

## 技術報告

## 硫化カルボニル検知法の開発

## Development of the Detection System for Carbonyl Sulfide

三木 雄輔\*      広瀬 泰夫\*      大平 慎一\*\*      戸田 敬\*\*  
 MIKI Yusuke      HIROSE Yasuo      OHIRA Shin-ichi      TODA Kei

硫化カルボニル (COS) は半導体製造におけるドライエッチングガスとして注目を集めており、使用量が増加している。その一方で 2011 年に許容濃度 (5ppm) が新規設定され、リアルタイムの高感度検知技術が望まれている。

そこで当社では、国立大学法人熊本大学と共同研究にて高感度 COS 検知システムを検討し、吸着・変換・検知手法の組み合わせにより、ガス中の COS を選択的に H<sub>2</sub>S へ変換させ検知する技術を確認した。本技術により既存の検知器等と組み合わせ、COS 検知濃度 5ppm を達成した。

Carbonyl sulfide (COS) has attracted attention as a dry etching gas in a semiconductor manufacturing, usage being increasing. On the other hand, Threshold Limit Value (TLV) was newly set at 5 ppm in 2011. Thus high-sensitivity detection monitor for COS is being desired.

We have considered the high-sensitivity COS detection system in collaboration with the National University Corporation Kumamoto University.

By combining adsorption-transform-detection methods, we have achieved the technique which converts COS in the sample gas to hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) selectively. Using this technique in combination with the existing detector for H<sub>2</sub>S, we got able to detect COS at a high sensitivity (5ppm).

## 1. はじめに

硫化カルボニル (COS) は、半導体多層レジスト工程における有機系ハードマスクの異方性ドライエッチングガスとして注目を集めている<sup>1)</sup>。COS 使用量は米国や台湾を中心に年々増加しており、2016 年に半導体製造数社で数トン規模の販売量増加が見込まれている。

COS は需要が急増している一方で、2011 年に米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) にて許容濃度 (TVL-TWA) が 5ppm に新規設定された<sup>2)</sup>。半導体製造ラインにおける作業安全上の観点からも、リアルタイムでのモニタリングが望まれているが、COS は化学的に不活性で高感度検知が困難であるため、新規設定された TLV 値を検知する技術が望まれている。

そこで当社では COS 検知システムの開発に着手し、国立大学法人熊本大学と共同開発により、硫化水素

(H<sub>2</sub>S) に変換し、現在上市されている H<sub>2</sub>S 検知器と組み合わせ、COS を TLV である 5ppm を検知可能な技術を確認した。

本報告では COS を高感度検知するためのシステム構成と、その要素技術に関する各種評価、アセンブリ後の特性評価結果について報告する。

## 2. 実験及び考察

## 2.1 COS 変換・検知手段と技術構成

COS は二重結合を持つ強固な構造をとり化学的に不活性であるため、高感度に直接検知することが困難である。そのため COS を化学的に活性な他成分に変換し、変換後の成分を検知する手法を検討した。

COS の変換手法には電圧印加による酸化<sup>3)</sup>、触媒処理による加水分解<sup>4)</sup>などがある。

酸化による変換手法では、反応により二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) が生成するが、電圧印加または紫外線照射が必要となるためラインが複雑化する。そこで単純な装置構成とするために加水分解反応をメインに検討を行っ

\* 開発・エンジニアリング本部 つくば研究所 化学合成技術部 分析開発課

\*\* 熊本大学 大学院自然科学研究科

た。

加水分解反応により生成する H<sub>2</sub>S は、高感度で安価な検知器が各メーカーより上市されている。COS から H<sub>2</sub>S への変換が高効率でなされれば、市販の H<sub>2</sub>S 検知器を用いて H<sub>2</sub>S 換算にて COS をモニタリング可能となる。また低濃度測定用途であれば、同条件で蛍光検出法<sup>5)</sup>を用い、高感度測定することが可能である。

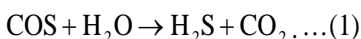
以上より、本開発では COS を加水分解反応により H<sub>2</sub>S に変換し、市販検知器で検知する機構を検討した。

本機構での要素技術と検討内容は以下の4点である。

- a) 触媒による加水分解反応  
触媒量、触媒温度及びガス流量の最適化
- b) 吸着剤による前処理  
COS を吸着せず、干渉ガスを吸着除去可能な吸着剤の探索
- c) 試料ガスへの水分添加法  
触媒反応に必要な微量水分添加機構の探索
- d) H<sub>2</sub>S 変換後の検出  
組み合わせる市販検知器の評価

2.2 COS の加水分解反応

COS を H<sub>2</sub>S に変換する際には一般的に下記(1)の反応が用いられる。この反応は 100℃以上の加熱により進行する反応であるが、γ-アルミナ（酸化アルミニウム）触媒により加熱温度を低下させることが可能であることが知られている<sup>6)</sup>。



触媒を用いた加水分解反応では、触媒反応条件の最適化が発生する H<sub>2</sub>S の発生量増加のために重要となる。

そこで本反応による加水分解効率を高め、H<sub>2</sub>S 発生量を増やすための触媒反応条件の最適化を検討した。

検討は以下の流路（Fig.1）にて実施した。

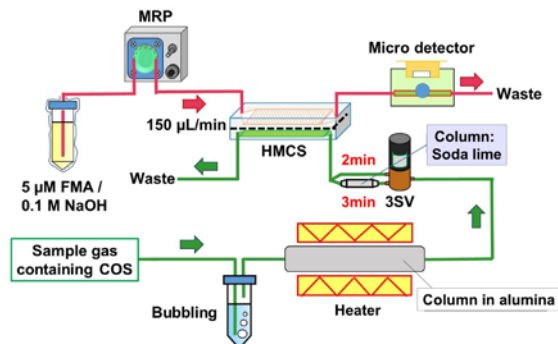


Fig.1 Gas flow of Analysis

加水分解にはアルミナ触媒（日産ガードラー触媒株

製）を用い、触媒反応条件は Air ベース COS にて検討した。また変換後の H<sub>2</sub>S 測定にはフルオレセイン酢酸水銀（FMA）による蛍光測定法を用いた。蛍光測定法は、マイクロチャンネルと蛍光検出を組み合わせた高感度分析法で、本法により H<sub>2</sub>S を 0.1ppb の感度で計測することが可能である<sup>5)</sup>。

触媒の評価を実施するにあたり、(2)式を用いて COS から H<sub>2</sub>S への変換効率を算出し、反応条件としてアルミナ触媒量、触媒温度、試料ガス流量の最適条件を検討した。

$$\text{変換効率(\%)} = \frac{\text{検出したH}_2\text{S濃度(ppb)}}{\text{導入したCOS濃度(ppb)}} \times 100 \dots (2)$$

2.2.1 アルミナ触媒量の最適化

径 1/2 インチ、長さ 150mm の触媒筒の充填量を変化させて評価した（Fig.2）。触媒量が一定量以上となると変換効率が飽和する傾向がみられ、同触媒筒での充填量は 6g 以上が必要であると考えられる。

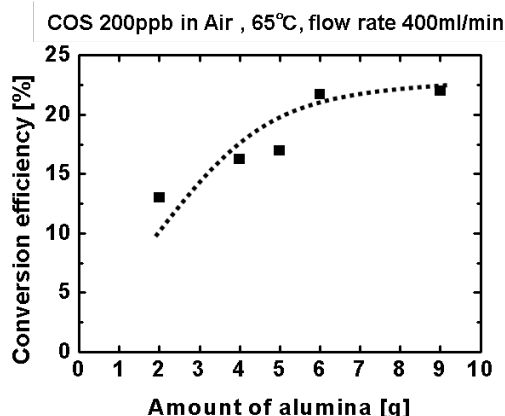


Fig.2 Evaluation of the amount of alumina

2.2.2 触媒温度の最適化

30~140℃の範囲で評価を行い、Fig.3 の結果を得た。ベースガスとして N<sub>2</sub> 及び Air にて実施し、それぞれ 80℃、60℃で変換効率の極大点が見られたため、これらの温度が最適温度と考えられる。

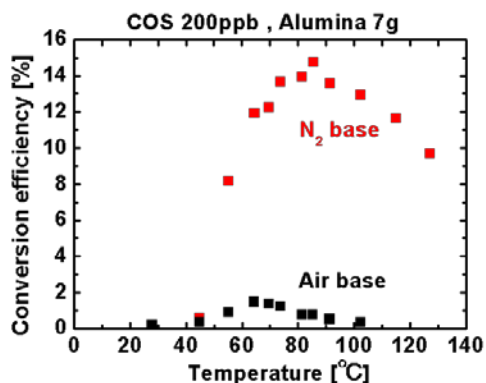


Fig.3 Evaluation of alumina temperature

### 2.2.3 ガス流量の最適化

触媒量と触媒温度を固定した条件で、流量を変化（200~1000ml/min）させて同一濃度の検出強度を比較することで評価し、Fig.4 の結果を得た。

大流量になると検出強度に差が見られなくなることから、最適な試料ガス量は 900ml/min 以下となる。

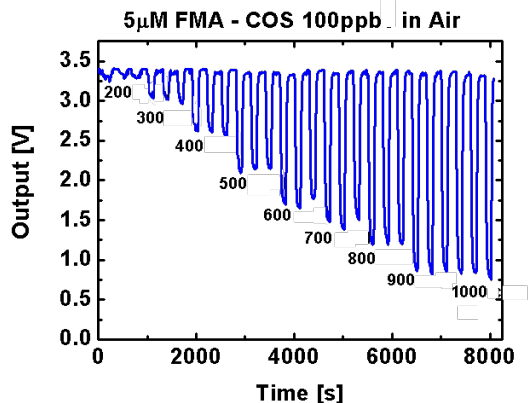


Fig.4 Evaluation of sample gas flow rate

### 2.2.4 最適条件下での COS 変換

諸条件の最適化により、触媒条件は Air ベースの場合、アルミナ触媒量 6g、触媒温度は 60℃、試料ガス流量は 900ml/min となる。この際、80℃において極大点が見られ、一定温度以上となると変換効率が下がる傾向が見られた (Fig.3)。

これは、触媒温度が高温になると COS から変換された H<sub>2</sub>S が更に分解することにより、他の成分に分解されてしまう性質がある<sup>6)</sup>ことに起因していると推察される。

最適化条件を定め、改めて応答直線性を引きなおし、評価データを得た。COS 濃度により蛍光強度をプロットした結果が Fig.5 となり、相関係数 R<sup>2</sup> が 0.99 と良好な直線関係が得られた。

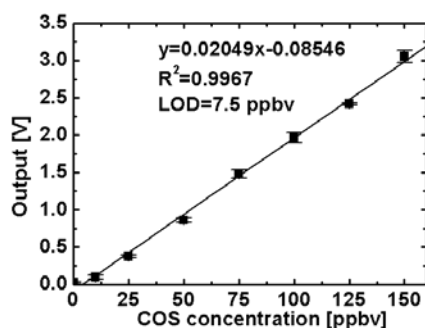


Fig.5 Linearity of COS conversion

## 2.3 吸着剤を用いた精製処理

アルミナ触媒による加水分解反応では、メチルメルカ

ブタン (CH<sub>3</sub>SH) や二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) などの硫黄化合物の干渉が懸念され、COS と同伴して試料ガス中に混入した場合、COS 検知が困難となる。

よって COS のみを選択的に加水分解するために、他の硫黄化合物を除去し COS 濃度に影響を与えない前処理技術として吸着剤の評価を行った (Fig.6)。

その結果、ゼオライト系吸着剤にて COS 以外の硫黄化合物 (SO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SH, H<sub>2</sub>S, DMS, DMDS) を 5ppb 未満の濃度まで除去できることを確認し、前処理吸着剤として最適であることを確認した (Fig.7)。

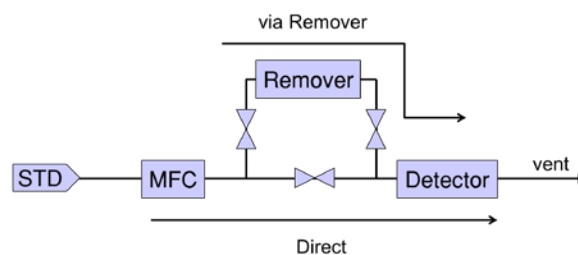


Fig.6 Gas Flow for remover evaluation

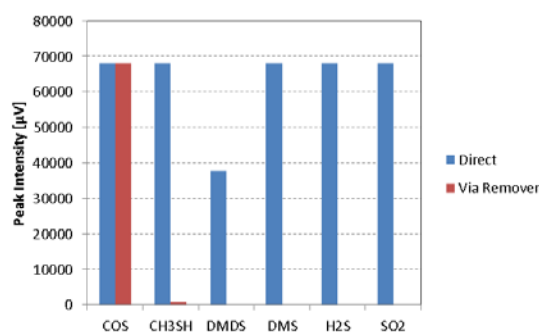


Fig.7 Result of remover evaluation

## 2.4 水分添加量の検討

本機構では水分添加をバブリングにて実施しているが、バブリングにて水分添加を実施した場合、液体の補充など管理が煩雑になる。そこで、今回低濃度に用途を限定し、PTFE チューブによる外気からの水分添加を試みた。

水分透過用の試験として、径 6mm、長さ 2m の PTFE チューブに精製 N<sub>2</sub> を 100ml/min で流通させ、後段に微量水分計 (Meeco 社製 M-i) にて水分濃度を測定した。

バイパスラインとの切替により、添加と非添加とを切替え評価した結果、透過により水分添加がなされ、加水分解に十分な水分量を添加可能であることが確認された (Fig.8)。

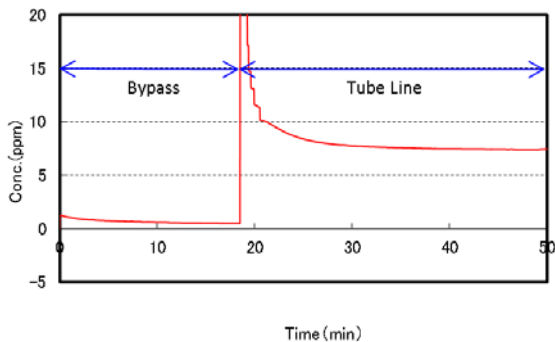


Fig.8 The effect of moisture addition

2.5 システム評価

本検討で実施した要素技術をアセンブリしたシステムと市販検知器とで評価実施した。

評価には H<sub>2</sub>S 用検知器（理研計器(株)製,SC-8000,検知下限 0.1ppm）を用いた。評価流路図を Fig.9 に示す。本流路ではバイパスラインとの切り替えにより,COS を含む試料ガスそのものと,“吸着⇒水分添加⇒加水分解”を直列に接続したラインとを切り替えることで,評価が可能である。

その結果,COS を変換効率約 60%にて H<sub>2</sub>S に変換することができ,市販の検知器で検知可能であることを確認した。

また 2.2 項の低濃度域で算出された変換効率よりも大幅な変換効率向上が見られており,今回の実験では COS 濃度が高いことを考えると,低濃度域と高濃度域で変換効率が大幅に異なり,高濃度ではアルミナ触媒表面での反応サイトが増加し,変換効率が向上していると推測できる。

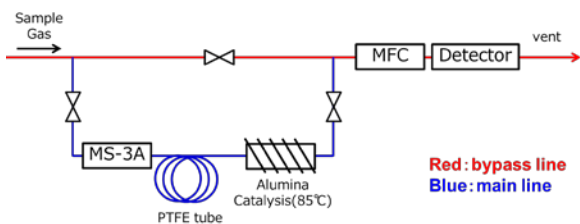


Fig.9 Gas flow of detection system of COS

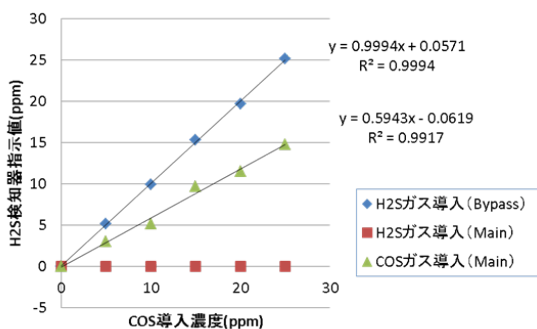


Fig.10 Plots of COS detector reading

3. まとめ

COS リアルタイム高感度検知技術の開発を目的に,熊本大学と共同研究にてシステムを検討し,前処理技術として,アルミナ触媒を用いた加水分解法,ゼオライト系吸着剤を用いた前処理精製法,PTFE チューブによる水分添加等を組み合わせることにより,多成分系中の COS を選択的に H<sub>2</sub>S へ変換する前処理技術を確立した。

開発した前処理技術と既存の H<sub>2</sub>S 検知器を組み合わせ,H<sub>2</sub>S として検知することで COS 検知濃度 5ppm を達成し,許容濃度を検知可能な COS 検知システムを構築した。

謝辞

COS 変換触媒の検討及び評価をしていただいた熊本大学院・自然科学研究科戸田教授,大平准教授,並びに両先生の研究室に所属する学生の皆様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大陽日酸技報 No.29 (2010)
- 2) <http://www.acgih.org/>
- 3) 大陽日酸技報 No.32 (2013)
- 4) John West, B. Peter Williams, Nicola Young, Colin Rhodes, Graham J. Hutchings, Catalysis Letters, Vol.74, 111-114 (2011)
- 5) S. Ohira, K. Toda, Lab Chip, 5, 1374 (2005).
- 6) T. L. Slager, C. H. Amberg, Canadian Journal of Chemistry, 50(21), 3416-3423 (1972)