

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

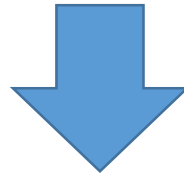
※変更の可能性有

単結晶技術

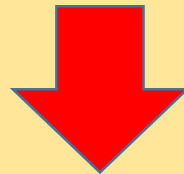
鉍石



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)

■ 単結晶の必要性

ゾーン精製後の結晶粒は比較的大きく成長しているが、所詮多結晶体なので結晶粒界が存在する。

結晶粒界のデメリット：

- 1) 電子移動度の低下。
- 2) 注入した正孔の再結合の促進。



単結晶が必要！

■ 単結晶試料を得るための技術

- 1) 結晶の作製
- 2) 結晶の方位決定
- 3) 欠陥検査
- 4) 結晶の成形加工
- 5) 表面処理

等々の各種技術が必要となる。

引上げ法の基礎

■ 引上げ法による結晶成長

- Czochralski (チョクラスキー) が金属の結晶成長速度を決定する方法として考案 (1917年頃)
- Gomperz (ゴンペルツ) が改良 (1922年頃)
- 主にGe単結晶作製に適用

引上げた単結晶の直径は融液の温度と引上げ速度に依存。

- 引上げ速度一定:

融液温度 \uparrow \Rightarrow 直径 \downarrow

- 融液温度一定:

引上げ速度 \uparrow \Rightarrow 直径 \downarrow

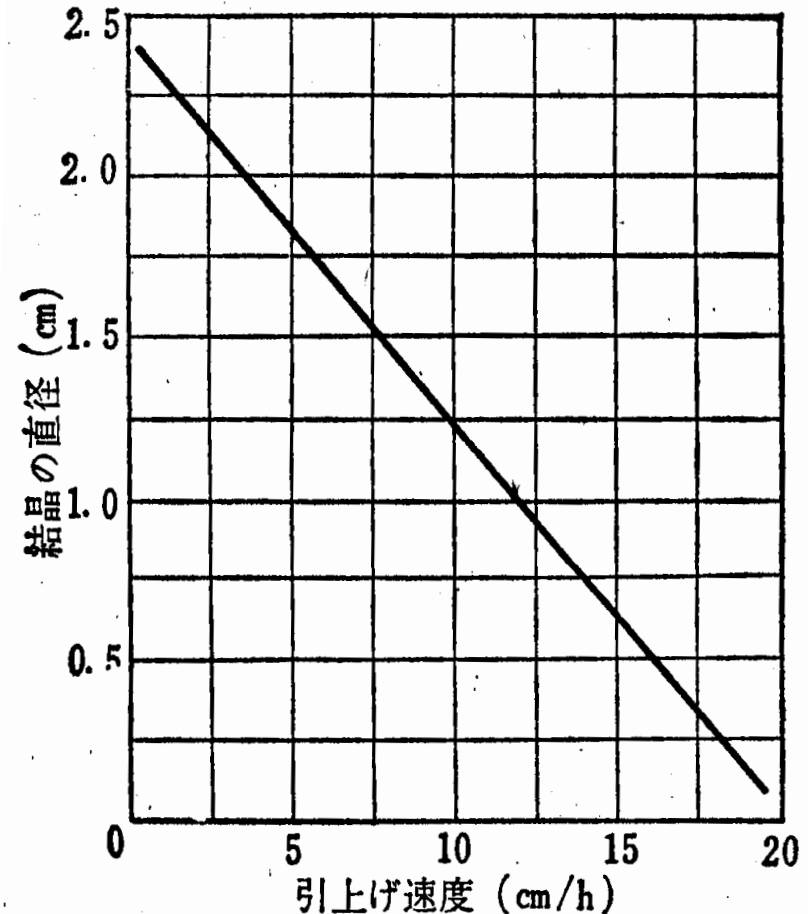
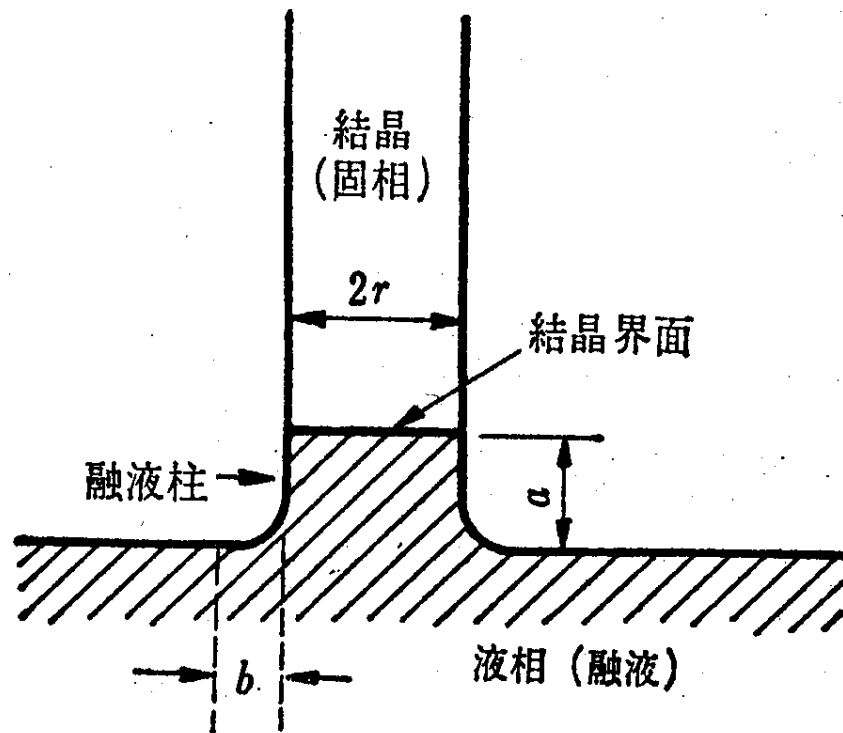


図 3.1 結晶の直径と引上げ速度の関係

■モデルによる理解



■モデルの仮定(単純化)

- 1) 固相と液相の境界(結晶界面)を平面とみなす。
- 2) 固相と液相の密着力を無視する。
- 3) 融液柱の側の曲率を無視する。

図 3.2 引上げ法による固相-液相の界面

融液柱の重さは結晶界面周囲に働く表面張力に等しくなるので、

$$(2\pi r)f = \rho_l(a\pi r^2)g$$

ここで、 f は表面張力、 r は半径、 a は融液柱の高さ、 ρ_l は融液の比重、 g は重力加速度である。

ゆえに融液柱の高さ a は以下のようにになる。

$$a = \frac{2f}{r\rho_l g}$$

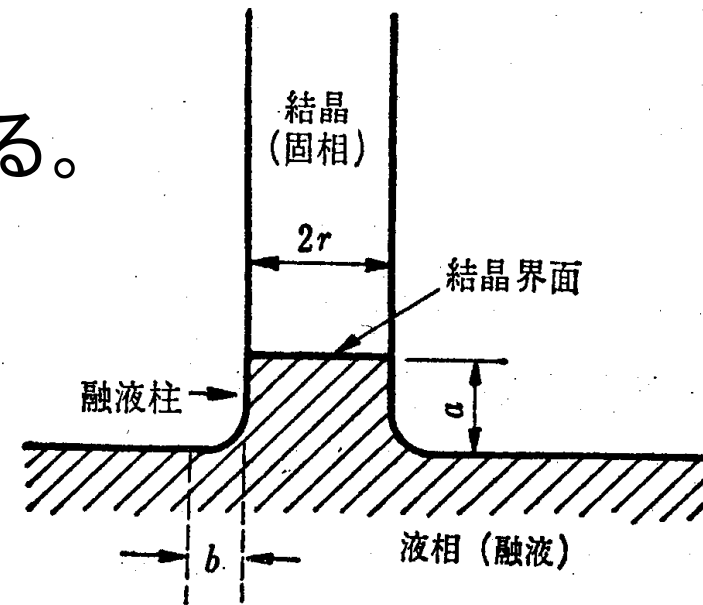


図 3.2 引上げ法による固相-液相の界面

いま、融液温度を T 、結晶界面温度（凝固温度）を T_0 とする。
このとき、融液から界面を通して固相に移動する熱（融液柱
が失う熱）は、

$$\frac{K_l \pi r^2 (T - T_0)}{a}$$

となる（熱伝導積分）。ここで K_l は融液の熱伝導度である。
また、引上げ速度を v とすると、結晶界面での放熱量は

$$L \rho_l (\pi r^2 v)$$

となる。ここで、 L は融液の潜熱である。

固相に伝わっていく熱は、結晶界面付近の温度勾配($\frac{dT}{dx}$)に固相の熱伝導率と断面積を掛けたもの(熱伝導積分)なので、

$$K_s \left(\frac{dT}{dx} \right) \pi r^2$$

となる。ここで K_s は固相の融点付近の熱伝導度である。液柱および結晶界面の放熱の和と固相に伝わる熱に等しいので、

$$\frac{K_l(T - T_0)}{a} + L\rho_l v = K_s \left(\frac{dT}{dx} \right)$$

となる。 a を消去すると、

$$\frac{K_l \rho_l g (T - T_0)}{2f} r + L \rho_l v = K_s \left(\frac{dT}{dx} \right)$$

が得られる。

引上げ速度 v と $K_s \left(\frac{dT}{dx} \right)$ が一定であれば、結晶半径 r は $(T - T_0)$ に逆比例する。



融液温度↑で半径↓

一方、融液温度と熱損失の速度（冷却速度）が一定であれば、半径 r は $K_s \left(\frac{dT}{dx} \right) - L \rho_l v$ に比例する。



引上げ速度↑で半径↓

$$\frac{K_l \rho_l g (T - T_0)}{2f} r + L \rho_l v = K_s \left(\frac{dT}{dx} \right)$$

結局、結晶半径は3つのパラメータに依存する。

- 融液温度 T
- 引上げ速度 v
- 温度勾配 $\left(\frac{dT}{dx} \right)$

一定半径の結晶を引き上げるためには、温度勾配を一定に保つ必要がある。

1. 冷却速度を連続的に増やす
2. 引上げ速度を下げる
3. 融液温度を下げる

の何れかが必要。1がコントロールしやすい。

■ 引上げ速度と結晶成長速度の関係

成長速度 v_s は引上げ速度 v と融液表面の降下速度 v_l の和で与えられる。

$$v_s = v + v_l$$

一方、引上げ操作において融液と結晶の間には運動量が保存される。

$$v_s \rho_s \pi r^2 = v_l \rho_l \pi R^2$$

ここで、 ρ は密度、 r および R はそれぞれ結晶および融液面の半径である。

両式から結晶成長速度 v_s は以下となる。

$$v_s = \frac{v_l \rho_l \pi R^2}{\rho_l \pi R^2 - \rho_s \pi r^2} = \frac{1}{1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \left(\frac{r}{R}\right)^2} v$$

結晶成長機構の概念

食塩の結晶成長を考える。

イオンの付き方には、以下の3つがある。

ϕ_1 : 稜に平行なイオン鎖の進む方向

ϕ_2 : イオンの網目の面が広がる方向 (ϕ_2)

ϕ_3 : イオン結晶のブロックが成長する方向

3つの矢印の交点にイオンが落ち着くエネルギー(ϕ_0)

は上記3パターンを含むので、

$$\phi_0 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$$

となる。

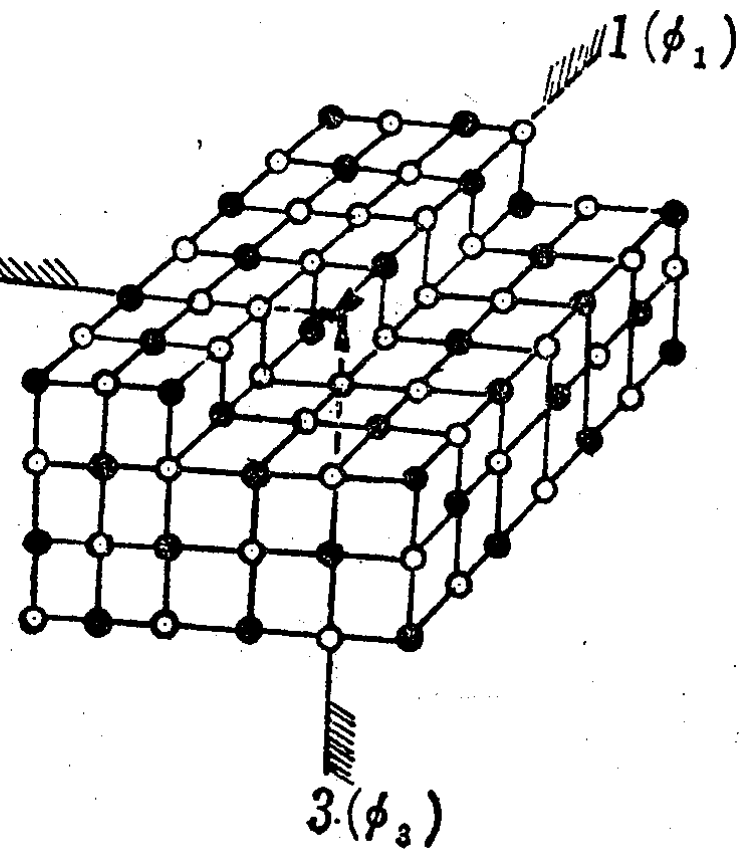


図 3.3 食塩格子の形成におけるイオンの付き方

落ち着くエネルギーは静電エネルギーに等しい。ゆえにNaCl型の結晶格子(結晶内部)エネルギー u は、

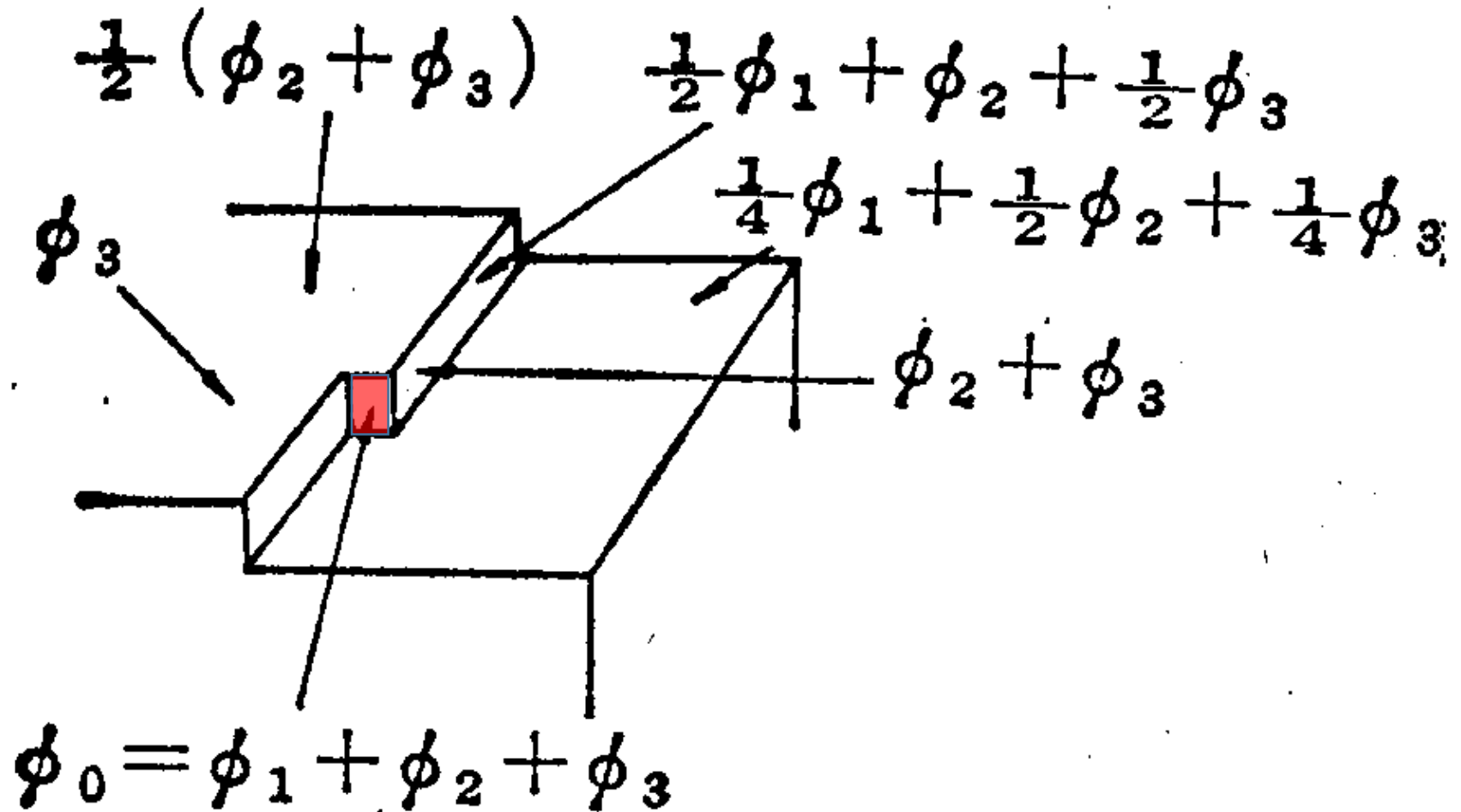
$$u = 1.7476 \times \frac{e^2}{r}$$

と書ける。ここで、 e は電気素量、 r はイオン間距離、比例定数(1.7476)はMadelung定数(結晶格子形によって異なる)である。

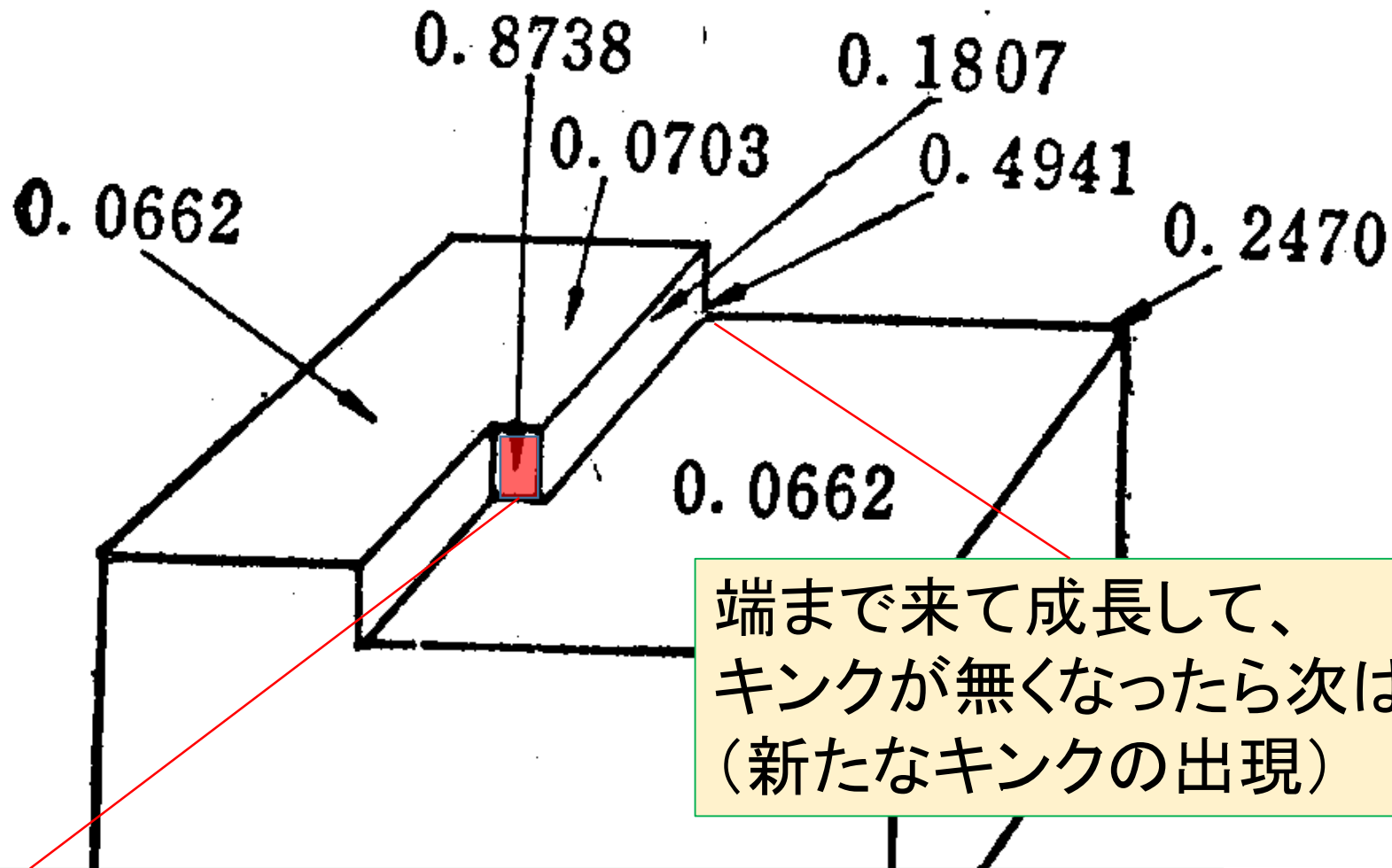
結晶成長の際、イオンが3つの矢印の交点に落ち着くエネルギーは格子エネルギーの半分(半結晶)に等しい。

$$u = 0.8738 \times \frac{e^2}{r}$$

落ち着くエネルギー(ϕ_0)は、当然場所依存。



キルク(3つの矢印の交点)のエネルギーが最大
⇒イオンはここに引きつけられる。



端まで来て成長して、
キンクが無くなったら次はココ
(新たなキンクの出現)

キンク (3つの矢印の交点) のエネルギーが最大
⇒ イオンはここに引きつけられる。

図 3.5 落ちつくエネルギー値

■現実の系(前スライドは理想的な場合@0K)

実際の結晶では、ある程度の乱れがあって初めて安定化する(乱れの平衡)。

温度が高くなるにつれ、分子(原子、イオン)の熱振動は激しくなる。

特に大きなエネルギーをもった分子は結晶表面から昇華で飛び出す。

表面に空孔が生じ、ステップ部分の配列が不規則に！

現実の結晶では、原子の並び違い(転位: dislocation)がある。

➡エネルギーが高いため、真っ先にイオンが落ち着く。

■らせん転位(一例)

1分子の高さに相当するズレが生じると、 ab を軸としたらせん形の並び違い(転位)が出来る。

ステップ(キンク)が無くならないため、らせん階段のように結晶は成長する。

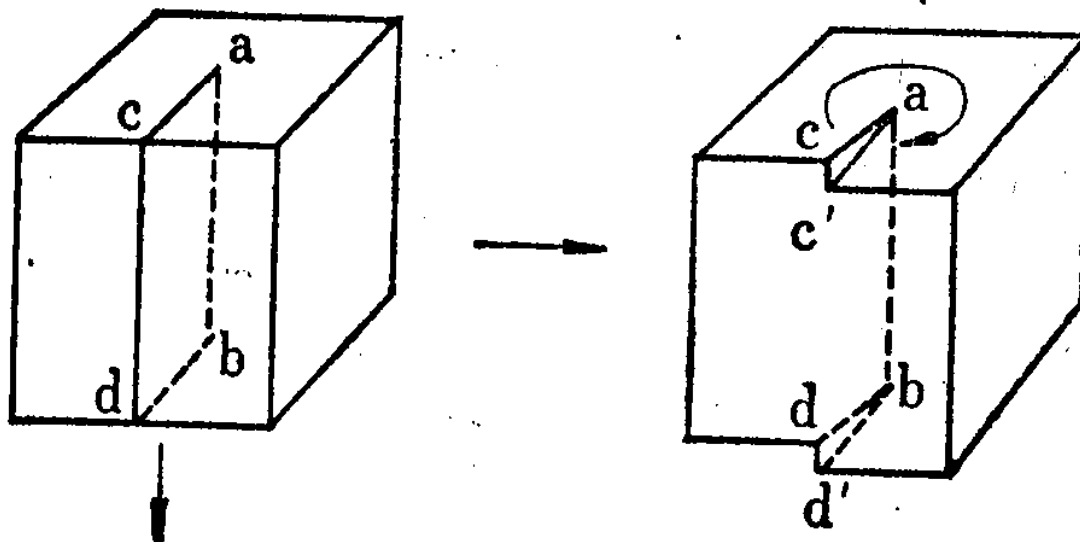
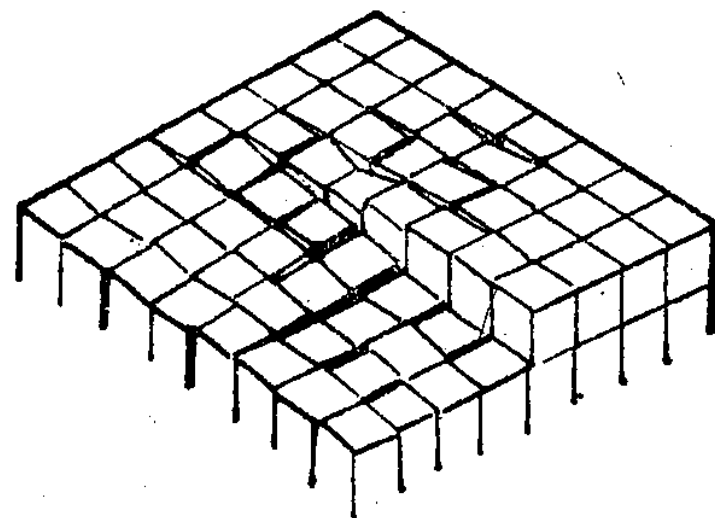
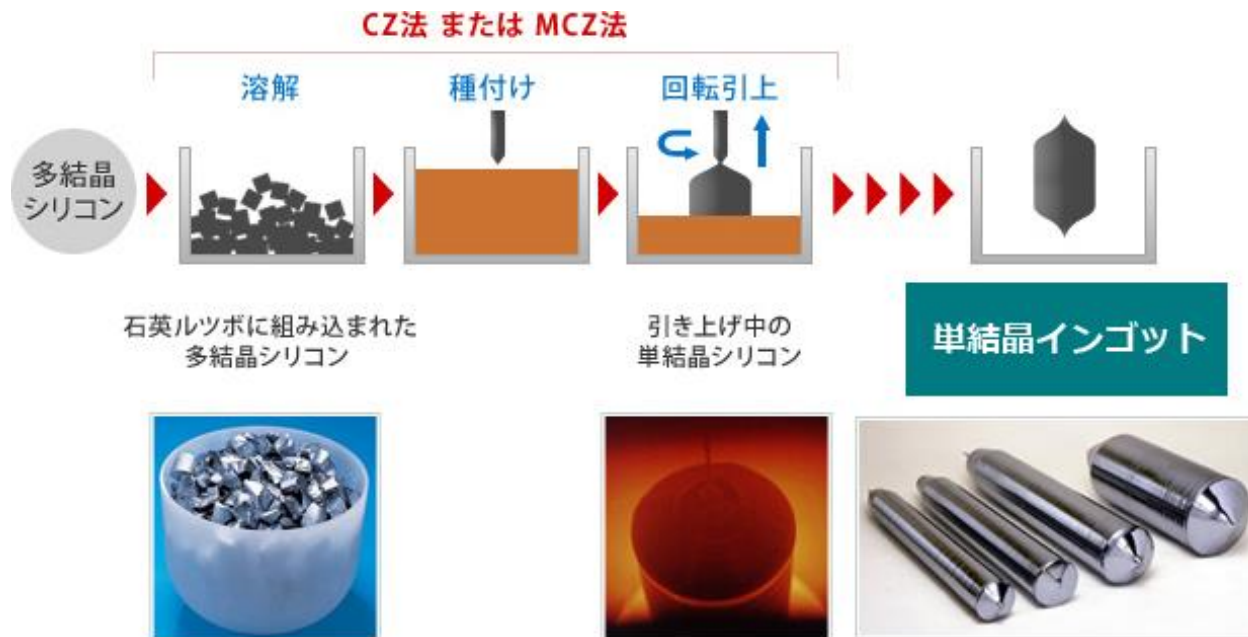


図 3.6 ら旋形転位のでき方

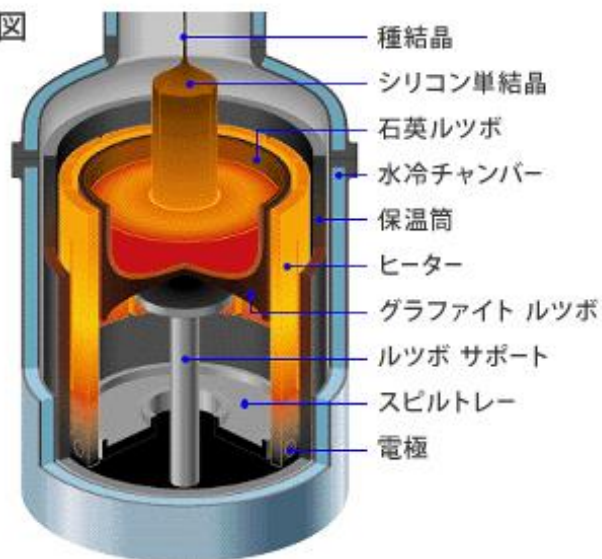
引上げ法による バルク単結晶育成

引き上げ法(チョクラスキー法)の一例



SUMCO HPより

CZ炉 構造図



**1960年代前半
シリコンランジスタ用にCZ法
によるSi結晶の製造開始**

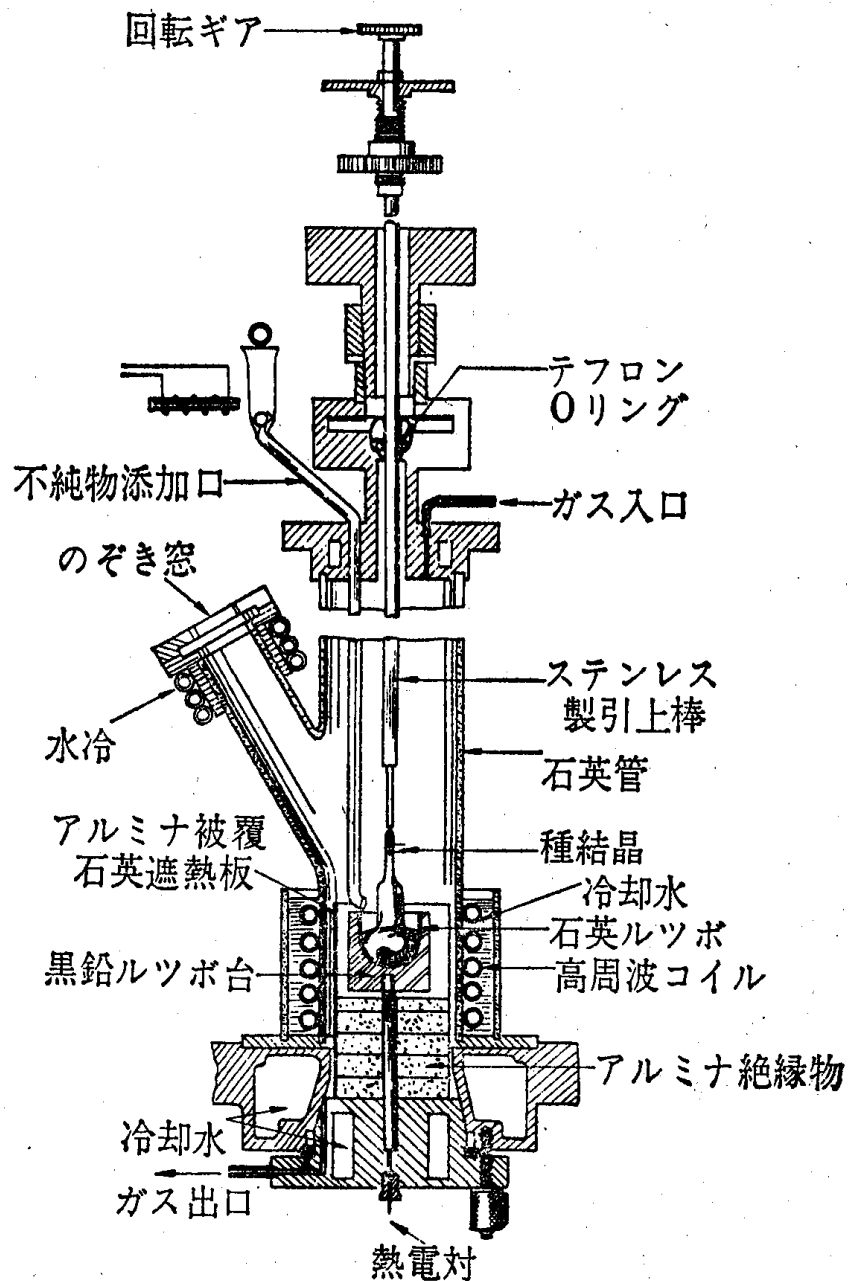


図 3.7 引上げ法単結晶装置

引上げ法は、一般に

- 熱伝導度が大きく
- 凝固時に膨張する

材料の結晶成長に適している。

注意点：

- 結晶を引き上げるにつれて液面の降下を防ぐ→なるべく大径るつぼを用いる。
- 精密な温度制御 ($\pm 0.2^{\circ}\text{C}$)
- 雰囲気は還元性 (H_2)、不活性 (Ar 、 N_2 、 He) ガス (かつ陽圧)

∴Geの酸化抑制

- 種結晶は通常、 $[111]$ と $[100]$ 方向を用いる。
 - $[111]$ 方向: 3角棒に近い形状
 - $[100]$ 方向: 4角棒に近い形状
- 種結晶を100rpmで回転させながら引き上げる。
 - 結晶を真っ直ぐに
 - 添加不純物の均一な分布
 - 回転しないと結晶成長はるつぼ内の最も温度の低い点へ向かう。
- 固液界面が湾曲しないように制御する。



結晶内の歪みの抑制

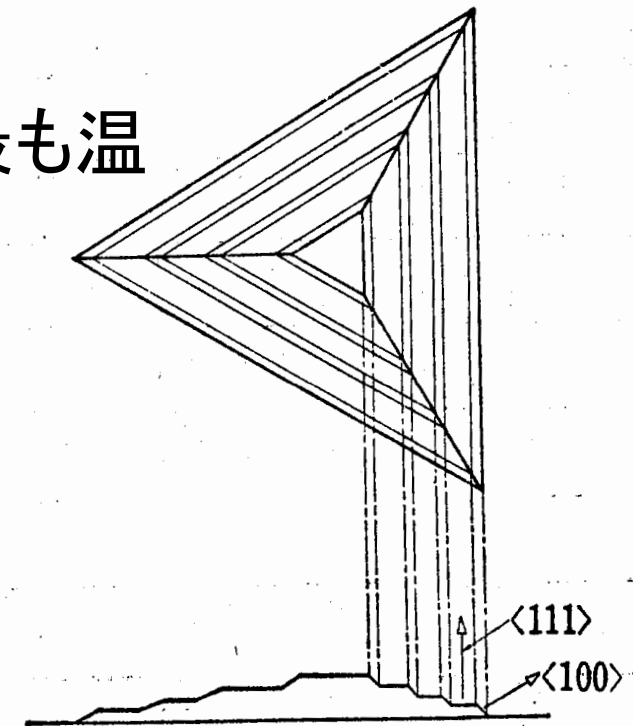
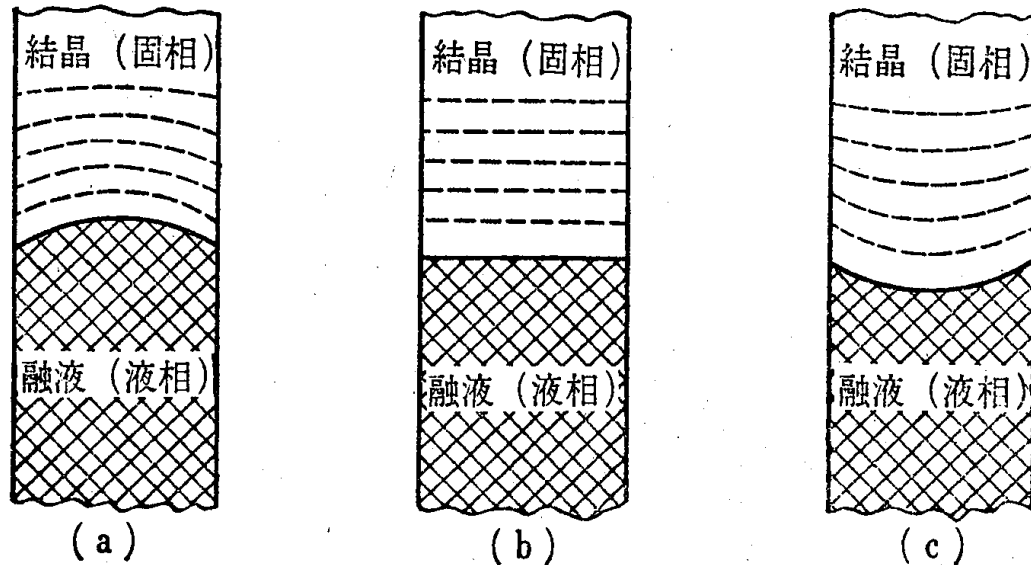


図 3.18 (111)面上のピラミッド異状成長模様のステップ

(a)放熱(吸熱)が固相(成長結晶)を通して冷却する量よりもるつぼ側壁からの放熱量が多い場合:

- ➡るつぼ側壁で不均一核生成が起こる(多結晶化)
- ➡大きな応力によって結晶内部に塑性変形



(b)アフターヒーターによる結晶表面からの放熱抑制もしくは成長結晶を急冷しないようにする。

図 3.8 結晶成長時の固相-液相の界面の形状

(c)結晶成長を通じての放熱が顕著な場合:

- ➡不均一核生成は起こるが結晶内部に成長していかない。
- ➡塑性変形は起こる

■ 塑性変形

変形の割合（変形の大きさ Δr 、界面の曲率半径 R ）は温度差 ΔT と熱膨張係数 α の積に等しい。

$$\frac{\Delta r}{R} = \alpha \Delta T \quad \text{または、} \frac{1}{R} = \alpha \frac{\Delta T}{\Delta r}$$

と書ける。ここで、 $\frac{\Delta T}{\Delta r}$ は温度勾配である。

この塑性変形がもたらす転位の密度 n は、

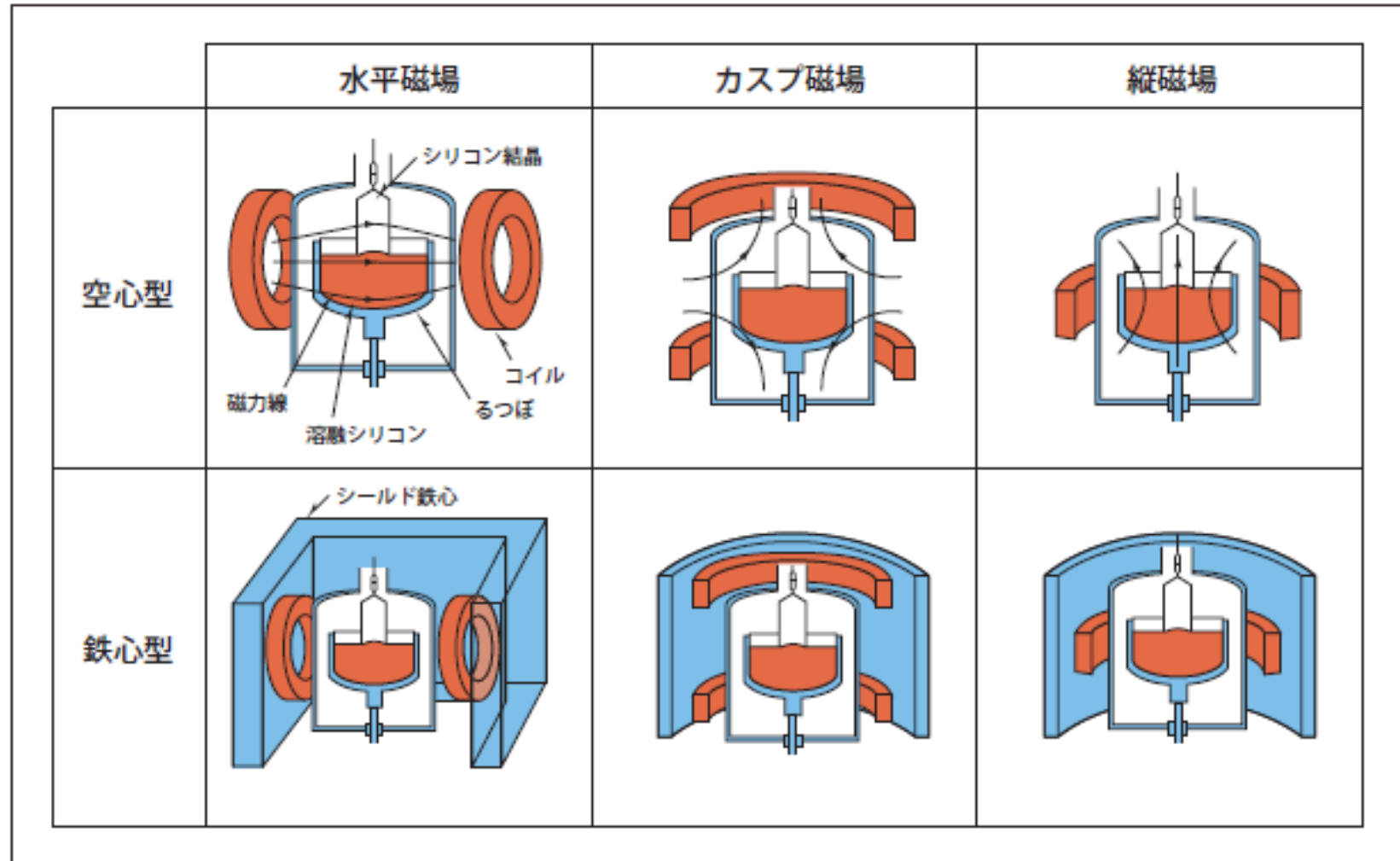
$$n = \frac{1}{Rb} = \frac{\alpha \Delta T}{b \Delta r}$$

である。 b はバーガーズベクトル（歪の大きさと方向）。

塑性変形はすべり面とすべり方向が結晶成長方向に平行な場合に起こりやすい。

※Ge、Siの場合、 $[111]$ 方向に引き上げる場合
➡ 引上げ方向 \perp すべり面とすると良い。

MCZ法（磁場印加チヨクラルスキー法）



シリコン単結晶引き上げ装置(CZ法)と磁場印加用電磁石

磁場配置として水平磁場配置、カスプ磁場配置、縦磁場配置があり、それぞれ鉄心なしのタイプと鉄心ありのタイプがある。鉄心は、起磁力低減と漏えい(洩)磁場低減に寄与する。



仕様

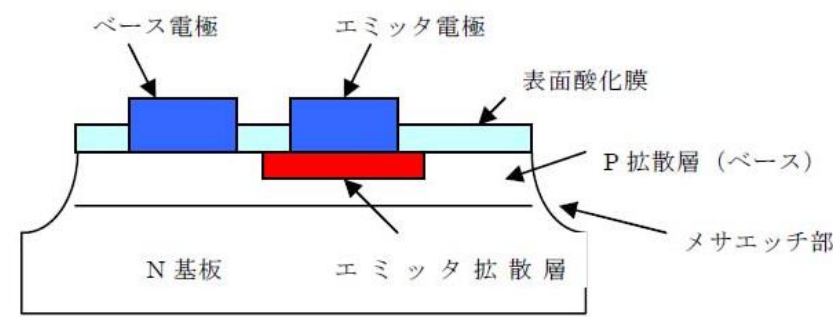
中心磁 場(T)	室温ボア径(mm)		初期 冷却時 間(hr)	励磁 速度 (min)	寸法		重量(kg)
	v垂直	水平			外径 (mm)	高さ (mm)	
0.2	1,600	-	140	25	2,300	946	6,200

薄膜単結晶

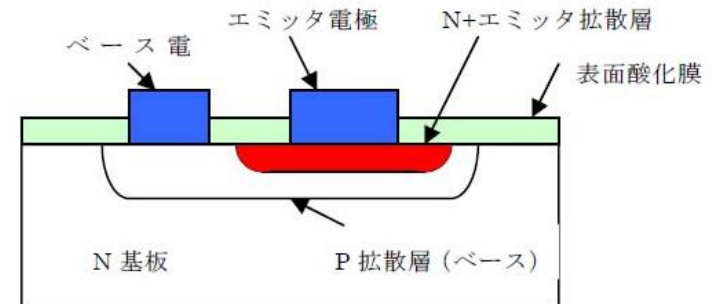
単結晶基板上に、～10ミクロン厚の
単結晶薄膜を成長させてトランジスタを作る。

- メサトランジスタ
 - プレーナ型エピタキシャルトランジスタ
- など。

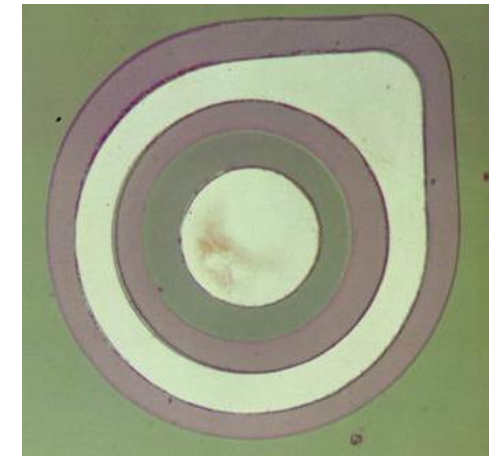
※異種接合(ヘテロ・ジャンクション)
や多段接合にも有用。



エピタキシャル・メサ型シリコントランジスタ構造



エピタキシャル・プレーナ型シリコントランジスタ構造



プレーナトランジスタの写真
中央の白い円がエミッタ電極、
外側の白いリングがベース電極

■エピタキシー (Epitaxy)

Epitaxy=epi(on) + taxy(arrangement)であり、Oriented overgrowth (配向重複成長)の意。

- 異種結晶間で規則性のある共同成長
- 一方だけが他種母床結晶面に配向成長する現象のこと。

両者の結晶面の原子配列に類縁関係が必要！

(何でもかんでも出来るわけではない)

電気めっき、真空蒸着、気相もしくは液相成長などの方法がある。

■ 格子ミスフィット ε

異物質なので格子定数が必ず異なる。

→ 基板によって格子歪みが異なる → 物性が異なる。

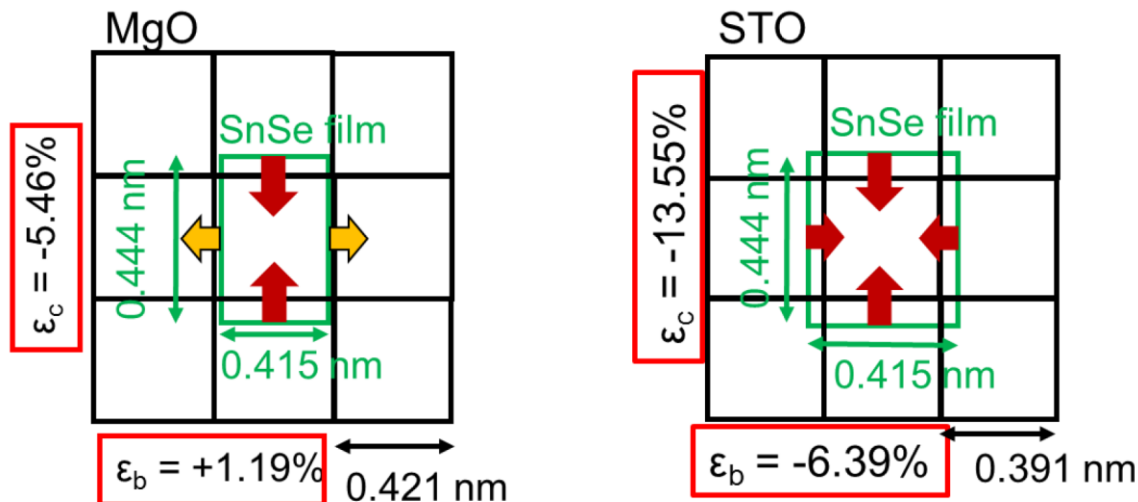
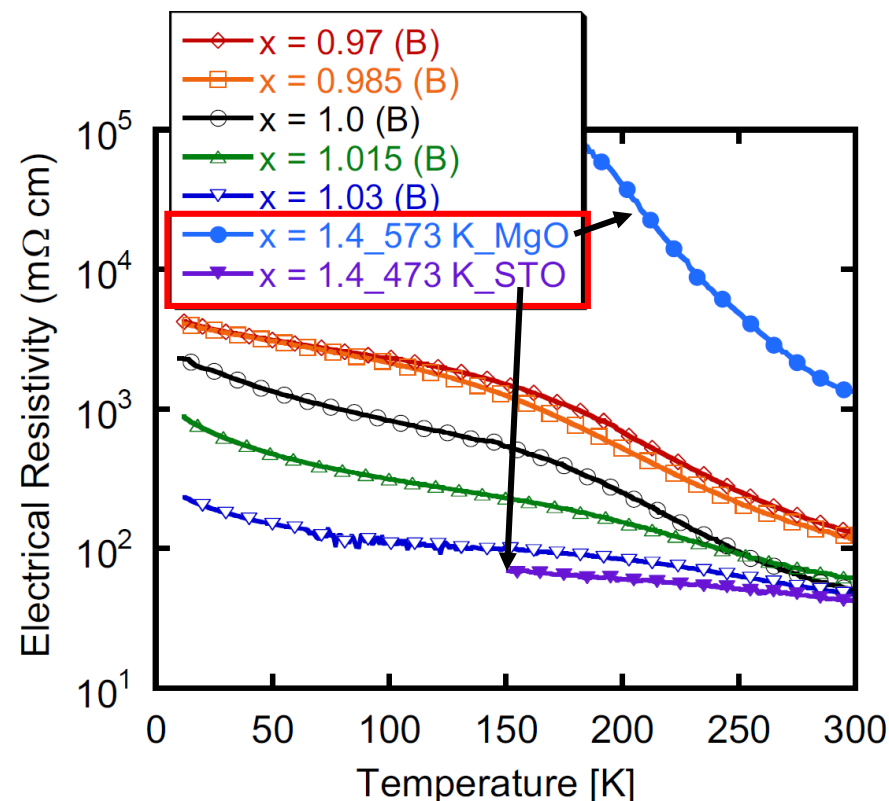


図 5.1 SnSe と基板の格子定数の関係

SnSe薄膜



■ Cube on cubeにならない場合

面心立方格子のNaCl(100)面にCsCl型のNH₄Brをのせた場合
→ 対角結晶形重複成長

$$2.81 \times \sqrt{2} = 3.97$$

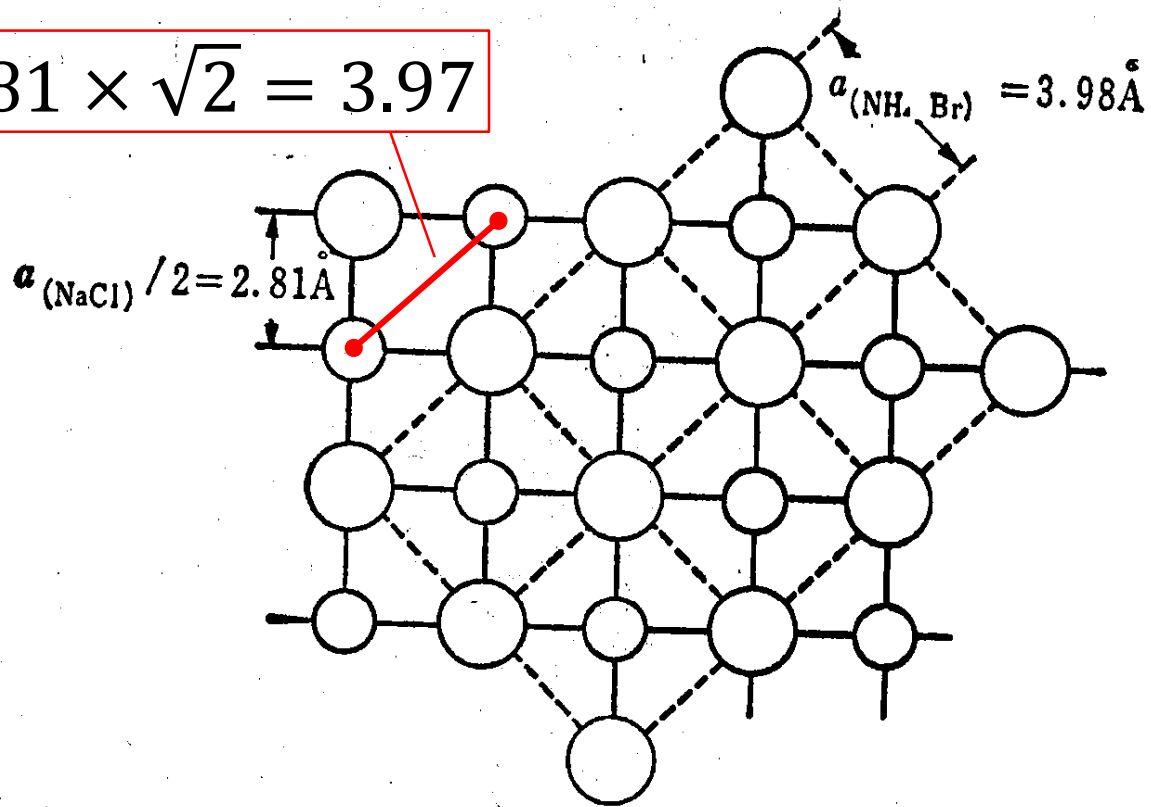


図 3.12 NaCl の (100) 面上に重ねた NH₄Br
(破線) の 格子対角線形重複成長の例