

# Cat-CVD の基礎と展望

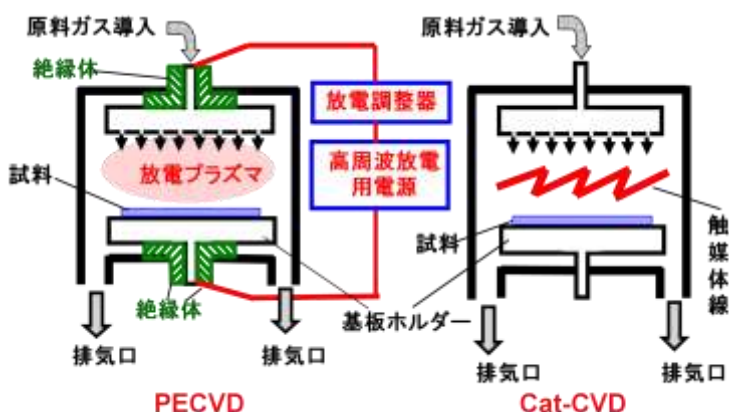
松村英樹

北陸先端科学技術大学院大学

〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1、E-Mail : h-matsu@jaist.ac.jp

## 1. はじめに

【図1】に、従来からの低温薄膜堆積法であるプラズマ支援化学気相堆積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition=PECVD)法と、触媒化学気相堆積(Catalytic CVD=Cat-CVD)法の装置を比較して示すが、Cat-CVD法は、原料ガス分子を、加熱した金属表面での接触反応を用いて分解することで、高品質薄膜を低温で形成する新ジャンルの薄膜堆積技術である。この方法は、プラズマにともなう基板表面への損傷がないので、表面の脆弱な化合物半導体デバイスの表面保護膜形成法、あるいは、結晶シリコン表面にアモルファス・シリコンを堆積するヘテロ接合型太陽電池の製造法などとして実用化され、その応用分野は、今も世界中で拡がりつつある。この方法では、金属表面とガス分子の反応、分解種の気相での反応、および、その分解種の基板上での反応の3点が膜質を決める要素である。そのどの過程の理解も、いまだに十分ではないが、ここでは、金属表面での分解種の生成機構の理解のヒントとなる、今まで得られた知見を紹介し、この方法の将来の展開の可能性について述べる。



【図1】 PECVD 装置と Cat-CVD 装置の概略図。

## 2. シラン(SiH<sub>4</sub>)分子のタングステン(W)触媒体による分解過程

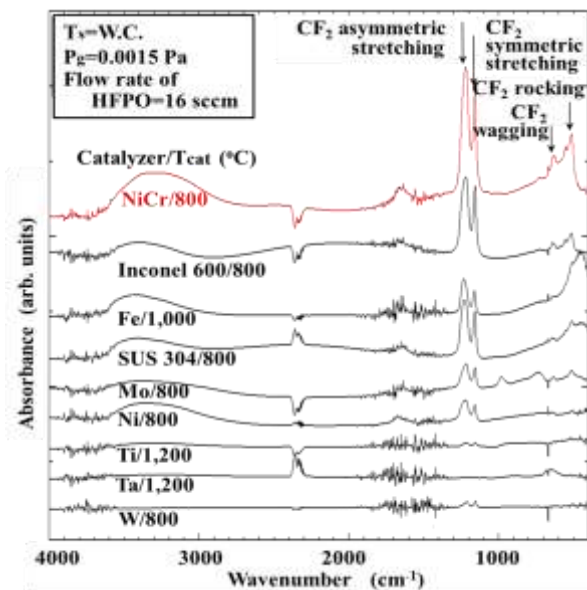
SiH<sub>4</sub>がW表面に接触すると、室温以下の低温でも、SiH<sub>3</sub>+Hに分かれて解離吸着すると言われている [1]。この分解が素反応と思われるが、W温度が1000°Cを超えると、SiH<sub>3</sub>の形は維持できず、SiH<sub>4</sub>はSi+4Hに分かれて解離吸着することが、マス分析、レーザー誘起蛍光(LIF)法などにより明らかにされている [2-4]。すなわち、1000°C以上のW上では、Wの5サイトが必要で、それがない場所にSiH<sub>4</sub>が衝突すると、SiH<sub>4</sub>は弾かれて気相に戻ると言われている。Wと接触した際の分解形は、ガス分子の種類によっても異なる。【表1】は、梅本らが中心になって明らかにしてきた、加熱されたWとの接触による分解形をまとめたものである [4-7]。Wの温度は、種によっては、1000 K から 3000 K の広い範囲で検討されている。

【表1】加熱したWとの接触分解形。

ガス分子	分解形	触媒体温度	文献
SiH <sub>4</sub>	Si+4H	2300 K	4
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> +H	2000-2400 K	5
PH <sub>3</sub>	P+3H	1000-3000 K	6
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	BH <sub>3</sub> +BH <sub>3</sub>	1850-2200 K	7

### 3. その他の分子の分解過程

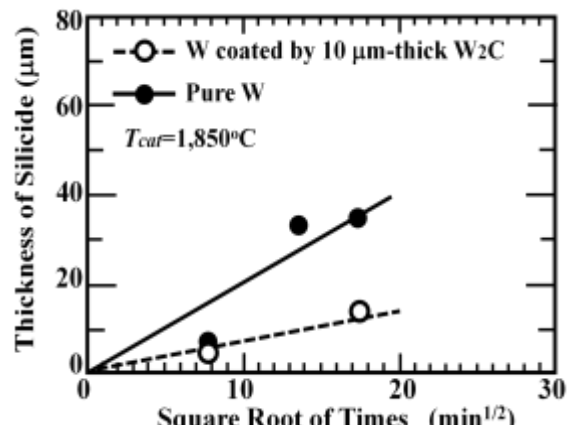
また、HFPO (Hexa-Fluoro-Propylene-Oxide) ガスを用いて、PTFE (Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene=商品名「テフロン」) 膜を形成する場合の触媒体材料とその温度ごとに、30分堆積した膜の赤外吸収(IR)スペクトルを【図2】に示す[8]。IR吸収ピークの大小は、そのまま膜の厚みに対応している。HFPOの分解には、純粋NiよりもNi合金の方が有効であるとの、表面反応を推察させる興味深い結果が示されている。



【図2】PTFE膜の赤外吸収スペクトル。

### 4. 触媒体表面反応の理解と触媒体長寿命化

触媒体表面反応の理解は、触媒体の長寿命化にとっても重要である。例えば、W触媒体でSiH<sub>4</sub>を分解する際には、W表面のシリサイド化が、触媒体寿命を決めてしまう。【図3】は純粋なW表面と、表面がW<sub>2</sub>Cで覆われた触媒体を用いた場合に、どちらがSiH<sub>4</sub>ガスに曝した際にシリサイド化が早く進行するのを示した図である[9]。触媒体の合金化などで、シリサイド化の進行速度を抑制し、触媒体の長寿命化が図れることを示している。



【図3】WおよびW<sub>2</sub>C上でのシリサイドの成長厚みの時間依存性。

### 5. まとめ

Cat-CVD法において起きる現象を、主に、触媒体と原料ガス分子の表面反応の観点からまとめみた。この理解の増進は、Cat-CVD法の一層の展望を開くものと期待される。

- 【参考文献】 [1] A.G Sault et al. *Surface Sci.*, **235** (1990) 28. [2] J. Doyle et al. *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 3215. [3] S. Tange et al. *Thin Solid Films*, **395** (2001), 42. [4] Y. Nozaki et al. *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 5437. [5] H. Umemoto et al. *Jpn. J Appl. Phys.* **42** (2003) 5315. [6] H. Umemoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, (2012), 086501. [7] H. Umemoto et al. *J. Phys. Chem.*, **118** (2014) 5156. [8] H. Matsumura et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2017**, (6), 35. [9] K. Honda *JAIST PhD thesis*, March 2008.