JAIST Repository

https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	有機シリコン化合物の触媒化学気相堆積(触媒CVD)過程 とリモート触媒CVDの将来展望		
Author(s)	森本,隆志		
Citation			
Issue Date	2007-03		
Туре	Thesis or Dissertation		
Text version	none		
URL	http://hdl.handle.net/10119/3654		
Rights			
Description	Supervisor:梅本 宏信,材料科学研究科,博士		



Japan Advanced Institute of Science and Technology

Catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) processes of organic silicon

compounds and the future prospects of remote Cat-CVD

梅本研究室 340035 森本隆志

1.背景

触媒化学気相堆積(CVD)法は、薄膜作製技術の一つである。触媒 CVD 法では、加熱した金属表 面において原料ガスを分解し、堆積種を生成する。現在、SiH₄/NH₃を原料に用いた触媒 CVD 法に よってデバイス対応の窒化シリコン(SiN_x)薄膜の低温堆積が可能である¹⁾。この SiN_x 薄膜はガスバ リア性が高く²⁾、有機電界発光素子の封止膜や食品包装用フィルムのコーティング等への応用が期 待されている。しかし SiH4 は爆発性が高く、その使用は高コスト化の原因となっており、SiH4 に 代わる安全な原料による堆積が求められている。期待されている原料の1つとして有機シリコン化 合物がある。例えば、ヘキサメチルジシラザン(HMDS: (CH3)3SiNHSi(CH3)3)は、熱 CVD やプラズマ CVD において SiN_xや炭窒化シリコン薄膜堆積の原料として用いられており、爆発性はなく安価で もある。しかし、HMDS を触媒 CVD の原料として適用した例は少なく、その分解、堆積機構には 不明な点も多い。機構に関する情報は堆積条件の最適化や膜質の制御にとって重要である。機構の 解明にはその手法の豊富さから、気相診断が有用である。一方、触媒 CVD 過程では気相中に H 原 子が大量に発生し、堆積において重要な役割を果たすことが知られている。これは、原料ガスとの 反応による堆積種の生成³⁾や、成長表面からの引き抜き反応による膜組成の改質⁴⁾にも利用されて いる。HMDS などの有機シリコン化合物を用いた系でも、触媒体表面への吸着による触媒体の劣化 や触媒毒作用を防ぐために、触媒分解により発生させたΗ原子との反応によって堆積種を生成する リモート触媒 CVD 法の開発が期待されている。しかし H 原子は反応容器内壁表面における再結合 反応によって容易に消失してしまうという問題があるため、未だ実現の見通しが立っていない。ま た、プロセスの制御において重要となる H 原子密度の測定技術には、レーザー分光法があるが、こ れには高価な装置が必要となるため、簡便な測定法の確立が求められている。

2.目的

3種類の質量分析法、電子衝撃型四重極質量分析法(EIMS)、イオン付着型四重極質量分析法 (IAMS)、光イオン化飛行時間型質量分析法(PIMS)を用いた気相診断を行ない、HMDS およびトリス ジメチルアミノシラン(TDMAS:((CH₃)₂N)₃SiH)の触媒分解、堆積機構を解明することを目的とした。 また、リモート触媒 CVD 法の実現において重要となる H 原子の輸送の高効率化および簡便な検出 における新たな技術を提案し、その有用性を検証することを第二の目的とした。

3. 有機シリコン化合物の触媒分解、堆積機構

真空チェンバー内に HMDS を流量 1.5 sccm、圧力 1.0 Pa の条件で導入し、触媒体(タングステン ワイヤ)非加熱時および 2000 K 加熱時に IAMS により測定した質量スペクトルを図 1 に示す。触媒 体を加熱すると HMDS に由来する *m*/*z* 168 のピークが減少し、(CH₃)₃SiNH₂ に帰属される *m*/*z* 96 の ピークが現れる。 $(CH_3)_3SiNH_2$ は HMDS の Si-N 結合の解離によって生成される $(CH_3)_3SiNH$ がチ ェンバー内壁表面で H 原子によって終端された ものであると考えらる。 $(CH_3)_3SiNH$ のペアプロ ダクトである Si $(CH_3)_3$ に H が付加した HSi $(CH_3)_3$ のピークは確認できなかったが、これは Li⁺親和 力の違いによるためと考えられる。一方、Si-C 結 合 の 解 離 に よ っ て 生 成 さ れ る $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_2H$ の定常状態密度は低い。こ れらの結果は PIMS による測定とも一致する。 PIMS では、圧力を 10^{-4} Pa とした無衝突条件下 での測定でも HSi $(CH_3)_3^+$ 、 $(CH_3)_3SiNH_2^+$ に対応す るピークの出現が観測されたことから、Si $(CH_3)_3$ と $(CH_3)_3SiNH$ が触媒体表面において直接生成し ていると考えられる。EIMS による測定では、触



媒体の加熱によって H_2 , CH_4 , C_2H_6 が最終生成物として生成されていることが分かった。HMDS に NH₃ を混合しても、HMDS の分解過程に影響はないが、NH₃の分解効率が減少する。これは HMDS が触媒体表面に長時間滞在して触媒毒作用を引き起こし、NH₃の触媒体表面への解離吸着を妨げて いるためと考えられる。

HMDSのSi-C結合の解離により生成される(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₂Hの定常状態密度は低い。Si-C結合の解離によって生成される(CH₃)₃SiNHと(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₂の付着確率が同じであると仮定す ればSi-C結合の解離は重要ではないと言える。これを確認するために、HMDSの反応過程モデル を構築し、IAMSのマススペクトルのピーク比からSi-N結合の解離の収率を見積もった。その結果、 収率は0.7 より大きいと判断され、HMDSの触媒分解では、Si-N結合の解離が主要な過程であると 結論された。密度汎関数法による計算ではSi-N 結合のエネルギーが434 kJ/molであるのに対し て、Si-C 結合は338 kJ/molである。Si-C 結合の方が弱いにもかかわらずSi-N 結合が選択的に切 れる理由は、HMDSのN原子の孤立電子対と触媒体との相互作用が重要で、HMDSのSi-N 結合が 触媒体表面で切れて解離吸着し、熱脱離により(CH₃)₃SiNと(CH₃)₃Si が生成されると考えられる。ま た、触媒体温度2000 K において、テトラメチルシラン(Si(CH₃)₄)の分解効率は9%と小さい。これ はメチル基による立体障害があるためと考えられ、HMDSの場合も同様の立体障害のためSi-C 結 合が解離しにくいと考えられる。最終生成物としてCH₄、C₂H₆が同定されたことから、堆積中にH 原子による成長表面からのC原子の引き抜きが起こっていることが示唆される。TDMAS について もHMDSと同様の結果が得られ、Si-N 結合の解離が主要な分解過程であることがわかった。

4. H 原子の輸送の高効率化および簡便な検出技術

H 原子の表面再結合反応を低減し、輸送の高効率化を図るため、チェンバー内壁を SiO₂またはテ フロン、リン酸によりコーティングした。それぞれのコーティングを施したチェンバーにおいて H₂の触媒分解によって発生させた H 原子密度を真空紫外レーザ吸収法により測定した。ステンレ

ス表面、SiO₂、テフロン、リン酸コーティング における H 原子密度を触媒体温度の関数として 図2に示す。いずれのコーティングによっても、 ステンレス表面に比べ H 原子密度を1桁増加さ せることができた。低コスト、簡便であること から、パーヒドロポリシラザンのキシレン溶液 を塗布、酸化させることによって得られる SiO2 コーティングがリモート触媒 CVD における内 壁材料として最も有効であると考えられる。こ のSiO2コーティングはH原子暴露によってエッ チングされることは無く、耐久性にも問題はない。 ステンレス表面、SiO2コーティング両方の内壁にお いて、内壁の冷却水を用いたときの方が用いないと きよりも H 原子密度が高い。このことから H 原子 輸送の高効率化には壁面を冷却することも重要で あることが分かった。

タングステンリン酸ガラスは H 原子によって還 元され、光学的透過率が変化する。このガラスを H 原子の定量に利用することを提案した。図3に H 原子暴露前(左)、暴露後(右)のガラスの写真を示す。 暴露後のガラスは波長 600nm に吸収のピークを持 つことが分光光度計による測定から分かった。H 原子に暴露したときのガラスの 600nm における吸 光度と H 原子密度との関係を図4に示す。吸光度 は H 原子密度に線形依存する。また、基板温度や 暴露時間にも依存する。H₂分子の暴露では吸光度 は変化しない。これらのことから、リン酸ガラス は触媒 CVD のような高温条件においても H 原子 密度の定量に用いることができることが示された。





図3 タングステンリン酸ガラス



5.まとめ

HMDS、TDMAS の触媒分解において、選択的に Si-N 結合が解離することが分かった。また、 H 原子が成長表面から C 原子を引き抜き、膜の組成の変化が起こっていると考えられる。有機シリ コン化合物原料を用いて窒化シリコン薄膜の堆積を行なう際には、H₂ や NH₃ と混合させることに よる膜質の制御が重要となると考えられる。また、H 原子の効率的な輸送技術および簡便な検出法 が確立され、リモート触媒 CVD 法の実現において将来的な展望が開けた。

参考文献

- 1) H. Matsumura, Thin Solid Films 395, 1 (2001).
- 2) A. Masuda, M. Totsuka, T. Oku, R. Hattori and H. Matsumura, Vacuum 74, 525 (2004).
- 3) H. Umemoto, Y. Nozaki, M. Kitazoe, K. Horii, K. Ohara, D. Morita, K. Uchida, Y. Ishibashi, M. Komoda, K.
- Kamesaki, A. Izumi, A. Masuda, and H. Matsumura, J. Non-Cryst. Solids 299, 9 (2002).
- 4) S. Agarwal, A. Takano, M. C. M. van de Sanden, D. Maroudas, and E. S. Aydil, J. Chem. Phys. 117, 10805 (2002).

論文目次

Chapter 1	General introduction	1
Chapter 2	Application of organic silicon compounds to Cat-CVD technique	12
Chapter 3	Experimental method for gas-phase diagnoses	19
Chapter 4	Decomposition mechanisms in Cat-CVD processes of organic silicon compound systems	28
Chapter 5	Discussion for the decomposition mechanisms of organic silicon compounds	40
Chapter 6	A novel transportation technique of H atoms	49
Chapter 7	A novel non-spectroscopic technique for H-atom detection	67
Chapter 8	Conclusions	81

業績

- H. Umemoto, **T. Morimoto**, M. Yamawaki, Y. Masuda, A. Masuda, and H. Matsumura, Deposition Chemistry in the Cat-CVD Processes of SiH₄/NH₃ Mixture. *Thin Solid Films* **430**, 24-27 (2003).
- H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, **T. Morimoto**, M. Yamawaki, A. Masuda, and H. Matsumura, Radical Species Formed by the Catalytic Decomposition of NH₃ on Heated W Surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5315-5321 (2003).
- H. Umemoto, T. Morimoto, M. Yamawaki, Y. Masuda, A. Masuda, and H. Matsumura, Catalytic Decomposition of HCN on Heated W Surfaces to Produce CN Radicals. J. Non-Cryst. Solids 338-340, 65-69 (2004).
- T. Morimoto, H. Umemoto, K. Yoneyama, A. Masuda, H. Matsumura, K. Ishibashi, H. Tawarayama, and H. Kawazoe, Quantification of Gas-phase H-atom Number Density by Tungsten Phosphate Glass. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 732-735 (2005).
- S. G. Ansari, H. Umemoto, T. Morimoto, K. Yoneyama, A. Masuda, H. Matsumura, M. Ikemoto, and K. Ishibashi, Technique for the Production, Preservation, and Transportation of H atoms in Metal Chambers for Processings. J. Vac. Sci. Technol. A 23, 1728-1731 (2005).
- T. Morimoto, S. G. Ansari, K. Yoneyama, T. Nakajima, A. Masuda, H. Matsumura, M. Nakamura, and H. Umemoto, Mass-Spectrometric studies on Catalytic Chemical Vapor Deposition Processes of Organic Silicon Compounds Containing Nitrogen. Jpn. J. Appl. Phys. 45, 961-966 (2006).
- S.G. Ansari, H. Umemoto, **T. Morimoto**, K. Yoneyama, A. Izumi, A. Masuda, and H. Matsumura, H₂ Dilution Effect in the Cat-CVD Processes of the SiH₄/NH₃ System. *Thin Solid Films* **501**, 31-34 (2006).

page

ファイル名: abstract.ps

フォルダ: C:¥Documents and Settings¥Owner¥デスクトップ¥D 論¥電子登録用ファイル

テンプレート: C:¥Documents and Settings¥Owner¥Application Data¥Microsoft¥Templates¥Normal.dot

表題: 有機シリコン化合物の触媒化学気相堆積(触媒 CVD)過程と

リモート触媒 CVD の将来展望

副題:

作成者:	Morimoto		
キーワード:			
説明:			
作成日時:	2007/01/22 12:31:00		
変更回数:	3		
最終保存日時:	2007/01/22 12:33:00		
最終保存者:	Morimoto		
編集時間:	4 分		
最終印刷日時:	2007/03/20 14:34:00		
最終印刷時のカウント			
ページ数:	4		
単語数:	934 (約)		
文字数:	5,329 (約)		