

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
Type	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

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、 SiH_4/NH_3 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 SiH_4 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、 SiH_4 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: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$)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 H 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 およびトリシジメチルアミノシラン(TDMAS: $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{SiH}$)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、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2$ に帰属される m/z 96 の

ピークが現れる。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2$ は HMDS の Si-N 結合の解離によって生成される $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}$ がチャンバー内壁表面で H 原子によって終端されたものであると考えらる。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}$ のペアプロダクトである $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ に H が付加した $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ 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 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 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 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2^+$ に対応するピークの出現が観測されたことから、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}$ 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 NH_3 を混合しても、HMDS の分解過程に影響はないが、 NH_3 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、 NH_3 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 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 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 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}$ と $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_2$ 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 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}$ と $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ が生成されることが考えられる。また、触媒体温度 2000 K において、テトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) 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 CH_4 、 C_2H_6 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、チャンバー内壁を SiO_2 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ャンバーにおいて H_2 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

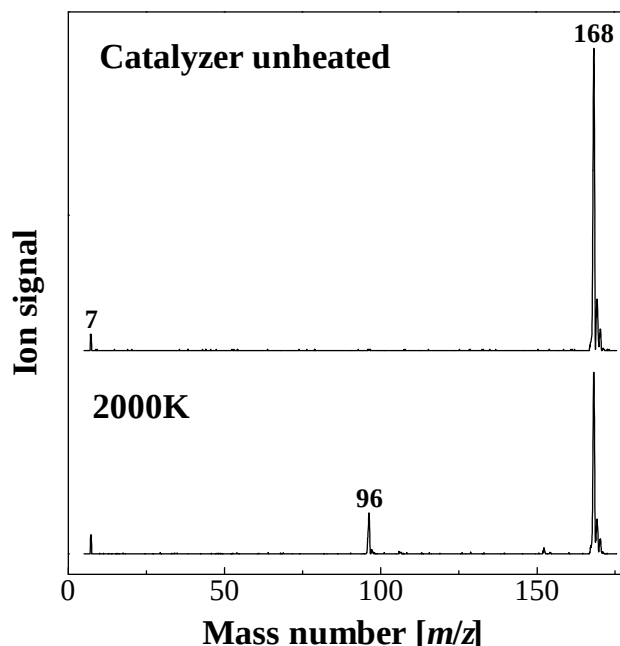


図1 IAMS による質量スペクトル

ス表面、 SiO_2 、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 SiO_2 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 SiO_2 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、 SiO_2 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。 H_2 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。

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、 H_2 や NH_3 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。

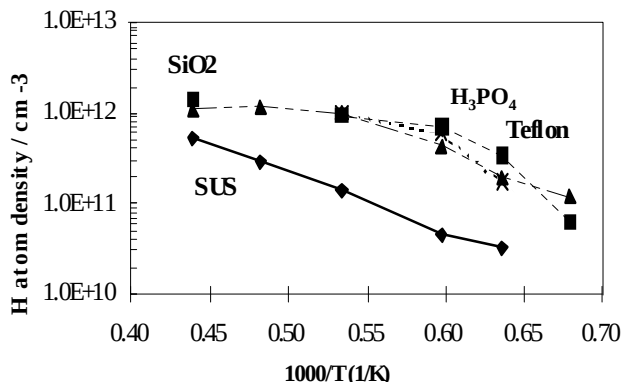


図 2 H 原子密度の触媒体温度依存



図 3 タングステンリン酸ガラス

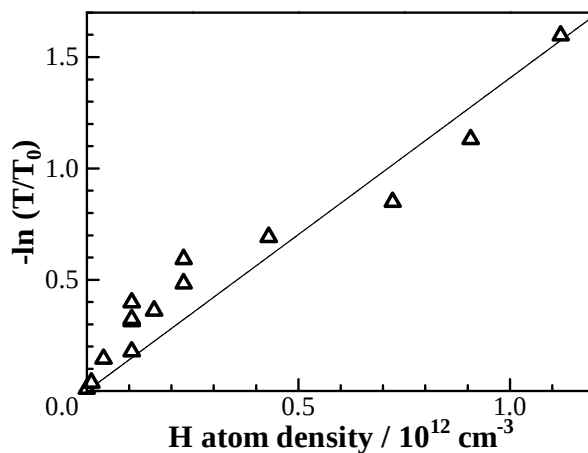


図 4 吸光度と H 原子密度との関係

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

page

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 SiH_4/NH_3 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 NH_3 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, H_2 Dilution Effect in the Cat-CVD Processes of the SiH_4/NH_3 System. *Thin Solid Films* **501**, 31-34 (2006).

ファイル名 : abstract.ps
フォルダ : C:\Documents and Settings\Owner\Desktop\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)