

## アンモニアとの逐次反応によるタンタルクラスター正イオンの窒化

<sup>1</sup>九大院理, <sup>2</sup>Dept. Chem., IIT Bombay

○荒川雅<sup>1</sup>, 安東航太<sup>1</sup>, 藤本周平<sup>1</sup>, Mishra Saurabh<sup>2</sup>, G. Patwari Naresh<sup>2</sup>, 寺寄亭<sup>1</sup>

### Nitridation of Tantalum Cluster Cations by Successive Reaction with Ammonia Molecules

○Masashi Arakawa<sup>1</sup>, Kota Ando<sup>1</sup>, Shuhei Fujimoto<sup>1</sup>, Mishra Saurabh<sup>2</sup>,  
G. Patwari Naresh<sup>2</sup>, Akira Terasaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Bombay, India

**【Abstract】** We present reactions of free tantalum cation,  $Ta^+$ , and tantalum cluster cations,  $Ta_n^+$  ( $n = 2-10$ ), with ammonia molecules. The monomer cation,  $Ta^+$ , formed  $TaN_2H_2^+$  along with two  $H_2$  molecules released in the reaction with two  $NH_3$  molecules. Two hydrogen atoms remained on the cation, i.e., complete dehydrogenation did not occur; the oxidation number of the tantalum atom reaches +5 upon formation of  $TaN_2H_2^+$ , and hence no more dehydrogenation. On the other hand, all the tantalum cluster cations reacted with two  $NH_3$  molecules to form  $Ta_nN_2^+$  along with three  $H_2$  molecules released. Further exposure of the cluster cations,  $Ta_n^+$ , to ammonia showed that  $Ta_nN_mH^+$  and  $Ta_nN_m^+$  are produced through successive reaction with  $NH_3$  molecules; a pure nitride and three  $H_2$  molecules are formed every second  $NH_3$  molecules. The nitridation occurs successively until the oxidation number of tantalum atoms reaches +5. These experimental results along with computational studies suggest that the progress of nitridation is governed by the amount of electrons that can be donated from tantalum to nitrogen atoms. The present study revealed that  $NH_3$  molecules reacting with tantalum cluster cations preferentially produce tantalum(V)-nitride cluster cations along with hydrogen molecules.

**【序】** 窒化タンタルは、マイクロエレクトロニクスデバイスにおける銅の拡散バリア層など、様々な応用が期待される物質である。良質な窒化薄膜の生成法である化学気相成長法 (CVD) や原子層堆積法 (ALD) では、タンタル源に  $TaCl_5$ 、窒素源には  $NH_3$  が用いられてきたが、 $900^\circ C$  程度の高温が必要とされることや、有害な  $HCl$  が副生成するなどの問題がある。これらを回避するために、塩化物に代えて有機金属錯体を前駆体とする方法が注目されているが、依然として窒化膜中への炭素の含有などの問題が残されている。適切な前駆体化学種の設計とプロセスの最適化のために、アンモニアによるタンタルの窒化メカニズムの解明が求められている。

この問題に対して、気相クラスターの研究手法で、反応に関与するタンタル原子数およびアンモニア分子数を制御し、反応を一段階ずつ追跡できることに着目した。本研究では、サイズ選別したタンタルクラスター正イオン ( $Ta_n^+$ ,  $n = 1-10$ ) とアンモニアとの反応を調べ、脱水素を伴うアンモニアによるタンタルの窒化を探究した。

**【方法】** マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源を用いて  $Ta_n^+$  を生成し、四重極質量フィルターでサイズ選別した後、 $NH_3$  ガスを導入した反応セルに導いた。反応セルを通過する  $150-500 \mu s$  の間に  $Ta_n^+$  を分圧  $P_{NH_3}$  の  $NH_3$  分子と反応させ、第2の四重極質量分析計で、生成したイオン種の同定と収量測定を行った。ここで、 $P_{NH_3}$  を調節し、 $Ta_n^+$  と  $NH_3$  分子との衝突回数を制御した。また、Gaussian09 を用いた量子化

学計算で、反応物および生成物の構造最適化を行った。汎関数に TPSSh、基底関数には def2-TZVP を採用し、Ta 原子に対しては Stuttgart/Dresden ECP を使用した。

**【結果・考察】**  $Ta_n^+$  ( $n=1-10$ ) と比較的low分圧の  $NH_3$  との反応による生成イオン種の質量スペクトルを図 1 に示す。 $Ta_n^+$  と  $NH_3$  との平均衝突回数は、 $n=1$  では約 20 回、それ以外は約 2 回である。横軸は反応物  $Ta_n^+$  との質量数の差 ( $\Delta M$ ) を示している。

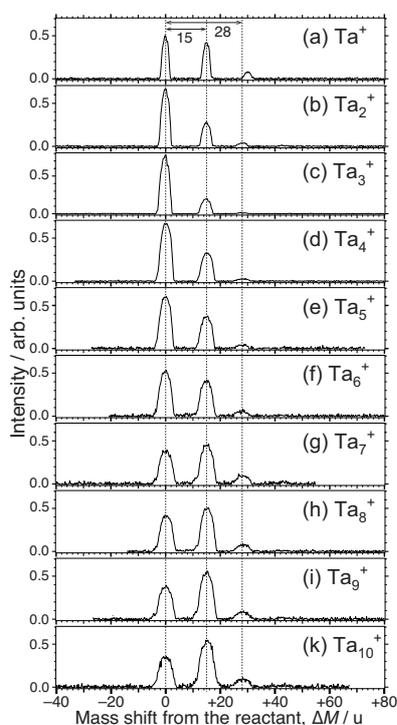
$n=1$  では  $\Delta M=+15$  および  $+30$  u にピークが観測された。これらは、それぞれ  $TaNH^+$ 、 $TaN_2H_2^+$  に帰属される。したがって、 $NH_3$  一分子との反応毎に一分子の  $H_2$  発生を伴い、 $NH_3$  二分子との反応で  $TaN_2H_2^+$  が生成することが分かった。ここで、N, H の酸化数をそれぞれ  $-3, +1$  とすると、 $TaN_2H_2^+$  中の Ta 原子の酸化数は  $+5$  であり、Ta 原子 ( $5d^3 6s^2$ ) が取り得る最大の酸化数に達している。したがって、更なる脱水素を伴う窒化反応が進行しなかったと推測した。

一方、 $n \geq 2$  では、 $\Delta M = +15$  および  $+28$  u にピークが観測され、それぞれ  $Ta_nNH^+$ 、 $Ta_nN_2^+$  に帰属された。 $n=1$  とは異なり、下記反応式の通り、 $NH_3$  二分子との反応で脱水素が完全に進行し、 $Ta_nN_2^+$  が生成することが分かった。



完全に脱水素が進行するのは Ta 原子の酸化数が  $+5$  に達していないためであり、 $n \geq 2$  では更に窒化が進行すると予測した。

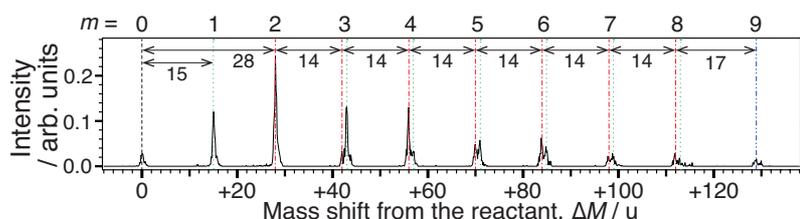
そこで、 $n=5$  について、 $NH_3$  の分圧を上げ、 $m$  個の  $NH_3$  分子との反応を観測した結果を図 2 に示す。 $Ta_5^+$  と  $NH_3$  との平均衝突回数は約 10 回である。 $m \leq 8$  では、生成物として  $Ta_5N_m^+$ 、 $Ta_5N_mH^+$  が観測され、 $m$  の増加に伴って生成物の質量数が 14 ずつ増えている。つまり、水素原子がクラスター上に残る場合があるものの、 $NH_3$  二分子との反応毎に  $H_2$  三分子の生成を伴って窒化が進行することが分かった。ここで、 $m=8$  の



**Fig. 1.** Mass spectra of ions produced in the reaction of  $Ta_n^+$  with  $NH_3$  molecules under lower  $P_{NH_3}$ .

$\Delta M = +112$  u のピークは  $Ta_5N_8^+$  に帰属され、Ta 原子の酸化数は  $+5$  である。一方、 $m=9$  では  $\Delta M = +129$  u にピークが観測され、 $m=8$  との質量数の差は 17 であった。このピークは  $Ta_5N_8(NH_3)^+$  に帰属され、脱水素を示さないことが分かった。したがって、Ta 原子の酸化数が  $+5$  を超えると、脱水素を伴う窒化反応が停止することが示された。この結果は、量子化学計算によっても支持された。

以上のように、タンタルは  $NH_3$  分子と逐次的に反応し、5 価の窒化タンタルに至るまで、水素分子の生成を伴う窒化が進行することが明らかとなった。



**Fig.2.** Mass spectrum of product ions upon reaction of  $Ta_n^+$  with  $NH_3$  molecules under higher  $P_{NH_3}$ , which was measured with a high mass resolution. The dashed black, dotted green, dash-dotted red, and dash-double-dotted blue lines indicate peaks assigned to  $Ta_5^+$ ,  $Ta_5N_m^+$ ,  $Ta_5N_mH^+$ , and  $Ta_5N_8H_2(NH_3)^+$ , respectively.