



半導体製造プロセスを 変える前駆体の分子設計

野村良紀*, 松田治和**

Molecular design of organometallic precursors stimulates development of OMCVD methodology

Key words : Single-source, OMCVD, Organometallics, Compound semiconductor

ますます緻密化・精密化する科学技術を支えているのは、原子レベルで純度および構造が制御された材料ということが出来る。マイクロエレクトロニクスあるいはオプトエレクトロニクス関連分野では高機能を実現するため特に高度に制御された材料を必要とし、その実現のために次々と新しい薄膜創製法が開発されている。このような新しい方法としては物理的アプローチと化学的アプローチとが知られている。物理的方法とは超高真空などの極限的な条件を駆使し、原子を直接操作しようとするもので、複雑化したシステムを伴うことが多い。これに対して化学的方法は化学反応を主プロセスとして用いるもので、比較的汎用性のある単純な生産システムを実現できる。その結果として量産性に優れていることが特徴であるといえる。したがって産業としてみると化学的な方法論がこの分野における今後の発展の鍵を握るものと期待されている。

つまり、我々は何百万種類もの多様な化学反

応を利用することが可能である。そこでは我々が原子1つ1つを直接動かすことはできないが、反応そのものを設計し、その反応を行う場をうまく設定し、さらにそれらを制御することにより、結果として原子1つ1つが制御された型の生成物を得ることが出来る。例えばさまざまな医薬品などを世に送り出す精密合成化学では、化合物分子中の原子あるいは原子団を空間的に自由に配列させることが当然のように行われている。そこでは原子・分子のミクロな立場での動きをマクロな立場からの条件設定、たとえば反応の場、温度あるいは圧力、そして反応物質として何を用いるかといった、いわばソフトウェアにより自由に制御することが可能である。多くのパラメータのなかで、最後に挙げたものはしばしば見落とされがちではあるが、その反応の成果を規定するもっとも大きな影響を持つものと考えることが出来る。

大規模集積回路や化合物半導体からなる素子の生産において、目的となるのは半導体、絶縁体あるいは導電体を構成する原子が規則正しく配列した薄膜を形成することにある。実際にCVDあるいはOMCVD (OMVPE) と呼ばれる化学的プロセスがこの分野における重要な技術として定着している。この技術では構成原子それぞれに対応した前駆体化合物を用い、これらを反応槽へ気体として導入し、主として基板表面での反応によってエピタキシャル層を成長させることが行われている。基本的技術は今から約20年前に開発されたもので¹⁾、その後の改良により技術的な完成度は非常に高くなり、原則



*Ryôki NOMURA
1954年9月3日生
昭和57年大阪大学大学院工学研究
科石油化学専攻後期課程修了
現在、大阪大学工学部応用精密化
学科、助手、工学博士、有機金属
化学

TEL 06-877-5111(内線4273)



**Haruo MATSUDA
1929年11月30日生
昭和33年大阪大学工学部旧制大学
院修了
現在、大阪大学名誉教授、工学博
士、応用有機金属化学

的にどのようなエピタキシャル層でも製造することが可能と考えられている。しかし、特に化合物半導体向けの前駆体化合物、すなわち反応物に関するパラメータに限ると真に最適化されていない場合が多く、この点に関してはまだまだ改良の余地が残されている。



M: Zn, Cd ; Al, Ga, In
E: S, (Se, Te) ; P, As, Sb
n: 2 ; 3

R: CH₃, etc.

図1 OMCVDで用いられる一般的な化学

例えば、III-VあるいはII-VI化合物半導体層のOMCVDによる製作プロセスを考えると、金属のアルキル誘導体とプニクトゲンあるいはカルコゲン元素の水素化物の組み合わせ（マルチソースプロセス、図1）が一般に利用されている。このようなマルチソースシステムは見かけ上極めて単純明快な反応式をもとに組み立てられている。しかし実際には反応物に由来する問題点が数多く指摘されている（図2）。現在これらの解決をめざした挑戦が多くの化学者の手によって続けられている。その中で問題をまとめて解決できる手段としての“シングルソースシステム”と呼ばれる新しい方法論が筆者らを含む数グループから提案され、その応用が始められている²⁾。

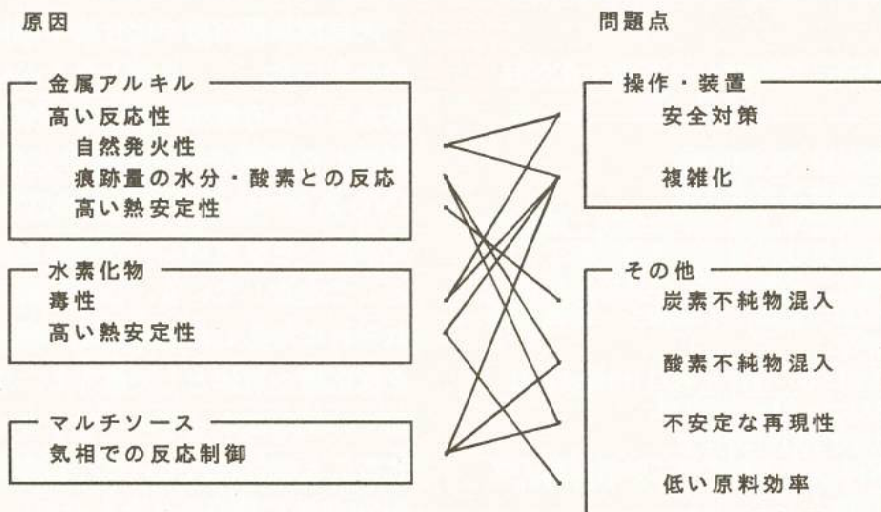


図2 マルチソースシステムの問題点とその原因



M: Zn, Cd ; Al, Ga, In
E: S, (Se, Te) ; P, As, Sb
n: 1 ; 2

R', R'': さまざまな有機残基

図3 シングルソース化合物の基本的な構造と反応

シングルソースシステムでは図3に示すように、ある化合物半導体層を構成する原子種をすべて単一の前駆体化合物中に組み込む。例えばGaAs, ZnS層を形成するためには、Ga-As, Zn-S結合を持ち、しかも製膜プロセスに適した諸物性、つまり適当な蒸気圧、熱あるいは光分解特性、貯蔵安定性などを備えた化合物を分子設計し、それに沿って合成を行う必要がある。これらの化合物は、図1に示したマルチソース前駆体群と比べると、いずれの場合も構造的には少々複雑化し、揮発性が低くなるのは明かである。しかし発火性あるいは毒性といった一番厄介な問題点は格段に改善されていることに注目したい。一般に、前記のような金属-ヘテロ原子結合を形成すれば発火性あるいは毒性に関する問題はほとんど解消することが明らかにされている。したがって、前駆体化合物の設計にあたってもっとも留意すべき点は、揮発性および分解特性ということになる。すなわち、熱分解または光によってシングルソース前駆体の中心結合であるM-E部分だけを残し、周囲の炭

表1 新しく開発されたソース化合物
(シングルソースシステム)の例

化合物半導体	シングルソース前駆体
GaAs	$[\text{Me}_2\text{GaAsBu}^f_2]_2$
GaS	$[\text{Bu}^f\text{GaS}]_4$
InP	$\text{Me}_2\text{InPBu}^f_2, [\text{Bu}_2\text{InPBu}^f_2]_2$
InAs	$\text{Bu}_2\text{InAsH}_2$
InS	$\text{Bu}_2\text{InSPr}, [\text{Bu}^f\text{InS}]_4$
In_2S_3	$\text{BuIn}(\text{SPr})_2$
InSe	$\text{In}(\text{SePh})_3, \text{Me}_2\text{InSePh}$
ZnS	$\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2, \text{MeZn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$
ZnSe	$\text{EtZnSe}_2\text{CNMe}_2$
CuInS_2	$\text{BuIn}(\text{SPr})\text{CuS}_2\text{CNBu}_2$

Me, CH₃; Et, C₂H₅; Pr, C₃H₇; Bu, C₄H₉; Ph, C₆H₅.

素残基をすべてきれいに気化除去することが第一の目標となる。もしそうでないと半導体層への炭素などの不純物混入の原因となり、バックグラウンドキャリアの原因となる。また、CVD プロセスは原料を気体として反応槽へ供給することを前提とするため、揮発性が低いということは前駆体としての致命的な欠陥とみなされる。表1に最近開発された代表的なシングルソースシステム用前駆体化合物をまとめた。ここでは詳しく述べることはできないが、これらの化合物は前駆体としてのきびしい要件を満たすためにさまざまな工夫がなされている。つまり、化学技術、特に有機金属化学にかかわる膨大な知識が本当の意味で半導体製造プロセスに利用されはじめ、半導体製造プロセスをより簡便で安全なものに変えつつあるといえる。

実は付加体などを中心としたシングルソース

OMCVDの考え方自体は、マルチソース型 OMCVD 誕生直後から提案されていたものである。しかしプロセスエンジニアリング技術が現在ほど進歩していなかったため、十分にシングルソースの利点を生かし、その効果を発揮することができなかった。一方でマルチソースシステムは輝かしい成功を収め、その陰に埋もれてしまったといえる。ところがマルチソース型 OMCVD の発展はエンジニアリング技術の進歩を促し、またマルチソースシステムの欠点が明らかになるにつれ、再びシングルソースシステムへの期待が高まった。例えば、従来前駆体として不適当と考えられていた蒸気圧数ミリ Torr 程度の低揮発性化合物も、現在では充分に取り扱うことが可能となり、シングルソースシステムへの期待を膨らませる大きな原因となっていることも見逃せない。現在、構成元素数が3種以上の複雑な多元系化合物半導体向けの前駆体開発へと、シングルソース OMCVD の適応範囲の拡張が検討され始めている。

“夢はバラ色”という大きなテーマのもとに、まだ研究の端緒についたばかりのシングルソースシステムについて紹介させていただいた。これは OMCVD という大きな流れの中のささやかな支流ではあるが、今後の検討によって半導体プロセスをさらに発展させる大河となることを期待している。

参 考 文 献

- 1) Manasevit et al., Appl. Phys. Lett. 1968, 3, 325.
- 2) Nomura and Matsuda, Polyhedron, 1990, 9, 361; Cowley et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 1208; Chem. Mater. 1990, 3, 325; Bradley et al., J. Cryst. Growth 1986, 75, 101.