

特集

レアメタルの製造と利用

シリコン

Silicon

安部 靖彦*

Yasuhiko Abe

シリコンは天然には元素の形で存在しない。酸素との化合物である珪石(SiO₂)を、アーク炉中で炭素で還元した金属シリコンは、当初製鋼用原料として使用された。しかし現在は、このような、人体なら骨格に当る構造材料としてよりも、頭脳に当る一記憶、思考—エレクトロニクス・システムの半導体素子用材料として、また神経に当る一情報伝達者—合成石英の光ファイバーとして、さらには消化器、循環器に当る—エネルギー供給者—太陽電池などとして、大きな働きが期待されている。

1. シリコンの役割

日本における金属シリコンの生産は、電力料金の暴騰で、昭和58年以降消滅した。表1の用途別需要量から、シリコンの役割について考察したい。

1.1. 冶金用シリコン

構造材料としての役割は、鉄、アルミニウムに較べると、まことに微々たるものである。

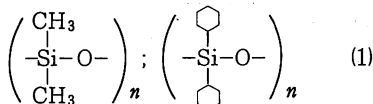
(1) 鉄鋼向け：脱酸素用あるいは珪素鋼板向けは、初めは主用途であったが、年々需要が減少し、昭和59年度は、55年度の0.83にしか過ぎない。より安価なフェロシリコンに代替されたからである。

(2) Si-Al合金向け：オートバイや軽自動車エンジン用として、冶金用としては安定して使用され、金属シリコンの最大の用途(昭和59年で67%)であるが、この5年間での伸び率は零である。

1.2 化合物用シリコン

シリコンやニューセラミックス等の華やかな新素材向けである。

(1) シリコン



* 信越半導体(株)常務取締役

〒100 東京都千代田区丸の内1-4-2東銀ビル

表1 工業用金属シリコンの需給 (単位: t)

年		1980	1981	1982	1983	1984
供給	年初在庫	17,100	16,900	8,800	9,500	13,500
	国内生産	15,800	11,900	9,700	0	0
	輸入	59,600	55,000	61,000	80,000	85,000
計		75,400	66,900	70,700	80,000	85,000
需要	アルミ向	55,600	54,000	49,000	54,000	56,000
	化学向	14,100	15,500	16,000	17,000	22,000
	鉄鋼用	2,400	2,000	1,900	2,000	2,000
	その他	3,500	3,500	3,100	3,000	3,000
	計	75,600	75,000	70,000	76,000	83,000
年度末在庫		16,900	8,800	9,500	13,500	15,500

1978~1982年 レアメタルニュース No. 1203. S58. 3.16

1983~1984年 M. S. K. SILICON METAL S60. 5.

表2 化学向けシリコン内訳

	年度	1980	1981	1982	1983	1984	84/80
化学向 Si		14.1 kt	15.5	16.0	17.0	22.0	1.56
粗シラン生産量 ^{※1}		38.9 kt	43.8	46.5	57.5	57.5	1.48
同上用金属シリコン ^{※2}		10.5 kt	11.8	12.5	15.5	17.0	1.62
半導体シリコン用金属シリコン ^{※3}		2.2 kt	2.6	2.7	3.0	4.2	1.91
半導体用/化学用		0.083	0.100	0.111	0.115	0.123	
その他		1.4 kt	1.1	0.8	△1.5	0.8	累計 (2.6)

※1. 通産省工業統計

※2. 粗シランはすべて $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl—Si—Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ と考え、金属シリコンの

利用率を0.8と仮定して計算した。

※3. 多結晶生産量は表3を使い、半導体用多結晶1 kg 当り 4.6kgの金属シリコンを使うと仮定した。

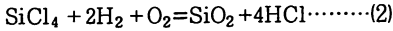
式(1)に一例を示すように、無機元素と有機基との新しい結合は、魔法の化合物といわれ数々の新機能材料を生み出した。表2に化学向け金属シリコンの内訳を推定して見た。シリコン用は、昭和59年は54年に対し1.62倍、年率12.8%の伸び、半導体用は、同じく1.91倍、年率17.5%の伸びである。昭和59年の出荷金額は、シリコンで約1,000億円、半導体シリコンで約1,500億円と推定される。

(2) 窒化シリコン: Si₃N₄

窒化シリコンは、高温度(1,000°C—1,400°C)で高強度

を持つニューセラミックスとして注目されている物質である。金属シリコンの直接窒化か、四塩化シリコンとアンモニアとの反応によって作られる。昭和60年度には、価格も5,000円～10,000円/kgとなり、高温用ノズルやローラ等に使われ始めた。冷却水不要の高効率エンジン用として、熱い期待が寄せられているが、実現にはまだ幾つもの難関がある。

(3) 合成石英—光ファイバー



高純度四塩化シリコンの酸化反応を、酸水素焔で固体の石英ガラス上で行わせると、高品質の合成石英棒ができる。この棒から光ファイバーが作られる。伝送する光を減衰させる。OH-基の濃度も数ppm以下に押えられ、単一モード型構造で、伝送損失と分散損失の少ない1.3μm波長帯の光を使い、総合損失は、0.5～0.7dB/km以下に改良され、再生中継距離は従来の10倍以上の25kmの伝送が可能になった。銅製18心型同軸ケーブルは、外径65mm, 11kg/mで97,200回線の電話を伝送できる。石英ファイバーは、24心で外径25mm, 重量0.65kg/mで57,120回線の電話が伝送できる。N.T.Tでは¹⁾、日本縦貫光ファイバー、ケーブルの敷設が終り、近い将来太平洋横断石英ケーブルの敷設も話題に上っており、高度情報社会に対するシリコン元素の寄与は計り知れない大きなものとなる。

1.3 半導体用シリコン

(1) 半導体素子

第二産業革命は、エレクトロニクス・システムの発展により推進されている。人間の知的活動は、IC等の半導体素子の働きにより、さらに速く、広く、深くなりつつあるが、その原材料はほとんど高純度シリコン単結晶である。人間の頭脳に当る重要な部位が、地殻中で酸素について多い元素であるシリコンから成り立っているのは、まことに妙なる天の配剤というべきであろうか。

図-1に世界の半導体素子の需要数量の実績及び予測を示す。表3は、別の角度から集計した半導体素子の生産数量と金額及びそれに必要な半導体シリコン多結

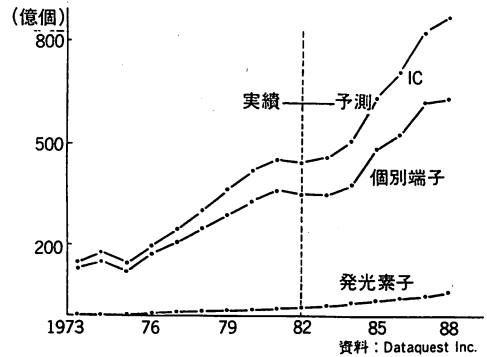


図-1 世界の半導体デバイス需要(数量)

表3 半導体素子の生産実績と多結晶消費量(推定)

年		1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
国	シリコントランジスタ(百万個)	3,928	4,195	5,442	8,397	8,068	8,990	12,828	
	シリコンダイオード(百万個)	2,931	3,816	5,589	8,143	7,592	11,446	18,221	
	シリコン整流素子(百万個)	1,597	1,844	2,189	2,497	2,388	3,007	3,998	
	サイリスタ(百万個)	98	99	135	159	173	181	256	
シリコン個別素子生産個数(百万個)		8,554	9,954	13,355	19,196	18,221	23,624	35,303	
半導体I・C, 生産個数(百万個)		1,120	1,694	2,543	3,334	4,163	5,950	9,170	
内	シリコン個別素子生産金額(億円)	2,034	1,949	2,203	2,770	2,494	2,772	3,710	
	半導体I・C, 生産金額(億円)	2,517	3,432	5,156	6,219	7,434	10,392	18,280	
	合計(億円)	4,551	5,381	7,359	8,989	9,928	13,164	21,990	
	多結晶消費量推定(トン)	247	392	546	758	976	1,454	1,900	
多結晶生産量(日本)(トン)		259	338	476	576	590	649	912	
米国内の半導体個別素子ICの出荷高(百万ドル)		3,123	4,284	5,462	5,468	5,606	6,758	11,596	
自由世界の全多結晶消費量推定(トン)		1,600	1,980	2,460	2,350	2,870	3,224	3,960	

国内の半導体素子の生産：通産省機械統計月報
国内多結晶消費量：国内単結晶需要量×2
米国の半導体素子の出荷高：SIA統計

全多結晶消費量：58年, 59年度, 電子市場No.314
'84. 1. 10より引用

品の消費量の伸びを示す。日本で昭和59年は対55年比3.48, 年率36%, 世界全体で, 59年/55年=1.60 年率12.6%という凄まじいまでの伸び率である。

1.4 太陽電池

シリコン単結晶の中にP-N接合を作り, 太陽光を照射すると電力を取り出すことができる。太陽光は1㎡当り1kWと密度の低いエネルギー源であるが, 無公害, 無尽である。

(1) 現状

(a) 単結晶太陽電池: エネルギー変換効率が12%と高く, 耐用年数も15年以上保証と安定した実績がある。欠点は現時点で価格の高いことである。新エネルギー開発機構(NEDO)では, 低価格の多結晶(SOGシリコン)から作ったCZ単結晶で12.7%, 多結晶リボン結晶で9.7%の効率を出すことに成功した。さらにコスト低減の努力を続け, 昭和65年にはシステム価格を100万円/kW, 関東地方では, 70-100円/kWの電力価格にすることを見込んでいる。これは配電網のない遠隔地や, 開発途上国では十分に引合うエネルギー源となる。

(b) アモルファスシリコン太陽電池: 単結晶太陽電池では現在200μmの厚さが必要とされるのに対し, α-シリコンでは1μmの厚さで5~8%の変動効率が得られる。蛍光灯等の弱い光の下では耐久性もあり, 電卓用には多量に使われている。直射日光下では劣化が激しく, 電力用にはまだ使用できない。

(2) 将来の展望

(a) 改良: 単結晶シリコン太陽電池でも従来12%の効率が最高値であったが, 最近表面の反射損失を従来の30%から10%以下に減らし, エミッター真下の再結合損失を減らす工夫をして19%の変換効率が得られた^{2, 3)}。

不純物や結晶欠陥を減らせば, 100μmの厚さでも29%という高効率を得られるという理論計算もある⁴⁾。多結晶, 単結晶, ウェーハ製造時の効率化が進めば, 総合システムとしては単結晶太陽電池が最も廉価なものになる可能性もある。

(b) 需要の伸び: 現状では日本で数十億円/年程度であるが, 今世紀末には, 50万円/kWのシステムが実現でき, 年数千億円の出荷金額になるとの予測もある。シリコン太陽電池で発生させた電力で海水を淡水化し, 砂漠を緑化することも夢ではなくなろう。

2. シリコンの供給

2.1 資源

シリコンの地殻中の賦存量は28%で, 酸素と結合し

表4 世界の金属シリコンの生産能力

国	(会社名)	生産能力 (M/T)
ノルウェー	(Elkem) 他	110,000
カナダ	(S.K.W) 他	27,000
イタリー	(Montedison)他	30,000
アメリカ	(Elkem(旧UCC)) (Interlake) (Ohio Ferro Alloys) (Reynolds) 他	199,000
南アフリカ	(Silicon Smelters)	42,000
スウェーデン	(Kema Nord)	24,000
スイス	(Montefornos)	13,000
ブラジル	(Liasa)	29,000
ユーゴスラビア	(Jugohrom)	12,000
フランス	(Pechiney)	40,000
アルゼンチン	(Andina)	5,000
スペイン	(Silicio de Sabon)	20,000
ポルトガル	(Fornos Electricos)他	44,000
中国	(10工場)	23,600
設備能力総合計		618,600

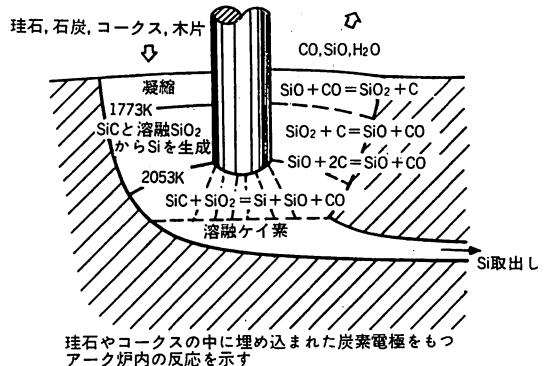


図-2 金属級シリコンの製造模式図

て75%を占めており, 資源的制約は全くない。

2.2 元素化

上の強固な酸化物は, 図-2⁵⁾のアーキ炉で還元される。表4に世界中の金属シリコン製造能力を示す。主として電力の低廉豊富な地域にあるが, 総能力618ktに対し昭和59年の需要は480ktでまだ充分な余裕がある。

高純度(98%~99%)の珪石を木炭等の高純度な還元剤を用いて元素化しても, 半導体用にはまだ遠く及ばない純度である。

2.3 高純度半導体用シリコン

金属シリコンを半導体用シリコンにまで純化するには, 折角元素の形になったものを再び液体または気体の中間化合物に化学変化させて, 蒸溜や吸着等の物理

的な、あるいは附加化合物の生成等の化学的な精製により不純物を除去し、高純度環元工程により多結晶シリコンにする。

SiCl_4 の亜鉛環元で始まった高純度シリコン多結晶の製造は、現在ほとんどすべて、トリクロロシランの水素環元をシリコン芯棒上で行わせる Siemens 社法になった。

(1) 高純度シリコン中間化合物の合成と精製

金属シリコンを粉末とし、塩化水素ガスによる流動層で、 $\text{Si} + 3\text{HCl} = \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$ 反応させる。装置を図-3の左方に示す。使用するHClは有機物の含有量を極力少なくしなければならない。図-3右方の泡鐘型トレイまたは充填塔形装置で精溜すると、リン(P)含有量が0.45ppb*ホウ素(B)含有量が0.13ppb程度の単結晶シリコンを育成できるトリクロロシランを得ることができる。現在は化学処理を併用して、もう一桁純度の高いものが製造されている。

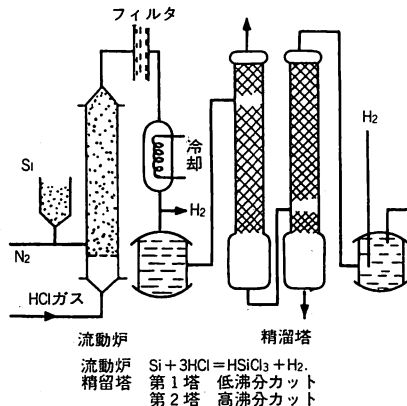


図-3 トリクロロシラン合成・精製装置

(2) 多結晶シリコン生成反応

Siemens 社法多結晶シリコン生成反応は、図-4の石英鐘型容器内にシリコン細棒を組み立て、純水素で置換し、細棒に通電して1,050~1,150°Cに保ちながら、 H_2 で希釈したトリクロロシランを供給する。高温のシリコン細棒の表面のみにシリコンの析出が起り、シリコン棒は次第に太くなる。この方法の特長は、多結晶の析出基体としてシリコンの細棒を、高温の他物体から離して使うことで反応中の汚染を避け、太くなった多結晶棒はそのまま多結晶工程に移せる。

(3) 不純物の分析

(a) 伝導性不純物：半導体シリコン単結晶は、極く微量のⅢ族(B, Al, Ga等)あるいはⅤ族(P, As, Sb等)の不純物を添加して、所望の導電型と抵抗率を与える。

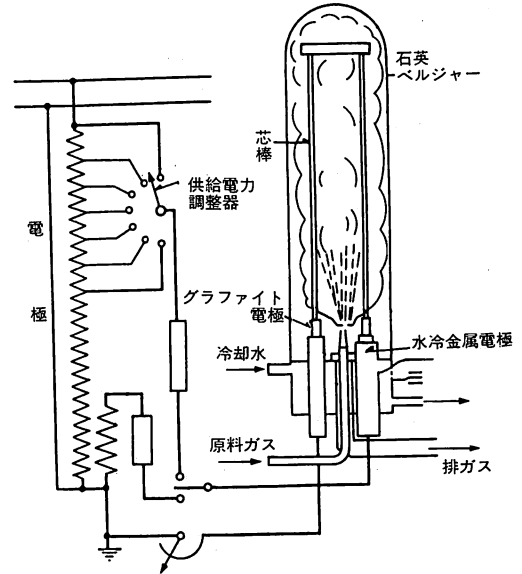


図-4 高純度シリコンの析出(Siemens法)。

Ⅲ族不純物はP型半導体に、Ⅴ族はN型半導体を与える。半導体の抵抗率制御を確実にするために原料多結晶は、Ⅲ族、Ⅴ族の不純物濃度をできる限り低くしなければならない。これらの微量不純物の分析は従来の化学分析の域を超えており、単結晶にして電気的な抵抗率の測定値から推定する⁶⁾。しかしⅢ族とⅤ族の不純物が混在している時は、その濃度差が分るだけで、両者を独立に分離して知ることはできない。液体ヘリウム温度の単結晶試料に、レーザー光を照射し、そのフォトルミネッセンスをスペクトル分析すると、分離してP, As, B, Alを分析することができ、検出限界はppt**前後という非常に高感度である⁷⁾。

(b) 重金属不純物：高純度シリコン中の微量重金属は原子炉内で試料に中性子を照射し、放射されるα線のスペクトル分析により、始めの原子の種類と濃度を知ることができる。感度も10pptと高い。

(4) 多結晶製造法の改善

電力使用量の改善：Siemens社法は高純度の多結晶を得るには優れた方法であるが、初期には電力消費量の極めて大きい反応であった。電力使用量の改善のために多くの提案がなされ、1985年の最先端技術では表5のようになることが予想される。次のような特許が出願されている。(a)多数本立てにして輻射エネルギーを相互利用する。Siemens社(特公昭43-22481)。

(b)水冷金属鐘にて輻射エネルギーを閉じ込める。大阪

* Part Per billion (10^{-9})

** Part Per trillion (10^{-12})

表5 多結晶シリコン生産の進歩

項目	1960年	(1985年)	倍率	改善手段	
純度	P:濃度	0.5ppm	0.05ppm	1/10	蒸留および附加化合物反応石英ペルジヤールの低B化原料の低C化
	B:濃度	0.2ppm	0.02ppm	1/10	
	C:濃度	2-3ppm	<0.1ppm	1/20	
	金属不純物	—	~100ppt		
形状質量	直径	20mm	150mm	×7.5	大型反応器 長尺芯棒
	長さ	350mm	2000mm	×5.7	
	質量	260g/本	82kg/本	×300	
	1年間当りの生産量	50~80t	~5,000t	×100	
原単位・製造費	電力原単位	600kWh/kg・Si	50kWh/kg・Si	1/12	貴金属ペルジヤール 高速反応 多数本立て
	電力料金	5円/kWh	20円/kWh	×4	
	電力費	3円/g・Si	1円/g・Si	1/3	
	T.S.原単位	23kg/kg・Si	20kg/kg・Si	1/12	
T.S.単価	300円/kg	200円/kg	2/3	TS: HSiCl ₃ (1)未反応HSiCl ₃ の再利用 (2)生成SiCl ₄ のHSiCl ₃ への変換	
T.S.費	7円/kg・Si	4円/g・Si	4/7		
多結晶製造費	(3円+7円)×3 =30円	(1円+4円)×2 =10	1/3		

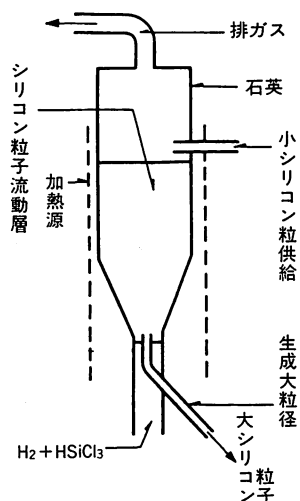


図-5 流動層反応(信越化学特公昭35-18555)。

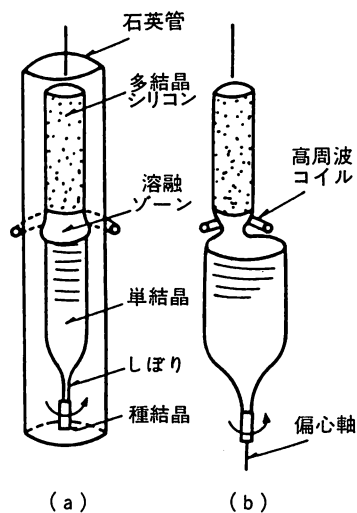
チタニウム(特公昭39-28020)100kWh/kgSi, (c)高压反応にて単位時間当りの析出速度を増す。Wacker(USP4, 179, 530) 50kWh/kgSi, (d)流動層反応で反応表面積を大きくし, 単位時間当りの析出量を増す。信越化学(特公昭35-18555) 30kWh/kgSi 図-5。

トリクロロシラン利用率の向上: 反応器に送入されたトリクロロシランは, 約1/3がシリコンに, 1/3は未反応のまま, 1/3は四塩化シリコンとなって排出される。最近では四塩化シリコンの再使用が考案され, 高压(30atm) 500°Cで銅触媒添加のシリコン粒子と反応させて20~30%のトリクロロシランを得るU.C.C.社法と, 常圧で1,100°Cに加熱しSiCl₄からHSiCl₃へ変化させ, 0.05秒以内に300°Cに急冷し, 37%のHSiCl₃を得るDegussa社法(特開昭48-95396)とがある。これらの

方法を有効に実施すれば, 塩素と水素はすべて循環使用でき, 金属シリコンのみを補充すれば良い。こうして表5のように製造費の大幅な低減が期待できる。なお多結晶製造の化学については, 瓜生⁸⁾の講義を参照されたい。

2.4. 高純度半導体用単結晶シリコン

シリコンの単結晶は, シリコン原子が4本の共有結合で結び合った整然たる立体配置である。微細な単結晶の無秩序な集合である多結晶を一度溶融体にして, 種単結晶に做って固化させると大きな単結晶を作ることができる。単結晶棒と多結晶棒との間に融体を作りこの融体を上方に移動させるFloating Zone(FZ)法



(a) 外熱式 石英管の外側にある高周波コイルによって加熱する。融融ゾーンの形状はKeckの想定した形に近い。
(b) 内熱式 コイルの形状は重要で単結晶化率や操作性などが決まる。原料結晶直径は単結晶直径より大きくてもよい

図-6 浮融帯法(FZ法)。

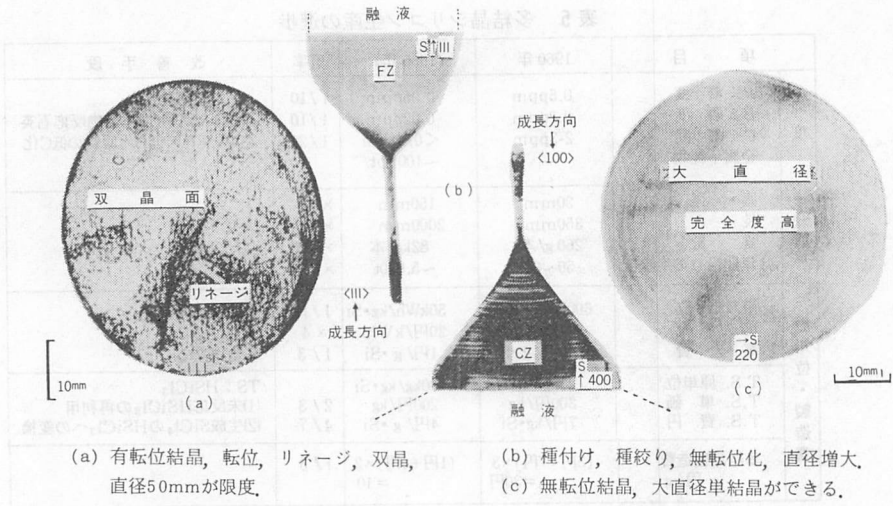


図-7 転位リネージュの除去, 無転位結晶

Czochralski(CZ)法とがある。

(1) FZ法 図-6の(a)は, keck⁹⁾ が発明した時の形で, 液体はシリコンの表面張力と電磁力とで支えられている。液体を支えるのが難しいが, その後の技術進歩で (b)のようになり, 現在は150mmの直径の結晶が生産されている。FZ法は融体がシリコン以外の物体と接触しないので, 不純物の汚染がない。また高温部分が少ないので結晶が受ける熱処理も一定にできるという大きな利点がある。

(2) 転位, 無転位化

初期のシリコン単結晶には転位という結晶欠陥が多くあったものである。図-7の(a)はX線Langトポグラフであるが, 転位は細くうねる線状に見える。

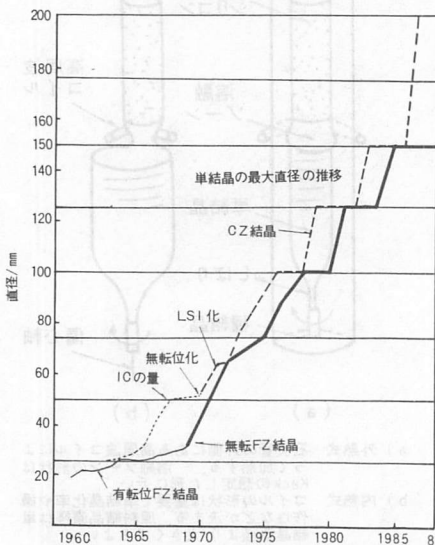


図-8 国産Si単結晶の最大直径の推移

さらに転位の密度が高くなると, リネージという強い欠陥となり, 遂には単結晶が崩れる。このため転位のある結晶では50mm程度が直径の上限であった。Dash¹⁰⁾とKeller¹¹⁾は, 種紋り無転位化法を発明した。(b)に示すように細い種単結晶に倣って単結晶を成長させた後, さらに細い棒状に成長させて, 転位をすべて外周に到着させて消失させ, 無転位結晶とした後, 直径を大きくする。この技術によって, 単結晶の直径は, 図-8のように急速に増大し¹²⁾, いまやFZ法で125mm, CZ法で150mmの直径の単結晶も作ることができる。

(3) CZ法

Czochralski¹³⁾ が金属の単結晶を作った方法であ

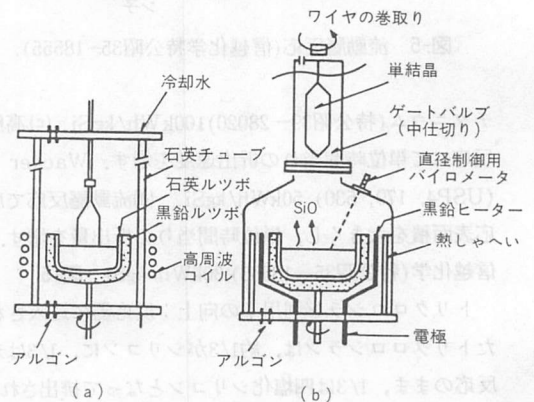


図-9 引上げ法(Czochralski CZ法)

(a) 高周波加熱法
 雰囲気アルゴンに水素を添加する場合があった。
 (b) 抵抗加熱法
 SiO 除去のためアルゴンガスを流すが常圧法と減圧法(10²~10³ Pa)がある。

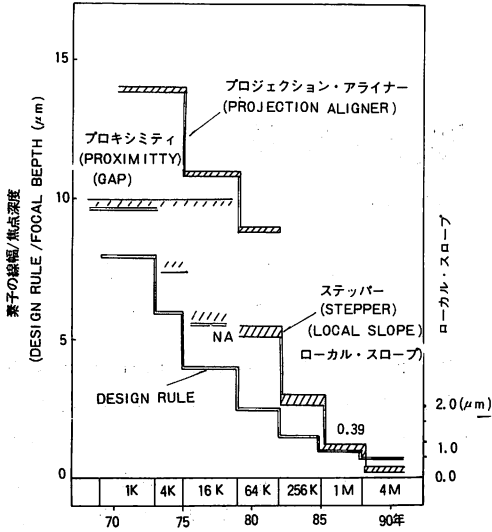


図-10 高集積度IC製造とウェハーフラットネス

と、融体をルツボで保持し、この融体に種単結晶を浸し、徐々に上方に上げ、その下方に単結晶を作る、シリコンでは図-8に示す如く、黒鉛ルツボに支えられた石英ルツボ内に融液を保持する。FZ法に比べ液の保持は容易で、大直径単結晶の成長に有利である。一方ルツボから酸素その他の不純物の溶け込みがあり、またあまりに高温部分が大きいので、成長した結晶が強烈かつ不均一な熱処理を受けるという欠点がある。

(4) ウェハー加工

LSIの集積度は、図-9に示すように急速に高まりつつあり、リソグラフィ技術の変化も速く、使用されるウェハーの平坦度に対する要求が厳しくなっている。

今や到来しようとする1Mビットの超LSIには、1～1.3μmのデザイン・ルールが使われ、150mm～200mmの直径のポリッシュド・ウェーハは、全面にわたって、1μm以下のローカル・スロープ*規格が適用されよう。ウェーハ表面の清浄度は勿論、結晶自体の完全性にも飛躍的な進歩が要求されよう。

* 20mm × 20mm内の部分的平坦度

参考文献

- 1) 島田, 中川; "商用サービスに入った日本縦貫光ファイバ-伝送システム" 日経エレクトロニクス 1985, 4-8 p.185
- 2) M. A. Green et al; CH2019-8/84/0000-0386 (1984) IEEE
- 3) J. B. Milstein et al; " " -0248 (1984) IEEE
- 4) T. Tiedze et al; I.E.E.E. Transactions on Electron Devices Vol. ED-31 No.5 May (1984)
- 5) L.D. Crossman et al; Semiconductor Silicon (1977) 18
- 6) J. C. Irvin; Bell System Teck., J. 41 (1962) 389
- 7) M. Tajima et al; Semiconductor Silicon (1981) 72
- 8) 瓜生敏三; 電気化学 34 (1966)298
- 9) P.H.Keck et al; Phys. Rev. 89 (1953) 1297
- 10) W.C.Dash; J. Appl. Phys, 29 (1958)736
- 11) W. Keller et al; Z. Naturforsch., 169 (1961) 219
- 12) 阿部孝夫 他; 応用物理 51 (1982) 117
- 13) J. Czochraiski; Z. Phys, Chem., 92 (1917) 219

