

高性能窒化膜プロセス向けキセノン循環型供給装置の開発

Development of Xenon Recycling and Supply System
for High Quality Nitride Film Processing

佐藤 貴之*	山脇 正也*	長谷川英晴**	石原 良夫***
SATOU Takayuki	YAMAWAKI Masaya	HASEGAWA Hideharu	ISHIHARA Yoshio,
大見 忠弘****	白井 泰雪****	寺本 章伸****	平山 昌樹****
OHMI Tadahiro	SHIRAI Yasuyuki	TERAMOTO Akinobu	HIRAYAMA Masaki

次世代超 LSI において必要とされる高品質ゲート絶縁膜形成プロセスにキセノン (Xe) を用いたマイクロ波励起高密度プラズマが有効である。このプロセスを産業界で用いるためにはプロセスで用いられた Xe をその場で回収再利用する技術の開発が必須である。Xe 循環型供給装置は窒化膜形成プロセスから排出されたアルゴン (Ar), 窒素 (N₂), アンモニア (NH₃), 酸素 (O₂), 窒素酸化物 (NO_x), 水素 (H₂) を含む排ガスを回収し、不純物成分を除去した後、Xe と Ar の混合ガス (混合比 7:3) を窒化膜製造装置に供給する。本装置は前処理ユニット, Xe 回収ユニット, Xe 濃縮ユニットから構成されており、各ユニットで各不純物成分の除去を行う。本装置の性能評価の結果、次のことが確認された。(1) 前処理ユニットの NH₃, O₂, NO_x, 水分 (H₂O) 除去性能は、供給ガス仕様を満たすことができる。(2) 本装置は供給ガス中の Xe 濃度を 70 ± 2% で供給することができる。(3) 99.9% 以上の高回収率である。(4) Xe 回収ユニットおよび Xe 濃縮ユニットの N₂, H₂ の分離性能は、供給ガス仕様を満たすことができる。

For the high quality gate dielectrics formation process in advanced ULSI, the microwave-excited plasma using xenon (Xe) is effective. In order to apply Xe plasma processing to semiconductor industry, Xe recycle technology which can recycle Xe on site is essentially important. Xe recovery and supply system treats exhaust gas including argon (Ar), nitrogen (N₂), ammonia (NH₃), oxygen (O₂), nitrogenous oxide (NO_x) and hydrogen (H₂) from by a nitride film formation processing, and supplies mixture gas (mixture ratio 7:3) of Xe and Ar to Xe plasma equipment after impurity removal. This system consists of pretreatment unit, Xe recovery unit and Xe condensing unit, and removes each impurities ingredient at each units. By evaluating of this system, the items showed below were confirmed. (1) The removal performance of NH₃, O₂, NO_x and moisture (H₂O) of pretreatment unit in this system can satisfy the specifications of supply gas. (2) This system can supply gas in which Xe concentration is at 70 ± 2%. (3) This system obtains the high recovery ratio of over 99.9%. (4) The separation performance of N₂ and H₂ of Xe recovery unit and Xe condensing unit in this system can satisfy the specifications of supply gas.

1. はじめに

ULSI の高性能化や多機能化を背景に、急速なデバイスの微細化と低電圧化が進んでいる。特にゲート絶

* 電子機材事業本部マーケティング統括部開発部
** 開発・エンジニアリング本部つくば研究所
*** 電子機材事業本部マーケティング統括部マーケティング部
**** 東北大学未来科学技術共同研究センター

縁膜の高品質化はトランジスタの性能を決定する重要な技術的要素である。

今般、この製造プロセスにマイクロ波励起高密度プラズマ技術を用い、また、雰囲気ガスに Xe を用いることにより高品質窒化 (Si₃N₄) 膜が形成されることが確認された¹⁾。Fig. 1 は酸化 (SiO₂) 膜と Si₃N₄ 膜の TDDB (Time Dependant Dielectric Breakdown: 経時

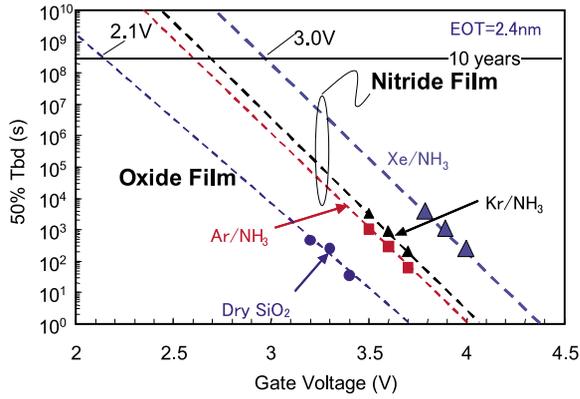


Fig. 1 Comparison of TDDB life time for various dielectric films.¹⁾

絶縁破壊) 測定による膜寿命を比較したものである。Xe/NH₃雰囲気下で成膜した Si₃N₄膜は、従来法で形成した Dry-SiO₂膜に比べ約30000倍、また、Ar/NH₃で成膜された Si₃N₄膜と比べても100倍以上の長寿命化が期待できることがわかった。

このプロセスではプラズマによるダメージを抑えるために、電子温度を低くすることを特徴とする。任意の条件において、従来使われている Ar の衝突断面積に比べるとクリプトン (Kr) または Xe のそれは Ar の2または4倍であり、Ar の電子温度 (1.0eV) に対し、Kr および Xe の電子温度はそれぞれ0.7eV および0.5eV である。

このように、プラズマの形成に Xe を用い、かつ、マイクロ波励起高密度プラズマで形成した Si₃N₄膜は、従来法で形成した SiO₂膜と比較して、信頼性、高速動作において優位性があり、産業界で用いられるのは必須である。一方、Xe は工業用の N₂, O₂, Ar と同様に、深冷分離法によって製造されるが²⁾、大気中の存在比が0.09 ppm と極めて少ない。効率的な Xe の生産のためには、大型の空気液化分離装置が必要であり、現状の大型空気液化分離装置の稼働を考慮すると、製造コストや安定供給の面で課題がある。したがって、Xe を半導体製造産業で使用するためには、効率的な回収再利用技術の確立が必要不可欠である。

2. キセノン循環型供給装置

2.1 装置仕様

Xe 循環型供給装置は、Si₃N₄膜または酸化窒素膜の製造プロセスで用いられた排ガス中の Xe を高収率で回収・精製し、再び半導体製造装置に供給することを目的とした装置である。Xe 循環型供給装置を用いた Xe 回収、および供給フローを Fig. 2 に示す。

本装置は排ガスの主成分である Xe と Ar の混合ガスを最大流量3500 cm³/min で回収し、Xe 濃度を70

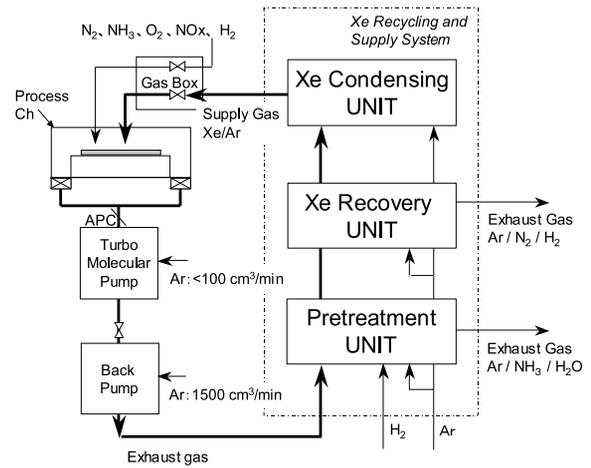


Fig. 2 Schematic diagram of Xe recycling and supply system combined with Xe plasma equipment.

±2% で制御しながら、最大2000 cm³/min の流量で供給することが可能である。また、本装置から供給可能な Xe 量と回収工程などで損失する Xe 量の比率を回収率として表した場合、Xe の回収率は99.5% 以上を達成する。さらに、回収ガス中に含まれる N₂ や NH₃ などの不純物を処理できる最大濃度は、N₂ : 7%, NH₃ : 4%, O₂ : 2%, NO_x (亜酸化窒素と一酸化窒素の混合) : 4%, H₂ : 4% である。Table 1 は本装置出入ガスの設計仕様を示す。

Table 1 Specification of inlet and outlet gas.

	Inlet gas	Outlet gas
Flow rate	< 3500cm ³ /min	< 2000cm ³ /min
Pressure	0.0MPaG	0.3MPaG
	Xe:Ar	BASE
		70%:30%
Conc.	N ₂	< 7%
		< 1000ppm
	NH ₃	< 4%
		< 1ppm
	O ₂	< 2%
		< 1ppm
	NO _x	< 4%
	< 1ppm	
	H ₂	< 4%
		< 1ppm
	H ₂ O	—
		< 1ppm

なお、入口ガスの不純物成分のうち、NH₃, O₂, NO_x は前処理ユニットで除去され、Ar, N₂, H₂ は Xe 回収ユニットおよび Xe 濃縮ユニット (以下、Xe 回収 / 濃縮ユニット) で除去される。

2.2 装置構成

本装置は前処理ユニット、Xe 回収ユニット、Xe 濃縮ユニットから構成されている。本装置の最大の特徴は Xe 回収 / 濃縮ユニットに PSA (Pressure Swing Adsorption) を二段直列に配置していることにある。この方式によって除去が困難な H₂ の分離を可能にするとともに、Xe 回収 / 濃縮ユニットの前段にある前処理ユニットから排出される H₂ を最大4% まで許容

できるようになった。Fig. 3に前処理ユニットにおける不純物除去の概念図を示す。

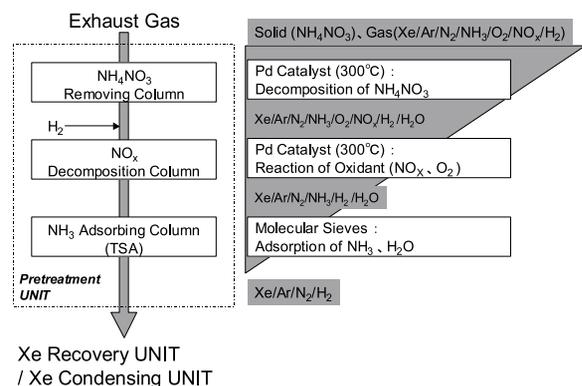


Fig. 3 Concept of pretreatment unit for NH₃/Xe plasma processing.

前処理ユニットは不純物成分の種類や副生成物の防止に対応するために3種の筒から構成されている。1段目に設置している硝酸生成防止筒では、硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) の発生を阻止し、次のNO_x除去筒ではPd触媒とH₂の添加によりNO_xの除去を行うとともに、O₂も除去している。さらに、後段のNH₃除去筒では、NO_x除去筒で生成したH₂O、およびNH₃をTSA (Thermal Swing Adsorption) を用いた常温吸着と加熱再生を用いて除去している。

前処理ユニットによってO₂、NO_xなどの不純物が処理され、Xe回収ユニットに導入されるガスは4成分、すなわちXe、Ar、N₂、H₂となる。Xe回収/濃縮ユニットでは、不純物成分であるN₂、H₂が除去され、XeとArの混合ガスが精製される。

Fig. 4はXe回収/濃縮ユニットにおける不純物分離の概念を示す。Xe回収/濃縮ユニットはSR (Stripping Reflex: 難吸着成分還流) 方式のPSAをそれぞれ有しており、Xe回収ユニットで吸着させたXeガスはXe濃縮ユニットに導入される。この際、微量H₂を含んだガスをXe回収ユニットで自己循環させ、H₂を含まないガスのみをXe濃縮ユニットに導入させる。これにより効果的なH₂分離を可能としている。

Xe回収ユニットに導入されたガスはコンプレッサによって昇圧され、吸着剤Iを充てんした吸着筒に導入される。Xe回収ユニットのPSAでは、難吸着成分であるAr、N₂、H₂を濃縮排気し、易吸着成分であるXeを吸着回収している。吸着剤Iにおける各成分の吸着のしやすさはXe > Ar ≒ N₂ ≫ H₂の順である。

Xe濃縮ユニットにはXe回収ユニットの吸着筒の再生側からガスが導入される。このガスは再び昇圧され、吸着剤IIを充てんした吸着筒に導入される。ここでは難吸着成分のXeを70%まで濃縮し、Xe/Ar

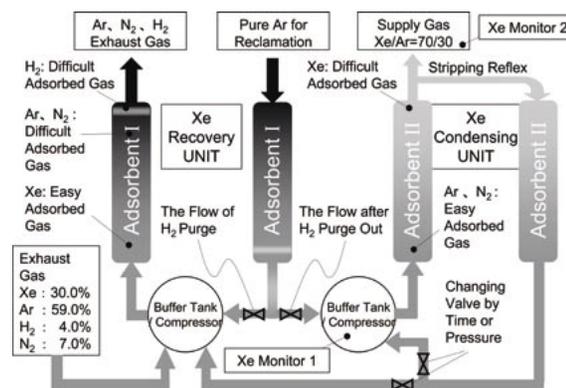


Fig. 4 Concept of Xe recovery and separation system.

混合ガス (Xe : Ar = 7 : 3) にして供給している。また、易吸着成分であるN₂および余分なArは吸着してXe回収ユニットに戻して排気される。吸着剤IIでの各成分の吸着のしやすさはN₂ > Ar > Xeの順である。

濃縮されたXe/Arガス中のXe濃度が70 ± 2%であることをXe濃度モニター2 (Xe Monitor 2) で測定している。PSAに導入する前のXe濃度もXe濃度モニター1 (Xe Monitor 1) で測定し、一定濃度以下になった場合はXe添加を行う。なお、Xe濃度モニターには2成分ガス混合比モニター³⁾を用いている。

3. 前処理ユニットの性能評価

3.1 実験

前処理ユニット入口からTable 2に示す各種ガスを個別に添加した総流量3500 cm³/minの試験ガスを順次導入して、出口ガスの添加ガス濃度を測定した。

Table 2 Inlet gases for evaluation of pretreatment unit.

Inlet gas (base gas : N ₂)	Gas concentration (%)	Coverted flow rate (cm ³ /min)
NH ₃	4	140
O ₂	2	70
NO _x	4	140
H ₂	4	70

O₂およびNO_x除去のためにPd触媒と反応させるH₂は、NO_x除去筒手前より添加した。H₂の添加量は酸素1モルに対し、水素2モルを反応させH₂Oとすることを基本とし、安全率1.5倍相当とした。なお、硝酸生成防止筒およびNO_x除去筒にはPd触媒をそれぞれ0.28kg、また、NH₃除去筒には3.6kgのモレキュラーシーブスを充てんした。出口ガスのH₂、O₂、NO_x分析にはガスクロマトグラフ (GC) を用い、ガス流量を10 cm³/minで導入し、測定した。NH₃の分析にはFT-IRを用い、導入したガス流量は1000 cm³/minとした。各成分の測定は3回ずつ行い、

その平均を分析値とした。また、Pd 触媒と H₂ 添加により生成する H₂O については光学式露点計を用い分析した。光学式露点計には流量 1000 cm³/min でガスを導入し、5 回の測定値の平均を分析値とした。

3.2 結果

Fig. 5 は前処理ユニットの不純物除去性能を示す。

前処理ユニットに導入した NH₃ (入口濃度 4%) を出口付近で分析した結果、その出口濃度は分析計の検出限界 (200 ppb) 以下であった。同様に O₂ (入口濃度 2%) および NO_x (入口濃度 4%) の出口濃度も検出限界 (1 ppm) 以下であった。また、H₂ (入口濃度 4%) の出口濃度は 4% となり、予想どおり前処理ユニットでは除去されない結果となった。さらに、O₂ を導入した際に H₂ を流量 210 cm³/min で添加して、出口での H₂O 濃度を測定したところ検出限界 (1 ppm) 以下であった。以上の結果より、排ガス中に存在する不純物濃度は供給ガス仕様を満たせるまで低下できることを確認した。

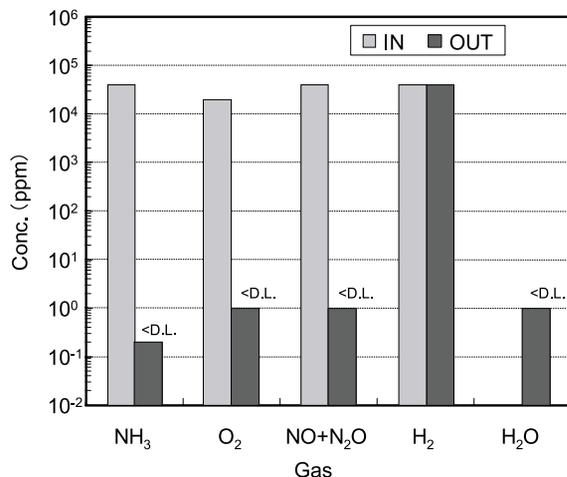


Fig. 5 Performance of pretreatment unit.

4. キセノン回収 / 濃縮ユニットの性能評価

4.1 実験

Xe 循環型供給装置に試験用回収ラインを設置して、Xe 回収 / 濃縮ユニットの性能を評価した。Xe 濃縮ユニットの供給ガス出口と Xe 回収ユニットの排気ガス入口を接続し、この間に Ar, N₂, H₂ を添加できる混合ラインを設置した。各ガスラインにはマスフローコントローラー (MFC) を設置して流量調整を可能とした。これにより混合調整したガスを回収し、以下の評価を行った。なお、各吸着筒には、吸着剤 I および吸着剤 II をそれぞれ 2.5 kg および 5.0 kg 充てんした。

(1) 供給ガス中の Xe 濃度安定性

Xe/Ar 混合ガスを回収し、Xe 濃縮ユニットで濃縮

された供給ガス中の Xe 濃度の安定性を確認した。供給ガス流量は 2000 cm³/min、混合ラインから添加した Ar 流量を 1500 cm³/min とした。供給ガス中の Xe 濃度を Xe 濃度モニター 2 で、また、Xe 濃縮ユニット内を循環しているガス中の Xe 濃度は Xe 濃度モニター 1 で測定した。各 Xe 濃度モニターの測定では流量 500 cm³/min でガスを導入し、13 時間の濃度出力値を 1 秒間隔で収集し、30 分間 (1800 Data) ごとの平均値を算出した。また、13 時間 (46800 Data) の平均値と標準偏差から濃度変動幅を求めた。

(2) Xe 回収率

Xe 回収率は供給した Xe 供給量と排出した Xe 損失量から求められる。排出する Xe は主に Xe 回収ユニットで濃縮された排気ガス中に含まれ、その量はその排気ガスの流量に依存する。その排気ガス流量は回収時に添加されたガス流量に依存している。すなわち、添加されるガス流量が多くなれば、Xe 損失量が増加する。回収率の定義は (1) 式とした。

$$R = 100 \times (1 - L/S) \quad (1)$$

ただし、回収率: R (%)

Xe 損失量: L (L/d)

Xe 供給量: S (L/d)

供給ガス流量は 1000 cm³/min、混合ラインから添加する Ar 流量は 0 ~ 4000 cm³/min とした。Xe 回収ユニットで濃縮した排気ガス中の Xe 濃度を測定し、Xe 損失量を算出した。また、供給流量が 2000 cm³/min 以下であれば、Xe 損失量は供給流量に依存しないと仮定して、供給流量が 500 cm³/min、1000 cm³/min、2000 cm³/min の場合の Xe 回収率を算出した。排気ガス中の Xe 濃度分析には GC を使用した。GC に導入したガス流量は 10 cm³/min とし、3 回の測定値の平均を分析値と定めた。

(3) 4 成分系分離特性

混合ラインから Ar, N₂, H₂ を添加した供給ガスを回収し、その分離除去特性を確認した。供給ガス流量は 2000 cm³/min、混合ラインから添加する Ar 流量は 490 cm³/min、N₂ 流量は 250 cm³/min、H₂ 流量は 300 cm³/min とした。供給ガス条件と添加したガス条件より、回収ガス中の各濃度は Ar: 35.8%, Xe: 46.1%, N₂: 8.2%, H₂: 9.9% となった。添加した N₂ および H₂ に関しては仕様値に対し、それぞれ 1.17 倍および 2.48 倍で導入した。分析は添加から 12 時間後に行った。不純物成分である Ar, N₂, H₂ の分析は GC を用い、Xe 濃度の測定には Xe 濃度モニター 2 を使用した。Xe 濃度モニター 2 による測定では流量 500 cm³/min でガスを導入し、濃度出力値を 1 秒間隔

で収集し、10分間の平均値を分析値とした。GCに導入したガス流量は10cm³/minとし、3回の測定値の平均を分析値と定めた。

4.2 結果

(1) 供給ガス中のXe濃度安定性

Fig. 6はXe濃度の経時変化を示す。

13時間の供給運転において、供給ガスの濃度変動の平均値は70.5%、標準偏差は0.2220であった。分析精度を標準偏差の3倍(=0.666 < 0.7)とすると、Xe濃度モニター2の値は70.5 ± 0.7%で安定しており、供給ガスのXe濃度は、仕様値70 ± 2%を満たしていることがわかる。Xe濃度モニター1の標準偏差が1.810であるのは、循環しているXeガスの濃度が周期的に39.4%から47.4%の範囲で変動しているためであるが、その変動にも関わらず平均値は、ほぼ一定の値で推移している。このことは、Xe濃縮ユニットで濃縮されるXe濃度を安定させるためにはXe濃縮ユニット内部を循環しているXeガス濃度を一定にすれば良いことを示唆している。

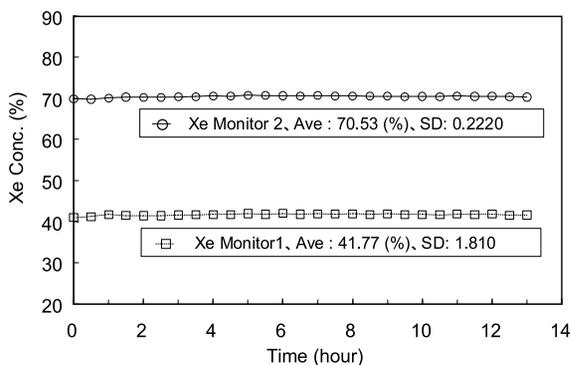


Fig. 6 Time dependence on Xe concentrations at Xe monitor 1 and Xe monitor 2.

(2) Xe回収率

Fig. 7は、添加したAr流量とXe回収率、並びにXe損失量の関係を示す。図の横軸は、添加Ar流量、右縦軸は排気ガス中のXe濃度と排気ガス流量の積から求めたXe損失量、左縦軸は(1)式から求めたXe回収率である。添加Ar流量が1000cm³/min以下の領域では、排気ガス中のXe濃度が測定装置の検出限界(4ppm)以下であるためにXe損失量が約0.02L/dとなるが、1000cm³/min以上の領域では添加Ar流量が増加するに従いXe損失量が増加していることがわかる。これは、添加Ar流量の増加に伴って吸着剤Iを充填した筒から排出される排気ガス流量が増加するためである。一方、Xe回収率は添加Ar流量の増加に伴い指数関数的に低下し、その低下率は供給ガス流量が小さい程大きいことがわかった。これは(1)

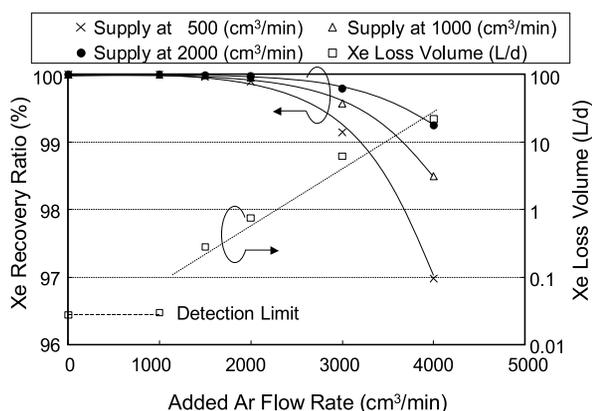


Fig. 7 Relationship between added Ar flow rate and Xe recovery ratio.

式に示したように、Xe損失量が一定でもXe供給量、すなわち供給ガス流量が増加すれば回収率が上昇することから理解できる。

2.1節に示したように、本装置は排ガスを3500cm³/minで回収し、2000cm³/minの流量で供給できることを目標に製作された。Fig. 7に示したように、本装置からの供給ガス流量を2000cm³/min、添加Ar流量を1500cm³/minとした時のXe損失量は、約0.2L/dであり、回収率は99.99%であることが確認できた。

(3) 4成分系分離特性

Table 3はXe回収/濃縮ユニットの分離性能を示す。

Table 3 Performance of Xe recovery unit and Xe condensing unit.

	Inlet gas conc.	Outlet 1 gas conc.	Outlet 2 gas conc.
Xe	46.1%	70.5%	
Ar	35.9%		
N ₂	8.2%	652 ppm	682 ppm
H ₂	9.9%	22 ppm	< 1 ppm

N₂: 8.2%, H₂: 9.9%を12時間導入し続けた時、Xe濃縮ユニットで濃縮されたガス中(Outlet 1)には652ppmのN₂と22ppmのH₂が検出された。このガスをゲッター精製器に通過させる(Outlet 2)とN₂濃度は682ppm、H₂濃度は検出限界(1ppm)以下となり、供給ガス仕様を満足することが確認された。濃縮されたガス中(Outlet 1)のH₂濃度22ppmは、予想より高めであったが、これは導入量が仕様値より多かったためと考えられる。Xe, Arに関して、導入したXe: 46.1%が70.5%に濃縮されていることも確認された。Xe回収/濃縮ユニットにおいて、良好な4成分の分離能力を有しており、供給ガスは仕様を満たせることが確認された。

5. 結論

半導体製造における Si_3N_4 膜または酸化膜製造装置のプロセスで用いられた Xe 含有排ガスを高収率で回収・精製し、再び半導体製造装置に供給することを目的とした Xe 循環型供給装置を開発した。本装置の性能評価として以下の内容が確認された。

- (1) 前処理ユニットの不純物除去性能において、 NH_3 : 4% を導入し、出口で分析すると分析計の検出限界 (200 ppb) 以下であった。同様に O_2 : 2% に対して検出限界 (1 ppm) 以下、 NO_x : 4% に対して検出限界 (1 ppm) 以下に、 H_2O の発生を検出限界 (1 ppm) 以下にすることができ、供給ガスの不純物仕様を満たすことが確認された。
- (2) ガス供給および回収を行い、供給ガス中の Xe 濃度変動を測定した結果、13 時間で $70.5 \pm 0.7\%$ であることが確認された。これにより供給ガス中の Xe 濃度仕様値 $70 \pm 2\%$ を満たしていることが確認された。
- (3) 供給ガス流量 $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、添加 Ar 流量 $1500 \text{ cm}^3/\text{min}$ の条件で回収運転を行った場合の

回収率を算出すると 99.99% であることが確認された。

- (4) 供給ガス流量 $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、添加 Ar 流量 $490 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、添加 N_2 流量 $250 \text{ cm}^3/\text{min}$ (8.2%)、添加 H_2 流量 $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ (9.9%) の条件で 12 時間回収し、Xe, Ar, N_2 , H_2 の 4 成分系分離特性を確認した。その結果、濃縮された Xe/Ar ガス中には N_2 : 652 ppm, H_2 : 22 ppm が検出された。また、このガスをゲッター精製器に通過させることで N_2 : 682 ppm, H_2 : 検出限界 (1 ppm) 以下となり、供給ガス仕様を満足することが確認された。

参考文献

- 1) Shirai, Y. ; Teramoto, A. ; Hirayama, M. ; Ohmi, T. ; Hasegawa, H. ; Ishihara, Y. ; Satoh, T. ; Yamawaki, M. *International Symposium on Semiconductor Manufacturing 2004 Conference Proceedings*. 432-435 (2004).
- 2) 大見忠弘, 石原良夫, 長谷川英晴. 日本酸素技報. (21), 2-7 (2002).
- 3) 佐藤哲也, 吳尚謙, 君島哲也. 日本酸素技報. (22), 30-31 (2003).