

紫外光吸収を利用した小型・高精度ガス濃度計に関する研究

著者	石井 秀和
雑誌名	東北大学電通談話会記録
巻	88
号	1
ページ	22-25
発行年	2019-07
URL	http://hdl.handle.net/10097/00126520

博士学位論文要約（平成31年 3月）

紫外光吸収を利用した小型・高精度ガス濃度計に関する研究

石井 秀和

指導教員：須川 成利， 研究指導教員：黒田 理人

A Study on Compact and High Precision Gas Concentration Sensor Using Ultraviolet Light Absorption

Hidekazu ISHII

Supervisor: Shigetoshi SUGAWA, Research Advisor: Rihito KURODA

The gas concentration control technique in the electronic device manufacturing process is very important. However its application is limited by the abilities of current gas concentration sensors based on ultrasonic and infrared absorption methods. The ultraviolet light absorption method is proposed in this thesis as a measurement method that can realize high precision, short measurement time for various types of gases. In this thesis, a charge amplifier circuit capable of detecting a light signal with high precision is used as a light detection circuit. Furthermore, a time-sharing light illumination method was introduced in which the two-wavelength LED light source was irradiated separately and the difference in absorbance was converted to concentration. A compact gas concentration sensor unit was fabricated and a measurement accuracy of 12.2 ppm relative standard deviation and a measurement time of 400 msec were achieved. Ten kinds of representative metal organic and metal chloride gases were selected, and the detection limit of $\pm 1\%$ or less with respect to the supply concentration was achieved for all the gases.

1. はじめに

半導体、パワーデバイス、LED、ディスプレイ等、次世代の電子デバイス製造プロセスにおいては、電子デバイスの高性能化や高機能化のため、継続的に新規材料・エッチングガスの導入、プロセス技術開発が進められている。特に近年は、デバイス微細化のため使用されている ALD(Atomic Layer Deposition)や ALE(Atomic Layer Etching)プロセスにおいては、ガスの吸着特性を利用し、原子層レベルの成膜あるいはエッチングをしている。しかし、これらのプロセスにおいて、ガス濃度と吸着量は密接に相関性があるにもかかわらず供給ガスの濃度制御は行われていない。また、ガスの流量制御技術は研究から実用化が盛んにされているが、濃度制御技術は、一部を除き、実プロセスのリアルタイム濃度制御技術には導入されていない。現在、小型のガス濃度計として超音波方式や近赤外あるいは中赤外光領域の吸光度測定により実用化されている¹⁾²⁾。しかし、対象ガス種や精度、応答性、大きさ等の制約により使用用途は限定されてきた。本研究においては、一種類のガス濃度計で、多種多様なガス濃度測定に適用でき、更に小型で高精度なガス濃度計を実現することを目的とし、紫外吸収方式のガス濃度計技術の考案・作製し、実ガスをを用いた濃度計測結果および、適応範囲をまとめた。

2. 小型・高精度紫外光吸収濃度計ユニット

CVD(Chemical Vapor Deposition)、ALD、ALE プロセスにおいては、成膜ガスやエッチングガスとして、有機金属(MO)ガスや、金属塩化物ガス等の低蒸気圧でチャンバーへの供給量制御が困難なガスが導入されている。これらのガスは、気化器による気化供給や、バブリングと気相圧力制御による濃度制御が一般的に用いられている。ガス濃度計は、フィードバック制御による各種パラメータ制御のために使用される(図 1)。紫外光吸収方式は、既存の濃度計における問題点である対応ガス種、検出精度、応答性に対して優位性を有する。対象となる有機金属・金属塩化物系ガスは、波

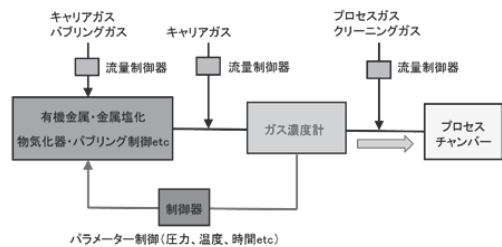


図1 ガス濃度計を用いた CVD・ALD・ALE
プロセス用ガス供給システム

長 200~300nm 領域において光吸収帯を有し、一つの波長の深紫外 LED 光源にて多種のガス濃度測定が可能である。

小型かつ高精度のガス濃度計を実現するため検出回路としてチャージアンプ回路を使用し、測定用 LED の 2 波長を時間的に分けて照射し、吸光度の違いを濃度換算するタイム・シェアリング法を導入した回路を作製した。図 2 に検出回路の比較図を示す。一般的に使用されている光照射時の光電流を、抵抗で電圧変換するトランスインピーダンスアンプにおいては、低ノイズ化のため容量 C を大きくすると、周波数帯域が小さくなり高速に測定できない。また、出力電圧もチャージアンプと比較すると小さく、ノイズ低減のためには、積算回数を増やす必要があるが、S/N が小さい信号を用いて積算回数を増やすことになる。チャージアンプ検出回路においては、光電流をコンデンサーで積算し、その電流平均化効果により、C を大きくすることができる検出回路である。積分時間は必要であるが、測定回数を多くとるよりも優位性がある。測定対象ガスに対して吸収がある波長(λ 255nm)と吸収がないリファレンス波長(λ 360nm)の光を交互に照射するタイム・シェアリング法を使用している(図 3)。この方式の利点は、小型のインライン濃度計を実現するために、分光用プリズムや回折格子を用いることなく、吸光度差を測定できることである。これらの検出回路系や測定手法を使用していたとしても 1sec 以下の非常に高速な応答性が可能となった。

接ガス流路については、測定対象ガスとして可燃性・支燃性ガスの計測に対応する必要があるので、高气密・クリーンスペック仕様の SUS316L 製のガスセルを作製した。深紫外光の透過測定用の窓材として、化学的に安定で高強度のサファイアを使用し、ステンレスとサファイアとを圧力のみで圧接している。パーティクル発生要因やコンタミ要因となるろう材やオーリング、接着剤を使用せずとも非常に気密性が優れ、170℃と室温のヒートサイクルでもリークしない接合となっている(He リークレート: $1 \times 10^{13} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$ 以下)。これらの検出回路、光学系、ガスセル・制御回路系をユニットとしてまとめた構成図、外観図を図 4 に示す³⁾⁴⁾。接続は、メタルガスケットシール方式の継手を実現しており、その面間は 124mm と非常に小型なユニットを作製できた。また、トリメチルアルミニウム(TMAI)用の高感度濃度計として、140℃まで加熱可能な濃度計ユニットも作製した。耐熱性はファイバーの被覆材の耐熱性に依存し、耐熱製が低いフォトダイオード、チャージアンプ回路は、ガスセルとは分離し、光学コネクタは排除することにより耐熱性を確保した⁵⁾。

性能確認試験として、両 LED 波長における吸収が無い N₂ フロー中で、信号ノイズ比は、12.2ppm(1σ)、応答性は、400msec 以下と高速な応答を達成した。ま

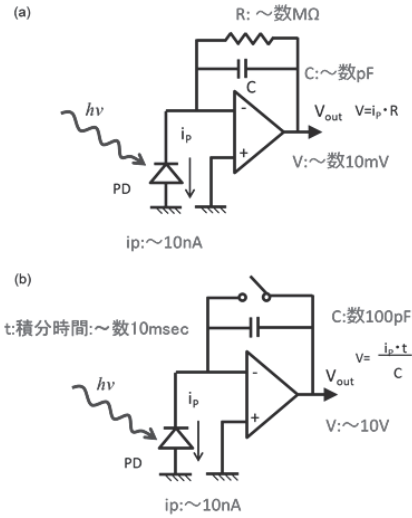


図 2 検出回路系(a)トランスインピーダンスアンプ、(b)チャージアンプ

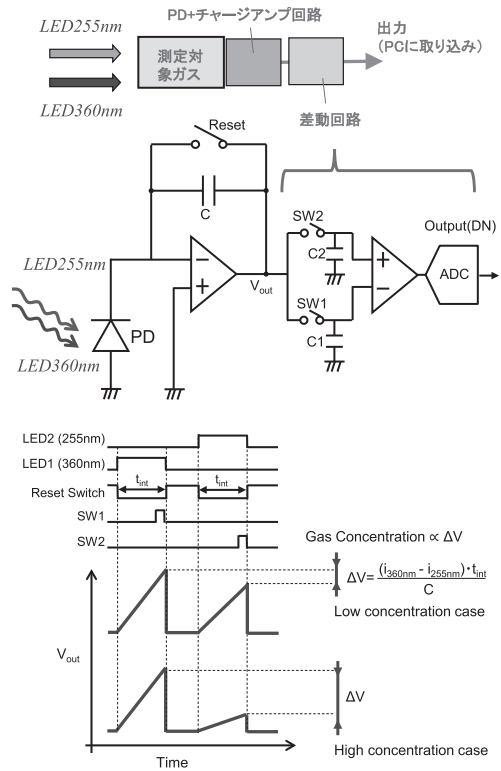


図 3 チャージアンプ検出回路系と、信号のサンプリングタイミング図

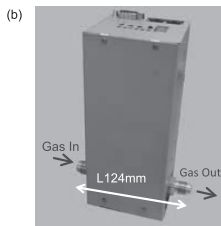
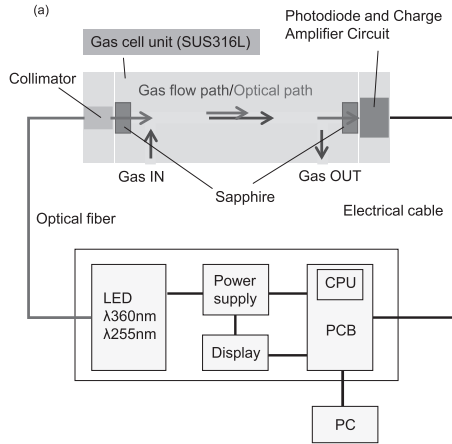


図4 (a)加熱対応濃度計ユニット構成概略図、
(b)外観写真(最大使用温度 60°C)

た、紫外吸収のあるアセトンにて評価を行い最小検出感度として 47.1ppm(5σ)であることを実測し、高感度に計測できることを確認した。

3. 有機金属・塩化物系ガス計測

ガス濃度計評価用ガスとして選定したガスを図 5 に示す。半導体、LED、パワーデバイスといった電子デバイス製造プロセスにおいて重要度が高い有機金属・塩化物系ガス 10 種類である⁶⁾。評価対象ガスそれぞれの、紫外領域の吸収スペクトルを図 6 に示す。濃度計ユニットの測定用の波長 255nm においてはどのガスにおいても光吸収が存在し、リファレンス用の波長 360nm では、吸収は発生しないので作製した濃度計ユニットで濃度計測可能であることを示している。紫外吸収式濃度計なので選択波長 255nm の吸光度で、それぞれのガスに対する感度が決定される。

10 種類のガスを充填したタンクを加熱または、冷却しながら、キャリアガスによるバブリングと気相圧力制御により一定濃度供給して、濃度計ユニットの出力値を計測した。また、最小検出感度を算出するため、一定の割合で希釈しながら出力測定もあわせて行った。これらの測定中、濃度計ユニット内のガス流路の圧力は、760Torr 一定になるように自動圧力制御器で制御を行っている。評価ガスの代表結果として、図 7 にトリメチルガリウム(TMGa)の結果を示す。

材料名	トリメチルガリウム [TMGa]	トリメチルインジウム [TMIn]	トリメチルアルミニウム [TMAI]	ジエチルジ亜鉛 [DEZn]	ジメチルジ亜鉛 [DMZn]
化学式	Ga(CH ₃) ₃	In(CH ₃) ₃	Al(CH ₃) ₃	Zn(C ₂ H ₅) ₂	Zn(CH ₃) ₂
構造					
沸点	56.0°C	136°C	127°C	118°C	44°C
融点	-15.8°C	88.4°C	15.3°C	-28°C	-29.6°C
用途	青・緑LEDレーザー 高純化パワードバイス	青・緑LED 透明電極	青・緑LED 高純電半導膜	青・緑LED 透明電極	青・緑LED 透明電極
材料名	ビス(シクロペンタジエニル)マグネシウム [Cp ₂ Mg]	四塩化チタン	テトラキス(エチルメチルアミノ)ジアルミニウム [TEMAZ]	トリス(ジメチルアミノ)シクロペンタジエニルジアルミニウム [ZAC]	テトラキス(エチルメチルアミノ)ジアルミニウム [TEMAH]
化学式	Mg(C ₅ H ₅) ₂	TiCl ₄	Zr(NiC ₂ H ₅) ₂ CH ₃	Zr(C ₅ H ₅) ₂ (N(CH ₃) ₂) ₂	Hf(N(CH ₃) ₂) ₂ (C ₂ H ₅) ₂
構造					
沸点	0.27Torr@20°C	136.4°C	200°C	97°C / 1.2torr	83°C / 0.1torr
融点	176°C	-25°C	-70°C<	—	-70°C<
用途	青・緑LED	高純電半導膜 配線保護膜	高純電半導膜	高純電半導膜	高純電半導膜

図 5 濃度計評価用有機金属・金属塩化物ガス

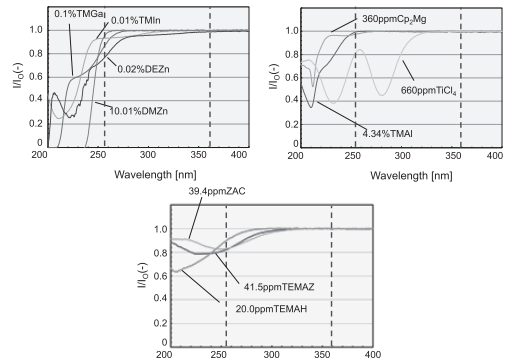


図 6 評価対象ガスの吸収スペクトル

図 7(a)は、0.347%TMGaと 100%Ar をバルブ操作により約 5min 間隔で切り換えたときの濃度計の出力を示している。高エネルギーの光照射により光化学反応による堆積が懸念されたが安定的に出力されていることがわかった。また、図 7(b)は、0.347%TMGa を Ar 希釈しながら検量線を測定した結果である。濃度と、差動回路出力値の線形性も良好である。ここで、濃度計の出力値は、差動回路出力である±2V を A/D 変換により 16bit の Digital Number (DN) で出力している。2¹⁶/2 付近が、波長 255nm、360nm 照射時の出力電圧が同じで、測定対象ガスにおける吸収が無い状態である。また、サンプリング時間は、一回のチャージとリセット時間を 100msec で行い、濃度計の出力は、ソフト処理上 100msec × 4 倍の 400msec である。

他の評価対象ガス 9 種類においても同様の測定を行い、繰り返し再現性も良好であった。結果から検量線を作成し、抽出した最小検出感度を表 1 にまとめて示す。最小検出感度は、5σ = 30DN で計算した値

である。最大使用温度 60°Cまでの濃度計ユニットにおいては、TMAI は最初の目的である 100ppm 以下の検出感度は得られなかった。TMAI のみ検出回路系積分コンデンサーの変更や、LED 波長を 255nm から 250nm に短波長化したとしても 100ppm 以下の検出感度は得られなかった。本研究では、TMAI 紫外吸光度が、TMAI 特有の結合状態(三中心二電子結合)に依存することを明らかにした。TMAI の加熱による二量体から単量体への遷移を生じさせることにより紫外吸光度が大きくなることを実測し、140°Cまで加熱対応の濃度計ユニットを作製し測定に使用した。結果、TMAIガスを140°Cに加熱することにより、最小検出感度 62.7ppm を実現することができた。

4. 信頼性評価

濃度計ユニットして長期的な信頼性を確保するために以下3点の評価を行った。

(1)深紫外 LED の環境温度に対する光量変動のガス濃度測定に及ぼす影響を排除するために、光量補正を検討した。光学ユニット内において、光を分配し、一定の光量をリファレンス光量測定用のフォトダイオードにて光量測定と、濃度計出力との補正をソフトウェア上で処理し、リアルタイムの LED 光量補正を実現した。

(2)長期信頼性に対する評価として、深紫外光照射時の光分解に対する評価を行った。光分解については、評価手法として光照射時の赤外スペクトル測定により分解が生じているかの判断を行った。評価対象ガス 10 種類とも、濃度測定に使用している光量 (数 100pW)では、明らかには光化学反応に伴う赤外スペクトル変化や、ピークシフトの発生は確認できなかった。光化学反応に伴う、副生成物の窓材への堆積は現状生じていない。更に長期的な評価においては、実プロセスにおいてパーティクル試験等とあわせて評価する必要がある。

(3)測定誤差の影響を把握するため、サファイア窓へのガス吸着特性を実測した。評価対象ガスにおいては、サファイア表面への物理吸着が主で非常に吸着量は少ない。しかし、簡単なモデル計算を行い、数%程度の濃度誤差要因になることを示した。補正方法として、測定対象ガスをサファイアに吸着させて、初期光量補正を行うことにより対応できることを明らかにした。

5. まとめ

チャージアンプ検出回路とタイム・シェアリング手法を適応した小型かつ高精度のガス濃度計の回路、要素技術を明らかにし、ユニットとして完成させた。電子デバイス製造プロセスに使用する代表的なガスに対して高精度・高精度の濃度計測が可能であることを明らかにした。

文献

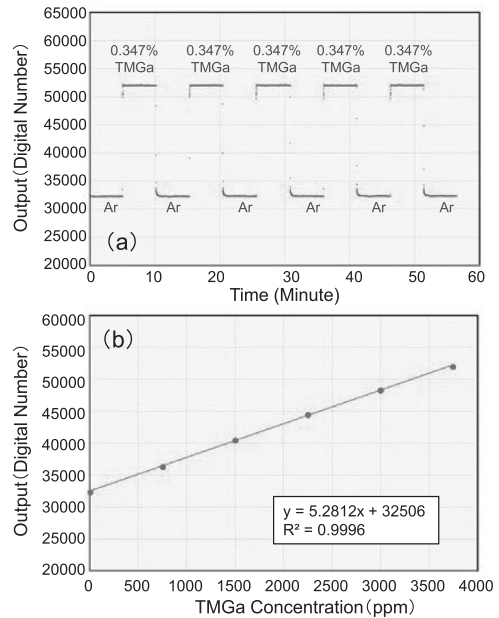


図7 TMGa:測定試験(a) 繰り返し再現性(b)検量線と最小検出感度

表1 測定対象ガス最小検出感度一覧(光路長:50mm、ガスセル圧力:760Torr)

測定対象ガス	測定可能濃度 (5σ)
トリメチルガリウム(TMGa)	5.68ppm~
トリメチルインジウム(TMIIn)	1.04ppm~
トリメチルアルミニウム(TMAI)	1135ppm~【室温タイプ濃度計】 62.7ppm~【加温タイプ濃度計140°C】
ジメチルジンク(DMZn)	153ppm~
ジエチルジンク(DEZn)	0.923ppm~
ビス(シクロペンタジェニル)マグネシウム(Cp ₂ Mg)	5.09ppm~
四塩化チタン(TiCl ₄)	0.272ppm~
TEMAZ: Zr(NEiMe) ₄	0.095ppm~
ZAC: ZrCp(NMe ₂) ₃	0.141ppm~
TEMAH: Hf(NEiMe) ₄	0.080ppm~

- 1) T. W. Woods et al., ECS Transactions, 3 (7), 215, 2006.
- 2) D. Hayashi et al., J. Cryst. Growth. 453, 54, 2016.
- 3) H. Ishii et al., IEEE Sensors 2016, 877, 2016.
- 4) H. Ishii et al., ECS Trans., 85(13), 1399, 2018.
- 5) H. Ishii et al., Extended Abstracts of the 2018 SSDM, J-6-02, 587, 2018.
- 6) V. Miikkulainen et al., J. Appl. Phys. 113, 021301, 2013.