

《解説》

# ゼオライトによる半導体用ガスの精製

三井東圧化学 伊藤正義，安部智弘

## 1. はじめに

近年、半導体産業の著しい発展に伴い種々の半導体ガスが製造されるようになった。半導体ガスの定義は必ずしも明確ではないが、広くはいわゆる半導体産業に使用されるガスで、用途別に分類すると表1のようになる。具体的には、Si, P, B, Ge, As, Gaなどの水素化物、ハロゲン化物あるいは有機金属化合物、およびN<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar, Heなどである。これらの中において、特にSiH<sub>4</sub>は、上述の半導体ガスとして用いられる他に、ICの基板となる単結晶Si製造用の原料ガスとして大量生産されるようになってきたもので、他の半導体ガスに比べると圧倒的に生産量が多い。

これらの半導体ガスにとって絶対的条件として要求されるのは高純度であることである。その純度レベルは使用目的によって異なるが、いわゆる半導体レベルと一般に称されるように従来の有機合成に用いられる炭化水素系ガスの純度レベルとは格段に違う。そのために蒸留、吸着などの種々の精製方法が採用されているが、吸着による不純物除去が最も効果的であり、ゼオライトの吸着特性を活かした方法も数多く提案されている。

ここでは、最も多量に生産されているSiH<sub>4</sub>の吸

着精製法に着目し、ゼオライトとのかかわりあいについて触れることにする。

## 2. シランガス

SiH<sub>4</sub>は、需要量の増大によりプロセスも大型化し、その生産量もここ4,5年の間に大幅に増加した。大部分の用途はIC用単結晶Siの原料であるが、一部は前述のごとき半導体ガスあるいは太陽電池、感光体ドラム等のアモルファスシリコン用である。単結晶Siは、金属Siを直接精製して得ることも可能であるが、適切な精製法がなく高純度化が難しい。そのため従来は金属Siを蒸留、吸着等により精製し易いHSiCl<sub>3</sub>やSiH<sub>4</sub>に変換させ、これらのガスを熱分解させることで単結晶Siを製造してきた。経済性および純度の面から最近ではSiH<sub>4</sub>ルートを採用するメーカーが多い。



SiH<sub>4</sub>の代表的な製造法としては、

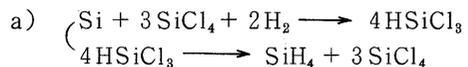
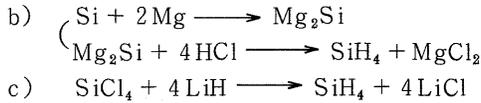


表1 半導体ガスの分類

	分類	使用目的	具体例
半 導 体 ガ ス	ドーピングガス	Si素子に不純物として添加注入	AsH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, GeH <sub>4</sub> , SeH <sub>2</sub> , SbH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , BF <sub>3</sub>
	エピタキシャルガス	半導体素子の基礎加工処理に使用	SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , BBr <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As
	イオン注入用ガス	Si結晶中に不純物金属を注入	AsF <sub>5</sub> , PF <sub>5</sub> , PH <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , SiF <sub>4</sub>
	発光ダイオード用ガス	発光素子の製造加工用	AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , HCl, SeH <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te
	エッチング用ガス	LSIの金属蒸着膜の配線や絶縁体の被膜用半導体素子の切除加工用	Cl <sub>2</sub> , HCl, HF, HBr, SiF <sub>4</sub> , CF <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , O <sub>2</sub>
	化学蒸着用ガス	Si膜や窒化膜形成用	SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , NO, O <sub>2</sub>
	バランスガス	稀釈用, パージ用等	N <sub>2</sub> , Ar, He, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O
単結晶シリコン(IC基板)	製造用ガス	SiH <sub>4</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	



があげられる。国内での製造メーカーは小松電子金属、三井東圧化学、本荘ケミカルなどで推定 400～500 t/y で、新しく電気化学が数百 t/y の生産計画を発表している。国外では大型プラントが稼動しており、UCC社が数年前に 3000 t/y、また最近Ethyl社が 1500 t/y のプラントを完成させている。

要求される SiH<sub>4</sub> の純度は 5 から 6 ナインと言われ、とりわけその電氣的用途から周期律表における第 IV 族以外の化合物、特に PH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、AsH<sub>3</sub> 等の不純物ガスの微量の混入が問題となる。SiH<sub>4</sub> および不純物ガスの物性を表 2 に示す。不純物の許容量は、例えば PH<sub>3</sub> で 10～100 ppt 以下と厳しいものであり、沸点差を利用した蒸留によっては到底達し得ない純度レベルなのである。そもそもこれらの不純物は、SiH<sub>4</sub> 製造の原料となる金属 Si に含まれる不純物に由来するもので、Si と同様に還元され、水素化合物となる。表 3 に金属 Si 中のおおよその不純物量(ケイ石の産地によって異なる)、SiH<sub>4</sub> の精製前の不純物量、および市販されている SiH<sub>4</sub> の製品

表 2 半導体ガスの物性

	分子量	沸点 ℃	融点 ℃	極性
SiH <sub>4</sub>	32.12	-112	-185	×
PH <sub>3</sub>	34.00	-87.7	-133	○
AsH <sub>3</sub>	77.95	-62.5	-117	○
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	27.67	-92.5	-165	×
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	62.22	-14.3	-133	×

表 3 金属 Si および SiH<sub>4</sub> 中の不純物

	金属 Si *1		SiH <sub>4</sub>	
			精製前	精製後 *3
純度	98 wt % 以上		—	99.9998 vol % 以上 *2
組成分析	P 50 wt. ppm	PH <sub>3</sub> 20～50 vol ppm	炭化水素類 2～3 (炭素数 1～4) vol ppm	O <sub>2</sub> ) 不検出 N <sub>2</sub> ) 0.5 vol ppm 以下 CO ) 不検出 CO <sub>2</sub> ) 1 vol ppm 以下 炭化水素類 不検出 (炭素数 1～4) 0.1 vol ppm 以下
	B 30			
	Fe 5000			
	Al 3900			
	C 120			
他				エピタキシャル膜比抵抗 *4 1000 Ω・cm 以上

\*1 フランス産 \*2 H<sub>2</sub> を除く場合

\*3 三井東圧化学社の製品規格値

\*4 p-n ダイオードによる C-V 測定法

規格値をあげる。

### 3. SiH<sub>4</sub> の吸着精製

上述のごとく SiH<sub>4</sub> の精製では極く微量の不純物除去が必要なため、蒸留あるいはその他の方法<sup>1)</sup>による吸着精製が研究の対象となってくる。使用される吸着剤もゼオライトをはじめ、活性炭<sup>2)</sup>、シリカゲル、アルミナ、水素吸蔵金属<sup>3)</sup>などであるが、ゼオライトを用いたケースが最も多い。

表 4 にゼオライトを用いた SiH<sub>4</sub> の精製法に関する文献、特許をあげる。

SiH<sub>4</sub> 中の不純物の中で特に PH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、AsH<sub>3</sub> が影響の大きいガスとして除去の対象となる。B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> は、H<sub>2</sub>O やアミンとの反応性が大きく、多くの吸着剤の付着水分あるいは表面水酸基と容易に反応し除去され易く(この場合それぞれ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>・2NR<sub>3</sub> などの付加体やホウ酸として除去される)、また AsH<sub>3</sub> も温度 200～300℃ のカラムを通すことで容易に除去できるためあまり問題となることはない。しかるに PH<sub>3</sub> は、従来適切な除去方法はなく、研究の対象となってきた。

表 4 において、No. 1～3 の文献は、高石、八釘らのイオン交換したゼオライトの PH<sub>3</sub> に対する吸着特性に関する詳細な研究報告である。ゼオライトの特徴をうまく利用したもので SiH<sub>4</sub> の吸着精製に関する基礎研究として重要である(後述)。No. 4～14 の特許は、PH<sub>3</sub> の吸着除去を目的とし、A 型ゼオライトを使用したものが多い。

### 4. ゼオライト表面への PH<sub>3</sub> 吸着

以下、ゼオライト、特に A 型ゼオライト表面上へ

表4 ゼオライトを用いた吸着法によるSiH<sub>4</sub>の精製法\*

No.	除去物	内容 (吸着剤他)	文献, 特許
1	PH <sub>3</sub> B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , AsH <sub>3</sub>	ゼオライト-A, Zn <sup>2+</sup> 交換ゼオライト-A	4)
2	PH <sub>3</sub>	イオン(Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> )交換ゼオライト-A	5)
3	PH <sub>3</sub>	イオン(Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> )交換ゼオライト-A	6, 7)
4	AsH <sub>3</sub> PH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	ゼオライト-A, X	8)
5	PH <sub>3</sub>	イオン(Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> )交換ゼオライト	9)
6	PH <sub>3</sub>	Li <sup>+</sup> あるいは2価の陽イオンで交換したゼオライト-A	10)
7	炭化水素 PH <sub>3</sub>	2価陽イオンで交換したゼオライト-A	11)
8	AsH <sub>3</sub> PH <sub>3</sub>	Ag <sup>+</sup> で変換したゼオライト-A	12)
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	活性炭あるいはゼオライト(細孔径5~9 Å)	13)
10	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SiCl <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> SiCl	活性炭 → ゼオライト-4A	14)
11	PH <sub>3</sub>	モルデナイト型ゼオライト	15)
12	PH <sub>3</sub>	高シリカゼオライトおよびそれをイオン交換したもの	16)
13	PH <sub>3</sub>	5A型ゼオライト(ただし-80~0℃)	17)
14	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4A型ゼオライト	18)

\*機械検索(学術文献 - 1967~1988)  
(特許 - 国内S30~S63.3. 国外1970~1987)  
ただし公告された公開特許は除く

のPH<sub>3</sub>の吸着現象に関する代表的な研究例を述べることにする。

A型ゼオライトの基本構造および陽イオン交換に伴う細孔径の変化のメカニズムに関しては、高石らの詳細な報告<sup>19)</sup>があるのでここでは省略する。

市販のA型ゼオライトのPH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, AsH<sub>3</sub>に対する吸着能は表5に示すとおりで、これらのゼオライトを用いてSiH<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>を分離することは不可能である。高石、八弼らはこのA型ゼオライトをイオン交換することで、室温よりやや低い温度で50 pptまでPH<sub>3</sub>を減少させることができる新しいタイプのゼオライトを見出している。すなわち4A型ゼオライト(細孔径約4オングストローム)のナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)をカリウムイオン(K<sup>+</sup>)で交換して得られる3A型ゼオライト(細孔径約3オングストローム)のK<sup>+</sup>の一部を更に種々の2価の陽イオン、特に亜鉛イオン(Zn<sup>2+</sup>)で交換したゼオライト(以下K<sub>12-2x</sub>Zn<sub>x</sub>-Aと略、ただしx=0~6)を提案している。図1および図2にK<sub>12-2x</sub>Zn<sub>x</sub>-Aゼオライト表面への極性および非極性ガスおよび不飽和炭化水素の吸着を示す<sup>7, 19)</sup>。

図2の極性分子の吸着特性から、K<sub>12-2x</sub>Zn<sub>x</sub>-A

表5 半導体用ガスに対するA型ゼオライトの吸着能の比較<sup>7)</sup>

吸着 ガス	吸着能(○:吸着あり, ×:吸着なし)				
	K <sub>12-2x</sub> Zn <sub>x</sub> -Aゼオライト		市販A型ゼオライト		
	x < 4	x > 4	3A	4A	5A
SiH <sub>4</sub>	×	○	×	×	○
PH <sub>3</sub>	○	○	×	×	○
AsH <sub>3</sub>	×	○	×	×	○
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	×	○	×	×	○

ゼオライトは、カチオン組成x ≥ 4では5A型(細孔径約5オングストローム)に、x ≤ 4では3A型に近いと予想される。これはゼオライトの単位胞に存在する12個のK<sup>+</sup>のうち、吸着細孔径を決定している3個の8員酸素環のK<sup>+</sup>よりも、6員および4員酸素環に存在している9個のK<sup>+</sup>が優先的にZn<sup>2+</sup>によって交換されるためと説明している<sup>4)</sup>。図1および図2よりK<sub>12-2x</sub>Zn<sub>x</sub>-Aゼオライトにおいて細孔径が3オングストロームと予想されるx ≤ 4の領域では、SiH<sub>4</sub>を吸着しないがPH<sub>3</sub>を吸着することがわかる。

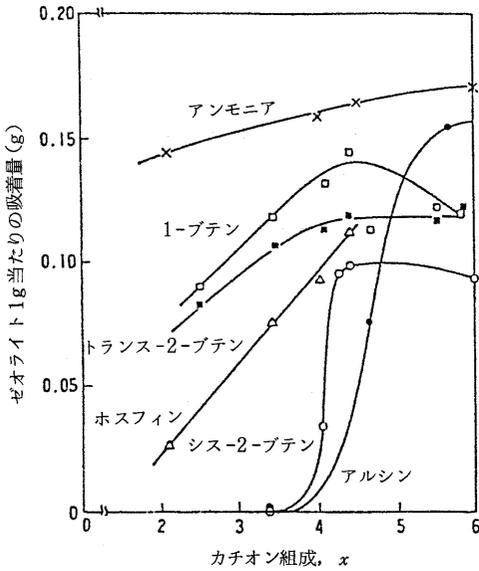


図1  $K_{12-2x}Zn_x-A$  ゼオライトへの極性ガスと不飽和炭化水素の吸着<sup>7)</sup>

吸着温度 0℃

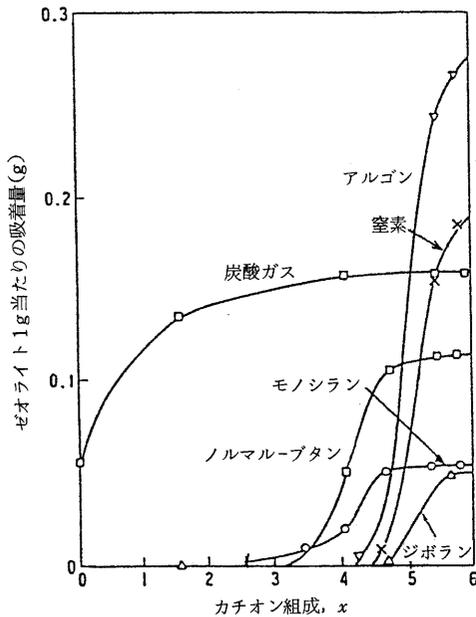


図2  $K_{12-2x}Zn_x-A$  ゼオライトへの非極性ガスの吸着<sup>7)</sup>

吸着温度：窒素、アルゴン(-195℃)以外は全て0℃

表6に著者らが測定した種々のゼオライトにおける  $SiH_4$  中の  $PH_3$  の吸着除去能力を示す<sup>16,17)</sup>。上述の  $K_{12-2x}Zn_x-A$  ゼオライトの他にも5A型, X型(10X), カチオン交換したモルデナイト, ハイシリカゼオライトなどが高い吸着能力を示している。特に2価の陽イオンで交換したものに高い傾向が見られる。図3は,  $-20^\circ C$  で  $SiH_4$  中の  $PH_3$  を飽和吸着させた後, 徐々に昇温させ  $PH_3$  の脱離量を測定したものである。この図から, 5A型に吸着した  $PH_3$  の脱離温度は低く, この場合における  $PH_3$  の吸着力は弱いことが, 一方  $K_{12-2x}Zn_x-A$  ゼオライトあるいは  $Ca^{2+}$  でイオン交換したモルデナイトへの  $PH_3$  の吸着力は非常に強いことがわかる。

上述したように  $K_{12-2x}Zn_x-A$  (ただし  $x \leq 4$ ) ゼオライトへ  $SiH_4$  が吸着せずに  $PH_3$  が選択的に吸着する理由として,  $PH_3$  が極性を有することおよび3A型の  $K^+$  の一部が2価の  $Zn^{2+}$  で交換されることによってゼオライトの空洞表面の極性(酸性?)が強くなったことが考えられる。 $PH_3$  は  $NH_3$  と同じ周期律表の第V族金属の水素化物であり, 弱いながら  $NH_3$  同様塩基性の化合物である。塩基強度は  $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3$  の順であると推定される。2価の陽イオンで交換することによってゼオライトの表面極性が増大することは図3の結果からも明らかである。 $K_{12-2x}Zn_x-A$  ゼオライト上での  $PH_3$  の吸

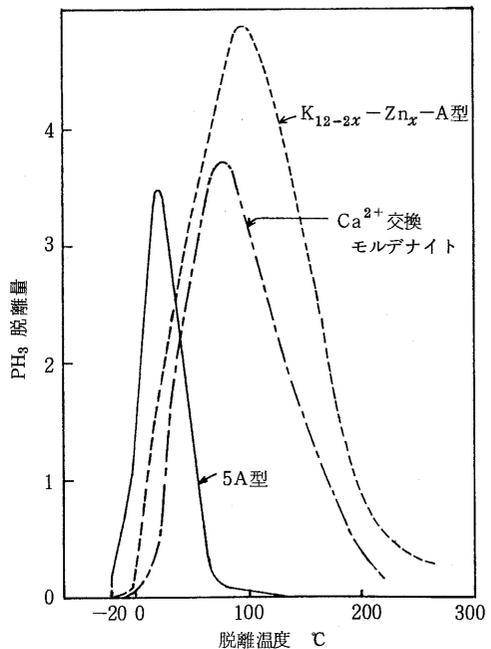


図3 種々ゼオライト上での  $PH_3$  脱離曲線

表6 種々のゼオライトのPH<sub>3</sub>吸着能力<sup>16,17)</sup>

ゼオライト				ゼオライト 1g 当りの吸着量 mg/g									
		イオン種	有効細孔径Å	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
A型	3A	K <sup>+</sup>	3	■									
	3AのZn交換	Zn <sup>2+</sup>						■					
	4A	Na <sup>+</sup>	4	■									
	4AのCu, Ce, Al or Cr 交換	Cu <sup>2+</sup> , Ce <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>		■									
	4AのMg交換	Mg <sup>2+</sup>			■								
	4AのH交換	H <sup>+</sup>		■									
	5A	Ca <sup>2+</sup>	5				■						
X型	10X	Ca <sup>2+</sup>	9			■							
	13X	Na <sup>+</sup>	10	■									
Y型	Y	Na <sup>+</sup>		■									
	H交換	H <sup>+</sup>			■								
モルデナイト型		Na <sup>+</sup>	7				■						
	Ca or Mn 交換	Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>							■				
	Zn or H 交換	Zn <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup>			■								
ハイシリカゼオライト		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =23						■					

\* PH<sub>3</sub> 145 ppmを含む SiH<sub>4</sub>の精製試験, 吸着温度 -20℃

着熱は、23±2 kcal/mol との報告もある<sup>7)</sup>(この値はA型ゼオライトに対する水やアンモニアの吸着熱に近い<sup>20)</sup>。

K<sub>12-2x</sub>-Zn-A ゼオライトあるいはCa<sup>2+</sup>で交換したモルデナイトは吸着能力にすぐれるが、反面再生によるくり返し使用に問題がある。これは強く吸着したPH<sub>3</sub>が再焼成の段階でガスとして脱離する前に熱変化し、ポリマーとなって有効な吸着サイトを消失してしまうためと考えられる。一方、5A型ではPH<sub>3</sub>の吸着力が弱く、低温で脱離してしまうためくり返しの再使用が可能である(図3参照)。

いずれにせよ、これらの技術蓄積が活かされ、現在5~6ナインといわれる高純度SiH<sub>4</sub>の供給が可能となっているのである。

### 5. 微量PH<sub>3</sub>の分析

以下にゼオライトを利用した微量PH<sub>3</sub>の分析法を例示する。

微量のPH<sub>3</sub>を直接分析する手段としては、炎光光度検出器(FPD)を用いたガスクロマトグラフ法が現在最高の検出感度を示す方法として採用されている。しかしこの方法では検出感度がたかだか10 ppb程度であり、目的とするpptレベルには到底及ばない。このためSiH<sub>4</sub>の最終的純度確認には、SiH<sub>4</sub>をエピタキシャル成長炉内で高温熱分解させ、Siの薄膜とし、この膜の電気抵抗を測定するという方法が採用されている。しかしながらこの方法はPH<sub>3</sub>の定量法としては間接的であり、更に高価な設備が必要であるのと、操作が極めて煩雑で熟練した技術を

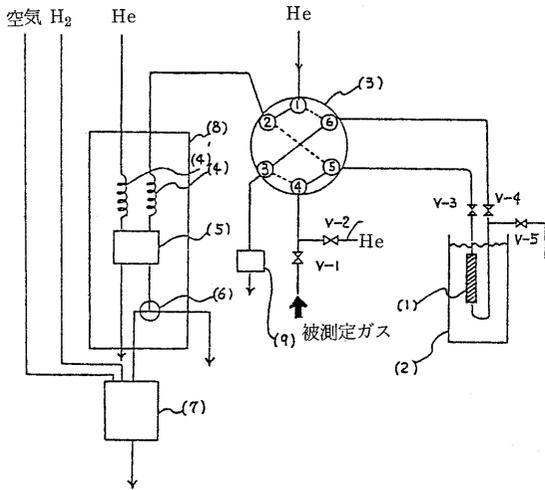


図4 PH<sub>3</sub>の微量分析法

V-1, ~V-5…2方弁, (1)…吸着カラム, (2)…冷媒容器, (3)…6方弁, (4), (4)′…ガスクロカラム, (5)…TCD検出器, (6)…3方弁, (7)…FPD検出器, (8)…ガスクロ恒温槽, (9)…ガスメーター  
\* 詳細な操作法は文献(22)を参照

要する評価法である<sup>21)</sup>。

著者らは前節で述べたA型ゼオライト上へのPH<sub>3</sub>の吸着特性, すなわちA型ゼオライト(例えば5A型)上でのPH<sub>3</sub>の吸着, 脱離が比較的低温で可逆的に進行することを利用して, 図4に示すごとくPH<sub>3</sub>の微量分析法(濃縮吸着法)を確立した<sup>22)</sup>。

例えば図4において, PH<sub>3</sub>を微量含む所定量のSiH<sub>4</sub>を0℃に冷却したA型ゼオライトに通す。この操作によってSiH<sub>4</sub>中のPH<sub>3</sub>を吸着, その後ゼオライトの温度を100℃にまで昇温させ吸着したPH<sub>3</sub>を脱離。このガス成分をFPDガスクロマトグラフ法等により分析する。この方法によれば分析に用いるSiH<sub>4</sub>の量を増やす(数1程度)ことにより約10 pptまでの検出感度が可能である。

## 6. おわりに

半導体産業の成長は凄まじく, それに伴い高レベルに純度化された特殊ガスの要求が増えている。精製には吸着法が効果的であり, ガスも従来の炭化水素系の工業ガスとは異なる無機ガスが中心である。従来の蓄積された知見の上に更にゼオライト表面での吸着に関する新しい研究成果が期待されている分野である。

## 参考文献

- 1) 例えば, J. H. Clark and R. G. Anderson, *Appl. Phys. Lett.*, 32(1), 46 (1978)  
S. M. Freund and W. C. Danen, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 15, 45 (1979)
- 2) 特公昭 53-8679 (東芝)
- 3) 特開昭 58-120511 (松下電気)
- 4) 遊佐 厚, 八劍吉文, 高石哲男, *応用物理*, 42 (8), 851 (1973)
- 5) A. Yusa, Y. Yatsurugi and T. Takaishi, *J. Electrochem. Soc.*, 122(12), 1700 (1975)
- 6) T. Ohgushi, A. Yusa, K. Kinoshita and Y. Yatsurugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51(2), 419 (1978)
- 7) 八劍吉文, *セラミックス*, 20 (3), 209 (1985)
- 8) 特公昭 36-1774 (UCC)
- 9) 特公昭 48-41437 (倉富)
- 10) 特公昭 48-41439 (倉富)
- 11) 特公昭 52-27625 (倉富)
- 12) 特公昭 62-38282 (昭電)
- 13) 特開昭 50-9598 (東芝)
- 14) 特開昭 58-69715 (三井東圧), 特開昭 61-63514 (三井東圧)
- 15) 特開昭 61-101411 (昭電)
- 16) 特開昭 62-212215 (三井東圧), 特開昭 62-212217 (三井東圧)
- 17) 特開昭 62-191413 (三井東圧)
- 18) USP -4554141 (エチルコーポ)
- 19) T. Takaishi, Y. Yatsurugi, A. Yusa and T. Kuratomi, *JCS Faraday Trans. I*, 71, 97 (1975)
- 20) D. W. Breek, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Inc., 654 (1974)
- 21) J. C. Irvin, *Bull. Syst. Tech. J.*, 41, 387 (1962)
- 22) 特開昭 62-204157 (三井東圧)