有機珪素化合物の光分解・重合プロセス

庭野 道夫, 宮本 信雄*

東北大学電気通信研究所 (〒980-3577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

*東北学院大学工学部 (〒985-0873 宮城県多賀城市中央 1-13-1)

UV Light-Induced Decomposition and Polymerization of Organosilicon Compounds

Michio NIWANO and Nobuo MIYAMOTO

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-3577

*Faculty of Engineering, Tohoku-Gakuin University, 1-13-1 Cyuo, Tagajo, Miyagi 985-0873

(Received April 16, 1998)

The application of photochemical reaction for depositing SiC thin films from organosilicon compounds at low temperatures has been exploited. Methylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, allylmethylsilane $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ and triethylsilane $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ are utilized as precursors for the deposition of SiC films. Synchrotron radiation (SR) in the vacuum-ultraviolet (VUV) region are used as the exciting light source. We use photon-stimulated desorption (PSD) and infrared (IR) spectroscopy to follow chemical changes of condensed layers of organosilicon caused by UV and VUV-SR irradiation. PSD data demonstrate that UV and VUV irradiation initiates the desorption of hydrogen and carbon fragments, an indication that the photofragmentation of the organosilicon compounds occur upon UV and VUV irradiation. IR data show that Si-containing photofragments are polymerized to form amorphous SiC.

Key Words: Photochemical reaction, Synchrotron radiation, Organosilicon compounds, SiC

1. はじめに

半導体デバイスの微細化にともない、プロセスの低温化が重要な課題となっている。熱励起にともなう様々な欠陥の発生や不純物プロファイルの熱拡散などを抑える必要があるためである。この低温化プロセス実現のために様々な光励起法が検討されてきているが、シンクロトロン放射光(以下放射光と略す)を励起光源とした光励起プロセスが注目され、精力的な研究が行われてきた。放射光は、(1)エネルギーが高いこと、(2)連続光源であること、(3)指向性がよいことなど多くの利点を有する。このような特徴を活かして、半導体デバイス用薄膜形成、エッチング、リソグラフィなどに放射光励起法を応用する研究が精力的に行われてきている^{1,2)}。われわれは、放射光励起法による半導体薄膜・炭素薄膜・金属薄膜・絶縁薄膜の低温形成を試みてきたが、その際、薄膜の原料として、取り扱いが容易でかつ安全な有機金属化合物・有機珪素化合物を用いた。これらの有機化合物は単一ソースで所望の無機薄膜ができるという利点がある。また、有機分子の光吸収断面積は真空紫外の波長域で大きく、従来光源では得られない真空紫外光を発生する放射光源の利用は、薄膜形成の高効率化を図る上で大きな利点となる。

光励起法により有機化合物から無機薄膜を形成する場合、有機物が光に対してどのように反応するかを解明する

必要がある。良質な薄膜を形成する場合、もともと炭素や水素原子を多く含む有機化合物からこれらの不要な原子を取り除かなければならない。そのためには、有機物の光分解がどのように起こるかを理解しなければならない。さらに、有機物が無機薄膜になるためには、有機分子の光分解に続いて、光分解によって生成された活性種(有機化合物の炭素や水素が取れたもの)が重合してネットワークを形成しなければならない。この重合化がどのように進行するかについても調べる必要がある。

そこでわれわれは、光励起反応により有機金属・珪素化合物から無機薄膜を形成することを目的として、有機珪素化合物の光分解・重合反応過程の解析を行った。有機珪素分子の低温凝縮層を形成して、その凝縮層に真空紫外域の放射光を照射し、凝縮層からの脱離種と脱離量の分析を行うとともに、膜の変化を光電子分光法と赤外分光法で調べた。有機珪素化合物の光分解・重合によるシリコン酸化膜(SiO_2)形成については他所で報告しているの³⁻⁵⁾、ここでは有機珪素化合物の光分解・重合による炭化珪素(SiC)薄膜形成に関する実験結果を報告する。

2. 実験

SiC薄膜形成のための原料としては、テトラメチルシラン($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, TMS)、アリルトリメチルシラン($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}$

(CH_3)₃Si-TMS), トリエチルシラン ((C_2H_5)₃SiH, TES) を用いた。これらの有機珪素化合物は、メチル基、エチル基を含んでいるため、無機薄膜化するためにはこれらのアルキル基を光分解する必要がある。そこで、真空紫外域の放射光の照射によりこの分解がどの様に進行するかを調べた。

光照射実験は、東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設のビームラインBL-3で行った。このビームラインに差動排気系と、真空度が 10^{-10} Torrの光照射用反応槽を設置した。液体窒素クライオスタットで80Kに冷却したSiウェーハ基板表面に有機珪素化合物を低温吸着させて、厚さが $\sim 10\text{nm}$ の低温凝縮層を形成する。この凝縮層に、400MeV電子蓄積リング(INS-SORring)からの白色放射光を、集光ミラーを介さず直接照射した。用いた白色放射光のスペクトルをFig.1に示す。光エネルギーは $\sim 20\text{eV}$ のところに強度の極大があり、価電子励起の他にSi2p内殻電子までの電子励起が可能である。

光分解・重合過程を調べるために、白色放射光照射時に凝縮層から脱離するガスの質量と脱離量を分析するとともに、光照射前後の凝縮層の化学状態を赤外分光法で調べた。光脱離種の質量スペクトルは反応槽に取り付けた四重極質量分析計で測定した。凝縮層の光照射による化学変化を詳細に分析するためには、このように膜からのガス脱離の様子を調べると同時に、膜そのものの化学変化を調べる必要がある。われわれは、また、光照射時の膜の化学変化を赤外分光法で“その場(*in situ*)”観察する手法も開発した。Fig.2に測定系の概念図を示す。赤外光源(グローバル灯)からの赤外線をCaF₂窓を通して反応槽内に導入し、Siウェーハ基板を透過した赤外線を、再びCaF₂窓を通して干渉光度計に導入した。

3. 実験結果と考察

3.1 光脱離

Fig.3は、TMS凝縮層に白色放射光を照射したとき凝縮層から放出される脱離種の質量スペクトルの光曝露時間依

Fig.1 Spectrum of the white SR light used.

Fig.2 Experimental setup for irradiation experiments.

存性である。図に示されているように、主な脱離成分は水素(H_2)と炭化水素(CH_x)である。このことは、光照射によりTMS分子のC-H結合やSi-C結合が切断されたことを示している。炭素原子を2個含んだ脱離種 C_2H_x も検出されているが、これは水素や炭化水素の光分解生成物が凝縮層中で二次反応を起こすことを示している。すなわち、活性な反応生成物 CH_x 同士が会合してC-C結合を持つ脱離種が形成されたと考えられる。

Fig.4は、水素や炭化水素の脱離量の光曝露時間による変化を示す。脱離量は光照射の開始とともに急激に増加し、その後指数関数的な減衰を示すが、特に、炭化水素の脱離量については速く減衰する成分と遅く減衰する成分があることが分かる。図には示していないが $M/e=28$ の成分も $M/e=15, 16$ の成分とほぼ同じ曝露時間依存性を示した。速く減衰する成分は光分解種が凝縮層の表面付近から直接脱離する、いわゆる一次反応過程によるものであり、一方、遅く減衰する成分の脱離においては、前述したように、

Fig.3 Mass spectra of photofragments desorbing from a condensed layer of TMS.

Fig.4 Desorption intensities of photofragments from TMS as a function of exposure time of SR.

凝縮層の中で光分解種同士が会合して二次脱離種が形成される、いわゆる二次反応過程が支配的であると考えられる。水素の脱離を見ると、二つの成分がはっきり分れておらず、減衰率が炭化水素に比べて小さい。これは、凝縮層内から水素が脱離しやすいことによると思われる。

a-TMS凝縮層に白色放射光を照射したときの脱離種の質量スペクトルの光曝露時間依存性をFig.5に示す。主な脱離成分は、TMSと同様に水素(H_2)と炭化水素(CH_x)であるが、TMSに比べて炭素原子を2個含んだ脱離種 C_2H_x の脱離量が多くなっている。これは分子式を見ると分かるよう

Fig.5 Mass spectra of photofragments desorbing from a condensed layer of TMS.

に、a-TMSにはアリル基が存在し、アリル基の $C=C$ 結合あるいは $C-C$ 結合が光で切断されずに脱離するためであると考えられる。TES凝縮層の場合も炭素原子を2個含んだ脱離種 C_2H_x の脱離量が多くなっていることが確かめられた。TESにはエチル基が存在するために、 C_2H_x の脱離量が増えたと解釈できる。

3.2 赤外吸収分光

Fig.6は、TMS凝縮層に白色放射光を照射した場合の凝縮層の化学変化を示した赤外吸収スペクトルである。最上段は液体TMSの、中段と下段はそれぞれ白色放射光照射前後のTMS凝縮層の赤外吸収スペクトルである。液体の赤外吸収スペクトルは、2枚のSiウェーハの間に液体TMSを満たし、赤外線ウェーハ面に対して垂直に透過させることによって測定したものである。白色放射光照射は電子蓄積リングの電流100mAで1時間行った。また、光照射前のスペクトルで 1000cm^{-1} 以下の領域のスペクトルが欠如しているのは、反応槽の窓材として CaF_2 を用いたため、この領域のスペクトルが測定不能であったことによる。液相のスペクトルを示しているのはこの不備を補うためである。Fig.6から光照射により凝縮層にいくつかの変化が生じたことが分かる。まず、 870cm^{-1} の SiCH_3 変角振動ピークが低波数側にシフトし、さらに $\sim 800\text{cm}^{-1}$ に幅の広い吸収ピークが出現している。単結晶SiCの赤外吸収スペクトルの測定結果⁶⁾との比較から、この幅の広いピークはSiCの振動ピークである。単結晶の振動ピークの幅は $\sim 50\text{cm}^{-1}$ 以下と報告されているが、観測されたピーク幅は $\sim 100\text{cm}^{-1}$ であることから、形成されたSiCはアモルファスに近いと考えられる。 SiCH_3 変角振動ピークの低波数側へのシフトは、TMSの重合化によると解釈できる。すなわち、TMSの

Fig.6 Infrared absorption spectra of TMS. (a) Liquid phase, (b) condensed layer, and (c) SR-irradiated condensed layer.

Si-CH₃が光分解・重合することにより、Si-C-Si架橋結合をもつ重合体が形成され、そのことによって未分解のSiCH₃のCH₃変角振動数が低波数側にシフトしたと解釈できる。照射後のスペクトルにおいて、液体や照射前のスペクトルでは観測されていないピークが現れている。1060 cm⁻¹のピークと2100cm⁻¹のピークである。前者はSi-CH₂変角振動に、後者はSi-H伸縮振動に対応する。これらのピークの出現は共にSi-CH₃の光分解によると考えられる。光励起反応過程でSi-CH₃が光分解して水素が引き抜かれるとSi-CH₂が形成され、メチル基CH₃が脱離した後の未結合手に水素が結合するとSiHが形成される。この結果は、光脱離種の質量スペクトルで水素の脱離量が多いことと符合する。

Fig.6のC-H伸縮振動領域スペクトルを見ると、2950cm⁻¹に幅の狭いピークが観測される。これはメチル基Si-CH₃のCH伸縮振動に依る。このピークが光照射により巾が若干広がり、その一方でこのピークの低波数側の2900cm⁻¹付近に新たなピークが現れている。このピークはCH₂のCH伸縮振動に依ると考えられる。これらの結果は、メチル基が光分解したことを示しており、前述の光脱離の測定結果や変角振動領域のスペクトル変化と合致する。

以上の赤外吸収の実験結果と前節の光脱離の実験結果とを併せて考えると、TMS凝縮層の光照射下では以下に示すような反応が起こっていると考えられる。

まず、以下のような反応によってメチル基が光分解する。

反応(2)で生成されるSi未結合手に水素が結合するとSi-H結合が生成される。一方、この未結合手と反応(1)で生成されたSi-Cが重合することによりSi-C-Si架橋結合ができ、この架橋結合形成が進行するとアモルファスSiCの形成に至る。赤外吸収スペクトルに現われたSi-CH₂結合は、

なる反応で生成されると考えられる。しかし、実際の反応プロセスは、上述した反応の他に、更に複雑な反応過程も存在すると考えられる。例えば、反応(3)と同等な反応として、以下の反応プロセスも考えられる。

ただし、このような反応は光が関与しない二次的な反応と見なせる。

Fig.2の装置を用いて、光照射によるTMS凝縮層の化学状態変化の“その場”観察を行なった。それぞれの振動ピーク強度が光曝露時間によってどのように変化するかを調べた。Fig.7に示すように、Si-CH₃伸縮振動ピーク、変角振動ピークともに強度が光曝露時間の増加とともに指数関数的に減少することが確かめられた。これは、Fig.4に示した光脱離種の脱離量が指数関数的に減少したと合致する。ここで、強度の減衰率について、光脱離と赤外吸収の結果を比較して見ると、光脱離の遅い変化成分と赤外振動ピーク強度の結果がほぼ一致することが分かった。また、

Fig.7 IR absorption peak intensities of the condensed layer of TMS as a function of exposure time of SR.

Si-H伸縮振動ピーク強度の増加率はSi-CH₃伸縮振動ピークの減少率とほぼ同じ値であった。これらの実験結果は、凝縮層の光化学反応過程が主に二次反応的に起こっていることを示唆している。すなわち、分子の光分解で生成された分解生成物が直ちに凝縮層から脱離するのではなく、凝縮層内で会合・解離を繰り返しながら二次的な反応過程を起こしていると考えられる。

Fig.8は、a-TMS凝縮層に白色放射光を照射した場合の凝縮層の変化を示した赤外吸収スペクトルである。3種類の

Fig.8 Infrared absorption spectra of a-TMS. (a) Liquid phase, (b) condensed layer, and (c) SR-irradiated condensed layer.

スペクトルはTMSの場合と同じである。光照射により凝縮層にいくつかの変化が生じているが、基本的な分子構造はTMSと同じであるため、TMSの場合の変化とはほぼ同じである。870 cm^{-1} のSi-CH₃変角振動ピークが低波数側にシフトし、このピークの低波数側にアモルファスSiCによる幅の広い吸収ピークが出現したこと、また、2100 cm^{-1} にSiH伸縮振動ピークが現れていることなどが、TMSの場合と同じ傾向である。a-TMSの分子構造のTMSとの大きな違いはTMSのメチル基の一つがアリル基CH₂=CHCH₂-に置換されている点である。3000 cm^{-1} 付近のCH伸縮振動ピークを見ると、TMSの場合には見られないピークが3090 cm^{-1} に現れている。このピークはアリル基の中のCH₂のCH伸縮振動に対応する。光照射によりこのピークはほとんど消滅しており、アリル基が光照射に対して非常に不安定であること、すなわち分解され易いことが分かる。

TESの分子構造はTMSと比べると4個のメチル基の内の3個がエチル基に、残りの1個がSi-Hに置換されている点である。Fig.9は、TES凝縮層に白色放射光を照射した場合の凝縮層の変化を示した赤外吸収スペクトルである。TESの場合の光照射効果の特徴は、光照射後にCH伸縮振動ピーク強度が相対的に大きく、その一方で、SiH伸縮振動ピーク強度が大きく減少していることである。前者は、エチル基がメチル基に比べてCH結合を多く含むため、未分解のCH結合が多く残るためであると解釈できる。SiHピーク強度が大きく減少していることは、SiH結合が光照射に対して非常に不安定であること、すなわち光分解し易いことを意味している。

4. まとめ

有機珪素化合物の光分解・重合による炭化珪素(SiC)薄膜形成を目的として、TMS、a-TMS、TESの三種類の有機珪素化合物の光分解・重合過程を光脱離質量分析法と赤外分光法で調べた。液体窒素温度という、薄膜形成プロセスとしては非現実的な条件下での光反応過程を調べたが、これは逆に考えれば、純粋に光分解だけで薄膜形成がどこまで達成できるかについての有用な情報を提供している。

本研究の実験結果では、TMSのなかのメチル基が光照射で分解し、アモルファスSiCが形成されることが分かった。この時の光脱離種の主成分は水素であった。しかし、メチル基は完全には分解されなかった。エチル基となると更に分解は困難になることが分かった。その一方で、SiH結合やアリル基などは分解され易いことも分かった。これらの結果は、良質のSiC薄膜を形成する上で有用な知見である。例えば、SiCの原料として、TMSのメチル基の一部を水素で置き換えた、例えばSiH₂(CH₃)₂といった化合物を用いれば、Si-Hは分解され易いため、C含有量の少ないより良質なSiC膜形成ができるであろう。また、取り扱い易い液体原料にするには、TMSのメチル基を光分解され易いアリル基に置換して分子量の大きい化合物にすればよい。

以上まとめると、光励起法で有機珪素化合物から薄膜形成を行なう場合に必要なのは、光分解・重合過程の反応素過程の詳細な分析結果に基づいた最適な原料分子の選

Fig.9 Infrared absorption spectra of TES. (a) Liquid phase, (b) condensed layer, and (c) SR-irradiated condensed layer.

択である。もう一つ重要なことは、ここでは検討しなかったが、最適な光エネルギーの選択である。連続光源であるという放射光の特徴を活かして、どの結合がどのくらいのエネルギーで切断され易いかを明かにしていく必要がある。本研究では励起光源としてSi2p内殻電子までの電子励起が可能である光を用いた。これまでの放射光励起プロセスの研究から内殻励起が光分解で重要な役割を果たしていることが分かっている²⁾。したがって、有機珪素化合物の光分解ではSi2p内殻電子励起が反応律速である可能性が大きく、そのエネルギー領域の反応過程の詳細な分析が必要となろう。

謝 辞

本研究は、文部省科学研究費一般研究(B)の補助を受け、東北大学電気通信研究所旧宮本研究室所属の大学院生であった木梨 幸治、栗田 一成、澤幡 純一、三浦 貴品、及び、現大学院生である庄子 大生との共同研究で行なったものである。

また、光照射実験の際に協力して下さいました東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設のスタッフの方に感謝致します。

参考文献

- 1) R. A. Rosenberg, S. P. Frigo, and J. K. Simons: Appl. Surf. Sci. **79/80** (1994) 47.
- 2) 「放射光励起プロセス特集」放射光学会誌 第8巻, 第1号 (1995) p.1.
- 3) M. Niwano, N. Miyamoto, J. K. Simons, S. P. Frigo, and R. A. Rosenberg: Appl. Surf. Sci. **79/80** (1994) 403.
- 4) K. Kinashi, M. Niwano, J. Sawahata, F. Shimoshikiryō, and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol. **A13** (1995) 1879.
- 5) M. Niwano, J. K. Simons, S. P. Frigo, and R. A. Rosenberg: J. Appl. Phys. **75** (1994) 7304.
- 6) C. Yuan, A. J. Steckl, M. J. Loboda: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3000.