

# ES & Hロードマップ活動報告 & ES & H クロスカット活動報告

製造プロセスにおける化学物質の  
利用状況と環境負荷低減

WG9 主査 青山純一

## 活動メンバー

	現	元
沖電気工業(株)	松井	
三洋電機(株)	今井	石関、石川、橋本
シャープ	亀田	
ソニー	青山	
(株)東芝	長沼	金澤
日本電気(株)	橋本	早川
(社)日本半導体製造装置協会(SEAJ)	原田	
(株)日立製作所	高橋	
富士通(株)	小林	安斉
松下電器産業(株)	松下	篠原
三菱電機(株)	長舟	
ローム(株)	東	

(所属機関 五十音順 お名前 敬称略)

# 1. 内容

## ES & H ロードマップ活動報告

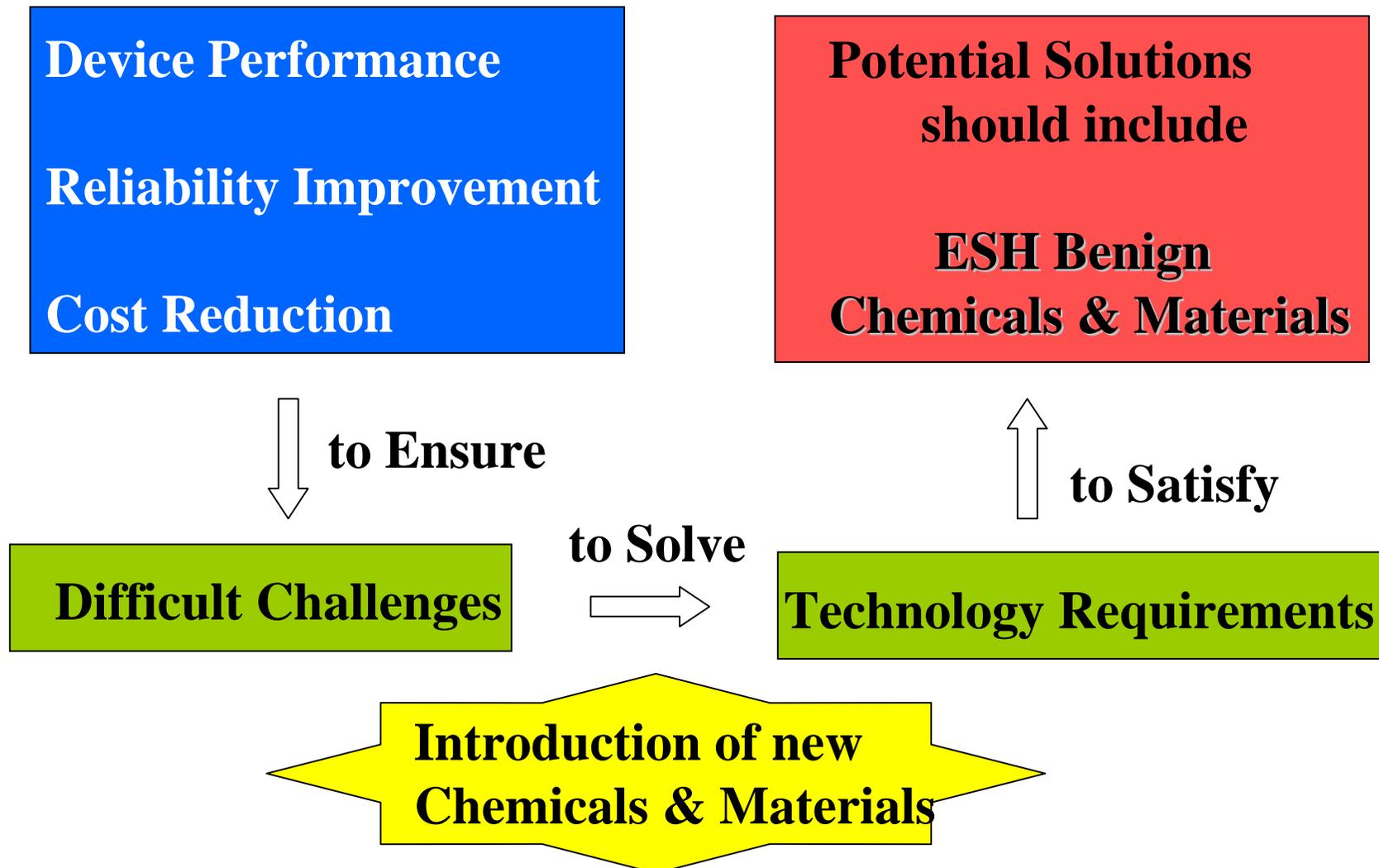
- **Chemicals & Materials Managementの優先度を1位に**
- **Resource Conservation は Water だけでなく Chemicals、No Waste、Energy の重要性を強調**

## ES & Hクロスカット活動報告

- **Chemicals & Materials の環境負荷を低減するための具体的施策**

## 2. ES &H ロードマップ活動報告

### 1) Process Technologies Development



## **2) ESH Difficult Challenges**

**(1) Chemicals, Materials,  
and Equipment Management**

**(2) Resource Conservation**

**(3) Climate Change Mitigation,**

**(4) Workplace Protection**

**(5) ESH Design and Measurement Methods**

# 3) Chemicals and Materials Management

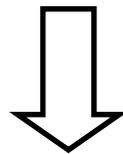
<i>Year of Production</i>	<i>2001</i>	<i>2002</i>	<i>2003</i>	<i>2004</i>	<i>2005</i>	<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>Driver</i>
	<i>130nm</i>	<i>115nm</i>	<i>100nm</i>	<i>90nm</i>	<i>80nm</i>	<i>70nm</i>	<i>65nm</i>	
<b>Interconnect</b>								
Low k materials ? spin on and CVD	Lowest ESH impact solvents/ CVD precursors	Emissions modeled		ESH benign processes				Speed, signal loss
Copper processes	Lowest ESH impact plating chemistries	Plating bath recycle		ESH benign processes				Speed, reliability
Advanced metallization	Lowest ESH impact processes/ emissions characterization			ESH benign processes				
Planarization	Slurry minimization	Slurry recycling		Slurry-less planarization				Planarity
Plasma processes	Etch abatement	Alternative etch chemistries			Lowest ESH impact etch chemistries			Etch/clean
	Characterization of plasma by-products			Lowest ESH impact etch chemistries				
<b>Front end Processes</b>								
High k materials	Characterization of high k precursor materials	Lowest ESH impact high k materials			ESH benign processes			Transistor performance
	Characterization of low-hazard deposition methods	Low-hazard deposition methods	ESH benign processes				Transistor performance and device	
	High k materials without potentially toxic/bioaccumulative metals (Pb , Ni)		Lowest hazard metal compounds					Device development

## **4) ESH KEY WORDS**

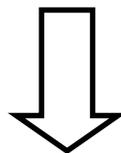
- **ESH BENIGN**
- **LOWEST ESH IMPACT**
- **LOWEST HAZARD**

## 5) 環境負荷を低減するには

1. 製造プロセスで使用している化学物質
2. 化学物質の使用量



3. 化学物質のマテリアルフロー
4. 化学物質の環境係数・指数



5. 化学物質の環境負荷の見積もり
6. 環境負荷低減対策の検討と実施  
(代替化や効率化等)

## 2. ESHクロスカット活動

### 1) 活動の目的

PFCs排出による地球温暖化のように半導体製造活動においても環境負荷ポテンシャルの増大を引き起こしている。

現在、この環境負荷ポテンシャルを低減することの重要性が指摘されているが、このためには現状の把握と定量評価するための指標の設定が必須となる。

今回は、その第一歩として半導体製造工程で使用されている化学物質を採り上げ、環境負荷ポテンシャルを低減するためには、どのような対策が効果的かを容易に評価できるようにする。

## 2) 2001年度活動内容

### (1) 対象となる化学物質のピックアップ

既存の化学物質と今後使用する予定の新規化学物質。  
FEP、配線、リソ、アSEMBリー、FI、テスト、の6つのWG  
に調査を依頼

### (2) 上記化学物質の調査項目の決定と調査依頼

### (3) 標準プロセスの策定とこれに基づいた標準的 使用量の見積もりの実施

### (4) 環境負荷ポテンシャルの評価指標策定の ロードマップの作成と課題の抽出

# 3) 2001年度活動結果

## (1) 製造プロセスで使用されている化学物質      リソWG作成

Process	Films	Chemicals and Materials	Byproduct (if any)
1. Coat (1) BARC (2) Resist    (3) TARC	I-Line   KrF  ArF	Novolac base polymer Acryl base polymer Novolac base polymer  PHS base polymer  Acryl base polymer COMA  PVA base polymer PVP base polymer	Solvent  PGMEA PGME EL EEP MAK MEK γ-butylrolactone cyclohexanone  H2O
2. Adhesion Promotion (1) AD Promotor		HMDS	NH3
3. Develop (1) Developer (2) Rinse		TMAH                      Choline H2O	
4. Expose  Light Source Gas KrF、ArF	F2      O3	F2 Gas                      HF Gas (Krでは、Ne、Krとの混合ガス) (Arでは、Ne、Arとの混合ガス) Metal Fluoride  高電圧部でのコロナ放電で発生の可能性 ArFより短い波長で光路上の酸素を分解し生成する可能性。	ガス交換(1回/week)時に発生 ただし、レーザ装置内に設置した吸着剤で F2、HFを吸着 レーザチャンバ内に発生 ただし、チャンバはレーザメーカー工場で分解清掃
5. Strip		H2O2/H2SO4              EKC	

# (1) 製造プロセスで使用されている化学物質

# FEP WG作成

Process	Film Type	Chemicals and Materials	Byproduct
3. CVD (1) Gate Electrode	Poly Si WSi	SiH4 WF6 SiH4 SiH2Cl2	
(2) Side Wall	W TEOS SiN BPSG NSG	WF6 SiH4 Si(OC2H5)4 SiH4 NH3 TEOS B2H6	
(3) Capacitor Film (DRAM)	Ta2O5	Ta(OC2H5)5	
(4) Capacitor Electrode (DRAM)	SiN	SiH4 SiH2Cl2 NH3	
(*) Chamber Cleaning	Poly Si	SiH4 PFCs	PFCs etc.
4. Chemical Solution Deposition (1) Capacitor Film (FeRAM)	PZT : Pb(Zr, Ti)O3	Pb(CH3COO)2·3H2O, Zr(n-OC4H9)4, Ti(i-OC3H7)4	
5. PVD (1) Gate Electrode	WNx	W N2	
(2) Capacitor Film (FeRAM)	PZT		
(3) Capacitor Electrode (FeRAM)	Pt		
8. Etching (1) Gate Electrode	Poly Si W WSi	Cl2 HBr SF6 CF4 Cl2 CF4	SiClx SiBrx WFx WClx WFx
(2) Side Wall	TEOS BPSG	PFCs	CFx
(3) Capacitor Film (DRAM)	Ta2O5	Cl2	TaClx
(4) Capacitor Electrode (DRAM)	SiN	Cl2	SiClx
(5) Capacitor Film (FeRAM)	Poly Si	Cl2 HBr	SiClx SiBrx
(6) Capacitor Electrode (FeRAM)	PZT	Cl2 Ar	PZT (Sputtering)
	Pt	Cl2 Ar	PtClx Pt (Sputtering)



# (1) 製造プロセスで使用されている化学物質

A&P WG作成

Process		Chemicals and Materials	Byproduct
1.Back Grind	Masking Tape 砥石	塩化ビニル、ポリオレフィン ダイヤモンド、フェノール樹脂	
2.Sawing	Dicing Tape 砥石	塩化ビニル、ポリオレフィン ダイヤモンド、フェノール樹脂	
3.Die Attach	Alloys Low melt glasses Fillers Adhesives  Flakes	Pb-Sn, Au-Si Glass (Based Oxides of Pb, B, Bi) Zirconia, Silica Epoxy Resin Cyanate ester Resin Acrylics Resin      Acrylate Polyimide Resin Nophthol Resin Polyolefin Resin Polyethylene Boride Ag Flake	
4.Interconnect	Wire Under Bump Metallurgy  Bump Photo  Etching.	Gold, Aluminum, Copper Ti, TiW, Cr, Cu Arガス、O2ガス Au, Pb-Sn ノボラック樹脂、テトラメチルアンモニウム、ジメチルスホキシド N-メチル-2-ピロリドン 過酸化水素水、アンモニア	
5.Encapsulation	Molding Underfilling	Biphenyl	
6.External lead finishing	Plating	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> H, [CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Pb, [CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Sn Pb, Sn, Bi, Ag, Cu	
7.Marking	Ink	エポキシアクリレートオリゴマ、レゾール-メラニン樹脂、ポリエステルアクリレート、エポキシ樹脂、アクリル酸エステルモノマ、シリカ、ワックス、アルミニウム粉、n-ブチルアセテート、カーボン、フタロシアニン、ジオキサジン、アルミニウム、トルエン、二酸化チタン、エステル系溶剤、ケトン、3級アミン	
8.Substrate	PWB  LTCC	エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、Cu, Ni, Au Pd, びロリン酸銅、硫酸銅、SnPb, 塩化第二銅、塩化第二鉄、過硫酸塩、 過酸化水素、硫酸、過硫酸アンモニウム、 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN, Cu, Ni, Au	

## (2) 化学物質の調査項目

高橋氏作成

### 環境影響項目を具体例として示す

Phase : 生産ライン導入前評価中  
 Phase : 生産ライン導入選定～量産1年内  
 Phase : 1年以上の使用実績、長期使用段階

分類	項目	Indicator Factor	Phase	Phase	Phase	備考
環境影響 Environmental Burden	大気汚染	GWP (PFCs, SF6, CO2)				[EA], [SE] Global Warming
		ODS (HFCs)				" Ozon Depletion
		Acid Rain (Sox, Nox)				" acidified substance
		Photo toxicity				" photochemical
	水系汚染	Heavy Metal				" 有害物質汚染
		Organic Metal				
		Endocrine				
		BOD				" 富栄養化
		COD				" 排出濃度[mg/L]
		N-Total				" 含有排水量[m3/day]
		SS				
	陸系汚染	Heavy Metal				" 有害物質汚染
		Organic Metal				
		Endocrine				
	エネルギー消費	Energy Burden				[EC], [SR] Energy Consumption
		Renewable Energy				(R) 再生可能性
	省資源	Water Consumption				"
		Natural Resource Consumption				"
	廃棄物 Disposal	Radioactive Waste				"
		Metal Waste				"
		Reuse, Recycle, Reducttion				(R) 再生可能性
	生態系 ecosystem	Ecological balance				[EG], [SG] (Ecocide)

### (3) 標準プロセスの策定とこれに基づいた標準的使用量の見積もり

標準プロセスとして0.18um DRAMプロセスを選定し、これに基づき標準的  
化学物質の使用量を計算  
フォトリソグラフィーの具体例を以下に示す。

露光工程 21工程

I-Line 9 工程

DUV 12 工程

長沼氏作成

工程	使用化学物質		副生成物		量(単位)	相	PRTR 対象物質	毒性	規制値	備考
	名前	化学式	名前	化学式						
i-line photolithography	Resist	Novolak base polymer等			880 (l)	液体	対象外	無し	無し	回収して助燃剤
	Developer	TMAH			17510 (l)	液体	対象外	LD50: 50mg/kg	無し	回収して助燃剤
	HMDS	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiNH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			52 (l)	液体	対象外	LD50: 2460mg/kg	無し	回収して助燃剤
	Thinner	PGMEA, PGME			4040 (l)	液体	対象外	LD50: 8532mg/kg	無し	回収して助燃剤

工程	使用化学物質		副生成物		量(単位)	相	PRTR 対象物質	毒性	規制値	備考
	名前	化学式	名前	化学式						
DUV photolithography	Resist	PHS base polymer等			216 (l)	液体	対象外	無し	無し	回収して助燃剤
	Developer	TMAH			28980 (l)	液体	対象外	LD50: 50mg/kg	無し	回収して助燃剤
	ARC	Acryl base polymer, P-FOS等			216 (l)	液体	対象外	P-FOS,LD50: 251mg/kg	無し	回収して助燃剤
	Thinner	cyclohexanone			3180 (l)	液体	対象外	LD50: 1620mg/kg	無し	回収して助燃剤

工程	使用化学物質		副生成物		量(単位)	相	PRTR 対象物質	毒性	規制値	備考
	名前	化学式	名前	化学式						
Polyimede工程	Polyimede	Polyimede			70 (l)	液体	対象外	無し	無し	回収して助燃剤

# 標準的使用量の見積もり (Dry Etchingの例) 松下氏作成

工程	装置	使用化学物質		副生成物		工程数	量(単位)	
		名前	化学式	名前	化学式			
Dry Etching	酸化膜	パーフルオロシクロペンタン	C5F8	—	—	7	33 (Kg)	
		一酸化炭素	CO	—	—	7	9 (Kg)	
		アルゴン	Ar	—	—	7	25 (Kg)	
		酸素	O2	—	—	7	100 (Kg)	
				四フッ化珪素	SiF4	7		
				フッ化カルボニル	COF2	7		
				一酸化炭素	CO	7		
				二酸化炭素	CO2	7		
				四フッ化メタン	CF4	7		
		窒化膜	四フッ化メタン(PFC-14)	CF4	—	—	4	16 (Kg)
			三フッ化メタン(PFC-23)	CHF3	—	—	4	25 (Kg)
			アルゴン	Ar	—	—	4	21 (Kg)
			酸素	O2	—	—	4	2 (Kg)
				四フッ化メタン	CF4	4	13 (Kg)	
				三フッ化メタン	CHF3	4	8 (Kg)	
				四フッ化珪素	SiF4	4		
				一酸化炭素	CO	4		
				フッ化カルボニル	COF2	4		
				フッ化水素	HF	4		
		メタル (Al)	三フッ化メタン(PFC-23)	CHF3	—	—	2	1 (Kg)
			塩素	CL2	—	—	2	13 (Kg)
			三塩化ホウ素	BCL3	—	—	2	10 (Kg)
			アルゴン	Ar	—	—	2	7 (Kg)
				フッ化水素	HF	2		
				三塩化アルミニウム	ALCL3	2		
				三フッ化メタン	CHF3	2	0.4 (Kg)	
		シリコン	四フッ化メタン(PFC-14)	CF4	—	—	7	55 (Kg)
			六弗化イオウ	SF6	—	—	7	91 (Kg)
			塩素	CL2	—	—	7	44 (Kg)
			ヘリウム-酸素	He-O2	—	—	7	
				四フッ化珪素	SiF4	7		
			四フッ化メタン	CF4	7	44 (Kg)		
			六フッ化イオウ	SF6	7	46 (Kg)		
	Ashing	酸素	O2	—	—	22	314 (Kg)	
			二酸化炭素	CO2	22			

# 標準的使用量の見積もり (CVDの例)

今井氏作成

工程	装置	使用化学物質		副生成物		工程数	量 (単位)
		名前	化学式	名前	化学式		
LP CVD	Si3N4	ジクロロシラン	SiH2CL2	—	—	5	11 (Kg)
		アンモニア	NH3	—	—	5	18 (Kg)
				塩化水素	HCl	5	
				水素	H2	5	
	PolySi	シラン	SiH4	—	—	1	1.3 (Kg)
				水素	H2	1	0.3 (Kg)
	HSG	ヘリウム	He	—	—	1	0.1 (Kg)
		シラン	SiH4	—	—	1	0.3 (Kg)
	P-doped Poly	シラン	SiH4	—	—	5	31 (Kg)
		ホスフィン	PH3	—	—	5	0.02 (Kg)
				リン	P	5	
				水素	H2	5	
	TEOS	テトラエチルオルトシリケート (TEOS)	(C2H5O)4Si	—	—	4	54 (Kg)
	Ta2O5	ペンタエトキシタンタル	Ta(OC2H5)5			1	0.6 (Kg)
酸素		O2			1	1 (Kg)	
APCVD	O3-TEOS	テトラエチルオルトシリケート (TEOS)	(C2H5O)4Si	—	—	2	236 (Kg)
		トリメチルホスフェート (TMOP)	(CH3O)3PO	—	—	2	23 (Kg)
		ホウ酸トリエチル (TEB)	B(OC2H5)3	—	—	2	
		酸素	O2	—	—	2	4429 (Kg)
				二酸化炭素	CO2	2	
					C2H4	2	
PE CVD	SiN	シラン	SiH4	—	—	1	13 (Kg)
		アンモニア	NH3	—	—	1	63 (Kg)
				水素	H2	1	
	TEOS	テトラエチルオルトシリケート (TEOS)	TEOS	—	—	1	1012 (Kg)
		酸素	O2	—	—	1	703 (Kg)
	SiOx	亜酸化窒素	N2O	—	—	2	57 (Kg)
		シラン	SiH4	—	—	2	1.7 (Kg)
	Cleaning	六フッ化エタン	C2F6	—	—		315 (Kg)
				四フッ化メタン	CF4		
				フッ化カルボン酸	COF2		
			一酸化窒素	CO			
HDP CVD	SiOx	アルゴン	Ar	—	—	2	27 (Kg)
		酸素	O2	—	—	2	16 (Kg)
		シラン	SiH4	—	—	2	6.3 (Kg)
	Cleaning	三フッ化窒素	NF3	—	—		108 (Kg)
				四フッ化珪素	SiF4		

## (4) 環境負荷ポテンシャルの評価指標策定

以下の5種類のソフトについて説明を聞いた範囲内では  
UMBERTOとGaBiが本目的に適していると考えている

橋本氏作成

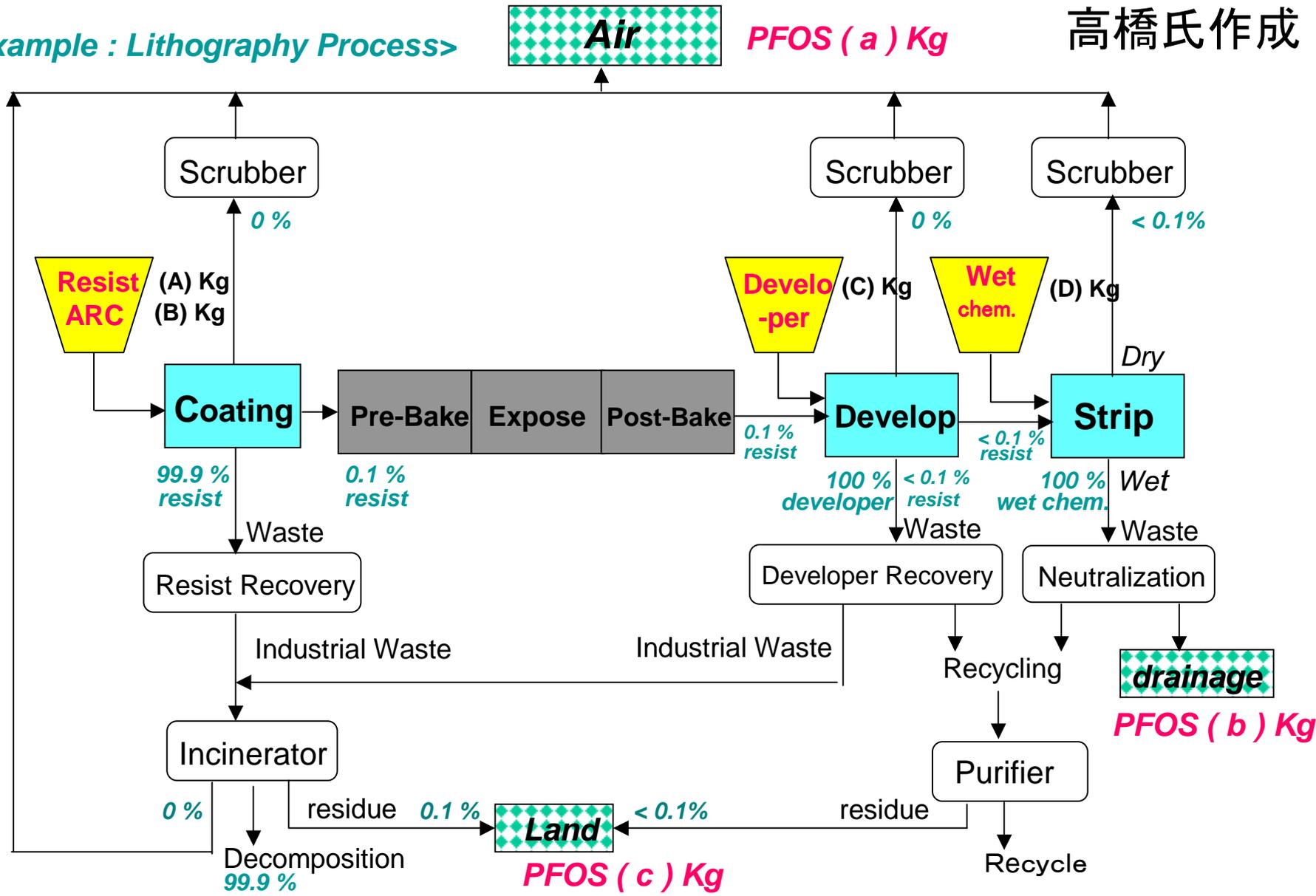
分野	対象	製品名(用途)と特徴	供給元
LCA	製品	①SimaPro(LCI) ②EcoIndicator99(LCIA) システム境界(boundary)の設定が重要	Pre コンサルタント(蘭)
エコバランス	企業活動全体	③REGIS 製造プロセスを細かく掘り下げられない	sinum (スイス) St.Gallen
マテリアルフロー ネットワーク	工場内プロセスフロー	④UMBERTO プロセス改善、マテリアルフロー・コスト会計に 適し、半導体でも使えそう	ifu (独)
LCA & LCIA	製品及びプロセス フロー	⑤GaBi 日本語及び日本適したデータベースの提供	PE Europe Gmbh and IKP University of Stuttgart

LCI: Life Cycle Inventory, LCIA: Life Cycle Impact Assessment, LCE: Life Cycle Engineering

# PFOS Substances Material balance

高橋氏作成

<Example : Lithography Process>



# 環境負荷ポテンシャル低減のロードマップ

YEAR OF PRODUCTION	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
DRAM 1/2 PITCH (nm)	130	115	100	90	80	70	65
1. 先導研究とロードマップの作成	クロスカット活動						
2. 本作業の準備と実施							
実行組織の体制作りとその展開	JEITA内委員会・WG			コンソーシアム			
半導体プロセスで使用する化学物質のデータベース作成	LITH FEP INTERCONNECT			新規化学物質のデータ収集方法とその管理運用			
	A&P						
標準製造プロセスフローの作成 DRAM LOGIC SoC				環境負荷ポテンシャル見積もるためのモデルプロセスフローの作成			
化学物質のマテリアルフローの検討		主要プロセスのフロー図作成		標準マテリアルフロー図の作成			
環境負荷ポテンシャルの評価指標策定	ソフトの評価・検討			半導体製造プロセスに最適な評価システムの開発			
	ケース・スタディ						
環境負荷ポテンシャルの計算			ソフトの決定	具体的なプロセスモジュールや化学物質の環境負荷ポテンシャルの比較			
環境負荷ポテンシャルの低減		代替化や効率向上の検討		環境負荷ポテンシャルの低減の実施			