

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

Structural Estimation and Hazard Evaluation of Explosive Silane Compounds
Generated in Semiconductor Manufacturing Processes

未知の爆発性シラン化合物の分子構造を分析と量子化学計算で推定し、熱分析と弾道白砲試験で危険性を評価

半導体製造プロセスで使用されるクロロシラン化合物は、高温処理によって副生成物を生じます。この副生成物は、油状のシラン化合物であり、装置内壁や配管内に堆積するためメンテナンス時に取り除く必要があります。このシラン化合物は、爆発性があるため分析が困難であり、分子構造や性質に関する研究報告はほとんどありませんでした。東芝は、キオクシア(株)(旧東芝メモリ(株))及び国立大学法人 東北大学(以下、東北大学と略記)と連携して、このシラン化合物を不活性ガス雰囲気下で適切に取り扱って分析する手法を確立し、分子構造を推定しました。また、熱分析と弾道白砲試験を実施し、加水分解前後のシラン化合物が混在する状態が最も危険であることを見いだしました。

半導体製造プロセスで副生するシラン化合物

シラン化合物は、半導体製造プロセスやガス製造プロセスで広く使用されています。これらのプロセスでは、シラン化合物を高温で反応させ、種々の生成物を得ていますが、その際に油状のシラン化合物が副生され、装置内壁や配管内に堆積します。ここで生成されるシラン化合物は爆発性があり、2014年に三菱マテリアル(株)四日市工場で発生した爆発死傷事故の原因物質と考えられています⁽¹⁾。また、この事故を契機に、複数のグループから爆発性シラン化合物の衝撃感度に関する研究報告がなされています^{(2), (3)}。

爆発性があるシラン化合物を化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す。しかし、シラン化合物は、空气中で容易に変質するとともに、爆発の危険性があるために分析が困難で、分子構造や性質に関する研究報告はほとんどありませんでした。東芝は、キオクシア(株)及び東北大学と連携してシラン化合物の分析手法を検討し、安全な取り扱いで分析する手法を確立しました。これにより、爆発性シラン化合物の分子構造及び性質に関する詳細な分析が可能になりました。

爆発性シラン化合物の分子構造推定

半導体製造プロセスで副生するシラン化合物は、原料ガスに含まれるSi(ケイ素)、H(水素)、Cl(塩素)原子から構成されており、空气中の水と容易に反応して加水分解物へと変化することが知られています。今回、これらの加水分解前後の状態を、厳密に切り分けて分析することを試みました。

まず、シラン化合物のサンプリングでは、装置の一部をグローブバックで覆い、窒素ガスで置換した状態で解体して密栓しました。分析サンプルの調製は、アルゴン置換されたグローブボックス内で実施し、脱酸素脱水溶媒を用いることで酸素と水の混入を最小限に抑えました。また、少量のサンプルに純水を加えて意図的に反応させた後、乾燥させることで加水分解物の分析サンプルも用意しました。

次に、それぞれのサンプルに対し、核磁気共鳴分析、高分解能質量分析、化学組成分析、及び赤外分光分析を実施しました。これらの結果から、加水分解前のシラン化合物は、**図1**に示すように、 $(\text{SiCl}_2)_n$ (パークロロポリシラン、 $n < 15$)で表される、対称性の高い環状クロロシラン化合物であると推定されました。一方で、加水分解物については、複雑な混合物になること、各種溶媒に不溶性成分が多いことから、分析によって得られる情報だけでは分子構造を推

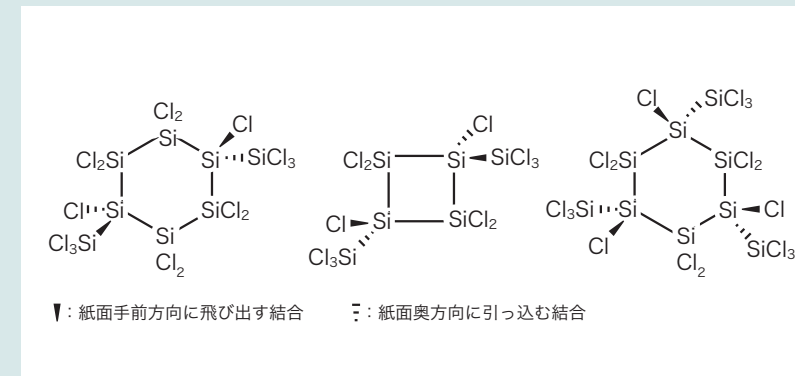


図1. 加水分解前のシラン化合物の推定構造例

核磁気共鳴分析や高分解能質量分析などの結果から、対称性の高い環状クロロシラン類と推定されました。

表1. シラン化合物の危険性の評価結果

サンプル名	DSCにおける発熱開始温度(°C)	DSCにおける発熱量(J/g)	弾道白砲値*(%)
加水分解前のシラン化合物	160.7	224	28.3
加水分解後のシラン化合物	216.0	933	0.0

*標準物質での振幅に対するサンプルでの振幅の比

定することが困難でした。そこで、量子化学計算と分析結果を組み合わせた構造解析を行った結果、シロキサン構造を持つポリシラノール類であると推定されました。

加水分解前後のシラン化合物の危険性評価

加水分解前後のシラン化合物に対し、示差走査熱量測定(DSC: Differential Scanning Calorimetry)を実施しました。この結果、加水分解されることで、シラン化合物の単位質量当たりの発熱量が約4倍に上昇することが分かりました(表1)。一方、発熱開始温度は、160.7°C及び216.0°Cであり、いずれの状態でも室温付近で取り扱えば、発熱反応が開始しないことが分かりました。次に、それぞれのサンプルに対して弾道白砲試験(図2)を実施しました。これは、白砲内部に装填したサンプルを、雷管を用いて起爆した際の白砲の振れ幅から、爆発力(瞬間的に発生した力学的なエネルギー)を定量化する評価法です。興味深いことに、DSCで発熱量が小さかった、加水分解前のサンプルの弾道白砲試験だけ、白砲の振れが観測されました。これらの結果から、DSCで発熱量が大きかった、加水分解後のシラン化合物の発熱反応によって、加水分解前のシラン化合物の反応(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

を見いだしました。

今後の展望

半導体製造プロセスで発生するシラン化合物の分子構造を推定することができました。引き続き、より発熱量が大きい加水分解後のシラン化合物に対して、量子化学計算と分析結果を組み合わせた構造解析を進める予定です。

半導体製造プロセスでは、加水分解前後のシラン化合物が混在している状態を取り扱うことが想定されます。両者を安全に無害化できる効率的かつ低コストな手法の開発が望まれており、今後その手法の検討を進めていきます。

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. 三菱マテリアル, 2014, 55p. <https://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2014/pdf/14-0612a.pdf>. (参照2019-06-21).
- 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.

内田 健哉

研究開発本部 生産技術センター
材料・デバイスプロセス技術研究部

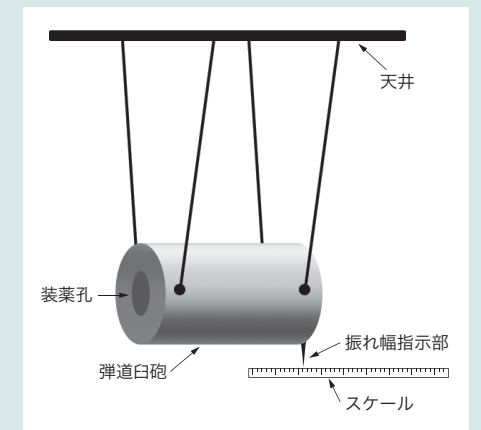


図2. 弾道白砲試験

白砲内部で試験物質を爆発させ、白砲の振れ幅を標準物質と比較して爆発力を評価します。