ゲルマニウムの精製と単結晶生成

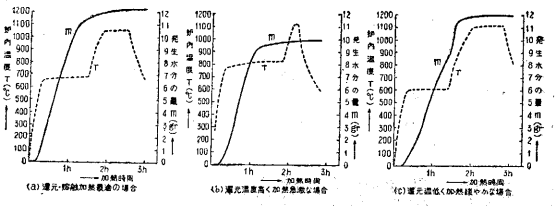
安 達 芳 夫・後 川 昭 雄

1. はしがき われわれの所でも一昨年 12 月から熔融拡散法による接合型ゲルマニウムトランジスタを中心とするゲルマニウム（以下略して Ge と書く）半導体電子機器の製法研究を開始，現在に至っているが，こゝでは範囲を原料（GeO_2）から Ge 単結晶の生成までにひとまず限定して，今までに行ってきた若干の実験結果を中心として紹介してみよう．

2. GeO_2 の水素による還元および熔融 Ge 半導体を原材料より製錬する方法はいろいろある[1]が，原料として高純度の GeO_2（白い粉末）を用い，水素還元により Ge 粉（緑黒色の粉末）となし，そのまゝ熔融して Ge 粒（銀色）とする最も普通の方法を採用している．装置は抵抗加熱管状炉*1で，反応管には内径 25mm，加熱部長さ 30cm の不透明石英管を用い，高純度グラファイト製ボート〔内径（10～12）mm×15mm×175mm：容積 29cm³，断面は梯形〕に GeO_2 粉約 30gr を入れ，濃硫酸，シリカゲルで水分を，硫酸第一クロムで酸素を除去した水素を毎分約 1l の割合で通して還元を行っている．この工程で大切な量は，還元温度・還元加熱時間・熔融温度・熔融加熱時間と得られる Ge の性質および収量との関係であるが，実験結果によれば，

（i） 還元温度は 650～690°C*2 が最も適当であった．還元温度が低すぎる（例：600°C）と還元加熱所要時間が加速度的に長くなり，高すぎると例えば 700°C 附近では茶黄色の粉が，750°C 以上にとると緑黒色の粉が飛散して装置内の冷たい個所に附着する．前者は GeO_2 から GeO を経て生じた $Ge(OH)_2$ で Ge 収量には大して悪影響を及ぼさないようであるが，後者は Ge 粉でこれが飛散するほど反応を急激に行わせると収量は急激に低下する．

（ii） 還元加熱時間は上記諸条件の下では約 1 時間が適当であった．これは反応管出口に水分のトラップを入れ，その重量（従って発生水分重量）の時間的変化を測定して定めた．この発生水分重量対時間曲線は炉内反応に対して推定 10～15 分の時間的遅れはあるが，曲線飽和の模様・理論値との比較*3によりこの方法で還元反応終了時を予期したよりも適確につかむことができた．



第 1 図　加熱温度・発生水分量対加熱時間曲線

第 1 図に二，三の例を掲げておく．

（iii） 熔融温度は 1050～1100°C，熔融加熱時間は40分～1 時間が適当であった*4．

（iv） Ge 収量は上述の条件下では理論値の 98～99.5 %が普通．還元温度が高すぎると 80% 以下になる．

さて Ge 粒の全容積は約 3.9cm³ になるので，これを集めて帯精製工程に適当な長いインゴットを作ると，固有抵抗が普通 0.1～数Ω cm のものが得られる．第 3 図(1)に固有抵抗分布の 1 例を示す．この例ではインゴットを炉内で徐冷したため両端から凝固を始め中央部の固有抵抗が最低となっているが，帯精製工程の準備と考えれば一端から偏析することがのぞましい．

3. Ge の帯精製 上で得られた Ge は固有抵抗がまだ低い（不純物含有量が多い）のでトランジスタその他の半導体機器の Ge 材料としてはまだ不適当である．そこで次の段階としては精製して高純度にする必要があるが，その方法には偏析を繰返す方法と帯精製法[2]とがある．われわれの所でも帯精製法によっているが，帯精製法は元来帯熔融法の一応用であり，帯熔融法は不純物を均一分布にする（帯均質化法）帯精製とは全く正反対の目的のためにも使用される面ももっていることからも分る通り，1 回ごとの効率（不純物を一端に集める能力）の点では帯精製法は偏析法よりやゝ落ちる．ただ偏析法を繰返し行う方法では不純物の溜った端部を毎回切取る手間と必要以上の材料損失を要し，かつ操作中不純物が混入する危険性があるのに対し，帯精製法によればインゴットに何ら手を加えずに何度も繰返し精製作業を行えるという大きな特徴がある．

従ってこの特徴を生かした最も有効な（経済性をも加味して）帯精製法は如何という問題になるが，これを知るためには理論的にも考察しておかなければならない問題が多々ある．例えば熔融帯巾 l，帯熔融回数 n を変数とし，他の条件（インゴットの寸法——長さ d は有限とする——，不純物の種類——従ってその偏析定数の性

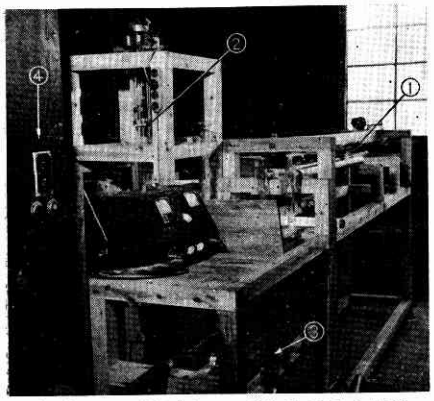
＊1　以下用いている装置の内には，転用したものも多々あるので，容量・性能等が最適でない点も多いことを断っておきたい．

＊2　以下温度とは，反応石英管と加熱炉の中間部温度を熱電対で測定した値で，従って加熱時には管内真温度はこゝに示す値より若干低い．

＊3　理論的には GeO_2 30gr より Ge 20.82gr，H_2O 10.32gr を生ずる．この間還元反応に必要な H_2 の量は 12.86l（1 気圧）である．

＊4　例えば 1000°C では加熱時間 1 時間でも熔融は不完全であった．

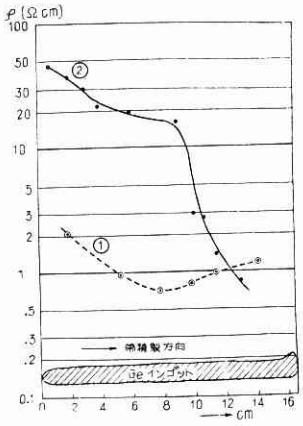
質——と最初の分布，熔融加熱入力，熔融帯移動速度）を一定条件にしても，l 一定で $n\to\infty$ の時の最終不純物分布曲線は？，n の増加とともにどんな具合にこの最終分布曲線に近づくか？，では最もよく出合う材料ではどんな l, n の組合せを選定すればよいか？，また熔融帯の移動とともに l が変化するときの影響は？，各熔融回ごとに l を一定割合で変化（たゞし各回毎に l 一定）するときは？等々．



第 2 図　帯精製および単結晶引上装置

① 右　帯精製装置
② 中央上　単結晶引上装置の上部
③ 中央下　真空拡散ポンプ
④ 左　高周波加熱電源

しかしまだこれと云って発表できる実験結果はでていないので，こゝでは上の理論考察にはふれないで帯精製装置の現況（第2図右方）と実験結果の1例（第3図）を掲げるに止めておく．装置は高周波加熱真空炉で高周波加熱電源の発振周波数は 5～6Mc，最大出力 8kW．真空系は廻転ポンプ(200l/min)，3段油拡散ポンプ（20 l/sec）各1台，到達真空度は 8×10^{-6}mmHg．精製用管は径 35mm，長さ 150cm の透明石英管で，ボートは熔融石英製（断面半円形で 20mm$\phi\times$50cm）または高純度グラファイト製（還元用と同じ寸法*5）．熔融帯は石英管外部に備えたコイルにより移動させている．



第 3 図　ゲルマニウム固有抵抗の分布曲線

① 帯精製前（測定時室温24°C）
② 帯精製17回後（測定時室温27.5°C）

次に帯精製の結果得られた Ge の良さ，すなわち含有不純物の種類と含有率およびその分布を知るのには大質量数用の質量分光器とか放射性化分析が利用できない現状なので，もっぱら分光分析と固有抵抗および Hall 定数測定により目安を知る程度に止っている．第4図に分光スペクトル写真例を示す．含有不純物は極微量なので図ではっきり見える線はC線，CN 帯は除外してほとんど全部 Ge 線である．Ge 線の波長は不純物線の波長を読むのに役立つから第1表に示しておく（この例

第1表　認めたGeスペクトル線（範囲2180～6050Å）

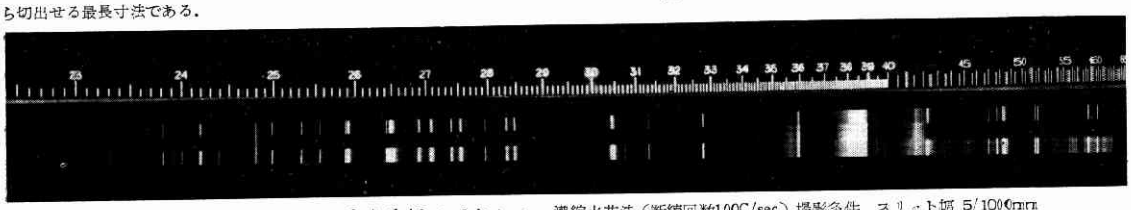
2198.7	2359.2	2417.4	2589.2	2691.3	2829.0	3124.8	4814.8
2256.0	2379.1	2436.4	2592.5	2709.6	2831.8	3269.5	5131.7
2314.2	2389.5	2498.0	2644.2	2740.4	2845.5	4226.6	5178.6
2327.9	2394.1	2533.2	2651.2	2754.6	3039.0	4685.8	5893.5
2338.7	2397.9	2556.3	2651.6	2793.9	3067.1	4741.9	6021.1

で認めた不純物は Si, Fe）．また，Hall 定数を測定すれば不純物の型と密度が分るが，帯精製直後に得られる試料は多結晶で測定の際 Hall 電圧の脈動甚だしく，得られる結果の信頼度は低い（得られた例：30Ωcm の試料でn型，不純物含有率は10^{-8}～3×10^{-9}）．固有抵抗測定結果例は第3図に示す．抵抗の高いほど純度が高い．（ただし異常現象の起らぬ限り室温時では 60Ωcm 以上にはならない）

4. Ge 単結晶生成　単結晶を作る目的は，一般には結晶格子の点欠陥・線欠陥・面欠陥を少なく，不純物分布を均一（または希望する分布状態）にして，構造に敏感な性質を希望値で均一化することにあるが，トランジスタのベース域材料として Ge 単結晶を作るのは，主としてベース域内での電導粒子（正孔または電子）の散乱捕獲を少なくしてその寿命時間を大きくし，あわせて他の電気的性質（例：内部電位分布，電導粒子易動度）を均一にすることを目的としている．

大きい単結晶を作る方法はいろいろある[3]が，引上法（Czochralski 法）[4]によっている．使用している装置は高周波加熱真空炉（第3図左後方）で，高周波電源・真空系は帯精製装置と共用している．単結晶生成用容器には内部が観察できるよう一端を封じた透明石英管（内径45mm 高さ 60cm）を用い，るつぼ兼加熱体には内側を径 35mm，深さ 20mm の円筒形にくりぬいた外径 39 mm，高さ 10cm の高純度グラファイトを用い，これをるつぼ台の上におき石英管外部にあるコイルに高周波電

＊5　帯精製用としては短かすぎるが，これは現在の国産最高純度品から切出せる最長寸法である．



第 4 図　ゲルマニウムの分光分析スペクトル　濃縮火花法（断続回数100C/sec）撮影条件　スリット幅 5/1000mm　露出時間2分　乾板カットフィルム SS　現像FD31，11°C，18分

流を通じて加熱している．

引上装置は Ge 単結晶種子取付部を具備した引上棒をウィルソンシールを通じて外部に出し，連動装置を介して同期電動機で駆動し毎分 1mm の一定速度の上下運動と毎分 1 回転の一定回転運動を行わせている．

さて上記条件の下で単結晶を生成する場合，最も大切な点は種子と熔融 Ge との接触時およびこれに続く数分間の入力制御をうまくやる点にある．まず加熱入力の上下限は次の条件からすぐ定まる．入力が若干低すぎると種子が熔融 Ge に接触した瞬間，液相表面には接触点から針状または角状にかなり早い速度で結晶が成長する（多結晶になる）．一方入力が若干多すぎると種子の先端が熔融しすぎて表面張力とこれが吸上げている液相部の重力との釣合が破れて熔断してしまう．ところがこの入力の上下限の巾は狭く，かつその範囲内でも入力のごく僅かの変化が引上時の結晶の拡がり方ひいては引上単結晶の直径に大きく影響する．経験によれば，表面のどこか一か所が凝固する寸前にある状態が最良の入力状態と考えられる．この状態は液相の粘度，表面の光沢などにてもある程度判断がつくが，もっとよい方法は種子接触前に入力を Ge 熔融点附近で数回加減して熔融 Ge 表面に共存する液相・固相の割合と入力との関係とか，表面凝固速度と入力変化量との関係を記録しておき，これから入力の最良状態を決定しておく方法である．（なお，最良状態にあったかどうかは引上ってくる単結晶の最初の拡がり方で見当がつく．）

さて一定速度で下降させた種子が熔融 Ge と接触した直後は数秒間種子の下降運動を続けた後上昇運動に切換えるのがよい．この間に種子の先端部が熔け新しく凝固してくる Ge と充分なじむことが必要で，そうでないと生成してくる Ge と種子との結合力が弱いのみならず種子と異なる結晶軸をもった結晶，一般には多結晶が生成してくる．

希望軸方向の結晶が順調に引上り始まると（側面が何回対称になっているかで見当がつく）その後は入力をできるだけ一定に保つことがのぞましい．

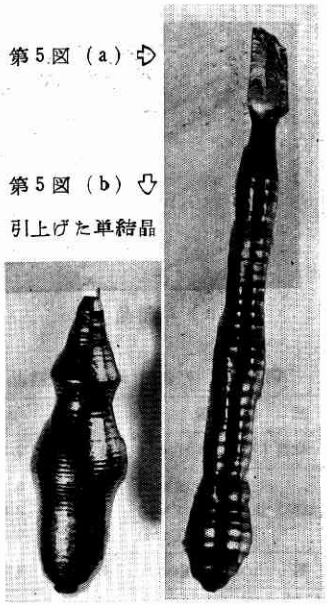
以上を総括的に考えると，Ge の融解熱が大きい*6，表面張力が小さくない*7，凝固時体積膨脹をすることなどが，Ge 単結晶を引上法にて生成することの困難さを軽減するのに大きくあずかって力があるように思われる．

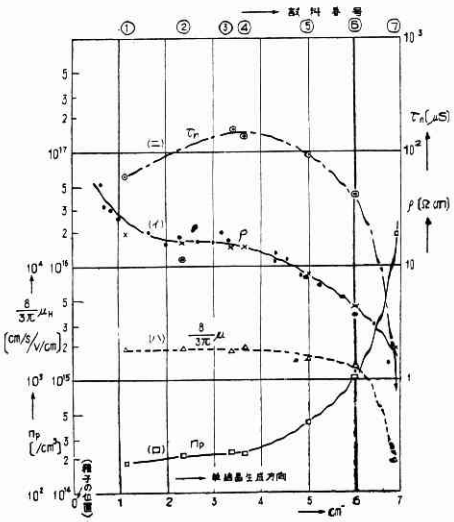
引上げた単結晶の例を第 5 図に示す．同図（b）の単結晶は，帯精製により 10 Ω cm 以上になったインゴット頭部を熔融，(100) 軸方向に引上げ生成したもので，全長 70mm，最大直径 20mm，重量 67.5gr で側面には 4 回対称の模様がある．この単結晶の縦方向固有抵抗分布（四針法[5]による）を第 6 図（イ）に黒点で示す．また数ケ所から約5mm×2mm×0.55 mmの試料を作り*8，半導体の種類と電導粒子密度 n〔/cm³〕（すなわち不純物の種類と密度）を知るために Hall電圧 V_H〔mV〕，単結晶の良さを知るために少電導粒子寿命時間 τ〔μs〕を測定*9し，Hall 易動度*10 μ_H〔cm/s / V/cm〕を知るために測定した固有抵抗 ρ〔Ω cm〕とともに第 2 表および第6図に示す．表と図から分る通り

第 5 図（a）⇨

第 5 図（b）⇨

引上げた単結晶





第 6 図　ゲルマニウム単結晶の固有抵抗（ρ），電導粒子密度（n_p），$\frac{8}{3\pi}$ ホール易動度 $\left(\frac{8}{3\pi}\mu_H\right)$，少電導粒子寿命時間（$\tau_n$），の分布曲線

この単結晶は p 型*11 で，その中央部では ρ，n，μ_H はそれぞれほぼ一定，その値は

$$\rho \fallingdotseq 16\,[\Omega\,\mathrm{cm}],\quad n \fallingdotseq 2.2\times 10^{14}\,[/\mathrm{cm}^3],$$

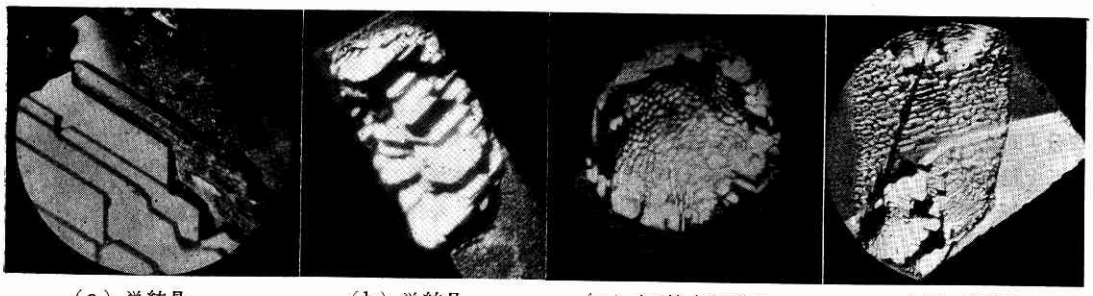
＊6　8,300 cal/mol　　＊7　600 dynes/cm

＊8　試料は H_2O_2 エッチ液にてエッチングしてある．

＊9　寿命時間の測定は Morton-Haynes 法[6] による．試料は H_2O_2 エッチ．

＊10　電子または正孔が縮退していない半導体で電導粒子の散乱が主として結晶格子の熱運動で支配されている場合（本試料は室温時にはこの場合に属す）には μ_H の $\frac{8}{3\pi}$ 倍がいわゆる易動度 μ に等しくなるので，以下 $\frac{8}{3\pi}\mu_H$ を用いる．

＊11　含有不純物は原材料の分光分析結果および途中入りうる不純物より推察すれば Fe，Cu，Ni のいずれかが主であると考えられる．



（a）単結晶　（b）単結晶　（c）pn 接合部附近　（d）多結晶

第　7　図

第2表　ゲルマニウム単結晶の測定結果（室温 28～30°C）（第6図参照）

試料番号		1	2	3	4	5	6	7
位置（種子より）〔cm〕		1.12	2.35	3.35	3.65	5.00	6.00	6.85
試料寸法	長さ l〔mm〕	5.05	5.11	5.11	5.03	4.62	5.09	5.08
	巾 a〔mm〕	2.06	2.06	2.07	2.06	2.08	2.04	2.06
	厚さ b〔mm〕	0.55	0.62	0.56	0.53	0.58	0.55	0.58
電流 I〔mA〕		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
固有抵抗 ρ〔Ωcm〕		18.7	15.8	14.4	13.8	8.55	4.58	1.80
Hall 電圧 V_H〔mV〕*1		53.197	40.720	38.980	44.541	20.317	9.440	0.501
Hall 定数 R_H〔m³/C〕		3.91×10^{-2}	3.36×10^{-2}	2.91×10^{-2}	3.15×10^{-2}	1.57×10^{-2}	6.94×10^{-3}	3.87×10^{-4}
型		p	p	p	p	p	p	p
電導粒子密度 n_p〔/cm³〕		1.87×10^{14}	2.20×10^{14}	2.52×10^{14}	2.34×10^{14}	4.72×10^{14}	1.06×10^{15}	1.94×10^{16}
$\frac{8}{3\pi}\mu_H$ 〔$^{cm/s}/_{V/cm}$〕		1760	1800	1720	1930	1550	1230	182
少電導粒子寿命時間 τ_n〔μs〕*2		60 (92～26.5)	11 (20～5.5)	155 (200～82)	130 (300～130)	87	40 (68～11.5)	1以下

＊1　Hall 電圧 V_H は，すべて磁束密度 B が $0.25Wb/m^2$ のときの値．

＊2　寿命時間測定時の試料寸法は本表にある試料寸法とは異なる．寿命時間の計算（測定曲線よりの）は一次元近似によった．

$$\frac{8}{3\pi}\mu_H \fallingdotseq 1800\left[{}^{cm/s}/_{V/cm}\right]$$

であり，また τ*12 は 50～200〔μs〕であった．また結晶尾部では ρ の低下，n の急増とともに $\frac{8}{3\pi}\mu_H$ は低下，τ は急激に減少している．n と ρ，n と μ との関係は従来発表されている値[7]より n の大きい所で ρ が大きく $\frac{8}{3\pi}\mu_H$ が小さい．ρ，n の測定値の確度，精度はいまの場合ともに高いので主として試料の性質によるものと思われるが，その原因を確めるためにはもう少し実験（例：極低温実験）が必要なので，これは将来の問題としておこう．

なお各種実験中には結晶片の面指数を簡単な方法で知りたい場合が多いが，われわれの所では次の方法を用いている．すなわち熔融拡散法によりトランジスタの接合部を作るときと同じ要領で In を Ge 表面にできるだけ広く均一に熔融させた後，濃硫酸および稀硫酸で In を溶かして除去すると（所要時間は数時間）きれいな結晶面がでてくる．第7図（a）（b）はその例であるが，この方法ででてくる結晶面はすべて（111）面であるから，この面に対する結晶片表面の傾きから面指数を知ることができる．（この方法は接合部附近の研究にも役立つ．）特に（111）面，（100）面ではそれぞれ正三角形面，ピラミッド形群の模様が浮彫にされてくる．接合部，多結晶の場合には第7図（c）（d）のようになるが，後者では結晶粒界とともに双晶も見えている．

また上記の（111）面のみが観察される事実から Ge—In 合金の再結晶には（111）軸が重要な役割をしていることが想像されるが，この事柄は Ge を急冷したときに生ずる尖出部が（111）軸に沿って生成することや，引上法による単結晶は（111）軸方向に引上げるのが最も生成し易い事実などと関連があるようで興味深い．

5.　結言　以上，私達の所で行っているトランジスタに関する一連の研究のうち，単結晶を生成する過程までの装置の概況といままでに発表されている文献[8]とできるだけ重触しないような実験結果考察結果を列記したが，何かの参考になれば幸いである．なお，単結晶以後の問題については一切ふれなかったが，またの機会としたい．

最後に本研究は星合・高木両教授指導の下に今岡助教授・尾上助手・中田研究員と協同して行っている研究の一部であること，実験には市川勝男・牛島襄両君の協力を得ていることを附記し，紙上をかりて各位に深く感謝の意を表したい．（1955. 8. 29）

＊12　Morton-Haynes 法により測定した τ の値は表面の性質の影響を多分にうける上にこの方法自体の測定精度が高くないので，測定値がばらつくのはある程度止むを得ない．

文　献

（1）PB—111119（Feb., 1953）

（2）W. G. Pfann: J. of Metals, **4**—7, pp. 747—753（July, 1952）
〃　**4**—8, pp. 861—865（Aug., 1952）
なお J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter: J. of Chem. Phys., **21**—11, pp. 1987—1991（Nov., 1953）
J. A. Burton, E. D. Kolb, W. P. Slichter and J. D. Struthers: J. of Chem. Phys., **21**—11, pp. 1991—1996（Nov., 1953）も参考になる

（3）A. U. Seybolt and J. E. Burke: Procedures in Experimental Metallurgy（1953）pp. 312—329.

（4）J. Czochralski: Z. Physik. Chem., **92**, S. 219（1918）
L. Roth and W. E. Taylor: Proc. I. R. E., **40**—11, pp. 1338—1341（Nov., 1952）
K. Lehovec, J. Soled, R. Koch, A. MacDonald and C. Stearns: R. S. I., **24**—8, pp. 652—655（Aug., 1953）
岩瀬新午：応物 **23**—4, pp. 156—159（昭29—4）

（5）A. L. MacDonald, J. Soled and C. Stearns: R. S. I., **24**—9, pp. 884—885（Sept., 1953）
L. B. Valdes: Proc. I. R. E., **42**—2, pp. 420—427（Feb., 1954）
A. Uhlir, Jr.: B. S. T. J, **34**—1, pp. 105—128（Jan., 1955）

（6）L. B. Valdes: Proc. I. R. E. **40**—11, pp. 1420—1423（Nov., 1952）

（7）M. B. Prince: Phys. Rev., **92**—3, pp. 681—687（Nov. —1, 1953）

（8）J. D. Fahnestock: Electronics, **26**—10, pp. 130—134（Oct., 1953）
F. H. Bower: Electronics, **27**—12, pp. 130—134（Dec., 1954）
岩間和夫：電子工業，**3**—7, pp. 29—33（昭29—10）
A. Coblenz and H. L. Owens: Transistors: Theory and Applications（1955）pp. 202—237.