

1.1 半導体とは

物質は電子を通す導体（銅，アルミニウムなど）と通さない絶縁体（プラスチック，ゴムなど）と条件を満たすと通す半導体の3つに分かれる．半導体は14族のSi，Ge，GaAsなどが存在する．現在Siが主に使用されており，理由は大きく4つある．

- (1) 地球で2番目に多い元素のため，資源が豊富である
- (2) 不純物を取り除きやすく，高純度化しやすい
- (3) 単結晶化と不純物の量を調整して，抵抗率の制御がしやすい
- (4) 安定した酸化膜ができ，集積化などの加工がしやすい

純粋なシリコンやゲルマニウムの結晶の性質は絶縁体に近く，電圧をかけても電気はほとんど流れない．結晶中の電子同士が固く結合していて，自由に動き回れる電子はわずしかない．しかし，電子を余計に持っているP（リン）などの不純物をほんの少し加えるだけで，導体のような性質に変化する．このPのように電子を余計にもった不純物が含まれるものをN型半導体，逆に電子の少ないホウ素などの不純物が入ったものをP型半導体と呼ぶ．

ダイオードとは電気の流れを一方通行にする半導体素子である．ダイオードは整流（交流を直流に変換する操作），検波（無線信号から音声信号を取り出す操作）などに使用される．

1.2 pn 接合

アクセプタ密度が $NA[m^{-3}]$ である p 型半導体の左半分だけに密度 $ND[m^{-3}]$ のドナーを混入して，図1のように n 型半導体に変換したとする ($ND \gg NA$ として，左半分の正味のドナー密度は $ND - NA \cong ND$)．この際，図1の半導体は，左半分の n 型半導体と右半分の p 型半導体とが結晶としては接続されているとしてみることもできる．このような，結晶としては接続されている領域を pn 接合という [1]．

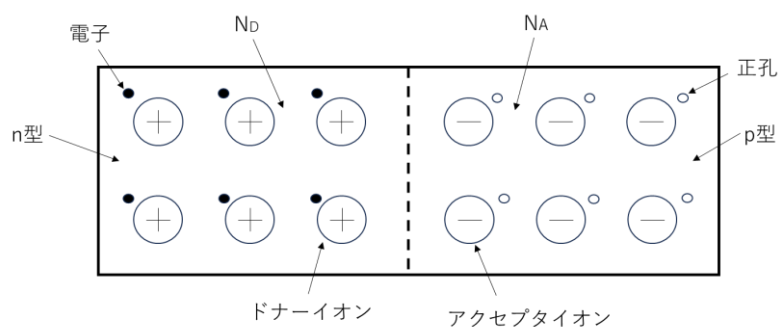


図1 n 型半導体と p 型半導体

図1の半導体を左半分と右半分に切り離し，n 型，p 型半導体がそれぞれ単独に存在したとすると，エネルギー帯図は図2のようになる．



図2 接合前のエネルギー帯図

次に、この2つの半導体を元のように一体化すると図3のようなエネルギー帯図になる。切り離してあったときには差異があったフェルミ準位は一体化し、熱平衡が達成されるように十分時間をかけた後は同一の高さになる。この平衡を保つために半導体のpn接合では、電子と正孔の移動が生じる。n型半導体に多数存在する電子は、拡散現象により、その密度の低いp型半導体中に移動する。移動した電子はp型中に多数存在する正孔と再結合して消滅する。つまり、p型中の接合部付近の正孔が欠乏し、アクセプタイオンの負の電荷のみをもつ領域が生成される。一方でp型半導体に多数存在する正孔は、拡散現象により、その密度の低いn型半導体中に移動する。この間に正孔は接合部で電子と再結合し、電子が欠乏し、ドナーイオンの正の電荷のみをもつ領域が生成される。このように接合部付近では、図3、4に示すように負の電荷をもったアクセプタイオンと、正の電荷をもつドナーイオンとが存在している。この領域を空間電荷領域とよぶ。

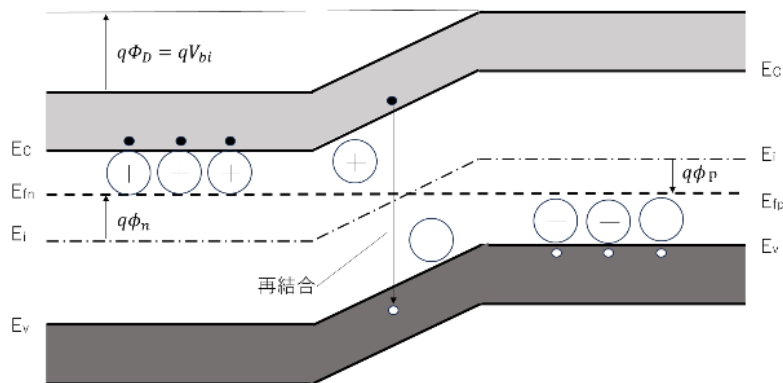


図3 接合後のエネルギー帯図

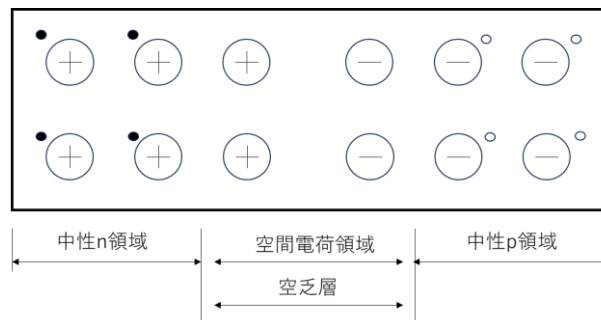


図4 空間電荷領域の生成

1.3 ショットキー接触

仕事関数とは真空準位とフェルミ準位の差であり，伝導帯と真空準位の差を電子親和力という．金属の仕事関数 $q\varphi_M$ より半導体の仕事関数 $q\varphi_S$ が小さい場合（図 5）の金属半導体接触をショットキー接触といい，エネルギー帯図は図 6 のようになる．接触させると半導体側の電子が金属側に移動し，半導体側に空乏層が形成される．これによって半導体側に接触電位差 $\varphi_D(= \varphi_M - \varphi_S)$ が，金属側にショットキー障壁高さ $(\chi_M - \chi_S)$ が発生する．半導体側から電子が移動するには $q\varphi_D$ 分の障壁を越えなければならない．

半導体側に負となるように電圧 v を印加すると，図 7 のように接触電位差が $q(\varphi_D - v)$ 減少する．すると半導体側の電子が金属側に流れ込むため，この状態はダイオードにおける順方向の振る舞いといえる．半導体側が正となるように電圧 v を印加すると，図 8 のように接触電位差が $q(\varphi_D + v)$ に増加する．半導体側から金属への電子の移動がなくなり，金属から半導体への一定の電流のみが流れる．これがダイオードにおける逆方向の振る舞いとなる．これより電圧の正負によってエネルギー帯図が変化し，整流特性が得られる．

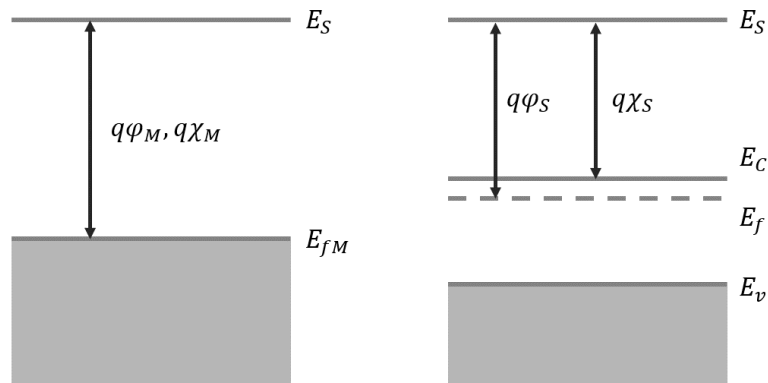


図 5 金属と半導体の仕事関数と電子親和力（ $\varphi_M > \varphi_S$ ）

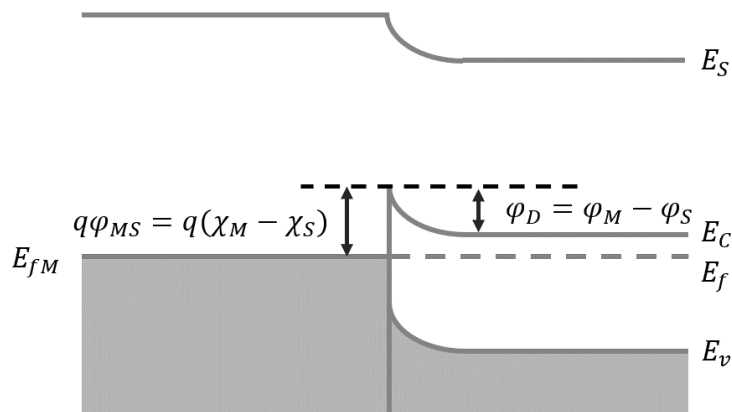


図 6 ショットキー接触のエネルギー帯図

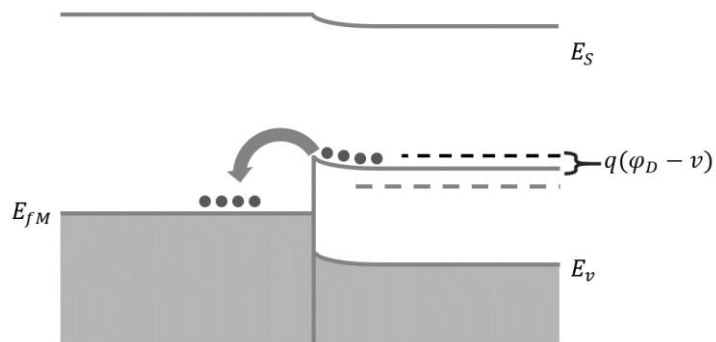


図 7 順方向バイアス印加時のエネルギー帯図変化

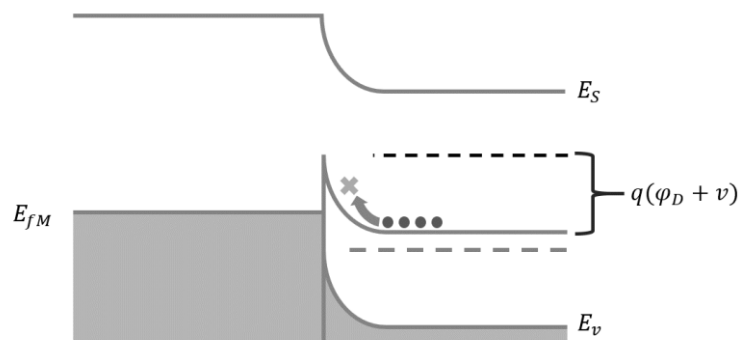


図 8 逆方向バイアス印加時のエネルギー帯図変化

1.4 オーミック接触

金属の仕事関数 $q\phi_M$ より半導体の仕事関数 $q\phi_S$ が大きい場合（図 9）の金属半導体接触をショットキー接触といい，エネルギー帯図は図 10 のようになる．電子にとって大きな障壁は存在しない．電圧を 2 通りの方向にかけても，半導体中では坂を下る形で容易に電子が移動する．このため電流と電圧の関係は比例的になり，ダイオードのような整流作用は得られない．

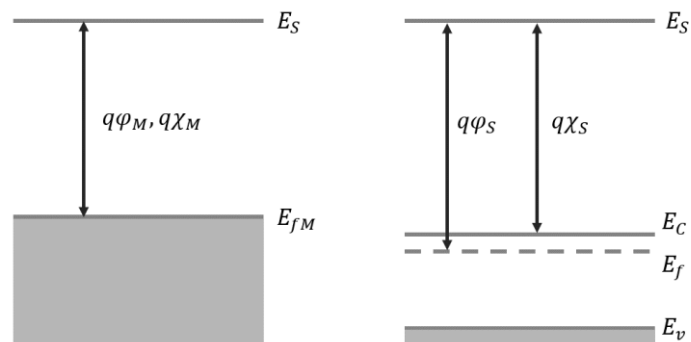


図 9 金属と半導体の仕事関数と電子親和力（ $\phi_M < \phi_S$ ）

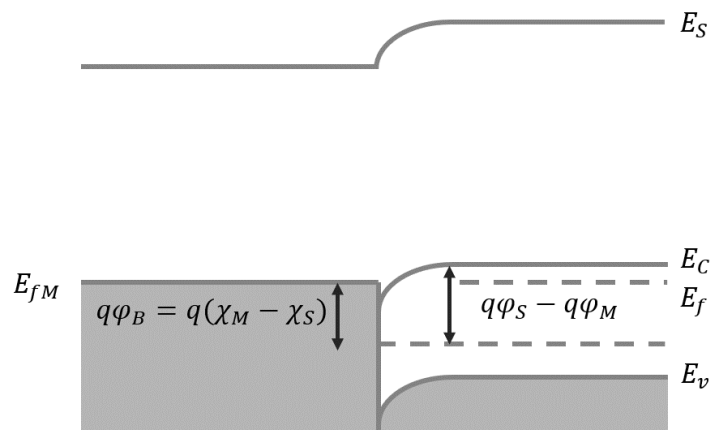


図 10 オーミック接触のエネルギー帯図

1.5 光起電力効果

pn 接合半導体に、吸収端波長より短い波長の光を照射する．光強度は右奥の方にいくに従い，減少する．pn 接合には，もともと拡散電位差が生じている(n 型の方が正に帯電している)．従って，光が入射することによって生じた電子正孔対は，光を照射した瞬間は図 11 のようであるが，その直後，空乏層中に発生した電子はドリフト現象により，拡散電位によって生じている伝導体の坂を下って，左側の n 側へ移動する．空乏層より右側の p 領域で発生した電子は，空乏層に近い領域の電子密度が低下したので，拡散現象により，空乏層側に移動していく．同様に，左側の正孔も，ドリフト現象と拡散現象により p 側へ移動していく．その結果，n 側の負の電荷量および p 側の正の電荷量が増加して，n 側のエネルギーが相対的に高くなり，両者の電位差が減少する．図 12 がこの状況を示す．つまり，起電力が p 側を正，n 側を負に発生することになる．この説明から明らかなように，照射光強度を大きくしていくと，n 側の電子エネルギーがさらに高まり，ついに，エネルギーバンドがフラットになってしまい，これ以上の起電力は得られなくなる．従って，太陽電池の開放電圧はビルトインポテンシャル以上にはならない．

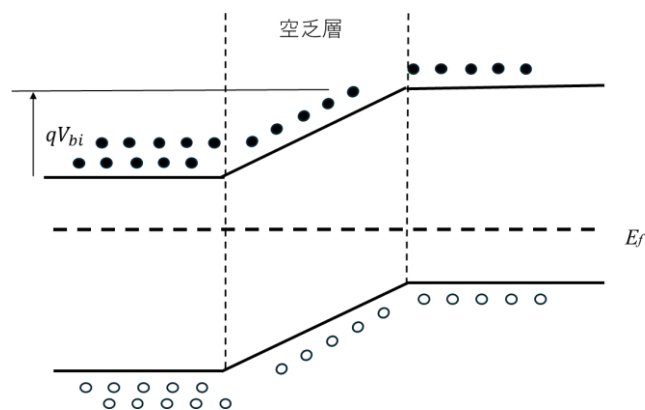


図 11 電子正孔対の発生

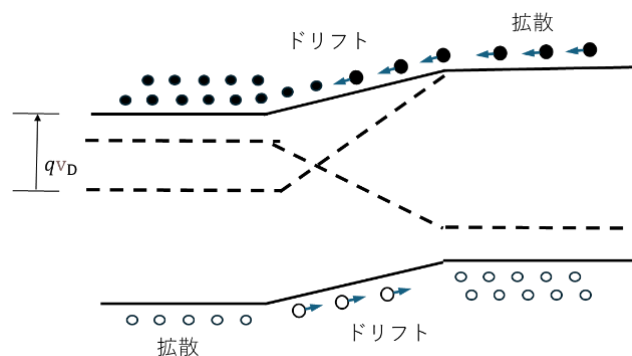


図 12 電子、正孔のドリフトと拡散による起電力の発生

このように、pn 接合などで生じる半導体中の空乏層に光を照射すると起電力が生じる。この効果を光起電力効果と呼ぶ。この効果を利用した代表的素子が太陽電池である。太陽電池の I-V 特性は光を照射しないときには、pn 接合ダイオードの特性となる。光を照射することによって、光起電力効果により電流が発生し、逆方向電流が流れるため、その特性の形状は以下の図 13 のように、下に平行移動する。

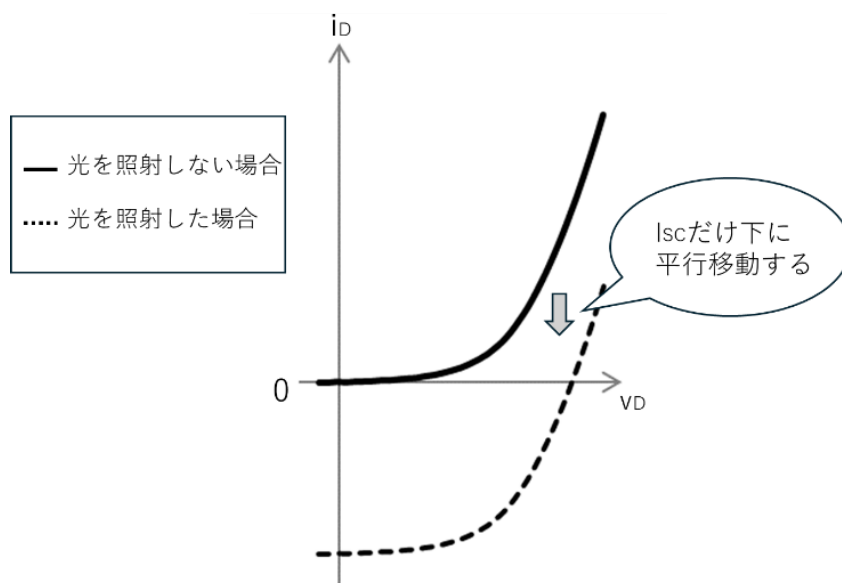


図 13 太陽電池の I-V 特性

2. ダイオードの評価

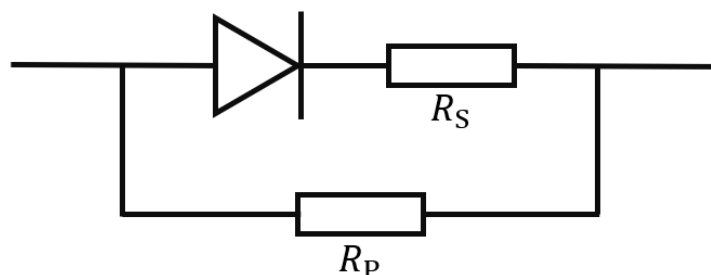


図 14 ダイオードの等価モデル

図 14 にダイオードの簡単な等価モデルを示す。測定した電圧電流特性から直列抵抗 R_S 、並列抵抗 R_P 、逆方向飽和電流 I_S 、理想係数 n を求める。

- ・直列抵抗 R_S

ダイオード表面および裏面の電極の抵抗、金属 - 半導体間のオーミック接触抵抗などによる直列抵抗成分である。電流電圧特性の順方向部分の傾きより求める。

- ・並列抵抗 R_P

金属と半導体の接合部の欠陥による漏れ電流に起因する並列抵抗成分を表す。電流電圧特性の逆方向部分の傾きより求める。

- ・逆方向飽和電流 I_S

ダイオードに逆方向バイアスを印加したときに流れる電流である。I-V 特性の電流軸を対数表示にし、その傾きの切片から求める。

- ・理想係数 n

ダイオードに順方向バイアスを加えた場合、拡散電流と再結合電流が流れる。拡散電流とは、順バイアスによってショットキー障壁が弱まることにより n 型半導体側の電子が金属側に流れ込むことで流れる電流である。再結合電流とは、空乏層内の再結合単位で電子と正孔が再結合することで流れる電流である。再結合を起こす要因である空乏層付近の不純物や欠陥によって増加する。理想係数は金属と半導体の接合面の品質に影響を受けて変化するパラメータであり、1 から 2 の値をとる。 n が 1 のときは拡散電流だけの場合、 n が 2 のときは再結合電流だけの場合となる。ダイオードの整流方程式を用いて、理想係数を導出する。

ダイオードの電流電圧の関係式は次のようになる。

$$I = I_S \left\{ \exp \left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT} \right) - 1 \right\} + \frac{V}{R_P}$$

並列抵抗を算出し、漏れ電流を除外しておく。

$$I = I_s \left\{ \exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right\}$$

上式の()内を整理する． R_s は通常数 Ω から数十 Ω 程度である． 50Ω としてダイオードに流れる電流を，例えば $100 \mu A$ 程度とすれば， $IR_s \doteq 0.005V$ である． $T=300K$ として、印加電圧を $0.5V$ 程度($V>0$) とすると， $qV \gg IR_s$ より， $qV - IR_s \doteq qV$ カッコ内は以下のようになる．なお二項目の -1 はボルツマン係数と電気素量の値を代入すると無視できることが分かる．

$$\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \cong \exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1$$

$$\cong \exp \left(\frac{qV}{nkT} \right)$$

$$I \cong I_s \exp \left(\frac{qV}{nkT} \right)$$

次に両辺で対数をとる．

$$\ln I \cong \ln I_s \exp \left(\frac{qV}{nkT} \right)$$

$$\cong \ln I_s + \ln \left\{ \exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) \right\}$$

$$\cong \ln I_s + \frac{q}{kT} \frac{1}{n} V$$

この式から理想係数 n を求めることができる．

3. ダイオードの作製方法

作製するダイオードの構造を図 15 に示す．

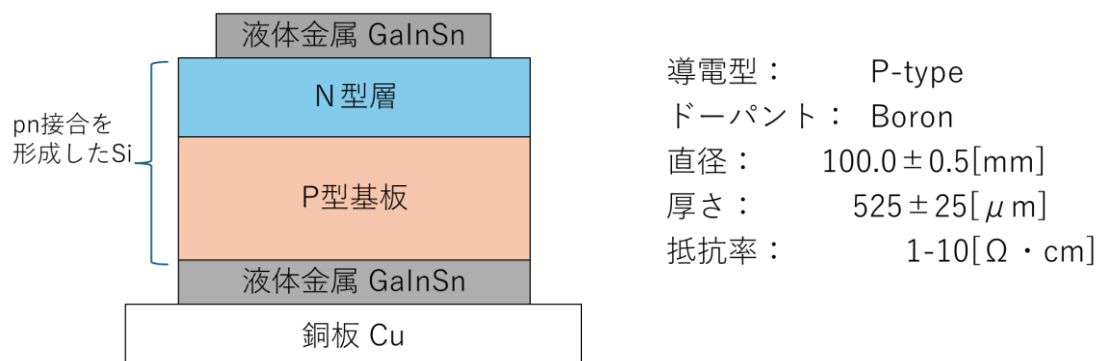


図 15 試料構造

液体金属を用いた pn 接合ダイオードの作製方法を示す。pn 接合ダイオードは通常、基板に蒸着、スパッタなどの成膜技術を利用し作製する。だがこの方法では、成膜環境を真空にする必要があり、多くの時間を要する。そこで電極形成方法に液体金属塗布を用いると、短時間化につながり、かつ大がかりな実験装置を使用しない。このため、液体金属を用いてダイオード構造を作製する。

- ① 基板の洗浄
- ② 基板上へ液体金属で電極を作製

この 2 手順を踏んで試料を作製する。

① 基板の洗浄

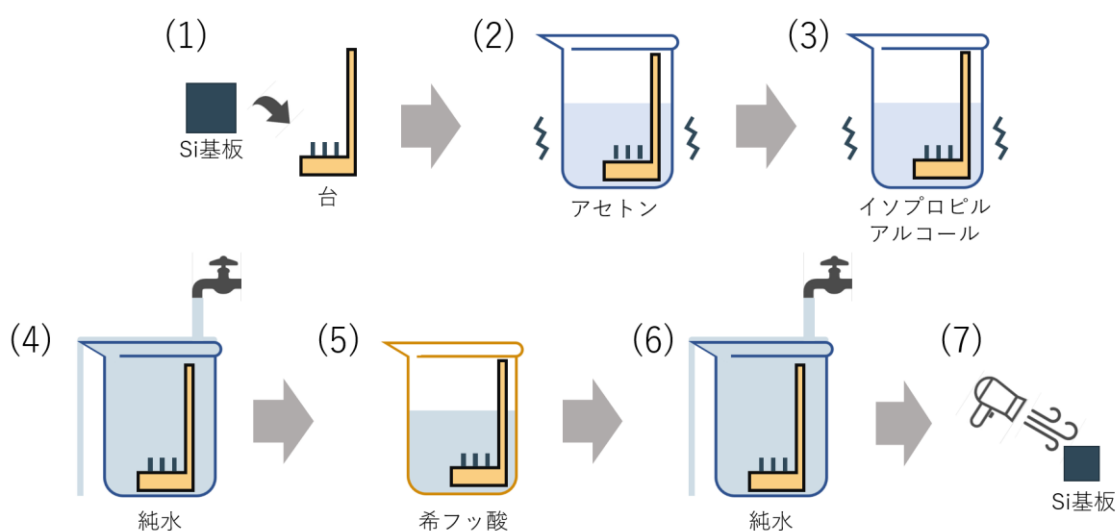
半導体製造プロセスにおいて基板表面の清浄化技術はデバイスの信頼性を確保するうえで重要である。基板表面上の汚染物質には種類があり、微粒子や金属、有機物、イオン、自然酸化膜などがある。この汚染物質によってパターン形成に欠陥、界面の抵抗値の増加が生じる。

以下の手順(図 16, 表 1)で基板の洗浄を行う。

- (1) Si 基板を台にセット
- (2) アセトンによる 5 分間の超音波洗浄
微粒子、有機物を除去する。
- (3) イソプロピルアルコール(IPA)による 5 分間の超音波洗浄
残留したアセトンを除去する。
- (4) 純水で 5 分間のオーバーフロー（常にビーカーに純水を加えること）
残留したイソプロピルアルコールを除去する。
- (5) 希フッ酸洗浄
Si 基板上の自然酸化膜を除去する。
除去の目安は基板表面上が水を弾くようになったときである。
※希フッ酸は、腐食性の高い溶液であるため、取り扱いに注意する必要がある。希フッ酸に触れる際には、ポリエチレン製の作業グローブを身に着けたうえで、ポリエチレン製のピンセットとビーカーを使用する。
- (6) 純水で 5 分間のオーバーフロー
残留した希フッ酸を除去する。
- (7) フロー
残留した水分を除去する。

表 1 基板洗浄のプロセス

手順	詳細
1 アセトン	超音波洗浄機(5min)
2 IPA	超音波洗浄機(5min)
3 純水	オーバーフロー(5min)
4 希フッ酸HF	ディップ(目視で確認)
5 純水	オーバーフロー(5min)
6 フロー	エアー(表面の水分を飛ばす)



②基板上へ液体金属で電極を作製

以下の図 17 に作成手順を示す。

- (1) 基板表面に金属マスクをセット
- (2) マスク上に液体金属を滴下し、ヘラで塗り広げる
- (3) 金属マスクをゆっくりと上方向に離す
- (4) 銅板に液体金属を塗布
- (5) シリコン基板裏面を接着
- (6) 完成

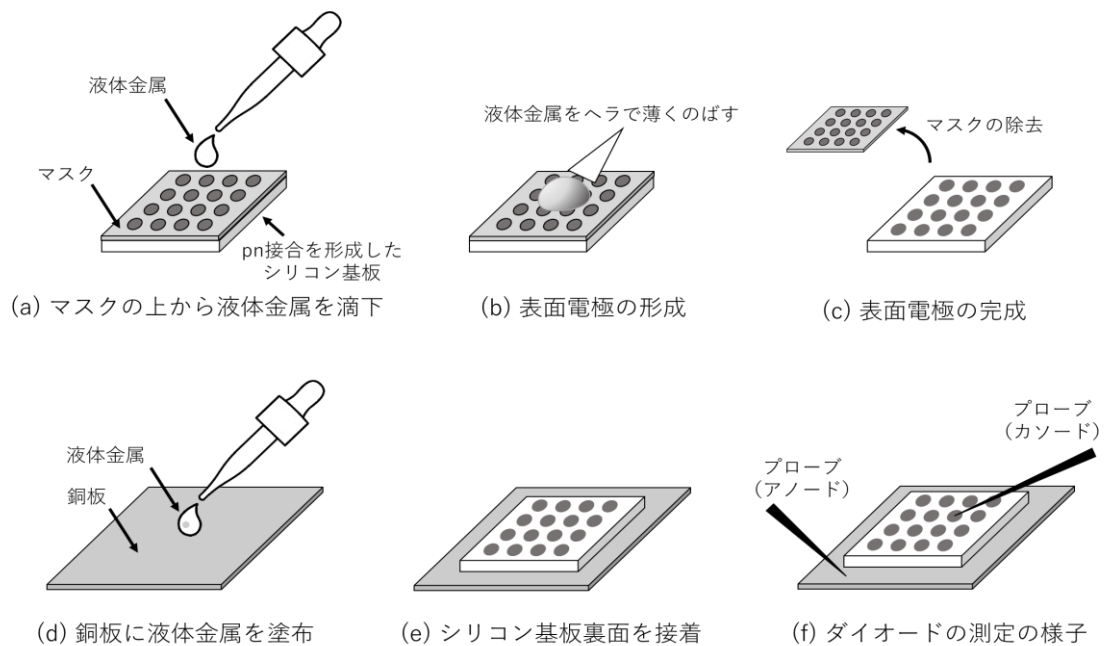


図 17 電極形成の手順

この時の注意点を以下に示す.

- ・使用する前の銅板は表面が酸化している. これを使用すると酸化している部分が抵抗成分となるため, 表面を紙やすりなどを使って削る.
- ・Si 基板の表面と裏面を間違えないようにする. 表面は鏡面仕上げとなっているため, 光沢がある. 裏面は粗くなっているため, 表面と比較して光沢が少ない.
- ・Si 基板を接触させた際に基板を銅板に押し付けると, 図 18 のように液体金属があふれ, 図 11(2)のように基板側面にまわり表面とつながることがある. これを防ぐために, 図 11(3)のように側面にはみ出した液体金属は吸い取っておく.

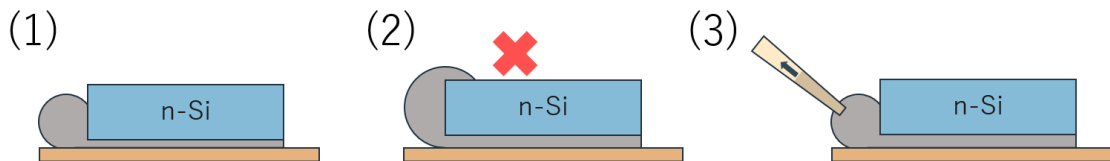


図 18 基板側面に液体金属が溢れたとき