

## 非分散赤外吸収分光による Cp<sub>2</sub>Mgガス濃度のリアルタイム測定

Real-time Measurement of Cp<sub>2</sub>Mg Vapor Concentration  
using Non-Dispersive Infrared Spectroscopy

林 大介

Daisuke HAYASHI

青色発光ダイオード等の窒化ガリウム系半導体デバイスの製造プロセスに用いられるビスシクロペンタマグネシウムのガス濃度が、非分散赤外吸収分光法によってリアルタイムに測定できるようになった。通常の有機金属材料の場合とは異なり、C-H結合の変角振動に伴う12.8 μmの赤外吸収を利用することで、高精度のガス濃度測定が得られている。得られた実測データを検証すると、プロセス中にチャンバに供給されるガス濃度は、飽和蒸気圧から計算される値とは大きく乖離しており、またバブラーボトルによってガス濃度やそのキャリアガス流量依存性が異なっていることが分かった。本稿では、測定技術詳細を実験結果とともに紹介する。

Vapor concentration of bis-cyclopentadienyl magnesium, which is used for fabrication of gallium-nitride semiconductor devices such as blue light-emitting diodes, was measured by using non-dispersive infrared (NDIR) spectroscopy. Different from conventional NDIR measurements, infrared absorbance at 12.8 μm corresponding to C-H bending motion was utilized. From the measurement results, it becomes obvious that the vapor concentration was largely different from the concentration calculated from the saturation vapor pressure, and that the concentration and its dependence on carrier flow rate could be varied according to bubbler bottles. In this article, the detail of measurement technology along with experimental results was described.

### はじめに

窒化ガリウム (Gallium Nitride : GaN) 系半導体デバイスでは、p-型層のドーパントとしてマグネシウム (Mg) が用いられている。ビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Bis-cyclopentadienyl magnesium : Cp<sub>2</sub>Mg) はそのMgの供給源として広く用いられている材料である。青色発光ダイオードの製造プロセスにおいてAmano 等が初めて使用し<sup>[1]</sup>、その後、レーザダイオード、高電子移動度トランジスタなどの製造でも広く使用されるようになってきている<sup>[2, 3]</sup>。常温では固体結晶であり、蒸気圧は30℃で0.068 Torrと、トリメチルアルミニウム (Trimethylaluminum) やトリメチルガリウム (Trimethylgallium) などの他の有機金属 (Metal Organic : MO) 材料と比べて極めて小さい<sup>[4]</sup>。有機金属化学気相成長 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD) プロセスにおいては、バブリングにより昇華されて反応炉に供給される。MOCVDプロセスで形成されたp-型層のMg濃度はデバイスの電気伝導度に大きく影響し<sup>[5]</sup>、性能を決定づける要因の一つとなっている。そのため、デバイス製造メーカーからは、MOCVDプロ

セス時に供給されるCp<sub>2</sub>Mgのガス濃度をリアルタイムにモニタリングすることが強く求められている。しかしその非常に小さい蒸気圧の為、プロセス中のガス濃度をリアルタイムに測定することは困難と考えられており、多くの製造ラインではCp<sub>2</sub>Mg供給の最適化は未だに経験的な条件出しによって行われている。

我々はこれまで非分散赤外吸収分光法 (Non-Dispersive Infrared spectroscopy : NDIR) による半導体プロセス材料ガスのリアルタイム測定を提案してきた<sup>[6]</sup>。今回我々は、これまで測定が困難とされてきたCp<sub>2</sub>MgについてもNDIRを用いてリアルタイムにガス濃度の測定を行うことができたので紹介する<sup>[7]</sup>。

### Cp<sub>2</sub>Mgの赤外吸収スペクトル

NDIRはガスの赤外線吸収特性を利用した濃度測定技術である。多くのガスが分子振動の励起を伴う赤外吸収ピークを持っている。NDIRは赤外吸収を示す一つの波長の吸光度を測定し、ガス濃度を決定する。NDIRによるMO材料ガ

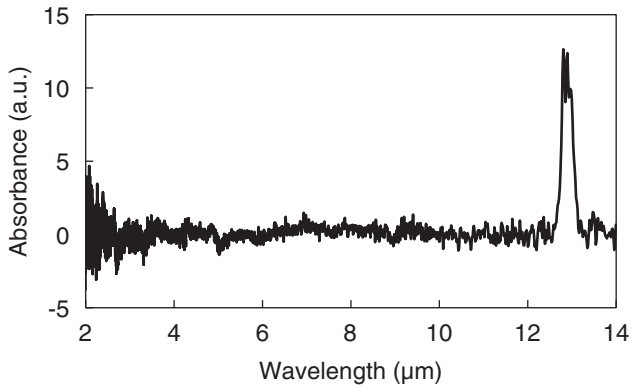


Figure 1 The infrared absorption spectrum of Cp<sub>2</sub>Mg measured by FTIR. The FTIR measurement system was Model: FG-100 provided by HORIBA Co., Ltd., with HgCdTe detector and 2.4 m optical path length.

スの濃度測定の場合、一般には波長3.4 μmの吸収ピークが利用される。殆どのMO材料が分子内にC-H結合を有しており、その伸縮振動が3.4 μmの赤外吸収に相当するからである。しかしながらCp<sub>2</sub>Mgの場合、他のMO材料の場合と比べて3.4 μmの吸収ピーク強度が非常に小さく、その吸光度からガス濃度を検出するのが難しい。それ故にNDIRを用いたCp<sub>2</sub>Mgガス濃度測定はこれまで行われてこなかった。

フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier-Transform Infrared spectroscopy : FTIR) を用いて得られたCp<sub>2</sub>Mgガスの赤外吸収スペクトルをFigure 1に示す。実際に3.4 μmの吸収ピークの強度は非常に小さく、ノイズに埋もれてしまっている。しかしながら、12.8 μmには強度の大きな吸収ピークが確認できる。これはCp<sub>2</sub>Mg分子内のC-H結合の変角振動に伴う吸収ピークである<sup>[8]</sup>。この吸収ピークを利用したNDIRガスモニタを構成すれば、Cp<sub>2</sub>Mgガスのリアルタイム測定を行うことが可能になると考えられる。

### NDIRガスモニタの構成

Figure 2にNDIRのガスモニタの構成を示す。ガスセルの両側に赤外光を透過するセレン化亜鉛 (ZnSe) の光学窓が取り付けられている。その外側に赤外光源とパイロセンサが設置され、ガスセル内に光路長200 mmの光学系が設け

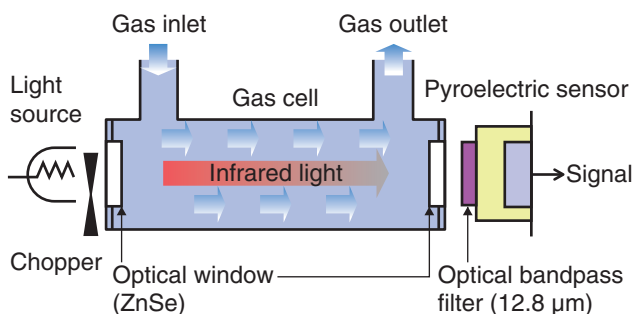


Figure 2 Schematic of the NDIR measurement system.

られている。パイロセンサの受光面には12.8 μmの波長を選択する光学バンドパスフィルタが取り付けられている。赤外光源とガスセルの間にはチョッパが設けられ、光強度に変調がかけられている。

ガスセル内にCp<sub>2</sub>Mgガスが存在する場合、波長12.8 μmの赤外線吸収が起こる。その時の赤外吸光度Aは次式で定義される。

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_1} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここでI<sub>0</sub>はベースライン強度、I<sub>1</sub>はガスセルにCp<sub>2</sub>Mgがある時の光強度である。予めガスセル内のCp<sub>2</sub>Mgガス分圧と赤外吸光度の関係を検量線として取得しておけば、赤外吸光度を測定することで、リアルタイムにCp<sub>2</sub>Mgガス分圧が得られる。このガスモニタを用いて、Cp<sub>2</sub>Mgガス分圧フルスケールは76 mTorr、最小検出感度はフルスケールの1%となる測定を行うことができる。得られたCp<sub>2</sub>Mgガス分圧からCp<sub>2</sub>Mgガス濃度Cは、次式で計算される。

$$C = \frac{P_V}{P_T} \dots\dots\dots (2)$$

ここでP<sub>V</sub>はCp<sub>2</sub>Mgガス分圧、P<sub>T</sub>はガスセル内の全圧である。全圧はガスセルに接続される外部圧力計で測定される。

### Cp<sub>2</sub>Mgガス濃度のリアルタイム測定

Cp<sub>2</sub>Mgガスを生成し、濃度のリアルタイム測定を行った。実験系をFigure 3に示す。Cp<sub>2</sub>Mgボトルは熱浴に設置されて温度が調整される。ボトルにはマスフローコントローラ (MFC) で流量制御された精製窒素 (N<sub>2</sub>) がキャリアガスとして導入される。ボトルの下流側にはキャパシタンスダイヤフラムゲージ (CDG)、NDIRガスモニタ、バックプレッシャコントローラ (BPC)、ドライポンプが設置されている。バブリングによって生成されたCp<sub>2</sub>Mgガスはキャリアガス

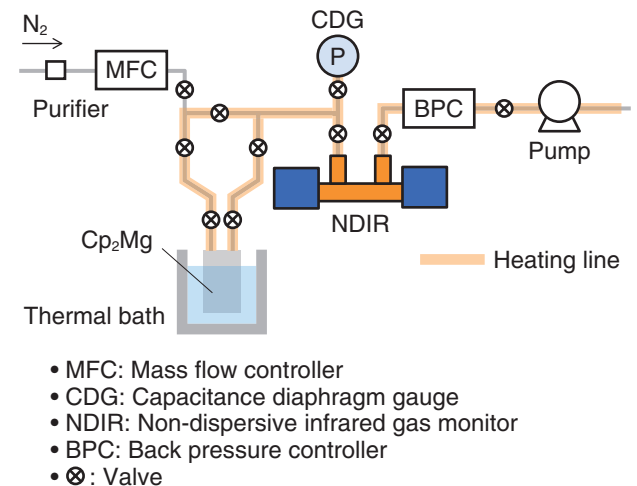


Figure 3 Experimental setup of Cp<sub>2</sub>Mg bubbling and real-time vapor concentration measurement.

- MFC: Mass flow controller
- CDG: Capacitance diaphragm gauge
- NDIR: Non-dispersive infrared gas monitor
- BPC: Back pressure controller
- ⊗: Valve

によって配管内を搬送される。配管の全圧はBPCによって制御される。Cp<sub>2</sub>Mgガスの凝結を避けるため、配管温度は60℃に制御される。NDIRシステムで測定されたCp<sub>2</sub>Mgガス分圧はCDGで測定された配管の全圧から、Cp<sub>2</sub>Mgガス濃度がリアルタイムに導出される。

### 発生ガス濃度のキャリアガス流量依存性

バブリングによって生成されたCp<sub>2</sub>Mgガス濃度をリアルタイムで測定しながら、キャリアガス流量を変化させた。全圧は700 Torr, ボトル温度は30℃であった。測定開始5 min後に配管のバルブを切り替えてバブリングを開始し、キャリアガス流量を20 min毎に100-300-500-700-1000-100 sccm<sup>\*1</sup>と変化させた。Cp<sub>2</sub>Mgガス濃度はNDIRガスモニタによって測定され、測定値は1秒毎にサンプリングされた。得られたガス濃度をFigure 4に示す。Cp<sub>2</sub>Mgガス濃度はキャリアガス流量の変化に依らずほぼ一定であった。ボトル温度が固定された下では蒸気圧は一定と考えられるので、妥当な結果であると考えられる。Figure 4にはEquation 3のCp<sub>2</sub>Mgの飽和蒸気圧P<sub>s</sub>から計算される飽和濃度も示されている。

$$\log_{10} P_s = 25.14 - \frac{4198}{T} - 2.18 \ln T \dots\dots\dots (3)$$

ここで、P<sub>s</sub>は飽和蒸気圧(Torr), Tはボトル温度(K)である。得られたガス濃度を詳細に調べると、最終の100 sccmの測定濃度は、最初の100 sccmよりも1.6 ppm 小さいものであった。これはバブリングの過程における昇華効率の低下を示していると考えられる。効率低下の主な原因としては、(i)昇華熱の損失によるボトル内部温度の低下、(ii)キャリアガス流路の固定化によるCp<sub>2</sub>Mgとキャリアガスの接触面積の減少、などが考えられる。また全体にわたり、測定濃度は飽和濃度の66.6-68.8%にとどまっていた。これは、バブリングによって生成されたCp<sub>2</sub>Mgガス濃度は飽和濃度に達していなかったことを示している。即ち、昇華されたCp<sub>2</sub>Mgの流量とキャリアガス流量とが殆ど平衡状態になっていたが、ガスセルからはキャリアガスによって常にCp<sub>2</sub>Mgが運びだされているため、ガスセル内は飽和蒸気圧に至らなかったと考えられる。

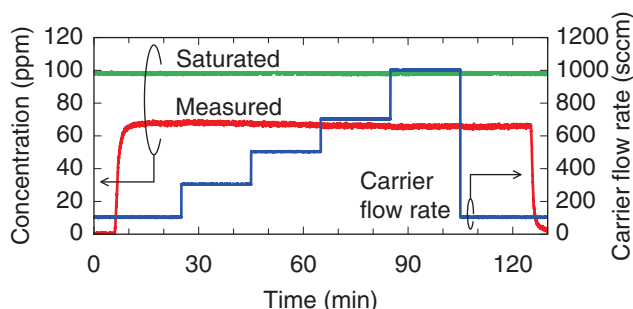


Figure 4 Result of real-time measurement of Cp<sub>2</sub>Mg vapor concentration using the NDIR.

もしこのようにリアルタイムにガス濃度を測定していなければ、ガス濃度は飽和蒸気圧を頼りに計算をするしかない。しかしリアルタイム測定を行うことで、実際に発生しているCp<sub>2</sub>Mgガス濃度を把握することができ、その値は飽和蒸気圧から計算される飽和濃度とは乖離したものであることがわかる。

\*1 : sccm : Standard Cubic Centimeter per Minutes, 基準状態(0℃, 101.3 kPa)におけるガスの流量(mL/min)を表す単位

### 発生ガス濃度のボトル依存性

次に使用するCp<sub>2</sub>Mgボトルによって発生するガス濃度やその流量依存性に違いが生じるかどうかを調べた。Figure 3に示した実験系を使用し、製造メーカと充填量の異なる2本のボトル、即ちボトルA(充填量50 g)とボトルB(充填量25 g)を各々、全圧800 Torr, ボトル温度30℃の下でバブリングした。測定開始5 min後に配管バルブを切り替えてバブリングを開始し、キャリアガス流量を30 min毎に900-780-120-260 sccmと変化させ、発生するガス濃度をNDIRガスモニタで測定した。得られたガス濃度とキャリアガス流量をFigure 5に示す。ボトルの違い以外の条件(キャリアガス流量, 全圧, ボトル温度)は同じものにしていてもかわらず、ボトルAの場合のガス濃度は62.6-63.2 ppmであったのに対し、ボトルBの場合は46.6-52.2 ppmと、ボトルAよりも小さい値を示した。またボトルAの場合、キャリアガス流量変化による濃度変化は1 ppm以下であったのに対して、ボトルBの場合はそれより大きい濃度変化を示しており、特にキャリアガス流量を780 sccmから120 sccmに変化させた時に5.6 ppmという大きな濃度変化を示した。即ちこれは、ボトルAではキャリアガス流量を変えても単位キャリアガス分子あたりの持ち出すCp<sub>2</sub>Mg分子数は一定であるが、ボトルBではキャリアガス流量を増やすと減少してしまうことを示している。ボトルAとBは材料の充填量が異なっており、またボトルの内部構造も異なっているものと推測される。それらの違いがこのような発生ガス濃度やキャリアガス流量依存性の違いの原因になっていると考えられる。

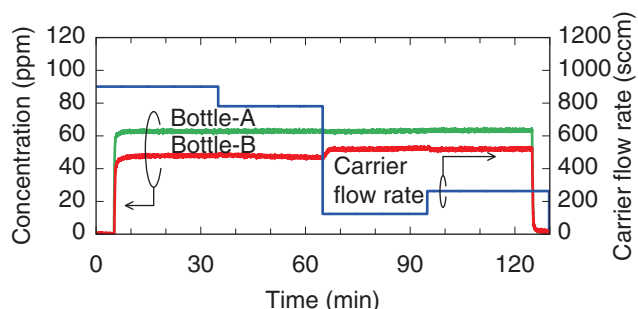


Figure 5 Difference of measured vapor concentrations between 2 bottles of Cp<sub>2</sub>Mg.

このように、同じ条件にしてバブリングを行っても、発生するCp<sub>2</sub>Mgガスの濃度やその流量依存性はボトルによって異なる場合があることが分かる。したがってプロセスの良い再現性のためには、常に発生ガス濃度をモニタすることが必要であるといえる。

### 測定濃度の妥当性検証

最後にNDIRガスモニタの測定濃度の妥当性を確かめるため、Cp<sub>2</sub>Mgを連続的に長時間バブリングして消費した後、次の2つの量を比較した。即ち、(i)測定ガス濃度から計算されるCp<sub>2</sub>Mg消費量と、(ii)ボトル重量の減少量である。バブリングにおけるCp<sub>2</sub>Mgガス流量Q<sub>V</sub>は以下の式で計算される。

$$Q_V = \frac{C}{1-C} Q_C \dots\dots\dots (4)$$

ここでCは測定濃度、Q<sub>C</sub>はキャリアガス流量である。連続バブリングにおけるCp<sub>2</sub>Mgの消費量Mは、Q<sub>V</sub>を積分することで計算される。

$$M = \int_{\text{bubblingtime}} Q_V dt \dots\dots\dots (5)$$

キャリアガス流量300 sccm、全圧700 Torr、ボトル温度35℃の下で、総バブリング時間40 hと80 hの連続バブリングを行った。ボトルの重量測定には最小分解能0.01 gの電子天秤を用いて行った。結果をTable 1に示す。測定された濃度から計算される消費量とボトル重量の減少量の間には良い一致が得られ、その誤差は5%以下であった。このことより、NDIRによってCp<sub>2</sub>Mgガス濃度が適正に測定されていることが確かめられた。

Table 1 Comparison of Cp<sub>2</sub>Mg mass consumption calculated from NDIR measured concentration and measured bottle weight loss for continuous bubblings.

バブリング時間 (h)	(i) 測定濃度から計算される Cp <sub>2</sub> Mg消費量 (g)	(ii) ボトル重量の減少量 (g)	誤差 (%)
40	0.64	0.61	4.7
80	1.31	1.37	4.6

<sup>a</sup>誤差は(ii)に対する(i)と(ii)の差分の割合で定義した。

### おわりに

12.8 μmの赤外吸収を利用したNDIRによるCp<sub>2</sub>Mgガス濃度のリアルタイム測定について述べた。本測定方法の活用により、MOCVDにおけるCp<sub>2</sub>Mg供給量の精密な制御が得られ、MgドープのGaNデバイスの性能と生産性の向上に貢献できるものと期待される。

### 参考文献

- [1] H. Amano et al., *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1639(1990).
- [2] Y. Kimura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1231(1998).
- [3] S. Arulkumaran et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44(5A)**, 2953(2005).
- [4] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, second ed., *Academic Press*, San Diego, (1999).
- [5] O. Svensk et al., *J. Cryst. Growth* **298**, 811(2007).
- [6] 南雅和, *Readout*, **41**, 53(2013).
- [7] D. Hayashi et al., *J. Cryst. Growth* **453**, 54(2016).
- [8] E. R. Lippincott, J. Xavier, and D. Steele, *J. Am. Chem. Soc.* **83(10)**, 2262(1961).



### 林 大介

Daisuke HAYASHI

株式会社 堀場エステック  
開発本部 開発設計2部 博士 (理学)  
Development Design Dept. 2  
HORIBA STEC, Co., Ltd.  
Ph.D.