

## クロロシラン系原料分解における水素ラジカル発生源の検討

## Investigation of hydrogen radical source on decomposition of chlorosilane source materials

物材機構<sup>1</sup>, 法政大<sup>2</sup>, 東大新領域<sup>3</sup>○久保田 誠<sup>1,2</sup>, 池田 直樹<sup>1,2</sup>, 鯉沼 秀臣<sup>3</sup>, 石垣 隆正<sup>2</sup>, 角谷 正友<sup>1</sup>NIMS<sup>1</sup>, Hosei Univ.<sup>2</sup>, Tokyo Univ.<sup>3</sup>,○M. Kubota<sup>1,2</sup>, N. Ikeda<sup>1,2</sup>, H. Koinuma<sup>3</sup>, T. Ishigaki<sup>2</sup>, M. Sumiya<sup>1</sup>

E-mail: KUBOTA.Makoto@nims.go.jp

## 1. はじめに

高純度 Si は  $\text{SiHCl}_3$  と  $\text{H}_2$  ガスとの還元反応 (シーメンス法) から生成されるが、 $\text{SiCl}_4$  が優先的に生成しやすいために低い Si 収率が問題の 1 つである。収率向上のために我々は  $\text{H}_2$  の代わりに水素ラジカルを用いることを提案し、パルス熱プラズマから発生する水素ラジカルを用いて、シーメンス法における副生成物  $\text{SiCl}_4$  からでも Si が生成できることを示してきた<sup>[1]</sup>。質量分析による反応ガスの解析からも水素ラジカルによって  $\text{SiCl}_4$  の分解が促進されることを報告してきた<sup>[2]</sup>。今回、我々はプラズマの代わりに、熱フィラメントを発生源とする水素ラジカルによるクロロシラン系原料分解反応の解析を目的として反応中のガスの質量分析を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

プラズマ CVD 装置内に、ステンレスとアルミナから成る 20cm 角のフレームを作製し、純タングステン線、25wt% レニウム添加タングステン線 ( $l=1\text{m}$ ,  $\phi=0.5\text{mm}$ ) を W 字状に巻きつけて固定したフィラメントを設置した。反応室内に  $\text{H}_2$  または Ar ガスを原料キャリアガス: 30sccm, 追加流入ガス: 30sccm, 圧力: 66.5 Pa の条件で、フィラメントに交流電流を導入し加熱した ( $\sim 1600^\circ\text{C}$  まで)。反応時はキャリアガスを用いて  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  を導入した。差動排気型四重極型質量分析計 (MKS 社製 e-Vision+) を用いて反応中の気体の質量分析を行った。同時にフィラメントの表面温度は携帯型放射温度計 (CHINO 社製 IR-HQH 型) を用いて計測した。

## 3. 結果と考察

クロロシラン系原料を  $\text{H}_2$  ガス Ar ガスで導入しながらフィラメントを加熱し、マススペクトルを測定した。図 1 に分解により生成した HCl ピーク ( $m/z=36$ ) と原料である  $\text{SiCl}_4$  ピーク ( $m/z=170$ ) の信号強度のフィラメント温度依存性を示す。原料残留量を示す  $\text{SiCl}_4$  ピーク、反応生成物を示す HCl ピークは共に Ar を流入した場合ではどの条件でもほぼ変化が見られなかった。一方、 $\text{H}_2$  ガスを導入した場合には  $\text{SiCl}_4$  は温度増加に伴い減少、HCl は増加していることが分かった。 $\text{SiHCl}_3$  では水素ラジカルの有無にかかわらず高温により分解されることを確認している。以上のことからシーメンス法において副生成物である  $\text{SiCl}_4$  の分解において水素ラジカルの効果が示唆された。

フィラメント材料による違いを比較する

と、純タングステンでは、HCl 強度が最大 3.0 倍に増加し、対してレニウムタングステンでは同様の温度領域で 3.7 倍、確認することが出来たさらに高い温度領域で 4.6 倍の増加を確認することが出来た。さらに純タングステンに比べ機械的特性に優れたレニウムタングステンを用いることでフィラメントの長寿命化が見込まれる。

同一装置でグロープラズマ (13.3Pa, 90W) を用いた場合、 $\text{H}_2$  ガスを導入した場合には、HCl 強度の増加は 3.2 倍だった (図 2)。これにより非平衡プラズマが発生しにくい高い圧力条件で熱フィラメント法を用いることで  $\text{SiCl}_4$  原料ガスの分解がより促進されていると考えられる。また強度の増減の傾向からフィラメントのさらなる加熱により分解がさらに進行することが示唆された。

本研究の一部は JST-JICA の支援を受けて行われた。

[1] M. Sumiya, 11<sup>th</sup> APCPST and 25<sup>th</sup> SPSM, 2M-I21 (Oct. 3, 2012).

[2] M. Kubota et al., the 59<sup>th</sup> JSAP Spring Meeting 17a-A6-2 (2012).

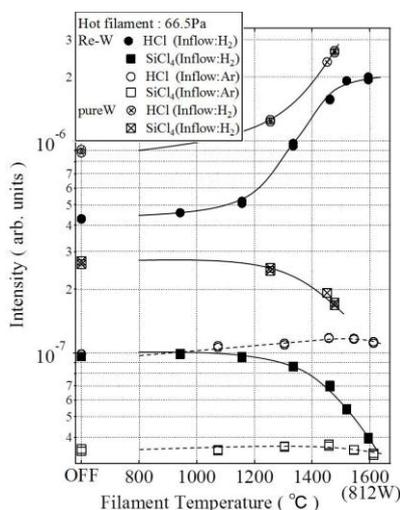


図 1  $\text{H}_2$ , Ar のキャリアガスで導入された  $\text{SiCl}_4$  と追加流入ガスの質量分析で得られた HCl ( $m/z=36$ ),  $\text{SiCl}_4$  ( $m/z=170$ ) 信号強度のフィラメント温度依存性。

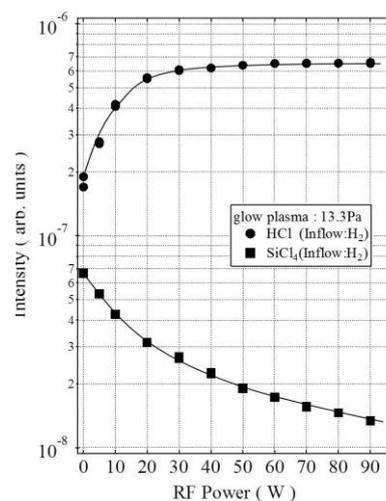


図 2  $\text{H}_2$  のキャリアガスで導入された  $\text{SiCl}_4$  と追加流入ガスの質量分析で得られた HCl ( $m/z=36$ ),  $\text{SiCl}_4$  ( $m/z=170$ ) 信号強度の RF 電力依存性。