

半導体理工学

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、半導体の電気的性質
8. 半導体の電気的性質
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～

■ 元素半導體

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 (°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/°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:

工業用Si(0.60%Fe, 0.39%Al)の場合

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

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

密度:

10%容積減少

2.3283g/cm³@25°C、 $\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ @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 cal/sec-cm-°C @ 25°C → 20% 低下 @ 100°C

■ シリコン Si

0.2 ~ 0.26 cal/sec-cm-°C @ 25°C

工業用 Si (98.8%) の場合 (110 ~ 920°C) :

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

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±0.30～8.1±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

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

※R: 気体定数8.314 erg/°C

■シリコンSi

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

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=10⁻³N/cm

Geの精錬

Geの採鉱

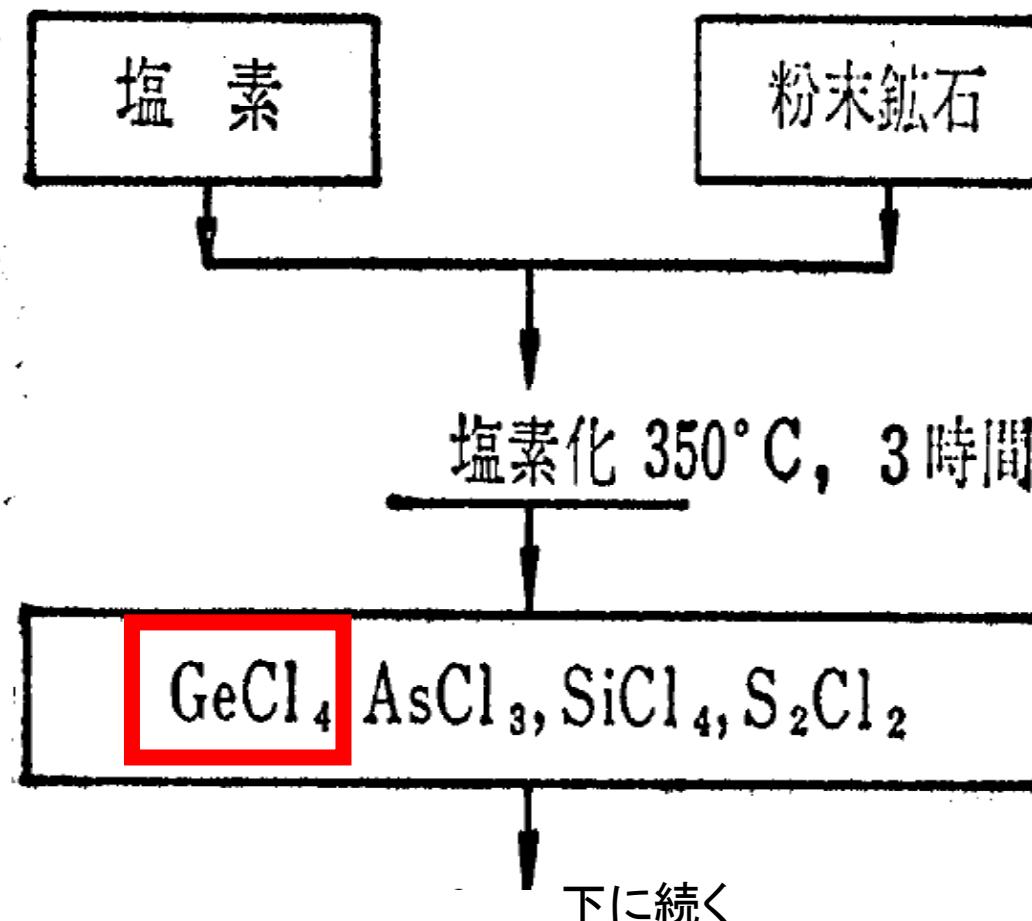
- ・ 単体では存在せず→他金属の副産物として採集。
- ・ ゲルマナイト(Germanite)
 - $\text{Cu}_{26}\text{Ge}_4\text{Fe}_4\text{S}_{32}$: Geを5~10%含有する銅鉱石
 - 発見者: von H. Schneiderhon
 - 場所: 南西アフリカ、Tsumeb鉱山
 - 当初の呼び名: roza Erz(バラ色の鉱石)
 - PufahlがGe主成分の鉱石と確認→1922年ゲルマナイトと命名
- ・ 成分(一例): Ge:5.1%、Cu:44%、S:31%、As:7%、
Fe:5%、Zn:2.7%、Pb:2%、 SiO_2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

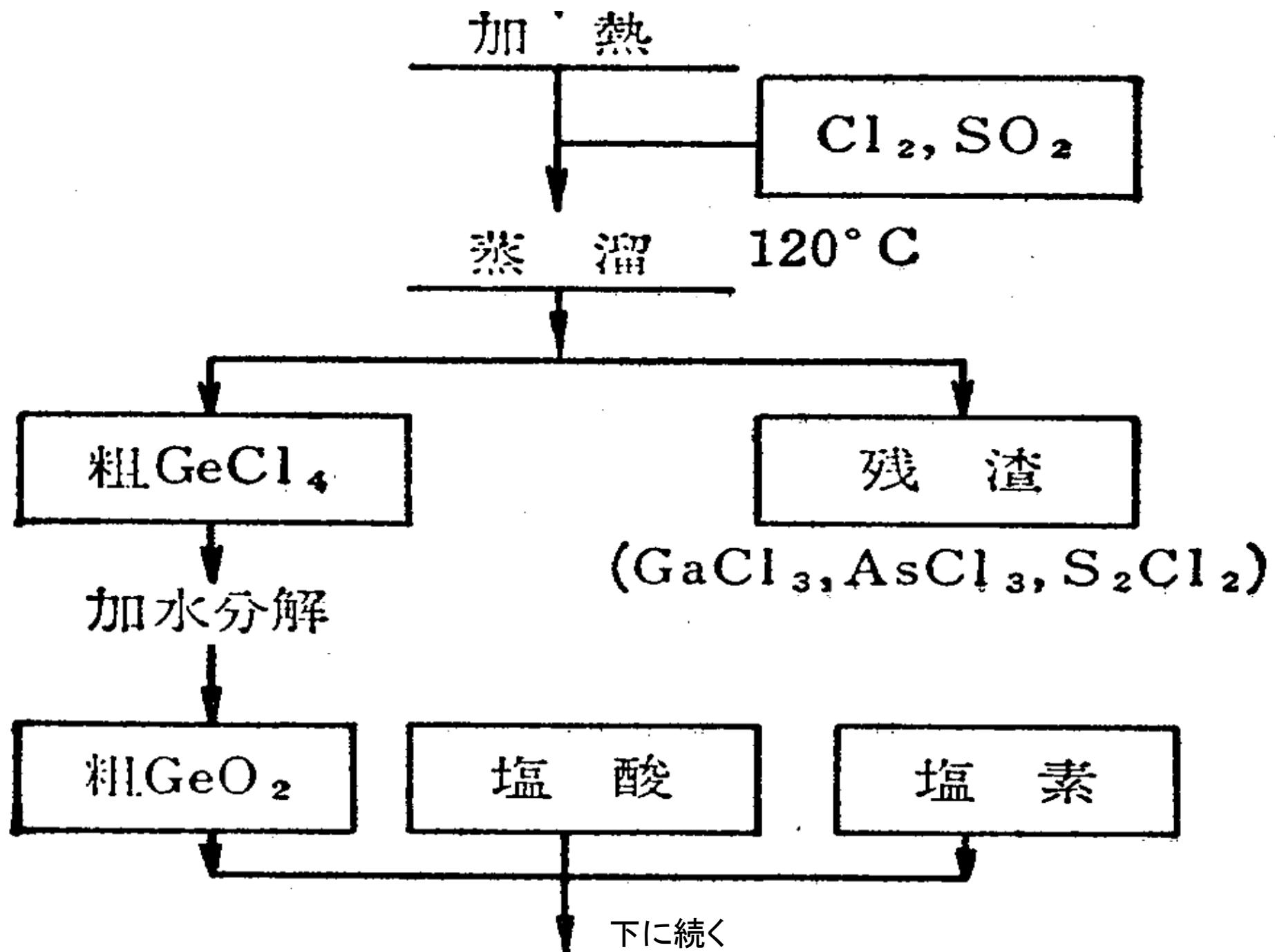


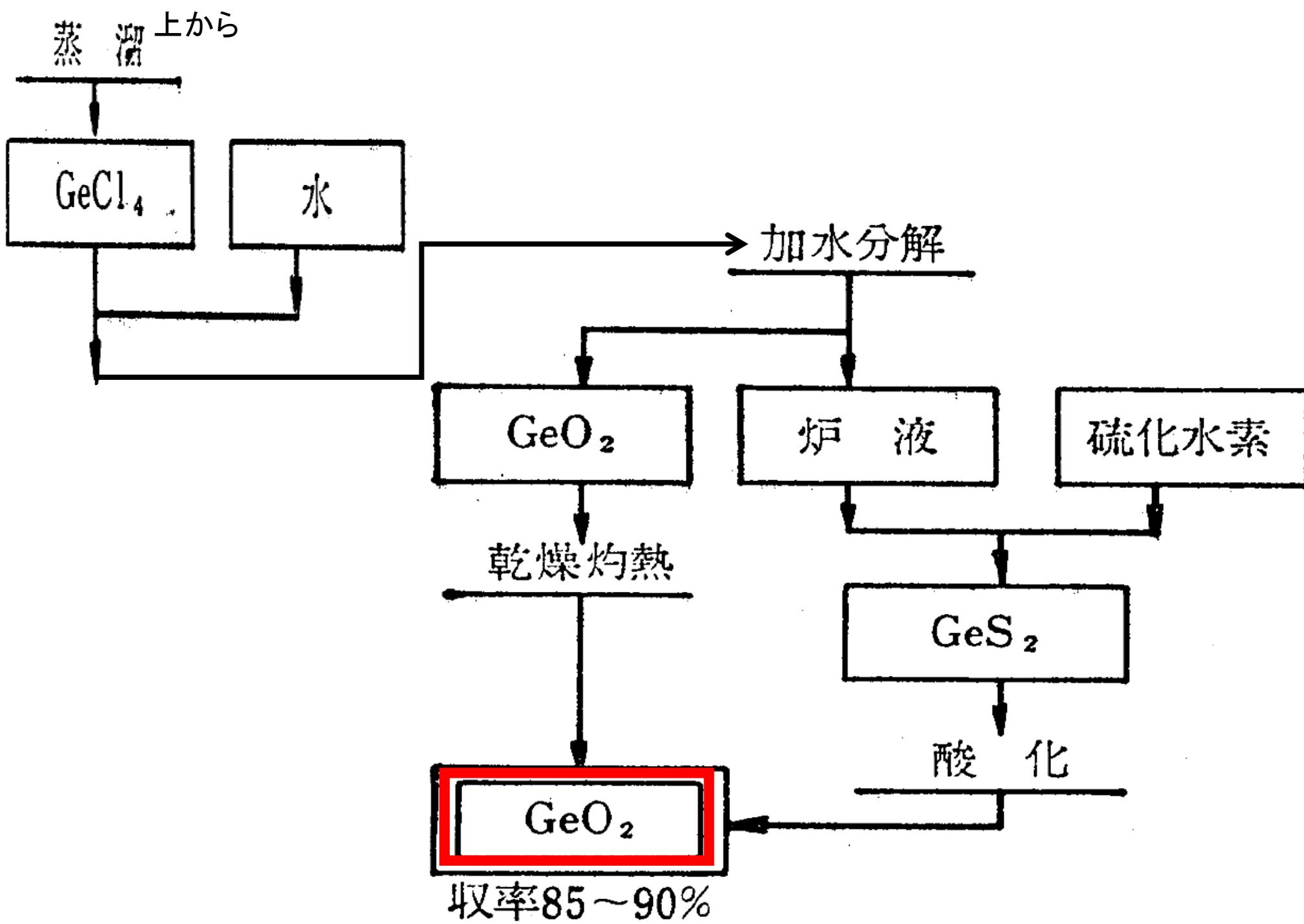
Ge採集: ゲルマナイト精錬

大雑把には、

「**ゲルマナイト**—(塩素化)→**GeCl₄**—(加水分解)→**GeO₂**」





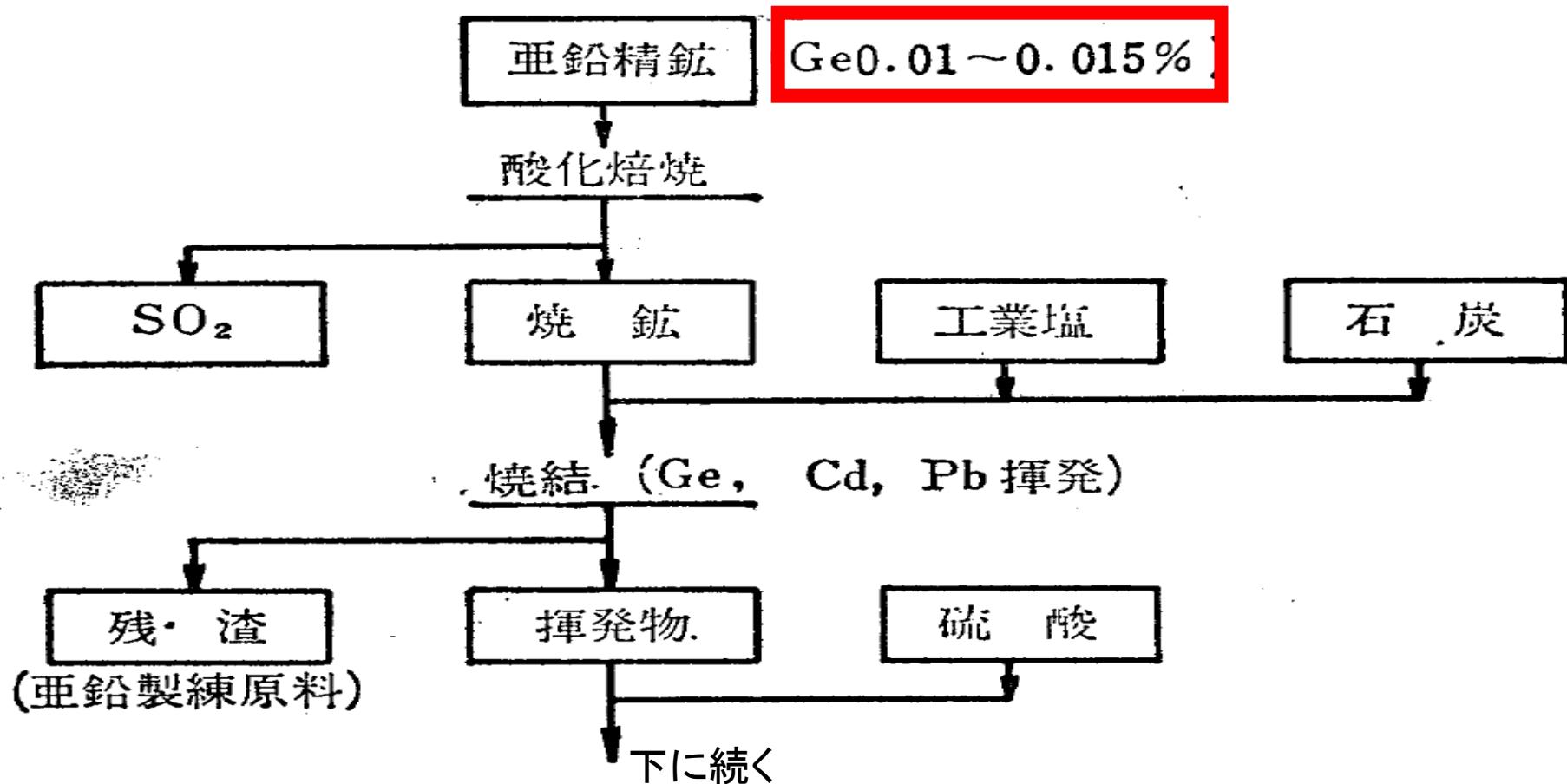


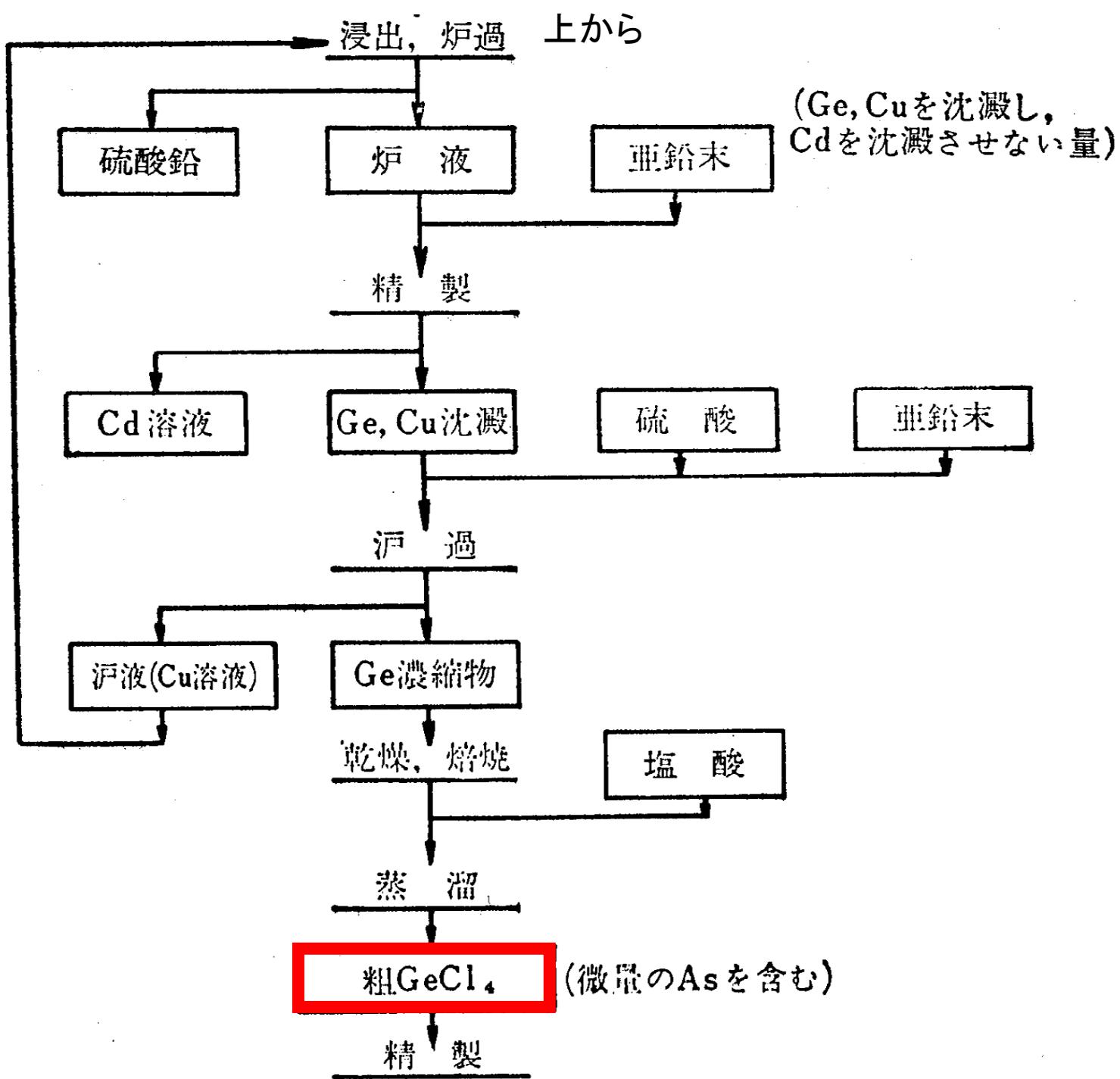
Ge採集:その他原鉱(金、銀、亜鉛)

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) $\rightarrow \text{GeO}_2$ – (物理精製) $\rightarrow \text{Ge}$ 」

■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。



ゾーン精製
(最終的精製)

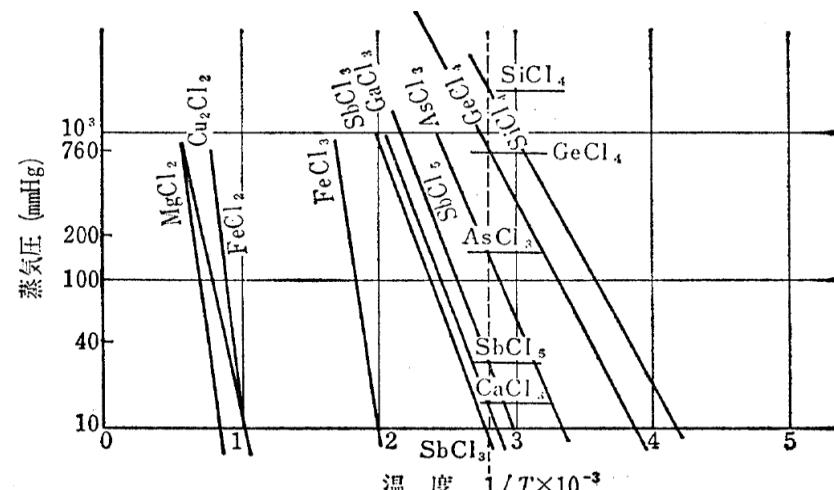
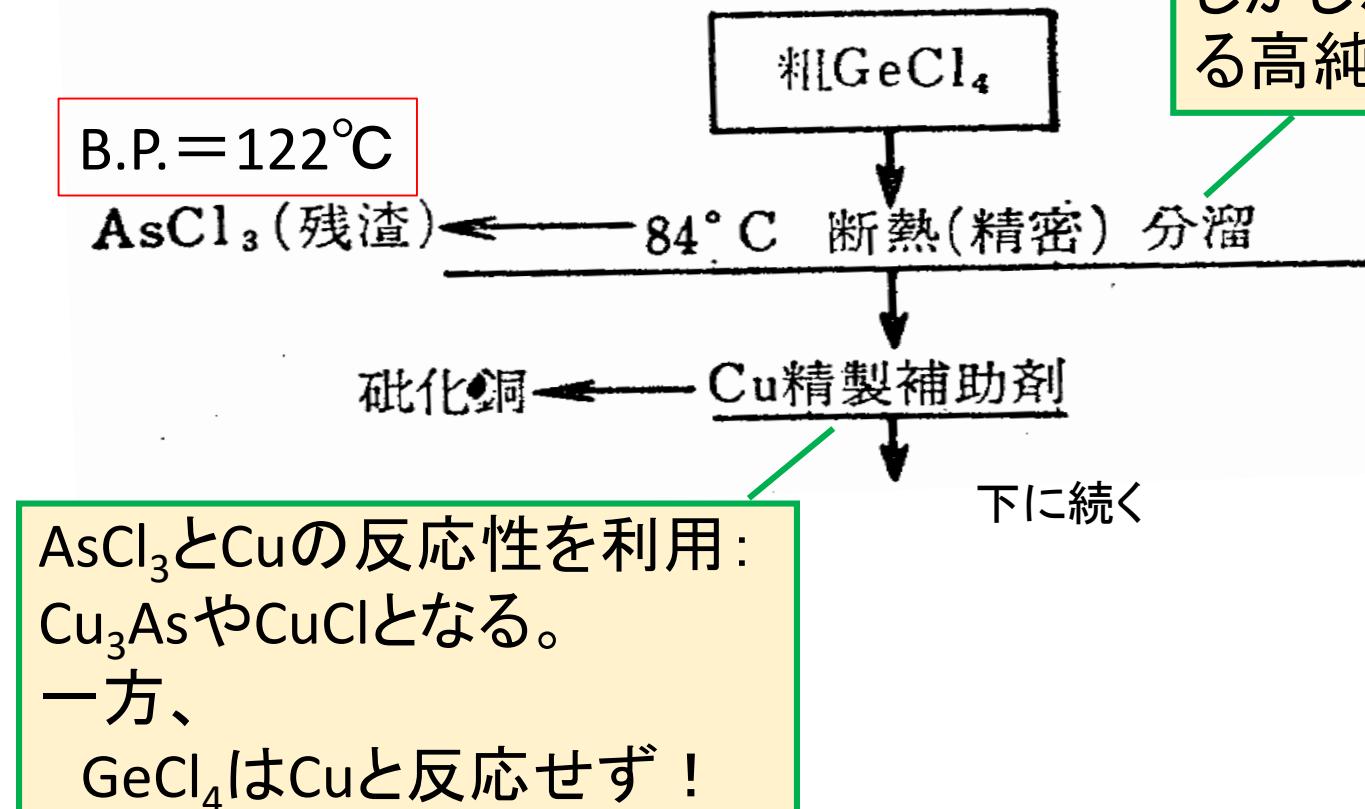


図 2.3 塩化物の蒸気圧

粗 GeCl_4 の精製(1)

■ まず、純 GeCl_4 を作る

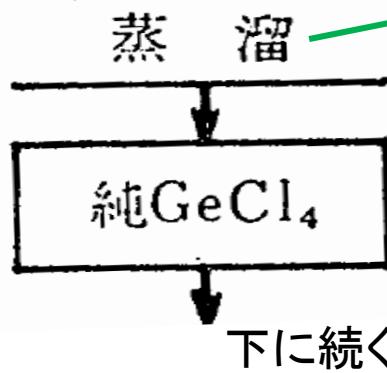


As含有量：1~0.1ppmまで低下！

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…。

粗 GeCl_4 の精製(2)

上から



下に続く

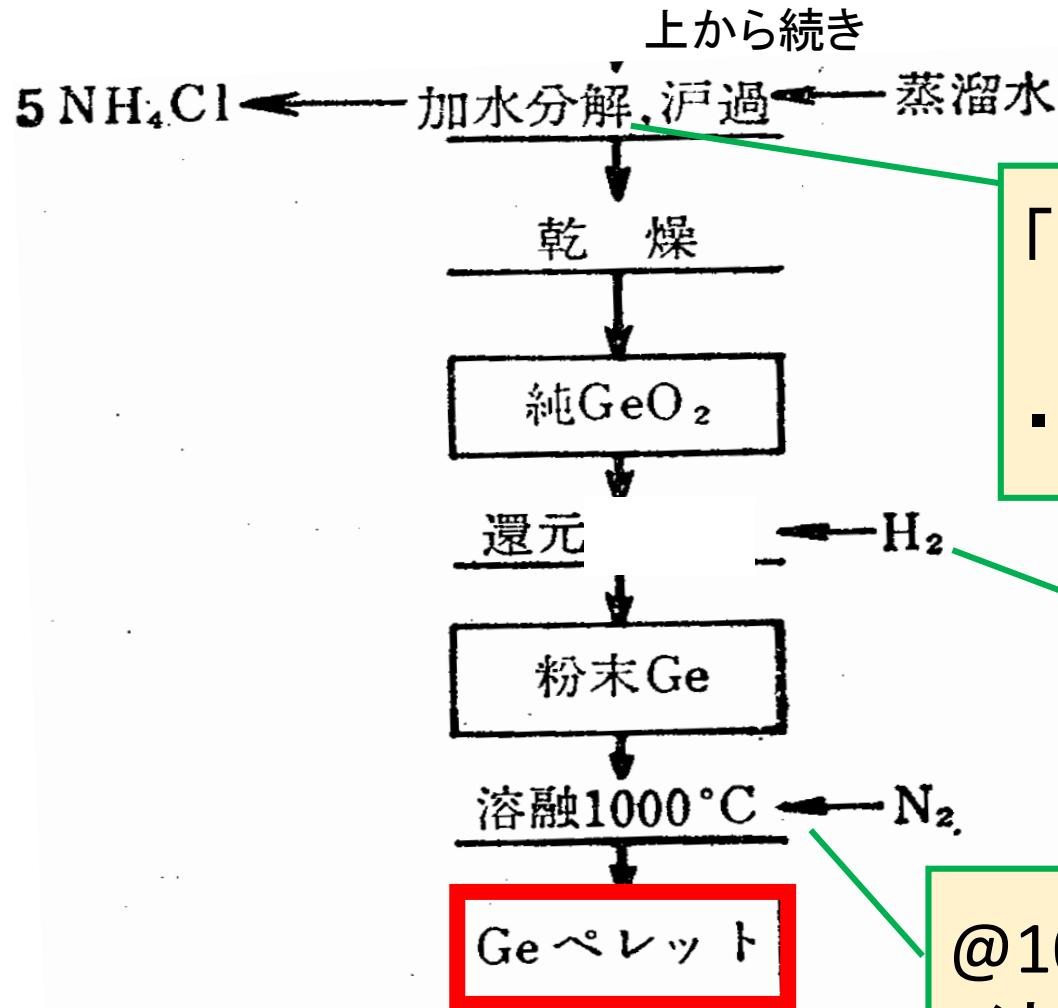
GeCl_4 : 挥発性、約20% 塩酸水溶液中で安定
 AsCl_3 : 強塩酸で加水分解する

As含有Ge>20% 塩酸性水溶液をClガス中で
蒸留:

- $\text{GeO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{AsCl}_3 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{HCl}$

→ GeCl_4 は留出、 AsO_4^{3-} で液中に残留。

粗 GeCl_4 の精製(3)



「 $\text{GeCl}_4 + (x+2)\text{H}_2\text{O} = \text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$ 」

・ GeO_2 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、 H_2 ガス中

・純度: 4N~5N
・比抵抗: 10~20Ω·cm

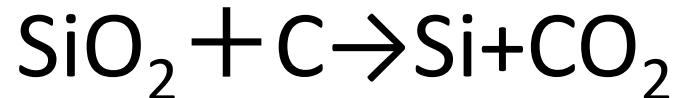
@1000°C、 N_2 ガス中で溶融後徐冷。

・溶融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。

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)のため溶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)。
- $98\% \text{Si} \rightarrow 99.94\% \text{Si}$
- さらに遠心分離法を併用すると、 $99.98\% \text{Si}$ に高純度化可能。
※ Fe、Al、Ca、Cu、Sの濃度0.001%以下に。

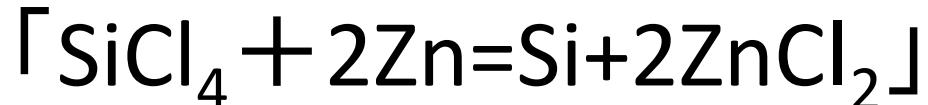


単結晶の比抵抗: $1 \Omega\text{cm}$ 程度
cf.: 高純度Siの比抵抗は $3000\Omega\text{cm}$ 程度

Siの化学精製

方法(1):4塩化珪素(SiCl₄)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。

➤ ZnCl₂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

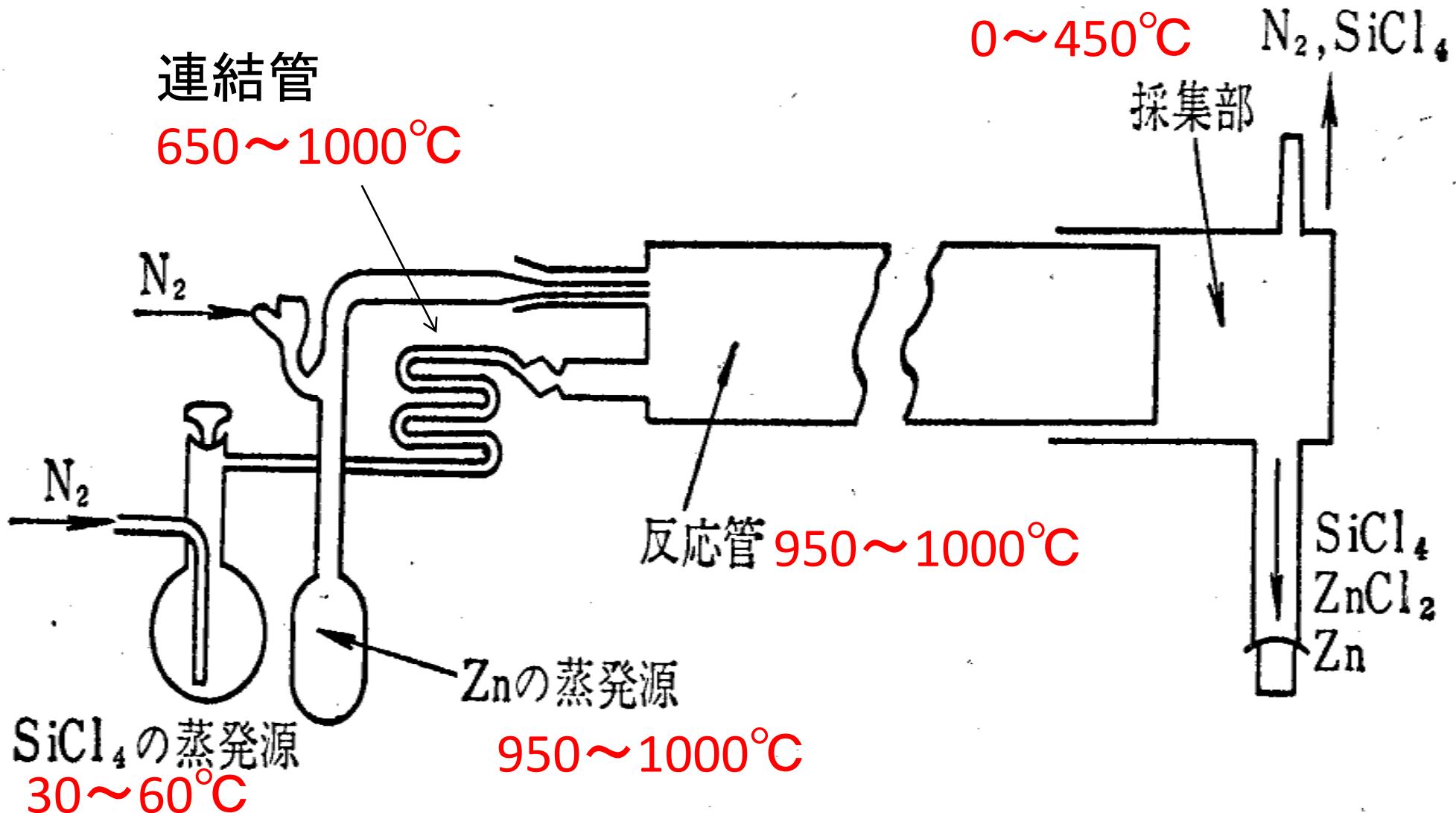
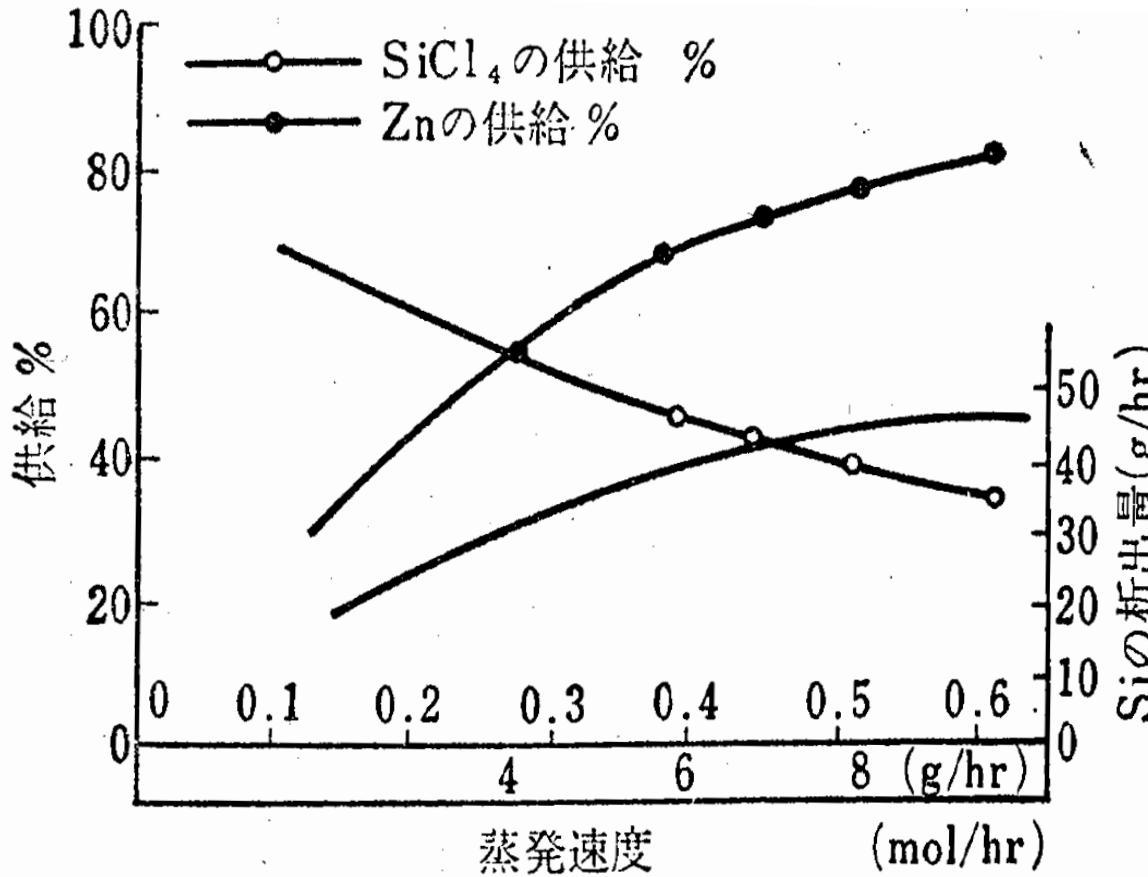


図 2.5 4 塩化珪素の Zn 還元による Si の析出装置

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がもっとも高純度。
 - 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 ₂ Cl ₆	FeCl ₃
沸 点 (°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。

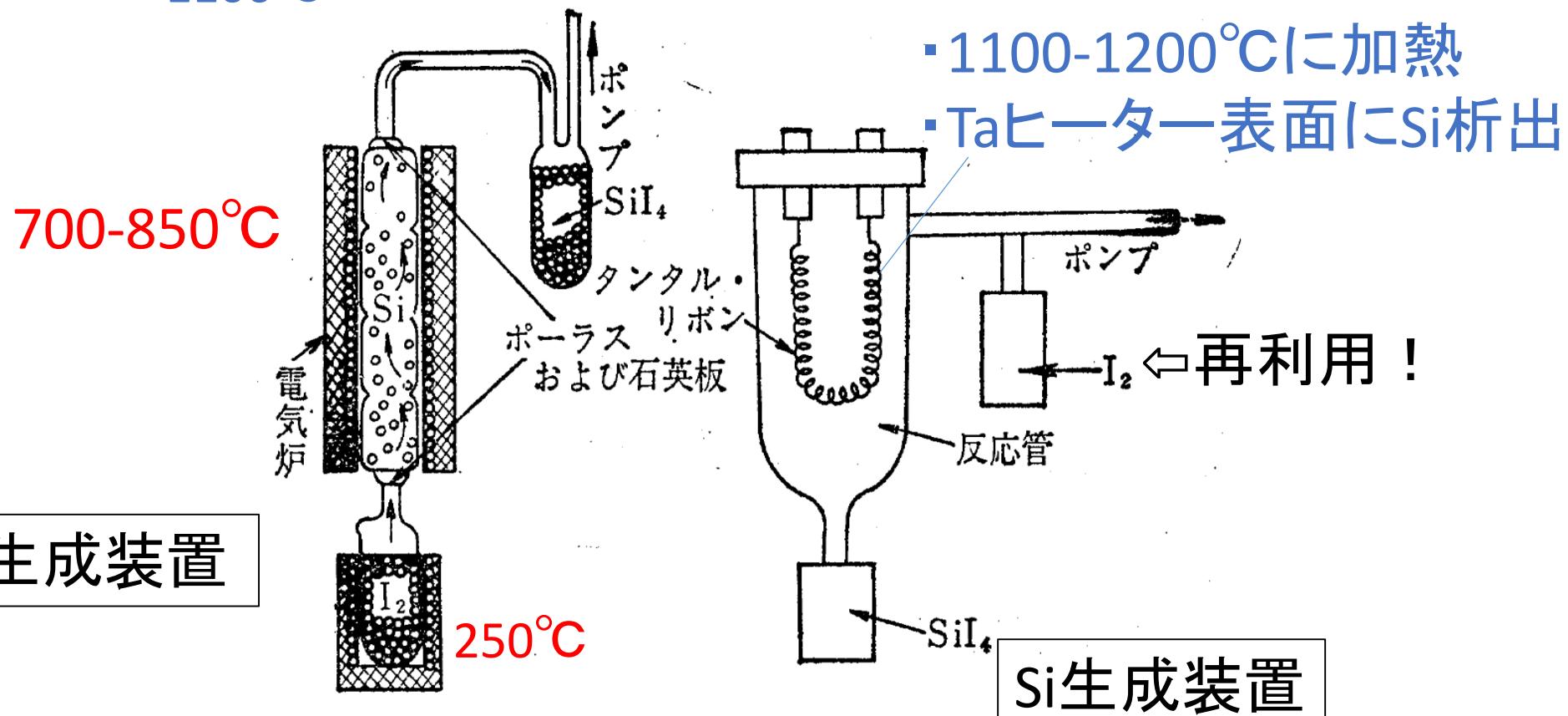


針状Siの比抵抗: 数100 Ωcm程度

→さらに単結晶化したときの比抵抗は数10~200Ωcm

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。



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

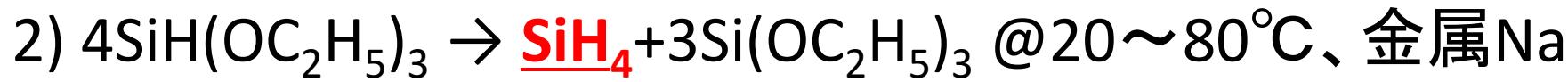
- ・シラン(SiH_4)は比較的低温600~700°Cで熱分解する。



- ・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。



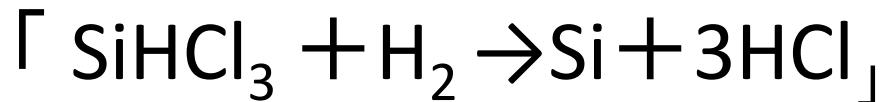
- ・シランの精製: 沸点 -112°C のため、-110°C 程度でコンデンスさせて不純物から分離させる。
- ・SiをTaヒーター上(@800~1000°C)に析出させる。



シラン法Si単結晶の比抵抗: 1000 Ωcm 程度

方法(4):3塩化シラン(SiHCl₃)法

- 3塩化シラン(SiHCl₃)は水素気流中、1000~1100°Cで分解する。



- 3塩化シラン:

- 1) Si(>300°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。

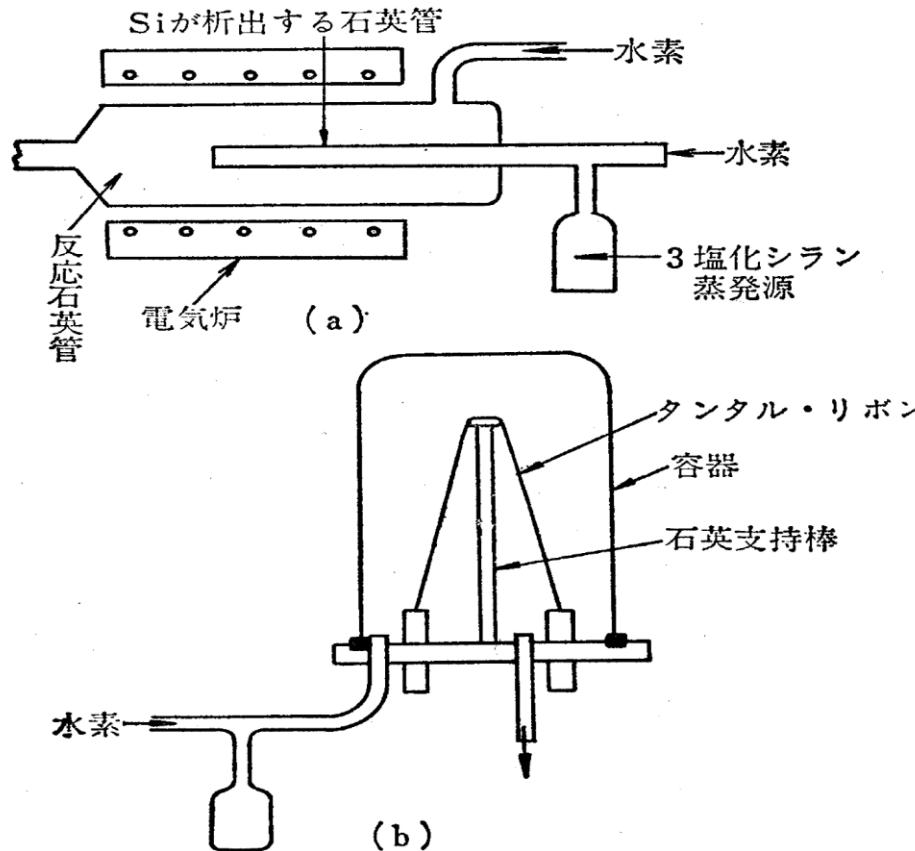


図 2.8 3 塩化シラン熱分解法

→ 3塩化シラン法Si単結晶の比抵抗:数10 Ωcm程度