスケーリングパラメータは200以下であり、平均クラスターサイズは1以下と推定された。2. ノズル開口角の異なるラバルノズルを用いてサファイア基板にZnO結晶膜を成長させたところ開口角によらず結晶配向性にすぐれ、電子移動度の大きな結晶膜が得られた。3. 容量結合型MEMS圧力センサーを用いてビームの圧力のノズル開口角依存性を得たが、圧力から換算したH<sub>2</sub>O分子の運動エネルギーは、予想より約2桁小さい値となった。

研究成果の概要(英文)：In order to establish a new CVD method using a high-energy H<sub>2</sub>O beam generated by a catalytic reaction, the H<sub>2</sub>O beam condition and the structure of de Laval nozzle was analyzed. The following results were obtained. 1. The scaling parameters of the H<sub>2</sub>O beams were below 200 irrespective of the divergent aperture angle of the de Laval nozzle. The mean cluster sizes in the H<sub>2</sub>O beam effused from the nozzles was estimated to be less than one, indicating that H<sub>2</sub>O clusters were not formed in the H<sub>2</sub>O beam generated by the nozzles. 2. ZnO films grown on a-plane sapphire substrates using the nozzles with various divergent aperture angles exhibited excellent crystal orientation along c-axis and large electron mobility irrespective of the divergent aperture angle. 3. Although dependence of the H<sub>2</sub>O beam pressure on the divergent aperture angle was measured using a capacitive-coupled pressure sensor, the kinetic energy of the H<sub>2</sub>O molecules evaluated from the pressure measured was small by two order.

研究分野：半導体デバイスプロセス

キーワード：触媒反応 ラバルノズル 高エネルギー水分子 圧力センサー

### 1. 研究開始当初の背景

申請者は、窒化ガリウム(GaN)系半導体を用いて実用化された青色レーザーダイオード(LED)や白色発光ダイオード(LED)に代わる高品質で希少元素を用いない紫外発光ダイオードや白色 LED の作製技術の構築を目指して新しい CVD 法について研究してきた。一般的な有機金属気相化学堆積法(MOCVD)では大量の資源(原料ガスやキャリアガス)や基板加熱用に大量の消費電力が必要である。申請者は、原料ガスを触媒表面で自己発熱反応をさせることで高エネルギープリカーサを生成し、それを用いて酸化物結晶薄膜を低温で堆積する手法を考案した。これまでメッシュ状加熱金属触媒体を用いたホットワイア CVD 法により水素やアンモニアガスを高効率に分解、炭化ケイ素(SiC)や GaN の低温成長を試みて来た。そしてタングステンメッシュ上で生成した原子状水素や NH<sub>x</sub> ラジカルを用いることで SiC 結晶膜の低温成長や少ないアンモニアガス流量条件での GaN 結晶膜の成長に成功した。その後、金属酸化物結晶薄膜の省エネルギー成長技術の構築を目指した研究を行い、白金ナノ粒子表面での水素・酸素の燃焼反応により高温の水分子(H<sub>2</sub>O)を生成し真空チャンバーにビーム状に噴出して金属原料ガスと反応させ、高品位 ZnO 薄膜を堆積させることに成功した(安井他、「金属酸化物薄膜の製造方法」特願 2007-135817 及び PCT 出願「金属酸化物薄膜の製造方法および製造装置」PCT/JP2008/059087、登録番号: ZL200880015431.8)。

そこでこれまでの研究を更に進展させるため、特に高温の H<sub>2</sub>O をビーム状に噴出するラバールノズル構造の最適化のために H<sub>2</sub>O ビームのエネルギー状態を解析すると共に、そのエネルギー状態と H<sub>2</sub>O ビームを用いて作製した ZnO 結晶膜の特性の相関を調べることが必要であると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究課題の目的は、触媒反応と CVD プロセスの融合技術の研究を進めると共に、現在日本がリードしている省エネルギー性の高い照明光源用 LED や紫外 LD の酸化物半導体を用いた製造を目指して本 CVD 技術を実用化するため装置構造の設計指針を得ることである。具体的には、圧縮性流れの理論に基づいて様々なノズル開口角について H<sub>2</sub>O ビームの温度分布ならびにスケールパラメータを算出する。それをもとに過去の H<sub>2</sub>O ビーム中のクラスターについての研究データを用いてクラスターの生成の有無、サイズについて予測する。さらに MEMS 圧力センサーにより H<sub>2</sub>O ビームの圧力を測定し本研究で使用した CVD 装置でのビーム中の H<sub>2</sub>O 分子の運動エネルギーを評価することである。

### 3. 研究の方法

本研究計画の2年間で触媒反応を用いた CVD 装置構造の最適化を目指し以下の実験を行った。

触媒反応容器内で発生させノズルから噴出した H<sub>2</sub>O ビームのエネルギー状態を圧縮性流れの理論に基づいて解析する。

触媒反応容器先端に装着した様々なノズル開口角のラバールノズルを用いて高温 H<sub>2</sub>O を噴出し、H<sub>2</sub>O ビームの温度と運動エネルギーを熱電対と Si メンブレン共振周波数検出タイプの圧力センサーを用いて測定、解析する。

様々な開口角のノズルを用いて A 面サブファイア基板上に成長した酸化亜鉛結晶薄膜の結晶性、電気的性質との相関を調べ、電子デバイスグレードの高品質結晶薄膜にとって必要な H<sub>2</sub>O ビーム生成のためのノズル構造を明らかにする。

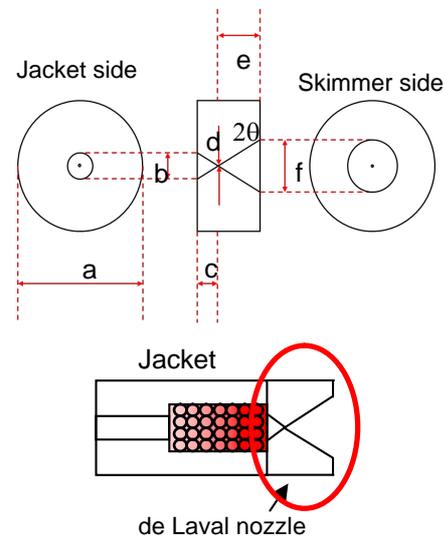


図1 触媒容器とラバールノズルの構造

### 4. 研究成果

(1) 図1に示すラバールノズルの構造において開口角をパラメータとして圧縮性流れの口論に基づいてマッハ数を算出したところ図2のようにノズルスロートからノズル出口に向かってマッハ数は大きくなりノズル開口角(50°, 60°, 90°において)によらずノズル出口で9以上となりH<sub>2</sub>Oビームは超音速流となることが推察された。さらに触媒容器内のH<sub>2</sub>Oの初期温度を1000としノズルスロートからノズル出口までのH<sub>2</sub>Oビームの温度分布を計算したところ図3に示すようにノズル出口に向かって急激に温度は低下し、断熱膨張によって熱エネルギーが運動エネルギーに変化していると推察された。また開口角が大きい程断熱膨張の度合いは大きく、より低温になることが予測された。

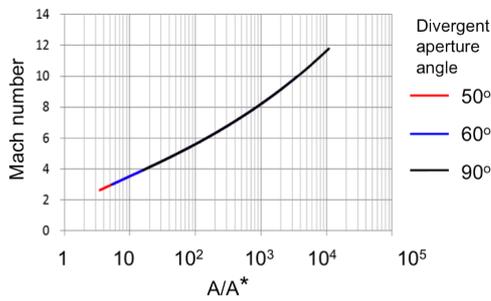


図2 ノズルスロットに対するノズル内の面積比とマッハ数の関係

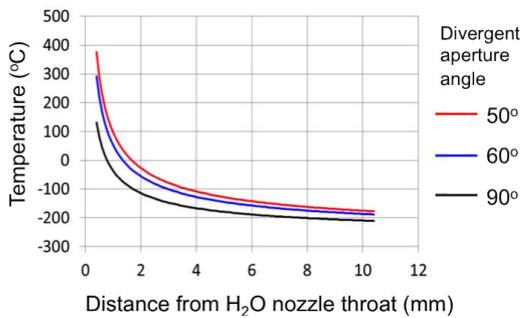


図3 ノズルスロットからの温度分布

続いてZnO結晶膜成長のガス供給条件から触媒容器内の反応時圧力を推定した結果、0.5~2.0 atm ( $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$  Pa)と推定された。そこでこの圧力条件において真空チャンパーに噴出される水分子ビームのスケーリングパラメータを求め、それをもとに平均クラスターサイズを推定したところ、図4に示すようにノズル開口角によらずスケーリングパラメータは200以下であり、その値からHagenaの経験則をもとに平均クラスターサイズを計算したところ図5のように1以下と推定された。すなわち本研究で用いている触媒反応により生成した1000の高温の水分子をラバールノズルから真空チャンパーに噴出した場合、ビーム中には殆どクラスターは生成されないと推察された。よって金属原料であるジメチル亜鉛との反応は、主に1分子間の反応であり生成されるZnOプリカーサも単分子状で基板に供給されると推察された。

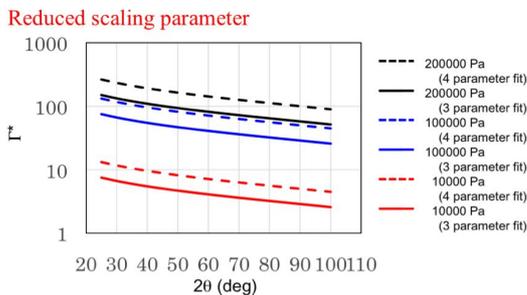


図4 CVD法で用いる触媒容器内圧力条件でのH<sub>2</sub>Oビームのスケーリングパラメータ

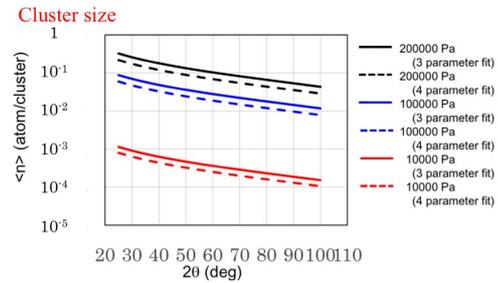


図5 H<sub>2</sub>Oビームの平均クラスターサイズのノズル開口角依存性

(2) ノズル開口角の異なる3つのラバールノズル(50°, 60°, 75°)を用いてA面サファイア基板上にZnO結晶膜を成長させたところ図6に示すようにどの開口角のノズルにおいてもZnO(0002)の $\omega$ ロックアップカーブの最少の半値幅は590 arcsec以下と小さく、また最大のHall移動度も図7に示すように95 cm<sup>2</sup>/Vs以上と大きく、開口角によらず結晶配向性にすぐれ、電子移動度の大きな結晶膜が得られた。これは圧縮性流れの理論から予測されたようにH<sub>2</sub>Oビーム中にクラスターが殆ど形成されずZn原料との反応が1分子間の反応であり、よって生成されたZnOプリカーサも単分子で基板に供給されるため基板表面でのマイグレーション能が高いことが原因であると考えられた。

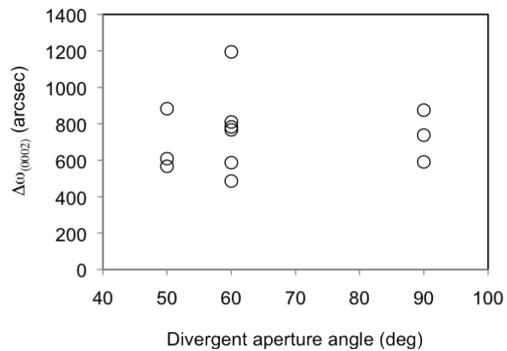


図6 ZnO(0002) ロッキングカーブノズル開口角依存性

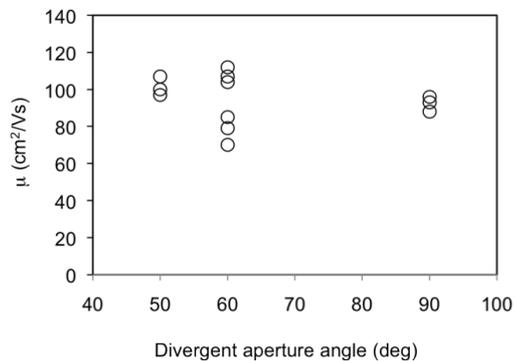


図7 ZnO膜のHall移動度のノズル開口角依存性

(3) 図8に示す容量結合型MEMS圧力センサーを用いてノズル出口から約10mmの位置での水分子ビームの圧力を測定したところ、図9に示すようにノズル開口角が小さい程、圧力が大きくなることを見出した。しかし、圧縮性流れの理論から予測される水分子の運動エネルギーから推定した圧力は10~90Pa程度とされていたのに対し、実測値は約2桁小さな値となった。これはセンサー周辺に残留ガスが存在することやノズルから出て急速に流れが發散すること、センサーのホルダーによる流れの乱れが原因ではないかと推察された。

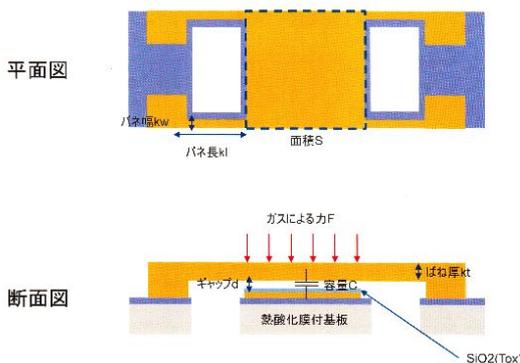


図8 容量結合型 MEMS 圧力センサーの構造

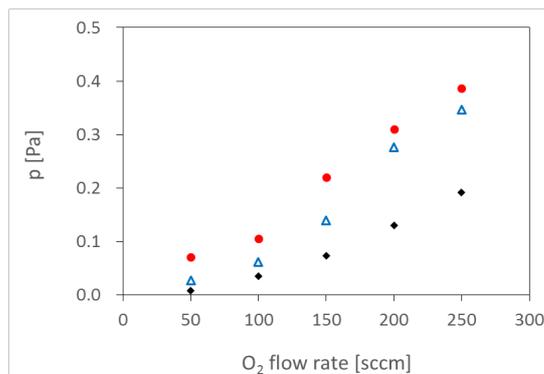


図9 H<sub>2</sub>O ビーム圧力の O<sub>2</sub> ガス流量依存性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Kanji Yasui, Makoto Morioka, Shingo Kanauchi, Yuki Ohashi, Takahiro Kato, Yasuhiro Tamayama, Effects of N<sub>2</sub>O gas addition on the properties of ZnO films grown by catalytic reaction-assisted chemical vapor deposition, J. Vac. Sci. & Technol. A, **33**, 2015, 061519-1~5. 査読有

Yusuke Teraguchi, Yuki Ishidzuka, Tomoki Nakamura, Kazumasa Takahashi, Yasuhiro Tamayama, Nobuhiro Harada, Kanji Yasui,

H<sub>2</sub>O beams for zinc oxide film growth produced by a Pt-catalyzed H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reaction at various divergent aperture angles of a de Laval nozzle, Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 2016, 02BC12-1~4. 査読有

Shingo Kanauchi, Yuki Ohashi, Koichiro Ohishi, Hironori Katagiri, Yasuhiro Tamayama, Takahiro Kato, Kanji Yasui, Effect of N<sub>2</sub>O-doped buffer layer on the optical properties of ZnO films grown on glass substrates using high-energy H<sub>2</sub>O generated by catalytic reaction, Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 2016, 02BC14-1~4. 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)うち招待講演 1 件

寺口祐介, 中村友紀, 石塚侑己, 高橋一匡, 玉山泰宏, 安井寛治, ”超音速ノズルから放出された触媒反応生成H<sub>2</sub>Oビームエネルギーの開口角依存性”, 2015年電子情報通信学会総大会, C-6-1, 2015年3月10-13日, 立命館大学びわこ草津キャンパス.

叶内慎吾, 中村友紀, 石塚侑己, 高橋一匡, 玉山泰宏, 安井寛治, ”ラバールノズルから放出された触媒反応生成高エネルギーH<sub>2</sub>Oビームエネルギーのエネルギー状態”, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11-14日, 東海大学湘南キャンパス.

Kanji Yasui, Takahiro Kato, Abdul Manaf Hashim, Catalytic reaction assisted chemical vapor deposition for the growth of metal oxide thin films under energy-saving condition, Int. Union of Material Research Societies-Int. Conf. on Advanced Mater. (IUMRS-ICAM) 2015, 2015年10月26日-29日, ICC, Jeju, Korea, 招待講演

S. Kanauchi, T. Nakamura, N. Yamaguchi, Yasuhiro Tamayama, Kanji Yasui, Crystalline structure and defect distribution of ZnO films on a-plane sapphire substrates grown by catalytic reaction assisted chemical vapor deposition, 2015 MRS Spring Meeting, 2015年4月6日-4月10日, San Francisco, USA.

Y. Teraguchi, T. Nakamura, Y. Ishidzuka, K. Takahashi, Yasuhiro Tamayama, Kanji Yasui, Crystal structure of ZnO thin films grown using high-energy H<sub>2</sub>O beam generated by a catalytic reaction and the energy state of the H<sub>2</sub>O beam, 5th Int. Symp. on Organic and Inorganic Electronic Materials and related Nanotechnologies, 2015年6月16日-6月19日, TOKI MESSE, Niigata, Japan.

Y. Ishidzuka, Y. Oohashi, Yasuhiro Tamayama, T. Kato, Kanji Yasui, Influence of NO gas addition on the properties of ZnO films grown on a-plane sapphire substrates using high-temperature H<sub>2</sub>O generated by a catalytic reaction, 5th Int. Symp. on Organic and Inorganic Electronic Materials and related Nanotechnologies, 2015年6月16日-6月19日, TOKI MESSE, Niigata, Japan

Y. Teraguchi, T. Nakamura, K. Takahashi, Yasuhiro Tamayama, Kanji Yasui, High-energy H<sub>2</sub>O beam generated by Pt-catalyzed exothermic H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reaction, 9th Int. Symp. on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-9), 2015年10月19日-10月21日, Epocal Tsukuba, Tsukuba, Japan

Y. Ishidzuka, Y. Ohashi, K. Oishi, H. Katagiri, Yasuhiro Tamayama, T. Kato, Kanji Yasui, Influence of N<sub>2</sub>O-added initial growth layer on the characteristics of ZnO films grown on glass substrates by catalytic reaction assisted chemical vapor deposition, 9th Int. Symp. on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-9), 2015年10月19日-10月21日, Epocal Tsukuba, Tsukuba, Japan.

Y. Teraguchi, R. Tajima, T. Nakamura, K. Takahashi, Yasuhiro Tamayama, Kanji Yasui, H<sub>2</sub>O beam produced by a Pt-catalyzed H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> reaction for various opening angles of Laval nozzle, Int. Union of Material Research Societies-Int. Conf. on Advanced Mater. (IUMRS-ICAM) 2015, 2015年10月26日-10月29日, ICC, Jeju, Korea.

Y. Ishidzuka, S. Kanauchi, Y. Ohashi, K. Oishi, H. Katagiri, Yasuhiro Tamayama, Kanji Yasui, Effect of nitrogen doped layer on the characteristics of ZnO films on glass substrates grown by catalytic reaction assisted chemical vapor deposition, Int. Union of Material Research Societies-Int. Conf. on Advanced Mater. (IUMRS-ICAM) 2015, 2015年10月26日-10月29日, ICC, Jeju, Korea.

寺口祐介, 田島諒一, 中村友紀, 高橋一匡, 玉山泰宏, 安井寛治, 触媒反応生成高エネルギーH<sub>2</sub>Oビームのノズル開口角依存性, 電子情報通信学会材料デバイスサマーミーティング, 2015年6月19日-6月19日, 機械振興会館, 東京.

Y. Teraguchi, T. Nakamura, K. Takahashi, Yasuhiro Tamayama, T. Kato, Kanji Yasui, High-temperature H<sub>2</sub>O beam generated by a catalytic reaction for the growth of metal oxide thin films, 第76回 応用物理学会秋季学術講演会, English Session, 2015年9月13日-9月16日, 名古屋国際会議場, 名古屋.

寺口祐介, 田島諒一, 玉山泰宏, 安井寛治, 触媒反応生成高エネルギーH<sub>2</sub>Oビームの運動エネルギー評価, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月19日-3月22日, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京.

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

<http://kyasuiweb.nagaokaut.ac.jp/index.htm>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

安井 寛治 (YASUI KANJI)  
長岡技術科学大学・工学部・教授  
研究者番号：70126481

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

玉山 泰宏 (TAMAYAMA YASUHIRO)  
長岡技術科学大学・工学部・助教  
研究者番号：50707312

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）