

ヒドラジン類選択除害剤の開発

Development of Hydrazine Derivative Selection Adsorbent

宮澤 和浩* 小林 芳彦*
 MIYAZAWA Kazuhiro KOBAYASHI Yoshihiko

1. はじめに

GaN-MOCVDにおける成膜温度は700℃以上と非常に高温である。このため成膜温度の低温化の方法として、アンモニア(NH₃)に分解性の高いヒドラジン類やアミン類を添加する試みがある。しかし、ヒドラジン類は危険性が高いため、使用に際してはその排ガスを安全に処理することが求められている。

現在のGaN-MOCVD用の除害システムとしては、除害剤を用いた乾式による有機金属(MO)除去と触媒式によるNH₃除去の組み合わせが一般的である。

しかしながら、ヒドラジン類は当社のMO除去用の除害剤と反応をおこすため、MOに対する除去能力を大きく低下させてしまう。一方、アミン類は、MO除去用の除害剤に対しては不活性で、除害剤を通り抜けてNH₃と一緒に触媒によって除去されるが、成膜時に副生成物としてヒドラジン類を発生するため、MO除去用の除害剤と反応を起こす等の問題があった。このため、共存するNH₃、MO、アミン類と反応せずにヒドラジン類のみと反応する選択性に優れた除害剤が求められていた。

2. 除害剤の選定

ヒドラジン類の酸塩基反応はNH₃と類似するため、反応だけでは選択性を得ることが難しい。そこで細孔径が均一かつ大きい物質を使用することでヒドラジン類の処理量を向上させようと考え、γ-アルミナ系化合物とリン酸アルミニウム系化合物を除害剤として選択した。

また、表1に金属酸化物の各反応における活性序列を紹介された例を示す。ヒドラジン類の酸化反応はNH₃の酸化反応が参考となるが、酸化銅はMOと反応することが知られている。そのため酸化銅よりも活性の低い、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタンを除害剤の候補とした。

一方、除害剤として実用的に使用できる価格を考慮すると、原材料が高価な酸化ニッケルや酸化チタンの利用は難しく、酸化鉄、酸化亜鉛が除害剤として適性が高いと考えた。

表1 金属酸化物の活性序列¹⁾

反応	活性序列
酸素の同位元素交換	Co ₃ O ₄ > MnO ₂ > NiO ≧ CuO > Fe ₂ O ₃ > ZnO > Cr ₂ O ₃ > V ₂ O ₅ > TiO ₂
水素の酸化	Co ₃ O ₄ > CuO > MnO ₂ > NiO > Fe ₂ O ₃ > ZnO > Cr ₂ O ₃ > V ₂ O ₅ > TiO ₂
一酸化炭素の酸化	MnO ₂ > Co ₃ O ₄ > NiO > CuO > ZnO > TiO ₂ > Fe ₂ O ₃ > V ₂ O ₅ = Cr ₂ O ₃
メタンの完全酸化	Co ₃ O ₄ > MnO ₂ > Pt > NiO > CuO > Cr ₂ O ₃ > Fe ₂ O ₃ > ZnO
アンモニアの酸化	Co ₃ O ₄ > MnO ₂ > Cr ₂ O ₃ > CuO > NiO > Fe ₂ O ₃ > ZnO > TiO ₂

3. 除害試験方法及び結果

3.1 除害試験の概要

図1に実験系統図を示す。NH₃は容器の気相より直接供給した。液体材料であるジメチルヒドラジン(DMHy)、ジエチルアミン(DEA)及びトリメチルガリウム(TMg)は、容器を一定温度に保った恒温槽に入れ、窒素(N₂)によるバブリングで供給した。これらのガスをN₂希釈により所望の濃度、空塔速度に制御し、各除害剤を200mmの高さに充填した金属製

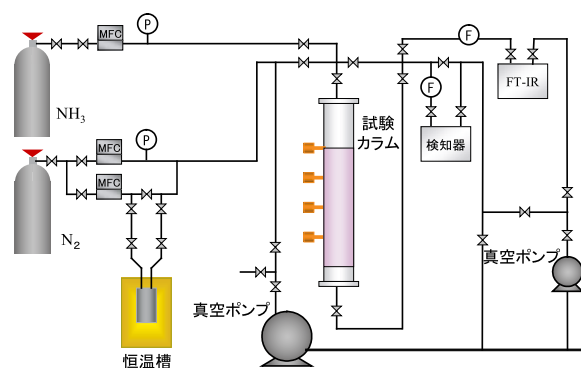


図1 実験系統図

* 電子機材事業本部事業戦略推進部先端技術開発部

の試験カラムに供給した。試験カラム出口で対象ガスの許容濃度が測定機器により検出されるまでの積算時間を対象ガスの処理量とした。ただし、TMGは許容濃度の設定がなく自然発火性物質であるため、発生する粉じんの許容濃度から算出した値を使用した。本試験の許容濃度の検知には、NH₃は濃淡電池方式の検知器（バイオニクス機器製TG-2400）を、他の対象ガスはフーリエ変換赤外分光方式の分析装置（堀場製作所製FT-730G）をそれぞれ使用した。

本試験において選定した除害剤は、酸塩基反応を利用する活性アルミナ系、リン酸アルミニウム系と酸化反応を利用する酸化鉄系、酸化亜鉛系、酸化銅-酸化亜鉛系の合計5種類を選択した。

3.2 単独ガス試験

3.2.1 単独ガス試験方法

NH₃とDMHyそれぞれに対して単独ガスにおける除害剤の処理能力を調査するために、ガスの濃度を1%に希釈し、空塔速度1cm/sで試験カラムに供給し処理量を測定した。

3.2.2 単独ガス試験結果

図2に単独ガス試験の結果を示す。測定した5種類の除害剤のうち、酸化鉄系、酸化亜鉛系のみDMHyの処理量がNH₃の処理量を上回ったため、上記2種を候補剤とした。

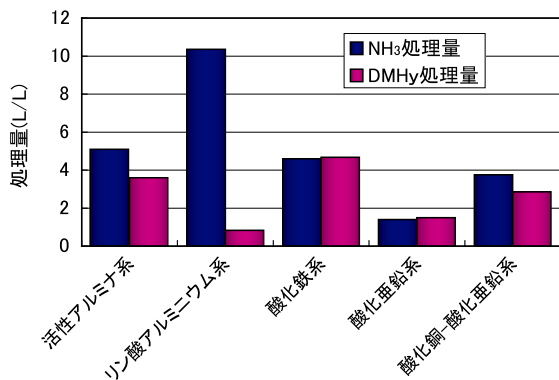


図2 単独ガス試験結果

3.3 NH₃共存下での影響

3.3.1 NH₃共存試験方法

NH₃共存下での除害能力への影響を調査した。先ず除害剤の前処理として、NH₃をN₂で10%に希釈したガスを空塔速度1cm/sで試験カラムに供給し、NH₃との反応がなくなるまで除害剤を完全に破過させた。このNH₃供給条件にDMHyを濃度1%となるように

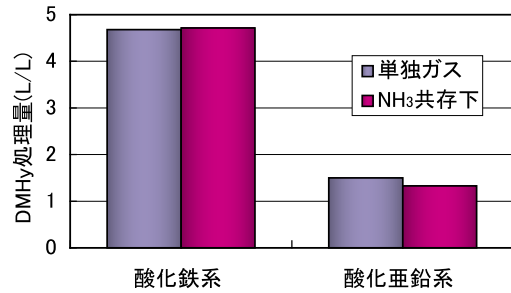


図3 単独・NH₃共存下による処理量の比較

添加し、NH₃共存下でのDMHyの処理量を測定した。

3.3.2 NH₃共存下での試験結果

図3にNH₃共存試験の結果を示す。酸化鉄系、酸化亜鉛系ともにDMHy単独ガスやNH₃共存下でも処理量に差が見られないため、処理量の大きい酸化鉄系を最適な除害剤として選定した。

3.4 共存ガスの処理量

3.4.1 共存ガス試験方法

選定した酸化鉄系除害剤とアミン類(DEA)、MO(TMG)の共存ガスとの反応性を調査するため、それらガスをN₂で濃度1%に希釈し、空塔速度1cm/sの条件で試験カラムに供給し処理量を測定した。

3.4.2 共存ガス試験結果

酸化鉄系除害剤はTMG、DEAに対して処理量が非常に少なく反応性は認められなかった。この結果から共存ガスによる影響がなく、ヒドラジン類のみを選択的に除害可能であることを確認した。

4. まとめ

GaN-MOCVDの成膜温度を下げる目的でヒドラジン類、アミン類を添加した場合に、現状の除害システムにおいて、MO除害剤の除去能力を大きく低下させてしまう問題があった。新たに開発した除害剤はNH₃、ヒドラジン類、アミン類、MOが共存する系においてヒドラジン類のみを選択的に除去できる。よって、この除害剤をMO除害剤の前段に導入することで、ヒドラジン類やアミン類を添加するGaN-MOCVDのプロセスに対して安全かつより処理能力の大きな除害システムを提案することが可能となった。

参考文献

- 1) 服部研太郎. “金属および金属酸化物の構造と触媒作用”. 触媒物性論. 多羅間公雄編. 地人書館, 1966, p164, 触媒工学講座, 2.