半導体産業における Perfluorocompounds (PFCs) 等排出削減取組みについて

松 下 圭 成*

(受理2002年11月28日, 掲載決定2003年4月5日)

Status of the PFC Emission Reduction Activities in Semiconductor Industry

Yoshinari MATSUSHITA

Environmental Promotion Group Corporate Manufacturing & Development Division Semiconductor Company
Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Kotari-yakemachi1, Nagaokakyo City, 617-8520 Kyoto

(Received November 28, 2002, Accepted April 5, 2003)

1. ま え が き

PFC (Perfluorocarbon) は炭素にフッ素が結合した一連の化合物のことで半導体製造工程におけるドライエッチングのエッチングガスやプラズマ CVD 装置のクリーニングガスとして用いられているが、地球温暖化係数 (GWP: Global Warming Potential) が二酸化炭素の10000倍程度と大きく、また、大気寿命も長いことから、大気中に放出されると温暖化効果が大きいことは明らかである。

1990年代以降、このような地球温暖化の問題点に対応する取組みは1992年のリオ・デ・ジャネイロ地球サミットから始まり1997年京都会議 (COP3)、本年のヨハネスブルグ地球サミットと受継がれている。特筆すべきは97年の京都会議で基準年の相違はあるものの二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、HFC、PFC、SF₆が規制対象物質に指定され、温暖化効果の総和 (バスケット方式) での削減を目指す内容が議定書に盛り込まれたことである。

それ以降わが国における取組みに拍車がかかり、産業界の動きとして1998年4月日本電子機械工業会 (以下EIAJと記す) はこの排出抑制対策に係り行政による規制を受けない自主行動計画 (新ライン70%以上、旧ライ

ン10%以上の単位ウエハ当たりの排出量削減を95年に比較して2010年までに実施) を半導体産業も含めた電子産業界の PFC 等の排出抑制に関する指針として、策定し公表した。この自主行動計画策定後、EIAJ に加盟する半導体デバイス各社は、この計画に基づき活動を開始、98年9月には電子デバイス企業27社が参加、新たに「電子デバイス地球温暖化対策特別委員会」(CPGW) を発足させた。その下部組織にデバイス企業10社 (99年10月より11社) の選任されたメンバーから構成される排ガス処理、ドライエッチング、CVD の3つのワーキンググループ (以下WG) が設置された。(99年6月CVDとドライエッチングWGが統合)

さらに、PFC 等排出抑制対策は半導体産業単独では解決が困難な問題であるため、半導体製造装置協会、日本化学工業会、特殊ガス工業会とも連携を取りながら対策活動を推進、この協力関係を発展させ3つの国家研究が開始されるに至った¹⁾ (図1)。

このような活動により国内での PFC 等排出削減が推進される中で2000年4月にイタリアで開催された世界半導体会議 (WSC: World Semiconductor Council) において米国半導体工業会 (SIA)、欧州電子部品工業会 (EECA: 半導体はESIA)、韓国半導体産業協会 (KSIA)、EIAJ (現JEITA) の合意のもと新たに総排出量での削減目標が設定された (表1)。

その後地球温暖化防止に対する取組みは推進されているが、最近の地球温暖化に対する海外でのコメント、例

* 松下電器産業株式会社半導体事業本部環境推進 G (〒617-8520 京都府長岡京市神足焼町1番地)

図1 JEITA 地球温暖化対策活動体制

- エレクトロニクスショー 幕張メッセ 1999 -

図2 PFC 排出削減ロードマップ

エレクトロニクスショー 幕張メッセ 1999にて著者が発表した資料からの抜粋

例えば IPCC の第3次報告でも温暖化が予想以上に進行と報告され、一方国内においても環境庁や経産省の温暖化予測が減少から転増加へと修正されてきた。参考のため98年に JEITA (旧 EIAJ) が中心に作成したロードマップ (図2) を掲載するが、環境問題の重要性が現実になる中で更に厳しい方向での上記削減目標の見直しも考慮しておかねばならない。

本文ではこのような背景の中、まず WSC の合意目標を達成するための半導体産業における PFC 排出削減技術の概要と課題を述べる。

2. PFC 等排出削減技術の概要

PFC 等排出削減技術は一般に最適化 (Optimization)、代替ガス (Alternative)、除害 (Abatement) & 回収・リ

表1 PFC削減目標 (WSC 合意)

地域	基準年度	総排出量削減率
米国	1995年	10%
日本	1995年	10%
欧州	1995年	10%
韓国	1997年	10%
台湾*	1998年*	10%

* 1997と1999の平均値

表2 PFCガス一覧表

ガス	地球温暖化係数 (GWP)	寿命 (年)
CO ₂	1*	50~200
CF ₄	6,500*	50,000
C ₂ F ₆	9,200*	10,000
C ₃ F ₈	7,000*	2,600
α-C ₄ F ₈	8,700*	3,200
CHF ₃	11,700*	264
SF ₆	23,900*	3,200
NF ₃	10,800**	700

GWP: 100 年値

出典: * IPCC 1995 ** IPCC 2001

サイクル (Capture & Recycle) に分類される。

これらの技術の中で対策に関する費用とリスクが最も少ないという点から最適化の優先順位が高く、代替ガスおよび除害が続ぎ、回収・再利用の順と考えられている。但し、これらの順位はPFC等排出削減技術の進捗度により適宜見直しが必要である。

2.1 最適化

現在、デバイス製造で使用されるPFCはCF₄、C₂F₆、C₄F₈等およびハイドロフルオロカーボン、SF₆、NF₃であり、数量としてはCF₄とC₂F₆で大半を占める(本文ではこれらのガスを全て含め、PFC等と称す)(表2)。

最適化とは使用可能なPFC類から温暖化係数の比較的小さな既存のガスを選定し、エッチングおよびクリーニング速度が最適になる条件を採用し、排出ガスの地球温暖化への影響を最小にすることであり、既存の装置を大幅に改造すること無しに実施できる点であり、最も優先度が高い。

2.2 代替ガス

温暖化係数の小さい新規代替ガス(GWP約1000以下)の採用またはそれらのガスを使用し、反応効率のより高

いプロセスに替えることも、さらにはPFC等を使用しない新たなプロセスも考えられ、将来大きな可能性がある。これらを踏まえ、CVD代替ガスの開発を半導体デバイス、装置および化学メーカー等が協力し、RITE(地球環境産業技術研究機構)による国家研究プロジェクトが98年10月スタート、現在、筑波および戸塚に分室が開設され、新たな代替クリーニングガスの合成や高効率プラズマの研究が推進されている。また、ドライエッチングガスの代替化およびPFCを使用しない新プロセスのフィジビリティスタディーが98年に実施され、99年9月よりASET(技術研究組合超先端電子技術開発機構)の国家研究が進められてきた。

2.3 除害

排出ガスを燃焼除害するなどして最も古くから取り組まれてきた技術であるが、今までは主としてシラン等の可燃性ガスの処理を中心に使用されてきたため、PFC等を分解除害するにはさらに高い温度が要求されるなどの課題がある。しかしながら、技術開発が進み、装置により差はあるが、理想的な前提条件を付けると90%以上の除害能力が得られたとの報告もある²⁾。

但し、CVDおよびドライエッチング装置の除害を同じ方式で統一することは困難であることも分かり、除害装置単独ではなく、CVDやドライエッチングなどの上流側装置との組み合わせでの検討が必要である。

2.4 回収・再利用

一度製造されたPFCの除害に対してエネルギーを費やして壊すことは環境面から優れた方式ではないと言う観点から回収・再利用検討も重要である。

未反応のまま装置から排出されている約70%のPFC等を回収し、他の用途も含めて再利用することで、その点では除害より上位の方策として考えられ、98年12月に半導体デバイス、ガスメーカー、Selete(㈱半導体先端テクノロジーズ)およびRITEが協力して、国家プロジェクトがスタート、筑波、渋川および戸塚に分室が開設され、回収・再利用の研究開発も終了し、現在装置メーカー各社の競争領域にある。

上記4つの技術は研究開発段階から実用化に一歩足を踏み込んだ段階であり、前述したように優先順位は絶対的なものではなく、時代と共に変遷していくものであろう。半導体の微細化・高集積化に伴い新たなプロセスが導入されることは必至であり、それにより装置および技術、それが使用される工場そのものが変わっていくことも否定できない。この結果として一つのアプローチで全てを解決できるものではなく、工場およびラインの状況に合ったアプローチ(例えば、旧ラインは除害装置の設置スペースが確保できず最適化もしくは代替ガス採用、

一方、新ラインは除害設備の設置で対応等)が必要であり、現時点では一つに絞るのではなく、シナジー効果も含めて各アプローチに対する技術開発が必要であろう。

3. 最近の技術動向

今までの PFC 等排出削減技術³⁾も含めて現状の最新動向を述べる。

3.1 最適化 (Optimization)

CVD においては C_2F_6 の流量最適化および C_3F_8 の導入により、装置による差はあるものの使用量半減から 1/3 程度の削減が提案されており、最近では最適化された値で C_3F_8 の排出量低減及びコスト低減でも優位性も証明されており、除害装置の設置が困難な場合、採用されつつある。特に USA では最適化の延長線として C_4F_8 への移行も評価されており今後の動向を含め、ウォッチングが必要であろう。その他、新規技術として NF_3/Ar のリモートプラズマ方式等、また、ドライエッチングの場合は各種除害による PFC 等排出削減の提案され、新ラインでの対策として有効に活用されている。

3.2 代替化 (Alternative)

1) CVD 代替ガス開発の推移

97年から98年にかけて、機械システム振興協会の委託を受け EIAJ で「半導体製造等に使用するクリーニングガスの代替ガスシステムの研究に関するフィージビリティスタディ」が実施された⁴⁾。

その後、この成果は98年10月に発足した前述の RITE による半導体 CVD チャンバークリーニング国家プロジェクトに引き継がれた。(上記フィージビリティスタディは第6回国際環境安全会議99年6月発表済、RITECVD 活動成果に関しては別途発表済み報告書参照)

また、現在 RITE 半導体 CVD 洗浄プロジェクトから新規代替ガス等 (COF_2 , F_2 , CF_3OF 等) 提案され、実用化に向けて検討されつつある。

2) 代替ガスの現状と課題

現在使用されている PFC 等と比較して分解効率の高いガスに置換える方法である。エッチング、CVD のクリーニングに使用されるガスは反応対象物である SiO_2 , SiN と反応し、揮発性のあるものが求められる。いずれにせよフッ素 (F) を含むガスが必要であるが、現状 CVD では分解効率が30%程度と推定され、残り70%を放出していることになる。(ドライエッチの場合、非常に高い分解効率が得られたという報告例もある⁵⁾)

最近、CVD に有効なガスとして分解効率が高く PFC 等削減効果が大きい C_3F_8 や (リモートプラズマ) $RP-NF_3$ が採用されている。 C_2F_6 を使用中の装置では C_3F_8

への置換えがそう困難ではなく、この2つのガスの性能を比較検討し、除害装置との組み合わせも考慮した上で結論を出せば良い。また、 $RP-NF_3$ に関しては非常に分解効率が高く、エッチレートも速く新規に導入する場合は有効である。しかしながら、 F_2 発生量が多く、今までと同じ後処理で良いのかと云う指摘もあり、また、供給量が多くコストが高い等の問題とも併せてそれらの課題を解決できるような前述国家プロジェクトによる代替ガスの開発も非常に興味深い。

一方、ドライエッチング用途で CHF_3 , CF_4 に替わるガスとして C_5F_8 , C_4F_8 などが一部量産で採用されつつあるが、必ずしもコストが安いとは云えず、それ自体の毒性の有無に係わらず副生成物を含めての何らかの対策が必要である。(代替ガスが分解して発生する高 GWP のガスが全体としての排出量削減効果を減少させているとの報告例もある⁵⁾)

また、ASET から $L-C_4F_8$, C_4F_6 , C_3F_6 等の提案もあり、これについても前述の CVD 代替ガス同様、検証されつつある。但し、エッチングの場合、反応ガス切替えによる性能への悪影響を考慮しなければならず、CVD よりも実用化と云う点では困難と言える。

3.3 除害 (Abatement)

除害方式は一般的には、1)化学吸着、2)触媒分解、3)熱分解、4)プラズマ分解に分類される。

1) 化学吸着

以前から塩素などで実施されている方法で吸着剤に反応され取り込む方法である。吸着能力が高くメンテナンスが容易、排水等の付帯設備が不要というメリットがあるが、ランニングコストが高い、設置面積が大きい等の問題点がある。使用量の少ないガスでの採用は可能であろう。しかしながら、一般的には研究開発用途では使えるが、量産ではコスト的に問題であることは否定できない。

2) 触媒分解

熱分解の温度を触媒により低下させる方法で分解能力が高く、また、ランニングコストが安い等のメリットがあるが、実際には水の使用量が多いとの指摘もある。結果的には、ドライエッチングのみに使用が限定され、触媒を利用することで固形分がたまりやすく、CVD での使用は現在のところ困難である。

さらに、ドライエッチングでの採用においては触媒の寿命確認が不明確な点、また、塩素系・臭素系等特に SF_6 系を使用するプロセスでの検証確認や何らかの改善も実施されており、コスト的な面の問題はあるものの今後に期待される。

3) 燃焼方式

H₂, LPG 等を使用し, PFC 等を熱分解する方法である。CVD シラン用途として広く採用されており, それを PFC 用として一部反応温度を高めるなど工夫されている。PFC は非常に安定なガスのため燃焼分解では分解効率が悪く, ランニングコストが高い等の問題があったが, この点でもかなり改善されつつあるだろう。

また, ヒーター加熱による熱分解方式は CF₄ を分解する温度まで到達させるのは容易とは言い難いが, 温度コントロール可能で NO_x 発生を抑制できる点でも他の燃焼方式よりも優れており, 今後期待される除害方法と考えられる。

4) プラズマ分解

特にドライエッチングにおいて注目されている方式で非常にコンパクトという特徴がある。通常ドライポンプ後段に除害装置を設置するがプラズマ除害ではドライポンプ前段に設置する。排出ガスに O₂, H₂O 等を添加し, 未反応ガスを完全に分解させる方法である。非常にコンパクトであるため既存の装置には設置しやすい, 価格も安い等のメリットがある。しかし, 除害の後段に高濃度の HF が発生するためポンプを傷める可能性も否定できない。

但し, HF 発生抑制用途での添加ガス変更も検討されている。また, 大流量 CF 系ガスの除害効率低下の対応に関してもパワーアップ等で確認済みである。

3.4 回収・再利用

半導体プロセスで使用される PFC ガスで実際に分解されているガスは全使用量のうち約半分程度でほとんどがそのまま生ガスとして放出される。回収・再利用とはこの未使用ガスを精製し, 再度プロセスガスとして利用する方法である。アメリカではセマテックを中心に実験されメンブレン方式で有効と報告されていた。しかしながら設備がプラント規模になりコスト的に成立しないことも一つの大きな要因であり現状のままでは実現が難しいとされていた。

これを解決するために回収・再利用国家プロジェクトでは, 例え最適化や代替化が進んで反応効率が高くなり未反応ガスの排出が減少したとしても, 何らかの技術的・コストメリットが得られる技術として環境面で優れかつ循環型社会への適用をも考慮に入れた開発が進められてきた。

そのプロジェクト終了後に回収濃度・回収率とも向上したシステムが提案されており, 特に CF₄・SF₆ 等の回収・再利用導入の可能性が現実化されつつある。

4. ま と め

特に WSC 削減目標の合意後は, より現実的な解決策として除害システムの導入が図られつつある。

ドライエッチングの場合, 触媒や化学吸着を基本とした除害効率が非常に高いものは量産工場での使用に, また, 除害効率は同じく高いが, プラズマ除害のように既存装置に組み込んで使用するものは, 装置メーカーでのテストデータが殆ど無い点や前述した腐食対策等の課題があり, 若干様子を見ている感じが強い。

一方 CVD の場合, 装置メーカーが今後のクリーニングガスの主力と考えている NF₃ では NO_x 対策に配慮は要ものの, 若干の改造・改良は伴うが水スクラパー付燃焼・熱分解方式が有利であることは事実である。しかしながら, 現在我々が使用しているガスは C₂F₆ が多く, もし, 厳しいことを言えば燃焼方式で 2 次生成物の CF₄ を分解する場合, 1400℃ 近い高温が必要になり, サーマル NO_x 対策にも配慮しなければならない。現在公表されているプラズマプロセス, ガスおよび除害に関しての PFC 排出削減技術一覧⁶⁾を見直し, 表 3 に示したのでご参照頂きたい。

まず, 生産ラインと云う点からは使用装置は同じでも各社各様の考え方でライン及び工場を建設しているため, これらの削減技術を基に有効であると考えられる方式を各半導体デバイスメーカーが選択し, 各々の工場に適合させ, PFC 等排出削減に取り組まねばならない。言い換えれば, PFC 等のユーザーである半導体デバイスメーカーと装置メーカーおよび除害システム供給メーカーがガスの供給から大気中への放出までをトータルで考え, 一連のシステム最適化を行い, 最終的には環境的

表 3 PFC 削減技術一覧

Process	Plasma	Gas	Abatement	capture & recycle
PECVD	Conventional	CF ₄ C ₂ F ₆	Thermal Burn out	?
	High Density Remote Others	C ₃ F ₈ NF ₃ COF ₂ , C ₄ F ₈ Alternative	Catalytic? Plasma? Others	
D/E	Conventional	CF ₄ CHF ₃	Thermal Burn out	?
	High Density Others	C ₄ F ₈ C ₅ F ₈ C ₄ F ₆ SF ₆ Alternative (new chemistry)	Catalytic Plasma Others	
				Possible?

図3 PFC等6ガスの排出量 (Tier2c実績値)

な側面から更に厳しい規制が要求されることを念頭に置き、ゼロエミッションを目標にコスト面、エネルギー面で有利なシステムを、LCA的な考え方も考慮に入れて検討することが必要であろう。

ここで実際国内のPFC排出量はどうなっているのか、参考として2000年度のPFC等排ガス(NF₃含まず、但し排出量には殆ど影響は与えない)の排出量を示すが(図3)、好景気のため削減努力が絶対量増加をカバーできない結果となっている。(尚、図3のTier2cの実績値とは半導体製造プロセスで使用されるPFCガスの購入量に反応効率及び除害効率等を乗じて得られた値から排出量を求める方法である)

一方、2001年度の半導体業界は今まで例を見ない不景気に陥り、生産量はかなり落ち込んだにもかかわらず、微細化対応による工程の増加などのため生産量減少ほどPFC排出量が削減されていないのも事実である。つまり、微細化すれば配線工程が増え、PFC排出量も増加する事は明らかであり、景気に左右されず排出量は増加する可能性があり、今後の課題であろう。

次に、PFCガスの排出量測定も大きな課題であり、JEITA中心にPFCガス測定のガイドラインを作成、各種関係団体及び機関に配布する予定であり、今後デファクトスタンダードとしてグローバル化されることを要望したい。

尚、本投稿を執筆される方々は半導体デバイスメーカーと一緒に特に国内におけるPFC排出削減に関して積極的に取り組んでおられる専門家であり、最新の技術及び情報が述べられていることは確かである。最初に国家研究機関等からの代替ガスや最適化提案、装置メーカーからエッチングにおける対策、計測器メーカーから

排出量の評価技術説明、最後に除害装置製造メーカーから大気中に排出されるPFC等ガスの除害と非常にパラエティに富んでおり、是非ともご参照と共に取組みにあたっては有効活用頂きたい。

最後に人類が文化的な生活を営みながら持続可能社会を構築するためには、これら地球環境に影響するPFC等の温室効果ガスの大気中への蓄積を避けることが肝要であることを充分認識した上で半導体デバイス各社ともPFC等排出削減に積極的に取り組む所存であり、製造設備、ガス、除害及び関連メーカーの絶大なる協力をお願いしたい。

【文 献】

- 1) 早川喜進：環境対策の現状と今後の取組み、P4～8、クリーンテクノロジー、1999。
- 2) EIAJ 排ガス処理WG：PFC除害設備調査結果報告書、日本電子機械工業会、1999年9月。
- 3) EIAJ CVD & D/E WG：PFC削減対策説明会資料と結果記録、日本電子機械工業会、1999年10月。
- 4) 日本電子機械工業会：半導体製造等に使用するクリーニングガスの代替ガスシステムの開発に関するフォービリティスタディ、機械システム振興協会、1998年9月。
- 5) 技術研究組合超先端電子技術開発機構：半導体製造等に使用するPFC等の地球温暖化ガス代替システムの研究、新エネルギー・産業技術総合開発機構、1999年3月。
- 6) 松下圭成：2nd Asian SESH Conference 予稿集、日本電子機械振興協会、1999年10月。
- 7) JEITA 電子デバイス地球温暖化対策実行委員会 PFC排出削減・測定WG：2001年PFC排出削減技術調査結果報告書、(株)電子情報技術産業協会、2002年6月。