

解説

シリコン材料技術の現状

白岩俊男*

Technology of Silicon Material

Toshio SHIRAIWA

1. 緒言

近時、鉄鋼産業ではその生産量の頭打ちに対応して、新素材への展開が考えられていると聞くが、その一つとして電子材料がある。シリコンはその中でもマイクロエレクトロニクスの基礎材料である。あたかも、鉄鋼が金属材料の主であるのと同様に、シリコンは半導体材料の主となつている。生産量も年々伸びており将来の有望産業と言われているが、果たして鉄鋼より見て取り上げる価値があるのか、特に技術的問題点に鉄鋼技術者の興味をひく点があるのだろうか。本稿がその参考になれば幸いである。

著者は鉄鋼の研究に20年以上従事したが、シリコンに関しては2年の勉強だけである。しかし、鉄鋼以前には固体論の興隆期に物性関係の研究にたずさわつたので、半導体は見知らぬ材料ではない。また今はやりのXAFSの研究をしており、その理論として近距離説を唱え、その立証のための試料としてⅢ～V族のアモルファスを作ろうとしたこともある。したがつて全くの鉄鋼技術者よりは少しあはシリコンになじみがあると言うことで本稿を書いてみた。すなわちかつての鉄鋼研究者より見たシリコンの技術という観点であり、シリコンの専門家より見れば不足の点が多くあると思われるし、また競争の激しい業界もあり、触れない問題点もあるが御容赦願いたい。

我が国の鉄鋼の生産量は約1億t、全額にして10兆円台である。その約1%が研究開発費である。額はそれほど大きくないが、鉄鋼という単一素材でかつ歴史の長い材料の研究に投入されているのが特徴と言える。

一方、我が国の電子産業の生産高はFig. 1に示されるように、昭和59年度で約17兆円でそのうち半導体は2兆6千億円である。半導体の主な基板であるシリコンウェーハの売上高は1600億円である。単結晶の生産量としては1160tである。したがつて電子産業の大きさに比較してシリコンは素材産業としては大きくない。

しかしシリコンが注目をひいている理由はその将来性

である。マイクロエレクトロニクスを基盤とした現在の電子産業は、従来の産業とは異なる性格を持つた新しい領域を対象とした産業と言われている。すなわち産業革命以降の近代産業が、熱エネルギーの力学的エネルギーへの変換を柱とし、生活必需品の生産や、交通、建設等の生活空間の拡大という具象的な対象領域を持つのに對し、電子産業の対象はコンピューターに代表される、人間の知能活動の補助、あるいは代替の機能であり、人間の頭脳の活動領域を拡大しようとするものである。これは全く新しい産業領域であり、今take offしたところである。エネルギーのように地球規模的な資源の制限も無い。あるとすれば、購買力やコンピューター能力を使いこなす人間の知能の限界であろうが、今しばらくは、平均的にはここ数年見られたような成長を続けるであろう。

シリコンウェーハが素材として最終製品の電子機器に占める割合の小さいことも問題である。これは鉄鋼が素材としてその最終製品(例えば自動車等)に占める金額と比較してみればわかる。シリコンが素材として、購買力に頭を抑えられずに伸びるには、入出力機器の占める

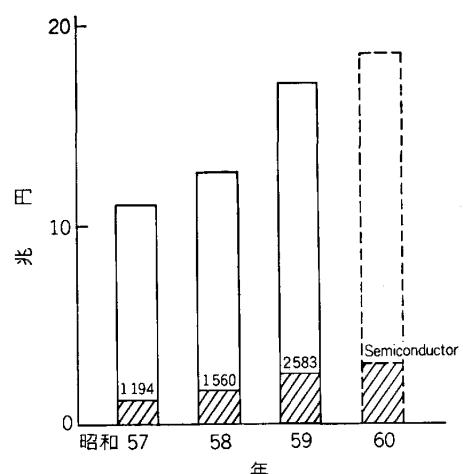


Fig. 1. Production of Electronics Industry in Japan. (日本電子機械工業会)

昭和60年6月10日受付 (Received June 10, 1985) (依頼解説)

* 大阪チタニウム製造(株) 理博 (Osaka Titanium Co., 1 Higashihama Amagasaki 660)

割合の少ない電子機器の開発や、ICデバイスがそれだけで（例えばメモリーのように）最終商品となる必要がある。

もう一つ、シリコンの大きな需要と考えられるのは、太陽電池である。現在の化石エネルギーの資源的限界、原子力エネルギーの環境問題からの限界と異なり、太陽エネルギーには差し当たつてはそのような限界は無い。また熱的にも、現在の化石エネルギーの集中的消費にみられる地球規模の温度上昇の心配もない。問題はコストであり、コストが現在の数分の一になれば爆発的な需要の伸びが考えられる。

いずれにしろ現状では生産高で鉄鋼の2%であるが、将来性と技術集中型産業であることを考えて売上高の5%の研究費が妥当とすると、鉄の1割の研究があつて良いと考えられる。これはシリコンメーカーの研究投資は別にして、官公立の研究所や大学で、鉄の研究者が10人いれば1人はシリコンの研究をしていただいて良いのではなかろうかという意味である。

2. 多結晶シリコン

シリコンはその純度により、金属シリコン(MG)、太陽電池シリコン(SOG)、半導体シリコン(SEG)に区別されている。通常、珪石→金属シリコン→SEGの順に還元、精製される。参考のためTable 1にシリコンの物理的性質を示す。

金属シリコンは数パーセントの不純物を含み、石油ショック後のエネルギー費の高騰のため、我が国では生産されていない。輸入の大部分はアルミニウム用であり、半導体用には数パーセントしか使用されていない。例えば1983年度には70万tの輸入のうち、3万tが半導体用に使用されている(新金属協会)。珪石を原料とし、アーチ炉を用いてコークスで還元する。鉄鋼関係者には身近なプロセスであるが、電力原単位を考えれば、国内では魅力がない。むしろ、金属シリコン製造の過程を飛び越えて、太陽電池級のシリコンを製造するプロセスの方が興味を持たれている。

この種の方式にSiemens社で開発中のD-process¹⁾がある。原料珪石に炭酸ソーダやアルミナを加えて硝子化し、これを紡糸して繊維とし、表面積を増した後、塩酸で処理して不純物を溶出する。精製された原料はア-

Table 1. Physical constant of silicon.

Atomic weight	28.086
Density	2.329 g/cm ³
Number of atoms per cubic cm	4.995×10 ²²
Lattice constant (diamond lattice)	$a=5.4307 \text{ \AA}$
Atomic radius	1.17 Å
Thermal conductivity	0.2 cal/g deg
Specific heat (0~100°C)	0.174 cal/g deg
Linear expansion coefficient	$9.6 \times 10^{-6}/\text{deg}$

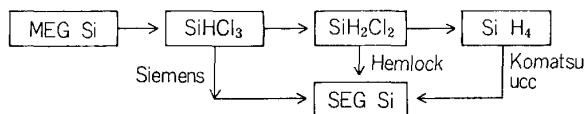


Fig. 2. Production methods of SEG Si from MEG Si.

ク炉で還元される。アーチ炉は黒鉛内張炉で、電極及び炉材の純度が重要となる。同様な方法は我が国のNEDOでも計画されており、鉄鋼メーカーも参加している。その他Alによる還元法や、スラグによる精錬等があるが、例え文献²⁾等を参考とされたい。

金属シリコンを精製して半導体シリコンとする方法はSiemens法が主流である。金属シリコンを流動床を用いて塩酸と反応させSiHCl₃(トリクロールシラン)を作る。これを蒸留により精製する。精製ガスは反応容器中に導入され、電流を通じて加熱されたシリコン棒(線)上にSiを析出する。Siの析出によりシリコン棒の直径は増大して、いわゆる棒(ロッド)状シリコンが製造される。副産物としてSiCl₄が発生するが、人工石英の原料となる。また再び金属シリコンと反応させ、SiHCl₃に再生するNEDOの開発のプロセスもある。

SiHCl₃に更に水素を添加してSiH₂Cl₂(ジクロールシラン)またはSiH₄(シラン)とし、これからSiを得る方法もある。前者はHemlock法と呼ばれている。SiH₄よりの製造法は小松電子金属が生産しており、UCCが大型プラントによる製造を始めたといわれている。小松電子の方法はMEG SiをMg₂SiとしNH₄Clと反応させSiH₄を得る方法であり³⁾、UCCではSiHCl₃よりSiH₄への転化工程に特徴があるとされている³⁾(Fig. 2)。

SiHCl₃やSiH₄よりのSiの分解析出法に、Siemenの棒状電極法以外に流動床により粒状シリコンを製造する方法がある。種粒子を流動床で太らせていくが、床材や炉材よりの不純物混入があり、太陽電池用シリコンの製造が第一次の目標とされている。熱効率の向上により製造コストの低下が期待されている。NEDO(SiHCl₃)、JPL、UCC(SiH₄)等が研究している。炉材よりの不純物混入、炉材の寿命、種粒子上に析出せずメタルフォグとし流出する損失の減少等が技術的課題である。

多結晶シリコンは半導体用としては量的に需要が限られているとともに、装置産業的要素があり、大型プラントを設置することは需給バランスを崩すことにもなる。したがつて鉄鋼メーカーが興味を示すとなれば、太陽電池用としてであろうが、太陽電池の需要が爆発的に伸びるためには、そのコストが現状の1/4~1/5になる必要があり、breakthrough的な技術改善を必要とする。

3. 単結晶シリコン

単結晶は浮融溶解法(FZ法)またはCZ法により製造される。FZ法は純度で

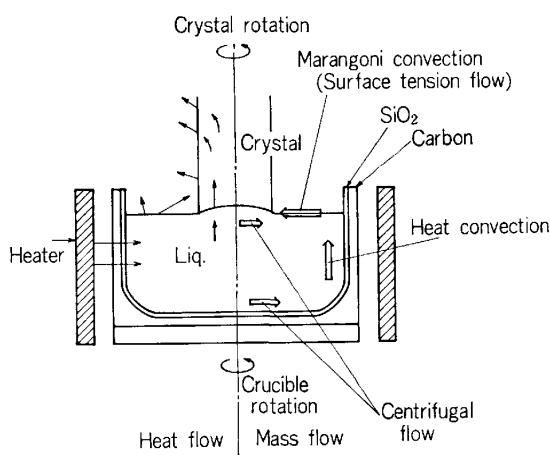


Fig. 3. Heat and mass flow in CZ process.

CZに優るが、IC用としてはCZ法が使用され、単結晶の大部分はCZ法による結晶である。

CZは溶融シリコンに種結晶をつけ順次引き上げていく方法であり、現在では通常 $6''\phi$ 以下の結晶が製造されている。技術的問題としては、酸素量のコントロール、ドーパントの均一化、結晶欠陥の低減、歩留り、生産能率の向上等がある。これらの問題の改善のためにはCZ炉の物理的解明が必要である。Fig. 3はCZ炉を示すが、この炉における熱的、及び力学的现象を説明する。熱は周囲のカーボンヒーターにより輻射により、石英るつぼに与えられ溶融シリコンを加熱する。この熱量は固体シリコンを溶融させた後は、本質的には熱ロスを補うだけで良い。熱ロスはるつぼ壁(主として下部)よりの放散、溶融液上面よりの放熱とSi結晶を通じての伝導放散熱である。最後のSi結晶への伝熱は必要悪で避けられない。

結晶生長の熱バランスは、凝固による発生潜熱が既に生長した結晶柱を通じて放熱されることによって成立している。この放熱には更に融液よりの伝熱が加わる。結晶よりの放熱は主として側壁よりの輻射であるが、一方結晶下部は融液面やるつぼ壁よりの熱輻射を受ける。これらの入熱と放熱がバランスした状態が成立している。融液より結晶への伝熱は融液内部の固液界面における温度勾配により支配され、これを知るために融液の温度分布を知る必要がある。

融液内部では熱は伝導と対流で伝わっている。伝導については熱伝導方程式があり、液の流れに対して熱対流、強制流、表面張力流の三つの力を入れた流体方程式で表し得る。熱対流はるつぼ側壁よりの加熱と融液上面(下面)よりの放熱によつて生じ、表面張力流は融液のるつぼ周辺部が高温で、結晶近傍の温度の低いために生じる。強制流は人為的に与えるもので、結晶の回転及びるつぼの回転による遠心力による流れである。この熱と流体の方程式から融液内の流れが与えられるが、熱的には結晶内の熱伝導式と結ばれねばならない。

これらの計算は融液及び固体内の温度分布、酸素量ドーパント量等を与える。温度分布について言えば結晶よりの放熱が大なるほど、また融液よりの熱伝導が小なるほど、結晶引上速度が大きい。しかし融液より熱の流入を減少さすため固液境界近傍の温度勾配を減少することは、固液界面の位置が不安定になることを意味している。また結晶の外縁近傍の融液の温度分布の形は径の安定性に影響する。

酸素量はCZシリコンではドーパントに次ぐ重要元素である。酸素は石英るつぼより融液内に入り、拡散と液の流れにより移動し結晶に入る。シリコンの固液界面における平衡分配係数(偏析係数)は略々1である。融液表面ではSiOとしての蒸発があり、酸素の減少がある。これらの境界条件のもとに輸送方程式を解けば酸素量が求まる。これらCZ炉の融液の数値シミュレーションについては小林の解説⁴⁾がある。

ドーパント元素はシリコン原料の溶解時に添加される。融液内の元素は固液に偏析係数に従つて分配される。実際には固液界面近傍で液の流れのあるため拡散層を考慮した実効偏析係数で分配される。(平衡分配係数はシリコン業界では偏析係数と呼ばれている)。偏析係数は1より小さいので(Table 2参照)、融液内の濃度は結晶引上げの初期より終期に至るまで順次濃くなつていき、一本の結晶でも先端と後端とで濃度が異なつている。また対流の影響で結晶の半径方向でもドーパント濃度は変化する。これらを制御するためには融液の流れを知る必要がある。以上のような計算を困難にしている一つの理由は、果たして層流による定常流が成立するかという疑問である。熱対流には乱流が含まれるのでないかとも言われている。融液の物理常数をTable 3に示すが大学等で基礎的な測定がなされることを期待した

Table 2. Segregation coefficient of impurity in silicon⁵⁾.

Element	Segregation coefficient
Li	0.01
Cu	4×10^{-4}
Au	2.5×10^{-5}
Zn	1×10^{-5}
B	0.8
Al	0.002
Ga	0.008
In	4×10^{-4}
C	0.07
Ge	0.33
Sn	0.016
P	0.35
As	0.3
Sb	0.023
O	1.25
S	10^{-5}
Mn	10^{-5}
Fe	8×10^{-6}
Co	8×10^{-6}
N	7×10^{-4}

Table 3. Physical constant of liquid silicon⁶⁾.

Density	2.33 g/cm ³
Specific heat	0.23 cal/g deg
Kinematic viscosity	0.003 cm ² /s
Volumetric expansion coefficient	1.41 × 10 ⁻³ /deg
Thermal diffusivity	0.125 cm ² /s
Electrical conductivity	1.25 × 10 ⁴ /cm

い。

流れを制御し、安定した流れを得るために、磁場の導入が試みられている。磁場はさらに低酸素結晶成長のための応用や、偏析係数改善のための試みがなされている。磁場の導入により電磁流体の方程式が必要となり、計算は更に複雑となる。報告の例^{6,7)}をあげておく。計算の複雑化と共に、物理諸常数の測定も必要である。しかし全般的に見て高炉プロセスよりは計算によるアプローチは簡単であろう。高炉のコンピューターコントロールをなし遂げた鉄鋼技術者にとって恰好のテーマと思われる。

以上は現状の CZ 法の技術的基礎であるが、量産及び均質な結晶を得るために連続引上げへの指向が必要となる。もう一つの問題はるつぼであり、現状の石英るつぼは酸素の浸入の原因でもあり、またコスト高の一因にもなっている。これらの解決は今後の課題であるが、既に太陽電池用シリコンを対象とした報告がある⁸⁾。

安定して単結晶を生長することも重要な技術課題である。双晶の発生原因としての応力や起点の研究、及びその除去の方法の研究が必要である。また高温炉内では Ar が流されているが、Si, O, C, その他のガス元素の反応を考えられ、今後の検討を必要とする。

4. 単結晶中の酸素の析出、熱処理誘起欠陥

シリコンの不純物としてドーパント以外で重要なのは金属元素と、酸素、炭素、窒素である。金属元素（重金属元素と呼ばれ、アルカリ元素とは区別されている）は再結合センターとなる不純物準位をバンドギャップの中央付近に作る。酸素は CZ 結晶では最も濃い不純物元素で単結晶成長時に過飽和に固溶し、その後の熱処理プロセスで SiO₂ として析出する。炭素は存在量は少ないが、酸素の析出に寄与する。窒素は現状の製造法では問題はない。むしろ添加により高温強度に寄与するであろう。

CZ 単結晶には通常 10¹⁸ atm/cm³ のオーダーの酸素が含まれている。これらはシリコンウェーハが IC 製造の加工プロセスを通る過程で熱処理を受け、析出する。析出位置については多結晶のように粒界が無いため、結晶中の欠陥や他元素との反応等で生じた析出サイトに析出する。例えば炭素は析出サイトを提供するといわれている。結晶欠陥で引上げ時に発生したものは、スワールとして認められている。これは引上直後の結晶にはエッ

チングにより何ら異常は認められないが、熱処理後エッチングすると年輪状パターンとして出現する。これは酸化物の析出が年輪状に発生したことを意味するが、その析出位置は凝固時に生じたと考えられる。すなわち結晶引上げ時の固液界面は上に凸面であり、融液温度の変化や、半径制御のための引上速度の変化等の結晶生長時の条件の時間的変動が、スライスされた平面上に出現したと考えられている。格子間の過剰シリコン、点欠陥、ドーパントや酸素、炭素の偏析等各種要因が考えられるが、真の原因是わかつていないようだ。

熱処理による酸素析出を主因とする欠陥は熱処理誘起欠陥と呼ばれ、エッチングにより検出される。しかし 100 Å 程度以下の微小析出物は TEM でのみ観察される。また析出サイトとなる構造については観察された報告を見ていない。熱処理誘起欠陥がデバイスとしての領域、すなわちウェーハの表面近傍にあるときは、デバイスに悪影響があるが、内部にあるときはむしろ不純物元素の吸着（ゲッター）源として働く。Denuded Zone 処理と呼ばれている手法は、初めに 1100°C 以上の高温処理でウェーハの表面近傍の酸素を外表面へ拡散消失させ、その後、酸素の析出しやすい熱処理を行い、内部のみゲッタリング源（Intrinsic Gettering）を作る方法である。この DZ 処理は IC プロセス中に自然に行われることもある。

したがつて、シリコンウェーハとして二つの方向がある。一つは酸素、炭素の含有量をできるだけ減らして、酸素析出の少ない材質とする方向であり、他は DZ 処理の生じやすいウェーハを作る方向である。後者については、IC プロセス中に生じた汚染の対策にもなる。酸素の析出については多くの努力が投ぜられてきており、現象的にはかなりのことがわかつておらず、まとまつた解説⁹⁾がある。析出物が大きく成長する 1000°C 前後では析出速度が遅く、早い析出速度を得るために最初に 600~800°C で析出核を発生（成長）させ、次に 1000°C 近傍で析出物を成長させる二段熱処理が良いとされている。この現象は析出核の数と酸素の拡散速度、各温度において安定に存在し得る析出物の大きさの下限により説明される。すなわち低温では析出速度は遅いが、小型の析出物が多量に発生する。一方高温では小型析出物は再固溶し、数少ない大型析出物のみとなる。したがつて初期の低温での熱処理で小型析出物を多量に発生させ、これを消滅させることなく順次高温で成長させる方法が選ばれる。低温での析出には炭素が関連しており、C 中心のクラスターが析出サイトになるとの考え方もある。析出物の形態については、低温においては非晶質、中温で板状クリストバライト、1100°C 以上で再び非晶質になる。析出物になると体積が約倍増するため大きな歪みを生じ、転位のパンチアウト、また積層欠陥を生じる。全般に金属における熱処理的な考え方でのアプローチ

チは少なく、例えば等温変態曲線等金属技術者にとつて常識的手法を使つた報告¹⁰⁾は少ない。またTEMを使つた報告が多いが、析出サイトや初期の析出物に関する知見は少なく、今後高分解能TEMでの研究分野である。

5. 機械的性質と加工

機械的性質も鉄鋼技術者にとつては興味の対象となる。半導体の立場ではウェーハ製造工程、IC 製造工程での欠けや、割れ、また高温処理中の曲がりやスリップの発生が問題である。

シリコンは常温では脆性の強い材料であるが、700°C 近傍からは塑性変形する。高温強度で問題なのは熱履歴により強度の異なることである。すなわち固溶酸素は転位を固着し強度に寄与するが、酸化物として大型析出物になると逆に転位の増殖源となる。また窒素を固溶させ高温強度を向上する試みもある¹¹⁾。

熱と機械的性質に関する問題は、プロセス上では、鉄鋼関係で数多い熱技術者による実験及び数値シミュレーションの舞台であり、材質的には金属物理技術者の得意とするところである。

残留応力や内部応力の測定も新しい課題である。単結晶であるので金属とは異なる原因の究明と異なる測定法が必要となる。問題となる応力は析出物によるミクロな応力や、研磨による表面近傍のみの不純物原子の濃化による応力や¹²⁾、エピタキシー層によるミスマッチの応力である。測定技術もX線散漫散乱やフォトルミネッセンス等と変わる。

加工のなかで最も重要なのは鏡面研磨技術である。これは従来の鉄鋼生産プロセスのなかでは見られない。量産化のもとで精度（例えば平坦度が1 μ/cm）を得ることが重要であるが、冷延鋼板の生産性と厚さ精度を考えると、どちらがハイテクと言えるか、読者の判断を待ちたい。

6. 化学処理、分析、評価及び検査

エッチングや洗浄等の化学処理、水や薬品及びシリコン自身の不純物分析や表面分析技術は、シリコンウェーハ製造上の重要技術である。これは鉄鋼プロセスで培われた技術がその力を發揮する場所もあり、その技術は高く評価して良い。例えば微小部分析や表面分析の技術発展には、鉄鋼産業は大きく貢献してきている。

ただ分析対象量や、表面分析の対象厚さが鉄鋼より微量となつておらず、従来鉄鋼で使用された分析技術で可能なものと、新しい分析手段を必要とするものがある。

もう一点注意すべきは、シリコンウェーハの製品は半導体デバイスであることである。したがつてウェーハの良悪評価は最終的にはデバイスとしての電気的評価により与えられる。鉄鋼では自己の製品に対し、その使用者側での立場の研究を行い、技術の向上と拡販を行つてき

た。例えば、薄鋼板の深絞り性、厚鋼板の脆性破壊、その他耐食性や疲労強度等である。同様なことがシリコンで必要であり、その対象はデバイスの基礎となる諸性質の電気的評価である。これは鉄鋼の未経験分野である。

検査工程は多くのものは自動化されているが、表面検査、すなわち付着物や疵の検査は目視によつてなされている。シリコンウェーハ工程で最も自動化の遅れている部門である。これは鏡面研磨されたウェーハ表面に光を照射し、欠陥による散乱光を検知する方法である。自動化機械が既に市販されているが、スクランチのような欠陥が検出し難い。しかし冷延鋼板の光学検査のように同じような散乱光があつても、これを欠陥とするか否かの判定は必要としない。何らかの散乱光があれば欠陥と考えれば良いので自動化は容易となるはずである。画像解析技術の必要性があつても、散在点欠陥と線状欠陥の区別程度であろう。金属の非破壊検査技術、特にその自動化技術に関しては、鉄鋼は牽引車の役目をしてきた。おそらく鉄鋼のNDI（非破壊検査）専門技術者より見ればかつこうの題材となるであろう。

最後にシリコンウェーハに対する要求について言及しておく。まずウェーハの径は現在6インチが実生産に使用され始めている。IC 製造側のコスト低下のため径の増大が要求されるが、それは単結晶引上げの歩留り低下や加工の困難さを引きおこしている。またICは年々その集積度が上がつており、例えばDRAMでは一チップ当たり256Kビットの製品が商業化に入り、更に1Mビットへと発展中である。更に数年内に4Mビット時代になると言われている。デバイス構造の最小幅も現状1.3 μm程度から4Mビットのサブミクロンになる。そのためリソグラフィ技術の要求からウェーハ表面の平坦度も1cm当たりサブミクロンを必要とする。また存在してはならない欠陥や付着物の大きさも0.05 μmが目標となつていて、これを満足する工程の清浄度を得るために、最終工程では人間の介入をできるだけ避けるため自動化が必要になる。このような高品質化と、量産化が現在のシリコンメーカーへの要求である。（自動化や量産は鉄鋼生産の得意とする分野である。）

7. 結 言

半導体シリコンの製造プロセス及びその性質について、鉄鋼の技術と関連のありそうな点について述べた。これはシリコンの技術の全部にわたつていないが、かなりの分野に及んでいる。本文で述べたように、シリコンの製造技術は鉄鋼に比べて未解決の分野が多い。特に量産化学を含めて、今後の研究開発にまつこと大であると言える。

文 献

- 1) 特開昭56-88819, 特開昭57-209814
- 2) S. Pizzizi et al: Sixth European Photovoltaic

- Solar Energy Conference, April (1985)
- 3) 本宮達彦: 電子工業月報, 26 (1984) 5, p. 49
日本電子工業振興協会: シリコン原料調査研究成果報告書
- 4) 小林信之: 日本結晶成長学会誌, 9 (1982), p. 1
- 5) 半導体ハンドブック (第2版) (1977), p. 129
[オーム社]
- 6) W. E. LANGLOIS and Ki-Jun LEE: IBM J. Res. Develop., 27 (1983), p. 281
- 7) H. HIRATA and N. INOUE: Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984), p. L527
- 8) T. F. CIZEK: J. Electrochem. Soc., 132 (1985), p. 963
- 9) 松下嘉明, 宇佐美俊郎, 渡辺正晴: 半導体研究 20巻, 超LSI技術7プロセスの基礎 (1983), p. 127 [工業調査会]
- 10) 島貫康, 須賀久明, 香川紀夫: 第30回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1983), p. 581
- 11) 角野浩二: 学振145委-No. 24(昭和59年2月) 第24回研究会資料 (1984), p. 43
- 12) 柏倉伸男, 原田仁平: 第45回応用物理学術講演会予稿集 (1984), p. 423