



## 連続測定式ガス濃度モニタの開発

### Development of continuous measurement type gas concentration monitor

長谷川美紀子\*  
HASEGAWA Mikiko

高洋志\*  
TAKA Hiroshi

亀岡崇史\*\*  
KAMEOKA Takashi

#### 1. はじめに

半導体産業の世界市場は年々増加傾向にあり、2030年には1兆ドルになると予測されている。<sup>1)</sup> 技術動向としては、半導体デバイスのより一層の高集積化に向けて、微細化・積層化が進んでいくことが予測され<sup>2)3)</sup>、デバイス製作に必要となる原料についてもそれに対応した高反応性を有するガス状物質（ガス： $B_2H_6$ 等、プリカーサ：液体・固体）の需要が高まってくる。高反応性ガスは熱的不安定で、経時変化により微量の不純物が発生し、目的濃度を正確かつ安定的に供給することが困難である。本課題を解決するためには、インラインでの連続的な濃度監視が必要であり、一般的には赤外線や超音波を利用したガス濃度モニタが使用されている。しかしながら、現行のガス濃度モニタは、不純物量を鑑みた測定精度や測定圧力に対応した測定感度に課題があり、性能面において更なる改良が必要であると考える。

そこで我々は、様々なガス種において高精度かつ高感度での濃度監視を目的とし、研究実績の少ない真空深紫外光を活用したガス濃度モニタの開発に取り組んだ。本稿では、その基礎評価結果について報告する。

#### 2. ガス濃度モニタの製作

##### 2.1 量子化学計算を用いた光吸収波長予測

半導体製造プロセスで使用される原料は主に高反応性ガス（サンプルガス）と不活性ガス（ベースガス）の混合ガスで構成される。サンプルガスとベースガスの光吸収が発生する波長帯を把握するため、様々な高反応性ガスとベースガスの光吸収波長を量子化学計算（密度汎関数法）により算出した。そのシミュレーションの結果を図1に示す。

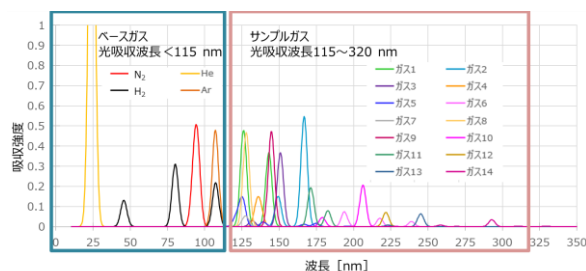


図1 各ガスの光吸収波長予測

シミュレーション検討の結果、ベースガスである  $N_2$  や  $H_2$ , He, Ar は 115 nm 以下に光吸収帯を持ち、測定対象のサンプルガスについては 115~320 nm の範囲（＝真空深紫外領域）に光吸収帯を持つことが予測された。

##### 2.2 ガス濃度モニタの製作

2.1 より、115~320 nm の光を用いることで、ベースガスの干渉を受けることなく、サンプルガスの濃度のみを測定可能であることが予測できる。それを踏まえ、115~320 nm の光を利用したガス濃度モニタを設計・製作した（図2）。



図2 ガス濃度モニタ試作品

#### 3. ガス濃度モニタの基礎検証

##### 3.1 ベースガスの干渉確認

2.1 で得られた理論計算結果との整合性を確認するため、真空環境とベースガス存在下における応答強度の比較を実施した。その結果を図3に示す。

\* 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 評価技術開発課

\*\* 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部

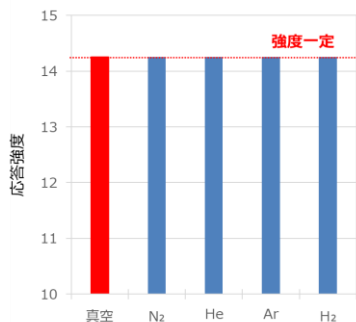


図3 真空とベースガスの比較

検証した結果、真空環境とベースガス存在下を比較した際の応答強度に差異は確認できなかった。このことより、量子化学計算が有効であることを確認し、ベースガスの干渉を受けずにサンプル濃度を測定できることが分かった。

### 3.2 ガス濃度モニタの感度評価

評価の一例として図1のサンプルガス4を用いて実際に濃度測定を行った結果を示す。

1%のサンプルガス4をN<sub>2</sub>にて希釈し、各濃度に対するピーク強度を測定した。また、ガスセル圧力を50, 100, 150 kPaAとし、それぞれの検量線を作成した(図4)。

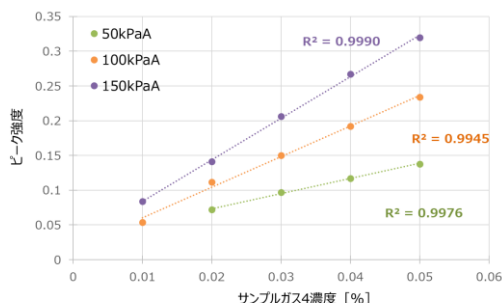


図4 サンプルガス4測定結果

各測定圧力条件において、いずれも検量線のR<sup>2</sup>値は0.99以上となり、良好な直線性が得られた。

また、各測定圧力に対して各検量線の傾きをプロットし、その相関性も確認した(図5)。

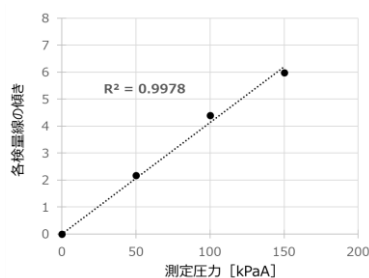


図5 測定圧力と検量線の傾き比較

その結果、R<sup>2</sup>値は0.99以上となり、直線的な圧力依存が確認できた。また図4, 図5で得られた近似式を用いて最低測定圧力を算出すると、1%のサンプルガス4においては、0.7 kPaA程度の圧力でも測定可能であると推測できる。

## 4. ガス濃度モニタの安定性評価

ガス濃度モニタを50時間程度運転させ、定期的にサンプルガスを導入し、その応答強度の安定性について評価を行った。一例として図1のサンプルガス7を用いた結果を示す。

また、ベースラインの応答強度が安定した際の平均値を濃度0%とし、応答強度の濃度換算はサンプルガス7の検量線を用いて行った。図6に50時間程度評価した結果を示す。

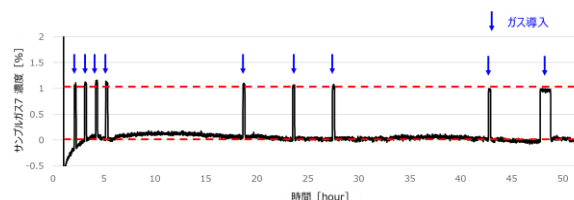


図6 安定性評価

ベースラインと濃度指示値について、5時間程度で共に安定する傾向であった。それ以降の測定においてもベースラインと濃度指示値は安定しており、1%のサンプルガス7濃度に対して±5%以下の変動であった。以上から、本稿のガス濃度モニタは、安定性においても優れていることを確認することができた。

## 5. 3成分系混合ガスの測定検証

### 5.1 3成分系混合ガスの光吸収波長予測

3成分系混合ガス(成分A+成分B+N<sub>2</sub>)において、2.1の計算手法に従ってそれぞれの成分の光吸収波長を算出した。その結果を図7に示す。

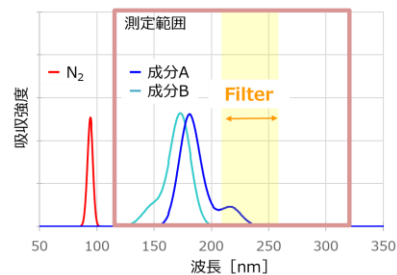


図7 3成分系混合ガスの光吸収波長予測

シミュレーション検討の結果、成分 A 及び成分 B はいずれも測定範囲内 (115~320 nm) に光吸収を持ち、そのまま測定すると成分 A は成分 B の干渉を受けると予測される。その解決のため、成分 A のみが検出される波長帯である 240 nm の光を透過する分光フィルタ (中心波長 240 nm) をガスセルに設置し、測定を試みた。

## 5.2 分光フィルタの性能検証

分光フィルタを設置し、成分 A でガス校正したガス濃度モニタを用いて、25%成分 B+N<sub>2</sub> 混合ガスの測定を行った (図 8)。

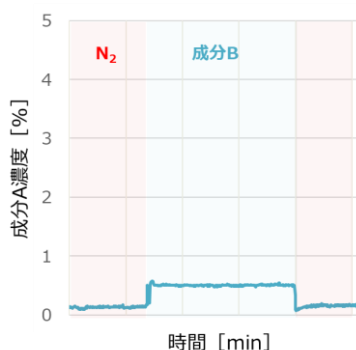


図 8 成分 B の測定結果

測定した結果、僅かに成分 B の干渉を受けているが、成分 B の導入濃度 25%に対して成分 A に対する干渉を 1%未満に低減できることが示唆された。僅かに検出してしまっている要因としては、中心波長が 240 nm の分光フィルタに対して数十 nm 程度の半値幅が存在し、その影響と考えられる。

次に、同様の分光フィルタを設置したガス濃度モニタを用いて 3.1%成分 A+13.1%成分 B+N<sub>2</sub> 混合ガスの測定を行った (図 9)。

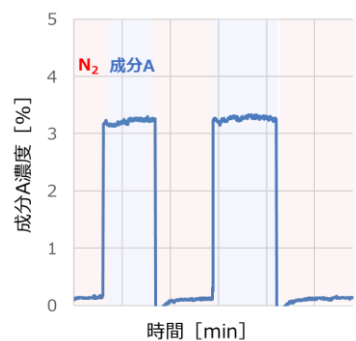


図 9 3 成分系混合ガスの測定結果

測定した結果、3.1%成分 A+13.1%成分 B+N<sub>2</sub> 混合ガスに対して 3.1%程度の濃度指示値を確認することができた。図 8 の結果より、中心波長が 240nm の分光フィルタを搭載することで、成分 B の干渉を受けず、成分 A の光吸収のみを捉えている。

また、成分 A の濃度を変化させ、検量線の作成を実施した。R<sup>2</sup> 値は 0.99 以上となり、良好な直線性が得られる結果となった (図 10)。以上の結果から、分光フィルタを選択的に用いることで、不純物の影響を受けずに、目的成分のみの濃度を高精度に測定可能であることが分かった。

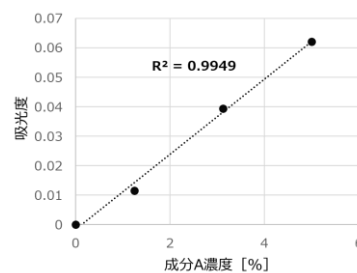


図 10 成分 A の検量線

## 6. まとめ

真空深紫外光を用いたガス濃度モニタの開発を行い、本稿では下記の結果を得た。

- ・シミュレーション検討により、ベースガスと高反応性ガスの光吸収波長の予測が可能であり、実測値との整合性を試作品のガス濃度モニタにて実証した。
- ・サンプル種によっては、1 kPaA 未満の圧力でも測定可能なレベルの感度を有することを実証した。
- ・ベースラインと濃度指示値について、共に約 5 時間で安定し、それ以降も安定した測定が可能であることを実証した。
- ・適切な分光フィルタを搭載することで、非測定成分の干渉を省き、1 成分のみの濃度を高精度で測定できることを実証した。

本稿では開発したガス濃度モニタの基礎評価を実施したが、今後は更なる精度及び感度向上の検討や、長期安定性についても評価を進めていく予定である。ガス濃度モニタはガス校正が必須であるため、ガスのハンドリングに優れる産業ガスメーカーの当社が開発することで、より幅広いガス種の測定を可能とするガス濃度モニタの実現を目指していく。

参考文献

- 1) WSTS, Gartner, SEMI, Forecast, 4Q23
- 2) Michael Lercel (ASML), "Lithography and Patterning for 3nm node and beyond", SemiconWest, 2022.
- 3) Pieter Schuddinck (imec), "PPAC of sheet based CFET configurations for 4 track design with 16nm metal pitch", VLSI, T10-2, 2022.