

Title	常圧CVD法による二酸化シリコン膜の成長過程に関する物理化学的研究
Author(s)	池田, 浩一
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41173">https://hdl.handle.net/11094/41173</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	池 田 浩 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 0 7 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 10 年 6 月 17 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	常 圧 CVD 法 による 二 酸 化 シ リ コ ン 膜 の 成 長 過 程 に 関 す る 物 理 化 学 的 研 究
論 文 審 査 委 員	(主 査) 教 授 笠 井 俊 夫 (副 査) 教 授 松 尾 隆 祐 教 授 大 野 健 教 授 川 合 知 二

## 論 文 内 容 の 要 旨

テトラエトキシシラン (tetraethoxysilane; TEOS) とオゾン为原料として二酸化シリコン膜を形成する CVD は、高温での堆積速度の減少、膜特性の下地依存性、段差被覆形状に関する堆積時フロー発現という興味ある特徴を有する。これらは、TEOS 原料分子の化学構造およびオゾン原料の酸化力によると考えられるが、その反応過程は明らかにされていなかった。本研究では、TEOS 原料分子のエトキシ官能基に着目して、生成物の膜特性評価から、この反応過程を明らかにすることを目的とした。

メトキシシラン、TEOS、イソプロポキシシラン原料を比較すると、堆積速度および定義した堆積時フロー度の絶対値は、アルコキシ官能基が大きくなると減少するが、同様の温度依存性が得られた。また、オゾンは自己分解し基板表面反応には寄与しないという計算結果を得た。これらの結果から、気相中でのオゾンによる TEOS 分子の C-O 結合あるいは O-Si 結合の酸化過程が CVD の開始反応であると考察し、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOOCH}_2\text{CH}_3$  を初期酸化反応で生成する前駆体の構造と推定した。基板表面に到達した前駆体あるいは前駆体が分解した反応中間体のみが二酸化シリコン成長に関与する。

アルコール添加により、シラン原料と同様のアルコキシ官能基を反応系に導入できることを明らかにした。堆積時フロー現象に関しては、各シラン原料に対して、同じかあるいは小さいアルコキシ基を有するアルコールが、堆積時フロー増進剤となることが分かった。部分重水素化アルコール添加を用いて形成した膜について、膜中混入水素の分析を行ない、表面反応は反応末端をアルキル官能基とする二酸化シリコンネットワークの成長反応であると考察した。二酸化シリコン成長をこのような高分子化反応と考え、下地依存性の特徴を説明した。

昇温脱離分析により、段差基板に対して堆積時フローを発現した膜から、平坦面上に堆積した膜にはない、重なりあう質量数 48 ( $\text{H}_3\text{SiOH}$ ) と 64 ( $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  または  $\text{H}_3\text{SiOOH}$ ) のスペクトルを見出した。これらの信号の積分強度の堆積膜厚依存性から、段差側面および底部から成長した二酸化シリコンネットワークに捕獲された二酸化シリコン前駆体の存在を明らかにした。堆積時フロー現象は、基板凹部に到達した前駆体の捕獲により段差形状が緩和されることにより発現すると考察した。原子、分子スケールのマイクロな大きさの反応の生成物が、数百、数千の分子スケール

であるマクロな下地形状に依存する興味ある事象を見出すことができた。

以上の結果，考察より，反応過程を，二酸化シリコンを生成する気相反応とシリコンネットワーク形成の二段階反応と結論した。

## 論文審査の結果の要旨

池田浩一君は，種々のアルコキシシラン原料を使って物理化学的実験手法と反応シミュレーションを駆使して，アルコキシシランの常圧オゾンCVD法における二酸化ケイ素膜の成長過程は，[1]気相中でシラン分子のC-OまたはSi-O結合が酸化されて前駆体が生成するオゾン酸化過程，[2]基板上で前駆体が二酸化ケイ素ネットワークを形成する過程の二段階反応機構であることを突き止めた。またアルコキシシラン原料のアルコキシ官能基が堆積時フロー増進剤となること及びフローの発現理由は段差底部の二酸化ケイ素ネットワークに捕獲されたアルコキシシラン前駆体であることを初めて明らかにした。よって，博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。