



高純度ヒドラジンガス供給システムの開発

High-Purity Hydrazine Vapor Delivery System

村田 逸人* 曾根 大介** 和田 吉史* 清水 秀治*
MURATA Hayato SONE Daisuke WADA Yoshifumi SHIMIZU Hideharu

1. はじめに

生成 AI やエッジコンピューティングなど情報技術の進化に伴い、半導体の需要は拡大を続けている。半導体需要の増大は、微細化を始めとする半導体スケールリングに支えられており、その実現のために様々な材料・プロセス技術が開発、実用化されてきた。特に近年、半導体の更なる微細化が困難になる中で、積層化によるスケールリングが進められている。

半導体デバイス積層化の課題に、シリコン窒化膜やチタン窒化膜の製膜プロセスの低温化、膜質改善、スループットの向上がある。¹⁾ これらの課題を解決するため、既存窒化源であるアンモニアに比べ反応性の高いヒドラジンが注目されている。²⁾ その中で、RASIRC 社はヒドラジンを安全に取扱うべく BRUTE® Hydrazine を商品化した。³⁾ 一方、半導体製造現場では高濃度かつ安定的なヒドラジンガスの供給技術が求められている。

そこで、当社独自のガスハンドリング技術により、半導体製造プロセスに適応可能な高純度ヒドラジンガス供給システム(以下、「本供給システム」という)を開発したので報告する。

2. BRUTE® Hydrazine の供給技術課題

2.1 BRUTE® Hydrazine の特徴

無水ヒドラジンは、その毒性及び可燃性により、国際輸送が厳しく制限されている。当社では、これらの問題に対し、無水ヒドラジンと不揮発性有機溶媒の混合液体である BRUTE® Hydrazine (以下、BH) を販売してきた。この BH 容器内ではヒドラジンのみがヘッドスペースに気化した状態にあり、これをキャリアガスまたは真空搬送によって製膜チャンパー等に供給することで、半導体プロセスにおいて高純度ヒドラジンガスの利用を可能としてきた。³⁾

2.2 供給システムの必要性

BH による高純度ヒドラジンガスを用いた新規プロセスが注目を集めてきた一方で、安定供給の点でいくつかの課題があった。例えば、BH は不揮発性溶媒とヒドラジンの混合溶液であるため、ラウールの法則に従って、ヒドラジン消費に伴いヒドラジン蒸気圧が低下する(図1)。キャリアガスを用いた供給の場合、蒸気圧の低下は反応ガス中のヒドラジンガス濃度低下に繋がる。

このような特性から、材料ガス濃度を安定的に供給することが必須な半導体量産プロセスにおいては、BH からヒドラジンガスを高濃度かつ安定的に供給するシステムが必要不可欠である。

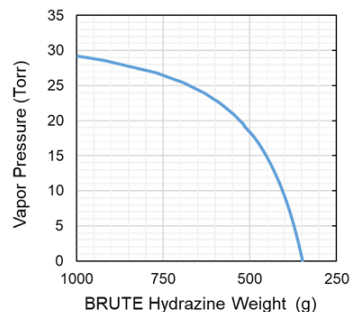


図1 蒸気圧の BRUTE® Hydrazine 残量依存性

3. ヒドラジンガス供給システムの特長

当社が開発した高純度ヒドラジンガス供給システムの外観を図2に示す。本供給システムは、BH 容器2本まで供給系に接続でき、一方を供給、他方をスタンバイとすることで容器交換時のダウンタイムを最小化できる。また、バルブ動作は漏洩検知器と連動しており、漏洩時には自動的にガス供給を停止する。さらに、排気ダクトを通じて装置内は常時負圧に保持されており、漏洩による火災や作業者の曝露を防止できる。このように本供給システムは半導体材料ガス用キャビネットと同様の安全機構を設けており、高純度ヒドラジンガスをより安全に利用できる。

* 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 新材料開発課

** 電子機材ユニット 電子機材機器事業部 DS 部 技術課



図2 高純度ヒドラジン供給システム外観

ここからは、本供給システムの供給安定性について紹介する。

まずは、比較として本供給システムを利用しない場合のヒドラジン濃度の挙動を調査した。BH 容器を 40℃に加温し、容器入口から流量 3 slpm のキャリア窒素を導入した。容器出口の圧力調整器により、容器内圧力を一定にし、ヒドラジンをキャリアガスに同伴させ供給した。ここで、圧力調整器後段にフーリエ変換赤外分光分析計 (FTIR) を接続し、ヒドラジン濃度測定を行った。1000 g 中残量 900 g 時と 500 g 時の BH 容器から発生するヒドラジン濃度挙動を図 3 に示す。ラウールの法則から予測されるように、残量 900 g におけるヒドラジン濃度に比べて、残量 500 g におけるヒドラジン濃度は半分以下になっていた。また、残量 900 g と 500 g に共通して、キャリアガス供給開始直後に高濃度のヒドラジンが吐出され、徐々に低下・安定化していく挙動が見られた。この挙動については、容器内にキャリアガスの流れが無い間 (停止中)、気相中にヒドラジン濃度が飽和に至るまで徐々に上昇し、発生開始直後にヒドラジンの飽和蒸気が同伴されるためと考えられる。これに対し、連続発生中はキャリアガスの流量に比べてヒドラジンの蒸発速度が遅いため、飽和に満たないヒドラジンガスが同伴されたと考えられる。

次に、本供給システムを利用する場合のヒドラジン濃度の挙動を調査した。本供給システムは、所定のヒドラジン濃度を発生するため、容器内圧力を制御する機構を設けている。今回、ヒドラジン濃度設定値を 5%とし、本供給システム出口に接続した FTIR により安定供給の確認を行った。評価条件は BH 容器を 40℃に加温し、キャリア窒素流量を 3 slpm とした。BH 残量 900 g 容器と 500 g 容器を用いた際のヒドラジン濃度挙動を図 4 に示す。残量に関係なく、5%のヒドラジンが供給されたことを確認した。また、発生開始直後に高濃度のヒドラジンが吐

出されることも無く、約 1 時間にわたって安定した濃度のヒドラジンを供給できることを確認した。

このように本供給システムを利用することによって、半導体製造装置側の使用状況 (ガス供給 ON/OFF のタイミング等) に関係なく、安定かつ再現性のあるヒドラジン供給が可能となる。

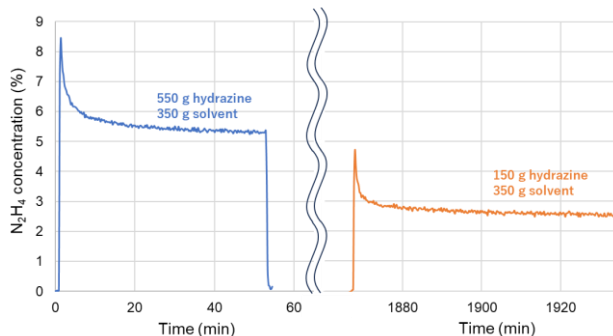


図3 供給システムを用いない場合の濃度挙動

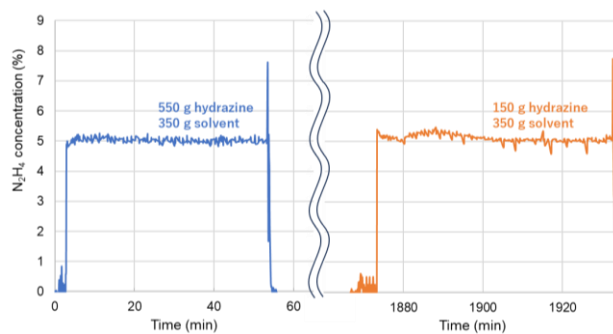


図4 供給システムを用いた場合の濃度挙動

4. まとめ

半導体量産プロセスでの要求に向けて当社が開発した高純度ヒドラジンガス供給システムでは、BH 容器内圧力の制御によるヒドラジン濃度制御技術によって、窒素/ヒドラジン混合ガスの安定供給を可能とした。また、本供給システムは半導体材料ガス用キャビネットと同様の安全対策により、安全にヒドラジンガスを取扱うことができる。

参考文献

- 1) R. A. Ovanesyan *et al.* Atomic layer deposition of silicon-based dielectrics for semiconductor manufacturing: Current status and future outlook. *J. Vac. Sci. Technol. A* 37, p060904
- 2) 村田逸人 他. 無水ヒドラジンを用いた TiN ALD (原子層堆積法) プロセス. 大陽日酸技報, 39, p7-12.
- 3) D. Alvarez, J. *et al.* Ultra-High Purity Hydrazine Delivery for Low Temperature Metal Nitride ALD. *ECS Transactions*, 77 (5), p.219-225.