

六塩化二ケイ素(HCD[®])

新製品開発研究所 石川 幸二 新事業企画開発部 利田 義和

1 はじめに

今年の6月20日に「半導体の父」ジャック・キルビー博士が、亡くなられた。キルビー氏は1958年に集積回路の概念を考え出し、集積回路のプレーナ技術(シリコンチップ上に複数のトランジスタを含む回路を作る技術)を発明したインテル創立者の故口パート・ノイス(Robert Noyce)氏(1927~1990年)とならび、集積回路の発明者として広く知られている。キルビー氏が、集積回路の概念を考え出してから約半世紀が過ぎたが、この間さまざまな技術革新があり、一つのチップに搭載されるトランジスタの数(=集積度)は急速に増加した。このことは、1965年にゴードン・ムーア(インテル創設者の一人)が発表した「トランジスタの集積度は、約2年で増倍する」というムーアの法則が良く表している。例えば、DRAMはインテルが1970年1Kbitを最初に発表してから約35年で8百万倍の1Gbyteまで高集積化されている。

この技術革新の裏には、デバイス製造技術の他に新しい材料の開発があったことを忘れてはならない。半導体製造は、シリコン基板にリン、砒素、ボロン等の不純物を添加させるが、集積度の向上に伴いこれらの不純物がシリコン基板内を拡散するのを防ぐため、できる限り低温での処理が必要になっている。

東亜合成では1980年頃から半導体製造用材料の開発を行っており、これまでジシラン、トリエトキシシラン(TRIES[®])¹⁾、六塩化二ケイ素(HCD[®])を上市してきた。これらの材料は、従来のモノシラン、テトラエトキシシラン、ジクロロシランに比べ低温で分解・反応する特徴を持つ材料であり、半導体プロセスの低温化を実現できるというコンセプトで開発された材料である。

特に六塩化二ケイ素は、現在シリコン窒化膜の低温成膜用途で使用されているが、今後は他の用途での使用も期待できる材料である。

2 開発の経緯

六塩化二ケイ素は、1983年に世界で初めて東亜合成が工業的に生産を始めた材料である。その特徴は低温での反応性であり、1968年に既にR.G.Frieserにより六塩化二ケイ素を用いたシリコンのエピタキシャル成長の文献が発表されている²⁾。また、アンモニアとの反応性が高いため、岐阜大学と東亜合成の共同でSiNウイスキーの研究が行われた。このCVD技術の開発で、六塩化二ケイ素はアンモニアとの反応性が高ことからSiNを低温で製造できることが明らかになった。その後、1997年にLSI用途でシリコン窒化

膜への応用の検討が始まり、現在、LSIの製造ラインで使用される様になった。当社は、LSIに必要な高純度六塩化二ケイ素を開発し、提供している。

3 六塩化二ケイ素の物性

3.1 物理的性質

六塩化二ケイ素の主な物理的性質は表1に示した。また、図1に蒸気圧曲線を示した。

表1 六塩化二ケイ素の物理的性質

分子量	268.9
シリコン含有量	20.9%
融点	-1°C
沸点	144°C
引火点	78°C
発火点	320°C
燃焼範囲	3.0~5.5% (150°Cに加熱して測定)
蒸発熱	42kJ/mol
密度(液体0°C)	1.58g/ml
(気体0°C)	0.012g/ml
生成熱(25°C)	986.5kJ/mol

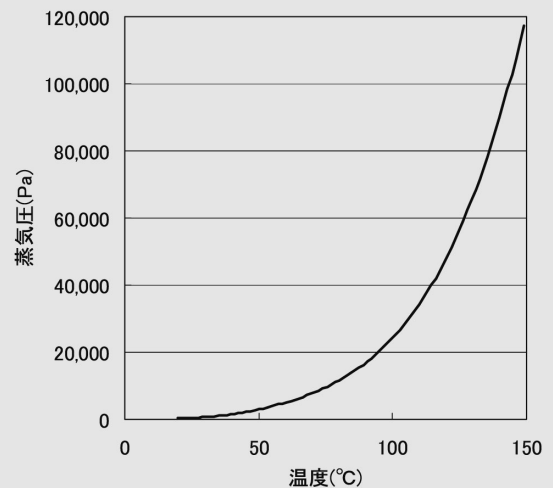


図1 HCD蒸気圧曲線

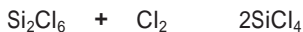
3.2 化学的性質

(1) 水との反応性³⁾

極めて、加水分解しやすく、空気中の湿気とでも、たやすく反応し、分解により塩化水素とシリコシウ酸(H₂Si₂O₄)を発生する。

(2) 塩素との反応性⁴⁾

常温では反応せず、300℃以上では



の反応を起こす。

(3) 塩化水素との反応性³⁾

550℃以上で反応し



の様に分解する。

(4) アルコールとの反応性⁵⁾

例えばエチルアルコールとは



を生成し、さらに加水分解するとシリコシウ酸になる。

(5) アンモニアとの反応性³⁾

次の様に報告されている。



3.3 熱分解性

六塩化二ケイ素は、350℃より分解を開始する。



440℃で著しく分解し、800℃では完全に分解する。

3.4 危険性

(1) 燃焼性及び発火性

六塩化二ケイ素は、引火点78℃、発火点320℃の可燃性液体で、燃焼範囲は150℃に加熱した状態で3.0～5.5%である。

六塩化二ケイ素の加水分解生成物であるシリコシウ酸は摩擦、加熱により容易に発火する。又、アルカリ処理した場合、発生する水素も可燃性であり、十分な注意が必要である。

(2) 毒性

六塩化二ケイ素の毒性について充分には分かっていないが、加水分解により生成する塩化水素は毒性があり、注意が必要である。(塩化水素のTLV-TWA:5ppm)

(3) 腐蝕性

乾燥状態では、ステンレススチール、鉄が使用できる。湿った状態では加水分解を起こし、ステンレススチールを腐蝕する。樹脂はテフロン以外、膨潤等を起こすので使用できない。

4 六塩化二ケイ素の用途

低温シリコン窒化膜の成膜技術として、六塩化二ケイ素とアンモニアを使用するLP-CVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)技術が開発されている。既存技術であるジクロロシランの一般的な成膜温度が750℃であるのに対し六塩化二ケイ素では150℃以上低い600℃以下で成膜が可能であり、これによりサーマルバジェットが大幅に低減された。ステップカバレッジも良好であり、エッチス

トップや拡散障壁として有用であると報告されている⁶⁾⁷⁾。さらに低温でより高品質なシリコン窒化膜を目指し、各半導体メーカー、各研究機関で検討されている。

また、LP-CVD技術のみでなく、ALD(Atomic Layer Deposition)技術による成膜も検討されている。ALD SiO₂において、四塩化ケイ素に代わり、六塩化二ケイ素を用いることにより高スループット、高エッチング耐性を示したと報告されている⁸⁾。

実用化が進んだシリコン窒化膜のみでなく、シリコン酸化膜、シリコン炭化膜材料としての検討もされており、今後ますます広い範囲での使用が期待される。

5 六塩化二ケイ素の品質

当社の六塩化二ケイ素は、各種精製法により高純度化されており、品質は表2のとおりである。純度はガスクロマトグラフィ法により分析し、規格値は99.5%以上であるが、実績としては99.8%以上で

表2 東亜合成六塩化二ケイ素品質

項目		規格値	分析法
純度		>99.5%以上	GC
金属不純物	Na	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	Mg	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	Al	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	K	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	Ti	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	Cr	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	Mn	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	Fe	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	Ni	<50 Wt. ppb	ICP-MS
	Cu	<50 Wt. ppb	ICP-MS

ある。金属不純物はICP-MS法により分析し、金属不純物の規格は各金属それぞれ50wtppb以下であり、実績としては検出下限の10wtppb以下で維持されている。

また、六塩化二ケイ素は、空気中に含まれる水蒸気との接触により加水分解して、Si-Cl結合がシラノール基Si-OHに変化する。六塩化二ケイ素は、半導体工業におけるCVD用材料など高純度を要求される用途に用いられることから、製品中のシラノール基濃度は金属系微量不純物とともに重要な品質項目である。当社ではシラノール基濃度を低濃度まで測定できる分析技術を開発⁹⁾することにより、当該製品についてはシラノール基濃度0.1wtppm以下を確認している。

6 六塩化二ケイ素の仕様荷姿

当社、六塩化二ケイ素の標準荷姿を写真1に示す。六塩化二ケイ素は腐蝕性が高いので、容器材質にSUS316Lを採用し、耐腐食処理を施している。また、高品位を保つため、容器内面は電解研磨処理を行っている。バルブはダイレクトダイヤフラム弁を採用し、

接液部の不活性ガス置換に要する時間を短縮することにより顧客での容器の交換作業を効率化している。

引用文献

- 1) 服部覚, 東亜合成研究年報TREND., 4, 19(2001)
- 2) R.G.Frieser, *J. Electrochem. Soc.*, 115(4), 401(1968)
- 3) E.Hengge, *Halogen Chem.*, 2, 169(1967)
- 4) G.Martin, *J. Chem. Soc.*, 105, 2836(1914)
- 5) G.Martin, *J. Chem. Soc.*, 105, 2860(1914)
- 6) M.Tanaka S.Saida T.Iijima Y.Tsunashima, *DigTech Pap Symp VLSI Technol*, 1999.47
- 7) M.Tanaka S.Saida Y.Tsunashima, *J. Electrochem. Soc.*, 147(6), 2284(2000)
- 8) Jae-Eun Park, Ja-Hum Ku, Joo-Won Lee, Jong-ho Yang, Kang-Soo Chu, Seung-Hwan Lee, Moon-Han Park, Nae-In Lee, Ho-Kyu Kang, Kwang-Pyuk Suh, *IEDM*, 2002, 229
- 9) 特開2003-35667



写真1 六塩化二ケイ素標準容器

また、顧客からの要望により、写真2のような不活性ガス置換用のバイパスラインを組み込んだバルブ容器やエア駆動バルブにも対応している。



写真2 エア駆動バルブ容器

7 おわりに

六塩化二ケイ素は、現在、シリコン窒化膜の低温成膜用途で使用されているが、シリコン酸化膜、シリコン炭化膜材料としての検討もされており、今後、ますます広い範囲での使用が期待される。