

半導體理工學

授業予定

1. ガイダンス
2. 半導体の歴史
3. 半導体の作製方法(1)
4. 半導体の作製方法(2)
5. 半導体の種類(1)
6. 半導体の種類(2)
7. バンド理論、半導体の電氣的性質
8. 半導体の電氣的性質
9. 半導体の電気伝導(1)
10. 半導体の電気伝導(2)
11. pn接合の理論(1) (pn接合)
12. pn接合の理論(2) (電流-電圧特性)
13. pn接合の理論(3) (空乏層容量、降伏)
14. 試験とまとめ

※変更の可能性有

半導体の作製方法(1)

～GeとSiの精製法～

■ 元素半導体

金 属

半 導 体

非 金 属

(* ランタニド元素)

(** アクチニド元素)

Ia																		0
H																	He	
1	IIa											IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	2	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	4											5	6	7	8	9	10	
Na	Mg	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII				Ib	IIb	Al	Si	P	S	Cl	A
11	12												13	14	15	16	17	18
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Cs	Ba	La~Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
55	56	57~71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Fr	Ra	Ac~U																
87	88	89~92																

図 8.1 元 素 の 周 期 律 表

物理的性質

性 質	Ge	Si
原 子 番 号	32	14
原 子 量	72.59	28.09
融 解 点 ($^{\circ}\text{C}$)	936	1420
禁 制 帯 の 幅 (eV) (0°K)	0.785	1.21
禁制帯の幅の温度係数 (eV/ $^{\circ}\text{K}$)	-4.4×10^{-4}	-4.1×10^{-4}
固 有 抵 抗 率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) (300°K)	47	3×10^5
電 子 移 動 度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	3800	1800
正 孔 移 動 度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	1800	500
誘 電 率	16.1	11.9
密 度	5.35	2.33

物理的性質(1): 密度と熱膨張係数

■ゲルマニウムGe

線膨張係数:

0～300°C: $6.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、

300～600°C: $6.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

960～1100°C: $\sim 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ (M.P. 936°C)

密度: 5.3234g/cm³@25°C、5.571g/cm³@960°C

■シリコンSi

5.5%容積減少

線膨張係数:

10～50°C: $4.15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

100°C: $1.95 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、1000°C: $3.25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

工業用Si(0.60%Fe、0.39%Al)の場合

密度:

10%容積減少

2.3283g/cm³@25°C、 $\sim 2.2\text{g/cm}^3$ @1420°C (M.P.)

物理的性質(2): 熱伝導率 κ

熱の伝わりやすさを表す物理量

熱キャリア: 格子(フォノン)と電子 $\rightarrow \kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$

■ゲルマニウムGe

$0.14 \text{ cal/sec-cm-}^\circ\text{C} @ 25^\circ\text{C} \rightarrow 20\% \text{ 低下 } @ 100^\circ\text{C}$

■シリコンSi

$0.2 \sim 0.26 \text{ cal/sec-cm-}^\circ\text{C} @ 25^\circ\text{C}$

工業用Si(98.8%)の場合($110 \sim 920^\circ\text{C}$):

$$\kappa = 0.222 - 0.368 \times 10^{-3}T + 0.219 \times 10^{-6}T^2 - 0.0018 \times 10^5 T^{-2}$$

物理的性質(3): 比熱

■ゲルマニウムGe (M.P. 936°C)

- 0.073 cal/g-°C @ 20°C
- 0.08 ~ 0.085 cal/g-°C @ 600-900°C
- 7.5 cal/g-°C @ >936°C (溶融Ge)

分子比熱(0~540°C): $C_p = 4.62 + 2.27 \times 10^{-3}T$ cal/mol-°C

■シリコンSi (M.P. 1420°C)

$C_p = 5.70 + 1.02T^{-3} - 1.06 \times 10^{-5}T^{-2}$ cal/mol-°C @ 25 ~ 1440°C

7.4 cal/mol-°C @ 融点 ~ 沸点(2600°C)

4N-Si:

- 6.53 cal/mol-°C @ 1200 ~ 1400°C、
- 6.12 cal/mol-°C @ 1440 ~ 1500°C

物理的性質(4): 融解潜熱

■ゲルマニウムGe

$7.3 \pm 0.30 \sim 8.1 \pm 0.8$ kcal/g-atom

■シリコンSi

工業用Si(98%): 11.1 ± 0.4 kcal/g-atom

高純度: 12.095 ± 0.1 kcal/g-atom

物理的性質(5): 蒸気圧

■ゲルマニウムGe

$$RT\log P \text{ (mmHg)} = 87.490 + 2.0T\log T - 45.5T @ > 370^\circ\text{C}$$

※R: 気体定数 $8.314 \text{ erg/}^\circ\text{C}$

■シリコンSi

- $\log P \text{ (mmHg)} = 12.83 - 18000T^{-1} - 1.022\log T @ 1200^\circ\text{C} \sim \text{融点}$
- $\log P \text{ (mmHg)} = 12.31 - 17100T^{-1} - 1.022\log T @ > \text{融点}$

物理的性質(6): 表面張力

■ゲルマニウムGe

600 dyne/cm@凝固点温度(アルゴン中)

■シリコンSi

720 dyne/cm@凝固点温度(アルゴン中)

730±10 dyne/cm@1450°C(ヘリウム中)

→860 dyne/cm@1450°C(水素ガス中)

※dyne/cm= 10^{-3} N/cm

Geの精錬

Geの採鉱

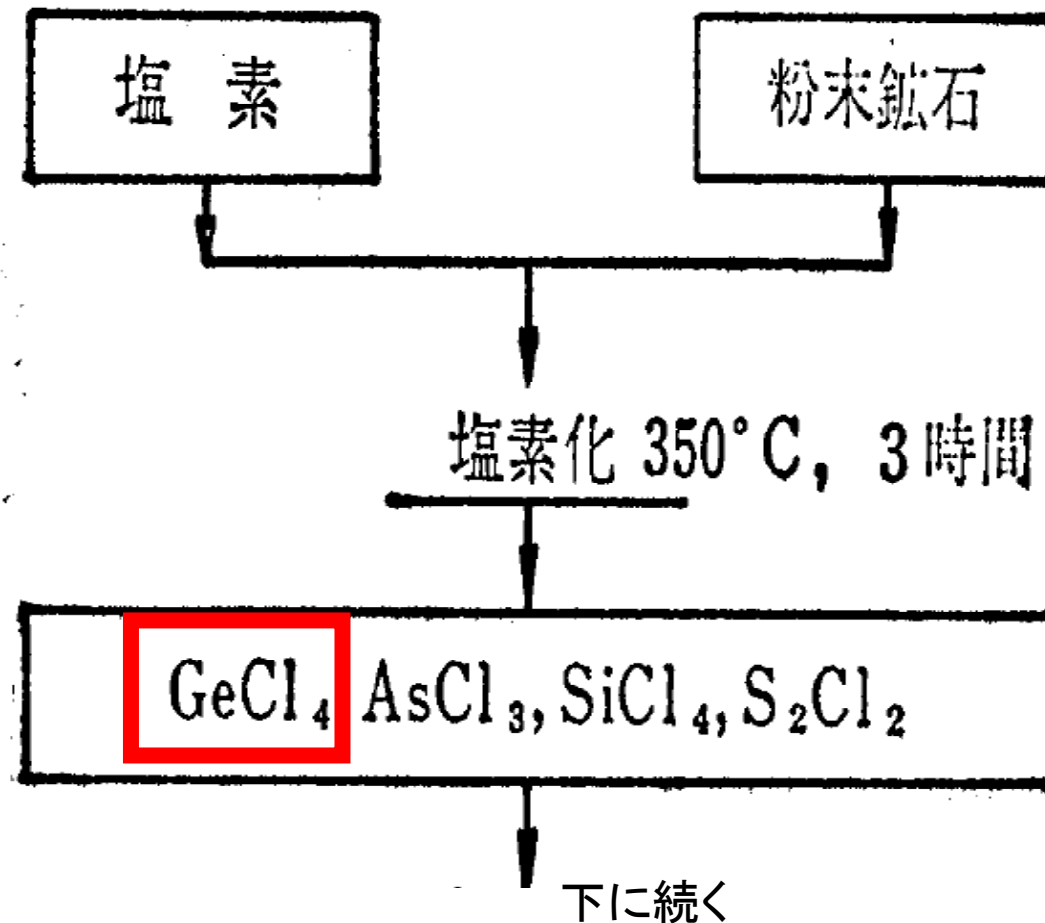
- 単体では存在せず→他金属の副産物として採集。
- ゲルマナイト(Germanite)
 - $\text{Cu}_{26}\text{Ge}_4\text{Fe}_4\text{S}_{32}$: Geを5～10%含有する銅鉱石
 - 発見者: von H. Schneiderhon
 - 場所: 南西アフリカ、Tsumeb鉱山
 - 当初の呼び名: roza Erz(バラ色の鉱石)
 - PufahlがGe主成分の鉱石と確認→1922年ゲルマナイトと命名
- 成分(一例): **Ge: 5.1%**、Cu: 44%、S: 31%、As: 7%、
Fe: 5%、Zn: 2.7%、Pb: 2%、 SiO_2 : 0.8%



Ge採集:ゲルマナイト精錬

大雑把には、

「ゲルマナイト—(塩素化)→ GeCl_4 —(加水分解)→ GeO_2 」



加 熱

Cl_2, SO_2

蒸 溜

120°C

粗 GeCl_4

残 渣

$(\text{GaCl}_3, \text{AsCl}_3, \text{S}_2\text{Cl}_2)$

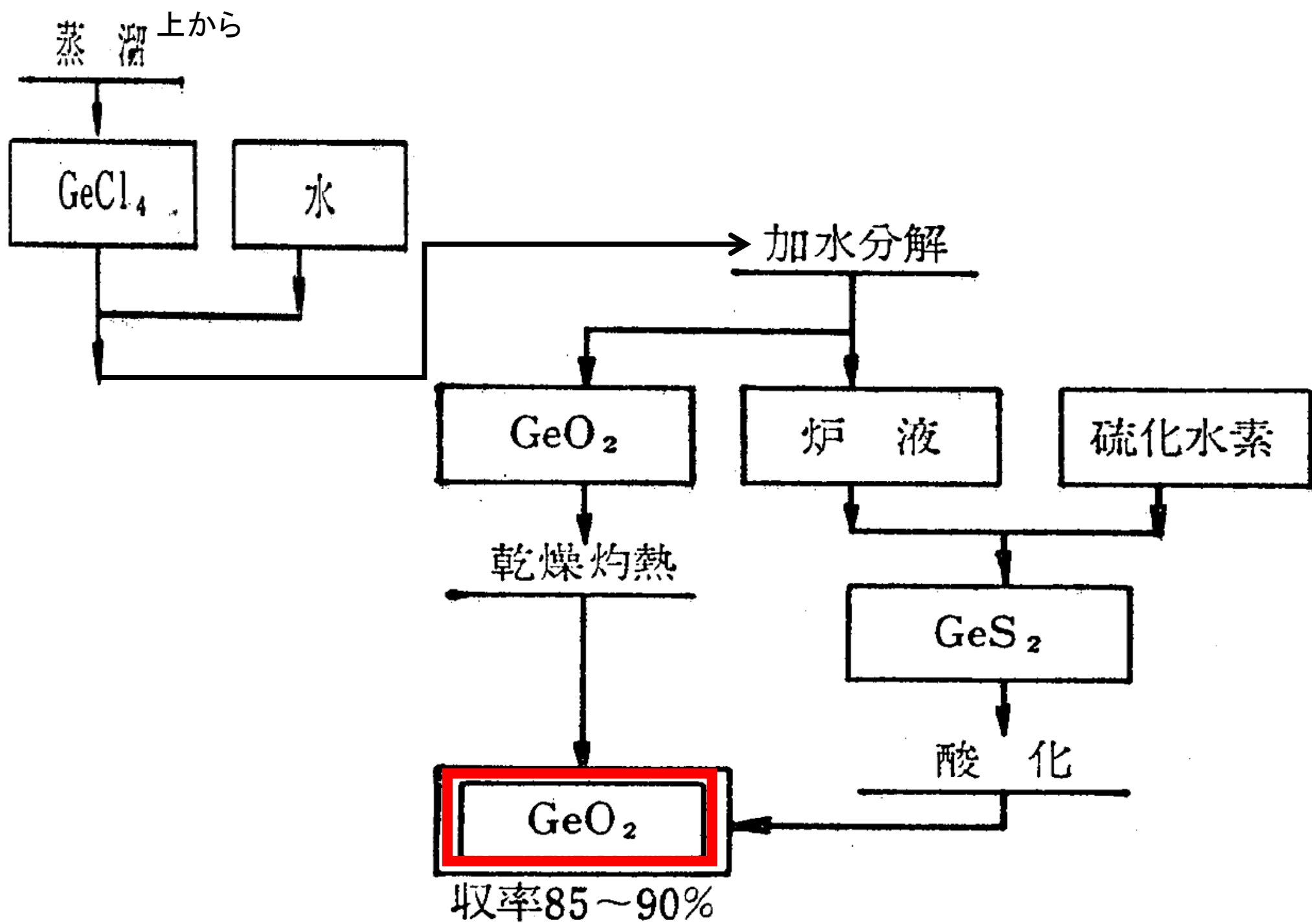
加水分解

粗 GeO_2

塩 酸

塩 素

下に続く

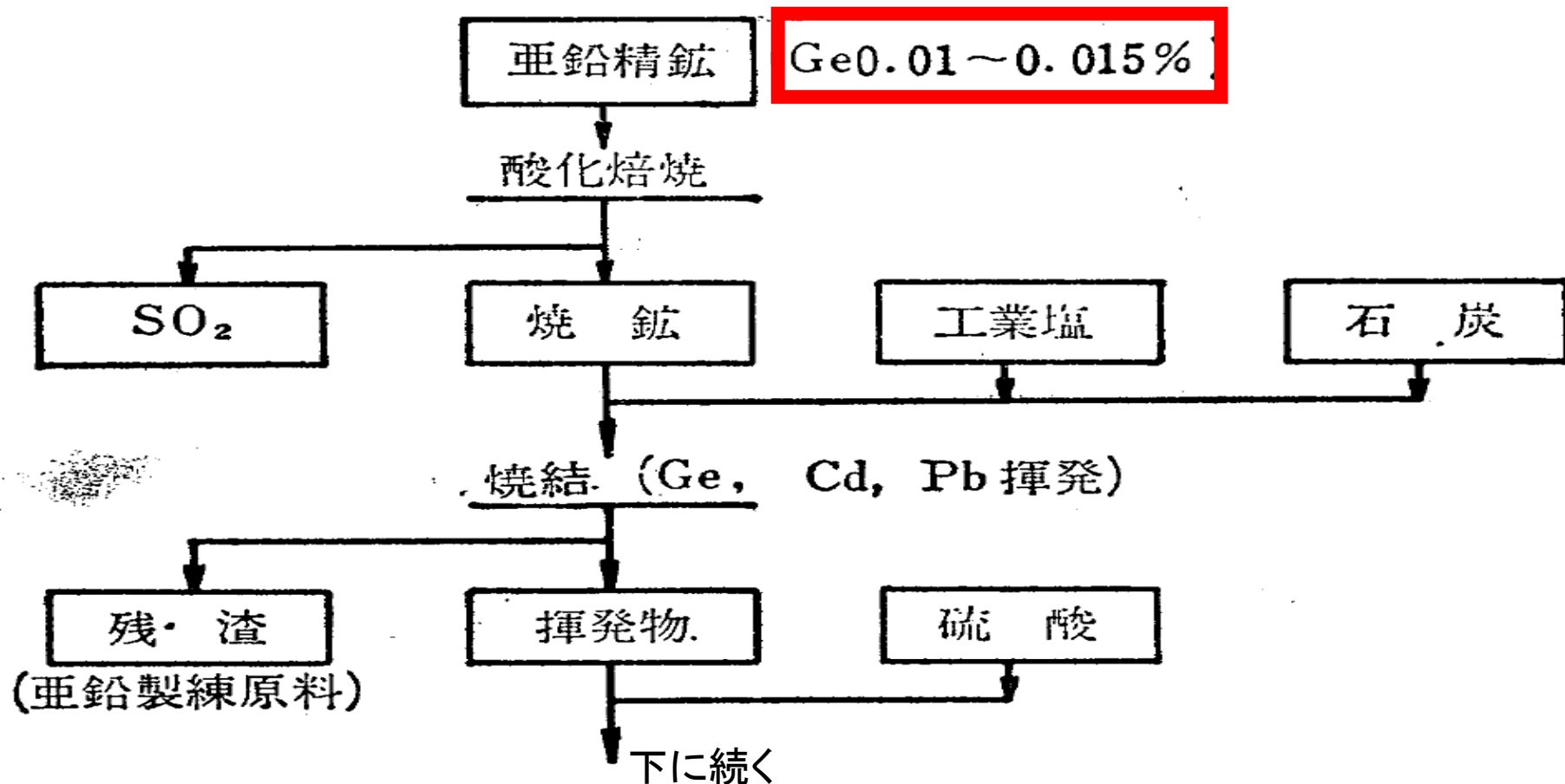


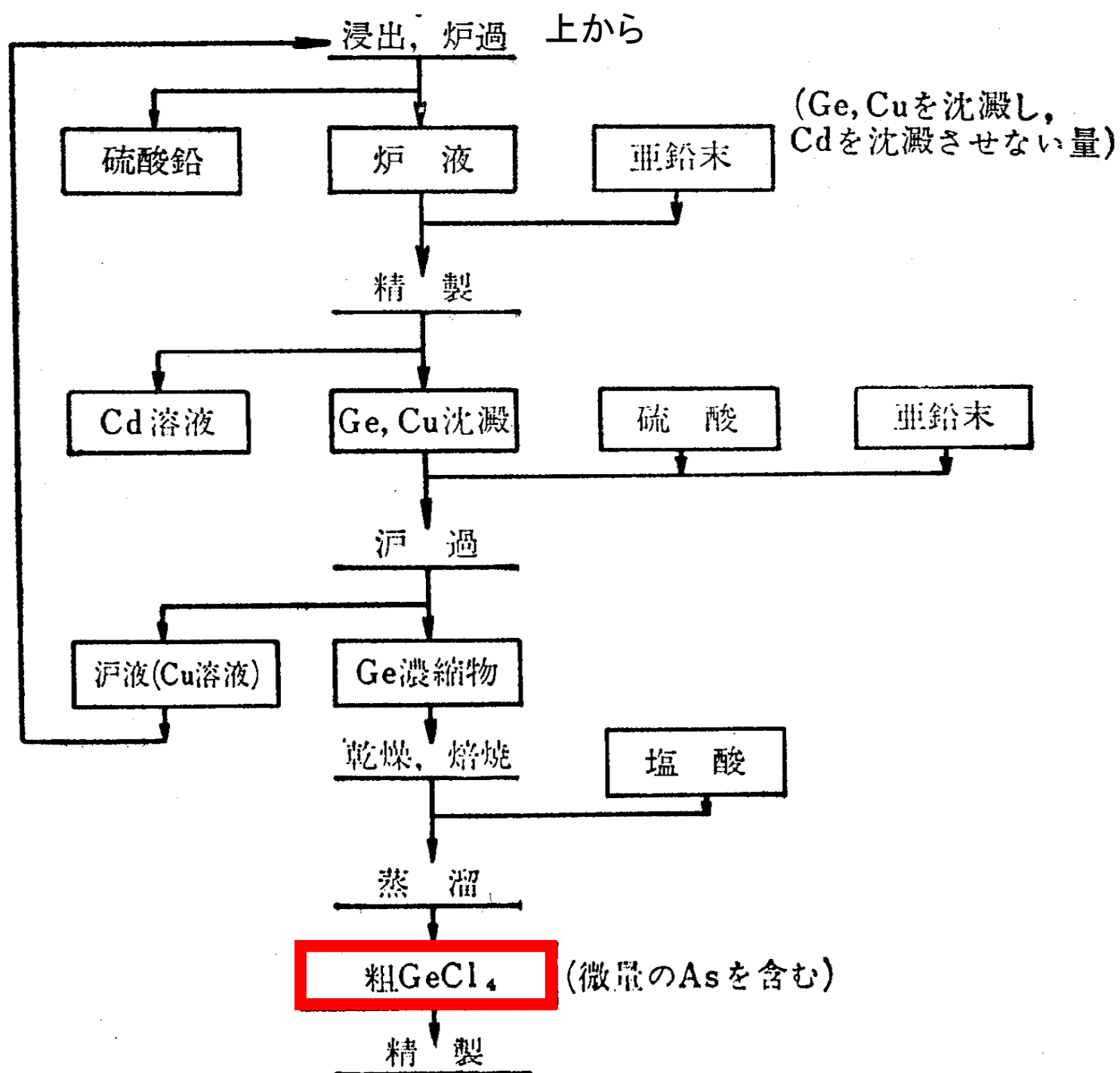
Ge採集:その他原鉱(金、銀、亜鉛)

例えば、閃亜鉛鉱の場合

「閃亜鉛鉱

—(石炭 & 工業塩で高温焼結・揮発)→ GeCl_4 —(蒸留)→Ge」





Geの化学精製

現在のGe精錬工程

「 GeCl_4 — (化学精製) \rightarrow GeO_2 — (物理精製) \rightarrow Ge」

ゾーン精製
(最終的精製)

■なぜ、 GeCl_4 および GeO_2 なのか？

1. GeCl_4 は常温で液体、かつ比較的低い沸点(83°C)。
2. GeCl_4 のB.P.で他塩化物の蒸気圧が比較的低い。
3. GeCl_4 が AsCl_3 と共沸混合物を作らず、両者のB.P.差 40°C から断熱的(精密)蒸留によってAsと分離できる。
4. $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GeO}_2 + 4\text{HCl}$ の平衡関係がある。

HCl-6N(規定: mol/l): 反応右向き

HCl-5N: 反応左向き

5. GeO_2 は水に溶けにくい。

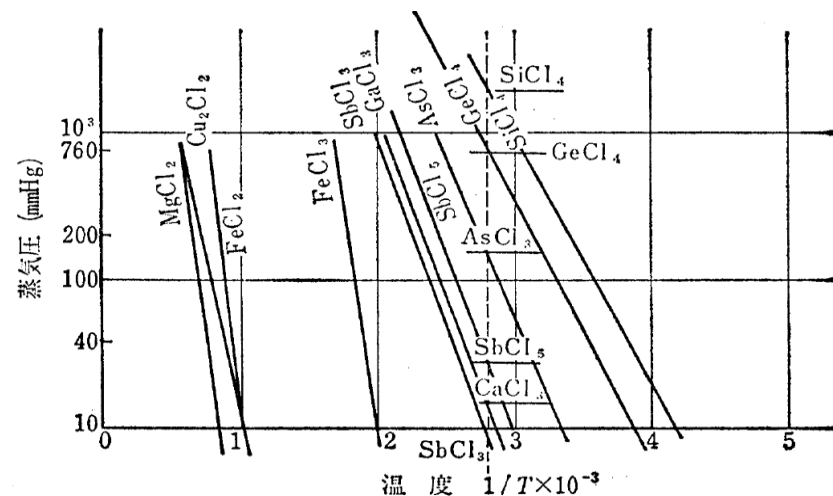


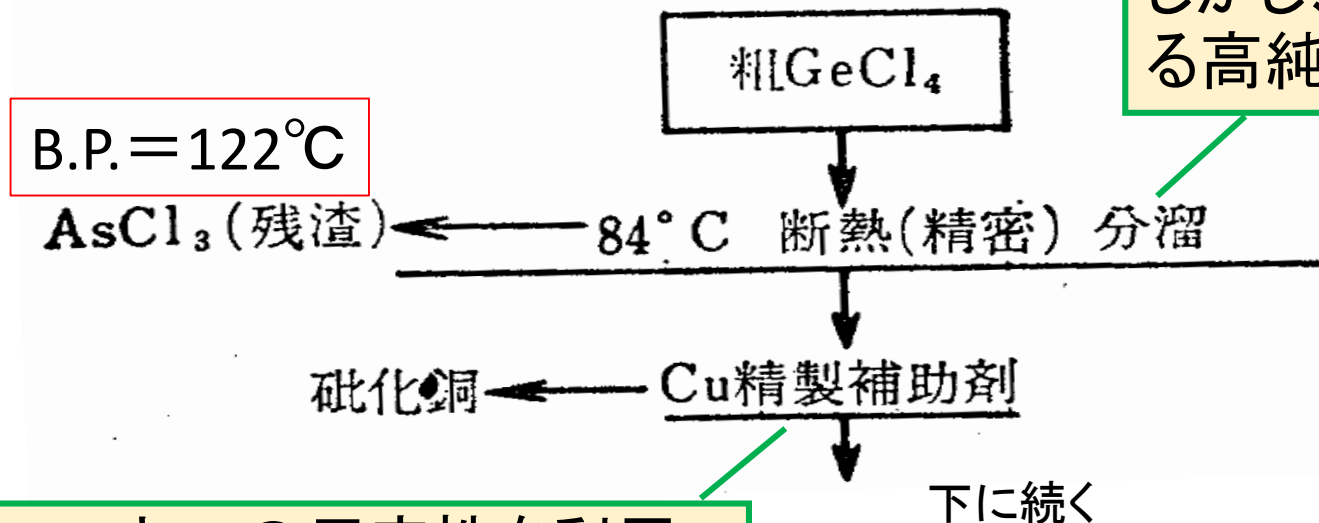
図 2.3 塩化物の蒸気圧

粗 GeCl_4 の精製(1)

■まず、純 GeCl_4 を作る

約20% AsCl_3 を含有しても、
1回でAs含有量を<10ppm
に出来る！

しかし、再蒸留による更なる
高純度化は困難・・・。



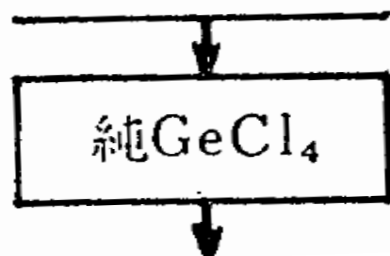
AsCl_3 とCuの反応性を利用：
 Cu_3As や CuCl となる。
一方、
 GeCl_4 はCuと反応せず！

As含有量：1~0.1ppmまで低下！

粗 GeCl_4 の精製(2)

上から

蒸溜

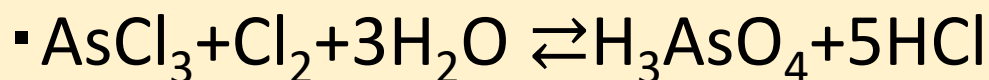
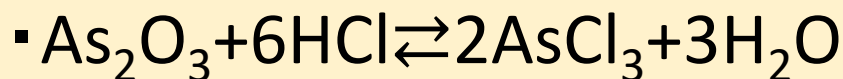
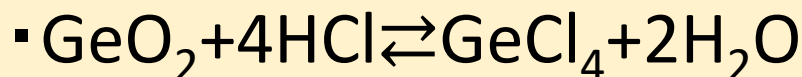


下に続く

GeCl_4 : 揮発性、約20%塩酸水溶液中で安定

AsCl_3 : 強塩酸で加水分解する

As含有 $\text{Ge} > 20\%$ 塩酸性水溶液を Cl ガス中で蒸留:



➡ GeCl_4 は留出、 AsO_4^{3-} で液中に残留。

粗GeCl₄の精製(3)

上から続き
5 NH₄Cl ← 加水分解、ろ過 ← 蒸溜水

乾 燥

純GeO₂

還元

H₂

粉末Ge

熔融1000°C

N₂

Ge ペレット

「 $\text{GeCl}_4 + (x+2)\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$ 」
・GeO₂とHClは遊離(<5Nにする)

「 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ 」
@560~700°C、H₂ガス中

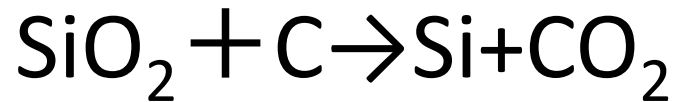
@1000°C、N₂ガス中で熔融後徐冷。
・熔融Geは水素を吸着するので、内部に気泡が残らないようにするため。

- ・純度: 4N~5N
- ・比抵抗: 10~20Ω・cm

Siの精錬

Siの採鉱

- 単体では存在せず→酸化物、珪酸塩として広く存在。
- クラーク数 第2位(1位は酸素)
- 天然の珪砂(SiO_2)を炭素(C)還元で生成。



- 純度93～98%のSiが得られる。
- 工業用(合金用)Siと呼ばれる。
- これを化学的精製で純度をあげるが、高純度化は困難。
 - ※ 高融点(1420°C)のため熔融状態で著しく活性のため、ゾーン精製や単結晶成長でも技術的困難が多い。

工業用Siの高純度化

- 酸洗い(第一段階)

- 主な不純物であるFe、Alの珪酸塩、Fe、Ca、Mgの珪化物を
弗酸と硫酸の混液で除去(数回洗う)。

- 98%Si→99.94%Si

- さらに遠心分離法を併用すると、99.98%Siに高純度化可能。

- ※ Fe、Al、Ca、Cu、Sの濃度0.001%以下に。



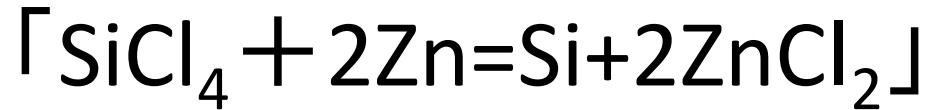
単結晶の比抵抗: 1 Ωcm 程度

cf.: 高純度Siの比抵抗は3000 Ωcm 程度

Siの化学精製

方法(1): 4塩化珪素(SiCl_4)のZnによる還元(Beketov法)

- Si塩化物は、Zn、Al、Na、K等で還元される。



- 還元剤にZnが最も広く用いられる。

➤ ZnはSiと合金化しない。Si中にZnはごく微量しか固溶しない。SiはZnに不溶。

➤ Znは高い蒸気圧を持つため、Siが樹枝状や針状に還元析出した際にZnは気体として容易に分離できる。

➤ ZnCl_2 の沸点は 732°C のため、反応管から蒸気として分離可能。

装置の例

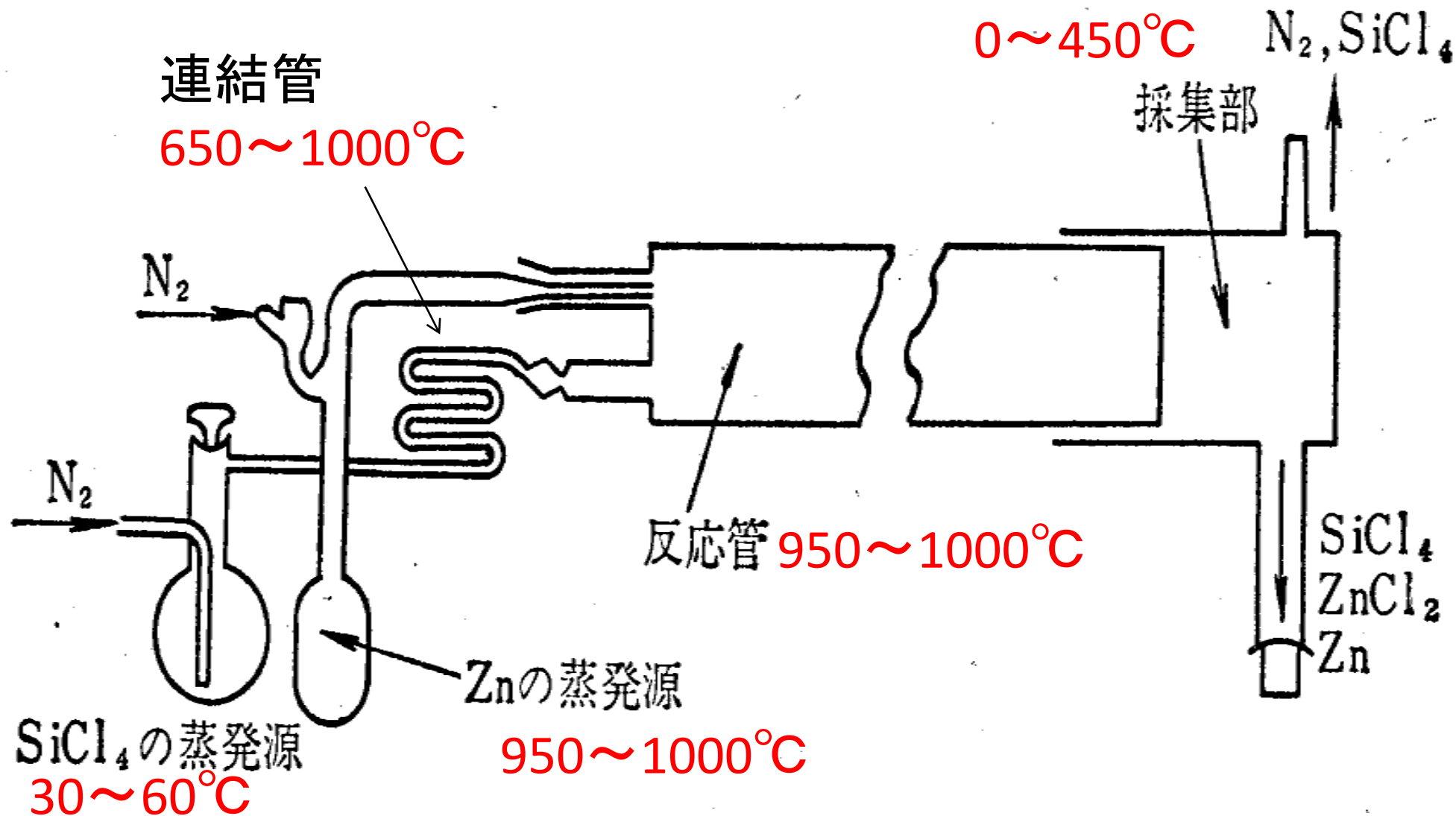
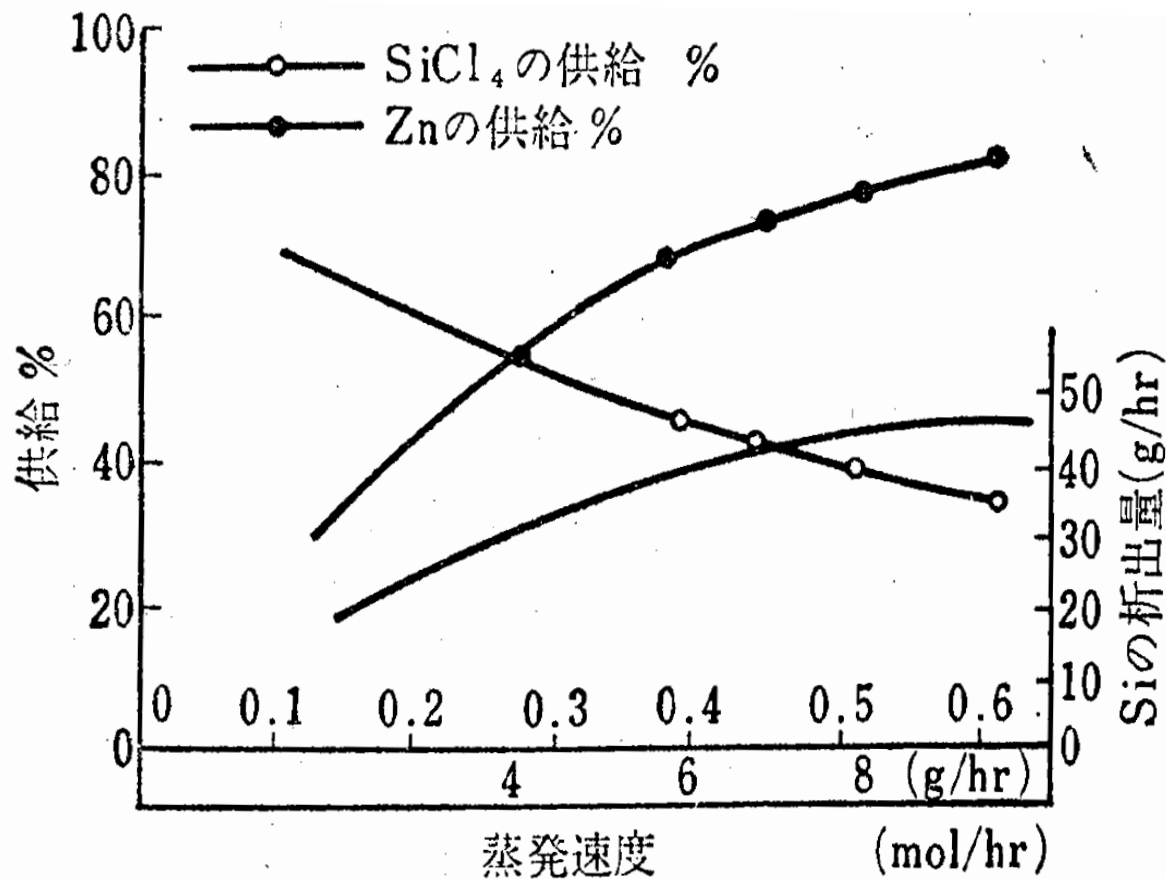


図 2.5 4 塩化珪素の Zn 還元による Si の析出装置

Zn供給流量 vs. Si析出量



- 析出Siの形状： 針状、微結晶の塊、板状。
- 針状Siがもつとも高純度。
 - Zn供給が早いと、針状→塊状⇒Zn供給を緩やかに！
 - 純度は場所依存→反応管中央付近がBEST

Siの四塩化にともなう不純物の塩化物

表 2.2 テトラクロライドの沸点

	GeCl_4	SiCl_4	BCl_3	CCl_4	AsCl_3	TiCl_4	As_2Cl_6	FeCl_3
沸 点 ($^{\circ}\text{C}$)	84	57	12.5	75	122	136	180	294

- 沸点の違いを利用して精留。
- Asを含む場合は、Geの場合と同様に分離。
- 最終的に、Si表面に吸着した不純物や酸化膜は酸洗いで除去。



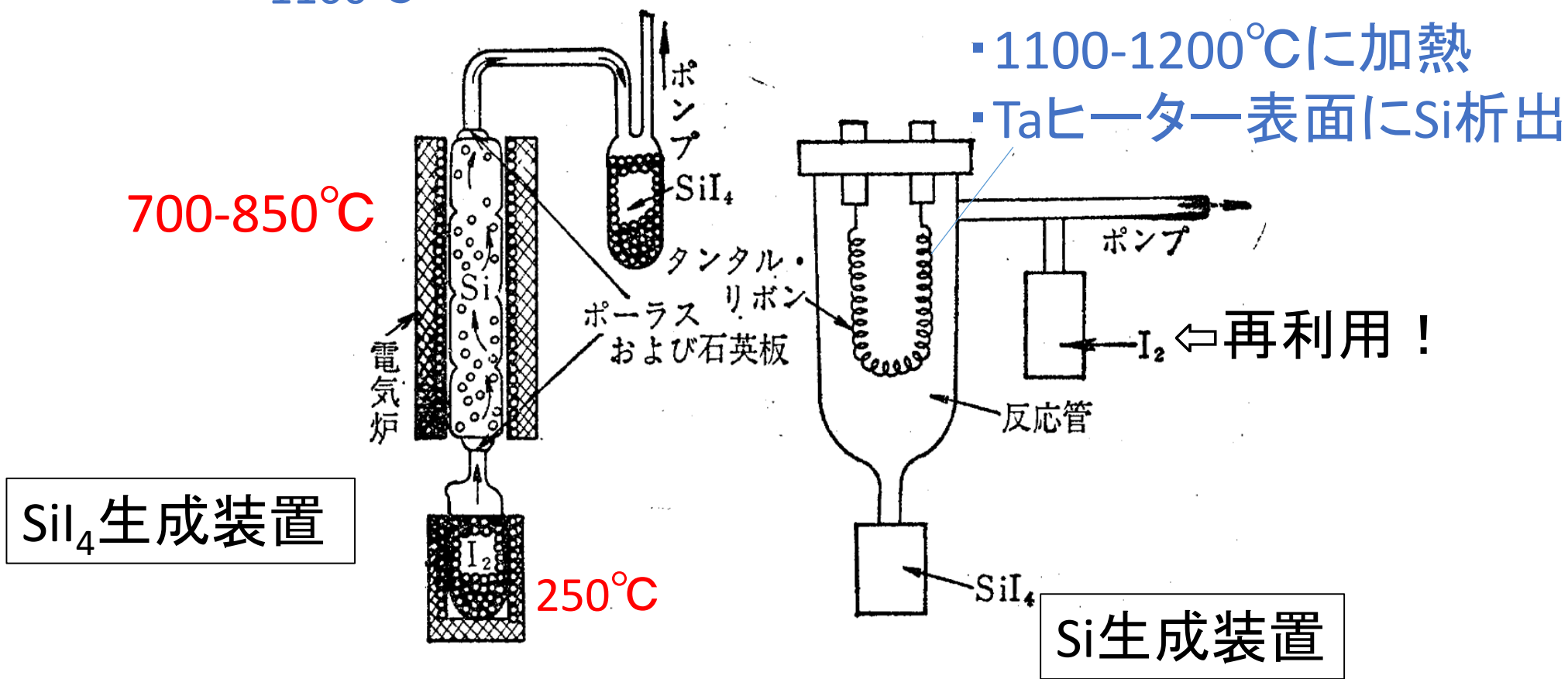
針状Siの比抵抗：数100 Ωcm 程度

➡さらに単結晶化したときの比抵抗は数10～200 Ωcm

方法(2): 沃化物(SiI_4) 法

- Siの再精製に用いる。
- Siと I_2 (ヨウ素)の反応式。

$\text{Si} + 2\text{I}_2 \xrightleftharpoons[1100^\circ\text{C}]{850^\circ\text{C}} \text{SiI}_4$: 化学反応(化合、分解)を温度で制御可能。



方法(2): 沃化物(SiI_4) 法

- P、As、Sbの沃化物は SiI_4 より**不安定**。
- Al、In、Ga、B、Biの沃化物は SiI_4 より**安定**⇒分離可能！
- SiI_4 の純化は、一般的に精留による精製で行う。

表 2.3 200mm Hg における種々の元素の沃化物の沸点

	SiI_4	BI_3	PI_3	GaI_3	Al_2I_6	AsI_3	SbI_3	InI_3
沸 点 ($^{\circ}\text{C}$)	238	157	169	299	324	336	369	414



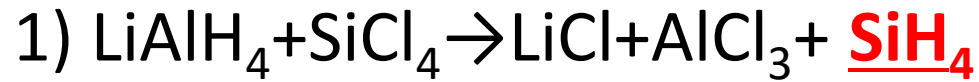
沃化物法Si単結晶の比抵抗: 10～100 Ωcm 程度

方法(3): シラン(SiH_4) 法

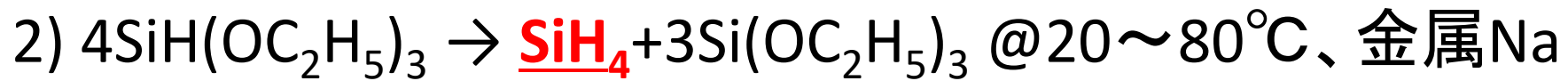
- シラン(SiH_4)は比較的低温 $600\sim 700^\circ\text{C}$ で熱分解する。



シラン生成法



シランを N_2 やArなどのキャリアガスで分離。

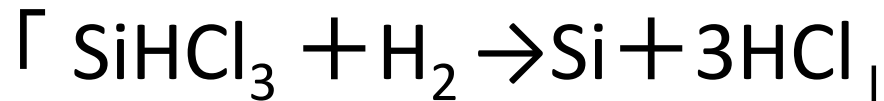


- シランの精製: 沸点 -112°C のため、 -110°C 程度でコンデンスさせて不純物から分離させる。
- SiをTaヒーター上(@ $800\sim 1000^\circ\text{C}$)に析出させる。

シラン法Si単結晶の比抵抗: $1000\ \Omega\text{cm}$ 程度

方法(4): 3塩化シラン(SiHCl_3) 法

- 3塩化シラン(SiHCl_3)は水素気流中、 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ で分解する。



- 3塩化シラン:

- 1) $\text{Si}(>300^\circ\text{C})$ に乾燥塩化水素を通して生成される。
- 2) 蒸留による精製可能。

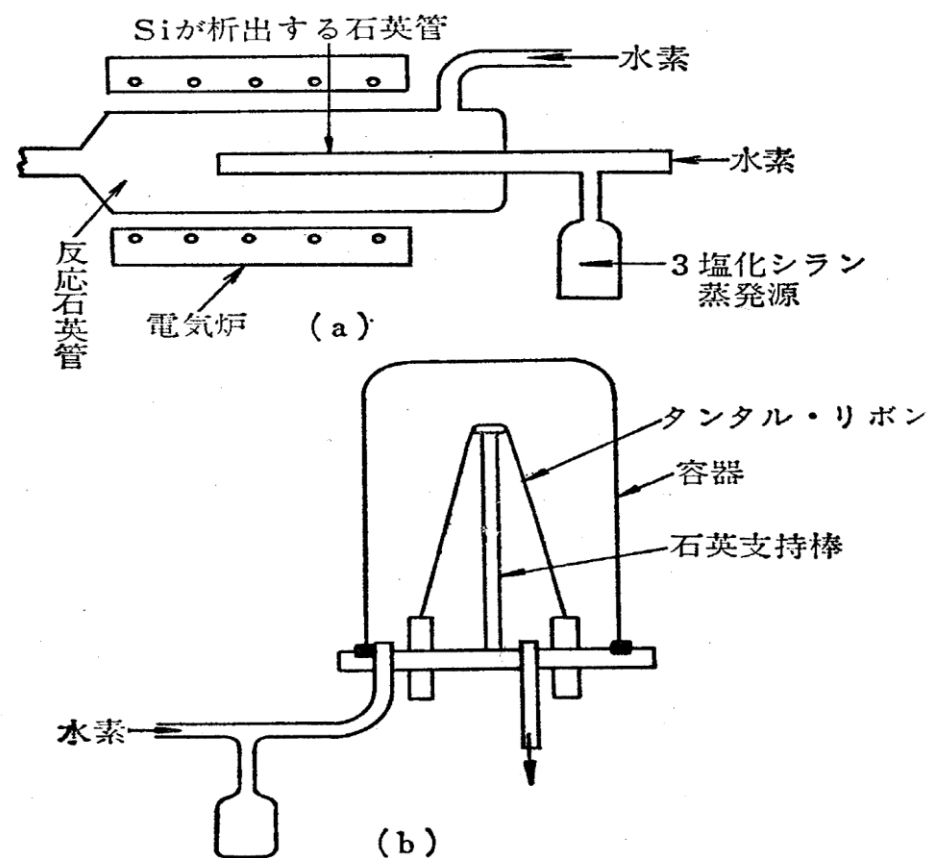


図 2.8 3塩化シラン熱分解法

3塩化シラン法Si単結晶の比抵抗: 数10 Ωcm 程度