

## ジボランの加熱タングステンワイヤ上での分解過程

## Decomposition processes of diborane on heated W wire surfaces

静岡大<sup>1</sup>, JST CREST<sup>2</sup> ○梅本宏信<sup>1,2</sup>, 金光泰二郎<sup>1,2</sup>, 田中晃人<sup>1</sup>Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, JST CREST<sup>2</sup> °H. Umemoto<sup>1,2</sup>, T. Kanemitsu<sup>1,2</sup>, A. Tanaka<sup>1</sup>E-mail: [thumemo@ipc.shizuoka.ac.jp](mailto:thumemo@ipc.shizuoka.ac.jp)

[序] ホスフィンの加熱金属触媒体上での分解では、リン原子と水素原子が効率よく発生し、このリン原子がシリコン等の半導体基板への主要なドーパントの前駆体となると考えられている[1]。シランの触媒分解でも、同様にシラン分子がシリコン原子と水素原子にまでバラバラに分解することが知られている。一方、アンモニアの分解における主生成物はNH<sub>2</sub>ラジカルと水素原子である。今回は、B-H結合のエネルギーがアンモニアのN-H結合とほぼ等しいジボランの分解生成物を特定することで、水素化合物の加熱ワイヤ上での分解過程全般についての知見を得ることを目的とした。

[実験] ジボランの分解効率は四重極質量分析法により決定した。B原子の検出は249.8 nmでのレーザー誘起蛍光法によって行った。B原子の絶対濃度は、誘起蛍光強度をA<sub>r</sub>によるレイリー散乱強度と比較することで決定した。H原子は、主に2光子レーザー誘起蛍光法により検出した。H原子の絶対濃度は、真空紫外レーザー吸収法により求めた。

[結果と考察] 質量分析の結果、H<sub>2</sub>添加系、無添加系のいずれにおいても、触媒体温度2000 K以上でジボランの分解効率は50%を超えることが確認された。B原子は、H<sub>2</sub>無添加ではほとんど検出されず、H<sub>2</sub>流量の増加とともに単調に増加した。また、B原子濃度はジボラン流量に対して比例して増加した。図1にBおよびH原子濃度のH<sub>2</sub>流量依存を示す。図1からB原子濃度とH原子濃度がほぼ比例関係にあることが分かる。図1の破線は、H原子濃度の実測値と遷移状態理論により計算した水素原子移動反応(BH<sub>x</sub>+H→BH<sub>x-1</sub>+H<sub>2</sub>)の速度定数をもとに計算で求めたB原子濃度を示す。速度定数の計算に必要な反応障壁の高さと振動数は第一原理計算により求めた。なお、ラジカルの壁への付着確率等はパラメーターとして扱った。図1の結果は、H<sub>2</sub>無添加系でも十分な量のP原子が観測されたホスフィン系の結果と大きく異なり、ワイヤ表面での直接の生成物はBH<sub>3</sub>等であり、B原子は気相中でのH原子との反応で生成していることを示している。H原子濃度が触媒体温度に対し、アレニウス型の温度依存を示したのに対して、B原子濃度は、図2に示すように高温でやや飽和する傾向があった。また、その見かけの活性化エネルギー(～450 kJ/mol)は、H原子生成のもの(～200 kJ/mol)よりもはるかに大きかった。これらは、B原子がワイヤ中に取り込まれること、B原子生成の活性化エネルギーが、BH<sub>3</sub>等の生成過程のものを含めたものであることに対応する。

[1] H. Umemoto, Y. Nishihara, T. Ishikawa, and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 086501 (2012).

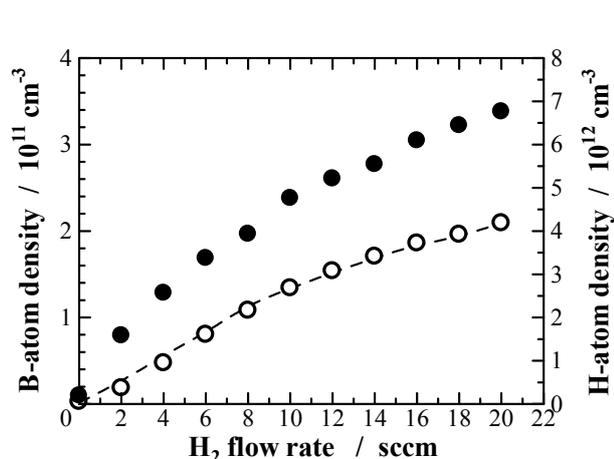


Fig. 1 Densities of B-atoms (○) and H-atoms (●) as a function of H<sub>2</sub> flow rate. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He(2%) flow rate was 10 sccm, while the total pressure was 3.8 Pa. W wire temperature was 2050 K. Dashed line represents the calculated value.

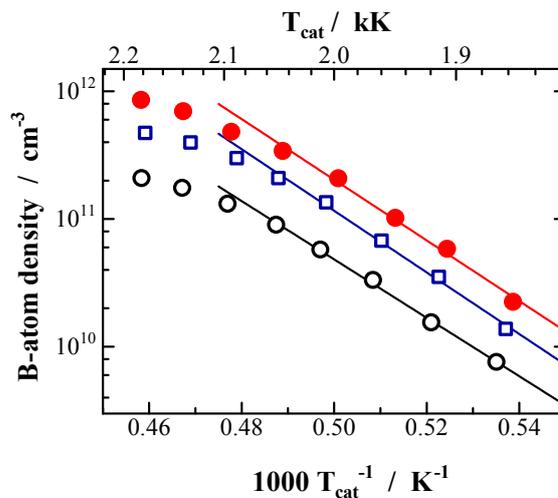


Fig. 2 Dependence of B-atom density on wire temperature. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He(2%) flow rate was 10 sccm, while the H<sub>2</sub> flow rate was 30, 20, and 10 sccm from top to bottom.