

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. 半導体の電氣伝導(1)
10. 半導体の電氣伝導(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 (2)

ゾーン精製 (高純度化)

- 半導体材料に用いるGeとSiの純度：
Ge:10N(99.999999999%)、Si: 12N(99.99999999999%)
- 化学的精製は、5N程度が限界。



偏析現象を利用した「ゾーン精製法」

- 不純物除去
- 不溶解物除去

偏析現象

不純物が固相もしくは液相に多く残る→偏析 (segregation)



偏析が起こると、液相もしくは固体の純度が高くなる。

不純物を含むGeを溶かして固めると、ほとんどの種類の不純物量が溶融固化後のGe中で減少する。

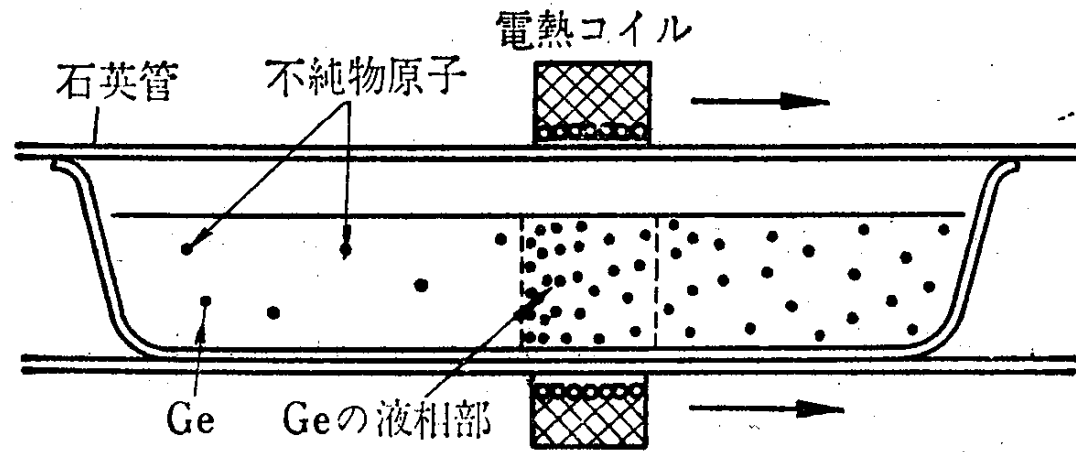


図 2.9 ゾーン精製の概念図

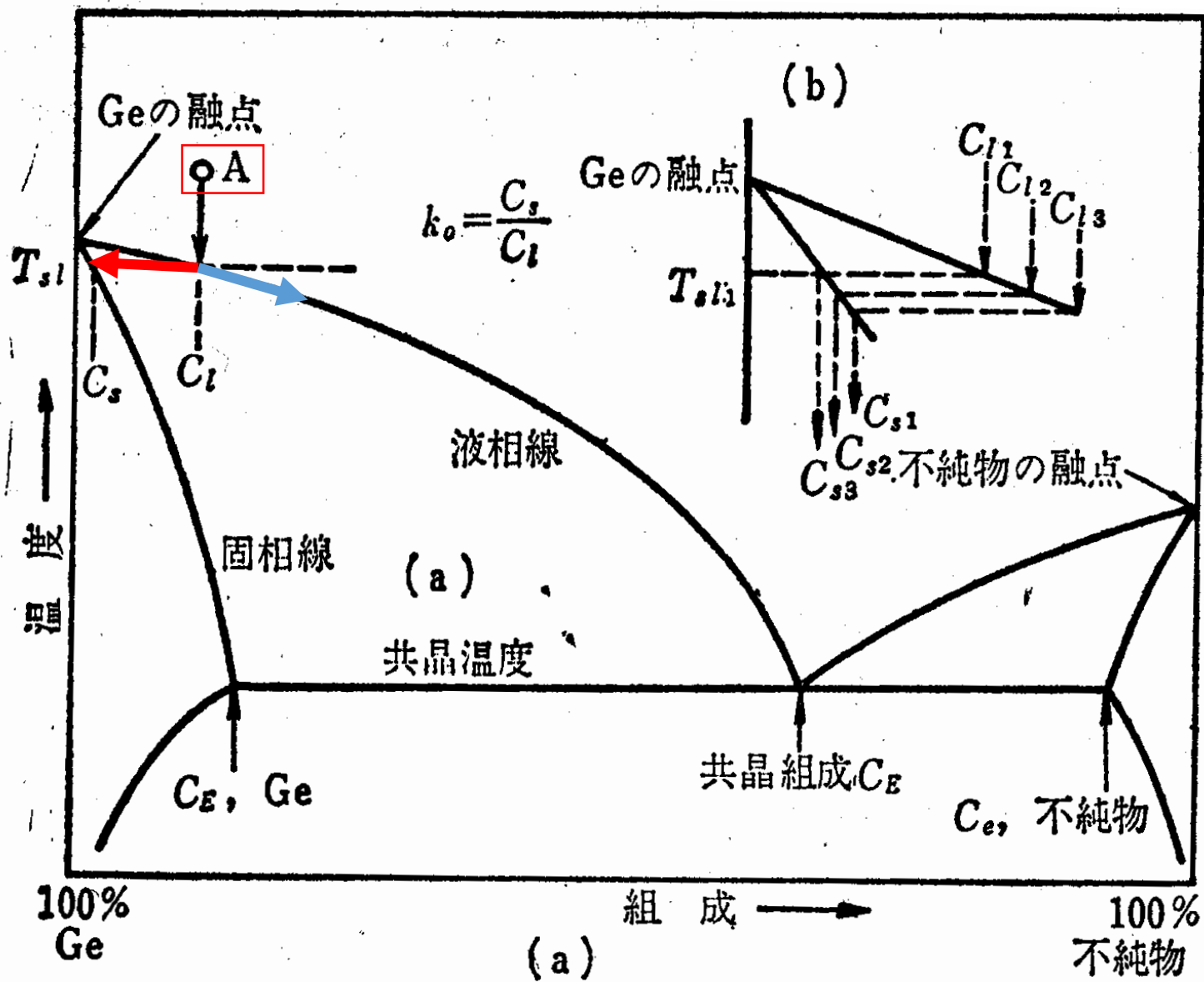


図 2.10 Ge に不純物を混合した場合の 2 成分系の相図

- 液相線をまたぐと、
固相→高純度 (Ge100%)側
液相→低純度 (不純物100%)側
に移動。
- 液相線沿って同じことが起きる。
ただし、固・液両相共に純度は低下。
- 残存液相は最終的に共晶組成となる
→組成変化せずに凝固する。

偏析係数(平衡分配係数)

不純物が固相と液相のどっちに偏析するか？

偏析係数: $k_0 = \frac{C_s}{C_l}$

- C_s : 固相中の不純物濃度
- C_l : 液相中の不純物濃度



ゾーン精製のためには

$$C_l > C_s \rightarrow \underline{k_0 < 1}$$

偏析係数と融点の関係

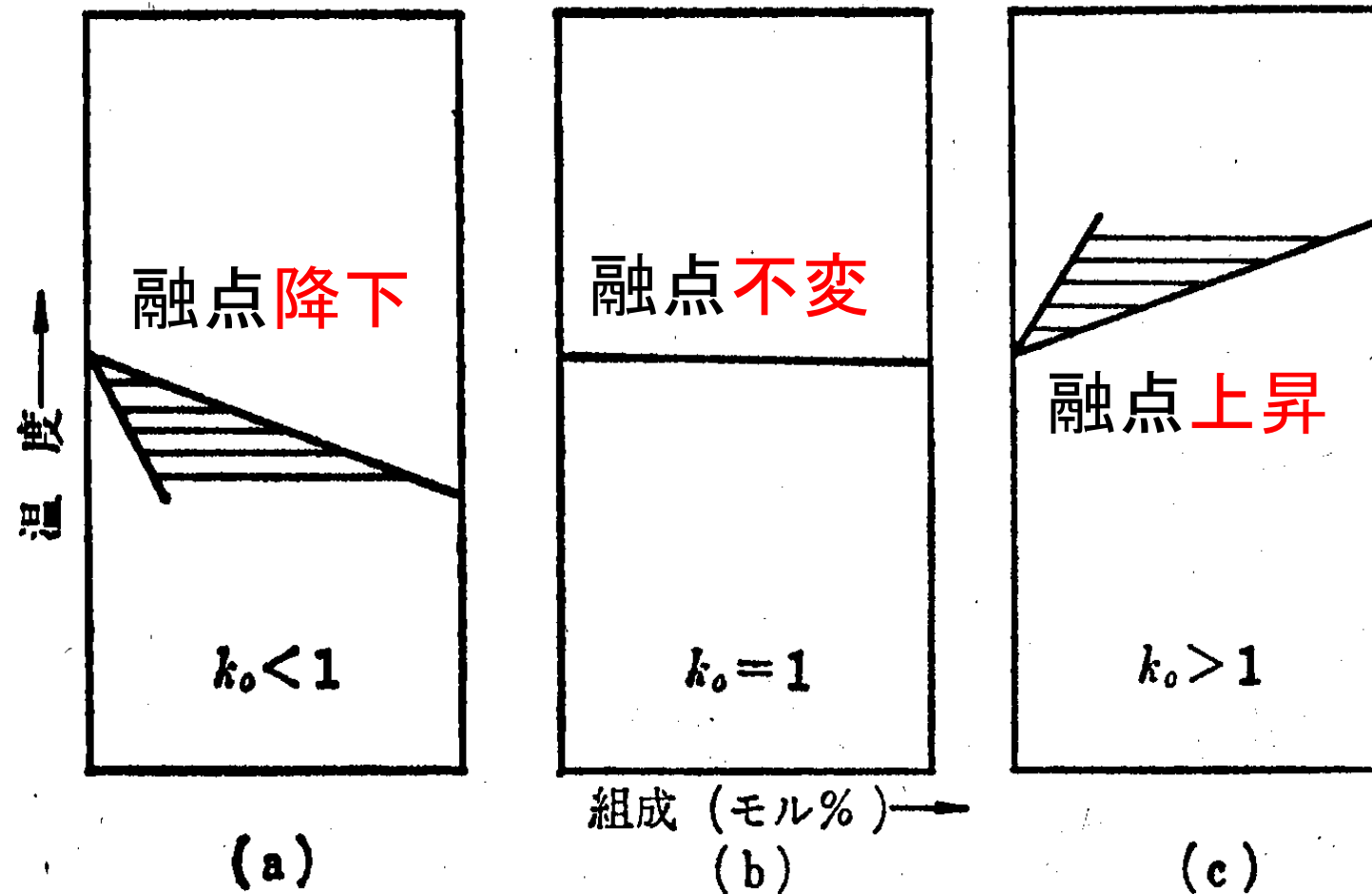


図 2.11 偏析係数と融点との関係

(a) の場合、融点は降下する、(b) の場合、融点是不変、
(c) の場合、融点は上昇する

各元素のGeとSiに対する偏析係数

表 2.4 Ge および Si に対する不純物元素の偏析係数

元 素	4 価共有結合原子径半	$k_0=C_s/C_l$		元 素	4 価共有結合原子径半	$k_0=C_s/C_l$	
		Ge	Si			Ge	Si
B	0.88	17.4	0.80	Cu	1.35	1.5×10^{-3}	4×10^{-4}
Al	1.26	0.073	0.0020	Ag	1.53	4×10^{-7}	
Ga	1.26	0.087	0.0080	Au	1.50	1.3×10^{-5}	{ 2.5×10^{-5} $\sim10^{-4}$
In	1.44	0.001	4×10^{-4}	Ni	—	{ 5×10^{-6} $\sim3\times10^{-6}$	
Tl	1.47	4×10^{-5}	—	Co	—	$\sim10^{-6}$	$\sim10^{-4}$
P	1.10	0.080	<u>0.35</u>	Fe	—	{ $\sim3\times10^{-5}$ $<1\times10^{-6}$	$\sim10^{-4}$
As	1.18	0.02	<u>0.3</u>	Mn	—	$\sim10^{-6}$	8×10^{-6}
Sb	1.36	{ 0.003 0.0025	0.023	V	—	$<3\times10^{-7}$	—
Bi	1.46	4.5×10^{-5}	7×10^{-4}	Ta	—	—	10^{-7}
Sn	1.40	{ 0.02 0.015	0.016	Pt	—	$\sim5\times10^{-6}$	—
Li	—	0.002	0.01	W	—	—	$\sim10^{-4}$
Zn	1.31	4×10^{-4}	$\sim1\times10^{-5}$				

※Ge中のBのみゾーン精製では取り除けない

偏析係数の傾向

偏析係数 k_0 は原子半径 r_a に反比例する。
つまり、

- 1) 原子の相対的大きさ
- 2) 原子価軌道の方向性配列
で決まっている(ように見える)。

不純物原子がGe原子より大きい場合、
成長(固化)中のGe結晶中に不純物原子は入っていきにくい。

もし、両者が同程度の大きさであって
も、原子価結合の方向が異なると入っ
ていきにくい(一致させるには歪みが生
じる)。

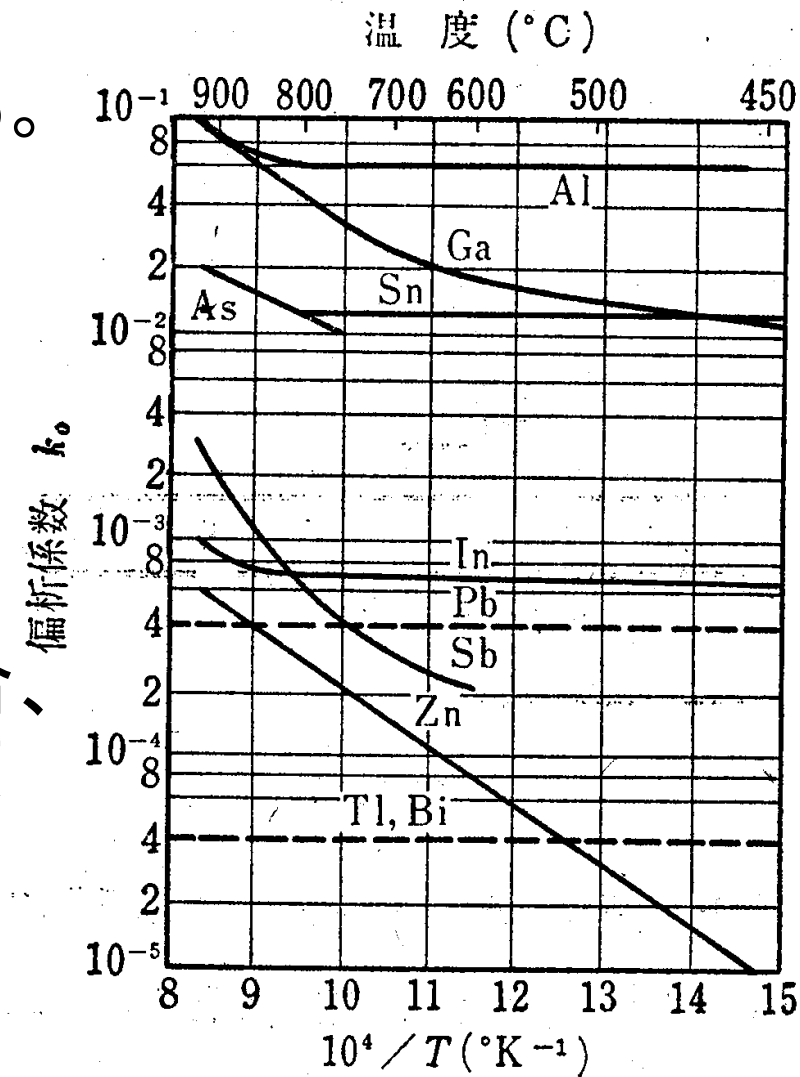


図 2.12 各温度における Ge に対する不純物元素の偏析係数

偏析係数の傾向

- ・4価、5価金属で k_0 が大きい傾向。
- ・4価の共有結晶の原子半径の小→大で k_0 が大きくなる(右図)。

一方、

- ・共有結合を作りにくい元素は k_0 が小さい傾向。

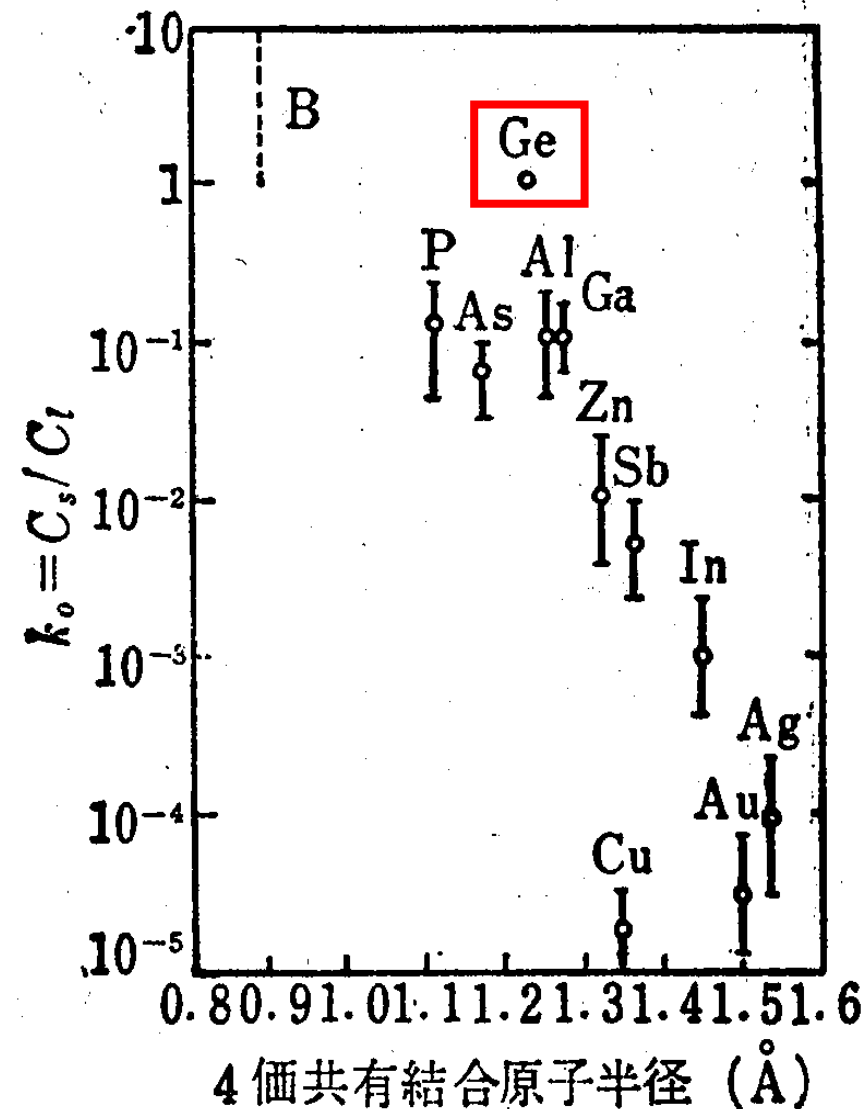


図 2.13 Ge に対する不純物元素の偏析係数と 4 価共有結合原子半径との関係

水平型ゾーン精製法

- 棒状Geをボートに入れる。
- 高周波もしくは抵抗加熱炉で一部を溶解させた溶融帯を作る。
- ゆっくりと1方向に移動させる。

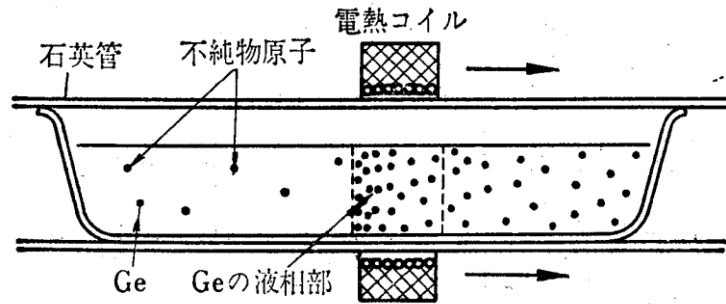


図 2.9 ゾーン精製の概念図

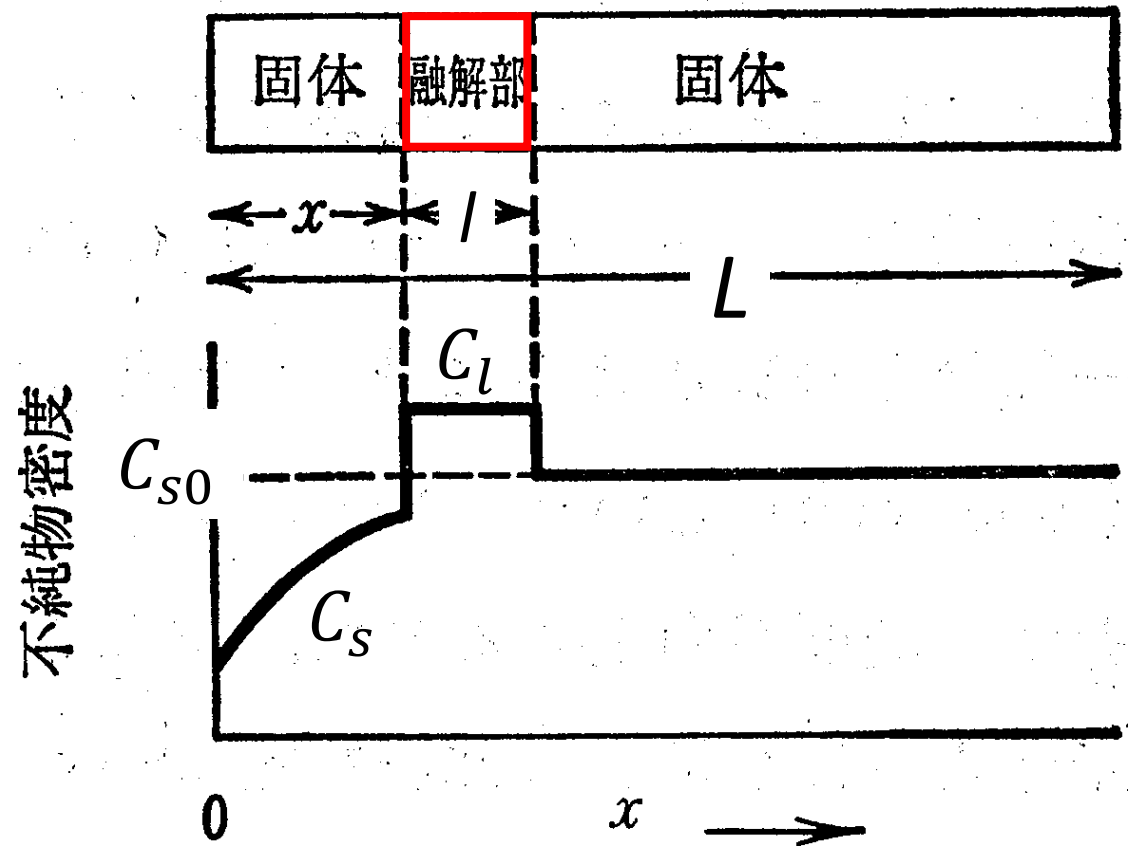


図 5.3 偏析過程

試料中の不純物量は一定であるから、

$$\int_0^x C_s(x)dx + C_l(x)l + C_{s0}(L - x - l) = C_{s0}L$$

従って、

$$C_l(x) = \frac{1}{l} \left\{ C_{s0}(x + l) - \int_0^x C_s(x)dx \right\}$$

となる。偏析係数 ($k_0 = C_s/C_l$) から、

$$C_s(x) = k_0 C_l(x) = \frac{k_0}{l} \left\{ C_{s0}(x + l) - \int_0^x C_s(x)dx \right\}$$

となる。両辺を x で微分して、

$$\frac{dC_s(x)}{dx} = \frac{k_0}{l} \{ C_{s0} - C_s(x) \}$$

$$\therefore C_s(x) = C_{s0} \left\{ 1 + (k_0 - 1) \exp \left(-\frac{k_0 x}{l} \right) \right\}$$

1回スキャン後の不純物濃度と比抵抗

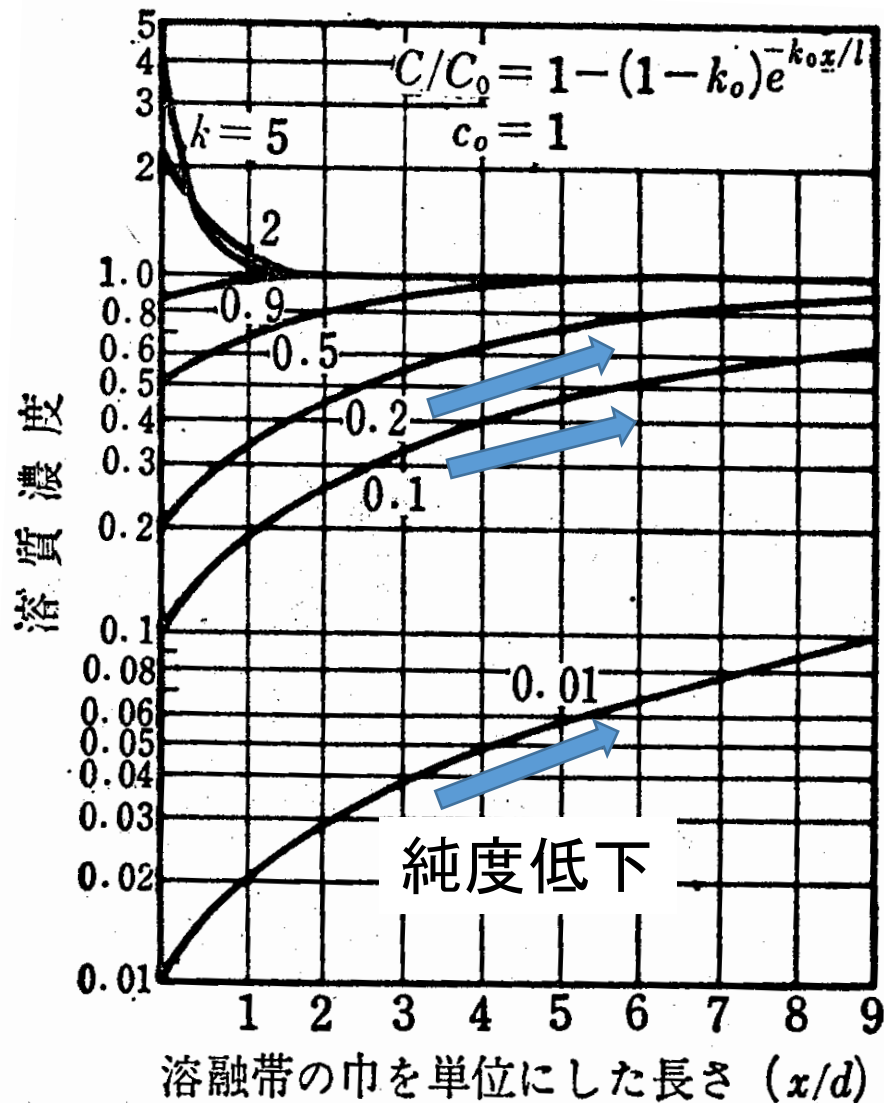


図 2.15 1回ゾーン精製した場合の不純物濃度曲線

- 最初の不純物濃度が一樣
- 熔融体での十分な攪拌を仮定する。

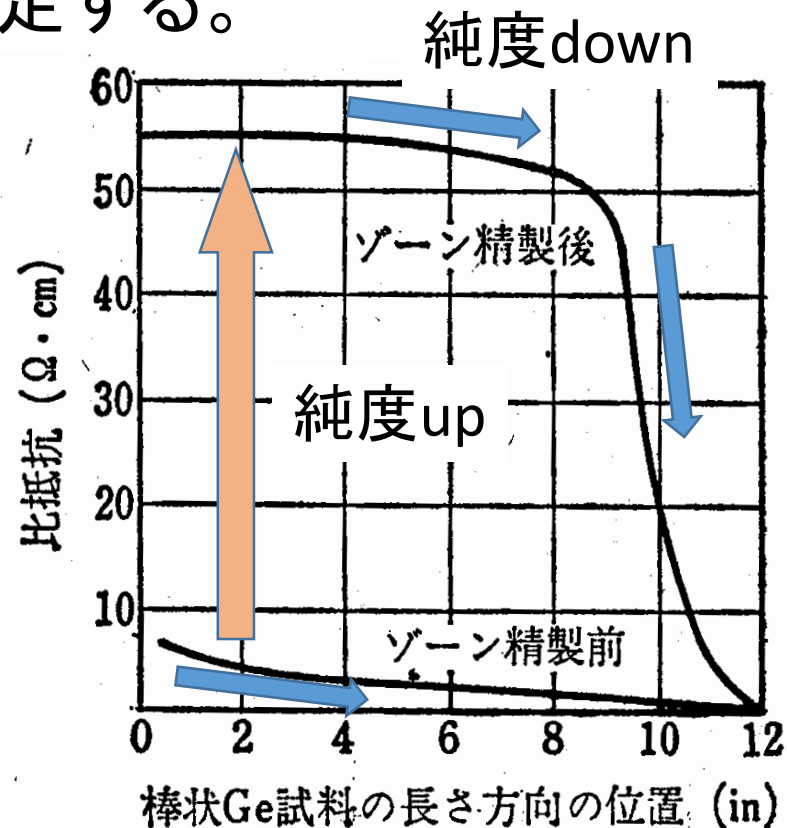
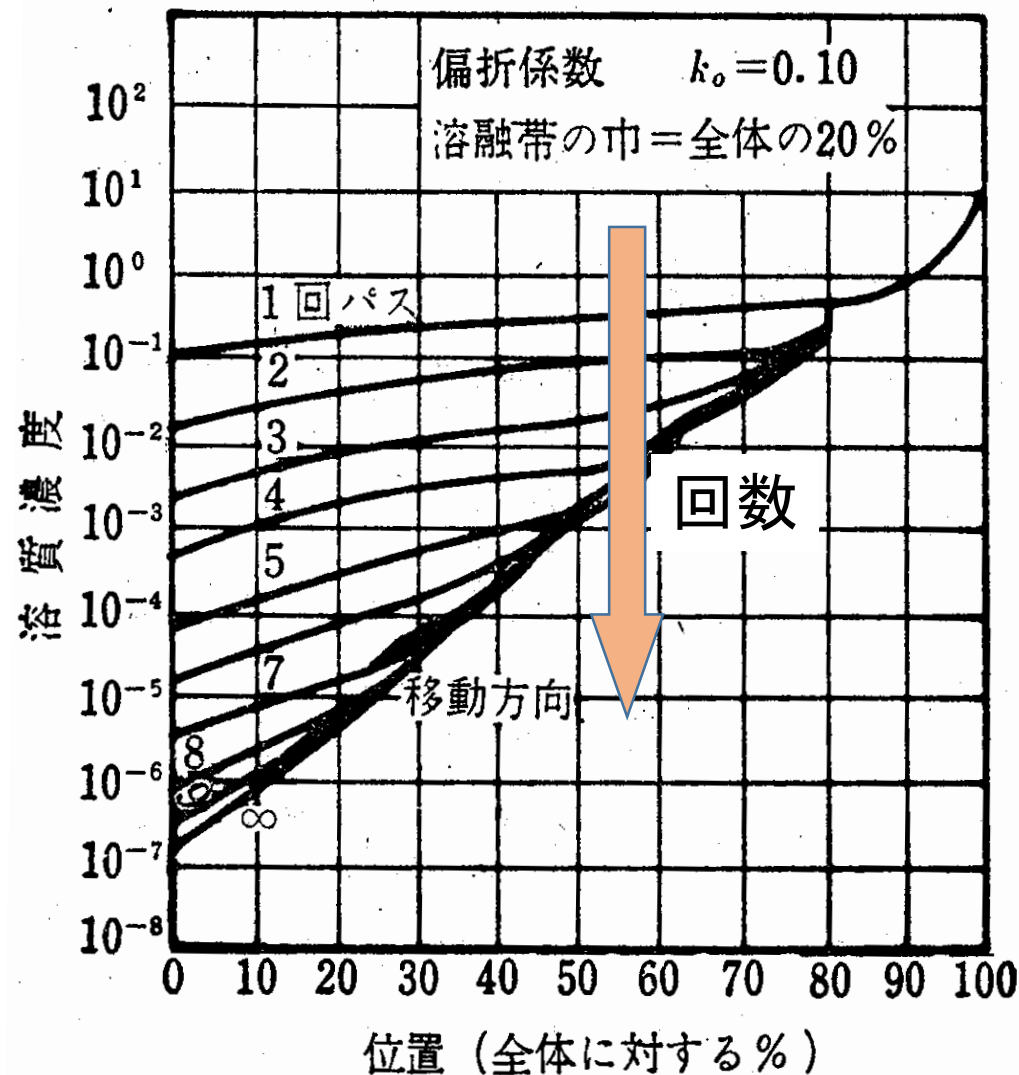


図 2.16 ゾーン精製前後の Ge の試料の比抵抗

スキャン回数と不純物濃度(理論(計算)値)



← 図 2.21

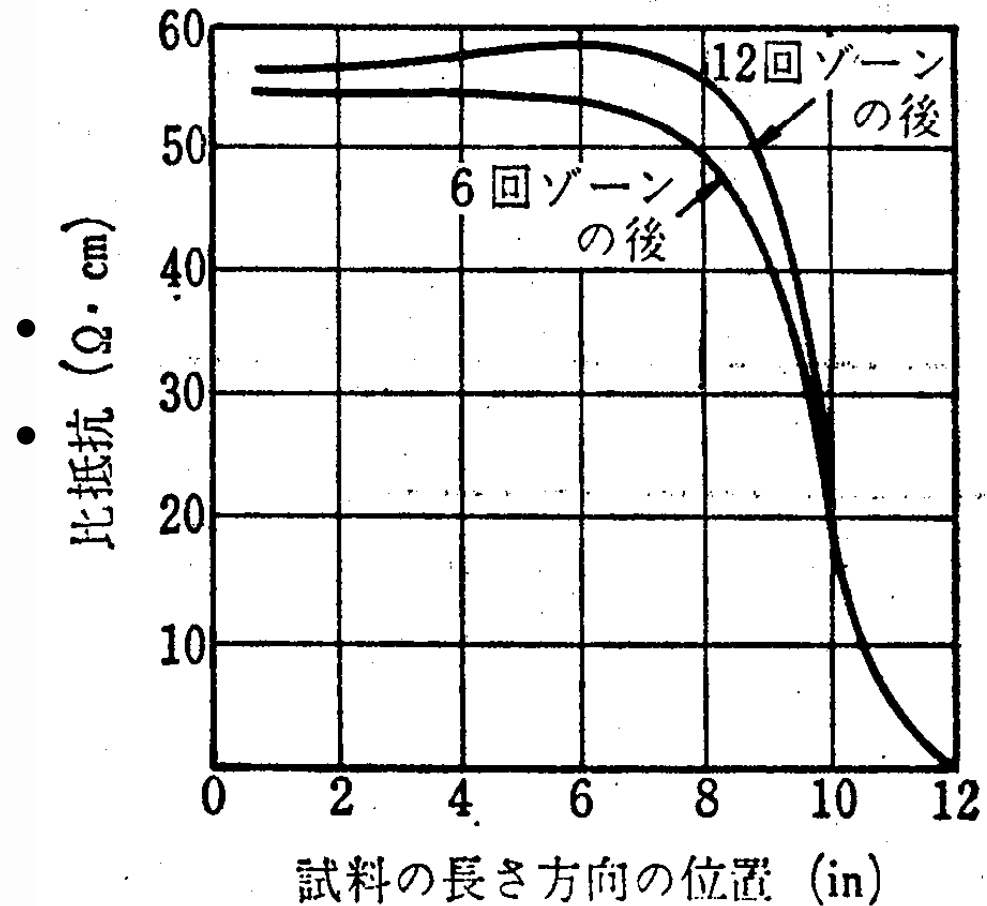


図 2.22 溶融帯の通過回数と Ge 試料の比抵抗

実際の装置(工程)

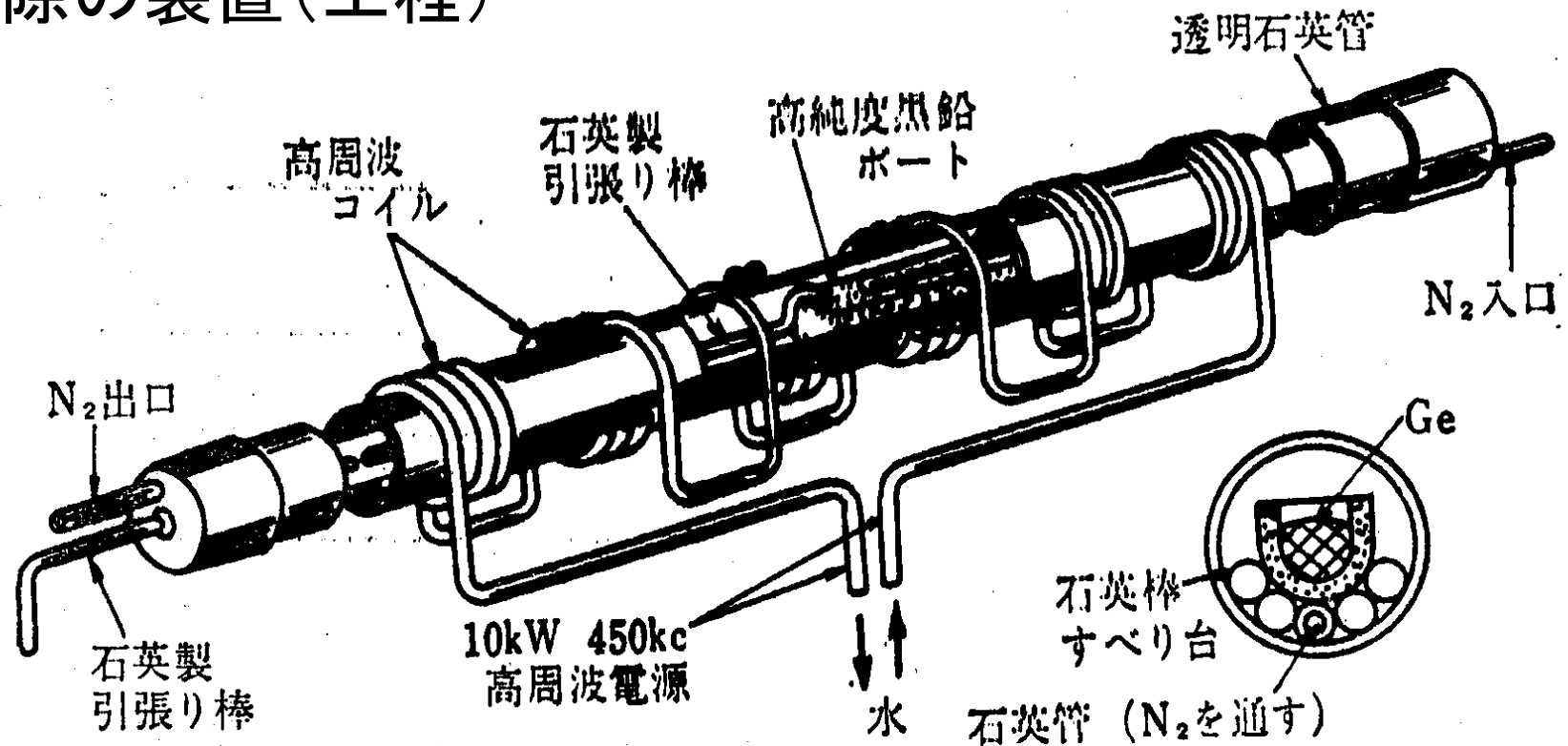


図 2.20 6連ゾーン精製装置

- Geを純粋(低B含有量)な黒鉛ボートに乗せ、1~2mm/minで移動。
- 6個の高周波加熱コイルを通過。
- 不活性ガス(N₂、Ar等)気流中。

実際の装置(工程)

1回の操作で、

- 不純物濃度: $C_0=10^{-5} \rightarrow C < 10^{-8}$ (全体の70%)
- 比抵抗: $50 \sim 60 \Omega \text{cm}$ 程度
の高純度Geが得られる。

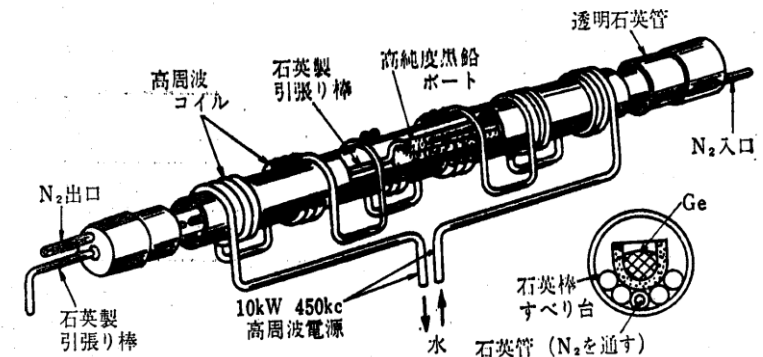


図 2.20 6連ゾーン精製装置

※実際上も精製回数(ヒーター通過回数)は6回が限度
理由:

加熱の度、ボート、炉壁、雰囲気ガスから少量ながら汚染を受けるため。

垂直型ゾーン精製法 (for Si)

Siのゾーン精製ではボート不要の縦型炉を用いた垂直型（フローティングゾーン法）。

水平型不適の理由：

- Siは黒鉛と激しく反応する。
- 石英ボート用いても良いが、

「 $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}$ 」の反応で酸素や不純物（特にB ($k_0 \sim 1$ で厄介））がSiに溶け込む。

※1分間に $10^{11} \sim 10^{12}$ 個の原子がSi中に侵入



熔融帯は、表面張力と高周波電流の反発力で保持！
低比重のSiに適している。

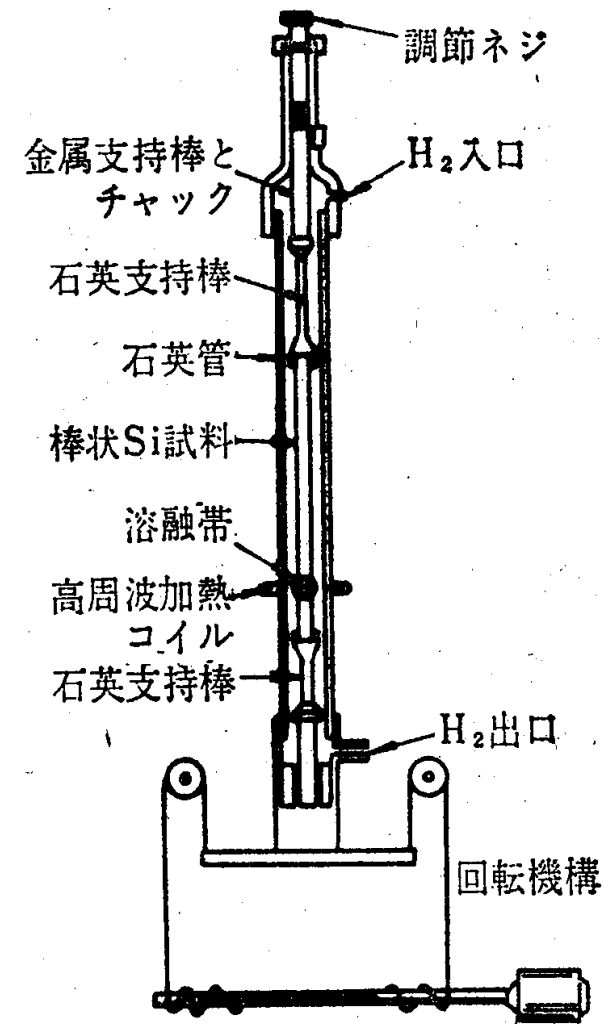
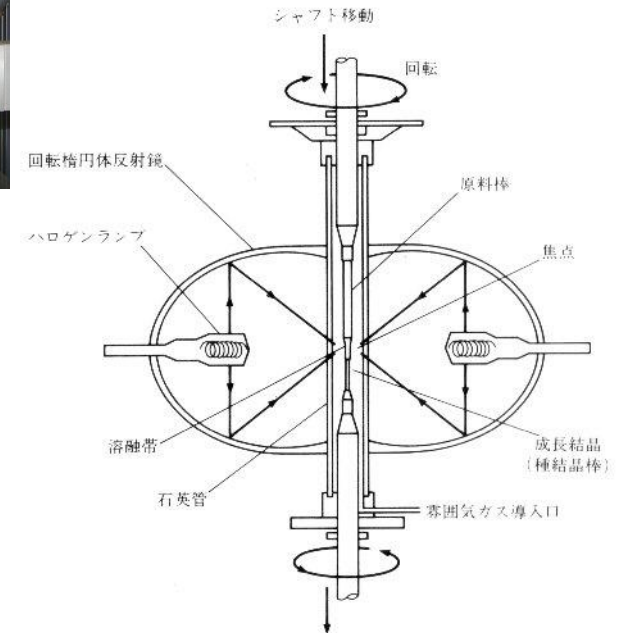
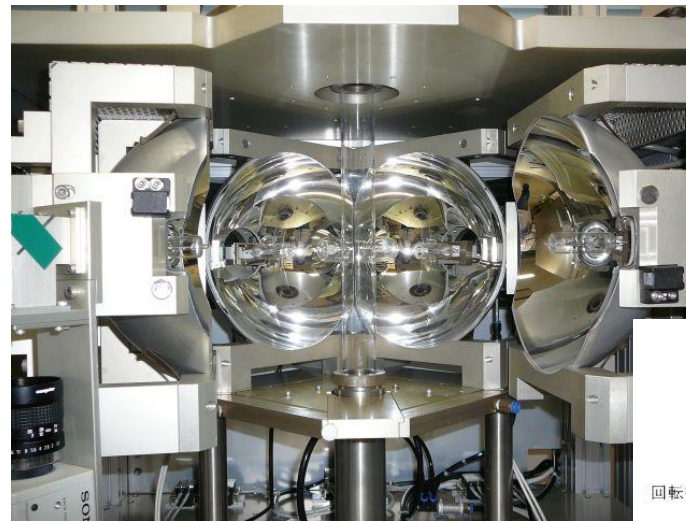


図 2.23 フローティングゾーン装置

TSFZ法による単結晶育成

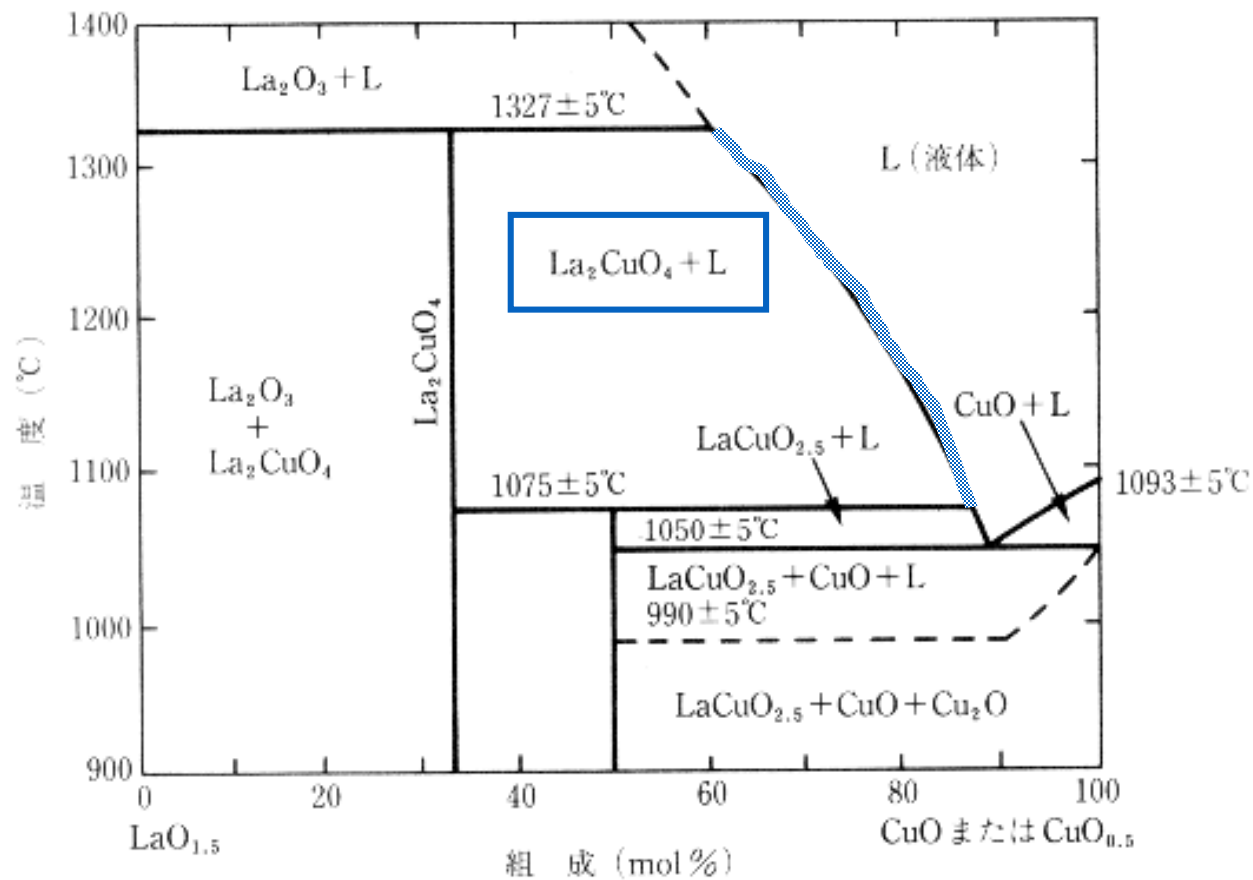
るつぼを使わない方法

赤外集光加熱炉



La_2CuO_4 の状態図

LSCOの母物質



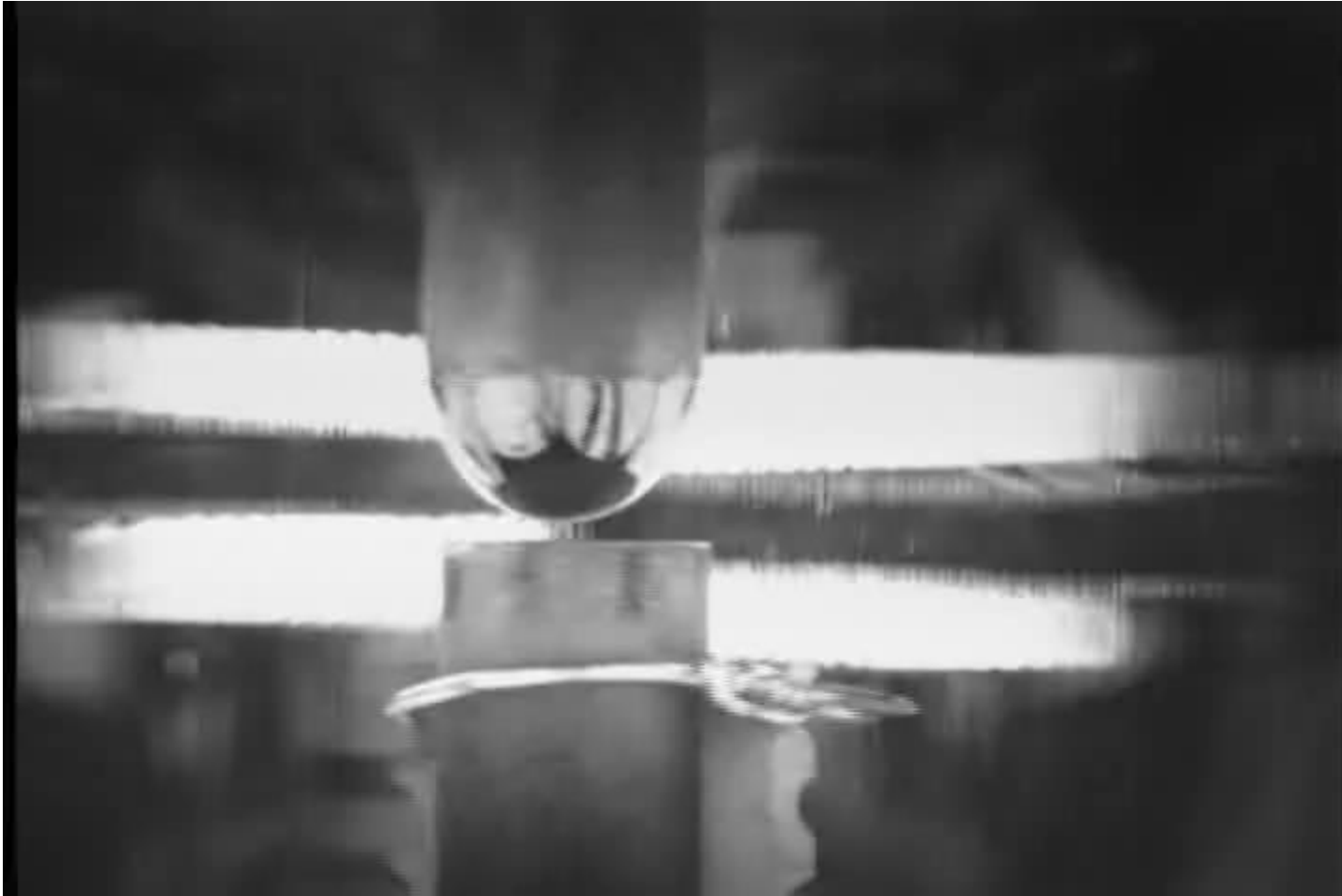
TSFZで育成中(1)

ソルベントの取り付け



TSFZで育成中(2)

成長開始



TSFZで育成中(3)

成長中

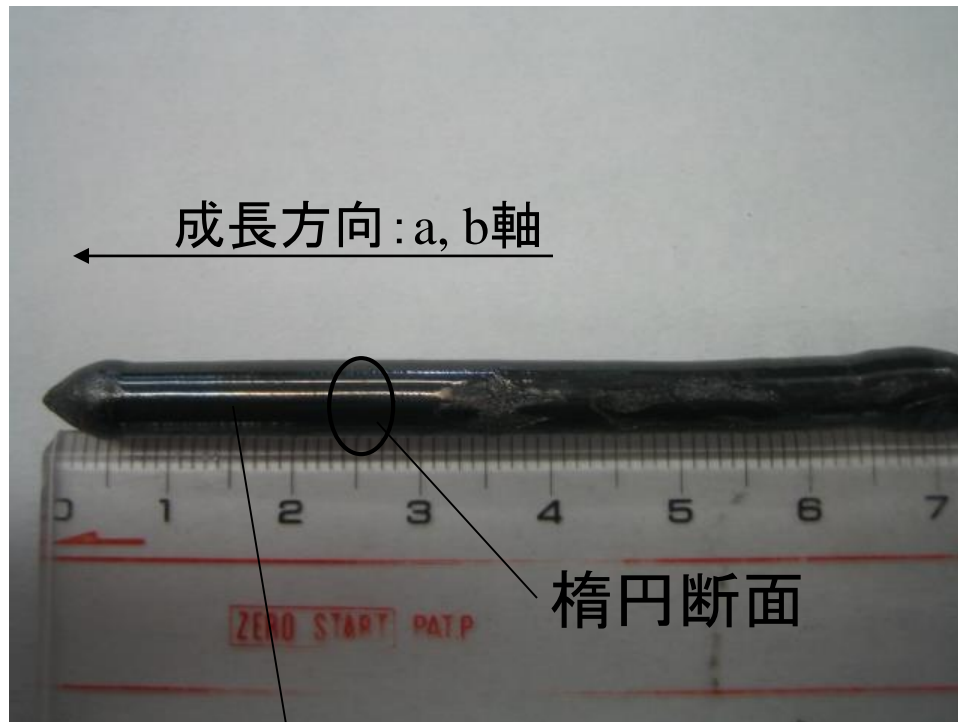
育成速度: 1mm/h

原料棒長さ: ~70mm

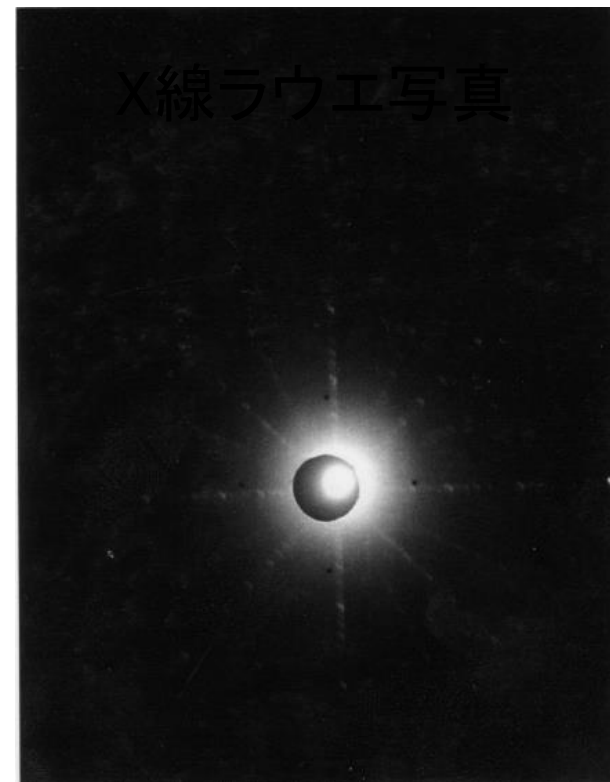


出来上がり

育成された単結晶



金属光沢がある。



斑点の規則正しい並びが
結晶軸がちゃんとそろっている
ことを示している。

つまり、単結晶

Si中のBの除去

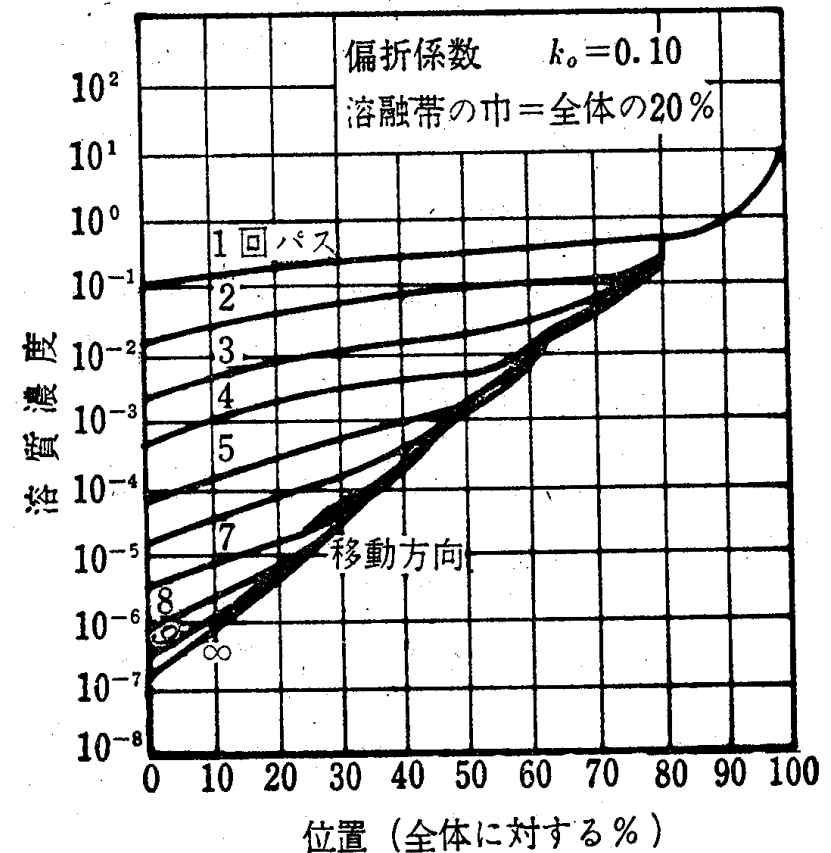
Si中のBの偏析係数 $k_0=0.8 \Rightarrow$ ゾーン精製での除去困難。

ゾーン精製回数と先端の不純物濃度

- $k_0=0.8$
- 溶融帯幅：試料全長の1/10の場合の計算値。

回数	不純物濃度 (cm^{-3})
0	1
50	0.52
200	0.28
400	0.15
1000	0.037
2000	0.0058
∞	0.00045

$k_0=0.1$ の場合



どうするか？

B酸化による除去

ゾーン精製中の雰囲気を水素＋水蒸気とすると、

- B初期濃度 $\sim 10^{14} \text{ atom/cm}^3 \rightarrow \sim 10^{12} \text{ atom/cm}^3$
- 比抵抗: $40 \Omega \text{ cm (n型)} \rightarrow 3000 \Omega \text{ cm (p型)}$

高純度化！

※1 比較的 k_0 の大きいP($k_0=0.35$)にも有効。
 $\rightarrow \sim 10^{11} \text{ atom/cm}^3$

※2 Al($k_0=0.002$)も濃度は16%程度低下
(酸化除去の効果は小さい)



酸化除去は k_0 が大きい元素に有効！

水蒸気量(水素一定)とSi純度(比抵抗)

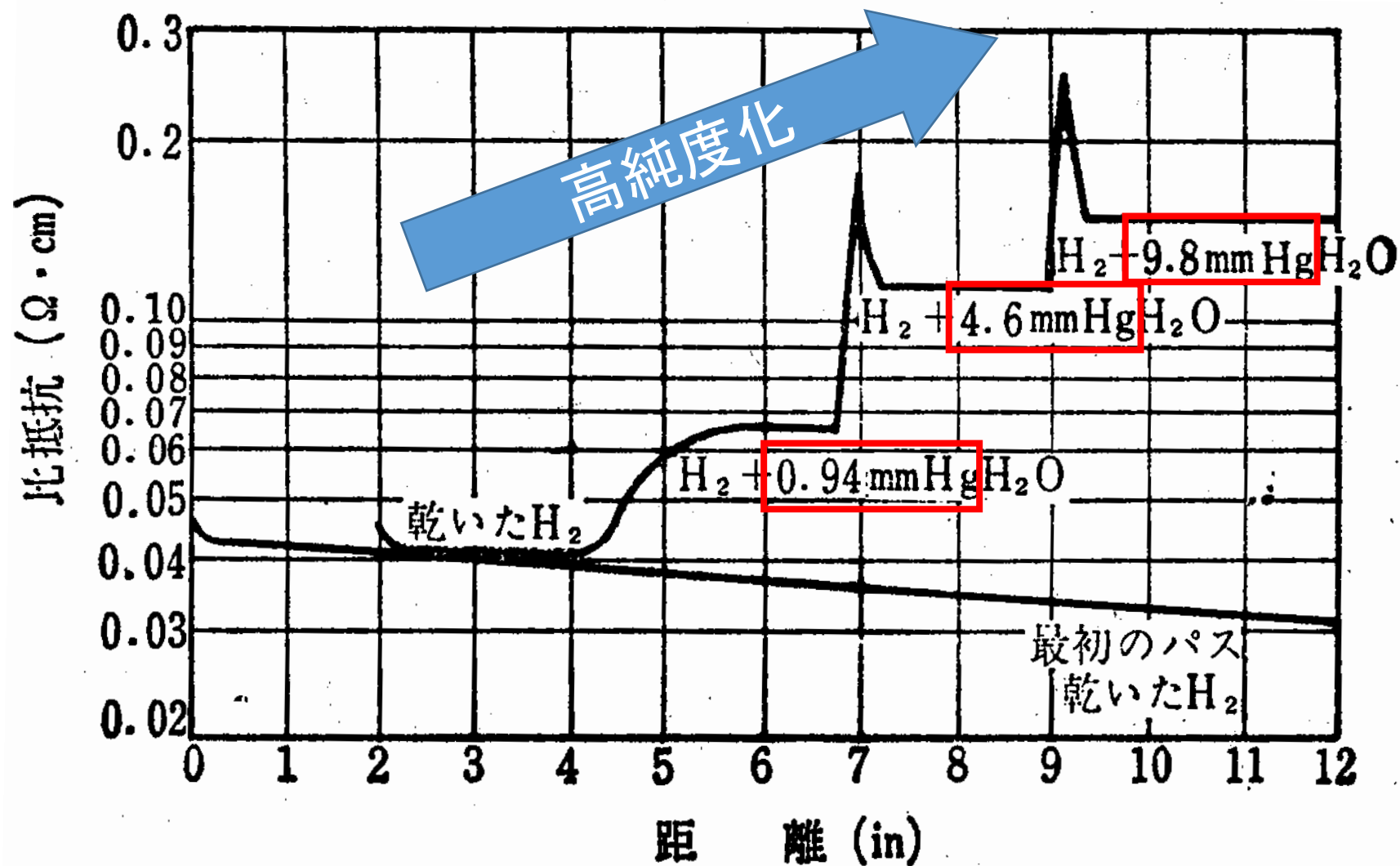


図 2.24 湿った水素による Si 中の硼素の純化

実験式

$$\log \frac{B}{B_0} = -0.013 K t \sqrt{P}$$

処理後のB濃度
B
処理前のB濃度
B₀
処理時間 (min)
t
水蒸気圧 (mmHg)
P
溶融帯の面積Aと体積Vの比: $K=A/V$



K値が大きい方が望ましい

※水素以外の不活性ガスでも酸化除去は可能だが、水素が(実験的に)最良の結果を示す。

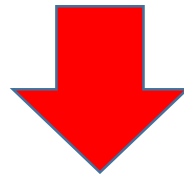
鉍石



化学精製(純度:4N~5N程度)



物理的精製(ゾーン精製)(純度:10N程度)



単結晶成長(ウェハー作製)