学術俯瞰講義

物質を作り利用する

東京大学　小宮山宏

第1回：物質製造プロセス　主な例：金属(鉄鋼)

第2回：複合化（デバイス）

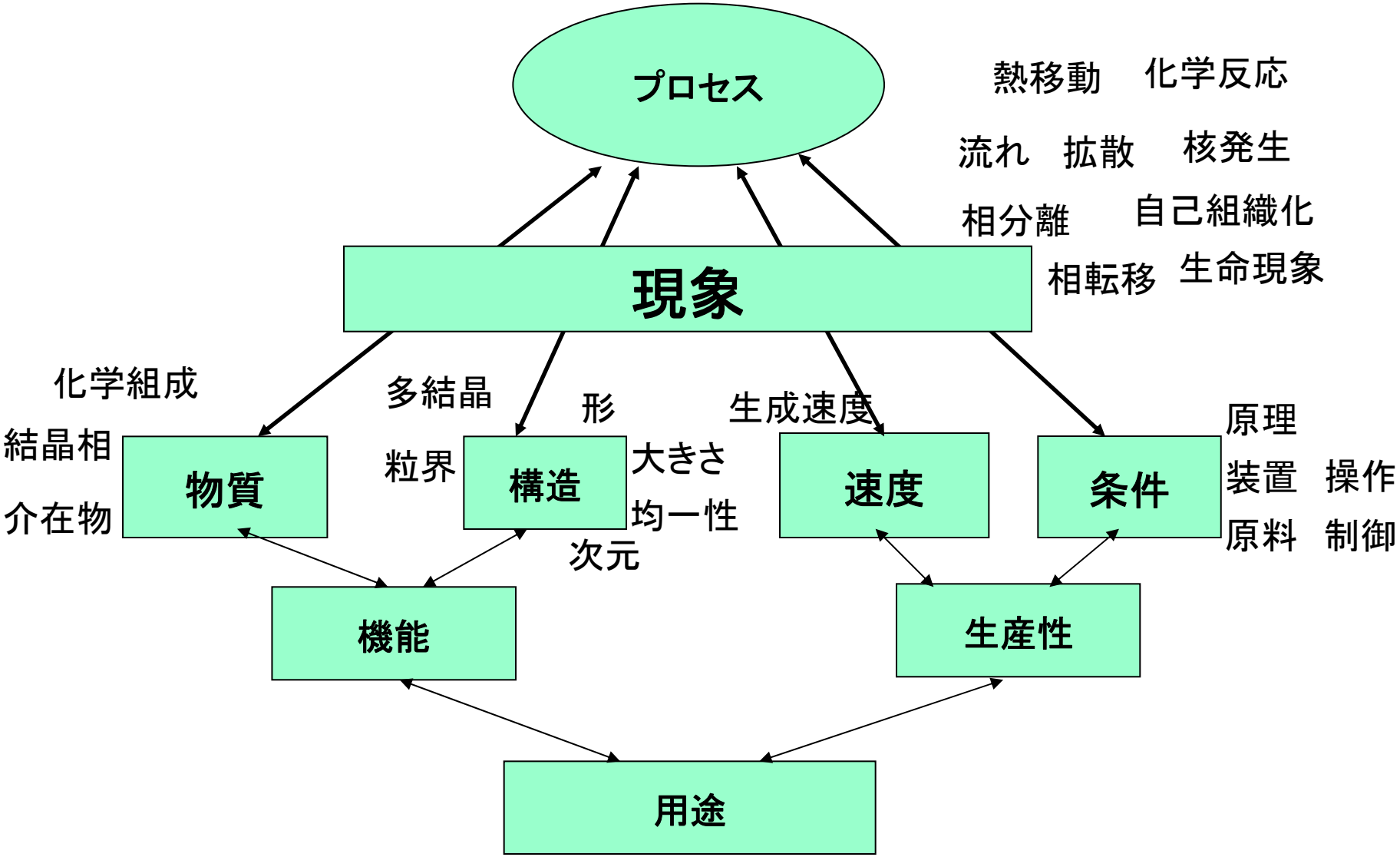
主な例：半導体、無機材料

第3回：ソフトマター　主な例：液晶

第4回：地球持続の物質（デバイス）

主な例：燃料電池、マイクロチップ

「‡:このマークが付してある著作物は、第三者が有する著作物ですので、同著作物の再使用、同著作物の二次的著作物の創作等については、著作権者より直接使用許諾を得る必要があります。」


プロセス
熱移動
化学反応
流れ
拡散
核発生
相分離
自己組織化
現象
相転移
生命現象
化学組成
結晶相
介在物
物質
多結晶
粒界
形
大きさ
均一性
次元
構造
生成速度
速度
原理
装置
操作
原料
制御
条件
機能
生産性
用途

要点

半導体デバイス、
光ファイバー、触媒反応器

組成、構造（特に形と大きさ）、速度

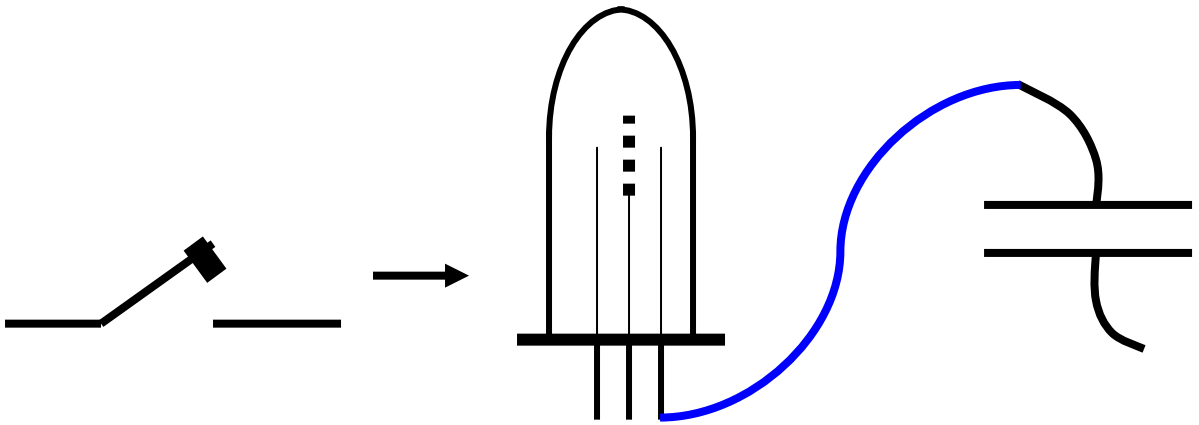
現象：流れ　拡散　熱移動
（前回：核発生・相分離）

半導体の特徴

不純物の導入・光照射・電場などによって
電気伝導度が大きく変化する
（10桁の物性値変化）

金　属：10^{-6} ～10^{-4} Ω-cm
半導体：10^{-3}～10^{8} Ω-cm
絶縁体：10^{10} Ω-cm以上

スイッチと二値素子でメモリー素子



機械スイッチ

真空管　　コンデンサー

$Q = CV$

半導体の歴史

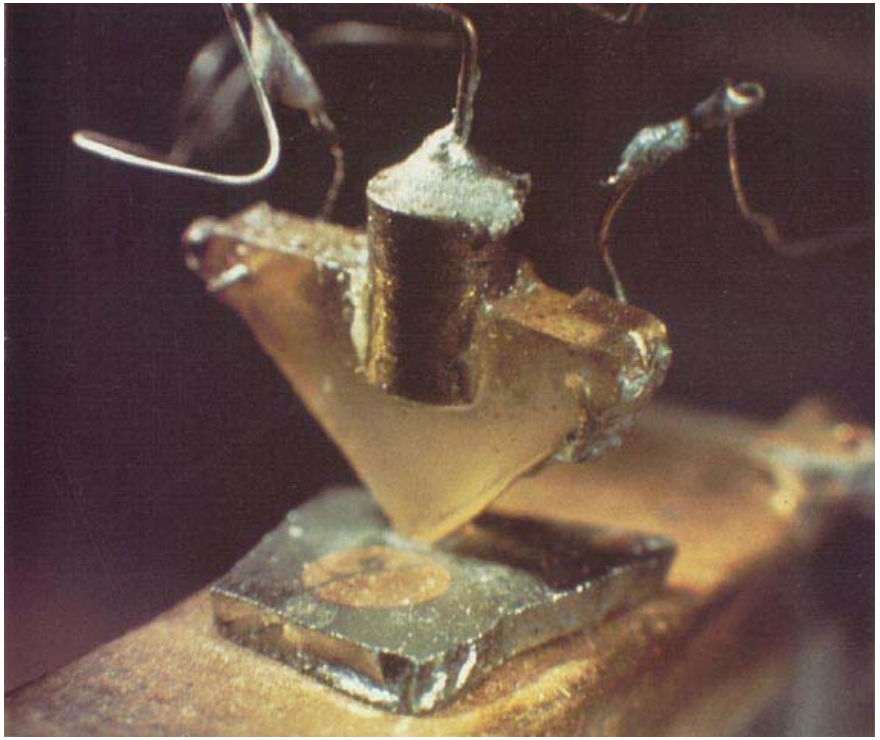
- 真空管と固体素子の併存
- トランジスタの発明（1947年）
- ゲルマニウム（1950年代）
- シリコン，IC（1960年代）Integrated Circuit
- ULSI（1970年代～）　Ultra Large IC
- GSI,（21世紀）　Giga-scale Integration
- ？？？量子素子？？？

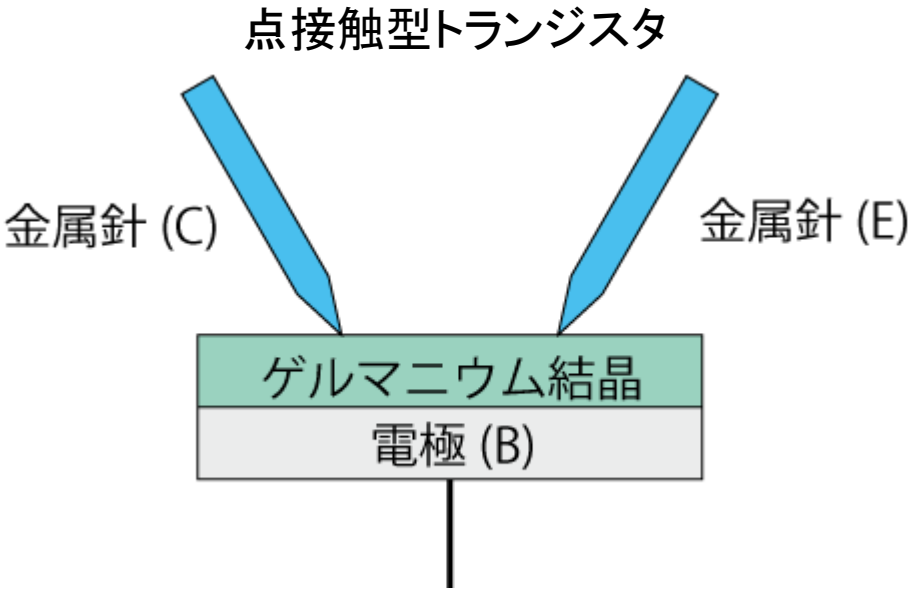
半導体の特色

	Si	Ge	GaAs
Eg（eV）	1.12	0.68	1.42
遷移型	間接遷移	間接遷移	直接遷移
電子移動度（cm^2/Vs）	1450	3900	9200
正孔移動度（cm^2/Vs）	500	1900	320

- Siは酸化膜が良質
  Geの酸化膜は不安定（水にも溶ける）
  III-V族化合物半導体（GaAsなど）は制御困難
- III-V族化合物半導体（GaAsなど）はよく光る

1947年 ベル研がトランジスタ発明





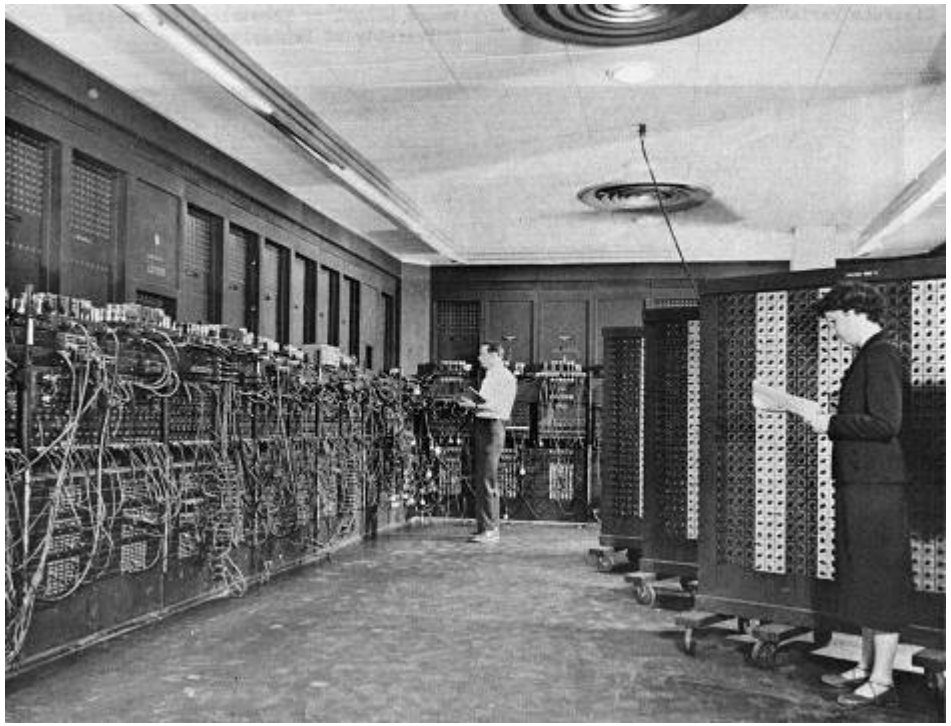
1947年12月16日
トランジスタ動作確認

トランジスタが真空管を代替

低消費電力

高信頼性

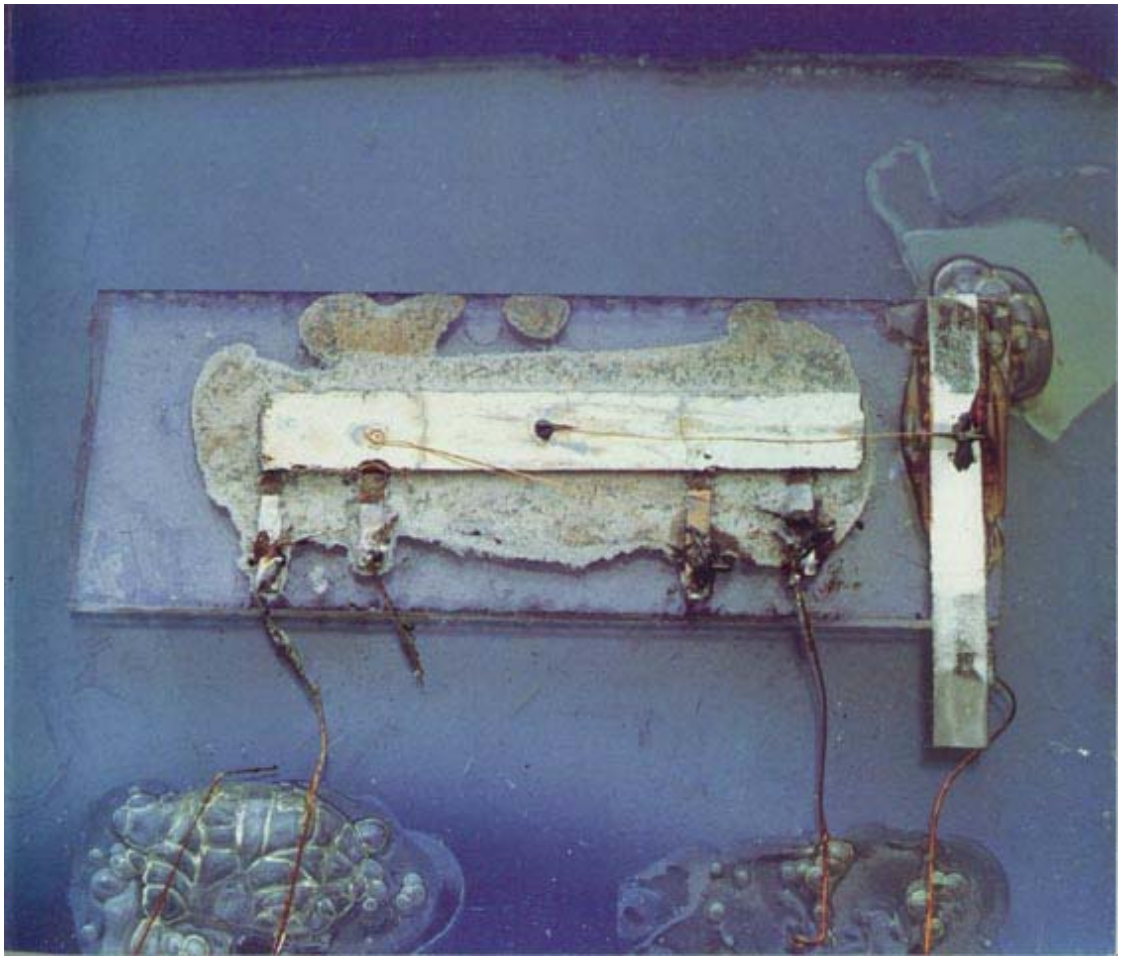
長寿命



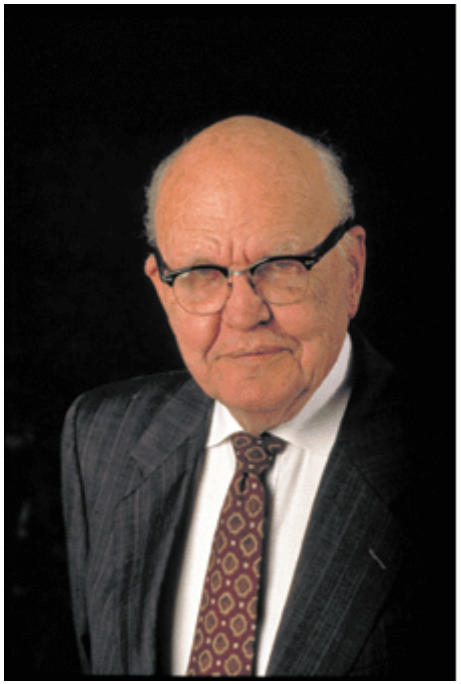
ENIAC（Electronic Numerical Integrator and Computer）
世界で初めての電子計算機
18,000本の真空管
10桁の弾道計算を3秒
●消費電力：140kW
●システム寿命：数時間

Wikipediaより

1958年 初のIC



Photos courtesy of Texas Instruments



Texas Instruments社
Jack Kilby博士の発明
2000年
ノーベル物理学賞受賞

トランジスタからICへ

- トランジスタの展開
  - レーダー（軍事用途）
  - AT&Tは電話交換機のリレー（←機械式）
  - ソニーはラジオに応用
  - IBMは大型計算機へ
- トランジスタからICへ

高集積化の原動力

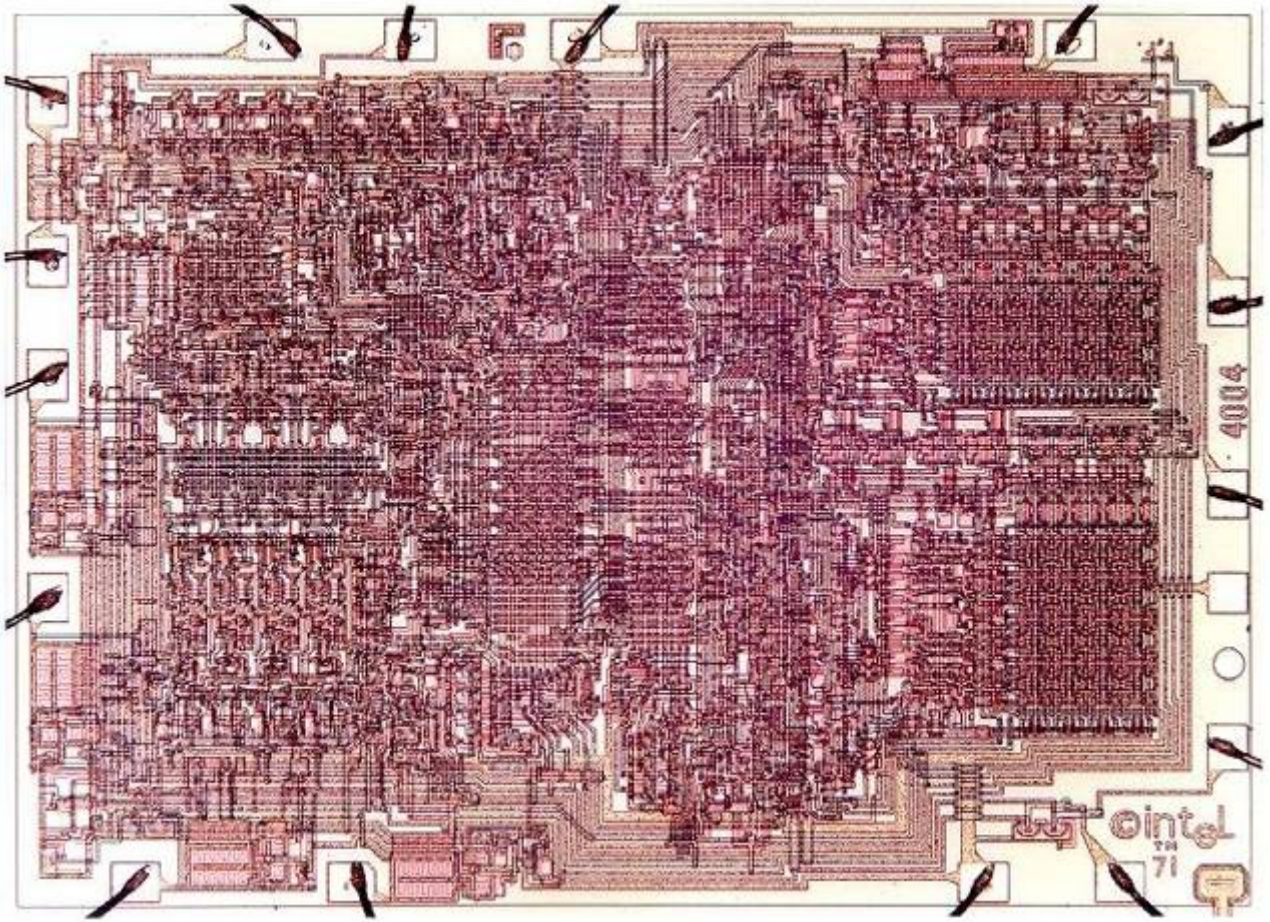
① 微細化によるトランジスタの高速化
大きさを1/kにすると動作速度はk～k^2倍

② 複数機能の集積による多機能化
CPU，グラフィック回路，メモリー等の混載
→1チップパソコン等の実現

③ 経済性
例：ビット単価の低減

1971年 インテル社初のCPU

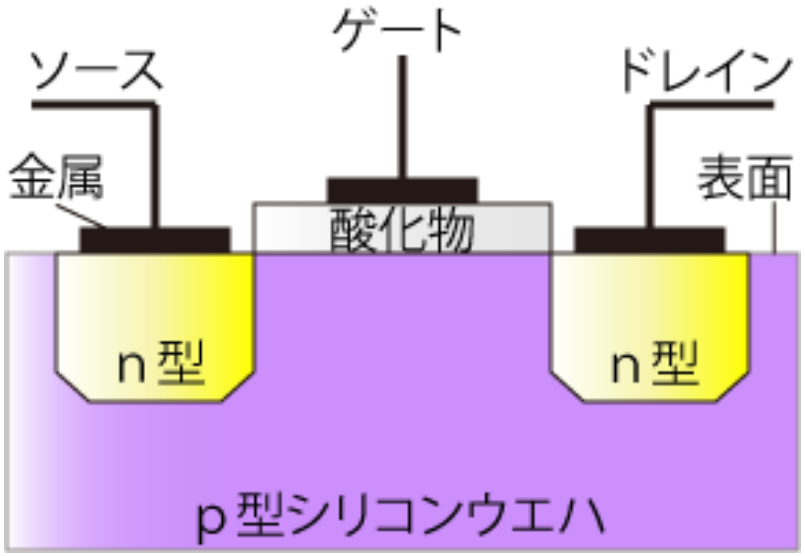
‡

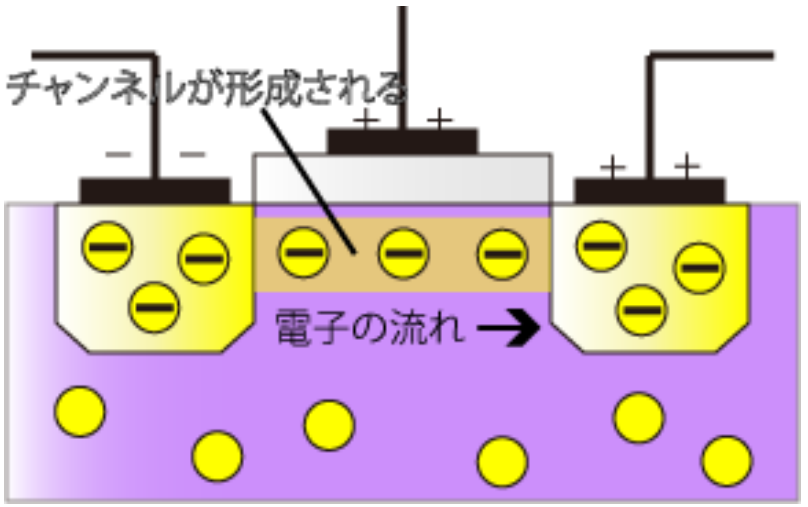


1971年: 4004 マイクロプロセッサー
この画期的な発明が、Busicom 社の計算機の心臓部となり、パーソナル・コンピューター (PC) をはじめとした生命のない物にも知性を与えられる道が開かれた。(画像提供:インテル株式会社)

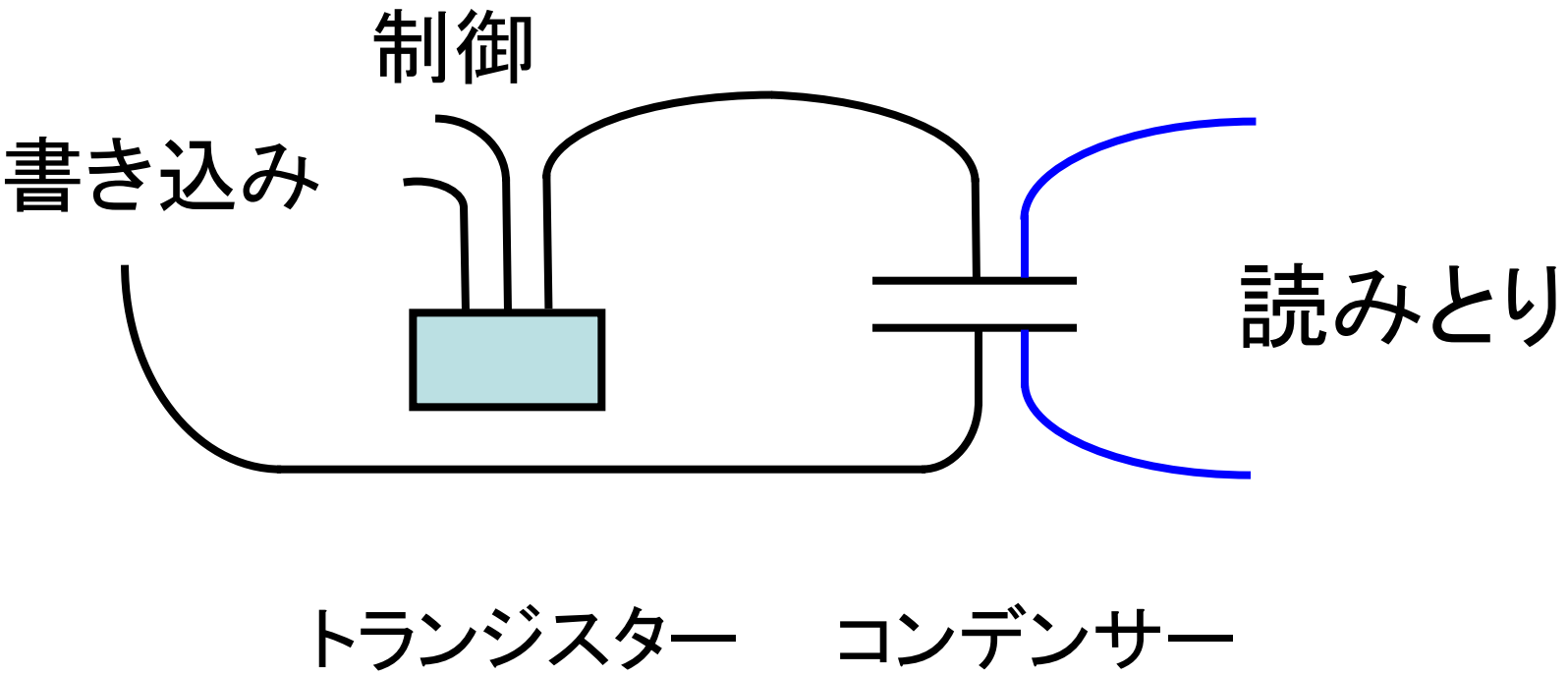
MOSトランジスタ

- **M**etal-**O**xide-**S**emiconductor構造
- ソースからドレインへの電流を
  ゲート（門）にかける電圧でon/off

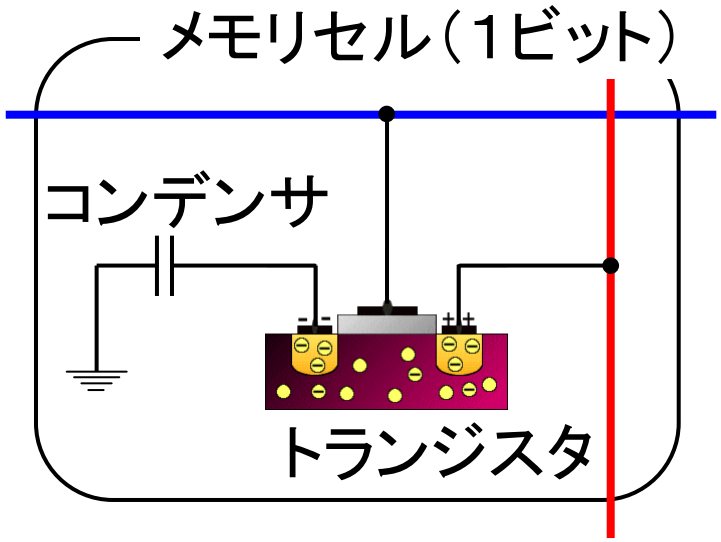


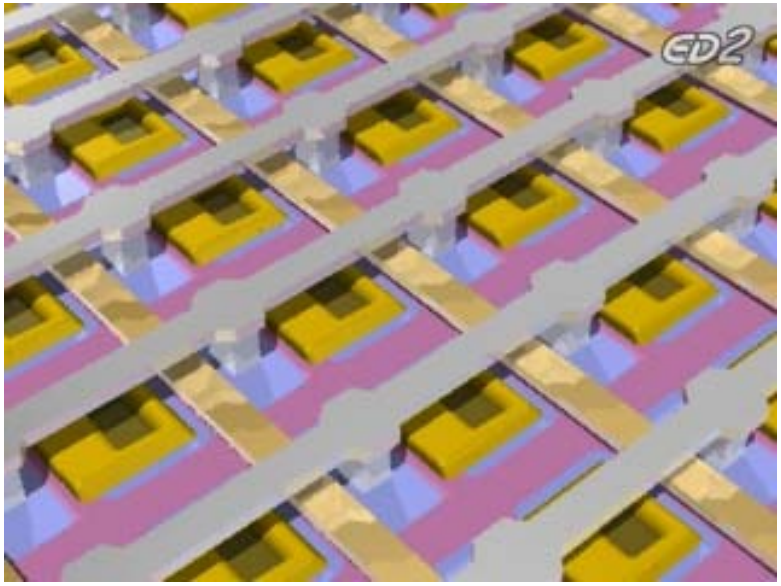


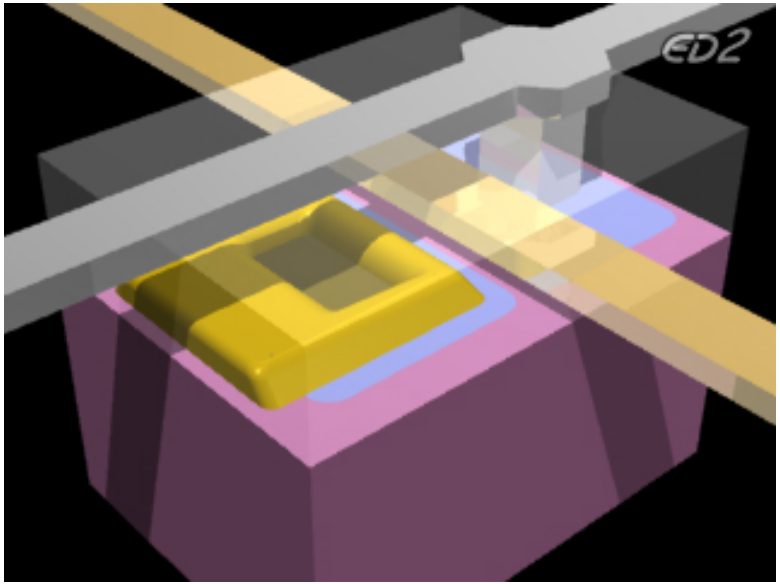
スイッチと二値素子でメモリー素子

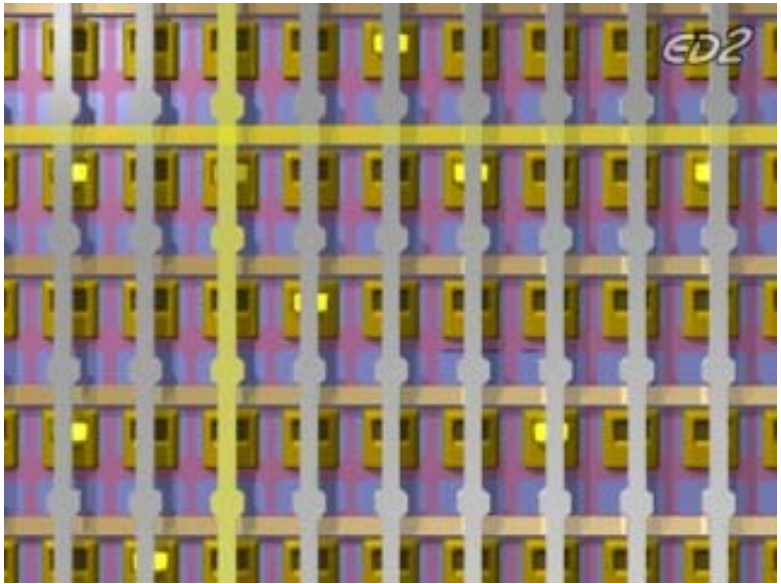


DRAMの構造

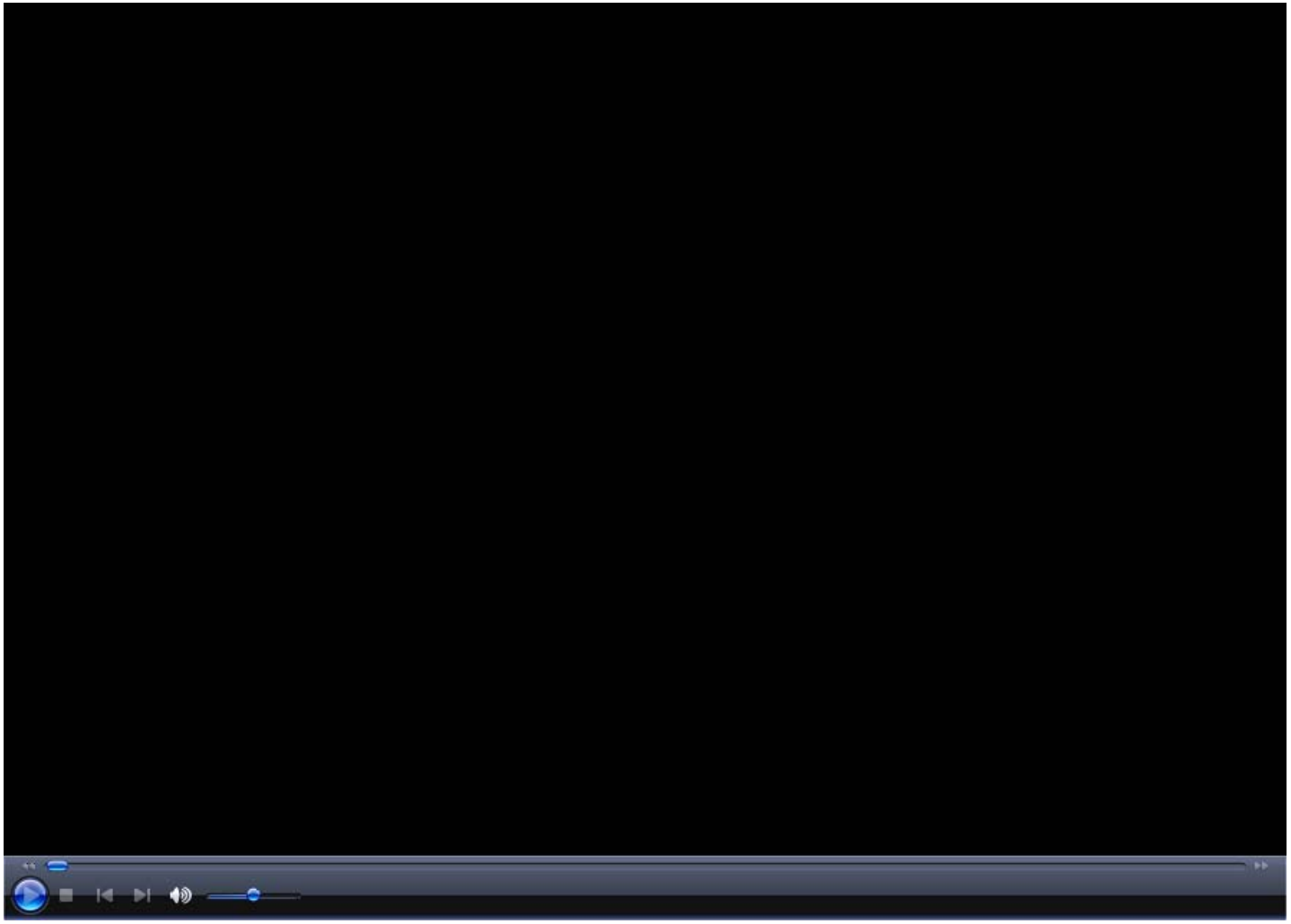








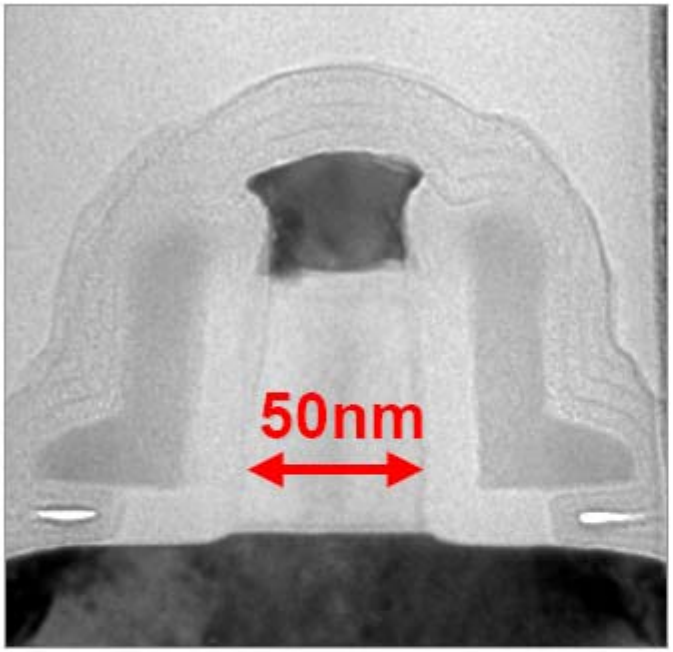
DRAMの構造と動作原理（動画）



トランジスタ 1/k

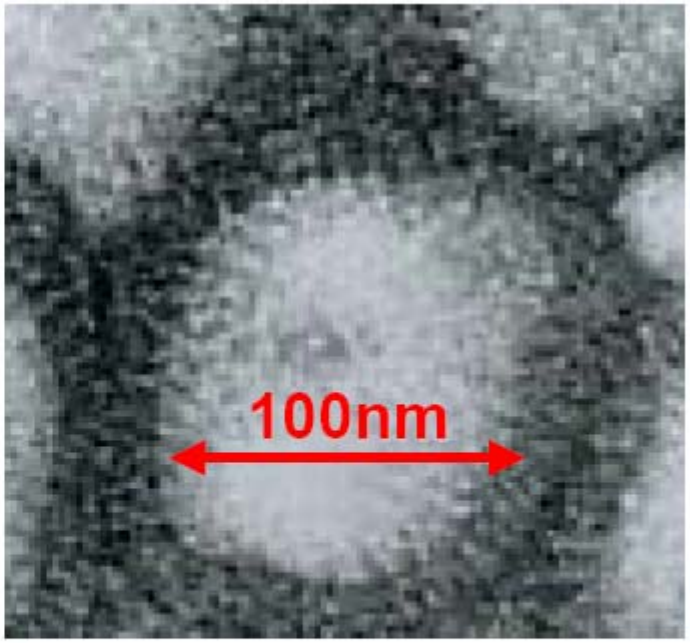
	電界一定	電圧一定
電源電圧	1/k	**1**
電界	**1**	k
動作速度	k	k^2
消費電力	$1/k^2$	k
主要用途	低消費電力 モバイル用途	高速処理 CPUなど

すでにウィルスより小さい！



Transistor for 90nm process

Source: Intel



Influenza virus

Source: CDC

画像提供：インテル株式会社

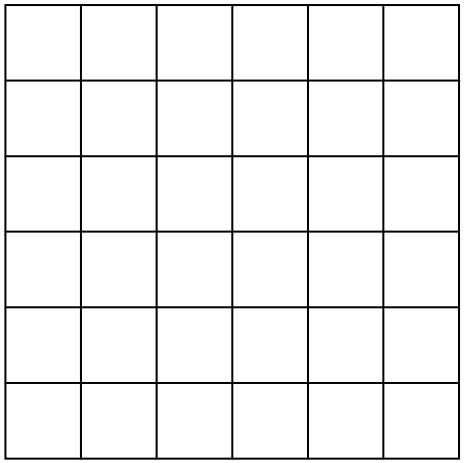
ナノテクノロジーの必然性

1ギガのメモリー　10^9

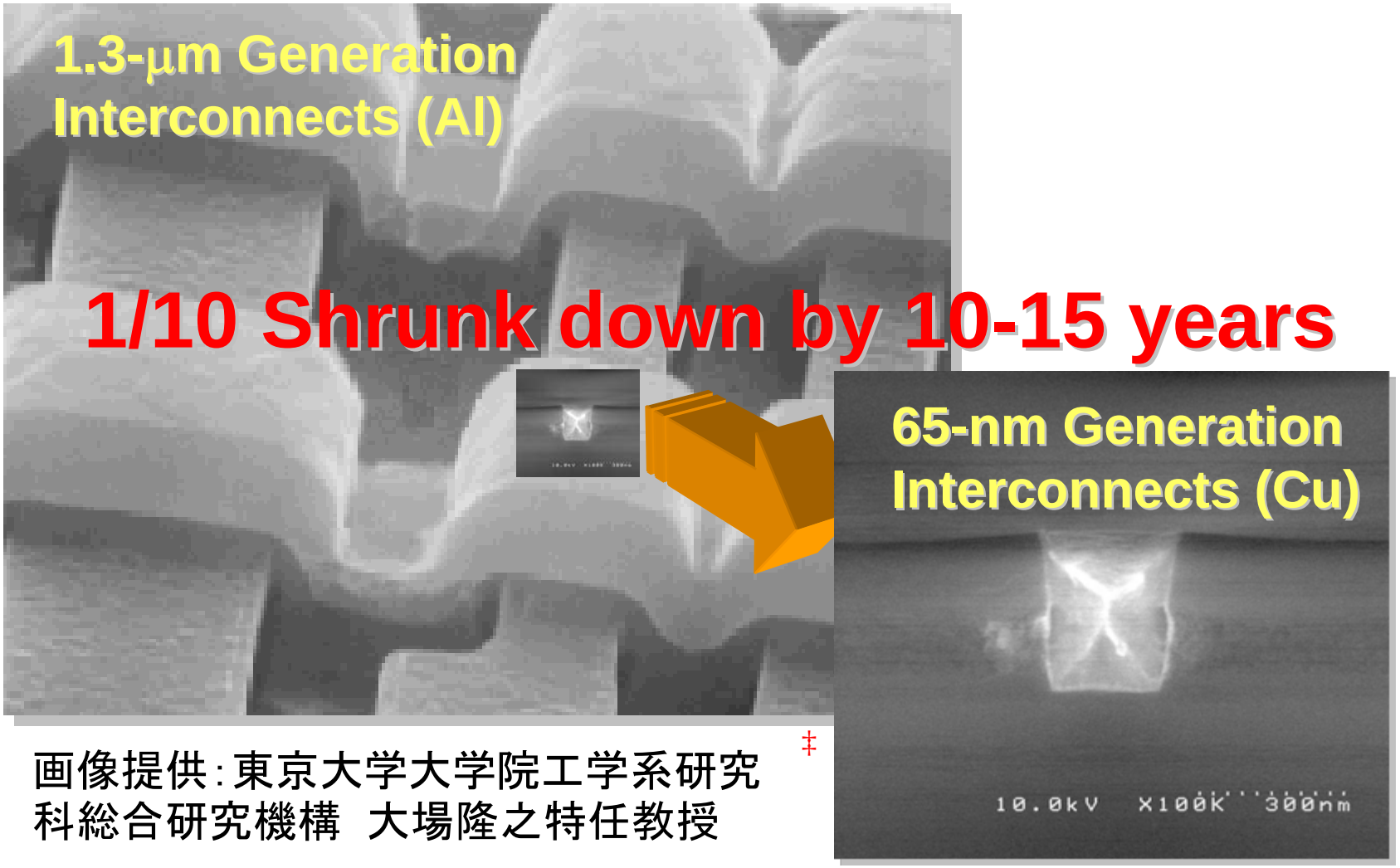
＝（3×10^4）×（3×10^4）

1cm×1cm(チップ)

＝0.3ミクロン×0.3ミクロン(素子)



配線が大変(多層化･微細化)



画像提供:東京大学大学院工学系研究科総合研究機構　大場隆之特任教授

高純度シリコンの作製

① SiO_2の還元@1200℃

$SiO_2 + C \rightarrow Si$（純度98%）$+ CO_2\uparrow$

② トリクロロシラン化（液体原料作製）

$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2\uparrow$

③ 蒸留による高純度化

$SiHCl_3$（98%）→ $SiHCl_3$（99.99999999%）

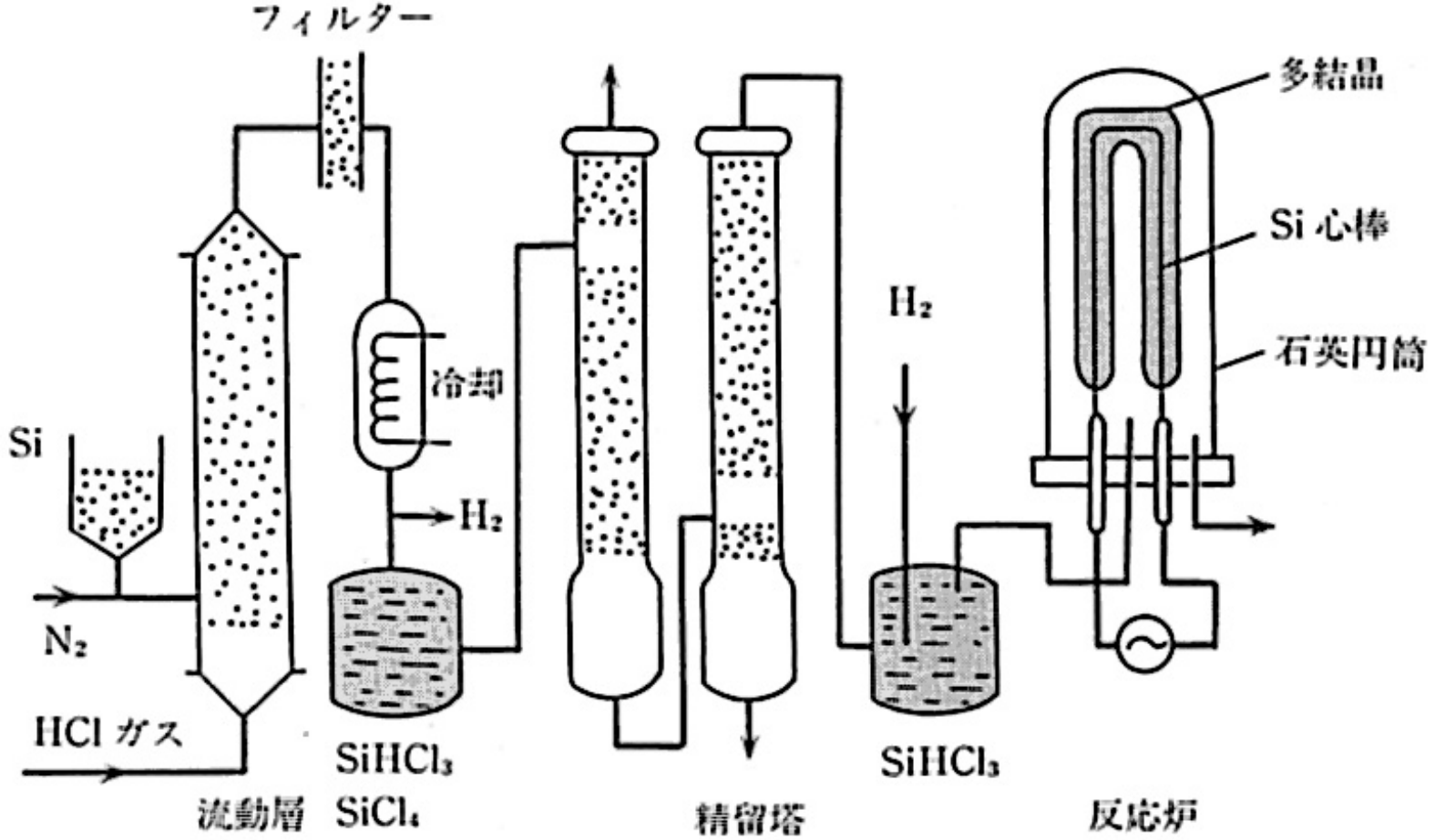
④ CVDプロセスによる固体高純度Siの合成

$SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si$（高純度）＋ 3HCl

株式会社SUMCO シリコン製造工程より転載
http://www.sumcosi.com/laboratory/laboratory1.html

シリコン精製プロセス

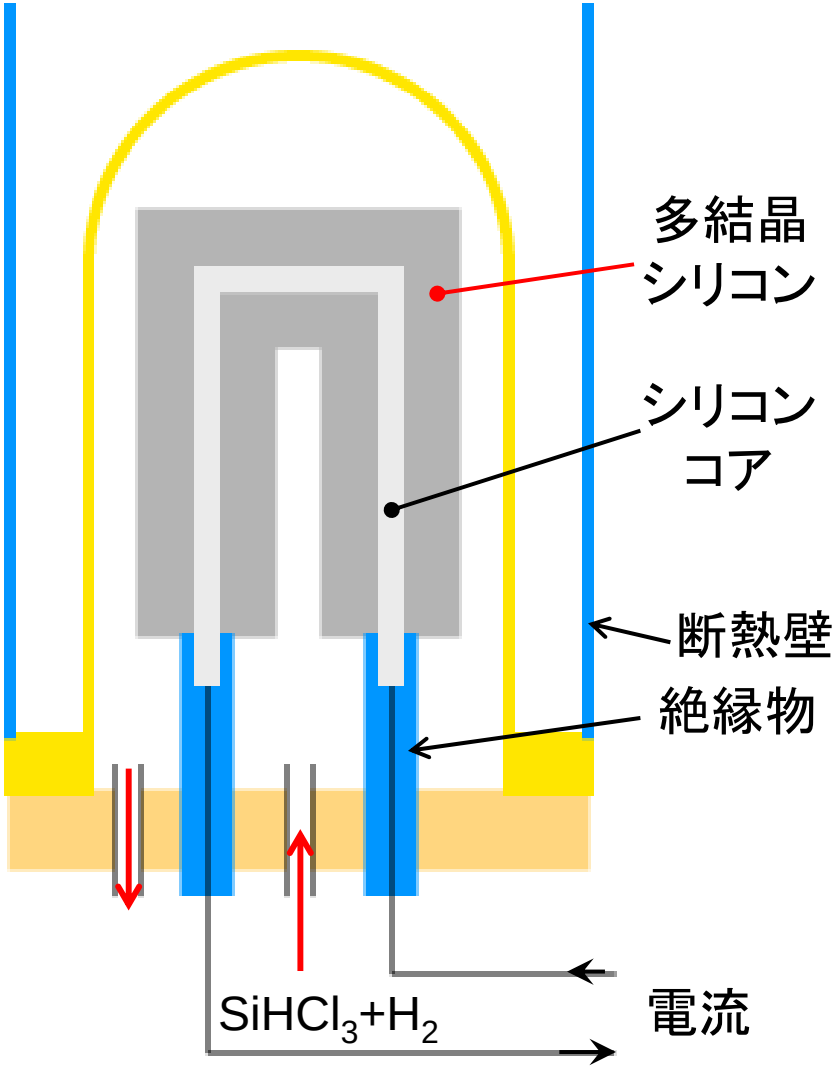
不純物の多いシリコンから高純度シリコンへ



菅原活郎・福田宏(1995)『超LSIプロセシング』

培風館，P55 図4.27 より転載

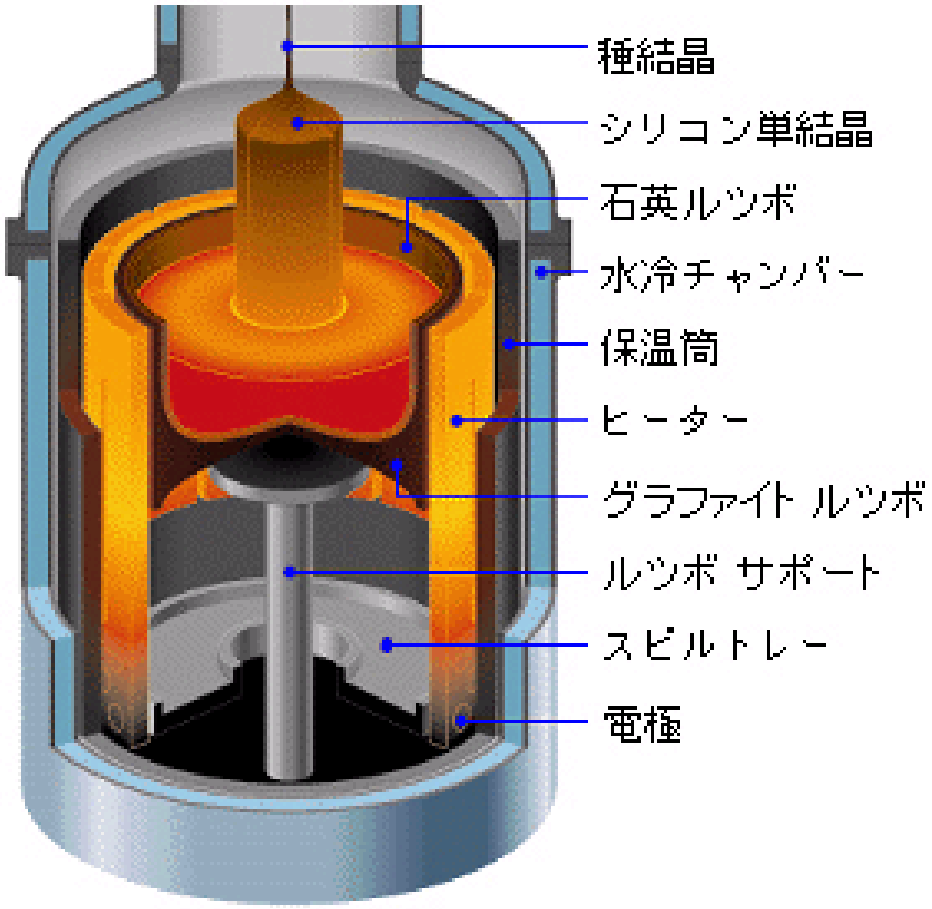
高純度多結晶シリコン作製（動画）



著作権上の都合により
ここに挿入されていた動画は
削除致しました

単結晶Siインゴットの引き上げ

CZ炉　構造図



CZ（Czochralski）法

① 高純度多結晶シリコンを坩堝に入れ，高温溶融

② 小さな種結晶を溶融シリコンに接触させ，結晶を析出させながら引き上げる

株式会社SUMCO　シリコン製造工程より転載
http://www.sumcosi.com/laboratory/laboratory1.html

単結晶シリコンウェハの作製（動画）

著作権上の都合により
ここに挿入されていた動画は
削除致しました

資料提供：コマツ電子金属株式会社

微細加工の基本プロセス

パターン形成（リソグラフィー）

① レジスト塗布

② 紫外線露光と現像

③ プラズマエッチング

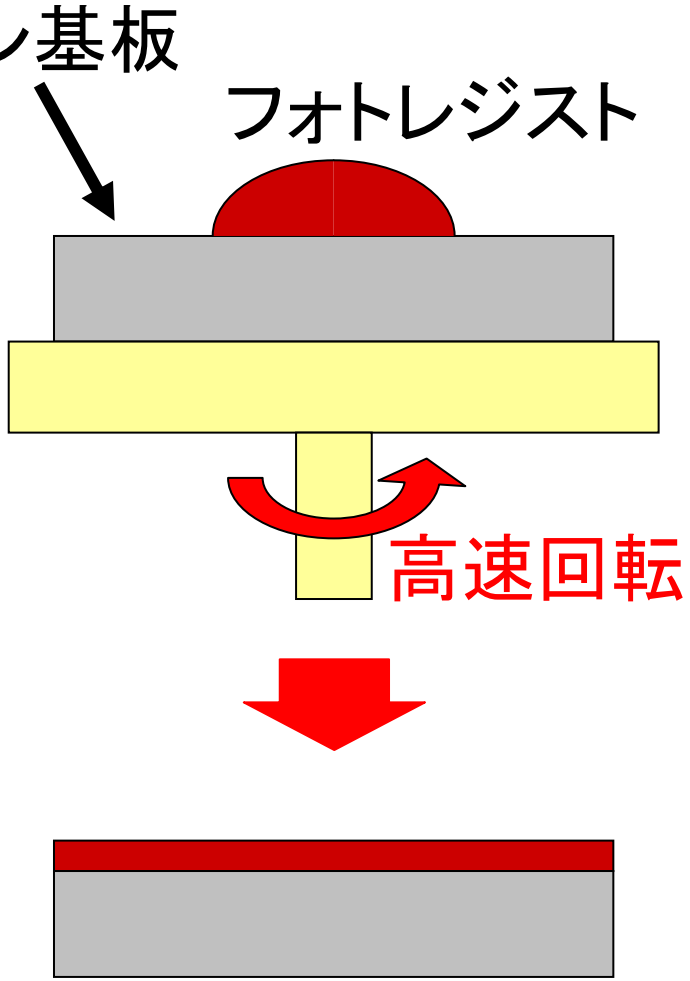
④ レジスト除去

薄膜作製

PVD，CVDなどによる薄膜作製

イオン注入による不純物導入

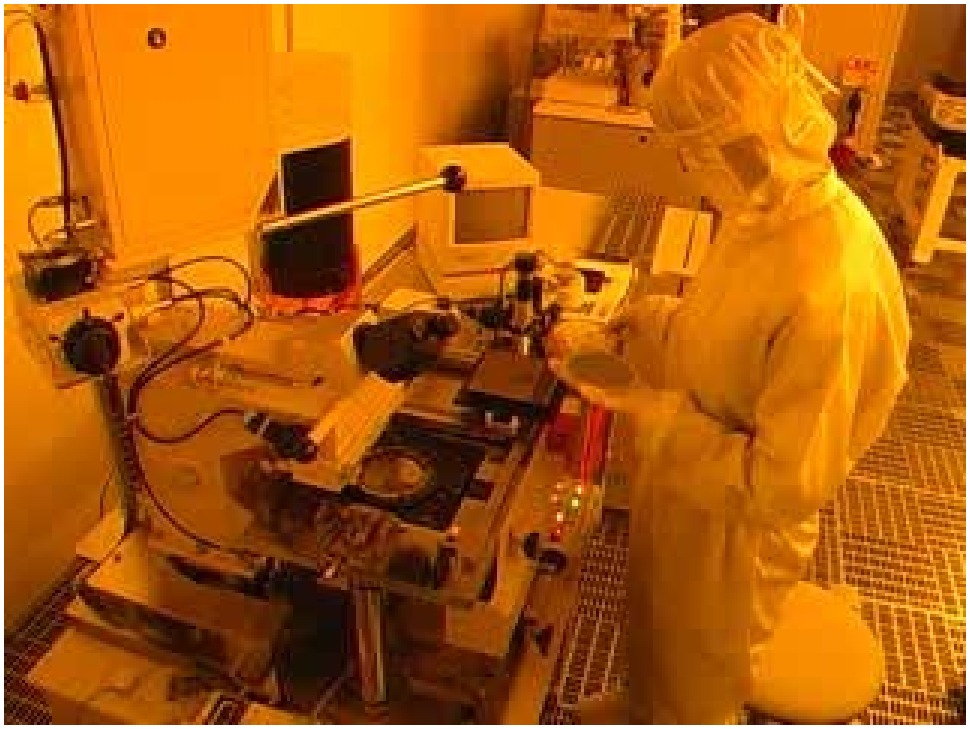
レジストのスピンコート

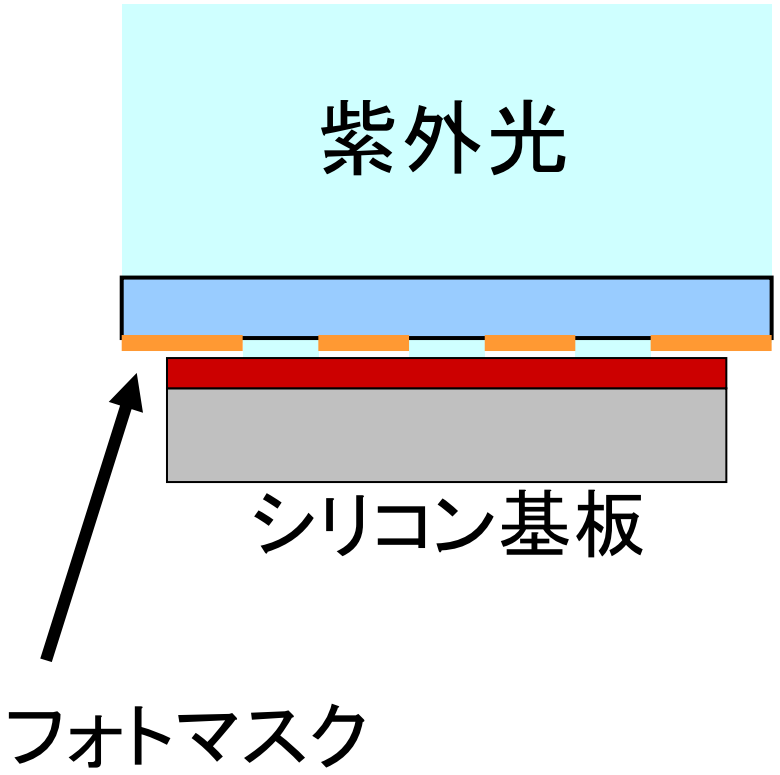


最初は毎分300回転，最後は毎分3,000回転
レジストが薄くなるにつれて干渉色が変化する。

東京大学武田先端知ビルクリーンルームにて撮影

紫外線露光

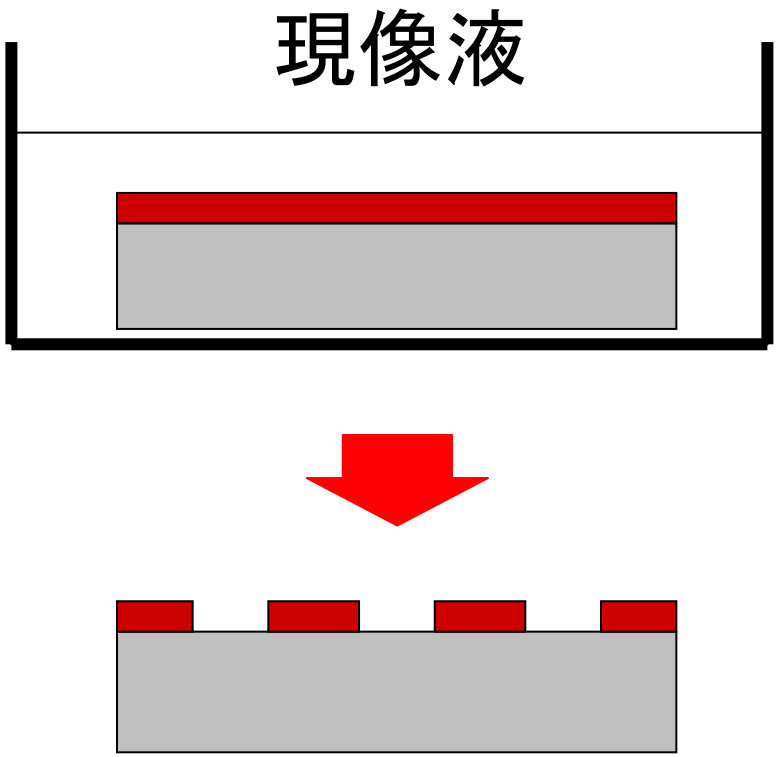




位置あわせ（アライメント）をしてから紫外線照射

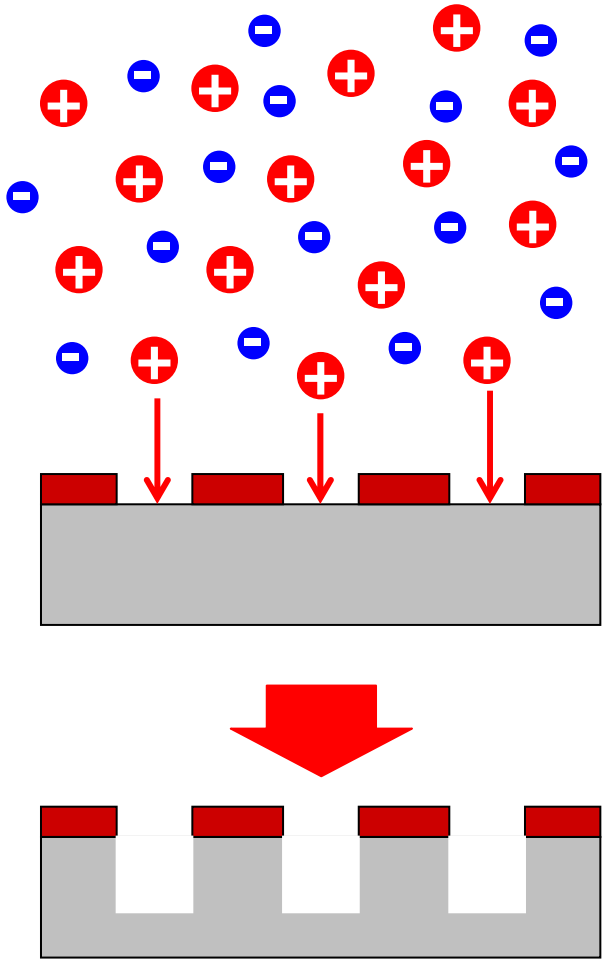
東京大学武田先端知ビルクリーンルームにて撮影

現像



東京大学武田先端知ビルクリーンルームにて撮影

プラズマエッチング



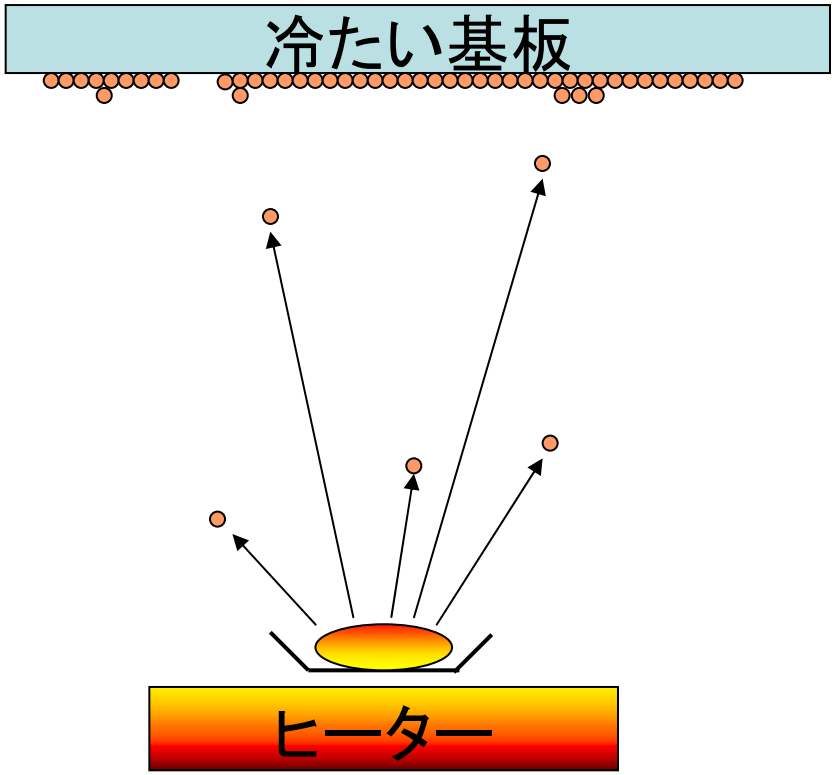
2種類のガス（掘るガスと側壁を保護するガス）
を交互に供給するのでプラズマの色が変わる。

東京大学武田先端知ビルクリーンルームにて撮影

薄膜形成プロセス

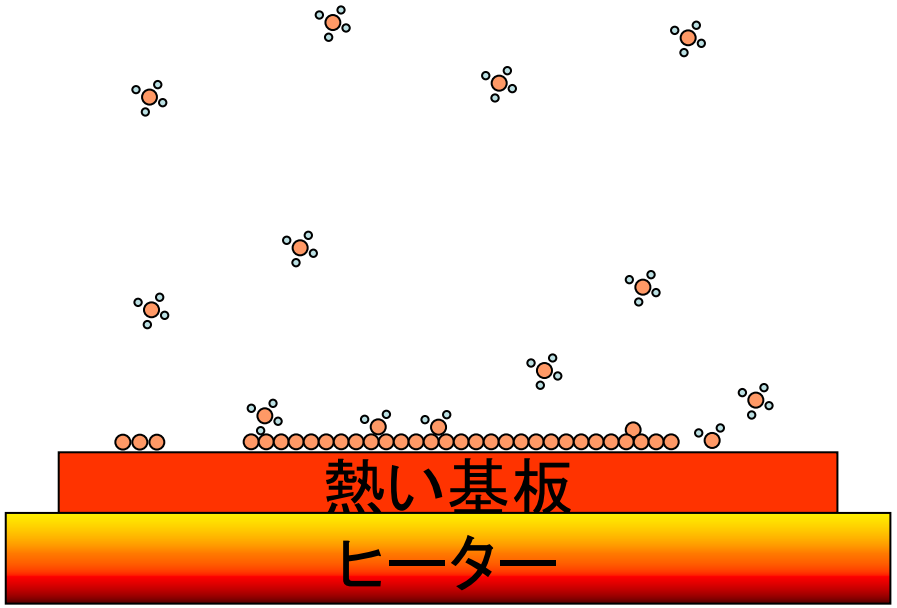
Physical Vapor Deposition

昇華→原子→固体凝縮

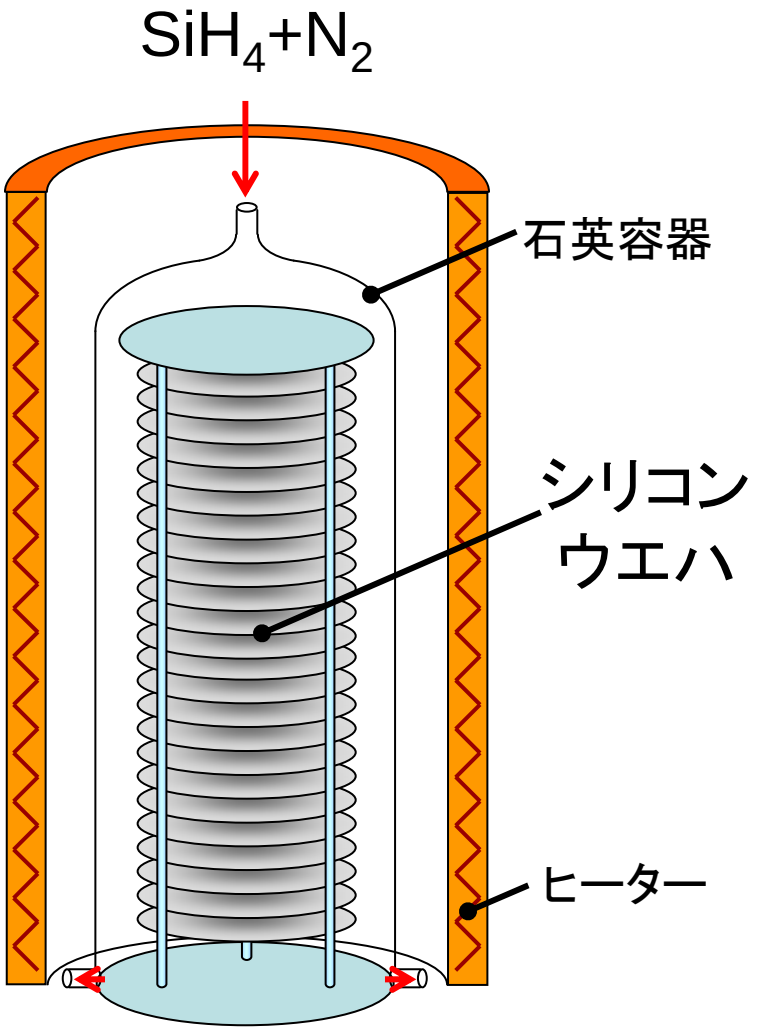


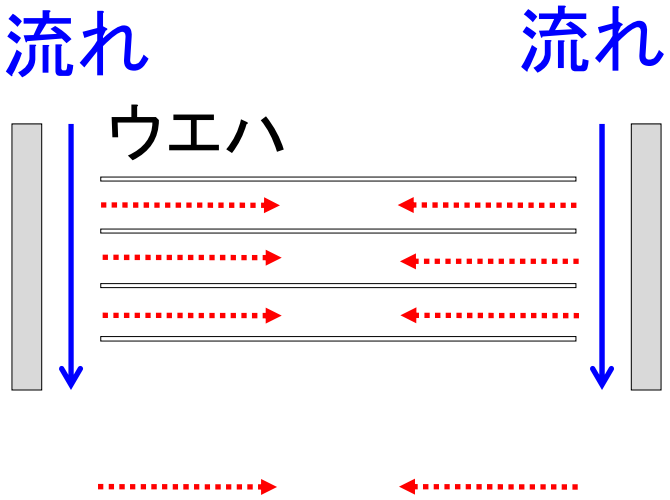
Chemical Vapor Deposition

ガス→吸着→表面反応



量産型CVD装置





なぜ、成膜されるのだろう？
流れ込まないのに

光ファイバの製造

- 光ファイバの中心に向けて屈折率が大となる分布を半径方向に
- ゲルマニウムとシリコンの分布制御
- 大きなきりたんぽ状の前駆体で分布を作る
- 溶かして引っ張って細くする（紡糸）
- 超高純度→無中継伝送距離

光ファイバと製造プロセス

著作権上の都合により
ここに挿入されていた動画は
削除致しました

資料提供：古河電気工業株式会社

光密度分布を持つ前駆体の合成

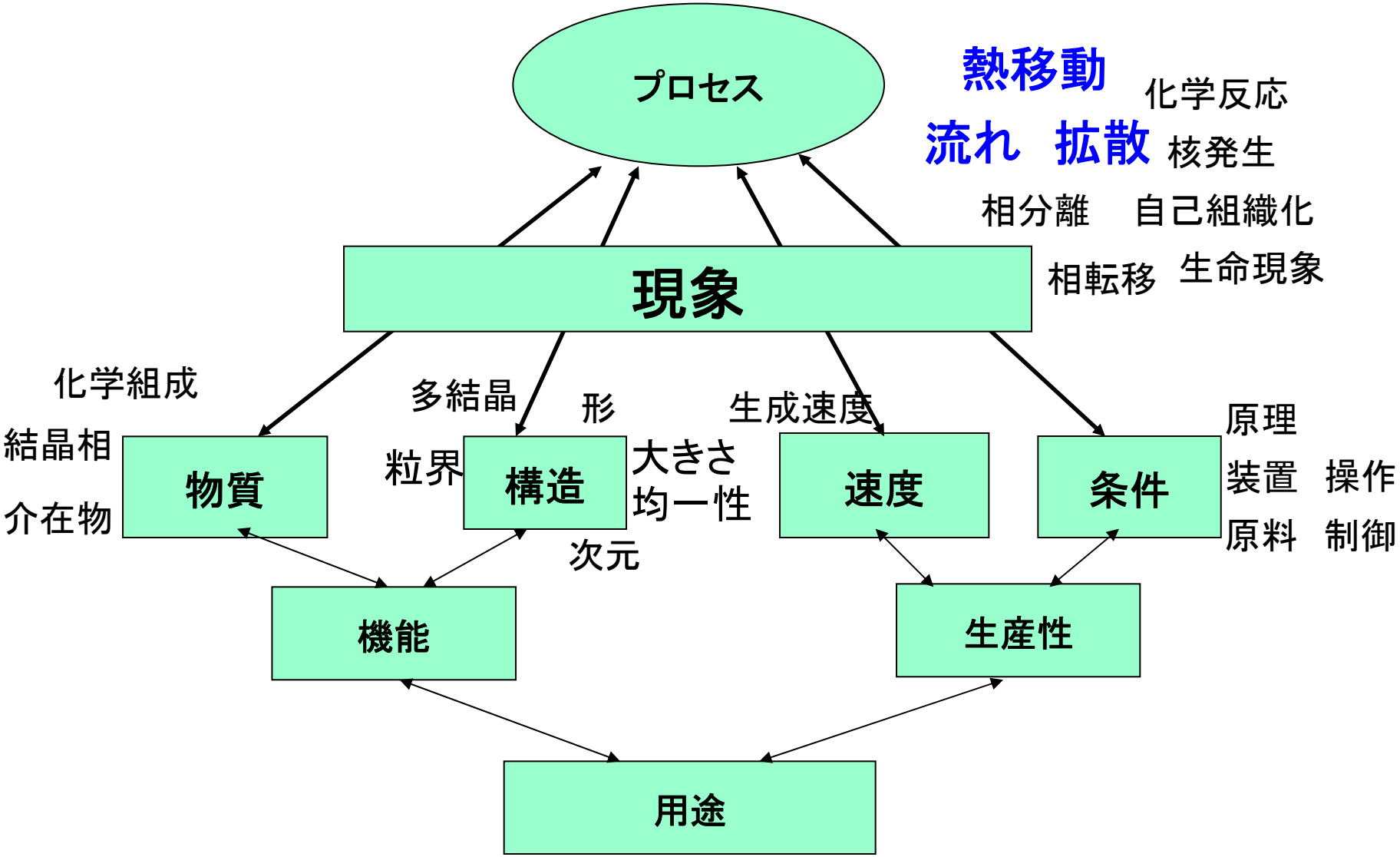
著作権上の都合により
ここに挿入されていた動画は
削除致しました

資料提供：古河電気工業株式会社

紡糸プロセス

著作権上の都合により
ここに挿入されていた動画は
削除致しました

資料提供：古河電気工業株式会社


プロセス
熱移動
化学反応
流れ
拡散
核発生
相分離
自己組織化
現象
相転移
生命現象
化学組成
結晶相
介在物
物質
多結晶
形
粒界
構造
大きさ
均一性
次元
生成速度
速度
原理
装置
操作
原料
制御
条件
機能
生産性
用途

現象（流れと拡散）

- 単結晶の引き上げ
  - ✓種結晶の使用
  - ✓核を発生させない
  - ✓徹底的な温度制御
  - ✓流れを静かに

流れ：層流と乱流

- 層流
  - ✓流線を追える流れ
- 乱流
  - ✓渦のある流れ
  - ✓流線追えない

著作権上の都合により
ここに挿入されていた動画は
削除致しました

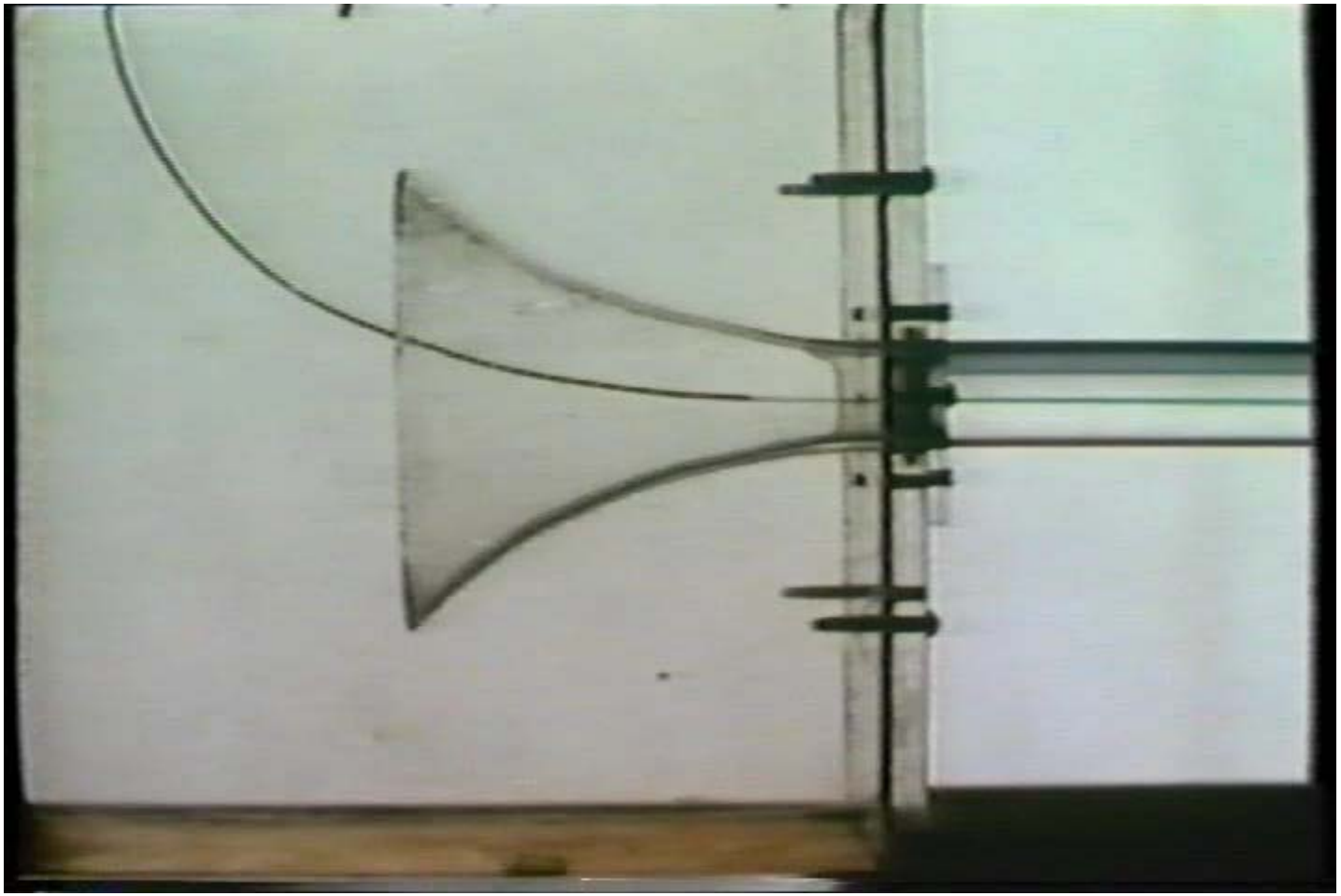
$$\mathrm{Re} = \frac{dv\rho}{\mu}$$

d：代表長さ
v：流速
ρ：流体密度
μ：粘性係数

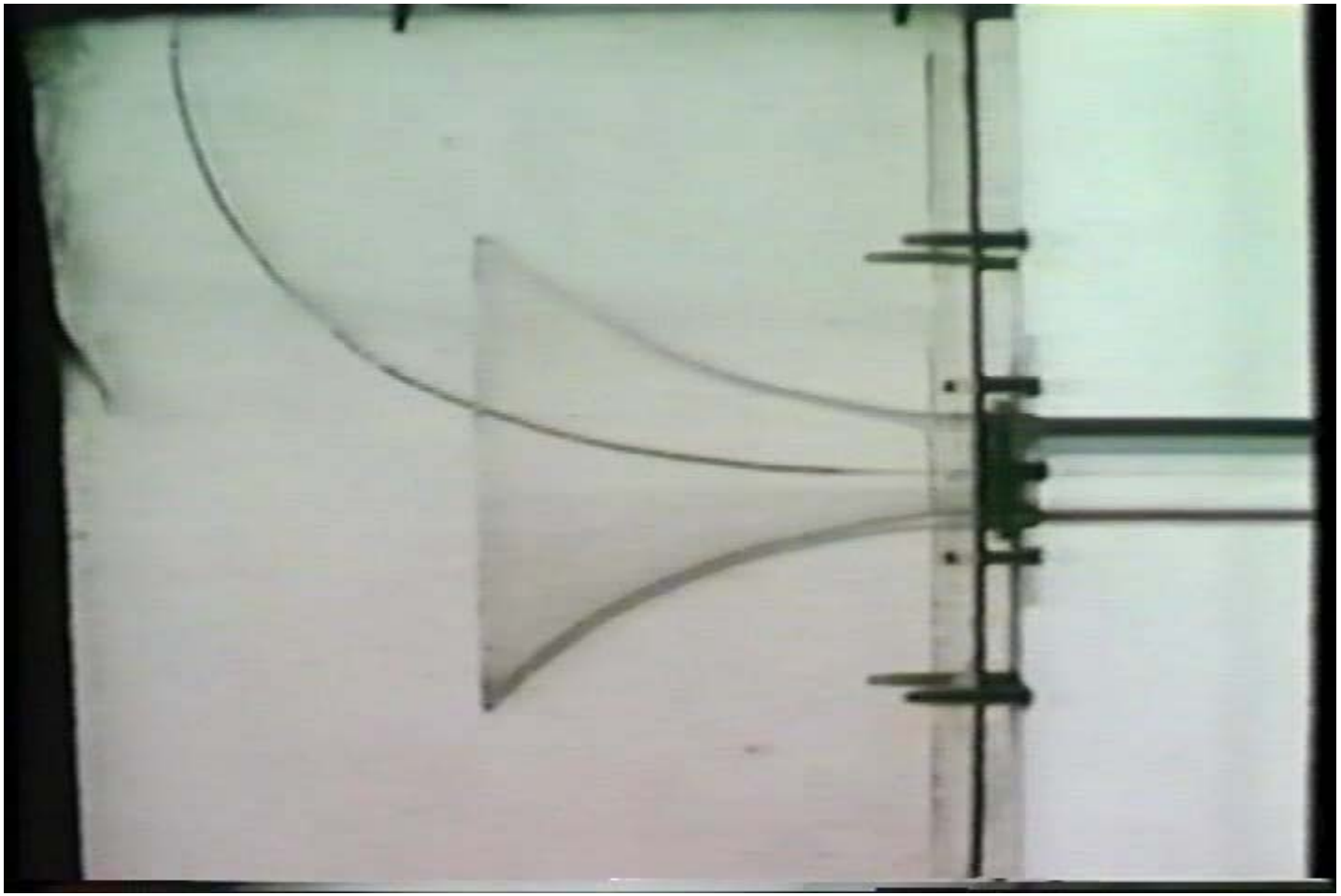
ゆっくり攪拌してからミルクを入れる

激しく攪拌してからミルクを入れる

乱流の混合：良く混ざる



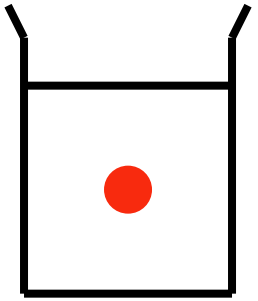
層流：混ざらない



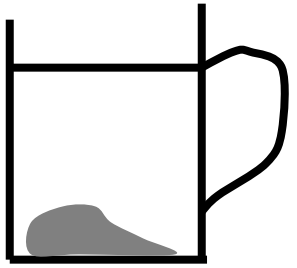
現象「拡散」を実感する

液相拡散と気相拡散

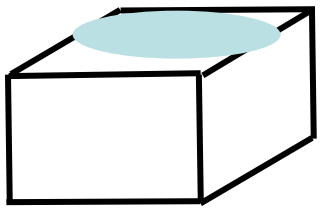
水にインク滴入れたときのにじみ



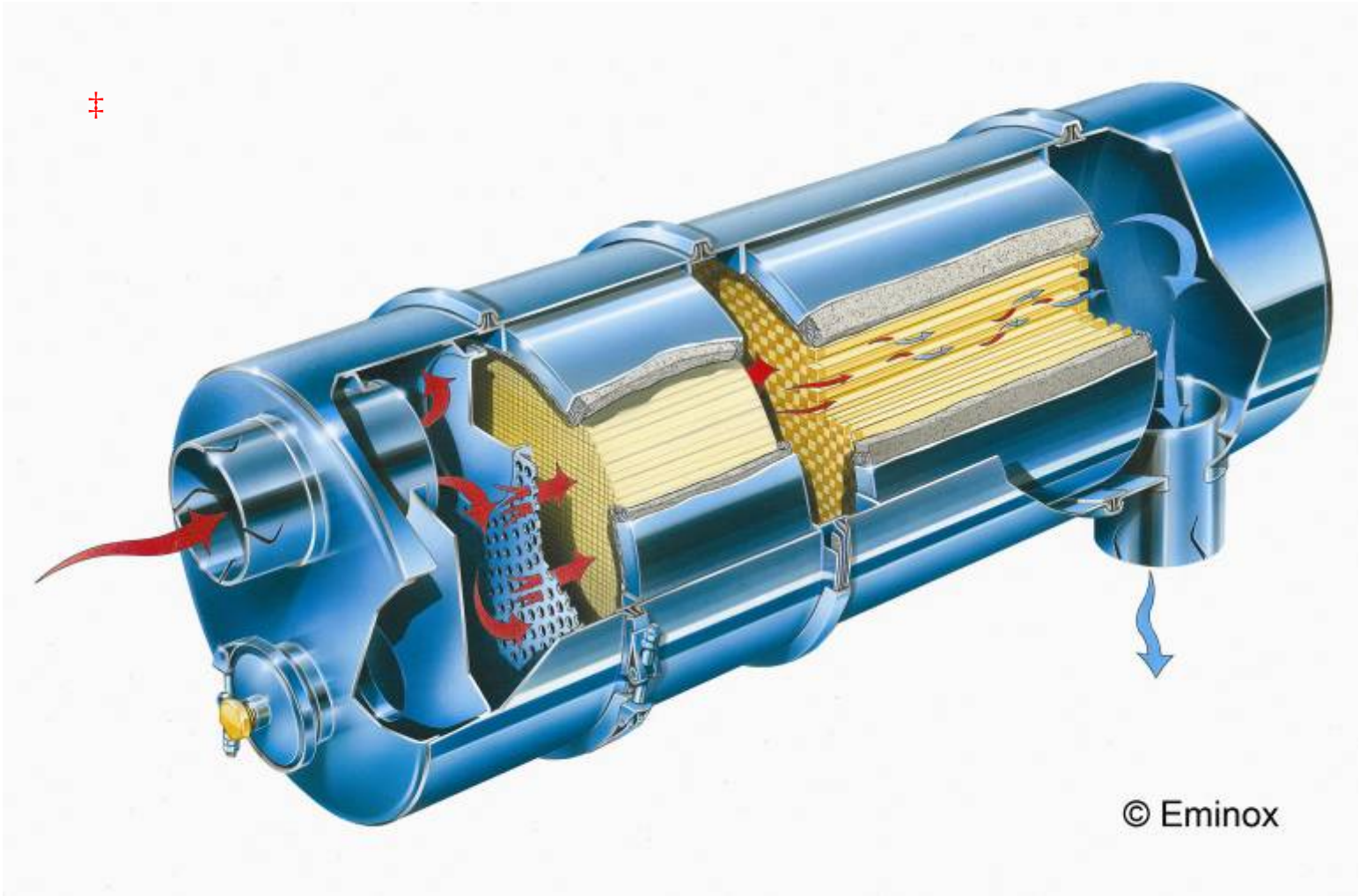
角砂糖を入れてかきまわさない



氷に砂糖をまぶす
氷イチゴ



ハニカム型触媒反応器



Eminox Continuously Regenerating Trap (CRT®) System

http://www.eminox.com/products/crt.shtml

気相拡散は速い

自動車排気ガス浄化触媒

ハニカム形状

秒速１００メートルで5ミリの管内を通過する

すべての分子が壁の触媒と接触する

閑話休題

コップ一杯の純水に含まれる不純物分子

ナノドットに不純物分子（電子）がひとつ

拡散の実体

分子の入れ替わりによる均一化

気体（空気）

秒速400メートルで、0．1ミクロン走る毎に、毎秒60億回衝突

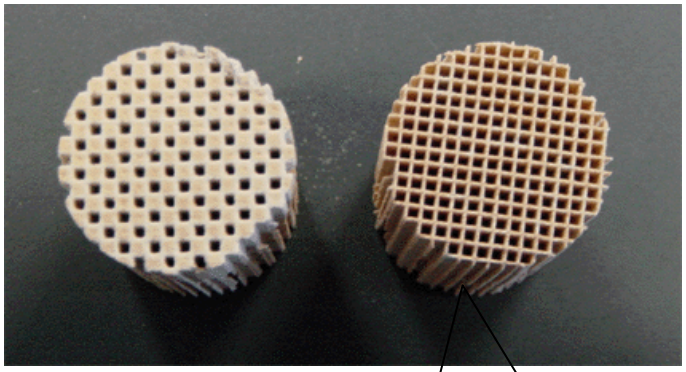
水（液体）

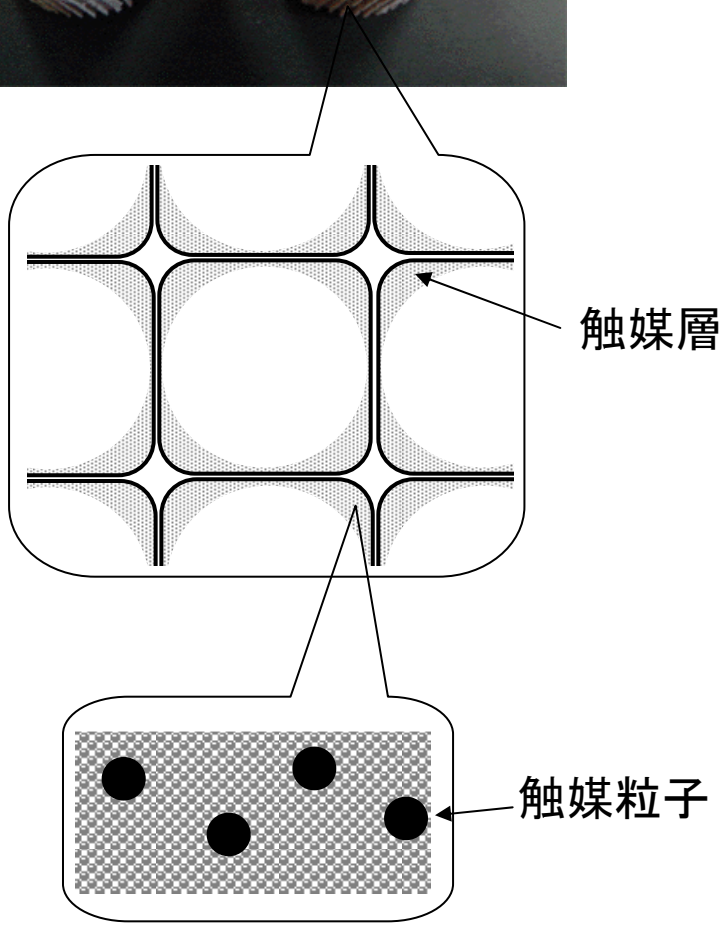
秒速400メートルで走るが密集状態

氷（固体）

振動はしているが、基本的に原子は固定

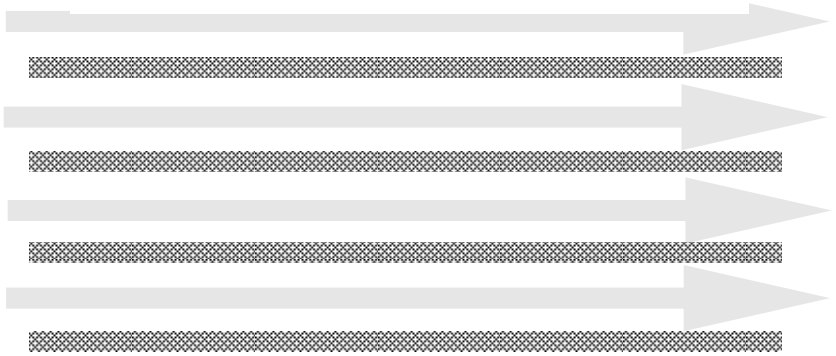
ハニカム型モノリス触媒





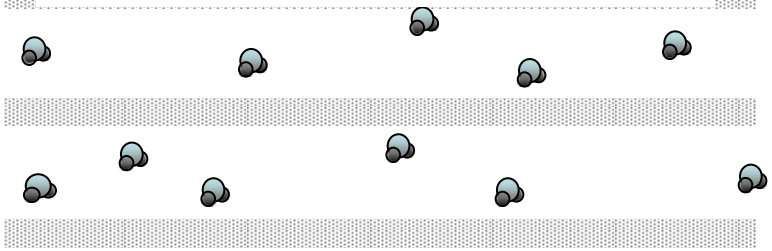
mm order

大流量のガスが流れる



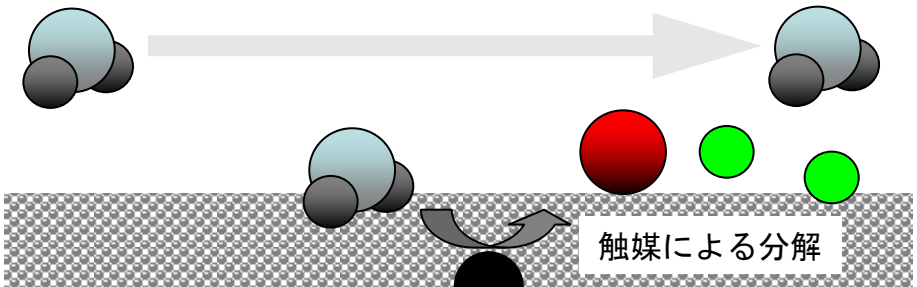
μm order

大流量のガスが流れる

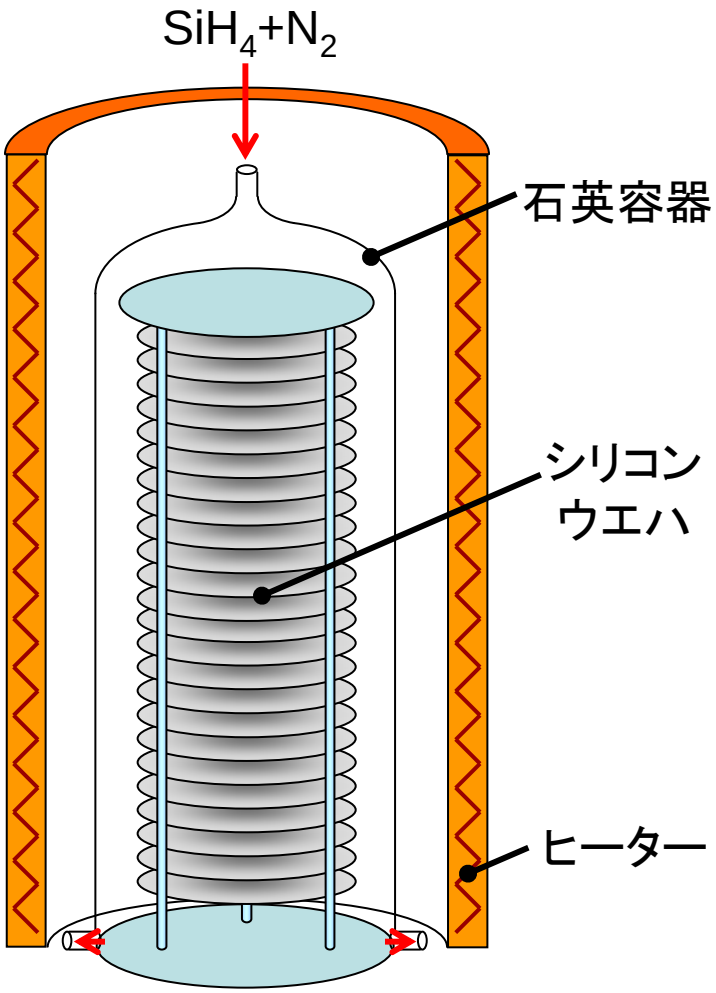


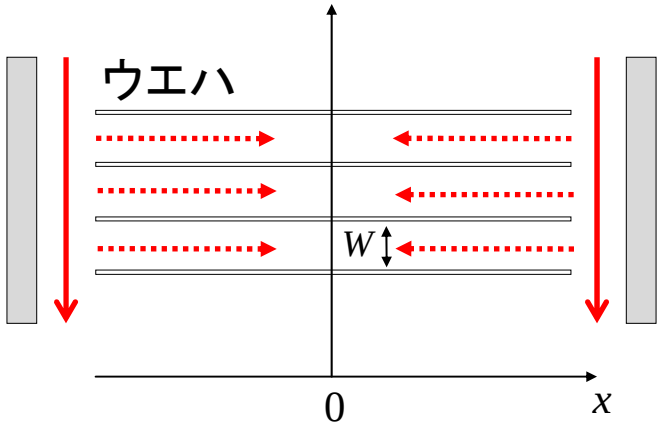
nm order

分子は触媒層を拡散する



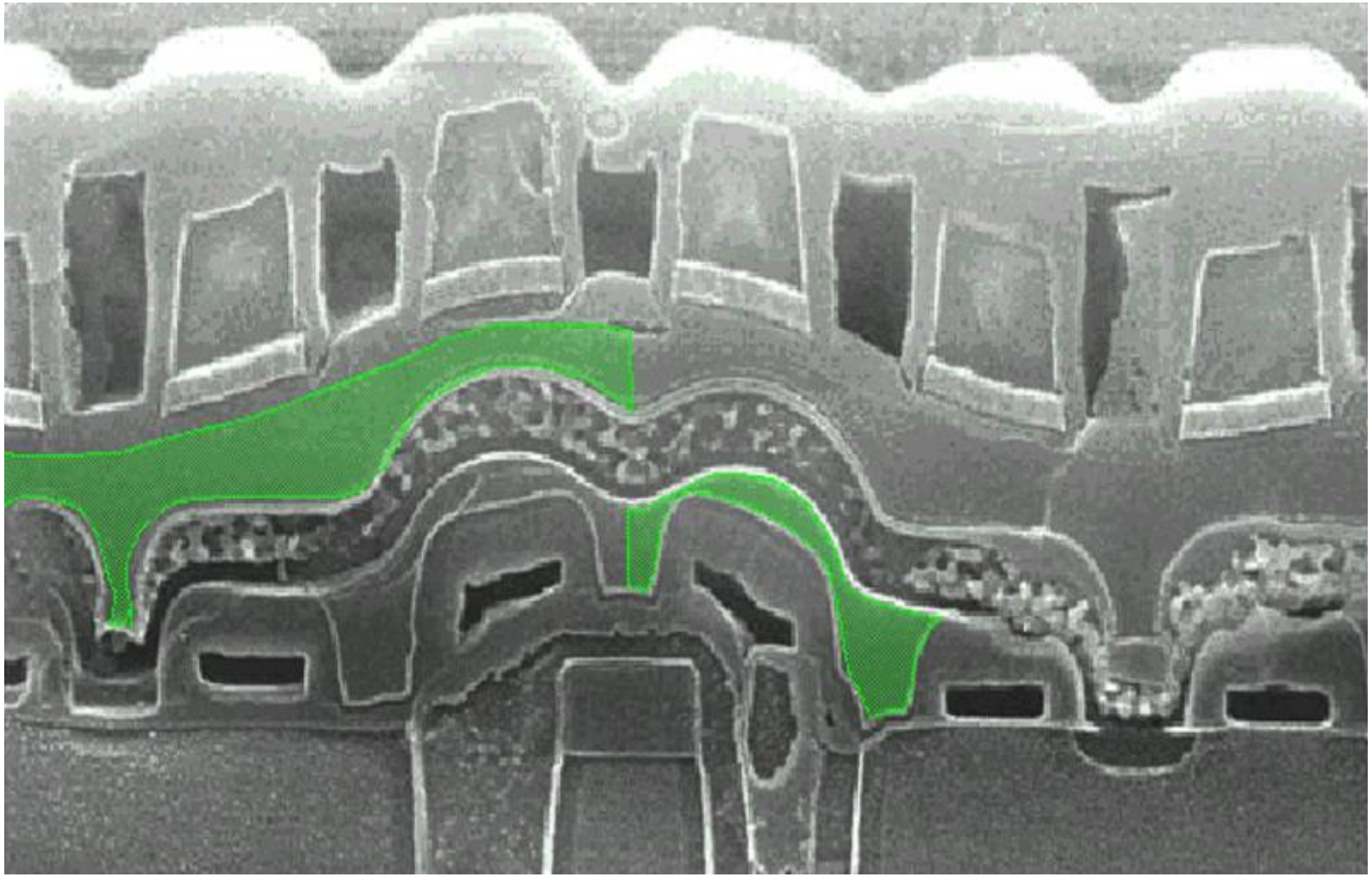
拡散がなければ製膜できない





流れで装置内に輸送し
拡散でウェハー面に輸送

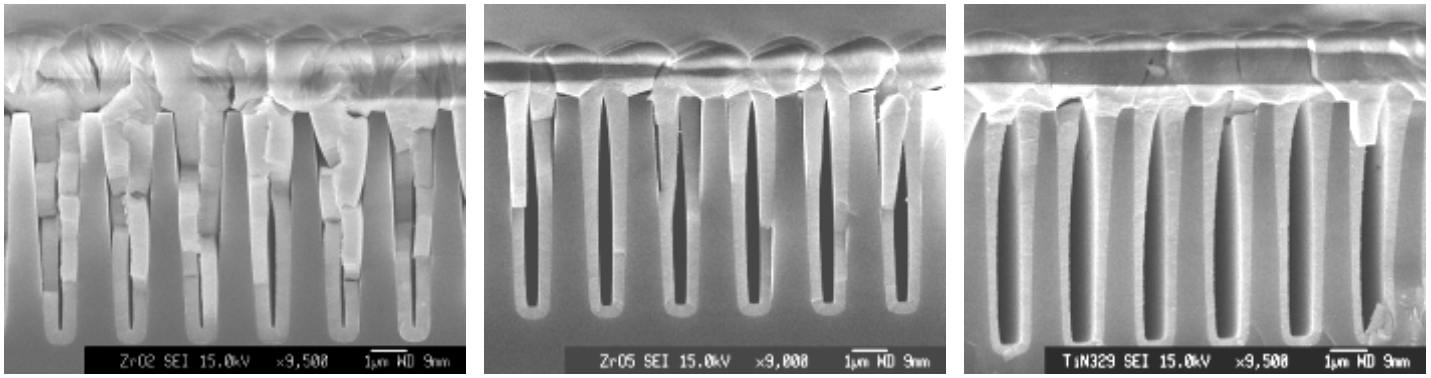
デバイスの断面



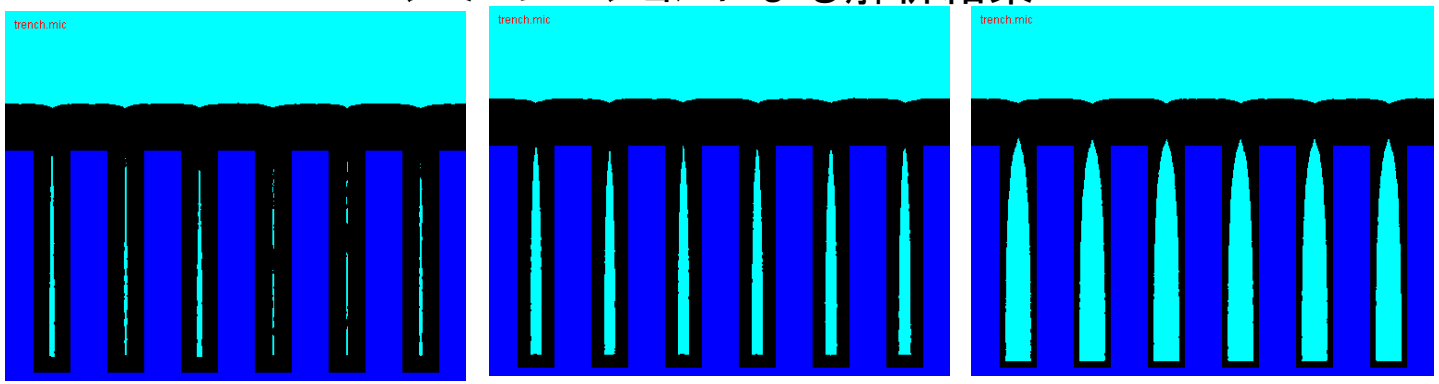
菅原活郎 ／福田宏「超LSIプロセシング」培風館, 1995, 図.4.6より転載

ステップカバレッジ

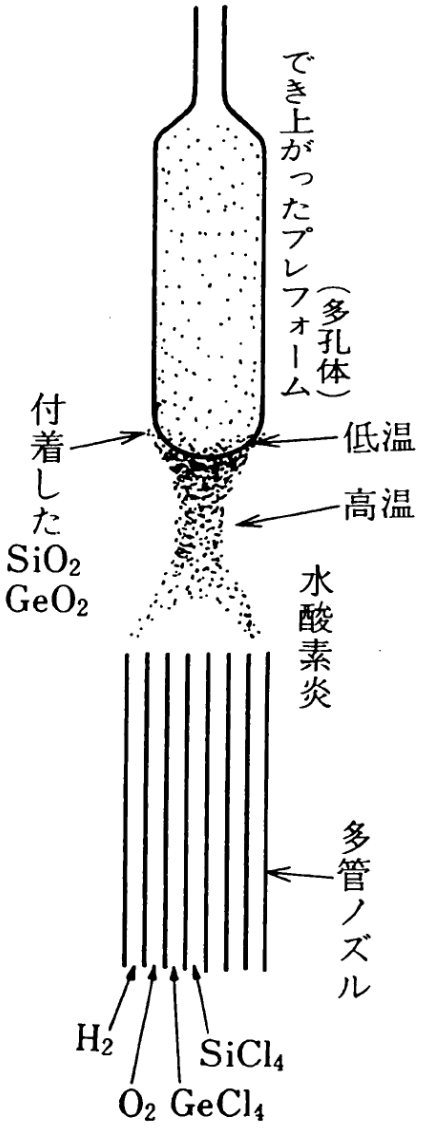
CVD法による酸化膜形成の段差被覆性
条件を調整すれば溝の内部まで埋め込める



シミュレーションによる解析結果



光ファイバ前駆体合成



中心部に酸化SiO_2、外側にGeO_2

高速反応で粒子生成：拡散抑制

$SiCl_4+2H_2O \rightarrow SiO_2+4HCl$

$GeCl_4+2H_2O \rightarrow GeO_2+4HCl$

４重管

中心から４塩化シリコン

外側に４塩化ゲルマニウム

外側に水素と酸素

‡小宮山宏・溝口健作「新体系化学工学　機能材料プロセス工学」オーム社, 1994, P103図5・13

拡散の利用と抑制の例

	利用	抑制
気相	成膜装置 ハニカム触媒 高純度化は気相か液相	光ファイバー （高速反応による粒子化）
液相	液相反応 （撹拌：分子レベルは拡散）	フィルム多層成膜 （高速引き上げ）
固相	ドーピング 光ファイバー （なだらかな分布）	明石ファイバー （合金化）

熱収支でウェハー直径を制御

インゴットの熱収支

$$\pi r^2\left(\kappa\frac{dT}{dz}+v\rho Q\right)=2\pi rLF_Q$$

熱伝導　潜熱　＝　放射

$$r=\frac{2LF_Q}{\kappa\dfrac{dT}{dz}+v\rho Q}$$

r, L：シリコン結晶半径，長さ
κ：熱伝導度
v:引き上げ速度
ρ：シリコンの密度
Q：凝固潜熱
F_Q：シリコンからの放熱流束

引き上げ速度と温度分布で制御

400mmウェハの実用化は？

半導体デバイス製造コストの例

① 工場（ウェハ月産1万枚）の設備投資

1500億円，10年生産（ウェハ120万枚）を仮定

1500億円÷120万枚＝12.5万円/ウェハ

② プロセスコスト（ウェハ1枚あたり）

200円/工程×600工程＝12万円/ウェハ：CPU

200円/工程×200工程＝　4万円/ウェハ：DRAM

③ ウェハコスト

3万円/ウェハ

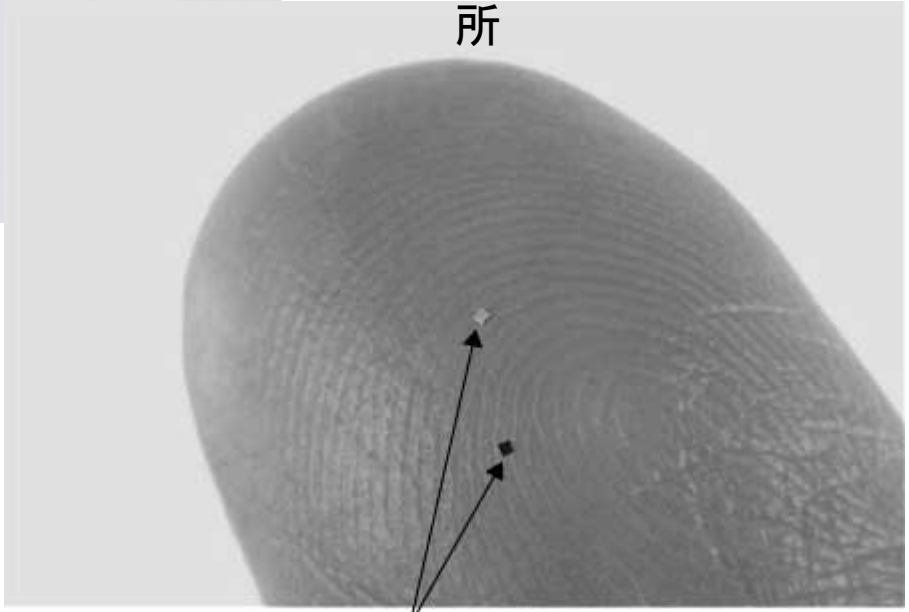
④ チップ単価（1000チップ/ウェハとして）

27.5万円/ウェハ＝275円/チップ：CPU

19.5万円/ウェハ＝195円/チップ：DRAM

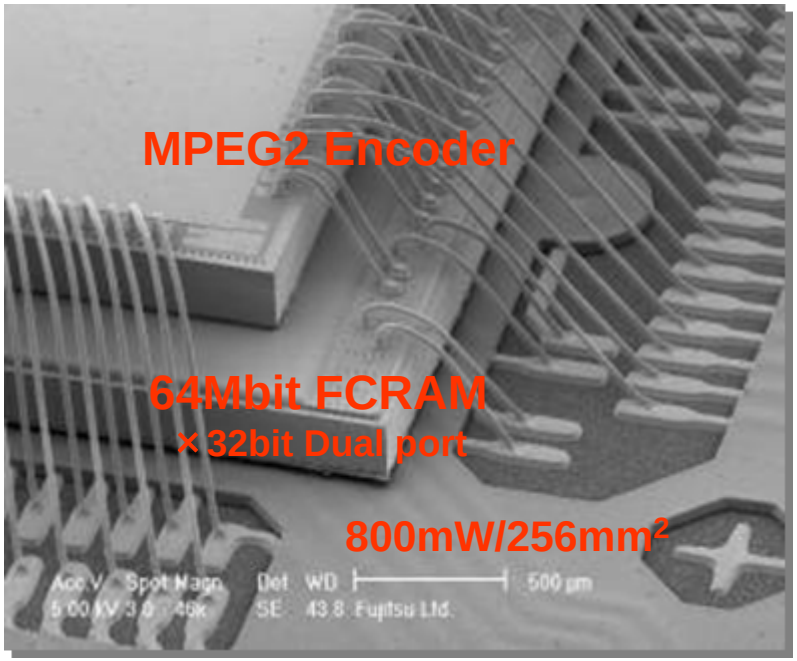
無線認識用ICチップ「μ-Chip」

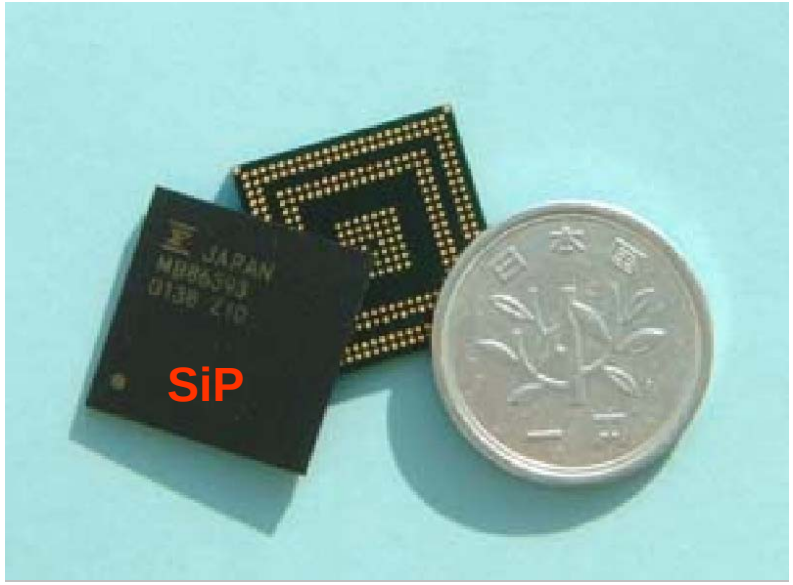
‡「μ-Chip」日立製作所



愛知万博のチケットや荷札など、非接触式電子タグデバイスに応用され、流通革命を引き起こす

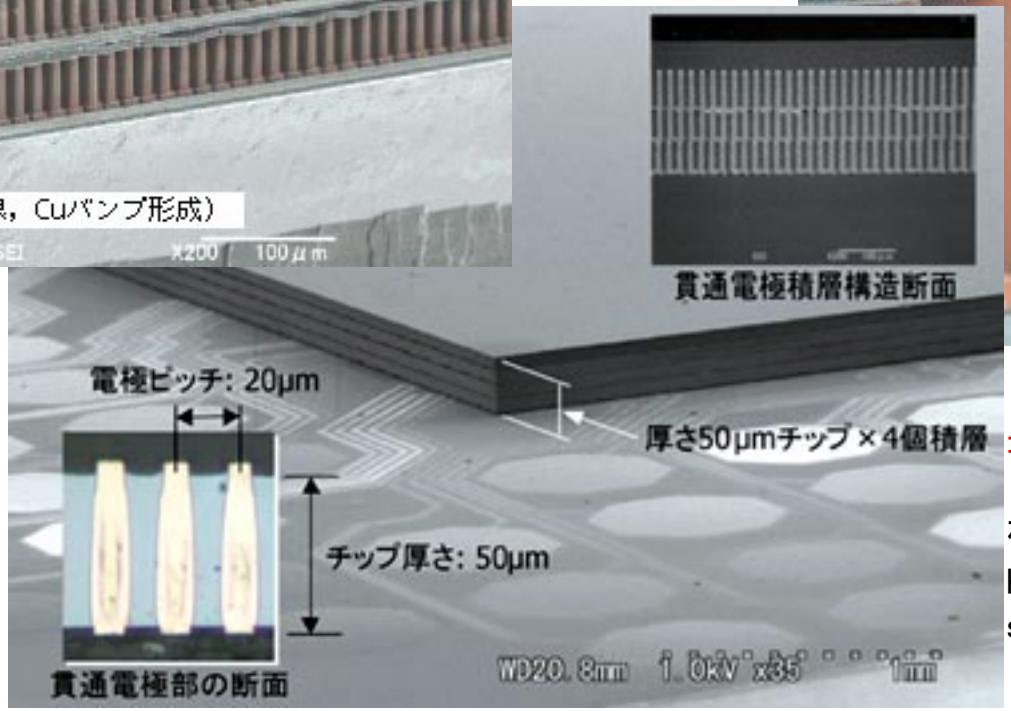
SiP Device





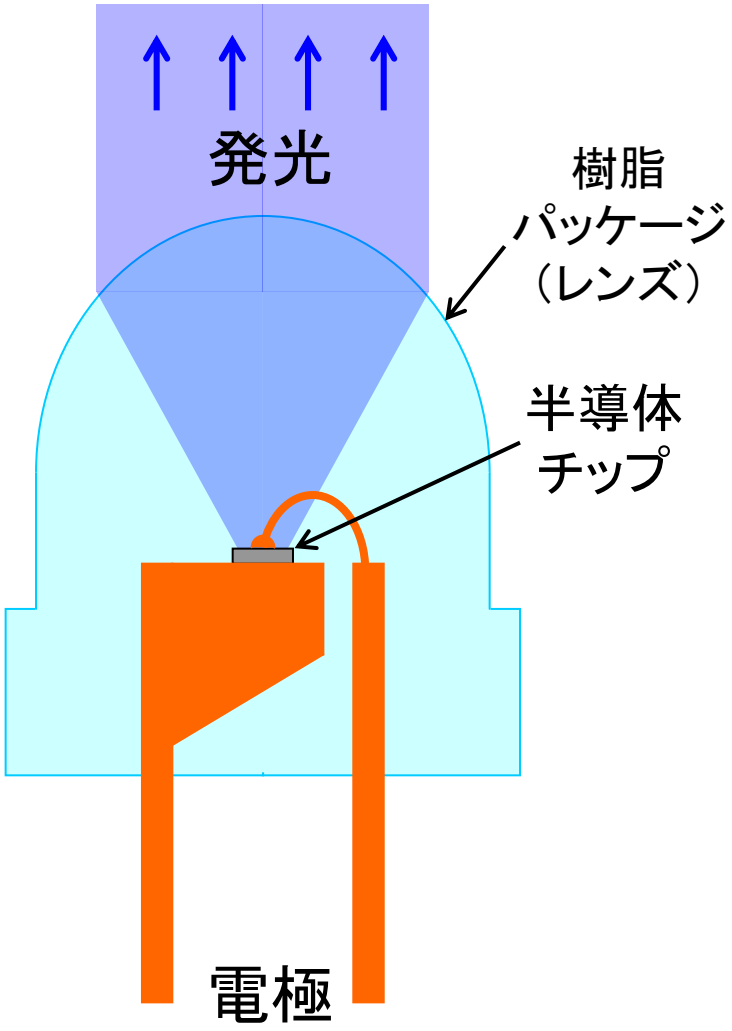
‡富士通
http://pr.fujitsu.com/jp/news/2001/11/20.htm

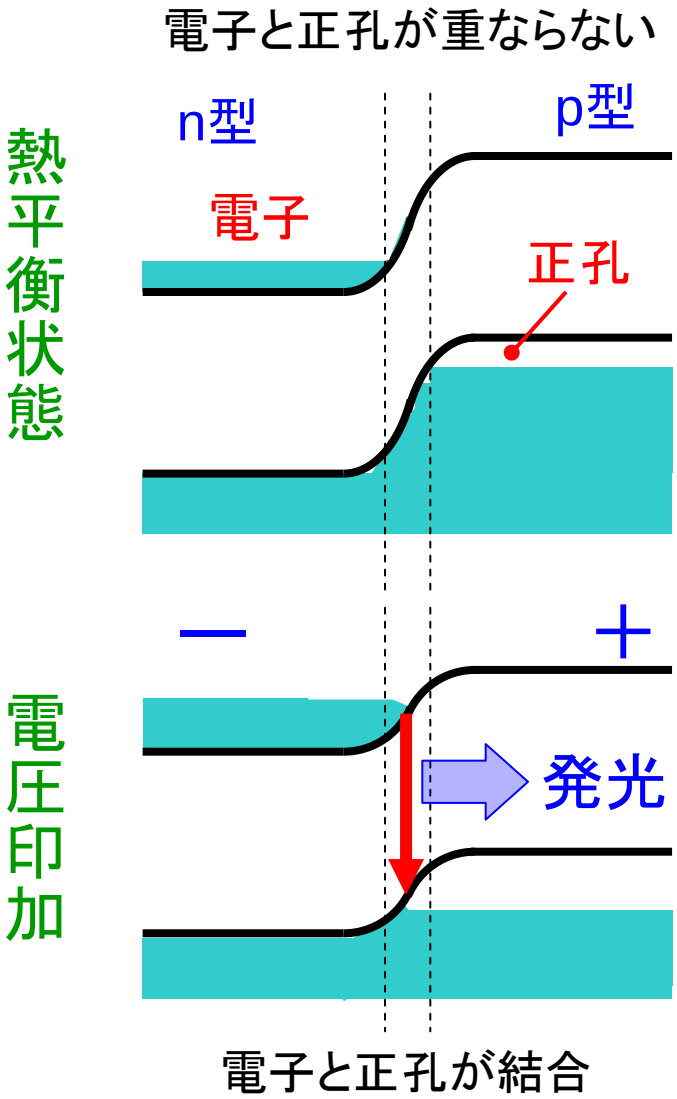
3次元実装技術



‡ASET 三次元貫通孔積層実装構造（NEDO委託事業成果、第5回電子SI研究報告会（2004年2月26日）発表）
http://www.aset.or.jp/press_release/si_20020319/si_20020319.htm

LEDの構造と原理

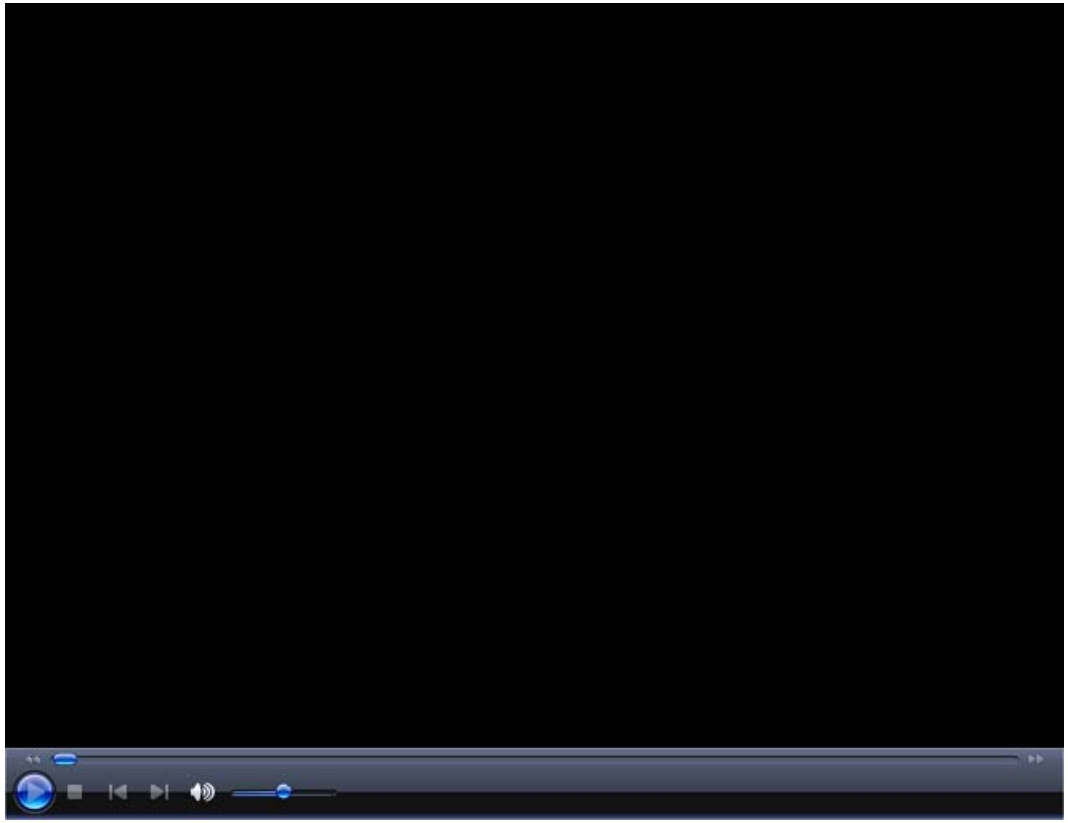

発光
樹脂
パッケージ
（レンズ）
半導体
チップ
電極

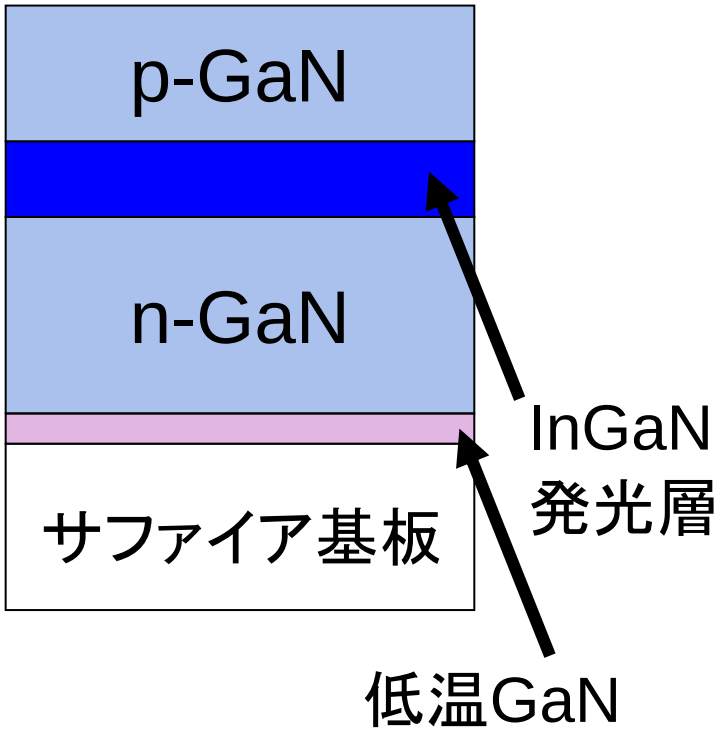

電子と正孔が重ならない
熱平衡状態
n型
p型
電子
正孔
電圧印加
−
＋
発光
電子と正孔が結合

学内設備による青色LED試作

- 有機金属気相エピタキシャル成長（CVD法）によるGaN薄膜の作製
- 電極材料の蒸着（PVD法）
- 完成した青色LEDの発光

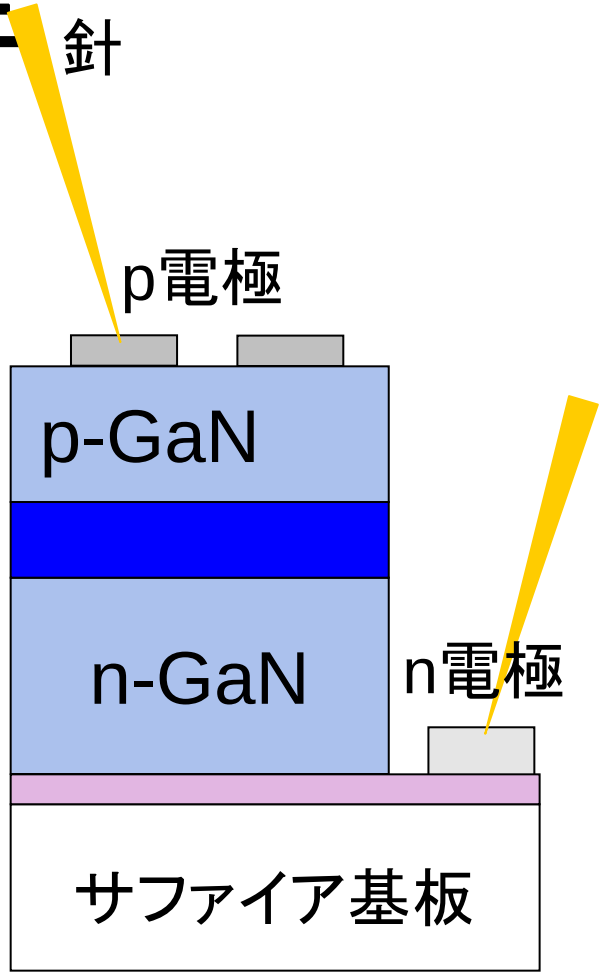
有機金属気相エピタキシャル成長





東京大学電子工学科 中野・杉山研究室にて撮影

青色発光測定



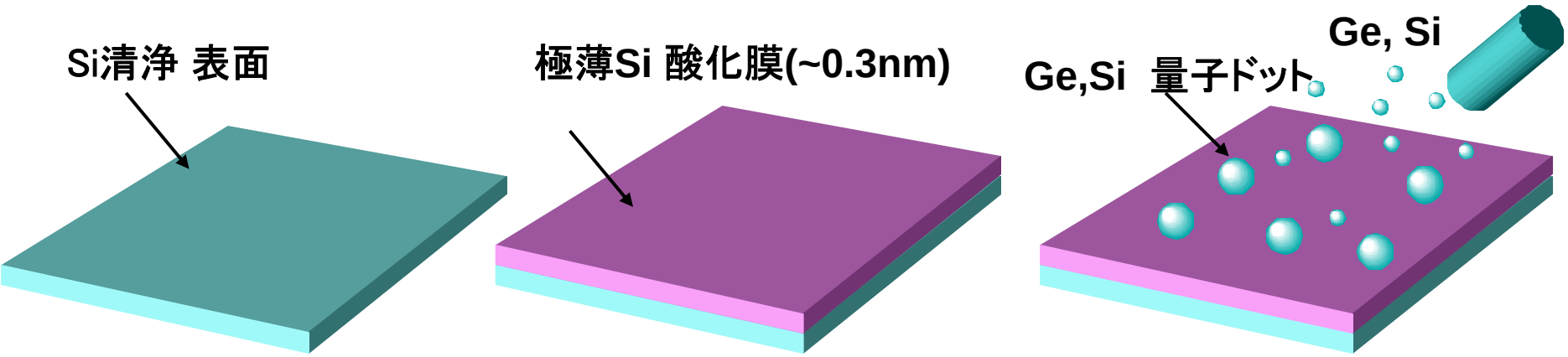
東京大学武田先端知ビル電子工学科実験室にて撮影

未来技術の実験例

光と電子・量子デバイス・自己組織化

GeやSiの量子ドットの自律的な成長方法

(1) Si清浄表面形成　(2) 極薄Si酸化膜成長　(3) Ge, Si量子ドット成長



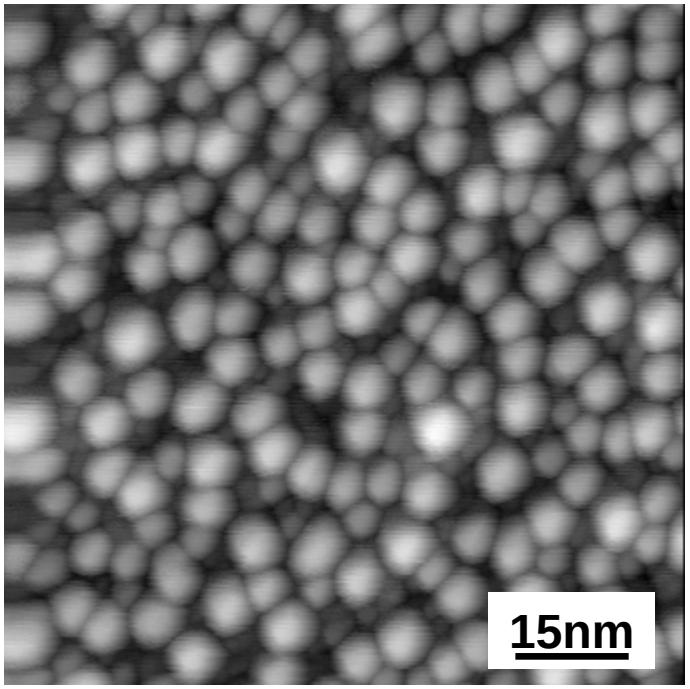
1250°Cに加熱

酸化: 600°C,10min
$2x10^{-4}$Pa (O_2)

Ge 蒸着 : 450–500 °C
1.8–2.5 原子層の厚さ

極薄Si酸化膜上に自律的に成長したGeとSiの量子ドット

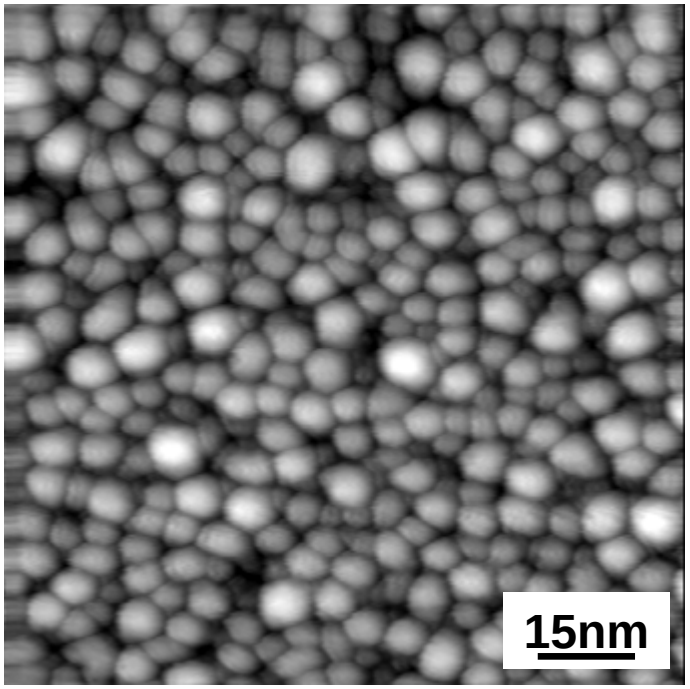
Geを2.5原子層分500 ℃で蒸着した場合



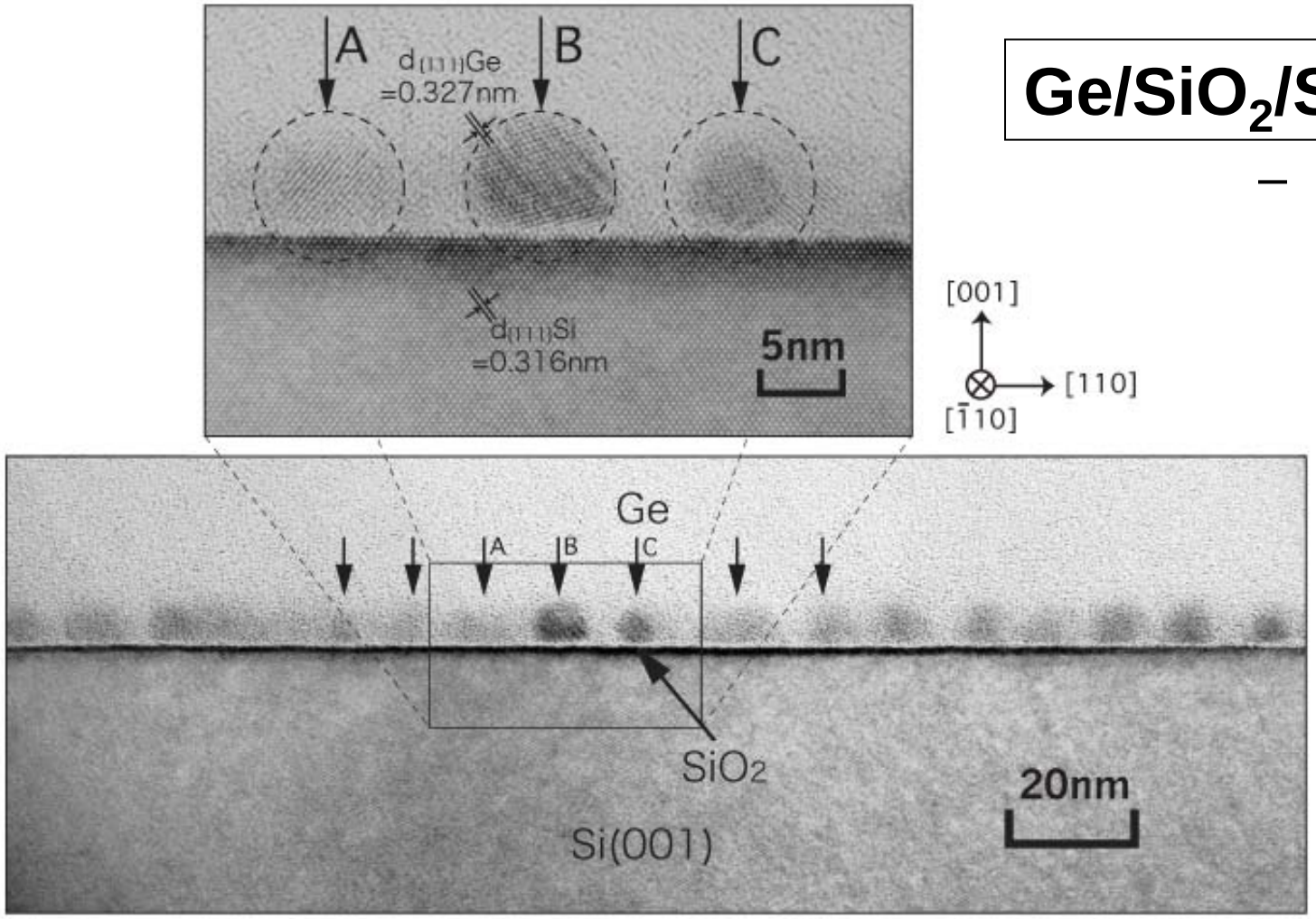
サイズ:
～5nm

面密度:
$10^{12}cm^{-2}$
以上

Si を4原子層分500 ℃で蒸着した場合



Ge量子ドットの透過電子顕微鏡像

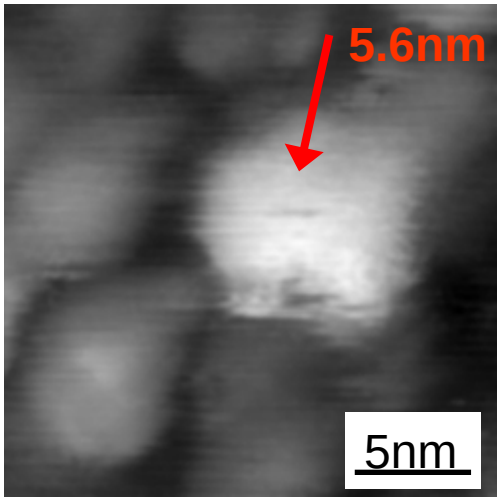


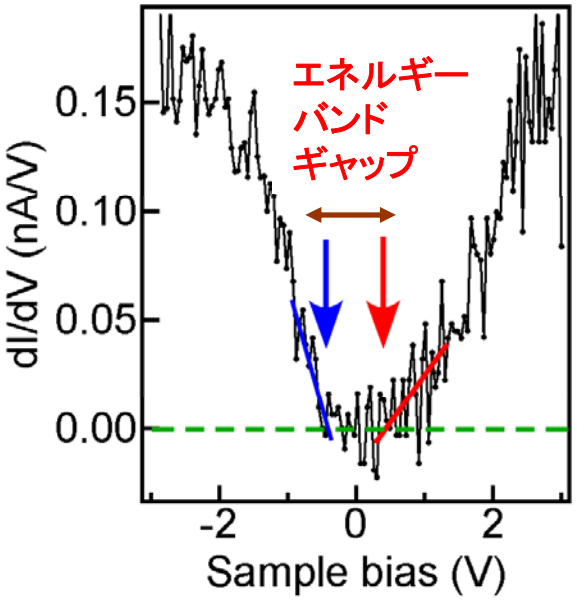
Ge/SiO_2/Si(001)

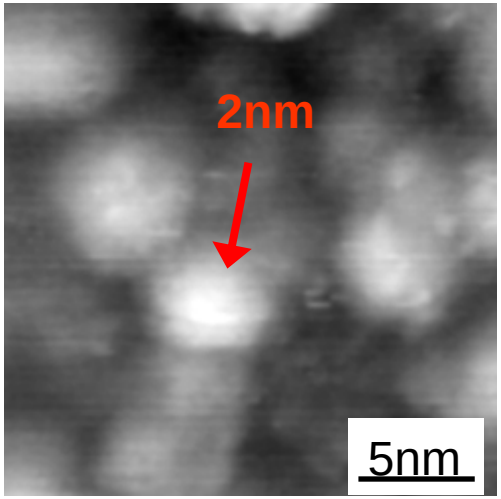
–

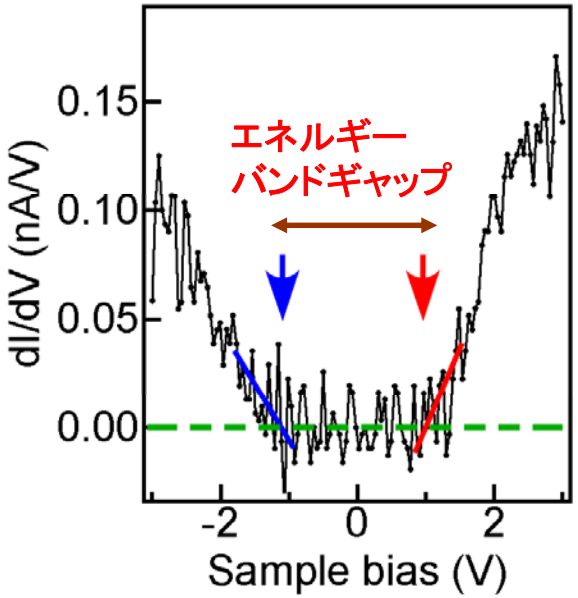
量子サイズ効果によるGeのエネルギーバンドギャップの増大

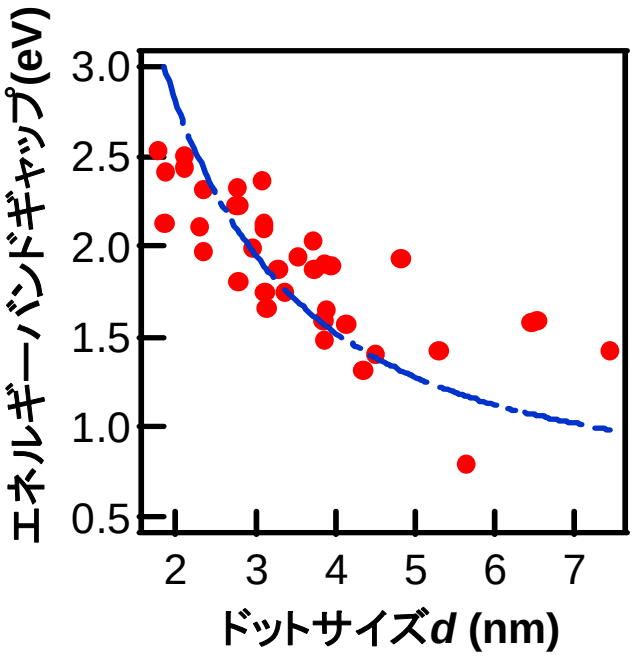
Ge量子ドット









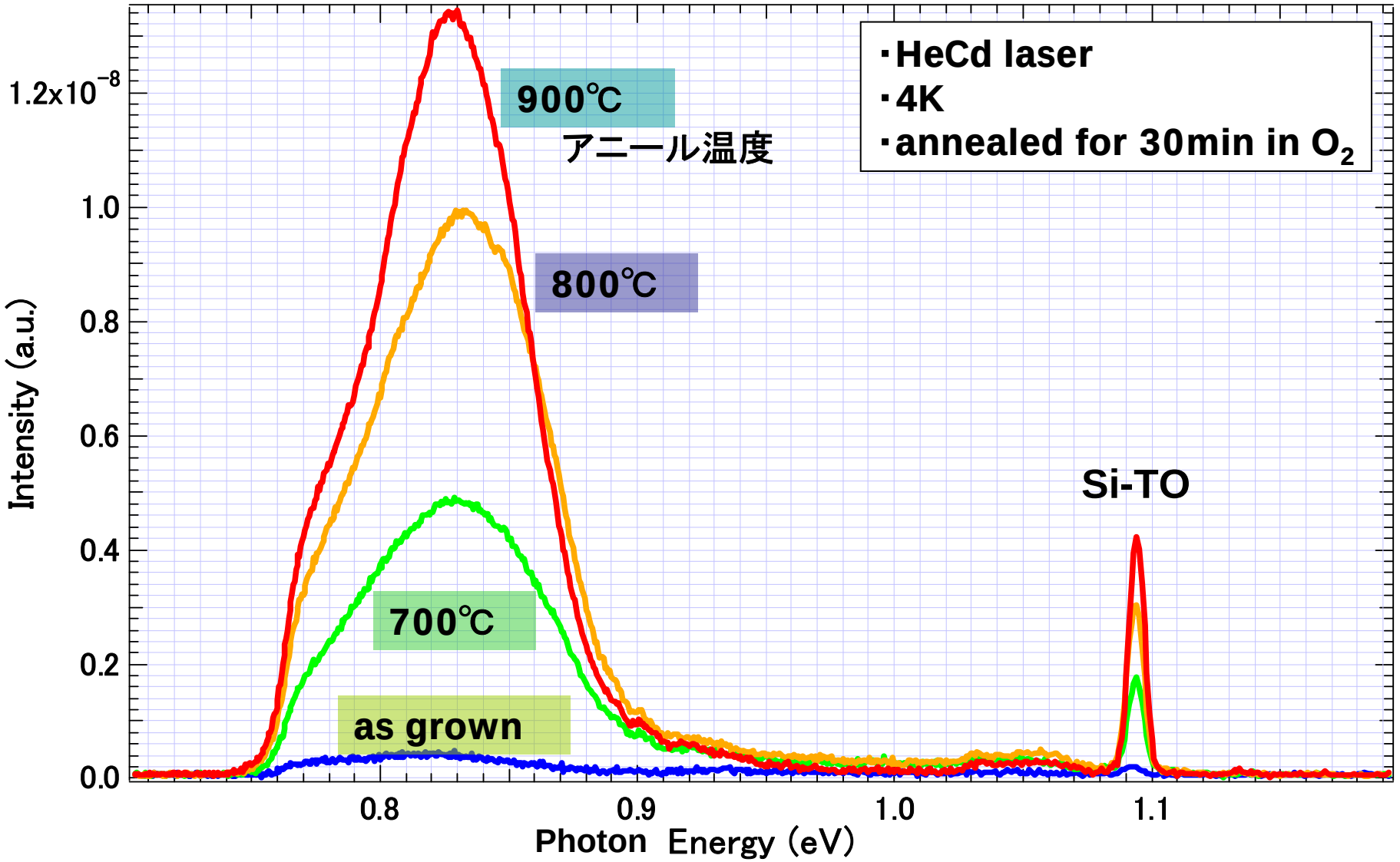


$$E \approx E_g + \frac{h^2}{2\mu d^2}$$

E_g : バルクのバンドギャップ
d : ドットサイズ
μ : キャリアの換算質量
h : プランク定数

Ge量子ドット試料からの強い発光の検出

光通信用波長帯(~1.5 μm) ⟶ Siフォトニクスへの発展



作り使う第二回　結論

デバイス（原理・物性・プロセス・応用）

現象

流れ：層流と乱流

拡散：気相、液相、固相

熱移動：伝導（熱伝導率×温度勾配）

比較：拡散（拡散係数×濃度勾配）

放射・対流

化学反応、自己組織化

幸運は引き寄せる（トランジスター・ナノカーボン）

次回（ソフトマターー、自己組織化）