半導体レーザ分光によるステンレス上吸着水と トリクロシランの不均一系反応の研究

増崎 宏^{*1}・佐藤 貴之^{*1}・生方 映徳^{*1}・呉 尚謙^{*1}
松本 功^{*1}・久世 宏明^{*2}・竹内 延夫^{*2}

(受理1999年3月5日, 掲載決定1999年5月8日)

Study of Heterogenous Reaction between SiHCl_3 and Adsorbed H_2O
on Stainless Steel Surface by Laser Diode Spectroscopy

Hiroshi MASUSAKI^{*1}, Takayuki SATOH^{*1}, Akinori UBUKATA^{*1}, Shang-Quin WU^{*1},
Koh MATSUMOTO^{*1}, Hiroaki KUZE^{*2} and Nobuo TAKEUCHI^{*2}

^{*1}(Tsukuba Laboratories, Nippon Sanso Corporation, 10 Okubo, Tsukuba 300-2611 Japan)

^{*2}(CEReS, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho Inage-ku Chiba, 263-8522 Japan)

(Received March 5, 1999, Accepted May 8, 1999)

HCl generation by heterogenous reaction between SiHCl_3 and adsorbed H_2O on a surface of SUS filter is measured by laser diode spectroscopy. H_2O concentration on the filter surface is conditioned by heating up the filter, followed by supplying HCl and H_2O at the same time. This process prepares nearly mono-molecular H_2O adsorption layer on the filter surface. The amount of HCl generated by SiHCl_3 flow on the surface with H_2O adsorption is 2 orders of magnitude higher than that expected by the reaction; $2\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiHCl}_2\text{-O-SiHCl}_2 + 2\text{HCl}$.

Furthermore, similar HCl generation is found when SiHCl_3 is firstly used after cylinder installation with standard purging process. These results strongly suggests that a very small amount of H_2O can initiate a chain reaction involving SiHCl_3 , which may brings about a hazardous by-products on semiconductor processes.

1. はじめに

近赤外半導体レーザ (Near-Infrared Laser Diode, 以後 NIR-LD) 分光法は, 環境リモートセンシング, 微量不純物分析, プロセス制御や同位体を用いた診断等の多岐に渡る応用分野にとって有用で興味深い技術である¹⁾. NIR-LD 分光法は, 特に通常の化学的手法を用いた分析計が適用困難な, 高温の炉や反応性ガス環境での使用に適している. しかしながら, 製造工程等に NIR-

LD 分光法を適用した実用的な報告は少ないのが現状である^{2,3)}. この理由は, NIR-LD の市場は光通信といった非常に特化された分野に限定されており, 適当な波長の NIR-LD 素子が入手しにくいことがあると考えられる. そこで多くの応用可能分野において NIR-LD 分光法の有用性を示していくことは, 現状において大変有用である.

我々は, これまでに HCl, HBr, Cl_2 , NH_3 中の H_2O 並びに N_2 中の HCl の測定を NIR-LD モニタを用いて行ってきた⁴⁻⁷⁾. HCl 等の中の不純物 H_2O を管理することで半導体製造プロセスでの腐食による金属汚染の低減を図ることが期待される. N_2 中の HCl 測定では, Si エピタキシャルチャンパ内の残留 HCl モニタや, メンテナ

^{*1} 日本酸素㈱技術・開発本部つくば研究所 (〒300-2611 つくば市大久保10)

^{*2} 千葉大学環境リモートセンシング研究センター (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)

ンスの際に大気に曝されるプロセスチャンパ中の雰囲気モニタに本法が有用であることを提案した。H₂OとHClのNIR-LD分光モニタは、両方とも基本的に同じ構成であり、腐食性ガスの測定に対しても何ら問題がない。

我々の以前の研究において、HClガスが配管に吸着したH₂Oを移動させることを見出している^{4,8)}。HClは多分子層吸着した表面からはH₂Oを持ち去り、完全にドライなSUS表面では逆に単分子吸着に相当する分だけのH₂OがHClガスから除去される。この現象は、吸着表面の材質にも依存し、乾燥アルミナ表面ではN₂中のH₂Oは吸着されるがHCl中のH₂Oは吸着されない。すなわち、N₂とH₂Oの結合に比べてHClとH₂Oの結合が強いことを意味する。本研究ではバージ条件を制御する事でH₂Oの吸着状態を制御し、室温の乾燥N₂ページでは容易に除去できないレベルのSUS表面吸着H₂OとSiHCl₃の反応について調べた。

2. 実験方法

2.1 測定装置

Fig. 1の実験装置概略図に示すように、HCl測定セルとH₂O測定セルを直列に接続する形で測定を行った。

HCl測定、H₂O測定ともに、InGaAs/InGaAsP分布帰還型(DFB)半導体レーザを光源とした周波数変調分光法を用いて行った。吸収波長が異なるのみで測定自体は基本的に同様である。

まず、HClガスの測定は、近赤外吸収(第1高調波帯)がある1.74 μm 近辺に発振波長を持つ半導体レーザを光源として用いた^{9,10)}。半導体レーザの電流を直接変調して位相敏感検波により、二次微分スペクトル信号を得た。詳細は参考文献[7]に記述した。

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup.

次に、H₂O測定に関しては市販のレーザ水分計(日本酸素製)を用いた。HClとH₂Oでは吸収波長が異なるので光源である半導体レーザの発振波長が異なる点と、大気中のH₂Oによる吸収を差し引くための光路が付け加えられている点以外は基本的に同じ構成の装置である。

2.2 ガス系

Fig. 2にHCl測定のガス系の概略を示す。HClとSiHCl₃並びに添加するH₂Oと全体流量をそれぞれ制御する3個のマスフローコントローラを用いた。用いたガスはN₂希釈110 ppm HClガス(以下HClガスとする)、N₂希釈0.4% SiHCl₃ガス(以下SiHCl₃ガスとする)並びにN₂希釈2 ppm H₂Oガス(以下H₂O標準ガスとする)である。用いた配管は、1/4Bと1/8BのSUS316L電解研磨管である。H₂Oを吸着させるのに十分な量の表面積を確保するために、測定セルの入口にSUS316L製メタルフィルタ(日本ボールGLFF2340VMM4)を設置した。このフィルタのハウジングを含めた内表面積

Fig. 2 Schematic diagram of the gas handling system. MFC: Mass flow controller.

は約4000 cm²である。フィルタ周囲には300°Cに加熱できるようにヒータを取り付けた。HCl 測定セルの出口とロータリーポンプの間に分岐弁を設け、そこから H₂O 測定セルに配管接続した。HCl 測定セルの全圧は 1.07×10^4 Pa の一定に保つように排気流量を流量調整弁を調節して測定を行った。

全ての測定はガスを流しながら行った。

尚、それぞれのポンプを取り付ける際には、純 N₂ でパージしながら取り付け、次に純 N₂ パージとロータリーポンプによる真空引きを交互に20回行った。ポンプ取り付け後も常時純 N₂ で配管のパージを行った。

2.3 データ採取と処理

HCl の吸収スペクトルは、全体で1024点からなり、各点を10回ずつ取込み、最大値と最小値を除いた8点を平均して1点とした。このスペクトルを高速フーリエ変換 (FFT) 処理してシグナルスペクトル成分以外の低周波と高周波成分を除去した後に逆 FFT 処理で二次微分信号の形に戻して S/N 比の向上を図った。以上の操作は以前に報告した移動平均によるデータ処理⁷⁾と測定結果が一致することを確認した。信号強度は二次微分スペクトルのピークから両谷までの高さの平均値と定義した。データ採取と処理には、パーソナルコンピュータを用いて行った。

3. 実験結果及び考察

HCl の吸収スペクトルの測定は、1.73388 μm にある第1高調波帯(2 $\leftarrow$ 0)の R(5) 振動回転遷移を用いた¹¹⁾。H₂O の測定には1.37096 μm の吸収線を用いた。メタルフィルタへの吸着 H₂O 量を制御するために以下のことを行った。

操作1. 吸着 H₂O が無い状態：300°Cに加熱して純 N₂ パージ。

操作2. HCl 雰囲気において H₂O が飽和吸着している状態：H₂O モニタで H₂O 濃度をモニタしながら HCl+H₂O を通気し、H₂O がフィルタに飽和吸着して観測された時点で純 N₂ パージ。

これらの吸着 H₂O の状態が異なる条件で、SiHCl₃ を流した場合の反応について調べた。

先ず操作1. のフィルタに吸着 H₂O が無い状態について SiHCl₃ 中の不純物 HCl のバックグラウンドを調べるために、メタルフィルタを300°Cに加熱して、純 N₂ パージしながら H₂O がなくなっていく様子をレーザ水分計でモニタした。検出限界の0.1 ppm 以下になった事を確認後ヒータを切り、フィルタの温度が室温になったところで SiHCl₃ ガスを流した。

Fig. 3 に SiHCl₃ を流した時の HCl 濃度の時間変化の

Fig. 3 Time dependence of the generated HCl concentration.

様子を示す。流し始めに3800 ppm 以上という多量の HCl が急激に発生し、その後徐々に減少していき、最終的に30 ppm で落ち着く様子が観測された。SiHCl₃ 中には製造過程から考えて不純物として HCl が含まれる可能性がある。30 ppm の HCl は SiHCl₃ 容器中にもともと存在した不純物と考えている。メタルフィルタには H₂O が吸着していない状態であったので、この多量の HCl の急激な発生は途中の配管表面や容器弁に吸着した H₂O との反応が原因と考えられる。後で述べるように H₂O を吸着させたフィルタに SiHCl₃ を通気する事によっても大量の HCl の発生が観察された事から判断して、フィルタ表面が加熱処理によって活性化した事が原因ではない。ただし、吸着 H₂O と SiHCl₃ の反応だけが原因と考えるには発生した HCl 量が多いと考えられる。この点については後で議論する。

また、流し始めの部分とその後で傾きが異なる事が観察されたが理由は不明である。いずれにせよ、室温での N₂ パージ・真空引きだけでは容器取付け配管のパージを完全に行えない事が明らかである。

次に、操作2. の飽和吸着の場合を調べるための一連の操作の手順を H₂O 濃度との関係を含めて Fig. 4 に示す。本文中の (I) (II) の番号は図中の該当する番号に対応している。再びフィルタを純 N₂ でパージ後、加熱パージして水分がなくなった事をレーザ水分計で確認し、フィルタの温度を室温に戻し (I), H₂O 標準ガスと HCl ガスを混合して流しフィルタに H₂O を吸着させた (II)。我々は以前の研究で HCl ガスは、H₂O が多分子吸着した表面からは H₂O 分子を持ち去り、完全にドライな SUS 表面では逆にほぼ単分子吸着に相当する

Fig. 4 Timing chart of the gas flow and H₂O concentration trend.

分だけの H₂O を置いていくことを示した^{4,8)}。つまり、この操作ではフィルタと配管に単分子層程度の H₂O を吸着させる事を意味している。HCl との共存下で H₂O がフィルタに吸着飽和しレーザ水分計で H₂O が検出され始めた時点で、H₂O 標準ガスの供給を止め、HCl ガスを流し続けた (III)。その後 N₂ にガスを切り替えてページを継続し H₂O 濃度がレーザ水分計の検出限界以下になっていることを確認して (IV)、SiHCl₃ ガスを流し始めた (V)。流し始めから150分間の HCl 濃度の変化を測定した。この時の様子を Fig. 5 に示す。この場合も、740 ppm という高濃度の HCl が急激に発生し、その濃度は最終的にはバックグラウンドレベルまで減少していくことがわかった。HCl 発生の原因はフィルタに吸着した H₂O と SiHCl₃ ガスとの反応によると考えられる。前述の測定でボンベ取付け部分の吸着 H₂O が反応により除去されたことで、HCl の発生濃度は少なくなっている。この場合も流し始めの部分とその後で傾きが異なる事が観察された。この測定で吸着させた H₂O 量と発生した HCl 量を概算した。吸着 H₂O 量は 2 ppm H₂O 標準ガスを流量 500 sccm で流し始めから H₂O 濃度が検出されるまでの 17 分間の積分から求めると 4.6×10^{17} 分子となる。発生した HCl 量は、Fig. 5 の台形近似からバックグラウンドの 30 ppm を差し引いて求めると 4.5×10^{19} 分子であった。吸着した H₂O と発生した HCl では 2 桁の差がある。次式のようなシロキサンが生成する反応では 1 分子の H₂O に対して 2 分子の HCl が生成してくるだけでこの差の説明は困難である。

メタルフィルタを用いた事で反応種間の衝突頻度が多

Fig. 5 Time dependence of the generated HCl concentration.

い事も一つの可能性として考えられるが、本質的には HCl と H₂O の共存下での SUS 表面における触媒作用により、連鎖的に HCl が生成する機構を考える必要がある。

実際の Si のエピタキシャル工程でも、HCl ガスによるクリーニングと SiHCl₃ ガスによるエピタキシャル成長が交互に行われている。もし HCl に不純物としての H₂O が含まれていた場合、HCl ガスによって運ばれた H₂O が配管等に吸着し、その H₂O と SiHCl₃ ガスが反応して HCl とシロキサンやその他の重合物が発生し、配管に吸着していた H₂O が除去される。再びクリーニングのために HCl ガスを流すことで、配管表面に再び

H₂Oを吸着させるという繰り返しが続くことになる。

今回の測定で、SiHCl₃ ポンプ取付け後最初の測定でHClの発生量が特に多かったことから、配管部分に比べて複雑な構造のポンペロ金部分がHCl発生と大きく関っているものと考えられる。この部分は加熱パージが不可能であることから、ロ金部分の近くにベントラインを設ける等の工夫によっても解決できず、根本的な解決には高圧ラインを加熱パージできるように構造自体の改良が必要であろう。

いずれの場合もパーティクルについては測定を行っていないが、HClの発生の状況からいって大量の副生成物が発生している可能性が考えられる。パーティクル除去のためにフィルタを用いる場合は、吸着H₂Oを完全に除去することが求められる。また、パーティクルではなくシロキサンとしてウエハ上に到達する場合も考えられる。

4. ま と め

NIR-LDを光源としたHCl並びにH₂O測定装置を用いて、Siのエピタキシャルプロセスに使用されるSiHCl₃ガスと配管等に吸着したH₂Oとの反応から生成されるHCl濃度の時間変化を測定した。HClのようにガス中に不純物としてH₂Oが含有されう場合は精製器を通しガス純度をモニタして純度を管理できる。一方、SiHCl₃のように不純物としてのH₂Oが含まれない場合でも、配管や装置内壁に吸着したH₂Oと時間と空間を異にして反応してしまう場合がある。モニタによるガス純度の管理だけではこのような副反応を抑制する事ができない。

今回の測定結果として、ポンペを交換し初めてSiHCl₃ガスを流した場合、十分に配管がパージされていたにもかかわらず3800 ppm以上のHClが急激に発生することが観測された。

また、市販のフィルタにH₂Oを飽和吸着させ、常温でN₂パージを十分に行いH₂Oが観測されない状況でSiHCl₃ガスを流した場合でも、吸着H₂Oと反応して740 ppmのHClを発生することがわかった。

吸着H₂O量と発生HCl量を計算すると、発生HCl量が2桁多い事が分かった。これはHClとH₂Oの存在下でのSUS表面の触媒作用により、連鎖的にHClが生成する機構の存在を示唆している。

配管にCrOパッシベーションを施す事でSiH₄の反応分解が抑制されるという報告がある¹²⁾。今後、反応生成物中の金属汚染の測定と共にSUSの触媒作用の観点から調査を試みる予定である。似た化合物であるSiH₂Cl₂の場合もH₂Oとの反応でHClとシロキサン等の生成が確認されているので¹³⁾、同様の実験を今後検討していく予定である。

今回の測定では、H₂OとHClの測定に別々の測定セルを用いたが、一個の測定セルを用いて同時モニタする事は容易に実現できる。この点についても検討を行っていく。

【文 献】

- 1) R. U. Martinelli, R. J. Menna, D. E. Cooper, C. B. Carlisle and H. Riris: SPIE Proc., **2148** (1994) 292.
- 2) H. Masusaki, S. Q. Wu, T. Sato, J. Dong, A. Ubukata, K. Matsumoto, H. Kuze and N. Takeuchi: American Vac. Soc. 44th National Symp., (San Jose, 1997) p. 40.
- 3) A. Haider, J. J. F. McAndrew and R. S. Inman: Electrochem. Soc. Proc., **97-22** (1997) 484.
- 4) Y. Ishihara, H. Masusaki, S. Q. Wu, K. Matsumoto and T. Kimishima: Electrochem. Soc. Proc., **95-20** (1995) 387.
- 5) S. Q. Wu, J. Morishita, H. Masusaki and T. Kimishima: Anal. Chem., **70** (1998) 3315.
- 6) J. Morishita, S. Q. Wu, Y. Ishihara and T. Kimijima: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) L1706.
- 7) H. Masusaki, T. Satoh, A. Ubukata, S. Q. Wu, K. Matsumoto, H. Kuze and N. Takeuchi: J. Vac. Soc. Jpn., **42** (1999) 31.
- 8) 森下淳一, 呉 尚謙, 君島哲也: 半導体・集積回路第53回シンポジウム講演論文集, 東京, (1997) 64.
- 9) J. Dong, A. Ubukata and K. Matsumoto: Electron. Lett., **33** (1997) 1090.
- 10) A. Ubukata, J. Dong, H. Masusaki, T. Satoh and K. Matsumoto: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 2521.
- 11) L. S. Rothman, R. R. Gamache, A. Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland and M. A. Smith: Appl. Opt., **26** (1987) 4058.
- 12) T. Ohmi, M. Nakamura, A. Ohki, K. Kawada and K. Hirao: J. Electrochem. Soc., **139** (1992) 2654.
- 13) (株)東レリサーチセンター調査研究事業部: 危険性ガス状物質, (株)東レリサーチセンター, 東京, 1992) 159.