

## ■ シリーズ特集 ■ 明日を支える資源 (59)

# シリコンの現状と将来

## Current Topics of Silicon Materials and Its Future

大 王 宏\*・長谷川 真 治\*・薬師寺 健 次\*

Hiroshi Daio Shinji Hasegawa Kenji Yakushiji

「エネルギー・資源」というタイトルの本誌特集にシリコンの現状と将来について寄稿するに当り、資源的な観点からの考察を持ち合わせていない。しかし、天然資源としてのシリコンを議論してもあまり意味がないことは、次章の冒頭でご理解いただけると思う。むしろ、本稿で取り上げたいのは、近年、シリコンという素材を我々の日常生活にとって特に重要な存在たらしめている半導体産業の成長と、半導体用シリコン材料の将来像についてである。読者には、単元素のみからなるシリコン材料というものが、どのように技術的に究められていこうとしているかを感じていただければ幸いである。

### 1. 資源としての金属シリコン

地殻中の元素依存度が約28%、珪石 ( $\text{SiO}_2$ ) という酸化物の形で地殻の50%程度を占める、いわば主要成分(表1)であるシリコンに対して、資源的な枯渇の不安を感じる必要はないだろう。資源の乏しい我が国においても、(純度を度外視すれば)足元を掘り返せばその主成分がシリコン(珪石)なのである。これこそ、シリコン材料が、現代の“産業のコメ”と呼ばれる半導体の基幹材料として使われている理由の一つでもある。

シリコンを工業材料として活用するため、我々はまずこの珪石をアーク炉でカーボン電極により還元することによって、純度約98%の金属シリコンを得る。この金属シリコンが各種用途分野(アルミ用、鉄鋼用、シリコン樹脂等化学用、半導体用など)に振り分けられていく。金属シリコンは、現在日本国内では生産されていない。理由は金属シリコン生産のための還元工程が大量の電力を消費するため、電力の低廉豊富な海外(例えば中国、ブラジル)から輸入する方が有利だ

からである。表2に我が国の金属シリコン輸入相手国を示した。先述のように、日本とて地殻中のシリコン資源の埋蔵量では他国と大きな違いは無いだろうが、工業用出発物質として金属シリコン製造が自国産業として成り立たない状況では、「シリコンという“資源”を有しない国」と認識すべきかもしれない。

### 2. 金属シリコンから半導体用シリコンへ

今日のVLSI (Very Large Scale Integrated Circuit) を中心としたエレクトロニクス分野は、一部の高周波・高速デバイス、発光・受光デバイスなどにGaAsなどの化合物半導体を使用される以外は、シリコンを用いた半導体デバイスによって支えられている。しかし、例えば前述金属シリコンの日本の総輸入量約15万トンの内、半導体用シリコン向けの消費量は約1万トンで全体の5~6%に過ぎない。それでいて、現在の半導体業界の活況・好調は広く一般大衆にまで知られ、半導体生産額も5兆円/年を超えるまでに成長しているのは、半導体産業がいかに付加価値の高い技術集約型の産業であるかによるものである。

さて、半導体用シリコンと言えばシリコンウエーハのことを指すと言ってよいだろう。斯く言う著者もシリコンウエーハ製造に携わる一人である。シリコンウエーハとは、簡単には単結晶化したシリコン棒を薄く(例えば直径200mmの8インチウエーハの厚さ約725  $\mu\text{m}$ ) スライスし、鏡面に磨き上げたものである。鏡面加工後、高純度の薬品によって高纯净度に洗浄・梱包され、半導体デバイスメーカーに供給される。そして、デバイスメーカーによって酸化や不純物拡散等の熱処理、イオン打ち込み、CVDやスパッタリングによる薄膜堆積、そして薬品やガスによるエッチングなどの処理が施されてウエーハの表層部に微細な電子回路が形成されていくわけである。図-1<sup>1)</sup>に典型的なCMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) と呼ばれるデバイス構造を示した。実際に

\* 昭和電工(株)秩父工場シリコン部技術部門  
〒369-18 埼玉県秩父市大字下影森1505

表1 地殻中の主成分組成

成分	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
組成比 (%)	55.2	1.62	15.3	2.79	5.84	0.18	5.22	8.80	2.88	1.91	0.26

資料：理科年表 (Poldervaart, 1955)

表2 我が国の金属シリコン輸入相手国 (単位, t)

年	1990	1991	1992	1993	1994	
					(1~6)	(7)
中国	64,225	68,914	76,865	76,558	31,515	8,571
ノルウェー	9,996	11,460	10,525	11,674	7,371	904
カナダ	3,185	2,569	2,635	3,488	—	—
フランス	2,007	2,580	1,380	1,340	1,040	40
南アフリカ	10,543	11,335	5,877	4,230	2,135	300
アメリカ	1,054	422	503	371	—	—
ロシア					1,271	—
ブラジル	27,378	30,900	41,303	44,914	18,963	3,170
オーストラリア	7,307	7,100	5,539	3,884	1,800	200
合計 (含その他)	129,763	136,105	144,966	149,631	65,213	13,186

レアメタルニュース No.1742 1994.9.24

表3 世界の多結晶シリコンの年産計画 (単位, t)

メーカー	1994年	1995年	1996年	1997年	
日本 トクヤマ	1,650	1,650	2,000	3,000	
	高純度シリコン	1,100	1,200	1,400	1,500
	住友シチックス	400	450	500	500
アメリカ Hemlock Semiconductor	2,800	3,300	3,600	4,000	
	Advanced Silicon Materials Inc.	1,200	1,200	1,300	1,300
	MEMC (旧Albemarle Corp.)	800	800	1,200	1,200
欧州 Wacker Chemitronic Corp.	2,400	2,400	2,400	2,900	
	Huls MEMC	700	750	750	750
合計	11,050	11,750	13,150	15,150	

レアメタルニュース No.1788 1995.10.16

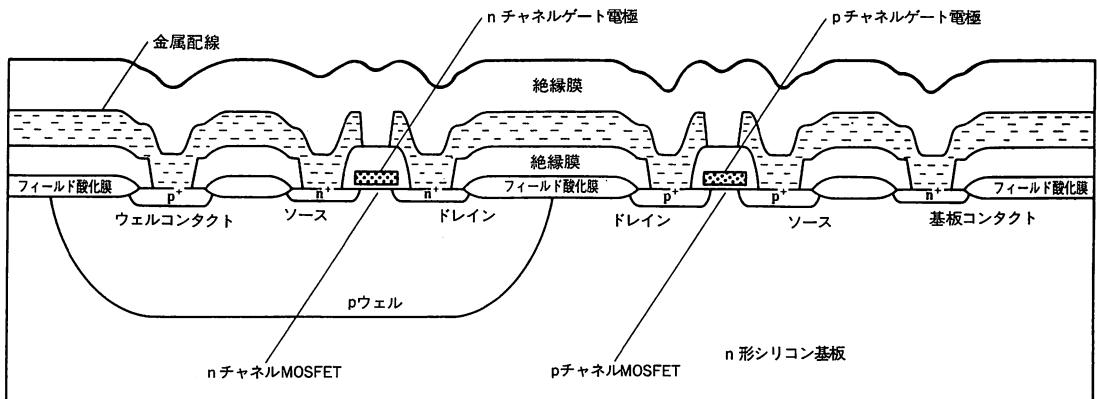
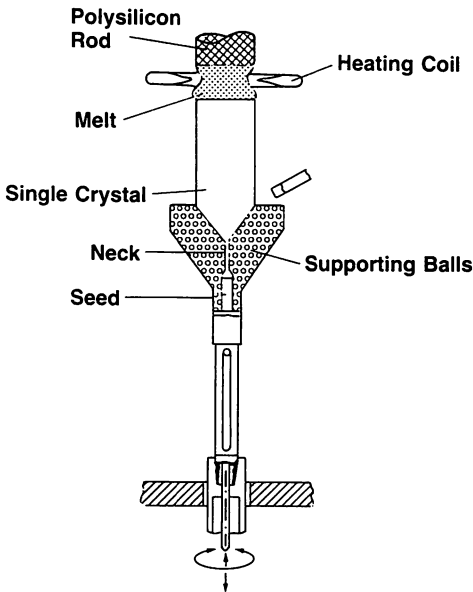
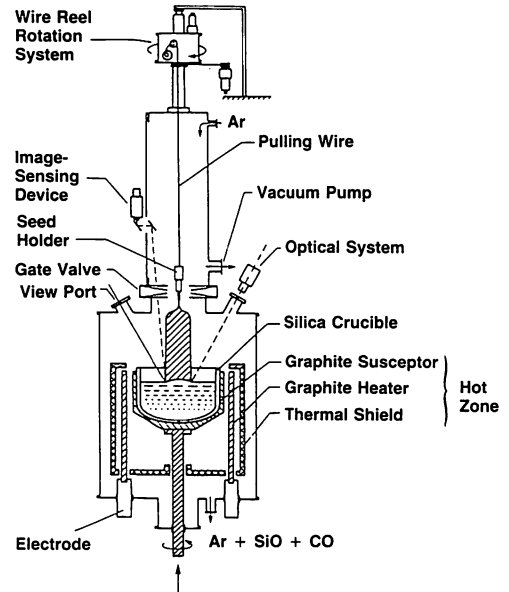


図-1 CMOSデバイス構造の例<sup>1)</sup>

図-2 FZ法シリコン結晶成長<sup>5)</sup>図-3 CZ法シリコン結晶成長<sup>5)</sup>

デバイスとして機能するのはシリコンウェーハの表層部数 $\mu\text{m}$ 程度で、それ以下の部分はデバイスを保持するための基板に過ぎない。したがって、ウェーハ表層部の結晶構造の完全性と不純物の低減は特に重要である。

半導体用に振り向けられた金属シリコンは、以下のような手順で高純度の単結晶シリコンに姿を変える。

1) 金属シリコンを塩化水素 ( $\text{HCl}$ ) と反応させてトリクロルシラン ( $\text{SiHCl}_3$ ) を製造する。

2) 塩化水素との反応による副生成物のテトラクロルシラン ( $\text{SiCl}_4$ )、及び金属シリコン中にあった不純物を除くため、蒸留及び吸着等による精製を行い高純度のトリクロルシランとする。

3) 高純度トリクロルシランを高純度水素で還元して高純度多結晶シリコン (ポリシリコン) を製造する。この還元工程では、高純度トリクロルシランと高純度水素を入れたステンレス製の反応器の中でシリコン芯線を通電加熱することにより芯線表面にポリシリコンが析出する。

1)~3) はいわゆるSiemens法<sup>2)</sup>と呼ばれるもので詳細は前報<sup>3)</sup>にも述べられているので割愛する。この他に、モノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を使用して流動層反応器で直径約1mm程度の粒状ポリシリコンを析出させる方法 (Ethyl法)<sup>4)</sup> も開発されている。表3には、世界の半導体用多結晶シリコンメーカーの生産量 (含

計画) 一覧を示す。日本のシリコンウェーハメーカーからの多結晶シリコン需要は1995年で約6千トンであるから、我が国は多結晶シリコンの自給もできていない。

4) 得られた高純度多結晶シリコンを熔融させ単結晶化する。単結晶化の手法には、単結晶棒と多結晶棒の間に高周波コイルにより融体を作りこの融体を上方に移動させるFloating Zone (FZ) 法と、多結晶シリコンによる融体を石英ルツボで保持し、この融体に種単結晶を浸し徐々に上方に引き上げ、その下方に単結晶を作るCzochralski (CZ) 法とがある。図-2、3<sup>5)</sup> にFZ法、CZ法の概念図を示した。結晶特性上、FZウェーハは整流器やサイリスタなどの電力素子用に、CZウェーハはIC、LSIなど集積回路用として利用されている。特に大口径の単結晶シリコン製造に適しているCZ法の実際の製造装置は単結晶シリコンメーカーのノウハウが凝縮しているため、図のような単純なものではないことを付記しておきたい。

### 3. 成長する半導体市場

現在、アメリカを中心としたパーソナルコンピューター市場の急激な拡大が世界的な規模に発展しつつある。特に、インターネットなどのコンピュータ通信による情報交換が新しいコミュニケーションの手段として認知され、パソコン市場ひいては半導体市場開拓の

Billions of US Dollars

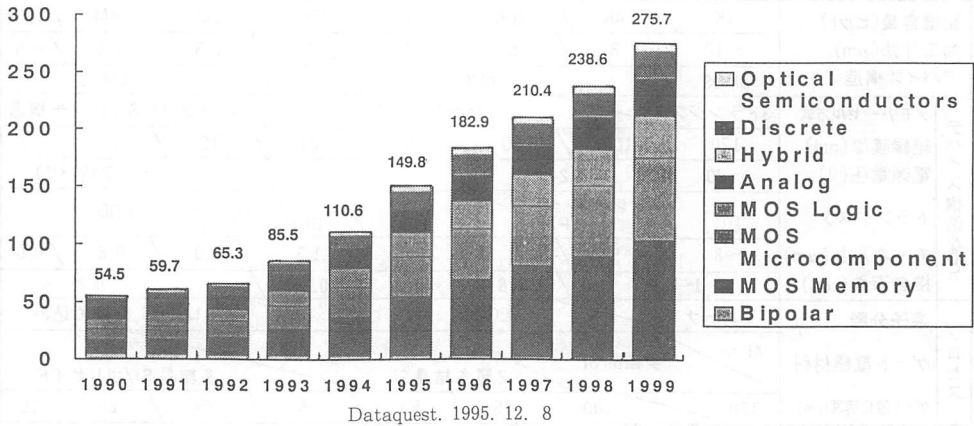


図-4 世界の半導体市場推移 (予測)

表 4 大手デバイスメーカー10社の半導体生産金額推移 (億円)<sup>6)</sup>

年	1990	1991	1992	1993	1994	1995計画
NEC	7,000	7,100	6,900	8,100	9,300	10,500
東芝	7,000	7,800	7,400	7,300	8,500	9,500
日立製作所	5,800	5,600	5,600	6,100	7,400	8,500
富士通	4,150	4,100	3,850	4,050	4,750	5,300
三菱電機	3,750	3,750	3,650	3,900	4,500	5,100
松下電子工業	2,800	2,900	2,800	2,700	3,000	3,400
三洋電機	1,950	2,180	2,190	2,250	2,500	2,800
シャープ	1,900	2,050	1,880	2,133	2,362	2,550
ソニー	1,600	1,900	1,900	2,000	2,100	2,400
沖電気工業	1,600	1,600	1,700	1,710	1,920	1,920
合計	37,733	38,980	37,870	40,243	46,332	51,970
前年比	1.05	1.04	0.97	1.06	1.15	1.12

Growth Rate

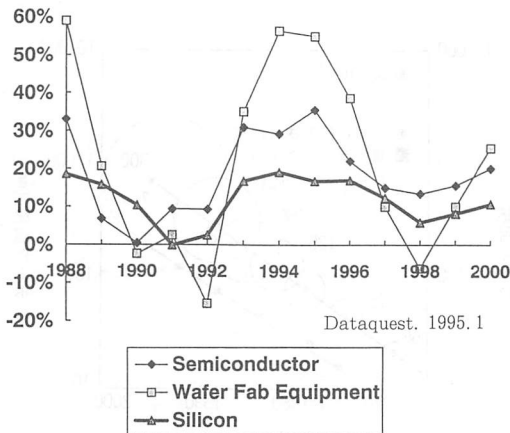


図-5 世界の半導体、製造装置、シリコンウエーハ市場の成長率推移 (予測)

牽引者となっている。この恩恵により、最近の世界の半導体市場の成長は著しい。図-4は世界の半導体市場の過去5年の実績と今後5年の予想を示したものである。分類は半導体デバイスの種類を示し、例えば最も伸びの顕著な“MOS Memory”という分類が一般に耳馴染みがあると思われるDRAM (Dynamic Random Access Memory) 等のメモリーデバイスに相当する。特に1994年以降の市場の伸びには目を見張るものがある。1994年で10兆円を超えた半導体市場は、2桁の成長率を維持しながら今世紀末には20兆円をはるかに超え30兆円に近づくものと予想されている。

一方、日本国内に目を向けると、表 4<sup>6)</sup> のように1994年の国内半導体生産額が大手10社だけで4兆6千億円、1995年には5兆2千億円とやはり2桁成長ペースである。

		1970	1975	1980	1985	1990	1995		
記憶容量(ビット)		1K	4K	16K	64K	256K	1M	4M	16M
加工寸法(μm)		~12	8	5	3	2	1.3	0.8	0.5
デバイス構造		pMOS	nMOS			CMOS			
デバイス構造など	メモリー・セル方式	3トランジスタ		1トランジスタ		スタック&トレンチ構造			
	絶縁膜厚(nm)	120	100	50	35	20	15	10	7
	電源電圧(V)	~20	12		5		(チップ内 3V)		
	トランジスタ	[B]	シングル・ドレイン [P]		[As]	DD(P&As)	LDD		
	チャンネル長(μm)	~8	5	3	2	1.3	1.0	0.8	0.6
	接合深さ(μm)	1~1.5		0.8	0.5	0.35	0.2		
プロセス	素子分離	プレーナ		LOCOS		改良 LOCOS & 埋め込み			
	ゲート電極材料	Al	多結晶Si		2層多結晶Si		3層多結晶Si/ポリサイド		
	ゲート酸化膜厚(nm)	120	~100	~75	50	35	25	20	15

図-6 MOS DRAMプロセスの変遷<sup>7)</sup>

このように拡大する半導体デバイス市場は、それを支える半導体製造装置や半導体用シリコンウエーハの市場を大きく伸ばす。図-5のように、シリコンウエーハ市場は今後2桁成長を続け、2000年には全世界で1兆円の市場（1995年ではまだ5千億円強）に育つ見込みである。

4. シリコンウエーハの技術動向

シリコンウエーハの予測市場規模は前章の通りに前途洋々たるものであるが、この市場拡大には単なるウエーハ生産能力の拡大だけでは対応できない。なぜなら、今後もデバイスの微細化、高集積化追求の技術開発競争は減速しないと考えられるからである。歴史的に見て過去の半導体技術は、DRAMの記憶容量を目安にすれば、約3年毎に世代交代する（“Moore’s Law”と呼ぶ）形で高集積化を果たしてきた（図-6）<sup>7)</sup>。このための技術的進歩とデバイスの収益性追求が、基板シリコンウエーハの仕様を厳しいものに変えていく。今後の動向について以下に述べたい。

4.1 大口径化

現在、6インチ（直径150mm）ウエーハを使用し、現在最盛期にある4M（メガ）DRAMに続き、すでに16MDRAMの量産ラインでは、8インチウエーハが使われている。サンプル段階を終えている次世代の64M、256Mのデバイスは8インチで対応可能と予想する向きもあるが、その次の1G（ギガ）DRAMに至っては新たに12インチ（直径300mm）ウエーハの採用が必要と言われている。

ここで、世代によってなぜウエーハ口径を大きくす

る必要があるのかについてだが、これはデバイス集積度が一代（4倍）上がる度に同一面積のチップ上素子数がいきなり4倍になるわけではなく、チップの面積も約3倍程度大きくなる。もちろん、同じ集積度のデバイスのチップサイズは技術の進歩とともに徐々に縮小が可能である。このように、集積度向上とともにデバイスチップの大型化が起こるため、同一口径のシリコンウエーハ上に次世代のデバイスを形成した場合の取得チップ数は減少してしまう。デバイスメーカーにおけるDRAMの量産目安（これ以上少ないと収益が出ない）は、少なくとも150チップ/ウエーハ程度と考えられ、一般には180チップ/ウエーハを割ると、ウエーハ口径拡大が必要になる<sup>8)</sup>。図-7<sup>9)</sup>はデバイスチップサイズの年毎の変遷と想定されるシリコンウエーハサイズを示したものである。これら予測の結果、

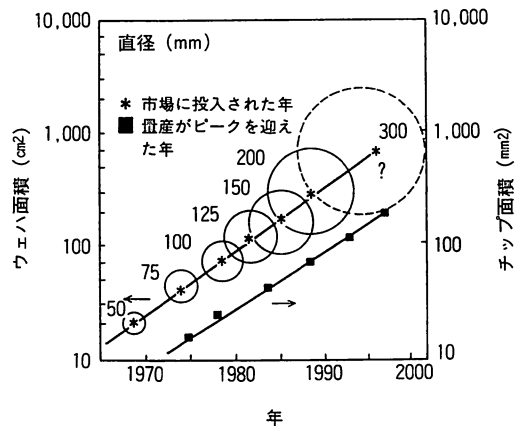


図-7 ウエーハサイズとチップサイズの推移<sup>9)</sup>

2001年には12インチウエーハが必要と考えられているわけである。実際、1995年末のセミコン・ジャパン'95(12月、幕張メッセ)では12インチウエーハサンプルの展示と12インチプロセス対応のデバイス製造設備及びそのコンセプトが脚光を集めていた。

これに加えて、基盤技術研究促進センター(通産省、郵政省所管)からの政府出資(70%)の下で、国内外シリコンウエーハメーカーによる16インチウエーハの国際共同開発会社『スーパーシリコン研究所』が1996年3月から発足することも決まっており、ウエーハの大口径化動向とその上市時期については目が離せない状況である。

#### 4.2 高品質化

シリコンウエーハにとって、半導体デバイスの世代に応じて品質向上が必要とされるのが、(1)結晶特性、(2)平坦度、(3)表面清浄度の3つである。

平坦度はウエーハ表面に回路パターンを描くためのリソグラフィ技術の進歩と関連するものであるが、スライシングを含めた超高精度加工技術が今後も重要なテーマである。表面清浄度に関しては、シリコン表面への金属吸着状態の解明など化学的見地からの研究も行われ、ウエーハ表面のマイクロラフネスをも制御するような新しい洗浄方法が提案される<sup>10)</sup>など、科学的に裏付けられた新手法導入により、次世代対応のウルトラクリーンウエーハが実現されていくであろう。

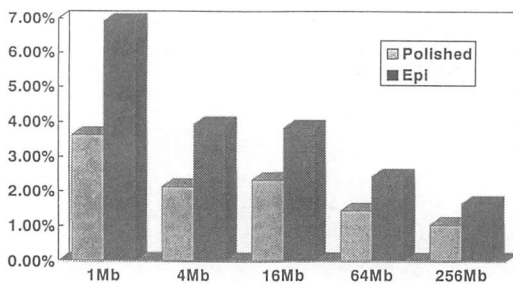
結晶特性に関する課題については、以下に詳しく述べたい。

現実に育成されるシリコン単結晶は、各種の不純物元素や格子欠陥等を含んでいる。これら不純物や欠陥は、デバイス形成領域に存在するとデバイスの電気的特性不良を引き起こす原因となる反面、応力起因で発生した転位を固着し伝搬を阻止することでウエーハの機械強度を高める作用や、デバイス製造プロセス中に外部から導入される金属汚染を捕獲(ゲッターリング)してデバイス形成領域の汚染起因不良を抑えるなどの利点を有する。したがって、不純物や格子欠陥をいかにコントロールするかによって、シリコンウエーハ結晶特性の善し悪しが決まると言っている。特にCZ法シリコン結晶には融体を保持している石英ルツボから酸素が溶け出し、引き上げた結晶中に格子間不純物として取り込まれる。この酸素には、先述の転位の固着効果や金属不純物ゲッターリングの効果が有り、濃度や分布をコントロールすることでCZ法シリコン結晶の長所となりうるものである。

デバイスの高集積化に対応したウエーハの結晶特性として問題視されているのが、図-1に示したようなMOS構造中の酸化膜の絶縁破壊特性に影響するシリコンウエーハ中の結晶欠陥である。熱的に非平衡な状態で融体から結晶へと引き上げられていくシリコン単結晶には、固液界面で先述の格子間酸素や点欠陥(格子間シリコン原子と空孔)が導入される。引き上げが進み結晶温度が低下して取り込まれた酸素や点欠陥の過飽和度が増すと、これらは大きな欠陥として析出・成長してしまう。この結晶引き上げ時の成長欠陥のことを“Grown-in欠陥”と呼び、デバイス製造プロセス中に新たに形成される欠陥と区別している。Grown-in欠陥がDRAMのゲート酸化膜、あるいはフラッシュメモリーのトンネル酸化膜など極薄酸化膜の絶縁破壊特性を劣化させることが判っており、その改善に向けた結晶完全化への取組みが精力的に行われている。

この課題解決に対するブレイクスルーとして、高温の水素雰囲気中でウエーハをアニールして表面近傍の酸素濃度を低減しGrown-in欠陥を消滅させる方法<sup>11)</sup>の実用と、エピタキシャルウエーハの採用が挙げられる。

従来、エピタキシャルウエーハは、生産性と低コストを重んじるDRAMに使用されてこなかったが、次世代(64Mもしくは256M)から使われるのではないかと考えられている。エピタキシャルウエーハとは、鏡面仕上げしたシリコンウエーハ上にジクロロシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )やトリクロロシランを原料ガスとしてCVD法(Chemical Vapor Deposition)により単結晶膜を成長させたウエーハのことである。基板となるシリコンウエーハにはGrown-in欠陥が内在している。エピタキシャル成膜層はほぼ完全結晶である。問題の高価格(8インチでミラーウエーハの1.5倍強)については、例えば図-8のようにデバイスの世代が進



Dataquest. 1995. 12. 8

図-8 デバイスコスト中のウエーハコスト比率

むに連れてデバスイコストに占める材料費自体の割合が低下することから、大きな問題でなくなるものと思われる。むしろGrown-in欠陥による不良がなくなること等によるメリットが大きいのと思われる。1999年までの64MDRAMに対する8インチエピタキシャルウエーハの予測使用量は、全ウエーハ中比率で20% (1997年), 40% (1998年), 50% (1999年) と見積もられる (出典: Dataquest, 1995.12.8)。

## 5. 半導体関連シリコン材料の需給

半導体用シリコン市場は極めて好況であるが、反面、伸び盛りの8インチウエーハにおいて本年あたりからウエーハ供給不足が表面化する見込みである。さらに、6インチ以下の小口径ウエーハについても需要が堅調であるために、シリコンウエーハ全体の需給タイト感に拍車をかけている。

一方、ウエーハの出発原料である多結晶シリコンに目を向けると、1995年では世界の多結晶生産量1万1千トン程度に対して単結晶シリコンメーカーの旺盛な需要は1万3千トンであり、消費が生産を上回り在庫を取り崩す事態となっている。このため、シリコンウエーハメーカーが、収益性の高い8インチウエーハの増産を行うほど、6インチ以下の小口径ウエーハ製造に使用される多結晶シリコンが逼迫するという憂慮すべき状態である。多結晶シリコンメーカー (表2) の設備増強が計画されているが、増設の寄与には時間がかかるだろう。その間も半導体シリコンの需要はますます増加する。加えて、次世代12インチウエーハ対応のサンプル、テスト用ウエーハ作製分の消費量 (大口

径結晶ほどウエーハ完成までの結晶ロス、加工ロスが大きい) が追加されることにより、多結晶シリコンの逼迫、ひいてはシリコンウエーハの入手難が当面続くものと見られている。

地面を掘れば無尽蔵に含まれている元素のシリコンではあるが、それに半導体デバイスという最先端技術を織り込むことによって得られる恩恵に目覚め、さらに多くの利益を追い求めている間に、産業の足元を固めることを怠ってしまった。今、我々は、将来の半導体産業を維持し発展を支えるのが、デバイスの集積度向上ばかりではないことを痛感させられているのである。

## 参考文献

- 1) 香山晋; 超高速MOSデバイス, (1986) 培風館
- 2) J. R. McCormic, Polycrystalline Silicon-1986, In "Semiconductor Silicon 1977" (H. R. Huff and E. Sirtl, eds.), pp. 18-31. Electrochem. Soc., Princeton, New Jersey, 1977.
- 3) 安部靖彦; エネルギー・資源, 6 (1985) 509
- 4) G. Hsu, N. Rohatgi, and J. Houseman, "Silicon particle growth in a fluidize-bed reactor", *AIChE J.* 33 (1987) 784.
- 5) F. Shimura; *Semiconductor Silicon Crystal Technology* (1989) Academic Press Inc.
- 6) 武野泰彦; 電子材料, 34 (1995) 110
- 7) 徳山巍, 橋本哲一; VLSI製造技術, (1989) 日経BP社
- 8) 高須新一郎; ウルトラクリーンテクノロジー, 3 (1992) 398
- 9) H. Klingshirn他; ウルトラクリーンテクノロジー, 3 (1992) 407
- 10) 大見忠弘; 第25回ウルトラクリーンテクノロジーワークショップ, (1993) 3
- 11) 桐野好夫 他; 日経マイクロデバイス, 6 (1993) 49