

# 半導体製造用石英ガラス

東芝セラミックス(株)

化学事業部技術部 崎久保 邦彦

## 1. はじめに

石英ガラスの用途は、主に半導体工業用、照明用、オプトエレクトロニクス用等であり、特に半導体工業用の需要は全体の約 60%になる。

石英ガラスは種々のすぐれた特性を有し、特に半導体工業用としては、(1)単一成分(SiO<sub>2</sub>)で、高純度である、(2)耐熱性にすぐれてい

る、(3)化学的に安定であるということから、石英ガラスは半導体工業用材料として広く使用されている。

## 2. 石英ガラスの種類

石英ガラスは、熔融方法、使用される原料により、種々の種類があり、一般には Hetherington<sup>1)</sup>らにより、表 1<sup>2)</sup> に示すように I 型、II

表 1 熔融石英ガラス (石英ガラス)<sup>2)</sup>

	不透明石英 ガラス	透 明 石 英 ガ ラ ス			
		I 型	II 型	III 型	IV 型
原 料	ケイ石 ケイ砂	水晶砂 水晶(天然, 人工)	水晶砂 水晶(天然, 人工)	四塩化ケイ素 人工ケイ素化合物	四塩化ケイ素 人工ケイ素化合物
溶 融 方 法	アーク 電熱(黒鉛抵抗体)	アーク 電熱(黒鉛, 金属抵抗体, 高周波) 高周波酸素プラズマ	火炎 酸水素 炭化水素-酸素	火炎 酸水素 炭化水素-酸素 (加水分解)	火炎 高周波酸素プラズマ (酸化分解)
特 長	不透明 半透明	OH 基少ない	微量金属不純物 OH 基多し	極微量金属不純物 OH 基極めて多し	極微量金属不純物 OH 基極めて少ない
不純物(ppm) 金属イオン H <sub>2</sub> O Cl	200~	50~100 ~10	~100 100~300	<1 900~1300 100~	<1 <2 200
光学的特性 紫外光 2.7 μm 放射線		吸収あり 吸収小 着色大	吸収あり 吸収大 着色す	吸収小 吸収大 吸収小	吸収小 吸収小 着色小
主 用 途	るつぼ(単結晶引上) 煉瓦 フィルター 容器 熱電対保護管 赤外線ヒーター管	るつぼ(単結晶引上) 照明ランプ用 半導体用 炉芯管・治具等 光ファイバー用 管・棒	照明ランプ用 半導体用 炉芯管・治具等 光ファイバー用 管・棒	光学用 プリズム・レンズ セル・板, 等 IC マスク基板 光ファイバー用 管・棒	光学用 光ファイバー用 管・棒

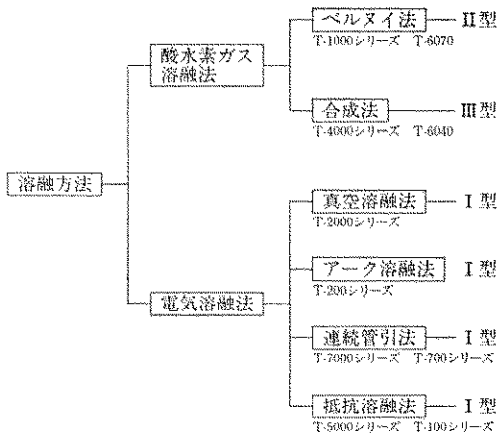


図1 石英ガラスの製造法による分類

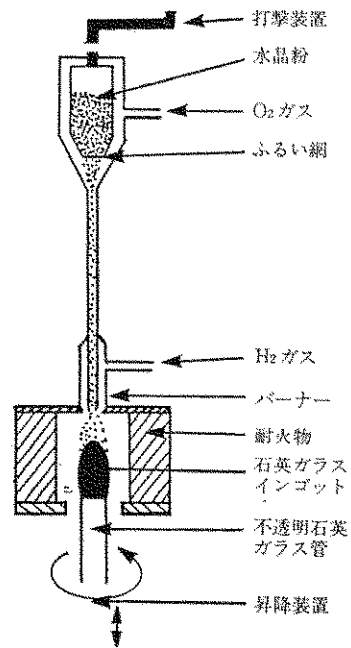


図3 ベルスイ炉

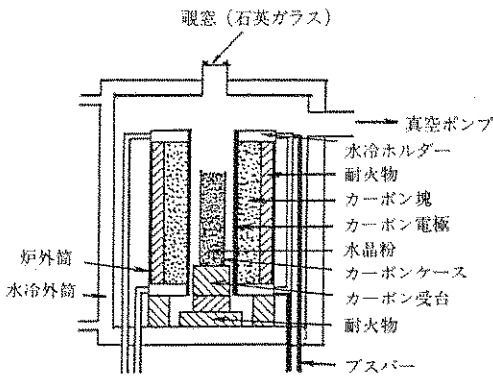


図2 真空溶融炉 (タンマン炉方式)

型、Ⅲ型、Ⅳ型透明石英ガラスと不透明石英ガラスに区分されている。

図1は当社の石英ガラスの製造方法による分類で、これを参考に半導体製造用に使用されるⅠ型、Ⅱ型、Ⅲ型透明石英ガラスと不透明石英ガラスについて説明する。

図2は典型的なⅠ型透明石英ガラスの溶融方法で、カーボンケースに詰められた水晶粉が真空中でカーボン電極により電気溶融で製造される。このⅠ型透明石英ガラスは、OH基がほとんど存在せず、またガス含有量も非常に少なくなっている。Ⅰ型透明石英ガラスは粘性が高いため、高温で長時間使用の半導体用の炉芯管として使用されている。

図3は、典型的なⅡ型透明石英ガラスの溶融方法で、Ⅱ型透明石英ガラスは大型のベルスイ炉で水晶粉を酸水素炎により溶融し製造され

る。この製品の特徴は、気泡が少ないこと、酸水素炎で発生する  $H_2O$  がこのガラスに混入し、赤外部の  $2.7\mu$  に OH 基による吸収が存在することである。Ⅱ型透明石英ガラスは一般用の石英ガラスとしてあらゆるところで使用されている。

Ⅲ型透明石英ガラスは、一般に合成石英ガラスと言われ、基本的にはⅡ型透明石英ガラスと同じように酸水素炎により製造される。原料として天然水晶粉のかわりに人工の高純度の  $SiCl_4$  を使用して製造される。製造中、熱源である  $H_2$  と  $O_2$  により生じた  $H_2O$  により  $SiCl_4$  が加水分解し、 $SiO_2$  微粒子となりガラス表面に堆積、溶融し、石英ガラスとなる。この際、 $H_2O$  雰囲気では  $SiO_2$  微粒子がゆっくり溶融されることから、多量の OH 基が合成石英ガラスには混入する。合成石英ガラスは不純物がきわめて少ないこと、均一性が良好であること、脈理及び泡もほとんど存在しないことにより、紫外部の透過率が非常にすぐれている。最近、超LSI用のフォトマスクの基板として脚光を浴びている。

図4はアーク溶融法による不透明石英ガラス

表 2 石英ガラスの純度

(単位: PPM)

種 類	Al	Fe	Na	K	Cu	B
I 型 (電気真空溶融法)	20	1	2	2	0.05	0.3
II 型 (酸水素ガス溶融法)	15	0.8	2	1	0.05	0.3
III 型 (合成溶融法)	0.1	0.1	0.05	0.05	<0.01	<0.01
II 型低アルカリ石英ガラス	8	0.4	0.2	0.2	0.01	0.03

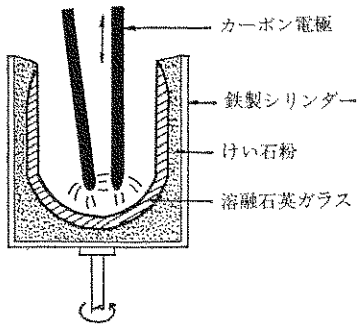


図 4 不透明石英ガラスの製造方法

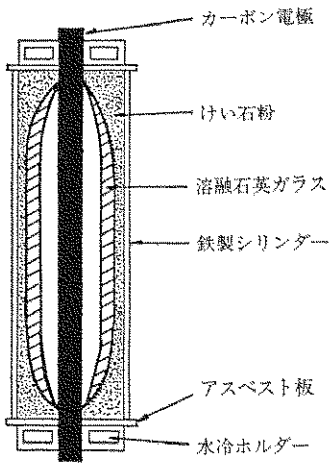


図 5 不透明石英ガラスの製造方法

の製造方法である。当初、この溶融法は、不透明石英ガラスの容器等を製造するために開発されたものであるが、高純度の透明石英ガラス用の水晶粉を原料として製造することにより、I 型透明石英ガラスも製造される。シリンダーの中にケイ石粉、あるいは水晶粉を入れ、回転させながらアーク炎により内側から外側へ溶融される。このことから、この容器の内表面は滑らかで光沢があるが、外表面には未溶融の水晶粉の薄い層が存在することから、不透明の外観をしている。この方法により、多結晶製造用不透明

明石英ガラスベルジャー及びシリコン単結晶引き上げ用るつぼが製造される。

図 5 はカーボン電極による抵抗溶融法で、これも当初、不透明石英ガラスの管類を製造するために開発されたが、高純度の透明石英ガラスの水晶粉を原料として製造することにより、I 型透明石英ガラスが製造される。これも外表面に未溶融の水晶粉の薄い層が存在し、不透明の外観をしている。この方法により、均熱性の良好な、肉の厚い拡散用炉芯管が製造される。

### 3. 石英ガラスの特性

#### 1) 純度

表 2 は石英ガラスの純度で、I、II 型透明石英ガラスは天然水晶中に含まれている Al が最も多く、アルカリ (Na, K) も数 ppm 含まれている。これに比較して III 型合成石英ガラスは非常に不純物が少ない。II 型低アルカリ石英ガラスは半導体工業用として開発されたもので、特にアルカリ (Na, K), Cu, B が非常に少ない。

表 3 は、OH 基含有量と 1,000°C 真空中で 100 g 当たり放出されるガス量を示している。I 型は真空中で溶融されるため、OH 基含有量は 1 ppm でガス放出量も 0.1~0.2 ml と低い。II 型は酸水素炎で溶融されるため、OH 基含有量が 200 ppm で放出量も 1.0~2.0 ml と多い。III 型合成石英ガラスは OH 基含有量が 800 ppm

表 3 石英ガラスの OH 基含有量とガス含有量

種 類	OH 基含有量 (PPM)	ガス含有量	
		1000°Cでの氷素ガス放出量の割合 (ml/100g)	(vol. %)
I 型 (電気真空溶融法)	1	0.1~0.2	0
II 型 (酸水素ガス溶融法)	200	1.0~2.0	75
III 型 (合成溶融法)	800	1.0~2.0	60

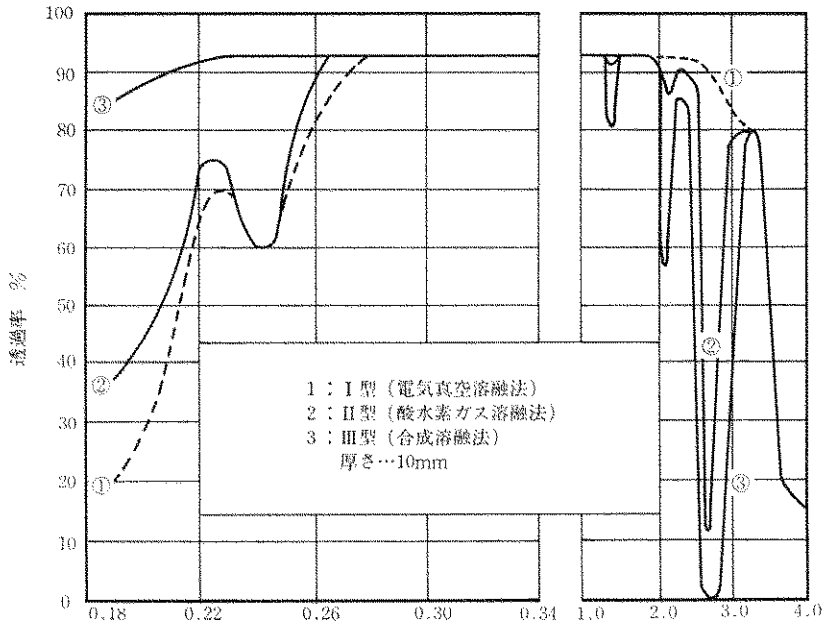


図6 透明石英ガラスの透過率

と多い。II型とIII型のガス放出量は、熱処理によって取り除くことが可能である。

図6は透明石英ガラスの透過率で、I型は赤外部でOH基による吸収はないが、II型ではOH基による吸収があり、さらにIII型では大きくなっている。紫外部では、III型合成石英ガラスは不純物が非常に少ないことから、非常に高い値になっている。

図7は石英ガラスの粘性で、I型はOH基含有量が非常に少ないことから、粘性は他の石英ガラスよりも高く、次いでII型、III型となっている。

表4は、図7の粘性から軟化点、徐冷点、歪点を示している。この徐冷点、歪点の温度は、半導体工程での使用温度付近にあることから、半導体工程での使用ではI型はII型よりも熱的に30~40℃ずぐれていることを示している。

#### 4. 半導体製造用石英ガラス

半導体工業に使用される容器、反応管その他の器具等には耐熱性と高純度が要

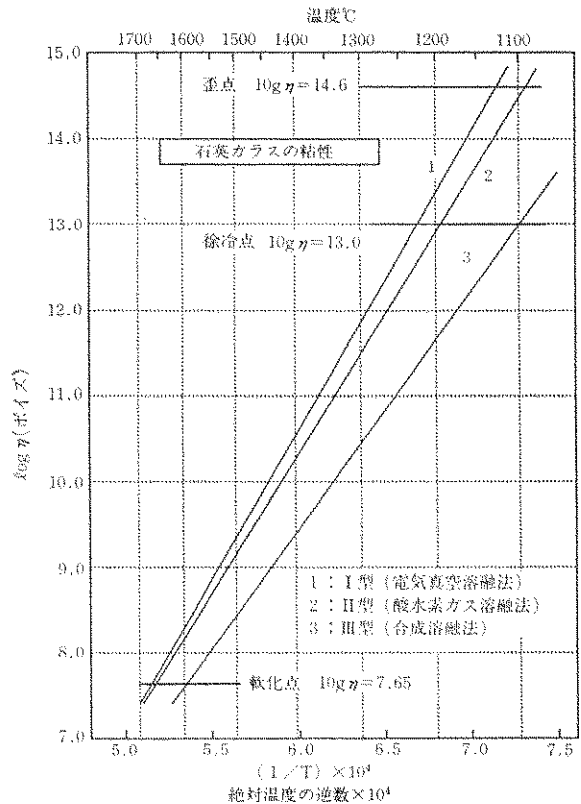


図7 石英ガラスの粘性

表 4 石英ガラスの軟化点, 徐冷点, 歪点

(単位: °C)

	軟化点	徐冷点	歪点
I型(電気真空溶融法)	1,670	1,220	1,130
II型(酸水素ガス溶融法)	1,660	1,190	1,090
III型(合成溶融法)	1,590	1,105	1,000

表 5 不透明石英ガラスの純度

(単位: PPM)

SiO <sub>2</sub>	Al	Fe	Na	K
99.98%	130	15	10	10

求される。いかなる条件下でも、半導体材料と反応したり、不純物による汚染は許されない。また、高純度性ととも、使用される材料からの揮発性物質が出ないことが重要視される。石英ガラスは、これらすべての性能を兼ね備えているため、半導体工業に広く使用されている。

(1) シリコン多結晶製造法

図 8 はシリコン多結晶製造法で、下から SiHCl<sub>3</sub> と H<sub>2</sub> を流入、赤熱したシリコン棒の上にシリコン多結晶を析出させる。これらの容器に不透明石英ガラスベルジャーと不透明石英ガラス反応管が使用される。

(2) シリコン単結晶製造法

図 9 はチョクラルスキー法 (CZ 法) によるシリコン単結晶製造法で、シリコン単結晶を引き上げるつぼには、アーク溶融法で製造した I 型透明石英ガラスが使用される。

この問題点としては、現在 CZ 法で引き上げられるシリコンの径は 5 インチ、6 インチと大口径化し、8 インチをも引き上げられようとしている。これに伴い、これに使用される石英ガラスのつぼも 14 インチ、18 インチ、20 インチと大型化してきている。シリコンは 1,430°C 付近で引き上げられるが、つぼの大口径化に、石英ガラスのつぼの内表面の温度がさらに高くなり、このため、シリコンと石英ガラスとの反応がますます促進され、石英ガラス中の不純物がシリコン溶液中に混入する。この場合、特に B が混入すると、混入した B の 80% がシリコンとともに引き上げられる。このことから、

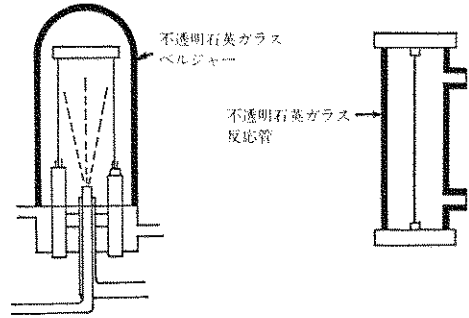


図 8 シリコン多結晶製造法

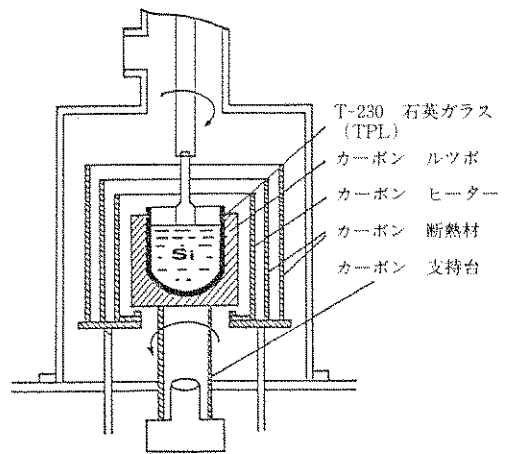


図 9 シリコン単結晶製造法

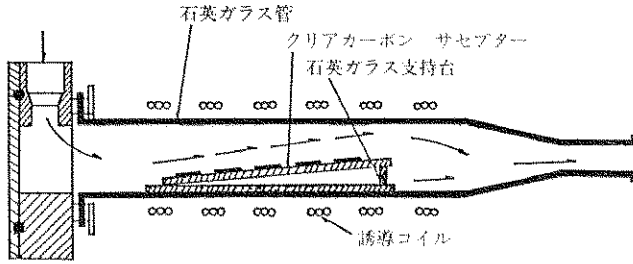
石英ガラス中の B 含有量が非常に問題であるため、この石英ガラスの B 含有量は非常に少なくなっている。

表 6 はこの石英ガラスのつぼの純度で、B が一般の石英ガラスに比べて 0.03 ppm と、非常に少なくなっている。最近さらに、アルカリ (Na, K) 及び Cu を少なくした T-230U という製品が開発されている。

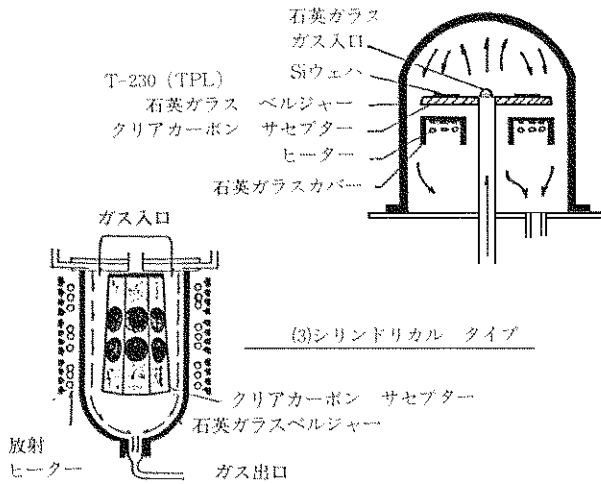
(3) エピタキシャル成長用石英ガラス

図 10 はエピタキシャル気相成長工程で、シリコンウェハーの上にシリコン単結晶を形成する。シリコンウェハーの気相成長の方法には、一般に(1)水平型タイプ、(2)パーティクルタイプ、(3)シリンダリカルタイプがあり、いずれの方法も、石英ガラスのすぐれた特性により、石英ガラスの容器が使用される。

(1)水平型 タイプ



(2)バーチカル タイプ



(3)シリンドリカル タイプ

図 10 気相成長工程

表 6 シリコン単結晶製造用石英ガラスの純度の純度

(単位: PPM)

	Al	Fe	Na	K	Cu	B
T-230	12	1	2	2	0.05	0.03
T-230U	10	0.5	0.1	0.1	0.01	0.03

水平型タイプでは、一般にはⅡ型透明石英ガラスの角型管が使用される。

垂直型タイプでは、一般には不透明石英ガラスのベルジャーが使用され、これには二つの测温用ののぞき窓に透明石英ガラスが取り付けられている。

シリンドリカルタイプでは、この加熱方法が、ランプによる赤外線加熱であるため、OH

基による  $2.7 \mu$  の吸収のないⅠ型透明石英ガラスが使用される。

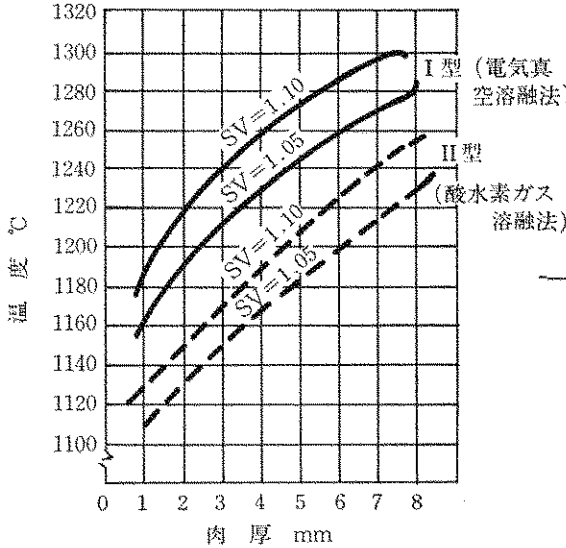
(4) 拡散及び酸化用石英ガラス管

拡散及び酸化は、シリコンウエハーへの不純物の拡散と絶縁膜である酸化膜をつくる工程である。この工程では拡散炉が使用され、炉芯管として用途に応じて種々の石英ガラスが使用される。

一般に高温用にはⅠ型透明石英ガラスが、低温用にはⅡ型透明石英ガラスが使用される。図 11 は、石英ガラス管の高温での変形の程度をあらわしたもので、たとえば外径  $70 \text{ mm}\phi$ 、長さ  $20\sim 30 \text{ mm}$  の管を 200 時間加熱し、楕円形に変形した短径 A に対する直径 B の比を Sagging Value (SV) とし、熱の安定性を表示している。

$$\text{SAGGING VALUE} = \frac{B}{A}$$

試料……外径：70mmφ  
 長さ：20～30mm  
 熱処理時間……200hrs.



温度と肉厚との関係

肉厚mm	1	2	3	4	5
I型	1190	1220	1240	1255	1270
II型	1130	1150	1170	1190	1205

70mmφ SV=1.10 単位：℃

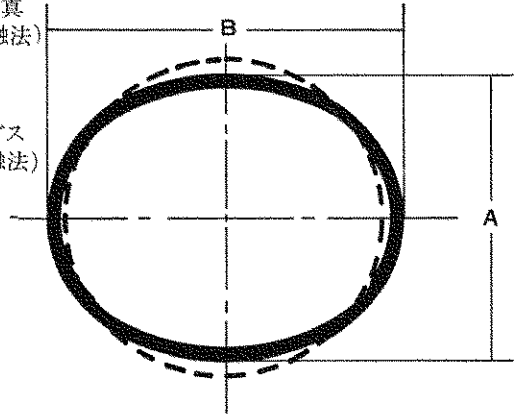


図 11 Sagging Valve

たとえば、SV1.10 の場合、1,220℃で I型は 2mm の厚さであるが、II型では 6mm の厚さに相当する。また、表では、SV 値 1.10の場合 I型とII型では 60～70℃ の差がある。I型の透明石英ガラスの使用限界温度として 1,200℃、II型の透明石英ガラスの使用限界温度として 1,150℃を目安にしているが、これも外径、肉厚によって異なる。

石英ガラスの純度については、石英ガラスを高温で使用すると、Na イオンや Cu は石英ガラス中を動きやすくなり、拡散しやすくなる。このことにより、石英ガラス管の周りの均熱管や石英ガラス自身から Na イオンや Cu が石英ガラス中を拡散し、抜け出し、シリコンウェハーに悪影響を及ぼす。特に最近の半導体の集積度の向上に伴い、アルカリ (Na, K) が問題となり、開発されたのがII型低アルカリ石英ガラスで、表 2 に示す様に Na, K, Cu, B が非常に少なくなっている。

石英ガラスの加工に関しては、ウェハの大型

化に伴い炉芯管も大型化し、これに伴い炉芯管内のガスの流れを均一にするために、形状が複雑化し、高度化している (図 12)。

表 7 は半導体用の拡散炉のプロセス管で、電気溶融法で透明石英ガラス用の原料を使用して製造され、外表面層には未溶融の薄い層があり、また、肉厚が約 8mm と、肉厚の製品である。したがって、均熱性がよく、高温で均熱管なしで使用することができる。

#### (5) ホルダーと洗浄容器

拡散及び酸化処理の際、シリコンウェハーを保持する治具として各種の石英ガラス製ホルダーが、洗浄容器として石英ガラス製容器が使用されているが、これらはフッ硝酸で洗浄することにより容易にクリーニングされ、これからの汚染の心配はない。このため半導体の各工程では種々の石英ガラス製の治具、用具等が使用されている (図 13)。

#### (6) パターン形成

パターン形成では、これのフォトマスク用基

表 7 透明石英ガラスプロセス管類 (T-5030)

標準品の寸法 単位: mm

No.	内径D mm	肉厚 t mm	長さ L mm
1	100 ± 4	8 ± 2	2000 ± 10
2	110 ± 4	8 ± 2	2000 ± 10
3	120 ± 4	8 ± 2	2000 ± 10
4	130 ± 4	8 ± 2	2000 ± 10
5	140 ± 4	8 ± 2	2000 ± 10
6	150 ± 4	8 ± 2	2000 ± 10
7	160 ± 5	8 ± 2	2000 ± 10
8	170 ± 5	8 ± 2	2000 ± 10
9	180 ± 5	8 ± 2	2000 ± 10
10	190 ± 5	8 ± 2	2000 ± 10
11	200 ± 5	8 ± 2	2000 ± 10

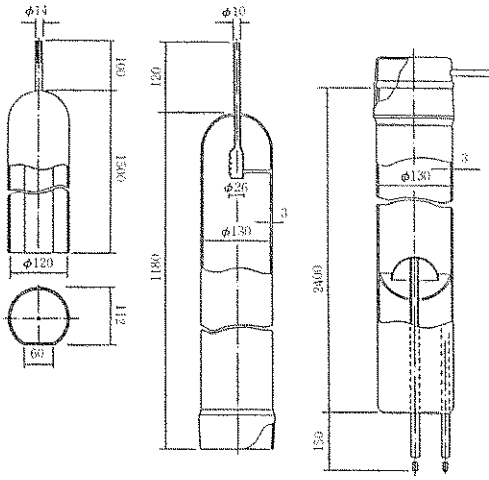
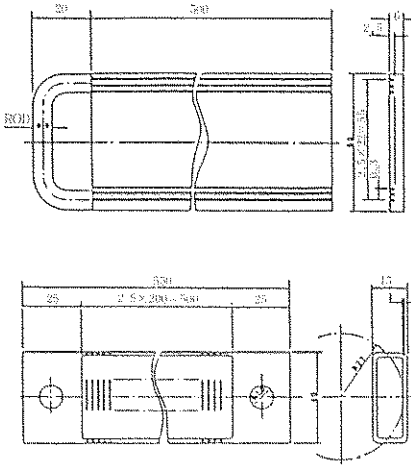
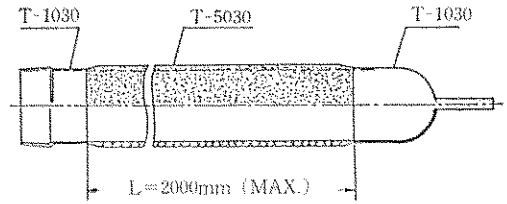
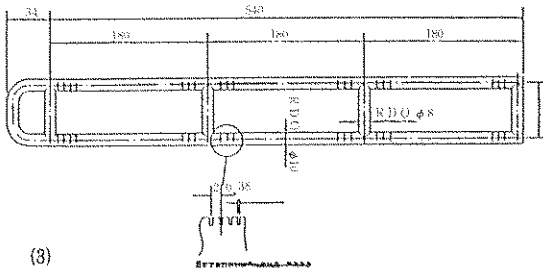


図 12 拡散炉用石英ガラス炉芯管



(1)

(2)



(3)

図 13 シリコンウエハー処理用石英ガラスホルダー



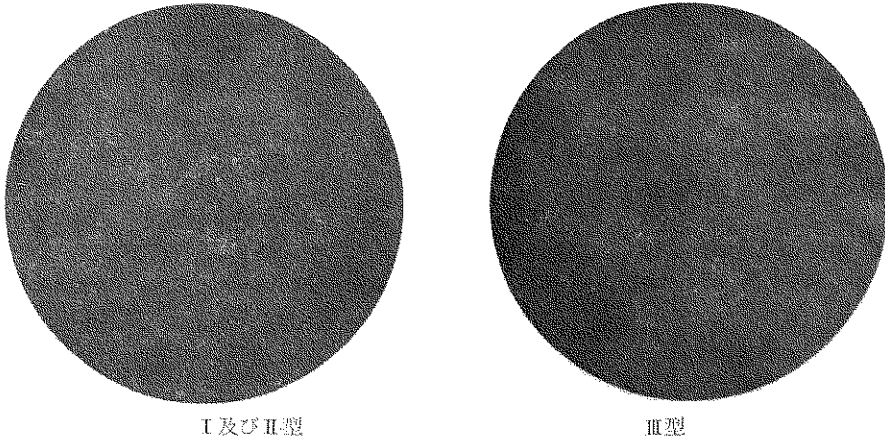


図 14 石英ガラスのシャドー法写真

板に合成石英ガラスが、これの露光用ランプである超高圧水銀ランプの材料にオゾンフリー石英ガラスが使用されている。ICにおける集積度は年々向上し、最近では量産規模で1Mbの生産が行われている。これに伴い、超LSIなどではパターン寸法が微細化し、フォトマスクの基板にⅢ型合成石英ガラス使用される。

図14はピンホールによるシャドー法写真で、Ⅰ及びⅡ型は、水晶粉の痕跡による粒状構造を示すが、Ⅲ型合成石英ガラスは粒状構造もなく、均一性に非常にすぐれている。この粒状構造は高温溶融あるいは再溶融することにより除去することが可能である。

図15はⅢ型合成石英ガラスの透過率で、紫外部透過率が非常に良好である。合成石英ガラスの欠点としては、クロムとの蒸着が悪いこと、また、静電気を帯びやすく、半導体工程でのほこり等付着しやすい欠点がある。

フォトリソグラフィ用の光源として、超高圧水銀ランプが使用されているが、この材料にオゾンフリーという特殊な石英ガラスが使用されている。オゾンフリー製品は $TiO_2$ を含有し、紫外部の $0.22\mu$ 以下の光を完全に吸収する(図16)。空気中の酸素は $0.2\mu$ 以下の紫外線によりオゾンになることから、一般の石英ガラスでランプを作製すると、 $0.2\mu$ 以下の光も透過し、空気中の酸素をオゾンにする。オゾンフリー製品は、 $0.22\mu$ 以下の光を吸収し、オゾン

が発生するという事はない。室内でオゾンが発生すると、人体に害があるということから、フォトリソグラフィ用の超高圧水銀ランプにはⅡ型オゾンフリー透明石英ガラスが使用されている。

#### (7) 半導体封止用石英ガラス

IC封止の樹脂封止のフィルター材として石英ガラス粉が使用されている。問題点としては、今後1Mb, 4Mbへ進展するにつれて、封止材料のU, Thの崩壊にともなって発生する $\alpha$ 線によりメモリ素子が誤動作をするため、U, Thの低いフィルター材が要求されている。表8は、当社の低 $\alpha$ 線高純度シリカフィルター材の純度で、U, Thが1ppb以下、最高グレードで0.3ppb以下となっている。さらに今後、0.1ppb以下が必要になってくると思われる。

### 5. 今後の課題

① ICの高集積度化とともに、石英ガラスの高純度及び高粘性が要求される。

② ウェハの大口徑化に伴い、石英ガラス製品も大型化している。

③ 半導体工程の自動化に伴い、石英ガラスの寸法精度が厳しくなっている。

以上のことから、半導体工業の進歩とともに石英ガラスにもハイテクノロジーが必要とされる。

表 8 低α線高純度シリカフィラーの純度

グレード	元素	SiO <sub>2</sub>	Al	Fe	Na	K	Ca	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	U	Th	α線量 (c/cm <sup>2</sup> ・Hr)
	単位	(%)	(ppm)							(ppb)			
SS		99.99↑	<30	<10	<3	<2	<3	<1	<1	<1	<1	<1	<0.01
US		99.99↑	<20	<5	<3	<2	<3	<1	<1	<1	<0.5	<0.5	<0.006
USS		99.99↑	<10	<5	<1	<2	<3	<1	<1	<1	<0.3	<0.3	<0.002

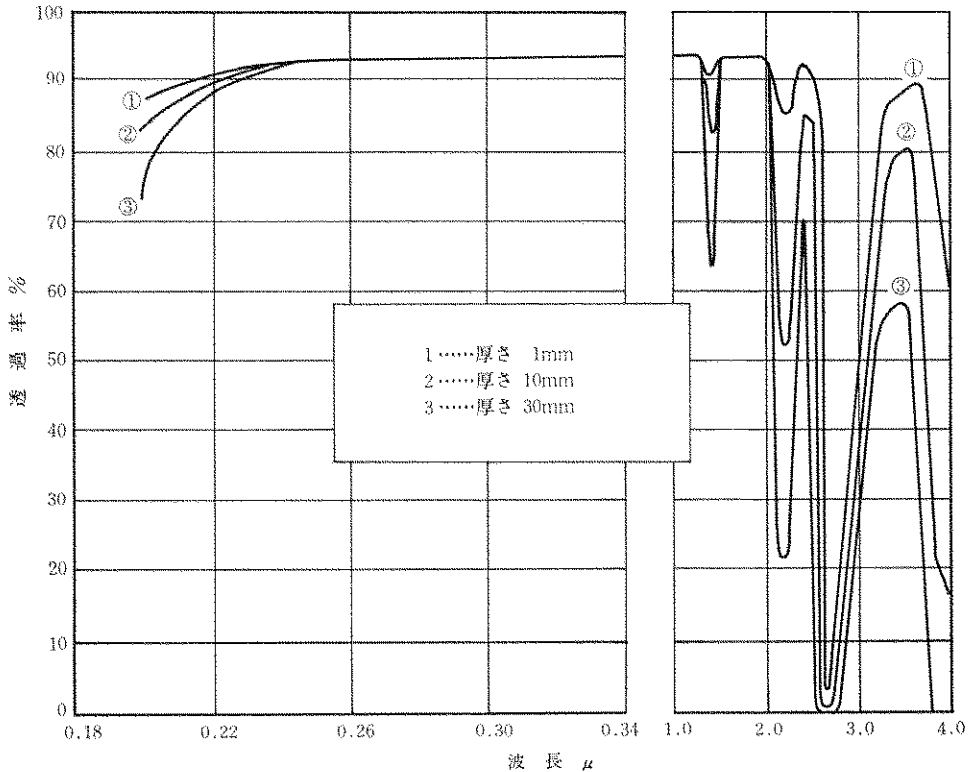


図 15 III型合成石英ガラスの透過率

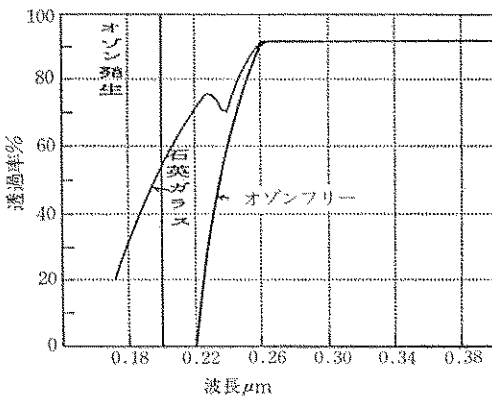


図 16 オゾンフリー製品の紫外透過率

質問 一番最後にありました石英ガラスフィルターですが、これはもうすでに実用化されているのでしょうか。

崎久保 一応ここに出ている製品に関しては、3種類とも実用化されております。

司会 先ほど合成石英のIII型に透過率カーブが3本出ておったように記憶しておりますけれども、あれは、やはり合成石英の中にも紫外線の透過率が違うのが何種類かあるということでしょうか。

崎久保 カatalog的に書いてありますので、肉厚による差なんですけれども、実際はほとんど

ど変わりありません。

**質問** 石英ガラスで周りに微細な石英の結晶がついているということですが、それは実際に使用するとき割れたりというようなことは起こらないのでしょうか。

**崎久保** それが原因か、よくわかりませんが、いわゆる大型のベルジャーになりますと、やはり肉が厚いことにより、割れる問題はよくありますけれども、実際、これが原因しているというのはわかりません。実際は、光学用ガラス溶融用ルツボの場合に、割れの問題があります。

(昭和61年3月11日講演)

#### 〔文 献〕

- 1) G. Hetherington and K. Tack, Phys. Chem. Glasses, 3, 129 (1962); 6, 6 (1965)
- 2) 林暎, セラミックス20 (1985), No. 4 p. 274~279

#### ●〔著者紹介〕



崎久保邦彦

(さきくほくにひこ)

昭和41年名古屋工業大学卒、  
昭和43年同大学院修士課程修了、同年東芝セラミックス(株)入社、石英ガラスの研究及び製造技術に従事してきた。現在化学事業部技術部主査

事してきた。現在化学事業部技術部主査