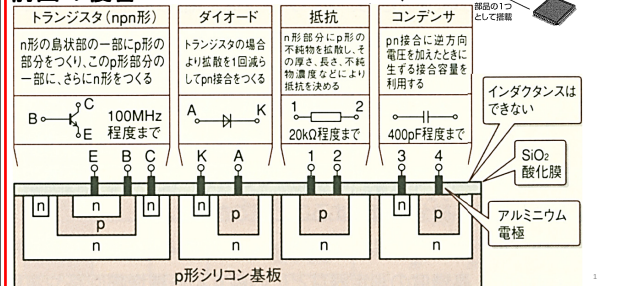


集積回路 (Integrated Circuit: IC): 一つのチップ(Si単結晶基板)内に、多数の半導体素子を組み込んだ電子部品である。クリーンルームの清浄空間内で製造される。

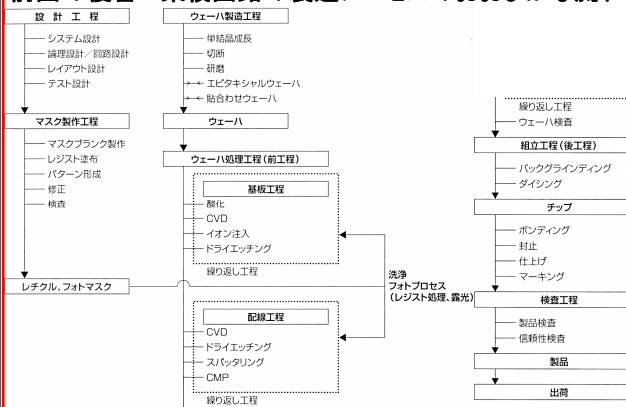
前回の復習:



前回の復習: 集積回路の特徴:

項目	特徴	応用機器の例
高機能化	高度な機能を持った電子回路を数ミリメートル角の半導体チップに作り込むことができるので、高機能な機器を作れる。	●工業用ロボット ●スマートフォン
高集積化	高集積化が可能のため、1つのチップ内に数百億個の素子を配列することができ、情報処理の能力を高めることができる。	●電子計算機 ●データ通信
低消費電力化	各素子そのものが非常に小さくなるため、IC全体の消費電力も小さくなる。また、ICによる制御で、機器の消費電力を下げるができる。	●液晶テレビ ●デジタルカメラ ●エアコン
小型化・軽量化	高集積化が可能のため機器全体をきわめて小さく軽量化、ポータブルにすることができる。	●電卓 ●携帯音楽プレーヤー ●スマートフォン
低コスト化	1枚のシリコン基板に数百個のチップを同時に作るため、チップ当りの単価は大幅に低下し、機器の低コスト化に役立つ。	●パーソナルコンピュータ ●家庭用ゲーム機 ●デジタルウォッチ
高信頼性	製造工程中で素子間の相互接続をすましてしまうため、回路としての故障率が大幅に低下し、信頼性が上がる。	●放送衛星 ●電子交換機 ●自動車

前回の復習: 集積回路の製造プロセスのおおまかな流れ:

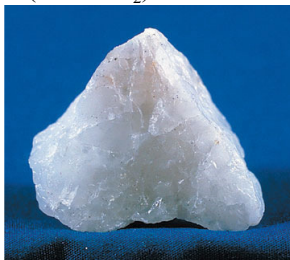


シリコンウェハの製造工程の大まかな流れ:



シリコン材料の利点:

- ・バンドギャップの大きさ(1.12eV)が適切である。
- ・絶縁膜である酸化膜(SiO₂:ガラス)が容易に作れる。
- ・不純物ドーピングでn型やp型半導体が簡単に作れる。
- ・高純度(11N: 99.99999999%)にできる。
- ・無欠陥の大きな単結晶が作れる。
- ・資源(珪石:SiO₂)が無尽蔵にある。

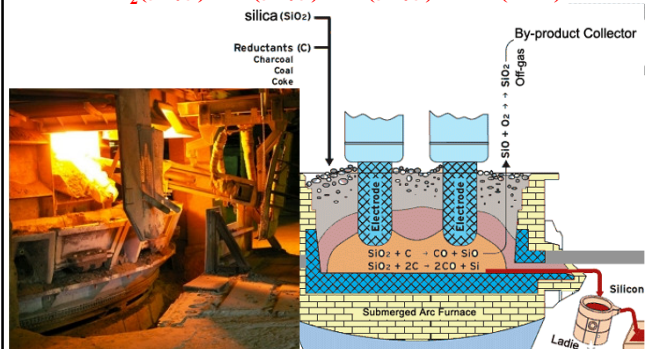
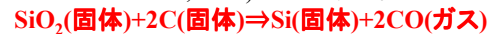


地殻成分比率

成分	%
SiO ₂	55.2
Al ₂ O ₃	15.3
CaO	8.8
FeO	5.8
MgO	5.2
Na ₂ O	2.9
Fe ₂ O ₃	2.8
K ₂ O	1.9
TiO ₂	1.6

こんなにシリカは沢山あるんだ。

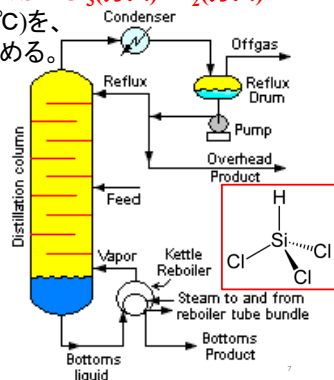
シリコンの精製: 珪石(SiO₂)を炭素源(石炭・コークス・木片)と一緒に還元炉で2000℃以上に加熱して、金属シリコン (Metal Grade-Si: MG-Si, 98%)へ還元する。



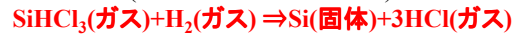
次に、MG-Siを砕いて、300℃で塩酸と混合して酸化し、三塩化シラン(SiHCl_3)をつくる。



この三塩化シラン(沸点31.8℃)を、蒸留して(11Nまで)純度を高める。

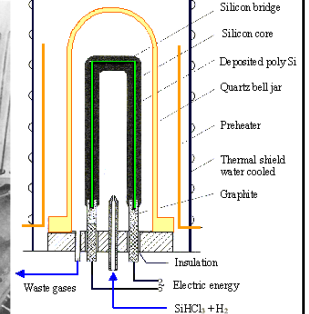
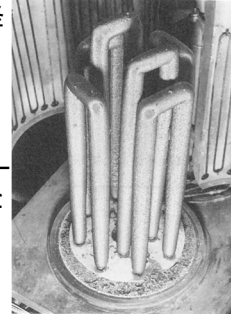


次に、高純度三塩化シランを熱分解しながら水素で還元し、高純度多結晶Si (Electronic Grade: EG-Si)を析出させる。

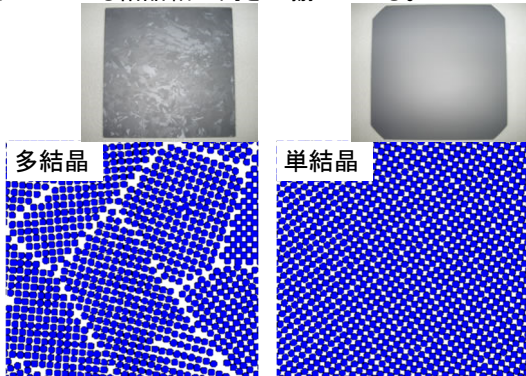


CVD (Chemical Vapor Deposition) 反応炉に1100℃に加熱したSi心棒を立てて、200~300時間

おくと直径150~200mmの多結晶Si棒ができる。これをジューメンズ法という。

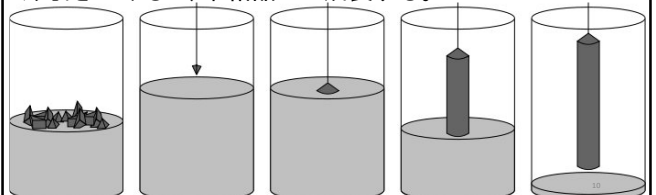


(補足) **多結晶と単結晶**: 多結晶は、結晶軸が様々な方向を向いた微結晶が集まった構造をしている。単結晶は、結晶内のどこでも結晶軸の向きが揃っている。



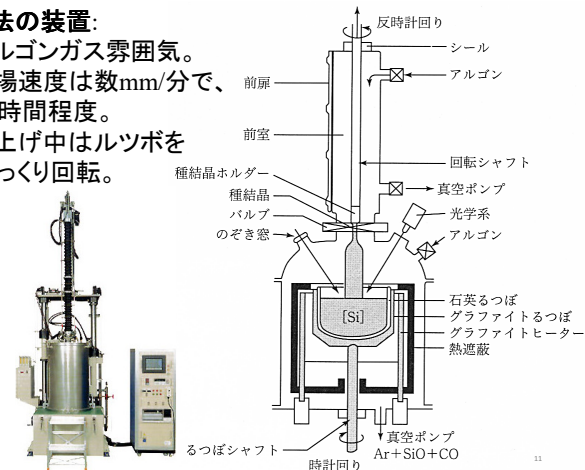
Siの単結晶化: 単結晶Siの作製方法にはCZ法(Czochralski:引き上げ法)とFZ法(Floating Zone:融液浮遊法)の2種類がある。

CZ法: 多結晶Siを石英ルツボ(使い捨て)に入れて加熱し、Si融液にする。この融液に上から種結晶を接触させて、ゆっくり引き上げると、単結晶Siが成長する。



CZ法の装置:

- ・アルゴンガス雰囲気。
- ・引揚速度は数mm/分で、30時間程度。
- ・引上げ中はルツボをゆっくり回転。



CZ法のまとめ:

CZ法 (チョクラスキー法)

単結晶を作るのに広く用いられている方法



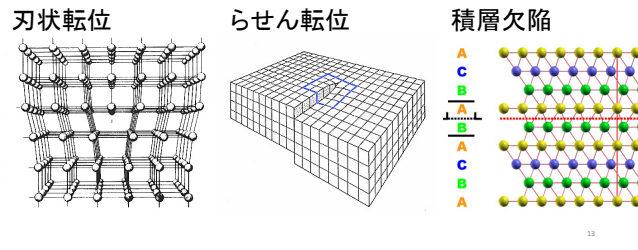
(補足) 格子欠陥の種類

点欠陥: 不純物原子。原子空孔。格子間原子。

線欠陥: 刃状転位。らせん転位。

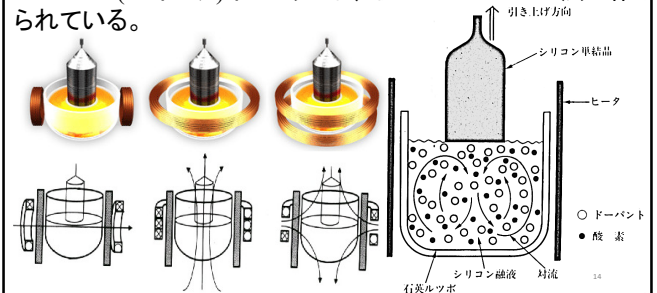
面欠陥: 積層欠陥。

半導体結晶内に格子欠陥があると電気的特性が変わってしまう。ちなみに、不純物ドーパは、点格子欠陥を積極的に利用して半導体結晶の電気的特性を変える一例である。



Magnetic-Field-applied CZ (MCZ)法:

CZ法では、石英ルツボ(SiO₂)から酸素が溶け出して融液を汚染する。成長炉に0.2T以上の磁場をかけることで融液の見かけの動粘性率を増やして対流を抑え、Siインゴット内に取り込まれる酸素不純物の量を1/10程度に減らせる。現在の300mm(12インチ)インゴットは、ほとんど全てMCZ法で作られている。



CZ法での不純物添加:

CZ法では、Si融液中に不純物を直接添加することができる。*n*型半導体の不純物としては平衡偏析係数 k_0 が1に近いリン(P)が、*p*型半導体の不純物としてはホウ素(B)が良く使われる。

表 1 Si 中の不純物の偏析係数

不純物	k_0	伝導形	不純物	k_0	伝導形
B	8×10^{-1}	<i>p</i>	As	3.0×10^{-1}	<i>n</i>
Al	2×10^{-3}	<i>p</i>	Sb	2.3×10^{-2}	<i>n</i>
Ga	8×10^{-3}	<i>p</i>	Te	2.0×10^{-4}	<i>n</i>
In	4×10^{-4}	<i>p</i>	Li	1.0×10^{-2}	<i>n</i>
O	1.25	<i>n</i>	Cu	4.0×10^{-4}	*
C	7×10^{-2}	<i>n</i>	Au	2.5×10^{-5}	*
P	0.35	<i>n</i>			

CZ法での不純物の偏析:

Si単結晶を融液から引上げる時、結晶中と融液中の不純物濃度 C_s , C_l は異なっている。熱平衡状態の固・液界面での、不純物濃度の比を平衡偏析係数 $k_0 = C_s/C_l$ という。多くの不純物では $k_0 < 1$ なので、結晶内の不純物濃度 C_s は融液内の不純物濃度 C_l よりも低くなる。

CZ法で成長させたSiインゴット内の不純物濃度分布を計算してみよう。今、初期重量 M_0 、不純物濃度 C_0 、初期不純物重量 $S_0 = C_0 M_0$ の融液から結晶を成長させるとする。ある時点で結晶重量が M 、融液重量が $(M_0 - M)$ になったとすると、融液内の不純物重量は $S = C_l(M_0 - M)$ になる。このとき、微小変化 dM と dS 間には、 $-dS = C_s dM$ の関係があるので、

$$\frac{dS}{S} = \frac{-C_s dM}{C_l(M_0 - M)} = \frac{-k_0 dM}{M_0 - M}, \quad \int_{S_0}^S \frac{dS'}{S'} = k_0 \int_0^M \frac{-dM'}{M_0 - M'},$$

$$\ln S - \ln S_0 = k_0 \{\ln(M_0 - M) - \ln M_0\},$$

$$\ln \frac{S}{S_0} = \ln \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)^{k_0}, \quad S = S_0 \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)^{k_0}$$

$$= C_0 M_0 \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)^{k_0},$$

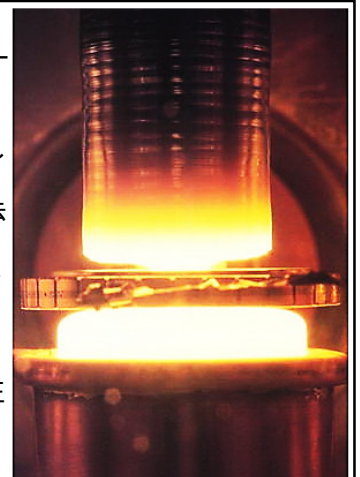
となる。また、結晶中の不純物濃度 C_s は $S = C_l(M_0 - M)$ より、

$$C_s = C_l k_0 = \frac{S k_0}{M_0 - M}$$

$$= k_0 C_0 \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right)^{k_0 - 1} \quad (5.1)$$

となる。従って、 $k_0 = 1$ ならインゴット内の不純物濃度は $C_s = C_0$ で一定だが $k_0 < 1$ なら尾部で $k_0 > 1$ なら頭部で不純物濃度が高くなる。

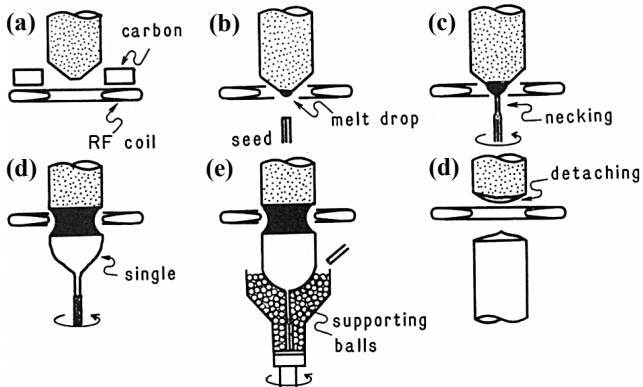
FZ法: 種単結晶の上に垂直に立てた多結晶Si棒の一部を高周波で局所的に加熱して溶かし、この熔融層を種単結晶から上部に少しずつ移動させることで結晶全体を単結晶化する。FZ法では、石英ルツボを使用しないので高純度・高抵抗率のSi単結晶が得られるが、インゴットの大口径化は困難である。FZ法で作られたSi単結晶は、主に高耐電圧のディスクリットデバイス(個別素子)に使用される。



FZ法のプロセス: ・アルゴンガス雰囲気

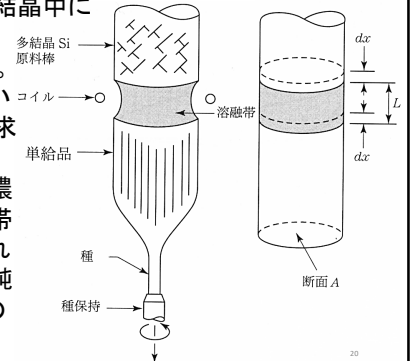
・移動速度は数mm/分。

・融液は表面張力と電磁的支持力で保持される。



FZ法での不純物添加: FZ法での不純物添加には、既に不純物を含んだ多結晶Si棒を使う方法(世代法)と、成長炉内のアルゴンガスにジボラン(B_2H_6)やホスヒン(PH_3)ガスを混合し、ホウ素やリンを結晶中に取り込ませる方法(ガスドープ法)がある。

世代法の場合について不純物濃度分布を求めてみよう。右図の様に、棒の初期不純物濃度 C_0 は均一で、溶融帯の幅と断面をそれぞれ L と A 、溶融帯中の不純物重量を S 、シリコンの密度を ρ_d とする。



溶融帯が dx だけ上に移動した時に進行側で溶け出す不純物重量は $C_0\rho_d A dx$ である。一方、溶融帯内の不純物密度は $C_l=S/(\rho_d AL)$ なので、反対側で単結晶に取り込まれる不純物重量は $C_s\rho_d A dx = k_o C_l \rho_d A dx = k_o S dx / L$ となる。従って、溶融帯中の不純物重量 S の変化分 dS は、

$$dS = C_0 \rho_d A dx - k_o S dx / L = (C_0 \rho_d A - k_o S / L) dx,$$

となる。これを、積分すると、($S_0 \equiv C_0 \rho_d AL$: S の初期値)

$$\int_{S_0}^S \frac{dS'}{C_0 \rho_d A - k_o S' / L} = \int_0^x dx', \quad L \int_{S_0}^S \frac{dS'}{S_0 - k_o S'} = \int_0^x dx',$$

$$\frac{-L}{k_o} \{\ln(S_0 - k_o S) - \ln(S_0 - k_o S_0)\} = x,$$

$$\ln \left(\frac{S_0 - k_o S}{S_0 - k_o S_0} \right) = \frac{-k_o x}{L}, \quad S_0 - k_o S = S_0 (1 - k_o) e^{\frac{-k_o x}{L}}$$

となる。これを、溶融ゾーンの不純物重量 S について解くと、

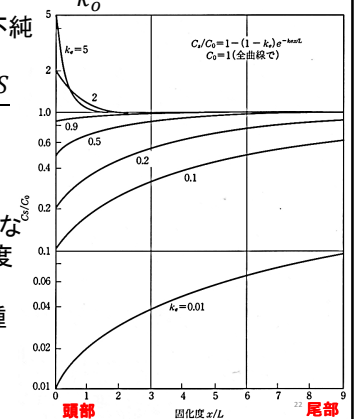
$$k_o S = S_0 - S_0 (1 - k_o) e^{\frac{-k_o x}{L}}, \quad S = \frac{S_0}{k_o} \left\{ 1 - (1 - k_o) e^{\frac{-k_o x}{L}} \right\},$$

となる。従って、結晶中の不純物密度 C_s は、

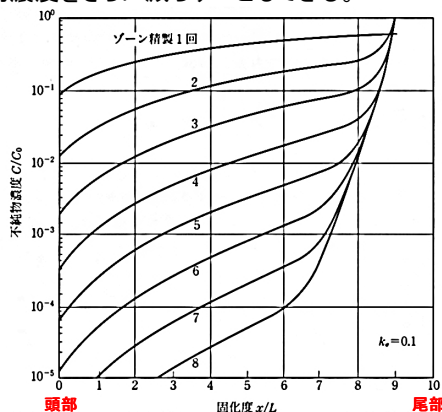
$$C_s = k_o C_l = \frac{k_o S}{\rho_d AL} = \frac{k_o C_0 S}{S_0}$$

$$= C_0 \left\{ 1 - (1 - k_o) e^{\frac{-k_o x}{L}} \right\}, \quad (5.3)$$

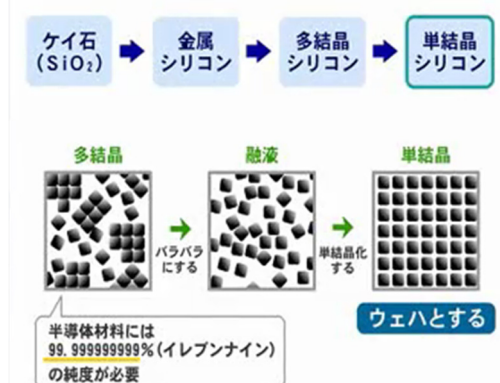
となり、CZ法と同様に $k_o=1$ ならインゴット内の不純物濃度は C_0 で変化しないが、 $k_o < 1$ なら尾部で $k_o > 1$ なら頭部(種結晶側)で不純物濃度が高くなる。



FZ法を複数回繰り返して適用することによってインゴット内の不純物濃度をさらに減らすこともできる。



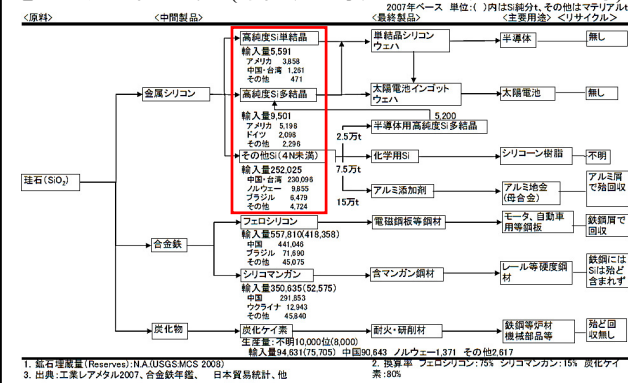
シリコンの精製のまとめ:



加工工程	作業内容	重要項目
------	------	------

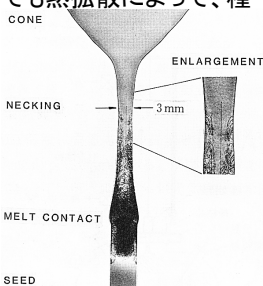
[illegible]

金属シリコンの生産には大量の電気を使うので、生産国は電力の安い国である(中国、台湾、ブラジル、ノルウェー等)。



融液作製→種結晶の融液への接触→種しぼり(ネッキング)
による結晶無転位化→インゴット径制御→直胴部形成→ボ
トム部分の形成→融液からの切り離し→冷却。

- ・種しぼりでは3~5mm程度まで細くしたネック部分を作る。たとえ種結晶に転位(後述)があっても熱拡散によって、種しぼり部分は無転位となる。
 - ・種しぼり後は、温度を下げ融液を過冷却状態にする。望みのインゴット径となるように、融液の温度、引上げ速度、回転数を自動制御で調整する。
 - ・インゴット径は、引上げ速度または融液温度を上げると減少し、下げると増加する。
-



(参考)インゴット内の不純物濃度分布を一定にしたい場合には、多結晶Si棒には不純物を入れずに($C_0=0$)、溶融帯内だけに不純物を $S_0=C_1A\rho_dL$ ($\neq C_0A\rho_dL$)だけ最初に入れておく方法を使う。この方法では、先ほどの式で $C_0=0$ より、 C_1 は、

$$\begin{aligned} C_0 \rho_d AL - k_o S &= (C_0 \rho_d AL - k_o S_0) e^{-k_o x/L}, \quad (5.2) \\ k_o S &= k_o S_0 e^{-k_o x/L}, \quad S = S_0 e^{-k_o x/L}, \end{aligned}$$

となり、(5.3)式を使うと、

$$C_s = \frac{k_o S}{\rho_d AL} = \frac{k_o S_0}{\rho_d AL} e^{-k_o x/L} = k_o C_1 e^{-k_o x/L}, \quad (5.4)$$

が得られる。従って、通常のFZ法の(5.3)式よりも不純物濃度がより一定になる。さらに、FZ法の単結晶化中に不純物ガス濃度を変えるガスドープ法を併用すると、インゴット結晶内に取り込まれる不純物濃度を調整できるので、インゴット内の不純物濃度分布をさらに補正することもできる。