

第363回ガスクロマトグラフィー研究懇談会 半導体製造プロセスと製造用ガス中の不純物分析

株式会社エア・リキード・ラボラトリーズ
東京イノベーションキャンパス
園部 淳
神奈川県横須賀市光の丘2-2



半導体製造に用いられる特殊材料ガス

半導体製造には様々な特殊材料ガスが使用されている

ガス中に含まれる不純物は非常に低いレベルが要求される

近年は金属錯体化合物も材料として使用されている(蒸気圧を持つ化合物)

シリコン系 : SiH_4 , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiCl_4 , SiF_4 , Si_2H_6

ヒ素系 : AsH_3 , AsF_3 , AsF_5 , AsCl_2 , AsCl_5

リン系 : PH_3 , PF_3 , PF_5 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3

ホウ素系 : B_2H_6 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3

金属水素化物 : H_2Se , GeH_4 , H_2Te , SbH_3 , SnH_4

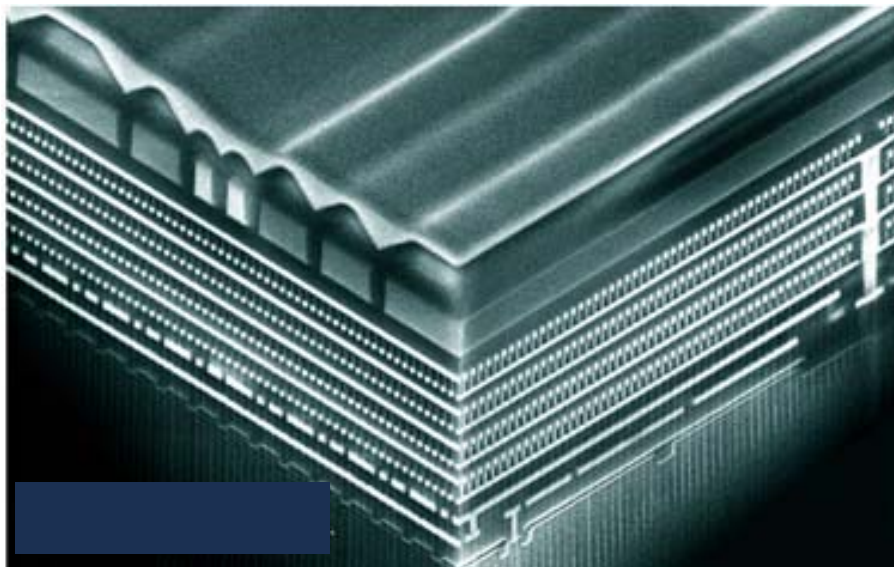
ハロゲン : NF_3 , SF_4 , WF_6 , F_2 , MoF_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , SbCl_4 , WCl_5 , MoCl_5

1

半導体の製造プロセス

半導体は膜を積んで削るプロセスの繰り返しで製造

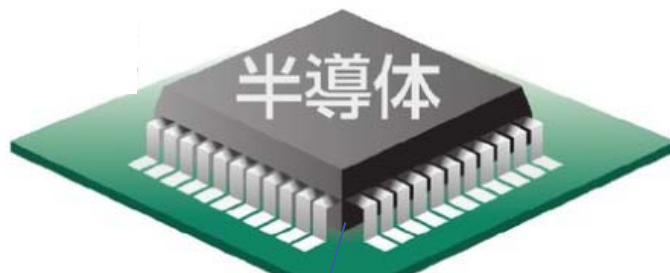
半導体は90%が「ガス」で作られている



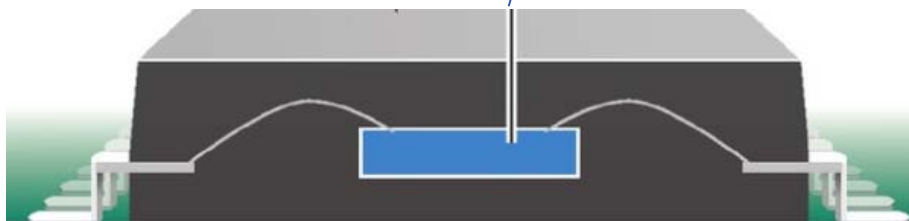
ガスの性質を利用して一部分の膜を削り、その中に別の材料を入れ込む

膜の性質を利用して「絶縁」を行い、内部に多数の電極を形成

半導体は封止材で保護されている



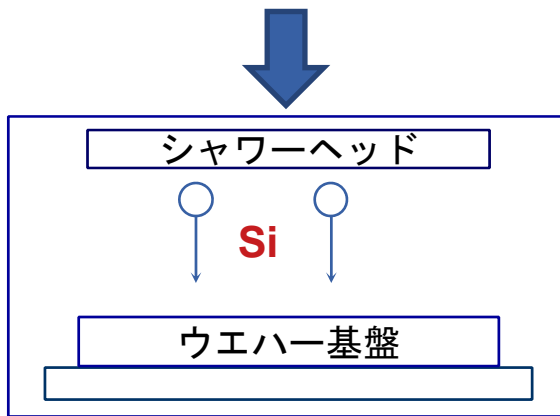
多くの配線が半導体に結合



成膜の方法: 化学気相成長法 (CVD)

混合ガスを流して加熱したウエハー上に膜を生成

シリコンを含むガス



絶縁層の形成



SiO₂



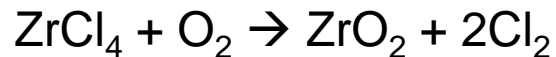
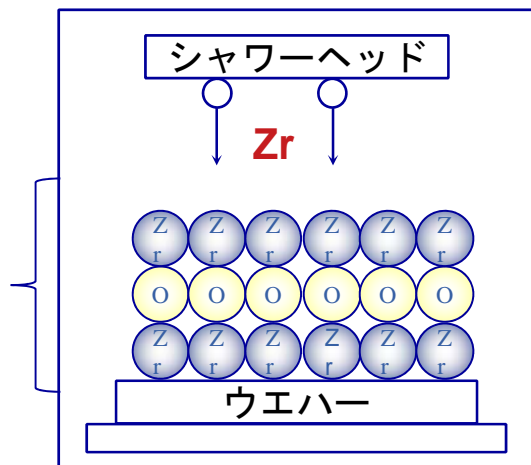
CVD (Chemical Vapor Deposition)

原子層単位：緻密で良質な膜が生成

ガスを交互に流してウェハー上に膜を生成

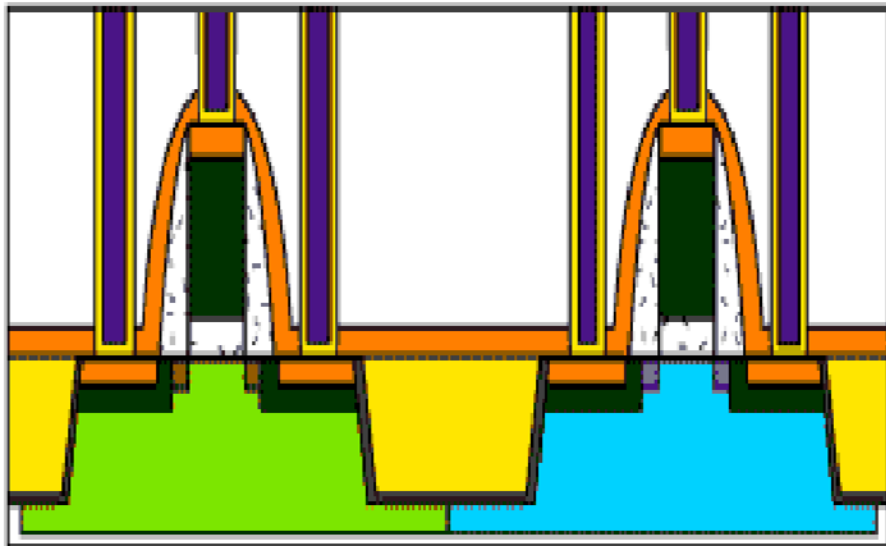


ZrCl₄とOを交互に流すと酸化ジルコニウム膜が生成



ALD (Atomic Layer Deposition)

トランジスタ製造プロセス



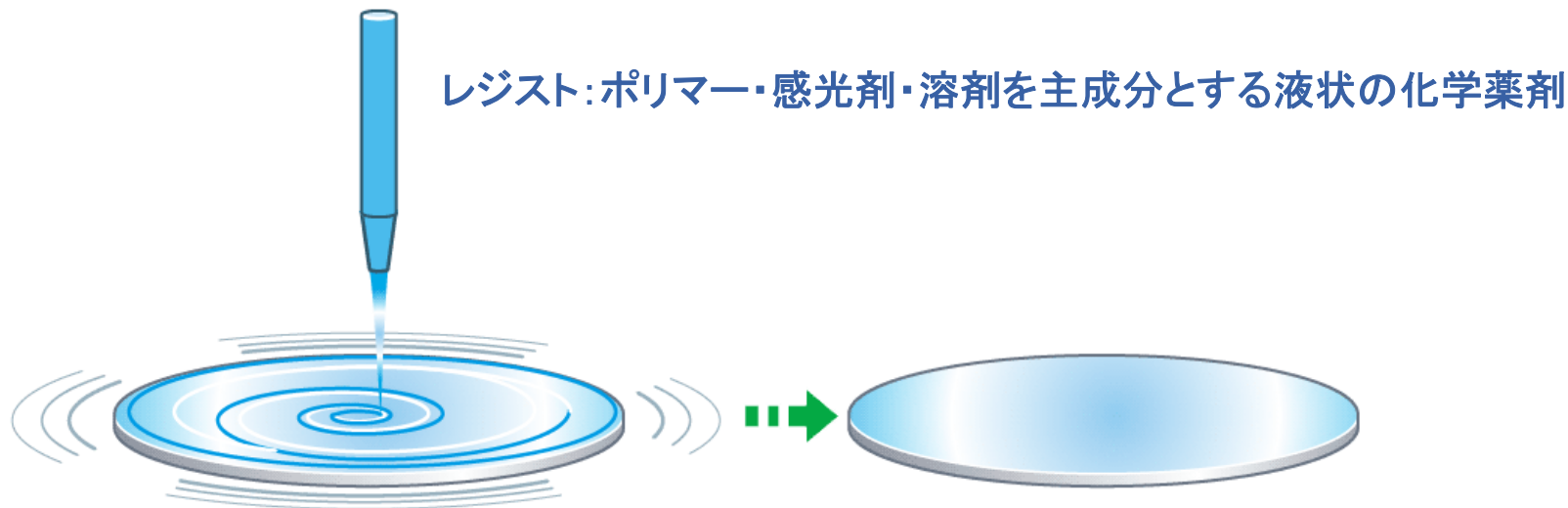
1. 絶縁層の形成
2. ウェルの形成
3. ゲート電極の形成
4. サイドウォール部分とソース・ドレインの形成
5. シリケート層の形成

2

露光工程

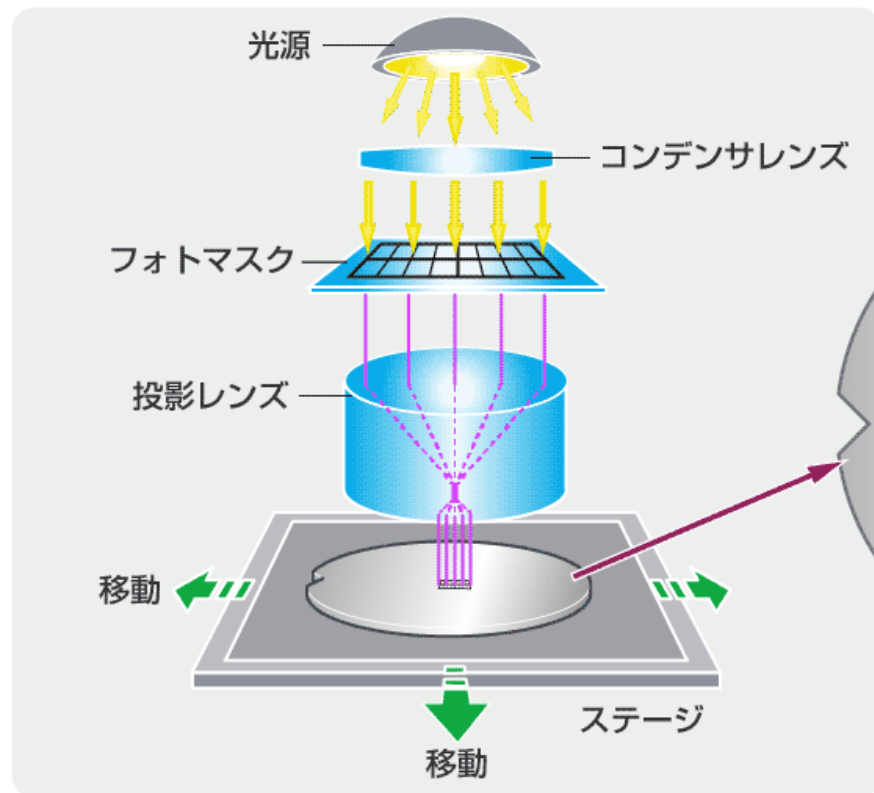
フォトレジストの塗布

シリコンウェハを高速回転させ、表面にフォトレジストとよばれる感光剤を薄く均一に塗布



現在は直径300mmのシリコンウェハーが主流

露光 (リソグラフィ)

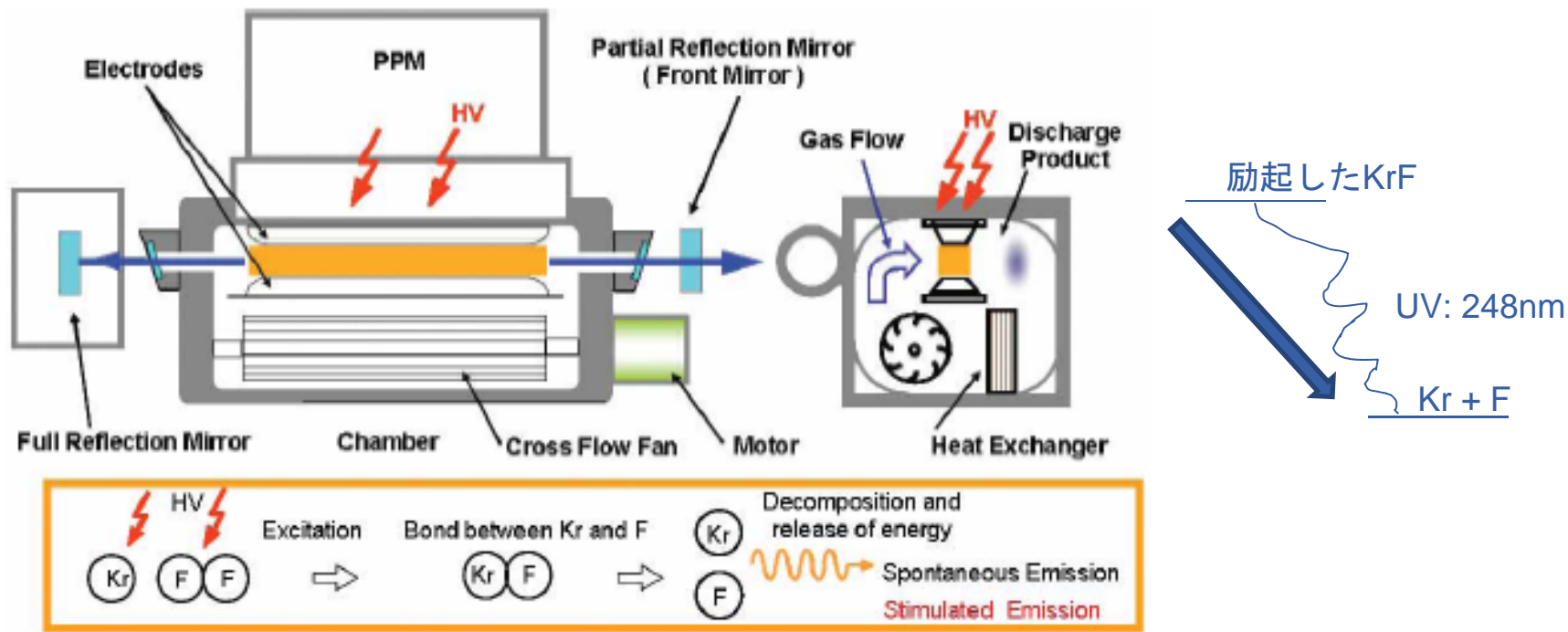


半導体露光装置で、シリコンウェハとフォトマスクの位置をあわせ、フォトマスク上の電子回路パターンを1/4または1/5に縮小して、シリコンウェハ上に回路パターンをひとつずつ投影して露光

シリコンウェハ上にさまざまな素子を作成させるため、フォトマスクを取りかえる

1回で描画できる領域

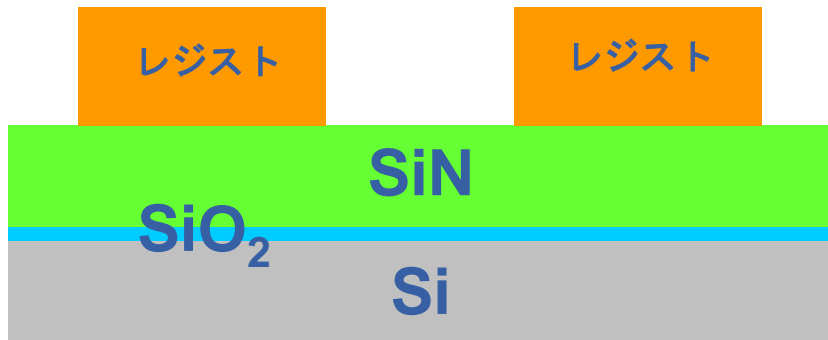
光源にはフッ素を含む混合ガスが使用される



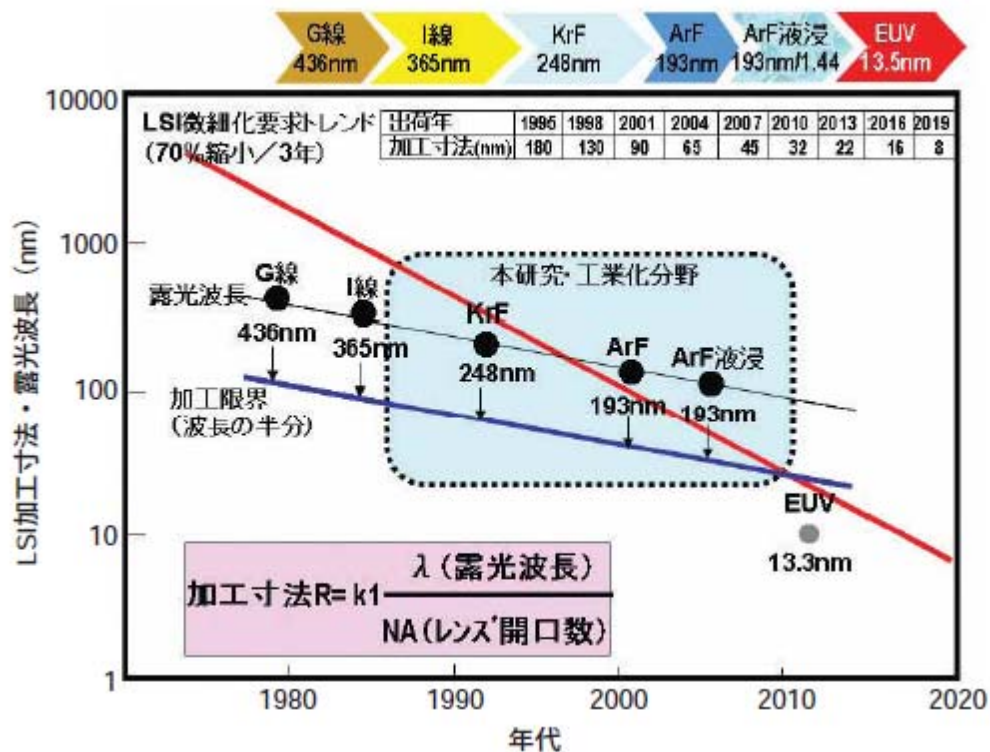
絶縁膜上に配線パターンを形成

パターン形成

- 露光によって化学反応した部分を選択的に取り除き(または残し)光によるイメージパターンを作る
- 露光工程にエキシマレーザーガスが使われる→エキシマレーザーガスとは？



フッ素を含む混合ガスが使用されている



KrF: $1\%F_2 + 1.27\%Kr + Ne$

ArF: $1\%F_2 + 3.5\%Ar + Ne$

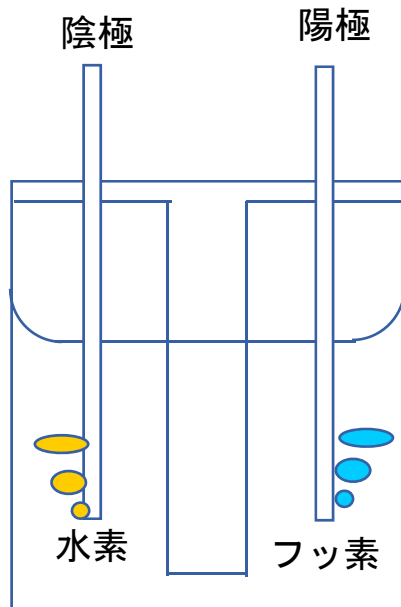
現在はArFに液浸（水を使用）して露光している

将来はフッ素＋ネオン、あるいは水素化スズが使用される可能性がある

3

フッ素の特徴

フッ素の製造方法



- フッ素は強酸化性ガス
- フッ素は電気分解で生成するしか方法がない
- 熔融塩: $\text{KF} + 2\text{HF}$ (100°Cで溶解)
- 熔融塩が脱水されていない場合、フッ素中に酸素が混入する可能性がある

3

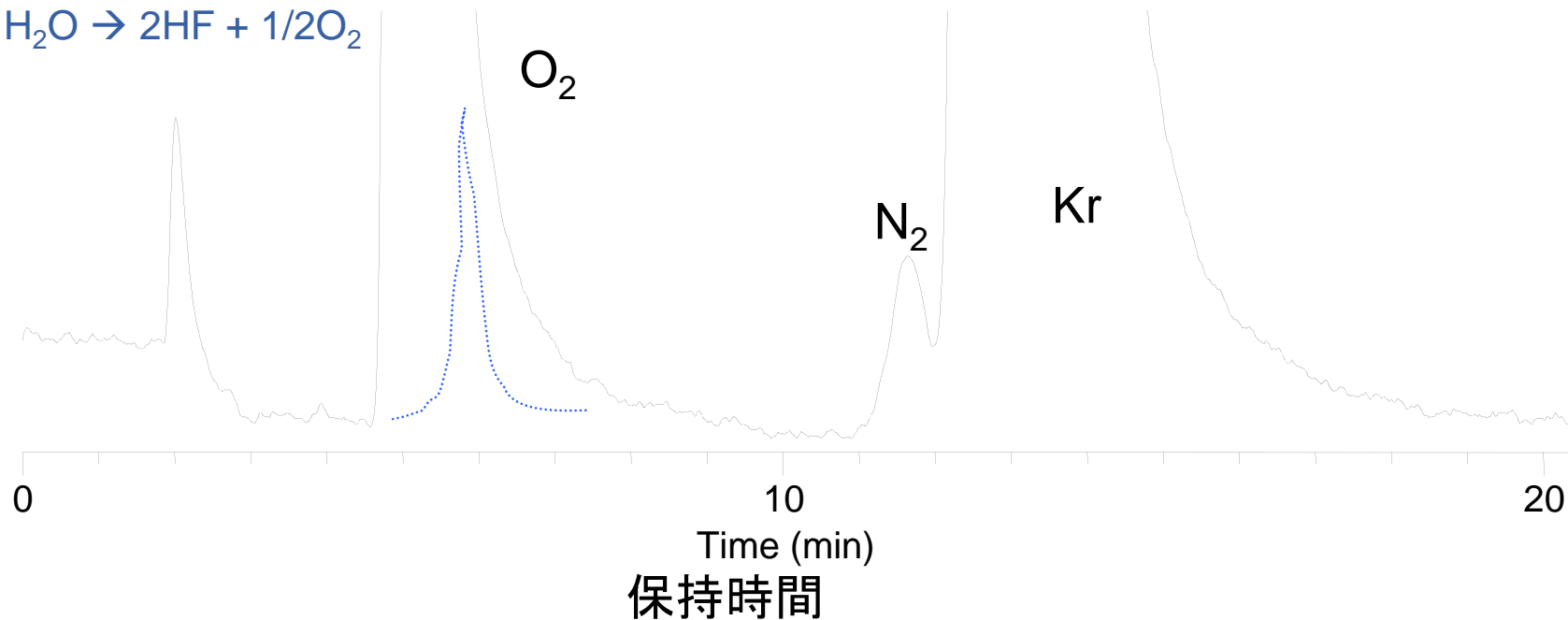
フッ素中の酸素分析

フッ素の干渉を受けない分析方法

- 四重極型質量分析装置に直接サンプルを導入：フッ素がフィラメントと反応してイオン源がフッ化物となる
- ガスクロマトグラフィーの検出器保護のため、フッ素の除去が不可欠
- フッ素と酸素はモレキュラーシーブを使用した場合、同じ保持時間
- フッ素を前処理で除去したあとのサンプルをガスクロマトグラフィーに導入
$$2\text{NaCl} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NaF} + \text{Cl}_2$$
 - フッ素は塩化ナトリウムに固定、発生した塩素は他の吸着剤で除去
 - しかしながら、塩化ナトリウムは潮解性のため、フッ素と水との反応で酸素、およびフッ化水素も生成するため、酸素の定量が不可能

塩化ナトリウムをフッ素の吸着剤として使用

食塩が水を含んでいたため、非常に高濃度の酸素がフッ素との反応で発生



粒状銀を使用したフッ素の除去

- ガスクロマトグラフィーを用いたフッ素中の微量酸素の分析
- フッ素の強酸化性で検出器が故障するため、フッ素の除去が必要
- 酸化物を生成しない金属: 銀
- 再生が可能: $2\text{AgF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{HF} + 1/2\text{O}_2$



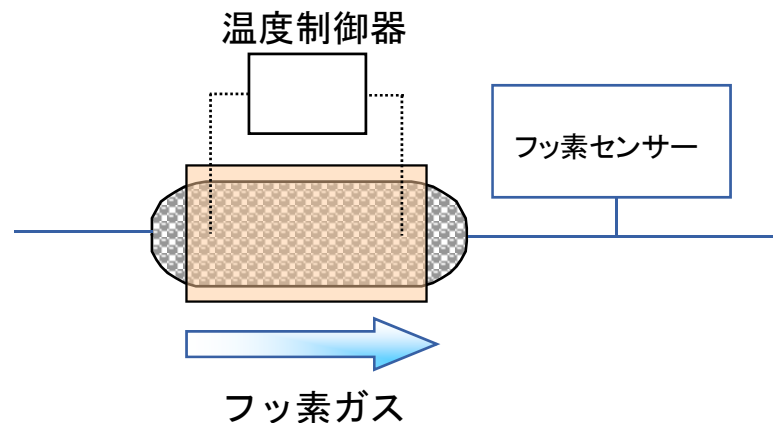
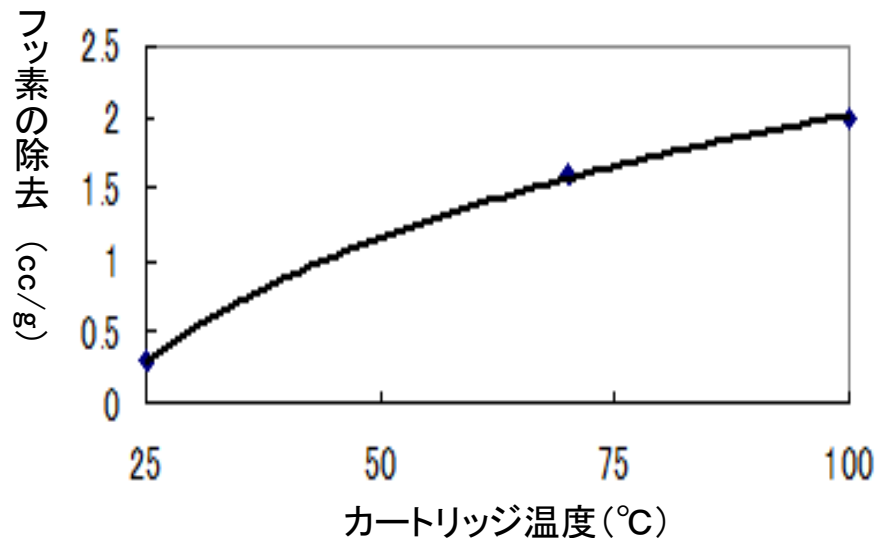
銀



フッ化銀

フッ素と銀の反応

フッ素と有機化合物の反応で発生する光をセンサーで検出し、各温度における銀のフッ素除去能力を確認



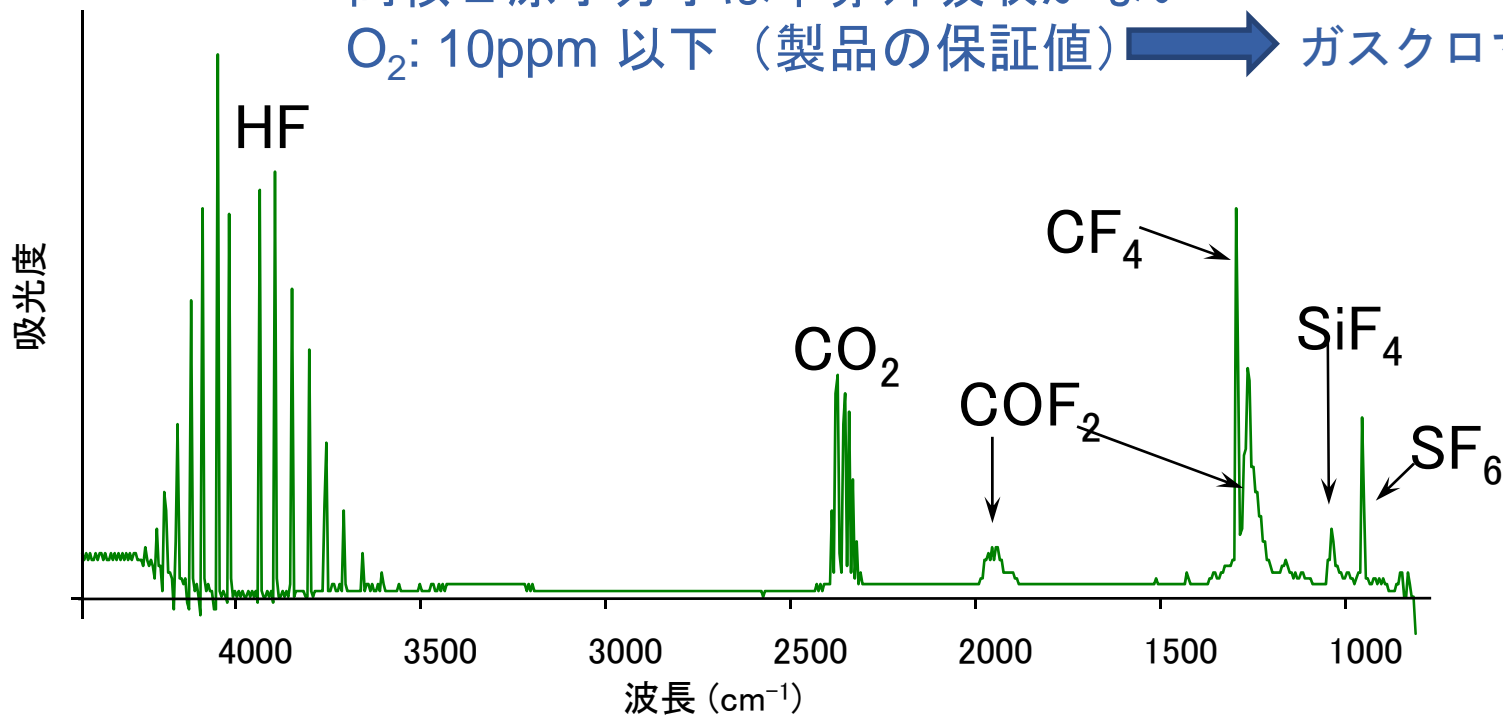
4

エキシマレーザーガス中の 不純物分析

FTIR: エキシマレーザーガスに含まれる不純物

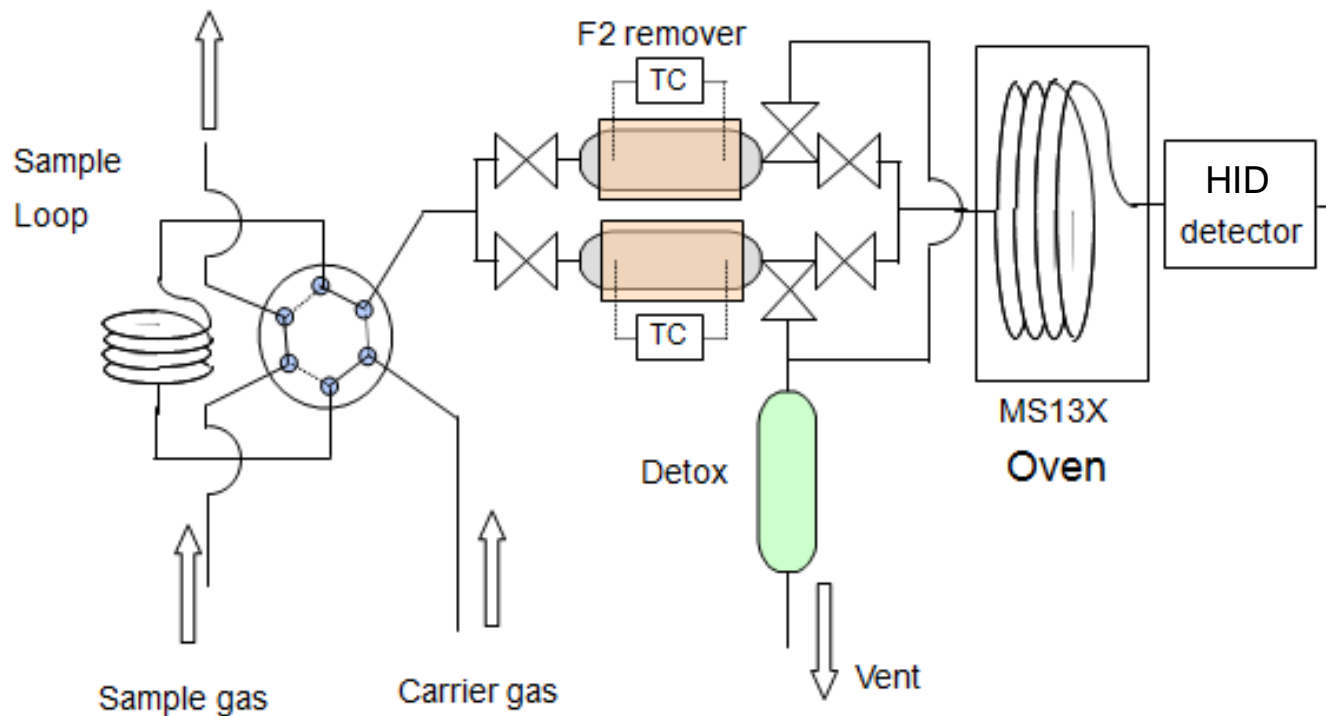
同核 2 原子分子は中赤外吸収がない

O₂: 10ppm 以下 (製品の保証値) → ガスクロマトグラフィー

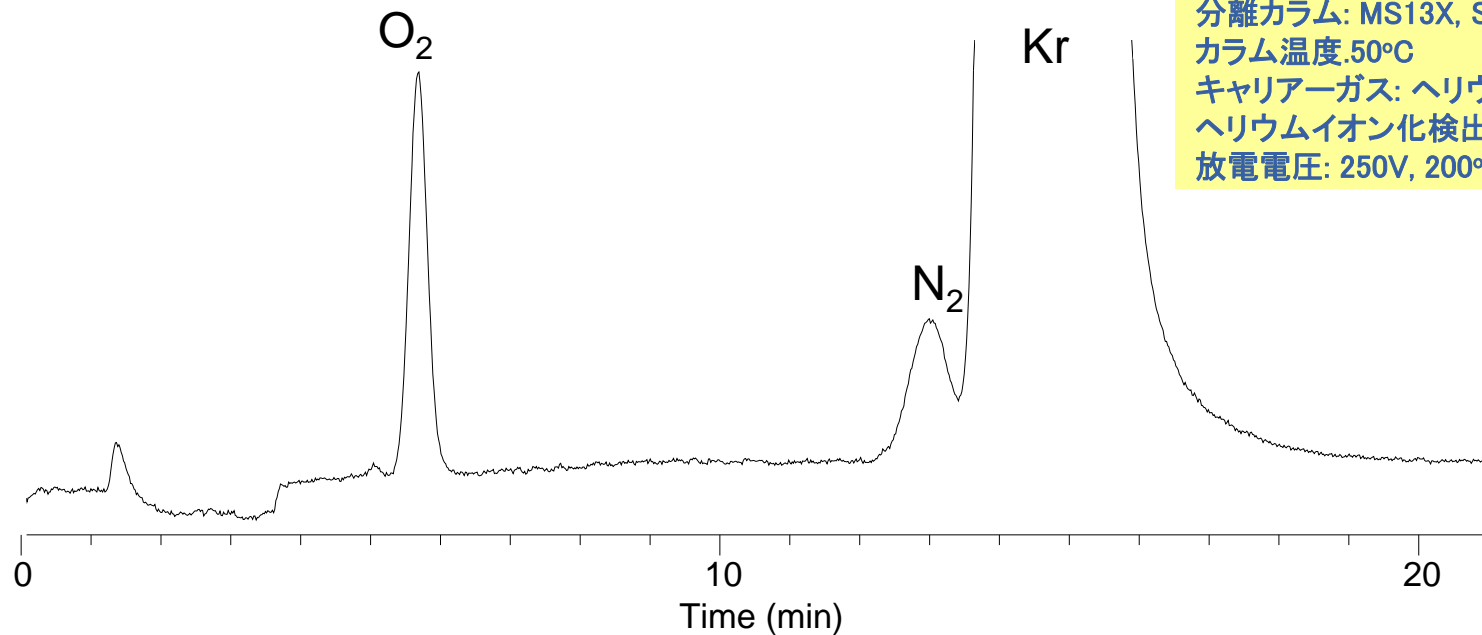


光路長 : 6.4m
検出器 : MCT

サンプルガスの導入



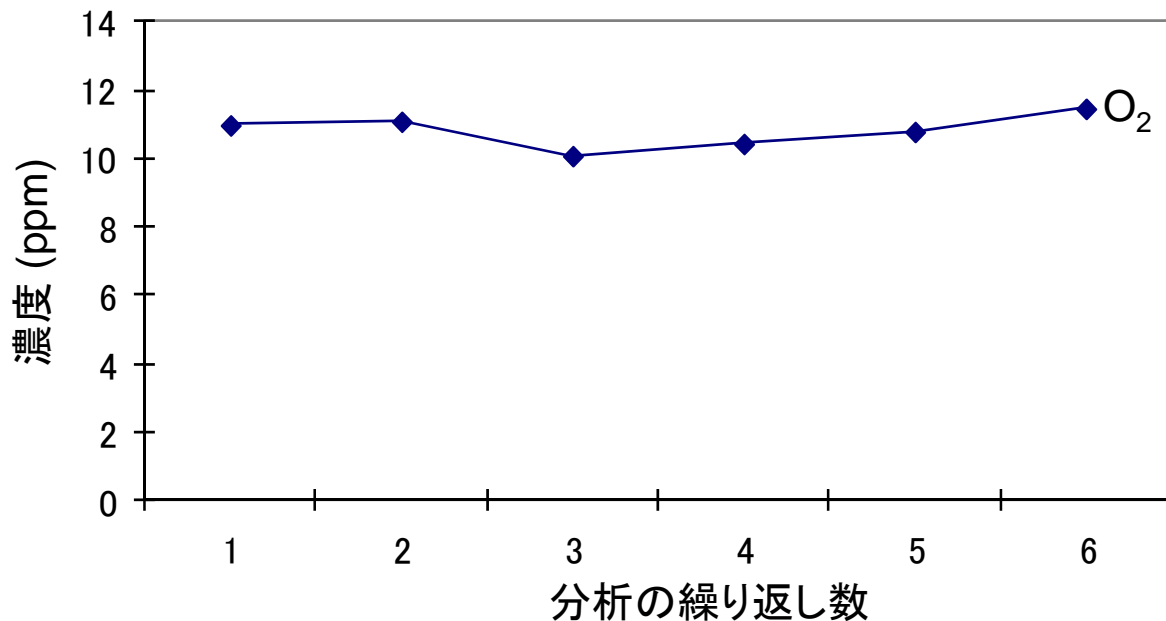
銀を用いてフッ素を除去：酸素の定量



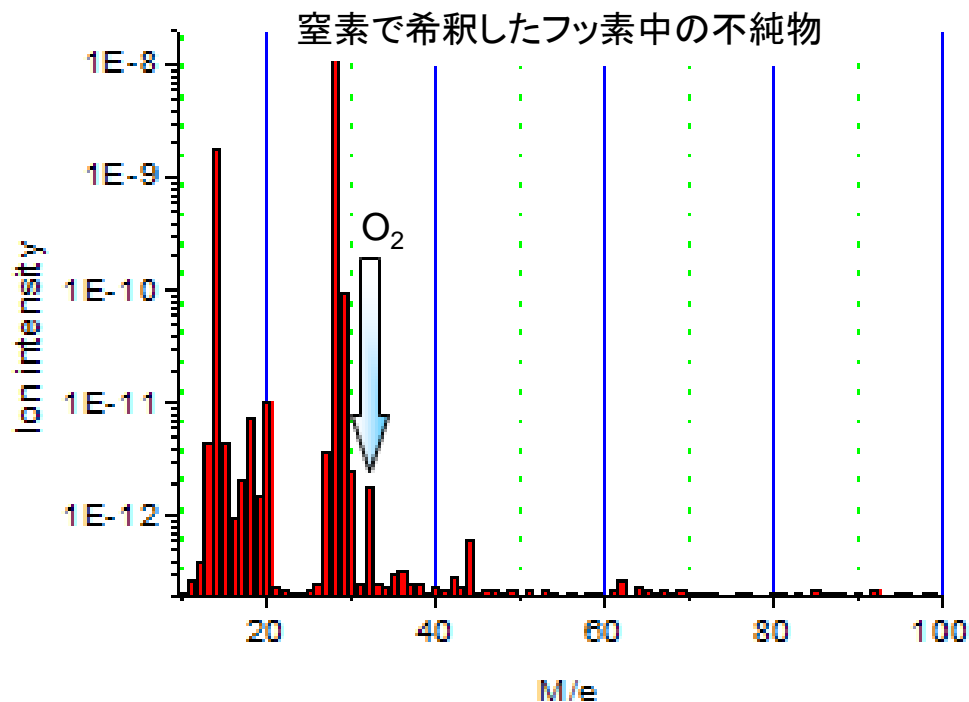
分離カラム: MS13X, SUS, ID3mm、カラム長4m
カラム温度: 50°C
キャリアーガス: ヘリウム 30ml/min
ヘリウムイオン化検出器 (ヤナコ社製)
放電電圧: 250V, 200°C

再現性

希釈したフッ素中に含まれる酸素の濃度



フッ素中に含まれる酸素



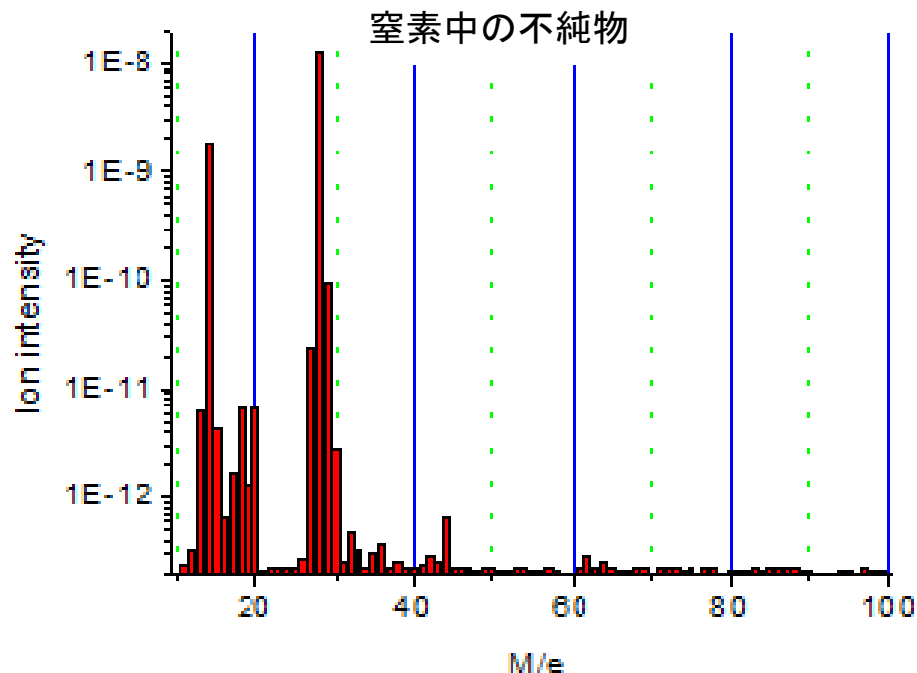
四重極型質量分析装置に窒素で希釈したフッ素ガスを直接導入

フッ素に本来含まれている酸素 (m/z32)を検出

F₂: 11ppm (QMS), 10ppm (GC)
(20%F₂中に含まれるO₂)

検出された酸素は「希釈に用いた窒素」に含まれていないか？

フッ素を希釈するために使用した窒素



四重極型質量分析装置に窒素を導入

酸素 ($m/z32$) は検出されない

質量分析計で測定した酸素濃度とガスクロマトグラフィーで測定した酸素濃度はほとんど同じ

QMS: 11ppm, GC: 10ppm

まとめ

- 半導体製造プロセスに使用される特殊材料ガスは非常に高純度が要求される
- 特にガス中に含まれる酸素、あるいは窒素の保証が必要となる
- ガスの純度は半導体の品質に影響
- 経済的、簡易な分析方法
- ガス会社は独自の分析方法を日々開発しています

ご清聴ありがとうございました

今年1月に「つくば」から「横須賀」に移転いたしました



連絡先 : jun.sonobe@airliquide.com