

## 論文内容の要旨

論文題目 シリコン CVD における製膜前駆体に関する研究

氏名 中村 誠吾

### 1章 研究背景及び目的

現在、シリコン化合物の物性および反応性は、有機シリコン化合物やシリコン薄膜形成のための基礎という工学的な観点と、反応論の一部という理学的な観点の二つの観点から研究されている。しかし、水素化シリコンに限定してもその反応性については不明な点が多いなど、シリコン系の反応機構の確立は不十分である。シリコン CVD のモデリングには化学反応機構の構築が必要であり、気相化学種の検出が望まれている。HW-CVD を対象として気相化学種の研究を行うことで、シリコン化合物の反応機構に関する知見を得られる。

実験として、シリコン CVD 気相化学種の検出には 1. レーザーイオン化質量分析法、2. キャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)を用いた。2 つの検出法の大きな違いは異性体の区別である。吸収分光法は異性体を区別できるが、シリコン化合物に分光データは不十分であり、検出方法が確立している化学種は少ない。反応シミュレーションを用いて考察を行い、HW-CVD における製膜前駆体の検討を行った。

### 2章 HW-CVD 気相化学種の検出

レーザーイオン化質量分析法を用いた気相化学種検出に関して述べる。HW-CVD を行う Reaction chamber 内に設置した基板中央にピンホールを設置し、サンプリングしたガスを VUV レーザー光(118 nm: 10.5 eV)によりイオン化し質量分析を行った。VUV 光源には YAG レーザーの第 3 高調波(355 nm)を用い Xe セル中に集光することで VUV を発生させる。LiF プリズムを用いて 355 nm 光を分離し VUV のみをイオン化部に導入することで 355 nm との多光子イオン化によるフラグメントを抑えられる。VUV(10.5 eV)光により  $\text{SiH}_4$  を除くシリコン化合物のイオン化が可能である。 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  分子の他に  $\text{Si}_2\text{H}_2$  に対応する信号が確認された。製膜前駆体となり得ると言われている  $\text{HSiSiH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$  は検出されなかった。

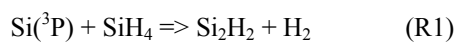
### 3章 シリコン CVD 気相化学種の分光検出

CRDS を用いた気相化学種の検出について述べる。水素化シリコン化合物中で分光学的検出方法が確立しているのは Si の 1 原子分子( $\text{SiH}_x$ )に関してのみである。Si が 2 つ以上の化学種になると異性体が存在するため、分光による検出の必要性が出てくる。Ar matrix を用いた低温固体中での分光はいくつか報告されている。本章では CVD 中でのシリコン化合物の検出を目的としており、室温気相での吸収の探索を行った。レーザーイオン化質量分析で検出された  $\text{Si}_2\text{H}_2$  の最安定異性体である  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  は 409 nm 付近に吸収を持つと予想されるため、394-434 nm の範囲で測定を行った。 $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  は  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の光分解(ArF 193 nm)で生成した。この光分解による主生成物は  $\text{Si}_2\text{H}_2$  であることがわかっており、 $\text{Si}_2\text{H}_2$  異性体中で最安定構造である  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  が主生成物となることが予想される。また、光分解を用いることで分解光と検出光の発振タイミングを制御し、時間変化の測定が可能となる。全測定領域で ArF 入射直後に吸収が立ち上がっていることが確認された。また、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  分圧に対して立ち上がりの吸収強度は

1次であり、これは吸収物質が  $\text{Si}_2\text{H}_6$  の直接の光分解生成物であることを意味する。立ち上がりにおいて、吸収スペクトルは連続かつブロードであった。また  $\text{H}_2$  の添加効果はなく  $\text{NO}$  を添加した場合に吸収の減少が見られた。この結果から吸収物質が  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  であると言える。ArF 入射後の吸収の時間変化は zero まで落ちない。また条件によっては、再び増加が見られる場合もあった。しかし、ArF 入射後 10 ms においても吸収スペクトルは連続かつブロードであった。これは  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  が平衡状態として残留している可能性を意味し、 $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  自己反応の平衡を仮定して解析を行った。

#### 4章 HW-CVD 反応シミュレーション

先の実験を反応シミュレーション(CHEMKIN 4.0)を用いて考察を行った、反応機構は a)フィラメント上での分解反応、b)気相反応、c)基板または反応器壁での表面反応にわけて構築した。特に b)気相反応において Si と  $\text{SiH}_4$  の反応生成物を、



とした。これは先の気相化学種の検出で  $\text{Si}_2\text{H}_2$  が観測されたこと、 $\text{Si}({}^3\text{P}) + \text{SiH}_4$  の生成物を一重項の  $\text{H}_3\text{SiSiH}({}^1\text{A}') \text{H}_2\text{SiSiH}_2({}^1\text{A}_g)$  とした場合よりも実験結果を再現したことからも妥当であると考えられる。また、c)基板または反応器壁での表面反応に関しては、Silene 類( $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$ ) 及び  $\text{Si}_2\text{H}_2$  の付着確率がわかっておらず、既往の研究で報告された量子化学計算をもとに、活性表面のみと反応するモデルとした。反応器には簡略化のため PSR(perfectly stirred reactor)を連結したモデルを用いた。これは流体計算を行わずにフィラメント-基板間の気相化学種の濃度分布を考慮するためである。重要と考えられる化学種を予測するという観点から問題のない簡略化である。シミュレーション条件は 2 章で実際に気相化学種の検出及び製膜を行った反応器に近い条件としている。表面反応を含めていないシミュレーション結果では、閉殻分子を除く基板表面付近で濃度の高い化学種として順に  $\text{H}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$  となった。製膜前駆体としての重要性は気相濃度と付着確率で決定される。 $\text{SiH}_3$  が重要な製膜前駆体であることは広く知られている。 $\text{Si}_2\text{H}_2$  及び  $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$  の付着確率はわかっていないが、その気相濃度から製膜に関わる重要な化学種の候補であると考えられる。 $\text{Si}_2\text{H}_2$  及び  $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$  の付着確率を仮定し、表面反応を含んだシミュレーションを行った。2 章で製膜を行った際、 $\text{H}_2$  を添加することで結晶化が進んでいることが確認できた条件に対応してシミュレーションを行った結果、ら製膜に関わる  $\text{SiH}_3/\text{Si}_2\text{H}_2$  の割合やその成長速度が膜質に影響を与えると推定できた。

#### 5章 総括

シリコン CVD 反応機構構築のために、実験としてレーザーイオン化質量分析法によるシリコン HW-CVD 中での気相化学種の検出、CRDS による室温気相でのシリコン化合物の分光検出を行った。HW-CVD 中では  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_2$  を検出した。 $\text{Si}_2\text{H}_2$  が HW-CVD 気相中に多量に存在する不飽和シリコンであり、製膜前駆体として重要である。 $\text{Si}_2\text{H}_6$  の光分解生成物の吸収を気相室温において 394-435 nm で観測した。少なくとも光分解直後における吸収は、既往の研究との比較、 $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}$  との反応製から  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  によるものであると言える。

反応機構を改良し、反応シミュレーションを行った。反応機構の最大の改良点は  $\text{Si} + \text{SiH}_4$  反応生成物であり  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  である。またシミュレーション結果はこの反応の正当性を裏づけるものであった。シミュレーションの結果、 $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ ,  $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$  が新たな製膜前駆体候補となった。この検証には表面反応確率の測定が必要である。また、シリコンの膜質には、 $\text{SiH}_3$  と  $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$  の割合および製膜速度が重要であると結論した。