

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410010

研究課題名(和文)加熱金属触媒体上でのジボラン等水素化物の分解過程

研究課題名(英文)Decomposition processes of hydrides such as diborane on heated metal catalysts

研究代表者

梅本 宏信(Umemoto, Hironobu)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：80167288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、タングステン等の加熱金属触媒体上でのジボラン等の水素化合物の分解過程を実験と理論の両面から追及することを目的とした。以前の研究からシランやホスフィン、原子にまでばらばらに分解されるのに対し、アンモニアではアミノラジカルと水素原子が主生成物であることが分かっている。今回は、ジボランの分解過程を通じ、水素化物の種類によって分解過程が大きく異なる原因が、化学結合の強さに由来することを示した。また、ジボラン以外のホウ素化合物についても実験を行い、特殊高压ガスに依らない新たなホウ素原子ドーピング法の開発に寄与した。

研究成果の概要(英文)：The decomposition processes of hydride molecules, such as diborane, on heated high-melting-point metal wires, such as tungsten, were investigated from both experimental and theoretical sides. Former studies have shown that silane and phosphine are decomposed to atomic species, while the major decomposition products of ammonia are amino radicals and hydrogen atoms. The present work shows that such difference in the decomposition processes can be ascribed to the difference in the bond energies.

In addition, a new doping technique without using explosive or toxic gases, such as diborane, was developed. It was revealed that boron atoms, enough for doping to semiconductor substrates, can be obtained by heating metal wires boronized by borazane (borane-ammonia complex) or simple boron. The release of atomic boron was stable for more than four hours when boronized for one hour.

研究分野：化学反応動力学

キーワード：ジボラン ホウ素原子 触媒分解 不純物ドーピング ボラザン 単体ホウ素

1. 研究開始当初の背景

触媒化学気相堆積法では、タングステン等の高融点金属ワイヤを真空チャンバー内で2000K程度まで通電加熱し、その表面において原料ガス分子を分解させ、放出されるラジカルを直接もしくは気相反応過程を経た後に基板上に薄膜として堆積させる。この手法は、従来のプラズマを用いた堆積法に比べ、荷電粒子による薄膜表面の損傷がないこと、選択的なラジカル生成が可能であること等の利点を有する。また、基板そのものを加熱する熱化学気相堆積法では困難な低温での堆積が可能であり、有機電界発光素子やプラスチック基板への堆積も可能である。

触媒化学気相堆積法は、1980年代に日本で提唱された国産技術であり、1990年代にその有用性が広く認められ、国内外で活発な研究が開始された。しかし、どちらかと言うと応用研究が先行し、基礎研究が後追いをしていた。触媒分解過程やその後の気相中での反応過程についての知見は、最適な成膜条件を設定し、さらには「その場制御」していく上で不可欠である。しかし、気相中に微量にしか存在しないラジカル種の定量には、レーザー分光法などの熟練を要する技法を必要とし、これらの分析技術の敷居は高く、材料工学研究者によるこの種の研究例はほとんどなかった。特に、本研究で着目するジボランの分解に関しての基礎的研究はほとんどなく、分解機構の詳細は不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、タングステン等の加熱金属触媒体上でのジボラン等の水素化合物の分解過程の解明を第一の目的とした。これまでの研究で、シランやホスフィン、一旦触媒体上に吸着された後、原子にまでばらばらに分解されること、一方、アンモニアでは、アミノラジカル(NH₂ラジカル)と水素原子が主生成物であり、窒素原子の生成効率は低いことなどが分かっている。今回は、p型不純物半導体製造に不可欠なジボランの分解過程を通じ、水素化合物の種類によって分解過程が大きく異なることの原因を探った。

さらに、ジボラン以外のホウ素化合物についても実験を行い、毒性や爆発性の高い特殊高圧ガスに依らないホウ素原子ドーピング法の開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、タングステンやタンタルなどの加熱金属触媒体を用いて、ジボランを分解させ、発生するホウ素原子や水素原子、水素化ホウ素ラジカル等の絶対濃度計測を通じて、ジボランの分解過程についての知見を得た。ラジカル検出には真空紫外レーザー吸収法、レーザー誘起蛍光法等を利用した。また、四

重極質量分析計を用いて、ジボランの分解効率の測定も行った。

さらに、ジボラン以外のホウ素化合物についても同様な測定を試みた。

(1) 質量分析法によるジボラン等の加熱触媒体表面での分解効率の決定

ジボラン等の原料ガスの分解効率を触媒体の温度や材質、ガスの圧力の関数として測定した。計測には、電子衝撃型四重極質量分析計を用い、触媒体加熱時と非加熱時における親イオンのピーク強度の比から分解効率を決定した。測定はB₂H₆/He混合系等の水素無添加系と多量の水素添加系の両方で行った。水素添加系では、H + B₂H₆、H₂ + B₂H₅、H + BH₃、H₂ + BH₂等の気相中での水素原子移動反応が期待され、水素添加系と無添加系での分解効率を比較することで、これらの気相反応の寄与を見積もることができる。

(2) レーザー誘起蛍光法によるBHラジカルの検出と種々の条件下における絶対濃度の測定

ジボランの触媒分解過程で生成するBHラジカルをレーザー誘起蛍光法により同定し、さらに、これらのラジカル濃度が、圧力や触媒体の温度に対してどのような依存性を示すのかを探った。同定には、433nm付近のA¹-X¹⁺遷移を用いた。光源には、Nd³⁺:YAGレーザー励起の色素レーザーを使用した。BHラジカルの絶対濃度はアルゴンによるレイリー散乱強度とレーザー誘起蛍光強度を比較することで求めた。

必要に応じてタングステン触媒のほか、タンタルやモリブデンでも同様な測定を行い、触媒体の材質によるラジカルの発生量の違いの有無についても検証した。また、水素添加系においても同様な測定を行い、水素原子移動反応の寄与について検討した。

(3) 真空紫外レーザー誘起蛍光法等による水素原子の定量

水素原子を真空紫外レーザー誘起蛍光法、真空紫外レーザー吸収法、二光子レーザー誘起蛍光法により定量した。これら3種の手法のうち、真空紫外レーザー誘起蛍光法はもっとも感度が高く、低濃度の水素原子の検出が可能である。真空紫外レーザー吸収法は、感度はやや落ちるが、絶対濃度の測定が可能である。二光子レーザー誘起蛍光法は、多量の水素原子存在下での検出に向いている。真空紫外光(ライマン光、121.6nm)の発生には、クリプトンを非線形光学媒体として用いた3倍波発生法を用いた。二光子レーザー誘起蛍光法では、色素レーザーの出力を二個の非線形光学結晶と半波長板を用いて205.1nmに変換し、誘起蛍光(バルマー光、656.3nm)を観測した。

(4) レーザー誘起蛍光法によるホウ素原子の検出と種々の条件下における絶対濃度の測定

ホウ素原子は、 $2s^2 3s^2 S_{1/2} - 2s^2 2p^2 P_{3/2}$ 間の遷移に対応する 249.8 nm におけるレーザー誘起蛍光法により検出した。絶対濃度はBHラジカルの定量的際と同様にアルゴンガスによるレイリー散乱強度と誘起蛍光強度の比較から決定した。ホスフィンの分解では、リン原子濃度がホスフィン流量に比例して増加する一方、水素流量には依存しないことから、リン原子が触媒体上での直接分解生成物であると結論づけた。ジボランにおいても、ジボラン流量や水素流量依存から、ホウ素原子の生成過程についての知見を得た。

(5) ジボラン等の特殊高压ガスを用いないホウ素原子ドーピング法の開発

ジボランによるホウ素原子ドーピングの有用性はすでに認められているが、ジボランには毒性、爆発性があるため、ジボランを使わない、より安全なドーピング法の開発が求められている。本研究では、トリメチルボロン等のアルキル化ホウ素やボラザン(ボラン・アンモニア錯体)等のより安全な原料ガスについても、ジボランと同様な手法により、その分解過程の解明を行った。

4. 研究成果

(1) ジボランの分解過程

ジボランの分解効率、質量分析法による測定から、図1に示すとおり、水素添加系、無添加系のいずれにおいても、触媒体温度 2000 K 以上で 50% を超えることが確認された。さらに、無衝突条件下でも分解効率が落ちないことから、 10 Pa 以下の圧力条件下での分解過程は気相中での熱分解の寄与は小さく、金属表面での触媒分解が主であることが確認された。一方、レーザー誘起蛍光法による測定からは、B原子やBHは水素無添加ではほとんど生成せず、これらの濃度が水素流量やジボラン流量の増加とともに単調に増加することを見出した。図2はB原子濃度の水素流量依存を示す。また、これらのBやBHの濃度の水素流量依存は、水素原子濃度の実測値と遷移状態理論により計算した速度定数をもとにほぼ再現できることも分かった。

これらの結果は、触媒体表面での直接の生成物は BH_3 であり、B原子やBHは気相中での水素原子との反応で生成していることを示している。

また、タングステン以外のタンタルやモリブデンでも同様な結果が得られた。

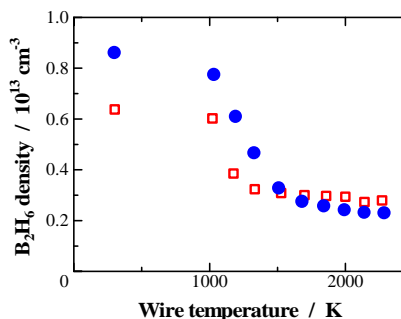


図1 水素添加系(四角、全圧 3.9 Pa)および無添加系(丸、全圧 1.9 Pa)におけるジボラン濃度のタングステンワイヤ温度依存 $B_2H_6/He(2.0\%)$ 流量: 10 sccm 水素流量: 20 sccm

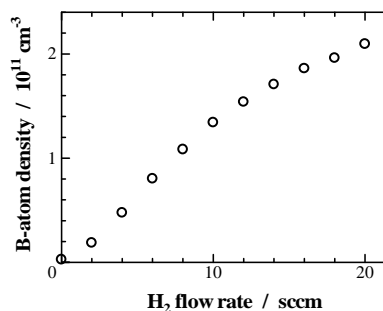


図2 ホウ素原子濃度の水素流量依存 $B_2H_6/He(2.0\%)$ 流量: 10 sccm タングステンワイヤ温度: 2050 K 全圧: 3.9 Pa

(2) ジボラン以外のホウ素化合物の分解過程

ボラザン(ボラン・アンモニア錯体 H_3NBH_3)やボラジン($(BH)_3(NH)_3$)、トリメチルボロン($(CH_3)_3B$)の触媒分解過程についても同様の測定を行った。ボラザンとトリメチルボロンでは、ドーピングに十分な量のB原子の発生が認められ、特殊高压ガスであるジボランに替わる、安全なB原子のソースとなりうることが示された。また、ボラジンについては、高効率なB原子の生成は認められなかったが、分解効率は高く、窒化ホウ素(BN)フィルムの前駆体として期待できることが示された。

(3) ホウ素化ワイヤの作製と新たなホウ素原子ドーピング法の開発

ボラザンによって一旦タングステン等の金属ワイヤをホウ素化し、その後ボラザンの供給を絶って、水素気流中でホウ素化されたワイヤを加熱することでホウ素原子を発生させられることを見出した。発生するホウ素原子の濃度は、半導体基板への表面ドーピングに十分な量であり、1時間のホウ素化で4時間以上にわたって安定的にホウ素原子が放出されることを確認した。また、水素添加によりホウ素原子濃度が上昇すること、ワイヤ温度に対するホウ素原子発生活性化工

エネルギーは水素の添加で小さくなることなどを見出した。これは、ワイヤ表面から直接のホウ素原子放出はむしろ少なく、ボラン等の非ラジカル種がまず放出されて、その後に気相中で水素原子との反応によってホウ素原子が生成していることを示している。

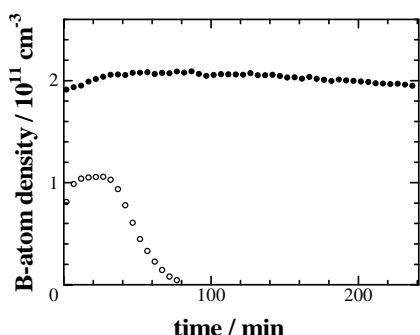


図3 ポラザンによるワイヤホウ素化後に測定した、ワイヤから放出されるB原子の濃度の時間依存。B原子濃度の測定、およびホウ素化はタングステンワイヤ温度2290 K、水素流量20 sccmにて行った。ホウ素化の時間は60分(黒丸)もしくは60秒(白丸)。

(4) 単体ホウ素によるドーピング法の開発
ジボランやボラザン以外にも、粉末状の単体のホウ素によってもタングステン等の金属ワイヤをホウ素化できることを見出した。また、ホウ素化後、ワイヤより真空チャンパー内に放出されるホウ素原子濃度が、ドーピングには十分な量であることを確認した。ただし、ホウ素原子の放出の時間的安定性はボラザンによってホウ素化した時の方が良好な結果が得られた。これは、ホウ素化の際のワイヤ温度が高すぎるとワイヤが脆弱になるため、ワイヤ温度を1400 Kと比較的低温にしたためホウ素化の割合が低くなったためと考えられる。

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14件)

- H. Umemoto and A. Miyata,
Thin Solid Films, 635, 78-81 (2017).
DOI: 10.1016/j.tsf.2016.11.054
Hot Metal Wires as Sinks and Sources of B Atoms 査読有
- H. Umemoto and A. Miyata,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 89, 899-901 (2016).
DOI: 10.1246/bcsj.20160074
A Clean Source of B Atoms without Using Explosive Boron Compounds 査読有
- H. Umemoto, A. Miyata, and T. Nojima,
Chem. Phys. Lett., 639, 7-10 (2015).

- DOI: 10.1016/j.cplett.2015.08.071
Decomposition Processes of H_3NBH_3 (borazane), $(BH)_3(NH)_3$ (borazine), and $B(CH_3)_3$ (trimethylboron) on Heated W Wire Surfaces 査読有
- H. Umemoto and A. Miyata,
Thin Solid Films, 595, 231-234 (2015).
DOI: 10.1016/j.tsf.2015.04.084
Decomposition Processes of Diborane and Borazane (Ammonia-borane Complex) on Hot Wire Surfaces 査読有
- H. Umemoto,
Thin Solid Films, 575, 9-11 (2015).
DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10.015
Dependence of the Catalytic Decomposition of PH_3 on Wire Material 査読有
- H. Umemoto,
Thin Solid Films, 575, 3-8 (2015).
DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10.014
Gas-phase Diagnoses in Catalytic Chemical Vapor Deposition (Hot-Wire CVD) Processes 査読有
- H. Umemoto, T. Kanemitsu, and A. Tanaka,
J. Phys. Chem. A, 118, [28] 5156-5163 (2014).
DOI: 10.1021/jp5046063
Production of B Atoms and BH Radicals from $B_2H_6/He/H_2$ Mixtures Activated on Heated W Wires 査読有

〔学会発表〕(計22件)

梅本宏信

ラジカル発生とその反応

第14回Cat-CVD研究会

2017年 招待講演

H. Umemoto

B-atom Release from Metal Wires Boronized by Non-explosive Boron Compounds

82nd Annual Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan

2017年 招待講演

H. Umemoto and A. Miyata

Hot Metal Wires as Sinks and Sources of B Atoms

9th Hot-Wire Chemical Vapor Deposition Conference

2016年 招待講演

H. Umemoto, T. Kato, M. Takiguchi, S. Takagi, H. Horibe

Decomposition Processes of Polymers used for Photoresists by H Atoms

Produced on Hot Wire Surfaces

9th Hot-Wire Chemical Vapor Deposition Conference

2016年

梅本宏信、加藤輝斗、滝口正侑、高木誠司、堀邊英夫

レジストポリマーの水素原子による分解過程
第13回Cat - CVD研究会
2016年
梅本宏信、宮田篤
ボラザンによりホウ素化したタングステンワイヤからのホウ素原子放出
第13回Cat - CVD研究会
2016年
A. Miyata and H. Umemoto
A Clean Source of B Atoms without Using Explosive Boron Compounds
32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics
2016年
梅本宏信、宮田篤、野島拓翔
加熱タングステン触媒体上でのホウ素化合物からのB原子生成過程
第76回応用物理学会秋季学術講演会
2015年
梅本宏信、宮田篤、野島拓翔
加熱タングステンワイヤ表面でのホウ素化合物分解過程
第12回Cat - CVD研究会
2015年
A. Miyata and H. Umemoto
Catalytic Decomposition Processes of Borazane and Borazine on Heated W Wire Surfaces
31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics
2015年
梅本宏信
アンモニアの加熱金属触媒による分解過程と後続気相反応過程
化学工学会反応工学部会 CVD 反応分科会
主催第23回シンポジウム
2015年 招待講演
H. Umemoto, T. Kanemitsu, and A. Miyata
Decomposition Processes of Diborane and Borazane (Ammonia-borane Complex) on Hot W Wire Surfaces
8th Hot-Wire Chemical Vapor Deposition Conference
2014年
梅本宏信、金光泰二郎
加熱タングステンワイヤ上でのジボランからのB原子およびBHラジカルの発生機構
第75回応用物理学会秋季学術講演会
2014年
梅本宏信、宮田篤
アンモニア - ボラン錯体の加熱タングステンワイヤ上での触媒分解
第11回Cat - CVD研究会
2014年
梅本宏信、金光泰二郎、田中晃人
加熱タングステンワイヤで活性化されたジボラン/水素混合物からのB原子およ

びBHラジカルの生成過程
第11回Cat - CVD研究会
2014年
T. Kanemitsu, A. Tanaka, and H. Umemoto
Production of B Atoms from B₂H₆/He/H₂ Mixtures Activated on Heated W Wires
30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics
2014年

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)
名称: ホウ素を含む化学的活性種の発生方法
発明者: 梅本宏信
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2015-208012 号、特許開 2017-079314 号
出願年月日: H27.10.22
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ
研究代表者定年退職のため、2017年度をもって終了いたしました。

6. 研究組織

(1)研究代表者
梅本 宏信 (UMEMOTO, Hironobu)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号: 80167288