

ゲルマニウム単結晶

Single Crystals of Germanium

上田 浩*
Hiroshi Ueda

内 容 梗 概

半導体の特性を利用した電気機器は古くから存在したが、その中でゲルマニウムの特異な性質の利用が最近注目を浴びて大いに利用されてきた。これは今迄に得られなかつた高純度材料の精製技術と、特性を自由に制御された単結晶を作る技術の発達に負うところが多い。ここではゲルマニウムの精製法の特長と単結晶の製法について詳述し、さらにゲルマニウム単結晶を半導体装置に利用する際に問題になる諸性質について論じた。

〔I〕 緒 言

トランジスタ、ダイオード、電力用整流器などの半導体製品が最近注目されてきたが、これは良質のゲルマニウム単結晶の製造技術が発達した結果である。

元来ゲルマニウムは地殻に比較的多量に含まれているが、薄く広く分布しているので抽出が困難である。比較的多量に含む鉱石としては Argyrodite, Germanite, Renierite, などがあるが、それでもゲルマニウムの含量は 5~7% に過ぎず、しかもこれらの鉱石自身がきわめてまれなものである⁽¹⁾。したがって通常は亜鉛工業あるいは石炭工業の副産物として得られている。半導体製品用としては 99.99% 程度の純度の二酸化ゲルマニウムが市販されている。以下これを還元しさらに物理的に精製する方法、および単結晶を作る方法について記し、半導体製品の材料として要求される諸性質について述べることにする。

〔II〕 ゲルマニウムの還元および精製

(1) 二酸化ゲルマニウムの還元

二酸化ゲルマニウムを加熱して水素還元することによって金属ゲルマニウムが得られる。すなわち、 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応による。 GeO_2 の粉末をボートに入れて石英管中に置き、よく乾燥した水素を通じて加熱する。ボートは黒鉛ボートを使用する。通常黒鉛の中には、硼素が不純物として微量に含まれていることが多いが、硼素は Ge に混入した場合、後に述べる物理的精製法では取除きがたいものであるから、硼素をよく除いた黒鉛ボートを使用する必要がある。原子炉材料に使用する黒鉛は別の目的ではあるが硼素を注意して除いてあるので、普通これを使用する。

還元温度は 650°C が適当で、高くとも 700°C を越えぬ注意が必要である。還元中に 710°C を越えると、揮発性の GeO を生ずるので、収量が大きく減ずる。還元を終わった Ge は灰色の粉末であるが、通常同一の炉内でさら

に温度を 1,010~1,050°C に上昇して溶解しインゴットの形にする。炉の温度上昇曲線は第 1 図のようにする。

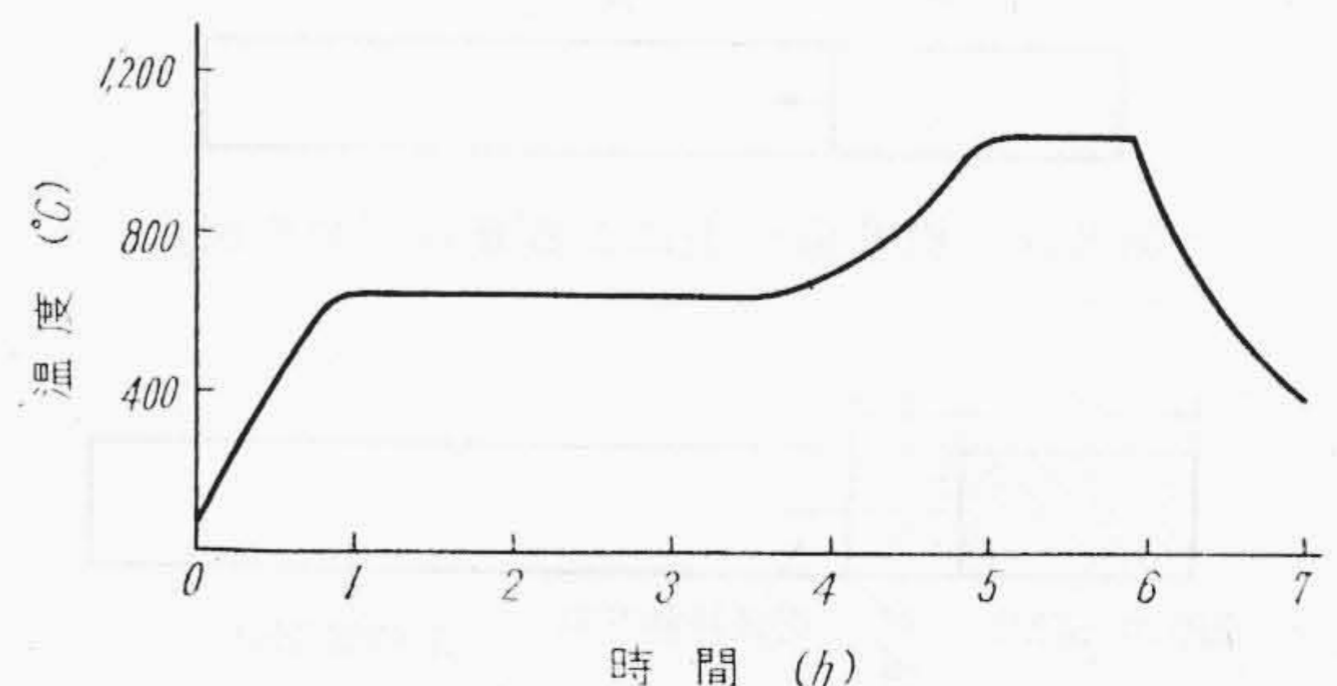
(2) ゲルマニウムの物理的精製法

上のようにして得られたゲルマニウムは 99.99~99.999% 程度の純度を有するのが普通である。この程度の純度のものをそのまま使用したのでは、今日使用されている種々の半導体装置の材料としては不適當である。したがって、つぎに述べるような物理的方法によつてさらに純度を高めることが必要である。

これには普通偏析法を用いる。すなわち、ある種の不純物のゲルマニウム中への溶解度は液相と固相とで異なる。たとえばシリコンや硼素は固相の方に多く溶解し、砒素、アンチモン、アルミニウムその他大部分の不純物は液相の方に多く溶解する。この現象を利用しゲルマニウムのインゴット中に液相の部分と固相の部分とを共存せしめ、その界面を移動させて不純物を一方へ移動させることができる。この原理による精製法としてつぎの二方法をわけて記述する。

(A) 標準偏析法⁽²⁾

不純物を含むゲルマニウムを溶解した後、第 2 図のように左端から徐々に凝固せしめる場合を考えると、液相の方により多く溶解する不純物は次第に右の方に運ばれて行き、固相の方により多く溶解する不純物は左の方に集まることになる。固相液相が平衡しているときの境界面の固相側の不純物濃度 C_s と、液相側の不純物濃度 C_L



第 1 図 GeO_2 の還元および溶解の温度と時間の関係

* 日立製作所中央研究所

との比 $C_S/C_L=k$ を分配係数と云う。ゲルマニウムに対し少量不純物が溶け込む場合の k の値を種々の物質について第 1 表に示す⁽³⁾。

$k < 1$ の場合は液相の溶解度が大きく、 $k > 1$ の場合が固相の溶解度が大きいことはあきらかである。さらに $k < 1$ の場合は k が小さい程、また $k > 1$ の場合は k の値が大きい程偏析による精製の能率が良い。

(B) 帯 溶 融 法⁽²⁾

第 3 図に示すように細長いインゴットの一部分 (図に l と示した部分) を溶融し、この溶融帯をインゴットの左端から右端まで徐々に移動させる。簡単のためにインゴットは初め不純物を一様の濃度 C_0 で含んでいるものとし、 $k < 1$ の場合を例にとつて説明する。まずインゴットの左端から融け始めるとその溶融部の不純物濃度は C_0 である。つぎに次第に溶融部が右に進んでインゴットの左端が凝固し始めたとき、その部分の不純物濃度は定義により kC_0 であり、溶融帯が右に進むと共にその左側の固液両相の境界面で析出する不純物は液中の不純物の k 倍 ($k < 1$) で、右側の固相から溶融帯に溶け込んでくる不純物濃度は C_0 であるから、溶融帯中には次第に不純物が蓄積されてその濃度は次第に大きくなりついに Ck/l_0 に達する。これまでは左側の固体に析出する不純物が増してくるが、これ以後は C_0 の濃度で溶融帯の左側に析出する不純物の量と右側から溶け込む不純物の量が等しくなり定常状態に達する。溶融帯が右端に達すると右側

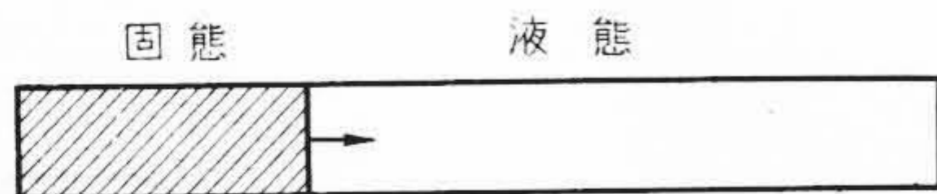
から溶け込むものがないから前に述べた標準偏析法と同様の経過をたどつて右端に不純物が集積されて行く。この模様を図で表わせば第 4 図のようになり、また左端から平坦な部分までの関係式は $C_{S,x} = C_0 - C_0(1-k)e^{-\frac{k}{l}x}$ で表わされる。ここに $C_{S,x}$ は x 点における固相中の不純物濃度、 l は溶融帯の幅を表わす。

帯溶融法は一回行つただけでは (A) に述べた標準偏析法に比して精製上有効ではないが、何回もくり返すとその効果が集積されて精製度が次第に高くなつて行く点に大きな特長がある。それはこの方法をくり返しても第 3 図の右端の部分の高濃度の不純物がふたたび混和されるおそれがないからである。これに反し標準偏析法をくり返し行くとすればインゴットの右端の不純物の高濃度部分をその都度切り捨てなければならぬであろう。実際の帯溶融法では高周波加熱により溶融帯域をつくり、第 5 図のように数個の高周波コイルを通してインゴットを入れたボートを徐々に動かすことにより数回分の精製を一度に行うことができるから、能率の点でも非常に有利である。なおこれらの操作は不活性ガス中で酸化を防いで行う。このガスは微量の水蒸気、酸素などの不純物も十分注意して取除いておく必要がある。実際に使用している装置を第 6 図に示す。

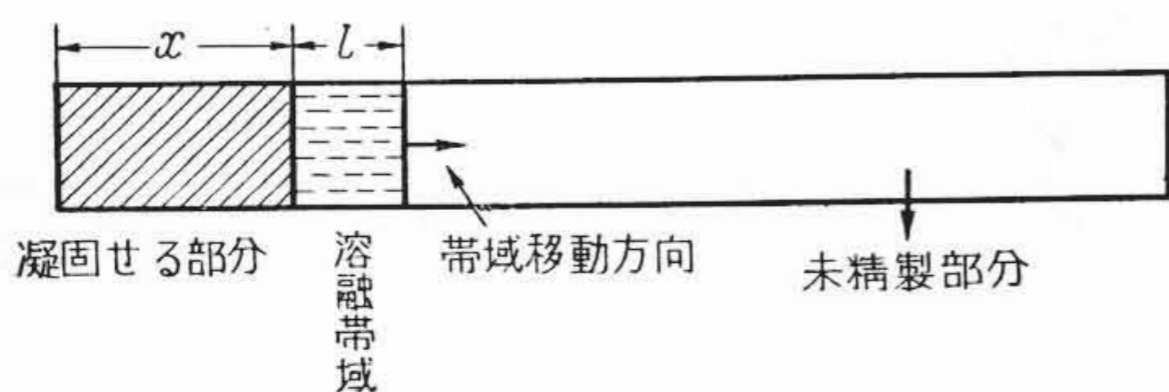
精製せられたインゴットは各部分の比抵抗を測定して精製度の目安とする。半導体の特性として不純物が少いほど比抵抗が高い。第 7 図にその結果の一例を示す。図の曲線の平坦な部分が精製された部分である。

第 1 表 分 配 係 数 k

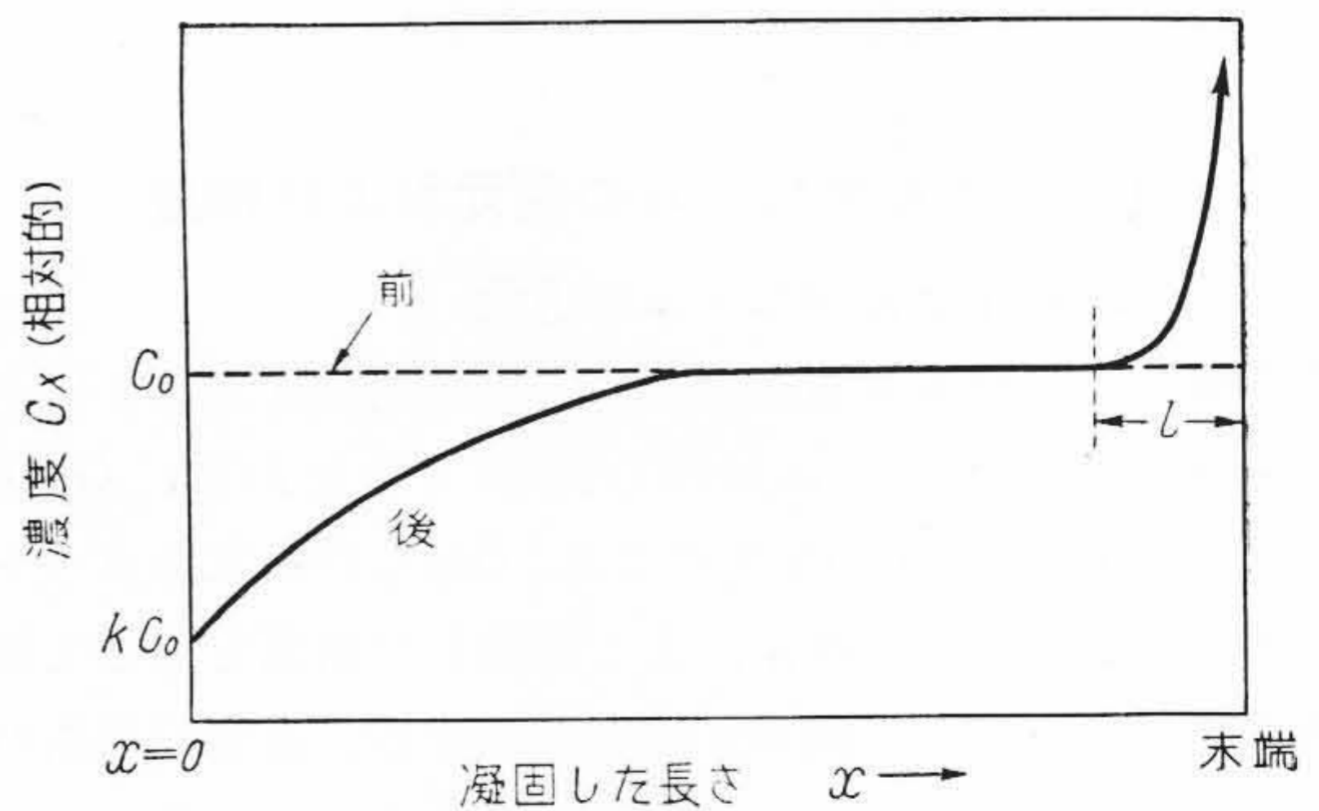
元 素 名	$k = \frac{C_S}{C_L}$	元 素 名	$k = \frac{C_S}{C_L}$
B	>10	Sn	0.02
Al	0.10	Li	>0.01
Ga	0.10	Zn	0.01
In	0.001	Cu	1.5×10^{-5}
Tl	4×10^{-5}	Ag	10^{-4}
P	0.12	Au	3×10^{-5}
As	0.04	Ni	5×10^{-6}
Sb	0.004	Co	10^{-6}
Bi	4×10^{-5}		



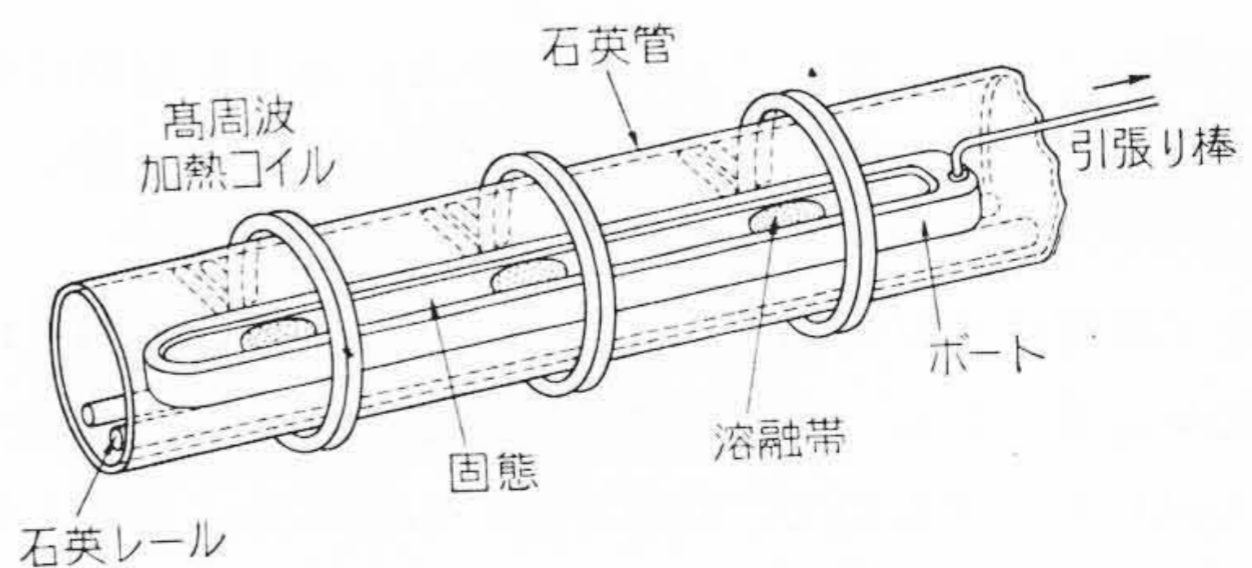
第 2 図 標準偏析法による凝固 (説明図)



第 3 図 帯 溶 融 法 (説明図)



第 4 図 帯溶融を 1 回行う前および後の濃度分布



第 5 図 高周波加熱による帯溶融

〔III〕 ゲルマニウム単結晶の製法

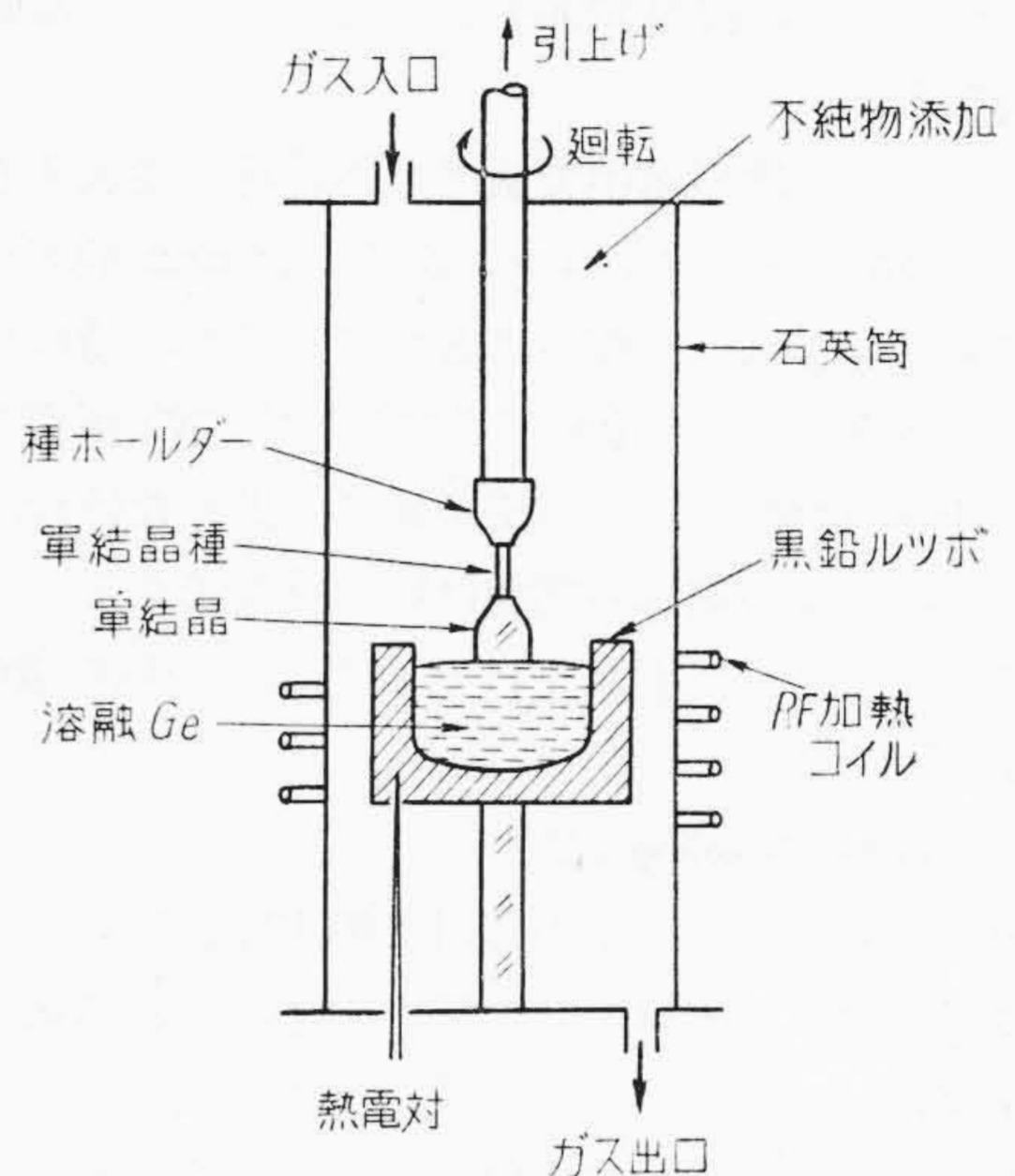
トランジスタ、ダイオードあるいは電力用整流器などの半導体装置に使用するゲルマニウムは単結晶でなければならない。また電気抵抗そのほかの諸性質も用途に応じて適当に選ばねばならない。単結晶の製法には種々あるが、ゲルマニウムの場合引上法 (Czochralski 法) と Zone leveling 法との二方法が代表的である。

(1) 引上法⁽⁴⁾

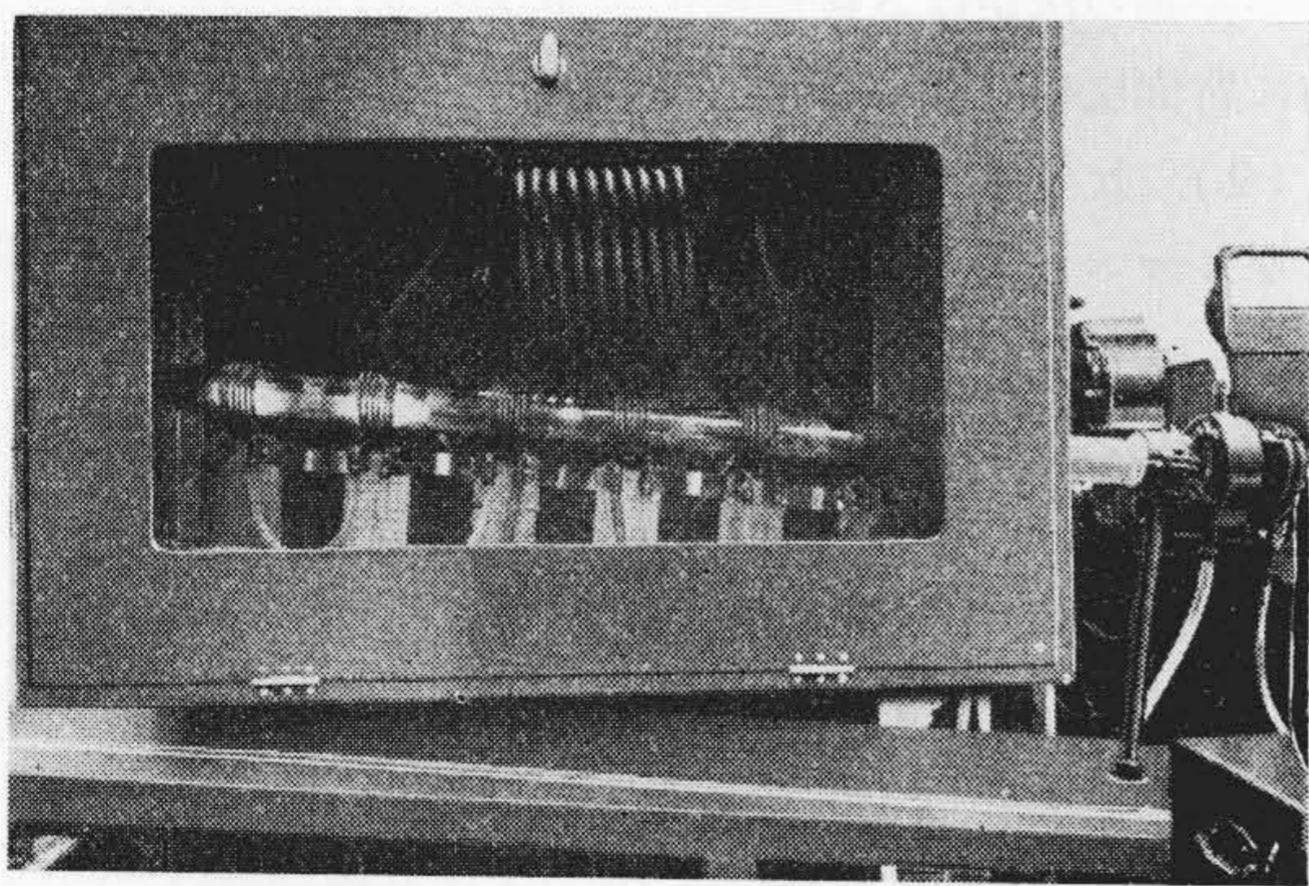
第8図のように坩堝にゲルマニウムを溶解し、その上にゲルマニウム単結晶の種を接触させ適当な温度条件のもとで回転させながら徐々に引上げると、種の結晶と結晶軸を同じくするゲルマニウム単結晶がその下に大きく成長する。酸化を防ぐため雰囲気は十分に浄化乾燥した窒素と水素の混合ガスを使用する。

第9図に我々が試作した単結晶引上装置を示す。坩堝材料は還元用ボートに使用したのと同じ良質の黒鉛を使用する。坩堝の温度の調節は精密に行うことを要し、このために第10図のような系統図を有する自動制御系を用いる。すなわち黒鉛坩堝の温度を白金-白金ロジウム熱電対で検出し、適当なバイアスを加えてその変化分を拡大増幅して電子管式自動平衡記録計に書かせる。同時に設定温度からの偏差の正負に応じてリレーを開閉して

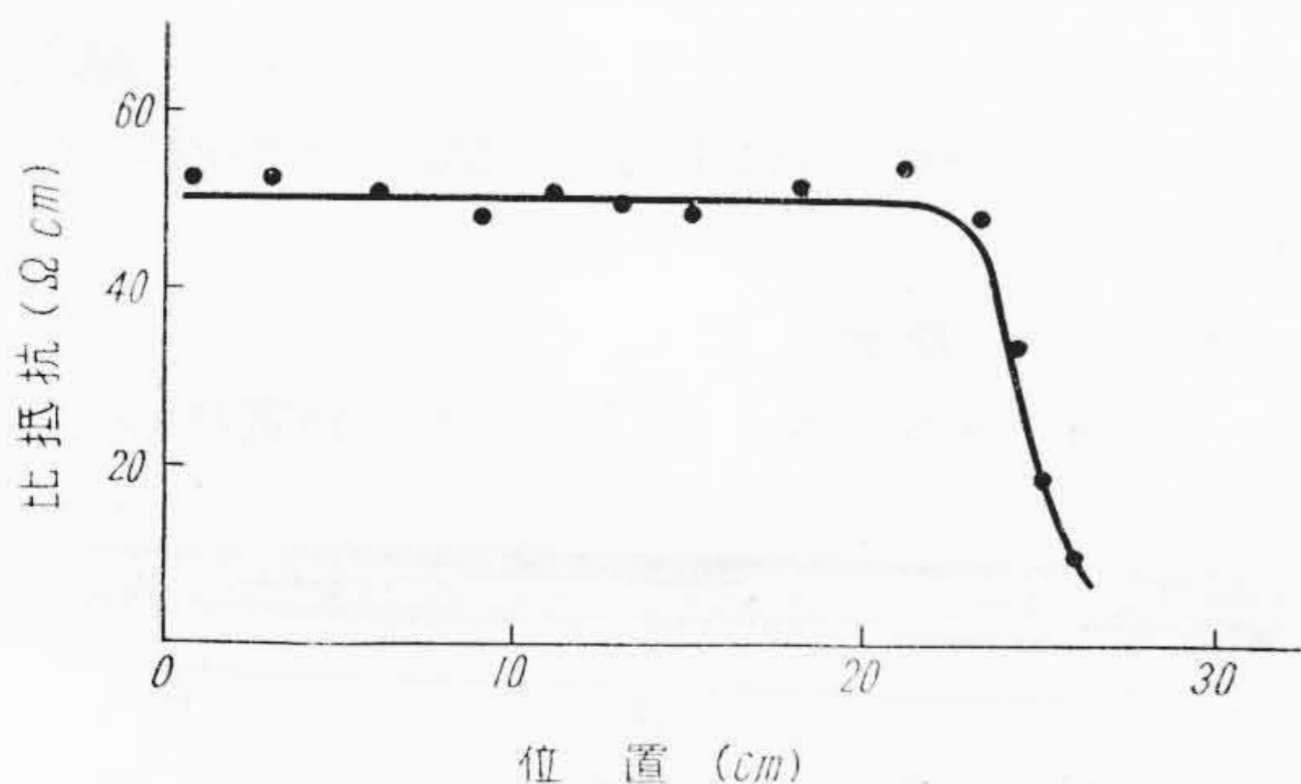
加熱用高周波電源の入力を high low に交互に切り換えて二位置制御する。この high low の大きさを適当に選ぶことによつてこの main-loop だけで 940°C 近傍で ±0.6 deg. 程度の温度変動に抑えることができるが、さらに調節計部分に外部から 1~10 c/s 程度の交流を重畳するこ



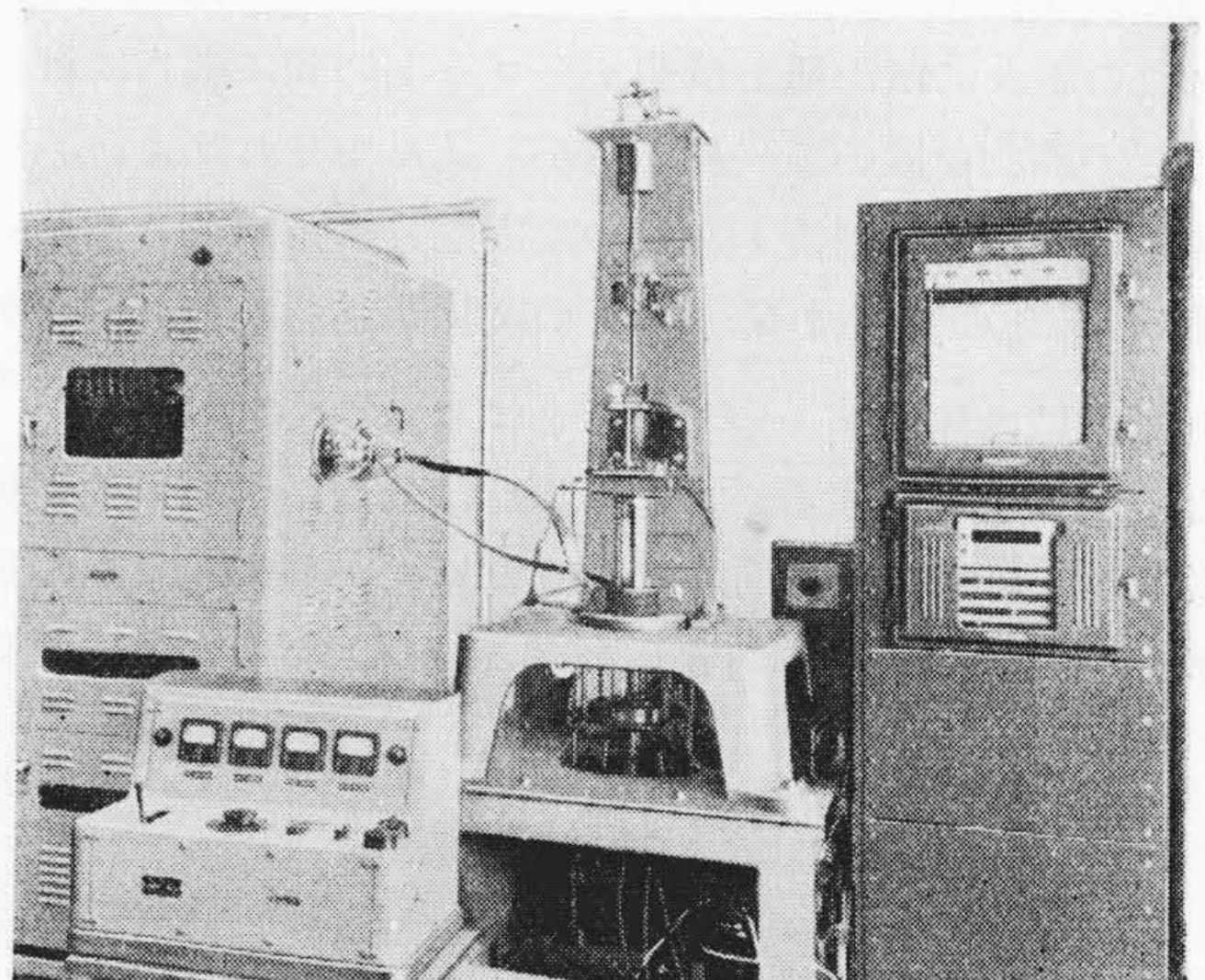
第8図 ゲルマニウム単結晶引上装置 (説明図)



第6図 帯溶融法によるゲルマニウム精製装置

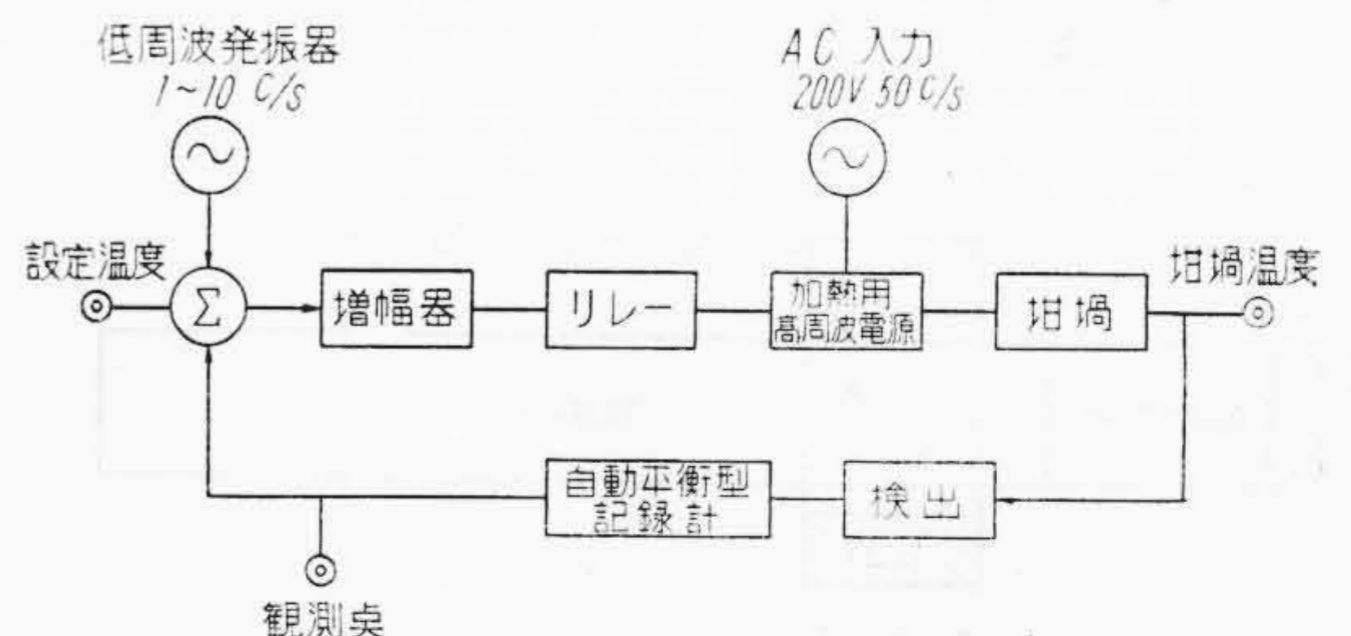


第7図 6回帯域溶融後の比抵抗分布



高周波加熱電源 結晶引上炉 自動温度調節装置

第9図 ゲルマニウム単結晶引上装置



第10図 坩堝温度の自動制御系統図

とによつてリレーがさらに短い周期で開閉し、この開閉の時間間隔が熱電対からの検出出力で変調されることになる。これによつて坩堝の温度の変動をさらに小さくし $\pm 0.1 \text{ deg.}$ に抑えることができた。

引上法では自由空間へ結晶を引き上げて行くので、わずかな温度の変動も結晶の外径および電気的特性に大きく影響するので、温度調節をこのように精密に制御する必要がある。

また結晶引上げの途中で適当な不純物を添加することによつて pn ジャンクション、あるいは npn 型グロソジャンクション単結晶を作ることができるが、特に高周波トランジスタの場合 npn 型単結晶の中間の p 型の部分の幅を 0.02 mm 以下の所望の値に制御しなければならないので、温度の制御の問題は特に重要である。

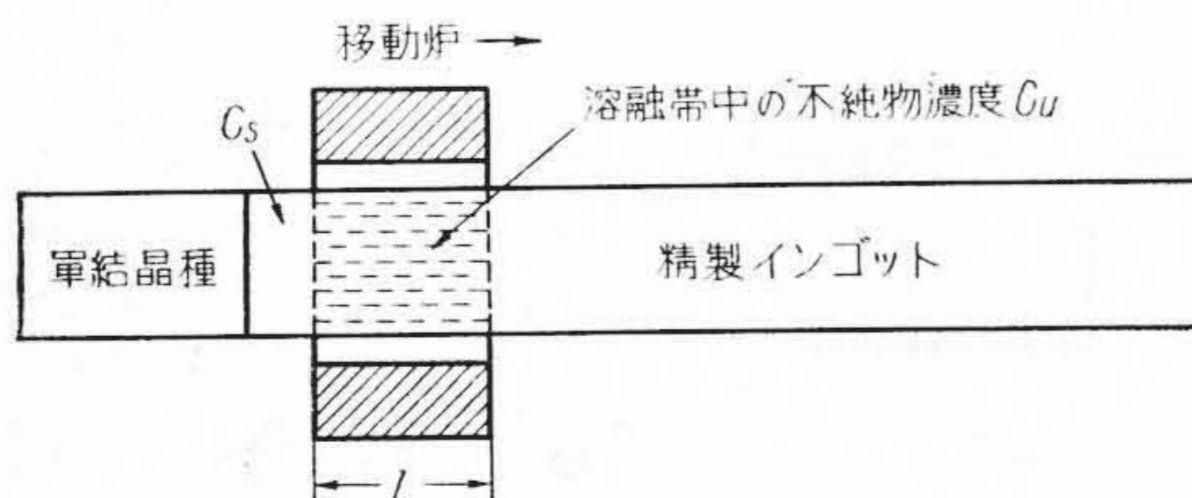
この装置によつて引き上げた単結晶の一例を第 11 図に示す。

(2) Zone Leveling 法⁽²⁾

これは帯溶融法の一つの応用で第 12 図に示すように、左端にゲルマニウム単結晶の種を置き、これに接して精製ゲルマニウムインゴットを置く。この境界面を加熱溶融した後、炉を移動して溶融帯を図のように右方へ徐々に動かすと種の単結晶の結晶軸と同じ結晶軸を有する単結晶が成長する。この方法で単結晶に所望の比抵抗を与えたいときには、種と精製インゴットの間には適当に秤量した不純物を置いて一緒に溶かし込んでやればよい。溶融帯域の不純物濃度と左側の凝固部分に析出する不純物濃度 C_s との間には $C_s = kC_L$ の関係があるから、いまかりに帯域の体積が一定であるとすると、 $C_s = kC_{L0}e^{-\frac{k}{l}x}$ なる関係が成立する。ここに C_{L0} は最初の帯域中の不純物濃度、 l は帯域幅、 x は固液境界面が移動した距離を表わす。この式からあきらかなとおり、 k の小さい値に



第 11 図 第 9 図の装置で作ったゲルマニウム単結晶



第 12 図 Zone Leveling 法説明図

対しては (たとえばアンチモンでは $k=0.004$) x の変化に対する C_s の減衰は非常に少ないことになる。すなわち均一な比抵抗の単結晶が得られることになる。

k は実際には固液境界面の移動速度によつて、実効値が多少変るから、比抵抗を一定にするには炉の移動速度が一定であることが必要である。溶融帯域の幅 l が一定であるためには、炉の温度が一定でなければならない。また、溶融帯域の体積が一定であるためには、ボートの断面が一定の面積をもつように正確に仕上げしておく必要がある。この方法で作った単結晶の外観を第 13 図に示し、比抵抗の分布状態は次節の第 14 図に示す。

〔IV〕 要求される諸性質

(1) 結 晶 軸

ゲルマニウムの結晶型は、いわゆるダイヤモンド型構造と称するものであるが、このうち半導体装置として用いるのは $\{111\}$ 面が多い。それはこの面が原子配列がもつとも密で、したがってインジウム alloying などの際して再結晶面がこの面に平行になり易いからである。通常、単結晶を作る時の種として $\langle 111 \rangle$ 方向の軸を有するものを使用し、成長した単結晶を成長軸に直角に薄片に切断して用いる。単結晶は $\langle 100 \rangle$ 方向、 $\langle 211 \rangle$ 方向なども比較的容易に成長させ得るが、これらの方向が特に要求される場合は多くはない。

結晶軸の決定は X 線回析によるのがもつとも正確で、特に背面反射 Laue 法が便利である。

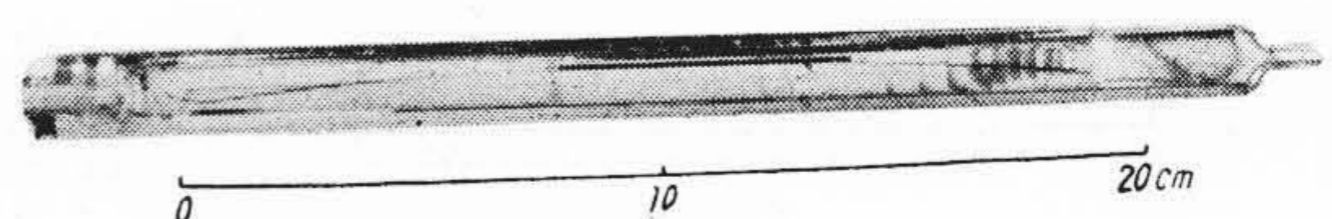
(2) 比 抵 抗

ゲルマニウム単結晶の比抵抗は $1 \Omega \text{cm}$ 前後から $40 \Omega \text{cm}$ 以上のものまで、使用目的によつて種々のものが要求される。また、各比抵抗のバラツキも用いられる装置により種々の許容範囲があるわけであるが、できうるならば結晶内の各部について、すなわちその長さの方向についても、同一断面内の各点についてもできるだけ一様の比抵抗をもつことが理想である。

第 14 図に Zone leveling 法で作つて長さ 22 cm の単結晶について比抵抗の分布の実測側を示す。図で \oplus の点は該位置において単結晶を輪切りにした断面内の 5 点について測定した平均値およびバラツキを示す。実線は結晶の下面を 1 cm おきに比抵抗を測定した点を結んだものである。

(3) 正 孔 寿 命

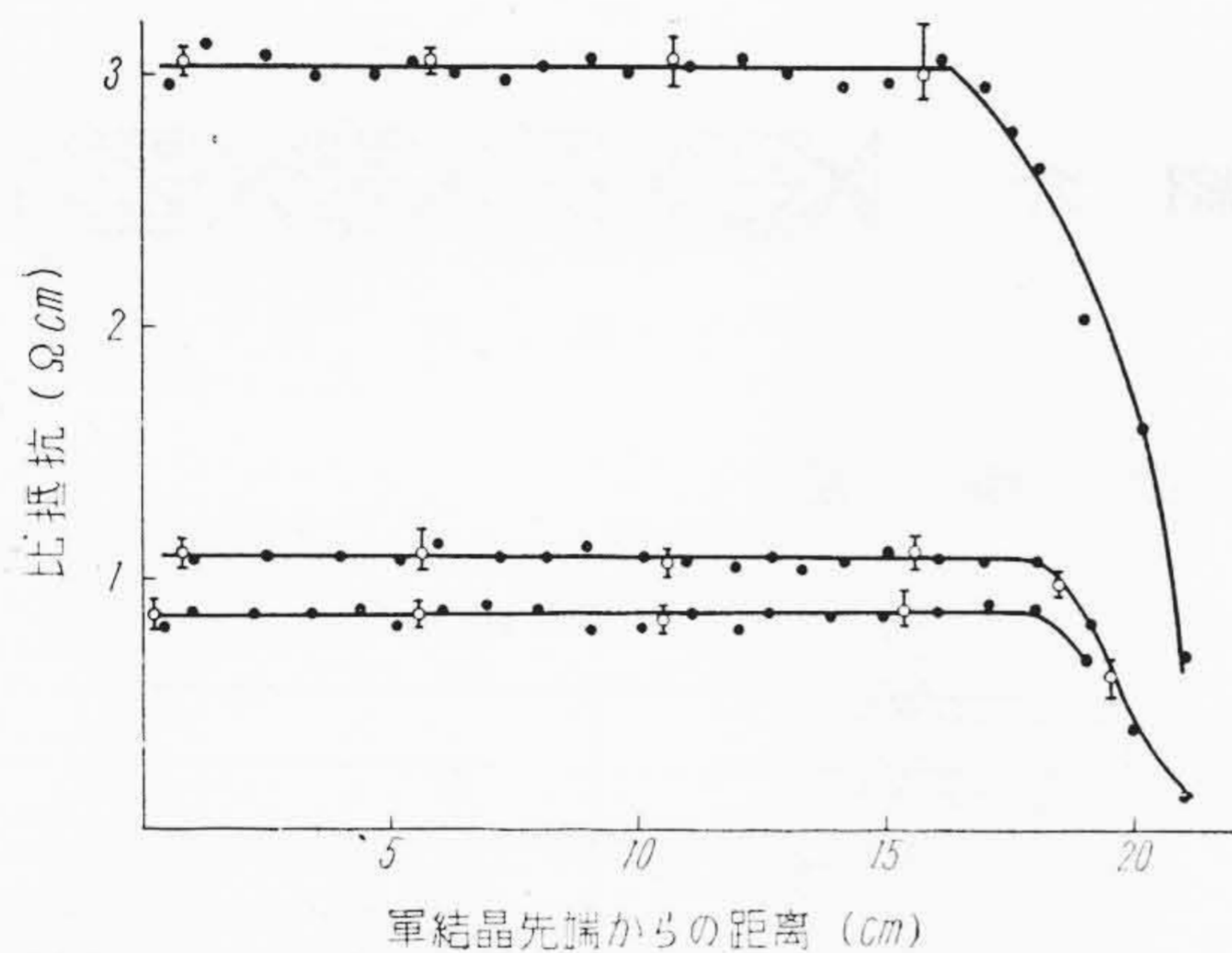
これは n 型ゲルマニウムに注入された過剰の正孔が電



第 13 図 Zone Leveling 法で作ったゲルマニウム単結晶

子と再結合して減少し、平衡状態に達せんとするときの時定数で、通常 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 秒に達する。これがある程度以下に短いとトランジスタ作用は行われなくなり、また整流作用も悪くなる。

正孔寿命を短くする原因としては、精製が不十分のため好ましくない不純物、たとえば Cu, Ni などの微量が混入する場合、あるいは結晶格子の不完全性（後に述べる dislocation）などが考えられる。これらの点に十分注意して作った結晶について云えば、 $1 \sim 3 \Omega\text{cm}$ の比抵抗のものでは、正孔寿命は $50 \sim 200$ マイクロ秒程度で、 $40 \Omega\text{cm}$ 以上のものでは $1,000 \sim 2,000$ マイクロ秒にも達



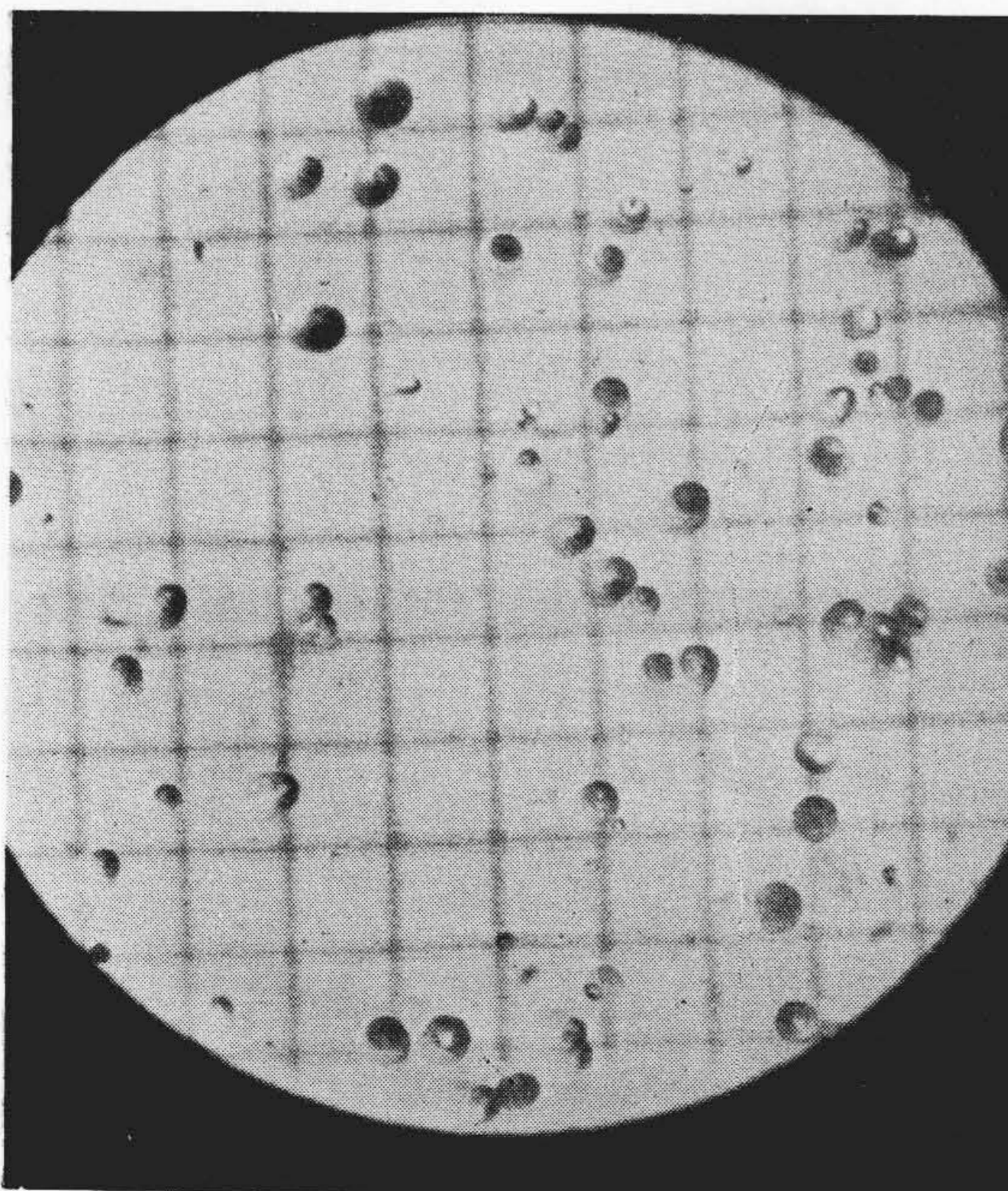
第14図 Zone Leveling 法によるゲルマニウム単結晶の比抵抗分布

する。

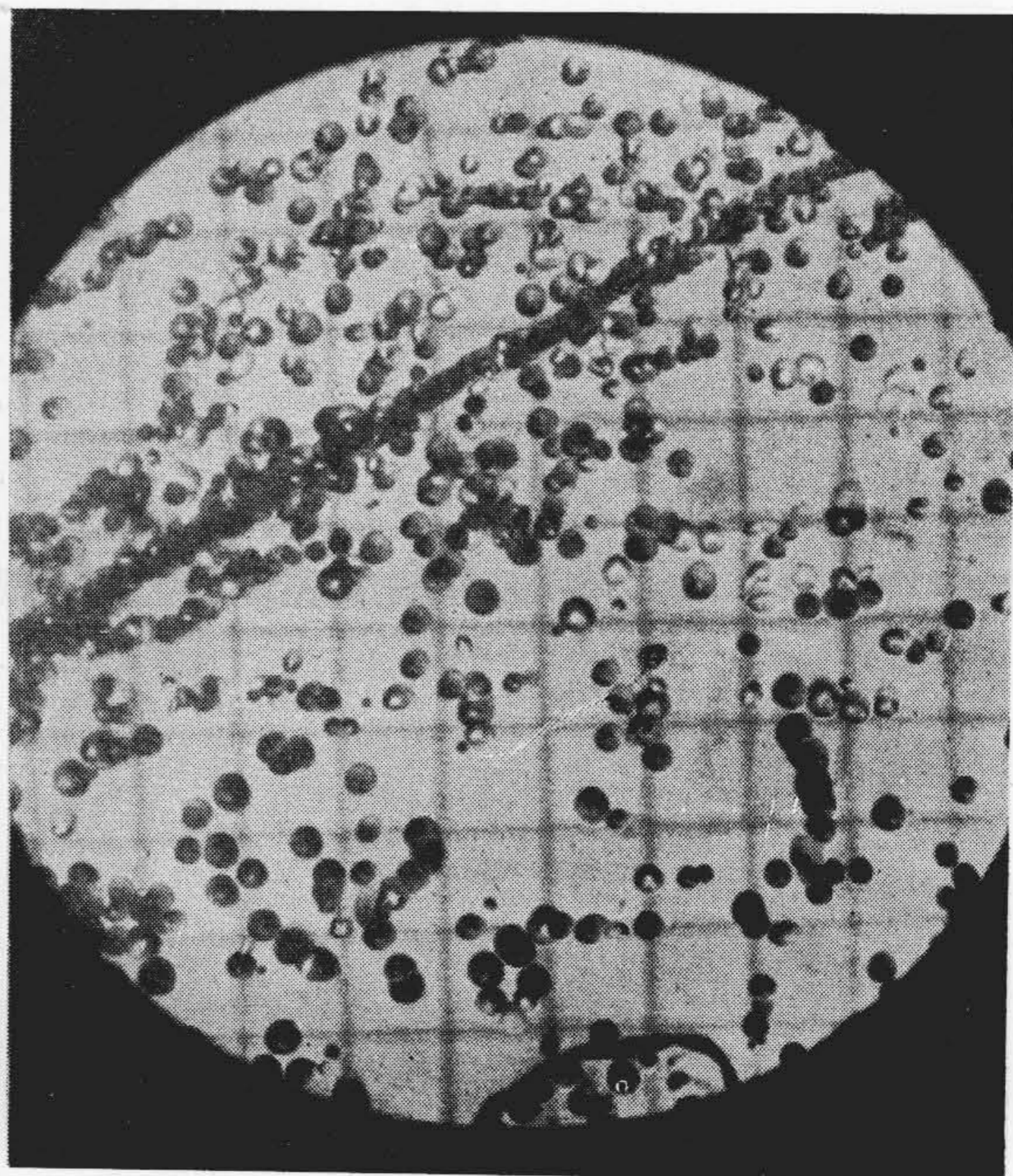
(4) 腐蝕孔の数

これは最近結晶格子の完全性を指示する目安として認められ、かつ比較的簡単に観測されるので注目を浴びているものである。ゲルマニウム単結晶の {111} 面、あるいは {100} 面を CP4 腐蝕液（濃硝酸20部、濃弗酸12部、氷醋酸12部、 Br_2 0.5 部の割合）で 2~4 分腐蝕すると表面に小孔 (pit) を多数生ずる。これを顕微鏡で観察すると第15図のようになる。図の格子網は pit 数を算える便利のために接眼鏡内に入れたスケールの像である。これは結晶中の転位 (dislocation) が表面と交わる点とされている⁽⁵⁾。この pit は結晶表面とある傾きをもつた転位に対応するもので、すべての転位を示すものではないが、少なくともこの pit 数の大小は結晶内の転位の多少の相対的な目安を与えることはたしかである。また pit の配列の様相からある程度結晶内の格子の乱れの性質について推察を行うことができる。たとえば第15図(B)の上方に横に一列にならんだ一連の pit はそれを挟んで結晶のブロックがわずかに傾きを持つことを示すと解釈されている。半導体装置用としては第15図(A)のように at random の配列を示し、しかも密度が少ないことが望ましい。

転位が結晶中に生ずる原因については種々のものが考えられるが、単結晶が成長して行く際の冷却が不均一に行われるために熱的歪を生じ、これによつて塑性変形を起して転位となるのが主な原因のようである。



(A) 無秩序配列



(B) 線状粒界

第15図 ゲルマニウム結晶面上の腐蝕孔

〔V〕 結 言

以上述べた方法で作られ、かつ検査された単結晶からトランジスタ、ダイオード、電力用整流器などが作られる。勿論それぞれの用途に応じて比抵抗、結晶軸、腐蝕孔数などの値が適当なものを用いる必要がある。半導体製品の特性は、勿論できるだけ均一である必要があるから、単結晶のこれらの諸特性もできるだけ均一であることが望まれる。

今日の技術段階では比抵抗、結晶軸を所望のものにするのは容易であるが。そのほかの諸量、すなわち正孔寿命、腐蝕孔数などを精密にコントロールすることはかな

らずしも容易ではない。しかしこの技術的困難も次第に克服されつつあるから、近い将来に半導体製品の特性も飛躍的に改善されることが期待される。

参 考 文 献

- (1) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr, 45 "Germanium"
- (2) W.G. Pfann: J. Metals 4, 757 (1952)
- (3) J.A. Burton: Physica 22, 845 (1954)
- (4) G.K. Teal and J.B. Little: Phys. Rev. 78, 647 (1950)
- (5) F.L. Vogel, W.G. Phann, H.E. Corey and E.E. Thomas: Phys. Rev. 90, 489 (1953)



特 許 の 紹 介



特 許 第 227437 号

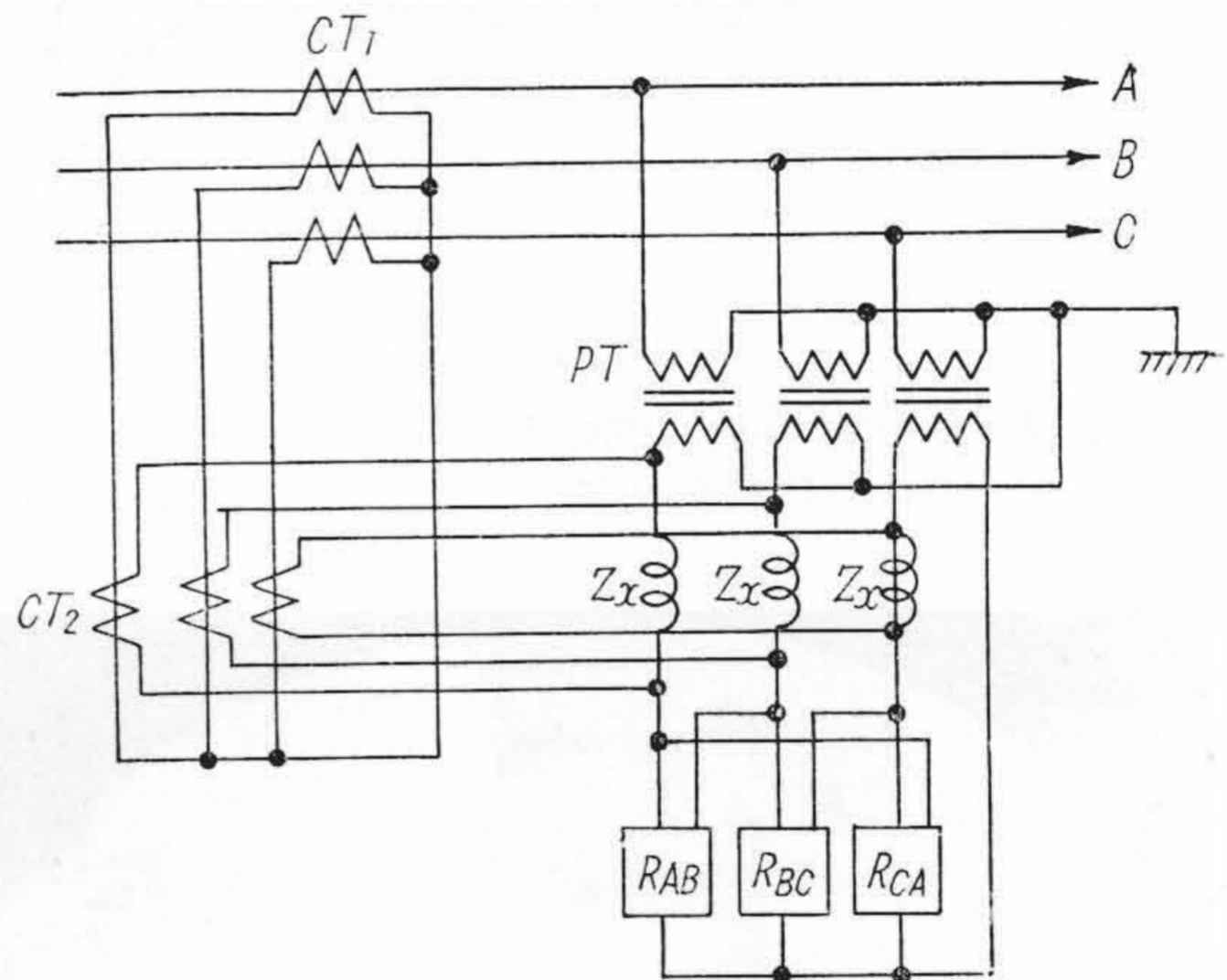
猿 渡 房 吉

送 電 線 保 護 装 置

この発明は、相電圧の差電圧によつて動作する差電圧継電器に加える相電圧を、送電線路の保護区間の正相インピーダンスに比例した補償インピーダンスと、線電流によつて補償させた差電圧継電器をもつて故障相の検出を行うようにしたものである。図において R_{AB} , R_{BC} , R_{CA} をそれぞれ A-B, B-C, C-A 相の差電圧によつて動作する継電器とすると、たとえば A 相 1 線接地の場合は、 R_{AB} , R_{CA} が動作し、 R_{BC} が不動作となり、また A, B 相接地のときは R_{BC} , R_{CA} が動作し、 R_{AB} が不動作となり、A, B, C 相が接地の場合は各相とも不動作である。したがつてこれらの継電器の接触と接地継電器と短絡継電器の接触とを適当に組み合わせると、所定の選択動作をする。

以上の動作は、線路に故障を生じた場合、故障相のみ電圧が異常降下し、健全相の電圧はあまり変化しないものと仮定されたのであるが、実回線の故障においては健全相にも電圧の変動がある。特に故障点が継電器設置点より遠い場合には各対称分インピーダンス角の相違により、不平衡電圧を生じ運転状態によつては不正規動作をすることがある。

しかるに継電器設置点から故障点までの 1 線当り正相

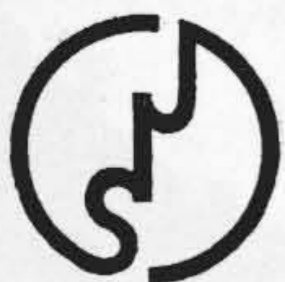


インピーダンスを Z_x とし、これと各相電流によるインピーダンス降下で各相電圧を補償すると、不平衡は完全に補償されるのである。(田中)

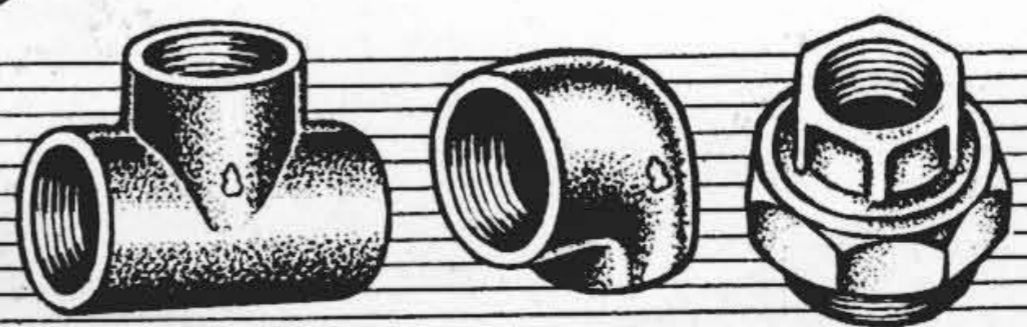
継手は



印



日立鐵管継手



第 5024 号
JIS B 2301

日立金属工業株式会社