ジクロロシラン

岩崎 和久*

野澤 成禎

Dichlorosilane

Kazuhisa Iwasaki *, and Shigeyosi Nozawa

ジクロロシランは、近年シリコン半導体関連の加工用ガス材料として使用されている。化学用途としてはなじみは薄い、分子内に塩素および水素を持つことから有機金属との反応あるいはヒドロシリル化反応などが知られている興味ある化合物であり、今後、用途の広がりが期待されるケイ素材料である。

本稿では半導体材料用としてのジクロロシランの使い方、および化学用原料としての一端を紹介する。

1. 製 法

1) 金属シリコンの塩素化

主要生成物はトリクロロシラン(HSiCl_3)であり、シリコン単結晶用の原料として多量に使用されている。ジクロロシランは副生成物として得られる。

金属ケイ素(純度約 99%)と塩化水素を流動床反応器で約 400℃で反応させると各種クロロシランが生成する。生成したクロロシラン類は精留して純度を高める。参考までにトリクロロシランからシリコンウェハーまでの工程を記す。

2) トリクロロシランの不均化

トリクロロシランをアミン触媒の下で不均化反応を行う。

3) 四塩化ケイ素の水素還元

このプロセスは、モノシラン(SiH_4)を不均化で製造する際に副生する四塩化ケイ素を、水素還元する工程で生成する。

国内の市場規模は約 60 t/y。近年需要が急速に伸びており、その全量が半導体用途である。販売は、日本エア・リキード、日本酸素、大陽東洋酸素などで行っている。

2. 性 質

分子式 H_2SiCl_2

分子量 101.0

沸 点 8.2°C

比 重 1.22 (水を 1 として)

外 観 特徴的な臭気のある圧縮液化ガス

3. 用 途

ほとんどが半導体用ガスとして LSI (Large Scale Integrate 集積回路)の製造に用いられる。化学用途として研究例はあるが、実用例は多くない。

1) 半導体用ガス

半導体の加工用にはさまざまな高純度ガスが使用されている。その中でシリコン材料用ガスとして使われているのは、モノシラン(SiH_4)、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テオス(TEOS:テトラエトキシシラン)などである。これらのガスは CVD (Chemical Vapour Deposition)反応により、単結晶シリコンウェハー上に所望の電気特性および回路を作るために使用される。ウェハー上に作られるシリコン材料の膜としては次のようなものがある。

①多結晶 Si 膜、②酸化膜(SiO_2)、③エピタキシャル膜(単結晶 Si)、④保護膜(Si_3N_4)があり、LSI の模式図と、

* 日本エア・リキード(株)

()

* AIR LIQUIDE Japan, Ltd. ()

()

図1 LSIと各種Si膜

これらの膜について図1に示す。モノシランはこれらのすべての用途に、ジクロロシランは材料ガスの特性上、③と④の用途が多い。

1) エピタキシャル膜

従来より、特定の半導体向けとしてエピタキシャル膜がLSIデバイスの性能の向上のために、シリコンウェハー上にシリコン材料ガスでシリコン単結晶の膜を形成させるプロセスに、モノシランおよびジクロロシランが用いられている。

基板(シリコンウェハー)にシリコン材料ガスでCVD反応を行うと、基板と同じ結晶軸を持ったSi結晶が成長する。このようにして得られたウェハーは、構造的な欠陥がより少ない結晶構造を有した高性能なエピタキシャルウェハーと呼ばれている。

2) 保護膜

LSIの回路作製のため、ウェハーの導電層を分離したり、回路を外界雰囲気から遮断する膜があり、通常、窒化ケイ素の膜が用いられる。窒化膜の代表的な成膜方法は、CVD反応でジクロロシランとアンモニアを反応させ、無定形の窒化ケイ素の膜を得る。プラズマCVDにて低い温度で反応を行う。

ジクロロシランの用途は、半導体産業の発展と共に電子材料のSi源として使われてきた。半導体デバイスの信頼性のため、pptレベルの金属不純物の制御などの厳しい品質要求がある。化学技術が、こうした原料供給のニーズに対応してきたことで半導体産業も進歩してきた。化学の果たしてきた役割は小さくない。

3) 化学的用途

ケイ素-塩素、ケイ素-水素の2つの反応箇所を有機金属試剤との反応やヒドロシリル化を行うことにより有機

合成剤、機能性電子材料として今後の展開が期待される。

(a) 有機金属類との反応

ジクロロシランは水素を2つ持つため、立体障害が少なく、有機金属類との反応でかさ高い基の導入が可能である。また、di-Grignardなどとの反応で環状ケイ素化合物を、容易に収量よく作ることができる。

触媒を用いないでかさ高い基が導入できるヒドロシランは新しい還元剤として、また、さらにかさ高いケイ素化合物合成の原料として興味深い。

(b) ヒドロシリル化

ジクロロシランは触媒存在下で、オレフィンと容易に反応を行いジヒドロシリル化された反応生成物ができる。

これらの化合物を原料とするポリシラン合成の試みもなされている。

3) セラミック用途

ジクロロシランとアンモニアをポリジンなどの塩基性溶剤の中で反応させると無機ポリマーであるポリシラザンが生成する。

ポリシラザンは200℃以下ではポリマー領域、800℃以上では窒化ケイ素に変わる。セラミック繊維、金属、ガラスなどへのセラミックコーティング材料として用途開発が進められている。

4. 取り扱い上の注意

空気に触れると塩化水素を発生する。塩化水素による腐食には注意を要する。眼、皮膚、気道に対し腐食性を示し、吸入により体内に吸収される。使用に際しては、

ゴーグルなど適切な保護具を用いる。保存は特別な圧力容器に保管しておく。

5. 識別名番号・適用法規・その他

CAS 番号 4109-96-0

化 審 法 1-217

国 連 番 号 2189

特定高圧ガス

(1999 年 8 月 13 日受理)

PROFILE

岩崎和久 日本エア・リキード株式会社。営業企画・開発事業部シランガスプロダクトマネージャ

〔経歴〕1977 年東北大学工学部化学工学科卒業、同年旧帝国酸素株式会社(現日本エア・リキード株式会社)入社、1987 年より 1991 年まで日本エア・リキードの親会社である Air Liquide 社(フランス)グループ会社の SOXAL 勤務(シンガポール)、1992 年より 1997 年まで Air Lipuide 本社組織であるエレクトロニクス事業部で Business Development Manager、1997 年より現職。

野澤成禎 日本エア・リキード株式会社エレクトロニクス事業部マネージャー

〔経歴〕1983 年同志社大学工学部卒、同年テイサン(株)(現日本エア・リキード(株))入社特殊材料ガスの製造開発に従事。1984 年東京大学工学部電気工学課程にて特殊材料ガスの電気特性の研究。1988 年より同社にて特殊材料ガス、特殊容器の開発。1991 年から現職〔専門〕蒸留、シリコン電気特性。〔連絡先〕

次 号 予 定

巻 頭 言

化学者と化学企業の次世代への責任.....奥 彬

総説および総合論文

ブラシノステロイドの合成：生合成および変異体解析に果した有機合成化学の役割.....高津戸 秀ら

アセチレンコバルト錯体を利用した化学合成 (2).....磯部 稔ら

gem-二亜鉛種を用いる反応：構造・反応性について松原誠二郎

マグネシウムアミドを用いた Pummerer 型反応による有機硫黄化合物の合成小林 和裕

Pd(II)を用いた触媒的 Ferrier 環化反応の開発とその生物活性物質合成への応用高橋 秀依ら

サマリウム化合物を触媒とする合成反応の開発.....西山 豊ら

化学酵素法を利用する糖タンパク質糖鎖のシアリル化反応.....梶原 康宏

ケミカルス覚え書き

光学活性 *N*-ベンジル-1-フェニルエチルアミン鈴木 正暢ら

十 字 路

分子内 Pauson-Khand 反応磯部 稔

EXAFS松原誠二郎

Tishchenko 反応西山 豊

アルドラーゼ.....梶原 康宏

新しい合成ほか