U.D.C. 669.782-172+669.783-172〔621.314.63〕

整流器用ゲルマニウムおよびシリコン単結晶の諸問題

Problems Concerning Mono-crystals of Germanium and Silicon for Rectifier

伴野正美* 田内省二*
Masami Tomono Shoji Tauchi

内容梗概

最近ゲルマニウムおよびシリコン単結晶を用いた整流器の開発が活発に行われ，性能の点ではほかの製品を圧倒するようになった。これに用いる単結晶は超高純度であることはもちろん，結晶学的に完全なものでなくてはならない。さらに単結晶の電気伝導に直接関係のない極微量不純物の影響についての研究が将来切望されている。これらのすう勢ならびに将来の問題について述べる。

1. 緒　　言

戦後ゲルマニウムおよびシリコンを用いた各種の半導体素子が開発され，最近シリコン整流器の登場をみるに至った。ゲルマニウム単結晶の製法については幾多の研究が重ねられ，最近では一応トランジスタ用，ダイオード用ならびに電力整流器用など使用目的にかなった単結晶の製造技術が一応確立されている。一方シリコンは融点も高くかつ酸素，炭素および窒素などとの親和力が大きいため熔解精製が困難で単結晶の製造も立ちおくれていたが最近ようやく 9～10 nine の高純度の原料シリコンが生産されるようになり，これに伴ってシリコン単結晶の製造技術も急速に進み，一応整流器用として使用しうるものが得られるようになった。これと併行して合金法あるいは拡散法による *pn* ジャンクションの製造技術も進歩し，シリコン整流器，エレメントの量産態勢がととのって，従来の整流器に置き代りつつある。

整流器として用いる場合ゲルマニウムまたはシリコンの単結晶はその比抵抗，格子欠陥ならびに少数キャリアの寿命などが問題になるが，製品の性能を向上さすためにはできるだけこれらの特性が所望の理想的な状態になっていることが望ましい。以下整流器用のゲルマニウムおよびシリコン単結晶の製法の概要を述べそれらの具備すべき諸条件ならびに現在問題になっている諸点につき検討を加え，最後に整流器用単結晶に課せられた今後の諸問題について述べる。

2. ゲルマニウムおよびシリコン材料

ゲルマニウムは価電子帯と伝導帯とのエネルギー間隔（*Eg* で表わす）が 0.72 eV でありシリコンは 1.12 eV である。半導体内の電子密度 *n*，正孔密度 *p* および上記 *Eg* の間には次の関係がある。

$$np=n_i^2 \propto T^{3/2}\, e^{-Eg/kT} \quad \cdots\cdots (1)$$

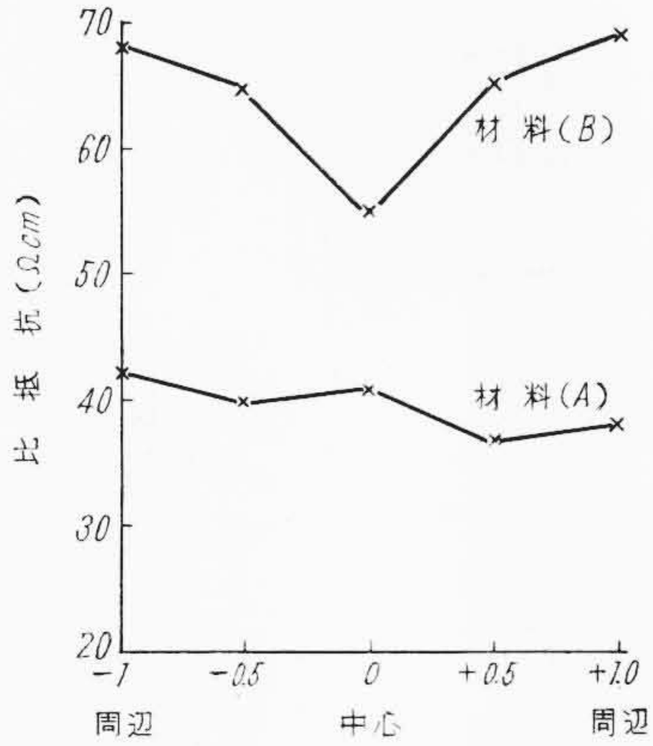
ただし n_i は物質の種類による定数であり，T は絶対温度，k はボルツマンの定数である。

常温における n_i を求めるとゲルマニウムでは $2.5\times10^{13}/cm^3$ であるがシリコンでは $1.5\times10^{10}/cm^3$ 程度である。n_i はその半導体が真性半導体になった場合の電子または正孔の密度であるから真性半導体としての比抵抗はゲルマニウムおよびシリコンについてはそれぞれ48Ω cm および 230,000 Ωcm となる。シリコンは *Eg* が大きいために比較的高温まで真性伝導の影響が現れず，したがって高温まで半導体素子として使用できるわけである。一般にゲルマニウム素子は低電圧大電流用に，シリコン素子は高電圧用に使い分けられている。

現在用いられているゲルマニウムの原料は主として高純度の二酸化ゲルマニウムを還元精製して用いる。これは蒸溜を繰返し行って精製した $GeCl_4$ を加水分解して GeO_2 としたものである。そのおもなる生産者はアメリカのイーグルピッチャー社とベルギーのホボケン社とである。還元精製工程については現在ほぼ標準化されており(1)，本誌にも詳しい解説(2)があるのでここでは述べない。

シリコンは現在主として精製還元された高純度原料として入手しそのまま熔解して用いる。その製法にはいろいろあるがいずれもハロゲン化物の還元または熱分解法で行う。いわゆる du Pont 法と称する方法(3) は $SiCl_4$ を 1,000°C 程度の温度で亜鉛蒸気を用いて還元して石英上に高純度シリコンを析出さすが，還元剤の亜鉛から不純物が混入するので亜鉛の精製も行っておく必要がある。還元剤としてはこのほかに H_2, Na, K, Li および Hg などを用いる方法もある。また Si と I_2 とを反応させて得られる SiI_4 を分溜精製し，真空中で熱分解させ，あるいは H_2 中で 950～1,000°C で反応さす方法もある(4)。この SiI_4 を帯域熔融法で精製すると SiI_4 に対する偏析係数が比較的小さい (0.16) 硼素が除去される(5)。これが沃化法の一大特長といえる。シリコンから硼素を除去するには浮遊帯域精製中に湿潤水素を流すことによっても可能

* 日立製作所中央研究所



第1図　ゲルマニウム単結晶の軸心内外の比抵抗分布

である[6]。ジーメンス法では $SiHCl_3$ を H_2 還元して作っている。硼素の含有量は p. p. b (9nine) のけた，またはそれより一けた低くて 10nine のけたのものが作られている。

3. 単結晶の製法

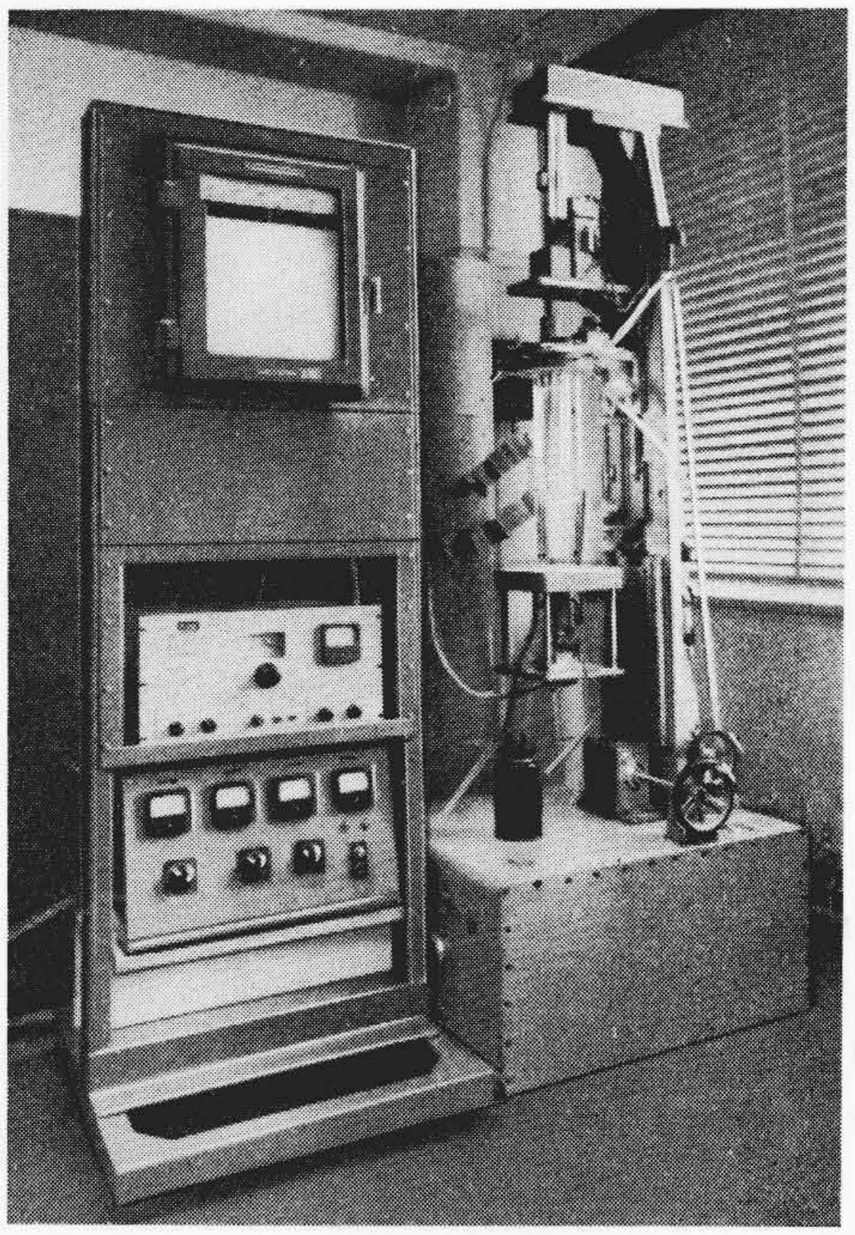
ゲルマニウム単結晶の製法については多くの報告[1][2]があるのでここでは詳述しない。引上げ法では精製インゴットを高純度のグラファイトるつぼ内で熔解し，単結晶の種をこれに浸してゆっくり引き上げるが，結晶成長面の温度勾配がゆるやかなほうが dislocation の少ない単結晶が得られる。引き上げ中の結晶内に引上げ方向に垂直な δz なる厚さの板状の部分を考え，その上下の温度差を δT とし熱膨脹率を α とするとこの部分は

$$\frac{1}{R}=\alpha\frac{\delta T}{\delta z} \quad \cdots\cdots (2)$$

なる曲率半径で弯曲するはずであるが実際にはこの板の両側は結晶があって曲げられないのでひずみ力場を生じ，塑性変形を起してひずみ力が緩和される。このような場合生成される edge dislocation の密度[7] は Burger's vector を b とすると

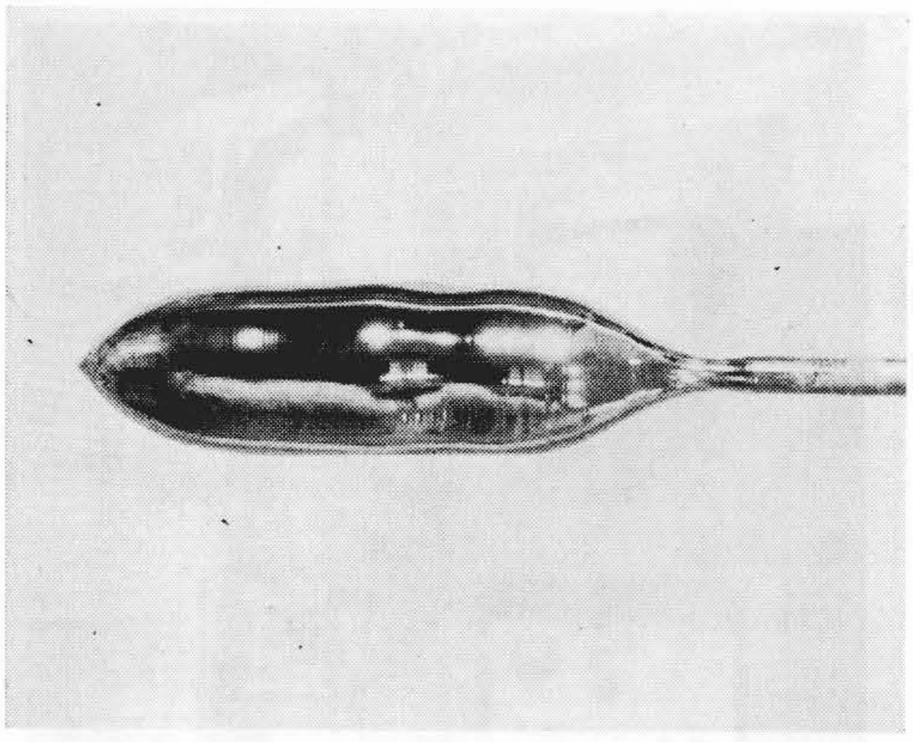
$$n=\frac{\alpha}{b}\frac{\delta T}{\delta z} \quad \cdots\cdots (3)$$

したがって dislocation の密度は温度勾配にほぼ直線的に比例して増加する。普通の高周波加熱の引上炉では $\frac{\delta T}{\delta z}\approx$100～200°C/cm で dislocation が 10^3 個/cm 以下のものはできにくいが，特別に設計した抵抗加熱炉では $\frac{\delta I}{\delta z}$ が 20～40°C/cm 程度に減少さすことができ，dislocation も 100 個/cm² 以下のものが容易にできる。高周波加熱による引上げ法あるいは Zone Levelling 法でも後置加熱炉を置いて成長方向の温度勾配をゆるやかにしてやれば dislocation の少ない単結晶が得られる。dislocation のまったくない部分では格子の空孔 (Vacancy) の集合ができて dislocation のある部分より化学エッチの速度が速く，普通行われているように化学エッチにより腐食孔を数えて dislocation の密度を求める場合エッチのむらが生じやすい[8]。整流器用としては普通 edge dislocation の密度が数千個 / cm² 程度のものが使用されている[9]。この意味では高周波加熱法が簡便で量産向きである。結晶の内部は外部より一般に比抵抗が低くなるが，原料によってはあまり変化しないものもある。その一例を第1図に示した。

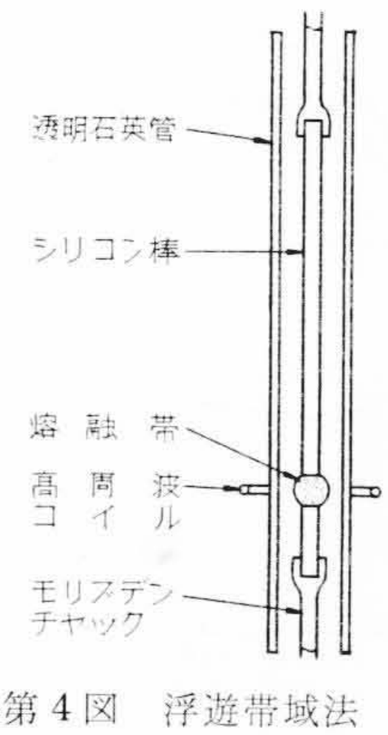


第2図　高周波加熱によるシリコン単結晶引上げ装置

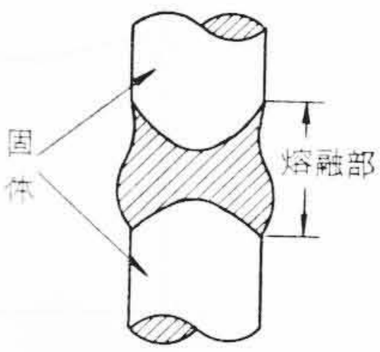
シリコン単結晶の製造は透明石英るつぼの中で熔解して引上げ法で行う。原料およびるつぼは主としてその中に含まれる硼素の濃度でいろいろのgradeに分けられている。高周波加熱による引上げ炉を第2図に示した。炉の温度は，1,400°C で±0.2°C に制御される。その原理はゲルマニウムの場合と同様である[2]。最近熱電対の代りに赤外線の透過度のよいサファイヤロッドをるつぼの下面に垂直に取り付け，るつぼからの輻射エネルギーをロッドをとおして熱電堆に入れ温度に比例した起電力を記録温度調節計にいれて温度制御する方法も行われている。ロッドは 3 mmφ×500 mm 程度のもので0.2～2.5 μ の波長の光に対してはきわめて透明であるが，るつぼの端面は常に清浄に保つ必要がある。この方式の特長は起電力が比較的大きく(1,400°C で 40 mV)白金熱電対に比し雑音を拾いにくいこと，るつぼの平均温度が測定できるこ



第3図　引上げ法で作ったシリコン単結晶（×$\frac{1}{2}$）



第4図　浮遊帯域法説明図



第5図　浮遊帯域断面図

とおよび温度検出部の時定数が少ないことなどである。この方式でも1,400℃±0.4℃に温度制御が可能である。**第3図**に引上げ法で作ったシリコン単結晶を示す。シリコンの場合融液の表面にスラグが浮くと多結晶になりやすいので特に注意が肝要である。この場合るつぼがシリコンと反応して酸素が熔融シリコン中に混入し，単結晶中には10^{17}～10^{18}個/cm^{3}程度の酸素が含有し，後述のごとく種々な不都合を生じる。

4. 浮遊帯域法

上記のとおり石英るつぼ中でシリコンを熔解すると酸素が混入するがこれと同時にるつぼ中の硼素そのほかの不純物の混入も避けられない。容器を使用しないでシリコンの精製ならびに単結晶製造を行う目的で浮遊帯域法という新しい方法が案出された[10]。これは**第4図**に示すようにシリコン棒の両端をチャックに取り付けて垂直にささえ，これを透明石英管中に挿入して高真空中または不活性ガス中に保持し，高周波加熱で棒の下部を熔かし，棒の下降またはコイルの上昇運動によって溶融部を上方に移動さす。熔融帯の長さがシリコン棒の直径程度になるように高周波出力を加減し，棒の心部まで熔かして上下のチャックを回転させながら行う。このように棒の一部が熔けた場合の断面図は**第5図**に示すようになるが，その形状はよく知られた Laplace の式で与えられる。

$$p=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \quad \cdots\cdots (4)$$

ここにpは膜面における圧力，γは熔融シリコンの表面張力，$\frac{1}{R_1}$および$\frac{1}{R_2}$はそれぞれ熔融シリコンの表面上の任意の点において表面に直角な相直交する任意の二平面と該表面との交わりの曲線の曲率を表わし，したがって$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}$はこの表面の曲率を表わしている。Keck らはこの式を数値的に解いて棒の太さと熔融部の長さを決めその形状を決めた。この場合重力の常数をg，融液の比重をρとすると毛管常数：

$$a=\sqrt{\gamma/\rho g} \quad \cdots\cdots (5)$$

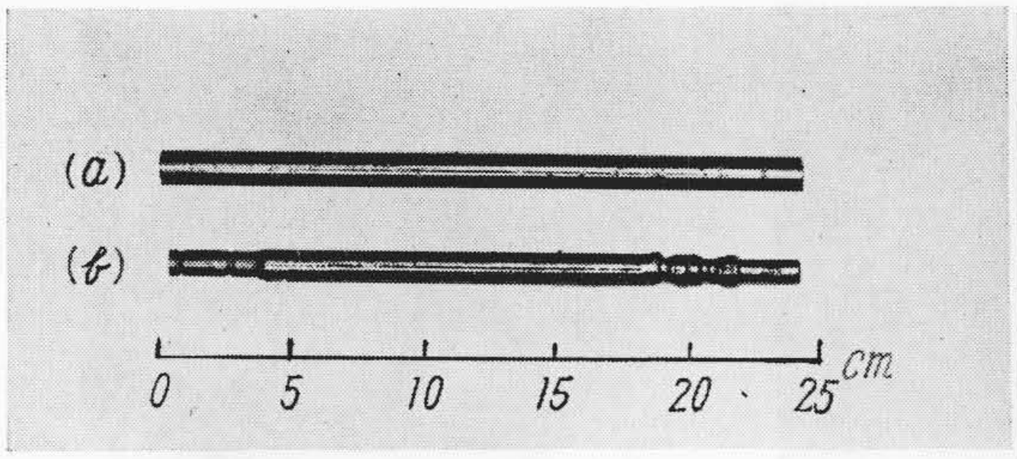
が大きい物質ほど熔融部が安定である。Hg, H_2O, Ge および Si ではそれぞれ 0.27, 0.38, 0.48 および 0.79 の順で大きくなり，ゲルマニウムよりシリコンのほうが浮遊帯域熔融法が安定に行えるはずである。Keck らの計算では棒の太さの限界は 10 mmϕ 程度であるが実際には 20 mmϕ 程度のものも行われており，最近では適当な対策を講じれば棒の直径には上限がないともいわれている。実際浮遊帯域精製を行うと酸素が除去される。原料の棒はるつぼに熔かしたシリコンを肉薄の透明石英管中に吸上げて製造する。凝固する際石英管は完全に破壊してはく離する。

このようにして作ったシリコン棒および精製したシリコン棒を**第6図**に示す。**第7図**に実際浮遊帯域精製中の装置を示す。また上下のチャックにそれぞれインゴットと単結晶の種を取り付けて接触させ，この部分を熔融してつなぎ合せて熔融部を上昇さすと無酸素の単結晶ができる。この場合**第5図**のように成長面が弯曲しやすいので dislocation ができやすいことが大きな難点になっている。この点が現在重要な研究課題である。

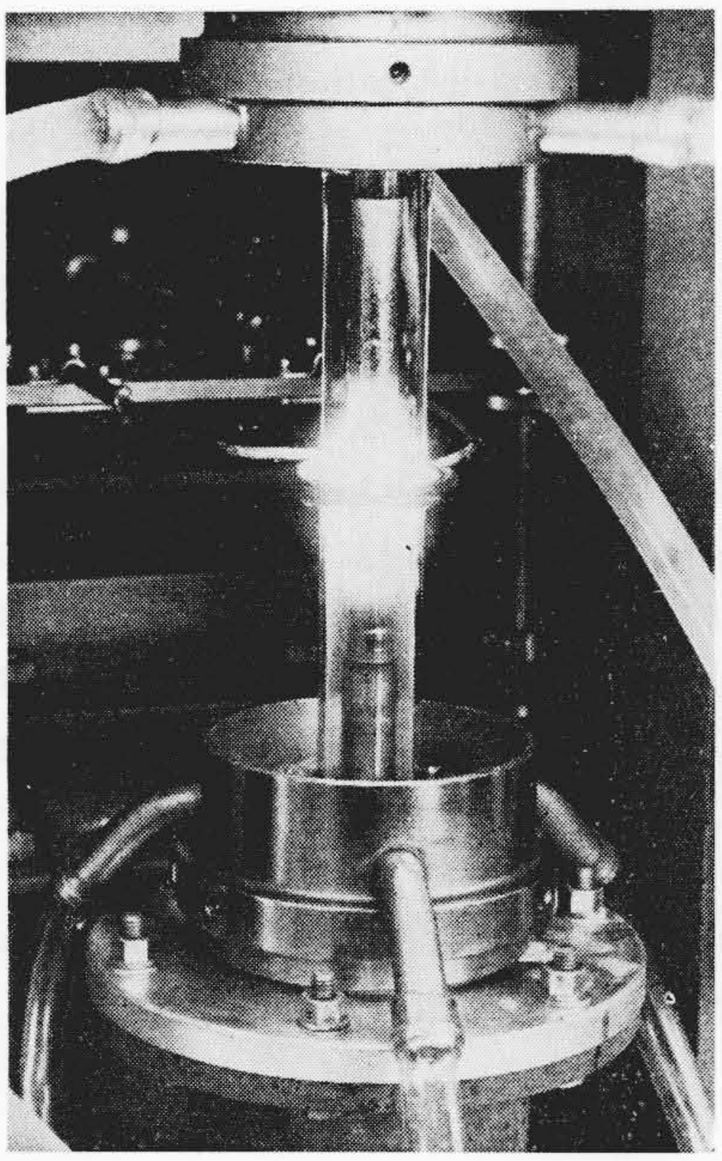
5. 単結晶の特性

5.1 比抵抗

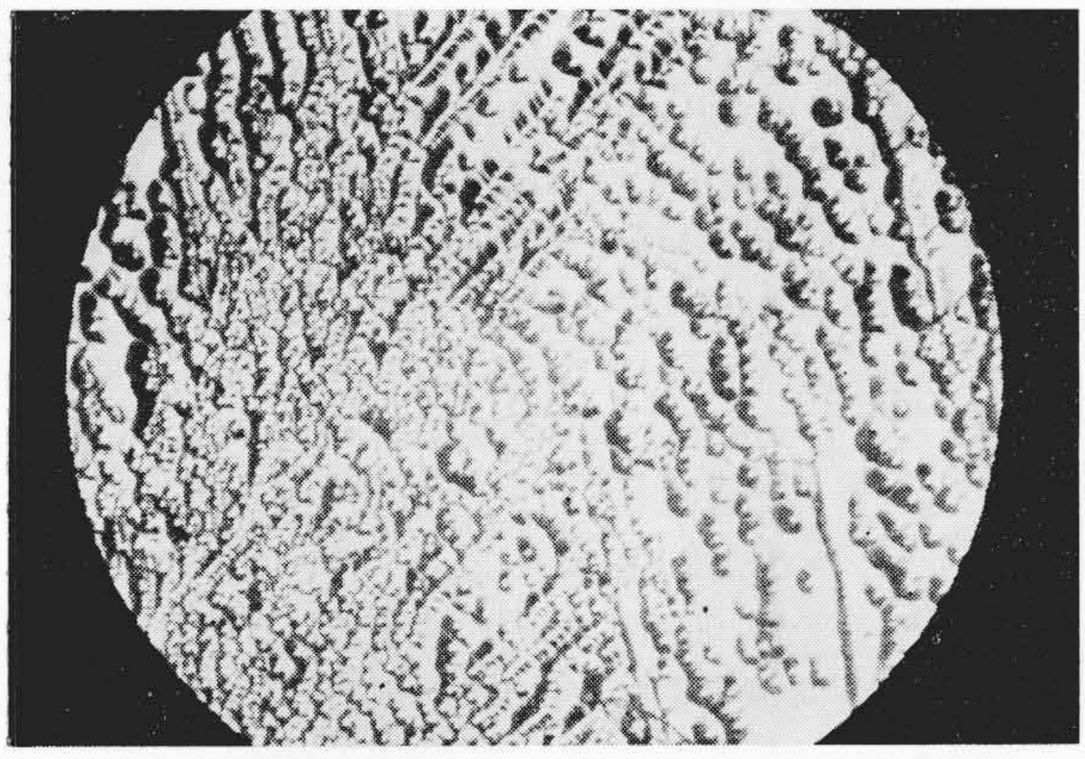
ゲルマニウムでもシリコンでもそれぞれの用途に応じて適当な比抵抗の単結晶を使用する必要がある。ゲルマニウムの場合**第1図**(A)のように結晶内外での比抵抗分布の差のないものがよい。そのためには原料もある程度選択する必要がある。るつぼから引上げたシリコンでも同様な現像がみられるが，これは引上中結晶の周辺部ほど SiOが蒸発しやすいために酸素含有量が少ないためともいわれている。



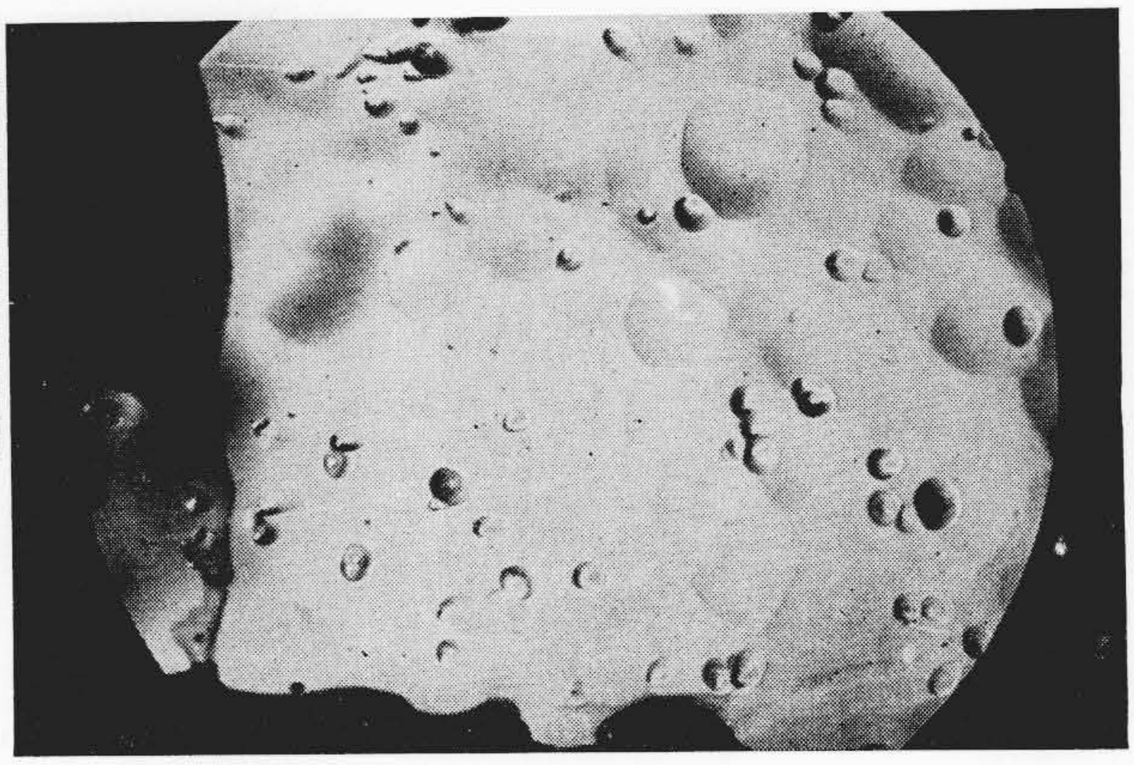
第6図　吸上げ法で作ったシリコン棒(a)と浮遊帯域精製したシリコン棒(b)



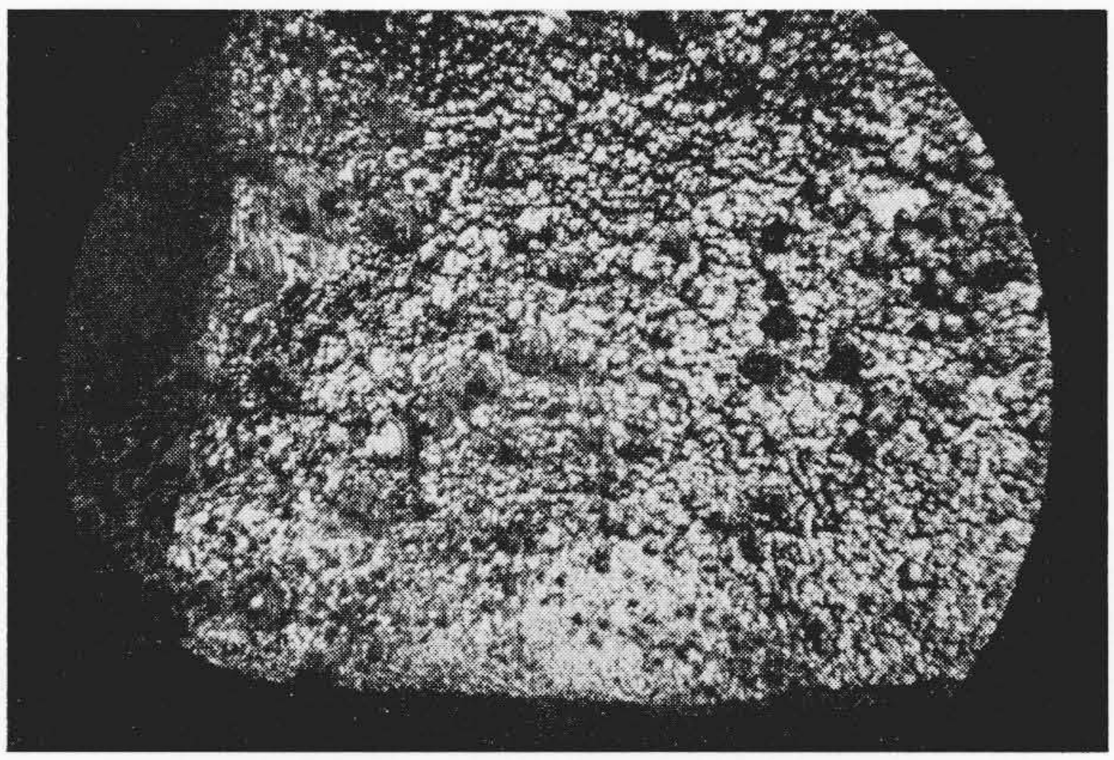
第7図　シリコンの浮遊帯域精製装置



第8図　dislocation のきわめて多いゲルマニウム単結晶の化学エッチ面　(×500)



(a)　強力なエッチを行った場合　(×500)



(b)　(a)と同一の試料につき弱いエッチを行った場合　(×500)

第9図　ゲルマニウムの(111)面に現れたエッチピット

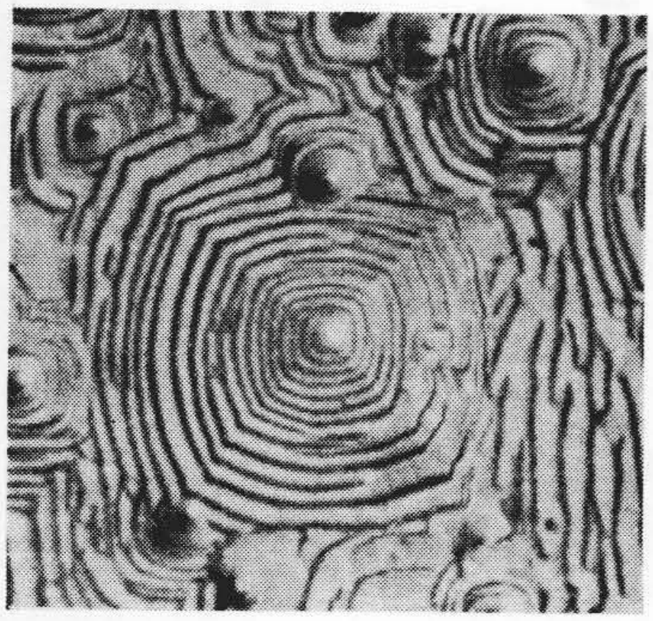
5.2　少数キャリアの寿命

たとえば n 形の基体半導体の一表面に合金法または不純物拡散法により p 形不純物を多量に加えてつくった pn 接合では Shockley の理論から接合部の順方向電流 I_f および逆方向飽和電流 I_s は次式で与えられている。

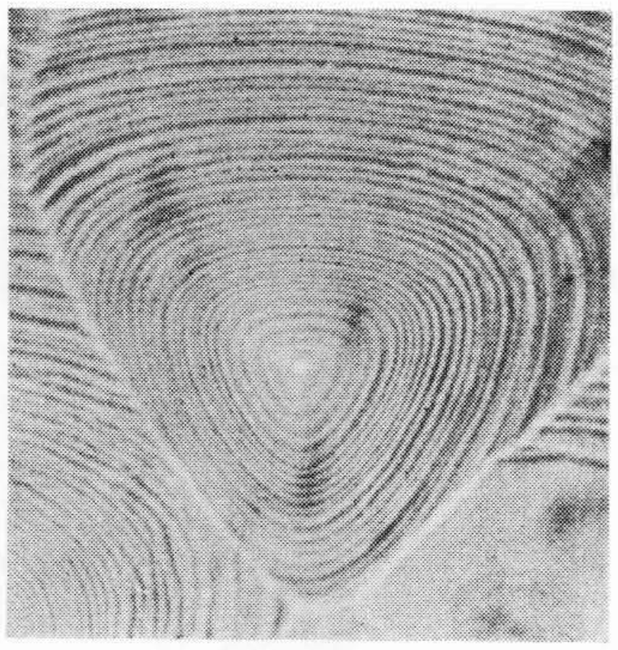
$$I_f = q\, p_n \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} (e^{qV/KT} - 1) \quad \cdots\cdots (6)$$

$$I_s = q\, p_n \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \quad \cdots\cdots (7)$$

ここに q は電子の電荷，p_n は n 形半導体中で平衡状態にある正孔の密度，D_p は正孔の拡散係数，τ_p は n 形基体中に過剰に存在する正孔の寿命である。順電流，逆電流ともに正孔の寿命 τ_p の平方根に逆比例する。一般に整流器においては順電流が大きく，逆電流が小さいことが要求されるからこの意味では正孔寿命の長いことは正に一利一害である。しかしながら正孔寿命が不当に短いようなゲルマニウムまたはシリコン単結晶は必ずなんらかの結晶の欠陥を伴っており，この欠陥のために整流器の特性たとえばその逆耐電圧が不当に低下する場合が多い。このため結晶の完全性の一つの目安を与える量として正孔の寿命が重要な意味をもってくるのである。 n

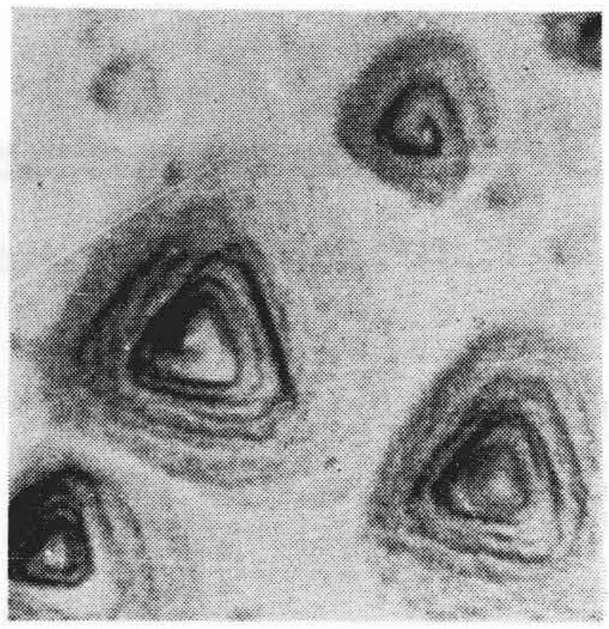


（a）(100)面　×1,000

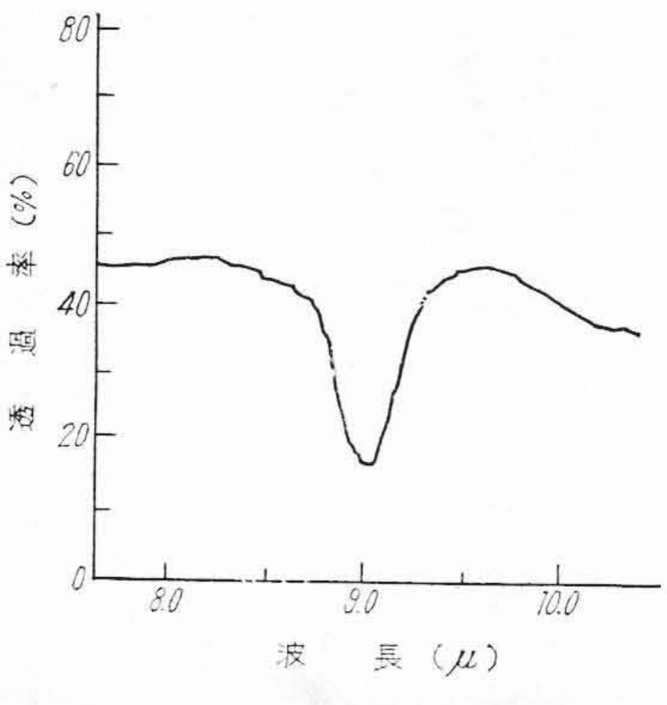


（b）(111)面　×1,000

第10図　ゲルマニウムのスパイラル状 dislocation pit



第11図　シリコンのスパイラル状 dislocation pit　(×400)



第12図　シリコン単結晶の赤外線吸収特性

形ゲルマニウムでは 100 μs 以上，*n* 形シリコンでは 50 μs 以上あれば実用になるといわれている。以上は *n* 形半導体基体について述べたが，*p* 形半導体についても同様で一般に半導体の少数キャリアについていえることである。シリコンの場合高温から急冷すると正孔の寿命が二けたくらい小さくなることが知られている[11]。

5.3 Dislocation

合金法あるいは不純物拡散法で素子をつくる場合 dislocation による結晶の欠陥がどの程度影響するかについて幾多の議論がなされている。 dislocation が密集して並んだものは悪いことはすでに定説になっている。これらの著しいものでは合金法で *pn* 接合をつくったものに整流性の出ないものもある。その一例を**第8図**に示す。一般に化学エッチの際の腐食孔を数えて dislocation の数を調べる際にエッチ液の種類およびどのような腐食孔を数えるかに大きな問題がある。 CP 4 のような強いエッチでは edge dislocation のみが観察されるといわれているが，適当な弱いエッチ[12][13]を行うと CP 4 エッチでは腐食孔が現れなかった部分に多数の腐食孔が観察される。その一例を**第9図**に示す。（a）は CP 4 エッチを行った際の単結晶表面の状態を示し，（b）は同一試料にさらに弱いエッチを施すときわめて多くの小さい腐食孔が表れることを示している。顕微鏡の倍率をあげて観察するとテラス状とスパイラル状の腐食孔が入り混っている。このようなスパイラル状の dislocation pit を**第10図**に示す。（a）および（b）はそれぞれゲルマニウムの (100) 面および (111) 面上に現れたものでそれぞれ4回と3回の対称性をもっている。シリコンでは酸素があるとこのようなスパイラル状の腐食孔が現れやすい。その一例を**第11図**に示す。酸素はまた dislocation pit を小さくするともいわれている[13][14]。この場合いわゆる bunching の現象が起きスパイラル状の模様が現われたのであろうが，このようなみごとなスパイラル模様を示すのはやはり screw dislocation に対応するものであろう。

6. 不純物ガスおよびその他の問題

6.1 酸素の影響

前述のように石英るつぼからシリコン単結晶を引上げると結晶中に 10^{17}～10^{18} 個/cm^3 程度の酸素が混入され，このような試料は 9 μ の波長の赤外線に対し強い吸収が現れる[15]。その一例を**第12図**に示す。試料中での多重反射を無視すると厚さ *d* cm の試料の透過強度 *I* は吸収係数 α と次の関係がある。

$$I = I_0 \mathrm{e} \times \mathrm{p}(-\alpha d) \quad \cdots\cdots (8)$$

ここで I_0 は吸収のないときの赤外線透過強度を示す。シリコン中に酸素が飽和すると $\alpha = 7.2\,\mathrm{cm}^{-1}$ 程度でこれを真空中または不活性ガス中で浮遊帯域精製すると $\alpha = 0.8\,\mathrm{cm}^{-1}$ に減少する。**第12図**の試料について求めると $\alpha = 5.7\mathrm{cm}^{-1}$ となり，著しい酸素の混入を示している。このように酸素の存在で 9 μ の波長の部分に吸収が現れるのは Si－O－Si の分子振動によるものである。この吸収係数の値から酸素原子の数を求め，ガス分析の結果と比較するとよく一致することが知られている[16]。このような現象はゲルマニウムでも知られている[17]。この場

合はGe-Oの分子振動によるものと考えられ11.5 μに吸収が現れる。グラファイトるつぼから引上げたものでは10^{15}個/cm^{3}程度であるが，石英るつぼから引上げると10^{16}個/cm^{3}に増えるという。酸素を含んだシリコンを300～500°C で熱処理すると n 形不純物の数が増加し，500°C 以上で熱処理するとこれが減少する。これは熱処理によってシリコン単結晶内部で Si と O との結合の状態が変化するためといわれている。500°C 以上で熱処理すると酸素の拡散で原子の再配列が行われ，安定なSiO_2になるので中性になると考えられている[18]。酸素の混入は結晶の引上条件によっても異なり，引上時の結晶の回転数が少ないほど混入しにくい。酸素原子はゲルマニウムに対してもまた n 形不純物になることが知られている[19]。すなわち単結晶引上中不活性ガスに 15 mmHg 程度の分圧で酸素を混入させると，できた単結晶の比抵抗は n 形で 25Ωcm から 2.1 Ωcm に低下する。

6.2 窒素ガスの影響

窒素は分子の形ではゲルマニウムに対しては中性であるが[20]，シリコンに対しては Si_3N_4 の形の化合物をつくる。しかしながらシリコン中への窒素の固溶度は10^{12}個/cc 程度で電気的にはあまり影響がない。熔融シリコン中の窒素は 10^{-3}mmHg 以下の分圧まで下げないと完全に除去できない。水素ガスを混ぜると加熱用高周波電圧によってできる活性な窒素ができなくなり，放電も起らず窒化も著しく減少される[21][22]。

6.3 水素ガスの影響

普通の還元精製工程を経てつくられたゲルマニウム中には3～8×10^{18}個/cm^{3}程度の水素原子が含まれ1～3×10^{18}個/cm^{3}程度含有された酸素と結晶格子内で平衡を保っているが[23]，合金法その他の工程で pn 接合をつくると H_2O 分子を形成して接合部に弱点を形成する恐れがある。この点将来の研究にまつところが多い。古くは亜酸化銅整流器についても銅素材中の含有水素ガスが素子をつくる高温酸化の過程で堰層部に H_2O 分子の生成に基因する整流性の弱点を形成し，素子の耐圧を損することが知られている[24]。

6.4 その他の問題

使用する石英容器や原料ゲルマニウムまたはシリコンを化学処理して清浄にする際使用する化学薬品中の不純物が表面に付着してかえって汚すことが多い。特に弗酸を使用する場合硼素が混入しやすいので[25] その使用には特に注意が肝要である。

7. 結　　言

以上整流器用としてのゲルマニウムおよびシリコン単結晶の諸問題につき述べたが紙面の都合上割愛した点が多い。なお未解決の幾多の問題を残しているが，特に望まれるのは極微量不純物の分析の問題である。さらに dislocation の徹底的検討を行って，それの無い単結晶をつくる研究が重要であろう。特に浮遊帯域法でシリコン単結晶をつくる場合酸素や硼素を除去しえても，この方法でつくった単結晶には格子欠陥が多い点に問題がある。その原因を除去するのは今後の研究にまつのはもちろんであるが，さらに飛躍してまったく新しいシリコン単結晶の製造技術の開発が切望される。

終りに終始御指導をいただいた日立製作所中央研究所星合博士，菊田博士，浜田博士，および高田博士に感謝の意を表するものである。

参 考 文 献

(1) Transistor Technology: vol I (1957) H. E. Bridgers J. H. Scaff & J. H. Shive
(2) 上田： ゲルマニウム単結晶 日立評論 **39**, No. 5 (昭 32)
(3) D. W. Lyon et al: J. Electrochem Soc. **96**, 359 (1949)
(4) Gustor & Szekely ibid: **104**, 663 (1957)， 特許出願公告 (昭 33-1106)
(5) Bernard Rubin et al: J. Electrochem Soc. **104**, 656 (1957)
(6) H. C. Theurer: Trans A. I. M. E. **206**, 1316 (1956)
(7) E. Billig: Proc. Roy Soc. A **235**, 37 (1956)
(8) A. G. Tweet: J. App. Phys. **29**, 1520 (1958)
(9) W. H. Henkels: Proc. I. R. E. **46**, 1086 (1958)
(10) P. H. Keck: et al Res. Sci. Instr. **25**, 331 (1957)
(11) R. Ross & J. R. Madigan: Phys. Rev. **108**, 1428 (1957)
(12) R. G. Rhodes ほか 2: J. Electronics & Control Vol 4 403 (1957)
(13) S. G. Ellis: J. App. Phys. **26**, 1140 (1955)
(14) R. A. Logan ほか: J. App. Phys. **28**, 819 (1957)
(15) W. Kaiser: Phys. Rev. **105**, 1751 (1957)
W. Kaiser: Phys. Rev. **112**, 1546 (1958)
(16) W. Kaiser & P. H. Keck: J. App. Phys. **28**, 882 (1957)
(17) W. Kaiser ほか 2: Phys. Rev. **101**, 1264 (1955)
(18) C. S. Fuller: R. A. Logan J. App. Phys. **28**, 1427 (1957)
(19) G. Elliott: Nature **180**, 1350 (1957)
(20) Dunlap: "Progress in Semiconductors" 2, 182 (1957)
(21) W. Kaiser: C. D. Thurmond J. App. Phys. **30**, 427 (1959)
(22) J. W. Evans: S. K. Chatterji J. Phys. Chem. **62**, 1064 (1958)
(23) J. A. Armstrong Bull. Amer. Phys. Soc. Ser 2, 265 (1957)
(24) 河上, 田内, 日本金属学会分科会講演予稿 (昭25)
(25) H. C. Theuerer et al J. Electrochem, Soc, 104 721 (1957)