►半 導 体◄

ことはじめ
事始
～材料編～

シリコン事始

八釼 吉文 会員　秋山 信之 会員

はじめに

今から半世紀前のシリコン事業草創期には、高品質のシリコンウェーハを入手することが、開発デバイスの成否を決定する時代だったから、デバイスメーカが多結晶または単結晶からデバイスまで造っていた。量産期に入ってから、多結晶、ウェーハおよびデバイス事業の夫々に分業化した。当時、同業者間の交流は殆ど無く、技術情報も少なかったから、多結晶およびウェーハメーカは各社毎に独自色の濃い製造工程を開発し、事業の拡大に努力した。しかしながら、シリコン産業は各社独自色を出しながらも、技術開発とその事業展開の方法に共通点があると思う。

以下、我々が携わった技術開発と事業展開の一部を紹介したい。

1. ポリシリコンの開発

半導体用ポリシリコンの開発に着手したのは、半世紀前の1958年初夏であった。開発は㈱石塚研究所、製造方法は高純度化に重点を置き、モノシラン（SiH_4）法とした。当時当業界で研究されていた主な方法は、四塩化ケイ素（$SiCl_4$）の水素還元法、同亜鉛還元法および三塩化ケイ素（$SiHCl_3$）の熱分解・水素還元法等であった。チタンやジルコニウム金属の工業化経験※1から、モノシラン※2の熱分解法であれば、ハロゲン化物と異なり装置からの重金属汚染は少なく、混入不純物との物性差が開き、精製し易くなることから、高純度化（ppbオーダー）が期待できた。加えて、モノシランの製造に、チタンやジルコニウムの製造工程から排出される四塩化ケイ素の有効利用も狙えた。

1-1　モノシランの製造、精製

最初、四塩化ケイ素の金属水素化物による還元法を研究した。数ヶ月費やしたが、工業化に適した安価な還元剤が造れず、ケイ化マグネシウム（Mg_2Si）法に変更した。その方法は、液体アンモニアを溶媒として、Mg_2Siと臭化アンモニウムを反応させ、モノシランを発生する方法である。

共に元コマツ電子金属　専務取締役

Mg_2Siは、シリコンの粉末とマグネシウム粉末とを、水素ガス中400～500℃で反応させて生成する。市販の材料でMg_2Siを生成したが、モノシランの収率は20～30％と極めて低かった。この反応は、シリコンとマグネシウムの固体・固体反応であるから、固体の表面活性度がポイントであろうと考え、常温でも酸化し易いマグネシウム粉末に、マグネシウムインゴットから切出した鋸屑を使用してみた。生成したケイ化マグネシウムは、暗紫色のふわふわした微粉末で、モノシラン発生収率90％以上を得た。

公知法のアンモニウム塩は、臭化アンモニウムである。塩化物に比べ臭化物は、高価だから、安価なリサイクル方法が見つからない限り、工業化に適さない。臭化アンモニウムの使用理由が、反応生成物の液体アンモニアに対する溶解度に起因するのではないかと調べてみた。沃化物、臭化物、塩化物の順に溶解度が小さくなり、塩化物は最も溶け難い。この溶解度の差が、収率に影響するから、わざわざ、高価な臭化アンモニウムを選んだのかとも考えたが、先ず塩化アンモニウムで確認した。収率は臭化アンモニウムと変わらず、安価な塩化アンモニウムによる工業化の目処がたった。

発生したモノシランは、液体窒素で液化し単蒸留して、600～700℃に加熱した石英管に導き熱分解した。生成したシリコンパウダー中の不純物は、発光分光分析法により分析し、蒸留法で分離の難しいホウ素が、数回の単蒸留により検出できなくなることを確認した※3。この結果に基づき精製に蒸留法を選んだ。

実験装置に好んでガラス装置を使用した。その装置は工業化後も工程改善や中間生成物の検定に利用した。ガラス装置は、扱う物質の状態を直接観察できるだけでなく、短時間に改造できる上、安価である。但し、装置全体や危険部分の2重金網囲い、使

※1　プロセスに塩化チタニウム、塩化ジルコニウムを使用するクロール法。
※2　モノシラン（SiH_4）：融点－185℃、沸点－112℃、空気と接触し着火燃焼。
※3　同分析法によるホウ素の検出限界は、ジルコニウムやタンタル中に含有する同元素の分析経験からppm以下と推定。

用機器やバルブの固定、不活性ガスによる残留反応ガス置換等、ガラス装置に特有な種々の安全対策が必要である。

この実験方法が、後に、工業装置の設計やモノシランの特殊性を考慮した安全対策の実施に大いに役立った。

1-2　ポリシリコンの製造

当時、モノシランの熱分解反応は、気相で微細なシリコンパウダーを生成する気相均一反応のみしか報告されていなかった。我々の目的とする棒状または塊状シリコンは、加熱されたシリコンの表面で起るモノシランの不均一反応（自己触媒反応）によって生成する。

その頃、ゲルマニウムの水素化物であるモノゲルマン（GeH_4）の熱分解反応は、詳細に研究され、微粉ゲルマニウムを生成する気相均一反応のほか、緻密なゲルマニウム金属を生成する不均一反応も発見されていた。また、従来気相均一反応のみと言われていたメタン（CH_4）も、GeH_4と同様、不均一反応の存在を示すパイログラファイトの生成が報告された。シリコンと同じ周期律表、ⅣB族元素の炭素とゲルマニウムの水素化物に、緻密な固体を生成する不均一反応が存在するのであれば、モノシランにも同じ反応の存在が期待できた。

モノシランの熱分解反応の実験には、白熱電球に似た形状のガラス装置を用意し、フィラメントに直径数10 μmのタンタル線を使用した。装置は水冷し、タンタル線を800℃に加熱し、水素希釈のモノシランを流入してシリコンを析出した。モノシランの分圧が低い場合、容器内は透明を維持し、フィラメントにシリコンが析出する。分圧を上げると、気相は曇り、シリコンパウダーも生成する。これ等の結果に基づき工業装置を設計した。

実験を始めてから、緻密なシリコンロッドが出来るまで8～9ヶ月、その間併行してパイロットプラントの設計・製作を進めた。1959年初夏、研究室から建設中のパイロットプラントに移り、新陣容で、月産能力数百Kgの多結晶工場の建設に着手した。その年の11月、直径30mm、長さ1.2mのモノシラン法ポリシリコンを、初めて製造した。

製造したポリシリコンからプロトタイプの外熱式浮遊帯域熔融装置（FZ機）で、太さ10数mmの単結晶を作り抵抗率を測定した。値はN型数百Ω-cmで、浮遊帯域精製法（FZR）特有の抵抗率（ρ）プロファイルを示さなかった。測定機を購入したメーカの紹介で、電気試験所を訪ね測定させて戴いた。結果は数千Ω-cmで、FZRのρプロファイルも確認できた。

“日本でもこんな高純度のシリコンが造れるんだね。”との、その時の一言が今もって忘れられない。

開発したシリコン事業は、1960年春より、コマツ電子金属に引継がれ生産を開始したが、その後数年間需要は少なく、苦しい期間が続いた。日本市場で売れ出したのは米有数会社に納入した製品評価の噂が、我国に報じられてからであった。

現在は、3塩化ケイ素の不均化法により製造したモノシランを原料として、我々の改良した熱分解法により、年間5,000～6,000トンの多結晶シリコンを、米国で生産している。

1-3　特許問題

数年後、ヨーロッパのメーカから多結晶シリコン製造法に関する2件の特許出願が相次いで公告された。1件は、多結晶シリコンの析出に使用するシリコン芯線の製造法に関する出願である。要約すると、同じ製造法で造った高純度シリコンの一部を、次に続くシリコン製造に使用する方法（以下「繰返し使用法」と記す.）であり、シリコン芯線の使用が該当した。 別の1件は、高純度シリコン芯線を直接通電加熱する電源装置（以下「芯線加熱装置」と記す.）である。この出願は、出願人が高純度シリコン芯線を使用することにより、シリコンの純度が上がるに従って、負抵抗範囲が低温域に広がることを、世界で最初に体験して得た知見に基づく発明であると主張した。この2件の出願は、多結晶シリコンの製造に必要不可欠な技術であった。

公開審査の課程で、「繰返し使用法」は、ジルコニウム金属を純化する公知の技術※4から容易に類推可能との理由により、また、「芯線加熱装置」は出願人が我国より数年前にフランスへ出願していた出願明細書が、同発明を日本に出願する以前に特許庁資料館に収納されていた理由により、2件共拒絶された。この審査は長期間続き、拒絶査定が出されたのは、実に、特許有効期限の2～3ヶ月前であった。

2. FZ機の開発

多結晶の生産開始後数年間、シリコンの主な需要はSR、SCR用であった。SR、SCR用は、特に酸素含有量の少ない単結晶が必要であり、浮遊帯域熔融法（FZ法）により造られる。幸い、モノシラン法の多結晶は、FZ1回で単結晶化可能な理由により、FZ法に適合していた。当時購入できるFZ装置は、大径製品に不向きな外熱方式※5か、外国同業社の特許に抵触する内熱式誘

※4　A.E.van Arkel und J.H.de Boer，Z.anorg.Chme.，148（1925），345

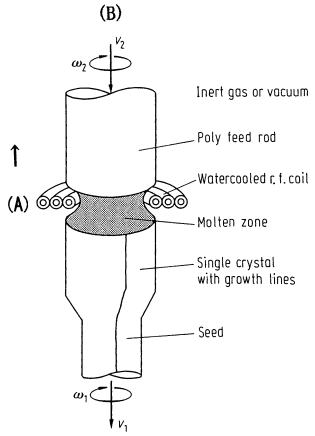

Fig. Principle of float-zone crystal growing

導加熱コイル駆動方式※6Aであったため、独自開発せざるをえなかった。開発したのは、駆動機構の難しい内熱式シリコン駆動方式※6Bである。

FZ法は、石英ルツボに熔融したシリコンから単結晶を引き上げるチョクラルスキー法（CZ法）と異なり、熔融シリコンの大表面張力特性を利用し、自ら生成する単結晶シリコン自身を受皿として、融体を支えながら単結晶を成長させる方法である。従って、極度に振動を嫌う。振動の原因には、機械的振動と電気的振動がある。当時この種の装置に多く使用されていたメタルブッシング、梯形ネジ、'O'-ringシール等は、特に機械的振動源として改良したい部品であった。これ等を、当時精密駆動機器等の特殊部分に使用され始めたボールブッシングやボールネジに、真空シールは摩擦の小さいオイルシールに換えた。その結果、駆動モーターの小型化も達せられ、機械的振動が抑えられた。更に、熔融帯域を伸縮することにより製品直径を制御する駆動部に、与圧したダブルボールネジを使用して振動の抑制と直径の制御性能を改善した。

また、シリコンを熔融する高周波も振動源となった。発信機に供給する直流のリップルを抑え解決した。このように種々改良して、自製の内熱式シリコン駆動方式のFZ機を開発することができた。

数年後、要求される製品は大径且つ長尺製品に移行し、開発した方式が主流となった。その後、1960年代後半に、結晶技術の基本となるダッシュのネッキングによる"無転位化技術"が確立した。

また、LSI用として大量に使用されているCZ法単結晶も同時期に"無転位化技術"が確立した。加えて、ウェーハ内の抵抗率や酸素濃度の制御および均一化を目的に、1980年初期に磁場を利用した"MCZ技術"が開発されて、CZ法の2基本技術が確立した。

3. シリコン中の軽元素の研究※8,9

FZ製品の輸出を始めて間もなく、製品のベースボロン、炭素、窒素等の含有量の問い合せがあった。先輩に理研を紹介され相談した。幸い紹介された研究者も以前からシリコン中の軽元素に興味を持っておられた。協議の結果、当時未解明であった『シリコン中における軽元素（炭素、窒素、酸素、水素）の挙動』について、共同研究することが決まった。

研究に際し、我々がシリコンの製造装置や実験装置を使って試料を作成した。その試料を理研で、月1～2回、夜間12時間、時により24時間以上連続して荷電粒子放射化分析を、我々と理研の研究者7～8名掛りで行った。研究は10数年継続し、製品・中間製品中の前記軽元素の含有量、溶解度、状態図、偏析、蒸発、ドープ（汚染）等を含む「挙動」に関し研究した。結果は学会および専門誌に発表した。この研究は、その後、これ等元素が関与する半導体シリコンの種々の研究、品質改良および新製品の開発に、直接又は間接に貢献したと考えている。当時の状況を考えると、半導体用シリコンを扱えるのはシリコン企業に限られ、また、我々の近くで、荷電粒子放射化分析が可能な研究所は理研に限られていた。幸運な巡り合わせと関係者に深く感謝している。

むすび

欧米より後発の日本のシリコンデバイスおよびウェーハメーカの世界シェアは、80年代に入り、夫々、50％および60％を超えた。そして、現在においてもウェーハメーカは、そのシェアを維持し続けている。更に、最先端の直径300mmウェーハのシェアに至っては、70％に迫る勢いにある。この現状は、ウェーハメーカ各社の、主要製造設備の独自開発の伝統が、その一因と考えられる。

一方、4年毎に繰り返されたシリコンサイクルは、デバイスメーカの原料を担う我々ウェーハメーカに、不況の振幅も期間も共に増幅し影響を及ぼした。当然、我々の製造装置を作る装置メーカにも多大な影響を及ぼした。しかも、ウェーハメーカはデバイスメーカに比べ遙かに小規模であり、何回も繰り返される不況は非常に厳しく、自らを守るのに懸命であった。その環境が主要製造設備の自社開発を生み、得がたい伝統を作り上げたとも考えられる。

※5 **熔融するシリコンと誘導加熱コイルの間に石英管が介在する方式で、シリコンと誘導動過熱コイル間の間隔が広がるため浮遊帯域幅が広がり、小径品に限定された。**

※6(A)(B) **内熱式とは、水冷容器内に収納したシリコンと誘導加熱コイルにより、図[※7]に示したような浮遊帯域を作る方式である。誘導加熱コイル駆動方式は、シリコンを固定し、コイルを上方に移動する方式(A)で、シリコン駆動方式はコイルを固定し、シリコンを下方に移動して単結晶を成長させる方式(B)である。**

※7 Keller，W.，Mühlbauer，A.：Float-Zone Silicon，New York，Marcel Dekker，1981

※8 **秋山信之' シリコン事業を振り返って '新金属工業，373(平成13年 秋号)**

※9 **八釼吉文' 半導体Si中の軽元素の挙動 '応用物理，43(1974) 1136**