高圧水素プラズマ化学輸送を用いた Si 精製プロセスにおける P 不純物除去手法の開発

Development of removal method of phosphorous impurity in Si purification process by high-pressure hydrogen plasma chemical transport

阪大院工　大参 宏昌，垣内 弘章，安武　潔

Osaka Univ., °Hiromasa Ohmi, Hiroaki Kakiuchi, and Kiyoshi Yasutake

E-mail: ohmi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1.はじめに

我々は、金属級 Si（Metallurgical grade Si: MG-Si）などの廉価・低純度 Si から高純度結晶 Si 膜をオンサイト形成する手法として、リモート型大気圧プラズマ化学輸送法 (APECT 法) [1]を提案し、その開発を進めている。リモート型 APECT 法では、マイクロ波プラズマ中の原子状水素を利用した低純度 Si の水素化気化反応により SiH_4 を生成しながら、低純度 Si 中の金属不純物除去を行うが、低純度 Si 中には、ドーパントとなる B、P など、水素化により揮発性ガスを生成する不純物元素も含有されているため、これら元素の水素化揮発性分子の除去が必要である。これまで、低純度 Si 中の B 不純物除去法の開発を行い、SiH_4 の化学輸送経路に開発したジボラン熱分解式選択除去フィルタを導入し、その除去に成功してきた。今回は、P 不純物に着目し、プラズマ化学輸送プロセスにおける P 除去方法を検討したので報告する。

2.実験方法

今回検討した P 除去法として、二通りの概念に基づき検討を行った。一つは、ジボランフィルタの動作原理と同様、PH_3 のフィルタ媒質表面上での熱分解反応を利用する手法、一つは、PH_3 分子が SiH_4 分子と異なり永久双極子を持つことを利用した吸着反応を利用する手法である。熱分解方式では、コンパクトな体積で比表面積が大きくとれる多孔質 Ni をフィルタ媒質として用い、吸着式ではゼオライトを用いた。実験では、各温度におけるフィルタの破過特性を把握するため、MFC(mass flow controller)を用いて SiH_4 および PH_3 を各々10 sccm を上限として供給し、キャリアガスには H_2 を用いた。フィルタ温度を変化させ、各温度におけるガスの透過率をフィルタ下流部に設置したガス分析用赤外吸収分光装置(FT-IR)を用いて測定した。SiH_4 および PH_3 は、波数 2186 cm^{-1} 、2320 cm^{-1} にそれぞれ顕著な吸収ピークを有し、これらのピーク強度から透過率を評価した。また、ボンベから供給される、SiH_4 および PH_3 を使用し、フィルタ通過後の SiH_4／PH_3 混合ガスを用いて Si 膜を形成し、膜中 P 濃度を調べることで、低 PH_3 濃度領域におけるフィルタの P 除去能力についても検討した。

3.結果及び考察

図 1 は、フィルタ媒質としてゼオライト 5A を用い、キャリアガスとして H_2 を 1 slm、SiH_4（●）および PH_3 （▼）をそれぞれ 10 sccm で流した場合の吸着式ガスフィルタの透過特性の温度依存性を調べた結果である。図より SiH_4 はほぼ室温で透過しているのに対し、PH_3 は室温では検出器の検出下限以下であり、140 °C 程度になるまでその透過率は吸着の影響を受けている事が分かる。この特性からフィルタ温度を室温に維持することで、SiH_4 と PH_3 の混合気体から PH_3 を選択的に除去できることが期待できる。

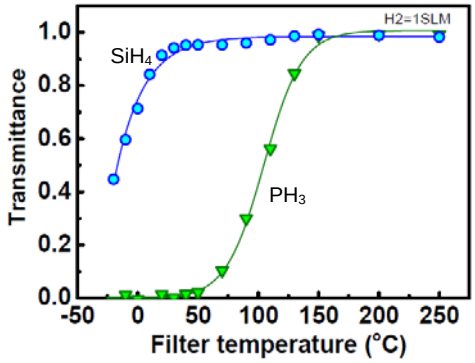

Fig.1 Temperature dependence of SiH_4/PH_3 transmission curves for the developed adsorption PH_3 filter

4.おわりに

本研究では、熱分解式、ならびに吸着式のホスフィン除去フィルタを検討した。その結果、吸着式フィルタが P 除去に適しているとの結論を得た。

参考文献

[1]H.Ohmi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 08JD01-1-6

© 2016年 応用物理学会