

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550015

研究課題名（和文） 触媒化学気相堆積法の酸化性ガスへの適用

研究課題名（英文） Application of catalytic chemical vapor deposition technique to oxidizing gases

研究代表者

梅本 宏信 (UMEMOTO HIRONOBU)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：80167288

研究成果の概要：加熱金属表面における触媒分解過程が、これまでの還元性ラジカルの生成に加え、酸素原子やOHラジカルなどの酸化性ラジカルの選択的生成にも利用できることを示した。特に、イリジウムは、高温でも酸素や酸化窒素、水蒸気等によって酸化されることはなく、これを用いることにより金属汚染のない酸化物薄膜の成膜や表面処理が可能である。また、タングステンとイリジウムにおける発生ラジカル種の比較から、両者における反応過程の相違についての知見を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学 4601

キーワード：化学気相堆積、酸化性ガス、金属触媒、酸素原子、水素原子、OHラジカル

## 1. 研究開始当初の背景

触媒化学気相堆積法において酸化性ガスを使用することは、タングステン等の触媒体が酸化されるため、困難とされてきた。そして、もっぱら、シランなどの還元性雰囲気中での堆積が試みられてきた。一方、申請者は、多量の水素等の還元性ガスを混合すれば、酸素による触媒体の酸化は防止できることを見出していた。また、イリジウムの耐酸化性の高さはすでに知られていた。そのため、酸素／水素混合系やイリジウム触媒体を使用した系において、どのようなラジカルを、どの程度発生させることができるかについて

の知見を得ることが急務であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、酸素／水素混合系などの酸化性ガスと還元性ガスの混合系やイリジウム触媒体を使用した系でのラジカル検出を通じて、触媒体を劣化させずに高効率で酸化性ラジカルを発生させられる条件を探索することを目的とした。また、同時に、酸化性ガスの触媒体表面での分解過程についての知見を得ることも目的とした。

### 3. 研究の方法

触媒分解によって生成するラジカル種を主にレーザー分光法を用いて検出・定量した。具体的には、水素原子は、真空紫外レーザー吸収法、真空紫外レーザー誘起蛍光法、二光子レーザー誘起蛍光法を用いて、酸素原子は真空紫外レーザー吸収法、真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いて、OHラジカルは紫外部のレーザー誘起蛍光法を用いて検出した。また、原料ガスの消費効率を測定するために四重極質量分析計を使用した。

### 4. 研究成果

#### (1) 加熱タングステン触媒体上での酸素／水素混合気体の分解過程

加熱金属触媒体上で水素分子等を分解することで、効率よく水素原子などのラジカルを発生させられることはよく知られている。一方、酸素原子等の酸化性ラジカルの発生は、金属触媒体が劣化したり、酸化物が飛散するなどの問題のため困難とされてきた。しかし、最近、酸化性ガスでも多量の水素等の還元性ガスと混合すれば、触媒体の劣化を抑制できることが判明した。本研究では、触媒体としてもっとも一般的に使われているタングステンを用い、酸素／水素混合系において、どのようなラジカルがどの程度発生するかを、レーザー分光法を用いて定量した。

発生が予期されるラジカルとしては、水素原子、酸素原子、OHラジカルがある。水素原子は、真空紫外レーザー吸収法、真空紫外レーザー誘起蛍光法、二光子レーザー誘起蛍光法を、酸素原子は真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いて検出・定量した。図1に水素流量100 sccm、全圧17 Pa、触媒体温度2000 Kで測定した水素原子および酸素原子濃度の酸素流量依存性を示す。他の触媒体温度での測定結果やOH濃度の流量依存性と併せ、酸素流量が少ないときには、酸素原子は発生せず、触媒体上からは専ら水素原子とOHラジカルが発生すること、この状況下では酸素による触媒毒作用は小さいこと、酸素流量の増加とともに、触媒体表面は酸素原子で覆われ、水素原子の発生は抑えられ、一方で酸素原子の発生量が増加すること等が分かった。

詳細は、J. Appl. Phys. 103, [3] 034905 (2008). を参照されたい。

#### (2) リモート触媒化学気相堆積過程を目指した金属チャンバーコート技術

触媒化学気相堆積法には、大面積基板への堆積の容易さなど多くの利点がある。しかし、ある種の原料ガスの導入によって、触媒体上でのガス分解効率が低下するという難点がある。これを克服するために提唱されているの

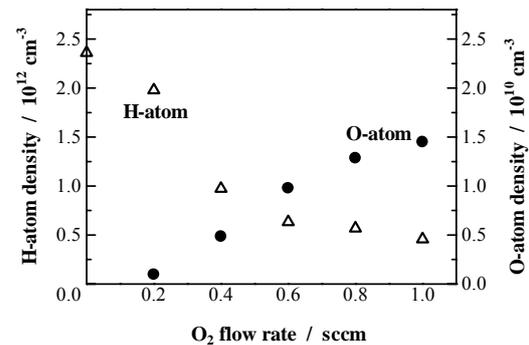


Fig.1 O<sub>2</sub> flow rate dependences of H-atom and O-atom densities. The H<sub>2</sub> flow rate and the pressure were 100 sccm and 17 Pa, respectively. The catalysis temperature was 2000 K.

がリモート触媒化学気相堆積法である。例えば、上流部で水素ガスを分解し、下流部で発生した水素原子とシランを反応させ、生成するシリルラジカルを堆積させるような方法である。筆者らは、金属製のチャンバーの内壁を石英ガラスでコートすることで、水素原子の輸送時の損失を抑えられることをすでに報告している。今回は、実際にラジカル発生部と堆積部を分離したチャンバーを作製し、堆積部での水素原子濃度を測定し、リモート触媒化学気相堆積法の可能性について検証した。

H原子の発生には、H<sub>2</sub>の加熱タングステン表面での分解反応を利用し、濃度測定には真空紫外レーザー吸収法を用いた。ラジカル発生部と検出部の間には、多数のピンホールを有する隔壁を置き、チャンバー内壁および隔壁は石英ガラスもしくはポリプロピレンでコートした。堆積部の圧力は、実際の堆積条件に近い5.6 Paとした。その結果、ポリプロピレンもしくは石英ガラスでコートすることで、堆積部の水素原子濃度を10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>まで上げられることを確認した。さらに、触媒体温度やピンホールサイズの調整で、10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>までは、十分上げられると考えている。

詳細は、J. Vac. Sci. Tech. A 26, [2] 309 (2008). を参照されたい。

#### (3) 加熱イリジウム触媒上での酸化性ガス分解過程と酸化性ラジカル生成過程

タングステン等の加熱金属触媒体上で水素分子を分解することで、効率よくH原子を発生させられることはよく知られている。一方、O原子等の酸化性ラジカルの発生は、金属触媒体が劣化したり、酸化物が飛散するなどの問題のため困難とされてきた。最近、酸素等の酸化性物質でも水素と混合すれば、タングステン触媒体を使用しても劣化が抑制できることが判明したが、これも大量希釈が

前提である。一方、イリジウム触媒体は耐酸化性が高く、純酸素中でも使用できる。本研究では、イリジウム触媒体を用いて、純水素系、純酸素系、酸素／水素混合系ならびに窒素酸化物系におけるH原子、O原子、OHラジカルの気相中での絶対濃度を定量した。

H原子、O原子の絶対濃度は、真空紫外レーザー吸収法を用いて決定した。この方法が適用できない低濃度の系では真空紫外レーザー誘起蛍光法を、高濃度の系では二光子レーザー誘起蛍光法を用いた。OHラジカルは紫外部のレーザー誘起蛍光法を用いて検出し、絶対濃度はアルゴンによるレイリー散乱強度との比較により決定した。また、酸素／水素混合系での酸素分子の消費効率を四重極質量分析計を用いて測定した。

図2、3に純水素系および純酸素系で計測したH原子濃度およびO原子濃度の触媒体温度依存性を示す。どちらもアレニウスプロットは直線になり、H原子発生における活性化エネルギーはタングステンの場合よりもやや大きい。O原子濃度は触媒体温度2300 K、酸素圧0.8 Paにおいて、 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ に達する。同様の結果は、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oを導入した場合にも得られた。ただし、O原子の生成量はN<sub>2</sub>-O結合やNO-O結合がO-O結合よりも弱いにもかかわらず、O<sub>2</sub>の場合の1/3以下であった。図4に窒素酸化物系におけるO原子濃度の触媒体温度依存性を示す。活性化エネルギーは、すべての窒素酸化物でほぼ等しく、酸素の場合よりもやや大きい。これは律速段階が窒素酸化物では共通しているが、酸素では異なることを示唆している。図5は酸素／水素混合系でのH原子濃度の酸素流量依存性である。タングステンの場合、0.3 sccm以上で顕著な触媒毒作用が現れるのに対して、イリジウムでは、H原子濃度はほとんど変化しない。一方、図6に示すように、OHの濃度はタングステンでは酸素流量に対して飽和するが、イリジウムでは単調に増加する。逆に水素流量の増加に対しては単調に減少した。また、酸素／水素混合系では、酸素原子濃度は、純酸素系でのように飽和することはなく、酸素分圧とともに増加した。四重極質量分析計による測定から酸素／水素混合系での酸素分子の消費効率を求めたところ、触媒体温度1100 K以上で43%でほぼ一定値を示した。

触媒体温度1100 Kと1500 Kの間では、いずれのラジカルもほとんど発生しない。しかし、質量分析の結果では、酸素／水素系では酸素分子が40%以上消費される。これは、触媒体表面上で酸素分子が水分子となり、それが放出されていることを示している。この結論は、OHの酸素流量依存とも符合する。図6に示すとおり、イリジウム

では、OH濃度は酸素流量に対して非線形的に増加する。これは、低流量では水分子の発生がより支配的であり、酸素流量の増加とともにOHの生成が相対的に重要になるものと考えられる。一方、タングステンの場合、水分子の生成はそれほど支配的でなく、OHの放出とO原子の放出が競争しているため高い酸素分圧でOHの生成が抑制されていると思われる。ちなみに、ラジカルの絶対量は、タングステンもイリジウムもそれほど大きくは変わらない。図5は、イリジウムがタングステンとは異なり、酸素による触媒毒作用を受けにくいことを示している。これは、O原子のイリジウム触媒体上での滞在時間がタングステンの場合に比べて短いことに起因すると思われる。すなわち、イリジウムを用いることにより、多量のH原子とO原子を同時に発生させることができる。

純粋な酸素系や窒素酸化物系では、いずれの場合も、酸素原子濃度は酸化物の圧力が1 Pa程度に達する時点で飽和し、純酸素系での飽和酸素原子濃度は $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であった。酸素原子濃度の飽和は、酸素原子の生成が、供給律速ではなく、反応律速となっていることを示している。また、水素原子の例で考えると、チャンバーを大きくすることで壁での再結合過程を抑制でき、同じ触媒体温度でも原子濃度を一桁上げることができる。よって、より大きなチャンバーを使い、より長い触媒体を用いることで、更に1桁程度は酸素原子濃度を上げることができると考えられる。一方、プラズマ過程では、すでに $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の酸素原子の生成が確認されている。酸素原子の生成に関して、触媒分解のメリットは、その濃度の高さよりは、イオン種やO(<sup>1</sup>D)などの反応性の高い準安定種の発生を防げる点であろう。実際、Wuらは、酸化インジウム錫膜の酸素原子処理に関して、プラズマよりも触媒分解の優位性を主張している。これは、イオン種や準安定種によるフィルムへのダメージの有無に帰着させられる可能性が高い。

詳細は、J. Phys. D: Appl. Phys., 41 [22] 225505 (2008). ならびに Thin Solid Films, 517, 3446 (2009). を参照されたい。

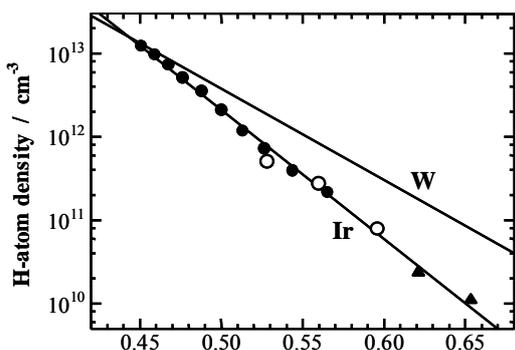


Fig.2 H-atom density as a function of the reciprocal of Ir catalysis temperature measured by a vacuum-ultraviolet laser absorption technique at 121.6 nm ( $\circ$ ), a two-photon laser induced fluorescence technique at 205.1 nm ( $\bullet$ ) or a one-photon laser induced fluorescence technique at 121.6 nm ( $\blacktriangle$ ). The  $H_2$  flow rate was 100 sccm and the pressure was 17 Pa. The absolute values were evaluated from the absorption technique.

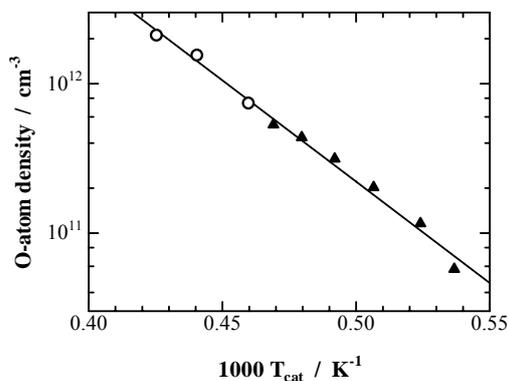


Fig.3 O-atom density as a function of the reciprocal of Ir catalysis temperature in a pure  $O_2$  system measured by a VUV laser absorption technique at 130.2 nm ( $\circ$ ) or a VUV LIF technique ( $\blacktriangle$ ). The  $O_2$  flow rate was 1.00 sccm and the pressure was 0.8 Pa. The activation energy is  $260 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

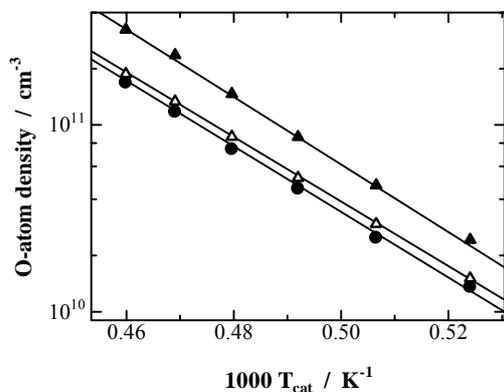


Fig.4 O-atom density as a function of the reciprocal of Ir catalysis temperature in pure NO( $\bullet$ ),  $N_2O$ ( $\blacktriangle$ ), and  $NO_2$ ( $\Delta$ ) systems. The NO flow rate was 1.00 sccm and the pressure was 0.8 Pa. The  $N_2O$  flow rate was 0.86 sccm and the pressure was 0.7 Pa. The  $NO_2$  flow rate was 0.87 sccm and the pressure was 0.7 Pa. The activation energies are  $331(NO)$ ,  $346(N_2O)$ , and  $336(NO_2) \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively.

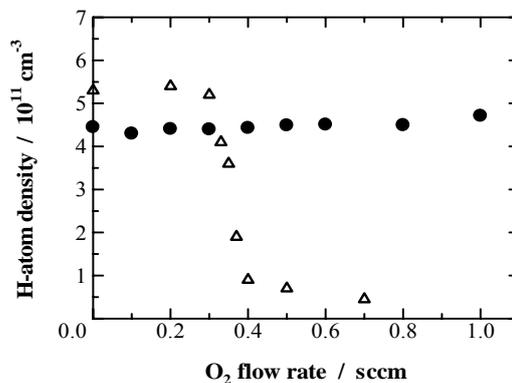


Fig.5 H-atom densities as a function of  $O_2$  flow rate. The  $H_2$  flow rate was 100 sccm and the total pressure was 17 Pa. The catalysis materials and the temperatures were W and 1700 K ( $\Delta$ ) and Ir and 1850 K ( $\bullet$ ).

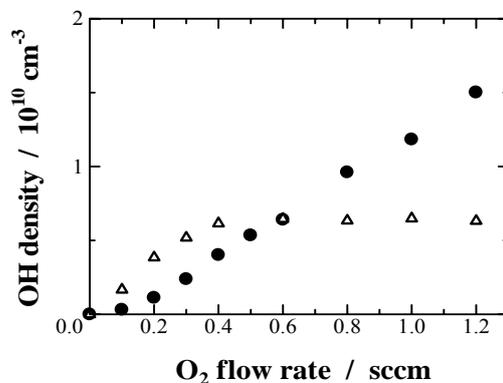


Fig.6 OH-radical densities as a function of  $O_2$  flow rate. The  $H_2$  flow rate was 100 sccm and the total pressure was 17 Pa. The catalysis materials and the temperatures were W and 2000 K ( $\Delta$ ) and Ir and 2100 K ( $\bullet$ ).

(4) 加熱イリジウム触媒体上での水蒸気分子分解過程における非アレニウス温度依存

加熱金属触媒体上での分子の分解過程を理解することは、化学気相堆積技術等への応用を考える上で重要である。本研究では、安全で安価な酸化性原料ガスとして水蒸気に着目し、イリジウム触媒体上で生成するH原子、O原子、OHラジカルの定量をレーザー分光法を用いて行った。

H原子の絶対濃度は、真空紫外レーザー吸収法を用いて決定した。この方法が適用できない低濃度の系では真空紫外レーザー誘起蛍光法を、高濃度の系では二光子レーザー誘起蛍光法を用いた。O原子は真空紫外レーザー誘起蛍光法により検出し、絶対濃度はO<sub>2</sub>系における既知の濃度のO原子の信号強度と比較することで算出した。OHラジカルは紫外部のレーザー誘起蛍光法を用いて検出し、絶対濃度はアルゴンによるレイリー散乱強度との比較により決定した。

図7にH<sub>2</sub>O系におけるH原子、O原子およびOHラジカルの濃度の触媒体温度依存を示す。特徴的なことは、いずれも非線形であり、特にOHの濃度が2100Kで極大を有することである。このような非線形性は水素や酸素の触媒分解では観測されておらず、触媒体温度の上昇とともに分解過程がH+OHから2H+Oへ変化していることを意味する。D<sub>2</sub>O系でもほとんど同じ結果が得られた。一方、D<sub>2</sub>Oを用いた質量分析測定からは、D<sub>2</sub>Oの消費効率は20%以下と見積もられる。このような原料ガスが枯渇しない条件下でのOH(OD)濃度の減少は、反応シミュレーションソフトCHEMKINによる計算では、表面素反応過程にアレニウス型の温度依存を仮定する限り再現されない。シミュレーションでは円筒型の反応容器における層流を仮定し、分解反応は容器の内壁でのみ起こるとした。OH濃度の高温条件下での減少は、イリジウムからのOHの脱離エネルギーが表面被覆率に依存すると仮定することで、ほぼ再現することができる。同様なOHの脱離エネルギーが表面被覆率に依存する現象は、パラジウム表面からの脱離過程でも確認されている。OH濃度はO<sub>2</sub>の添加でさらに2×10<sup>11</sup>cm<sup>-3</sup>まで増加させることができる。しかし、それでもコロナパルス放電によるものに比較すると4桁低い。しかし、コロナパルス放電では、時間的にも空間的にも一様にラジカルを発生させることは不可能で、時間平均をとれば、OHラジカル濃度は、両者でほぼ等しい。本手法によって、OHラジカルを他のイオン等の活性種なしに発生されられることの意義は大きい。

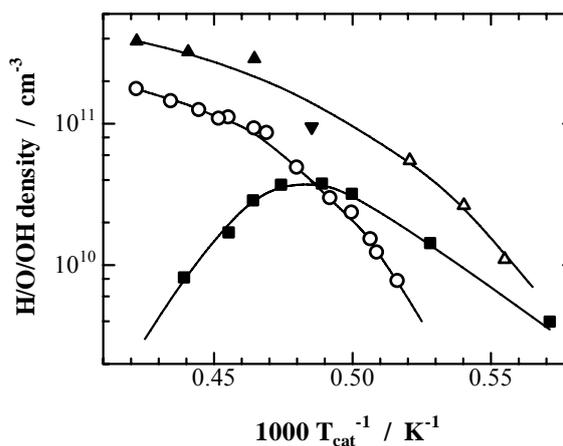


Fig7 Radical densities as a function of the reciprocal of catalyst temperature in a pure H<sub>2</sub>O system. Results for H atoms, O atoms, and OH radicals are represented by triangles, circles, and rectangles, respectively. Results for H atoms obtained by a two-photon LIF technique are represented by closed triangles, those by one-photon LIF are represented by open triangles, and that by laser absorption is represented by a reverse triangle. The flow rate and the pressure were 1.50 sccm and 0.8 Pa, respectively.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計11件)

- ① M. Yamamoto, H. Horibe, H. Umemoto, K. Takao, E. Kusano, M. Kase, and S. Tagawa, Photoresist Removal Using Atomic Hydrogen Generated by Hot-Wire Catalytic and Effects on Si-wafer Surface, Jpn. J. Appl. Phys., 48 [2] 026503 (2009). (7 pages) 査読有
- ② H. Umemoto, H. Kusanagi, K. Nishimura, and M. Ushijima, Detection of Radical Species Produced by Catalytic Decomposition of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and their Mixtures on Heated Ir Surfaces, Thin Solid Films, 517, [12] 3446-3448 (2009). 査読有
- ③ H. Umemoto and H. Kusanagi, Catalytic Decomposition of O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> on a Heated Ir Filament to Produce Atomic Oxygen, J. Phys. D: Appl. Phys., 41 [22] 225505 (2008). (5 pages) 査読有
- ④ A. Heya, T. Minamikawa, T. Niki, S. Minami, A. Masuda, H. Umemoto, N. Matsuo, and H. Matsumura, Coverage Properties of SiN<sub>x</sub> Films Prepared by Catalytic Chemical Vapor Deposition on Trenched Substrates below 80 °C, Thin Solid Films, 516, [10] 3000-3004 (2008). 査読有

- ⑤ H. Umemoto, S. Setoguchi, H. Uemura, and H. Matsumura, Coating Techniques of Metal Chambers for Remote Catalytic Chemical Vapor Deposition Applications, *J. Vac. Sci. Tech. A*, 26, [2] 309-311 (2008). 査読有
- ⑥ H. Umemoto and M. Moridera, Production and Detection of Reducing and Oxidizing Radicals in the Catalytic Decomposition of  $H_2/O_2$  Mixtures on Heated Tungsten Surfaces, *J. Appl. Phys.*, 103, [3] 034905 (2008). (6 pages) 査読有
- ⑦ H. Umemoto, S.G. Ansari, T. Morimoto, S. Setoguchi, H. Uemura, and H. Matsumura, Catalytic CVD Processes of Oxidizing Species and the Prevention of Oxidization of Heated Tungsten Filaments by  $H_2$ , *Thin Solid Films*, 516, [5] 829-831 (2008). 査読有
- ⑧ A. Heya, T. Minamikawa, T. Niki, S. Minami, A. Masuda, H. Umemoto, N. Matsuo, and H. Matsumura, Cat-CVD SiN Passivation Films for OLEDs and Packaging, *Thin Solid Films*, 516, [5] 553-557 (2008). 査読有
- ⑨ H. Umemoto and H. Matsumura, Future Prospect of Remote Cat-CVD on the Basis of Gas-phase Diagnoses, *Thin Solid Films*, 516, [5] 500-502 (2008). 査読有
- ⑩ 部家彰、松尾直人、南川俊治、仁木敏一、南茂平、増田淳、梅本宏信、松村英樹、有機ELの保護膜形成技術、「月間ディスプレイ」 Vol. 14, No. 9, pp. 49-56 (2008). 査読無
- ⑪ H. Umemoto, Production Yields of H(D) Atoms in the Reactions of  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  with  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  and their Deuterated Variants, *J. Chem. Phys.*, 127, [1] 014304 (2007). (7 pages) 査読有

[学会発表] (計11件)

- ① 梅本宏信、草薙弘樹、加熱イリジウム触媒体上における水蒸気分子分解過程、春季第56回応用物理学関係連合講演会(つくば) 2009年3月30日
- ② M. Yamamoto, H. Horibe, H. Umemoto, E. Kusano, and S. Tagawa, Resist removal and evaluation of Si-wafer by atomic hydrogen, 30th International Symposium on Dry Process (東京) 2008年11月27日
- ③ H. Umemoto, H. Kusanagi, K. Nishimura, and M. Ushijima, Detection of radical species produced by catalytic decomposition of  $H_2$ ,  $O_2$  and their mixtures on heated Ir surfaces, 5th International Conference on Hot-Wire CVD (Cat-CVD) Process (Cambridge) 2008年8月20日

- ④ 梅本宏信、化学気相堆積過程における気相、表面反応、第5回Cat-CVD研究会(相模原) 2008年6月20日
- ⑤ 梅本宏信、草薙弘樹、西村和晃、牛島満、加熱イリジウム触媒体上における酸化性分子分解過程、第5回Cat-CVD研究会(相模原) 2008年6月20日
- ⑥ 梅本宏信、草薙弘樹、加熱金属触媒体による酸化性および還元性ラジカルの生成、第24回化学反応討論会(札幌) 2008年6月2日
- ⑦ 山本雅史、梅本宏信、堀邊英夫、三浦敏特、田川精一、原子状水素原子の濃度とレジスト除去速度との関係、春季第55回応用物理学関係連合講演会(船橋) 2008年3月27日
- ⑧ 梅本宏信、草薙弘樹、西村和晃、牛島満、加熱イリジウム触媒体上における水素分子、酸素分子の分解過程、春季第55回応用物理学関係連合講演会(船橋) 2008年3月30日
- ⑨ 梅本宏信、森寺真司、酸素/水素混合系触媒分解過程における酸化性および還元性ラジカルの検出、秋季第68回応用物理学会学術講演会(札幌) 2007年9月4日
- ⑩ 梅本宏信、酸素/水素混合系触媒分解過程における水素原子の検出、第4回Cat-CVD研究会(北九州) 2007年6月29日
- ⑪ 梅本宏信、最低励起三重項状態の窒素分子と $C_2H_2$  ( $C_2D_2$ )との反応におけるH(D)原子の収率、第23回化学反応討論会(神戸) 2007年6月14日

[図書] (計1件)

- ① 梅本宏信、「触媒CVD (Cat-CVD) の新展開—ラジカルを用いる新プロセス技術—」中山弘(監修) 第1章 第2節、シーエムシー出版(株) pp. 21-33 (2008).

[その他]

ホームページ

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~thumemo/kaken08.pdf>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梅本 宏信 (UMEMOTO HIRONOBU)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：80167288

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし