

从日本半导体制程洁净及蚀刻用气体之现况反观国内之发展—2008年7月

一、前言

气体与化学药液一样，在半导体制程是不可或缺的高纯度流体原料，虽然气体占整个成本的比重不高，但气体的纯度及质量，直接影响到产品的良率及质量，特别是朝向下世代 65/45nm 的技术发展，愈是显得重要。

在半导体的制作过程中，都需要经过许多高纯度的气体进行相关制程，依其供应方式可分为两大类：大宗气体以及特殊气体。大宗气体：指的是可现地制造或使用大型运输工具来供应的气体，如氮气(N<sub>2</sub>)、氧气(O<sub>2</sub>)、氩气(Ar)、氢气(H<sub>2</sub>)、氦气(He)等；特殊气体：指的是使用较小钢瓶供应，依照其制程用途可再分为六大项，见表一。

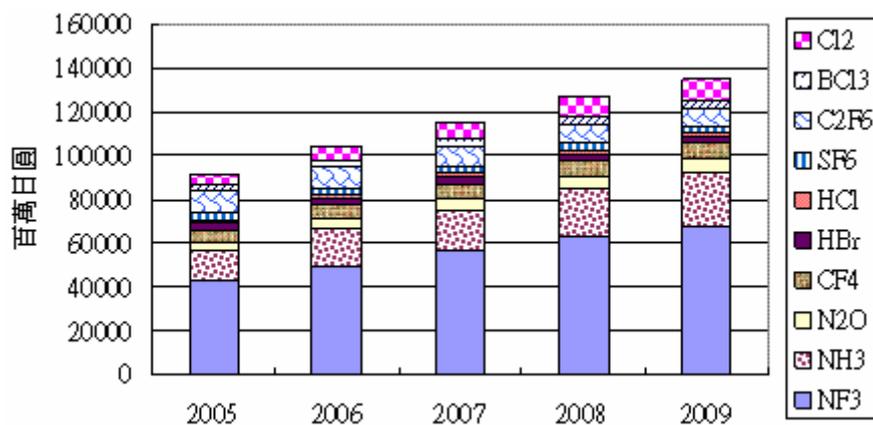
表一 特殊气体分类

氣體分類	性質
矽族氣體	含矽基之矽烷類如矽甲烷類，SiH <sub>4</sub> 、SiHCl <sub>3</sub> 、Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 等
參雜氣體	含硼、磷、砷等三族及五族原子之氣體，如 BCl <sub>3</sub> 、PH <sub>3</sub> 、AsH <sub>3</sub> 等
潔淨/蝕刻氣體	以含鹵素之鹵化物及鹵碳化合物為主，如 CO <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 、N <sub>2</sub> O、NF <sub>3</sub> 、CF <sub>4</sub> 等
反應氣體	以碳系及氮系氫、氧化物為主，如 CO、NH <sub>3</sub> 、N <sub>2</sub> O 等
金屬氣相沉積氣體	含鹵化金屬及有機烷類金屬(Organometallic)，如 MoF <sub>6</sub> 、(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Al、DMAH、TiCl <sub>4</sub> 、TDMAT
混合氣體	將各類特殊/一般氣體與大宗氣體視不同製程應用或操作安全需要而加以混合，如 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 、CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 、PH <sub>3</sub> /He 等

資料來源:Air Products；工研院 IEK(2008/04)

二、洁净(Cleaning)及蚀刻(Etching)用气体之供应情况

本文将针对洁净/蚀刻气体作进一步的介绍。依据不同的材质对象，所使用的气体也会不同，目前用来洁净及蚀刻用的气体有 NF<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O、CF<sub>4</sub>、HBr、HCl、SF<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、BCl<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub> 等。我国在高纯度的气体需求大多仰赖日本供应，因此，进一步了解日本蚀刻气体的供应情况，2007年需求在 1154 亿日元左右，其中以 NF<sub>3</sub> 的销售金额最高，占销售金额的 50%左右，相当可观，预估 2009 年整个市场销售金额接近 1400 亿日元，约 140 亿美元。



图一 日本洁净及蚀刻用的气体供应情况预估

NF<sub>3</sub> 在执行 CVD 腔体洁净(Chamber Cleaning)扮演重要的角色, 清洁效率极高, 近年来受到「京都议定书」对全氟化物 PFC (Perfluorinated Compound) 的严格要求, 原因是认为 PFC 造成地球暖化机率很高, 因此, 全球半导体厂会逐年降低对 NF<sub>3</sub> 的使用量, 同时开发新的替代方案, 市场方面 Air Products 拥有 40% 的市场, 销售约 1500 吨的用量, 其次是关东电化工业及三井化学各占有 20%。

NH<sub>3</sub> 除了应用在半导体离子蚀刻(ionic etching)的制程之外, 目前应用在 LED 以及液晶面板的 ARRAY 制程端的比例逐年上拉, 也因此近年来, NH<sub>3</sub> 需求量明显增加, 供货商的供货比例形成均分的状况, 昭和电工略胜一筹, 拥有 32%, 其余都在 20% 左右。

N<sub>2</sub>O 俗称笑气, 医疗用途是麻醉用, 使用量已渐渐减少, 反而是应用在半导体 DRAM 的需求增加, N<sub>2</sub>O 是 CVD 制程所需使用的材料, 可制作绝缘膜, 广泛用于半导体及液晶 LCD 产业, 但是受到温室效应的影响, 全球半导体业仍需努力找寻替代方案, 供货商与 NH<sub>3</sub> 接近, 其中 MTG(Matheson Tri Gas)是大阳日酸投资的子公司。

CF<sub>4</sub> 广泛用在半导体的干蚀刻制程, 少部分用在半导体及液晶制程中腔体的清洁, HBr 则是应用在 Silicon 的蚀刻, HCl 用途既可用在半导体干蚀刻, 也可用来作 Silicon 的蚀刻用气体, 日本国内 CF<sub>4</sub> 的供货商以昭和电工、关东电化工业以及大金工业均分天下, 韩国则有蔚山化学投入, 日本国内唯一可制造 >99.999% HCl 气体是鹤见曹达, 昭和电工的量则是鹤见曹达由 OEM 生产。

SF<sub>6</sub> 具有良好的绝缘特性, 属无臭气体而且安定性高, 是一种毒性较低的气体, 主要应用在半导体及液晶面板的干蚀刻制程, 其次是用在 CVD 腔体清洁用, 但由于地球暖化的因素的考虑, 业者仍是积极寻找替代性方法, 供应链同样是由昭和电工、关东电化工业主导, 高达 90% 以上的市占率。C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 用途在 CVD 腔体的洁净, 市场由昭和电工、关东电化工业以及大金工业均分天下, 外销则以昭和电工为主。制造技术方面, 宇部兴产的宇部工厂可从原料到精制 BC<sub>13</sub>, 产值每年有 200 吨, 昭和电工则是将 2N(99%) 的制品再加以精练到高纯度。

Cl<sub>2</sub> 以 ADEKA、昭和电工以及东亚合成三家供应, ADEKA 川崎工场 2007 年 3 月年产能从 300 吨提升到 1000 吨, 昭和电工也跟进, 同样在 2007 年年产能上拉到 1000 吨, 可说是竞争激烈。

### 三、IEK 观点

日本国内特殊气体供应以昭和电工及关东电化工业占有的市场比例最高, 大阳日酸则在离子植入制程用气体占有高比例, 具生产特殊气体能力, 同时研发能力也相当强。国内的优势在于新建的 12 吋晶圆厂几乎都在韩国、台湾, 超越日本境内的市场需求, 加上气体的特殊性 & 危险性考虑, 就进生产及供应是最佳的模式, 台湾同时有传统产业及半导体及液晶面板产业, 对气体的需求相当高, 占全球有四分之一以上的市场, 成长力道强进, 又可兼顾中国的市场, 成为全球竞逐的焦点。

由于半导体以及面板产业制程所需的特殊气体大多是危险气体, 也具有毒性, 在运送及储存皆要有严谨的工安规格检验, 国内业者已具有国际水平的专业能力, 但地球暖化的问题也持续紧盯着业者开发新的替代方案来改善此问题, 特别是特殊气体因其功能性, 大多含有卤素的成份, 如何开发危险性低, 又有其功能性并兼具环保功能的气体, 待国内业者的研发成果。

在这些特殊气体中，CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 属全氟气体(PFC)，是目前全球瞩目造成地球暖化之温室气体，半导体消耗的全氟气体(PFC)散发量约全球温室效应之气体来源的 0.11%左右，促使业界积极研究结合制程改善以及减量行动来降低 PFC 之散发量，以增加生产力和节约成本。

第一阶段可执行的行动方案是在制程中或是设备上找出最佳化的条件，减少这些 PFC 气体的使用量，但是无法有效降低 PFC 的散发量。第二阶段可执行的是气体替代的方案，让替代的气体在散发减量上有更显著的表现，例如在钨(W)蚀刻制程利用 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 取代 SF<sub>6</sub> 气体，已有一些不错的实验结果，其它气体如 NF<sub>3</sub>、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O 等，也陆续都有业者努力开发替代全氟气体(PFC)-CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 之最佳条件。