

## アルシン中モノゲルマン・硫化水素の除去技術の開発

## Development of Removal Technology of Monogermane and Hydrogen Sulfide from Arsine

関 哲也\*  
SEKI Tetsuya内野 誠\*  
UCHINO Makoto古川 修一\*\*  
FURUKAWA Shuichi

## 1. はじめに

インターネットや携帯電話の急速な普及により、化合物半導体を用いた高速電子デバイスは、年々その活躍分野を拡大している。これに伴い、ガリウムヒ素 (GaAs) 系電子デバイスの製造に使用するアルシン ( $\text{AsH}_3$ ) の出荷量も年々増加する傾向にある。

一方、電子デバイスの高速化・歩留まり向上などに伴い、 $\text{AsH}_3$  に求められる品質は年々厳しくなりつつある。特に  $\text{AsH}_3$  中の不純物成分である硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、ゲルマン ( $\text{GeH}_4$ ) の保証値は、現状、サブ ppm レベルであるが、今後、更にデバイスが高性能になるに従って ppb レベル以下の保証が求められると考えられる。不純物成分を保証するためには、不純物を極限まで低減でき、また他の不純物にも対応した精製技術の確立が望まれるが、従来の吸着や化学反応等の精製技術では困難である。

本報では、化学反応と蒸留を組み合わせた新たな精製方法により  $\text{AsH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  および  $\text{GeH}_4$  の除去の検討を行い、実用的な精製技術を確立したので報告する。

2.  $\text{AsH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  の除去2.1  $\text{H}_2\text{S}$  および副生成物の除去

$\text{AsH}_3$  中の  $\text{H}_2\text{S}$  除去は、 $\text{H}_2\text{S}$  の硫黄分を反応剤により化学的に固定化し除去する一次処理と、この反応の際に副生する水分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を吸着剤で物理的に除去する二次処理を併用した方法で行った。 $\text{AsH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  の分析は、試料ガスをアルカリ水溶液に通気し、捕集された硫黄分を ICP 発光分光法で測定する方法、またはガスクロマトグラフ (GC) 法を用いて行った。また、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 中  $\text{H}_2\text{S}$  および水分の分析には大気圧イオン化質量分析計を使用した。

本精製装置に試料ガス ( $2000 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ ) を通気

\* 開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター

\*\* 電子機材事業本部技術統括部品品質保証部

した場合、反応剤による一次処理で  $0.1 \text{ ppb}$  以下まで  $\text{H}_2\text{S}$  を除去することができ、このガス中には  $\text{H}_2\text{O}$  以外の副生成物や金属成分が存在しないことを確認した。また、一次処理で生成した  $\text{H}_2\text{O}$  は、吸着剤による二次処理によって  $10 \text{ ppb}$  以下まで除去できることを確認した。

2.2 実用的条件における  $\text{AsH}_3$  精製

反応剤充填筒に通気させるガス ( $2000 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ ) 流量の影響を調べた。反応剤単位重量当たりの破過吸着量は空間速度 ( $400 \sim 1600 \text{ h}^{-1}$ ) および空筒速度 ( $5.6 \sim 22 \text{ cm/s}$ ) によらずほぼ一定の値を示した。

$1000 \sim 3000 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}/\text{AsH}_3$  を本精製システムに通気して、 $\text{H}_2\text{S}$  を検出下限 ( $10 \text{ ppb}$ ) 以下まで除去することが分かった。また、 $\text{AsH}_3$  中  $\text{H}_2\text{S}$  の破過吸着量は  $\text{N}_2$  中  $\text{H}_2\text{S}$  の値とほぼ同等であり、 $\text{AsH}_3$  中の  $\text{H}_2\text{S}$  が効率的に除去できることを確認した。さらに、本実験の操作条件は実機による製造にも適応できる範囲にあり、この精製法は十分実用的であることを実証した。

3.  $\text{AsH}_3$  中  $\text{GeH}_4$  の除去

## 3.1 蒸留装置の設計および実験方法

$\text{AsH}_3$  と  $\text{GeH}_4$  の沸点差 ( $\text{AsH}_3$ :  $-62.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{GeH}_4$ :  $-88.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) に着目し、蒸留法により  $\text{GeH}_4$  除去を検討した。具体的には、低沸点成分である  $\text{GeH}_4$  を留出ガスとして濃縮し、精製した  $\text{AsH}_3$  を缶出液として得る方法を用いた。装置設計の条件を表 1 に示す。設計計算は、 $\text{AsH}_3$ - $\text{GeH}_4$  の 2 成分系とし McCabe-Thiele 法

表 1 蒸留実験装置の設計条件

蒸留方法	充填方式
原料中の $\text{GeH}_4$ 濃度	$4 \sim 6 \text{ ppb}$
製品中の $\text{GeH}_4$ 濃度	$< 1 \text{ ppb}$
フィード量	$20 \text{ NL/min}$
運転収率	$99, 99.5, 99.9\%$
操作温度	$-10 \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$
操作圧力	$0.5 \sim 0.9 \text{ MPa (gauge)}$

を用いて行った。AsH<sub>3</sub>中 GeH<sub>4</sub>の分析は、塔頂留出ガスおよび塔底缶出液を分析配管から採取し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いて測定した。また、原料および蒸留によって精製した AsH<sub>3</sub>中の GeH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, 酸素 (O<sub>2</sub>), 一酸化炭素 (CO), 炭化水素, H<sub>2</sub>O の不純物は GC-MS, GC, 水晶発振式水分計等を用いて測定した。

### 3.2 蒸留による GeH<sub>4</sub>の除去結果

全還流運転および連続蒸留運転時における缶出液の GeH<sub>4</sub>濃度は GC-MS により検出下限 (0.5 ppb) 以下であることを確認した。また、留出ガス中の GeH<sub>4</sub>濃度は、原料中の GeH<sub>4</sub>濃度より著しく高い値を示し、蒸留操作により効率的に GeH<sub>4</sub>の濃縮が行われていることが分かった。

図1に99.0, 99.5, 99.9%の各運転収率における留出ガス中の GeH<sub>4</sub>濃度変化を示す。留出ガス中の GeH<sub>4</sub>濃度は、運転収率が向上するほど高くなり、蒸留理論と矛盾しない結果となった。さらに、留出ガス中の GeH<sub>4</sub>濃度は時間とともに上昇し、ある時間で極大となった後、減少する傾向を示した。これは、塔頂部の体積が留出流量に対して比較的大きいため、塔頂部に上昇してくる蒸気中の GeH<sub>4</sub>濃度が速やかに反映しないことおよび原料中の GeH<sub>4</sub>濃度が AsH<sub>3</sub>の使用に伴って減少することが相互的に作用したためと考えられる。各運転収率において測定した留出ガス中の GeH<sub>4</sub>濃度はいずれも、設計時の理論留出濃度よりも低かったが、塔頂部の空間体積の影響、原料中 GeH<sub>4</sub>濃度の減少、さらに缶出側の GeH<sub>4</sub>濃度が検出下限以下であったことを考慮しても、ほぼ設計仕様に近い性能が得られた。

表2に、蒸留前の原料中不純物濃度と蒸留後の濃度を示す。蒸留後の GeH<sub>4</sub>濃度は99.0～99.9%の運転収率においても1 ppb以下であった。また、AsH<sub>3</sub>より沸点の低いエタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) (b.p.= -88.7°C) に対しては良好な除去効果があるのに対し、沸点の高いプロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) (b.p.= -42.0°C) に対しては除去効果がないことが分かった。窒素については、ほとんど除去効果

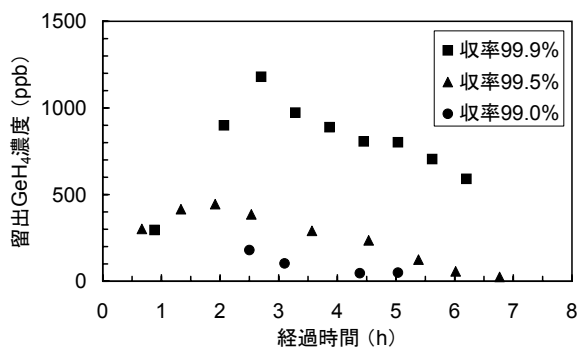


図1 各運転収率における留出ガス中の GeH<sub>4</sub>濃度変化

表2 AsH<sub>3</sub>中の不純物分析例

不純物成分	蒸留前の濃度	蒸留後の濃度
GeH <sub>4</sub> (ppb)	6.0	0.89
N <sub>2</sub> (ppm)	0.12	0.11
O <sub>2</sub> (ppm)	< 0.03	< 0.03
CO (ppm)	< 0.08	< 0.08
CH <sub>4</sub> (ppm)	< 0.005	< 0.005
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	0.033	< 0.007
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	0.06	0.072
H <sub>2</sub> O (ppm)	0.12	0.14

がなかったが、これは実験装置の運転がまだ十分な時間行われておらず、装置からのコンタミネーションが寄与したためである。運転回数を重ねるにつれて、コンタミネーションは減少していき、N<sub>2</sub>に対する除去効果も確認した。

本装置は缶出側を精製品として回収するため、O<sub>2</sub>, アルゴン (Ar), 水素 (H<sub>2</sub>), CO, メタン (CH<sub>4</sub>), モノシラン (SiH<sub>4</sub>), ホスフィン (PH<sub>3</sub>) などの低沸成分も同時に精製除去することができると考える。また、本精製技術と前述の H<sub>2</sub>S 除去技術を組み合わせて用いることにより、AsH<sub>3</sub>中の様々な不純物を一括して除去することができると考える。

### 4. 成膜による精製ガスの評価

反応剤および吸着剤を用いて 10 ppm H<sub>2</sub>S/AsH<sub>3</sub> (GeH<sub>4</sub>濃度は十分低いもの) を精製したもの、および蒸留法により 5 ppb GeH<sub>4</sub>/AsH<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>S濃度は十分低いもの) を精製したものをを用いて成膜によるガス評価を行った。その結果、両方法により精製した AsH<sub>3</sub>は電気的、光学的にも十分良好なデバイス特性を有する HEMT 構造の成膜が可能であることを確認した。すなわち、膜のフォトルミネッセンスに不純物関連のスペクトルは認められず、また膜のホール測定により得た二次元電子ガス移動度は、1.2～1.3 × 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs と良好な特性を示し、実用的にも問題のない品質の AsH<sub>3</sub>が得られることを実証した。

### 5. まとめ

AsH<sub>3</sub>中の H<sub>2</sub>S および GeH<sub>4</sub>除去を目的とした新規精製技術を確立した。反応剤による化学吸着法と吸着剤による物理吸着法を組み合わせた H<sub>2</sub>S の除去方法により、10 ppb 以下まで H<sub>2</sub>S 濃度を低減することができた。また、蒸留法により、GeH<sub>4</sub>濃度 1 ppb 以下を満足する精製 AsH<sub>3</sub>を高収率で得ることが可能になった。さらに本技術により精製した高品位 AsH<sub>3</sub>は、電気的、光学的に十分良好なデバイス特性を有する HEMT 構造の成膜が可能になることを実証した。