

材料デザイン学 第 9 回

光学的特性 / 半導体とバンド構造

岸田 逸平

Last-modified: 2016/10/12 22:25:18.

目次

1	半導体素子	2
1.1	高精細回路の大量生産	2
1.2	電気伝導性の付与	2
1.3	ダイオード	5
1.4	トランジスタ	6
1.4.1	トランジスタ開発の歴史	8
2	材料設計	9
2.1	Si の優位性	9
2.2	新しい半導体開発の視点	10
3	電子物性	10
4	まとめ	11
4.1	前回コメント	11
4.2	前回小レポート解説	12
4.3	今回課題	14

これまで、電気的特性について、良導体、絶縁体について取り扱った。良導体は電気をよく流し、絶縁体はよく遮蔽するということが主に期待される機能である。今回は半導体の電気的特性について話を進める。さて、「中くらいに電気を流す」という半導体のどこが便利

なのだろうか？

1 半導体素子

電気を流す能力で言えば良導体に敵わないし、遮蔽する能力で言えば絶縁体に敵わない。半導体のすごいところは、流すか流さないか、制御できるということである。良導体、絶縁体で述べたように、電気伝導性というのは非常に幅の広い材料特性であり、ある程度の値の範囲に入っていれば良導体・絶縁体として使うことが出来る。

1.1 高精細回路の大量生産

半導体はちょっとの工夫で、良導体的にも絶縁体的にもなる。電気伝導性の付与の方法をものすごく大雑把に言えば、平面に切り出したシリコン（シリコンウェハー）の表面に光を当てて化学処理をするということである。光を当てる時にウェハーの上にマスクをかけておけば、光の当たらなかった部分は電気伝導性を持たないままになる。^{*1} このマスクはおおざっぱには銀塩写真のフィルムのようなものと思えばよい。このフィルムを精細に作っておけば、金属配線では得られないような高精細な回路を極めて安価に大量生産することができる。

現在の最先端の CPU では、この配線の精度が 14 nm となっている。^{*2} Si 原子半径が 0.1 nm 程度なので、ざっと原子 100 ~ 200 個分の横幅しかない細線と考えれば良い。このような配線を金属で作ることはほぼ不可能である。また金属配線だと配線の数だけ素子と結線せねばならず、これまた不可能性に拍車をかける。

小さな回路を作るとどんな良いことがあるか？機能を持った素子を単位面積に沢山搭載できる。電気が伝わる距離が短くなり、高速に動作する。消費電力や発熱の低減にも繋がる。諸君らのパソコンやスマホが複雑な動作も機敏に動作して、そこそこの低消費電力で済み、さらに数万円程度の価格で購入できるのは半導体のおかげである。

1.2 電気伝導性の付与

純粋な Si はあまり電気を流さない。ここに電気伝導性を付与する時、原子には何が起きているのだろうか。

^{*1} フォトリソグラフィと呼ばれる技術。勿論、実際にはもっと複雑。

^{*2} この細かさのことをプロセスルールと呼ぶ。Intel 第 5 世代インテル Core プロセッサ (2015 年 1 月)。

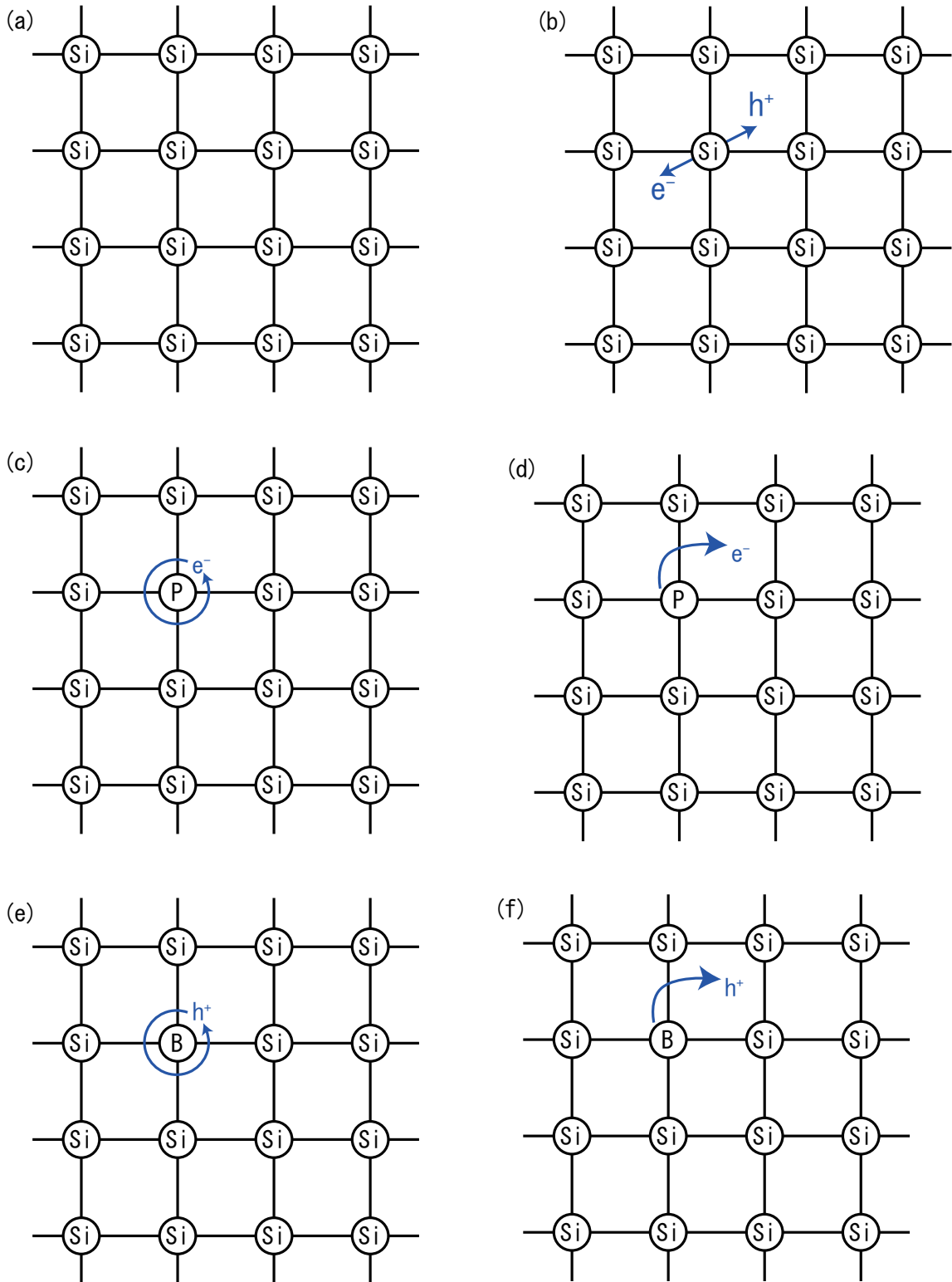
真性半導体 元素の周期表を Table 1 に示す。Si は IV 族の元素であり、4 個の価電子を持って周囲の原子と結合している (Fig. 1 (a))。この状態では自由に動ける電子がないので、電荷の移動を担う _____ が存在せず、電気伝導性がほとんどない。このような不純物の存在しない半導体を _____ と呼ぶ。特に、完全結晶で絶対零度という条件においては電気伝導性がゼロとなる。

有限の温度においては、自由電子、正孔の対が熱的に励起して生じる。(Fig. 1 (b)) よって、半導体の電気伝導度は温度上昇と共に _____ する。これは金属の電気伝導度が温度上昇と共に _____ するのと対照的である。室温程度の温度であってもある程度は電気伝導性を示すため、「半導体」となる。

表 1 (table20131205b)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	---	8	----	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0	
1	H																He	
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Act.															
			Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Act.	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

n 型半導体 純粋な Si 結晶に V 族の P を微量添加してみよう (Fig. 1 (c))。P は 5 個の価電子を持っているが、周囲の Si と整合的に結合できるのは電子 4 個 なので、1 個電子が余ってしまう。これが P 原子から離れて結晶全体で保持される _____ となる (Fig. 1 (d))。この自由電子がキャリアとなる事で、電気伝導性が生じる。このよう



☒ 1 (fig20151203a)

に作られた半導体は自由電子による電気伝導性を持つことから、n 型半導体と呼ばれる。この n は _____ の意味であり、電気のキャリアが負に帯電した粒子である自由電子であることに拠る。

P のように 周囲に対して電子を提供する元素を _____ と呼ぶ。^{*3} 大まかに言えば、添加元素の量を増やすほど自由電子が増えて電子伝導性が上がる。これが半導体の電気伝導度が 構造敏感である主な理由だ。^{*4}

p 型半導体 純粋な Si 結晶に III 族の B を微量添加してみよう (Fig. 1 (e))。B は 3 個の価電子を持っているが、周囲の Si と整合的に結合できるのは電子 4 個 なので、1 個電子が不足してしまう。この不足分は結晶内のどれかの Si から取ってくることになり、1 個の B 原子に対して結晶全体で電子が 1 個不足する。これが電子で満たされた空間では 1 つの粒子のように振舞い、_____ となる。(Fig. 1 (f))。このように作られた半導体は正孔による電気伝導性を持つことから、p 型半導体と呼ばれる。この p は _____ の意味であり、電気のキャリアが正に帯電した粒子である正孔であることに拠る。

B のように電子を受け入れて正孔を提供する元素を _____ と呼ぶ。大まかに言えば、添加元素の量を増やすほど正孔が増えて電子伝導性が上がる。

1.3 ダイオード

§1.1 では単純な電気伝導性のみに注目したが、もっと複雑な機能を持つ素子を作ることができる。このような機能を実現する素子を幾つか見てみよう。

半導体を上手に組み合わせることで、一方向にしか電子を通さないような素子を作ることができる。この代表例がダイオードであり、この作用を _____ 作用と呼ぶ。(Fig. 2)

電気伝導性の観点から見ると、一方向には良導体のように電気を通し、逆方向には絶縁体のように電気を通さない素材のように見える。これは電流の方向によって伝導性を制御しているようなものだ。

^{*3} 医学において臓器提供者のことを示すのと同じ英単語。

^{*4} 正確にはドナー準位くらいまで理解しておかないと恥をかくので注意。大まかに言えば、不純物元素を入れたところが点欠陥となることで新しいエネルギー準位 (ドナー準位) が出来、そこに電子が入る。

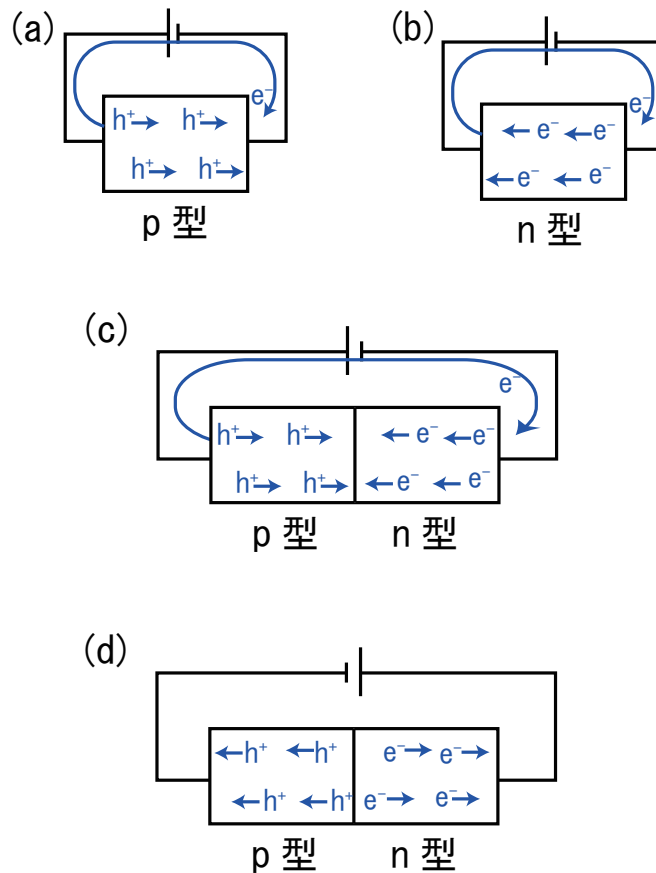


図 2 (fig20141210a)

1.4 トランジスタ

半導体を上手に組み合わせることで、抵抗の値を容易に変更できる素子を作ることができる。この代表例がトランジスタだ。(Fig. 3) トランジスタは 3 つの電極を持ち、それぞれエミッタ、ベース、コレクタと名前が付けられている。エミッタ-ベース間を流れる電流をベース電流と呼び、これが入力となる。コレクタ-ベース間を流れる電流をコレクタ電流と呼び、これが出力となる。入力側のエミッタに流れた電流に比例した電流が、出力側のコレクタに流れる。この際の比例定数を 1 よりも大きくすることができる。このことから、以下のような用途に使える。

スイッチ ベース電流をゼロにすればコレクタに流れる電流もゼロであり、ベース電流を非ゼロにすればコレクタに流れる電流も非ゼロである。このことから機械的な動作のないス

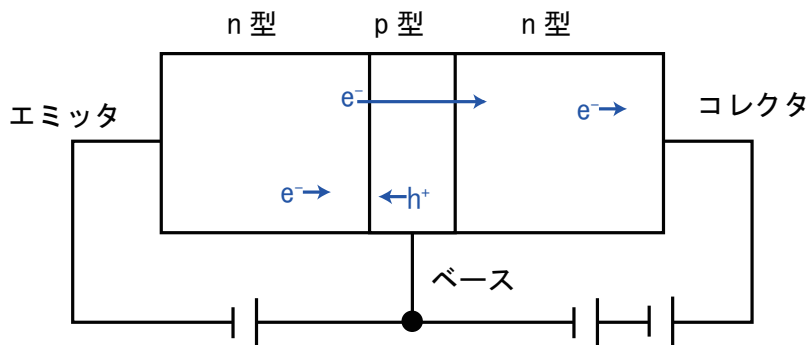


図3 (fig20141210b)

スイッチを構成することができる。コンピュータの演算はつまるところ多数のスイッチのオン・オフを高速で切り替えているわけで、CPU や GPU といった演算装置に不可欠な機能である。

電気伝導性の観点から見ると、ベース電流がないときには絶縁体のように電気を通さず、ベース電流があるときには良導体のように電気を通す素材のように見える。これは電流の有無によって伝導性を制御しているようなものだ。

増幅 スイッチでは単純なオン・オフだけを考えたが、トランジスタでは入力に比例した電流を取り出すことができる。この機能は特に信号の _____ という術語が使われる。

これを分かり易く利用した製品がトランジスタメガホン^{*5}だ。その構成の模式図を Fig. 4 に示す。マイクは音声を電流信号に変換するデバイスである。音波が持つエネルギーでコーン紙を動かし、コイルと磁石による誘導電流でコーン紙の変位速度に対応した電流を取り出す。この動力は音波が持つ微小なエネルギーのみなので、そもそも微弱な電流しか取り出せない。また、エネルギー保存の観点から、このままでは元の声以上に大きなエネルギーでスピーカーを駆動することができないことも自明である。そこで、間にトランジスタでできた増幅回路を置く。電池の電力を使い、入力信号を何倍にも増幅して出力側に流すことが出来る。

電気伝導性の観点から見ると、ベース電流によって抵抗値が変化する素材のように見える。これは電流の量によって伝導性を制御しているようなものだ。

*5 トラメガとよく略される。

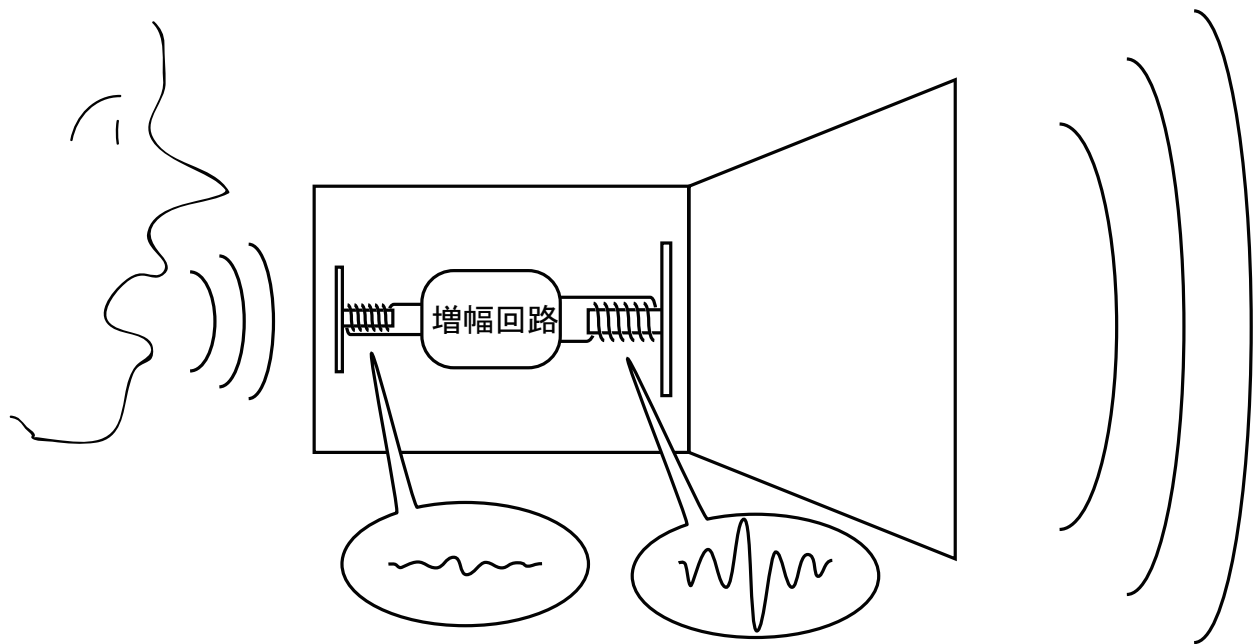


図4 (fig20131211c) トランジスタメガホンの構成の模式図。

1.4.1 トランジスタ開発の歴史

1. トランジスタ以前は _____ での増幅器。かさばる、消費電力が高いなどの問題点から固体増幅器への要求。
2. 金属-酸化ゲルマニウム-ゲルマニウム 構造に電圧を加えて酸化膜直下の電位を変え、その近傍でゲルマニウム- 金属針間を流れる電流を観測する実験から、点接触トランジスタが発明される。(1947年)しかし金属針の間の距離を短く保つ必要があり、信頼性に欠けるため、これの改善の要求。
3. 接合トランジスタ (バイポーラトランジスタ) の発明。(1951年)
4. _____ の接合型トランジスタの発明。(1954年)
5. Si の拡散技術や酸化膜 _____ を駆使するリソグラフィ技術の発達。また、大型で良質な _____ の製造が可能になる。
6. Si のプレーナ構造トランジスタ。^{*6}
7. 半導体 Si 上で配線まで仕上げる _____ 。

^{*6} 同一平面上に端子用電極を形成して作られる構造。

電子計算機

ENIAC は 17468 本の真空管、70000 個の抵抗器、10000 個のコンデンサ等で構成されていた。幅 24m、高さ 2.5m、奥行き 0.9m、総重量 30 トンと大掛かりな装置で、設置には倉庫 1 個分のスペースを要した。消費電力は 150kW。開発費の総額は 49 万ドル。(<http://ja.wikipedia.org/wiki/ENIAC> より)

現在では ENIAC (1946 年) より遥かに高い演算能力を持つコンピュータが数万円、もしくはそれ以下で売られている。これは半導体科学の進歩に因るものである。

- Intel core i7 のトランジスタ数は 7 億以上。^{*7}
- AMD Athlon 64 はトランジスタ数 1 億以上。ダイサイズ 115mm²。
- 1 GiB ^{*8} の DRAM は、85 億個以上のコンデンサとトランジスタを積んでいる。^{*9}

2 材料設計

2.1 Si の優位性

- 使用温度の限界が 200 と比較的高い。(Ge は 90 程度)
- 絶縁体が _____ として容易に作成できる。
- _____ は人体に対して _____ な物質。
- 物性データ、加工プロセスなどの知見の蓄積。
- 地球上にほぼ _____ 。

GaAs は電子の有効質量が軽く、高速な動作が可能であるが、

- バンドギャップ中央近傍の準位が不安定動作の原因となる。
- 純度・組成制御が困難。
- _____ を持つ。

^{*7} 真空管と単純に比較することは勿論できないが。

^{*8} 昔は単純に GB (ギガバイト) と言っていたが、物理でよく使う 10⁹ と PC 産業回りでよく使う 2³⁰ を区別するために、後者を Gi (ギビ) という接頭辞に当てた。

^{*9} $1 \times 2^{30} \times 8 = 8589934592$

Si は総合的にとても優秀。Si が使える場所では Si を使う。Si が使えない場所で何を使うか。Si を使えない分野の代表格が LED。これについては次回。

2.2 新しい半導体開発の視点

- p 型、n 型の両方が作製されていない半導体材料。
- 小型化
- 耐熱性
- 耐電圧性
- 高速動作 (キャリア移動度)

3 電子物性

半導体を設計するためには物体における電子の挙動について正確に理解する必要がある。これは古典論の範囲のみでは不可能で、量子論の理解が不可欠である。しかし、量子論に基づいた固体電子の議論はそれだけで半期全部使っても足りないくらいのボリュームのあるテーマである。本講義ではあまり詳しいところには立ち入らず、概説するだけに留める。また、本節は大まかな理解をするための話なので、厳密には正確ではない表現が含まれる点に留意されたい。

求めたいもの おおまかに言えば、物質が持つエネルギーの具体的な値を求めたいのである。前回までに扱った電池材料を思い出して欲しい。電極が持つエネルギー が充放電によって変動し、この差分を電気として取り出す。エネルギーは現象をよく理解するための強力な足掛かりだ。電子物性を理解することは、電池材料開発にも他の材料開発にも有効である。

古典論での静電エネルギー 静電エネルギーの公式は高校物理の範囲で習っている筈だ。2つの電荷 q, q' の間の距離を r , 真空の誘電率を ϵ_0 としたとき、*10 静電エネルギー U は以下のように表せる。

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{r} \quad (1)$$

*10 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} [\text{m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2]$

これは2体での問題だが、アボガドロ数程度の多体であっても基本的にはその全てを加算すれば良いだけで、手順としては単純である。(Fig. 5)

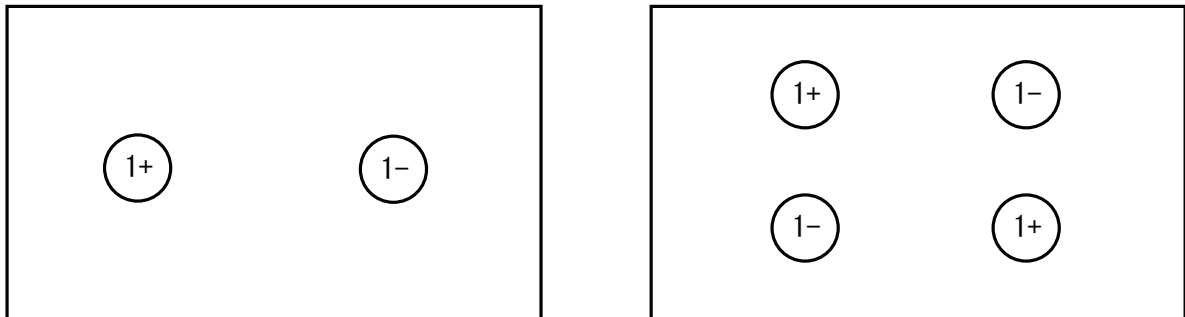


図5 (fig20141210c)

問題は、電子が単純な粒子ではなく波動性を持つ量子である、ということだ。このためこの古典論でのエネルギーの理解では不十分になる。

4 まとめ

- ダイオードの整流作用
- トランジスタのスイッチ・増幅作用
- Si
- バンドギャップ
- n 型半導体, ドナー, 自由電子
- p 型半導体, アクセプタ, 正孔

4.1 前回コメント

- パワーポイントに好意的な意見。
- 明るくてよくパワーポイントが見えなかった。
- DB のたとえがわかりやすかった。

4.2 前回小レポート解説

ダム 上池の方が有効貯水量が少ないため、こちらで揚水発電の容量が決まる。移動する水量 V とすれば、

$$V = 5.0 \times 10^6 [\text{m}^3] \quad (2)$$

比重 ρ を用いて質量 m に換算すると、

$$m = 10^3 \times \rho \times V \quad (3)$$

$$= 10^3 \times 1.0 \times 5.0 \times 10^6 \quad (4)$$

$$= 5.0 \times 10^9 [\text{kg}] \quad (5)$$

落差 h は、

$$h = 296 - 79 = 217 [\text{m}] \quad (6)$$

蓄えられるエネルギー ΔE は、

$$\Delta E = mgh \quad (7)$$

$$= 5.0 \times 10^9 \times 9.8 \times 217 [\text{J}] \quad (8)$$

$$= 10633.00 \times 10^9 [\text{J}] \quad (9)$$

$$= 1.0633 \times 10^{13} [\text{J}] \quad (10)$$

$$= 1.0633 \times 10^{13} / 3600 [\text{Wh}] \quad (11)$$

$$= 0.00029536 \times 10^{13} [\text{Wh}] \quad (12)$$

$$= 2.9536 \times 10^9 [\text{Wh}] \quad (13)$$

$$= 2.9536 \times 10^6 [\text{kWh}] \quad (14)$$

よって、 ΔE は $3.0 \times 10^6 [\text{kWh}]$ と求められる。

喜撰山発電所の認可電力は 466,000 kW。6~10 時間程度で使い切るということなので、電力量はおよそ $4 \times 10^6 \text{ kWh}$ 。効率等を加味すれば、適切なオーダーで結果が合致し、計算は妥当なものと考えられる。

同じくエネルギーの次元の、別の単位で表現すると、

$$\Delta E = 2.9536 \times 10^6 [\text{kWh}] \quad (15)$$

$$= 2.9536 \times 10^9 [\text{Wh}] \quad (16)$$

$$= 2.9536 \times 10^6 \times 3600 [\text{kJ}] = 1.063296 \times 10^{10} [\text{kJ}] \quad (17)$$

$$= 1.063296 \times 10^{13} [\text{J}] \quad (18)$$

$$= 1.063296 \times 10^{13} \times \frac{1}{1.602 \times 10^{-19}} [\text{eV}] = 6.63730 \times 10^{31} [\text{eV}] \quad (19)$$

Li イオン電池 Li 1 個あたり、すなわち 電子 1 個あたりのエネルギー E_1 は、電気素量 e と動作電圧 V として、

$$E_1 = eV \quad (20)$$

物質質量 m [mol] として、電池全体で蓄えられるエネルギー E_a

$$E_a = meV \quad (\text{eq20151120a}) \quad (21)$$

m, e, V , は、それぞれ、

$$m = 0.05 [\text{mol}] = 0.05 \times N_A [-] \quad (22)$$

$$= 0.05 \times 6.0 \times 10^{23} [-] \quad (23)$$

$$= 0.3 \times 10^{23} [-] \quad (24)$$

$$= 3 \times 10^{22} [-] \quad (25)$$

$$e = 1.6 \times 10^{-19} [\text{C}] \quad (26)$$

$$V = 3.8 - 0.1 = 3.7 [\text{V}] \quad (27)$$

ただし、 N_A はアボガドロ数である。よって、eq. (21) は、

$$E_a = meV \quad (28)$$

$$= 3 \times 10^{22} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 3.7 [\text{J}] \quad (29)$$

$$= 17.76 \times 10^3 [\text{J}] \quad (30)$$

$$= 1.776 \times 10^4 [\text{J}] \quad (31)$$

$$= 1.776 \times 10^4 / 3600 [\text{Wh}] \quad (32)$$

$$= 0.00049333 \times 10^4 / 3600 [\text{Wh}] \quad (33)$$

$$= 4.9 [\text{Wh}] \quad (34)$$

同じくエネルギーの次元の、別の単位で表現すると、

$$E_a = 4.9[\text{Wh}] \quad (35)$$

$$= 1.776 \times 10^4[\text{J}] \quad (36)$$

$$= 1.1 \times 10^{23}[\text{eV}] \quad (37)$$

別解 m [mol] の電子の電荷 C [C] は、

$$C = mN_A e[\text{C}] \quad (38)$$

$$= mF[\text{C}] \quad (39)$$

$$= mF[\text{As}] \quad (40)$$

$$= mF/3600[\text{Ah}] \quad (41)$$

$$= 0.05 \times 96485/3600[\text{Ah}] \quad (42)$$

$$= 1.34[\text{Ah}] \quad (43)$$

F はファラデー定数。また、[C] から [Ah] に単位換算した。

$$E_a = VC[\text{Wh}] \quad (44)$$

$$= 3.7 \times 1.34[\text{Wh}] \quad (45)$$

$$= 4.958[\text{Wh}] \quad (46)$$

数値の丸め方がいいかげんなので、微妙に違う値になったが、まあこんな感じだ。

4.3 今回課題

水素原子は正・負それぞれ 1 価の電荷を持つ陽子と電子から構成されている。ここでは、陽子と電子は古典力学的な粒子であり、点電荷として扱えるものとする。このとき、Fig. 6 (a), (b) それぞれの位置関係にあるとき、系全体のエネルギーを求めよ。

$$a_0 = 0.53 \times 10^{-10}[\text{m}] \quad *11$$

$$a_1 = 0.74 \times 10^{-10}[\text{m}] \quad *12$$

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}a_1$$

$\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12}[\text{F/m}]$ であり、 $[\text{F/m}] = [\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4]$ である。

電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19}[\text{C}]$

*11 ボーア半径。

*12 水素分子の原子間距離。

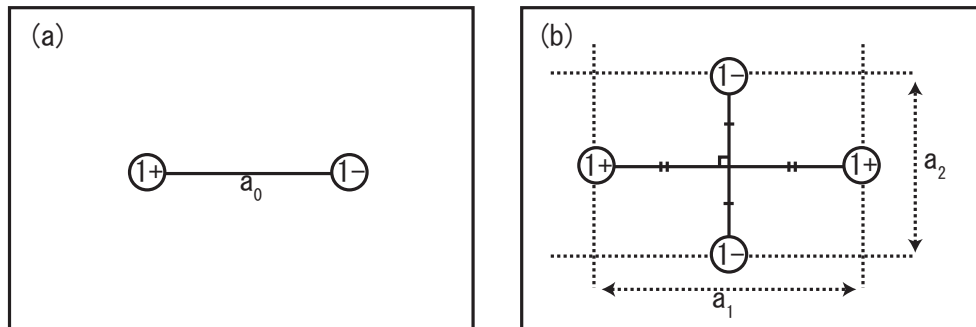


図6 (fig20151203b) 1+ の丸が陽子、1- の丸が電子。

一応注意しておくが、ここで挙げている水素原子および分子の描像はかなり大きな誤りを含んでいる。あくまで、エネルギーを計算するという手順を、理解し易い古典力学において把握するために無理矢理距離の数字を仮定しているだけである。