

半導体製造工程で発生する爆発性シラン化合物の化学構造解析と安全な無害化処理法の策定

Chemical Structure Analysis and Development of Safe Decomposition Guideline for Explosive Oily Silane Residues Generated in Semiconductor Manufacturing Processes

内田 健哉 UCHIDA Kenya 植松 育生 UEMATSU Ikuo 福井 博之 FUKUI Hiroyuki 岩本 武明 IWAMOTO Takeaki

半導体製造のSi(ケイ素)含有ガスを扱う工程では、条件によって爆発性シラン化合物である油状の残留シラン類(通称オイリーシラン)が副生して堆積するため、装置の定期メンテナンス時に除去する必要がある。

東芝は、キオクシア(株)及び国立大学法人 東北大学(以下、東北大学と略記)と共同で、オイリーシランとその加水分解物の示差走査熱量測定(DSC)及び弾動臼(きゅう)砲試験により、加水分解前後の物質が混在する状態が最も危険なことを明らかにした。各種機器分析から、オイリーシランの主成分は環状クロロシランで、加水分解物の主成分はSi-Si結合を持つヒドロキシシロキサンと推定し、その反応メカニズムを考察した。更に、安全な無害化処理法を、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析で反応進行を追跡して処理完了を確認する手法を含めて、策定した。

In the semiconductor manufacturing processes using silicon (Si)-containing gases, explosive oily silane residues accumulate on the inner walls of the equipment depending on the operating conditions and must be removed during periodic equipment maintenance.

In cooperation with Kioxia Corporation and Tohoku University, Toshiba Corporation has verified—through investigations of oily silanes and their hydrolysates using differential scanning calorimetry (DSC) and ballistic mortar tests—that a mixture of unhydrolyzed and hydrolyzed silanes is the most hazardous. Through various instrumental analyses, we have estimated that the main components of oily silanes are cyclic chlorosilanes, whereas those of hydrolyzed silanes are hydroxysiloxanes with Si-Si bonds, thereby elucidating the mechanism of explosive reactions. As part of these efforts, we have developed a safe decomposition method, along with an operational guideline to confirm the disappearance of reactive Si-Si bonds by monitoring reaction progress using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).

1. まえがき

半導体製造におけるSiのエピタキシャル成長工程や、原料であるSi含有ガスの製造工程では、モノシランやクロロシランを高温条件で反応させる過程で、条件により装置内壁・排気配管内にオイリーシランが堆積する。これらは、装置・配管内の閉塞や爆発事故の原因となるため、定期的に除去する必要がある。2014年には高純度多結晶シリコン製造施設で爆発火災事故が発生し、オイリーシラン及びその加水分解物が原因物質と推定された⁽¹⁾。この事故を契機に、化学構造・爆発感度・反応メカニズムの科学的解明⁽²⁻⁴⁾と安全な取扱方法の確立が強く求められてきた。

爆発性のオイリーシランを科学的根拠に基づいて安全に取り扱うためには、その性質を詳細に理解することが重要である。しかし、オイリーシランは、空气中で容易に変質することや爆発の危険性があることから分析が困難であり、分子構造や性質に関する研究報告は限られていた。

東芝は、キオクシア(株)及び東北大学と共同で、不活性ガス雰囲気下のサンプリングと分析の方法を確立し、危険性評価、化学構造解析、及び安全な無害化処理法を検討

し、運用指針を提示した⁽⁵⁾。

ここでは、オイリーシランの危険性評価の結果、化学構造解析の結果であるオイリーシランとその加水分解物の分子構造、及びその反応メカニズムについて述べた後、安全な無害化処理法の策定について述べる。

2. 危険性評価

オイリーシランは、キオクシア(株)四日市工場の製造設備から、グローブバッグやグローブボックスを用いて、不活性ガス雰囲気下でサンプリングした。危険性評価は、日本産業規格(JIS)のJIS K 4810:2019 火薬類性能試験方法を参考に、少量サンプルで実施可能な簡易的な方法で実施した。

評価用サンプルとして、①不活性ガス中のオイリーシランに加えて、②加湿したオイリーシラン、③水没後に乾燥させたオイリーシラン、④加湿後に乾燥させたオイリーシランの4種類を用いた。各サンプルは、取り扱いの過程で生じる状態を想定した。①設備内のオイリーシランは不活性ガス中の低湿度状態にあり、この状態を保つためにサンプルを不活性ガス中で取り扱った。②加湿したオイリーシランは、設備を分解した際に空気に触れる状態を想定した。③水没は設備

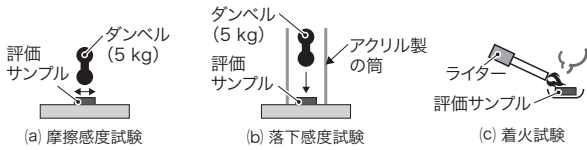


図1. 爆発感度の試験方法

オイリーシランの爆発感度について知見を得るため、代表的な3種類の試験を行った。

Three types of explosive sensitivity tests

表1. オイリーシランの爆発感度の評価結果

Explosive sensitivity test results for oily silanes

サンプル	摩擦感度試験	落下感度試験 (着火回数/試行回数)	着火試験
①オイリーシラン (不活性ガス中)	着火なし	着火なし(0/6)	着火あり (穏やかに)
②加湿後のオイリーシラン (加水分解:少)	着火なし	着火なし(0/6)	着火あり (穏やかに)
③水没後に乾燥させた オイリーシラン (加水分解:多)	着火なし	着火なし(0/6)	着火あり (激しく)
④加湿後に乾燥させた オイリーシラン (加水分解:少)	着火なし	着火あり(1/6)	着火あり (激しく)

①～④: 2章記載の説明に対応する

の水洗浄を想定し、水没後にオイリーシランが乾燥した状態を想定した。④加湿後に乾燥されるオイリーシランもあるので、サンプルに加えた。これらのうち、②、③、④はオイリーシランが水に触れて、加水分解が起こる。②、④は空気中の水分に触れただけなので、表面の一部で加水分解が起こるが、③は、一層広い範囲で起こると考えられる。

2.1 爆発感度評価

爆発感度の知見を得るため、図1に示す代表的な3種類である、摩擦感度試験、落下感度試験、及び着火試験を実施した。その結果、表1に示すように、全てのサンプルが着火感度を示した。また加湿後に乾燥させたことで、落下感度が上昇した一方で、加湿後に湿潤状態を維持すれば爆発の危険性が低いことも確認できた。

2.2 DSC評価

オイリーシランと水没後に乾燥させたオイリーシランに対して、示差走査熱量測定(DSC)を行った。その結果、水没後に乾燥させたオイリーシランは、加水分解されたことで、単位質量当たりの発熱量が、オイリーシランに比べて約4倍に増加したことを確認した。一方、発熱開始温度は、オイリーシランは160.7℃、水没後に乾燥させたオイリーシランは216.0℃であり、160.0℃を超える高温にさらさない限り、発熱反応は開始しないことを明らかにした。

2.3 爆発力評価

爆発力(瞬間的に発生する力学エネルギー)を定量化して評価するため、オイリーシランと水没後に乾燥させたオイリーシランの弾動白砲試験を実施した。この試験は、白砲内部にサンプルを装填し、雷管を用いて起爆した際の白砲の振れ幅を測定して、爆発力を評価する。試験の結果、オイリーシランのサンプルだけに、白砲の振れを観測した。これとDSCの結果は、爆発力を持つオイリーシランが、加水分解によって発熱量が大きい状態へ変化して爆発力を失ったことを示している。

これらの結果から、加水分解前後の物質が混在し、加水分解後のオイリーシランの発熱によってオイリーシランの発熱反応(爆発によって大きな力学エネルギーを発生)が連続的に引き起こされる状態が、最も危険であることを見いだした⁶⁾。

2.4 オイリーシランの危険性低減の要点

2.1節～2.3節の結果から、オイリーシランの危険性を低減する要点として、次の二つを確認した。

- (1) 湿潤状態を保つこと
- (2) 160.0℃以下で管理すること

この要点を確認したことで、従来の厳重な安全対策は不要になり、装置仕様の簡略化が可能になった。

3. 化学構造解析

3.1 オイリーシランの分子構造

オイリーシランの構造に関する情報を得るため、元素分析、高分解能質量分析、固体の核磁気共鳴(NMR)分析、及びFT-IR分析を実施した。

元素分析の結果からは、Cl(塩素)が約69.5 wt%、H(水素)が約0.1 wt%であり、窒素と炭素が含まれないことを確認した。Clの比率が、鎖状のクロロシランの理論的なCl比率よりも低いことから、オイリーシランは環状構造を含むと推定した。また、微量のHが検出されたことから、部分的にヒドロシラン構造又はシラノール構造を持つ可能性が示唆された。

高分解能質量分析の結果からは、オイリーシランが(SiCl₂)_nの分子構造を持ち、整数nは4以上で16未満であると推定した。また、不飽和度1と推定されたことから、質量分析の結果からも、オイリーシランが環状構造を持つと推定した。

固体の²⁹Si DD(Dipolar Decoupling)-MAS(マジック角回転)NMRで分析した結果からは、-5～15 ppmに高強度のシグナル、-15～-30 ppm及び-75～-90 ppmに弱いシグナルが観測された。これらから、オイリーシランが、(≡Si)SiCl₃、(≡Si)₂SiCl₂、(≡Si)₃SiCl、(≡Si)₄Siなどの部分構造^{7), 8)}を持つことが確認できた。

FT-IR分析で、Si-Cl結合の伸縮振動に帰属される強い吸収 580 cm^{-1} と、Si-Si結合の伸縮振動に帰属される弱い吸収 892 cm^{-1} を観測したことから、固体NMR分析で推定した部分構造が確かめられた。

これらの結果から、オイリーシランの主成分はSi数が4～15の環状クロロシランであると推定した。

3.2 オイリーシラン加水分解物の分子構造

オイリーシランの加水分解物の構造に関する情報を得るため、元素分析、固体NMR分析、FT-IR分析を実施した。

元素分析の結果では、Hが約2.6 wt%であるのに対し、Clが約1.0 wt%であり、窒素と炭素が含まれないことを確認した。オイリーシランの加水分解後に得られたサンプルではClが減少したことから、HClが発生して気化したと推定した。元素分析の結果から、組成式はO(酸素)を含む $\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_4$ と推定した。

固体の ^{29}Si CP (Cross Polarization) –MAS NMRで分析した結果では、 -24 , -69 , -81 , -101 , -106 ppm 付近に幅広いシグナルが観測された。これらから、オイリーシランの加水分解物が、 $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ や、 $(\text{SiO})_4\text{Si}$, SiSiO_3 , $\text{SiOSi}(\text{OH})_3$, Si_2SiO_2 などの部分構造^{(9)–(11)}を持つと推定した。

これらの部分構造は、FT-IR分析において、 $3,250\text{ cm}^{-1}$ のSiO-H結合、 $1,050\text{ cm}^{-1}$ のSi-O-Si結合、及び 850 cm^{-1} のSi-Si結合にそれぞれ帰属される吸収を観測したことから確かめられた。

これらの結果から、オイリーシランの加水分解物は組成式 $\text{H}_6\text{O}_7\text{Si}_4$ で表されるとともに、Si-Si結合を含み、様々な酸化状態のSiが含まれることを確認した。過去に報告された理論計算においても、クロロシラン類の加水分解ではSi-Si結合

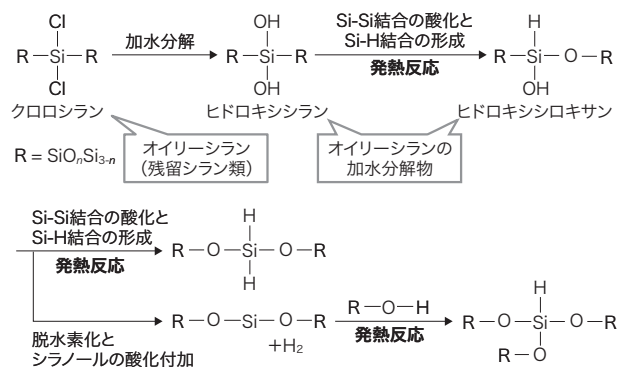


図2. モデル化合物のDFT計算結果から推定したオイリーシランの反応過程

オイリーシランの発熱反応のメカニズムが理解できたことで、安全な無害化処理法の策定指針を得ることができた。

Oily silane reaction process estimated by density functional theory (DFT) calculations of model compounds

が残存し、これが分子内で酸化されることが発熱反応の原因と推定されており⁽²⁾、このことはオイリーシラン加水分解物のDSCの結果と一致している。

4. オイリーシランの反応過程解析

反応過程の解明を目的として、オイリーシランのモデル化合物で密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) 計算を実施した⁽⁵⁾。推定された反応過程を図2に示す。まず、クロロシランの加水分解によりヒドロキシシランが生成され、次に、Si-Si結合の酸化とSi-H結合の形成が同時に進行する経路を確認した。この過程は、大きな発熱を伴う反応である。その後、続く二つの反応経路を見いだした。一つは、更にSi-Si結合の酸化とSi-H結合の形成に至る経路であり、もう一つは、脱水素化とシラノールの酸化的付加反応が進行する経路である。これらの過程も、発熱を伴う反応であることが確認された。

これら一連の反応過程は、得られた実験結果と矛盾がなく、また過去の報告⁽²⁾とも一致した。

5. オイリーシランの安全な無害化処理法

2章～4章の結果を踏まえて、オイリーシランの無害化処理法の要件を、次のようにまとめた。

- (1) Si-Cl結合及びSi-Si結合が分解できること

表2. オイリーシランの無害化処理で検討した方法及着火試験の結果
Oily silane decomposition methods and ignition test results

方法	処理	着火試験
1	水中での超音波照射	着火あり
2	水中での加温 (50 °C)	着火あり
3	炭酸水素ナトリウム水溶液の添加	着火なし
4	水酸化ナトリウム水溶液の添加	着火なし

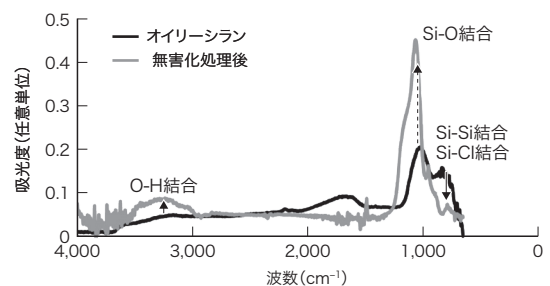


図3. オイリーシラン及び無害化処理後のサンプルのFT-IRスペクトル比較

無害化処理前後のスペクトル比較から、FT-IR分析によりオイリーシランの分解反応の進行が追跡できることを確認した。

Comparison of FT-IR spectra of oily silane and decomposed sample

- (2) 安価で容易に実行できること
 (3) 安全な方法であること

そして、4種類の処理方法として、水中での超音波照射、水中での加温 (50 °C)、炭酸水素ナトリウム水溶液の添加、及び水酸化ナトリウム水溶液の添加、を検討した。その結果を、表2に示す。方法1と方法2では着火性が維持されたのに対して、方法3と方法4ではオイリーシランの着火性が消失した。このことから、オイリーシランの分解には塩基性水溶液が有用であることを確認した。

処理方法の運用には、オイリーシランの分解が完了したことの確認が非常に重要である。塩基性水溶液による無害化処理を行った後の残渣 (ざんざ) と、オイリーシランのFT-IRスペクトルを比較して図3に示す。これはSi-Cl結合、Si-Si結合の消失と、Si-O結合、O-H結合の増加を示しており、オイリーシランの分解を確認する手法としてFT-IR分析が有用であることを確認できた。

6. あとがき

爆発火災事故の原因となり得るオイリーシランを詳細に分析し、危険性、主成分の分子構造、発熱反応メカニズムを明らかにした。これらにより、安全、安価な無害化処理法を策定できた。この無害化処理法は、量産工程で運用可能なメンテナンス方法の検討に反映した。

謝 辞

評価サンプル入手や各種危険性評価でご協力をいただいたキオクシア (株) 加藤 竜氏、化学構造の各種分析にご協力をいただいた東北大学 大学院理学研究科 附属巨大分子解析研究センター 権 垣相准教授、吉田慎一郎技術職員、及びこの研究のきっかけや多大なご助言をいただいた学習院大学 故 持田邦夫名誉教授に、感謝の意を表します。

文 献

- 三菱マテリアル株式会社四日市工場爆発火災事故調査委員会. 三菱マテリアル株式会社四日市工場高純度多結晶シリコン製造施設爆発火災事故調査報告書. 2014, 54p. <<https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2014/pdf/14-0612a.pdf>>, (参照 2025-12-18).
- Kudo, T. et al. "Quantum chemical approach toward the identification of hydrolyzed chlorosilane oligomer". *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII*. Kristiansand, Norway, 2016-06, 2016, p.189-208.
- Zhou, X. et al. Study on the Shock Sensitivity of the Hydrolysis Products of Hexachlorodisilane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**, 31, p.10354-10364.
- Lin, Y. J. et al. Characterization of Shock-Sensitive Deposits from the Hydrolysis of Hexachlorodisilane. *ACS Omega*. 2019, **4**, 1, p.1416-1424.
- Uchida, K. et al. Structural Estimation and Hazard Evaluation of Potentially Explosive Residual Silanes Generated in Semiconductor Manufacturing Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, **61**, 19, p.6772-6780.
- 内田健哉. 半導体製造プロセスで発生する爆発性シラン化合物の分子構造推定と危険性評価. 東芝レビュー. 2019, **74**, 6, p.76-77. <https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2019/06/74_06pdf/r01.pdf>, (参照 2025-12-01).
- Kovar, D. et al. ^{29}Si -NMR-Untersuchungen an einigen Cyclosilanderivaten. *Monatsh. Chem.* 1979, **110**, p.1295-1300.
- Meyer-Wegner, F. et al. The Perchlorinated Silanes Si_2Cl_6 and Si_3Cl_8 as Sources of SiCl_2 . *Chem. Eur. J.* 2011, **17**, 17, p.4715-4719.
- Maciel, G. E. et al. Silicon-29 NMR study of the surface of silica gel by cross polarization and magic-angle spinning. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 25, p.7606-7607.
- Belot, V. et al. Sol-gel route to silicon suboxides. Preparation and characterization of silicon sesquioxide. *J. Non-Cryst. Solids*. 1991, **127**, 2, p.207-214.
- Igarashi, M. et al. Non-aqueous selective synthesis of orthosilicic acid and its oligomers. *Nat. Commun.* 2017, **8**, Article number: 140.



内田 健哉 UCHIDA Kenya, Ph.D.
 技術企画部 技術戦略企画室
 博士(理学)
 応用物理学会・ケイ素化学協会会員
 Strategic Technology Planning Office



植松 育生 UEMATSU Ikuo, D.Eng.
 総合研究所 生産技術センター
 博士(工学)
 応用物理学会会員
 Production Innovation Technology Center



福井 博之 FUKUI Hiroyuki
 キオクシア(株) 四日市工場 第二生産技術部
 KIOXIA Corp.



岩本 武明 IWAMOTO Takeaki, D.Sc.
 東北大学 大学院理学研究科 化学専攻 教授
 博士(理学) 日本化学会・ケイ素化学協会・基礎有機化学会・有機合成化学協会・近畿化学協会・理論化学会・量子化学探索研究所会員
 Tohoku Univ.