

In-situ XPSによる、アミノシラン前駆体の吸着分解過程の観察

東北大学 流体科学研究所
遠藤和彦

本日の発表内容

2

- 背景
- アミノシラン初期吸着過程の観察 (0.5 cycle)
- 初期吸着後の酸化過程観察 (1 cycle)
- まとめ

共同研究者および謝辞

3

土射津祐起
東北大学

大堀大介
関西大学

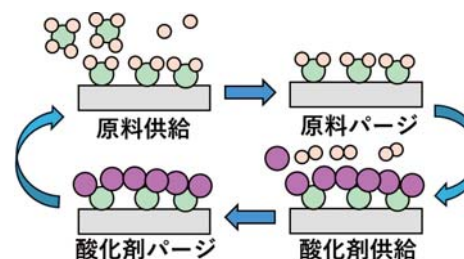
大塚照久、山崎将嗣、有本宏
産業技術総合研究所

本研究は、JSPS 科研費24K0786及び
文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業
(課題番号JPMXP1225AT0193)の支援を受けた

原子層堆積(ALD)によるSiO₂堆積について

4

□ ALDの原理



自己制御的な反応を繰り返し
コンフォーマルで平滑な膜を形成

□ SiO₂のALD



プリカーサによるGPCの違い (成長温度: 250°C)^[1, 2]

プリカーサ	GPC (Å/cycle)
TDMASI	0.7
BDEASI	1.1
DIPASI	2.5

GPCは1層以下なのに最終的に平滑になる

- [1] M.L. O'Neill, et al., Electrochem. Soc. Interface 20(4), 33 (2011).
[2] Y.-S. Lee, et al., Ceramics International 43(2), 2095–2099 (2017).

なぜGPCは1原子層未満になるのか？



Si-O結合長とGPC (TDMASi)の比較^[1]

Si-O bond length	GPC
0.16 nm	0.07 nm/cycle

[1] M.L. O'Neill, et al., Electrochem. Soc. Interface 20(4), 33 (2011).



トリスジメチルアミノシラン

TDMASi



ビスジエチルアミノシラン

(BDEASi)



ジイソプロピルアミノシラン

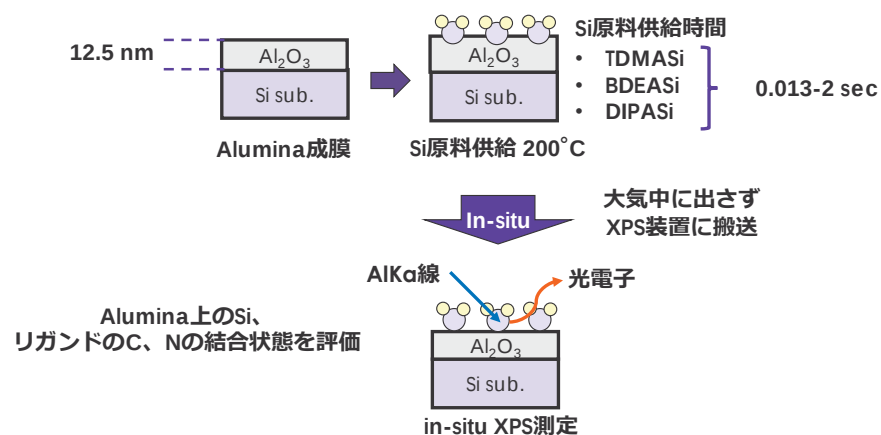
(DIPASi)

リガンドの違い：初期吸着状態が変化

アミノシランプリカーサの初期吸着状態を調査

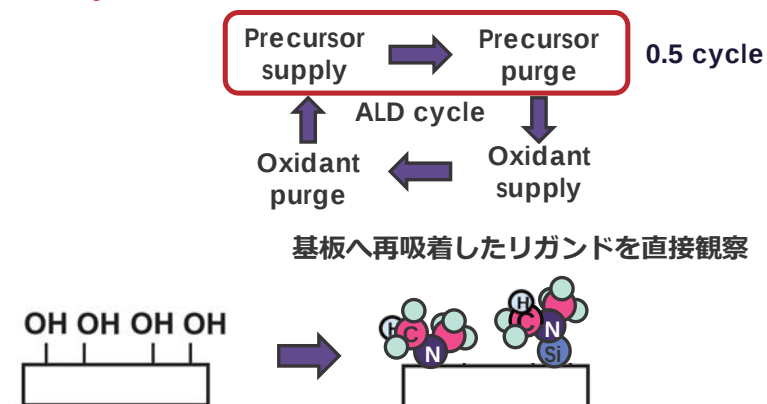
実験方法

- Al₂O₃表面への吸着
- In-situ XPSの活用



ALDにおける初期吸着状態 (0.5 cycle) の理解

□ 0.5 cycleでは？

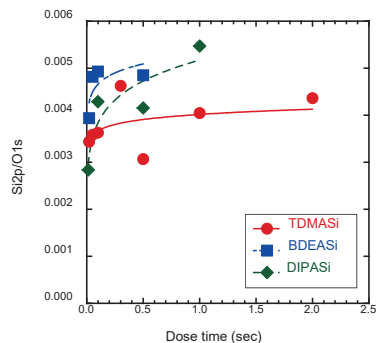


[1] Y. Tsuchiizu et al., J. Vac. Sci. Technol. A 44, 030404 (2026).

Siの初期吸着状態の評価

9

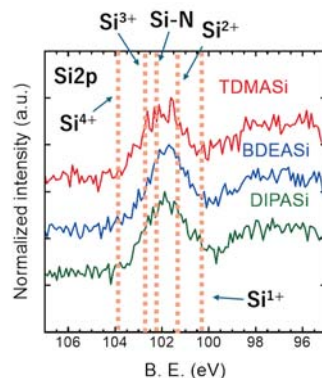
in-situ XPS



原料供給時間とSi2p/O1s強度の関係

いずれの原料も供給時間に対して飽和

原料によりSiの結合状態に大きな変化は無し

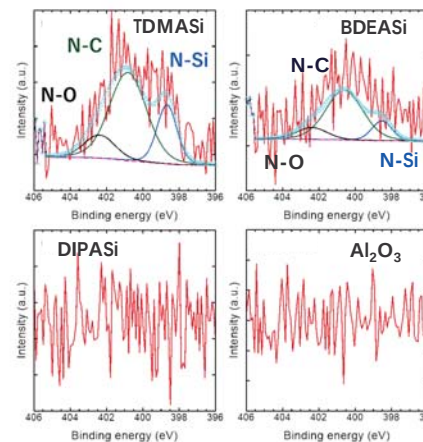


供給時間0.5 secのときのSi2pのピーク

102 eVにピーク: Si-N、Si2+

Nの初期吸着状態の評価

10



N1sのピーク

- TDMASi、BDEASi

N由来のピーク検出
N-Si、N-C、N-Oに分解可能

- DIPASi、Al₂O₃

N由来のピーク未検出



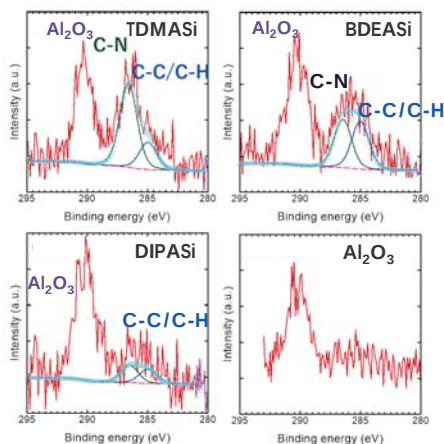
SiからNが
脱離せず残留



脱離したNが
OHに再吸着

Cの初期吸着状態の評価

11



C1sのピーク

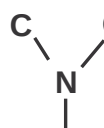
TDMASi、BDEASi、DIPASi

C由来のピーク検出
C-N、C-C/C-Hに分解可能
下地のAl₂O₃由来のピーク検出

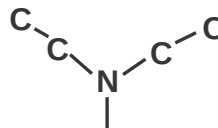
C-C/C-HとC-Nの比率

BDEASi > TDMASi (0.3)

リガンドのC部分の形状の違いが影響



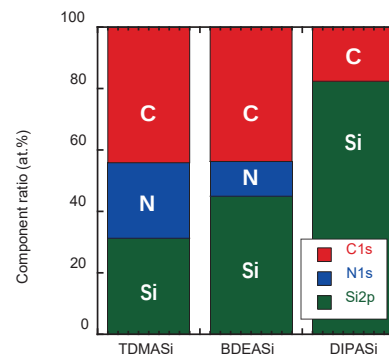
TDMASi



BDEASi

Al₂O₃に吸着した原料の組成比について

12



アルミナ表面に吸着した原料の組成比

C/N比

TDMASi : 2
BDEASi : 4
DIPASi : N検出限界

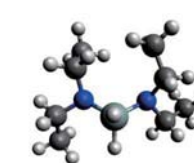
N/Si比

TDMASi : 0.8
BDEASi : 0.25
DIPASi : N検出限界

リガンドは分解せず表面に吸着
窒素の数が多いほどリガンドの初期吸着量は多い



TDMASiのC/N比 : 2

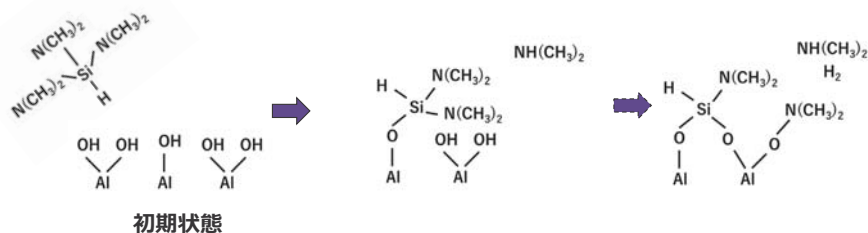


BDEASiのC/N比 : 4

TDMASiの吸着モデル

13

□ 実験から推測可能なTDMASiの初期吸着モデル

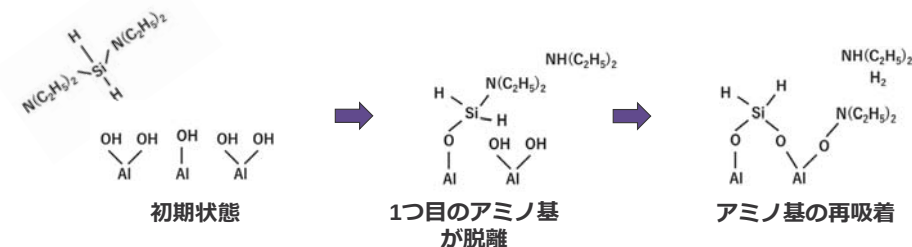


- 比較的高いN/Si比(0.8) : アミノ基が1つ残留した状態になりやすい
- N-Si、N-O結合が存在 : リガンドはSiからの未脱離、再吸着により残留

BDEASiの吸着モデル

14

□ 実験から推測可能なBDEASiの初期吸着モデル

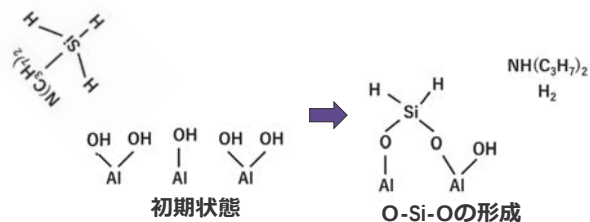


- TDMASiより低いN/Si比(0.25) : アミノ基が1つ残留、またはすべて脱離
- N-O、N-Si結合が存在 : リガンドはSiからの未脱離、再吸着により残留

DIPASiの吸着モデル

15

□ 実験から推測可能なDIPASiの初期吸着モデル



- Nの観測できない : 優先的にアミノ基が反応しやすい
- Siの結合状態はTDMASi、BDEASiと類似 :
Si-HとAl-OHの反応によりO-Si-O結合の形成

ここまでのまとめ

16

アミノシランプリカーサの初期吸着(0.5Cycle)を検証
アミノ基はSiから未脱離、脱離後の再吸着により残留

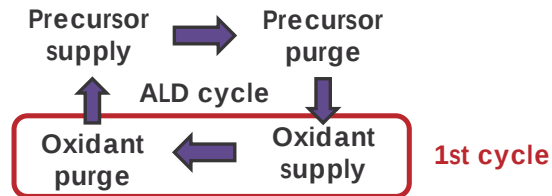
リガンドは分解せずに残留している



酸化後のリガンドの状態を調査

初期酸化過程の検証

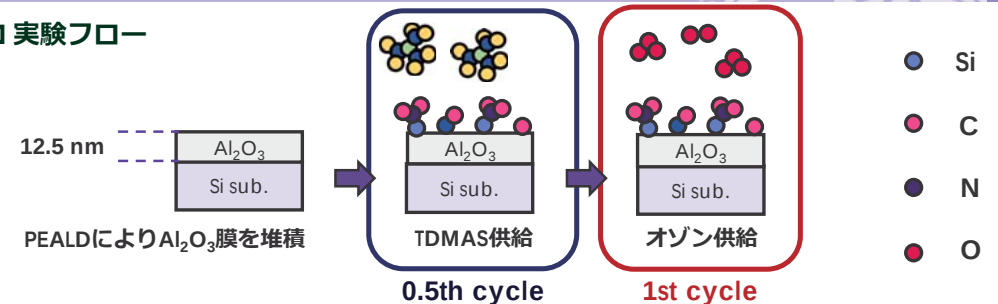
□ 酸化するとどうなるか？



0.5サイクル後に残留したリガンドの酸化・脱離過程を調べ、GPCが1層未満となる要因を理解する

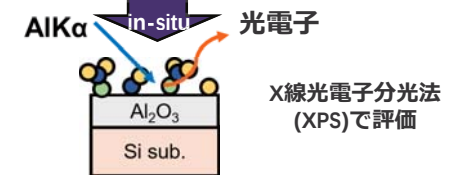
実験方法

□ 実験フロー

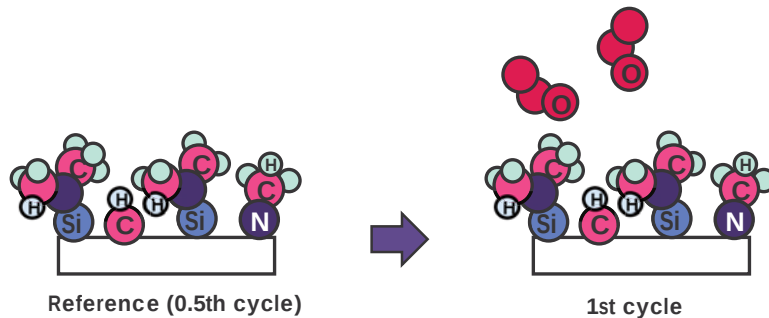


成長条件

トリシジメチルアミノシラン(TDMAS) 供給時間: 1 sec
 オゾン(高温度) 供給時間: 2 - 30 sec
 成長温度: 200°C
 成長圧力: 250 mTorr (TDMAS)
 成長圧力: 80 mTorr (オゾン)

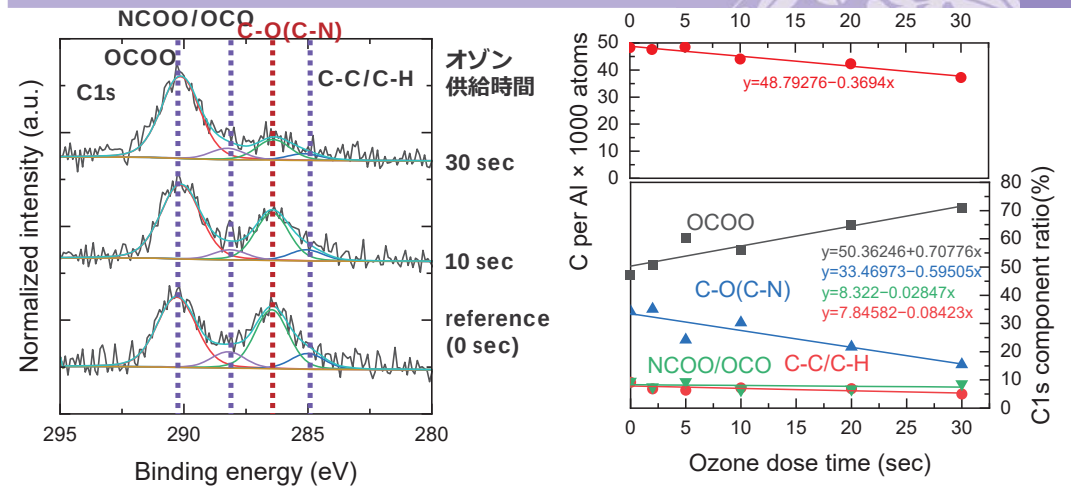


オゾン酸化後の結合状態を観測



オゾン酸化後のC、N、Siの結合状態を観測

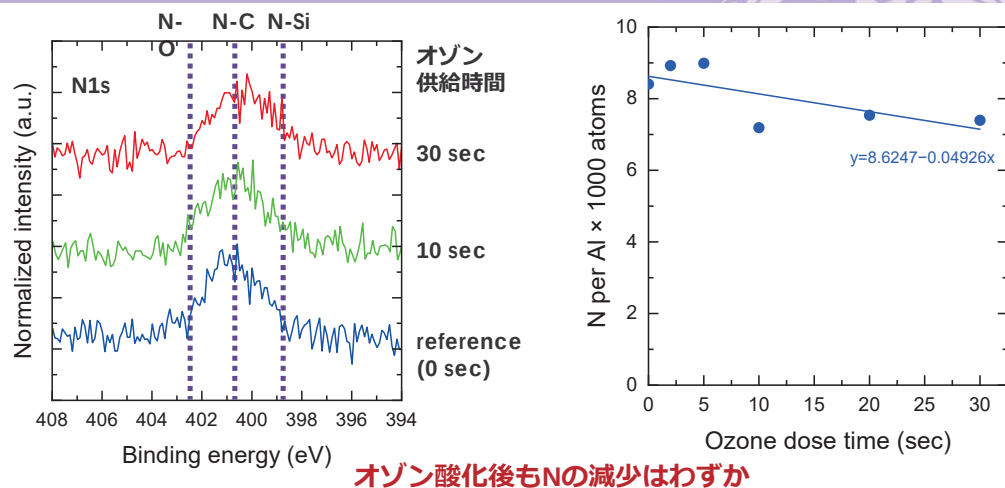
オゾン酸化後のC1s



主にC-O(C-N) 結合が減少

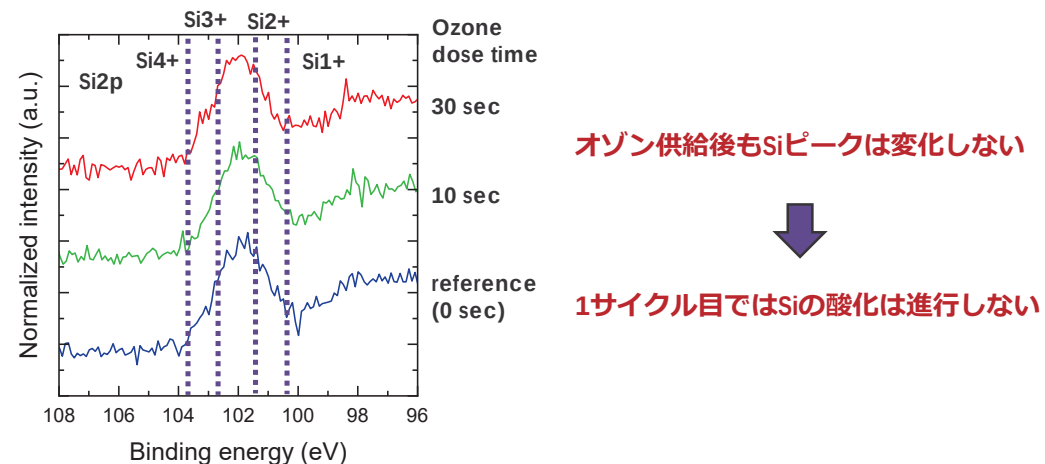
オゾン酸化後のN1s

21



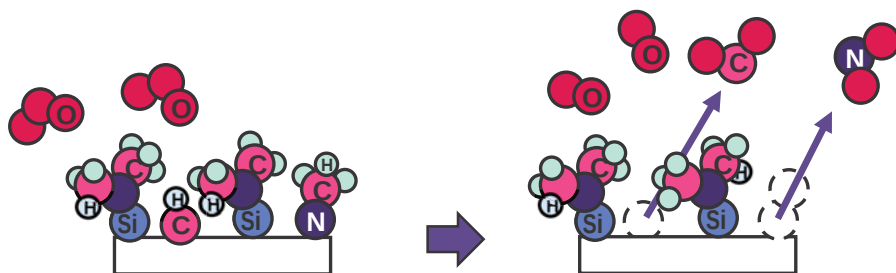
オゾン酸化後のSi2p

22



オゾン酸化による変化

23



C-O(C-N)ピークの減少
N1sピークはわずかに減少
Siの酸化は進行しない

オゾンは再吸着リガンドを優先的に酸化

まとめ

24

- 0.5th cycle
リガンドは分解せずに残留している
ALDの自己制御的な成膜に影響を及ぼしている
- 1st cycle
オゾンは再吸着したリガンドを優先的に酸化し、Siの酸化は進行しない