

2023.7.24 版

半導体デバイスの要点

廣瀬文彦著

物理定数表

半導体デバイスを勉強する上で頻出する諸物理定数を載せる。小数点第5位は四捨五入してある。

項目	本書での記載	数値	単位
真空中の光の速さ	C	2.9979×10^8	m/s
真空中の誘電率	ϵ_0	8.8542×10^{-12}	F/m
		8.8542×10^{-14}	F/cm
真空中の透磁率	μ_0	1.2566×10^{-6}	H/m
電子の電荷 (素電荷)	q	1.6022×10^{-19}	C
電子の質量	m	9.1094×10^{-31}	kg
ボルツマン定数	k_B	1.3806×10^{-23}	J/K
プランク定数	h	6.6261×10^{-34}	Js
気体定数	R	8.3145	J/Kmol
アボガドロ数	N_{Ab}	6.0221 $\times 10^{23}$	/mol
仕事当量(1cal)		4.1855	J

長さの単位

半導体デバイスの世界では長さを cm に直して計算することが多い。次の換算式を参考にしてほしい。

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \text{ \mu m} = 10^{-4} \text{ cm}$$

エネルギーの換算

エネルギーの単位は、J、eV、cal など様々な形で現れる。

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ cal} = 4.19 \text{ J}$$

第1章 基礎編

半導体デバイスの働きを理解するには、半導体の電子物性に関するある程度の知識が必要である。電子工学を専攻する学生にとっては、2年次に学習した電子物性と量子物理、熱力学の知識がそれである。この章でそれら知識を総括して思い出していただくため、あえて詳述はさけてポイントをわかりやすく解説した。節によっては半導体物理の高度な内容を含むが、そこは《発展》と記載してあるので、初学者は読み飛ばしていただいても構わない。

1. 半導体とは

半導体とは(電気)抵抗率で導体、絶縁体に分類されない中間の抵抗率に属する材料のことをいう。抵抗率として $10^{-3}\Omega\text{cm}$ から $1000\Omega\text{cm}$ の範囲のものを半導体とされている。この定義は文献によって異なるが、おおむねこの範囲である。

ダイオードやトランジスタなどを形成する半導体材料は、電気抵抗率のほかに、**伝導帯**と**価電子帯**という、電子とホールエネルギー準位が別々にあり、その準位の差が**エネルギーギャップ**、あるいは**バンドギャップ**というが、数eV以下である必要がある。それよりおおきいバンドギャップをもつ材料は、室温で絶縁体となる。

身の周りの半導体として、Si結晶がもっとも一般的であり、そのバンドギャップは1.1eVである。このほか、無線用や光LED用途に化合物半導体であるGaAs、InP、GaNなどがある。1950年代の半導体黎明期ではGe結晶がもっぱら使われていたが、バンドギャップが0.7eVと狭く、100℃程度の高温では使用できでないこと、その当時良好な絶縁膜ができなかったことから、またその後Siにとってかわられた。しかし、近年Ge結晶のキャリア移動度がSiの数倍近く高いことから、超高速用途でLSIへの

応用研究がすすめられている。

表1 おもな半導体材料とバンドギャップ

結晶材料	バンドギャップ(eV)
Si	1.12
Ge	0.7
GaAs	1.43
GaN	3.4

2. 半導体材料の諸物性

表2 Si結晶

項目	諸特性
原子量	28.1
密度	$2330\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
原子密度	$5\times 10^{22}\text{ 個}/\text{cm}^3$
結晶構造	ダイヤモンド構造
格子定数	0.357 nm
比熱容量	$700\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
比誘電率	11.7

表3 GaAs結晶

項目	諸特性
原子量	144.6
密度	$5320\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
原子密度	$2.2\times 10^{22}\text{ 個}/\text{cm}^3$
結晶構造	せん垂鉛鉱構造
格子定数	0.357 nm
比誘電率	13.2

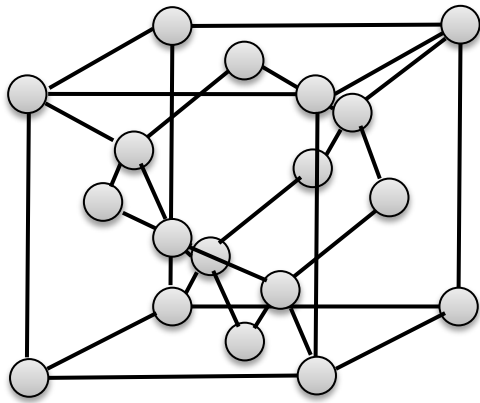


図1 ダイヤモンド構造

Si や Ge などの半導体はこの結晶構造をとる。GaAs などはセン亜鉛鉱構造をとるが、構造は同じである。この構造ではIV族原子で構成されるため、一つの原子から結合手が4本出ている。

2. 導電型

通常Si結晶が不純物がなく完全であれば、抵抗率は大変高くなり絶縁性となる。しかし、結晶中のSi原子をPやAsなどのV族の原子で置き換えると、この置換をドーピングというが、置換位置で電子が1つあまり、これが室温で遊離し、自由電子となる。自由電子を多く含む半導体をn形(型)半導体という。教科書によってn形、n型と混用されているが、筆者は好んで型を使う。英語表記にあたり、n型はn-typeと英語で表記される。n-shapeとはならないことから、型をつかっているが、形でも問題はない。なお、n型であってもN型と書く人もいるが、元々は小文字なので、本書でも小文字を用いる。

同様に、Si結晶原子をBなどのIII族の原子で置き換えると、電子の欠損が生じ、これをホールという。ホールは正電荷をもつ自由に動くことができる荷電粒子として半導体中ではふるまう。ホールを多く含む半導体をp型半導体という。自由電子やホール

を生み出すV族、III族の原子は、Si結晶にとって不純物であるが、これをドーパントという。ドーパントを導入することを、ドーピングという。

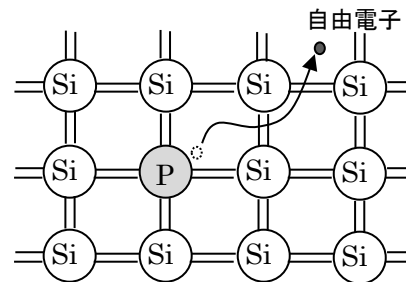


図2 Si結晶の簡略モデルとn型ドーパント

n型半導体において、ドーパントから自由電子が離脱すると、もとにあったV族原子はイオン化されたドナーとなり正の固定電荷となる。この固定電荷がpn接合ダイオードの接合での電位障壁を形成する電荷となる。

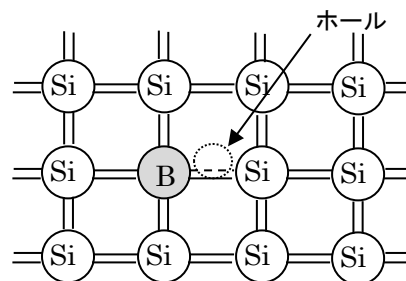


図3 Si結晶の簡略モデルとp型ドーパント

p型半導体の場合は上図のように、III族の元素のドーパントでSiを置換する。Siでは、もっぱらドーパントはB(ホウ素)である。このときBはSiの格子位置におかれると、結合手が3本しかなく、1か所電子が欠乏した部分ができる。これがホールである。ホールは正の可動電荷としてふるまう。ホールがBから離れると、B自体はイオン化されたアクセプターとなり、負の固定電荷

となる。

3. ドーピングと抵抗率

半導体結晶は不純物のない完全結晶であれば絶縁性が高いが、現実には結晶欠陥や外界からの不純物の混入、また純化の不完全性による不純物の残留により、抵抗率は混入不純物濃度や欠陥密度に応じた値をとる。なお Si 結晶では、シーメンス法で純化された Si は、ウェハ化した場合、数十 $\Omega \text{ cm}$ 程度の高抵抗になるが、通常は意図的に B あるいは P をドーピングして 10 $\Omega \text{ cm}$ に調整する。結晶性の高い Si 結晶の抵抗率はドーピング濃度で決まり、半導体技術者であれば次の表に記されるようなドーピング濃度と抵抗率の関係を記憶すべきである。なお、商業ベースでもっとも入手しやすい Si ウェハの抵抗率は 10 $\Omega \text{ cm}$ と 0.01 $\Omega \text{ cm}$ であるが、それ以外の抵抗率を得たい場合は、拡散などで、表層の抵抗率を調整して使う。

表 4 Si 結晶のドーピング濃度と抵抗率の関係

抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	ドーピング濃度 (cm^{-3})
10	2×10^{14}
1	2×10^{15}
0.1	5×10^{16}
0.01	1×10^{18}
0.001	1×10^{19}

4. Si ウェハ

半導体産業でもっともよく用いられている Si 半導体は丸いウェハとして供給されている。ウェハは日本語表記されるときに、基盤という字をあてる人がいるが、基板という字が正しい。これも英語では基板 substrate か円板を表す wafer で表記され、

けっして base とはいわないことから、基板の字が正しいことが分かる。これも、ワードプロセッサのかな漢字変換の誤訳が一般に浸透したものである。

ウェハは大きく作るほど、ウェハ一枚からとれる IC チップの量が増えるため、大口径化の努力が継続的になされてきた。現在広く流通しているものは、6 から 8 インチ径のものであるが、2010 年現在、LSI 業界の最前線は 300mm 径であり、並行して 400mm 径ウェハの開発もすすめられている。

Si ウェハは通常面方位が指定されており、LSI 用途では(100)、パワーで半導体では(111)が用いられている。(100)結晶では MOSFET を形成した時の、ゲート界面での準位密度が最小におさえられることから、(100)が普及した。最近では、パワー用途でも(100)が用いられることが多い。

ウェハは図 4 に示されるような、円周の一部を平たく削られた部分がある。これをオリエンテーションフラット、略してオリフラとよぶ。これは結晶の(011)方位を指定するためである。Si 結晶のどの方位に沿ってデバイスを形成するかで、MOS デバイスの性能が変化するため、LSI 製造ではオリフラに対して決まった方位で LSI チップを配列する。

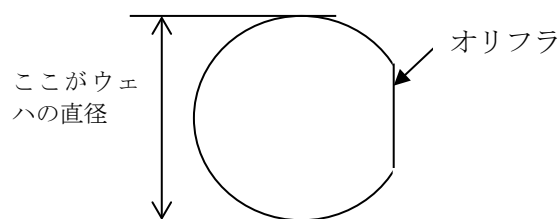
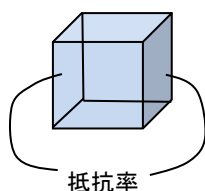


図 4 Si ウェハの概形とオリフラ

5. 半導体の抵抗率と導電率

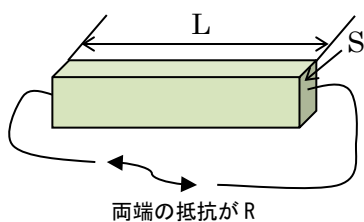
半導体に限らず、固体の抵抗はその素材の形状で決まる。例えば、固体が電線の形をしているなら、抵抗は電線の長さに比例し、断面積に反比例する。つまり固体の物性として抵抗を表現するなら、形状によらない数値表現が必要である。半導体では、単位体積、長さ 1 cm の立方体の向かい合う面間の抵抗を抵抗率（体積抵抗率）と呼び、単位は $\Omega \text{ cm}$ としている。



1 cm^3 の立方体の向かい合う面間の抵抗が抵抗率となる。

図に示す直方体の抵抗 R は、抵抗率 ρ とすると、次の式であらわされる。

$$R = \frac{\text{試料の長さ (L)}}{\text{試料の断面積 (S)}} \times \rho \quad (1)$$

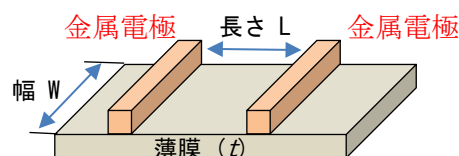


薄膜の抵抗の標記として表面抵抗率がある。これは体積抵抗率を膜の厚さで割り算した値であり、単位として $\Omega/\text{sq.}$ あるいは Ω/\square と表記する。/sq. や \square は表面抵抗率を示す記号であり、表面抵抗率の単位は Ω である。表面抵抗率を ρ_s とし、膜厚 t の薄膜上に幅 W で距離が L の板電極がある

場合、電極間の抵抗 R は、

$$R = \frac{L}{W} \rho_s$$

となる。



6. 電流密度とコンタクト抵抗率

断面積 S の試料に電流 I [A] を流した時に、その電流密度 J は電流 I を断面積 S で割り算した値になる。単位は A/cm^2 になる。

$$J = \frac{I}{S} \quad (2)$$

これと同じ考え方で、電圧を電流密度で割ると、単位面積当たりの接触抵抗 R_c が求められる。これは、

$$R_c = \frac{V}{J} = RS \quad (3)$$

で表され、単位は $\Omega \text{ cm}^2$ で表される。 R_c は全抵抗に接触面積（断面積）をかけたもので、コンタクト抵抗率と呼ぶ。電極と半導体の接触抵抗やパワー半導体の単位チップ面積当たりの ON 抵抗などが、コンタクト抵抗率で表示される。繰り返しになるが、接触面積で割れば、デバイスそのものの抵抗を求めることができる。

7. Si の導電率の温度依存性

導電率は、キャリア濃度(密度)と移動度に比例する。Si の導電率と温度の関係は、高温下で半導体デバイスの動作がどのように影響を受けるかを理解するためにも重要な知識である。導電率の温度変化を知るには、

温度と半導体のキャリア密度の関係を理解すべきである。導電率はこのキャリア密度にほぼ比例して変化する。

Siのような半導体が極低温に近づくと従って導電率が低下するのは、半導体中のドーパントからの電子が熱エネルギーの不足で、かい離しにくくなり、キャリア濃度が低下するからである。そこから温度が室温、150°C付近まで一定の導電率となる。これ

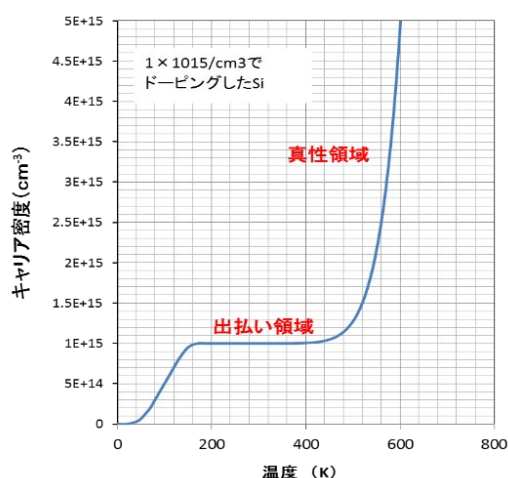


図 5 Si のキャリア密度の温度依存性の計算事例

はドーパントから電子が十分かい離して、キャリア濃度とドーパントの濃度（ドープ濃度）と同じとなり、この領域を**出払い領域**と呼び、導電率は一定となる。さらに高温になってくると価電子から直接励起で自由電子がつくられ、高い濃度で電子とホールが存在するようになる。このときは導電率大きく低下する。この領域を**真性領域**と呼ぶ。半導体デバイスの p n ダイオードでは、真性領域において整流性を持たず、単なる抵抗体になる。したがって p n 接合がダイオードとして動作するのは出払い領域のみに限られ、一般に半導体デバイスの動作温度は最大 150 °C、余裕を見て 120 °C と考えられるが、出払い領域でこそ、半導体は p

型、n 型として機能するからである。出払い領域から真性領域になる遷移温度はバンドギャップで決まり、バンドギャップが大きいほど、出払い領域は高温まで保たれる。SiC などのワイドギャップ半導体は、出払い領域の温度帯域が広く、Si の限界を超える高温での環境でも動作可能である。ワイドギャップ半導体は、自動車のエンジンルームなどの高温環境での半導体として実用化が期待されている。

8. なぜ固体内で電流が発生するのか

(1) ドリフト電流

試料中に電子やホールなどのキャリアが存在したときに、試料に電界がかけられると、電荷が動いて電流が流れる。このような電流を**ドリフト電流**という。ドリフト電流密度 J_d は、電界強度 E 、キャリア密度 n 、キャリア移動度 μ に比例する。電子の電荷を q とすると、電流密度 J_d は次の式であらわされる。

$$J_d = qn\mu E \quad (4)$$

半導体の場合は電子とホールが両方を考えなければならないが、ほとんどの場合は、電子かホールのどちらかが圧倒的に多いので覚えるのはこの式だけで十分である。(4)式からわかるように、導電率 σ は次の式であらわされる。

$$\sigma = \frac{J_d}{E} = qn\mu \quad (5)$$

導電率はキャリア移動度とキャリア密度に比例することをあらためて覚えておいてほしい。

MOSFET では、ドレイン電流はチャンネル直下に集められた電子（あるいはホール）が、ソースとドレイン間の電圧による電界

で、ドリフト電流として流れることで、ドレイン電流となる。つまり、MOSFETで扱う電流はドリフト電流である。ちなみにバイポーラトランジスタで流れる電流は、次に扱う拡散電流である。

(2) 拡散電流

半導体材料において、電子の濃度が空間的に変化していると、**拡散**により電子は濃度の濃い方向から、薄い方向へ移動する。ホールも同様である。アイスコーヒーにクリームを注いだ時に、最初クリームは上に浮いているが、時間がたつとクリームはコーヒーに拡散していき、最後はクリームコーヒーになっていく。これもクリームが濃度の薄いコーヒー側に拡散して移動するためである。このように、電子やホールも液体や砂のような粒子と想定してよい。濃度が濃い方から薄い方へ移動するのは砂の山がくずれて平たくなろうとするのと同じである。拡散のしやすさを表す物性値に**拡散係数**というのがある。拡散係数を D とし、キャリアの移動度を μ とすると、次の関係がなりたつ。

$$D = \frac{kT}{q} \mu \quad (6)$$

これを**アインシュタインの関係式**と呼ぶ。仮に電子の濃度が場所ごとに分布があり、位置 x の関数 $n(x)$ であらわされたときに電子の拡散電流密度 J_n は、電子の拡散係数を D_n としたときに、

$$J_n = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (7)$$

拡散電流が重要となるところは、ダイオードの順バイアス電流や、バイポーラトランジスタの注入電流の計算である。半導体

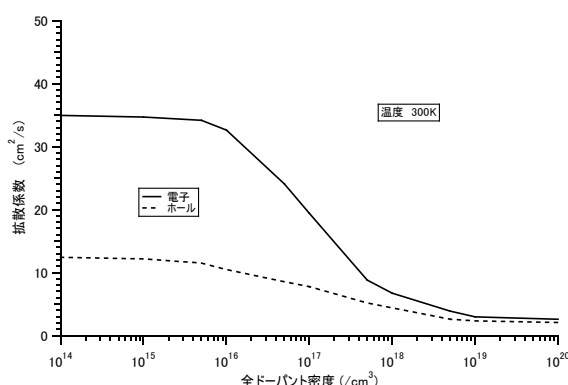


図6 Si結晶中の電子とホールの拡散係数

工学の世界も、バイポーラよりはMOSFETの理解のほうがたやすい。これは拡散電流の計算が不要で、ドリフト電流のみで記述できるからである。初学者は戸惑うところであるが、ダイオードの順方向電流の計算ではこの拡散電流の計算が主役となる。ダイオードが理解できればほぼすべての半導体デバイスの計算を理解できるはずである。拡散電流はダイオードの整流方程式の導出でも説明する。

(3) 変位電流

次の図をご覧いただきたい。平行平板内に電荷がいて、片方の平板に向かって速度 v で動くときに、平板から qv の電流が流れる。これは電荷から発生する電気力線が平板上に**表面電荷**を作り、これが電荷の移動に伴い変化し、電流が回路に流れる。これを**変位電流**という。別の説明もできようが、これが一番わかりやすい説明であろう。

これが顕著なのは、電極にはさまれた絶縁膜がNaやKなどの金属に汚染されると、電界をかけたときにこれら不純物が可動イオンとして動くときに電極から電流が流れることがある。これはまさに変位電流である。本来絶縁体はテスターをあてると、無限

大の抵抗を示すが、それでも絶縁体が金属イオンで汚染されていると交流電場下ではあたかも良導体としてふるまうことがある。これは変位電流のためである。

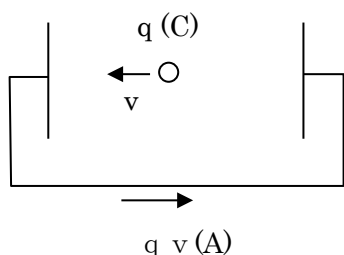


図7 変位電流の説明図

9. キャリア移動度

半導体中のキャリア移動度はキャリアの動きやすさを示す物性値であり、単位は cm^2/Vs であらわされる。キャリア移動度 μ に電界の強さ E をかけると、キャリアの移動速度（ドリフト速度） v となる。

$$v = \mu E \quad (9)$$

半導体中のキャリア移動度は、MOSFET やバイポーラトランジスタの動作速度や電流増幅率に直接影響を与える数値であり、いかに高い移動度をつくるかは大変重要なことである。移動度は**キャリアの散乱**要因の大小で決まる。例えば結晶が完全結晶であっても、結晶格子の温度のエネルギーによる振動での散乱、これを**格子散乱**という。そのほかドーピング原子（ドーパント）のイオン化してできる固定電荷による**イオン散乱**（不純物散乱）、そのほか格子欠陥による散乱などが移動度に影響をあたえる。

Si 結晶の場合、ドーピング濃度が

$10^{15}/\text{cm}^3$ 以下であるときには、ほぼ格子散乱で移動度がきまる。このとき、電子移動度は室温で $1350\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、ホール移動度は $480\text{cm}^2/\text{Vs}$ である。このとき、Si 材料の温度が上がると、格子振動が強められ、移動度は低下する傾向にある。この格子散乱で決まる移動度が Si での限界と考えてよい。ドーピング濃度が $10^{15}/\text{cm}^3$ 以上になると、ドーピング濃度が増加するにしたがって、電子移動度もホール移動度も低下する傾向にある。高ドーピングの範囲である $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上では、ライトドーピング時に比べ $1/5$ 程度に低下する。

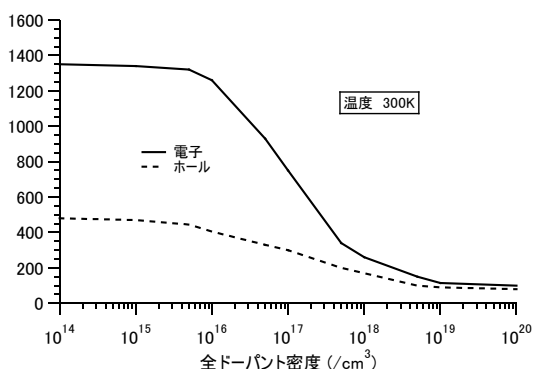


図8 Si のドーピング濃度と移動度の関係

MOSFET のチャンネル移動度は MOSFET の相互コンダクタンスに強く影響するが、このときの移動度は不純物散乱よりは絶縁膜と Si 半導体との界面での散乱が移動度を定めることになる。通常 MOSFET の界面の品質にもよるのだが、単純なバルク（結晶のかたまり）をキャリアが走行する場合に比べて、数分の 1 程度になることが多い。この問題は MOS デバイスの章でくわしく説明する。

10. 半導体の準位とバンド《重要》

ここでは、半導体における準位とバンド

のイメージ的な理解を図りたい。

わかりやすいところから Si の単原子をイメージする。Si は原子番号 14 であり、すなわち電子は 14 個を持ち、軌道は次のように記述できる。Si は 1s 軌道から 3p 軌道まで電子が配されるが、↑↓はスピンの向きである。

1s	2s	2p	3s	3p
↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓	↑↑

電子の居場所を軌道と呼ばれているが、実際に電車が走るように定まった位置を移動するわけではなく、その存在は電子雲と呼ばれる確率分布で表される。これら 1s や 2s、2p の軌道は、より原子核に近く、原子核の正電荷によるクーロン力の影響を強く受けていて、強い束縛にある。このような軌道にある電子を内核電子という。軌道から電子を取り出して自由空間にまでもっていくのに必要なエネルギーを結合(束縛)エネルギー (Binding Energy) という。Si の場合、1s 軌道であると 1839 eV、2s 軌道では 149.7 eV、2p 軌道では 99.2~99.8 eV となる。結合エネルギーは電子にとっての位置エネルギー (ポテンシャルエネルギー) のマイナスと考える。結合エネルギーを位置エネルギーに見立てるため、上下方向を結合エネルギーとし、方向に正になるようにして考える。そして、軌道のところに線を書いてみる。線の上には電子を黒丸でのせてみた。

これをみると、電子が線の上に腰かけのように乗っているように見える。実際に電子は、この線の位置の結合エネルギーを持ち、このエネルギー位置でのみ存在することを意味する。この線を準位と呼ぶ。なぜ決まったエネルギー位置にしか電子は存在できな

いのだろうか。それは、電子のような微小質量の粒子は、波動としての性質を持ち、原子核に束縛された電子は定常波として持続で

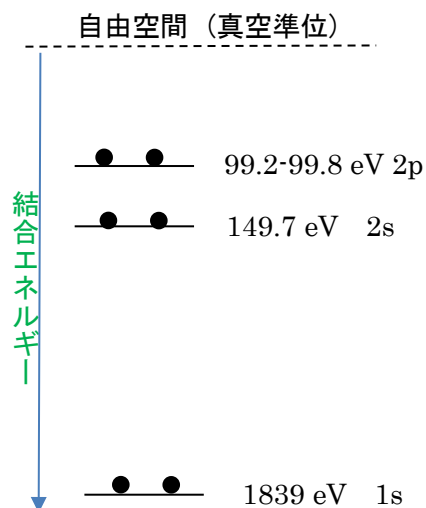


図9 単原子 Si の準位図

きる条件でしか存在できないからである。このほかの結合エネルギーの電子がいたとしたら、電子は波として打ち消しあい、定常波にならずに消滅してしまう。この表現は、筆者の自己流のものとして受け流してほしい。量子力学のテキストでは、水素原子モデルで習うところであり、電子の軌道角運動量とスピンの角運動量の量子化とエネルギーの離散化の関係で説明されている。

もう少し結合エネルギーが小さい 3s、3p 軌道について考えてみよう。ここからは単原子ではなく、Si の結晶を考える。これら電子は sp³ 混成軌道を作り、周辺の原子との結合を作ることから、価電子と呼ばれる。価電子は真空準位から数 eV 下の位置であり、先ほどの図に書き込みたいがここは重要なので、説明を重ねる。

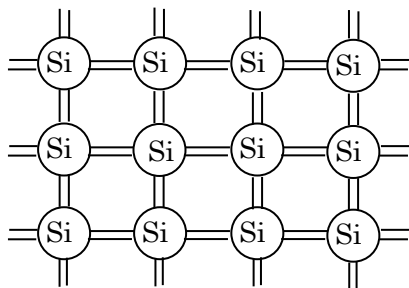
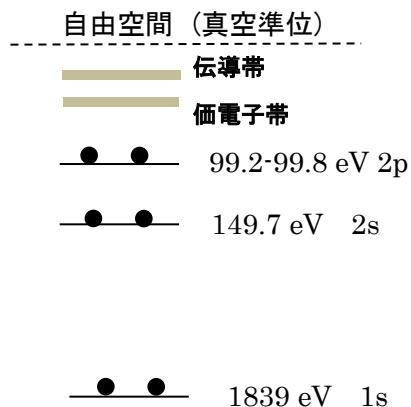


図 10 Si 結晶中では Si は 8 個の価電子に囲まれている

再掲になるが、上図のように Si の価電子は 4 つあり、Si の 1 原子から 4 個電子が出る。そして、周囲と共有結合をつくる。この価電子も波動の振る舞いをしており、格子の中で定常波として存在し、決まったエネルギー位置に存在する。仮にある価電子が結合エネルギー 5.0 eV の位置にいるとしよう。パウリの排他律によれば、2 個以上電子は同じ量子状態を占めることができない。つまり、一つの電子が 5.0 eV の位置に状態を持った時に、もう一つまでのスピンを変えて共存は許すが、もっと多くの電子とは相容れない。図のように 1 個の Si の原子核の周りには 8 個（となりの Si の価電子とも共有しているため 2 倍になる）の価電子がいるため、これらはそれぞれ 5.0 eV から微妙にずれた結合エネルギーとなって共存しようとする。このときは、もはや準位ではなく、幅の広がった帯（バンド）として電子が存在することになる。つまり、価電子は準位ではなくバンドとして存在することになり、そのバンドを価電子帯と呼ぶ。

非常に粗い説明だが、自由電子についても同様である。自由電子も波動として振る舞うが、定常波として存在するためにエネルギー位置は束縛される。しかし、価電子と

同様に、結合エネルギーがずれて重なるために、バンドとなる。このバンドを伝導帯という。



Si 原子の内核電子から始まって価電子とバンドに話が進んできた。価電子と自由電子のバンドは Si があくまでも結晶として規則正しく整列しての話である。単原子ではバンドにはならず準位のままである。

半導体デバイスでは、電気的な動作を議論するとき、内核電子は全く考えなく良い。価電子帯と伝導帯だけでよい。価電子帯と伝導帯だけを取り出して、電子の流れを考えるためのポテンシャルエネルギー図としたのがバンド図である。

11. バンドギャップ

バンドギャップは価電子帯と伝導帯の電子のポテンシャルエネルギー差と説明した。しかし、半導体の自由電子は粒子として考えれば、バンドギャップ内での結合エネルギーをもつ電子も存在できるような気もする。しかし、電子は波動としても振る舞うので、固体結晶や原子に束縛された状態では、定常波として存在するため、決まったエネルギー値しか取りえなくなる。したがって、バンドギャップの間には、通常電子は存在

できない。これには例外があり、結晶に乱れや欠陥があるような場合、それが起点で準位をつくることはある。そのような準位を**欠陥準位**とよぶ。不純物を作る場合は、**不純物準位**と呼ばれる。表面の結晶周期の終端からできる準位は、**表面準位**と呼ぶ。ただこれら準位は、デバイスの故障とか、理論と一致しない部分を議論するときに活用されるが、通常はバンドギャップ内に準位がない前提で議論される。

バンドギャップはどのような要因で、決まるのだろうか。まず、Siは1.1eVと覚えていただきたい。Geは、0.7eVであるが、原子番号の大きい半導体はバンドギャップが小さくなる傾向にある。バンドギャップは、構成する原子の種類と結晶構造とその周期性で決まり、量子化学的な計算で求めることができる。一次元の周期構造が作るバンドギャップは、クローニツヒペニーモデルが有名で、後節で紹介する。

12. バンド図の考え方

半導体工学でバンド図は多用されるが、初学者はこれに戸惑うことが多い。バンド図で線が、電子やホールが存在できる位置(準位)であり、縦軸(上下の位置)は電子のポテンシャルエネルギーであるが、数値としては結合エネルギーを下に正になるように表す。無限遠点はバンド図では**真空準位**とよぶ。そのほか、自由電子のいるバンドが**伝導帯**、また価電子がいる準位が**価電子帯**、さらに実際にはその位置に存在できないが、存在確率が50%とみなせる位置が**フェルミレベル**である。フェルミレベルが伝導帯に近ければ、伝導帯には自由電子が豊富に存在することになり、**n型半導体**とな

り、**価電子帯**に近ければ**p型半導体**である。真空準位と伝導帯とのエネルギー差は**電子親和力**、真空準位とフェルミレベルとのエネルギー差は**仕事関数**、真空準位と価電子帯とのエネルギー差は**イオン化エネルギー**となる。

このほか、バンド図の見方として、バンド図が傾いているときの見方である。図のように**バンド図が下に傾いているとき、すなわち下に傾いている方が電位が高いと覚える**。あくまでも負の電荷の電子のエネルギーをあらわすので、電位が低い場合、準位は下がる。**電界は傾きの登る方向と覚える**。**電子は伝導帯が下る方向に動く**。これは低いほうに転がるイメージで覚える。**ホールは正の電荷なので、高い方向に動く**。

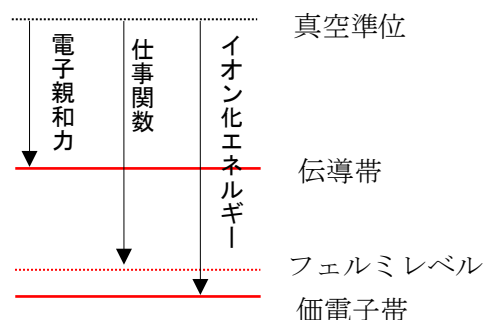


図 11 バンド図の説明図

通常バンド図は、伝導帯と価電子帯、フェルミレベルしか書かない。赤線のみが登場する。

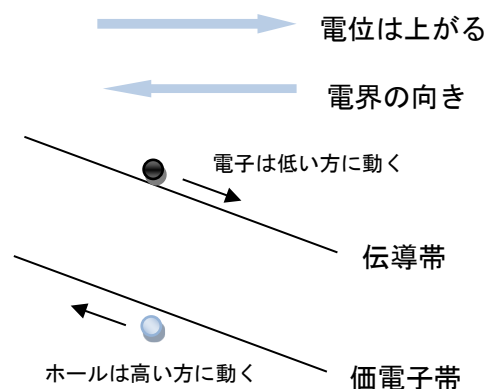


図 12 バンド図が曲がっているときの考え方

13. 固体結晶内の電子と準位《発展》

〜クローニツヒペニーモデル〜

半導体のような固体内の電子は、結晶の作る周期性から、ある決まったポテンシャルエネルギーの領域にだけに存在することになる。その存在できるエネルギーの位置が準位であり、バンドとなる。

なぜ決まったエネルギー準位を持つのかは、固体結晶構造を周期的なエネルギーポテンシャル場書き直して、シュレーディンガー方程式を解くことで導かれるが、一次元であれば、クローニツヒペニーモデルをつかって説明することができる。図13にクローニツヒペニーモデルにおける、一次元格子モデルとそれを模擬するために簡略化された周期ポテンシャル構造を示す。結晶内の電子のポテンシャルエネルギーは図13の上図のように、原子核を中心に周期的に落ち込むポテンシャル構造になっていると仮定する。これを下図のように、距離 a のゼロの区間と距離 b で V_0 の区間の周期になっていると仮定して、次のシュレーディンガー方程式を解く。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = (E - V(x))\psi(x) \quad (10)$$

ここで、 E は電子のエネルギー、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。このとき、 $0 < x < a$ の区間の波動関数は

$$\psi(x) = A \exp(iax) + B \exp(-iax) \quad (11)$$

で、 $a < x < a+b$ の区間での波動関数は

$$\psi(x) = C \exp(\beta x) + D \exp(-\beta x) \quad (12)$$

で表される。このとき、

$$\alpha = \frac{\sqrt{2Em}}{\hbar} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{2(V_0-E)m}}{\hbar} \quad (14)$$

となる。

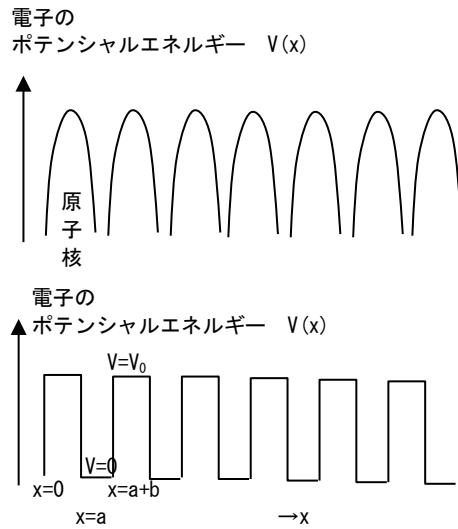


図13 クローニツヒペニーモデルで扱う一次元格子のモデル図

ここで波動関数において、 $x=0$ のときと、 $x=a$ のときで、連続であり滑らかである、 $\psi(x)$ と $\psi'(x)$ が連続という条件で、A~D に関する連立方程式をたてる。 $x=0$ で

$$A+B=C+D \quad (15)$$

$$i(A-B) = \beta(A-B) \quad (16)$$

となる。 $x=a$ において、(11)の波動関数と(12)の波動関数の位相差は電子の波数を k とすると、 $\exp(ik(a+b))$ で表されると考えると、 $x=a$ での境界条件は

$$A \exp(iaa) + B \exp(-iaa) = [C \exp(-i\beta b) + D \exp(i\beta b)] \exp(ik(a+b)) \quad (17)$$

$$i\alpha [A \exp(iaa) - B \exp(-iaa)] = \beta [C \exp(-\beta b) - D \exp(\beta b)] \exp(ik(a+b)) \quad (18)$$

となる。

ここから先の詳しい計算は固体物性の他書にゆずりたいが、式(38)~(41)の連立方程式が解を持つ E の範囲で電子が存在できる条件となる。具体的には、

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh\beta b \sin\alpha a + \cosh\beta b \cos\alpha a = \cos k(a+b) \quad (19)$$

が導かれる。この方程式から、E の取りえる範囲のイメージを得るべく、b の幅が非常に狭く、かつ $V_0 b$ が一定になるように b の極限をとると、 $\sinh\beta b$ は βb 、 $\cosh\beta b$ は 1 と近似できるようになる。また、 $\beta \ll \alpha$ であることから、

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh\beta b \sin\alpha a = \frac{\beta^2 b}{2\alpha} \sin\alpha a \cong \frac{mV_0 b}{\alpha \hbar^2} \sin\alpha a \quad (20)$$

となる。 $P = \frac{mV_0 b}{\hbar^2}$ とおくと

$$P \frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos k(a+b) \quad (21)$$

となる。かなり複雑な式で理解が困難かもしれないが、(21)式の右辺は -1 から 1 の範囲をとり、左辺がその範囲になっていれば、解を持ちえる、すなわち、電子が存在できるといえる。(21)式において αa を横軸に $P \frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a$ を縦軸にグラフを書いてみる。図 14 において塗りつぶされた範囲が電子の存在できる条件である。 αa は $a\sqrt{2Em}/\hbar$ であり、エネルギーの大きさを表す。この図から電子が存在できる範囲と存在できない範囲があることが理解できる。電子が存在できる範囲を許容帯、存在

できない範囲を禁制帯という。

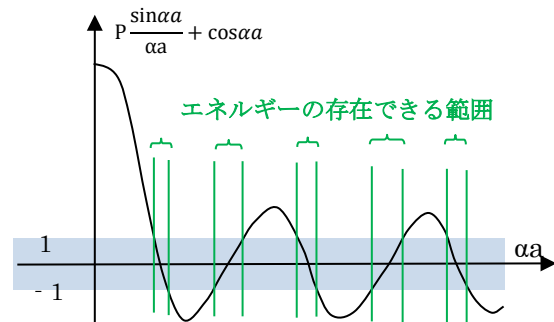


図 14 エネルギー範囲を決める $P \frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a$ のグラフ

結晶中の電子のエネルギーと波数の関係を表したグラフを図 14 に示す。この関係は(21)式から求められるが、その求め方は高度なので割愛することとして、求めた結果をイメージとして理解してほしい。この図において、波数が $\frac{-\pi}{a+b}$ から $\frac{\pi}{a+b}$ の範囲を、第一ブリリアンゾーンという。ブリリアンゾーンとは、結晶において、逆格子点を基点としてその周りの近接した逆格子点の半分のところその垂直平面で囲まれた領域をブリリアンゾーンというが、一次元であれば 0 を基点に周期の逆数に π をかけた領域に相当する。図 15 からもわかるように周期性がある場合、 $\frac{\pi}{a+b}$ ことの周期ごとにバンドの不連続が生じている。図中で塗りつぶされた部分が許容帯となる。以上示してきたように、半導体が準位やバンドを持つのは、結晶に周期性がある故である。実際の三次元結晶では、三次元方向に周期性があり、大規模コンピューターを使って結晶の周期方向に対する波数 k とエネルギーの関係図を計算することができ、半導体の移動度や直接遷移性を議論するのに使われている。

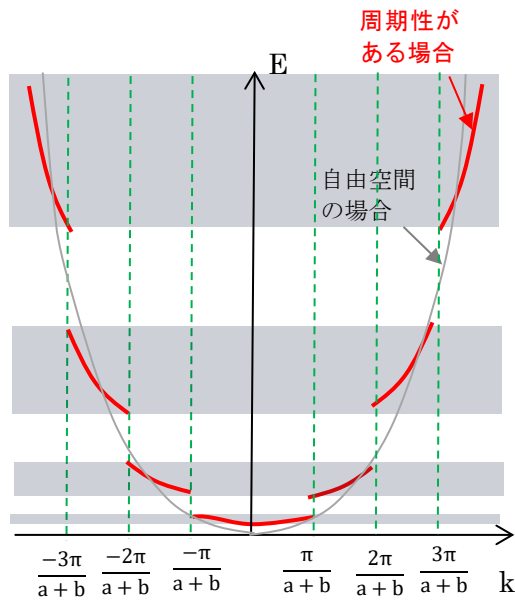


図 15 一次元周期ポテンシャル中の波数 k とエネルギー E の関係

14. 状態密度 《発展》

半導体のキャリア密度を理解する上で、キャリアの状態密度とフェルミディラック分布の理解が必要である。筆者が若いころ大学の授業で、状態密度の導出の仕方を習った。半導体の基礎講義で必ず出てくるが、筆者の経験では、卒業後実際のデバイス開発現場でこの知識を必要としたことは一度もなかった。現場で開発に関わっている方はこの節を読み飛ばしてくださっても結構である。

半導体の伝導帯において、電子エネルギーを E としたときに、単位エネルギー幅に電子が含まれ得る数を状態密度という。伝導帯の電子の状態密度を $Z_e(E)$ とすると、

$$Z_e(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_n)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \quad (22)$$

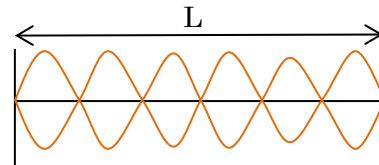
となる。この式で、 m_n は電子の状態密度有効質量である。 E_c は伝導帯下端の電子のポテンシャルエネルギーである。

同様に価電子帯のホールの状態密度 Z_h については、次のようにあらわされる。

$$Z_h(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_p)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \quad (23)$$

m_p はホールの状態密度有効質量である。上記の式の特徴として、状態密度は \sqrt{E} に比例すると覚えておけば十分である。

状態密度関数の求め方であるが、いくつか求めた方があるが、もっともポピュラーなものを紹介する。半導体中の電子は定在波で表され、その波長を λ とする。この電子が、距離 L の立方体の中に閉じ込められた時に、取り得る波長 λ は次の式で表される。



$$\lambda = L/n \quad (24)$$

n は整数となり、状態数を意味する。電子の運動量を p とすると、 $p = h/\lambda$ となる。 h はプランク定数である。したがって、

$$Lp = hn \quad (25)$$

となる。運動量は飛び飛びとなり、その最小単位を δp とすると、

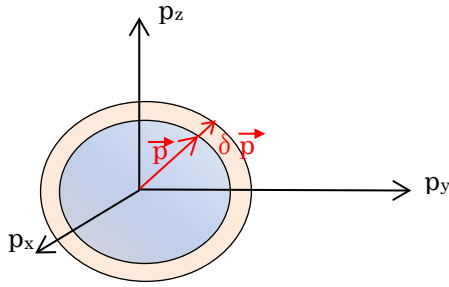
$$L\delta p = h \quad (26)$$

が成り立つ。実際に三次元で、 x 方向、 y 方向、 z 方向についてもなりたつので、

$$L^3 \delta p_x \delta p_y \delta p_z = h^3 \quad (27)$$

が成り立つ。運動量空間で、単位体積当たりのエネルギー状態数は、(27)式に $L=1$ を代入して、 h^3 と求められる。

ここで運動量空間として、運動量半径 p の球体を考える。



運動量 \mathbf{p} が $\delta \mathbf{p}$ だけ変化したときに、運動量空間では体積は $4\pi p^2 \delta p$ だけ増えることになる。つまりこの体積増加分に h^3 で割った値が、エネルギー状態数の変化分で、電子はスピンをもっており、1状態に2個電子が存在できるので、 $8\pi p^2 \delta p / h^3$ だけ電子の状態数は増加する。一方、電子のエネルギー E と運動量の関係は、

$$E = \frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{p}{m_n}\right)^2 = \frac{p^2}{2m_n} \quad (28)$$

$$p = \sqrt{2m_n E} \quad (29)$$

となることから、

$$\frac{dp}{dE} = m_n / \sqrt{2m_n E} \quad (30)$$

となる。

$$\frac{8\pi p^2 dp}{h^3} = 4\pi \left(\frac{2m_n}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} dE = Z(E) dE \quad (31)$$

したがって状態密度関数は、

$$Z(E) = 4\pi \left(\frac{2m_n}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (32)$$

と求められる。

15. フェルミディラック分布

半導体や結晶材料中のようにエネルギー準位が離散的な場合、電子やホールエネルギーにに応じた存在確率は**フェルミディラック分布**で表わされる。式であらわすと、

次の形となる。

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad (33)$$

この式を近似形であらわすとボルツマン関数になるが、この式は半導体工学の教科書に出現することが多いので覚えておくべきである。

$$f(E) \cong \exp\left(\frac{E_f - E}{kT}\right) \quad (34)$$

多くの学生たちは、フェルミディラック分布をそらんじることはできるであろうが、この式を実感をもって計算に活用するためには、イメージを理解することが必要である。そのためには、ボルツマン分布の考え方、エントロピーの考え方を復習する必要があるであろう。しかし、時間に追われた現代人に理解しやすいよう筆者は授業で次のような教え方をしている。あるコンサート会場に聴衆がいるとしよう。熱気のようなものをたとえるなら、温度に相当する。コンサート前はまだ聴衆も静かであり、温度も低い状態としよう。いざお目当てのシンガーがコンサートを始め、のりにのってきたとする。このとき聴衆の何人かは立ちあがって声援をおくった。聴衆は座っていたときに比べ、立ち上がった方が位置エネルギーが高い、すなわち立ちあがるのにエネルギーが必要なのに、何人かはたちあがっている。これは熱統計の世界では、熱エネルギーに分布があることを示している。全員が熱くなっているわけでもなく、冷めているわけでもなく、ある割合の人が熱くなって立ち上がっているのである。コンサートが

盛り上がってくると、立ちあがる人の数が増えてくる。熱統計の世界では、温度 T が高くなればなるほど、高いエネルギーの状態にいる粒子の数が増えてくることに相当する。人の世界も熱統計の考え方で見ることができるのは興味深い。どんなに素晴らしい教育を施しても、ある確率で学生は落第する。大学機関では全員を優等生にしよう、おちこぼれをだすまいとする教育を求めて果てしない努力が続けられているが、熱統計の世界では、教育の効果をあげることで平均はあがるが、落第するのをゼロにすることはできない。熱統計の世界は、我々の努力をあざ笑うが、脱線がすぎた。半導体の世界では電子が一番低い空準位にいようとしますが、コンサートで乗りに乗った聴衆が存在するようにで、電子のなかには特別エネルギーをもった電子もいるのである。したがって、そのような特別とも思えるエネルギーの高い電子についても考慮するために、フェルミディラック分布の計算が必要となる。

フェルミディラック分布は、半導体結晶での電子やホール運動エネルギーの揺らぎの確率分布を示すものであるが、次の ΔE だけポテンシャルエネルギーが高い場所の濃度計算事例を覚えておくとよい。

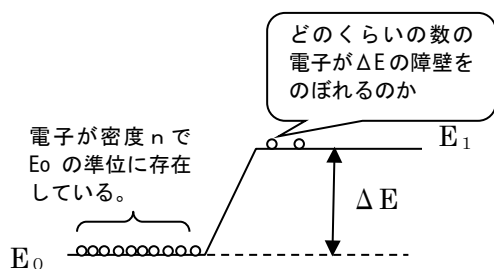


図 16 ΔE だけポテンシャルエネルギーが高い場所の濃度計算事例

上図のようにあるポテンシャルエネルギー E_0 に濃度 n で電子が存在しているとする。それに隣接したところで、 E_1 というエネルギーが ΔE だけ高い位置を仮定したときに、下にいる電子のある割合の分は E_1 の位置にも上がることができる。なぜなら、ある温度のエネルギーがこの系に与えられた時に、ある割合は高いエネルギーをもちえるからである。フェルミディラックの簡略式によれば、ポテンシャルエネルギー E_0 の位置の電子の濃度 n は次の式であらわされる。

$$n = A \exp\left(\frac{E_f - E_0}{kT}\right) \quad (35)$$

ここで A は比例定数である。 E_1 の位置の電子濃度 n_1 はこの式から次のようにあらわされる。

$$n_1 = A \exp\left(\frac{E_f - E_1}{kT}\right) \quad (36)$$

この式より次の式が導かれる

$$\begin{aligned} \frac{n_1}{n_0} &= \exp\left(\frac{E_0 - E_1}{kT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \end{aligned} \quad (37)$$

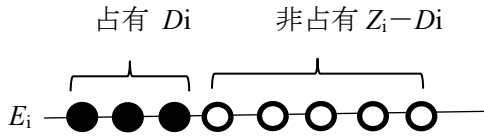
この(29)式は非常に重要である。エネルギー障壁 ΔE を超える確率はボルツマンの式であらわされる。この式は化学反応での反応速度を記述する式と一緒である。そこでは ΔE は活性化エネルギーと呼ばれている。

16. フェルミディラック分布の導出

<発展>

エネルギー準位が離散的に存在していて、準位 i における、ポテンシャルエネルギー E_i とする。その準位の状態数を Z とする。そ

のうち粒子が占有している状態数を D_i とする。つまりエネルギー準位 E_i において、電子がいることができる状態数 Z_i のうちが D_i だけ埋まっていて、 $Z_i - D_i$ が埋まっていないとかがえる。



このときに、占有のされ方の組み合わせは

$$z_i C_{D_i} = \frac{Z_i!}{(Z_i - D_i)! D_i!} \quad (40)$$

となる。全準位の占有のされ方の組み合わせ W は、

$$W = \prod_i z_i C_{D_i} \quad (41)$$

となる。エントロピー S は全状態数の組み合わせ W の自然対数にボルツマン定数をかけたものであるので、

$$S = k_B \log W = k_B \sum_i \log z_i C_{D_i} \quad (42)$$

と表される。ここで全粒子（電子）数を N とし、また全エネルギーを E とする。式であらわせば

$$E = \sum_i D_i E_i \quad (43)$$

$$N = \sum_i D_i \quad (44)$$

となる。つまり式(43)、(44)の条件で、 S を最大化する。そのためには $\log W$ の変数 D_i における偏微分がゼロとなる条件を検討する。これはラグランジュの未定係数法という。具体的には、

$$L(D_i, s, t) = \sum_i \log z_i C_{D_i} + s \left(E - \sum_i D_i E_i \right) + t \left(N - \sum_i D_i \right) \quad (45)$$

s, t は実数

$$\frac{\partial L}{\partial D_i} = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial s} = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = 0$$

を満たすように、 D_i を決定する。後半の二式はすでに成立しているので、

$$\frac{\partial L}{\partial N_i} = 0 \quad (46)$$

のみを考えればよい。ここで、スターリングの式を使う。

$$\log N! \cong N \log N - N \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial D_i} &= \frac{\partial}{\partial D_i} \left\{ \sum_i \log z_i C_{D_i} + s \left(E - \sum_i D_i E_i \right) + t \left(N - \sum_i D_i \right) \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial D_i} \left\{ \sum_i \log \left(\frac{Z_i!}{(Z_i - D_i)! D_i!} \right) + s \left(E - \sum_i D_i E_i \right) + t \left(N - \sum_i D_i \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial D_i} \left\{ \sum_i Z_i \log Z_i - Z_i \right. \\
&\quad \left. - (Z_i - D_i) \log(Z_i - D_i) \right. \\
&\quad \left. + (Z_i - D_i) - D_i \log D_i + D_i \right\} \\
&\quad - sE_i - t \\
&= \frac{\partial}{\partial D_i} \left\{ \sum_i (Z_i \log Z_i \right. \\
&\quad \left. - (Z_i - D_i) \log(Z_i - D_i) \right. \\
&\quad \left. - D_i \log D_i) \right\} - sE_i - t \\
&= (\log(Z_i - D_i) + 1 - \log D_i - 1) - sE_i - t \\
&= \log\left(\frac{Z_i - D_i}{D_i}\right) - sE_i - t = 0 \quad (48)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{Z_i - D_i}{D_i} &= \exp(sE_i + t) \\
\frac{D_i}{Z_i} &= \frac{1}{1 + \exp(sE_i + t)} \quad (49)
\end{aligned}$$

ここで、熱力学的な考察を行う。 S をエントロピーは、(48) 式より

$$S = \sum_i k_B \log\left(\frac{Z_i - D_i}{D_i}\right)$$

となる。

$$\begin{aligned}
S &= \left(\sum_i k_B \log\left(\frac{Z_i - D_i}{D_i}\right) \right) \\
&= k_B \sum_i (sE_i - t) \\
&= k_B E s - N t
\end{aligned}$$

$$T dS = s k_B T dE - t dN$$

となる。一方、熱力学における内部エネルギー E の変分は

$$dE = T dS + \mu dN \quad (51)$$

となる。 $s = \frac{1}{k_B T}$ $t = -\frac{\mu}{k_B T}$ となることから、

$$\frac{D_i}{Z_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right)}$$

となる。化学ポテンシャルをフェルミエネルギー E_f とすれば、

$$F_E(E) = \frac{D_i}{Z_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_i - E_f}{k_B T}\right)} \quad (52)$$

が導かれる。

17. フェルミレベルとキャリア密度の関係

半導体では通常バンドギャップ内にフェルミレベルがあるとされるが、フェルミレベルとキャリア密度の関係は次の式であらわされる。フェルミレベルを E_f としたときに、伝導帯の底の電子のポテンシャルエネルギーを E_c 、価電子帯上部の電子ポテンシャルエネルギーを E_v としたときに、自由電子の濃度を n 、ホール濃度を p とすると、次の式が成り立つ。

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) \quad (53)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{k_B T}\right) \quad (54)$$

となる。この関係であるが、自由電子の密度 n は、電子の状態密度 (つまり存在できる密度) にフェルミディラック分布関数をかけて、伝導帯の底からトップまで積分した数値がそれにあたる。

$$\begin{aligned}
n &= \int_{E_c}^{\infty} Z_e(E) F(E) dE \\
&= \frac{4\pi}{h^3} (2m_n)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \sqrt{E - E_c} \exp\left(-\frac{E - E_f}{k_B T}\right) dE
\end{aligned}$$

これを求めるために、 $\frac{E - E_c}{k_B T} = x$ と置換する。

$$\frac{dE}{dx} = k_B T \text{ となり、また } x \text{ は } 0 \sim \infty \text{ の範囲をと}$$

るため

$n =$

$$\frac{4\pi}{h^3} (2m_n k_B T)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx$$

ここで上式の積分の項は、 Γ 関数と呼ばれ、 Γ 関数は次のように定義される。

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \quad z \in \text{実数}$$

$$\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$$

これを部分積分すると、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx &= \left[-x^{\frac{1}{2}} e^{-x}\right]_0^\infty \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_0^\infty x^{-1/2} e^{-x} dx \\ &= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

ここで $x = s^2$ とくと

$$\frac{dx}{ds} = 2s$$

となり、

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \int_0^\infty x^{-1/2} e^{-x} dx \\ &= \int_0^\infty s^{-1} e^{-s^2} 2s ds \\ &= 2 \int_0^\infty e^{-s^2} ds \end{aligned}$$

これはガウス積分であり、 $\sqrt{\pi}$ の値をとる。したがって

$$\begin{aligned} n &= \frac{4\pi}{h^3} (2m_n k_B T)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ n &= 2 \left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (55)$$

となる。 $2 \left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ は伝導帯の実効状態

密度(N_c)と呼ばれる。

式(53),(54)の意味するところは、自由電子が多いほど伝導帯とフェルミレベルの間隔は小さくなる。ホールが多くなるほど、フェルミレベルと価電子帯の間隔は小さくなるということである。

18. 少数キャリアと多数キャリア

半導体の教科書では、よくこの言葉が出てくる。多数キャリアというのは、n型半導体では電子のことである。少数キャリアはホールということになる。p型半導体では、多数がホール、少数が電子になる。まず覚えていただきたいのは、多数キャリアの濃度はSi結晶においてはほぼドーピング濃度に等しいということである。SiC やアモルファス Si において、ドーピング濃度のすべてがキャリアになるわけではないが、結晶ではこの近似が成り立つ。

n型半導体では、結晶中に電子が多く存在しているが、ホールが全くいないかということ言えばそうでもない。たとえn型半導体といえども、熱エネルギーをもって、価電子から自由電子になって、ホールを作り出す。その確率は、フェルミディラック分布で決まるが、半導体技術者は次のpn積一定則を記憶していただきたい。半導体中の電子の濃度をn、ホールの濃度p、真性キャリア密度を n_i とすると、次の式が成り立つ。

$$pn = n_i^2 \quad (56)$$

真性キャリア密度 n_i は次の式であらわされる。

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (57)$$

この式において、 N_c は伝導帯の実効状態密度、 N_v は価電子帯の実効状態密度、 E_g はバンドギャップである。 N_c と N_v は次の式で表わされる。

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (58)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (59)$$

で表わされる。この式において、 m_n 、 m_p は、それぞれ電子とホール状態密度有効質量である。 h はプランク定数である。

表 5 300K のときの真性キャリア密度

結晶材料	バンドギャップ (eV)	真性キャリア密度(個/cm ³)
Si	1.12	1.45×10^{10}
Ge	0.66	2.4×10^{13}
GaAs	1.43	1.79×10^6

真性キャリア密度は、その結晶が不純物を一切含まない完全結晶であるときのキャリア濃度である。バンドギャップが低くなるほど真性キャリア密度が増加するのは、低い熱エネルギーでも容易に自由電子になりやすく、室温でも高いキャリア濃度になるからである。

19. 有効質量 <<発展>>

固体内では周期的なポテンシャルの中で電子は電子波として運動している。電子の波束の速度 v は電子波の周波数を f とすると

$$v = 2\pi \frac{\partial f}{\partial k} \quad (60)$$

で表される。エネルギー E は hf で表されるので、

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (61)$$

で表される。 E を位置微分すると力 F が与えられるので、

$$F = \frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} = \frac{1}{v} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}} \cdot \frac{dE}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}$$

であらわされる。

(61)式より

$$\text{加速度} = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (62)$$

となる。一方 $\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$ の関係があるので、

$$\frac{dv}{dt} = \frac{F}{m} = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (63)$$

となる。運動方程式である $m \frac{dv}{dt} = F$ の関係から電子の固体結晶内の質量(有効質量)を次のように求めることができる。通常有効質量は m^* のように表記する。

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (64)$$

有効質量はエネルギー E と波数 k の関係の曲線の曲率に反比例する。この有効質量は自由空間の $9.1095 \times 10^{-31} \text{kg}$ とは異なる。

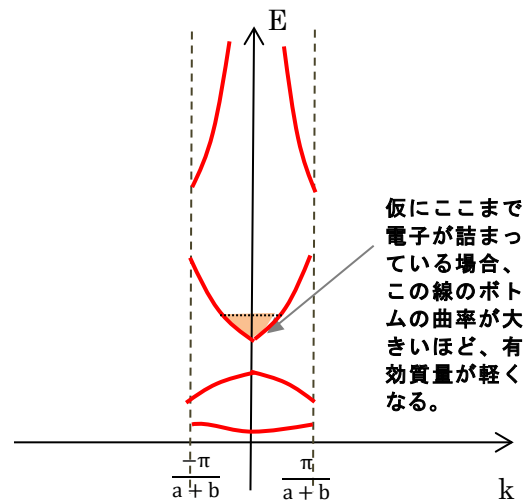


図 15 の一次元周期ポテンシャル中の波数 k とエネルギー E の関係を周期性のある $\frac{\pi}{a+b}$ で折り返して表示した図を還元図 (図 17) という。ここで、電子が点線のところまで詰まっていたとすると、矢印で示した曲線の底の曲率が大きいほど電子の有効質量は小さくなる。すなわち移動度が大きいということになる。最後に代表的な半導体の電子とホールの有効質量を表 5 に記載する。

表 6 代表的な半導体の電子とホールの有効質量 m^* と自由空間電子質量 m_0 の比

	質量比 m^*/m_0
Si 電子	0.19
Si ホール	~0.5
GaAs 電子	0.07
GaAs ホール	0.45

20. 直接遷移と間接遷移 <<発展>>

全ての半導体が直接遷移か間接遷移かに大別できる。直接遷移は図 18 に示されるような、エネルギーと運動量 $\hbar k$ の関係の図を使って説明される。これは図 17 の横軸の波数 k に \hbar (ディラック定数) をつけたものと考えればよい。半導体の材料によって、このバンド図は変わってくるが、電子が詰まっている一番高いエネルギー帯 (価電子帯) とその上の伝導帯において、価電子帯上部と伝導帯底部が、異なる運動量 $\hbar k$ の位置にあるものが **間接遷移半導体 (間接半導体)** となる。価電子帯にある電子が、光の照射を受けてより高いエネルギー位置に飛び移ろうとしたときに、伝導帯の底までたどり着くには、フォノン (格子振動) の助けがないと移れない。したがって、また伝導帯にいた電子が価電子帯に落ちるときに、間接遷移半導体では、フォノンの介在が必要で、光を発す

る確率が非常に小さい。したがって、**間接遷移半導体で LED を作っても発光は極めて微弱である**。Si や Ge といった半導体は間接遷移型である。

一方、**直接遷移半導体**では、価電子帯上部と伝導帯底部が同じ運動量に相当しており、伝導帯から価電子帯に遷移する過程で、運動量が保存され、光を発する。GaAs 等の直接遷移半導体のダイオードで光を発するのは直接遷移のためである。

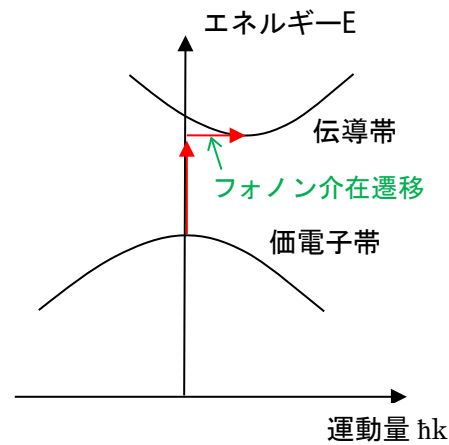


図 18 間接遷移半導体のエネルギーバンド図

直接遷移か間接遷移を見分ける方法に、光吸収係数 α と光のエネルギーの関係を取得すればよい。光の吸収係数は、ある厚みの材料を光が通過した時に強度が $1/e$ になる厚みのことである。直接遷移半導体では、

$$\alpha \approx A\sqrt{\hbar\nu - E_g} \quad (65)$$

で、 A は比例係数とおもってよい。また間接半導体では、

$$\alpha \propto \frac{(\hbar\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) - 1} - \frac{(\hbar\nu - E_g - E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) - 1} \quad (66)$$

で表される。ここで、 E_g は半導体のバンドギャップ、 E_p は介在するフォノンのエネルギーである。したがって、 α^2 と $h\nu$ の関係をグラフに表して、直線関係が示されれば、直接遷移半導体と判断する目安となる。また、直線とx軸が交わる切片から、バンドギャップを見積もることができ、この関係から求めたバンドギャップは光学バンドギャップと呼ばれる。太陽電池材料であるアモルファスSiなどの物性評価にしばしば用いられる。

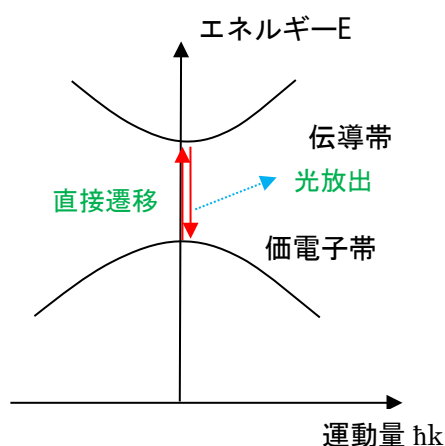


図 19 直接遷移半導体のエネルギーバンド図

21. キャリアの再結合とライフタイム

多数キャリア中に少数キャリアがいる場合、たとえばp型半導体に自由電子がいるとすると、自由電子は短い時間で周囲のホールと出会って結合し消えてしまう。これを再結合(recombination)という。再結合には直接再結合と間接再結合がある。直接再結合とは前にのべたように、電子とホールが直接会合して再結合をすることである。間接再結合は欠陥や不純物の準位を介して再結合をすることをいう。Si結晶がほぼ完全な結晶であれば、再結合は直接再結合に限られるが、その場合再結合に要する時間

が比較的長くなる。再結合に要する時間を少数キャリアのライフタイムとよぶ。ライフタイムの厳密な定義は、時刻0のときに存在した定常値より多く存在した過剰な少数キャリアが、再結合して $1/e$ になるまでの時間をいう。LSIグレードのSi結晶では0.1~1ms程度である。

Si結晶に不純物や欠陥が存在すると、欠陥準位による間接再結合が主となり、ライフタイムは短くなる。ショットキーリードホール理論によれば、バンドギャップの中央、すなわち伝導帯と価電子帯のほぼ中央に準位があると、効率的に間接再結合が起こる。単位時間当たりの実質の再結合速度は次の式であらわされる。

$$U = \frac{(pn - n_i^2)}{\tau_p(n + n_c) + \tau_n(p + p_c)} \quad (67)$$

ここで、 p と n は過剰なホールと電子のキャリア密度であり、 τ_p と τ_n はホールと電子の準位にとられるまでの時間(ライフタイム)である。 n_c 、 p_c は次の式で示される。

$$n_c = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad (68)$$

$$p_c = n_i \exp\left(-\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad (69)$$

ここで n_i は真性キャリア密度、 E_i は真性時のフェルミレベル、 E_t は欠陥準位である。この式から、再結合速度が速い、すなわちライフタイム小さくなるのは、欠陥準位がバンド中央に近いとき、さらにホールと電子の過剰キャリア濃度が等しいときである。pn接合ダイオードの接合面ではフェルミレベルがバンド中央にあり、ここに欠陥があると非常に効率的に再結合が起こる。再結合があると、ダイオードのリーク電流や耐圧欠如の原因となる。したがって、ダイオ

ードの品質確保のためには接合部分での欠陥や不純物蓄積に気を遣わねばならない。この式からもダイオードやトランジスタなどの製造での p-n 界面の高品質化の重要性を理解することができる。

Au とか Fe、Pt などの不純物が Si に混入すると、バンド中央に準位を作りライフタイムを低下させる。このような不純物を **ライフタイムキラ**と呼ぶ。ライフタイムキラは太陽電池の発電効率を劣化させたりダイオードのリーク電流を増加させたりするなど、厄介な面もあるが、スイッチング回路用のトランジスタやダイオードにおいては、動作速度を向上させる有効な手段でもあり、パワーデバイスメーカーではこの制御に多大な研究がおこなわれている。

22. 電荷連続の式 <<発展>>

デバイスシミュレーションは半導体デバイスの動作特性を計算予測する手法であるが、その中では次の式に基づいて計算が行われる。

半導体内の電流密度 J は電子電流密度 J_n と J_p の和で計算される。

$$J = J_n + J_p \quad (70)$$

電子電流密度とホール電流密度は一次元で記述すると次の式であらわされる。

$$J_n = qn\mu E + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (71)$$

$$J_p = qp\mu E - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (72)$$

これらの式の第1項はドリフト電流の成分であり、第2項は拡散電流の成分である。

半導体デバイス中のキャリアの流れを知るには電荷連続の式を解く必要がある。p型半導体中の電子については一次元で考え

ると次の式であらわされる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G - \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (73)$$

τ_n は電子のライフタイムである。n型半導体中のホール濃度は次の式であらわされる。G はキャリアの生成速度である。 n_0 は p 型半導体中の定常濃度である。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G - \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (74)$$

ここでの τ_p はホールのライフタイムである。 p_0 は n 型半導体中の定常濃度である。これら式を初学者は覚える必要はないが、デバイスシミュレータの主要計算部分であることを認識してほしい。

23. 半導体デバイスの電気特性を予測するための基礎方程式 <<発展>>

半導体デバイスの電気特性、すなわち電荷の動きについては次の物理方程式を使う。

電荷と電位の関係 ポアソン式

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{q(N_d - N_a + p - n)}{\epsilon} \quad (75)$$

これは電磁気学での電荷密度 ρ と電位 ϕ との関係式である。断熱過程を表す式ではない。 ϵ は半導体の誘電率、 q は電子電荷（単位電荷）、 N_d がドナー密度、 N_a がアクセプタ密度、 p と n が電子密度、ホール密度である。この式は本著では、p-n 接合の空乏層内部での電界、電位分布の計算に使う。

電子、ホールの流れ、発生消滅を扱う

電荷連続の式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n + G - \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (76)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \nabla \cdot J_p + G - \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (77)$$

$$J_n = qn\mu E + qD_n \nabla n \quad (78)$$

$$J_p = qp\mu E - qD_p \nabla p \quad (79)$$

これらの式は三次元を前提に記述されているが、変数の定義は前節に記載と同じである。この電荷連続の式は本著では p n 接合における注入電流を計算する際に使う。

デバイスシミュレータと呼ばれる半導体デバイスの性能予測プログラムが実用化されているが、半導体デバイスを細かくメッシュにして上記の式を矛盾なく解くことで、デバイスの電気特性や過渡特性を計算している。近年のパソコンの CPU やメモリの高性能化に伴い、パソコンでも十分に使えるようになってきている。興味がある読者は、半導体デバイスシミュレータを検索サイトで探してみるとよい。一次元のものであれば、ニューサウスウェールズ大学で開発された PC1d が有名である。なお上記の計算においては、熱分布の影響や、磁場の影響については考慮していない。これらを含めると、大規模計算器が必要になってくる。

24. キャリアの生成

半導体中でキャリアが生成するのは、注入のときか励起のときである。注入とは p n 接合で電流通電によってキャリアが注入されるもので、通電時のバイポーラトランジスタのベース層で起こる。なお単純に n 型あるいは p 型半導体の塊に電界をかけて電荷を動かしても、これは注入にはならない。あくまでも過剰キャリアとして電荷が

はいることを注入という。励起とは、電子が光の吸収や加熱などによってエネルギーを得て、上位の準位やバンドに移ることをいう。半導体ではバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光 ($h\nu > E_g$) をあてると、価電子が励起され伝導帯に移り自由電子になる。1 光子を吸収すると、電子とホールを 1 個ずつ形成する。電子とホールの対は **エキシトン** とよばれる。太陽電池では、光を吸収して電子とホールを生成し、それが p n 接合内にできている電界によって輸送され電流を発生させる。太陽電池の材料としてバンドギャップの低い Ge を使うと、Si に比べて長波長光での発電特性がよくなる。これはバンドギャップが小さいと、光子のエネルギーの低い長波長光も吸収され電子とホールを生成することができるからである。

25. 光のエネルギー

正確には光子（フォトン）のエネルギーということになるが、次の式から求めることができる。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (80)$$

ここで、h はプランク定数、 ν は光の振動数、c は光速、 λ は光の波長である。

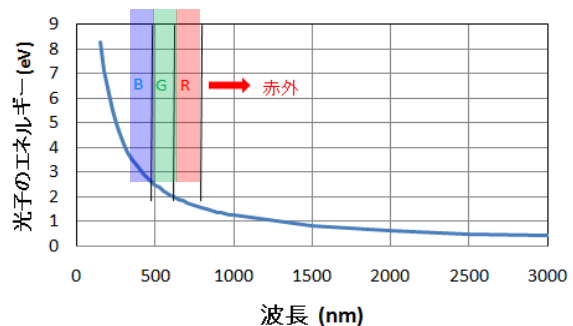


図 20 光のエネルギーと波長の関係

半導体においては、バンドギャップ以上

の光が入射されたときに、光が吸収されて電子とホールが発生するが、光のエネルギーを eV で表示することで、どの波長の光が吸収されるのか推定しやすい。グラフにすると次の通りである。これから明らかなように、Si のバンドギャップは 1.1eV であるため、1100 nm 以下の波長の光を吸収できることがわかる。

26. 活性化エネルギー

化学反応において、生成物質のエネルギーが出発物質のエネルギーより低くても単純に化学反応は進行しない例がある。たとえば炭素と酸素が会っても、ただちに CO₂ を作るわけではない。このようにエネルギー的に有利でも、化学反応はあるエネルギーを超えないと進まないことがある。図のようにこの化学反応の山の高さが**活性化エネルギー**と呼ばれるものである。CO₂ の場合だと 160 kJ/mol 程度といわれている。活性化エネルギーの単位は kcal/mol、kJ/mol、eV などが用いられるが、前者の二つは、アボガドロ数分だけ反応をおこすのに必要なエネルギーであり、後者は反応を分子 1 個分だけ起こすのに必要なエネルギーを示す。

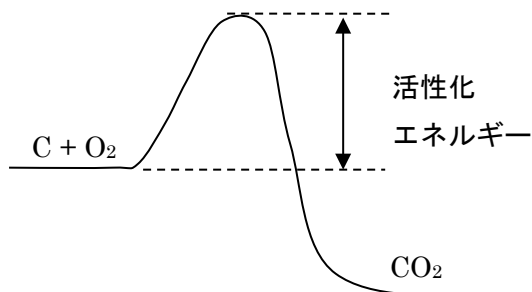


図 21 活性化エネルギーの図

ボルツマン確率の説明でもあったように、活性化エネルギーを E としたときに、その反応速度 R は**アレニウスの式**であらわされ

る。

$$R = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (81)$$

ここで A は定数となるが、頻度因子とよばれるもので、分子の構造などの物理的な特徴が反映される定数である。

この式の両辺に対数をとると、 $\log R$ と $1/T$ は直線関係にあることがわかる。

$$\log R = \log A - \frac{E}{KT} \quad (82)$$

反応生成速度や膜の堆積速度を横軸に $1/T$ で、縦軸に方対数として標記したものを**アレニウスプロット**と呼ぶ。次の図に、ジシランガス (Si 系水素化物ガス) を用いた Si の成膜速度のアレニウスプロットと示す。

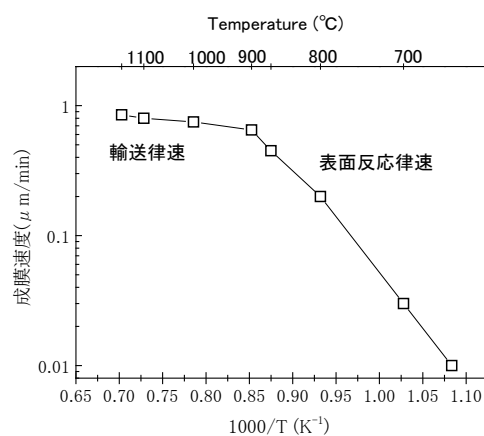


図 22 ジシランガスを用いた Si 成膜における堆積速度の温度依存性 —アレニウスプロットの例

900°C より高温と低温で異なる傾きの直線であらわされるが、これはそれぞれの温度帯で活性化エネルギーが異なることを示している。すなわち、反応を制限している要因が異なることを示しており、高温ではシランガスの輸送が律速であり、低温では表面

からの水素脱離による表面反応律速であることから起きているとされている。このように、反応収量をアレニウスプロット化することで、活性化エネルギーを知ることによって反応機構の解析が可能である。化学の知識ではあるが半導体工学、製造では頻出の図であるので、若いうちから慣れておきたい。

27. トンネル効果 《発展》

半導体、集積回路の世界でプレーナ技術の一層の進展により、膜はより薄膜化し、リソグラフィの進歩により、デバイス形状もナノスケールに突入している。マイクロスケールでは絶縁体とみなしていたものも、ナノになるとときとして、良導体としてふるまうことがある。これはトンネル効果という現象で量子力学によって説明されているが、これもナノスケールの空隙や絶縁体、ダイオードでの空乏層での通電現象のひとつである。

この問題は図 23 に示される、電子がきわめて狭い障壁を通過する確率を計算する問題に帰着される。ここで、電子の運動エネルギーを E 、電子の波数を k 、障壁の幅を d とする。

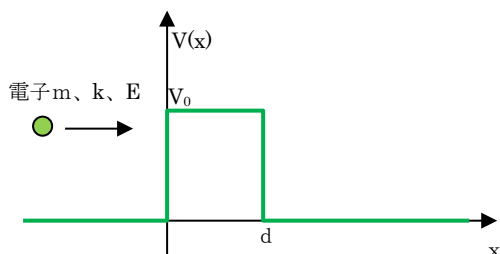


図 23 トンネル効果を計算するためのポテンシャル図

この問題は $x < 0$ 、 $0 \leq x \leq d$ 、 $x > d$ の範囲に

分けて、シュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = (E - V(x))\Psi(x) \quad (83)$$

を解く必要がある。この式の一般解は次の波動の式の進行波と反射波の組み合わせで表される。

$$\begin{aligned} x < 0 & \quad \Psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) \\ 0 \leq x \leq d & \quad \Psi(x) = C \exp(i\chi x) + D \exp(-i\chi x) \\ x > d & \quad \Psi(x) = E \exp(ikx) \end{aligned} \quad (84)$$

これらに境界条件をあたえる。つまり波動関数 Ψ は、境界で連続でありしかもその位置微分も連続である。

$x=0$ の位置で

$$\begin{aligned} A + B &= C + D & (\Psi \text{ が連続}) \\ k(A - B) &= \chi(C - D) & \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \text{ が連続}\right) \end{aligned} \quad (85)$$

がなりたち、 $x=d$ では

$$C \exp(i\chi d) + D \exp(-i\chi d) = F \exp(ikd) \quad (\Psi \text{ が連続})$$

$$\begin{aligned} \chi(C \exp(i\chi d) - D \exp(-i\chi d)) &= kF \exp(ikd) \\ \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \text{ が連続}\right) \end{aligned} \quad (86)$$

が成り立つ。これから、 B/A と F/A が求められる。

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{(k^2 - \chi^2)[1 - \exp(2i\chi d)]}{(k + \chi)^2 - (k^2 - \chi^2)\exp(2i\chi d)} \\ \frac{F}{A} &= \frac{4k\chi \exp(i(\chi - k)d)}{(k + \chi)^2 - (k^2 - \chi^2)\exp(2i\chi d)} \end{aligned} \quad (87)$$

また、波数 k 、 χ は次のようにあらわされる。

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (88)$$

$$\chi = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar} \quad (89)$$

これより、反射率 R と透過率 T は

$$R = \left(\frac{BB^*}{AA^*} \right)^2 = \left[1 + \frac{4k^2\chi^2}{(k^2 - \chi^2)\sin^2\chi d} \right]^{-1} \quad (90)$$

$$T = \left(\frac{FF^*}{AA^*} \right)^2 = \left[1 + \frac{(k^2 - \chi^2)\sin^2\chi d}{4k^2\chi^2} \right]^{-1} \quad (91)$$

で与えられる。詳しい導出過程の説明は量子力学の教科書にゆずりたいが、ここでトピックスとなるトンネル効果のトンネル確率は次のように求められる。

つまり、障壁 V_0 が電子のエネルギー E より大きい場合である。このとき、 χ は

$$\chi = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar} = i \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} \quad (92)$$

で与えられる。このとき透過率 T は

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2 \sinh^2 \left[d \sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar \right]}{4E(V_0-E)} \right]^{-1} \quad (93)$$

で与えられ、

$$d \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} \gg 1 \quad (94)$$

の条件がなりたてば、すなわち障壁の幅が非常に狭いとすると、

$$T = \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2} \exp \left(-2d \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} \right) \quad (95)$$

となる。これがトンネル確率の式となるが、この障壁の幅が狭い条件であるが、(95)式で与えられ、この式がつかえるのは 10nm 以下と考えたらよい。半導体の薄膜化や非常に狭い空乏層を考えると、電子の初期運動エネルギーにもよるが、10nm 以下の領域では絶縁機能を果たさなくなる恐れがあると認識しておくべきである。