CVD 法によるタングステン基板上へのホウ素薄膜生成速度論

関根 敏秋* 中西 成彦** 加藤 栄一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 7 (1989), pp. 698-703

Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Boron Thin Film on Tungsten Substrate

Toshiaki Sekine*, Naruhiko Nakanishi** and Eiichi Kato***

Experimental rate data on the chemical vapor deposition of boron by reduction of boron trichloride with hydrogen are analyzed to determine the reaction mechanism. The experiments were conducted at atmospheric pressure. Tungsten was used as the substrate. It has been found that deposited film is WB. The region of mass transport control could be separated from that of chemical reaction control; in the former the mass increase of the sample depends on the total flow rate of the gas, and in the latter the mass increase does not. The activation energies in the higher temperature range and in the lower temperature range have been determined to be 17.1 and 127.9 kJ/mol, respectively. The values of activation energies also indicate that the reaction is controlled by mass transport at higher temperatures. When mass transport limitation is absent, the reaction orders with respect to boron trichloride and hydrogen are one-third and one-half, respectively. By comparing these orders with those obtained from Langmuir-Hinshelwood type equations, the rate controlling mechanism has been identified to be the desorption of hydrogen chloride from the substrate.

(Received January 6, 1989)

Keywords: chemical vapor deposition of boron, reaction kinetics, tungsten substrates, tungsten boride, reaction mechanism

I. 緒 言

金属表面を CVD 法によってホウ化すると高い表面強度が得られる。またタングステン線表面に CVD 法によってホウ素を蒸着した繊維は軽量で機械強度が高く、しかも化学的に安定で、特に繊維強化複合材料の基材として使用されているが、今後さらに宇宙、航空の分野における軽量構造材料用として注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。

タングステン上へのホウ素の蒸着プロセスの研究として、Michaelidis と Pollard⁽³⁾は impinging jet 装置を用いてホウ素を蒸着させる反応において、低温高流速の場合、基板表面での HBCl_2 の分解反応が律速段階であるとし、一方高温低流速の場合、気相での HBCl_2 の生成反応が律速段階であると結論している。しかし、その報告では総流量、基板温度、原料ガス組成などの蒸着速度への影響を十分に検討していない。

本研究では熱 CVD 法によりタングステン基板上へホウ素薄膜を生成させ、その生成機構について熱力学的検討を行ない、また反応速度論を用いて律速段階を検討した。

II. 実験方法

1. 実験装置

Fig. 1 に蒸着装置図を示した。本実験では原料ガスとして BCl_3 (純度 99.9999% 以上)、 H_2 (純度 99.99999% 以上) を、キャリアガスとして Ar (純度 99.9995% 以上) を用いた。 BCl_3 の流量はマスフローコントローラー (STEC 社製、SEC-

Fig. 1 Schematic diagram of the boron deposition apparatus

* 早稲田大学大学院生 (Graduate Student, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学材料技術研究所 (Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学理工学部材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

410LP)を用いて制御し、 H_2 , Ar は手動のバルブを用いて流量を制御するとともにフローメーターによって流量を測定した。実験は、総流量 510-2295SCCM, 温度 1073-1373 K, 全圧力は大気圧として行った。また H_2 および BCl_3 の分圧はそれぞれの流量を変化させることによって変化させ、その範囲は P_{H_2} は 1.3×10^4 - 6.6×10^4 Pa, P_{BCl_3} は 3.3×10^2 - 3.3×10^3 Pa であった。加熱方法には、SiC を発熱体とした縦型炉を用いた。U ゲージ式変換器(日電三栄社製, T7 型直角方向測定用)によって重量増加を測定して、この結果から蒸着速度を求めた。蒸着基板にはタングステン板を用い、表面積を大きくするために、厚さ 0.2 mm, 25 mm $\times$ 40 mm の長方形の板 2 枚を十字形に組み合わせた。またこれによって測定中の基板の振動を小さくすることができた。基板質量は約 7 g, 表面積は約 40 cm² である。基板表面は 3 μ m のアルミナ粉末を用いてバフ研磨をし、 ϕ 0.2 mm のモリブデン線と ϕ 0.1 mm のニクロム線によって吊り下げた。

2. 実験方法

周知のように⁽⁴⁾ CVD のプロセスにおいては、温度が高く、また総流量が小さいときは物質輸送律速、反対の場合は表面反応律速となる。そこで、まずガスの総流量および温度を変化させて、物質輸送律速の領域と表面反応律速の領域を得る条件を検討した。次に、表面反応が律速段階と考えられる総流量と温度の範囲で、さらにどのような素反応が律速となるかを明らかにする為に、 P_{H_2} または P_{BCl_3} を変化させて、蒸着速度との依存性を調べた。

3. 蒸着薄膜の評価

X 線回折, SEM 写真および EPMA の線分析により、蒸着薄膜の評価を行なった。

III. 実験結果

1. 蒸着速度の決定

蒸着初期の試料の質量増加の一例を Fig. 2 に示した。蒸着開始直後では時間の経過と共に質量増加の速度が大きくなるが、蒸着開始約 2 時間以降では質量は一定の速度で増加し、蒸着反応は定常状態になった。一般的にこのような傾向が認められた。反応機構の解析は定常状態の元で行ない、この直線の傾きを蒸着速度とした。

また、もし固体内部での拡散が蒸着速度を律速するのであれば、質量増加と時間との間に直線関係は得られないはずである。したがって、本蒸着の場合、定常状態においては固体内部での拡散が律速であるとは考えられない。

2. 総流量の影響

温度 1073 K, 1123 K において総流量を変化させた結果を Fig. 3 に示した。図に示されているように総流量が約

Fig. 2 Relation between mass increase and deposition time. ($P_{H_2} = 3.97 \times 10^4$ Pa, $P_{BCl_3} = 1.99 \times 10^3$ Pa, $P_{Ar} = 5.96 \times 10^4$ Pa)

Fig. 3 Total flow rate dependence of deposition rate. ($P_{H_2} = 3.97 \times 10^4$ Pa, $P_{BCl_3} = 1.99 \times 10^3$ Pa, $P_{Ar} = 5.96 \times 10^4$ Pa)

Fig. 4 Deposition rate versus square root of total flow rate. ($P_{H_2} = 3.97 \times 10^4$ Pa, $P_{BCl_3} = 1.99 \times 10^3$ Pa, $P_{Ar} = 5.96 \times 10^4$ Pa)

1000 SCCM より小さくなると物質輸送律速となり, その値より大きくなると表面反応律速となる. また, 蒸着速度と総流量の平方根の関係を Fig. 4 に示した. 物質輸送理論⁽⁵⁾によれば物質輸送律速段階においては蒸着速度は総流量の平方根に比例するとされているが, Fig. 4 はこれと同様の傾向を示していることがわかる.

3. 温度の影響

総流量 1530 SCCM において, 温度を変化させた結果を Fig. 5 に示すが, 1250 K 以上の高温域では物質輸送律速であり, 見掛けの活性化エネルギーとして 17.1 kJ/mol, 1250 K 以下の低温域では表面反応律速であり, 活性化エネルギーとして 127.9 kJ/mol が得られた.

4. ガス分圧の影響

表面反応が律速段階と考えられる総流量 1530 SCCM, 温度 1073 K において, P_{H_2} または P_{BCl_3} を変化させて, 蒸着速度を測定した.

Fig. 5 Temperature dependence of deposition rate. ($P_{H_2} = 3.97 \times 10^4$ Pa, $P_{BCl_3} = 1.99 \times 10^3$ Pa, $P_{Ar} = 5.96 \times 10^4$ Pa)

Fig. 6 Effect of P_{H_2} on deposition rate.

まず, 蒸着速度と P_{H_2} の関係を Fig. 6 に示す. 蒸着速度は Fig. 7 に示されているように $P_{H_2}^{1/2}$ と直線関係を示す.

次に, 蒸着速度と P_{BCl_3} の関係を Fig. 8 に示す. 蒸着速度は Fig. 9 に示されているように $P_{BCl_3}^{1/3}$ と直線関係を示す.

Fig. 7 Deposition rate versus $P_{H_2}^{1/2}$.

Fig. 8 Effect of P_{BCl_3} on deposition rate.

Fig. 9 Deposition rate versus $P_{BCl_3}^{1/3}$.

Fig. 10 SEM image and EPMA line analysis of cross-section of CVD boron.

5. 蒸着薄膜の評価

X線回折の結果、蒸着物はWBであることが示された。Fig. 10に試料断面のSEM像とEPMAによる線分析を示すが、外側の層はWBで内側の層はW基板である。

IV. 考 察

1. 熱力学的平衡計算

本実験では原料ガスとして H_2 , BCl_3 を用いた。まず、実験条件下でB-H-Cl系の気相のみの均一反応、これに加えて固体のBが存在する不均一反応における化学平衡の計算を行ない、平衡時の気相の組成を求めた。

この系における生成気体分子種として、 BCl , BCl_2 , BCl_3 , B_2Cl_4 , $HBCl_2$, BH , BH_2 , BH_3 , B_2H_6 , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$, B , B_2 , H , H_2 , Cl , Cl_2 , HCl , ならびに固体分子種としてのBの各々の自由エネルギー値をJANAF tables⁽⁶⁾より求めた。これらの分子種が関与する反応式を考え、それぞれの式の平衡定数を求め、Newton-Raphson法を用いて平衡分圧を求めた。

計算の結果をFig. 11, 12に示すが、この結果からわかるように平衡状態において存在する主要気体は H_2 , HCl , BCl_3 , $HBCl_2$ であると考えてよい。

不均一反応に関する計算結果より、 P_{BCl_3} が高温域で初期条件の $P_{BCl_3}^0$ よりも明らかに減少していることから、ホウ素が高温域で蒸着することが示されている。また均一反応に関する計算結果より、 BCl_3 と H_2 が気相で反応し、 $HBCl_2$ と HCl を生成し、 $HBCl_2$ が高温、低流速下で蒸着の反応種となる可能性があることを示している。

Fig. 13に2つの反応経路を示した。すなわち、(1)原料ガスである BCl_3 , H_2 が基板上まで拡散し表面に吸着した後、表面反応によってホウ素が生じ HCl , $HBCl_2$ が脱着する場合、(2) BCl_3 , H_2 が気相中で反応し $HBCl_2$, HCl となり $HBCl_2$, H_2 が吸着した後、表面反応によってホウ素が生じ HCl が脱着する場合、である。

Fig. 11 Equilibrium partial pressures in homogeneous reaction. ($P_T = 1.01 \times 10^5$ Pa, $P_H = 7.94 \times 10^4$ Pa, $P_B = 1.99 \times 10^3$ Pa, $P_{Cl} = 5.97 \times 10^3$ Pa, $P_{Ar} = 5.96 \times 10^4$ Pa; $P_{BCl_3}^0 = 1.99 \times 10^3$ Pa)

Fig. 12 Equilibrium partial pressures in heterogeneous reaction. ($P_T = 1.01 \times 10^5$ Pa, $P_H = 7.94 \times 10^4$ Pa, $P_{Cl} = 5.97 \times 10^3$ Pa, $P_{Ar} = 5.96 \times 10^4$ Pa; $P_{BCl_3}^0 = 1.99 \times 10^3$ Pa)

Fig. 13 Two possible reaction paths.

2. 反応解析

前節で述べた平衡計算の結果にも示されているが、 BCl_3 の H_2 還元によるホウ素薄膜生成の総括反応式は

と表わされる。

本研究では、実験データから得られた反応次数をLangmuir-Hinshelwood機構に基づくHougen-Watsonの

式(7)から得られた次数と比較することによって反応の律速段階を決定した。

HBCl₂ が気相で生成されない場合、素反応式は次のようになる(path(1))。

吸着過程

表面反応過程

この過程においては中間生成物として HBCl₂ が生じる場合とそうでない場合がある。後者の場合は番号に'を付して示した。

脱着過程

ここで、S は活性点を示す。これらの素反応について反応速度式の吸着項が一定の場合の反応次数を Table 1 に示した。もし反応ガスの表面被覆率が高く、従って反応ガスの分圧によって吸着項の大きさが影響されるなら、反応次数はより複雑になるであろう。ここで示されているように path(1) で反応が進む場合は式(6)で示される素反応が律速段階である。

HBCl₂ が気相で生成される場合、素反応式は次のようになる(path(2))。

均一反応過程

吸着過程

表面反応過程

脱着過程

これらの素反応の反応次数を Table 2 に示した。ここで示されているように path(2) で反応が進む場合、律速と考えられる素反応は見当たらない。

以上、物質輸送に律速されない条件下で、BCl₃ と H₂ によるホウ素蒸着反応は反応表面からの HCl の脱着によって律速される。また、この結果は本研究室で行なわれたモリブデン基板についての結果と同じであった⁽⁸⁾。

式(6)に示される脱着過程の反応速度を R とすると、

Table 1 Theoretically determined reaction orders* for path(1).

Elementary reaction	H ₂	BCl ₃
(1)	0	1
(2)	1/2	0
** (3)	1	1
(3) _R	1	1
** (4)	1	1
** (5)	3/2	1
** (3)'	1/2	1
(3) _R '	1/2	1
** (4)'	1	1
** (5)'	3/2	1
(6)	1/2	1/3
** (7)	1	1

*: On condition that the adsorption term of the rate equation is constant

**: On condition that P_{HCl} is constant.

Table 2 Theoretically determined reaction orders* for path(2).

Elementary reaction	H ₂	BCl ₃
(8)	1	1
** (9)	1	1
(10)	1/2	0
** (11)	1	1
** (12)	1	1
** (13)	3/4	1/2

$$R = k_6 C_{\text{HCl}} - k_6' P_{\text{HCl}} C_S$$

となる。ここで、 k_6 , k_6' はそれぞれ式(6)の正および逆反応の速度定数であり、 C_{HCl} , C_S はそれぞれ吸着相内の HCl および活性点の濃度である。式(6)以外の反応はすべて平衡であることから、 C_{HCl} , C_S を各式の平衡定数と P_{H_2} , P_{BCl_3} で表わし、上式と組み合わせて次の速度式を得た。

$$R = L k_6 K_1^{1/3} K_2^{1/2} (K_3 K_4 K_5)^{1/3} \times (P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{BCl}_3}^{1/3} - P_{\text{HCl}}) / (K_1^{1/3} K_2^{1/2} (K_3 K_4 K_5)^{1/3} K_6) / (1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + K_2^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{BCl}_3}^{1/3} + K_1^{1/3} K_2^{1/2} (K_3 K_4 K_5)^{1/3} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{BCl}_3}^{1/3})$$

ここで、L は全吸着点の濃度、 K_{1-6} は式(1)-(6)の平衡定数である。

V. 結 言

原料ガスに BCl₃, H₂ を用いて、Hot Wall 型の熱 CVD 法によりタングステン基板上にホウ素薄膜を生成させた。まず、ガスの総流量および温度を変化させて、物質輸送律速段階と表面反応律速段階に分けることができた。活性化エネルギーとして物質輸送律速段階では 17.1 kJ/mol、表面反応律速段階では 127.9 kJ/mol の値を得た。次に、表面反応が律速段階と考えられる総流量、温度に対して、分圧を変化させた結果、蒸着速度は $P_{\text{H}_2}^{1/2}$ および $P_{\text{BCl}_3}^{1/3}$ に比例した。Langmuir-Hinshelwood 機構に基づく Hougen-Watson の式の反応次数と比較することにより、ホウ素蒸着反応は表面反応律速の場合では反応表面からの HCl の脱着が律速であることが示された。

最後に、本研究において、SEM 写真および EPMA の分析でお世話いただいた早稲田大学材料技術研究所共通機器分析室の鈴木俊二氏に深く感謝します。また、実験遂行

に協力いただいた早稲田大学材料工学科(現在：(株)小松製作所)の古越貴之君に感謝します。本研究の一部は昭和62年度早稲田大学特定課題研究費補助金および昭和61, 62年度文部省科学研究費補助金一般研究(C)によって遂行することができた。

文 献

- (1) 清水省吾, 中村 清, 増山邦彦: 東芝レビュー, 25, No. 1 (1970), 103.
- (2) 伊藤 学, 本田紘一, 大藏明光: 東京大学生産技術研究所 生産研究, 34, No. 2 (1982), 14.
- (3) M. Michaelidis and R. Pollard: J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 860.
- (4) W. A. Bryant: J. Mater. Sci., 12 (1977), 1285.
- (5) R. B. Bird, W. E. Steeart and E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, (1960), 140.
- (6) JANAF Thermochemical Tables, 2nd ED., NSRDS-NBS 37, National Bureau of Standards, (1971) and Supplements to (1981).
- (7) O. A. Hougen and K. M. Watson: Ind. Eng. Chem., 35 (1943), 529.
- (8) H. Tanaka, N. Nakanishi and E. Kato: Proc. 10th Int. Conf. Chemical Vapor Deposition, Ed. by G. W. Cullen and J. M. Blocher, Jr. The Electrochemical Society, (1987), 155.