

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-120029

(P2005-120029A)

(43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int.Cl.⁷

C07F 7/21

F1

C07F 7/21

テーマコード(参考)

4H049

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-357287 (P2003-357287)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成15年10月17日(2003.10.17)	(72) 発明者	松木 安生 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	河口 和雄 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	岩沢 晴生 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	王 道海 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

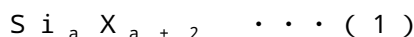
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン化合物の精製方法

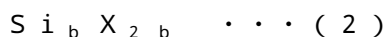
(57) 【要約】

【課題】電子装置に使用されるシリコン薄膜の原料であるシラン化合物の、簡易かつ効率的な精製方法を提供すること

【解決手段】上記課題は、下記式(1)乃至(3)



ここで、Xは水素原子又は1価の有機基であり、aは4以上の整数である。



ここで、Xは上記式(1)におけると同じであり、bは4以上の整数である。



ここで、Xは上記式(1)におけると同じであり、cは6以上の整数である。

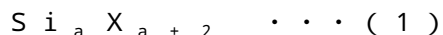
で表される化合物のうち少なくとも一種をゼオライトと接触させることを特徴とする、シラン化合物の精製方法によって達成される。

【選択図】なし。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)乃至(3)



ここで、Xは水素原子又は1価の有機基であり、aは4以上の整数である。



ここで、Xは上記式(1)におけると同じであり、bは4以上の整数である。



ここで、Xは上記式(1)におけると同じであり、cは6以上の整数である。

で表される化合物のうち少なくとも一種をゼオライトと接触させることを特徴とする、シラン化合物の精製方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シラン化合物の精製方法に関する。更に詳しくは、電子機器に用いる原料として有用なシラン化合物中に不純物として含有される金属、金属を含有する化合物又は金属を含有するイオンを効率的に除去する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シラン化合物は、半導体や太陽電池などの種々の電子装置に使用されるシリコン薄膜の原料として用いられている。 20

例えば、大規模集積回路(LSI)のシリコン薄膜の成膜には、 SiH_4 、 SiCl_4 等のシラン化合物を原料とした化学気相成長法が用いられている(例えば、特許文献1参照)。また、近年では、原料シラン化合物のハンドリング性や成膜に使用する装置のコスト等に配慮して、原料として液体状のシラン化合物を用い、これを塗布したのち、加熱及び/又は光照射することによりシリコン薄膜を成膜する方法も検討されている(例えば、特許文献2、3参照)。

これらの方法において使用される原料であるシラン化合物は、高純度であることが要求される。特に、半導体であるシリコンに不純物を含有したシラン化合物から形成されたシリコン薄膜は電子デバイスにとって致命的であり、当該製品の電気特性が著しく害されることとなるばかりでなく、当該原料を取り扱った装置やラインの全体をも汚染させることとなり、多大な損害をもたらすこととなる。 30

【0003】

ところで、シリコン薄膜の原料となるシラン化合物の精製方法は、過去に報告されている。

例えば、非特許文献1には、 SiH_4 を特定のゼオライトと接触させることにより、不純物として含まれるホスフィン、アルシン、ジボランなどを除去する方法が開示されている。また、非特許文献2には、 SiH_4 を、Mgイオン、Mnイオン、Coイオンなどでイオン交換処理したK型ゼオライトと接触させることにより、不純物であるホスフィンを低減する方法が開示されている。 40

しかし、これらの方法によると、気体状の原料を特定の物質と接触させることによるため精製の効率に限界があり、また、精製のために別途の長大重厚な装置が必要となるといったコスト面の問題がある。

また、近年検討が進んでいる液体状のシラン化合物の精製については、検討されていない。

【特許文献1】特開昭61-48420号公報

【特許文献2】国際公開第00/59014号パンフレット

【特許文献3】国際公開第00/59015号パンフレット

【非特許文献1】セラミックス 20巻 209頁 (1985年)

【非特許文献2】Bull. Chem. Soc. Jpn. 51巻 419頁 (1978年) 50

8年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

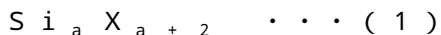
【0004】

本発明は、電子装置に使用されるシリコン薄膜の原料であるシラン化合物の、簡易かつ効率的な精製方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によると、本発明の上記目的は、下記式(1)乃至(3)



10

ここで、Xは水素原子又は1価の有機基であり、aは4以上の整数である。



ここで、Xは上記式(1)におけると同じであり、bは4以上の整数である。



ここで、Xは上記式(1)におけると同じであり、cは6以上の整数である。

で表される化合物のうち少なくとも一種をゼオライトと接触させることを特徴とする、シラン化合物の精製方法によって達成される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によって、電子装置に使用されるシリコン薄膜の原料であるシラン化合物の、簡易かつ効率的な精製方法が提供される。

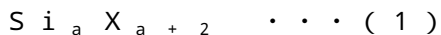
20

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

シラン化合物

本発明によって、精製されるシラン化合物は、下記式(1)乃至(3)



ここで、Xは水素原子又は1価の有機基であり、aは4以上の整数である。



ここで、Xは上記式(1)におけると同じであり、bは4以上の整数である。



30

ここで、Xは上記式(1)におけると同じであり、cは6以上の整数である。

で表される化合物のうち少なくとも一種である。

【0008】

上記1価の有機基とは、例えば炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~20の芳香族基等を挙げることができる。

上記炭素数1~10のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。

炭素数3~10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

40

上記炭素数6~10の芳香族基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

上記式(1)乃至(3)におけるXとしては、水素原子であることが好ましい。

【0009】

本発明によって精製されるシラン化合物が、上記式(1)で表されるときは鎖状又は分岐鎖状であり、上記式(2)で表されるときは環状であり、上記式(3)で表されるときはかご状である。なお、ここで「かご状」とは、プリズマン骨格、キューバン骨格5角柱骨格等を含むものを意味する。

50

上記シラン化合物の具体例としては、例えば、シクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シリルシクロペンタシラン、スピロ[4.4]ノナシラン等を挙げることができる。

本発明によって精製されるシラン化合物は、光照射処理したものであってもよい。シラン化合物に光照射する際には、可視光線、紫外線、遠紫外線、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザーや、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl等の各種エキシマレーザーを使用できる他、光源として低圧若しくは高圧水銀ランプ、重水素ランプ又はアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光を使用することができる。この場合の露光量としては、好ましくは $0.01 \text{ J/cm}^2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 、さらに好ましくは $1 \text{ J/cm}^2 \sim 50 \text{ J/cm}^2$ である。

シラン化合物に光照射する際には、無溶媒状態で行ってもよく、また、シラン化合物と無機多孔質物質とを接触する際に使用できる溶媒として後述する溶媒を用いて、適当な濃度の溶液として光照射してもよい。

これらシラン化合物は単独で精製することができ、又は2種以上を混合して精製することができる。

【0010】

ゼオライト

本発明に使用されるゼオライトは、表面及び内部に多数の細孔を有するものであり、その比表面積は $700 \sim 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $800 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。また、ゼオライトの平均細孔径は $10 \sim 100$ であることが好ましく、 $10 \sim 50$ であることが更に好ましい。

なお、ゼオライトは、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩のみならず、他の金属イオンで置換されているものであってもよい。

本発明に使用できるゼオライトの市販品としては、例えば、モレキュラーシーブス3A、モレキュラーシーブス4A、モレキュラーシーブス5A、モレキュラーシーブス10X、モレキュラーシーブス13X（以上、ユニオンカーバイド社製）、ZCP-50、ZCE-50（以上、触媒化成工業（株）製）、TSZ-300、TSZ-500、TSZ-600、TSZ-700（以上、東ソー（株）製）、LZ-Y52、LZ-Y62、SK-500（以上、ユニオン昭和（株）製）等を挙げることができる。

【0011】

シラン化合物の精製方法

本発明のシラン化合物の精製は、上記式(1)乃至(3)で表される化合物のうち少なくとも一種のシラン化合物をゼオライトに接触させることにより行われる。

シラン化合物とゼオライトとを接触させる際に使用するゼオライトの量としては、シラン化合物100重量部に対して、1重量部以上であることが好ましく、 $1 \sim 2,000$ 重量部であることがより好ましく、 $5 \sim 1000$ 重量部であることが更に好ましい。

シラン化合物とゼオライトに接触させる際の温度としては、例えば $0 \sim 100$ であることが好ましく、更に $20 \sim 80$ であることがより好ましい。接触時間は好ましくは $0.1 \sim 10$ 時間であり、より好ましくは $0.5 \sim 5$ 時間である。

接触方法としては、接触用容器内にシラン化合物とゼオライトを投入し、攪拌等の操作により行う「バッチ式」であってもよく、ライン等の一部にゼオライトを位置せしめ、シラン化合物に当該箇所を通過させることにより行う「流通式」であってもよい。

【0012】

本発明において、シラン化合物とゼオライトとを接触させる際、シラン化合物は無溶媒状態で接触させてもよく、また、適当な溶媒に溶解させた状態で接触させてもよい。ここで使用できる溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒等を挙げることができる。

ここで、炭化水素系溶媒としては、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワラン等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

また、エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0013】

シラン化合物とゼオライトとを接触させる際、シラン化合物を溶液として使用する場合は、溶液中のシラン化合物濃度としては、好ましくは0.5~75重量%であり、より好ましくは1~50重量%であり、更に好ましくは5~40重量%である。

なお、シラン化合物が光照射されたものであって、光照射を溶液として行った場合には、光照射後のシラン化合物溶液をそのままゼオライトとの接触に供してもよく、光照射時に使用した溶媒を除去した後、無溶媒状態で、又は適当な溶媒に再溶解してゼオライトとの接触に供してもよい。

【0014】

本発明の方法により、除去されるシラン化合物中の不純物としては、シラン化合物中に含有される金属、金属を含有する化合物又は金属を含有するイオンを挙げることができる。

このような金属、金属を含有する化合物又は金属を含有するイオンは、シラン化合物を合成する際の反応原料に含有されていた不純物や触媒に由来するものである場合があり、又は反応装置から混入するものである場合がある。

このような不純物に含有される金属原子としては、例えばアルミニウム、マンガン、コバルト、鉄、ニッケル、コバルト、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム等を挙げることができる。

シラン化合物を電子材料に用いるためのシリコン薄膜の原料として使用する場合には、これら不純物がアルミニウム原子を含むものである場合には、シラン化合物中にアルミニウム原子として0.1ppm以下であることが要求され、また、これら不純物がアルミニウム原子以外の金属原子を含むものである場合には、シラン化合物中に金属原子として1ppm以下であることが要求される。

本発明の方法により、シラン化合物を精製することにより、シラン化合物中に含有される不純物の量を、好ましくは100ppb以下とすることができ、更に10ppb以下とすることができ、特に5ppb以下とすることができ、

【実施例】

【0015】

以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

合成例1

(1) 温度計、冷却コンデンサー、滴下ポートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が3Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1Lとリチウム金属18.3gを仕込み、アルゴンガスでパブリングした。この懸濁液を0で攪拌しながらジフェニルジクロロシラン333gを滴下ポートより添加し、滴下終了後、室温下でリチウム金属が完全に消失するまでさらに12時間攪拌を続けた。反応混合物を5Lの氷水に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物を濾別し、水で良く洗浄した後シクロヘキサンで洗浄し、真空乾燥することにより白色固体140gを得た。この白色固体はIR、¹H-NMR、²⁹Si-NMRの各スペクトルにより、2成分から成る混合物であることが示された。このケイ素化合物の混合物を高速液体クロマトグラフィーにより分離したところ、主生成物と副生成物の比は8:1であることが判った。さらに、それぞれのIR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、TOF-MSの各スペクトルを測定したところ、主生成物はデカフェニルシクロペンタシランで、副生成物はドデカフェニルシクロヘキサシランであることが確認できた。

10

20

30

40

50

【0016】

(2) 上記デカフェニルシクロペンタシランとドデカフェニルシクロヘキサシランの混合物50gと乾燥したトルエン500mlを1Lのフラスコに仕込み、塩化アルミニウム2gを加え、室温下で塩化水素を導入し、アルゴン雰囲気下で5時間反応を続けた。ここで別途に、水素化リチウムアルミニウム20gとジエチルエーテル200mlを2Lのフラスコに仕込み、アルゴン雰囲気下、0 で攪拌しながら上記反応混合物を加え、同温にて1時間攪拌後さらに室温で12時間攪拌を続けた。反応混合物より固形分を除去し溶媒を留去したところ粘稠な油状物が5g得られた。このものはIR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、GC-MSの各スペクトルより、シクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランを、この順で8:1の比で含む混合物であることが判った。

10

【0017】

実施例1

アルゴン雰囲気下、合成例1で得られたシクロペンタシランとシリルシクロペンタシランの混合物10gをトルエン90gに溶解し均一な溶液を調製した。この溶液にモレキュラーシーブス4A(ユニオンカーバイト社製)を10g加え、室温(23)下で3時間攪拌した。次いでモレキュラーシーブス4Aを濾過により取り除いた後、減圧下で濃縮し、次いで減圧蒸留することによりシラン化合物9.5gを回収した。このシラン化合物につき、フレイムレス原子吸光光度計((株)日立製作所製、形式「Z-5700」)を用いて、リチウム、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム、鉄の含有量を定量したところ、いずれの金属も5ppb以下であった。

20

かくして得られたシラン化合物5gに500Wの高圧水銀ランプを10分間照射した後、トルエン45gに溶解して塗布液を調製した。この溶液をアルゴン雰囲気グローブボックス内で石英基板に1500rpmでスピコートし、更に400 で30分間加熱した。得られた膜のESCAスペクトルを測定したところ、99eVにSiに帰属されるピークのみが観察され他の不純物金属のピークは観察されなかった。またこのシリコン膜の膜厚は0.2μmであった。このシリコン膜のラマン散乱分析を行ったところ、100%アモルファス状であった。更にシリコン膜の比抵抗を測定したところ、 3.2×10^9 cmであり、アモルファス状シリコンの抵抗値の理論値に非常に近い値であった。

【0018】

実施例2

上記合成例1で得られたシクロペンタシランとシリルシクロペンタシランの混合物5gをシクロヘキササン45gに溶解し、攪拌しながら500Wの高圧水銀灯を10分間照射した。この溶液にモレキュラーシーブス4Aを2.5g加え、3時間攪拌した。次いでモレキュラーシーブス4Aを濾過により取り除いて均一溶液を得た。この溶液について、フレイムレス原子吸光光度計((株)日立製作所製、形式「Z-5700」)を用いてリチウム、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム、鉄の含有量を定量したところ、いずれの金属も5ppb以下であった。この溶液を使用して、実施例1と同様してシリコン膜を形成した。このシリコン膜のラマン散乱分析を行った結果、100%アモルファス状であった。更にシリコン膜の比抵抗を測定したところ、 5.1×10^9 cmであり、アモルファス状シリコンの抵抗値の理論値に非常に近い値であった。

30

40

【0019】

実施例3

実施例1のモレキュラーシーブス4Aに変えて、東ソー(株)製「TSZ-300」を5gと「TSZ-700」を5gの混合物を用いて、他は実施例1と同様にしてシクロペンタシランとシリルシクロペンタシランの混合物を精製した。かくして得られたシラン化合物中の不純物金属含有量はリチウム、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム、鉄についていずれも10ppb以下であった。更に実施1と同様にしてシリコン膜を成膜し、ラマン散乱分析したところ100%アモルファス状であった。またその比抵抗は 0.7×10^9 cmであった。このアモルファス状シリコン膜にXeClのエキシマレーザー(308nm)を照射した。この膜についてラマン散乱分析したところ、新た

50

に 515 cm^{-1} にピークが見られた。解析の結果、結晶化率90%の多結晶シリコンであることが分かった。この多結晶シリコン膜の比抵抗は $6.2 \times 10^7 \text{ cm}$ であり、多結晶状シリコンの抵抗値の理論値に近い値であった。

【0020】

比較例 1

合成例 1 で得られたシクロペンタシランとシリルシクロペンタシランの混合物 10 g をトルエン 90 g に溶解し均一な溶液を調製した。このもののフレイムレス原子吸光光度計（（株）日立製作所製、形式「Z-5700」）を用いて、リチウム、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム、鉄の含有量を定量したところ、リチウムが 1 ppm、ナトリウムが 3.4 ppm、カルシウム 0.1 ppm、アルミニウム 1.3 ppm、マグネシウム 1.6 ppm、鉄 0.1 ppm であった。このシラン化合物溶液に 500 W の高圧水銀ランプを 10 分間照射して塗布液を調製した。この塗布溶液をアルゴン雰囲気グローブボックス内で石英基板に 1,500 rpm でスピコートし、更に 400 で 30 分間加熱し、膜厚 0.2 μm のシリコン膜を形成した。このシリコン膜のラマン散乱分析結果 100% アモルファス状であった。更にシリコン膜の比抵抗を測定したところ、 $6.8 \times 10^5 \text{ cm}$ であり、アモルファス状シリコンの抵抗値の理論値とは異なった値を示した。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP05 VQ76 VR11 VU24 VV02 VV06 VW08