

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4788924号
(P4788924)

(45) 発行日 平成23年10月5日 (2011. 10. 5)

(24) 登録日 平成23年7月29日 (2011. 7. 29)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B 3/00	(2006.01)	CO1B 3/00	Z
BO1D 53/02	(2006.01)	BO1D 53/02	Z
BO1D 53/04	(2006.01)	BO1D 53/04	F
BO1J 20/02	(2006.01)	BO1J 20/02	B
BO1J 20/34	(2006.01)	BO1J 20/34	H

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-246691 (P2007-246691)
 (22) 出願日 平成19年9月25日 (2007. 9. 25)
 (62) 分割の表示 特願2007-502544 (P2007-502544)
 の分割
 原出願日 平成17年9月20日 (2005. 9. 20)
 (65) 公開番号 特開2008-31040 (P2008-31040A)
 (43) 公開日 平成20年2月14日 (2008. 2. 14)
 審査請求日 平成20年7月28日 (2008. 7. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-35392 (P2005-35392)
 (32) 優先日 平成17年2月14日 (2005. 2. 14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 504174135
 国立大学法人九州工業大学
 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号
 (74) 代理人 100112771
 弁理士 内田 勝
 (72) 発明者 並木 章
 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号九州
 工業大学内
 (72) 発明者 和泉 亮
 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号九州
 工業大学内
 (72) 発明者 鶴巻 浩
 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1 番 1 号九州
 工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子状水素吸着除去方法およびその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インコネル（登録商標）を加熱することによりインコネルに吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、インコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする原子状水素吸着除去方法。

【請求項 2】

インコネルとインコネルを加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態のインコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする原子状水素吸着除去装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子状水素吸着除去方法およびその装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体産業を中心に原子状水素を利用した基板の表面洗浄技術が注目を浴びている。また、薄膜堆積過程において、原料材料から発生する原子状水素が半導体デバイスの性能を決定することが明らかにされている。そのため、原子状水素の発生量を定量する技術および原子状水素の量を制御するための原子状水素を除去する技術が求められている。

【 0 0 0 3 】

原子状水素の定量を行う、古くから知られている簡便な方法として、特殊な硝子に原子状水素を照射し、ガラスが着色することを利用して、原子状水素の量を測る方法がある（例えば非特許文献1参照。）。しかしながら、この方法では、正確な原子状水素の量を測ることは困難である。

一方、原子状水素量を正しく測定する方法として、2光子レーザー誘起蛍光法や真空紫外吸収法がある（例えば非特許文献2参照。）。しかしながら、これらの方法は、いずれも大型のレーザー装置が必要となるため、装置構成が複雑になり、また装置コストが嵩んでしまうなどの問題がある。

また、原子状水素による結晶シリコン上の原子状重水素（D）の引き抜き反応を利用した定量法がある。この方法は、原子状重水素を用いることによって、バックグラウンドに存在している水素と区別できるため、比較的正しく原子状水素量を測定できることを特徴としている。（例えば非特許文献3、非特許文献4参照。）。しかしながら、この場合、結晶シリコンを超高真空中で洗浄しなくてはならないなど、取り扱いが困難である。また、定量の再現性が非常に悪く、一部の科学研究目的のみで用いられている。

【非特許文献1】森本隆志，米山浩司，梅本宏信，増田淳，松村英樹，石橋啓次，依山博匡，川副博司，酸化タングステン含有ガラスを用いたH原子密度の定量，春季第51回応用物理学関係連合講演会、（東京）、28P-ZE-1、2004年3月

【非特許文献2】H.Umemoto, K. Ohara, D. Morita, Y. Nozaki, A. Masuda, and H. Matsumura, Direct Detection of Atomic Hydrogen in the Catalytic Chemical Vapor Deposition of the SiH₄/H₂ System, J. Appl. Phys., 91, 3, 1650, 2002.

【非特許文献3】H. N. Waltenburug, J. T. Yates, Surface-chemistry of silicon, Chem. Reviews, 95, 5, 1589 (1995).

【非特許文献4】S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Y. Sato, J. Lee, J. Chem. Phys., 112, 356 (2000).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

解決しようとする問題点は、原子状水素を除去する方法がない点である。

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、原子状水素を除去することができる原子状水素吸着除去方法およびその装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、インコネル（登録商標）を加熱することによりインコネルに吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程と、インコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

また、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、インコネルとインコネルを加熱する加熱機構とからなる吸着除去部を備え、原子状水素を脱離した状態のインコネルを原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明では、原子状水素を顕著に吸脱着可能な材料を利用して対象ガス中の原子状水素を除去することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

本発明の好適な実施の形態について、図を参照して、以下に説明する。

【 0 0 1 0 】

まず、本発明に係る原子状水素定量方法について説明する。

本発明に係る原子状水素定量方法では、センサー材料を初期条件に調製した後（センサー調製工程）、センサーを、原子状水素を含む測定対象ガスに曝露、言い換えれば、センサーに原子状水素を照射し（センサー曝露工程）、さらにセンサーを加熱することで（加熱工程）センサー上に生成する水素を脱離する。ついで、脱離した水素の強度を質量分析により測定し（強度測定工程）、予め求めておいたセンサー材料に対する原子状水素の照射時間とセンサー材料から脱離する水素の質量分析による強度の相関関係に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素を定量する（原子状水素定量工程）。

ここで、センサー材料を初期条件に調製する方法として、昇温水素除去による初期クリーニングを行う方法を用いることができるが、再現性を確保できる限り、これに限定するものではない。

【 0 0 1 1 】

また、本発明に係る原子状水素定量方法では、より好ましくは、センサー調製工程において、原子状重水素（D）をセンサー材料に照射して原子状重水素（D）を取り込んで（捕獲して）重水素終端化する。これにより、センサー曝露工程において、センサーに原子状水素を照射することで、原子状水素（D）による重水素（D₂）および重水素化合物（HD）の引き抜き反応が起こる。ついで、センサーを加熱した後（加熱工程）、強度測定工程において、センサーから脱離する重水素化合物（HD）および重水素（D₂）強度を測定して、これよりセンサーに残存する原子状重水素（D）量を算出する。ついで、原子状水素定量工程において、予め求めておいたセンサーに対する原子状水素（H）照射量とセンサーに残存する原子状重水素（D）量との質量分析による強度の相関関係（重水素を含む分子の量からキャリブレーションカーブ）に基づいて、測定対象ガス中の原子状水素（D）を定量する

上記原子状重水素を照射する方法では、センサー曝露工程で原子状水素を照射中にセンサーから脱離される脱離成分を含むガスを質量分析して重水素または重水素化合物の強度を測定する（強度測定工程A）。また、引き抜き反応によって直接センサーから脱離される脱離成分を含むガスを質量分析して重水素または重水素化合物の強度を測定する方法を利用しても良い（強度測定工程B）。

従来技術として説明した、原子状水素による結晶シリコン上の原子状重水素の引き抜き反応を利用した定量法の場合、結晶シリコンを超高真空中で洗浄しなくてはならないなど、取り扱いが困難である。また、定量の再現性が非常に悪い。これに対して、本発明によれば、原子状重水素を多量照射したセンサーを用いることで、多量の引き抜きガスが得られるため、高度の洗浄を試料に施す等の煩雑な取り扱いを要することなく、高い精度で原子状水素を定量することができる。なお、この方法によれば、原子状重水素の定量も行える。

【 0 0 1 2 】

以上説明した各操作は、原子状重水素を照射しない場合は、例えば、センサー調製工程では、 10^{-8} Pa以下程度の超高真空条件下で、50以下程度の温度条件下で行う。センサー曝露工程では、 10^{-8} Pa以下程度の超高真空条件下で、20～500程度の温度条件下で行う。強度測定工程では、 10^{-8} Pa以下程度の超高真空条件下で行う。強度測定工程Bでは、 10^{-8} Pa以下程度の超高真空条件下で、20～500程度の温度条件下で行う。

これに対して、原子状重水素を照射する場合は、例えば、センサー調製工程では、 10^{-4} Pa～ 10^{-8} Pa程度の超高真空条件下で、室温～100程度の温度条件下で行う。センサー曝露工程では、1 Pa～ 10^{-8} Pa程度の超高真空条件下で、-269～100程度の温度条件下で行う。強度測定工程Aでは、 10^{-4} Pa～ 10^{-8} Pa程度の超高真空条件下で、100～500程度の温度条件下で行う。強度測定工程Bでは、 10^{-4} Pa～ 10^{-8} Pa程度の超高真空条件下で、室温～100程度の温度条件下で行う。

10

20

30

40

50

【0013】

本発明において、センサー材料は、原子状水素の定量を満足する限り、特に原子状重水素を照射する場合においてはセンサー材料が十分な量の原子状重水素を取り込み、かつ原子状水素を照射したときに十分な量の引き抜きガスを生成するものである限り、材料の種類を特に限定するものではなく、例えば、結晶性シリコン、ステンレス、アルミニウム等の適宜の材料を用いることができる。ただし、上記の作用をより効果的に発現する観点からは、Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金を用いることがより好ましい。このような合金としてはインコネルを用いることがより好ましく、また、インバーやハステロイ等も好適である。

10

【0014】

また、本発明において、質量分析は、適宜の装置を用いて行うことができるが、四重極質量分析装置を用いると、より好ましい。

【0015】

上記本発明に係る原子状水素定量方法を好適に実現することができる、本発明に係る原子状水素定量装置について、図1を参照して説明する。

【0016】

図1に示す原子状水素定量装置（原子状水素モニター装置）10は、センサー室12にセンサー基板（センサー）14とセンサー基板14を加熱する加熱機構16が設けられる（収容される。）。加熱機構16は、例えば、センサー基板14の載置台を兼ねる加熱プレートと加熱プレートを加熱する熱源とで構成される。

20

センサー室12に接続して、原子状重水素導入部18、測定対象ガス導入部20およびセンサー室ガス導出部22が設けられる。測定対象ガス導入部20は、センサー室12と外部とを流通遮断可能に接続する、例えばゲートバルブ等のバルブ機構を備える。また、原子状重水素導入部18およびセンサー室ガス導出部22にも、それぞれ、適宜の遮断機構を備える。なお、原子状重水素を使用しない場合は、原子状重水素導入部18は不要である。

上記のように構成される装置は、例えば可搬タイプとして、測定場所に搬送し、原子状重水素発生装置、測定対象ガスおよび質量分析装置にそれぞれ接続して使用することができる。

30

【0017】

また、上記のように構成される装置は、可搬式の原子状水素除去装置（ポータブル式原子状水素モニター装置）としても用いることができる。この場合、測定対象ガス導入部（対象ガス導入部）20は、除去対象の原子状水素を含む雰囲気と接続される。また、センサー室ガス導出部22は不要であり、さらに、センサー基板14に原子状重水素を予め取り込んでおけば、原子状重水素導入部18も不要である。

この場合、原子状重水素が取り込まれるとともに、加熱されたセンサー基板14を、除去対象の原子状水素を含む雰囲気中に配置する方法を採用すれば、より簡便である。

【0018】

また、原子状水素定量装置10は、図1に示すように、原子状重水素導入部18に原子状重水素発生装置24を、およびセンサー室ガス導出部22に質量分析装置26を、それぞれ接続して用いることもできる。なお、原子状重水素を使用しない場合は、原子状重水素導入部18および原子状重水素発生装置24は不要である。

40

【0019】

原子状水素定量装置10の使用方法について説明する。

原子状重水素発生装置24から発生する原子状重水素がセンサー室12に導入され、センサー基板14に原子状水素が照射される。センサー基板14を加熱機構16で加熱した状態で、原子状重水素を含む測定対象ガスあるいは除去対象の原子状水素を含む雰囲気ガスがセンサー室12に導入される。

原子状重水素を含む測定対象ガスあるいは除去対象の原子状水素を含む雰囲気ガスは、

50

例えば、薄膜堆積装置、ドライエッチング装置等で発生する。

これらの、いわば原子状水素発生装置と原子状水素定量装置10が、測定対象ガス導入部20を介して接続され、原子状水素発生装置の原子状水素を含むガスがセンサー室12に導入され、加熱されたセンサー基板14がこのガスに曝露される。原子状水素は原子状重水素との反応で消費される。

【0020】

原子状水素を照射されたセンサー基板14を加熱機構16で照射時の温度よりも高い温度に加熱して、脱離する重水素あるいは重水素化合物(HD)の強度を質量分析装置26で測定し、これよりセンサーに残存する原子状重水素量を算出する。そして、質量分析装置26に組み込まれた、予め求めておいたセンサー基板14に対する原子状水素照射量とセンサー基板14に残存する原子状重水素量との質量分析による強度の相関関係データに基づいて、原子状水素が定量される。

10

【0021】

原子状水素による重水素の引き抜き実験を行った結果を以下に説明する。

【0022】

図2-1にNi、Cr、Al、Mn、Fe、Coから構成されている合金(インコネル)をセンサーとし、原子状重水素(D)を吸着したセンサーに対する原子状水素(H)による引き抜き反応の実験結果を示す。併せてこの合金の代わりに、ステンレス、結晶シリコン、アルミニウムをセンサーとして用いた結果も図3-1~図5-1に示す。図2-1~図5-1は、それぞれ、原子状水素の照射時間と脱離する重水素(D₂)強度の関係を示している。また、図2-2~図5-2には、原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す。

20

本実験で用いた各材料(センサー)はいずれも有機洗浄をただけである。この結果より、各材料はいずれも多く原子状水素を取り込み原子状重水素との反応を引き起こしていることがわかる。

また、インコネルは他の材料と比べて、初期の重水素強度が強く、多くの原子状水素を取り込み原子状重水素との反応を引き起こしていることがわかる。また、インコネルは他の材料と比べて、原子状水素照射時間に対して、急激に重水素強度が減少していることがわかる。これより、インコネルを用いることで、より原子状水素の量をより正しく求めることができることがわかる。また、この結果は、インコネルが原子状水素を最も効率的に除去する役割を果たしていることを示している。

30

【0023】

図6に重水素原子(原子状重水素)を十分に照射した後に、原子状重水素の照射時間を変化させたインコネルに対して昇温脱離させたときの重水素強度の関係を示す。原子状重水素を照射するときの圧力(原子状重水素のフラックスに相当する。)を 0.5×10^{-5} Paと 2.5×10^{-5} Paの2通りの結果を示している。

この結果より、圧力が 0.5×10^{-5} Paの場合、300秒の範囲で原子状重水素の照射時間と重水素強度には直線の関係があることがわかる。また、圧力が 2.5×10^{-5} Paの場合は、50秒程度の照射初期には先と同じ直線の関係があり、重水素強度は圧力が 0.5×10^{-5} Paの場合と比べて、圧力の増加量と同じ5倍となっている。この結果は、原子状水素を正しく測定できることを示している。

40

以上の実験を繰り返し行った。ステンレス、結晶シリコン、アルミニウムに比べて、インコネルでは、再現良く同一の結果を得ることができた。

【0024】

つぎに、本発明に係る原子状水素吸着除去方法について説明する。

本発明に係る原子状水素吸着除去方法は、原子状水素を吸脱着可能な材料を原子状水素を含む対象ガス中に曝露することにより対象ガス中の原子状水素を吸着除去する吸着除去工程と材料に吸着した原子状水素を脱離させる脱離工程とを含む。

【0025】

ここで、原子状水素を吸脱着可能な材料は、上記原子状水素定量方法の説明で述べた材

50

料を用いることができる。

すなわち、原子状水素を吸脱着可能な材料は、本発明の効果を奏するものである限り、種類を特に限定するものではなく、例えば、結晶性シリコン、ステンレス、アルミニウム等の適宜の材料を用いることができる。ただし、上記の作用をより効果的に発現する観点からは、Ni、Cr、Al、Mn、Fe、Co、Be、W、V、Si、C、Nb、Ta、CuおよびTiのうちから選ばれる少なくとも2種類以上の金属から構成される合金を用いることがより好ましく、さらにまた、このような合金としてはインコネルを用いることがより好ましい。

【0026】

吸着除去工程では、例えば、原子状水素を含む対象ガス中に、材料を暴露する。これにより、対象ガス中の原子状水素を吸着除去することができる。

10

【0027】

脱離工程では、例えば、大気圧下もしくは減圧下で、100～500の温度に材料を加熱する。なお、このとき、上記原子状水素定量方法の説明で述べた原子状重水素を照射したセンサーを利用することもできる。この工程により、材料に吸着した原子状水素を除去できるため、同じ材料を繰り返して使用することができる。

【0028】

上記本発明に係る原子状水素吸着除去方法を好適に実現することができる、本発明に係る原子状水素吸着除去装置は、原子状水素を吸脱着可能な材料と材料を加熱して原子状水素を脱離する加熱機構とを備え、原子状水素を脱離した状態の材料を原子状水素を含む対象ガス中に暴露して用いるものである。なお、材料を交換して使用方法により、加熱機構が不要となる。

20

このような装置として、例えば上記原子状水素定量装置の説明で述べた図1に示す装置を用いることができる。あるいはまた、材料と加熱機構のみからなる装置を原子状水素を含む対象ガス中にそのまま配置して用いてもよい。あるいはまた、材料のみからなる装置を原子状水素を含む対象ガス中にそのまま配置して用いてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】原子状水素定量装置の概略構成を示す図である。

【図2-1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

30

【図2-2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、インコネルをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図3-1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図3-2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、ステンレスをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図4-1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、結晶シリコンをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図4-2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、結晶シリコンをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

40

【図5-1】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、アルミニウムをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離する重水素強度の関係を示す図である。

【図5-2】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、アルミニウムをセンサーに用いたときの原子状水素の照射時間と脱離するHD強度の関係を示す図である。

【図6】原子状重水素をセンサー材料に照射する場合において、原子状重水素の照射時間を変化させたインコネルに対して昇温脱離させたときの重水素強度の関係を示す図である。

【符号の説明】

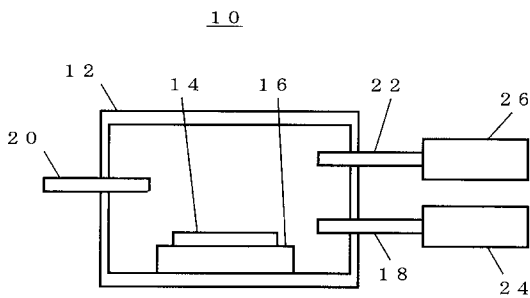
【0030】

10 原子状水素定量装置

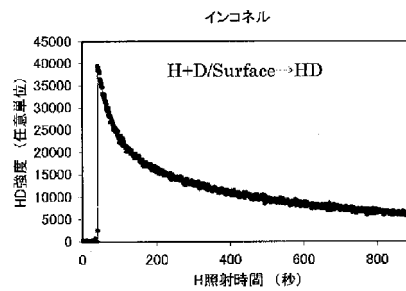
50

- 1 2 センサー室
- 1 4 センサー基板
- 1 6 加熱機構
- 1 8 原子状重水素導入部
- 2 0 測定対象ガス導入部
- 2 2 センサー室ガス導出部
- 2 4 原子状重水素発生装置
- 2 6 質量分析装置

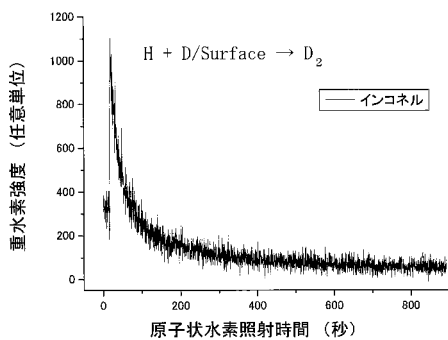
【図 1】



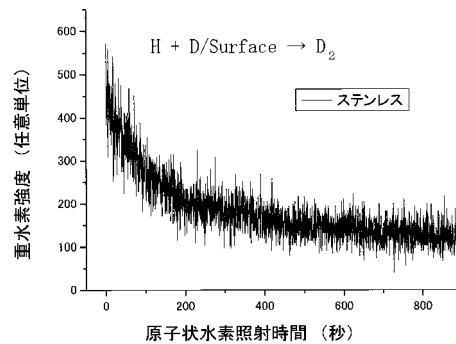
【図 2 - 2】



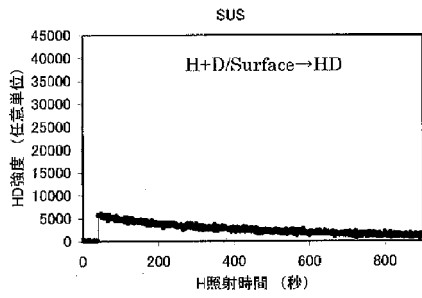
【図 2 - 1】



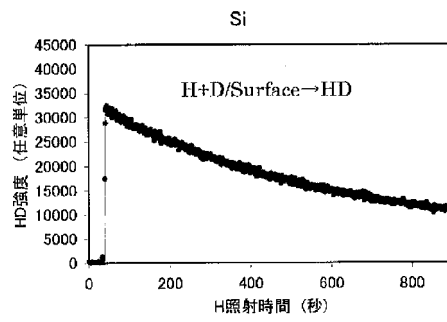
【図 3 - 1】



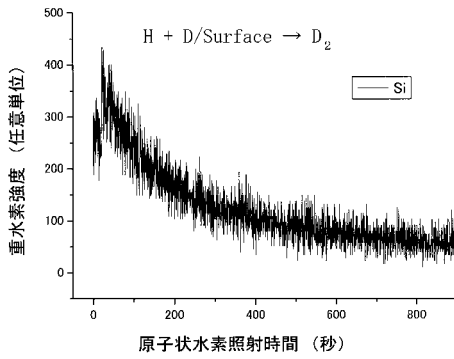
【 図 3 - 2 】



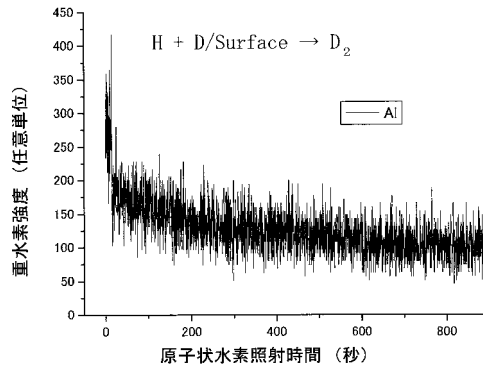
【 図 4 - 2 】



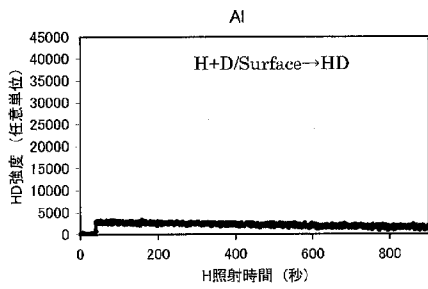
【 図 4 - 1 】



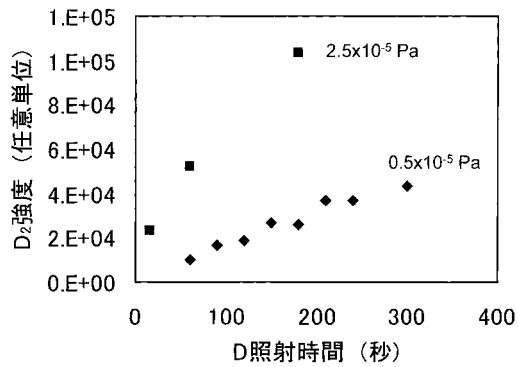
【 図 5 - 1 】



【 図 5 - 2 】



【 図 6 】



フロントページの続き

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平07-106098(JP,A)

特開平07-145778(JP,A)

特開平07-243077(JP,A)

特開平08-037176(JP,A)

特開平09-281079(JP,A)

特開2000-153308(JP,A)

特表2003-505221(JP,A)

J.V. SEGGERN, et al., Surface composition of high-nickel alloy after the impingement of atomic hydrogen at different temperatures, Journal of Nuclear Materials, 1980, Vols. 93-94, pp.806-811

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B3/00-6/34

B01D53/02

B01D53/04

B01J20/02

B01J20/34

G01N27/62

CAplus(STN)

JSTPlus(JDreamII)

Science Direct

WPI