

博士論文

半導体材料分野における  
一フッ化塩素ガスの製造プロセスと  
エッチング反応性に関する研究

Production process and etching capability of  
chlorine fluoride gas for semiconductor materials

横浜国立大学大学院

工学府

高橋 至直

TAKAHASHI YOSHINAO

2020年9月

## 目次

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 第一章 序論.....                         | 1  |
| 1.1 インターハロゲン(ハロゲン間化合物) .....        | 1  |
| 1.1.1 ハロゲンフッ化物合成例 .....             | 4  |
| 1.1.2 ハロゲンフッ化物の物理的性質 .....          | 5  |
| 1.2 半導体とスケーリング則 .....               | 6  |
| 1.2.1 半導体材料とトランジスタ構造 .....          | 6  |
| (1)半導体の定義とシリコンの性質 .....             | 6  |
| (2)トランジスタ .....                     | 7  |
| (3)トランジスタ構成材料 .....                 | 9  |
| 1.2.2 ムーアの法則とスケーリング則.....           | 12 |
| (1)ムーアの法則と微細化.....                  | 12 |
| (2)スケーリング則.....                     | 13 |
| 1.3 半導体マイクロデバイス製造プロセス .....         | 14 |
| 1.4 パワー半導体材料 .....                  | 16 |
| 1.5 半導体製造プロセスにおいて考慮すべき物質の種類と活用..... | 16 |
| 1.5.1 エッチングプロセス.....                | 17 |
| 1.5.2 クリーニングプロセス.....               | 17 |

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.5.3 プラズマレスエッチングプロセス .....                                               | 19 |
| (1) インターハロゲン及びハロゲンガスの反応性 .....                                            | 19 |
| (2) 三フッ化塩素ガス(ClF <sub>3</sub> )の Si 系薄膜エッチング .....                        | 21 |
| (3) フッ素ガス(F <sub>2</sub> )の Si 系薄膜エッチング (Si, SiO <sub>2</sub> ) .....     | 23 |
| (4) 三フッ化塩素ガス(ClF <sub>3</sub> )、フッ素ガス(F <sub>2</sub> )によるクリーニングプロセス ..... | 24 |
| 1.5.4 プラズマエッチングプロセス .....                                                 | 31 |
| (1) Si 膜プラズマエッチング .....                                                   | 31 |
| (2) Si 系絶縁膜のプラズマエッチング .....                                               | 32 |
| (3) NF <sub>3</sub> プラズマクリーニング .....                                      | 33 |
| (4) プラズマダメージ .....                                                        | 33 |
| 1.5.5 原子層エッチング (Atomic Layer Etching: ALE) .....                          | 35 |
| 1.6 本研究の課題と目的 .....                                                       | 38 |
| 参考文献 .....                                                                | 42 |
| 第二章 一フッ化塩素ガスの製造、供給方法 .....                                                | 49 |
| 2.1 はじめに .....                                                            | 49 |
| 2.2 三フッ化塩素ガスと塩素ガスによる合成法 (ClF <sub>3</sub> 法) .....                        | 50 |
| 2.2.1 実験装置 .....                                                          | 50 |
| 2.2.2 フッ素パッシベーション .....                                                   | 54 |

|          |                                                                |     |
|----------|----------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.3    | ClF <sub>3</sub> 法による ClF 合成検討                                 | 56  |
| 2.2.3.1  | ClF <sub>3</sub> 法による ClF 合成の可能性検討(反応開始温度確認)                   | 56  |
| 2.2.3.2  | ClF <sub>3</sub> 熱分解①                                          | 60  |
| 2.2.3.3  | ClF <sub>3</sub> 熱分解②                                          | 61  |
| 2.2.3.4  | ClF <sub>3</sub> 法による ClF 合成検討①                                | 67  |
| 2.2.3.5  | ClF <sub>3</sub> 法による ClF 合成検討②(原料導入比率検討)                      | 71  |
| 2.2.3.6  | ClF <sub>3</sub> 法による ClF 合成検討③(高沸点成分捕集方法検討)                   | 73  |
| 2.2.3.7  | ClF <sub>3</sub> 法による ClF 合成検討④(HCl、CO <sub>2</sub> 低減方法検討)    | 75  |
| 2.2.3.8  | ClF <sub>3</sub> 法による ClF 合成検討⑤(高沸点成分低減方法検討)                   | 79  |
| 2.2.3.9  | 捕集した ClF 中に含まれる酸素(O <sub>2</sub> )、窒素(N <sub>2</sub> )成分分析方法検討 | 83  |
| 2.2.3.10 | ClF <sub>3</sub> 法による ClF 合成検討⑥(ClF ガス高純度化方法検討)                | 86  |
| 2.3      | フッ素ガスと塩素ガスによる合成法(F <sub>2</sub> 法)                             | 87  |
| 2.3.1    | F <sub>2</sub> 法による ClF 合成検討①                                  | 88  |
| 2.3.2    | F <sub>2</sub> 法による ClF 合成検討②(窒素無希釈における検討①)                    | 91  |
| 2.3.3    | F <sub>2</sub> 法による ClF 合成検討③(窒素無希釈における検討②)                    | 92  |
| 2.3.4    | F <sub>2</sub> 法による ClF 合成検討④(原料導入流量増加検討①)                     | 95  |
| 2.3.5    | F <sub>2</sub> 法による ClF 合成検討⑤(原料導入流量増加検討②)                     | 99  |
| 2.3.6    | F <sub>2</sub> 法による ClF 合成検討⑥(捕集量増加方法検討)                       | 101 |

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| 2.4 CIFの高純度化に対する考察.....                                     | 104 |
| 2.5 供給方法.....                                               | 107 |
| 2.6 まとめ.....                                                | 108 |
| 参考文献.....                                                   | 110 |
| 第三章 一フッ化塩素ガスによる SiO <sub>2</sub> 、SiN、poly-Si のエッチング特性..... | 111 |
| 3.1 はじめに.....                                               | 111 |
| 3.2 実験操作.....                                               | 111 |
| 3.2.1 エッチング装置.....                                          | 111 |
| 3.2.2 試料.....                                               | 113 |
| 3.2.3 分析装置.....                                             | 114 |
| 3.2.4 ガス.....                                               | 114 |
| 3.2.5 実験方法.....                                             | 115 |
| 3.3 結果と考察.....                                              | 117 |
| 3.3.1 エッチング速度.....                                          | 117 |
| 3.3.2 選択比.....                                              | 122 |
| 3.3.2.1 SiN / SiO <sub>2</sub> 比.....                       | 122 |
| 3.3.2.2 poly-Si / SiO <sub>2</sub> 比.....                   | 123 |
| 3.3.3 エッチング速度とガス濃度.....                                     | 125 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 3.3.4 エッチングの反応 .....                  | 129 |
| 3.3.4.1 SiO <sub>2</sub> .....        | 130 |
| 3.3.4.2 SiN .....                     | 133 |
| 3.3.5 プラズマエッチングにおけるエッチング速度及び選択比 ..... | 136 |
| 3.4 まとめ .....                         | 141 |
| 参考文献 .....                            | 142 |
| 第四章 一フッ化塩素ガスによる炭化珪素のエッチング特性 .....     | 143 |
| 4.1 はじめに .....                        | 143 |
| 4.2 実験操作 .....                        | 143 |
| 4.2.1 実験装置と方法 .....                   | 143 |
| 4.3 結果と考察 .....                       | 145 |
| 4.3.1 サーマルエッチング速度 .....               | 145 |
| 4.3.2 エッチングの反応 .....                  | 149 |
| 4.4 プラズマエッチング .....                   | 155 |
| 4.4.1 プラズマエッチング速度 .....               | 155 |
| 4.4.2 プラズマエッチングの反応 .....              | 157 |
| 4.5 プラズマエッチングとサーマルエッチングの比較 .....      | 161 |
| 4.6 まとめ .....                         | 163 |

|             |     |
|-------------|-----|
| 参考文献 .....  | 164 |
| 第五章 結論..... | 165 |
| 謝辭 .....    | 170 |
| 研究業績 .....  | 171 |

## 第一章 序論

半導体技術は高集積化と高機能化により進歩し続けている。高集積化を進めるために必要な半導体製造プロセス技術には、エッチングやクリーニングがある。ここでは、それらの技術と課題を概観すると共に、原子層エッチング (Atomic Layer Etching) を例として穏やかな速度でエッチングする技術の必要性を述べ、それぞれのプロセスに対して一フッ化塩素ガスを適用する可能性について考察する。

半導体製造プロセスのエッチング、クリーニングにおいて、これまでに一フッ化塩素ガスが利用された例は少なく、シリコン (Si) エッチング速度[1]が、既往の研究として挙げられるのみであった。また、一フッ化塩素ガスの合成例[2]は示されていたものの、高純度化した例は報告されていない。そこで、一フッ化塩素ガスの製造プロセスと一フッ化塩素ガス (CIF) を適用できるプロセスを探索し、本研究の目的を説明する。

### 1.1 インターハロゲン (ハロゲン間化合物)

ハロゲン元素は電気陰性度が最大のフッ素 (4.0) から塩素 (3.0)、臭素 (2.8)、炭素の値に等しいヨウ素 (2.5) まであり、ハロゲン同士でインターハロゲンと呼ばれる一連の化合物を生成する。フッ素を含まないインターハロゲンとしては  $\text{BrCl}$ 、 $\text{ICl}$ 、 $\text{IBr}$ 、 $\text{ICl}_3$  が知られているが、フッ素は電気陰性度が大きく、イオン半径が小さいことから他のハロゲンと容易に結合し、表 1.1 に示す多くのハロゲンフッ化物を形成する。



表 1.1 ハロゲンフッ化物の種類

|    |     |                  |                  |                 |
|----|-----|------------------|------------------|-----------------|
|    | AF  | AF <sub>3</sub>  | AF <sub>5</sub>  | AF <sub>7</sub> |
| Cl | ClF | ClF <sub>3</sub> | ClF <sub>5</sub> |                 |
| Br | BrF | BrF <sub>3</sub> | BrF <sub>5</sub> |                 |
| I  | IF  | IF <sub>3</sub>  | IF <sub>5</sub>  | IF <sub>7</sub> |

フッ素以外のハロゲン元素を A と表すと、ハロゲンフッ化物は、 $AF_n$  ( $n$ : 奇数) の化学式で表され、偶数個の原子、すなわち偶数個の電子を有する。その中で  $BrF_3$  [3, 4] は  $Br_2$  と  $BrF_3$  の化学平衡にあり、 $IF_5$  は 0 °C において  $I_2$  と  $IF_5$  に、 $IF_3$  [6] は -28 °C において  $IF$  と  $IF_5$  に分解するなど、不安定である。一般にハロゲンフッ化物はいずれも酸化力が強く、腐食性があり、フッ素と類似な化学的性質を持つが、 $ClF_5$  以外のハロゲンフッ化物はフッ素より熱力学的に安定であり、反応性の強さ [7] は  $ClF_5 > ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5 > BrF$  の順となる。また、中心元素 A における反応性の強さは  $Cl > Br > I$  であり、反応性はフッ素の数に依存し  $AF_5 > AF_3 > AF$  の順である [7]。  $ClF$  は、フッ素化剤として利用され、多くの金属および非金属と室温、及び、室温以上の温度においてそれらのフッ化物を生成する。例として、 $ClF$  はタングステン (W) と反応して  $WF_6$  を、一酸化炭素 (CO) と反応して  $COFCl$  を生成することが報告されている [2]。ハロゲンフッ化物の結合エネルギー [8] を図 1.1 に示す。  $AF_n$  で記される結合エネルギーの序列は、 $ClF$  を除いて、A と F の間の電気陰性度の差が増加することにより、 $ClF_n < BrF_n < IF_n$  の順となる。

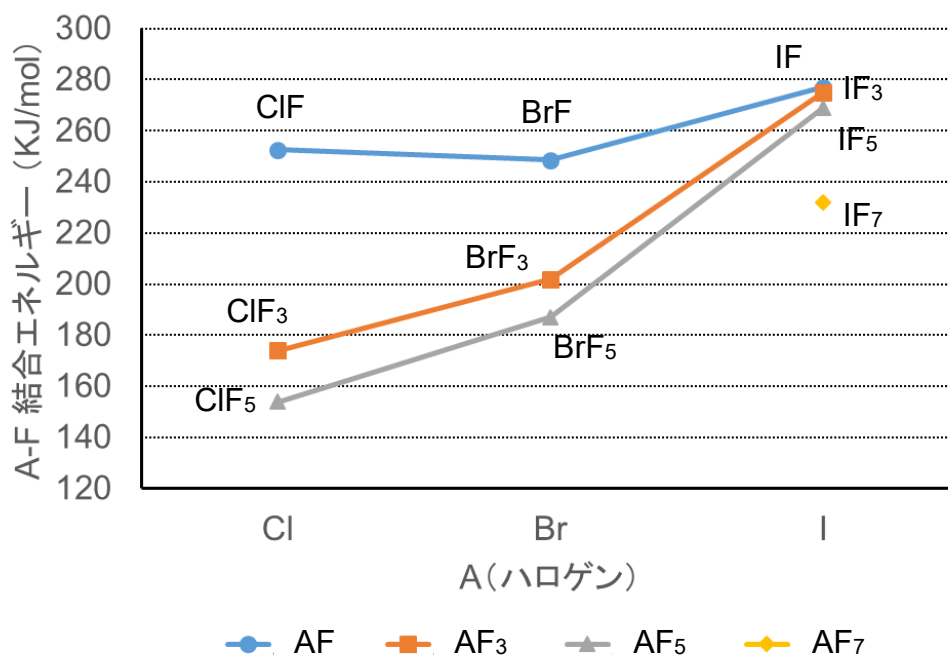


図 1.1 ハロゲンフッ化物の結合エネルギー[8]

ハロゲンフッ化物は  $F_2$  や  $NF_3$  などのほかのフッ素化合物と同様に、フッ素化剤として原子力産業における  $UF_6$  の製造、精製、核燃料再処理など、また、ロケットの液体燃料において酸化剤として利用するため、特に 1940 年から 1960 年にかけて合成法、基礎物性などが精力的に研究[9-11]された。近年、フッ素と同様な反応性を有するため、 $ClF_3$  が半導体製造装置のチャンバークリーニングガスとして、また比較的穏やかな反応性を有するため、 $IF_5$  が有機化合物のフッ素化剤として工業的に使用されている。残念ながら、一フッ化塩素ガス( $ClF$ )の産業利用例は見い出されていない。

### 1.1.1 ハロゲンフッ化物合成例

ハロゲンフッ化物は、モネル又はニッケル製反応器を用いて、元素の直接反応によって合成できる。塩素、臭素、ヨウ素を含む種々のハロゲンフッ化物の合成方法[2]を次に紹介する。

#### (1) 塩素含有ハロゲンフッ化物

ClF は、①225 °Cにおいて等モルの F<sub>2</sub> ガスと Cl<sub>2</sub> ガスを反応させる合成法と②300 °Cにおいて ClF<sub>3</sub> と Cl<sub>2</sub> を反応させる合成法がある。合成したガスを高純度化するためには、①、②いずれの合成法においても、主に、原料の Cl<sub>2</sub> や副生する ClF<sub>3</sub> の除去が必要である。

ClF<sub>3</sub> については、250 °Cにて理論モル比の 3:1 よりわずかに F<sub>2</sub> 過剰の条件において F<sub>2</sub> ガスと Cl<sub>2</sub> ガスを連続的に反応させることにより合成可能であり、290 °Cにおいて反応させた場合には、F<sub>2</sub> ガスと Cl<sub>2</sub> ガスの反応により副生する ClF を抑制することが可能である。あるいは、200~300 °Cにおいて、ClF に F<sub>2</sub> ガスを反応させることにより合成可能である。

ClF<sub>5</sub> は、350 °C、約 25.3 MPa の高温高圧下で、F<sub>2</sub> と ClF<sub>3</sub> との反応により合成可能である。

## (2) 臭素含有ハロゲンフッ化物

$\text{BrF}_3$  は 80～100 °Cにて、 $\text{BrF}_5$  は 200 °Cにて  $\text{F}_2$  と  $\text{Br}_2$  との直接反応により合成可能である。

## (3) ヨウ素含有ハロゲンフッ化物

$\text{IF}_5$  は室温にて、 $\text{IF}_7$  は 250～300 °Cにて  $\text{F}_2$  と  $\text{I}_2$  の直接反応により合成可能である。

いずれもハロゲンフッ化物の合成例であり、得られた生成物を精製し、高純度化する例は見られなかった。半導体製造プロセスに応用するためには、高純度化する必要がある。

### 1.1.2 ハロゲンフッ化物の物理的性質

安定に存在するハロゲンフッ化物の主な物理的性質を表 1.2 に示す。ハロゲンフッ化物の沸点を、各ハロゲン分子の沸点と比較すると、 $\text{ClF}$ 、 $\text{BrF}_5$ 、 $\text{IF}_5$ 、 $\text{IF}_7$  は  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  の間に、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_5$ 、 $\text{BrF}_5$  は  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Br}_2$  より高くなることがわかる。

一フッ化塩素ガス( $\text{ClF}$ )は、沸点は-100 °Cでありガスとして供給が容易である。この反応性から予想される性質を利用してシリコン系薄膜のエッチング・クリーニングに応用すること、特に、高温において膜厚を細かく制御してエッチングする際に用いられることが期待されている。

表 1.2 ハロゲンフッ化物の物理的性質

|                                                       | ClF                             | ClF <sub>3</sub>     | ClF <sub>5</sub>                 | BrF <sub>3</sub>     | BrF <sub>5</sub>     | IF <sub>5</sub>      | IF <sub>7</sub>    |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 分子量                                                   | 54.451                          | 92.448               | 130.445                          | 136.899              | 174.896              | 221.896              | 259.893            |
| 融点 (°C)                                               | -155.6                          | -76.3                | -103                             | 8.8                  | -60.6                | 8.5                  | 4.5                |
| 沸点 (°C)                                               | -100.1                          | 11.75                | -13.1                            | 125.7                | 40.9                 | 102                  | 5.5                |
| 蒸気圧<br>(kPa, 25 °C)                                   | -                               | 172.2                | 392.5                            | 2.534<br>(40 °C)     | 54.00                | 3.463                | 198.4              |
| 液体の密度<br>(g cm <sup>-3</sup> , 25 °C)                 | 1.62<br>(沸点)                    | 1.8094               | 1.776                            | 2.797                | 2.4616               | 3.203                | 2.694<br>(25 °C)   |
| -ΔHf(g)<br>(g cm <sup>-3</sup> , 25 °C)               | 50.3                            | 158.9                | 238.5                            | 255.6                | 428.7                | 840.3                | 961.1              |
| -ΔGf(g)<br>(g cm <sup>-3</sup> , 25 °C)               | 51.8                            | 118.9                | 146.8                            | 229.3                | 351.4                | 771.7                | 835.9              |
| 蒸発潜熱<br>(kJ mol <sup>-1</sup> )                       | 20.1                            | 27.5                 | 22.21                            | 42.8                 | 30.6                 | 35.92                | 24.7               |
| 融解潜熱<br>(kJ mol <sup>-1</sup> )                       | -                               | 7.6                  | -                                | 12.01                | 5.66                 | 11.21                | -                  |
| 比熱(ガス)<br>(J mol <sup>-1</sup> K)                     | 32.1                            | 63.8                 | 97.2                             | 66.5                 | 101.4                | 102.9                | 134.4              |
| 液体の比伝導度<br>(S <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> , 25 °C) | 1.9×10 <sup>-7</sup><br>(145 K) | 4.9×10 <sup>-9</sup> | 1.25×10 <sup>-9</sup><br>(256 K) | 8.0×10 <sup>-3</sup> | 9.1×10 <sup>-8</sup> | 5.4×10 <sup>-6</sup> | 1×10 <sup>-9</sup> |

ハロゲン元素の沸点: F<sub>2</sub>: -188.13 °C, Cl<sub>2</sub>: -34.05 °C, Br<sub>2</sub>: 58.8 °C, I<sub>2</sub>: 184 °C

## 1.2 半導体とスケーリング則

### 1.2.1 半導体材料とトランジスタ構造

#### (1) 半導体の定義とシリコンの性質

半導体とは一定の電気伝導が行われる物質であり、図 1.2 に示すように電気抵抗が、  
導体と絶縁体の中間にある。この半導体には、Ge(ゲルマニウム)、Si(シリコン)、Se

(セレン)など様々な物質が存在する。シリコンは、周期律表IV族に属し、最外殻電子4個により共有結合を作り、安定な結晶構造を持つ。このシリコン結晶に、不純物の種類と量を選択して添加すると抵抗値を制御することができる。また、シリコンを高温の炉の中で酸素により熱酸化すると、表面にシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)が形成され、このシリコン酸化膜は極めて安定な絶縁体となる。これらの性質を用いてトランジスタや集積回路が形成される。

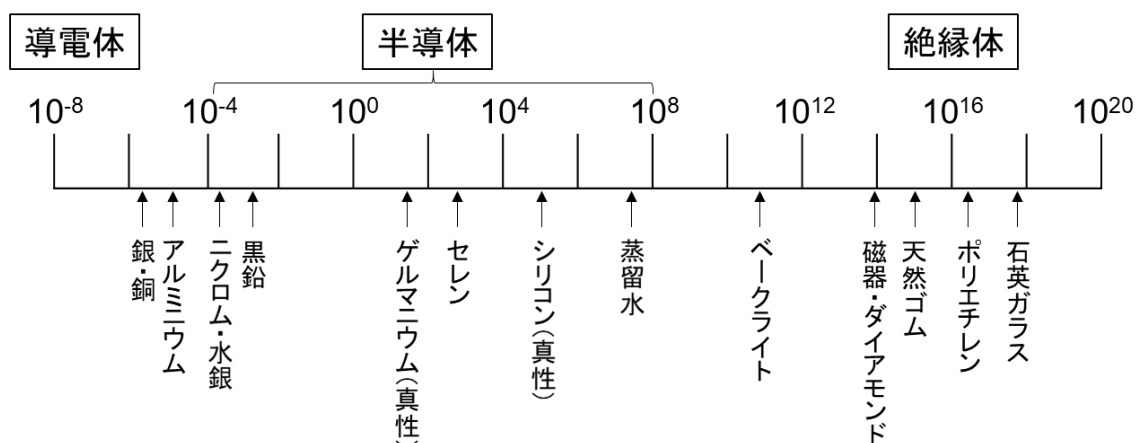


図 1.2 導体・半導体・絶縁体の抵抗率[12]

## (2)トランジスタ

シリコンウェハ上に、電気信号を増幅し、切り替える素子(トランジスタ)を形成することができる。シリコンを用いた接合型トランジスタの種類にはバイポーラ型と電界効果型(FET:Field Effect Transistor)とがある。ゲート絶縁膜としてシリコン酸化膜を用いた

MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) FET を例として、トランジスタの動作原理を説明する。

図 1.3 に n チャネル MOSFET 構造を利用したスイッチング動作を示す。シリコンウエハにボロン(B)をドーピングし、ソース・ドレイン領域にはリン(P)をドーピングし、ゲート絶縁膜をシリコン酸化膜としている。

ゲート電極に電圧を印加しない状態(①ゲート電圧 off)では、ゲート酸化膜の下に電子が流れるチャンネルが形成されず、ソース・ドレイン間が通電されないためオフの状態になる。ゲート電極に電圧を印加した状態(②ゲート電圧 on)では、チャンネルが形成され、ソース・ドレイン間が通電されるためオンの状態になる。これにより電子の動きを制御できる。

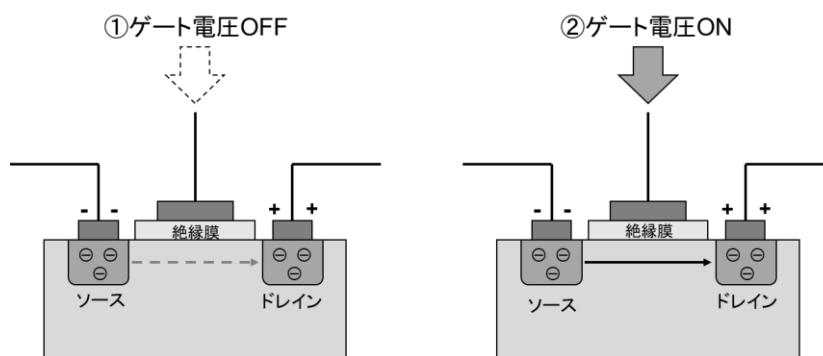


図 1.3 トランジスタの動作原理

### (3)トランジスタ構成材料

表 1.3 に MOS トランジスタを構成する材料の種類[12]を示す。MOS トランジスタの構成は、ゲート絶縁膜とチャンネル及びソース・ドレインである。トランジスタが信号を外部とやり取りするためには、素子分離膜、層間絶縁膜、および電極配線が必要である。MOSFET の構造を図 1.4 に示す。チャンネル領域とソース・ドレイン領域は、半導体のシリコン(Si)で作られる。ゲート電極には、低抵抗の多結晶シリコン(poly-Si)が用いられる。

ゲート絶縁膜、素子分離膜および層間絶縁膜には、シリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ )などの絶縁膜材料が用いられる。

電圧や電流を供給するゲート電極やソース・ドレイン電極、コンタクトホールを通して端子と各素子を電氣的に接続する配線領域には、導電体材料が用いられる。ゲート電極の導電体には、高濃度にドーパされた n 型または p 型の poly-Si が用いられ、poly-Si 層の上に積層する材料には、チタンやコバルトのシリサイド材料が用いられる。電極や配線には、主にアルミニウム(Al)やその合金、近年では銅(Cu)が用いられている。

コンタクトホールにおいて、Si 基板と Al 配線が接して反応することを防ぐために、バリアメタルとしてチタン(Ti)/窒化チタン(TiN)の複合膜を Al 配線の下層に成膜する。微細なコンタクトホールに対しては、化学気相堆積(CVD)法で形成可能であり、耐熱



性が高く、埋込性が良く自己平坦化し易いことから、タングステン(W)を用いている。

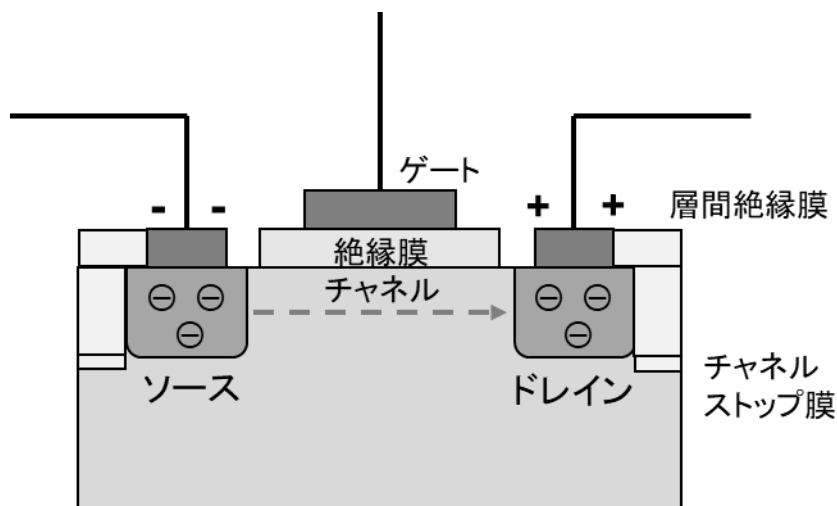


図 1.4 MOSFET の構造

表 1.3 MOSトランジスタを構成する材料[12]

|     | MOS デバイスの領域 | 構成材料                                                    |
|-----|-------------|---------------------------------------------------------|
| 半導体 | チャンネル       | Si                                                      |
|     | ソース・ドレイン    | Si                                                      |
| 絶縁体 | ゲート酸化膜      | SiO <sub>2</sub> , SiON                                 |
|     | 素子分離膜       | SiO <sub>2</sub>                                        |
|     | 層間絶縁膜       | SiO <sub>2</sub> , PSG*, BPSG**                         |
| 導電体 | コンタクト       | Al, TiN/Ti, W                                           |
|     | 電極・配線       | poly-Si, TiSi <sub>2</sub> , CoSi <sub>2</sub> , Al, Cu |

\*PSG: Phosphosilicate glass (リンケイ酸ガラス)

\*\*BPSG: Borophosphosilicate glass (ホウリンケイ酸ガラス)

次に、Si系薄膜について紹介する。様々なSi系薄膜がトランジスタを構成する材料として用いられているので、その用途について以下に述べる。

#### ①シリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)

シリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)は、その形成方法によって用途が異なり、熱酸化法により作られた SiO<sub>2</sub> 膜は、ゲート絶縁膜[13]、フラッシュメモリのトンネル絶縁膜、不純物導入用マスク、DRAM のキャパシタ絶縁膜および素子分離膜に用いられる。化学気相堆積(CVD)法により作られた SiO<sub>2</sub> 膜は、不純物導入マスク、多層配線用層間絶縁膜およびパッシベーション膜に用いられる。

#### ②シリコン窒化膜(SiN)

シリコン窒化膜(SiN)は、シラン(SiH<sub>4</sub>)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いてCVD法などにより700℃以上において成膜される非晶質(アモルファス)膜である。リン(P)やヒ素(As)などの不純物拡散およびNaなどのアルカリイオンの透過を抑える働きを有する。SiN膜は、高温のウェット酸化雰囲気ですこずつ酸化されるが、シリコンより酸化されにくい。SiN膜は、マスク用、キャパシタ容量膜およびパッシベーション膜[14]として用いられる。

### ③多結晶シリコン膜(poly-Si)

多結晶シリコン膜(poly-Si)は、シリコン酸化膜やガラスなどの非晶質基板の上に化学気相堆積(CVD)法により600℃以上の温度において成膜される。グレインサイズや配向性、構造は成膜条件に依存して様々である。poly-Si膜は、ゲート電極や配線の一部[13]に利用される。

## 1.2.2 ムーアの法則とスケールリング則

### (1)ムーアの法則と微細化

ムーアの法則とは、マイクロ電子デバイスにおけるトランジスタの集積度が、18～24ヶ月ごとに2倍になるという経験則[15]である。この法則にしたがって、LSI(大規模集積回路)の動作速度の向上およびDRAMのメモリ容量の増大が進められてきた。

LSIにおける集積化は、搭載されるトランジスタの数を増やしつつ、1個のトランジスタの大きさを小さくすることにより、チップ全体の大きさをあまり大きくせずに進められた。

図1.5に示すように半導体の集積度が4年に3倍の速度で増大するとともに、トランジスタなどの素子の大きさは4年に0.7倍の速度で微細化され続けてきた。その結果、1970年から50年以上が経過する間に、LSIの集積度は、10億個以上になり、トランジスタ1個の大きさは、数百分の一以下に縮小された。

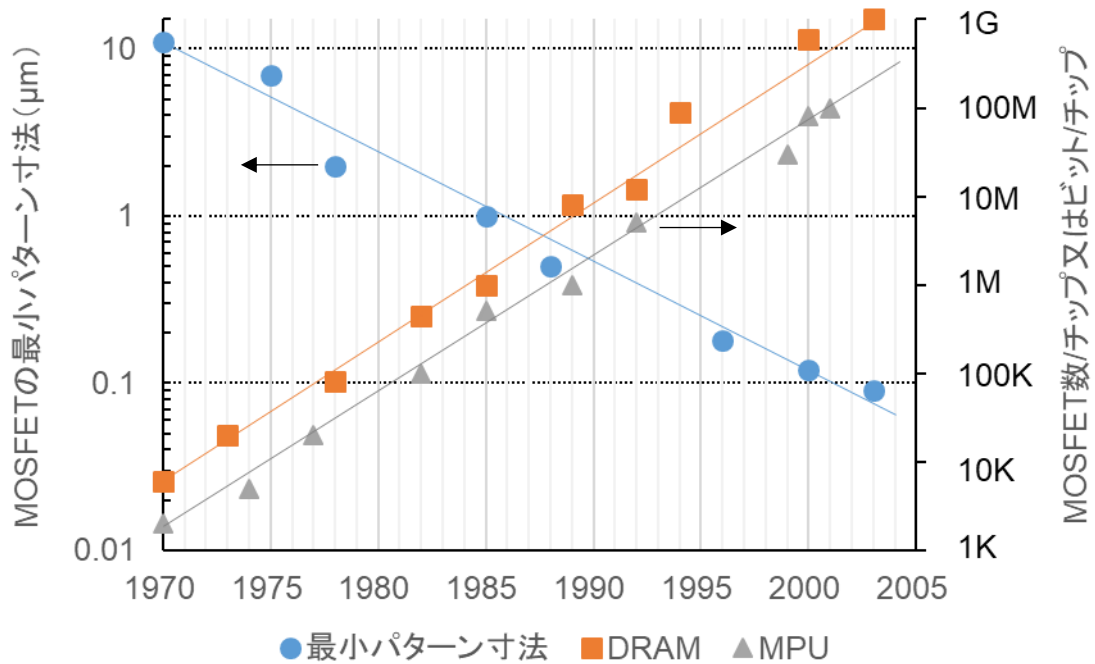


図 1.5 ムーアの法則と微細化(スケーリング則)の関係[16]

## (2) スケーリング則

LSI の性能向上を図る最大の方法は、微細化である。LSI の信号伝達距離を可能な限り短くすることが、計算の高速化に直結する。表 1.4 に示すように、R.Dennard らは、MOSFET のデバイス寸法、電圧、電流を  $1/k$  倍にし、不純物濃度を  $k$  倍にした時にデバイス性能が変化する様子をまとめて、スケーリング則[17]を発表した。デバイス寸法を  $1/k$  に縮小すると、デバイスの回路遅延も  $1/k$  に短縮され、集積度は  $k^2$  倍に上がる。このとき単位面積あたりの消費電力は変わらないので、消費電力を増大させることなく動作速度と集積度を向上させることができる。これとムーアの法則から、ロードマップが提示され、半導体デバイスの開発が進められた。

表 1.4 MOS スケーリング表[17]

| パラメータ  | スケーリング係数 |
|--------|----------|
| 素子の大きさ | $1/k$    |
| 電圧     | $1/k$    |
| 電流     | $1/k$    |
| 不純物密度  | $k$      |
| 電力密度   | 1        |
| 容量     | $1/k$    |
| 回路遅延   | $1/k$    |
| 消費電力   | $1/k^2$  |
| 集積度    | $k^2$    |

### 1.3 半導体マイクロデバイス製造プロセス

半導体マイクロデバイスの構造は、ナノスケールまたは原子層を制御する段階に達している。そして、これらは、主にドライプロセス技術により作られている。

例えば、リソグラフィによるパターン転写後のエッチングなどに、ドライエッチングが用いられている。ハロゲン含有ガスをスパッタエッチングに用いると、Si および Al のエッチング速度が著しく増加することが、Hosokawa ら[18]によって報告されている。この技術は、反応性イオンエッチング (RIE) と名付けられ、平行平板電極プラズマリアクタ [19] (または容量結合プラズマ (CCP) リアクタ) を用いて半導体の微細加工に活用されてきた。RIE は、超大規模集積回路 (ULSI) の製造に不可欠な技術[20-21]である。

図 1.6 は、2006 年の ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) [22] に提示された技術の方向である。ムーアの法則を継続 (More Moore) するために

は、さらに微細化することを必要とする。その一方において、ムーアの法則から切り替えて構造を多様化(More than Moore)して、新たに様々な用途を探求する方向がある。その他に、2つの手法を組合せて、システムオンチップ(SoC)およびシステムインパッケージ(SiP)などと呼ばれる素子を作る方向もある。

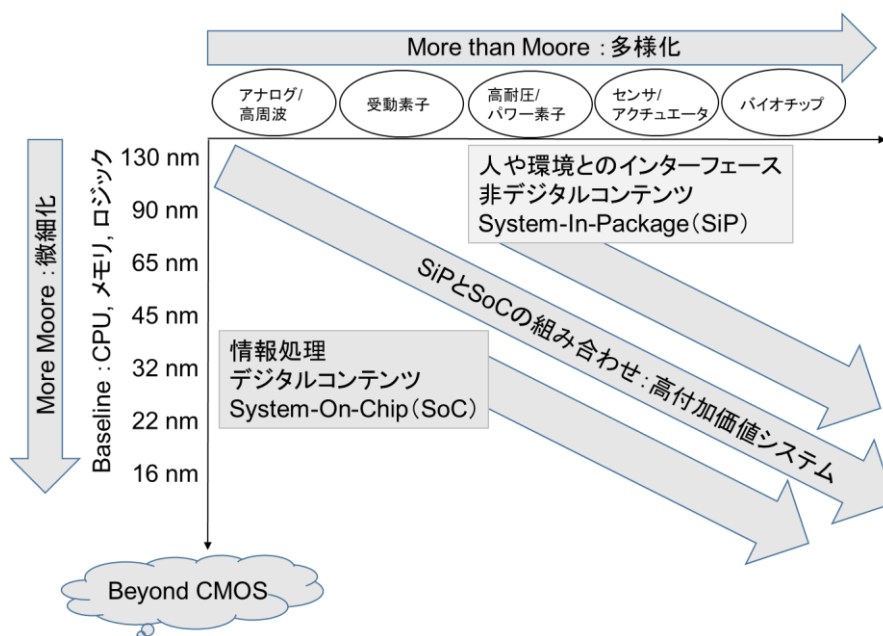


図 1.6 More Moore and More than Moore ロードマップ[22]

このように、今後も極めて小さな構造を作り込む技術が求められ、More Moore のアプローチでは、フラッシュメモリなどの三次元化につながった。そのためのデバイス製造技術開発において、様々な材料によるナノメートル寸法の構造を実現する方法が再検討されてきた。

今後も、アスペクト比の高い構造、即ち、深いトレンチおよびシリコン貫通ビア(TSV)など、を形成するためのエッチング技術開発が必要である。その際、物理的スパッタリング法には、低いエッチング速度、材料損傷[23]、再堆積[24]という欠点がある。例えば、深く垂直な側壁形状を得るためには、エッチング対象物を気化又は昇華する反応生成物に変えると共に、その再堆積を回避する方法を構築することが求められる。併せて、原子レベルにおいてエッチングした後に損傷を残さない技術を必要とする。したがって、そのためのエッチング剤を新たに必要とする。

#### 1.4 パワー半導体材料

パワー半導体材料には Si が最も広く使われていた。しかし、Si を用いた場合に、これまで以上の変換損失の低減化、高速動作化、高温動作化、高耐圧化などが難しくなっている。そこで、次世代のパワー半導体材料として、SiC が期待されている。その際、SiC を微細加工できるエッチング剤が求められている。

#### 1.5 半導体製造プロセスにおいて考慮すべき物質の種類と活用

本研究の成果が適用される半導体製造プロセスにおいて、既往の研究を紹介する。

### 1.5.1 エッチングプロセス

1970年代以降、半導体デバイス製造技術が大きく発展した。その際、半導体およびチップの製造においては、基板上に必要な膜を成膜するために化学気相堆積法(CVD)およびプラズマ化学気相堆積法(PECVD)などが利用され、成膜された膜を加工するために、プラズマ又はプラズマレスドライエッチング及びウエットエッチングなどが利用されてきた。エッチング用途の例は以下の通りである。

- ・基板から自然酸化膜、その他の汚染物を除去すること、および表面粗さの調整
- ・特定の厚さの層を除去して厚さを調整
- ・基板表面から半導体材料を局所的に除去して、必要な表面形状を作製

以上の組合せにより、特定の形状と寸法の構造を作製

ドライエッチングは、被エッチング材料の表面とエッチングガスとの相互作用に基づいている。Si 及びその化合物(SiO<sub>2</sub>、SiN、SiC、poly-Si など)が対象である場合、副生成物として気化し易い化合物、例えば SiF<sub>4</sub> が形成される。

### 1.5.2 クリーニングプロセス

化学気相堆積(CVD)法は、基板上に成膜するために利用される方法であり、薄膜の原材料となる物質を気体の形で供給し、これを熱やプラズマなどのエネルギーを加えることにより分解し、金属薄膜、あるいは化合物薄膜として基板表面上に堆積させる



方法である。半導体デバイスの活性層となる薄膜の多くは、CVD 法によって作製されている。CVD 装置は、原料供給系、反応容器、排気系などからなる。反応容器には原料ガスを分解するための熱やプラズマの発生機構が備えられている。基板や反応容器の部品は、CVD の手法や装置によって様々に異なる。

CVD 法において、原料はガスの形で連続的に供給される。ノズルやサセプタなどの反応容器内部品には薄膜が付着する。成膜装置の加熱機構や原料ガスの供給方法などの工夫により堆積物の発生をある程度抑制することは可能であるが、周囲への堆積をなくすことは困難である。そのため周囲に生じた付着物を除去する工程、即ち、クリーニングを定期的に行うことは、薄膜製造装置において必要である。

クリーニングプロセスは、基板以外の堆積物を対象とするエッチング手法であり、広い意味においてエッチングプロセスである。不要な堆積物のクリーニングを物理的な研磨による方法や、フッ化水素酸などの薬液を用いる湿式の方法で行った場合には、装置の分解、洗浄と組み立てを必要とするため、装置を長時間停止させることになる。これと比較して、その場でガスによりクリーニングする方法があれば、反応容器にガスを導入するだけで良いので、短時間のうちに済ませられる。ガスクリーニングはプラズマクリーニングとプラズマレスクリーニングに大別できる。プラズマクリーニングは  $\text{NF}_3$  や  $\text{C}_3\text{F}_8$  などのフッ素系ガスをプラズマで活性化させ、F ラジカルなどによりクリーニングする方法である。この方法には以下の問題点が指摘[25]されていた。

- (1) プラズマを発生させる機構が必要であり、適用可能な装置が限定される。
  - (2) イオン衝撃による装置材料の損傷が大きい。
  - (3) 使用するガス種によっては二次汚染物を生成する場合がある。
  - (4) プラズマ中と近傍のみがクリーニング可能であり、配管内はクリーニングできない。
  - (5)  $\text{NF}_3$  などのクリーニングガスは大気中に放出された際の寿命が長く、地球温暖化に影響する。
  - (6) キーニングガスは比較的安定であるため未反応ガスの処理が困難である。
- (5) (6) については、 $\text{NF}_3$  リモートプラズマを利用したクリーニング[26]を導入することにより、対策がなされている。また、燃焼除害装置により、 $\text{NF}_3$  排ガスの除害を進め、排出量の低減が進められている。上記(1) (3) (4)については、依然として課題があり、プラズマレスクリーニングが望まれている場合がある。

### 1.5.3 プラズマレスエッチングプロセス

ここでは、既往のプラズマレスエッチング技術を広く紹介し、穏やかなエッチング方法が新たに必要になることを述べる。

#### (1) インターハロゲン及びハロゲンガスの反応性

シリコンは、フッ素を含有する様々なガスによりプラズマレスエッチングが可能である。

その例は、三フッ化塩素(ClF<sub>3</sub>)、三フッ化臭素(BrF<sub>3</sub>)、五フッ化臭素(BrF<sub>5</sub>)、五フッ化ヨウ素(IF<sub>5</sub>)、二フッ化キセノン(XeF<sub>2</sub>)などである。これらは、SiO<sub>2</sub>をほとんどエッチングせずにシリコンを等方的に素早くエッチング[1]する。

フッ素含有化合物によりエッチング速度は異なり、例えば、一フッ化塩素(ClF)、三フッ化ホウ素(BF<sub>3</sub>)、三フッ化窒素(NF<sub>3</sub>)、三フッ化リン(PF<sub>3</sub>)、五フッ化リン(PF<sub>5</sub>) [1]は、室温ではほとんどシリコンをエッチングしない。

ClF<sub>3</sub>、BrF<sub>3</sub>、BrF<sub>5</sub>、IF<sub>5</sub>、ClF、XeF<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、F による室温におけるシリコンエッチング速度 [1]を表 1.5 に示す。エッチング速度には大きな違いがある。BrF<sub>3</sub>によるシリコンエッチング速度(50000 Å/min)が最も大きく、ClF は 2 番目に小さく(< 10 Å/min)、F<sub>2</sub>は最も小さい(3 Å/min)。

エッチング速度の違いが生じる理由について詳しい考察はなされていないが、一分子に含まれるフッ素原子の数が多い方が、表面近傍で分解する際に発生するフッ素ラジカルの数が多くなるので、それによりフッ素ラジカルの濃度が局所的に高くなることから、反応速度が大きくなると推測される。その他に、一フッ化塩素は三フッ化塩素の熱分解生成物であることから、三フッ化塩素より安定な物質であることが分かる。これらが、一フッ化塩素によるエッチングが穏やかである理由として挙げられる。

表 1.5 各ガスのシリコンエッチング速度[1]

| Reactant         | Pressure (Torr) | Etch rate (Å/min) |
|------------------|-----------------|-------------------|
| ClF <sub>3</sub> | 4.7             | 5500              |
| BrF <sub>3</sub> | 1.0             | 50000             |
| BrF <sub>5</sub> | 8.1             | 11800             |
| IF <sub>5</sub>  | 4.6             | 9900              |
| ClF              | 5.0             | < 10              |
| XeF <sub>2</sub> | 0.2             | 45300             |
| F <sub>2</sub>   | 10              | 3                 |
| F                | 0.2             | 4600              |

シリコンのガスエッチングは、フッ素系のインターハロゲン及びハロゲンガスを使用し  
たとき、共通の揮発性化合物、例えば SiF<sub>4</sub> などを生じるものと考えられる。残渣を残さ  
ず素早いプロセスであることから、シリコンおよびシリコン系薄膜について、三フッ化塩  
素ガス(ClF<sub>3</sub>)、フッ素ガス(F<sub>2</sub>)を用いて盛んに研究されている。これに対して、一フッ  
化塩素ガス(ClF)は反応性の低さを示した研究[1]を除き、その性質を利用した応用研  
究はほとんどなされていない。

## (2) 三フッ化塩素ガス(ClF<sub>3</sub>)の Si 系薄膜エッチング

(1)において記述したインターハロゲン及びハロゲンの中で、半導体製造プロセス  
に用いられている例として、ClF<sub>3</sub>による各種 Si 系材料のエッチングを紹介する。

## ・Si

Saito ら[27]は、-20 °Cから 120 °Cにおいて、 $\text{ClF}_3$ を用いてシリコン(Si)のエッチングを検討した。温度と圧力を上げるとエッチング速度が増加することを見出した。

Habuka ら[28]は、三フッ化塩素ガスによるシリコンのエッチング速度は、三フッ化塩素ガスの流量に比例することを示している。シリコン基板は、反応熱によって昇温されるため、補助加熱なくエッチングできることを示した。併せて、三フッ化塩素ガスの輸送速度によりエッチング速度が支配されると述べている。

## ・ $\text{SiO}_2$

Habuka ら[29]は、三フッ化塩素ガス( $\text{ClF}_3$ )を使用した二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ 、熔融シリカ)のエッチング速度挙動を、大気圧で 300 °Cから 1000 °Cの基板温度で検討した。エッチング速度は  $\text{ClF}_3$  ガス濃度とともに増加し、全体的な反応は 1 次であると認識された。

Saito ら[30]は、シリコン基板と熱酸化膜を、室温と 600 °C の間の様々な温度で  $\text{ClF}_3$  ガスに暴露した。室温以上では、シリコンエッチング速度の活性化エネルギーは 0.18 eV であり、400 °C 未満の  $\text{SiO}_2$  エッチング速度の活性化エネルギーは、0.12 eV と推定される。シリコンの  $\text{SiO}_2$  に対するエッチング選択性は、室温と 400 °C の間で 100~300 であった。 $\text{ClF}_3$  ガスは、シリコン関連材料の微細加工にも有用であることが示された。

#### ・SiN

Saito ら[31]は、 $\text{ClF}_3$  ガスを用いて、種々の組成のシリコン窒化膜(SiN)をエッチングし、シリコンに対する窒素の組成比が増えると共に、エッチング速度が増加することを示した。

#### ・SiC

Habuka ら[32]は、4H-炭化ケイ素(SiC)のエッチング技術について、水平リアクタ内で 400 から 700 °C、100 %、大気圧の  $\text{ClF}_3$  ガスを使用して検討した。450 °Cを超える基板温度では、C 面と Si 面の両方で 10  $\mu\text{m}/\text{min}$  を超えるエッチング速度が得られ、 $\text{ClF}_3$  ガス流量の増加とともにエッチング速度は増加した。

#### (3)フッ素ガス( $\text{F}_2$ )の Si 系薄膜エッチング(Si, $\text{SiO}_2$ )

フッ素ガス( $\text{F}_2$ )には、半導体製造プロセスへの応用例が多い。以下に、Si および  $\text{SiO}_2$  のエッチング例を紹介する。

A Guber ら[33]は、フッ素ガスを用いてシリコンをエッチングし、室温、70 mbar においてエッチング速度は 10  $\mu\text{m}/\text{h}$  であった。また、 $\text{SiO}_2$  との選択比は 150 であった。

Flamn ら[34]は、シリコンのエッチング速度と  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度、および、F 原子による Si と  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度の比を表す関数を提案している。

#### (4) 三フッ化塩素ガス(ClF<sub>3</sub>)、フッ素ガス(F<sub>2</sub>)によるクリーニングプロセス

半導体デバイス製造工程において、CVD 法等によって、Si 系薄膜などが成膜されている。

シリコン窒化膜(SiN)を成膜[35]する場合には SiH<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>と NH<sub>3</sub> 等のガスを用い、多結晶シリコン膜(poly-Si)系の薄膜を成膜[36]する場合には SiH<sub>4</sub> 等を、シリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を成膜[37]する場合には SiH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub> 等のガスを成膜装置に導入し、加熱することにより行っている。

成膜を実施すると、処理容器内壁面やウェハボートなどの石英治具類等にも各種 Si 系膜が付着する。付着した膜が厚くなると、剥離して微粒子が飛散し易くなり、半導体ウェハに付着すれば半導体デバイスの歩留まりを低下させる原因となる。これを除去、即ち、クリーニングするために高温に加熱して塩化水素ガスを用いていたが、金属汚染を生じやすいことや低温部分をクリーニングできないことが課題であった。これを解決するために、三フッ化塩素ガスやフッ素ガスを用いることが検討[35, 37-40]された。

SiO<sub>2</sub>、SiN、poly-Si 成膜工程においては、400 °C以上で成膜した後、三フッ化塩素ガスを用いて 400 °C以下[35, 37]、フッ素ガスを用いて 350 °C以下でクリーニング[38]が試みられた。図 1.7 に三フッ化塩素ガスのガス濃度 10%、1.3 Torr における poly-Si、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Thermal-SiO<sub>2</sub> のエッチング速度[35]を示す。併せて、図 1.8 に三フッ化塩素ガスによる SiO<sub>2</sub> のエッチング速度[37]を示す。500 °C以上では、エッチング速度が急激

に上昇するため、poly-Si、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のクリーニングの時には石英容器も損なうことが分かる。

図 1.9、図 1.10 に三フッ化塩素ガスのガス濃度 26 %、0.5 Torr における poly-Si と SiO<sub>2</sub> のエッチング速度[39]を示し、その選択比[39]を図 1.11 に示す。400 °Cから 550 °Cへ上げたことにより、poly-Si の SiO<sub>2</sub> に対する選択比が約 4000~14000 から約 10 まで大幅に減少したことが示されている。図 1.12 はフッ素ガスのガス濃度 20 %、30 Torr における SiN のエッチング速度[38]を示す。400 °C以上においてエッチング速度が著しく増大している。

以上より、poly-Si、SiN および SiO<sub>2</sub> のいずれも 350 °C以上の温度域では、三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスによるエッチング速度が急激に上昇するため、成膜容器である石英(SiO<sub>2</sub>)ガラスを損なう結果になることが分かる。

クリーニングの速度を上げるために NF<sub>3</sub> によるプラズマレスクリーニングが広く試みられた。図 1.13 に示すように、600 °C以上で SiN のエッチング速度が急激に上昇[40]したことから、600 °C以上では NF<sub>3</sub> の反応性が非常に高くなり、装置全体に及ぼす損傷が大きくなると考えられる。

以上のことから、工程時間全体を短縮するために成膜温度近傍の高温に保ったままでクリーニングを行う場合には、反応性が穏やかなエッチングガスを選択する必要がある。



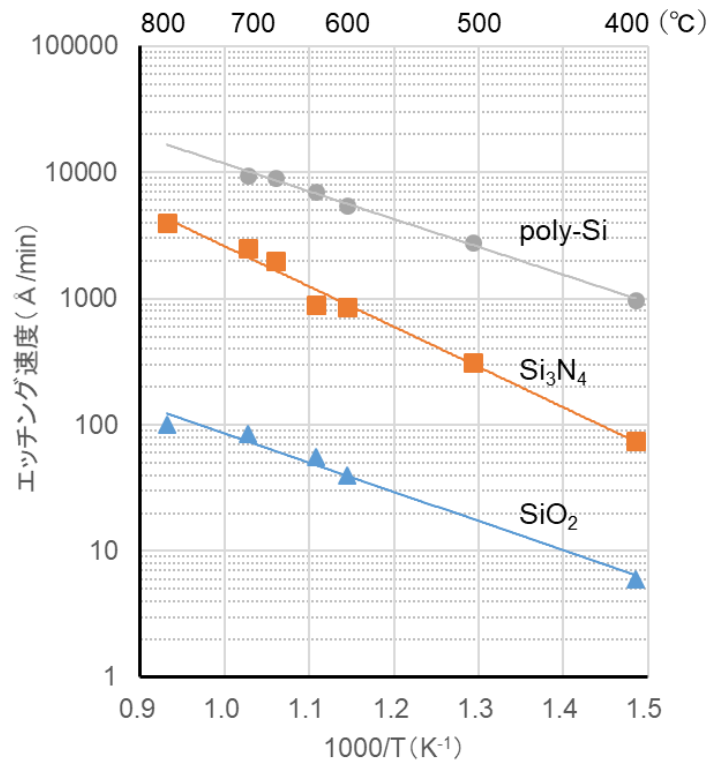


図 1.7  $\text{ClF}_3$  (10 %, 1.3 Torr)による poly-Si、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、Thermal- $\text{SiO}_2$

のエッチング速度[35]

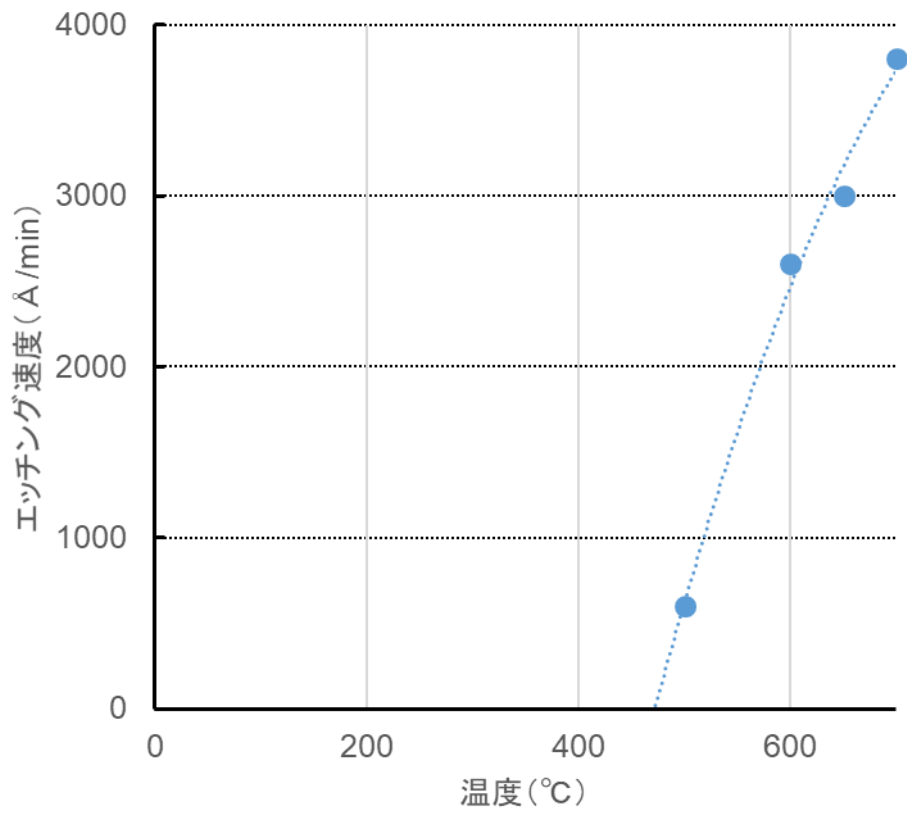


図 1.8  $\text{ClF}_3$  による TEOS-SiO<sub>2</sub> のエッチング速度[37]

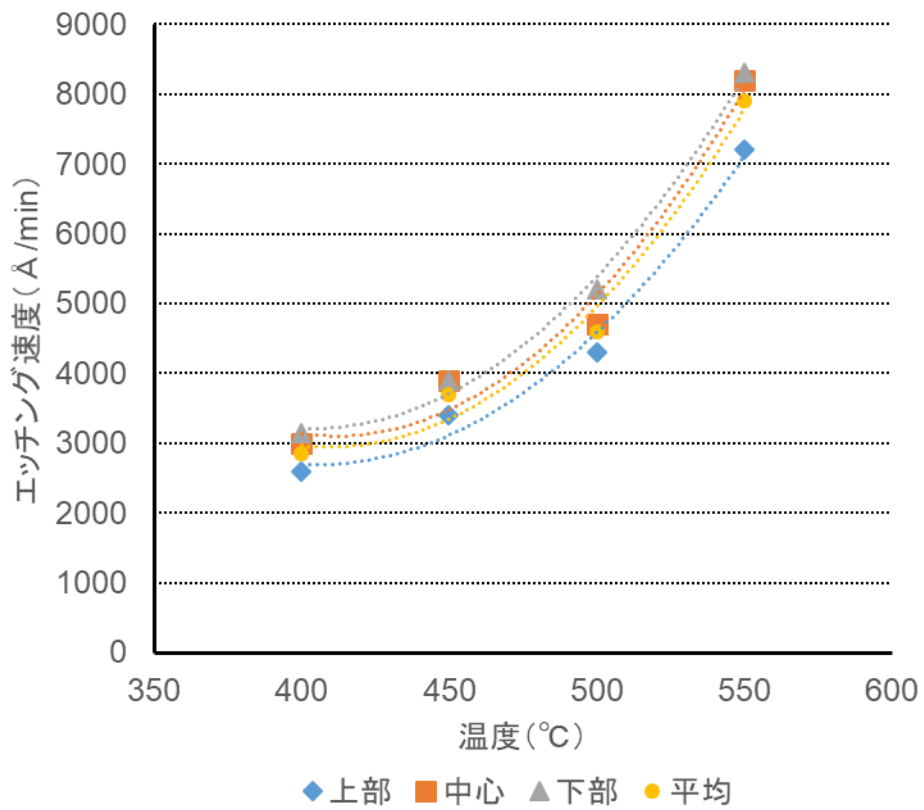


図 1.9 ClF<sub>3</sub> による poly-Si エッチング速度[39]

[ClF<sub>3</sub>: 1.25 slm, N<sub>2</sub>: 3.5 L/min, 濃度: 26 %, 圧力: 7 Pa(0.5 Torr)]

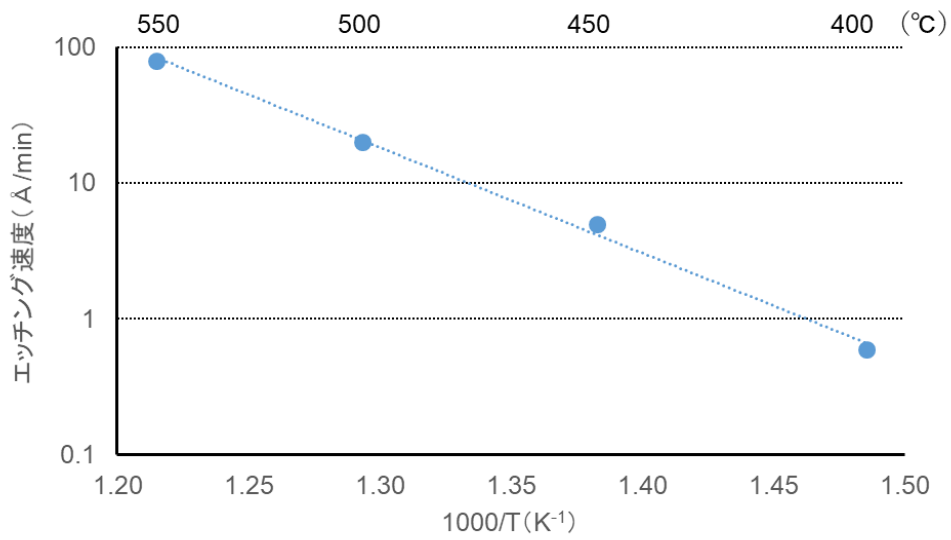


図 1.10 ClF<sub>3</sub> による SiO<sub>2</sub> エッチング速度[39]

[ClF<sub>3</sub>: 1.25 slm, N<sub>2</sub>: 3.5 L/min, 濃度: 26 %, 圧力: 7 Pa(0.5 Torr)]

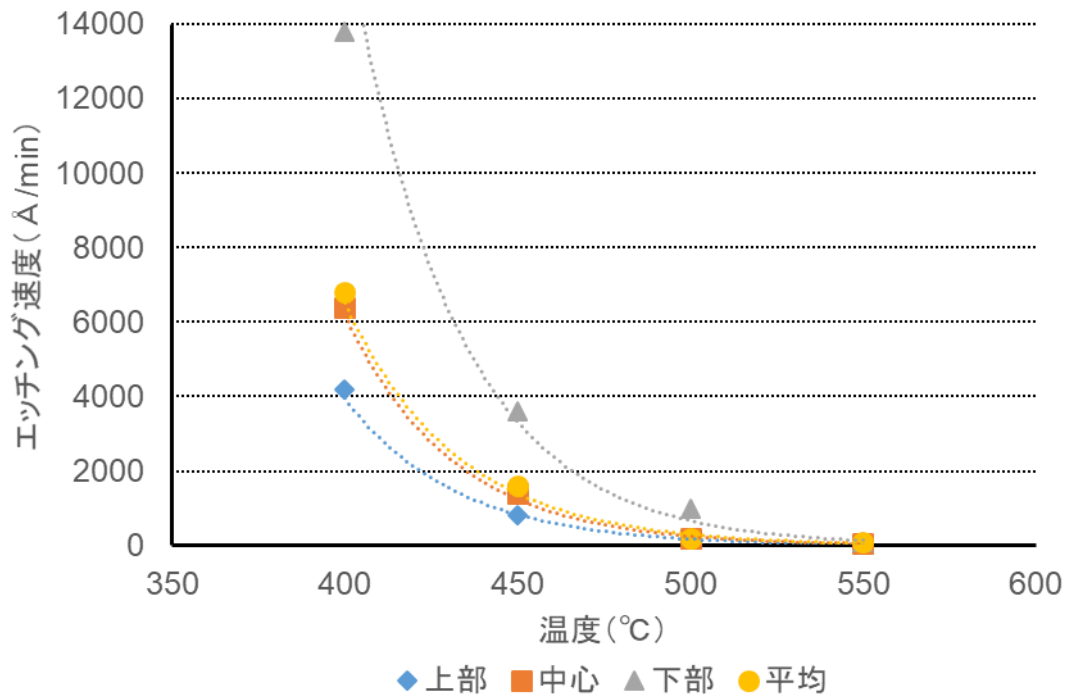


図 1.11 poly-Si/SiO<sub>2</sub> の選択比[39]

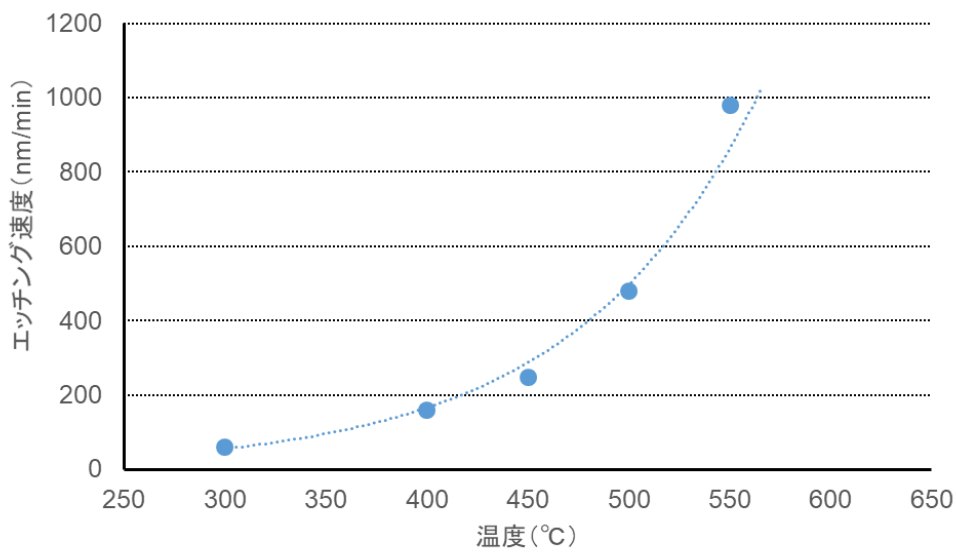


図 1.12  $F_2$  による SiN エッチング速度[38]

[濃度: 20 %, 4000 Pa (30 Torr)]

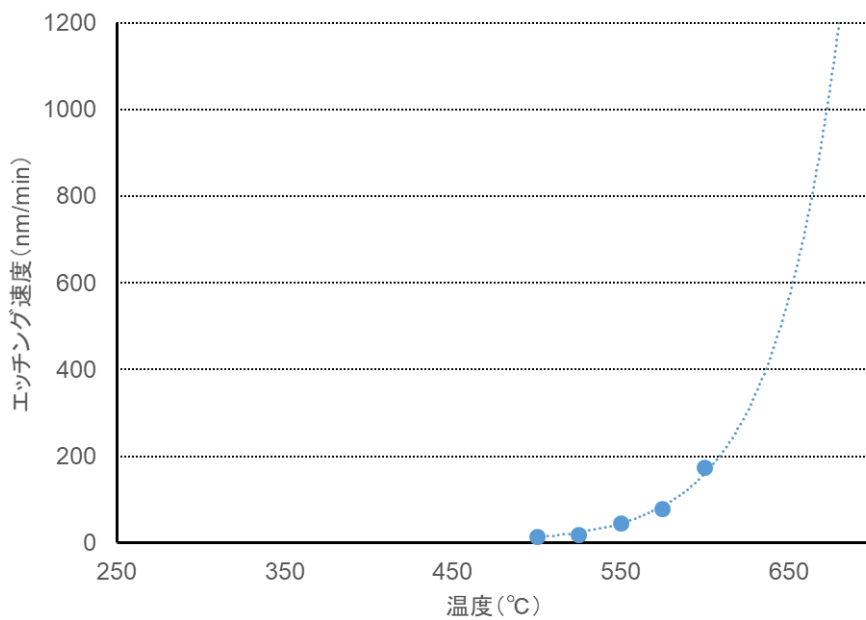


図 1.13  $NF_3$  による SiN エッチング速度[40]

[濃度: 20 %, 4000 Pa (30 Torr)]

三フッ化塩素ガスは、タングステン(W)、タンタル(Ta)などの金属膜やシリサイドをプラズマレスでエッチング可能[41]である。例えば、成膜処理容器内に堆積しているW およびWSi を効果的にエッチング[42]できる。しかしながら、等方性のエッチングであるため、エッチングの深さと速度、形状などを制御することは難しいと考えられている。これに対して、例えば、クリーニングプロセスなどはエッチングの精度を求められることがないので、三フッ化塩素ガスが用いられてきた。反応性の低いガス、例えば、一フッ化塩素ガスを用いることができれば、エッチング深さを細かく制御できるものと期待される。

#### 1.5.4 プラズマエッチングプロセス

ここでは、プラズマを用いるエッチング技術を紹介し、使用目的によっては課題の解決が困難であることを述べる。

##### (1) Si 膜プラズマエッチング

シリコン(結晶、多結晶、およびアモルファス)は、塩素、臭素、およびフッ素系ガスのプラズマ中でエッチングされる。一般に、F のプラズマは、Cl または Br のプラズマよりも速く Si をエッチングするが、等方性である。これに対して、Cl<sub>2</sub>、HBr、およびそれらの混合物によるエッチングには異方性があり、垂直または垂直に近い形状が形成でき

る。MEMS および貫通 Si ビア (TSV) を形成するために、Si に深いホールを形成する場合には、エッチング速度が大きく、マスクに対する選択性が大きいことが必要とされる。そこで、選択性が大きいフッ素プラズマを生成できれば新たな用途が描けるものと期待される。

## (2) Si 系絶縁膜のプラズマエッチング

一般的なプラズマエッチング工程では、プラズマ中のラジカルとイオンを利用した反応性イオンエッチング (RIE) が用いられている。反応性イオンエッチングは、ラジカル反応による化学的効果とイオン衝撃による物理的効果を用いる方法であり、選択性と異方性を兼ね備えている。

SiO<sub>2</sub>、SiN などの絶縁膜エッチングには、フルオロカーボンおよびハイドロフルオロカーボンガスが使用されている。その際には、添加ガスを選ぶこと[43-60]が大切である。

一般的な添加ガスには、O<sub>2</sub>、Ar、CO<sub>2</sub>、および CO などがある。例えば、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> と CO によるプラズマを用いたエッチングにおいて、CO には、エッチング速度を抑制するカーボンを供給すると共に、F ラジカルを除去する働きがあることから、選択性を制御[61]するために使用される。

SiO<sub>2</sub> をエッチングできるエッチングガス種のほとんどは、シリコン窒化膜 (SiN) もエッ

チングする。例えば、薄い SiO<sub>2</sub> 膜を Si 基板の保護膜として利用し、SiN を SiO<sub>2</sub> に対して選択的にエッチング[62]する時には、100 nm 程度の薄層の SiN をエッチングすることが必要になる。そのためには反応性が低いことが望ましい。そこで一フッ化塩素ガスについて適用可能性を検討することが望まれる。

### (3) NF<sub>3</sub> プラズマクリーニング

プラズマ CVD におけるクリーニング技術を参考のために簡略に紹介する。

Bruno ら[63]は、SiH<sub>4</sub> (シラン) によるアモルファスシリコン (a-Si:H) 成膜後のリアクタクリーニングについて NF<sub>3</sub> プラズマを用いて検討した。NF<sub>3</sub> を用いてアモルファスシリコン堆積膜を除去する際には、 $\sim 30 \text{ \AA/s}$  のエッチング速度が得られ、NF<sub>3</sub> の 95 % 以上が SiF<sub>4</sub> へ転換されることが報告された。

### (4) プラズマダメージ

プラズマを用いたことによって、固体表面に欠陥が生じる。これは、プラズマダメージと呼ばれる。図 1.14 に示すように、プラズマダメージは3つに分類[64]される。(A) チャージアップダメージ: 電子やイオンの効果によりウェハがチャージアップすることによって生じ、MOS トランジスタのゲート絶縁膜の破壊や信頼性の劣化につながる。(B) 物理的ダメージ: スパッタリング又は化学反応によってチャンバや電極からプラズマ中に



放出された重金属などの不純物や、エッチングガスから生じたイオンが基板に衝突することにより生じる。(C) 光照射ダメージ: プラズマからの高エネルギーフォトンがデバイス中の原子間結合を切断することによって生じる。

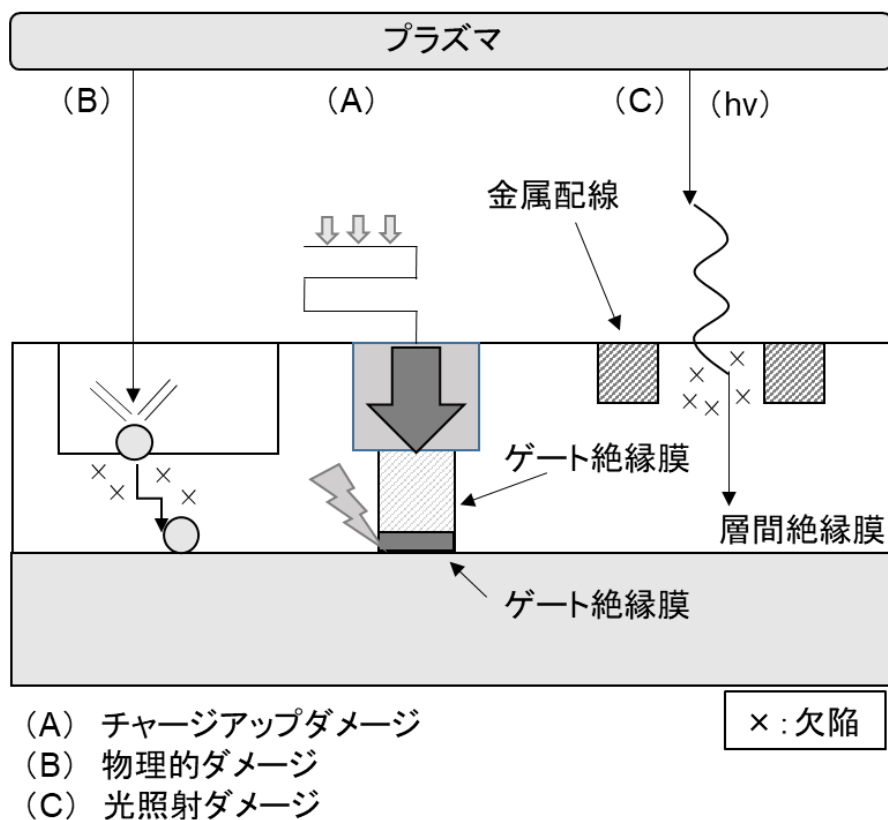


図 1.14 プラズマダメージメカニズム概念図[64]

半導体製造プロセスにおいて、プラズマプロセスが必須であるが、デバイスの微細化が進むにつれて、そのダメージも多岐にわたり課題が多くなっていくと考えられる。そこで、各種ダメージを生じるプラズマに代わってサーマルエッチングプロセスを各種

プロセスに用いることは有用であり、そのために用い得るエッチングガスを広く開発することが求められる。

### 1.5.5 原子層エッチング (Atomic Layer Etching: ALE)

デバイスの微細化と三次元化が進み、次世代半導体デバイスの開発では原子層レベルの微細加工技術が求められるようになってきた。そこで、原子層エッチングを紹介し、そこに求められるエッチングガスの特性について述べる。

原子層エッチング (Atomic Layer Etching: ALE) プロセスを図 1.15 に示す。最初に、**Reaction A** に示すように、プラズマ等により反応活性種を生成させてエッチング対象膜に供給する。この反応活性種は、対象膜の表面に化学吸着して層を形成する。必要な厚さの層を形成した後に、化学吸着は自然に停止する。次に、**Reaction B** に示すように、ランプ加熱やイオン照射を用いてエネルギーを与えることにより化学吸着した層を気化させて除去する。これらの工程を繰り返すことにより、対象とする膜をエッチングする。

図 1.16 は、原子層エッチングの進行の様子を示す概略図である。図 1.16 に示す **Reaction A** は反応活性種を吸着する自己停止型吸着工程である。**Reaction B** は各種エネルギーを与えることによりエッチングをさせる工程であり、自己停止型である。**Reaction A** と **Reaction B** の間には、吸着とエッチングを切替えるために排気をする工

程がある。Reaction A の始まりから Reaction B が終了して排気し終えるまでを 1 サイクルとする。原子層エッチングの最も重要な特徴[65]は、各ステップにおける反応量が自己停止することにある。それにより、ウェハ面内方向、及び深さ方向におけるエッチング量が均一になることが、従来の連続的なエッチングにはない利点である。このため、1 サイクルあたりのエッチング量が複数の原子層に及ぶ場合であっても、1 サイクルのエッチング量がナノメートルレベルであれば、生産性が高く、実用上の利点も大きい。

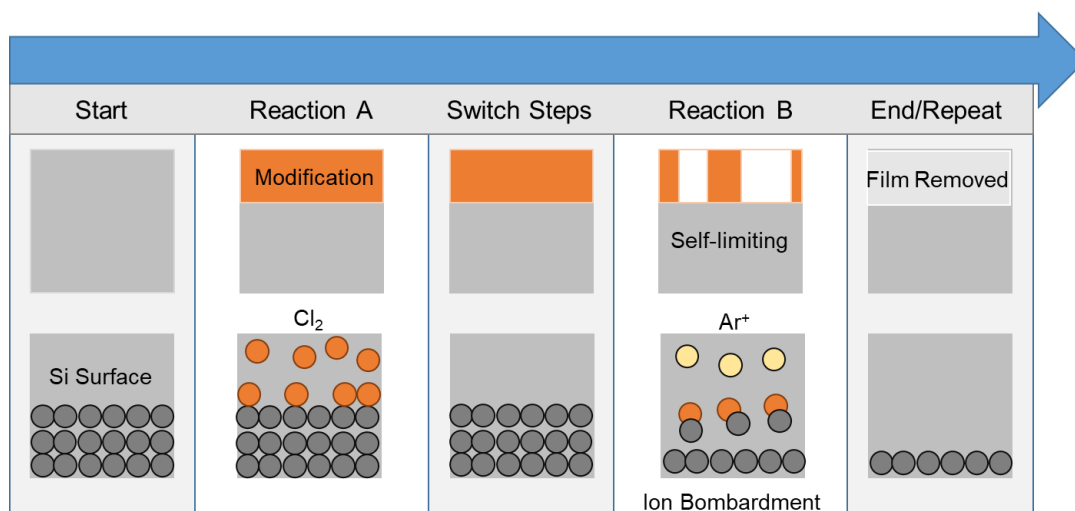


図 1.15 原子層エッチングの 1 サイクルの模式図 [65]

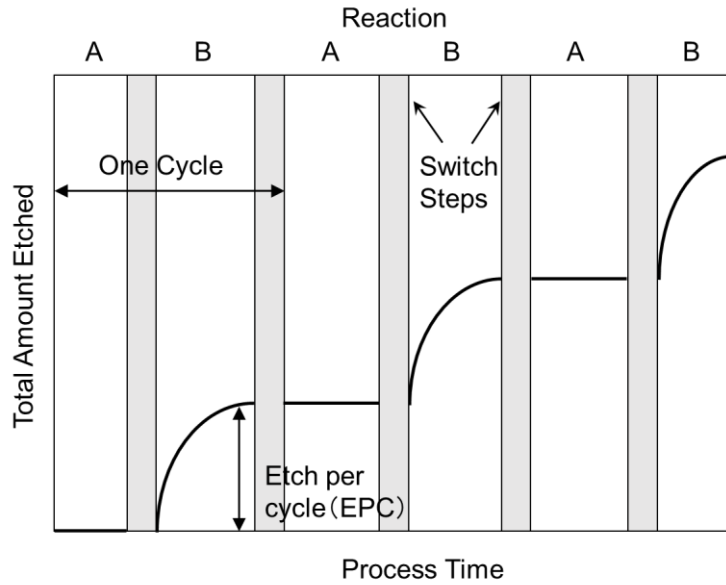


図 1.16 原子層エッチングにおけるエッチング量とプロセス時間との相関[65]

原子層エッチングは、エッチングが進む方向が限定されているか否かによって、等方性と異方性に分類される。Reaction B において、赤外線など、全ての方向に広がるエネルギーを与えた場合には、エッチングは深さ方向だけではなく横方向にも生じるので、等方性 ALE と呼ばれる。微細な三次元構造を持つ次世代デバイスでは、等方性 ALE が必要となる。Reaction B において、Ar イオン照射など、一方向に限られる手段を用いた場合には、エッチングは深さ方向にのみ進行することから、異方性 ALE と呼ばれる。マスクパターンの形状を、下地膜に忠実に転写することが求められる工程では、異方性 ALE が用いられる。原子層エッチングの研究には 25 年以上の歴史があり、加工寸法 10 nm 以下となる世代になりつつあることに備えて、活発に研究[66-73]されている。

従来のサーマルエッチングガスでは複数原子層にわたるエッチングがなされるものの、反応性が穏やかであれば、エッチング量が 10~100 nm 程度に制御された等方性エッチングが実現される可能性があり、ALE に極めて近く生産性の高い方法として実用化されることが期待される。

## 1.6 本研究の課題と目的

本研究では、穏やかな反応性を有するエッチングガスとして一フッ化塩素を対象とする。一フッ化塩素ガスを製造して供給する方法を新たに開発すること、得られた一フッ化塩素ガスを用いてシリコン系材料と炭化珪素材料のエッチング挙動を幅広い条件に亘り調べることを目的とした。その際には、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスと塩素ガスによるエッチング挙動と比較することにより、一フッ化塩素ガスの優位性を示すことを目指した。尚、本論文では熱励起によるエッチングを中心とし、プラズマ励起によるエッチングを併せて調べることにした。

一フッ化塩素ガスを工業用途に展開するための課題は以下の通りであり、これらの項目に留意しながら研究を進めた。

- (1) 製造して供給するためのプロセス(合成、捕集、高純度化)を新たに開発すること
- (2) シリコン半導体デバイスプロセスに用いられる種々の物質の中から、除去する物

質と残す物質を選択してエッチングできることを実証すること

(3) 炭化珪素半導体結晶の薄層を、必要な深さだけエッチングできることを実証すること

(4) エッチングに用いられる化学反応を把握すること

(5) 熱励起によるエッチングとプラズマ励起によるエッチングを比較し、利用できる条件の範囲を把握すること

本論文は五章からなり、その構成は以下の通りである。

第一章は序論であり、現在までの半導体を製造するプロセスの技術の進展と課題を述べた。既存のエッチングプロセスと今後必要となるエッチング技術について概説するとともに、既存のハロゲンガスとインターハロゲンガス等を利用したエッチング技術とクリーニング技術について概説し、既往の研究についてまとめた。10nm 程度の極めて薄い層を均一にエッチングできる程度に穏やかな反応性を示すハロゲン間化合物を見出すことが望まれていることを紹介し一フッ化塩素ガスについて研究する目的を整理した。

第二章では、一フッ化塩素ガスの産業利用のために、ガスの製造及び供給方法に着目し、①三フッ化塩素ガスと塩素ガスを原料とする製造法、②フッ素ガスと塩素ガスを原料とする製造法を検討した。

第三章では、シリコン半導体デバイスに利用される SiO<sub>2</sub> 薄膜、SiN 薄膜および poly-

Si 薄膜に着目し、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスと塩素ガスによるエッチング速度を比較し、反応性、制御性を幅広く調査した。

第四章では、炭化珪素(SiC)半導体デバイスに利用されるアモルファス SiC と 4H-SiC に着目し、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガス、塩素ガスによるエッチング速度を比較し、反応性を調査した。

第五章では、本研究により得られた結論をまとめ、今後の発展性について述べた。

## 【研究の流れ】

「第一章 序論」(一フッ化塩素ガスの工業用途への展開に向けた課題の提示)

半導体製造における微細化、3次元化

(必要技術の探索): 高選択エッチング、原子層エッチング

(等方性エッチングの特性) + (一フッ化塩素ガスの反応性)



「第二章」一フッ化塩素ガスの製造、供給方法

半導体製造プロセスで利用可能な大量生産プロセス及び供給方法の確立



「第三章」一フッ化塩素ガスによる  
SiO<sub>2</sub>、SiN、poly-Si のエッチング特性  
(高選択エッチング) + (反応機構)

「第四章」一フッ化塩素ガスによる  
炭化珪素のエッチング特性  
(反応機構)  
+(浅いエッチングへの適用)



「第三章」「第四章」(半導体製造プロセスへの応用)・(用途の確立)



「第五章」 結論 本研究の総括



## 参考文献

- [1] D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. L. Flamm, and J. M. Cook, *J. App. Phys.* 56, 2939 (1984).
- [2] N. N. Greenwood and A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements* (Butterworth and Heinemann, Oxford, 1997) p. 824.
- [3] R.K.Steunenberg, R.C. Vogel, J. Fischer: *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1320 (1957).
- [4] L. Stein: *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1269 (1959).
- [5] M. Scmeisser, E. Scharf: *Angew, Chem.*, 72, 324 (1960).
- [6] M. Schmeisser, P.Sartori, D. Naumann: *Chem. Ber.*, 103, 590 (1970).
- [7] N. N. Greenwood and A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements* Butterworth and Heinemann, Oxford, (1997) p. 830.
- [8] N. N. Greenwood and A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements* (Butterworth and Heinemann, Oxford, 1997) p. 833.
- [9] J. W. Mellor(ed): “A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Supplement II, PartI”, Longmans, Green and Co. (1956), p.147.
- [10] J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeleus, Sir R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson(eds) : “Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.2”, Pergamon Press (1973), P.1476.
- [11] 渡辺信淳編. フッ素化学と工業[1]. 化学工業社, (1984), p.46.

- [12] 遠藤伸裕, 小林伸好, 若宮互. はじめての半導体製造材料. 工業調査会, (2002).
- [13] 牛川治憲. 表面技術. 49 巻, (1998), 6 号, p.547-551.
- [14] 藤田静雄, 佐々木昭夫. 応用物理. 54 巻, (1985), 12 号, p.1250-1266.
- [15] Gordon Moore, Electronics Magazine, 19 April 1965.
- [16] 前田和夫. はじめての半導体プロセス. 工業調査会, (2000).
- [17] R. H. Dennard, et al. “Design of ion-implanted MOS-FET’s with very small physical dimensions”, IEEE, J. of SSC, v 9, n 5, pp. 256–268 (1974).
- [18] N. Hosokawa, R. Matsuzaki, and T. Asamaki, Jpn. J. Appl. Phys. 13, 435 (1974).
- [19] H. Abe, M. Yoneda, and N. Fujiwara, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 1435 (2008).
- [20] M. Sekine, Appl. Surf. Sci. 192, 270 (2002).
- [21] T. Tatsumi, M. Matsui, M. Okigawa, and M. Sekine, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 1897 (2000).
- [22] 2015 International Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2.0.
- [23] K. Eriguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 06HA01 (2017).
- [24] H. Ohtake, S. Samukawa, H. Oikawa, and Y. Nashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 2311 (1998).
- [25] 毛利勇, 藤井正, 小林義幸, 早川誠而. 表面技術. Vol.47, No.6, 1996, 493.

- [26] S. Raoux, T. Tanaka, M. Bhan, H. Ponnekanti, M. Seamons, T. Deacon, L.-Q. Xia, F. Pham, D. Silveti, D. Cheung, and K. Fairbairn, A. Jonhson, R. Pearce, and J. Langan, *Journal of Vacuum Science & Technology B*: 17, 477 (1999).
- [27] Y. Saito, O. Yamaoka, and A. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol. B*: 9, 2503 (1991).
- [28] H. Habuka, H. Koda, D. Saito, T. Suzuki, A. Nakamura, T. Takeuchi, and M. Aihara, *J. Electrochem. Soc.*, 150, 8, G461-G464 (2003).
- [29] Y. Miura, Y. Kasahara, H. Habuka, N. Takechi, and K. Fukae, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 026504.
- [30] Y. Saito, *Sensors and Materials*, Vol. 14, No. 5 (2002) 231-237.
- [31] Y. Saito, M. Hirabaru, A. Yoshida, *IEICE TRANS ELECTRON.*, VOL. 75-C, NO.7 (1992).
- [32] H. Habuka, Y. Katsumi, Y. Miura, K. Tanaka, Y. Fukai, T. Fukae, Y. Gao, T. Kato, H. Okumura and K. Arai, *Materials Science Forum*, 600-603, (2009) 655-658.
- [33] A. Guber, *U. Kohler J. Fluor. Chem.* 54, 1-3, (1991), 4.
- [34] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys.* 52, 3633 (1981).
- [35] 東京エレクトロン株式会社, 株式会社東芝. クリーニング方法. 新納礼二, 今村靖男, 見方裕一. 公開特許公報(A). 特開平 4-155827 号公報.
- [36] 麻蒔立男. トコトンやさしい薄膜の本. 日刊工業新聞社, (2002).

- [37] 東京エレクトロン株式会社. 処理容器のクリーニング方法. 西村俊治. 公開特許公報(A). 特開平 4-245627 号公報.
- [38] 株式会社日立国際電気. 半導体装置の製造方法. クリーニング方法及び半導体装置の製造装置. 野村久志, 亀田賢治, 南政克. 特許 4541739 号.
- [39] 株式会社日立国際電気. 半導体装置の製造方法. 黒崎美和子, 花島建夫. 公開特許公報(A). 特開 2002-175986 号公報.
- [40] エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド. CVD チャンバーのクリーニングのためのサーマル F<sub>2</sub> エッチングプロセス. アンドリュー デイビッド ジョンソン, ピーター ジェイムズ マルリス, バジル ボルサ, ロバート ゴードン リッジウェイ. 公開特許公報(A). 特開 2008-153662 号公報.
- [41] D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. L. Flamm and J.M. Cook: Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 794
- [42] 東京エレクトロン株式会社. コールドウォール形成膜処理装置のクリーニング方法. 李秀樹, 米永富廣. 特許 3905726 号.
- [43] R. A. H. Heinecke, Solid State Electron. 18, 1146 (1975).
- [44] R. A. H. Heinecke, Solid State Electron. 19, 1039 (1976).
- [45] L. M. Ephrath and E. J. Petrillo, J. Electrochem. Soc. 129, 2282 (1982).
- [46] D. C. Marra and E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 2508 (1997).

- [47] S. J. Fonash, *J. Electrochem. Soc.* 137, 3885 (1990).
- [48] J. M. Heddleson, M. W. Horn, S. J. Fonash, and D. C. Nguyen, *J. Vac. Sci. Technol. B* 6, 280 (1988).
- [49] X. C. Mu, S. J. Fonash, A. Rohatgi, and J. Rieger, *Appl. Phys. Lett.* 48, 1147 (1986).
- [50] X. C. Mu, S. J. Fonash, and R. Singh, *Appl. Phys. Lett.* 49, 67 (1986).
- [51] G. S. Oehrlein, *J. Appl. Phys.* 59, 3053 (1986).
- [52] G. S. Oehrlein, R. M. Tromp, Y. H. Lee, and E. J. Petrillo, *Appl. Phys. Lett.* 45, 420 (1984).
- [53] J. P. Simko, G. S. Oehrlein, and T. M. Mayer, *J. Electrochem. Soc.* 138, 277 (1991).
- [54] H. Norström, H.-O. Blom, M. Ostling, A. N. Larsen, J. Keinonen, and S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 34 (1991).
- [55] R. G. Frieser, F. J. Montillo, N. B. Zingerman, W. K. Chu, and S. R. Mader, *J. Electrochem. Soc.* 130, 2237 (1983).
- [56] H. W. Lehmann and R. Widmar, *J. Vac. Sci. Technol.* 15, 319 (1978).
- [57] M. Yamada, Y. Ito, K. Inazawa, A. Toure, K. Hinata, and H. Sakima, US patent 6,159,862 (12 Dec. 2000).
- [58] T. Yanagida, US patent 5,338,399 (16 Aug. 1994).
- [59] J. K. Kim, S. H. Lee, S. I. Cho, G. Y. Yeom, *J. Vac. Sci. Technol. A* 33, 021303 (2015).

- [60] B. Ji, S. Motika, P. Badowski, S. Dheandhanoo, J. R. Stets, and E. J. Karwacki, *Solid State Technol.* 48, 45 (2005).
- [61] C. J. Radens and C. A. Fairchock, US patent 5,928,967 (27 July 1999).
- [62] H. J. Stocker, US patent 4,484,979 (27 November 1984).
- [63] G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala, and P. Manodoro, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 690 (1994).
- [64] K. Eriguchi and K. Ono, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 024002 (2008).
- [65] K. Kanarik, T. Lill, E. A. Hudson, S. Sriraman, S. Tan, J. Marks, V. Vahedi, and R. A. Gottscho, *J. Vac. Sci. Technol. A* 33, 020802 (2015).
- [66] D. Metzler, R. L. Bruce, S. Engelmann, E. A. Joseph, G. S. Oehrleina, *J. Vac. Sci. Technol. A* 32, 020603 (2014).
- [67] Y. Lee, S. M. George, *ACS Nano* 9, 2061 (2015).
- [68] K. Shinoda, M. Izawa, T. Kanekiyo, K. Ishikawa and M. Hori, *Appl. Phys. Express* 9, 106201 (2016).
- [69] Y. Lee, J. W. DuMont, S. M. George, *J. Solid State Sci. Technol.* 4 (6) N5013-N5022 (2015).
- [70] K. Shinoda, N. Miyoshi, H. Kobayashi, M. Miura, M. Kurihara, K. Maeda, N. Negishi, Y. Sonoda, M. Tanaka, N. Yasui, M. Izawa, Y. Ishii, K. Okuma, T. Saldana, J.

Manos, K. Ishikawa and M. Hori, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 194001 (2017).

[71] N. Miyoshi, H. Kobayashi, K. Shinoda, M. Kurihara, T. Watanabe, Y.

Kouzuma, K. Yokogawa, S. Sakai, and M. Izawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56,06HB01 (2017).

[72] K. Shinoda, N. Miyoshi, H. Kobayashi, M. Kurihara, S. Sakai, M. Izawa, K. Ishikawa,

M. Hori, *Proc. 63rd. AVS Symp. PS+TF-WeM10* (2016).

[73] Y. Ishii, K. Okuma, T. Saldana, K. Maeda, N. Negishi and J. Manos, *Jpn. J. Appl.*

*Phys.* 56, 06HB07 (2017).

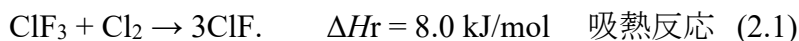
## 第二章 一フッ化塩素ガスの製造、供給方法

### 2.1 はじめに

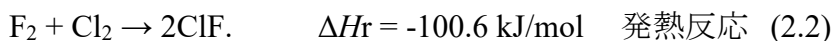
一フッ化塩素ガス(CIF)には、実験室規模の合成法[1, 2]は報告されていたものの、高純度化手法を備えた量産技術が開発されていなかったため、製造方法と供給方法を新たに用意する必要があった。そこで、本章では一フッ化塩素ガスの商用利用を想定した量産法と供給方法を提案する。

一フッ化塩素ガスの合成方法[1]には、下記の二つが知られている。

#### ①三フッ化塩素ガスと塩素ガスから合成する方法(CIF<sub>3</sub>法)



#### ②フッ素ガスと塩素ガスから合成する方法(F<sub>2</sub>法)



これらの合成方法では、原料ガスおよび副生成物として残留する CIF<sub>3</sub> を除去することが必要であると記されていること[1]から、得られる CIF の純度は低いものと推定される。そこで、これらの合成スキームを改良し、純度 99 %以上を有する一フッ化塩素ガスを



合成できる方法を検討した。

## 2.2 三フッ化塩素ガスと塩素ガスによる合成法(CIF<sub>3</sub>法)

文献[1, 2]を参考に、三フッ化塩素ガスと塩素ガスを用いて一フッ化塩素ガスを合成する方法を述べる。

### 2.2.1 実験装置

図 2.1 及び図 2.2 に示す CIF 合成捕集装置を作製した。充填容器から圧力調整器を経由して三フッ化塩素ガス、フッ素ガス及び塩素ガスを供給し、その流量をマスフローコントローラーにより調整して Ni 製反応器に導いた。反応によって生成したガスは、未反応原料と副生成物の捕集槽、一フッ化塩素ガスの捕集槽にて捕集される。生成したガスを FT-IR により分析し、反応条件を確認した。除害ラインには、F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、CIF、CIF<sub>3</sub>、HF、HCl 等の吸着処理を目的としたアルミナ・ソーダライム塔(6Bφ(直径 6 inch) × 1 m 内容積 17 L)を設置した。フッ素ガス、塩素ガス、一フッ化塩素ガスの吸着剤と吸着時に生成する物質の特徴について表 2.1 に示す。

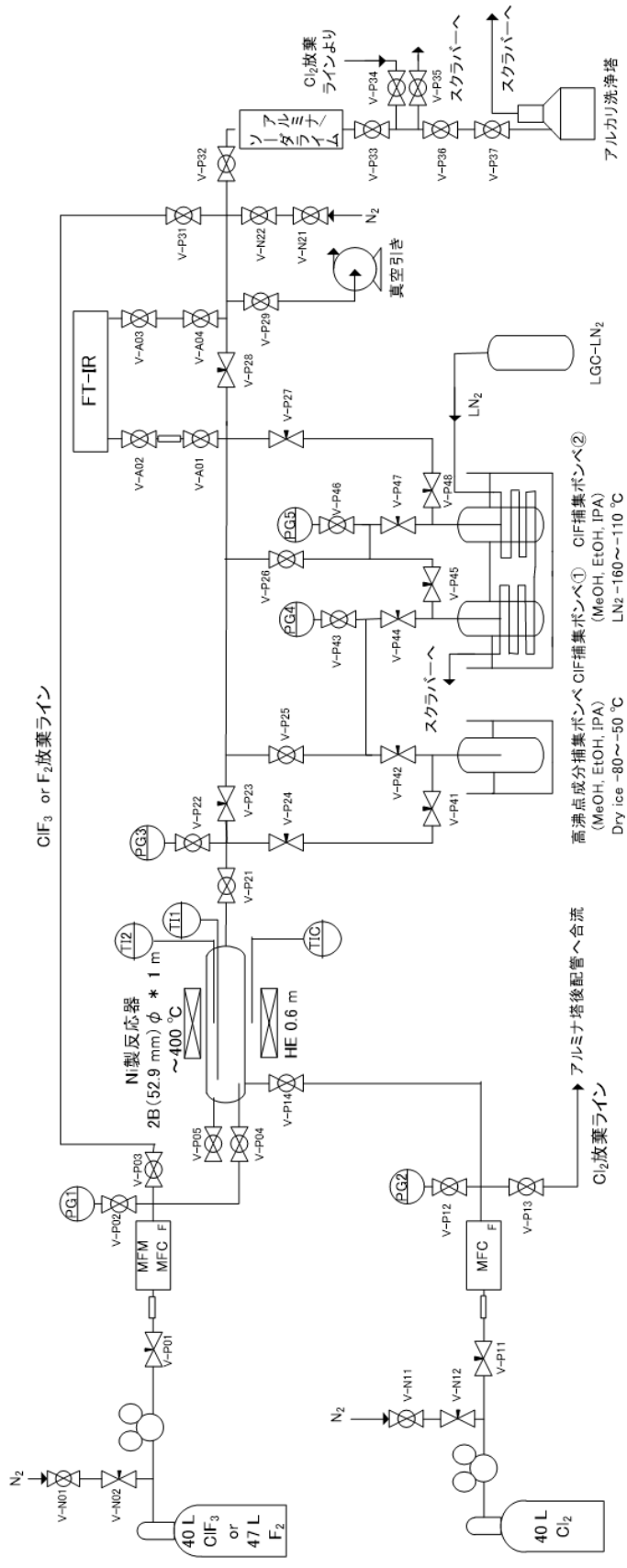


図 2.1 CIF 合成捕集装置図

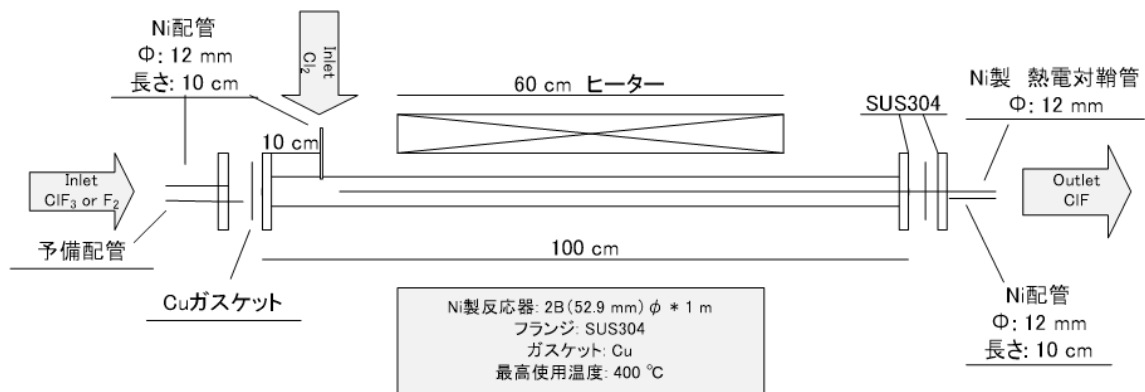


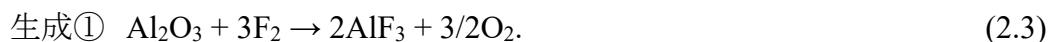
図 2.2 反応装置図

表 2.1 アルミナ・ソーダライム塔 吸着剤・生成物 物性表

|     | 物質名                                      | モル質量<br>(g/mol) | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 融点<br>(°C) | 沸点<br>(°C) |
|-----|------------------------------------------|-----------------|----------------------------|------------|------------|
| 吸着剤 | アルミナ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )   | 102             | 4.0                        | 2072       | 2977       |
| 吸着剤 | ソーダライム<br>(Ca(OH) <sub>2</sub> + NaOH 他) | 74              | 2.2                        | 580        | -          |
| 生成① | AlF <sub>3</sub>                         | 84              | 3.1                        | 1040       | 1260       |
| 生成② | AlCl <sub>3</sub>                        | 133.5           | 2.5                        | 192        | -          |
| 生成③ | CaF <sub>2</sub>                         | 78              | 3.2                        | 1402       | 2500       |
| 生成④ | CaCl <sub>2</sub>                        | 111             | 2.2                        | 772        | 1935       |
| 生成⑤ | NaF                                      | 42              | 2.8                        | 993        | 1704       |
| 生成⑥ | NaCl                                     | 58.5            | 2.2                        | 800        | 1413       |

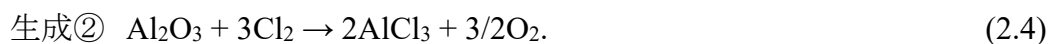
以下に、ClF 合成に用いる種々のガスを除害するための化学反応について紹介する。

濃度 100 % のフッ素ガスをアルミナで処理するときの反応式は、生成①である。



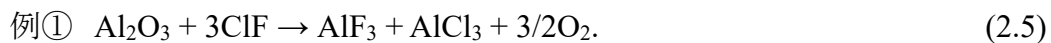
アルミナ 1 kg (9.8 mol) 当りに処理できるフッ素を処理する際の理論量は、1.1 kg (29.4 mol) である。

濃度 100 %の塩素ガスをアルミナで処理するときの反応式は、生成②である。



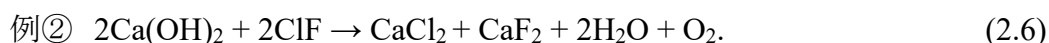
アルミナ 1 kg (9.8 mol) 当りに処理できる塩素の理論量は、2.1 kg (29.4 mol) である。

濃度 100 %の一フッ化塩素ガスをアルミナで処理するときの反応式は、例①である。



アルミナ 1 kg (9.8 mol) 当りに処理できる一フッ化塩素ガスの理論量は、1.6 kg (29.4 mol) である。

濃度 100 %の一フッ化塩素ガスを水酸化カルシウムで処理するときの反応式は、例②である。



水酸化カルシウム 1 kg (13.5 mol) 当りに処理できる一フッ化塩素ガスの理論量は、0.74 kg (13.5 mol) である。

### 2.2.2 フッ素パッシベーション

三フッ化塩素ガス(CIF<sub>3</sub>)およびフッ素ガス(F<sub>2</sub>)を反応装置に用いる際の腐食防止処置として、反応器表面をフッ素ガスと三フッ化塩素ガスにより不動態化処理(パッシベーション)した。表 2.2 にパッシベーション条件と反応器の置換倍数を示す。合成装置に F<sub>2</sub> ガス濃度を①5%→②10%→③20%→④50%の順に増やしながら供給させた後、F<sub>2</sub> ガス濃度 100 %において、24 時間の F<sub>2</sub> パッシベーション処理を実施した。全ての条件において非加熱であるが、処理温度はパッシベーション処理をした時の発熱の状態に依存した。暴露方法は、①～④は流通式、⑤は封じ込めによる方法であった。排出される F<sub>2</sub> ガスをアルミナ・ソーダライム塔(6Bφ(直径 6 inch) × 1 m 内容積 17 L)において除害処理した結果、アルミナ・ソーダライム塔の下部から 25 cm の部分が F<sub>2</sub>

ガスの吸着により発熱し、最大で 25 °C から 65 °C まで上昇した。⑤ F<sub>2</sub> ガス濃度 100 % において 24 時間のパッシベーションを行った後に、ClF<sub>3</sub> ガスに切り替えた。ClF<sub>3</sub> ガス濃度 ① 5 % → ② 10 % → ③ 20 % → ④ 50 % の順に増やしながら供給させた。その後、⑤ ClF<sub>3</sub> ガス濃度 100 % において、24 時間のパッシベーション処理を実施した。排出される ClF<sub>3</sub> ガスをアルミナ・ソーダライム塔において処理した結果、アルミナ・ソーダライム塔の下部から 25 cm の部分が ClF<sub>3</sub> ガスの吸着に伴って発熱し、最大で 25 °C から 45 °C まで上昇した。

F<sub>2</sub> 及び ClF<sub>3</sub> ガスによるパッシベーション処理を済ませた装置を、以下に述べる全ての実験に使用した。

表 2.2 F<sub>2</sub>, ClF<sub>3</sub> パッシベーション条件

| F <sub>2</sub> , ClF <sub>3</sub> パッシベーション | ①  | ②  | ③   | ④   | ⑤                    |
|--------------------------------------------|----|----|-----|-----|----------------------|
| F <sub>2</sub> or ClF <sub>3</sub> 濃度 (%)  | 5  | 10 | 20  | 50  | 100                  |
| 流量 (L/min)                                 | 1  | 1  | 0.5 | 0.2 | -                    |
| 時間 (min)                                   | 60 | 30 | 30  | 60  | 24 時間保持              |
| 総量 (L)                                     | 60 | 30 | 15  | 12  | 2                    |
| 2 B Ni 製反応器容量<br>に対する<br>置換倍数(倍)           | 30 | 15 | 7.5 | 6   | 1<br>真空引き後<br>大気圧迄導入 |

### 2.2.3 ClF<sub>3</sub>法による ClF 合成検討

以下に、本節の実験の流れを示す。

ClF<sub>3</sub>法: ①から④の順に検討を進めた。

①ClF<sub>3</sub>法を用いて ClF が生成することを確認

②ClF<sub>3</sub>の熱分解が合成反応に与える影響の調査

③捕集条件検討(原料導入比検討→高沸点成分除去→HCl、CO<sub>2</sub>低減方法検討  
→高沸点成分低減方法検討→ClF 中の窒素(N<sub>2</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)成分分析方法検討)

④ClF ガス高純度化方法検討

#### 2.2.3.1 ClF<sub>3</sub>法による ClF 合成の可能性検討(反応開始温度確認) 実験番号: R-1

三フッ化塩素ガスと塩素ガスの反応が開始する温度を確認することを目的とした。

図 2.1、図 2.2 に示す反応装置内を N<sub>2</sub> で満たした後、純度 99.9% (3N) 以上の ClF<sub>3</sub> を 50 ml/min の流量で導入した。反応装置内の N<sub>2</sub> が ClF<sub>3</sub> で置換され、FT-IR において ClF<sub>3</sub> のピーク高さが一定になったことを確認した後、Cl<sub>2</sub> を 45 ml/min の流量で反応器へ導入した。その後、FT-IR により各原料・生成物のピークを確認しつつ、反応器内部温度を常温(25 °C)から 4 時間かけて、330 °Cまで上げた。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。

反応の状況を確認するために FT-IR 装置(大塚電子 IG-2000、光路長: 10 cm、窓

材: BaF<sub>2</sub>、分解能: 2 cm<sup>-1</sup>、セル温度: 40 °C、積算回数: 16 scan、測定範囲: 750~4500 cm<sup>-1</sup>)を使用した。各成分の検出下限値は光路長 10 cm において、HF は 12.5 ppm、HCl は 7.5 ppm、CO<sub>2</sub> は 1 ppm、ClF<sub>3</sub> は 4 ppm である。

ClF<sub>3</sub> (50 ml/min) と Cl<sub>2</sub> (45 ml/min) を、平均滞留時間 1388 秒 (約 23 分) にて導入しつつ、反応器温度を表 2.3 の①~⑤に示すように徐々に上昇させた。その結果、図 2.3 に示すように反応器内部温度 300 °C 付近において、ClF<sub>3</sub> を示す 1117~1273 cm<sup>-1</sup> の FT-IR のピーク強度が顕著に減少した。これにより、ClF<sub>3</sub> と Cl<sub>2</sub> から ClF を合成する反応が進行していることが確認された。

ClF<sub>3</sub> が 250 °C において ClF と F<sub>2</sub> に熱分解する割合は、1.75 %、300 °C では 4.9 %、350 °C では 11.9 % であることが報告[2]されている。一方で、表 2.3 及び図 2.3 に示すように、ピーク強度 (吸光度) の減少率は 160 °C → 250 °C では 22.0 %、250 °C → 290 °C では 77.3 %、290 °C → 330 °C では 16.0 % であり、ClF<sub>3</sub> 熱分解率の文献値[2]よりも大きい値であった。これは、ClF<sub>3</sub> 自身の熱分解だけではなく、ClF<sub>3</sub> が Cl<sub>2</sub> と反応していることを示していると考えられる。

図 2.4 に示すように、ClF の主な赤外吸収ピーク[3]は、1550 cm<sup>-1</sup> (w)、780 cm<sup>-1</sup> (m)、760 cm<sup>-1</sup> (m) および 745 cm<sup>-1</sup> (m) であり、反応器内部温度 300 °C 付近において各ピークの増加を確認することができた。ただし、1550 cm<sup>-1</sup> (w) のピークは他のピークと重なっていること、780 cm<sup>-1</sup> (m)、760 cm<sup>-1</sup> (m) および 745 cm<sup>-1</sup> (m) のピークは窓材 BaF<sub>2</sub> の測



定下限 ( $750\text{ cm}^{-1}$ ) に近いことから、明瞭に全ての吸収スペクトルを描き出すことはできなかった。

以上の結果により、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$  において  $\text{ClF}_3$  と  $\text{Cl}_2$  の反応が生じ、 $\text{ClF}$  を合成できる可能性が確認された。

表 2.3  $\text{ClF}$  合成条件・分析結果

|   | $\text{ClF}_3$ 流量<br>(ml/min) | $\text{Cl}_2$ 流量<br>(ml/min) | 反応器温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )<br>設定 / 内部温度 | FT-IR<br>原料 $\text{ClF}_3$<br>ピーク強度<br>(高さ) | 吸着塔<br>温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|---|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|
| ① | 50                            | 45                           | 100 / 70                                  | 1.62                                        | 40                                  |
| ② |                               |                              | 200 / 160                                 | 1.41                                        | 39                                  |
| ③ |                               |                              | 300 / 250                                 | 1.10                                        | 40                                  |
| ④ |                               |                              | 360 / 290                                 | 0.25                                        | 41                                  |
| ⑤ |                               |                              | 380 / 330                                 | 0.21                                        | 42                                  |

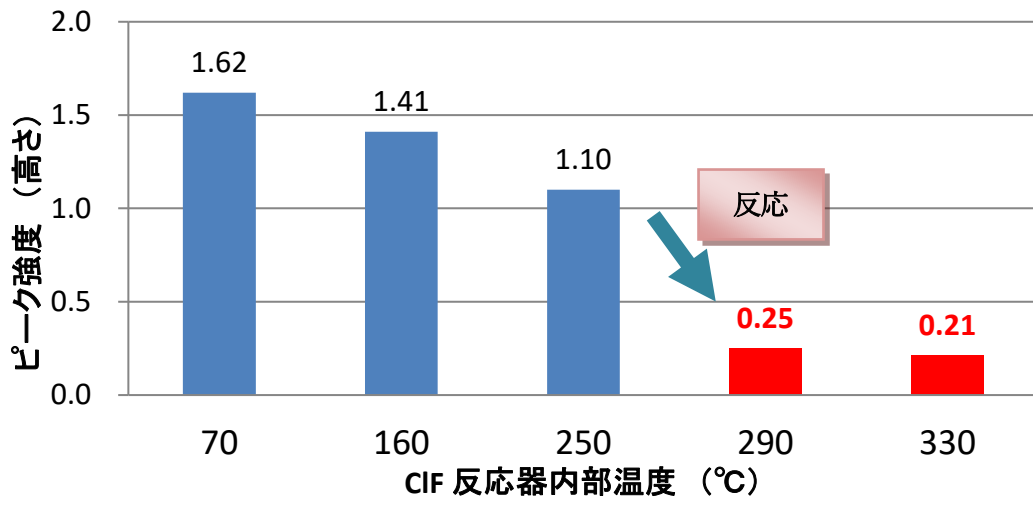


図 2.3 ClF<sub>3</sub>ピーク強度変化(1117~1273 cm<sup>-1</sup>)

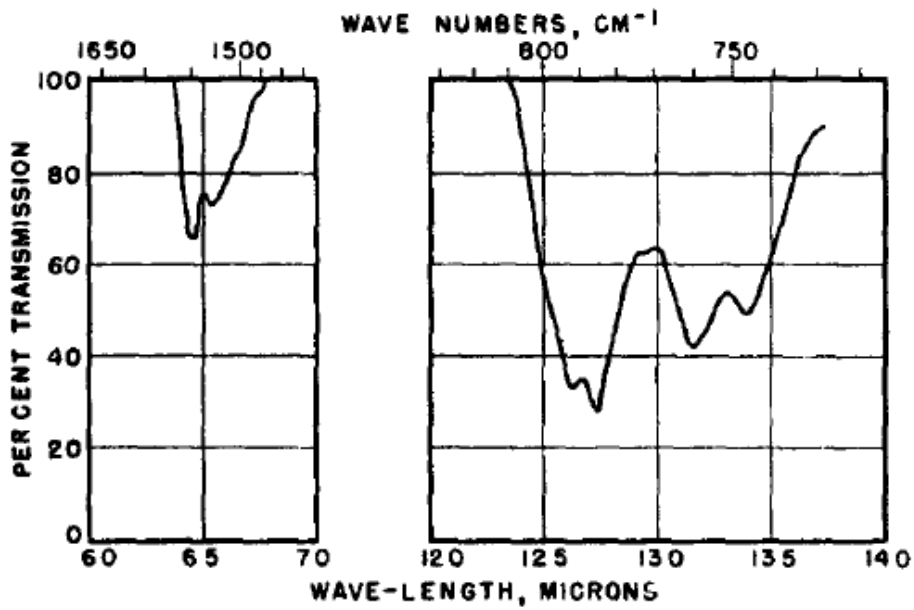


図 2.4 一フッ化塩素ガス(ClF)の FT-IR スペクトル[3]

### 2.2.3.2 ClF<sub>3</sub> 熱分解① 実験番号: HR-1

三フッ化塩素ガスと塩素ガスから一フッ化塩素ガスを合成する温度における ClF<sub>3</sub> の分解の程度を把握する条件を整えることを目的とした。

図 2.1 と図 2.2 の反応装置を用い、表 2.4 に示す条件において ClF<sub>3</sub> の熱分解予備試験 (30~400 °C) を実施した。なお、FT-IR を用いた生成ガス分析において、ピーク波数 1231 cm<sup>-1</sup> における無反応時のピーク強度を 100 % とし、そのピーク高さで、条件を変化させた時のピーク高さを割った値をピーク強度維持率と定義した。

ClF<sub>3</sub> (100 ml/min) を導入し、反応器内部温度を①~③の順で徐々に上昇させた結果、希釈ガスが無い条件では、FT-IR の吸光度の上限を超えるため、正確に定量出来ないことが確認された。その後、④において、ClF<sub>3</sub> (50 ml/min) に N<sub>2</sub> (450 ml/min) を加える条件に変更し、200 °C から反応器温度を徐々に上昇させた結果、反応器内部温度 300 °C 付近である⑤において ClF<sub>3</sub> のピーク強度 (FT-IR) が減少し始め、表 2.4 ⑥~⑨に示すように、温度上昇と共に ClF<sub>3</sub> の分解が進むことが確認された。これにより、ClF<sub>3</sub> の熱分解の様子を捉えることが可能になった。

表 2.4 ClF<sub>3</sub> 熱分解試験: 条件・分析結果 (HR-1)

| HR-1 | ClF <sub>3</sub> 流量<br>(ml/min) | N <sub>2</sub> 流量<br>(ml/min) | 反応器温度(°C)<br>外表面 / 内部 | FT-IR ClF <sub>3</sub><br>ピーク強度(高さ) | ピーク強度<br>維持率<br>(%) |
|------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|---------------------|
| ①    | 100                             | 0                             | 30 / 30               | ×<br>上限オーバー                         | -                   |
| ②    |                                 |                               | 100 / 90              |                                     | -                   |
| ③    |                                 |                               | 200 / 150             |                                     | -                   |
| ④    | 50                              | 450                           | 200 / 170             | 0.58                                | 100                 |
| ⑤    |                                 |                               | 300 / 240             | 0.60                                | 103                 |
| ⑥    |                                 |                               | 350 / 300             | 0.55                                | 95                  |
| ⑦    |                                 |                               | 370 / 320             | 0.50                                | 86                  |
| ⑧    |                                 |                               | 390 / 340             | 0.45                                | 78                  |
| ⑨    |                                 |                               | 400 / 350             | 0.43                                | 74                  |

### 2.2.3.3 ClF<sub>3</sub> 熱分解② 実験番号: HR-2~5

三フッ化塩素ガスと塩素ガスから一フッ化塩素ガスを合成する時の温度と ClF<sub>3</sub> の分解の程度との関係を詳しく確認することを目的とした。

図 2.5 に示す ClF 反応器を用いて、ClF<sub>3</sub> の熱分解試験 (30~400 °C) を実施した。その際、表 2.5 に示すように ClF<sub>3</sub> の供給濃度を 10 %、18 %、50 %、100 % に設定した。なお、以下において FT-IR 分析時の N<sub>2</sub> の合計流量を 450 ml/min に調整し、N<sub>2</sub> 濃度 90 %、反応物と生成物の混合ガスの濃度 10 % を共通の条件として測定した。

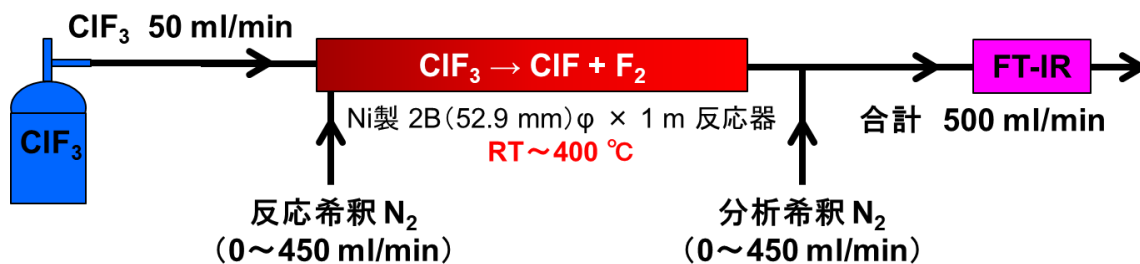


図 2.5 熱分解試験装置 (Ni 製 ClF 反応器) 模式図

表 2.5 ClF<sub>3</sub> 熱分解試験条件 (HR-2~5)

| No.  | ClF <sub>3</sub> 流量<br>(ml/min) | N <sub>2</sub> 流量<br>(ml/min) | 反応器 ClF <sub>3</sub><br>濃度 (%) | 分析希釈<br>N <sub>2</sub> 流量<br>(ml/min) | 分析合計流量<br>(ml/min)<br>(N <sub>2</sub> 濃度 (%)) |
|------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|
| HR-2 | 50                              | 450                           | 10                             | 0                                     | 500 (90)                                      |
| HR-3 | 50                              | 0                             | 100                            | 450                                   | 500 (90)                                      |
| HR-4 | 50                              | 220                           | 18                             | 230                                   | 500 (90)                                      |
| HR-5 | 50                              | 50                            | 50                             | 400                                   | 500 (90)                                      |

以下に HR-2~5 の結果について個別に述べ、その後全体を考察する。

### 『HR-2』

ClF<sub>3</sub> (50 ml/min)、希釈 N<sub>2</sub> (450 ml/min) の条件 (ClF<sub>3</sub> 濃度 10 %) において、Ni 製 ClF 反応器にガスを導入し、反応器温度を 30 °C から 400 °C まで徐々に上昇させた。図 2.6 に示すように、反応器内部温度 280 °C 付近において ClF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度が 0.53 から 0.51 に減少し、310 °C において 0.47、330 °C において 0.42、360 °C において 0.36 に減少した。温度上昇に伴い ClF<sub>3</sub> の分解が進んでいることが確認された。

### 『HR-3』

ClF<sub>3</sub> (50 ml/min)を濃度 100 %の条件において、Ni 製 ClF 反応器に導入し、反応器温度を 30 °Cから 400 °Cまで徐々に上昇させた。図 2.6 に示すように、反応器内部温度 310 °C付近において ClF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度が 0.53 から 0.52 に減少し、330 °Cにおいて 0.50、360 °Cにおいて 0.48 となった。温度上昇に伴い ClF<sub>3</sub> 分解が進む様子が確認されたが、HR-2 (ClF<sub>3</sub> 濃度 10 %)と比較すると、ClF<sub>3</sub> のピーク強度の減少幅は小さかった。

### 『HR-4』

N<sub>2</sub> 希釈による ClF<sub>3</sub> 濃度の低下が熱分解に与える影響を調査するため ClF<sub>3</sub> (50 ml/min)、希釈 N<sub>2</sub> (220 ml/min) 条件 (ClF<sub>3</sub> 濃度 18 %)において、Ni 製 ClF 反応器にガスを導入し、反応器温度を 30 °Cから 400 °Cまで徐々に上昇させた。図 2.6 に示すように、反応器内部温度 290 °Cにおいて ClF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度が 0.53 から 0.50 となり、310 °Cにおいて 0.45、340 °Cにおいて 0.41、360 °Cにおいて 0.38 となった。HR-2 (ClF<sub>3</sub> 濃度 10 %)と同程度の結果であった。

### 『HR-5』

N<sub>2</sub> 希釈による ClF<sub>3</sub> 濃度の違いが熱分解に与える影響を調査するため ClF<sub>3</sub> (50 ml/min)を希釈 N<sub>2</sub> (50 ml/min)の条件 (ClF<sub>3</sub> 濃度 50 %)において、Ni 製 ClF 反応器にガスを導入し、反応器温度を 30 °Cから 400 °Cまで徐々に上昇させた。図 2.6 に示す

ように、反応器内部温度 290 °Cにおいて 0.53 から 0.51 に減少し、310 °Cにおいて 0.50、330 °Cにおいて 0.48、360 °Cにおいて 0.43 となった。この結果は、HR-3(CIF<sub>3</sub> 濃度 100 %)とHR-2(CIF<sub>3</sub> 濃度 10 %)及びHR-4(CIF<sub>3</sub> 濃度 18 %)の中間に位置する結果となった。

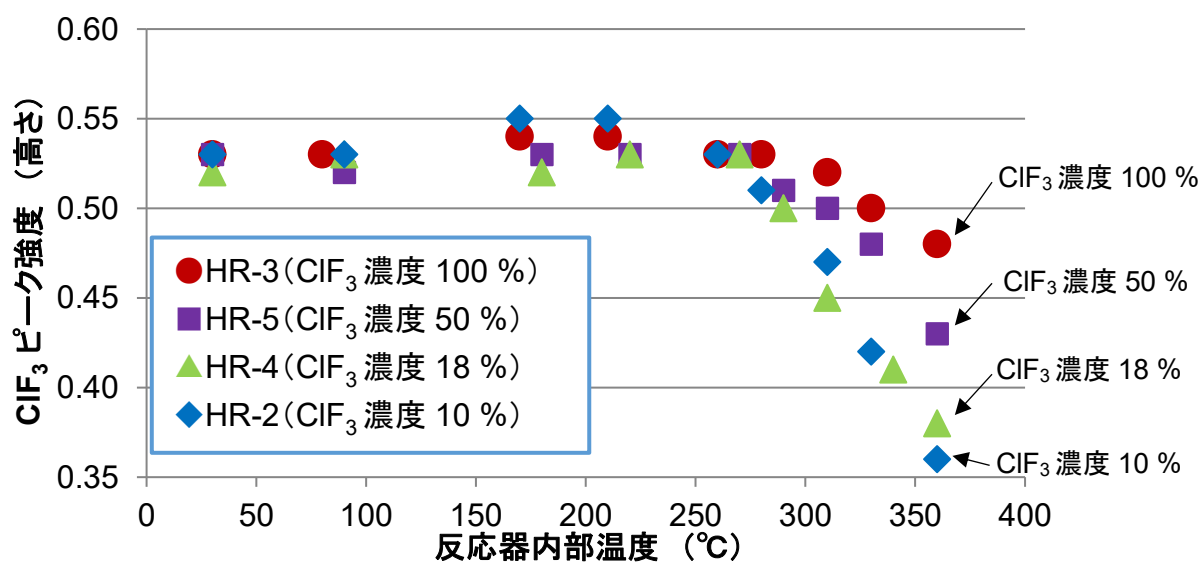


図 2.6 CIF<sub>3</sub> 熱分解における FT-IR ピーク強度変化

以上の CIF<sub>3</sub> 熱分解試験 (30~400 °C) の結果、280 °C付近において熱分解が始まり、温度上昇に伴い分解率は大きくなることがわかった。無希釈では滞留時間がより長いことから、CIF<sub>3</sub> 濃度 100 %の HR-3 の方が CIF<sub>3</sub> の熱分解は促進されると予想していたが、結果では N<sub>2</sub> により希釈して滞留時間を短くした CIF<sub>3</sub> 濃度 10 %の HR-2 の方が CIF<sub>3</sub> の熱分解が促進される結果となり、希釈倍率との相関性も得られた。

ClF<sub>3</sub> 解離度の文献値[2]と ClF<sub>3</sub> 分解率の実験値を表 2.6 と図 2.7 に示した。ClF<sub>3</sub> の解離度の文献値が 200 °Cにおいて 1.75 %、300 °Cにおいて 4.9 %及び 350 °Cにおいて 11.9 %の解離度であるのに対して、本研究では ClF<sub>3</sub> 濃度 100 %における分解率が 310 °Cにおいて 2 %、330 °Cにおいて 6 %、360 °Cにおいて 9 %であり、概ね一致する結果が得られた。ClF<sub>3</sub> 濃度 50 %における熱分解実験値はさらに文献値に近い結果であった。これにより、合成反応に用いる装置において、異常な分解は生じていないことが確認できた。ClF<sub>3</sub> 濃度が高い方が ClF<sub>3</sub> の分解が抑えられた理由については、継続して検討する必要がある。

ここで、図 2.7 において 360 °Cにおいても ClF<sub>3</sub> が ClF と F<sub>2</sub> に分解する割合が 20 %程度以下であり、約 80 %以上の ClF<sub>3</sub> が残留していることが示されている。これにより 360 °Cにおいて何らかの操作を加えることにより 20 %以上の ClF<sub>3</sub> が分解した場合には、加えた操作によって分解が生じたものと判断できる。



表 2.6 文献値  $\text{ClF}_3$  解離度と実験値

| 加熱温度(°C) | $\text{ClF}_3$ 解離度(%)<br>「文献値」[2] | HR-3<br>( $\text{ClF}_3$ 濃度 100 %) 分解率(%) | HR-5<br>( $\text{ClF}_3$ 濃度 50 %) 分解率(%) |
|----------|-----------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| 200      | 1.75                              | 0                                         | 0                                        |
| 290      | -                                 | -                                         | 4                                        |
| 300      | 4.9                               | -                                         | -                                        |
| 310      | -                                 | 2                                         | 6                                        |
| 330      | -                                 | 6                                         | 9                                        |
| 350      | 11.9                              | -                                         | -                                        |
| 360      | -                                 | 9                                         | 19                                       |

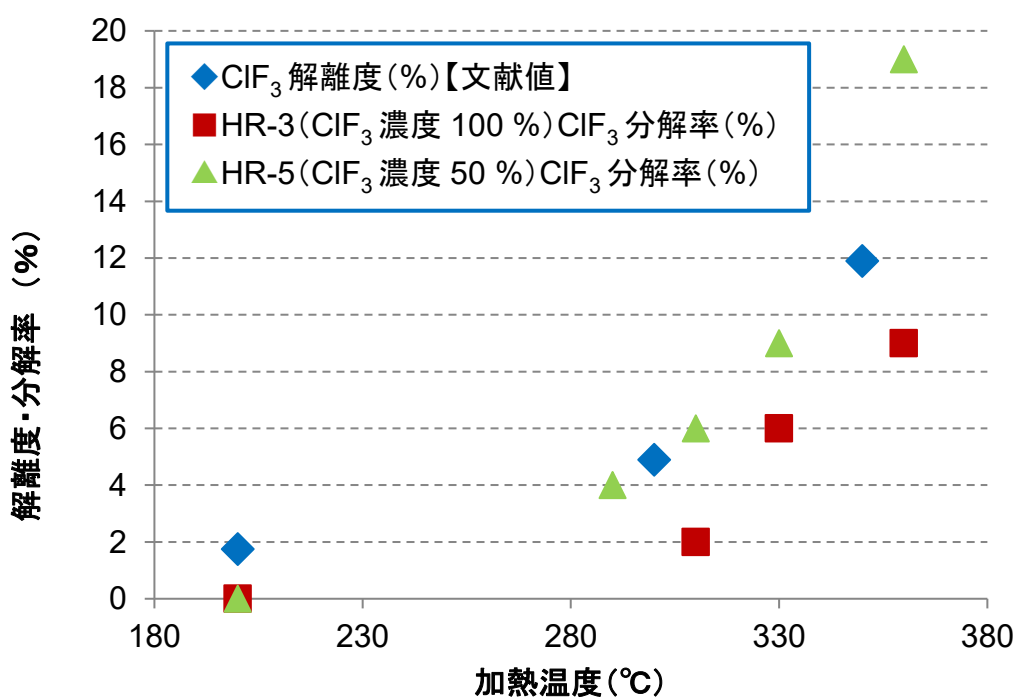


図 2.7 文献値  $\text{ClF}_3$  解離度と実験値の比較

#### 2.2.3.4 ClF<sub>3</sub>法による ClF 合成検討① 実験番号: R-2

ClF の合成に用いる反応温度を決定することを目的として、以下のように検討を進めた。

図 2.8 に示すように、ClF<sub>3</sub> (50 ml/min)、Cl<sub>2</sub> (45 ml/min) を、Ni 製 ClF 反応器に導入し、反応器温度を 30 °C から 400 °C まで徐々に上昇させた。排出されたガスに N<sub>2</sub> (400 ml/min) を加えて希釈し、FT-IR に導入して分析した。反応中の反応器出口圧力は、0 ~10 kPaG であった。

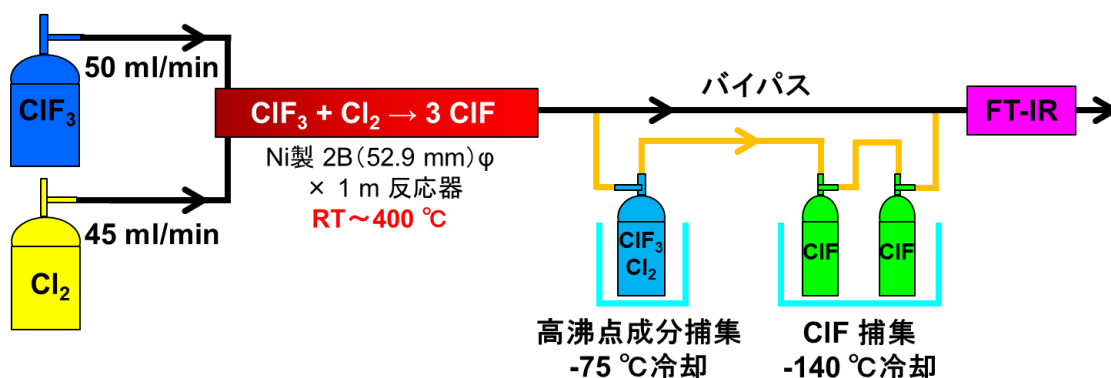


図 2.8 ClF 合成反応試験模式図

反応器内部に ClF<sub>3</sub> と Cl<sub>2</sub> を導入し、温度を 30 °C から 360 °C に上昇させた結果を図 2.9 に示す。反応器温度 30 °C において ClF<sub>3</sub> のみを反応器に導入したとき、ClF<sub>3</sub> メインピーク (1117 ~ 1273 cm<sup>-1</sup>) の FT-IR ピーク強度が 0.56 であった。ClF<sub>3</sub> と Cl<sub>2</sub> を同時に導入して 360 °C に加熱した時、ClF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度が 0.22 に減少した。さらに、ClF

倍音ピーク( $1550\text{ cm}^{-1}$ )も検出されたことから、(2.1)式の反応が進行していることを確認した。なお、CIF メインピーク( $770\text{ cm}^{-1}$ )付近は、FT-IR の窓材に  $\text{BaF}_2$  を用いたため測定下限以下となり測定できなかった。

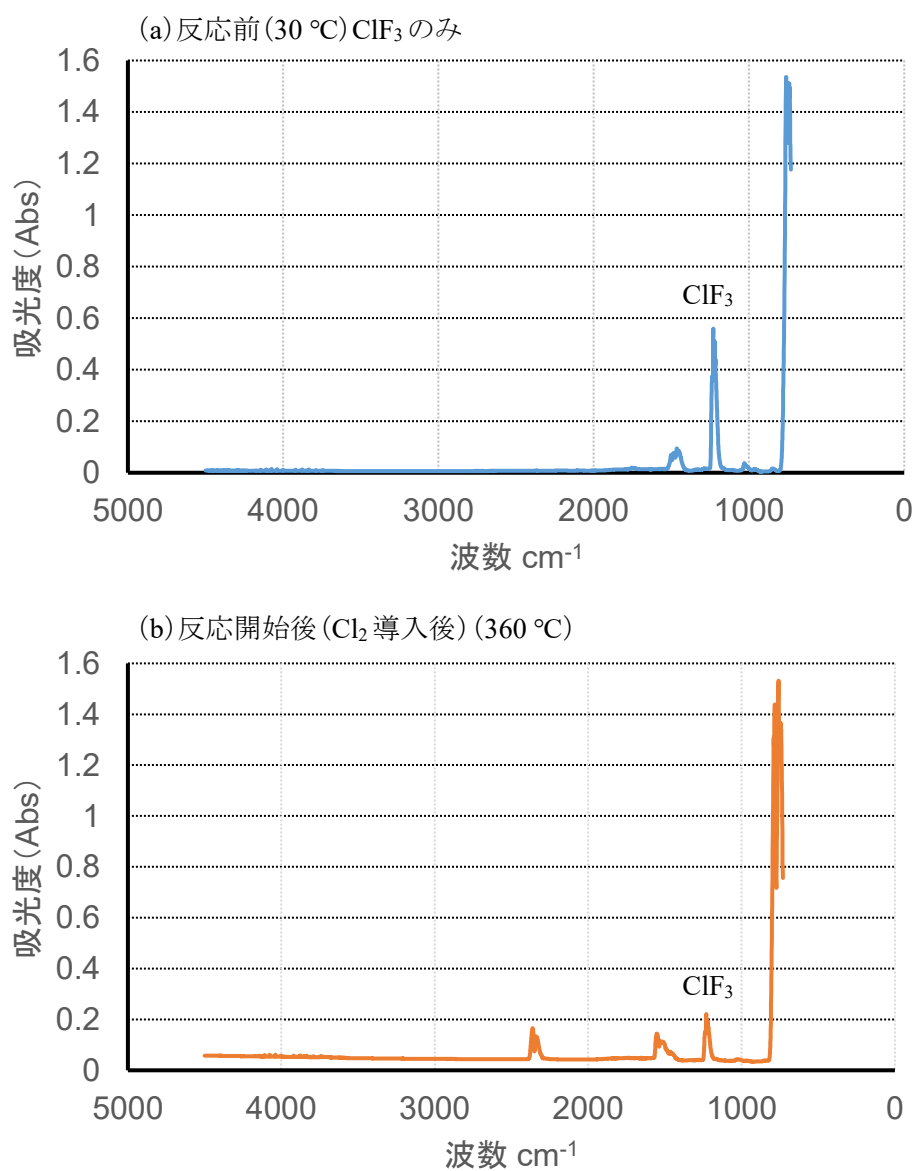


図 2.9 CIF 合成時の FT-IR スペクトル ((a) 30 °C、(b) 360 °C)

反応器内の温度と FT-IR のピーク高さの関係を調べたところ、表 2.7 及び図 2.10 に示すように、反応器内部温度 240 °C 付近において  $\text{ClF}_3$  の FT-IR ピーク強度の減少幅が増加し、温度上昇に伴い  $\text{ClF}_3$  の消費が増えていることが確認された。また、R-2⑨と⑩のように内部温度 330 °C と 360 °C においては、 $\text{ClF}_3$  の FT-IR ピーク強度の変化は認められなかった。

$\text{ClF}_3$  が過剰に供給されている条件 ( $\text{ClF}_3/\text{Cl}_2 \doteq 1.1$ ) を用いていたので、系内の  $\text{Cl}_2$  が不足していた可能性がある。そこで、等量条件 ( $\text{ClF}_3/\text{Cl}_2 \doteq 1$ ) に変更して反応を継続した。その結果、R-2⑪のように 360 °C において  $\text{ClF}_3$  の消費量の増加が認められた。以上から、240 °C 以上において  $\text{ClF}$  合成反応が進行すること、 $\text{ClF}_3$  と  $\text{F}_2$  を等量に近づければ  $\text{ClF}_3$  転化率が向上するものと考えられた。

表 2.7 CIF 合成試験: 条件・分析結果 (R-2) FT-IR 分析用希釈 N<sub>2</sub>: 400 ml/min

| R-2 | CIF <sub>3</sub> 流量<br>(ml/min) | Cl <sub>2</sub> 流量<br>(ml/min) | 反応器温度(°C) |  | FT-IR CIF <sub>3</sub><br>ピーク強度(高さ) | ピーク強度<br>維持率(%) |
|-----|---------------------------------|--------------------------------|-----------|--|-------------------------------------|-----------------|
|     |                                 |                                | 外表面 / 内部  |  |                                     |                 |
| ①   | 50                              | 45                             | 30 / 30   |  | 0.56                                | 100             |
| ②   |                                 |                                | 120 / 90  |  | 0.56                                | 100             |
| ③   |                                 |                                | 200 / 170 |  | 0.55                                | 98              |
| ④   |                                 |                                | 250 / 210 |  | 0.54                                | 96              |
| ⑤   |                                 |                                | 280 / 240 |  | 0.52                                | 93              |
| ⑥   |                                 |                                | 300 / 260 |  | 0.49                                | 88              |
| ⑦   |                                 |                                | 320 / 280 |  | 0.42                                | 75              |
| ⑧   |                                 |                                | 340 / 300 |  | 0.35                                | 63              |
| ⑨   |                                 |                                | 370 / 330 |  | 0.21                                | 38              |
| ⑩   |                                 |                                | 400 / 360 |  | 0.22                                | 39              |
| ⑪   | 50                              | 50                             | 400 / 360 |  | 0.16                                | 29              |

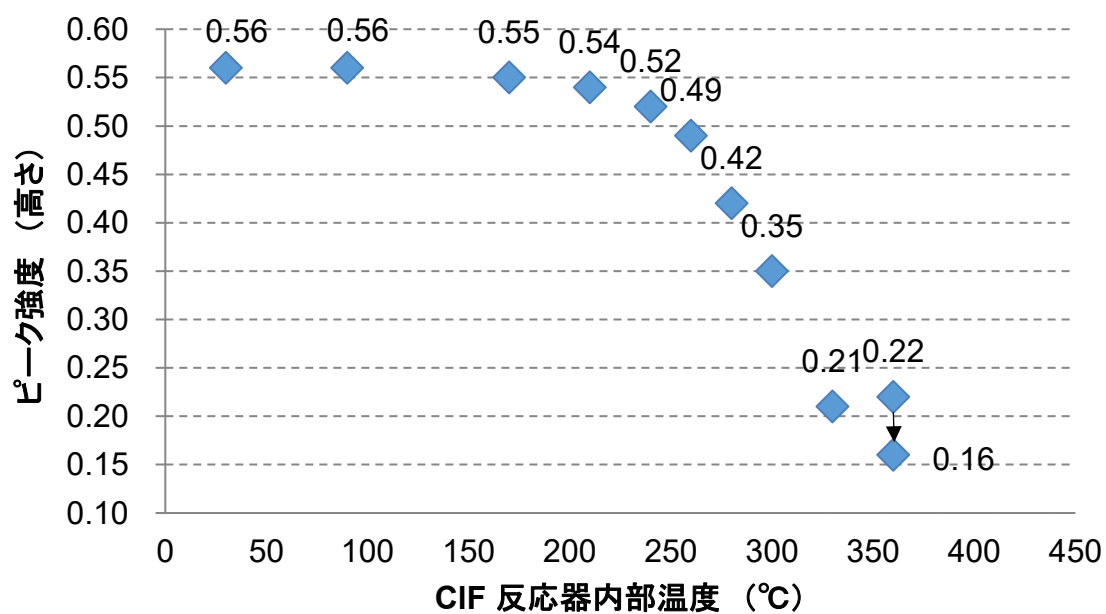


図 2.10 CIF 合成における温度と CIF<sub>3</sub> ピーク強度の関係

### 2.2.3.5 ClF<sub>3</sub> 法による ClF 合成検討②(原料導入比率検討) 実験番号: R-3

ClF<sub>3</sub> 転化率を向上させるために ClF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> の流量比を変化させ、ClF<sub>3</sub> 転化率を調査した。

表 2.8 に示すように、ClF<sub>3</sub>(100 ml/min)、Cl<sub>2</sub>(71~111 ml/min)、ClF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> ≐ 0.9~1.4 の条件において、Ni 製 ClF 反応器にガスを導入し、反応器温度を 400 °C(内部 360 °C)とした。排出ガスを N<sub>2</sub>(300 ml/min)により希釈し FT-IR を用いて分析した。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。

結果を表 2.8 と図 2.11 に示す。ClF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度は、等量条件(ClF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> ≐ 1)において 0.11 と最も小さくなり、ClF<sub>3</sub> 転化率が最大になることが確認された。また、ClF<sub>3</sub> 過剰条件(ClF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> ≐ 1.1~1.4)、Cl<sub>2</sub> 過剰条件(ClF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> ≐ 0.9)のどちらの場合も ClF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度が、それぞれ 0.12~0.14 および 0.12 となり、等量条件の 0.11 より大きくなるため、ClF<sub>3</sub> 転化率が、低下すると考えられた。以上のことから、等量条件(ClF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> ≐ 1)が最適な原料導入比であることがわかった。

表 2.8 CIF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> 流量比と CIF<sub>3</sub> FT-IR ピーク強度

| R-3 | CIF <sub>3</sub> /Cl <sub>2</sub><br>流量比 | CIF <sub>3</sub><br>(ml/min) | Cl <sub>2</sub><br>(ml/min) | CIF <sub>3</sub><br>FT-IR<br>ピーク強度 | ピーク強度<br>維持率<br>(%) |
|-----|------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------|
| 未加熱 | 1.1                                      | 100                          | 91                          | 0.69                               | 100                 |
| ①   | 1.4                                      | 100                          | 71                          | 0.14                               | 20                  |
| ②   | 1.3                                      | 100                          | 77                          | 0.13                               | 19                  |
| ③   | 1.2                                      | 100                          | 83                          | 0.13                               | 19                  |
| ④   | 1.1                                      | 100                          | 91                          | 0.12                               | 17                  |
| ⑤   | 1                                        | 100                          | 100                         | 0.11                               | 16                  |
| ⑥   | 0.9                                      | 100                          | 111                         | 0.12                               | 17                  |

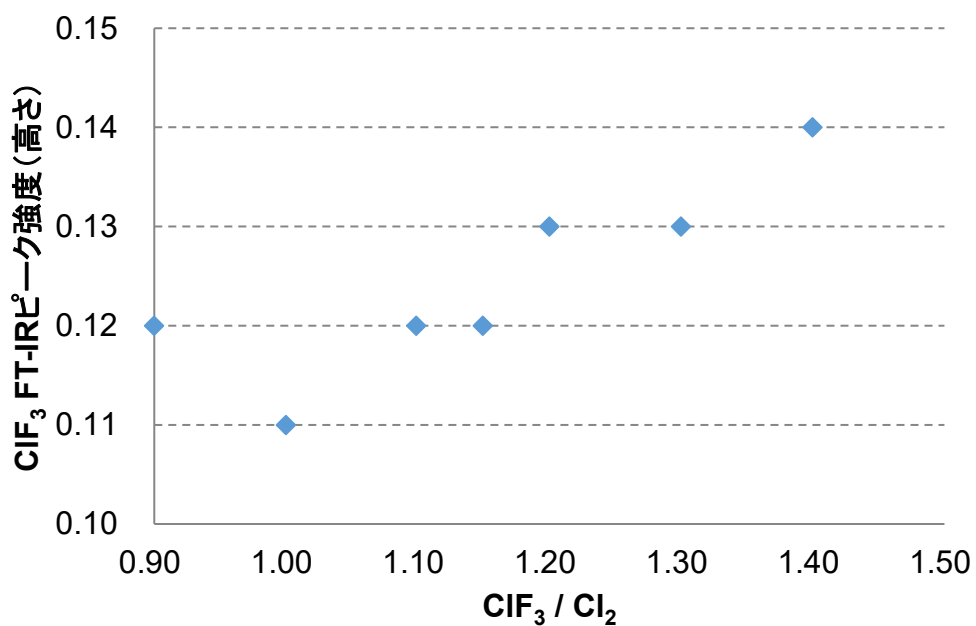


図 2.11 CIF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> 流量比と CIF<sub>3</sub> FT-IR ピーク強度

### 2.2.3.6 ClF<sub>3</sub>法による ClF 合成検討③(高沸点成分捕集方法検討) 実験番号: R-4

生成した一フッ化塩素ガスの純度を上げるために、高沸点成分である ClF<sub>3</sub> 及び Cl<sub>2</sub> を除去する条件を調査した。

図 2.12 に示すように、ClF<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub> を別々に反応器に導入し、高沸点成分捕集ポンベ(-75 °C冷却)に捕集した。これにより、ClF<sub>3</sub>と Cl<sub>2</sub> がどの程度 ClF 捕集ポンベに至る前に除去できるか確認した。続いて、ClF を合成し、反応後のガスを高沸点成分捕集ポンベ(-75 °C冷却)に導入して3時間捕集し、ClF<sub>3</sub>と Cl<sub>2</sub> を、どの程度 ClF 捕集ポンベの前で除去できるか確認した。捕集量を確認するために、捕集前後の高沸点成分捕集ポンベおよび ClF 捕集ポンベの重量を測定した。捕集されずに排出されたガスについてはFT-IRを用いて確認した。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaGであった。

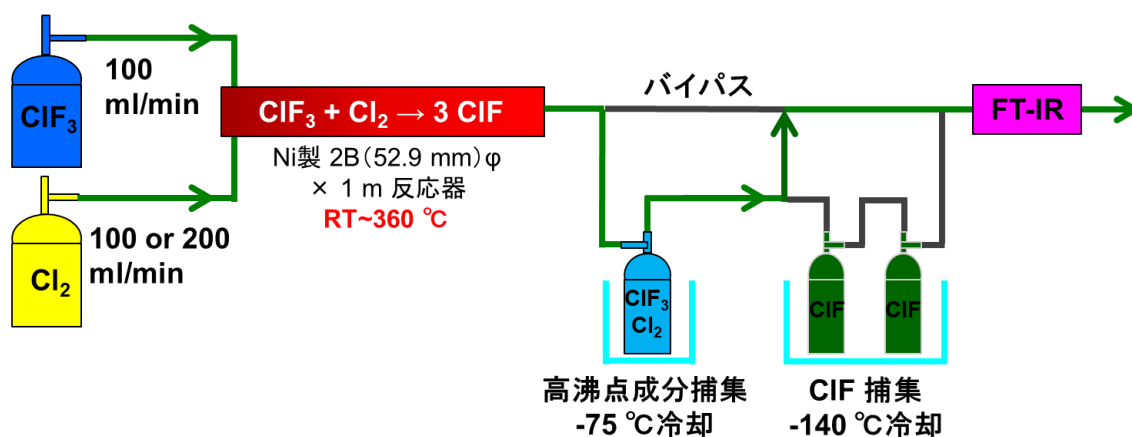


図 2.12 ClF<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub> および ClF 捕集装置概略図



得られた結果を表 2.9 に示す。ClF<sub>3</sub> の捕集率は 96 %、Cl<sub>2</sub> の捕集率は 93 %となり、ClF 捕集前の高沸点成分捕集ポンペ(-75 °C冷却)により ClF<sub>3</sub> と Cl<sub>2</sub> は、概ね除去できることが確認された。Cl<sub>2</sub> の捕集率は、ClF<sub>3</sub> の捕集率より 3 %低かったが、この結果は Cl<sub>2</sub> の沸点(-35 °C)が ClF<sub>3</sub> の沸点(12 °C)より低いことによるものと推定される。

表 2.9 ClF<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>を個別に供給した時の捕集結果

| 導入捕集ガス           | 流量 (ml/min) | 反応器内部温度 (°C) | 高沸点成分捕集ポンペ冷却温度 (°C) | 捕集時間 (hr) | 高沸点成分捕集量/原料使用総重量 (g) | 捕集率 (%) |
|------------------|-------------|--------------|---------------------|-----------|----------------------|---------|
| ClF <sub>3</sub> | 100         | 室温           | -75                 | 3         | 71/74                | 96      |
| Cl <sub>2</sub>  | 200         | 室温           | -75                 | 3         | 124/134              | 93      |

ClF 合成のために 3 時間に ClF<sub>3</sub> (74 g)と Cl<sub>2</sub> (57 g)を供給した場合には、高沸点成分捕集ポンペ(-75 °C冷却)に捕集された重量は、18 g (対原料 14 %)であった。

表 2.10 に示すように、反応器温度上昇に伴い ClF<sub>3</sub> 転化量が多くなったため、排出ガス中の ClF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度は、0.72 から 0.09 (87 %減)に減少した。次に、高沸点成分の捕集を始めたところ、0.09 から 0.01 (89 %減)に減少した。FT-IR の結果を基に、原料 ClF<sub>3</sub> の未反応分が約 13 %であり、その未反応 ClF<sub>3</sub> の約 90 %が高沸点成分として分離されることを確認した。

表 2.10 CIF 合成における高沸点成分捕集結果

| R-4    | ClF <sub>3</sub><br>(ml/min) | Cl <sub>2</sub><br>(ml/min) | 反応器<br>内部温度<br>(°C) | 高沸点成分<br>捕集ボンベ<br>冷却温度<br>(°C) | ClF <sub>3</sub><br>FT-IR<br>ピーク強度<br>高さ | ピーク強度<br>維持率<br>(%) |
|--------|------------------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------------------|---------------------|
| 反応前    | 100                          | 100                         | 160                 | -75                            | 0.72                                     | 100                 |
| 捕集開始前  |                              |                             | 360                 |                                | 0.09                                     | 13                  |
| 捕集 1hr |                              |                             |                     |                                | 0.01                                     | 1                   |
| 捕集 3hr |                              |                             |                     |                                | 0.02                                     | 3                   |
| 捕集終了後  |                              |                             |                     |                                | 0.11                                     | 15                  |

#### 2.2.3.7 ClF<sub>3</sub> 法による CIF 合成検討④ (HCl、CO<sub>2</sub> 低減方法検討) 実験番号: R-5~7

ここでは、得られた CIF の中に残っている未反応の ClF<sub>3</sub> と Cl<sub>2</sub> を分離することと、含まれている HCl と CO<sub>2</sub> を減らすことを目的とした。図 2.8 に示す装置を用い、反応条件 ClF<sub>3</sub> (100 ml/min)、Cl<sub>2</sub> (100 ml/min)、ClF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> ≒ 1.0、反応器温度 400 °C (反応器内部温度 360 °C) において、Ni 製 CIF 反応器にガスを導入し、反応ガスを高沸点成分捕集ボンベ (-75 °C 冷却、ドライアイス/冷媒メタノール (MeOH) + エタノール (EtOH) + イソプロピルアルコール (IPA)) を通過させた後、CIF 捕集ボンベ (-140 °C 冷却、液体窒素 (LN<sub>2</sub>) /冷媒 MeOH + EtOH + IPA) に導入した。高沸点成分と CIF を 1.5 時間、2.0 時間、2.5 時間捕集し、残ったガスを N<sub>2</sub> (300 ml/min) により希釈し、FT-IR を用いて分析した。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。

表 2.11 CIF 合成に関連する原料、生成物と副生成物物性一覧

|                        | 分子量          | 融点 (°C)     | 沸点 (°C)     | 臨界温度 (°C)   | 蒸気圧 (kPa)           |
|------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| <b>CIF</b>             | <b>54.45</b> | <b>-156</b> | <b>-100</b> | -           | -                   |
| <b>ClF<sub>3</sub></b> | <b>92.45</b> | <b>-76</b>  | <b>12</b>   | <b>186</b>  | <b>172 (25 °C)</b>  |
| <b>F<sub>2</sub></b>   | <b>38.00</b> | <b>-223</b> | <b>-188</b> | <b>-129</b> | -                   |
| <b>Cl<sub>2</sub></b>  | <b>70.91</b> | <b>-101</b> | <b>-34</b>  | <b>144</b>  | <b>780 (25 °C)</b>  |
| <b>HF</b>              | <b>20.01</b> | <b>-84</b>  | <b>20</b>   | <b>230</b>  | <b>122 (25 °C)</b>  |
| <b>HCl</b>             | <b>36.46</b> | <b>-114</b> | <b>-85</b>  | <b>324</b>  | <b>5300 (30 °C)</b> |
| <b>CO<sub>2</sub></b>  | <b>44.01</b> | <b>-57</b>  | <b>-79</b>  | <b>31</b>   | -                   |

CIF の純度について考慮すべき原料、生成物と副生成物を表 2.11 に示す。表 2.12 に示すように、R-5～7 の CIF 合成における高沸点成分捕集と CIF 捕集結果より、導入した原料の未反応分は全て高沸点成分捕集ポンベに、CIF は CIF 捕集ポンベに捕集されることが確認できた。また、CIF 捕集ポンベを 2 本直列に設置したが、2 本目で捕集されたガスは 0 g であったため、1 本目のみで十分に捕集できることが確認された。ClF<sub>3</sub> や Cl<sub>2</sub> 等の高沸点成分が CIF 捕集ポンベに混入しないようにするため、次の実験 (R-8) においては高沸点成分捕集ポンベを 2 本直列に設置することとした。

表 2.12 CIF 合成捕集結果

|     | 捕集時間 (hr) | ClF <sub>3</sub> (ml/min) | Cl <sub>2</sub> (ml/min) | 反応器内部温度 (°C) | 高沸点成分捕集ポンベ冷却温度 (°C) | 高沸点成分捕集ポンベ捕集量 (g) | CIF 捕集冷却温度 (°C) | CIF 捕集 1 段目捕集量 (g) | CIF 捕集 2 段目捕集量 (g) | 高沸点成分対原料捕集率 (%) | 粗 CIF 対原料捕集率 (%) |
|-----|-----------|---------------------------|--------------------------|--------------|---------------------|-------------------|-----------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------|
| R-5 | 1.5       | 100                       | 100                      | 360          | -75                 | 8                 | -140            | 59                 | 0                  | 12              | 89               |
| R-6 | 2         | 100                       | 100                      | 360          | -75                 | 10                | -140            | 79                 | 0                  | 11              | 90               |
| R-7 | 2.5       | 100                       | 100                      | 360          | -75                 | 19                | -140            | 92                 | 0                  | 18              | 85               |

R-7 においては、粗 CIF ガスに含まれる高沸点成分であって沸点 (b.p.) が CIF (b.p. -100 °C) に近いために分離しにくいもの、例えば、HCl (b.p. -85 °C) と CO<sub>2</sub> (b.p. -79 °C) を低減するために、原料 Cl<sub>2</sub> を一般塩素ガス (> 99 % 2N 品) から高純度塩素ガス (> 99.999 % 5N 品) に切替えた。表 2.13 と表 2.14 に、各原料および高沸点成分捕集ポンベに捕集されたガスの FT-IR 分析結果を示す。表 2.13 に示すように、低純度 Cl<sub>2</sub> を用いた場合には HCl と CO<sub>2</sub> が検出されている。これに対して高純度 Cl<sub>2</sub> を用いた場合には、表 2.14 に示すように HCl と CO<sub>2</sub> は検出されなかった。CIF 捕集ポンベに捕集された不純物は、HCl が 180 ppm から 30 ppm に、CO<sub>2</sub> が 1560 ppm から N.D に減少した。捕集された CIF が高純度化されたことから、高純度 Cl<sub>2</sub> を用いる方法は有効であると考えられる。

表 2.13 一般グレード Cl<sub>2</sub> 使用時 FT-IR 分析結果

| Cl <sub>2</sub><br>2N | 分析ガス                              | ClF <sub>3</sub> (m)           | ClF (w)                        | HF    | HCl   | CO <sub>2</sub> |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|
|                       |                                   | Abs-H<br>1231 cm <sup>-1</sup> | Abs-H<br>1550 cm <sup>-1</sup> | (ppm) | (ppm) | (ppm)           |
| ①                     | 【原料】Cl <sub>2</sub>               | N.D                            | N.D                            | Tr    | 290   | 2300            |
| ②                     | 【原料】ClF <sub>3</sub>              | 0.71                           | N.D                            | Tr    | N.D   | N.D             |
| ③                     | 【原料】ClF <sub>3</sub> 捕集後 (-75 °C) | 0.08                           | N.D                            | N.D   | Tr    | N.D             |
| ④                     | 合成 ClF                            | 0.13                           | 0.18                           | Tr    | 110   | 830             |
| ⑤                     | 合成 ClF<br>高沸点成分捕集後 (-75 °C)       | 0.03                           | 0.17                           | 110   | 60    | 730             |
| ⑥                     | 合成 ClF<br>ClF 捕集後 (-140 °C)       | N.D                            | 0.04                           | Tr    | 20    | Tr              |
| ⑦                     | ボンベ捕集ガス A<br>(高沸点成分捕集品)           | 0.92                           | 0.18                           | 290   | Tr    | 960             |
| ⑧                     | ボンベ捕集ガス B<br>(ClF 捕集品)            | 0.02                           | 0.37                           | 70    | 180   | 1560            |

N.D: 検出下限値以下においてピークを不検出

Tr: 検出下限値以下においてピークを検出

表 2.14 高純度 Cl<sub>2</sub> (5N 品) 使用時 FT-IR 分析結果

| Cl <sub>2</sub><br>5N | 分析ガス                              | ClF <sub>3</sub> (m)           | ClF (w)                        | HF    | HCl   | CO <sub>2</sub> |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|
|                       |                                   | Abs-H<br>1231 cm <sup>-1</sup> | Abs-H<br>1550 cm <sup>-1</sup> | (ppm) | (ppm) | (ppm)           |
| ①                     | 【原料】Cl <sub>2</sub> (5N 品)        | N.D                            | N.D                            | Tr    | Tr    | N.D             |
| ②                     | 【原料】ClF <sub>3</sub>              | 0.71                           | N.D                            | Tr    | N.D   | N.D             |
| ③                     | 【原料】ClF <sub>3</sub> 捕集後 (-75 °C) | 0.08                           | N.D                            | N.D   | Tr    | N.D             |
| ④                     | 合成 ClF                            | 0.10                           | 0.18                           | 40    | Tr    | N.D             |
| ⑤                     | 合成 ClF<br>高沸点成分捕集後 (-75 °C)       | 0.01                           | 0.17                           | Tr    | 20    | N.D             |
| ⑥                     | 合成 ClF<br>ClF 捕集後 (-140 °C)       | N.D                            | 0.02                           | Tr    | 10    | N.D             |
| ⑦                     | ボンベ捕集ガス A<br>(高沸点成分捕集品)           | 0.66                           | 0.04                           | 100   | N.D   | N.D             |
| ⑧                     | ボンベ捕集ガス B<br>(ClF 捕集品)            | 0.04                           | 0.39                           | 30    | 30    | N.D             |

N.D: 検出下限値以下においてピークを不検出

Tr: 検出下限値以下においてピークを検出

#### 2.2.3.8 ClF<sub>3</sub> 法による ClF 合成検討⑤ (高沸点成分低減方法検討) 実験番号: R-8

高沸点成分である原料 ClF<sub>3</sub> (b.p. 12 °C) と Cl<sub>2</sub> (b.p. -34 °C) の除去率を上げるために、図 2.13 に示すように、高沸点成分捕集ポンペを 1 本から 2 本直列設置に切替えた。ClF<sub>3</sub> (100 ml/min)、Cl<sub>2</sub> (100 ml/min)、ClF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> ≒ 1.0、反応器温度 400 °C (反応器内部温度 360 °C) として、Ni 製 ClF 反応器にガスを導入し、反応後のガスを高沸点成分捕集ポンベ①、② (-75 °C 冷却、ドライアイス/冷媒 MeOH + EtOH + IPA) に通

し、その後に、CIF 捕集ボンベ(-140 °C冷却、液体窒素(LN<sub>2</sub>) / 冷媒 MeOH + EtOH + IPA)に導入した。この方法を用いて高沸点成分と CIF を 2.5 時間にわたり捕集した。この時、FT-IR (希釈 N<sub>2</sub>: 300 ml/min)を用いて、排ガスを分析した。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。

2.5 時間にわたる捕集に使用した原料 CIF<sub>3</sub> (62 g)、Cl<sub>2</sub> (48 g) に対し、高沸点成分捕集ボンベ(-75 °C冷却)に捕集された重量は、1 段目(以下①) が 10 g、2 段目(以下②) が 2 g(①+②=12 g 対原料 11%)であり、CIF 捕集ボンベ(-140 °C冷却)に捕集された重量は、90 g(対原料 82%)であった。

表 2.15 に示すように、反応器温度の上昇と共に反応が進んだことにより、排出ガス中の CIF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度は 0.73 から 0.11 (85 %減)に減少し、高沸点捕集に切替えた結果、0.11 から 0.01 (91 %減)に減少し、CIF 捕集に切替えた結果、0.01 から N.D に減少した。表 2.16 に示すように高沸点成分捕集ボンベを 2 本(①、②)直列に設置にしたものの、CIF 捕集ボンベに捕集された CIF<sub>3</sub> の FT-IR ピーク強度は、変化しなかった。これにより、高沸点成分捕集ボンベを 2 本に増設したものの、CIF 捕集ボンベに捕集される CIF<sub>3</sub> 量が減少しないことがわかった。その理由については、今後、継続的に検討を要する。

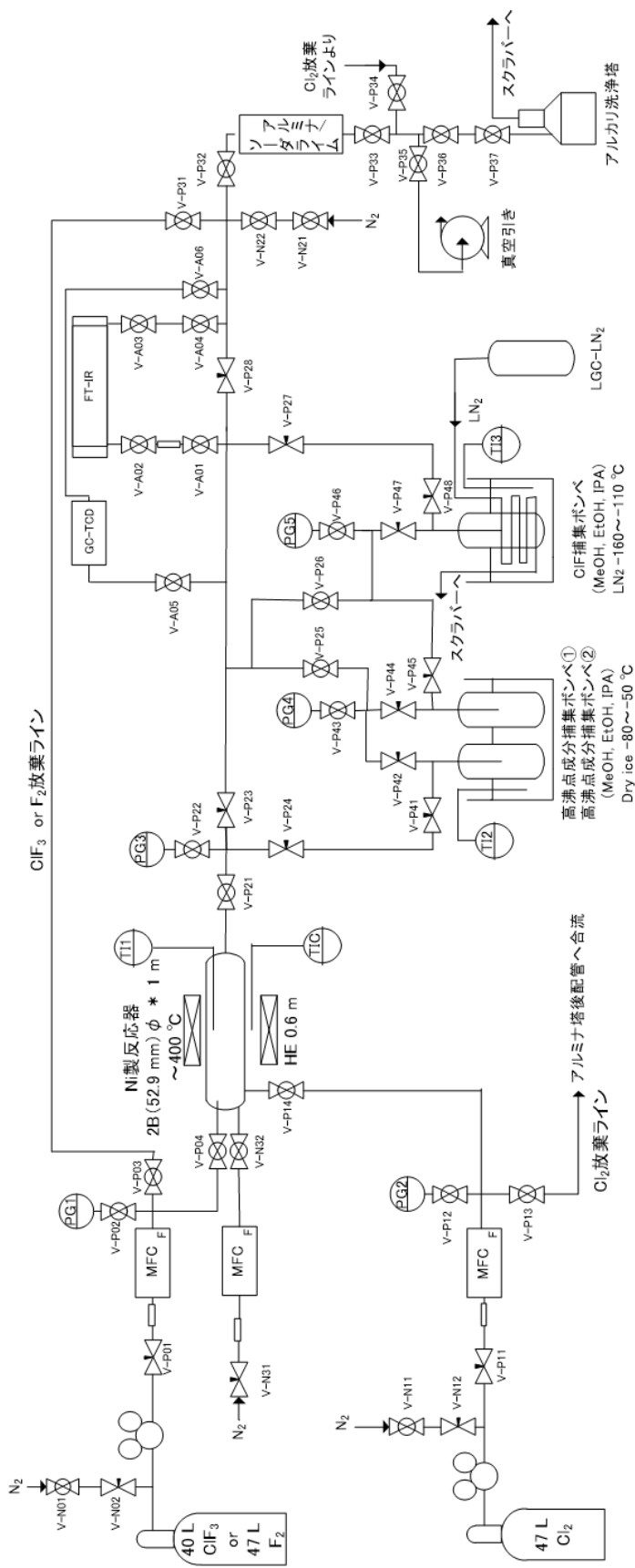


図 2.13 CIF 合成捕集装置図



表 2.15 CIF 合成試験条件・分析結果(R-8) FT-IR 分析用希釈 N<sub>2</sub>: 300 ml/min

| R-8                    | ClF <sub>3</sub><br>流量<br>(ml/min) | Cl <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | 反応器温度(°C)<br>外表面 / 内部 | FT-IR<br>ClF <sub>3</sub><br>ピーク強度<br>(高さ) | ピーク強度<br>維持率(%) |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|-----------------|
| 反応前                    | 100                                | 100                               | 250 / 210             | 0.73                                       | 100             |
| 高沸捕集前                  |                                    |                                   | 400 / 360             | 0.11                                       | 15              |
| 高沸捕集後                  |                                    |                                   |                       | 0.01                                       | 1               |
| CIF 捕集<br>開始後<br>1.0 h |                                    |                                   |                       | N.D                                        | 0               |
| CIF 捕集<br>開始後<br>2.5 h |                                    |                                   |                       | N.D                                        | 0               |
| 捕集終了後                  |                                    |                                   | 0.13                  | 18                                         |                 |

N.D: 検出下限値以下においてピークを不検出

表 2.16 CIF 捕集ボンベ FT-IR 分析結果(R-8)

|   | 分析ガス                             | ClF <sub>3</sub> (m)<br>Abs-H<br>1231 cm <sup>-1</sup> | ClF (w)<br>Abs-H<br>1550 cm <sup>-1</sup> | HF<br>(ppm) | HCl<br>(ppm) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) |
|---|----------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------|--------------|--------------------------|
| ① | R-7 CIF 捕集ボンベガス<br>(高沸点成分捕集 1 本) | 0.04                                                   | 0.39                                      | 30          | 30           | N.D                      |
| ② | R-8 CIF 捕集ボンベガス<br>(高沸点成分捕集 2 本) | 0.04                                                   | 0.43                                      | 60          | 15           | N.D                      |

N.D: 検出下限値以下においてピークを不検出

### 2.2.3.9 捕集した CIF 中に含まれる酸素(O<sub>2</sub>)、窒素(N<sub>2</sub>)成分分析方法検討

捕集した CIF の純度を把握するために、Air 成分を分析する方法を検討した。

酸素(O<sub>2</sub>)や窒素(N<sub>2</sub>)は赤外不活性であるため、FT-IR ではなくガスクロマトグラフィーを用いることを試みた。一フッ化塩素ガスはガスクロマトグラフィーの充填剤と反応するため、ガスクロマトグラフィーによって直接分析することは、これまで不可能であった。そこで、ガスクロマトグラフィーのプレカラムとして Ag を用いて CIF を吸着させ、間接的に O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>を測定する方法を検討した。

CIF<sub>3</sub>法で合成した CIF ガスを試料として用いた。図 2.14 に示す分析ラインを作製し、表 2.17 に示す分析条件において、CIF 流量 2 ml/min を He 流量 98 ml/min により 2 % に希釈して導入した。表 2.18 と表 2.19 に分析結果を示す。各濃度は、area × 各ファクターで算出した。10 回分析した結果、N<sub>2</sub>は 91.1～106.5 ppm の範囲の中にあり、平均値は 95.5 ppm であった。この時、O<sub>2</sub>は下限以下であった。検出された N<sub>2</sub>の相対標準偏差を求めた結果、4.8 %となったことから、Ag 吸着塔-GC(TCD)を用いた CIF 中の O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>分析法には再現性があると考えられる。

ガスクロマトグラフィー測定において、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>成分をそれぞれ 5 ppm 含有する標準ガスを用いて、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>成分の area を検出できることを確認した。これにより O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>定量下限値は、5 ppm と決定した。この結果を用いて、Ag 吸着塔-GC(TCD)分析における O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>定量下限値は、試料濃度を 100 %から 2 %に希釈したガスを測定して得られた

値の希釈倍率が 50 倍となることから、 $5 \text{ ppm} \times 50 = 250 \text{ ppm}$  と算出される。

Ag 吸着塔の破過の有無は、分析時の  $\text{O}_2$  発生量の増加により確認できた。破過回数を求めた結果、2 % CIF 希釈、1/4Bφ(直径 1/4 inch)× 24 cm の充填塔では、18 回であった。以上により、Ag 吸着塔を備えた GC-TCD により、定量下限値 250 ppm 以下で  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  の分析を可能であることがわかった。

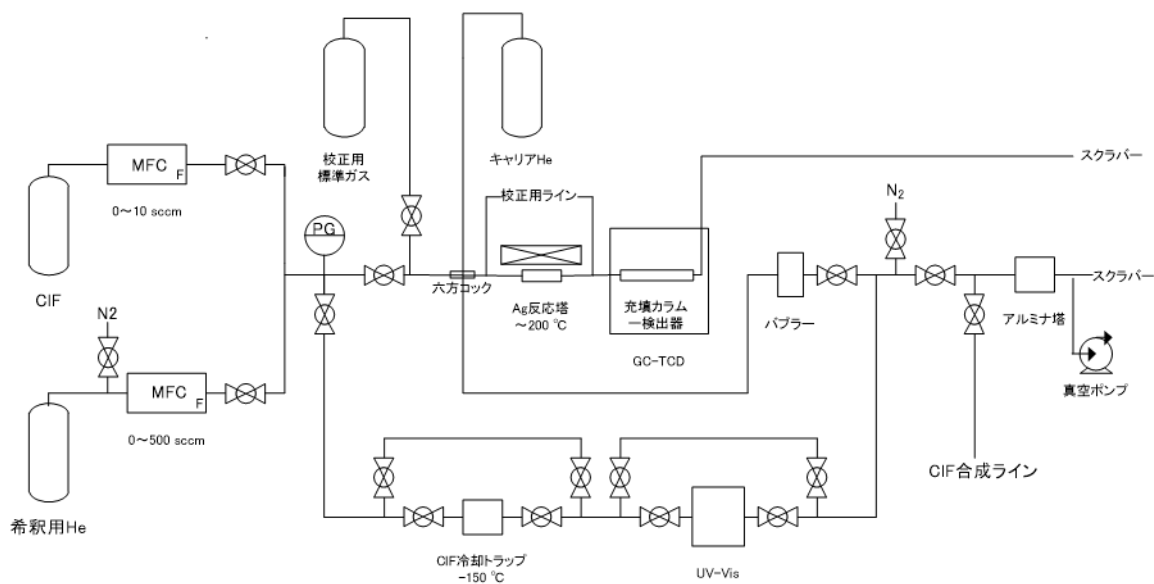


図 2.14 CIF 分析ライン

表 2.17 ガスクロマトグラフィー分析装置構成及び条件

|            |                                                            |
|------------|------------------------------------------------------------|
| 分析機器       | 島津 GC-8A                                                   |
| 検出器        | TCD                                                        |
| 検出電流       | 120 mV                                                     |
| 検出温度       | 120 °C                                                     |
| サンプル注入量    | 1 ml/min                                                   |
| キャリア He 流量 | 30 ml/min                                                  |
| Ag 吸着塔サイズ  | 1/4Bφ × 24 cm                                              |
| Ag 吸着塔温度   | 180 °C                                                     |
| 分離カラム      | MS13X 3 m                                                  |
| カラム温度      | 120 °C                                                     |
| ファクター      | O <sub>2</sub> : F = 0.2976<br>N <sub>2</sub> : F = 0.2476 |

表 2.18 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>分析結果①

|    | O <sub>2</sub><br>area | O <sub>2</sub><br>ppm | N <sub>2</sub><br>area | N <sub>2</sub><br>ppm | 100 %換算 N <sub>2</sub><br>ppm |
|----|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1  | Tr                     | Tr                    | 381                    | 94.3                  | 4717                          |
| 2  | Tr                     | Tr                    | 430                    | 106.5                 | 5323                          |
| 3  | Tr                     | Tr                    | 403                    | 99.8                  | 4989                          |
| 4  | Tr                     | Tr                    | 385                    | 95.3                  | 4766                          |
| 5  | Tr                     | Tr                    | 388                    | 96.1                  | 4803                          |
| 6  | Tr                     | Tr                    | 374                    | 92.6                  | 4630                          |
| 7  | Tr                     | Tr                    | 379                    | 93.8                  | 4692                          |
| 8  | Tr                     | Tr                    | 382                    | 94.6                  | 4729                          |
| 9  | Tr                     | Tr                    | 368                    | 91.1                  | 4556                          |
| 10 | Tr                     | Tr                    | 368                    | 91.1                  | 4556                          |
| 平均 | Tr                     | Tr                    | 385.8                  | 95.5                  | 4776.2                        |

Tr: 検出下限値以下においてピークを検出(Tr: < 250 ppm(100 %換算))

表 2.19 分析結果②(相対標準偏差)

|               | 分析値   | CIF<br>100 %換算 |
|---------------|-------|----------------|
| 最小値 ppm       | 91.1  | 4555.8         |
| 最大値 ppm       | 106.5 | 5323.4         |
| 平均 A ppm      | 95.5  | 4776.2         |
| 標準偏差 s        | 4.6   | 230.2          |
| 相対標準偏差 s/A(%) | 4.8   | 4.8            |

#### 2.2.3.10 CIF<sub>3</sub>法による CIF 合成検討⑥(CIF ガス高純度化方法検討) 実験番号: R-9

捕集したガスの純度を上げることを目的として、下記の通り合成、捕集と真空脱気を追加した。

図 2.13 に示した装置を用いて、CIF<sub>3</sub>: 110 ml/min、Cl<sub>2</sub>: 100 ml/min(5N 品)を CIF 反応器に供給し、反応器温度が 400 °C(反応器内温度 360 °C)に到達し、CIF が生成していることを確認できた後、-77 °Cに冷却した高沸点成分捕集ボンベにて CIF<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub> を除去し、CIF を-140 °Cに冷却した CIF 捕集ボンベに捕集した。捕集は 1.5 時間行った。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。

捕集量は高沸点成分捕集ボンベ 5 g、CIF 捕集ボンベ 52 g となり、CIF 粗収率は 88 %となった。次に、低沸点成分 N<sub>2</sub>(b.p. -196 °C)、O<sub>2</sub>(b.p. -183 °C)、F<sub>2</sub>(b.p. -188 °C) を除去するために、捕集した粗 CIF ガスを液体窒素(LN<sub>2</sub>)により-170 °Cまで冷却・固化し、10 分間、真空脱気を行った。その後、CIF 中の O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>を、Ag 反応塔-GC(TCD)

を用いて分析し、HF、ClF<sub>3</sub>、HCl、および CO<sub>2</sub> を、FT-IR を用いて分析した。純度を求めた結果、ClF 純度: 99.1 % (HF: 827 ppm, HCl: N.D, CO<sub>2</sub>: Tr, ClF<sub>3</sub>: 222 ppm, O<sub>2</sub>: Tr (< 250 ppm), N<sub>2</sub>: 7277 ppm, F<sub>2</sub>: Tr)であった。

以上により、三フッ化塩素ガス(3N)と塩素ガス(5N)を用いて ClF を合成し、高沸点成分捕集ポンベにて ClF<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>などを捕集し、一フッ化塩素ガスを捕集した後に真空脱気を行う工程を採用することにより、純度 99 %以上の一フッ化塩素を合成することが可能になった。R-7 から R-9 において、転化率は、85 %～90 %であると考えられる。

### 2.3 フッ素ガスと塩素ガスによる合成法(F<sub>2</sub>法)

文献[2]を参考に、フッ素ガスと塩素ガスを用いて(2.2)式により一フッ化塩素ガスを合成する方法を述べる。ClF<sub>3</sub>を原料に使用しないことにより、残留する ClF<sub>3</sub>を低減し、ClF の純度を上げることを目的とした。

以下に、本節の実験の流れを示す。

F<sub>2</sub>法: ①から③の順に検討を進めた。

- ①F<sub>2</sub>法を用いて ClF が生成することを確認
- ②捕集条件検討(希釈条件検討及び原料導入量検討)
- ③捕集量増加方法検討

### 2.3.1 F<sub>2</sub>法による CIF 合成検討① 実験番号: FR-1

図 2.13 に示す反応装置において、原料を ClF<sub>3</sub> から F<sub>2</sub> に切替えた。これまでと同様の Ni 製 CIF 合成反応器を用いて、窒素希釈において、純度 99 % (2N) 以上の F<sub>2</sub> と純度 99.999 % (5N) 以上の Cl<sub>2</sub> を流量比 1 : 1 で導入し、ガス流量、ガス濃度、反応器加熱温度を変化させながら反応の様子を FT-IR における CIF 倍音ピーク (1550 cm<sup>-1</sup>) を用いて確認した。反応中の反応器出口圧力は、0 ~ 10 kPaG であった。

最初に室温において反応が進行するか否かを確認した。表 2.20 に示すように、窒素希釈下において F<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> を流量比 1 : 1 で導入し、F<sub>2</sub> および Cl<sub>2</sub> のガス流量を 50 ml/min ~ 100 ml/min にて調整し、希釈窒素を 100 ~ 200 ml/min に調整することによりガス濃度を変化させた。その結果、発熱は殆ど確認されず、FT-IR における CIF のピークは極めて小さかった。

次に、反応器温度を上げることを試みた。表 2.21 と図 2.15 に示すように、F<sub>2</sub> および Cl<sub>2</sub> のガス流量を 50 ml/min、希釈窒素を 100 ml/min に調整し、F<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> を流量比 1 : 1 : 2 で導入し、反応器温度を 20 °C から 270 °C まで昇温したところ、FT-IR により CIF が確認された。温度上昇に伴い転化率は最大で 90 % まで増加したことから、反応器内部温度として 250 °C 以上を必要とすることを確認した。ここで、生成した CIF に F<sub>2</sub> が付加して ClF<sub>3</sub> を生成することを懸念したが、ClF<sub>3</sub> は少ないことを FT-IR により確認した。以上により、F<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> を N<sub>2</sub> により希釈した条件を用いて、CIF が合成されることを

確認した。

表 2.20 CIF 合成における原料導入流量変化: 合成結果(FR-1) (室温)

|   | F <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | Cl <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | 希釈 N <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | 反応器温度<br>外部設定<br>/ 内部<br>(°C) | FT-IR<br>1550 cm <sup>-1</sup><br>CIF 強度(高さ)<br>CIF: 100 % ⇔<br>Abs-H: 0.4 (基準) | F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub><br>転化率<br>(%) | FT-IR<br>1231 cm <sup>-1</sup><br>CIF <sub>3</sub> 濃度<br>(ppm) |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| ① | 50                               | 50                                | 200                                 | 18 / 16                       | N.D                                                                             | 0                                              | N.D                                                            |
| ② | 75                               | 75                                | 200                                 | 20 / 17                       | N.D                                                                             | 0                                              | N.D                                                            |
| ③ | 100                              | 100                               | 100                                 | 21 / 17                       | Tr                                                                              | Tr                                             | N.D                                                            |
| ④ | 100                              | 100                               | 0                                   | 21 / 17                       | Tr                                                                              | Tr                                             | N.D                                                            |
| ⑤ | 50                               | 50                                | 100                                 | 21 / 17                       | Tr                                                                              | Tr                                             | N.D                                                            |

N.D: 検出下限値以下においてピーク不検出

Tr: 検出下限値以下においてピーク検出(検出下限値 Abs = 0.0024)



表 2.21 CIF 合成における反応器温度変化: 合成結果 (FR-1)

|   | F <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | Cl <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | 希釈 N <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | 反応器温度<br>外部設定<br>/ 内部<br>(°C) | FT-IR<br>1550 cm <sup>-1</sup><br>CIF 強度 (高さ)<br>CIF: 100 % ⇐<br>Abs-H: 0.4 (基準) | F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub><br>転化率<br>(%) | FT-IR<br>1231 cm <sup>-1</sup><br>CIF <sub>3</sub> 濃度<br>(ppm) |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| ① | 50                               | 50                                | 100                                 | 30 / 17                       | Tr                                                                               | Tr                                             | N.D                                                            |
| ② | 50                               | 50                                | 100                                 | 59 / 29                       | Tr                                                                               | Tr                                             | N.D                                                            |
| ③ | 50                               | 50                                | 100                                 | 116 / 92                      | 0.018                                                                            | 9.0                                            | 6                                                              |
| ④ | 50                               | 50                                | 100                                 | 138 / 126                     | 0.035                                                                            | 17.3                                           | 10                                                             |
| ⑤ | 50                               | 50                                | 100                                 | 189 / 152                     | 0.077                                                                            | 38.5                                           | 20                                                             |
| ⑥ | 50                               | 50                                | 100                                 | 203 / 181                     | 0.127                                                                            | 63.7                                           | 32                                                             |
| ⑦ | 50                               | 50                                | 100                                 | 252 / 223                     | 0.168                                                                            | 83.9                                           | 40                                                             |
| ⑧ | 50                               | 50                                | 100                                 | 295 / 269                     | 0.180                                                                            | 90.1                                           | 29                                                             |

N.D: 検出下限値以下においてピーク不検出

Tr: 検出下限値以下においてピーク検出 (検出下限値 Abs = 0.0024)

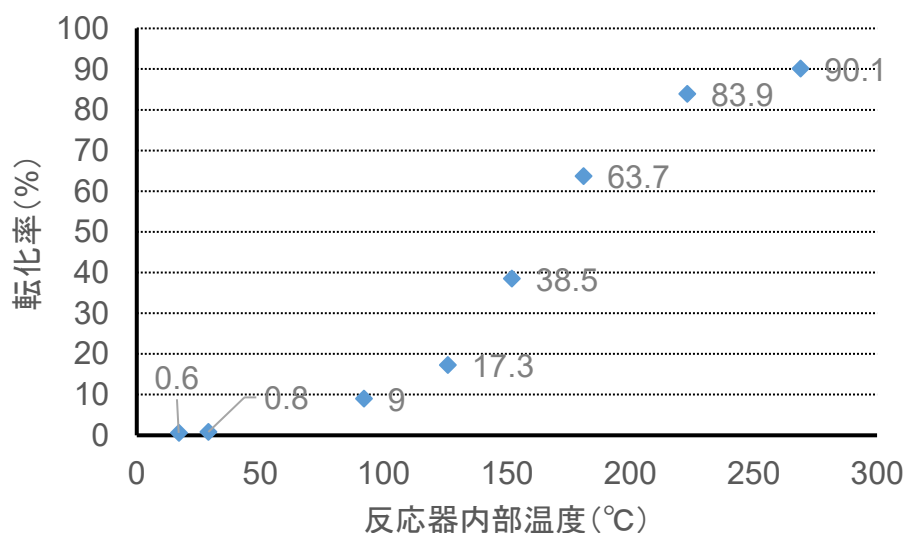


図 2.15 CIF 合成反応器内部温度と転化率

### 2.3.2 F<sub>2</sub> 法による CIF 合成検討②(窒素無希釈における検討①) 実験番号: FR-2

図 2.13 に示す装置を用いて、F<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> を希釈しない条件において混合することを試みた。Cl<sub>2</sub> による配管と装置の腐食を抑制するため、以降の F<sub>2</sub> 法の実験において共通に F<sub>2</sub> の流量が Cl<sub>2</sub> よりも多い条件を用いることとした。ここでは、F<sub>2</sub>: 120 ml/min、Cl<sub>2</sub>: 100 ml/min に設定し、希釈ガスとして N<sub>2</sub>: 220 ml/min、反応器温度を室温(25 °C)において反応器に導入し、徐々に N<sub>2</sub> 流量を減らして N<sub>2</sub>: 0 ml/min とし、最終的に窒素無希釈条件において反応を試みた。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。CIF の発生は、FT-IR における CIF 倍音ピーク(1550 cm<sup>-1</sup>)を用いて確認した。CIF のピークが一定になった後、捕集ラインに切り替え、-73 °Cに冷却した高沸点成分捕集ポンベにて原料の Cl<sub>2</sub> と副生成物の CIF<sub>3</sub> を除去し、-140 °Cに冷却した CIF 捕集ポンベに CIF を 1 時間捕集した。

表 2.22 CIF 合成条件と FT-IR 分析結果(FR-2) (室温)

| F <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub> 流量<br>(ml/min) | N <sub>2</sub> 流量<br>(ml/min) | 原料<br>濃度<br>(%) | 反応器<br>温度<br>(°C) | 原料混合部<br>温度<br>(°C) | CIF<br>FT-IR<br>(Abs) | CIF <sub>3</sub><br>FT-IR<br>(ppm) |
|------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 120/100                                        | 220                           | 50              | 22                | 22                  | N.D                   | N.D                                |
| 120/100                                        | 110                           | 67              | 23                | 23                  | 0.012                 | 5                                  |
| 120/100                                        | 39                            | 85              | 24                | 24                  | 0.018                 | 3                                  |
| 120/100                                        | 0                             | 100             | 28                | 28                  | 0.020                 | 9                                  |

N.D: 検出下限値以下においてピーク不検出

原料を室温において導入した結果、希釈条件、無希釈条件共に CIF の合成がわずかながら確認された。表 2.22 に示すように反応器温度は、原料濃度が上がると共にわずかに上昇し、最終的に反応器温度は 2 時間で 6 °C 上昇した。その際、FT-IR の CIF ピーク強度に明らかな変化は認められなかった。

1 時間における捕集量は 3 g であったことから、Cl<sub>2</sub> 供給量を基準として求めた収率は 10.3 % となり、室温において F<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> を高濃度で混合しても、反応はほとんど生じないことを確認した。これにより、無希釈の条件においても安全に CIF を合成できる可能性が示された。

### 2.3.3 F<sub>2</sub> 法による CIF 合成検討③(窒素無希釈における検討②) 実験番号: FR-3

次に、窒素無希釈としたままで反応温度を室温から 300 °C まで上げていき、CIF 捕集量を調べた。

図 2.13 に示す CIF 合成捕集装置を用いて、F<sub>2</sub> が過剰な条件として流量を F<sub>2</sub>: 120 ml/min、Cl<sub>2</sub>: 100 ml/min に設定した。反応器温度が室温 (25 °C) の状態で、F<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> を反応器に導入し始めた後、徐々に反応器温度を 300 °C まで上げた。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。CIF の発生については FT-IR における CIF 倍音ピーク (1550 cm<sup>-1</sup>) を用いて確認した。表 2.23 に示すように、反応器温度が 300 °C に到達し、FT-IR の CIF の吸収ピークが一定になった後、捕集を開始した。-73 °C に冷却

した高沸点成分捕集ボンベにおいて原料の  $\text{Cl}_2$  と副生成物の  $\text{ClF}_3$  を除去し、 $-140\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却した  $\text{ClF}$  捕集ボンベにおいて  $\text{ClF}$  を 1 時間捕集した。捕集した粗ガスについては、 $\text{Ag}$  吸着塔-GC(TCD)および FT-IR を用いて分析した。

捕集したガスを、以下の機器と条件により分析した。

・FT-IR 大塚電子 IG-2000

・GC-TCD 島津製作所 GC-8A ( $\text{O}_2$  (定量下限値: 250 ppm)、 $\text{N}_2$  (定量下限値: 250 ppm)、パッキドカラム: MS13X (3 mmφ × 3 m)、カラム温度:  $120\text{ }^\circ\text{C}$  一定、検出電流: 160 mV、キャリアガス(He)流量: 50 mL/min、Inj/Det 温度:  $120\text{ }^\circ\text{C}$  一定、前処理:  $\text{Ag}$  吸着塔  $120\text{ }^\circ\text{C}$ )

・UV-Vis SINCO 社 ( $\text{F}_2$  (検出下限値: 351 ppm)、セル長: 10 cm、セル温度:  $40\text{ }^\circ\text{C}$ )

表 2.23  $\text{ClF}$  合成条件と FT-IR 分析結果 (FR-3)

| $\text{F}_2/\text{Cl}_2$<br>流量<br>(ml/min) | $\text{N}_2$ 流量<br>(ml/min) | 原料<br>濃度<br>(%) | 反応器<br>温度<br>( $^\circ\text{C}$ ) | 原料<br>混合部<br>温度<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $\text{ClF}$<br>FT-IR<br>(Abs) | $\text{ClF}_3$<br>FT-IR<br>(ppm) |
|--------------------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 120/100                                    | 0                           | 100             | 28                                | 28                                      | 0.020                          | 9                                |
| 120/100                                    | 0                           | 100             | 100                               | 80                                      | 0.043                          | 21                               |
| 120/100                                    | 0                           | 100             | 200                               | 160                                     | 0.274                          | 273                              |
| 120/100                                    | 0                           | 100             | 300                               | 270                                     | 0.388                          | 390                              |

表 2.24 物質収支まとめ (FR-2、FR-3)

|                                          | FR-2 | FR-3 |
|------------------------------------------|------|------|
| Cl <sub>2</sub> 使用量(流量 100ml/min 推定) (g) | 19   | 19   |
| F <sub>2</sub> 使用量(流量 120ml/min 推定) (g)  | 12   | 12   |
| ClF 理論収量(Cl <sub>2</sub> 基準) (g)         | 29   | 29   |
| ClF 捕集量 (g)                              | 3    | 29   |
| 高沸点成分捕集量 (g)                             | 16   | 1    |
| Cl <sub>2</sub> 基準収率 (%)                 | 10.3 | 100  |

原料を無希釈条件において混合し、反応温度を上げたところ、ClF の FT-IR ピーク強度は増大した。反応温度が 300 °C に達した後に捕集したところ、表 2.23 と表 2.24 に示すように ClF の捕集量は 29 g となり、Cl<sub>2</sub> を基準として求めた収率は 100 % となった。高沸点成分捕集ポンベに 1 g の Cl<sub>2</sub> と ClF<sub>3</sub> が捕集されていたことを考慮しても、Cl<sub>2</sub> 消費率は 95 % に達することが確認された。

F<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> の反応は発熱反応であるが、本節の実験 (FR-3) では発熱は顕著ではなかった。ClF<sub>3</sub> を合成する際には、フッ素ガスと塩素ガスの混合部において発熱することが知られているため、本実験の反応条件では、フッ素ガス、塩素ガスの流量が少ないこと、短時間 (1 時間半) であったことから、発熱量が少なかったと考えられる。今後、流量を増やす際には、発熱に注意すべきである。

捕集した ClF 中の不純物を分析した結果、純度 96.9 % (HF: 283 ppm, HCl: N.D, CO<sub>2</sub>: 15 ppm, ClF<sub>3</sub>: 115 ppm, F<sub>2</sub>: 0.1 %, O<sub>2</sub>: Tr (< 250 ppm), N<sub>2</sub>: 2.9 %) であった。ClF<sub>3</sub>

法と比較したところ、真空脱気を実施していないにも関わらず、 $O_2$ 、 $N_2$  以外の不純物濃度に大きな差異がない事を確認した。

以上により、無希釈の条件において温度を上げた場合にも CIF を安全に合成し得ることが分かった。

#### 2.3.4 $F_2$ 法による CIF 合成検討④(原料導入流量増加検討①) 実験番号: FR-4

ここでは、 $F_2$  と  $Cl_2$  の流量を共に増やすことにより CIF の合成量を増やすを試みた。

図 2.16 に示す CIF 合成捕集装置を用いて、 $F_2$  を 220 ml/min、 $Cl_2$  を 200 ml/min の流量として、反応器温度を 300 °C に設定した。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。表 2.25 に示すように反応器温度が 300 °C に到達し、CIF の FT-IR の吸収ピークが一定になった後、捕集を開始した。-70 °C に冷却した 2 本の高沸点成分捕集ボンベにより原料の  $Cl_2$  と副生成物の  $ClF_3$  を除去し、-140 °C に冷却した 2 本の CIF 捕集ボンベを切替えながら、CIF を 60 分間と 75 分間それぞれ捕集した。CIF 捕集ボンベをラインから取外した後、液体窒素 ( $LN_2$ ) により -170 °C まで冷却・固化し、真空脱気を 10 分間行った。

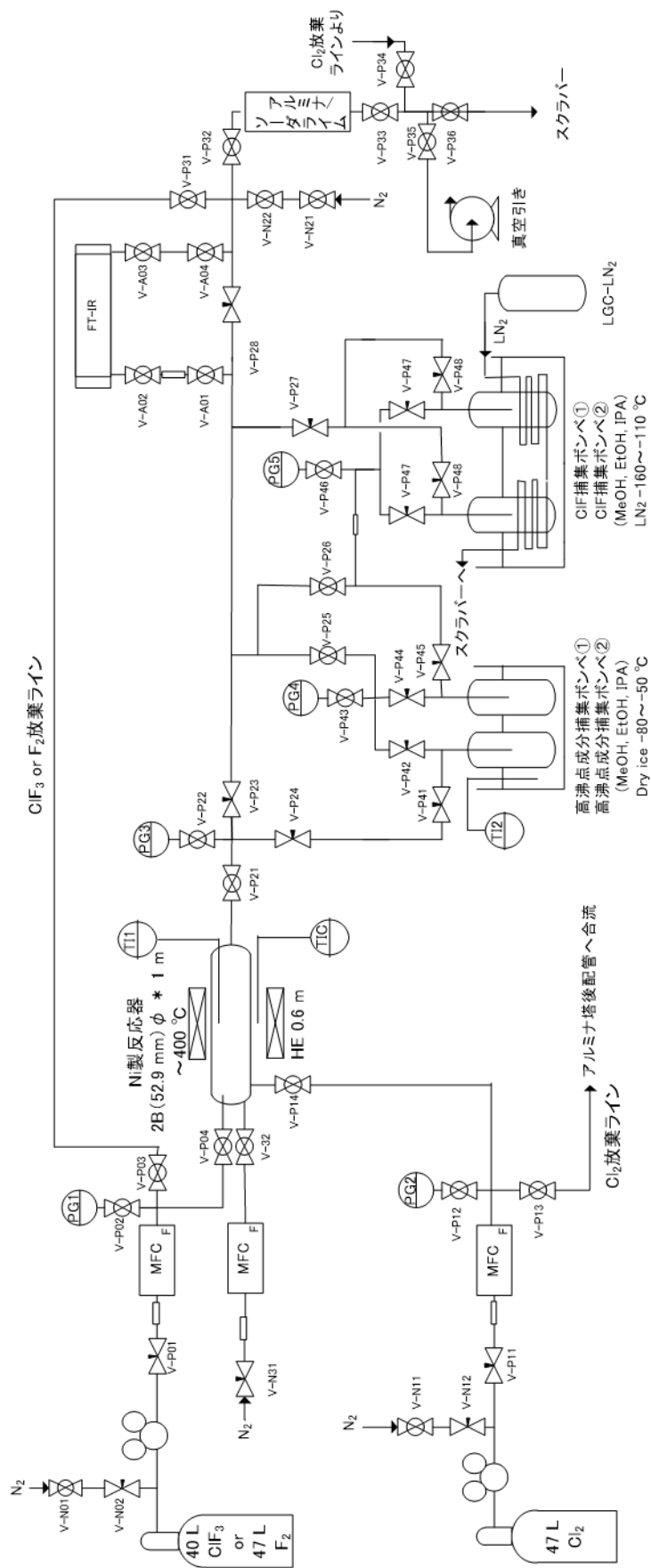


図 2.16 CIF 合成捕集装置図

表 2.25 CIF 合成条件・結果(FR-4)

|            | F <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | 反応器<br>表面<br>温度<br>(°C) | 反応器<br>中央<br>温度<br>(°C) | 原料<br>混合部<br>温度<br>(°C) | 捕集<br>時間<br>(min) | 高沸<br>捕集<br>量<br>(g) | CIF<br>捕集<br>量<br>(g) | 真空<br>脱気後<br>CIF<br>捕集量<br>(g) | 理論<br>収率<br>(%) |
|------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------|
| FR<br>-4-1 | 220<br>/200                                       | 300                     | 286                     | 191                     | 60                | 5                    | 64                    | 62                             | 115             |
| FR<br>-4-2 | 220<br>/200                                       | 300                     | 286                     | 191                     | 75                |                      | 74                    | 74                             | 109             |

CIF 合成では原料混合部において発熱する可能性があるが、今回の F<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 流量 220/200 ml/min、反応温度 300 °C の条件では、原料混合部は 191 °C のまま一定であり、発熱は観測されなかった。

CIF 捕集ボンベには、FR-4-1 と FR-4-2 において、それぞれ 64 g と 74 g を捕集した。その後、低沸点成分 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、F<sub>2</sub> を除去するため、真空脱気を 10 分間行い、その後に重量を測定した。その結果、FR-4-1 と FR-4-2 の減少量は、それぞれ 2 g (64 g → 62 g) と 0 g (74 g → 74 g) であった。

捕集量の結果から、理論収率は 115 % (62 g/54 g)、109 % (74 g/68 g) となった。理論収率が 100 % を越えた原因を調べたところ、マスフローコントローラーの校正にズレがあったことが把握されたので、合成過程において予想外の現象は生じていなかったものと判断した。併せてこの実験結果から、1 g/min の速さで CIF ガスを捕集し得ることがわかった。



捕集ガスを分析した結果を表 2.26 に示す。得られた CIF ガスの純度は FR-4-1 では 99.4 %、FR-4-2 では 99.2 %であった。F<sub>2</sub> 法においても、真空脱気を行うことにより、99 %以上の純度が得られることを確認した。

FR-4-1 と 4-2 の FT-IR 分析の結果は、ほぼ一致した。Ag 吸着塔-GC(TCD)(Ag-GC-TCD)分析における O<sub>2</sub> 値には違いが認められた。これについては、真空脱気のために、液体窒素(LN<sub>2</sub>) (b.p. -196 °C)で CIF を冷却・固化する速度等の条件により、O<sub>2</sub> (b.p. -183 °C)が CIF 中に取り込まれ易くなったことが原因として推定される。

UV 分析では、FR-4-1 と FR-4-2 では F<sub>2</sub> 濃度に 1.6 倍の差が生じた。原因として、CIF 捕集ポンベの真空脱気の度合いの違いなどが考えられる。

以上により、F<sub>2</sub> 法においても真空脱気により 99 %以上の純度の CIF が得られることが分かった。O<sub>2</sub> と F<sub>2</sub> の濃度については、以降の実験において引き続き注目することとした。

表 2.26 CIF 捕集ガス分析結果 (FR-4)

|                      | 純度<br>% | FT-IR     |            |                        |                         | Ag-GC-TCD             |                       | UV                    |
|----------------------|---------|-----------|------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                      |         | HF<br>ppm | HCl<br>ppm | CO <sub>2</sub><br>ppm | CIF <sub>3</sub><br>ppm | O <sub>2</sub><br>ppm | N <sub>2</sub><br>ppm | F <sub>2</sub><br>ppm |
| FR-4-1<br>CIF 捕集ポンベ① | 99.4    | 620       | N.D        | 6                      | 17                      | 1049                  | 1541                  | 2600                  |
| FR-4-2<br>CIF 捕集ポンベ② | 99.2    | 590       | N.D        | 7                      | 22                      | 1851                  | 1706                  | 4200                  |

N.D: 検出下限値以下においてピーク不検出

### 2.3.5 F<sub>2</sub> 法による CIF 合成検討⑤ (原料導入流量増加検討②) 実験番号: FR-5

ここでは、2.3.4 と同一の工程により結果の再現性を確認した。

CIF 捕集ポンベに CIF 捕集した時間は、100 分間と 60 分間であった。結果を表 2.27

と表 2.28 に示す。

表 2.27 CIF 合成再現性試験条件・結果 (FR-5)

|                          | F <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | 反応器<br>表面<br>温度<br>(°C) | 反応器<br>中央<br>温度<br>(°C) | 捕集<br>時間<br>(min) | 高沸<br>捕集量<br>(g) | 真空<br>脱気後<br>CIF<br>捕集量(g) | 理論<br>収率<br>(%) |
|--------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|------------------|----------------------------|-----------------|
| FR-5-1<br>CIF 捕集<br>ポンベ① | 220/200                                           | 300                     | 286                     | 100               | 6                | 95                         | 96              |
| FR-5-2<br>CIF 捕集<br>ポンベ② | 220/200                                           | 300                     | 286                     | 60                |                  | 65                         | 110             |

FR-5-1 と FR-5-2 に、それぞれ 95 g と 61 g の CIF を得た。捕集量の結果から、理論収率は、それぞれ 96 % (95 g/99 g)、110 % (65 g/59 g) であった。得られた CIF を分析した結果を表 2.28 に示す。

表 2.28 CIF 捕集ガス分析結果 (FR-5)

|                          | 純度<br>% | FT-IR     |            |                        |                         | Ag-GC-TCD             |                       | UV                    |
|--------------------------|---------|-----------|------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                          |         | HF<br>ppm | HCl<br>ppm | CO <sub>2</sub><br>ppm | CIF <sub>3</sub><br>ppm | O <sub>2</sub><br>ppm | N <sub>2</sub><br>ppm | F <sub>2</sub><br>ppm |
| FR-5-1<br>CIF 捕集<br>ポンベ① | 99.6    | 987       | N.D        | 12                     | 25                      | 1401                  | 1389                  | Tr                    |
| FR-5-2<br>CIF 捕集<br>ポンベ② | 99.7    | 845       | N.D        | 9                      | 29                      | 557                   | 1112                  | Tr                    |

N.D: 検出下限値以下においてピーク不検出

Tr: 検出下限値以下においてピーク検出

フッ素を除いた各不純物の濃度は、FR-4 と同程度であった。フッ素が低下した理由は不明であるが、CIF よりも低沸点の不純物であるため、真空脱気の場合に注意して検討を続けることが必要である。

以上により、純度 99 % 以上の CIF を合成し、捕集することを再現できることがわかった。

### 2.3.6 F<sub>2</sub>法による CIF 合成検討⑥(捕集量増加方法検討) 実験番号: FR-6

原料の流量を FR-5 の 1.5 倍に増やし、捕集量を 60 g/hr から 90 g/hr へ増やすことを試みた。図 2.16 に示す CIF 合成捕集装置を用い、流量 F<sub>2</sub>: 330 ml/min、Cl<sub>2</sub>: 300 ml/min の条件において、反応器温度を 300 °C に加熱した。反応中の反応器出口圧力は、0~10 kPaG であった。表 2.29 に示すように、反応器温度が 300 °C に到達し、CIF の FT-IR 吸収ピークが一定になった後、捕集を開始した。FR-4 と同一の条件により CIF 捕集ポンペに CIF を 30 分間捕集した。

表 2.29 CIF 合成条件・結果(FR-6)

|                    | F <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub><br>流量<br>(ml/min) | 反応器<br>表面<br>温度<br>(°C) | 反応器<br>中央<br>温度<br>(°C) | 原料<br>混合部<br>温度<br>(°C) | 捕集<br>時間<br>(min) | 高沸<br>捕集量<br>(g) | CIF<br>捕集量<br>(g)  | CIF<br>理論<br>収率<br>(%)  |
|--------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|------------------|--------------------|-------------------------|
| <b>FR-6</b>        | 330<br>/300                                       | 300                     | 286                     | 206→<br>221<br>/70 min  | 30                | 3                | 43                 | 95.5<br>(1.5 g<br>/min) |
| <b>比較<br/>FR-5</b> | 220<br>/200                                       | 300                     | 286                     | 190<br>~200             | 160               | 6                | 160<br>(2 本<br>捕集) | 103<br>(1 g<br>/min)    |

原料流量を FR-5 の 1.5 倍に上げると捕集量が 1.5 倍の 1.5 g/min になると推測し、30 min に 45 g を捕集できることを想定した。実際に、流量を 1.5 倍に上げて合成と捕集を行った結果、捕集量は 43 g、となり、理論収率は、想定通りに 95.5 % (43 g/45 g) と

なった。これにより、流量を 1.5 倍に上げても捕集に問題がない事を確認した。

ここで CIF の転化率を計算したところ、以下の通りであった。CIF 捕集ポンベに捕集されたガスが全て CIF であると仮定し、高沸点捕集ポンベに捕集されたガスが全て CIF<sub>3</sub> であると仮定する。主反応と副反応は、(2.7)式と(2.8)式のように表される。



CIF (分子量: 54.45) は 43 g (0.790 mol)、CIF<sub>3</sub> (分子量: 92.45) は 3 g (0.032 mol) であり、(2.7)式と(2.8)式から、原料に使用した塩素量を換算すると、①CIF<sub>3</sub> 合成に消費された塩素量は 0.016 mol、②CIF 合成に消費された塩素量は 0.395 mol であり、①と②を合計すると 0.411 mol となる。この合計は、供給した塩素の総流量、即ち、300 ml/min × 30 min = 9 L = 0.402 mol (標準状態 22.4 L/mol) とほぼ同じであり、転化率はおおよそ 100 % であると考えられる。

これまで反応器の発熱は確認されていなかったが、原料流量を 1.5 倍に上げた結果、図 2.17 に示すように、F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 原料混合部の温度は、70 分間で 206 から 221 °C に緩やかに上昇した。70 分以降の温度上昇は確認されなかったため、221 °C 付近にお

いて定常状態に達したと考えられる。

真空脱気後に CIF を分析した結果、表 2.30 に示すように、純度 99.5 % (HF: 1577 ppm, HCl: N.D, CO<sub>2</sub>: 10 ppm, ClF<sub>3</sub>: Tr, O<sub>2</sub>: 1798 ppm, N<sub>2</sub>: 1278 ppm) であった。FR-5 において得られた CIF の各不純物量と比較すると HF、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> の不純物量は多いものの、おおよそ同程度であると考えられたことから、流量を上げても 99 %以上の純度を保てる事が分かった。

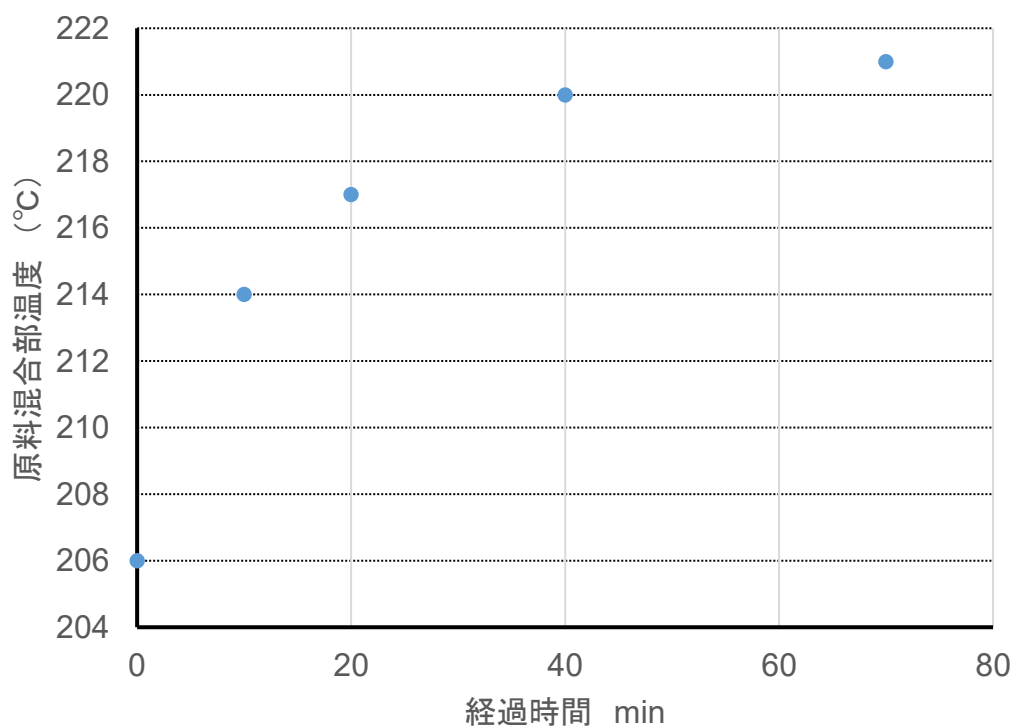


図 2.17 CIF 反応器原料混合部の温度推移

表 2.30 CIF 捕集・分析結果 (FR-6)

|                      | 純度<br>% | FT-IR     |            |                        |                         | Ag-GC-TCD             |                       | UV                    |
|----------------------|---------|-----------|------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                      |         | HF<br>ppm | HCl<br>ppm | CO <sub>2</sub><br>ppm | ClF <sub>3</sub><br>ppm | O <sub>2</sub><br>ppm | N <sub>2</sub><br>ppm | F <sub>2</sub><br>ppm |
| <b>FR-6</b>          | 99.5    | 1577      | N.D        | 10                     | Tr                      | 1798                  | 1278                  | —                     |
| 比較例<br><b>FR-5-1</b> | 99.6    | 987       | N.D        | 12                     | 25                      | 1401                  | 1389                  | Tr                    |
| 比較例<br><b>FR-5-2</b> | 99.7    | 845       | N.D        | 9                      | 29                      | 557                   | 1112                  | Tr                    |

F<sub>2</sub> 流量: FR-6: 300 ml/min, FR-5: 200 ml/min

N.D: 検出下限値以下においてピーク不検出

Tr: 検出下限値以下においてピーク検出

#### 2.4 CIF の高純度化に対する考察

ClF<sub>3</sub> 法および F<sub>2</sub> 法により得られた純度 99% 以上の CIF の分析値を表 2.31 に示す。

表 2.31 CIF 捕集・分析結果

|                                   | 純度<br>% | FT-IR     |            |                        |                         | Ag-GC-TCD             |                       | UV                    |
|-----------------------------------|---------|-----------|------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                   |         | HF<br>ppm | HCl<br>ppm | CO <sub>2</sub><br>ppm | ClF <sub>3</sub><br>ppm | O <sub>2</sub><br>ppm | N <sub>2</sub><br>ppm | F <sub>2</sub><br>ppm |
| <b>ClF<sub>3</sub> 法<br/>R-9</b>  | 99.1    | 827       | N.D        | Tr                     | 222                     | < 250                 | 7277                  | Tr                    |
| <b>F<sub>2</sub> 法<br/>FR-5-2</b> | 99.7    | 845       | N.D        | 9                      | 29                      | 557                   | 1112                  | Tr                    |

N.D: 検出下限値以下においてピーク不検出

Tr: 検出下限値以下においてピーク検出

ClF<sub>3</sub>法において、原料ガスとして ClF<sub>3</sub>(99.9 % 3N 品)および Cl<sub>2</sub>(99.999 % 5N 品)を用いることにより、捕集した ClF に含まれる不純物は、HCl が 180 ppm から 30 ppm に、CO<sub>2</sub> が 1560 ppm から N.D に減少し、HCl、CO<sub>2</sub> は大幅に減少した。

ClF 中の不純物である HF の生成について考察する。原料に用いた ClF<sub>3</sub> に含まれる H<sub>2</sub>O は少なかったことから、反応装置内や分析配管内に残留していた水分及び操作において混入した大気中の水分によって、HF が生成していることが考えられる。ここで、反応装置内に残留する水分については、装置壁の F<sub>2</sub> パッシベーションにより低減されていることが考えられるため、分析時の水分混入の影響が大きいと考えられる。

本装置において、残留している ClF<sub>3</sub> は数百 ppm まで低減されたが、さらに不純物を減らすためには、蒸留などの手法を用いることが期待される。

F<sub>2</sub>法において、原料ガスとして F<sub>2</sub>(> 99 % 2N 品)および Cl<sub>2</sub>(> 99.999 % 5N 品)を用いることにより、ClF<sub>3</sub>法と同様に HCl、CO<sub>2</sub> が低減されたものと考えられる。混入している HF については、F<sub>2</sub>中に含まれる HF、装置内の残存水分と分析操作時に混入した大気中の水分によって生じた HF であることが考えられる。

次に、残留している ClF<sub>3</sub>の量について考察する。F<sub>2</sub>法において、配管腐食などを防止するために等量より多く F<sub>2</sub>を使用したことによって ClF<sub>3</sub>の生成を促しているものと推定される。しかし、その量は、ClF<sub>3</sub>法における残留量の 1/10 程度に収まっていることから、ClF<sub>3</sub>残留量については F<sub>2</sub>法の方が優れていると考えられる。



空気中の成分である  $N_2$ 、 $O_2$  については、原料に含まれている量が少ないため、反応装置系内に残留している空気に由来するものが主であると考えられる。そこで、原料ガスにより反応器内部を十分に置換すれば、低減できると考えられる。

99 % (2N) 以上に高純度化する際には、HF、 $ClF_3$ 、 $O_2$ 、 $N_2$  を除去するために蒸留を用いることが考えられる。この場合、合成段階において、沸点 (b.p.) が  $ClF$  (b.p.  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ) に近いために分離しにくいもの、例えば、 $HCl$  (b.p.  $-85\text{ }^\circ\text{C}$ ) と  $CO_2$  (b.p.  $-79\text{ }^\circ\text{C}$ ) を低減すれば、蒸留に対する負荷は低減できるものと考えられる。

$ClF$  の分析方法について、FT-IR における各不純物の検出下限値は、HF が 12.5 ppm、 $HCl$  が 7.5 ppm、 $CO_2$  が 1 ppm、 $ClF_3$  が 4 ppm である。UV については、 $F_2$  の検出下限値が 351 ppm である。Ag-GC-TCD による定量下限値は、 $O_2$  が 250 ppm、 $N_2$  が 250 ppm である。以上のことから、各不純物の検出及び定量下限値の合計が 876 ppm である。したがって、100 % から FT-IR と UV における検出下限値及び Ag-GC-TCD における定量下限値の不純物濃度を引いて算出した純度として、99.9 % (3N) を保証することが可能である。次に、3N 以上の純度を保証できる分析法を確立するためには、それぞれの下限値を下げる必要がある。FT-IR や UV については、測定するセル長を伸ばすことにより、検出下限値を下げる事が可能になるものと考えられる。定量下限値が 250 ppm と大きい Ag-GC-TCD 分析については、分離カラムなどの開発が課題になるものと考えられる。

## 2.5 供給方法

2.3 までの検討結果から、 $\text{ClF}_3$  法および  $\text{F}_2$  法により一フッ化塩素ガスを合成できることが示された。ここでは、それぞれの合成法の特徴を活かした供給方法と課題を述べる。

### ①容器からの供給

生成した  $\text{ClF}$  を一旦容器に充填することを前提にした場合には、工場において例えば  $\text{HF}$  電解などから発生する  $\text{F}_2$  を原料として用いることが可能である。これに対して  $\text{ClF}_3$  法においては、その原料である  $\text{ClF}_3$  が  $\text{F}_2$  と  $\text{Cl}_2$  から製造されたものであるため、製造コストが必然的に高くなる。したがって、 $\text{F}_2$  法が有利である。

### ②連続供給

使用する場所に合成装置を設置して  $\text{ClF}$  を生成し、 $\text{ClF}$  を連続供給する場合には、 $\text{ClF}_3$  を用いる方法が有利である。 $\text{ClF}_3$  はクリーニングプロセスにおいて既に採用されているものであり、濃度 100 % で充填されていて運び易く使い易いガスとして、市場に多く流通している。それに対して、 $\text{F}_2$  については濃度 100 % で充填する際の圧力が国際規格により 2.8 MPaG まで[4]とされているため、容器当りの充填量が少ない。従って充填容器の交換頻度が高くなる恐れがある。

得られた CIF の純度を上げる場合には、捕集ラインを 2 系列にして切り替えながら使用すれば、高沸点不純物の捕集と低沸点不純物の除去をすることにより連続供給が可能になる。

## 2.6 まとめ

2 種類の合成法により純度 99 % 以上の一フッ化塩素ガスを合成するプロセスを開発した。

### ① CIF<sub>3</sub> 法 (三フッ化塩素ガス + 塩素ガス)

三フッ化塩素ガス (3N) と塩素ガス (5N) の流量比率を 1 として、反応器内温度 360 °C において定常的に合成可能である。捕集したガスを真空脱気することによって 99 % 以上の一フッ化塩素ガスを得た。

### ② F<sub>2</sub> 法 (フッ素ガス + 塩素ガス)

フッ素ガス (2N) と塩素ガス (5N) の流量比率を 1.1 として、反応器内温度 286 °C において定常的に合成可能である。捕集したガスを真空脱気することによって 99 % 以上の一フッ化塩素ガスを得た。

### ③高純度化

高純度化する際には、CIF 合成において、沸点が CIF に近い不純物を除去するために高純度原料を用い、高沸点不純物を除去するために高沸点不純物を捕集する工程を用い、低沸点不純物を除去するために真空脱気する工程を用いる。

### ④供給方法

合成しながら連続して供給することが可能である。また、容器に捕集した後に、容器をエッチング、クリーニング等の装置に接続して用いることが可能である。

### ⑤CIF の用途検証

本章の方法によって得られた CIF を第三章、第四章の研究に用い、半導体材料分野の用途に使えることを検証する。

## 参考文献

- [1] N. N. Greenwood and A. Earnshaw: Chemistry of the Elements (Butterworth and Heinemann, Oxford, 1997) p. 824.
- [2] J. W. Mellor (ed): A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Supplement II part I Longmans Green and Co (1956) p. 147.
- [3] E. A. Jones, T. F. Parkinson, and T. G. Burke: J. Chem.Phys.18, 235, 1950.
- [4] フッ素の安全な取り扱い. 一般社団法人 日本産業・医療ガス協会, (2018).

## 第三章 一フッ化塩素ガスによる SiO<sub>2</sub>、SiN、poly-Si のエッチング特性

### 3.1 はじめに

三フッ化塩素(ClF<sub>3</sub>)ガスやフッ素(F<sub>2</sub>)ガスは、シリコン(Si)をエッチングする速度が大きいこと[1]が知られているが、その反応性が著しく大きいためエッチング深さを精密に制御しにくいことが課題である。一フッ化塩素ガス(ClF)のエッチング速度はこれらのガスより小さいことが知られていることから、微細なエッチングには有用であると期待される。そこで、Si 半導体デバイスに利用される薄膜のシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)、シリコン窒化膜(SiN)及び多結晶シリコン膜(poly-Si)に着目し、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスと塩素ガスによるエッチング速度を比較することにより、一フッ化塩素ガスの反応性と制御性を調査することを目的とした。

### 3.2 実験操作

#### 3.2.1 エッチング装置

##### ①サーマルエッチング装置

熱エネルギーを励起源とするエッチング、即ちサーマルエッチングに用いた装置を図 3.1 に示す。コールドウォールタイプのエッチング装置である。サセプタはニッケル製であり、その直径はΦ155 mm である。チャンバ外周の材質は石英製であり、その直径はΦ222 mm である。サセプタには電熱式ヒータが組み込まれ、600 °Cまで加熱でき

る。サセプタからチャンバ上部フランジまでの距離は 110 mm である。

ガス供給量の調整に用いたマスフローコントローラーの最大流量は希釈 N<sub>2</sub> 用が 5 slm、各種試験ガス用が 500 sccm である。ガス導入部は、チャンバ直上に至るまで 1/4 inch 管であり、真空ポンプには、Kashiyama 製 SDE90XL(排気量 1300 L/min、到達真空度 1.3 Pa)を用いた。

## ②プラズマエッチング装置

サムコ(株)製平行平板型プラズマエッチング装置(RIE-200NL)を使用した。その構造を図 3.2 に示す。仕様は表 3.1 の通りである。

表 3.1 サムコ(株)製平行平板型プラズマエッチング装置(RIE-200NL)仕様

| 項目                  | 仕様                                                                                     |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| サセプタ                | SUS 製                                                                                  |
| チャンバ                | Al 製 400 mm(W) × 400 mm(D) × 209 mm(H) 内径 φ340 mm                                      |
| ロードロック室             | Al 製 340 mm(W) × 445 mm(D) × 144 mm(H)                                                 |
| 電極構造                | セミ無遮蔽型平行平板電極 電極間隔 55 mm 固定                                                             |
| 上部電極                | Al 製 φ240 mm 特殊表面処理                                                                    |
| 下部電極                | SUS 製 φ240 mm アースシールドおよび石英リング付き                                                        |
| 搬送                  | φ 225 mm 石英製トレーを使用                                                                     |
| 冷却方式                | 水冷方式(実験時は 20 °Cに調整)                                                                    |
| 高周波電源               | 13.56 MHz 水晶発振 Max. 300 W ソリッドステート方式                                                   |
| ドライポンプ              | 樫山製 SDE 90 排気量 1300 L/min 到達圧力 1.3 Pa                                                  |
| ロードロック用<br>ロータリーポンプ | ファイファーバキューム製 Pascal2015<br>排気量 14 m <sup>3</sup> /h 最高到達圧力 7.5 × 10 <sup>-4</sup> Torr |
| ターボポンプ              | 大阪真空製 STMJ-PU-TG200<br>排気速度 140 L/s (N <sub>2</sub> ) 到達圧力 1.0 × 10 <sup>-7</sup> Pa   |
| マスフロー<br>コントローラー    | 堀場エステック製 SEC(F)-N112MGM 200 sccm                                                       |

### 3.2.2 試料

直径 200 mm 又は直径 300 mm のシリコンウェハ表面に、プラズマ CVD 法によりシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)が 1000 nm の厚さに成膜された試料、熱 CVD 法によりシリコン窒化膜(SiN)が 300 nm の厚さに成膜された試料、プラズマ CVD 法により 100 nm 厚に成膜されたシリコン酸化膜の上に多結晶シリコン膜(poly-Si)を 300 nm の厚さに重ねて成膜された試料を用意した。そこから 3 cm × 3 cm の大きさに切り取った試料片をエッチングに用いた。



### 3.2.3 分析装置

以下の分析装置を用いて膜厚と気相化学種を測定した。

光学式膜厚計: 東朋テクノロジー製 TohoSpec 3100 (波長範囲 300~800 nm、膜厚範

囲 10nm~300  $\mu\text{m}$ 、測定可能ウェハサイズ 75~200 mm、測定時間

0.1~25 sec/site、測定再現精度 2  $\text{\AA}$ )

四重極型質量分析計(QMS): ULVAC 社製リアルタイムプロセスガスモニタ Qulee

RGM-202 (質量分析範囲 1~200 a.m.u、イオン化電圧 20~70 eV)

### 3.2.4 ガス

用いたエッチングガスおよび希釈ガスの種類と純度及び濃度を表 3.2 に示す。

表 3.2 エッチングガス及び希釈ガスの純度および濃度

| ガス                                                      | 純度および濃度                                           |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 一フッ化塩素 (ClF)                                            | > 99 % (第一章において合成したガス)                            |
| 三フッ化塩素 (ClF <sub>3</sub> )                              | > 99.9 %                                          |
| フッ素 (F <sub>2</sub> )                                   | > 99 %                                            |
| N <sub>2</sub> 希釈フッ素 (N <sub>2</sub> + F <sub>2</sub> ) | 20 % 原料 (F <sub>2</sub> : > 99 %, Ar: > 99.999 %) |
| Ar 希釈フッ素 (Ar + F <sub>2</sub> )                         | 50 % 原料 (F <sub>2</sub> : > 99 %, Ar: > 99.999 %) |
| 塩素 (Cl <sub>2</sub> )                                   | > 99.999 %                                        |
| 窒素 (N <sub>2</sub> )                                    | > 99.999 %                                        |
| アルゴン (Ar)                                               | > 99.999 %                                        |

### 3.2.5 実験方法

#### ①サーマルエッチング

図 3.1 に示すエッチング装置を使用した。ニッケル製サセプタ上に試料を置き、所定の時間、各温度において、ガス導入管より  $N_2$  ガスおよびエッチングガスをチャンバに導入した。希釈後のエッチングガスの濃度は 20 %、チャンバ内圧力は 100 Torr であった。エッチング処理後、光学式膜厚計を用いて、薄膜の膜厚を測定した。5 箇所膜厚を測定し、初期の膜厚と処理後の膜厚との差に基づいてエッチング速度を算出した。

エッチング中に排気ガスを採取し、QMS を用いて分析することにより、各種エッチングガスと試料との反応を検討した。

#### ②プラズマエッチング

図 3.2 に示す単周波平行平板型プラズマエッチング装置を使用した。SUS 製サセプタ上に、試料を置き、反応器上部のガス導入管より Ar とエッチングガスを所定の時間チャンバに導入した。希釈後のエッチングガスの濃度は 28.6 %、チャンバ内温度 20 °C、チャンバ内圧力は 10 Pa であった。エッチング処理後、基板上に残存している薄膜の膜厚を光学式膜厚計により測定した。5 箇所膜厚を測定し、初期の膜厚と処理後の膜厚との差に基づいてエッチング速度を算出した。

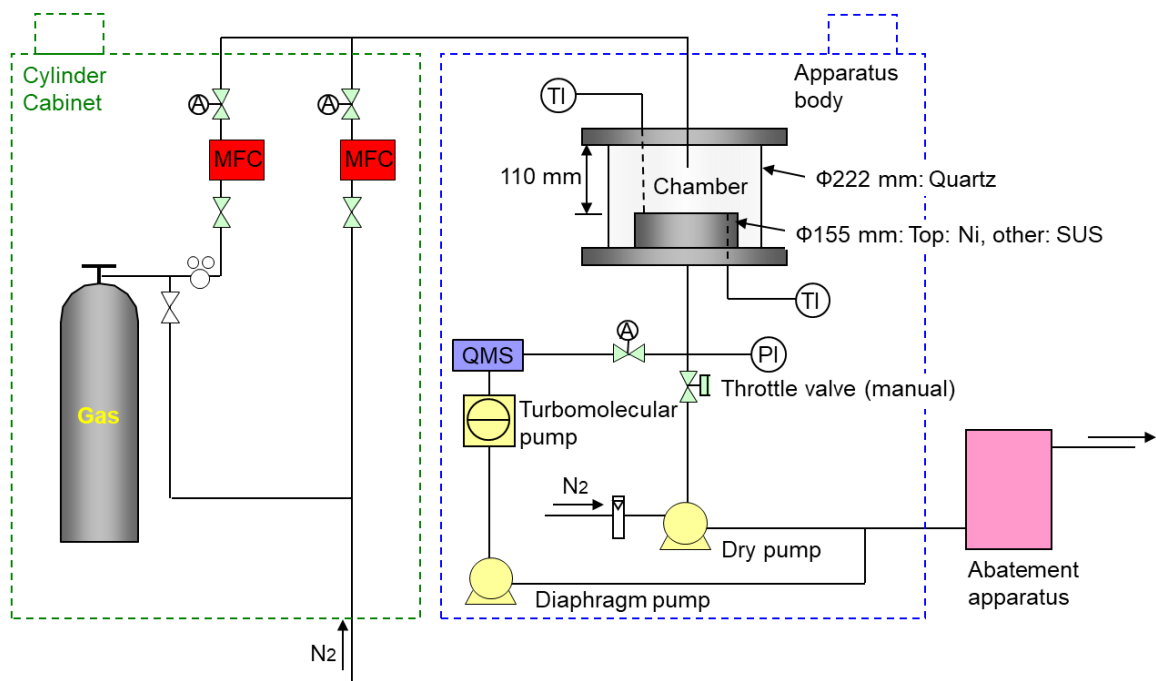


図 3.1 サーマルエッチング装置図

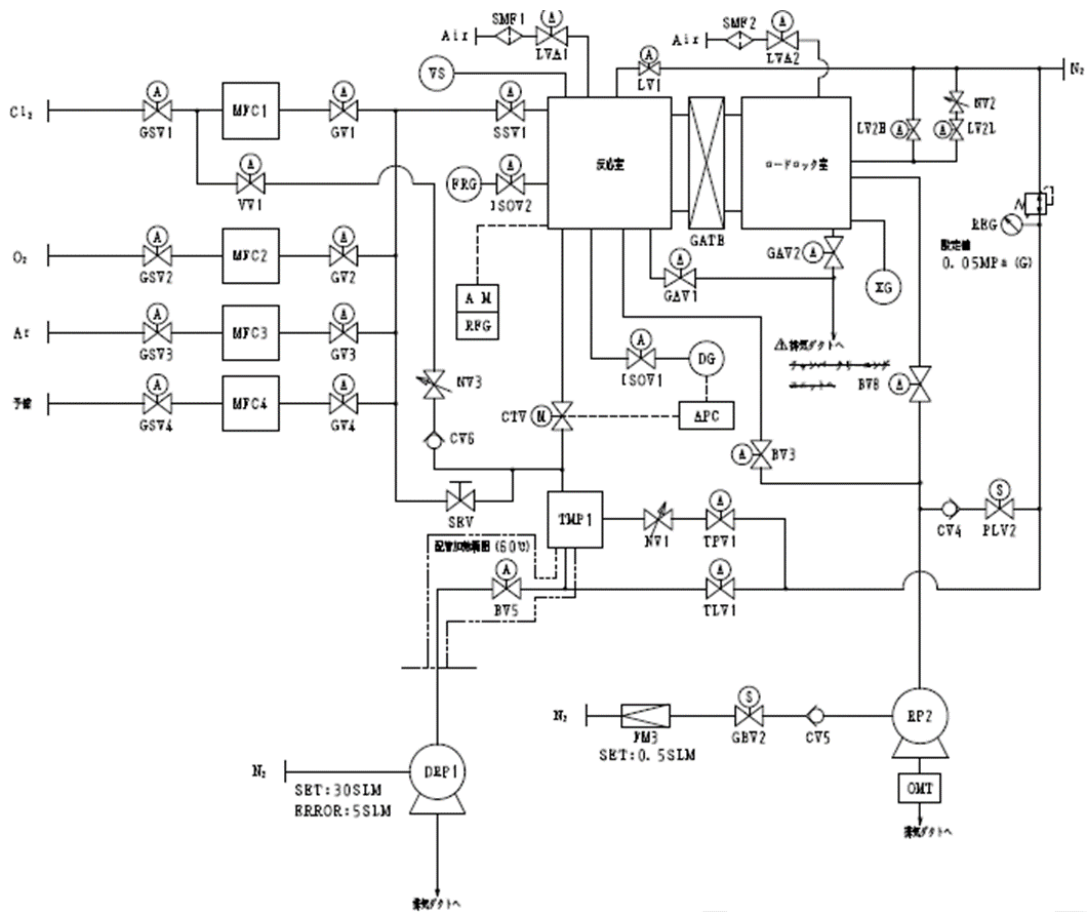


図 3.2 プラズマエッチング装置図

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 エッチング速度

図 3.3、図 3.4 及び図 3.5 に、SiO<sub>2</sub>、SiN、poly-Si を各種ガスで 30 秒間エッチングしたときのエッチング速度を示す。各温度条件はエッチング開始時のサセпта温度である。サセптаのヒータに与える電力は、手動で制御した。エッチング初期にサセпта温度は最大で約 5 °C 程度上昇すると考えられるが、それに伴う反応速度の変化は無視できる程度であると仮定した。得られたエッチング速度は、エッチング量を 30 秒で除し

た値である。

図 3.3 は  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度を示す。100～400 °Cにおいて、一フッ化塩素ガスによる  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度は、0 nm/min であった。400 °Cにおいて、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスおよび塩素ガスによる  $\text{SiO}_2$  エッチング速度は、それぞれ 312 nm/min、68 nm/min、0 nm/min であった。これらの結果から、 $\text{SiO}_2$  との反応性は、

三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス = 塩素ガス

の順であった。

次に、 $\text{SiN}$  のエッチング速度を測定した。図 3.4 に  $\text{SiN}$  のエッチング速度を示す。200 °C以下において、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガス、塩素ガスによる  $\text{SiN}$  のエッチング速度は著しく小さかった。300 °Cにおいて、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスによる  $\text{SiN}$  のエッチング速度は、それぞれ 13、84、54 nm/min であり、400 °Cにおいては、それぞれ 142、> 730、> 591 nm/min であった。塩素ガスによる  $\text{SiN}$  のエッチング速度は 1 nm/min 程度以下であった。以上から、 $\text{SiN}$  との反応性は、

三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス >> 塩素ガス

の順であった。

次に poly-Si のエッチング速度を図 3.5 に示す。100 °Cにおいて、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスによる poly-Si のエッチング速度は、それぞれ > 604、34 nm/min であっ

た。200 °Cにおいて、一フッ化塩素ガス、フッ素ガスによる poly-Si のエッチング速度は、それぞれ 171、658 nm/min であり、三フッ化塩素ガスでは、成膜されていた poly-Si はすべてエッチングされて消失していた。300 °C、400 °Cにおいて、一フッ化塩素ガスのエッチング速度は、それぞれ 375、> 603 nm/min であった。塩素ガスのエッチング速度は、2 nm/min 程度以下であった。以上から、poly-Si との反応性は、

三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス >> 塩素ガス

の順であった。一フッ化塩素ガスによる poly-Si のエッチング速度は温度に対して直線的に近い挙動を示しながら増え、指数関数的な増加ではなかったことから、温度を用いてエッチング速度を調整できることがわかった。三フッ化塩素ガス及びフッ素ガスでは、poly-Si に対して反応性が高く、200 °C以下の条件においても膜はすべて消失していた。塩素ガスでは、100 °Cから 400 °C以下においてほとんどエッチングしないことがわかった。

ここで、CIF 中の残留不純物がエッチング速度に与える影響について考察する。本研究の CIF<sub>3</sub> 法により合成した CIF には、約 200 ppm (約 0.02 %) の CIF<sub>3</sub> が残留している。400 °Cの場合にエッチング速度が濃度に比例することを仮定し、CIF<sub>3</sub> 20 %の SiN エッチング速度から CIF<sub>3</sub> 0.02 %の SiN のエッチング速度を推定すると、例えば図 3.4 において 1 nm/min 以下 ( $730 \times 0.0002 / 0.2 = 0.73$  nm/min) である。これは、CIF によるエッチング速度 (142 nm/min) より明らかに小さいことが分かる。従って、残留 CIF<sub>3</sub> が

エッチング速度に与える影響は無視できる程度であると考えられる。

次に、エッチング速度と温度の関係について述べる。エッチング速度が温度により顕著に(指数関数的に)変化しない場合には、エッチングする度毎に基板の温度が或る程度変動してもエッチング速度が再現されるため、温度を上げてエッチング速度を大きくして行った場合にも工程が安定し易くなる。そのため、短時間に再現性の良い結果を得ることが可能になると期待される。一フッ化塩素ガスの場合には、このようにして生産性の高いプロセスを実現できるものと期待される。

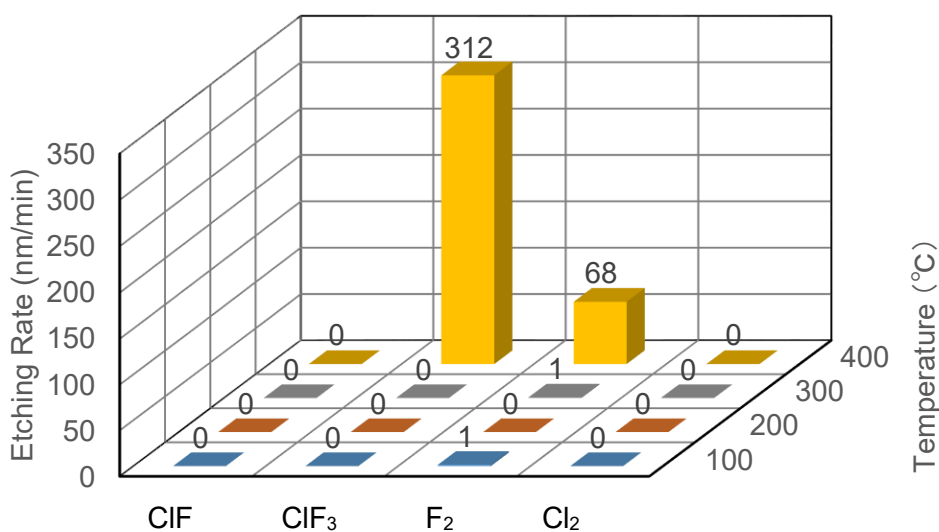


図 3.3 SiO<sub>2</sub> エッチング速度

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr)

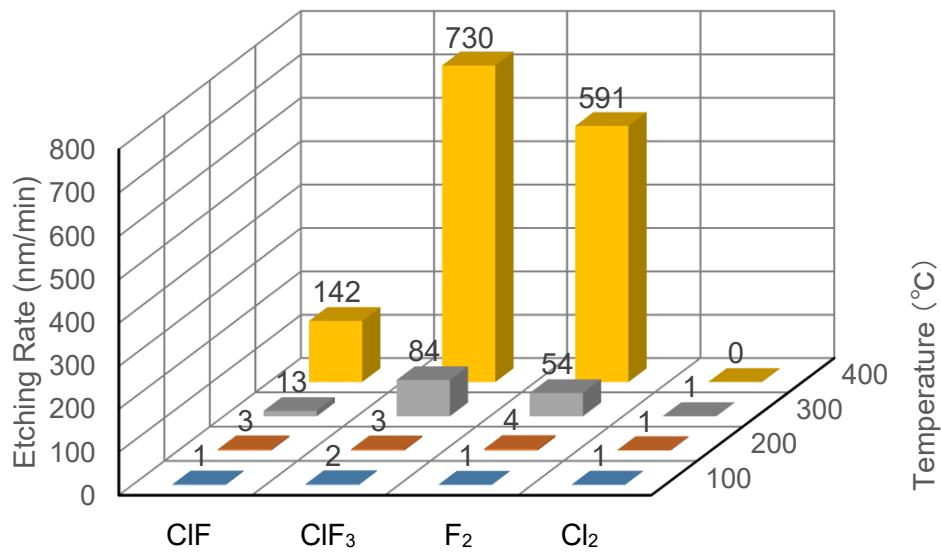


図 3.4 SiN エッチング速度

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr)

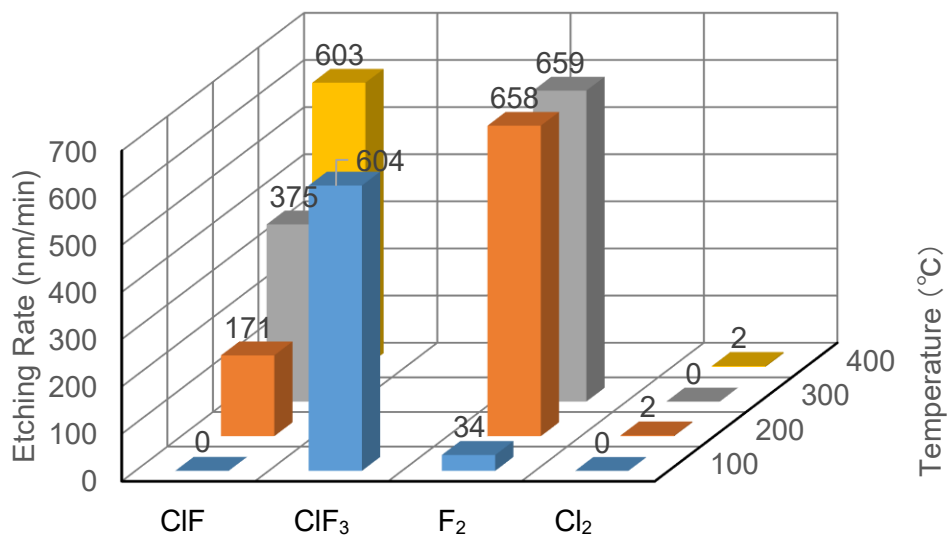


図 3.5 poly-Si エッチング速度

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr)



### 3.3.2 選択比

3.3.1 のエッチング速度の結果を表 3.3、表 3.4、表 3.5 に整理し、選択比について考察した。選択比とは、被エッチング膜のエッチング速度/他の膜のエッチング速度である。選択比を大きく取ることができるということは、エッチング下地膜のエッチングを抑えつつ、対象膜をエッチングできることを意味し、エッチングを用いて微細な形状を作る上で有用である。近年、半導体デバイスが微細化したことにより、選択比 50 以上が求められている。

#### 3.3.2.1 SiN / SiO<sub>2</sub>比

400 °Cにおける一フッ化塩素ガスによるエッチング速度は、SiO<sub>2</sub> については 0 nm/min、SiN については 142 nm/min であった。これにより、SiN の SiO<sub>2</sub> に対するエッチング速度の選択比は、実質的に無限大であることが示された。それに対して、三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスを用いた場合、300 °C以下では、SiO<sub>2</sub> のエッチング速度を 1 nm/min 程度以下に保ちながら SiN を 1 nm/min 以上でエッチングするため、SiN の SiO<sub>2</sub> に対する選択比は無限大であると考えられる。400 °Cにおいては、三フッ化塩素ガスは 312 nm/min で、フッ素ガスは 68 nm/min の速度で SiO<sub>2</sub> をエッチングするため、選択比が、それぞれ 2.3 と 8.7 となり、無限大ではなかった。

### 3.3.2.2 poly-Si / SiO<sub>2</sub>比

一フッ化塩素ガスによる poly-Si のエッチング速度は、200 °C、300 °C、400 °Cにおいて、それぞれ 171、375、および > 603 nm/min であった。3.3.1 のエッチング速度の結果より、SiO<sub>2</sub> のエッチング速度は 0 nm/min であるから、poly-Si の SiO<sub>2</sub> に対するエッチング速度の選択比は実質的に無限大であることが示された。それに対して、三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスを用いた場合、300 °C以下において、poly-Si をエッチングできることから、poly-Si の SiO<sub>2</sub> に対する選択比は、無限大である。400 °Cにおいては、それぞれ SiO<sub>2</sub> を 312 nm/min および 68 nm/min の速度でエッチングするため、選択比は無限大ではなかった。

一フッ化塩素ガスには、比較的高い温度まで SiN の SiO<sub>2</sub> に対するエッチング速度の選択比および poly-Si の SiO<sub>2</sub> に対するエッチング速度の選択比を無限大に維持しながらエッチングできることが期待される。したがって、SiO<sub>2</sub> 層の形状を維持したまま、SiN 層および poly-Si 層を除去する際に一フッ化塩素ガスを使えると考えられる。高温において必要な選択性が得られれば、エッチング速度を上げられるので、短時間に再現性良く工程を進めることができる。

表 3.3 エッチング選択比（一フッ化塩素ガス）

（エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr）

| CIF       |     | Etching Rate (nm/min) |     |         | Selectivity              |             |             |                      |
|-----------|-----|-----------------------|-----|---------|--------------------------|-------------|-------------|----------------------|
|           |     | SiO <sub>2</sub>      | SiN | poly-Si | poly-Si/SiO <sub>2</sub> | poly-Si/SiN | SiN/poly-Si | SiN/SiO <sub>2</sub> |
| Temp (°C) | 100 | 0                     | 1   | 0       | ∞                        | 0.16        | 6.2         | ∞                    |
|           | 200 | 0                     | 3   | 171     | ∞                        | 52          | 0.019       | ∞                    |
|           | 300 | 0                     | 13  | 375     | ∞                        | 30          | 0.033       | ∞                    |
|           | 400 | 0                     | 142 | 603     | ∞                        | 4.3         | 0.2         | ∞                    |

表 3.4 エッチング選択比（三フッ化塩素ガス）

（エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr）

| CIF <sub>3</sub> |     | Etching Rate (nm/min) |       |         | Selectivity              |             |             |                      |
|------------------|-----|-----------------------|-------|---------|--------------------------|-------------|-------------|----------------------|
|                  |     | SiO <sub>2</sub>      | SiN   | poly-Si | poly-Si/SiO <sub>2</sub> | poly-Si/SiN | SiN/poly-Si | SiN/SiO <sub>2</sub> |
| Temp (°C)        | 100 | 0                     | 2     | > 604   | ∞                        | > 353       | 0.0028      | ∞                    |
|                  | 200 | 0                     | 3     | -       | -                        | -           | -           | ∞                    |
|                  | 300 | 0                     | 84    | -       | -                        | -           | -           | ∞                    |
|                  | 400 | 312                   | > 730 | -       | -                        | -           | -           | > 2.3                |

表 3.5 エッチング選択比（フッ素ガス）

（エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr）

| F <sub>2</sub> |     | Etching Rate (nm/min) |       |         | Selectivity              |             |             |                      |
|----------------|-----|-----------------------|-------|---------|--------------------------|-------------|-------------|----------------------|
|                |     | SiO <sub>2</sub>      | SiN   | poly-Si | poly-Si/SiO <sub>2</sub> | poly-Si/SiN | SiN/poly-Si | SiN/SiO <sub>2</sub> |
| Temp (°C)      | 100 | 0                     | 1     | 34      | ∞                        | 40          | 0.025       | ∞                    |
|                | 200 | 0                     | 4     | > 658   | ∞                        | > 166       | 0.006       | ∞                    |
|                | 300 | 0                     | 54    | > 659   | ∞                        | > 12        | 0.082       | ∞                    |
|                | 400 | 68                    | > 591 | -       | -                        | -           | -           | > 8.7                |

### 3.3.3 エッチング速度とガス濃度

3.3.2 で記したように、400 °Cにおいてエッチングガス濃度 20 %における SiO<sub>2</sub> のエッチング速度を整理すると、三フッ化塩素ガスとフッ素ガスでは 68~312 nm/min の範囲であった。これら二つのエッチングガスについて、SiN の SiO<sub>2</sub> に対するエッチング速度の選択比を大きくすること、並びに、濃度を下げることによりエッチング速度を 1 nm/min 以下にすることの可能性について検討した。塩素ガスは SiO<sub>2</sub>、SiN および poly-Si をほとんどエッチングしなかったため、検討対象から除いた。

最初にエッチング速度について考察する。図 3.6 に 400 °Cにおける SiO<sub>2</sub> エッチング速度と各種エッチングガス濃度の関係を示す。ClF による SiO<sub>2</sub> エッチング速度は、濃度 5~20 %の条件においていずれも 0 nm/min であった。ClF<sub>3</sub> による SiO<sub>2</sub> エッチング速度は、濃度 5 %、10 %、20 %の条件において、それぞれ 10、30、312 nm/min であり、濃度が 10 %から 20 %になると共に 10 倍に増大した。F<sub>2</sub> については、濃度 5 %、10 %、20 %の条件において、それぞれ 0、22、68 nm/min であった。

次に選択比について考察する。400 °Cを例にして濃度 20 %における SiN エッチング速度と濃度 5 %における SiO<sub>2</sub> のエッチング速度を用いて SiN の SiO<sub>2</sub> に対するエッチング速度の選択比を概算すると、ClF<sub>3</sub> では 73、F<sub>2</sub> では無限大であった。したがって、ClF<sub>3</sub> では濃度を下げても選択比を無限大に大きくすることはできないものと考えられる。これに対して、F<sub>2</sub> では選択比を無限大にできる可能性がある。しかしながら、温度によ

るエッチング速度の変化が著しいので、CIF に比較して取り扱いにくいと考えられる。

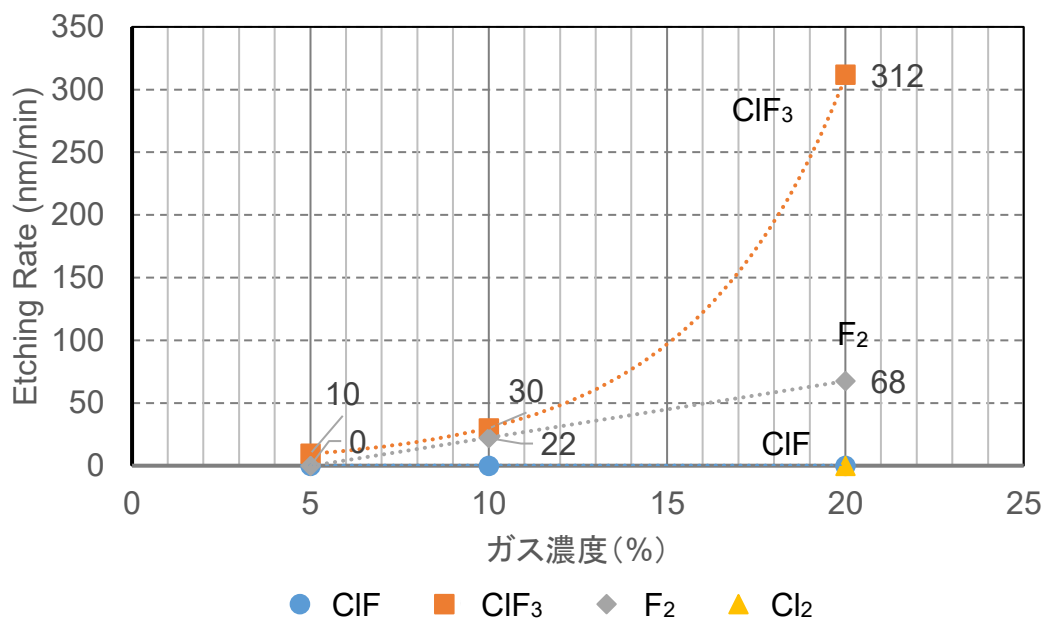


図 3.6 SiO<sub>2</sub> エッチング速度とエッチングガス濃度の関係

(温度: 400 °C, 全圧: 100 Torr)

続けて、エッチング速度を 1 nm/min 程度に制御する可能性について考察する。図

3.7 に 300 °C の SiN エッチング速度と各種エッチングガス濃度の関係を示す。

CIF による SiN エッチング速度は、濃度 5%、10%、20%において、それぞれ 1、1、13 nm/min であった。CIF<sub>3</sub> による SiN エッチング速度は、濃度 5%、10%、20%において、それぞれ 16、24、84 nm/min であった。F<sub>2</sub> による SiN エッチング速度は、濃度 5%、10%、20%において、それぞれ 11、14、54 nm/min であった。

次に、300 °Cにおける SiN エッチング速度の濃度依存性を比較した。10 %以下においても、ClF<sub>3</sub>と F<sub>2</sub> は 10 nm/min より大きなエッチング速度を示し、1 nm 以下の厚さを制御することは困難であることが分かった。ClF は、濃度 5～10 %の範囲において 1 nm/min 以下のエッチング速度を有していることから、1 nm 程度の厚さを制御できることがわかった。

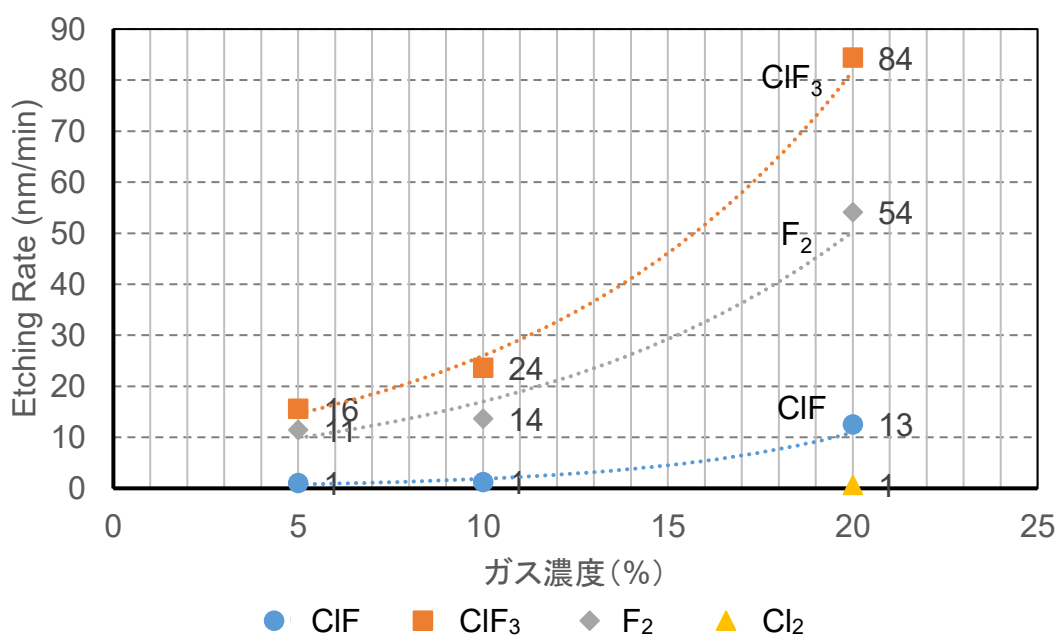


図 3.7 SiN エッチング速度とエッチングガス濃度の関係

(温度: 300 °C, 全圧: 100 Torr)

poly-Si のエッチングについて、100 °C、ClF<sub>3</sub> 濃度 20 %では 30 秒間に膜が全て消失していた。そこで、エッチング速度を 1 nm/min 程度に下げ得るか否かを確認するた

め、100 °Cにおけるエッチング速度の濃度依存性を調査した。図 3.8 に 100 °Cにおける poly-Si エッチング速度とエッチングガス濃度の関係を示す。CIF<sub>3</sub> では、エッチング速度が濃度により殆ど変わらず、5 %においても poly-Si エッチング速度は 600 nm/min 以上であった。そのため、濃度を 5 %以下にしてもエッチング速度を 1 nm/min 以下に制御することは難しいことが推定された。F<sub>2</sub> では、ガス濃度 5 %において、poly-Si エッチング速度は 5 nm/min であり、濃度 20 %における 34 nm/min から穏やかに減少していることがわかった。F<sub>2</sub> では、5 %以下にガス濃度を調整することにより 1 nm/min の制御が可能であると推定される。CIF では、濃度 5~20 %の範囲において poly-Si のエッチング速度は 0 nm/min 程度であった。温度及び濃度によりエッチング速度が緩やかに変化する挙動を基に判断すると、poly-Si エッチング速度を 1 nm/min 以下に制御するためには、100 °C付近においては F<sub>2</sub> が優位であり、それ以上の温度では、CIF が優位であることが予想される。

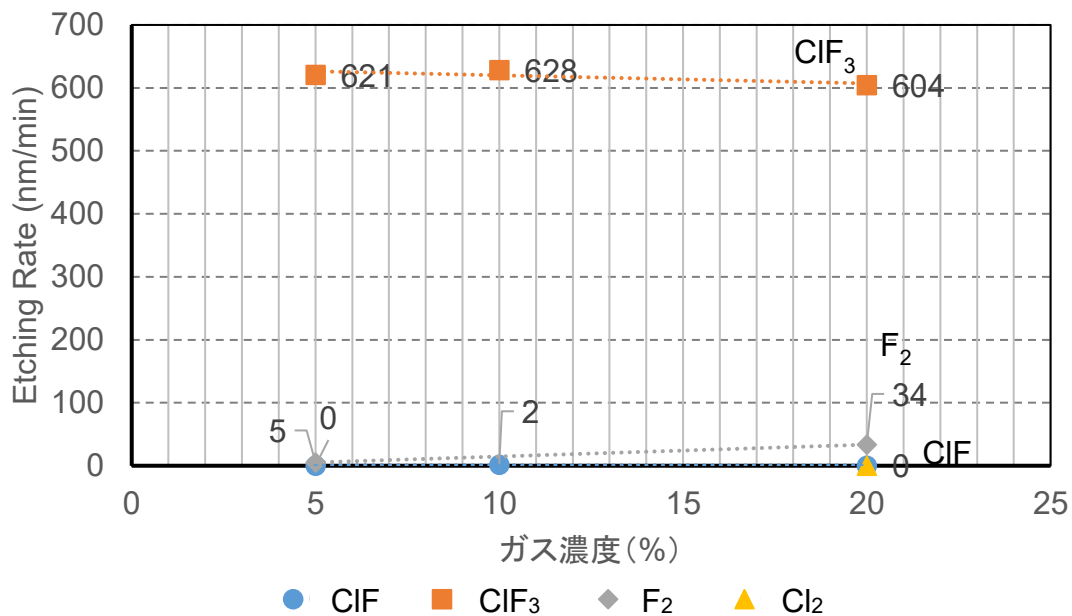


図 3.8 poly-Si エッチング速度とエッチングガス濃度の関係

(温度: 100 °C, 全圧: 100 Torr)

### 3.3.4 エッチングの反応

SiO<sub>2</sub>とSiNのエッチングについて、反応生成物を基に反応式を推定することとし、エッチング時の排出ガスに含まれる気相化学種を、QMSを用いて測定した。イオン化エネルギーを70 eVとし、得られた値をN<sub>2</sub><sup>+</sup>の値により除して規格化した。イオン種の帰属にあたっては、QMSアナライザーにおいて生じたフラグメントと塩素の同位体存在比[2-4]を考慮した。

QMSにおける各イオン種の定量性は以下の理由で乏しい[5]と考えられる。イオン化の際にガス分子の一部はイオン衝撃により分解されてフラグメントになるため、それ



により存在比がイオン化前の値より低く観測される可能性がある。同時に、イオン化される確率は分子種毎に異なるため、ピーク強度比が存在比とは異なること、などがあげられる。したがって、イオン種のピークが出現し、その高さが変化する様子を相対的に捉えて、化学反応の傾向を判断することとした。

#### 3.3.4.1 SiO<sub>2</sub>

20 %に窒素で希釈した一フッ化塩素ガスを用いて 100 Torr、300 °Cにおいて SiO<sub>2</sub> を 15 分間に亘りエッチングした。その際に測定されたマススペクトルを図 3.9 に示す。イオン種の質量数 14 及び 28 は、N<sub>2</sub>から生じた N<sup>+</sup>と N<sub>2</sub><sup>+</sup>にそれぞれ帰属される。ClF<sup>+</sup> は、質量数 54 及び 56 に、Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>は、質量数 70、72、74 に観測された。質量数 35 と 37 のピークは、ClF と Cl<sub>2</sub>に由来する Cl<sup>+</sup>と推定された。質量数 85 のピークは、SiF<sub>4</sub>由来の SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>と推定される。質量数 19 のピークについては、F<sup>+</sup>であると考えられる。質量数 32 のピークは、O<sub>2</sub>由来の O<sub>2</sub><sup>+</sup>と推定された。図 3.9 において、希釈ガスとエッチングガスに帰属されない化学種として、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>、Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>+</sup>を検出していることから、一フッ化塩素による SiO<sub>2</sub>のエッチングは、反応式 1 のように示すことができる。

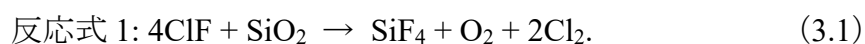


図 3.3 に示した通り、300 °Cにおける ClF による SiO<sub>2</sub>のエッチング速度は 30 秒間では 0 nm/min であったが、QMS 測定時には、エッチング時間を 15 分間に延長したため、極めて遅い速度でありながら反応が進んでいる様子がとらえられたものと考えられる。なお、質量数 20 の HF<sup>+</sup>は、QMS 装置内で生成したものと推定される。

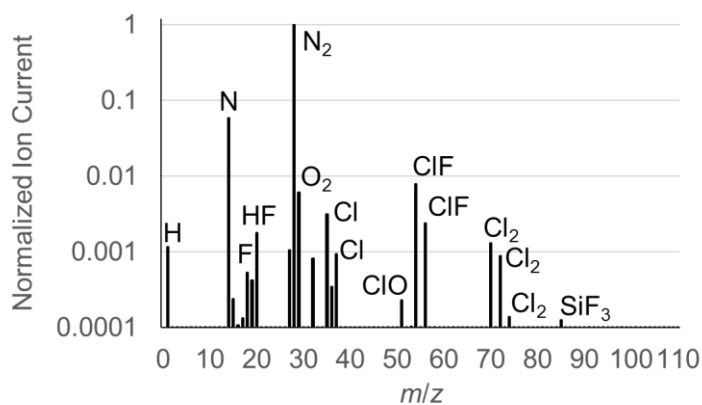


図 3.9 ClF による SiO<sub>2</sub>エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 300 °C, 全圧: 100 Torr) (窒素により規格化)

20 %に窒素で希釈した ClF<sub>3</sub> 及び F<sub>2</sub>を用いて 100 Torr、300 °Cにおいて SiO<sub>2</sub>をエッチングした。その際の気相化学種を、QMS を用いて測定した。測定されたマススペクトルを図 3.10 及び図 3.11 に示す。

図 3.10 では、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>、Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>+</sup>を検出していることから、反応式 2 に示す反応が生じていると考えられる。反応式 2 は既往の研究[6]において報告された結果に一致している。また、図 3.11 では、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>、F<sub>2</sub><sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>+</sup>を検出していることから反応式 3 に示す反応が

生じていると考えられる。ClF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub> による SiO<sub>2</sub> のエッチング速度は、300 °C、30 秒間において 1 nm/min 以下であったが、QMS 測定時にはエッチングを 15 分間継続していたことにより、わずかながら進行している表面反応がとらえられたものと考えられる。

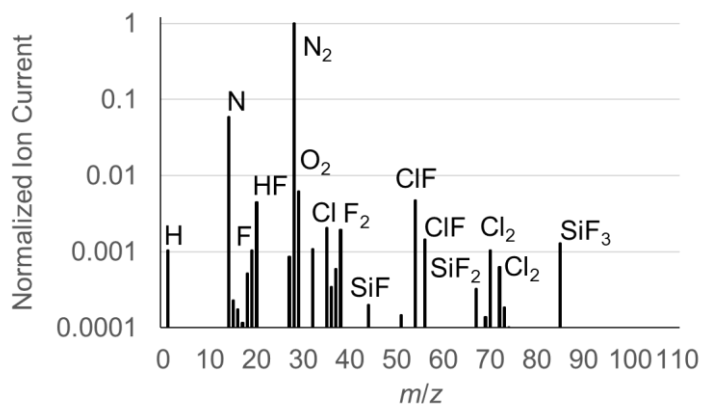
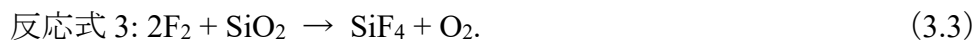
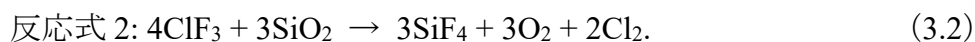


図 3.10 ClF<sub>3</sub> による SiO<sub>2</sub> エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 300 °C, 全圧: 100 Torr) (窒素により規格化)

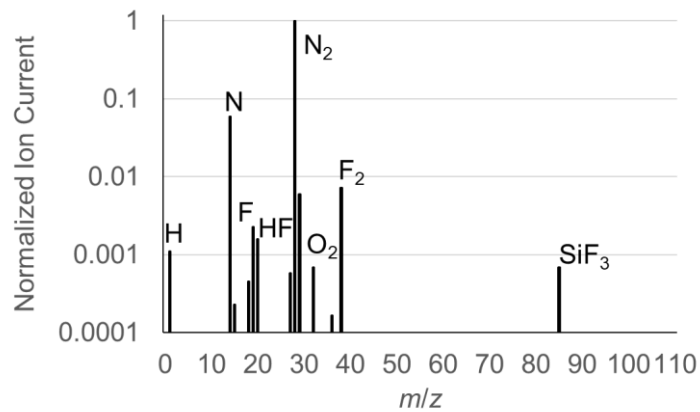
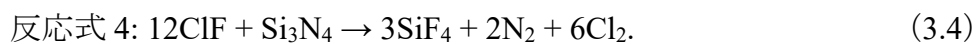


図 3.11 F<sub>2</sub> による SiO<sub>2</sub> エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 300 °C, 全圧: 100 Torr) (窒素により規格化)

### 3.3.4.2 SiN

20 %に窒素で希釈した ClF を用いて、100 Torr、300 °Cにおいて SiN をエッチングした。その際の気相化学種を、QMS を用いて測定した。イオン種の質量数 14 及び 28 は、N<sup>+</sup>と N<sub>2</sub><sup>+</sup>にそれぞれ帰属され、希釈ガスとして使用した N<sub>2</sub>を示している。図 3.12 において、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>と Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>が検出されていることから、このエッチングは反応式 4 のように推定される。



質量数 20 の HF<sup>+</sup>と質量数 32 の O<sub>2</sub><sup>+</sup>は、QMS 装置内で生成し、あるいは、残留して

いたものと推定される。

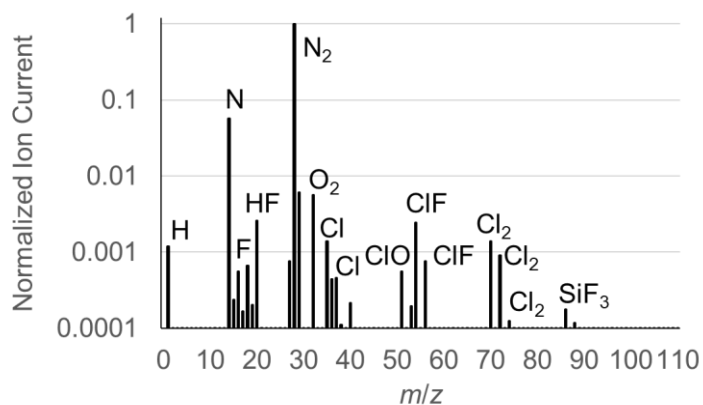
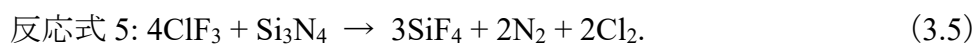


図 3.12 ClF<sub>3</sub> による SiN エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 300 °C, 全圧: 100 Torr) (窒素により規格化)

全圧 100 Torr において 20 % に窒素で希釈し、300 °C において ClF<sub>3</sub> により、200 °C において F<sub>2</sub> により SiN をエッチングした。その際の気相化学種を、QMS を用いて測定した。測定されたマススペクトルを図 3.13 及び図 3.14 に示す。

図 3.13 では、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> と Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> を検出していることから、反応式 5 が生じていると考えられる。また、図 3.14 では、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> を検出していることから、反応式 6 が生じていると考えられる。反応式 6 は既往の研究[7]において報告された結果に一致している。



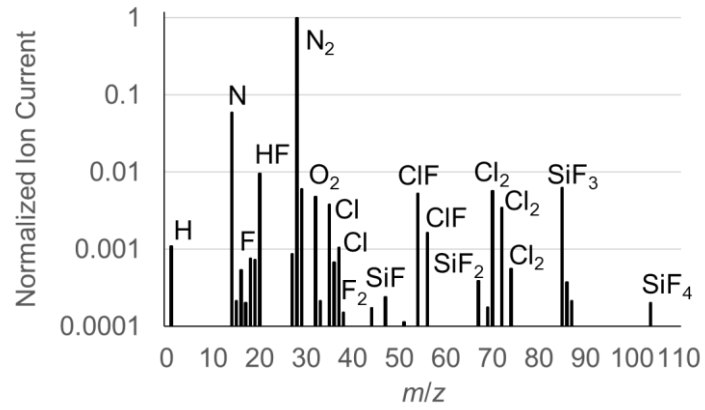
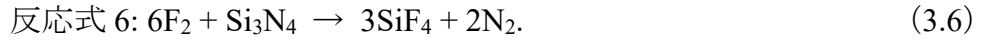


図 3.13 ClF<sub>3</sub> による SiN エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 300 °C, 全圧: 100 Torr) (窒素により規格化)

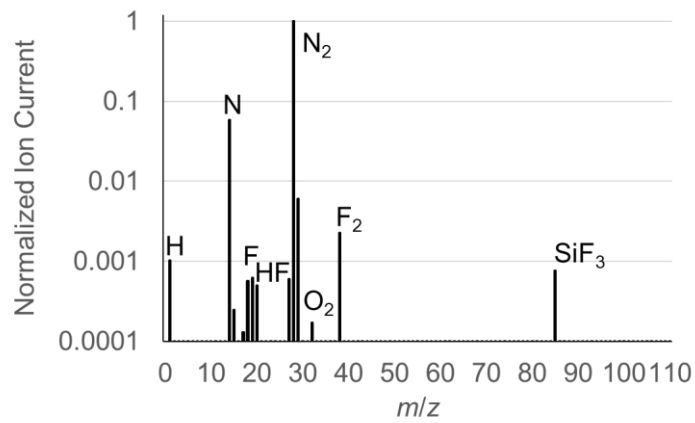


図 3.14 F<sub>2</sub> による SiN エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 200 °C, 全圧: 100 Torr) (窒素により規格化)

以上のことから、 $\text{ClF}$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{F}_2$  による  $\text{SiO}_2$  および  $\text{SiN}$  のエッチングについて、QMS を用いた排ガス分析の結果から、F 原子と Si が反応して  $\text{SiF}_4$  を生成することによりエッチングが進行することが示された。その考え方に従うことにより、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$  および poly-Si の反応性の強さが  $\text{ClF}_3 > \text{F}_2 > \text{ClF}$  の順になる理由は、各分子に含まれる F 原子の数の依存していると推定される。

### 3.3.5 プラズマエッチングにおけるエッチング速度及び選択比

サーマルエッチングとプラズマエッチングの効果を比較するため、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスおよび塩素ガスを用いて  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$  及び poly-Si のプラズマエッチングを行った。全てのエッチングガスについて共通に、Ar 50 sccm、エッチングガス 20 sccm とし、濃度 28.6 %に調整した。温度 20 °C、全圧 10 Pa、電力 (RF Power) は 300 W とした。

得られたエッチング速度を図 3.15 に示す。一フッ化塩素ガスを用いて、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、poly-Si を 30 秒間エッチングしたところ、エッチング速度は、それぞれ 60、92、360 nm/min であった。三フッ化塩素ガスを用いて  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、poly-Si を 30 秒間 (poly-Si については 10 秒間) エッチングしたところ、エッチング速度は、それぞれ 169、254、939 nm/min であった。フッ素ガスを用いて  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、poly-Si を 30 秒間 (poly-Si については 10 秒間) エッチングしたところ、エッチング速度は、それぞれ 155、233、225

nm/min であった。同様に、塩素ガスを用いて SiO<sub>2</sub>、SiN、poly-Si を 30 秒間 (poly-Si については 10 秒間) エッチングしたところ、エッチング速度は、それぞれ 18、23、135 nm/min であった。これらの結果を用いて各膜種に対する反応性を比較すると、

①SiO<sub>2</sub>: 三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス > 塩素ガス

②SiN: 三フッ化塩素ガス = フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス > 塩素ガス

③poly-Si: 三フッ化塩素ガス > 一フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 塩素ガス

の順であった。

これに対して 3.3.1 の結果より、サーマルエッチングにおける各膜種の反応性は、

①SiO<sub>2</sub>: 三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス = 塩素ガス

②SiN: 三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス >> 塩素ガス

③poly-Si: 三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス >> 塩素ガス

の順であった。

SiN および poly-Si におけるプラズマエッチングとサーマルエッチングの反応性には違いが認められた。SiN のプラズマエッチング速度では、三フッ化塩素ガスとフッ素ガスが同程度であること、poly-Si のプラズマエッチングでは、一フッ化塩素ガスのエッチング速度がフッ素ガスよりも大きいことが分かった。

それぞれの薄膜のプラズマエッチングについて、プラズマにより分解されて生じた F ラジカルなどの活性種が基板表面に到達し、基板表面に含まれる Si と反応することに



よりエッチングが進んでいると考えられる。これらと共に  $\text{Ar}^+$  イオンの照射によりエッチングが促進[8]されているものと考えられる。poly-Si の塩素ガスによるエッチングでは、 $\text{Cl}^+$ によるイオンアシストエッチング[8]により進行していると考えられる。

選択比の比較を表 3.6 に示す。サーマルエッチングに比較して、プラズマエッチングでは選択比が低い結果が得られた。SiN の  $\text{SiO}_2$  に対する選択比は、サーマルエッチングでは、100 °Cから 400 °Cのいずれの条件においても一フッ化塩素ガスで実質的に無限大であるのに対して、プラズマエッチングでは 1.5 であった。三フッ化塩素ガスでは、400 °Cにおいてサーマルエッチングの選択比は 2.3 であり、プラズマエッチングの 1.5 より大きかった。フッ素ガスでは、400 °Cにおいてサーマルエッチングの選択比は 8.7 であり、プラズマエッチングの 1.5 より大きかった。

poly-Si の  $\text{SiO}_2$  に対する選択比を比較すると、サーマルエッチングでは、100 °Cから 400 °Cのいずれの条件においても一フッ化塩素ガスにおいて無限大であるのに対して、プラズマエッチングでは 6.0 であった。三フッ化塩素ガスでは、100 °Cにおいてサーマルエッチングの選択比は無限大であり、プラズマエッチングの 5.6 より大きかった。フッ素ガスでは、300 °Cにおいてサーマルエッチングの選択比は無限大であり、プラズマエッチングの 1.4 より大きかった。

最後に、poly-Si の SiN に対する選択比を比較すると、一フッ化塩素ガスにおいて 400 °Cにおけるサーマルエッチングの選択比は 4.3 以上であるのに対して、プラズマ

エッチングでは 3.9 であった。三フッ化塩素ガスでは、100 °Cにおいてサーマルエッチングの選択比は 353 以上であり、プラズマエッチングの 3.7 より大きかった。フッ素ガスでは、300 °Cにおいてサーマルエッチングの選択比は 12 以上であり、プラズマエッチングの 1.0 より大きかった。

以上のことから、プラズマエッチングにおいては、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスから Ar プラズマにより生じる F ラジカルなどの活性種が SiO<sub>2</sub> をエッチングすることから、SiO<sub>2</sub> のエッチング速度がサーマルエッチングに比べて大きくなっていると考えられ、これがサーマルエッチングに比べて選択比を小さくする理由として考えられる。したがって、SiN 及び poly-Si の SiO<sub>2</sub> に対する選択比が大きい条件においてエッチングをするためには、サーマルエッチングが有利であると考えられる。

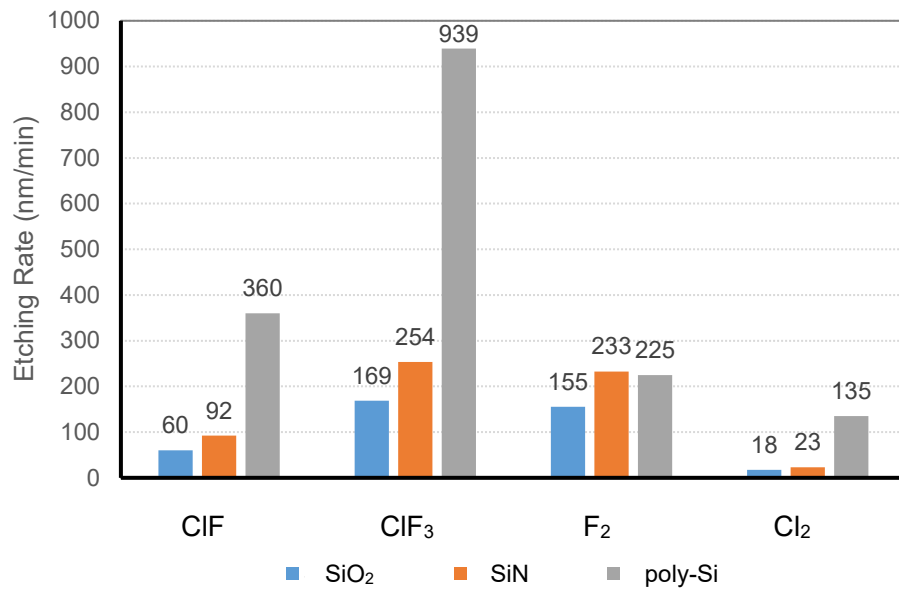


図 3.15 CIF、CIF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>を用いた SiO<sub>2</sub>、SiN、poly-Si のプラズマエッチング速度

(エッチングガス濃度: 28.6 %, 温度: 20 °C, 全圧: 10 Pa, 電力: 300 W)

表 3.6 CIF、CIF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>を用いた SiO<sub>2</sub>、SiN、poly-Si のプラズマエッチング選択比

(エッチングガス濃度: 28.6 %, 温度: 20 °C, 全圧: 10 Pa, 電力: 300 W)

|                          | CIF | CIF <sub>3</sub> | F <sub>2</sub> | Cl <sub>2</sub> |
|--------------------------|-----|------------------|----------------|-----------------|
| SiN/SiO <sub>2</sub>     | 1.5 | 1.5              | 1.5            | 1.3             |
| poly-Si/SiO <sub>2</sub> | 6.0 | 5.6              | 1.4            | 7.6             |
| poly-Si/SiN              | 3.9 | 3.7              | 1.0            | 5.8             |

### 3.4 まとめ

一フッ化塩素ガスによる  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{poly-Si}$  のエッチング速度を三フッ化塩素ガス、フッ素ガス、および塩素ガスと比較した。サーマルエッチングにおいて、一フッ化塩素ガスを用いた場合には、エッチング速度の選択比を無限大に維持しながら比較的高い温度までエッチングできることが期待される。また、一フッ化塩素ガスには、 $\text{poly-Si}$  のエッチング速度が温度に対して穏やかに増加するため、エッチング速度を細かく調整することが可能である。一フッ化塩素ガスは、サーマルエッチングにおいて等方性であるため、ガタガタではなく、平らでなめらかな表面を形成できるものと期待している。今後は、表面粗さについても評価に加える。プラズマエッチングでは、全てのガスについて一様に選択比が小さい結果となり、一フッ化塩素ガスの優位性を得られなかったと共に、サーマルエッチングより選択比が小さいことが示唆された。

参考文献

- [1] D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. L. Flamm, and J. M. Cook, *J. App. Phys.* 56, 2939 (1984).
- [2] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton, FL, (1997) 78th ed., p.1-10.
- [3] T. E. Lee: *A Beginner's Guide to Mass Spectral Interpretation*, Wiley, Chichester, (1998).
- [4] J. R. Chapman: *Practical Organic Mass Spectrometry*, Wiley, Chichester, (1993).
- [5] 釜島 力, 森清 寿郎. *岩石鉱物科学*. 32 卷, 1 号, p.1-11, (2003).
- [6] Y. Miura, Y. Kasahara, H. Habuka, N. Takechi, and K. Fukae, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48(2) 026504 (2009).
- [7] J. Ruzyllo, T. Hattori, R.L. Opila, R.E. Novak(ed), *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing VIII, Proceedings of International Symposium, Proceedings Volume 2003-26*, (2003), p206.
- [8] 徳山 巍. *半導体ドライエッチング技術*. 1992, 産業図書, p.48-66.

## 第四章 一フッ化塩素ガスによる炭化珪素のエッチング特性

### 4.1 はじめに

半導体製造プロセスにおいて、原子層又は原子層に近い浅いエッチング制御技術 [1]が必要になりつつある。サーマルエッチングプロセスは、プラズマエッチングプロセスよりもダメージが小さいことから有利である。そして、一フッ化塩素ガスは、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスに比べて Si エッチング速度が小さい [2] ことから、制御性が高いことが予想される。本章では、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスと塩素ガスによるアモルファス SiC と 4H-SiC のエッチング速度と比較した。併せて、サーマルエッチングとプラズマエッチングを比較した。これらを通して、一フッ化塩素ガスを炭化珪素に適用する可能性と有用性を把握することを目的とした。

### 4.2 実験操作

#### 4.2.1 実験装置と方法

##### ①サーマルエッチング装置

第三章 図 3.1 と同様の装置を用い第三章と同様の操作によりエッチングした。

##### ②プラズマエッチング装置

第三章 図 3.2 と同様の装置を用い第三章と同様の操作によりエッチングした。

### ③試料

アモルファス SiC 試料は、PECVD 法によりシリコンウェハ表面に 500 nm の厚さに成膜したものである。4H-SiC には直径 100 mm の 4H-SiC ウェハを用意した。比較のために、Si には直径 200 mm のシリコンウェハを用意した。それぞれから、約 3 cm × 3 cm 程度の大きさに切り取った試料片を用いた。

### ④分析装置

第三章に用いた光学式膜厚計と四重極型質量分析計(QMS)を第四章の研究にも使用した。エッチング速度の測定には、段差計として KLA Tencor 社製触針式プロファイラ Alpha-Step D500 を用いた。

試料が、シリコンウェハに成膜された薄膜の場合、5箇所膜厚を測定し、初期の膜厚と処理後の膜厚との差に基づいてエッチング速度を算出した。この膜厚測定には光学式膜厚計を用いた。4H-SiC ウェハおよびシリコンウェハの場合には、カプトンテープにより試料片の一部を保護した状態でエッチング処理し、その後に、保護した部分と保護していなかった部分の段差を、段差計を用いて測定し、その結果からエッチング速度を算出した。

エッチング反応中の排気ガスを QMS にて分析し、各種エッチングガスと試料との反応について検討した。

## ⑤ガス

第三章 表 3.2 と同様のガスを用いて、各種試料をエッチングした。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 サーマルエッチング速度

一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスおよび塩素ガスによるアモルファス SiC のエッチング速度を図 4.1 に示す。一フッ化塩素ガスによるアモルファス SiC のエッチング速度は、200 °C以下において 0 nm/min であった。300 °Cでは 35 nm/min となり、400 °Cにおいて 120 nm/min に増大した。それに対して、三フッ化塩素ガスでは、100 °C、200 °C、300 °C、400 °Cにおいて、それぞれ 27、50、310、1040 nm/min であった。フッ素ガスでは、100 °C、200 °Cにおいて、それぞれ 32、1000 nm/min であった。300 °C及び 400 °Cではアモルファス SiC 膜が消失したため、エッチング速度を求めることはできなかった。塩素ガスでは、100 °C、200 °C、300 °C、400 °Cにおいて、それぞれ 1 nm/min 以下であった。

300 °Cにおけるアモルファス SiC のエッチング速度は、一フッ化塩素ガスでは、35 nm/min、三フッ化塩素ガスでは、310 nm/min、フッ素ガスでは、1000 nm/min を超えると予想された。300 °C における一フッ化塩素ガスによるアモルファス SiC のエッチング速度は、三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスの 1/10 以下であると予想される。



以上から、アモルファス SiC に対する反応性は、

フッ素ガス > 三フッ化塩素ガス > 一フッ化塩素ガス >> 塩素ガス

の順であった。

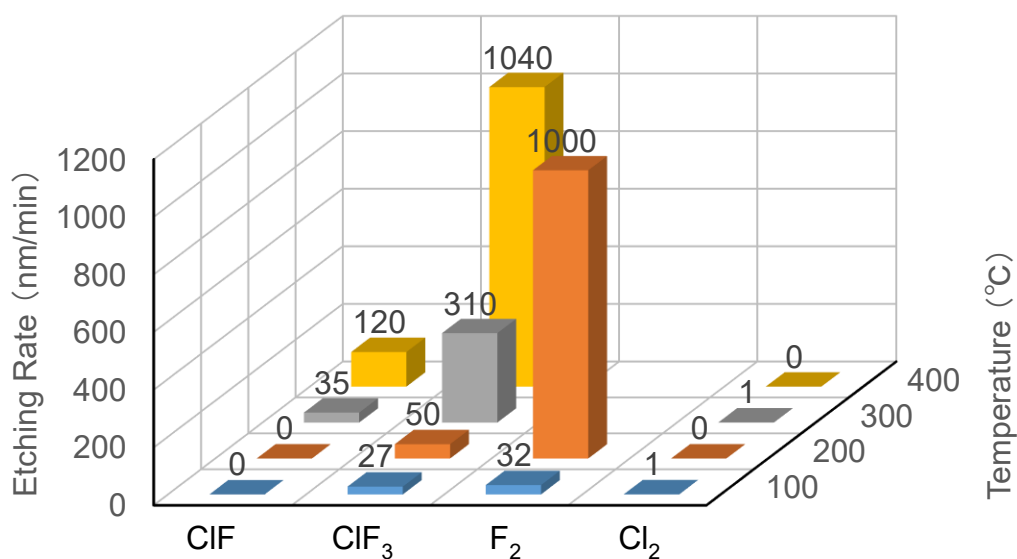


図 4.1 アモルファス SiC のエッチング速度

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr)

次に、4H-SiC のエッチング速度を測定した。結果を図 4.2 に示す。200 °C以下において、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガス、塩素ガスのいずれも 4H-SiC のエッチング速度は 0 nm/min であった。400 °Cにおいて、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスによるエッチング速度は、それぞれ 0、115、573 nm/min であった。塩素ガスによる 4H-SiC のエッチング速度は 0 nm/min であった。アモルファス SiC

および 4H-SiC のエッチング速度から、SiC に対する反応性は、

フッ素ガス > 三フッ化塩素ガス > 一フッ化塩素ガス >> 塩素ガス

の順であった。

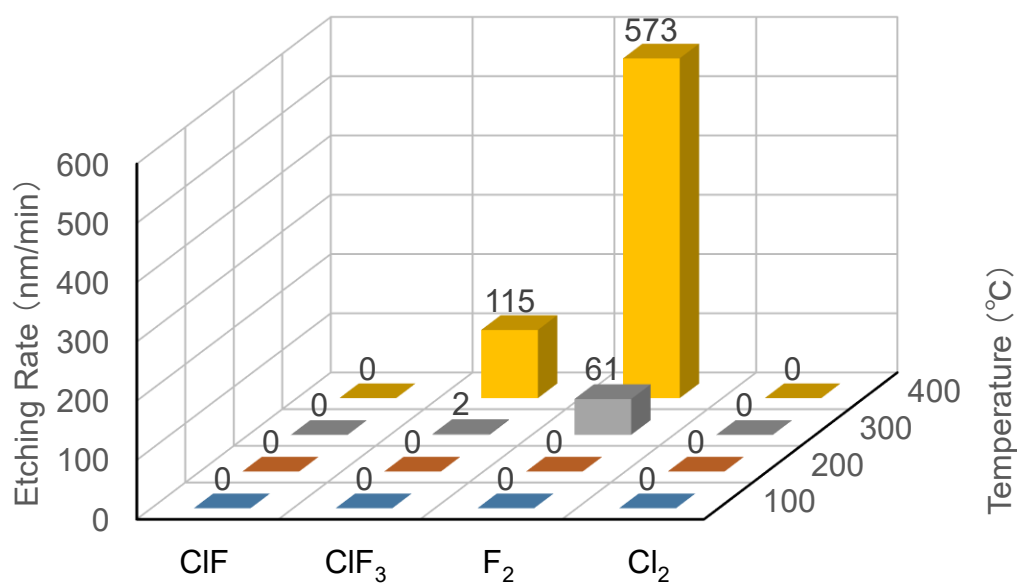


図 4.2 4H-SiC のエッチング速度

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr)

シリコンと SiC のエッチング速度を比較するために、図 4.3 に一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガス、塩素ガスによるシリコンのエッチング速度を示す。300 °C 以下において、一フッ化塩素ガスによるシリコンのエッチング速度は 0 nm/min であった。400 °C において、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスおよび塩素ガスによるシリコンのエッチング速度は、それぞれ 433、25000、10020 および 264 nm/min で

あった。シリコンの反応性は、

三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス > 塩素ガス

の順であった。

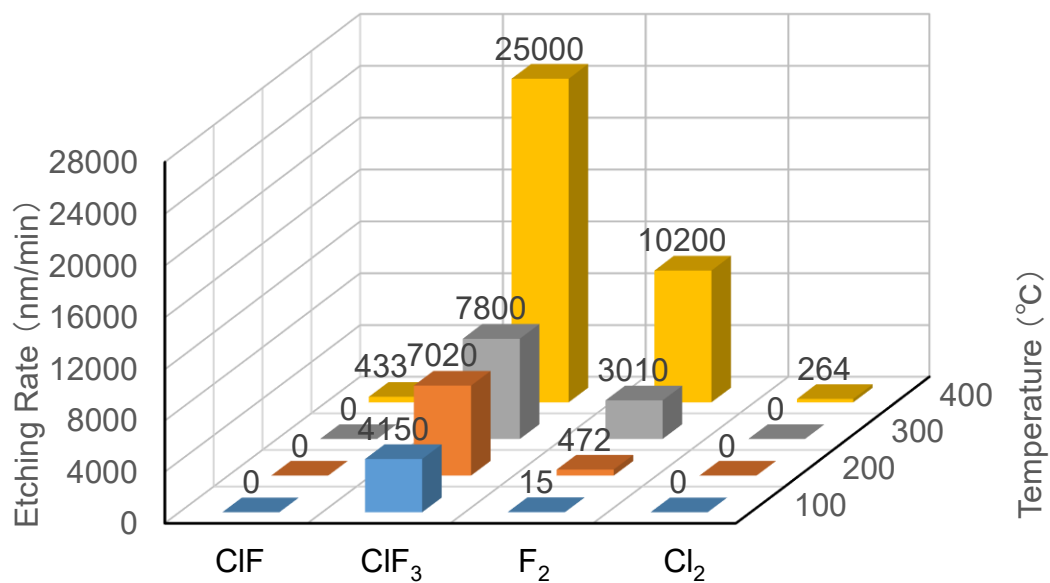


図 4.3 シリコンのエッチング速度

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr)

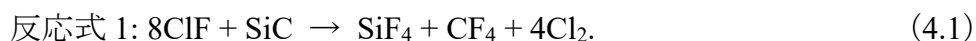
アモルファス SiC および 4H-SiC のエッチングに対してフッ素ガスの反応性が高く、シリコンのエッチングに対しては三フッ化塩素ガスの反応性が高いことがわかった。

### 4.3.2 エッチングの反応

20 %に窒素で希釈した一フッ化塩素ガスを用いて 100 Torr、300 °Cにおいてアモルファス SiC を、400 °Cにおいて 4H-SiC をエッチングした際の気相化学種を、QMS を用いて測定した。測定されたマススペクトルを図 4.4、図 4.5 に示す。第三章と同様の考え方に基づいてイオン種を帰属した。

質量数 14 と 28 のイオン種は、 $N^+$ と  $N_2^+$ にそれぞれ帰属された。 $ClF^+$ が質量数 54 と 56 に観測された。 $Cl_2^+$ は質量数 70、72、74 に観測された。質量数 35、37 は、一フッ化塩素ガスと塩素ガス由来の  $Cl^+$ と推定された。

図 4.4、図 4.5 において観測された質量数 85 のピークは四フッ化ケイ素 ( $SiF_4$ ) に由来する  $SiF_3^+$ であると推定された。 $F^+$ と  $HF^+$ は、質量数 19 と 20 にそれぞれ観測された。 $F^+$ は一フッ化塩素ガス、四フッ化ケイ素に由来する。図 4.4 と図 4.5 において、 $CF_3^+$ 、 $SiF_2^+$ 、 $ClF_3^+$ 、 $ClF_2^+$ が検出されていないことを除いて、三フッ化塩素ガスにより SiC をエッチングした既往の研究[3]に報告された  $ClF_3$  のスペクトルに似ている。以上から、反応式1が生じていることが考えられる。



一フッ化塩素ガスによる 4H-SiC のエッチング速度は図 4.2 において 0 nm/min である

が、長時間に亘る曝露によりQMSに検出され得る程度にエッチングが生じている可能性はある。質量数 20 と 32 の  $\text{HF}^+$  と  $\text{O}_2^+$  は QMS 装置由来であると推定される。

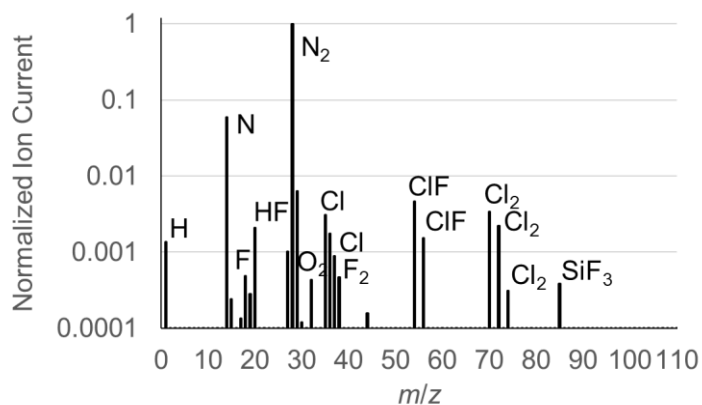


図 4.4 CIF によるアモルファス SiC エッチング時のマススペクトル

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr, 温度: 300 °C) (窒素により規格化)

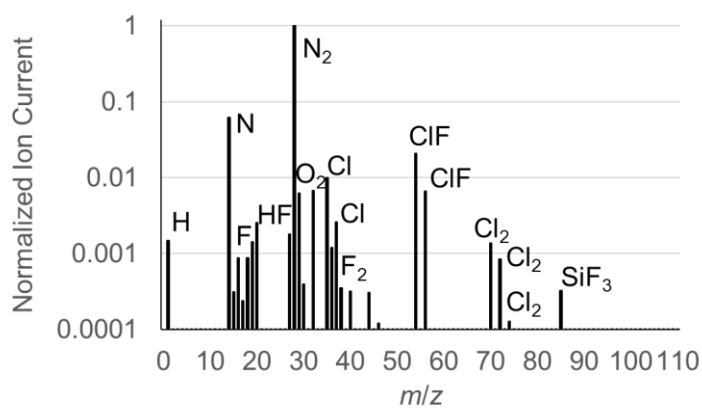


図 4.5 CIF による 4H-SiC エッチング時のマススペクトル

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr, 温度: 400 °C) (窒素により規格化)

20 %に窒素で希釈した $\text{ClF}_3$ ガスおよび $\text{F}_2$ ガスにより100 Torr、400 °Cにおいて4H-SiCをエッチングした。その時に得られた排出ガスのマスペクトルを図4.6および図4.7に示す。図4.6では、 $\text{SiF}_3^+$ 、 $\text{CF}_3^+$ および $\text{Cl}_2^+$ を検出していることから、反応式2に示すように反応していると考えられる。

図4.7では、 $\text{SiF}_3^+$ および $\text{CF}_3^+$ を検出していることから、反応式3に示すように反応していると考えられる。

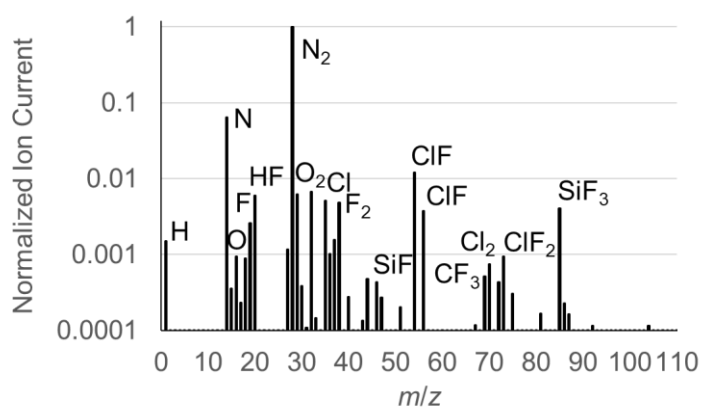
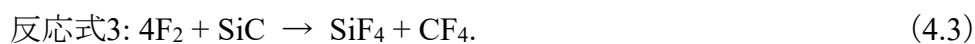
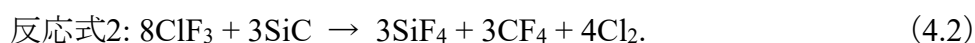


図 4.6  $\text{ClF}_3$  による 4H-SiC エッチング時のマスペクトル

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr, 温度: 400 °C) (窒素により規格化)

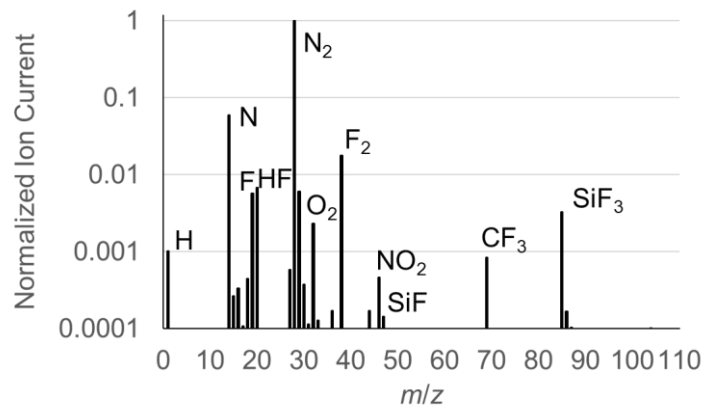


図 4.7 F<sub>2</sub>による4H-SiC エッチング時のマススペクトル

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr, 温度: 400 °C) (窒素により規格化)

20%に窒素で希釈した一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、およびフッ素ガスにより 100 Torr、100 °C において Si をエッチングした。その時に得られた排出ガスのマススペクトルを図 4.8、図 4.9 および図 4.10 に示す。400 °C では、図 4.3 に示すように ClF により 433 nm/min のエッチング速度を得られていることから、反応式 4 が生じたと推定される。これに対し、図 4.8 において、四フッ化ケイ素が検出されていないため、反応式 4 に示す反応は 100 °C では生じないと考えられた。塩素は、Si と ClF の反応により生じた塩素ラジカルが再結合して塩素が生じたものと推定される。

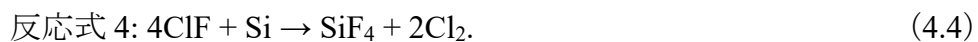


図 4.9 では、SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>と Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>を検出していることから、反応式5に示すように反応していると

考えられる。

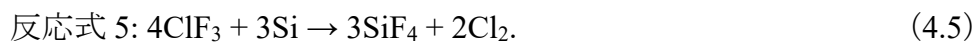


図 4.10 では、 $\text{SiF}_3^+$ を検出していることから、シリコンとフッ素が反応式 6 に示すように反応していると考えられる。

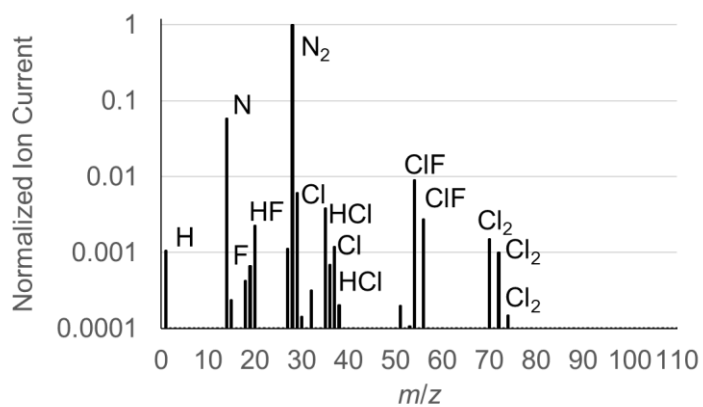


図 4.8 ClF による Si エッチング時のマススペクトル

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr, 温度: 100 °C) (窒素により規格化)



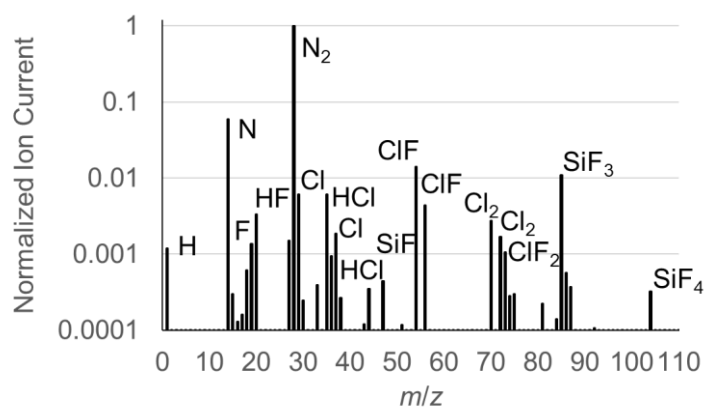


図 4.9 ClF<sub>3</sub> による Si エッチング時のマススペクトル

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr, 温度: 100 °C) (窒素により規格化)

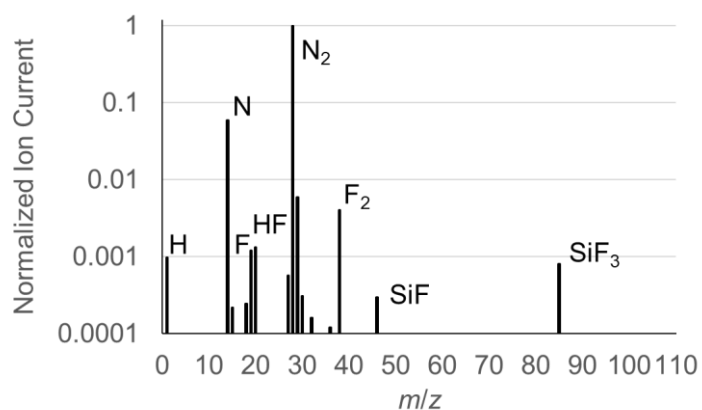


図 4.10 F<sub>2</sub> による Si エッチング時のマススペクトル

(エッチングガス濃度: 20 %, 全圧: 100 Torr, 温度: 100 °C) (窒素により規格化)

一フッ化塩素ガスは SiCl と反応して、四フッ化ケイ素ガスおよび四フッ化炭素ガスを生成し、反応中に生成された Cl ラジカルは、再結合して塩素ガスを生成[4]することが報告されている。

図 4.1 および図 4.2 に示されているように、一フッ化塩素ガスによる 4H-SiC のエッチング速度は、アモルファス SiC よりも遅く、これは、図 4.4 と図 4.5 において、4H-SiC エッチング後の一フッ化塩素ガスの量がアモルファス SiC エッチング後よりも多かったことに整合している。

SiC のサーマルエッチングにおいて、フッ素ガスの反応性が三フッ化塩素ガスよりも高い結果となった。シリコンに対する三フッ化塩素ガスの反応性がフッ素ガスよりも高いことを考えると、SiC に含まれる炭素と三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスとの反応性に違いがあり、それが SiC のサーマルエッチングにおける反応性の違いに影響している可能性があると考えられる。

## 4.4 プラズマエッチング

### 4.4.1 プラズマエッチング速度

サーマルエッチングとプラズマエッチングの挙動を比較するため、室温(20 °C)において一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガス、塩素ガスを用いてアモルファス SiC と 4H-SiC のプラズマエッチングを行った。得られたエッチング速度を図 4.11 に示す。一フッ化塩素ガスを用いて、アモルファス SiC を 30 秒間、4H-SiC を 3 分間、シリコンを 30 秒間、エッチングしたところ、エッチング速度は、それぞれ 326、101、301 nm/min であった。三フッ化塩素ガスを用いて、アモルファス SiC を 30 秒間、4H-SiC を

3 分間、シリコンを 30 秒間、エッチングしたところ、エッチング速度は、それぞれ 472、170、475 nm/min であった。フッ素ガスを用いてアモルファス SiC を 30 秒間、4H-SiC を 3 分間、シリコンを 30 秒間、エッチングしたところ、エッチング速度は、それぞれ 290、117、227 nm/min であった。同様に、塩素ガスを用いてアモルファス SiC を 30 秒間、4H-SiC を 3 分間、シリコンを 30 秒間、エッチングしたところ、250、111、273 nm/min であった。各膜種に対する反応性は、

①アモルファス SiC: 三フッ化塩素ガス > 一フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 塩素ガス

②4H-SiC: 三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 塩素ガス > 一フッ化塩素ガス

③シリコン: 三フッ化塩素ガス > 一フッ化塩素ガス > 塩素ガス > フッ素ガス

の順であった。

これに対して、サーマルエッチングにおける反応性は、

①アモルファス SiC: フッ素ガス > 三フッ化塩素ガス > 一フッ化塩素ガス >> 塩素ガス

②4H-SiC: フッ素ガス > 三フッ化塩素ガス > 一フッ化塩素ガス >> 塩素ガス

③シリコン: 三フッ化塩素ガス > フッ素ガス > 一フッ化塩素ガス > 塩素ガス

の順であった。

プラズマエッチングにおいて、Ar プラズマによりエッチングガスの分子が分解して F

ラジカルなどの活性種が生じ、それらが基板表面に到達することにより基板をエッチングすると考えられる。併せて、 $\text{Ar}^+$ のイオン照射によりエッチングが促進[5]されているものと考えられる。各材料の塩素ガスによるエッチングでは、 $\text{Cl}^+$ によるイオンアシストエッチング[5]が進んでいると考えられる。図 4.11 に示されたエッチング速度が図 4.1, 4.2, 4.3 に示された値より大きい理由は、室温であってもプラズマにより活性種が生成され、それがエッチングに働いたためであると考えられる。

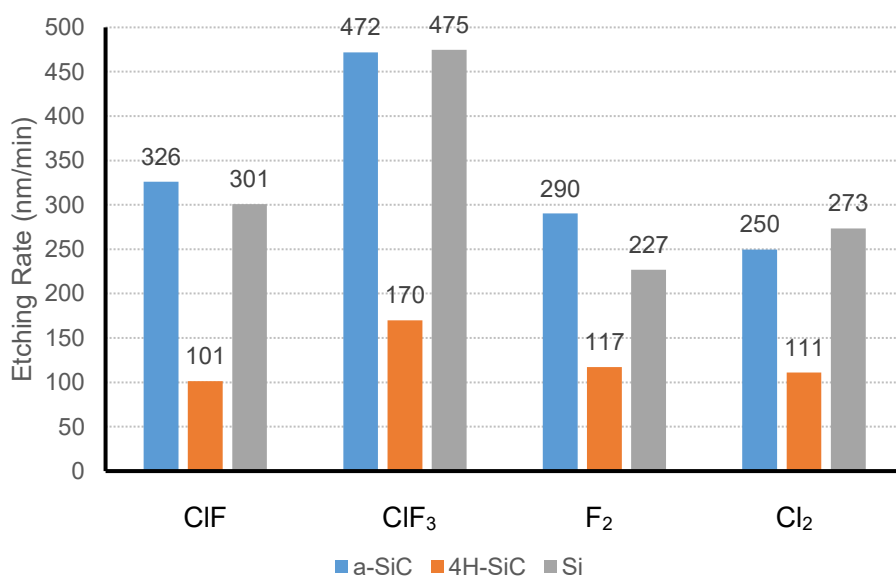


図 4.11 CIF、CIF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>を用いたアモルファス SiC、4H-SiC、Si のプラズマエッチング速度  
(エッチングガス濃度: 28.6 %, 温度: 20 °C, 全圧: 10 Pa, 電力 300 W)

#### 4.4.2 プラズマエッチングの反応

一フッ化塩素ガスを用いて、4H-SiC をプラズマエッチングした際の気相化学種を、

QMS を用いて測定した。得られた値は Ar<sup>+</sup>の値により規格化した。測定されたマススペクトルを図 4.12～図 4.14 に示す。

質量数 40 のイオン種は、Ar<sup>+</sup>イオンにより帰属された。ClF<sup>+</sup>は質量数 54 及び 56 に観測された。Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>は、質量数 70、72、74 に観測された。質量数 35 と 37 は、ClF と Cl<sub>2</sub> に由来する Cl<sup>+</sup>と推定された。質量数 69 のピークは、CF<sub>4</sub> 由来の CF<sub>3</sub><sup>+</sup>と推定された。質量数 85 のピークは、SiF<sub>4</sub> 由来の SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>と同定された。図 4.12 において SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>、CF<sub>3</sub><sup>+</sup>、Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>を検出していることから、このエッチングは反応式 1 のように示すことができる。

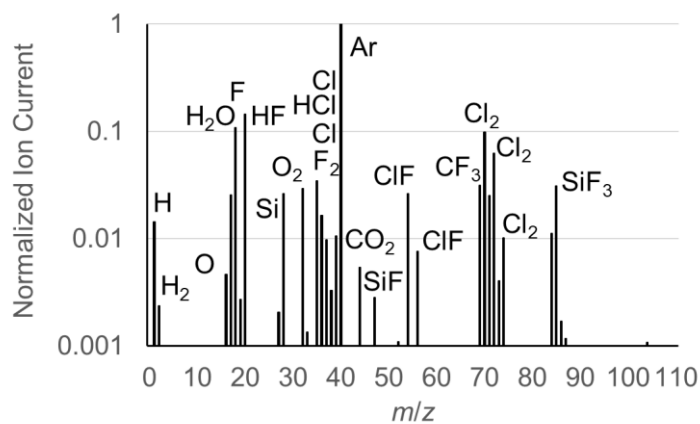
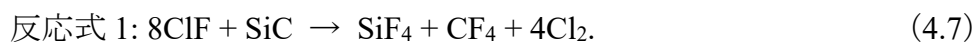


図 4.12 ClF による 4H-SiC エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 20 °C, 全圧: 10 Pa, 電力: 300 W) (Ar により規格化)

三フッ化塩素ガスを用いて、4H-SiC をプラズマエッチングした際の気相化学種を、QMS を用いて測定した。図 4.13 において  $\text{SiF}_3^+$ 、 $\text{CF}_3^+$ 、 $\text{Cl}_2^+$ を検出していることから、このエッチングは反応式 2 のように示すことができる。

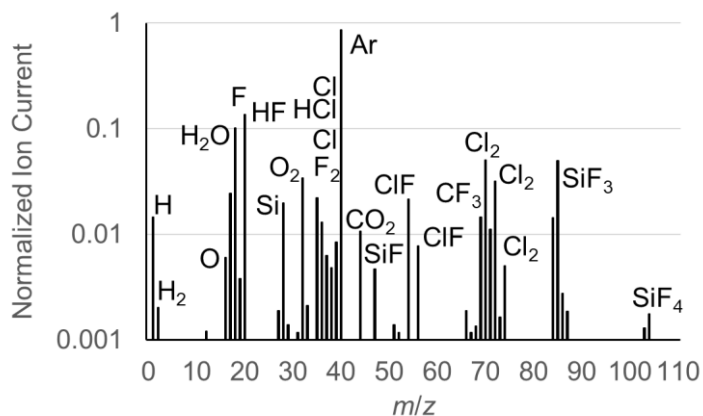


図 4.13  $\text{ClF}_3$  による 4H-SiC エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 全圧: 10 Pa, 電力: 300 W) (Ar により規格化)

フッ素ガスを用いて、4H-SiC をプラズマエッチングした際の気相化学種を、QMS を用いて測定した。図 4.14 において  $\text{SiF}_3^+$ 、 $\text{CF}_3^+$ を検出していることから、このエッチングは反応式 3 のように示すことができる。

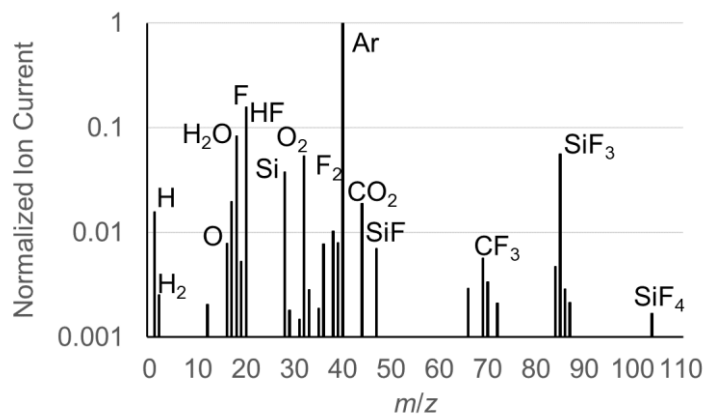
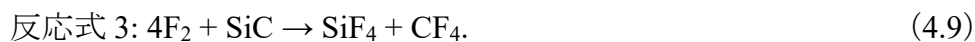
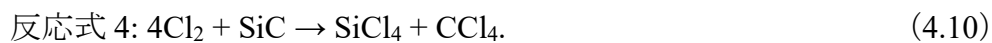


図 4.14  $F_2$  による 4H-SiC エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 20 °C, 全圧: 10 Pa, 電力: 300 W) (Ar により規格化)

塩素ガスを用いて、4H-SiC をプラズマエッチングした際の気相化学種を、QMS を用いて測定した。図 4.15 において  $SiCl_4^+$ 、 $SiCl_3^+$  を検出していることから、このエッチングは反応式 4 のように示すことができる。



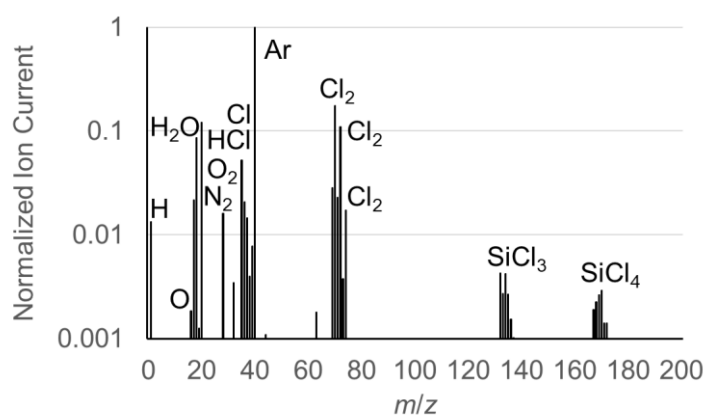


図 4.15  $\text{Cl}_2$  による 4H-SiC エッチング時のマススペクトル

(ガス濃度: 20 %, 温度: 20 °C, 全圧: 10 Pa, 電力: 300 W) (Ar により規格化)

一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスにおいて、サーマルエッチングと同様な反応機構でエッチングが進んでいることを確認した。

塩素ガスによるプラズマエッチングにおいて、 $\text{Cl}^+$ イオンのイオンアシスト反応により、 $\text{SiCl}_4$ を生成し、エッチングが進んでいるものと考えられる。

#### 4.5 プラズマエッチングとサーマルエッチングの比較

ここでは、エッチング速度についてプラズマエッチングとサーマルエッチングを比較した。一フッ化塩素ガスによるアモルファス SiC、4H-SiC、および、シリコンのエッチング速度を比較すると、プラズマエッチングにおいて、室温で 326、101、301 nm/min となり、400 °Cにおけるサーマルエッチングでは 120、0、433 nm/min であった。

三フッ化塩素によるプラズマエッチングでは、室温で 472、170、475 nm/min となり、



400 °Cにおけるサーマルエッチングにおいて、1040、115、25000 nm/min であった。

フッ素によるプラズマエッチングにおいて、室温では 290、117、227 nm/min となり、400 °Cにおけるサーマルエッチングでは > 1000、573、10200 nm/min であった。

上記の値を単純に比較すると、一フッ化塩素ガスではプラズマエッチングが速く、三フッ化塩素ガスとフッ素ガスではサーマルエッチングが速いこととなり、関係が逆転することがある。一フッ化塩素を用いたプラズマエッチングでは、F ラジカルなどの活性種が発生し易いことが考えられる。これに対して、サーマルエッチングでは、温度調節によって反応速度を変えられる可能性がある。

三フッ化塩素ガスとフッ素ガスを比較したとき、サーマルエッチングにおいて、フッ素ガスのエッチング速度が三フッ化塩素ガスのエッチング速度より大きくなった理由は、フッ素の方が SiC 中の炭素との反応が速いことによる可能性があるものと推定される。それに対して、プラズマエッチングにおいて三フッ化塩素ガスが、フッ素ガスよりエッチング速度が大きくなった理由は、フッ素より三フッ化塩素の方が、プラズマ中で生成する F ラジカルなどの活性種の数が多いことによると考えられる。その詳細については、さらに検討が必要である。

一フッ化塩素ガスによる穏やかなサーマルエッチング速度は、三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスでは実行が難しい浅い層の SiC および Si のエッチングに対して使える可能性がある。その用途としては、SiC 基板および SiC 薄膜の表面を数 nm 除去する

プロセスが考えられる。その他に、ダイヤモンドスラリーを使用した化学機械研磨中に形成された損傷層を、損傷を残すことなく除去できる可能性がある。

#### 4.6 まとめ

SiC の穏やかなエッチングプロセスを達成するために、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスおよび塩素ガスをサーマルエッチングおよびプラズマエッチングを用いて評価し、比較した。その結果から、一フッ化塩素ガスは、SiC について 100 nm/min 程度の適度に穏やかなサーマルエッチング速度を有することから、浅い層のエッチングが可能であることが示された。

## 参考文献

- [1] K. J. Kanarik, T. Lill, E. A. Hudson, S. Sriraman, S. Tan, J. Marks, V. Vahedi, and R. A. Gottscho *J. Vac. Sci. Technol. A* 33, 020802 (2015).
- [2] D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, D. L. Flamm: Plasmaless dry etching of silicon with fluorine-containing compounds, *J. Appl. Phys.*, 56 (1984) 2939.
- [3] H. Habuka, S. Oda, Y. Fukai, K. Fukae, T. Takeuchi, and M. Aihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 1376.
- [4] N. N. Greenwood and A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements* (Butterworth and Heinemann, Oxford, 1997) p. 826.
- [5] L. Jiang, N O V. Plank, M. A. Blauw, R. Cheung and E. van der Drift :*J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1809–1814.

## 第五章 結論

本論文では、一フッ化塩素ガスの製造と供給の方法を新たに開発し、得られた一フッ化塩素ガスを用いて、シリコン系材料と炭化珪素系材料のエッチング挙動を幅広い条件に亘り調べることを目的とした。

第一章では、一フッ化塩素ガスを産業利用するにあたり、高純度のガスを供給することが求められることを示した。

既存のハロゲン、インターハロゲンガス等を利用したエッチング技術とクリーニング技術について概説し、既往の研究についてまとめた。具体的には①各種プラズマレスプロセス、②各種プラズマプロセスについて整理した。既往の研究では、生産性向上の観点からガスの反応性の高さを利用したエッチング及びクリーニングが実施されている。これに対し、今後の産業利用においてはエッチング及びクリーニングを、従来に比べ微細な精度で行う技術が要求されることが予想される。そのために、一フッ化塩素ガスが期待されていることを述べた。そこで、一フッ化塩素ガスを工業用途に展開するための課題を整理したところ、以下の通りであった。

(1) 製造して供給するためのプロセス(合成、捕集、高純度化)を新たに開発すること

と

(2) シリコン半導体デバイスプロセスに用いられる種々の物質の中から、除去する物

質と残す物質を選択してエッチングできることを実証すること

(3)炭化珪素半導体結晶の薄層を、必要な深さだけエッチングできることを実証する

こと

(4)エッチングに用いられる化学反応を把握すること

(5)熱励起によるエッチングとプラズマ励起によるエッチングを比較し、利用できる条

件の範囲を把握すること

そこで、本研究では、一フッ化塩素ガスの製造と供給の方法を新たに開発し、得られた一フッ化塩素ガスを用いて、シリコン系材料と炭化珪素系材料のエッチング挙動を幅広い条件に亘り調べることを目的とした。

第二章では、一フッ化塩素ガスの産業利用のために、ガスの製造及び供給方法に着目し、三フッ化塩素ガスと塩素ガスによる製造法(CIF<sub>3</sub>法)、および、フッ素ガスと塩素ガスによる製造法(F<sub>2</sub>法)を検討した。

CIF<sub>3</sub>法において、三フッ化塩素ガス(3N)と塩素ガス(5N)の比率を1:1、反応器内温度を360℃にすることにより定常的に合成可能であり、F<sub>2</sub>法においては、フッ素ガス(2N)と塩素ガス(5N)の比率を1.1:1、反応器内温度を286℃にすることにより定常的に合成することが可能である。いずれの方法でも、捕集したガスを真空脱気することによって99%以上の一フッ化塩素ガスが得られた。これにより、一フッ化塩素ガスの製造方法を確立した。容器に充填して供給する方法及び、製造装置から半導体製造装置に直接供給する方法を組み立てることができた。

第三章では、シリコン半導体デバイスに利用される薄膜として  $\text{SiO}_2$  薄膜、 $\text{SiN}$  薄膜、 $\text{poly-Si}$  薄膜を対象とし、それらをエッチングする速度の差に着目した。エッチングガスには、一フッ化塩素ガスの他に、三フッ化塩素ガス、フッ素ガスと塩素ガスを用いた。

熱励起によるエッチング速度を比較したところ、一フッ化塩素ガスを用いた場合には、 $\text{SiO}_2$  をエッチングすることなく  $\text{SiN}$  をエッチングできる場合があることが見いだされた。特に、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上において  $\text{SiN}$  の  $\text{SiO}_2$  に対するエッチング速度の選択比が実効的に無限大であることが分かった。さらに、 $\text{poly-Si}$  については、室温から  $300\text{ }^\circ\text{C}$  付近までエッチング速度の上昇が穏やかであるため、薄層を除去するためのエッチングガスとして幅広い温度に亘って使える可能性があることが分かった。

これらのエッチング過程における化学反応は、既知のハロゲン間化合物について報告されているものに類似していることが把握された。

他方、プラズマエッチングを用いた場合にはエッチング速度の選択比について一フッ化塩素ガスの優位性を得られず、サーマルエッチングを利用した方が、効果が大きいことが示唆された。

第四章では、炭化珪素 ( $\text{SiC}$ ) 半導体デバイスに利用されるアモルファス  $\text{SiC}$  と  $4\text{H-SiC}$  結晶膜に着目し、一フッ化塩素ガス、三フッ化塩素ガス、フッ素ガス、塩素ガスによるエッチング速度を比較すると共に、化学反応を調べた。

一フッ化塩素ガスによるエッチング速度を三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスによるも

のと比較したところ、シリコン系材料のエッチング時に類似する傾向を示すことが把握された。例えば、エッチングが始まる温度を境として、その上の 100 °C の範囲におけるエッチング速度の変化幅を比較したところ、三フッ化塩素ガスおよびフッ素ガスが毎分数百 nm の幅で増大することに対して、一フッ化塩素ガスでは、その十分の一以下に留まることが把握された。特に、アモルファス SiC のエッチング速度が 400 °C においても 120 nm/min 程度であったことから、反応性を穏やかに保ち得る温度範囲が広いことが分かり、他のエッチングガスより幅広い温度において薄層をエッチングできることが確認された。この特徴により、他のエッチングガスでは不可能な用途を見出せることが分かった。

## 今後の展開

等方性エッチングと一フッ化塩素ガスの反応性を利用したエッチング速度制御を活かせば、浅いエッチングと、エリア選択的なエッチングに利用できる。エリア選択的なエッチング精度を高めるためにはエッチング速度を細かく制御する必要があるため、NO などの添加ガスを検討すると共に、F ラジカル反応性の制御機構を見出すことが期待される。

等方性エッチングへの適用可能性を広げるため、横方向のパターンに対するエッチングに展開することが期待される。例えば、3D NAND フラッシュメモリのデバイス構造において SiO<sub>2</sub> と SiN が交互に積層された ON 積層の箇所があり、最終的にはその SiN を等方性エッチングで除去しなければならない。このエッチングについては、SiN の SiO<sub>2</sub> に対する選択性が高いことから、一フッ化塩素ガスの有効性を見出せるものと予想される。

SiC に対しては、表面に残すダメージを抑制することと、他の Si 系薄膜との選択比が大きいことを利用して、デバイス層加工に展開することが期待される。特に、SiC ウェハ表面処理時のダメージを緩和するために、一フッ化塩素ガスで表面処理することが可能になると期待される。



## 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご指導、ご鞭撻を頂きまして、ここに本論文をまとめることができましたことを深く感謝申し上げます。特に、横浜国立大学大学院工学府 機能発現工学専攻 羽深等 教授には、適切なお助言と熱意のあるご指導を頂きましたことに心から感謝申し上げます。

また、本論文の作成にあたり、ご指導、ご高配を賜りました横浜国立大学大学院工学府 奥山邦人 教授、岡崎慎司 教授、金井俊光 准教授、相原雅彦 講師に深く感謝申し上げます。

本研究の機会を与えて頂いた関東電化工業株式会社 代表取締役社長 長谷川 淳一様、相談役 山下史朗様に深く感謝致します。

本研究は 2013 年から 2019 年において、関東電化工業株式会社 新製品開発本部 研究統括部 開発研究所渋川分室および、関東電化工業株式会社 新製品開発本部 総合開発センター渋川開発室において行われたものであり、多くの方々のご協力を頂きました。本研究の一フッ化塩素ガスを用いたエッチング・クリーニング開発に関して様々な議論をさせて頂きました関東電化工業株式会社 新製品開発本部 総合開発センター渋川開発室 加藤惟人様に深く感謝いたします。

最後に、本研究を遂行するにあたり、心身共に支えてくれた妻と息子に心から感謝致します。

## 研究業績

### 本論文を構成する査読論文

- 1) Yoshinao Takahashi, Korehito Kato, Hitoshi Habuka, Development of SiC Etching by Chlorine Fluoride Gas, Materials Science Forum, Vol. 1004, pp 731-737 (2020).

### 本論文を構成する登録特許

- 1) 高橋至直, 加藤惟人. 特許第 6280655 号. (登録日 平成 30 年 1 月 26 日)ケイ素化合物用エッチング組成物及びエッチング方法.
- 2) 高橋至直, 加藤惟人, 櫻井義将, 滝沢浩樹, 菊池翔, 川口真一, 池谷慶彦, 澁澤幸伸. 特許第 6246449 号. (登録日 平成 29 年 11 月 24 日)フッ化塩素の供給方法.

### 国際会議発表論文

- 1) Yoshinao Takahashi, Korehito Kato, Hitoshi Habuka, Development of SiC etching by chlorine fluoride gas, We-P 03, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2019, (Sept. 29 - October 4 2019. Kyoto, Japan).