

環境安全に配慮した電子材料開発への取り組み

和泉 茂一*, 村上 定暲**,
孝治 吉春***, 早藤 紀生***, 山田 隆裕****

Electronic material research focused on an environmental safety issue

Shigekazu Izumi*, Sadaaki Murakami**,
Yoshiharu Kouji***, Norio Hayafuji***, Takahiro Yamada****

Abstract : Choice of a technology clearly has to depend on its ability not only to fulfill material requirements but also environmental safety criteria. Therefore, the possibility of environmental impact raise questions related to safety and in near future, tolerable amount of hazardous materials, especially for crystal growth of compound semiconductor. Although molecular beam epitaxy (MBE) and metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) have become the most important and well established production tools and are expected to play an even larger role in device fabrication, much care has to be taken on handling and disposal of the hazardous materials. In contract, gas source MBE (GSMBE) is a much more environmentally beneficial technology and safety requirements can be met more easily than MBE and MOCVD. High throughput epitaxial wafer production is demonstrated by using a newly designed multi-wafer GSMBE apparatus. We have obtained excellent results in uniformity, throughput, cost performance, electrical performance and few hazards for operation. These results confer the promising way to overcome of MBE and MOCVD based growth technology.

Keywords : Environmental safety issue, Electronic material, AsH₃, MBE, GSMBE

1. はじめに

半導体を中心とする電子材料は"産業の米"といわれ、情報・通信、医療・福祉、環境等の国内産業分野の全てに関わり、21世紀の日本経済を支える重要なハイテク分野である。しかしながら、これらの材料製造は多くの工程より構成され、いずれの工程においても有害物質を扱っているにもか
(1999年9月24日受理)

* 宇部工業高等専門学校 制御情報工学科
〒755-8555 山口県宇部市常盤台2-14-1
E-Mail: izumi@ube-k.ac.jp

** 宇部工業高等専門学校 物質工学科

*** 三菱電機(株)高周波光素子事業統括部

**** 山口県産業技術センター

かわらず (i) 環境, (ii) 安全に配慮した取り組みがいずれも遅れており, 21世紀のハイテク産業の発展にとって大きな支障となることが懸念される。材料, 環境, 安全はこれまで個々の分野では高いレベルで学術研究がなされているが, その連携した科学技術の取り組みに関する報告は少なく, 具体的工業技術に至っては手つかずの状況に近い。その結果, 材料分野においても環境学と安全学はそれぞれ独立した学問的要素が強く認識され, そのミキシングが緊急の課題であるにもかかわらず, 国内外を問わず3つの学問に精通した専門家が育成されて来なかった。

近年における作業環境と環境保全を包括する環境安全問題への対処は輸出/輸入に絡んだ欧米からの重点要求項目としても掲げられている。材料,

環境、安全個々の学術体系を組み合わせることで学術的及び工業的な有用性を新規具現化することは材料分野にとどまらず広い工業分野に要求されるべき重要な事項である。従って、本研究の社会的貢献度は大きいと考える。

ここでは特に半導体を中心とする材料分野で発生あるいは使用する有毒ガスの処置に検討を加え、危険作業の具体的な軽減策を挙げる事から上記課題に対処する。更に材料学、安全学、環境学の知識や技術を体系化し、新しい学問体系を構築することを目標とする。

2. 環境マネジメントシステムと環境安全

日本の高度成長期における大量生産、大量消費、大量廃棄の一方通行型産業活動においては製品開発への興味、実用化に関する期待が先行した結果、環境配慮に関する取り組みが十分になされていなかった。このような課題が近年における環境問題として世界中で大きく取り挙げられており、これら対策の一具体例が環境マネジメントシステム (ISO14001) の取得活動である。環境保全是欧州が進んでいるがISO14001の認証取得数は日本が世界一である (1999年上期現在、国内1900社以上、世界では5000社以上が取得)^{1,2)}。ところが日本での取り組みは欧米各国に比較して主体性、具体的認知度に欠け、安全化問題を包括した質的問題点があると思われる。簡単に言うならば指摘事項の対処に奔走している結果、本質的な課題に着手していない傾向が強いということで、環境配慮活動への自主的な働きかけがまだまだ不足している。環境、安全に関する問題提起が日本主体で行われていない過去の事例が現状を物語っている。このような観点から、国内工業分野での環境及び安全配慮に対する多面的な取り組みが早期に必要であり、環境マネジメントに環境安全問題を組み合わせた形で考えることは環境問題の多面的取り組みとして意義深い。

3. 近年の半導体産業における環境安全問題

上記課題を材料分野における"環境安全"と位置づけ、環境配慮型製造工程のあり方について議論する。半導体産業にスポットを当てた場合、以下のような具体的検討事項が挙げられる。

(1) 化合物半導体結晶成長における

危険度低減を考慮した新プロセスの提案
半導体産業で特に多くの危険ガスを使用するのが化合物半導体の結晶成長工程である。結晶成長の主だった手法である分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) と有機金属化学気相成長 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) ではAsH₃, PH₃等の有毒ガスの多量な使用、ガスの取り扱い、メンテナンスの時に有毒ガス生成/漏洩する等の問題がある。環境安全に関連した多くの課題を有する工程といえる。

(2) 半導体のエッチング工程に用いられている

ハロゲンガスの対処
Cl₂, HCl, NF₃, SF₆等エッチング工程に用いられるハロゲンガスは環境への影響はもちろんのこと劇物であり、腐食性を有することからも種々の問題を抱える。装置解放時における残留ガスの無害化を配慮し、装置損傷度が軽減するガスの使用効率向上、使用量の低減、代替プロセスの提案等が必要である。

(3) 半導体の化学気相堆積法 (CVD)

工程に用いられている有毒ガスの対処
PH₃, AsH₃, NF₃等CVD (Chemical Vapor Deposition) 工程に用いられる有毒ガスは(2)と同様な環境安全対策について検討、提案を行う必要がある。

(4) 溶液処理工程における廃液の

無害化と使用量削減
メッキ液に含まれるTiやシアン系電界メッキ液のノンシアン化、塩素系溶液各種の無害化処理等の検討を要する。

今回焦点を当てた半導体産業における各種プロセスは日進月歩で、常に新しいプロセスがショートスパンで提案される一方、新しい問題や課題が発生している。日々現れる新しい課題を一つ一つ解決していくことに本研究での先見性がある。本研究論文では特に上記(1)の項目について検討した結果を詳述し、環境配慮型製造工程のあり方についての一素案としたい。

4. 半導体産業における環境安全問題への取り組み

4.1 化合物半導体における結晶成長工程の現状

化合物半導体に代表されるデバイスは光デバイスと電子デバイス（主にマイクロ波向き用途）に大別できる。これらデバイス開発に欠くことができないのがエピタキシャル結晶成長技術である。1980年代に液相成長（Liquid Phase Epitaxy：LPE）に変わってMBE^{3,4)}、MOCVD⁵⁾、また1980年代後半には化学ビームエピタキシー（Chemical Beam Epitaxy：CBE）⁶⁻¹¹⁾による結晶成長技術が著しく向上し、高性能なデバイス開発に必要とされる高品質な結晶成長が可能となった。多くの研究機関が化合物半導体デバイスの開発に特化するようになったのは1980年代後半で、MBE、MOCVD、CBEの発展はその特性が結晶独自の物性によって決まる化合物半導体のデバイス開発に対して大きな進捗をもたらした。

表1に化合物半導体結晶成長工程における量産の現状をまとめる。化合物半導体結晶の量産技術を世界的に見ると欧州を除く日米がMBEとMOCVDを両用しており、欧州ではMBEのみに特化している傾向が窺える。有毒ガスを多量に使用するMOCVDでの量産は環境保全の問題から欧州には越えがたいハードルがあるように思われる。環境問題への配慮の様相がこのような製造手法の識別を形成しているようにも思われる（環境重視の欧州に対して、実益重視の日米）。しかし環境配慮の真相は必ずしも" MOCVD = 危険な成長方法", " MBE = 安全な成長方法" といった単純な形に集約されない。いずれの成長手法を用いても有毒ガスの危険から逃れられないことには変わりはなく、環境安全学上の問題は同等であると思われる。理由について以下詳述する。

4.2 MBEとMOCVD

4.2.1 MBE

MBEは1968年にJ.E.Davey, T.Pankeyが高真空中で行った蒸着法から始まる³⁾。原理的には、超高真空の成長室内に、目的とする結晶の構成元素を納めた分子線セル（Knudsen cell）を設置し、これを加熱することで各元素を気化させて、これを加熱している下地結晶基板に照射することによりエピタキシャル成長を行う。1970年前半に、Arthur, Choら

表1 化合物半導体結晶成長技術の動向

	MOCVD	MBE
Epi-wafer Vendor	KOPIN, Epitronics, IQE/EPI, Emcore (米) 日立電線, 住友化学, 古河電工, NTT-AT(日)	Picogiga (仏), Procomp, VPEC (台) IQE/QED, Ovation, TLC Precision (米) MBE Technology (シ) 住友電工, 日産マテリアル (日)
Device Maker	富士通/カクティクス, 三菱電機, NEC, 三菱化学, 沖電気, 東芝, 松下, 日立(日) Conexant/Rockwell (米) Nortel (加), LEP (英)	TRW, Raytheon, Motorola, Alfa, Triquint, RF-Micro Device (米) 富士通/カクティクス, 三菱電機, NEC, 旭化成, 沖電気, Rohm, Sharp(日), GEC(英)
Machine Maker	AIXTRON/守谷商会 (独/日), Emcore/伯東 (米/日), Thomas Swan/アメリテック (英/日), 日本酸素, 日本アパシス/アリアック (日)	VG-Semicon/丸文(英/日), Riber/伯東(仏/日)

日：日本, 米：米国, 仏：仏国, 独：独逸, 英：英国, 加：カナダ, 台：台湾, シ：シンガポール

によって"分子線エピタキシー"と命名され⁴⁾、Esakiらによる超格子の提案¹²⁾からMBEに対する研究が加速された。

MBE成長室内の到達真空度は 1×10^{-10} Torr程度であり、成長時にも 10^{-9} Torr程度の高い真空度を保つため、これらの気化した原子や分子の平均自由行程は、分子の大きさにもよるが、1~100mと大きい。成長がいわゆる分子流領域で行われ、分子や原子が噴出した方向に向けてビームを形成する。MOCVDでは成長が粘性流領域で行われるので、III族、V族材料の供給は拡散律速であるのに対して、MBEではIII族材料が完全供給律速であることが大きな特長の一つといえる。MBEでは、分子線セルから出て直進してきた分子や原子だけが基板表面に供給されるように配慮されており、供給量は分子線セルの温度、つまり原料物質の蒸気圧と基板-セル間の幾何学的条件（距離、分子線強度分布など）とで決定される。MOCVDと比較して優位な点は、分子線強度をモニタしながら原材料を供給することが可能であり、1原子層単位での精密な膜厚制御性に特に優れている。超格子構造、量子井戸、細線、ドット構造、2次元電子ガス構造等の形成方法として、その開発当初はMBEが最も有力な研究手段であった。

混晶の成長手段としてMBEでは、多くの利点を見いだすことができる。その最大の特長は、III族の組成がビーム強度比により1:1に決まり、しかもビーム強度を精密に制御できるため、組成とその厚み方向のプロファイルの制御精度が高いという点である。最近のMOCVDの急速な発達により、"MBEでしかつくれない構造"がほとんどなくなりつつある。しかし、構成元素の原子を基板表面に直接供給するという点はMOCVDにない特長であり、成長基板温度の大幅な低下など新しい可能性を切り拓くものと期待されている。

MBE装置は超高真空を基本に設計されており、装置稼動に際しての運転、保守などの多岐にわたり多くのノウハウを必要とする。特に評価装置とは異なり、保守作業には熟練と安全の知識が必要である。超高真空装置は、ベーキング、冷却パネル用の液体窒素の補給など、維持に手間がかかることも問題点として考えられる。初期(第1世代)の装置では、装置が1室構成であったために原料や基板の交換のために成長室全体を大気に曝す必要があり、成長する結晶の品質や再現性に問題が多く実用的ではなかった。この点の改善に向けて、成長室の真空を破ることなく基板の出し入れができるように基板交換室や前処理室を設置したマルチチャンバ構成、またクライオパネルと呼ばれる液体窒素による冷却パネルを分子線セルや基板の周りに設けて真空の品質向上が図られた(第2世代)。これらの工夫により、MBEで得られる結晶の品質は大幅に向上し、それらを利用して製作される各種のデバイスも、他のエピタキシャル成長法によって得られるものと同等以上の特性を示すに至った。MBEに必要な超高真空を形成する為の真空ポンプの高性能化も、MBE技術の向上に対して原動力の一つになった。

最後まで残った課題として表面欠陥密度の低減とスループットの向上が挙げられる。筆者らはMBEでの量産化に世界で最初に成功し、これらの問題を解決した量産機はいわば第3世代に相当する¹³⁻¹⁵⁾。

筆者らが開発した第3世代MBE装置の基本構成について述べる。多数枚同時成長可能な第3世代MBE装置の概要を図1に示す。本装置は"スループットが低いMBE"という通説を根底から覆した世界初の量産対応型装置であり、装置構成上の特徴は

以下の通りである。現在も量産レベルでの製造貢献を継続している。

- (1) コンピュータによる全自動連続無人成長が可能である。結晶基板(ウエハ)の搬送方法としてフェイスダウン配置を適用している。この方法は成長用結晶基板をIn貼り付けなしで試料加熱台に配置できるだけでなく、発塵による表面欠陥の発生低減に対しても有効である。
- (2) 装置は試料提供室、試料前処理室、成長室、試料取り出し室の4室構成である。この4室構成は連続自動成長に欠かすことができない。また、各チャンパーには必要な真空度に応じて、独立した真空系が配置されている。
- (3) 試料供給室には2"φウエハ7枚、3"φウエハを3枚同時に配置可能な直径7"φの大口徑基板ホルダー(Inフリー)を10枚同時に収納できる。従って標準的なGaAs電解効果トランジスタ(MESFET)の成長(1.5 hr/run)では1日当たり16回可能となり、2"φであれば112枚、3"φであれば48枚成長できる。
- (4) 原料枯渇時には成長室を大気暴露することなく、原料を再補充することが可能な分子線源供給装置を有する。このような機構は、装置の稼働効率を大幅に向上できるだけでなく、分子線セルを加熱前処理した後に原料供給できるので、装置始動時の原料汚染を最小限に抑えることができる。
- (5) 成長室内の成長用基板面と分子線セルの幾何学的配置を最適化することで、7"φ大口徑基板ホルダー面内の膜厚分布、混晶組成分布を±1%以下、キャリア濃度分布を1.5%以下にできる。

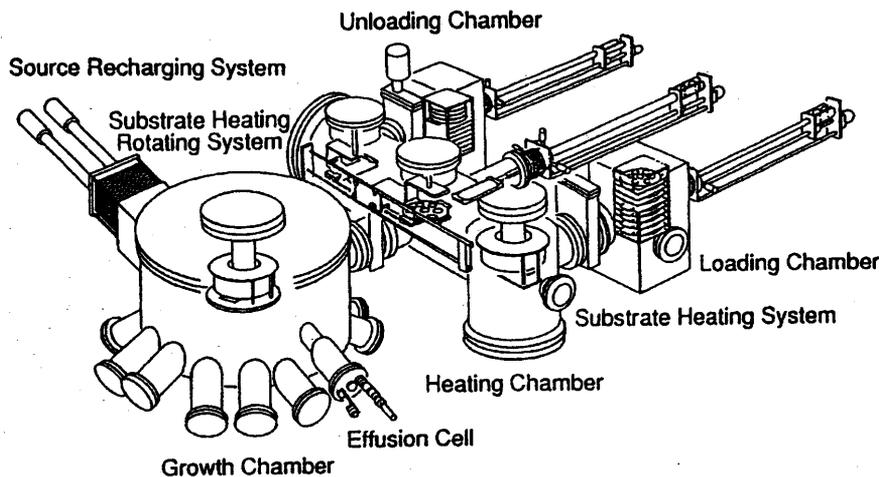


図1 筆者らが開発した世界初の量産型MBE装置

High throughput

- multi-wafer growth
48 x 3" φ wafers/day
112 x 2" φ wafers/day
- computer-controlled automatic growth
- source recharging system

High uniformity

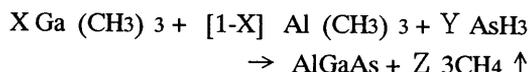
- optimization of geometry between effusion cells and rotational substrate
n : ±1.5%, t : ±1.0%

Low surface defect density

- top heating Ga cell
- As cracking cell
D < 10/cm²

4.2.2 MOCVD

MOCVD (or Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) は有機金属を含む原料を気体状態で水素等の輸送ガスによって反応室に導き、加熱した基板上で原料ガスの熱分解反応によって半導体層を成長させる技術であり、開発当初はレーザダイオードを中心とする光デバイス用のエピタキシャル成長法の主力技術として展開されていた。例えば、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の成長では、原料としてトリメチルガリウム ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: TMGa), トリメチルアルミニウム ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$: TMAI) およびアルシン (AsH_3) を用いて、次の化学反応式を利用する。



この技術は1959年のMonsanto社からの特許出願で初めてその概念が世に現れ、1969年にRockwell社のH.M.Manasevitら³⁾によって最初の研究報告がなされた。それ以来、III-V族を代表とする化合物半導体および混晶半導体の結晶成長法として着実に進歩してきた。特に、1977年にRockwell社のR.D.Dupuisら¹⁶⁾によって半導体レーザダイオードの室温連続発振が初めて実現されたことをきっかけとして、MOCVDは従来のLPE、クロライドVPEを超越し、前述したMBEと肩を並べる技術となった。成長可能な材料はAlGaAs系だけでなく、InGaAsP, InP系の長波レーザ用材料やGaInP, AlGaInP系の可視光レーザ用材料の結晶成長に早期に適用され、実用段階である。近年注目されているGaN系青色レーザの成長に於いてはMBEをリードし、実用域に達している¹⁷⁾。また、太陽電池やMESFET, 高電子移動度トランジスタ (HEMT) およびヘテロ接合バイポーラトランジスタ (HBT) 等のGaAs IC要素デバイス用の結晶成長への適用に関しても実用段階にある^{18,19)}。さらに最近では、原理的に成長層厚の精密制御が可能であるという特長を活かして、量子井戸型半導体レーザや超格子デバイスへの適用に向けた研究、開発も活発化している。

これまでのMOCVD装置としては2インチ径の基板1~3枚を成長させる小形の反応炉をもつものが主流であった。しかし、GaAsFETやHEMT等の高集積化、さらにはレーザダイオード等の光デバイスと周辺電子回路素子をモノリシックに形成する光電子集積回路へとデバイスが新たに展開されるにつれて、チップ面積の大形化が必至であり、大面積・多

数枚処理 ($4\phi \times 6$ 枚同時成長²⁰⁾) の可能な成長装置の必要性が増してきており、これに対応する装置も製品化されている^{21,22)}。

MOCVDは有機金属材料を適切に選択することでGaAs, InP, GaN等ほとんど全ての結晶成長が可能である。MESFETやHEMTのエピタキシャル成長にはIII族材料にTMGa, TMAI, トリメチルインジウム ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$: TMIIn), V族材料にはAsH₃, ホスフィン (PH₃), n型ドーパントにはジシラン (Si_2H_6) p型ドーパントには四臭化炭素 (CBr₄) 等を用いる。有機金属が封入された容器をバブラーと呼び、一定温度に保持することで蒸気圧を制御し、H₂やN₂, He等のキャリアガスで飽和蒸気 (10^{-3} ~ 10^{-5} に希釈) を高温に加熱されたサセプタ上に配置した成長用基板まで輸送する。ここでのキャリアガス流量は供給材料の量に相当し、流量計で厳密に制御可能である。各材料の成長室への導入切り替えはベントラン方式と呼ばれる高速バルブマニホールドにより行われる。

MOCVDを用いた量産装置は種々のものが提案されており、バレル型成長炉²³⁾ から始まり、高速回転型成長炉 (EMCORE Type²⁴⁾、プラネタリ型成長炉 (AIXTRON Type²⁵⁾、フェースダウン型成長炉 (日本酸素型²¹⁾) 等がある。それぞれ一長一短であるが量産成長には全てのタイプで成功している。

4.3 化合物半導体結晶成長の

環境安全に対する課題

筆者らはこれまで、マイクロ波デバイス用化合物半導体結晶成長方法として多数枚成長が可能なMBE技術を開発し、デバイス形成に適用してきた²⁶⁻²⁸⁾。本論文では量産成長技術であるMBEの環境安全の側面を半導体産業における一課題として考える。

4.4 MBEを用いた化合物半導体結晶成長の

環境安全に対する課題

MBEを化合物半導体結晶成長工程に適用する場合、次のような環境安全上の課題が生じる。

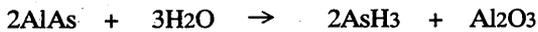
(1) 有害物質の大量廃棄

毒性物質の指定を受けている金属Asを原材料に大量使用するが、実際には97%以上が廃棄

物になる。使用効率を上げるために昇華されたAsをクラッキングする手法²⁹⁾も有効であるが、それでも90%以上の廃棄率になる。新たな方策を検討する必要がある。MOCVDにおいても同様な課題を考慮する必要がある。その他同様な配慮を施さなければならない有害な物質としてBeが挙げられるが、ドーパントとして使用するので使用量は限られており、今のところ深刻視すべき問題には至っていない。

(2) 装置大気開放時における有毒ガスの発生

これまでMBEはMOCVDに比較して有毒ガスを使わないので安全な成長方法として学会等から支持されてきた。しかし近年においてそれを疑問視する報告がなされた^{30,31)}。装置大気開放時に意図せぬAsH₃の発生があることが確認されたためである。その過程は以下のような反応に基づく。AsH₃発生の過程の概要を図2に示す。



この反応はチャンパー内に残存するAlAsが大気中の水分と反応することで多量のAsH₃を生成することを示す。Al分子線セル付近ではAlAs濃度が高くレベルの高い反応が観測され、その発生量はTLV値(Threshold Limit Value/許容濃度)50ppbを上回る場合が少なくない。MOCVDでは原料に多量の100%AsH₃を用いており、その安全化対処が絶えず問題になっているが、視点を変えれば意図した使用状況に対しての安全化対処は容易である。これに対してMBEのAsH₃漏洩問題は近年指摘されてきた事柄であって、1986年頃から量産化適用されてきているMBE装置に、定常作業とは異なる装置大気開放メンテ

ランスの状態において完全な安全化処置を施すことが困難である事は容易に想像がつく。また環境的な要因と安全的な要因を同時に対処するのも容易ではない。装置のメンテナンスの際、作業者は防毒マスクにより生成されるAsH₃を除害することは可能であるが、工場敷地外に対してどのように除害を施すかが肝要である。多くの場合大気希釈によってTLV値50ppb以下にする方法を用いているが、発生時のAsH₃濃度が高濃度且つ定かでない場合、大気希釈に除害の厳密性を見いだすことは困難である。

4.5 化合物半導体結晶成長過程における

環境安全問題を配慮した新しい取り組み

従来からMBEの短所として、P系の化合物結晶成長方法として適していないこと、選択成長が困難であること等が指摘されてきた。近年においては、V族に水素化物(AsH₃, PH₃)を用いたガスソースMBE³²⁾(Gas-Source MBE: GSMBE)が提案され、P系の化合物結晶は成長可能になっている。As系成長においても現状までにその量産成長への試みが開始されている^{30,31)}。この他のMBEの新しい技術的側面として、使用原料の更なるガス材料化が挙げられる。V族やIII族金属そのものを、PBNなどのるつぼに入れて加熱蒸発させる従来の方式では、一般的な装置では原料が枯渇すれば成長室の真空を破って補充または交換する必要がある(但し、前述したMBE装置では材料補充機構(Melt Charge System)が装備されているので、真空を破ることなく原料の補充ができる¹³⁻¹⁵⁾)。このような作業は時間の損失となるだけでなく、分子線強度やその分布の再現性に微妙な影響を及ぼす。また、装置には成長する結晶を構成する元素の数だけ分子線セルが必要であり、各々のセルがヒータをもっているため、ヒータ自身やその周りからさまざまな不純物が脱離し、エピタキシャル結晶中に取り込まれる可能性もある。このことは結晶の品質を低下させる要因として無視できない。特にAl用のセルは他のセルに比較して高温に加熱するため、混入不純物の影響が強く現れ、ヒータやセルの寿命にも問題が生じる。以上のような課題に対して、原料をガス供給することが有効である。

III族のガス原料は有機金属化合物、V族の原料

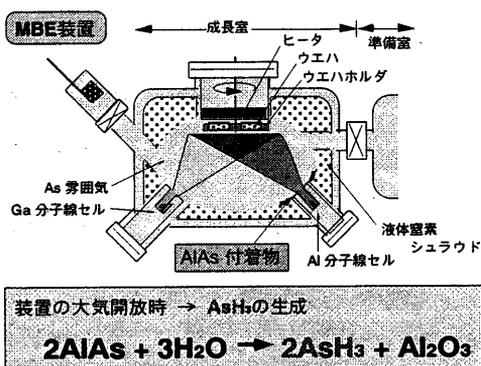


図2 MBEメンテナンス時のAsH₃発生過程

は水素化物や有機金属化合物が一般的である。混合して差し支えない原料は成長室外で混合し、同じ導入口から供給できる(但し、III族、V族源とドーピング材料は分ける方が好ましい)ので、基板上で分子線の軸合せも容易である。また、III族原料は導入時の加熱分解が不要で、成長室内に配置する熱源が少なくなる。原料がMOCVDと同じなので有機金属分子線エピタキシャル成長(Metalorganic Molecular Beam Epitaxy: MOMBE)と呼ばれたり、またCBEとも呼ばれ、名称は統一されていない。本論文ではW.T.Tsangの文献(6)に基づく分類に従った。これら種々の新しい結晶成長方法は検討が始まって15年程度ではあるが、GSMBEでの急速な技術進展はもちろんのこと、筆者らが検討を行ってきた全原料をガス化したCBE成長においてもきわめて高品質、高純度な結晶成長と、膜厚、キャリア濃度の精密制御が可能となっている^{33,34)}。CBEに関する量産適用の報告^{35,36)}もなされている現状を考えれば、今後のMBEの発展過程で重要な地位を占めるであろうことは疑う余地はない。

筆者らはGSMBEを実用的な側面だけでなく、環境安全問題を配慮した上での次期量産成長方法とすべきことを提言する。GSMBEはAsH₃からのAsの使用効率がMBEに比較して2倍程度になる。これはAs源をAsH₃のクラッキングによって生成することにより、As₂モードの成長が可能になることに起因する(MBEはAs₄モードの成長が主)。その結果、装置自身の大口径化に有利であり、且つAs汚物の発生が軽減されるのでメンテナンスも容易になる。As汚物の発生量が軽減されることで装置大気開放メンテナンス時の漏洩AsH₃の生成量を抑えることも可能となる。実際の操作には危険な水素化ガスを使うことにはなるが、MOCVDと比較するとAsH₃を100%クラッキングしてから成長室に導入することからガスの使用効率が高く、AsH₃の使用量は1/100以下で済む。GSMBEの量産適用がMBE及びMOCVDの課題に対する有効な解決策になる可能性が高い。

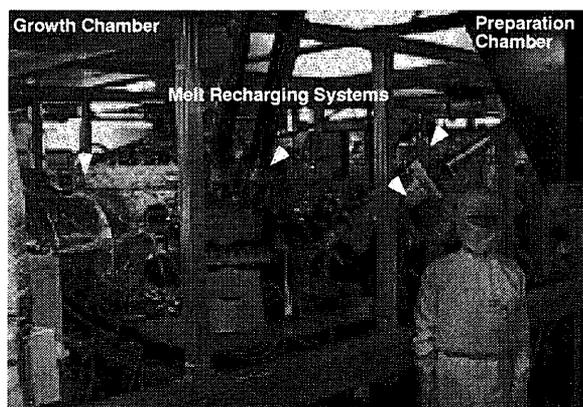
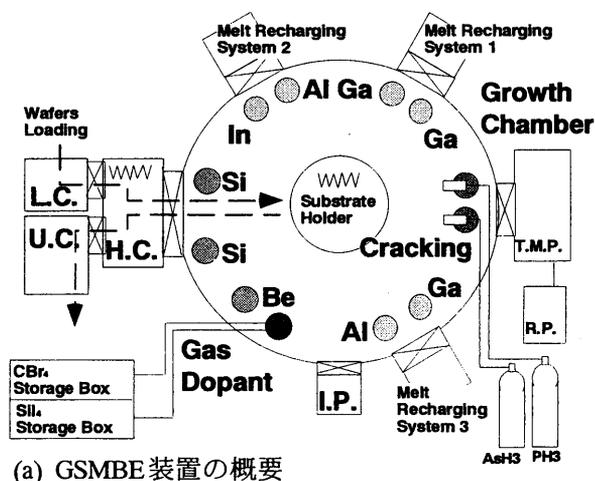
5. 量産型 GSMBE 装置の試作

近年の化合物半導体ウエハラインはSiラインに遅れはするものの、その大口径化が進み、日米に置いては4インチ(米国に於いては一部6インチ)が主

流になっている。MBEでの量産化技術は前述したように種々の課題を抱えており、ウエハ口径の大型化においては単純に装置を大きくすると言った発想でなく、これまでに生じた課題や環境安全問題を包括的に対処することが望まれる。筆者らは1996年からMBEの次期量産機と位置づけたGSMBEの開発に着手し、1998年には電子デバイスの試作に成功し^{30,31)}、現在量産適用を行っている。ここでは試作したGSMBE成長の概要説明と得られた実験結果、特に環境安全に対する効果等を述べる。

5.1 量産型 GSMBE 装置

筆者らが試作したGSMBE装置の概要とその外観写真を図3に示す。量産型としての特徴は以下に示される通りである。



1998年2月/筆者撮影

図3 筆者らが開発した

世界初の量産型 GSMBE 装置

- (1) 10枚のウェハホルダーをローディング室に同時に配置可能である。1枚のホルダーには4枚の4インチウェハ、もしくは7枚の3インチウェハが配置できる。搬送は一部の安全確認項目を除き全自動で、成長の済んだホルダーからアンロード室に送られる。
- (2) ロードロック型のメルトリチャージシステムをIII属分子線セル全てに配置した。これによって装置の連続稼働時間を延長でき、結晶品質の高い成長が継続的に行えコスト削減効果も期待できる。
- (3) Ga, Al, InのIII属に対してはデュアルヒート構造の500cc分子線セルを新規考案した。分子線量の制御は下部ヒータ、オーバルディフェクトの低減には上部ヒータを独立に制御しながら用いることで低表面欠陥密度、且つ分子線量の経時変化の少ない成長が長期に渡り可能になる。
- (4) As源をクラッキングされたAsH₃とすることで供給方法を全自動化することが可能になり、MBEで実現できなかった長期に渡る装置の完全自動成長のコンセプトが高まった。成長した結晶の品質を高めることにも貢献する。
- (5) III属、ドーパント分子線強度の成長室内での配分を最適化することで成長した膜（厚み、キャリア濃度）の分布を12"φ成長面で2%以下となるように設計した。AsH₃クラッキングセルはAs源の使用効率が最大になるように構造及び配置の設計を施している。

上述した量産型GSMBE装置を用いて成長したGaAs, AlGaAsの基本的な結晶特性はMBEの場合と比較しても遜色無く、MESFETの量産試作まで成功している^{30,31)}。

5.2 量産型GSMBE装置による

環境安全に対する試み

- (1) メンテナンス時に生成される有毒ガスの抑制
装置大気開放時に意図せぬAsH₃の発生があることを重要視し始めたのは1996年頃からで、安全知識の向上に加えて、AsH₃検知器の感度向上によるところが大きい。この反応はチャンパー内の残存するAIAsと大気中の水分が反応することで多量のAsH₃を生成するものである。従ってAl分子線セルをチャンパー内に持たな

いCBE装置等ではAsH₃の生成量が少ないことが予想される。そこで同一の条件下での比較は困難であるが、Al系材料の成長を行った後に48時間以上のベーキングを実施し、大気解放した時のMBE, GSMBE, CBE装置からのAsH₃生成量を比較した。その結果を図4に示す。MBEでは常に50ppbを上回るAsH₃が生成され、Al分子線セル付近の生成レベルが高い。これに対してCBEではAsH₃の生成は全く観測されない。GSMBEの場合は50ppbを下回るレベルで極微量のAsH₃が検出されるが、MBEに比較してその発生量が著しく低減されていることが確認できた。基準値だけで議論した場合、GSMBEのメンテナンス時にはその過程で生成されたAsH₃量は問題にならないことになる。これは作業環境下における安全上の課題に対して大きなメリットである。環境を配慮した場合でも漏洩AsH₃に対する大気希釈がTLV値を上回ることが有り得ないため、MBEでの課題を一つクリアしたことになる。その理由の一つとして、GSMBEではAs廃棄物の量が低減された結果メンテナンス時の成長室内における汚染物表面積がMBEの場合に比較して小さくならず、その表面に付着しているAIAsの表面積も小さくなることが考えられる。一般的にAs₂モードの成長はAs₄モードの成長に比較してAsの反応が活性で、As系のポリ膜がチャンパー内のSUS等に付着した場合、その付着性が高く、緻密な膜に成りやすいことが経験的に分かっている。その結果としてAs廃棄物の生成量を抑制できる可能性がある。

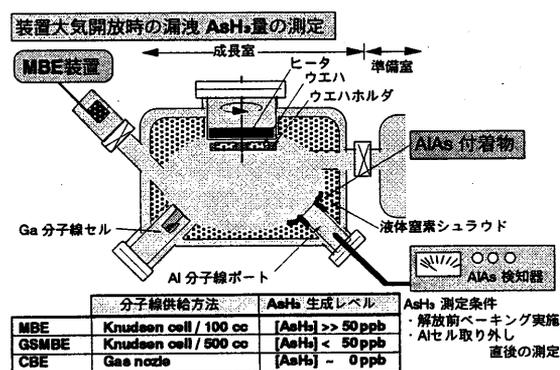


図4 漏洩AsH₃の測定結果

(2) 有害物の廃棄量削減

1986年より量産適用されているMBEと量産適用開始直後のGSMBEで生じる廃棄物の量を厳密に比較する事は困難であるが、500回以上のGSMBE成長後においてチャンバー壁面付着物がほとんど発生していないことを確認している。今後GSMBEでの成長が継続されることでその定量的な効果が明らかになると思われる。

GSMBE, MBE, MOCVDのそれぞれの特徴とその比較を表2にまとめる^{30,31)}。GSMBEは総括的に考えた場合、環境安全への配慮性がMBE, MOCVDに比較して高く、コストパフォーマンス(材料の使用効率が高い、メンテナンス作業が軽減できる、長期に渡る安定な成長が継続できる等)にも優れた成長方法として量産レベルに適用していく価値が高いと考えられる。

6. まとめ

電子材料開発における環境、安全への配慮の必要性を、半導体材料分野を題材として取り上げ検討を加えた。その一例として化合物半導体の結晶成長工程を挙げ、現状までの課題とその対処の一

例をMBEを用いた工程のGSMBEを用いた工程への変更で具体的に説明した。検討結果は結晶の基本的な特性を低下させることなく材料のコスト面でも有利に働くことを示しており、本件が半導体産業における環境安全配慮の一具体例になれば幸いである。

謝辞

本論文で紹介したGSMBE装置の試作は筆者が三菱電機在職中に行っており、多大なご協力を頂きました三菱電機高周波光素子事業統括部殿、並びに装置開発を一緒にご協力いただきましたアネルバMMD装置事業部殿に深く感謝いたします。

また、本研究課題に携わるに当たり長州産業株式会社代表取締役社長岡本要氏、同社広島工場長山本修次氏から有益なご意見を賜りましたことにお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 三橋規宏著：“環境配慮型の市場経済を”，日本経済新聞面，1999年5月5日。

表2 GSMBE, MBE, MOCVDの特徴

Terms	GSMBE	MBE	MOCVD
Growth Mechanism	Vapor evaporation in molecular beam atmosphere → simple		Chemical reaction at viscous atmosphere → complex
Crystal Quality	Abrupt hetero-interface High purity (low background level)		Excellent surface morphology Cleaning effect with H*
	Residual O in growth atmosphere		
Uniformity	Thickness < ± 1%, N < ± 2% Independent of Growth Condition	Thickness < ± 1%, N < ± 1.5%	Thickness < ± 2%, N < ± 2% Dependent on Growth Condition
Controllability	Growth rate changes Fluctuation < 1% / run with dual heating cell	Growth rate changes Fluctuation < 1% / run with top heating cell	Growth rate is fixed Memory effect occurs
Doping	Solid: Si, Be, Gas: SiH ₄ , SiBr ₄ , CBr ₄	Solid: Si, Be	Gas: Si ₂ H ₆ , DETe, DEZn, TMGa, etc.
As, P Control	Easy	Possible	Easy
Material Cost (1/4φ) (in MELCO)	Group V : Low (¥250) Group III : Low (¥170) Dopant : Low (~ free) → Total material cost is the lowest	Group V : Low (¥400) Group III : Low (¥170) Dopant : Low (~ free)	Group V : Moderate (¥600) Group III : High (¥4500) Dopant : case by case TMG → High, CBr ₄ → Low
Utility Cost	Machine : High Safety : Moderate		Machine : Moderate Safety : Very high
Safety	Maintenance: Easier than MBE		Maintenance: Much harder AsH ₃ consumption is enormous
	AsH ₃ is generated by AIAs in Al Cell (2AIAs + 3H ₂ O → 2AsH ₃ + Al ₂ O ₃)		
Throughput	Good : 4φ x 4 or 3φ x 7	Good : 4φ x 4 or 3φ x 7	Excellent : 4φ x 5 or 3φ x 9
Technical Maturity	No (now in developing)	Yes (now in practical use)	
Others			Selective area growth
Total	Now in developing for production		Suitable for production

- 2) 萩原睦之著："環境ISOが見る見る分かる", サンマーク出版, 1998年5月30日.
 - 3) John E.Davey, and Titus Pankey : J.Appl.Phys. **39** (1968) 1941.
 - 4) A.Y.Cho, and J.R.Arthur : Progr. Solid. State. Chem. **10** (1975) 157.
 - 5) H. M.Manasevit : Appl.Phys.Lett. **12** (1968) 156.
 - 6) W.T.Tsang : Appl.Phys.Lett. **45** (1984) 1234.
 - 7) W.T.Tsang : J.Crystal Growth **81** (1987) 261.
 - 8) W.T.Tsang : J.Crystal Growth **95** (1989) 121.
 - 9) W.T.Tsang : J.Crystal Growth **105** (1990) 1.
 - 10) W.T.Tsang : J.Crystal Growth **111** (1991) 529.
 - 11) W.T.Tsang : J.Crystal Growth **120** (1992) 218.
 - 12) L.L.Chang, L.Esaki, W.E.Howard, and K.Ludeke : J.Vac.Sci.Technol. **10** (1973) 11.
 - 13) T.Sonoda, M.Ito, K.Segawa, S.Takamiya, and S. Mitsui : Jpn.J.Appl.Phys. **27** (1988) 337.
 - 14) T.Sonoda, M.Ito, M.Kobiki, K.Hayashi, S.Takamiya, and S.Mitsui : J.Crystal Growth **95** (1989) 317.
 - 15) J.Sakai, S.Murakami, K.Hirama, T.Ishida, and Z.Oda : J.Vac.Sci.Technol. **B6 (6)** Nov/Dec (1988) 1657.
 - 16) R.D.Dupuis, and P.D.Dapkus : Appl.Phys.Lett. **31** (1977) 466.
 - 17) S.Nakamura, M.Senoh, S.Nagahama, N.Iwasa, T.Yamada, H.Kiyoku, and S.Sugimoto : Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L74.
 - 18) N.Kobayashi, et al. : IEEE Electron Devices **EDL-6** (1985) 154.
 - 19) A.G.Tompson, et al. : Appl.Phys.Lett. **55** (1989) 2208.
 - 20) Y.Otoki, H.Kamogawa, T.Meguro, and M.Kashiwa : Digest of Papers The 1998 International Conference on Gallium-Arsenide Manufacturing Technology 1998 Apr. 27-30, Seattle, Washington pp.137.
 - 21) T.Arai, J.Hidaka, H.Tokunaga, and K.Matsumoto : J. Crystal Growth **170** (1997) 88.
 - 22) A.G.Thompson, R.A.Stall, W.Kroll, E.Armour, C.Beckham, P.Zawadzki, L.Aina, and K.Siepel : J. Crystal Growth **170** (1997) 92.
 - 23) N.Hayafuji, K.Mizuguchi, S.Ochi, and T.Murotani : J. Crystal Growth **77** (1986) 281.
 - 24) G.S.Tompa, et al. : J. Crystal Growth **145** (1994) 655.
 - 25) P.M.Frijlink : J. Crystal Growth **93** (1988) 207.
 - 26) T. Ishikawa, K.Olaniwa, M.Komaru, K.Kosaki, and Y.Mitsui : IEEE Trans. Electron Devices **ED-41** (1994) 3.
 - 27) K.Hosogi, H.Nakano, H.Minami, T.Katoh, K.Nishitani, M.Otsubo, M.Katsumata, and K.Nagahama : Electron Lett. **27** (1991) 2011.
 - 28) T.Shimura, M.Komaru, S.Izumi, T.Kuragaki, M.Sakai, H.Nakano, S.Terazono, K.Nagahama, K.Nishitani, and M.Otsubo : Extended Abstracts 1991 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials 77.
 - 29) S.Izumi, N.Hayafuji, T.Sonoda, S.Takamiya, and S.Mitsui : J. Crystal Growth **150** (1995) 7.
 - 30) S. Izumi, Y.Kouji, and N.Hayafuji : J. Vac. Sci. Technol. **B17 (3)** May/June (1999) 1011.
 - 31) S.Izumi, Y.Kouji, N.Hayafuji, and K.Sato : J. Crystal Growth **201-202** (1999) 8.
 - 32) M.B.Panish : J.Electrochem.Soc. **127** (1980) 2730.
 - 33) S.Izumi, N.Hayafuji, K.Ito, K.Sato, and M.Otsubo : Appl.Phys. Lett. **68** (1996) 3102.
 - 34) S.Izumi, Y.Yamamoto, T.Kunii, S.Miyakuni, N.Hayafuji, K.Sato, and M.Otsubo : J. Crystal Growth **175/176** (1997) 404.
 - 35) E.Veuhoff : J.Crystal Growth **188** (1998) 231.
 - 36) J.Ch.Garcia : J.Crystal Growth **188** (1998) 343.
- その他の参考文献
- 37) 内藤道夫, 平野敏右監修："化学工業安全", 実況出版, 平成11年2月25日.
 - 38) 特殊ガス工業会：SEMIスタンダード設備・安全性部会共著"半導体プロセスガス安全データ集/増補改訂版"SEMI ジャパン, 1993年7月30日.
 - 39) 加須屋実著："環境毒性学(複合汚染の恐怖)第二版"日刊工業新聞, 昭和53年9月15日
 - 40) 西村雅吉著："環境科学/改訂第8版", 裳華房, 1998年2月20日.
 - 41) 溝口次夫編著："環境学入門", 環境新聞社, 平成11年4月26日.