

技術紹介

特殊材料ガス中の金属不純物評価用サンプリングシステム

Sampling System for Metal Impurities Evaluation in the Specialty Gases

東海林 征*

TOKAIRIN Susumu

1. はじめに

特殊材料ガス中の不純物は、半導体デバイス性能と生産歩留まりなどに影響を与えるため、ppbレベルでの混入をも避ける必要があり、中でも金属不純物はデバイスの特性を変えてしまうため、より厳しいレベルでの管理が求められている。

近年ユーザーより、納入した原料ガスだけではなく、実際の製造ラインにおける特殊材料ガス中金属不純物評価を求められることが多いが、これまで特殊材料ガスの場合、ユーザーサイトでの試料サンプリングは保安面、技術面での問題で対応が困難であった。今回、ユーザーサイトで安全かつ高精度に特殊材料ガス中金属サンプリングが可能なシステムを確立したので紹介する。

2. 金属捕集方法の最適化

金属不純物を捕集する従来の方法として、酸溶液にガスを通気させ金属を溶解させるソルベーション法と、加水分解性の高いガスを純水に吹付けて吸収させるハイドロリシス法の二種類がある。両サンプリング法はパーフルオロアルコキシアルカン(PFA)製容器にいれた液体に試料を通気あるいは吸収させるため、設備の輸送や、操作などに細心の注意を払う必要があるという難点がある。

今回、上記難点を解決するため、ポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルターをステンレス製ホルダーに組み込んだユニットに、ガス中金属不純物としてのパーティクルを捕集するフィルター法を検討した。評価方法は同一の対象ガスを従来法にてサンプリングしたものと、PFA 容器前段にフィルターを設置しサンプリングしたものとを比較することで行った。

図 1 に当該検証のサンプリングフローを、図 2,3 に検証結果を示す。

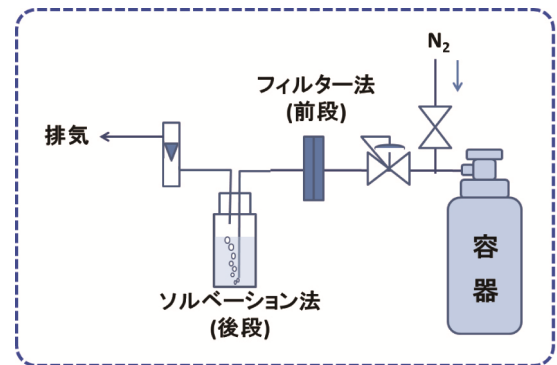


図 1. サンプリングフロー(ソルベーション法)

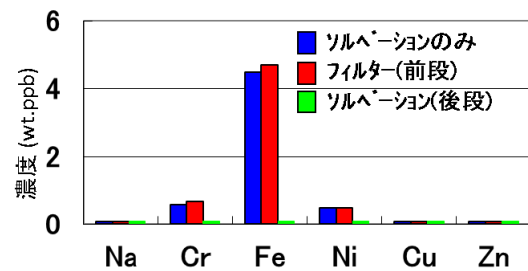


図 2. ソルベーション法での結果 (評価ガス：Si₂H₆)

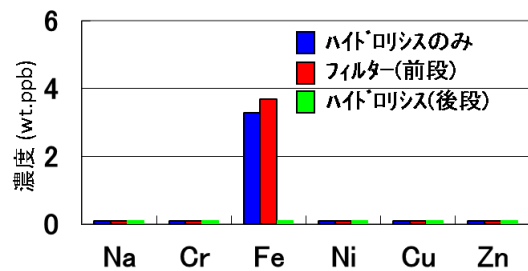


図 3. ハイドロリシス法での結果 (評価ガス：HCl)

図 2,3 より前段のフィルター法にて金属が検出されており、後段の既存法では検出されていないことがわかる。これは前段のフィルター法によってほぼ全ての金

属不純物が捕獲されていることを意味し、本方法の信頼性が高いことが判る。また、ステンレス製のホルダーを

* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 分析開発課

属不純物が捕獲されていることを意味し、本方法の信頼性が高いことが判る。また、ステンレス製のホルダーを用いることにより、既存のサンプリング法と比べ気密性が向上し、かつ保安面でも強化されたサンプリングが可能となる。本方法で捕集不可能なガス状金属(モノシラン等の金属水素化物)は、従来の手法と組み合わせることによって捕集できる。

3. 現地サンプリングシステムの検討

ユーザーサイトへ持ち込むサンプリングシステムを構成する部材を選定するうえで、以下の3点を検討し、その結果を反映させバルブモジュールを作製した。

- ・バルブの小型化(省スペース化)
- ・サンプリング作業初期で発生する金属バックグラウンド(金属パーティクル)の低減
- ・バルブ自体から発生する金属パーティクルの低減

本モジュールの金属バックグラウンドは以下のように評価した。

- ① パーティクル評価ライン(図4)に本モジュールを組み込む。
- ② 金属パーティクル測定前に、ライン内圧力を Ar にて上げ(10.0MPa)ついで内圧を放出する回分バージ(20回)を実施。
- ③ 低压 N₂(0.4 MPa, 総量 1100ml / min)を流しながらパーティクル測定を実施。

測定結果を図5に示す。

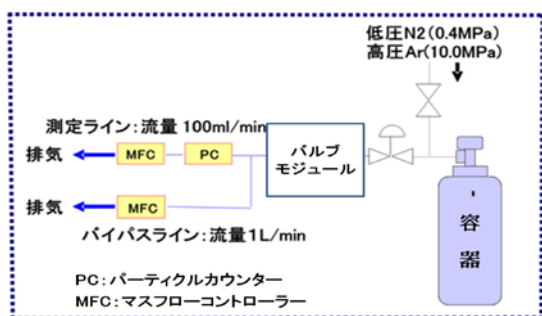


図4. パーティクル評価系統図

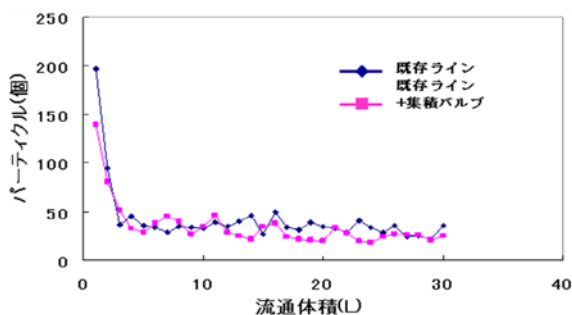


図5. パーティクル発生量確認データ

図5より既存ラインに本モジュールを取り付けた場合でも、パーティクル発生量に変化が無いことがわかる。これは本モジュールを用いても、金属パーティクルがほとんど発生しないことを意味する。よって、本モジュールをシステムに使用することにより、金属バックグラウンドを極力抑えたサンプリングが可能となる。

4. 分析前処理法の検討

フィルター法では、分析計に試料溶液を導入する前処理として、加熱した酸溶液に捕集した金属パーティクルを溶解させる工程がある。その中には、酸に難溶で一部が溶け残り、正確に測定できない金属成分が存在する可能性もある。

そこで、不動態の酸化皮膜を形成し、酸・アルカリに難溶性を示すステンレスと酸化アルミニウムをサンプルとして条件検討を行った。その結果を表1に示す。

表1. 酸溶液中での金属溶解の可否

液性	1%HCl	2%HCl	5%HCl	10%HCl	20%HCl
ステンレス	○	○	○	○	○
酸化アルミニウム	×	×	○	○	○
液性	2%HNO ₃	5%HNO ₃	10%HNO ₃	20%HNO ₃	35%HNO ₃
ステンレス	×	×	×	×	×
酸化アルミニウム	×	×	×	×	×

○:溶解 ×:溶け残り有

5%以上の濃度の塩酸であれば、金属が溶解することを確認した。これは、難溶性を示す金属パーティクルには、ある程度高濃度の酸溶液を用いれば溶解できることを示している。本検証では、5%以上の塩酸を使用することにより、難溶性を示す酸化金属のパーティクルも溶解できることを確認した。

5. 金属捕集部小型化の検討

一般的に金属不純物測定時の感度は分析計の性能によるものが多いが、この他にも通気させたガス量に比例し、パーティクルを酸に溶解させる際の溶液体積に反比例する。ガス量については、サンプリング量を増やせば問題ないが、ユーザーサイトの除害設備に負荷をかけることに繋がるため、単純に増やすことは望ましくない。一方、溶液体積については、金属の溶解条件を最適化させることで溶解させる液量を減らすことができる。このため濃縮効果を高めることができ、感度向上が見込める。

そこで、捕集部を小型化させることにより溶解に用いる液量を減らし、高感度に分析できる方法を検討した。図6,7に評価の検討品の外観を示す。

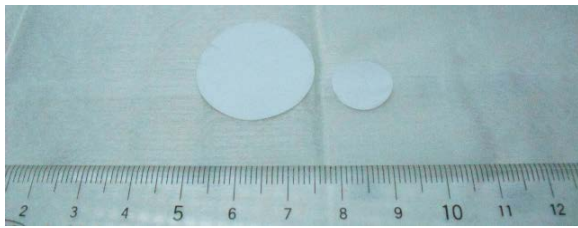


図 6. メンブレンフィルター
(左：既存品(φ25) 右：検討品(φ13))



図 7. フィルターホルダー(組立)
(左：既存品 右：検討品)

小型化した本ホルダーを用い、使用する酸溶液量を 1/10 として条件検討を行った。図 8 に Si_2H_6 を用いてのガス中金属捕集量のカロスチェックデータを示す。

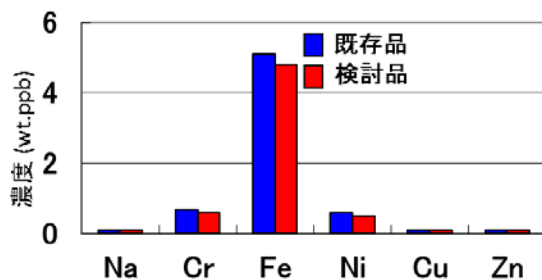


図 8. 小型化検討時のクロスチェックデータ

溶解条件最適化により、既存の条件と大差ない結果が得られた。

本検討結果を従来方法に適用した場合、フィルター法での感度を現状の 10 倍に向上させることができる。また、本ホルダーとバルブモジュールと組み合わせることで従来法より 1/3 のスペースに設置でき、高精度なガス中金属不純物評価が可能となる(図 9)。

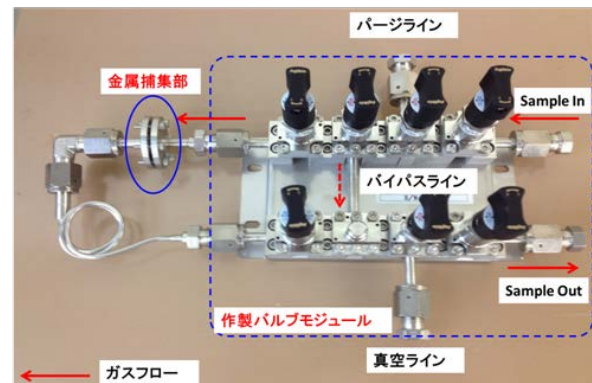


図9. 本サンプリングシステム外観

6. まとめ

特殊材料ガス中の現地金属サンプリングシステムを検討し、保安面やその分析前処理方法を含め、金属バックグラウンドを極力低減した超高感度分析法を確立した。

今後は本方法をユーザーサイトの受託分析に水平展開し、当社の金属分析の高感度化を図っていく。