

内 94-50

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

多結晶シリコン製造に関する
Si-H-Cl系気固反応の速度論的研究

申 請 者

杉 浦 正 仁

Masahito SUGIURA

資源及び材料工学専攻 非鉄金属製錬学研究

1994 年 12 月

エレクトロニクスが目覚ましい発展を支えている半導体素子は、その多くが高純度シリコンを原料としている。シリコンの高純度化は多結晶シリコン製造プロセスにおいて顕著であり、その純度はイレブン・ナインにも達する。高純度多結晶シリコン製造法は、用いられる原料ガスにより様々な方法があり、モノシラン(SiH_4)を用いる小松法、ジクロロシラン(SiH_2Cl_2)を用いるヘムロック法、トリクロロシラン(SiHCl_3)を用いるシーメンス法などである。いずれの方法も原料ガスと水素の混合ガスをベルジャーと呼ばれる反応器内に導入し、原料ガスの水素還元反応を利用し多結晶シリコンを析出させる熱 CVD 法である。これらの原料ガスの中で水素原子を多く含むものほど析出速度は大きい、爆発などの危険性が高く管理にコストがかかる。逆に、水素原子が少ないほど危険性は低い、析出速度が小さい。これらのことより操業上の管理が比較的容易で、ある程度の析出速度を持つトリクロロシランを用いるシーメンス法が有効であり、現在では多結晶シリコンの大半がシーメンス法により製造されている。

シーメンス法は、(1) 金属級シリコン (純度 :98%) と塩化水素ガスとの反応によるトリクロロシランの生成工程、(2) 精密蒸留操作による超高純度トリクロロシランの分離精製工程、(3) ベルジャー反応器内におけるトリクロロシランの水素気流中での熱 CVD 反応による高純度多結晶シリコンの析出工程、および (4) 排出気体の分離回収工程より成る。

シーメンス法は工業的に非常に重要なプロセスであるが、このプロセスに関する従来の研究発表は大変少なく、プロセスの実操業条件も経験的に決められているのが現状である。

本研究ではこのシーメンス法における、(1) クロロシラン生成工程、(2) 多結晶シリコン析出工程、および (3) 多結晶シリコン析出工程で多量に副生される四塩化ケイ素 (SiCl_4) のトリクロロシランへの水素化転換工程の気体-固体反応を含む 3 つの工程に着目し次のことを目的として研究を行う：(1) シリコンの塩化水素による塩化反応の実験的速度式を熱重量測定により得た後、トリクロロシランと四塩化ケイ素の生成反応機構に関する知見を得ること、(2) トリクロロシランの熱分解、および水素還元反応によるシリコン析出反応速度を熱 CVD の手法により実験的に測定し、それぞれの析出反応機構に関する知見を得ること、(3) 四塩化ケイ素-水素系の気体-気体反応および、固体シリコン-四塩化ケイ素-水素系の気体-固体反応による水素化転換反応の可能性を探ること、並びにそれらの反応速度を測定すること。以上の様にこれらの研究はシーメンス法における化学工学的な観点より基礎的で重要かつ有用な知見を得ることを目的とする。

本論文は 5 章より構成されており、以下に各章の内容についてその概要を述べる。

第 1 章では本研究の背景、本研究の目的について述べている。続いて、本章で

はシリコン-水素-塩素系の平衡状態に関する熱力学的考察を行っている。また、過去の研究におけるシリコン-水素-塩素系の気体-固体反応の機構について述べている。さらに、シーメンス法の概略についても述べている。

第 2 章では、シリコン-塩化水素-水素系におけるシリコンの塩化反応の研究について述べている。シリコンの塩化反応速度を測定しその反応ガス濃度依存性から塩化反応モデルを提唱している。第 1 章で述べている熱力学的考察からトリクロロシランより四塩化ケイ素が多く生成されることが予想されるが、実際のシーメンス法ではトリクロロシランの方が約 10 倍多く生成される。この違いを説明するためにトリクロロシランと四塩化ケイ素が同時に生成される並列反応モデルと、先ずトリクロロシランが生成され、次にトリクロロシランと塩化水素から四塩化ケイ素が生成される逐次反応モデルを考えた。本章の研究の実験条件下では塩化反応は表面反応律速領域で進行していることが確認され、シリコンの塩化反応速度は塩化水素濃度の 3 次、水素濃度の -1 次に比例し、塩化反応の活性化エネルギーは 143 [kJ/mol] である。塩化反応速度の濃度依存性の観察結果に対応するように、中間化学種としてシリコンジクロライド (SiCl_2) のシリコン表面上の吸着種 (SiCl_2^*) を想定し、それを前述の並列反応モデルと逐次反応モデルに組み込んだ。実験より得られた塩化反応速度式の濃度依存性と逐次反応を想定した反応機構モデルのそれとを相応させることができ、さらに熱力学的予想と実際の操業の違いも説明することができる。

第 3 章では、トリクロロシラン-アルゴン系およびトリクロロシラン-水素-アルゴン系におけるシリコンの析出反応の研究について述べている。前者の系ではトリクロロシランの熱分解によるシリコンの析出反応速度の測定を、また後者の系ではトリクロロシランの水素還元によるシリコンの析出反応速度の測定を行っている。従来の研究において考慮されなかったトリクロロシランの熱分解によるシリコンの析出に関して、水素を含まないトリクロロシラン-アルゴン系においても十分な反応速度を持って起こることを示している。次にトリクロロシラン-水素-アルゴン系では、トリクロロシランの熱分解反応に加えて、トリクロロシランの水素還元反応によるシリコンの析出が起こることを示している。化学反応律速領域においてトリクロロシラン-アルゴン系では、トリクロロシランの熱分解によるシリコンの析出反応速度はトリクロロシラン濃度の 1 次に比例し、析出反応の活性化エネルギーは 207 [kJ/mol] である。また、トリクロロシラン-水素-アルゴン系では、トリクロロシランの水素還元による析出反応速度はトリクロロシラン濃度の 1 次、水素濃度の 1 次に比例し、析出反応の活性化エネルギーは 183 [kJ/mol] である。これらの析出反応速度の濃度依存性の観察結果に対応し、中間化学種としてシリコンジクロライドならびにその表面吸着種を想定

した反応機構モデルを提唱している。このモデルにより実験で得られた析出反応速度式の濃度依存性と想定反応機構のそれとを相応させることができる。

第4章では、四塩化ケイ素からトリクロロシランへの水素化転換反応に対して、四塩化ケイ素－水素系の気体－気体反応およびシリコン－四塩化ケイ素－水素系の気体－固体反応を大気圧下で固定層反応器を用いて研究実験を行い、その研究について述べている。気体－気体反応および気体－固体反応の両反応系において四塩化ケイ素からトリクロロシランへの水素化転換反応が可能であることを示している。さらに、固定層反応器に対して1次元プラグフローのセグメント－コンパートメントモデルを用いて、反応解析および反応速度式の数値定数の算出を行っている。気体－気体反応に対しては、2次の可逆反応速度式が反応解析、数値定数の算出に適合することを、気体－固体反応に対しては、2段の反応機構が反応解析および塩化反応の数値定数の算出に適合していることを示している。これらより、実験結果とセグメント－コンパートメントモデルを用いた計算結果とは良く一致することを示している。

第5章では、以上の研究成果を総括し、本研究で得られたシリコン－水素－塩素系の気体－固体反応に関する知見並びに基礎的データはシーメンス法のプロセス改善のためのコンピューターシミュレーション等に応用可能なものであり、化学工学的な観点より重要かつ有効であることを述べている。