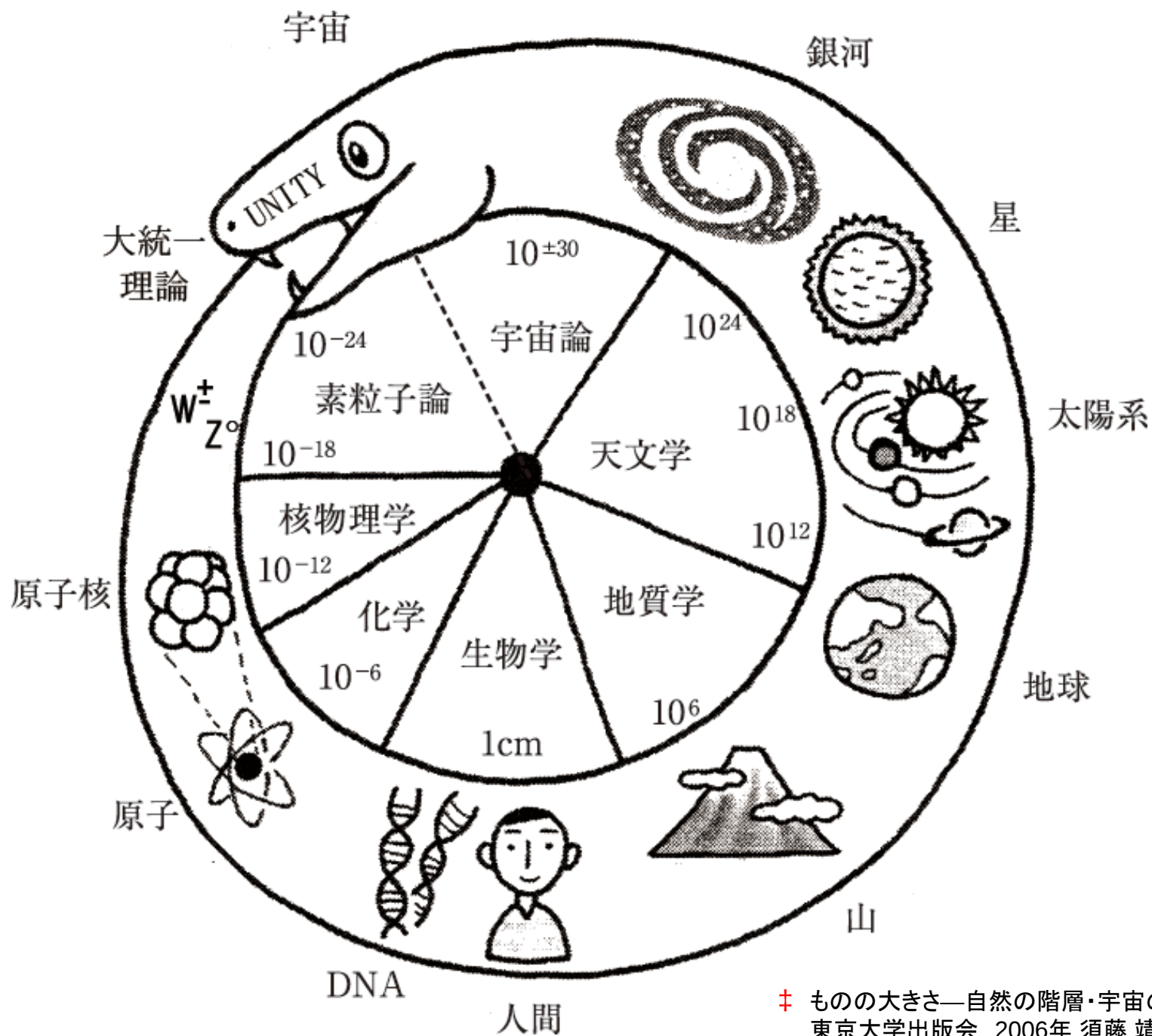
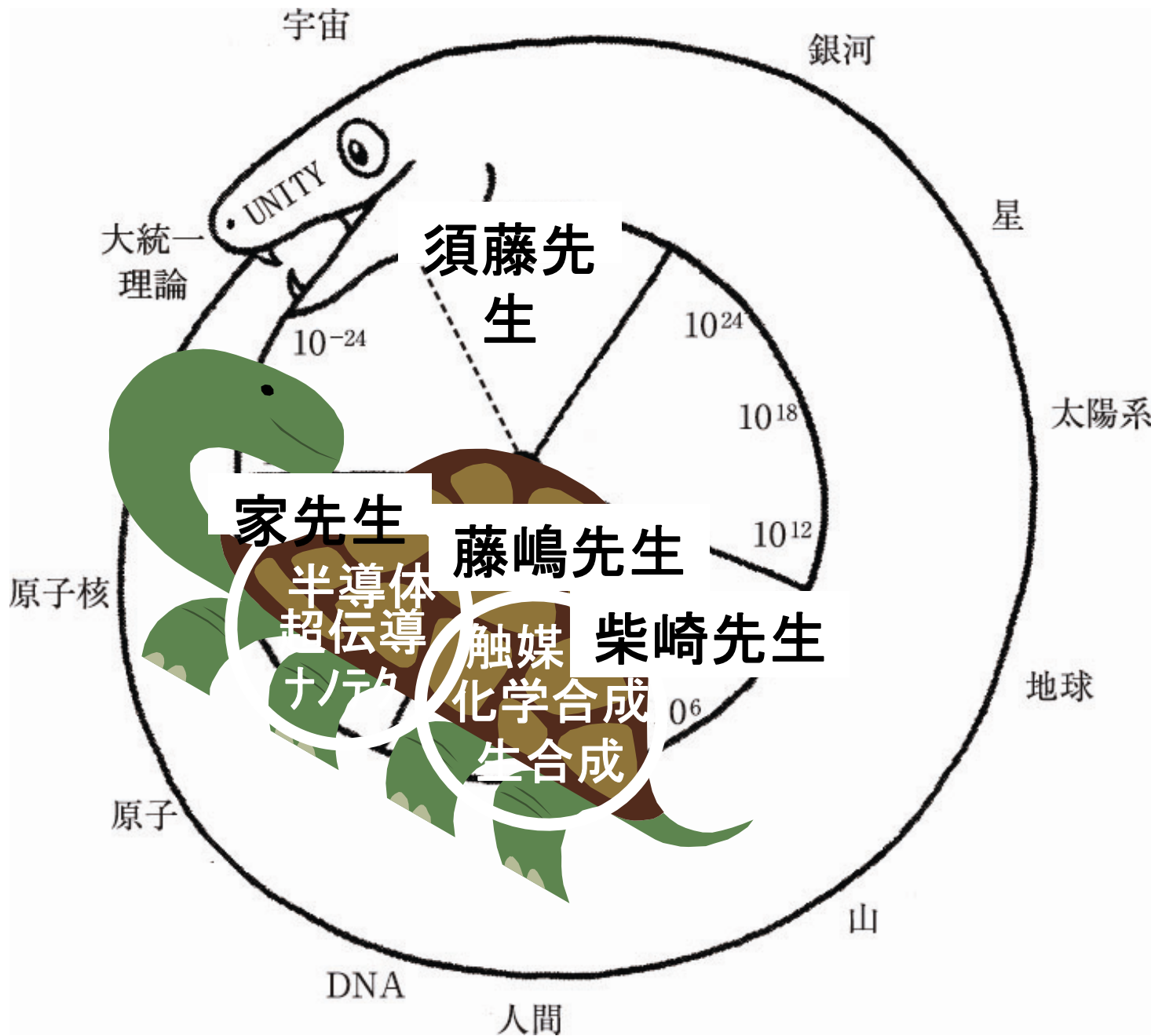






学術俯瞰講義

# 物質を作り利用する

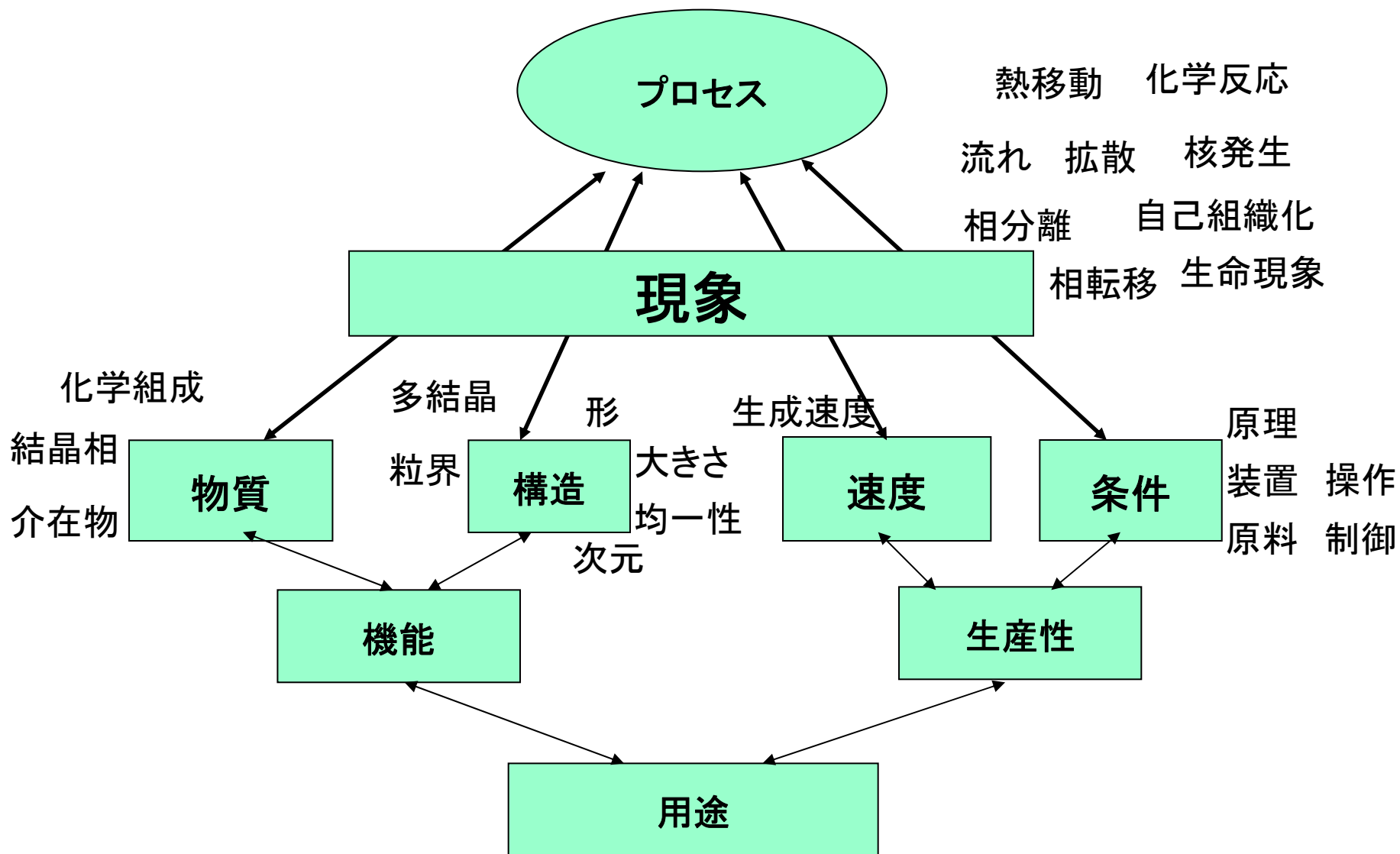
第2回：複合化（デバイス）

半導体（Si, GaAs）

ソフトマター

東京大学 小宮山宏

「※: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。」



# 要点

**半導体**： 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

**ソフトマター**： 液晶ディスプレイ、カラーフィルム  
カラーフィルター、分子センサー

物質（分子構造・分子設計）・構造（形）  
速度（多層塗布・インクジェット）・条件

現象： 自己組織化 化学反応 流れ（界面張力駆動）

## II-1. 無機材料のプロセス

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

# 半導体

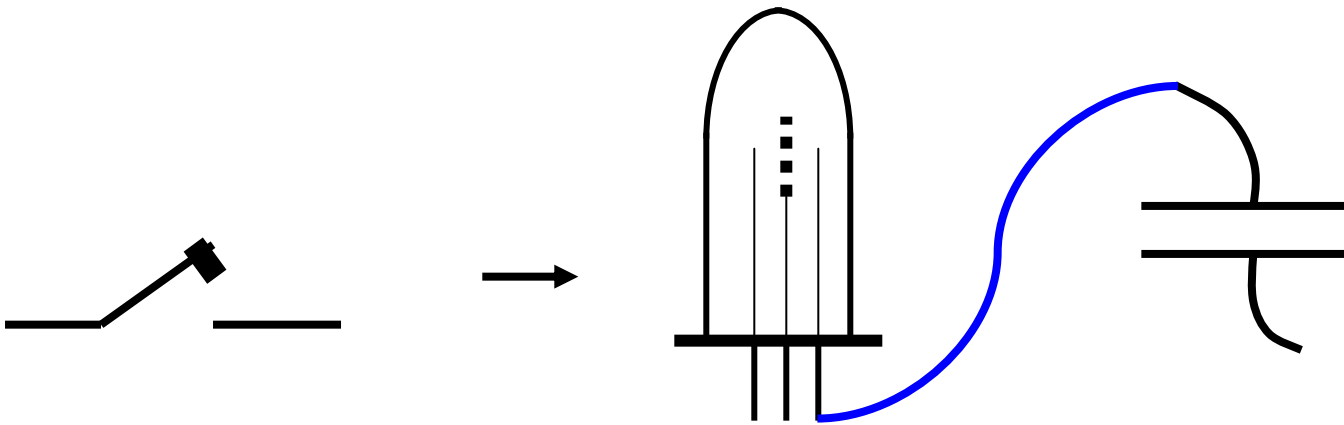
不純物の導入・光照射・電場などによって  
電気伝導度が大きく(10桁)変化する

金 属： $10^{-6} \sim 10^{-4} \Omega\text{-cm}$

半導体： $10^{-3} \sim 10^8 \Omega\text{-cm}$

絶縁体： $10^{10} \Omega\text{-cm}$ 以上

# スイッチと二値素子でメモリー素子



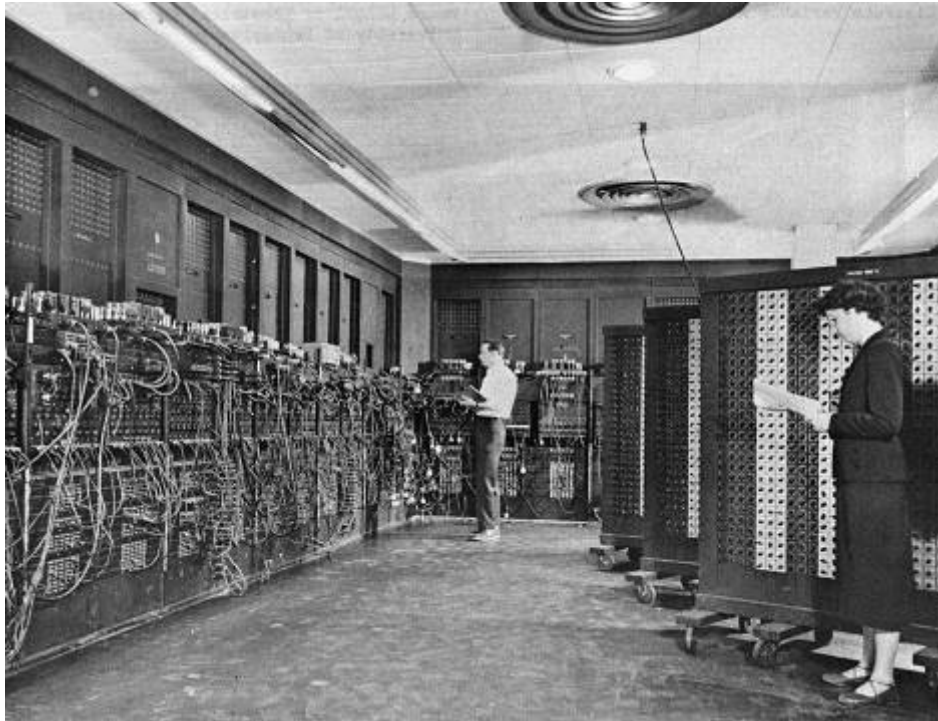
機械スイッチによる  
電信や計算

真空管

コンデンサー

$$Q = CV$$

# 真空管式コンピュータ



1946年: 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

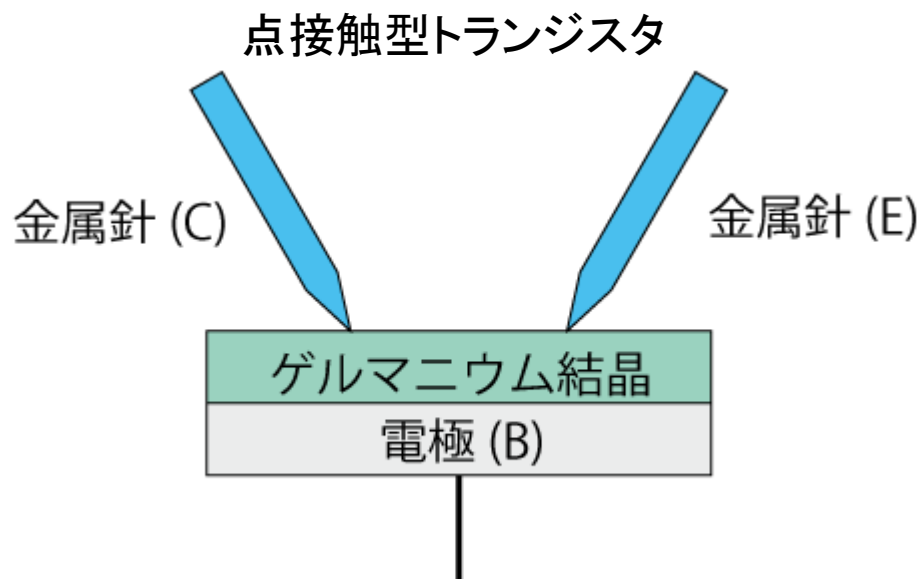
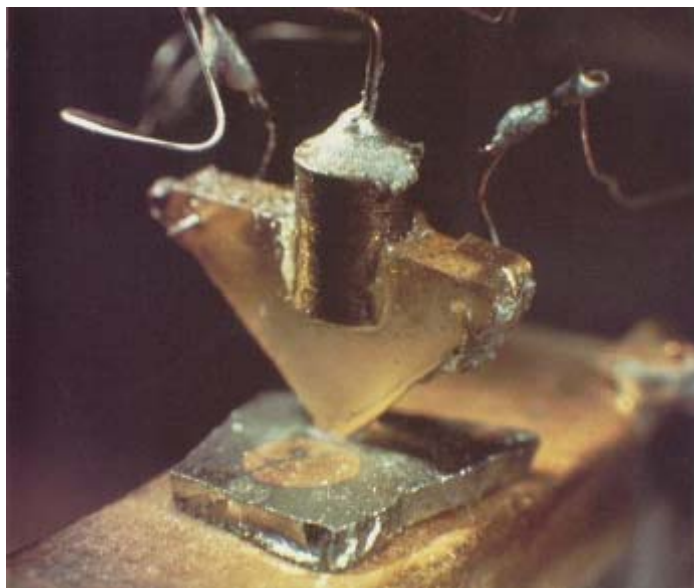
10桁の弾道計算を3秒

●消費電力: 140kW

●システム寿命: 数時間

Wikipediaより

# 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

低消費電力

高信頼性

長寿命

W.ブラッテン、J.バーデーン、  
W.ショックレイ  
1956年ノーベル物理学賞

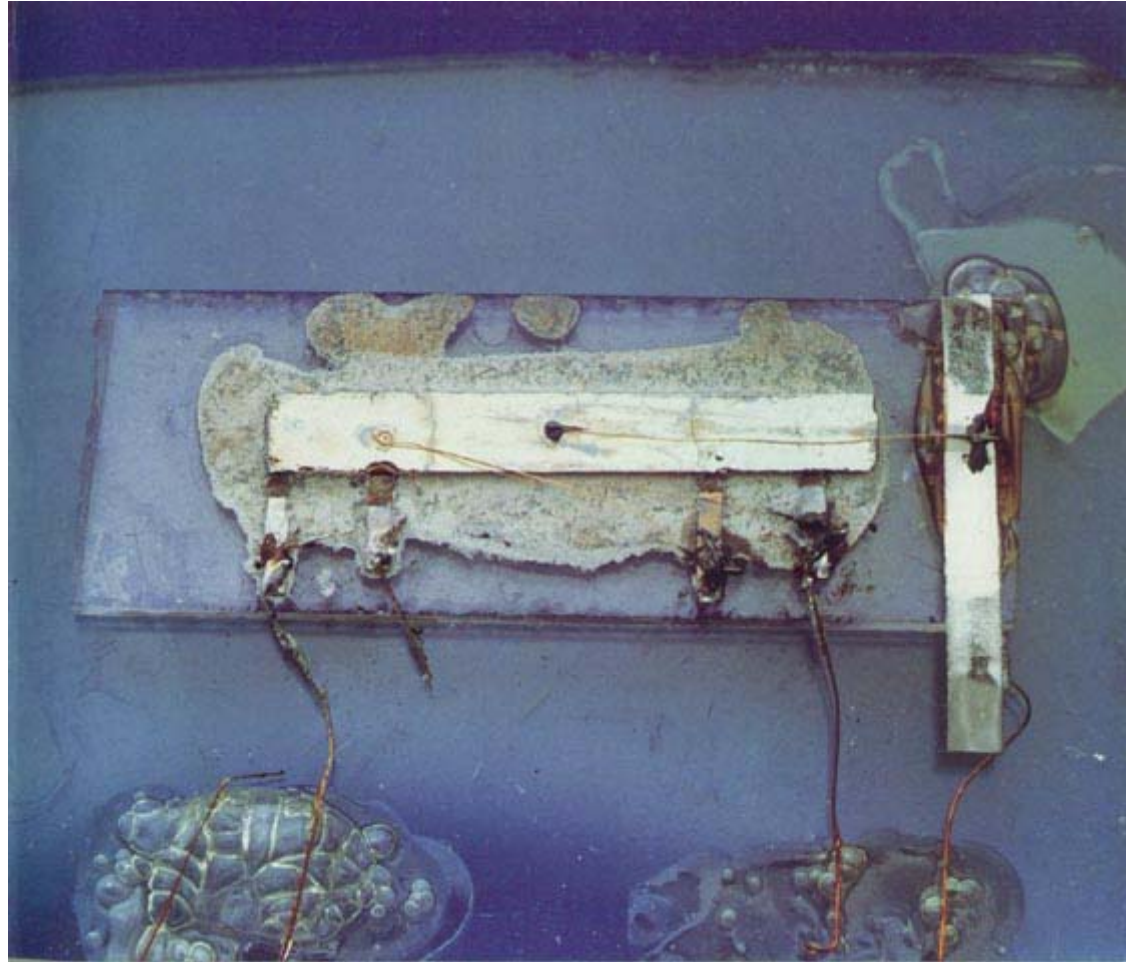


# 集積化:トランジスタからICへ

- 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

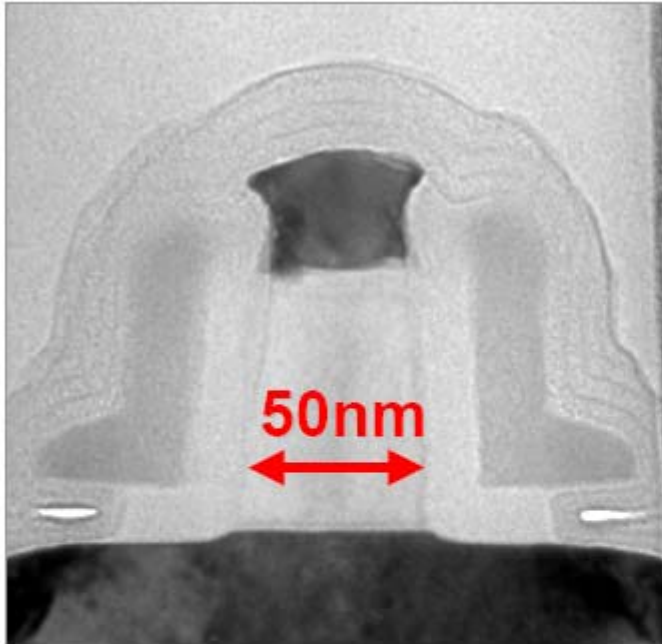


† Texas Instruments社 Jack Killby博士の発明  
2000年 ノーベル物理学賞受賞

# 高集積化の原動力

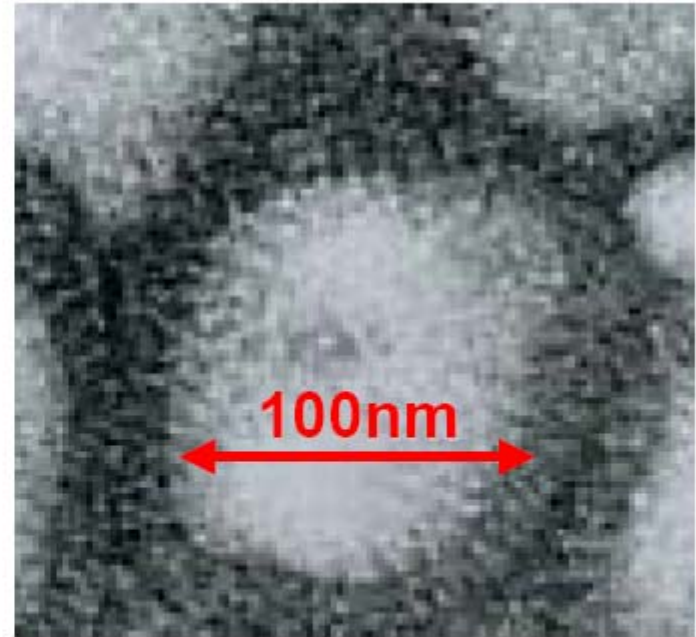
- ① 微細化によるトランジスタの高速化  
大きさを $1/k$ にすると動作速度は $k \sim k^2$ 倍
- ② 複数機能の集積による多機能化  
CPU, グラフィック回路, メモリー等の混載  
→ 1チップパソコン等の実現
- ③ 経済性: ビット単価の低減  
2000億円の工場、年産ウェハ1000万枚  
→ 1チップ 200円、1枚 6万円  
→ 年6000億円売り上げ

# すでにウィルスより小さい！ 現在は45nmプロセスが実現



**Transistor for  
90nm process**

† 画像提供: インテル株式会社



**Influenza virus**

† Source: CDC

(Dr. Erskine Palmer, Centers for Disease Control and  
Prevention Public Health Image Library)

# 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
- 化合物の併存
- GSI, (21世紀) Giga-scale Integration
- ??? 量子素子 ???

# 物性と技術進歩が駆動力

## どうせ表面は酸化される

Si酸化膜が良質

Ge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

## 課題は克服できる

III-V族化合物半導体(GaAsなど)はよく光る

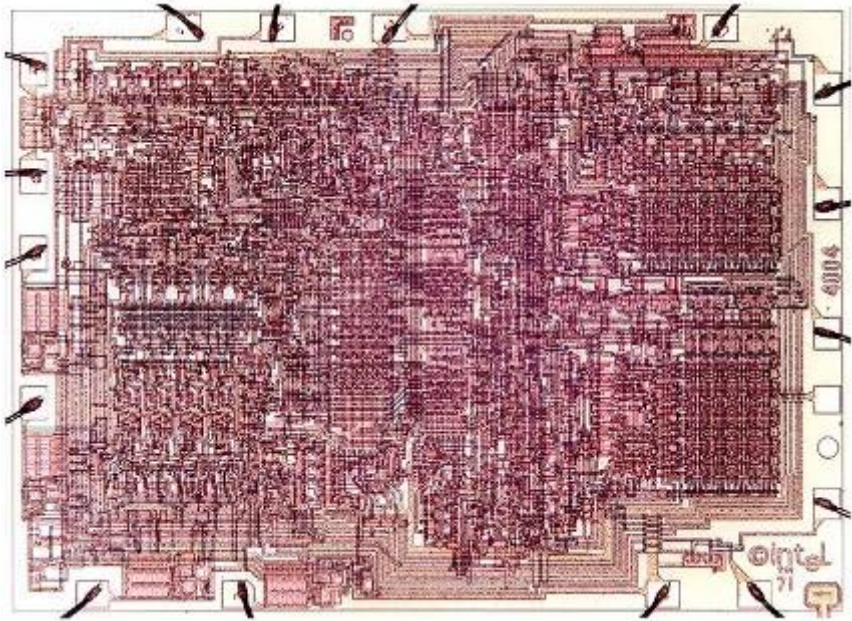
シリコンも光るようになる

併用の技術

ナノドット

1971年

# インテル社製 世界初のCPU



ビジコン社(日本)の要請により電卓用に開発

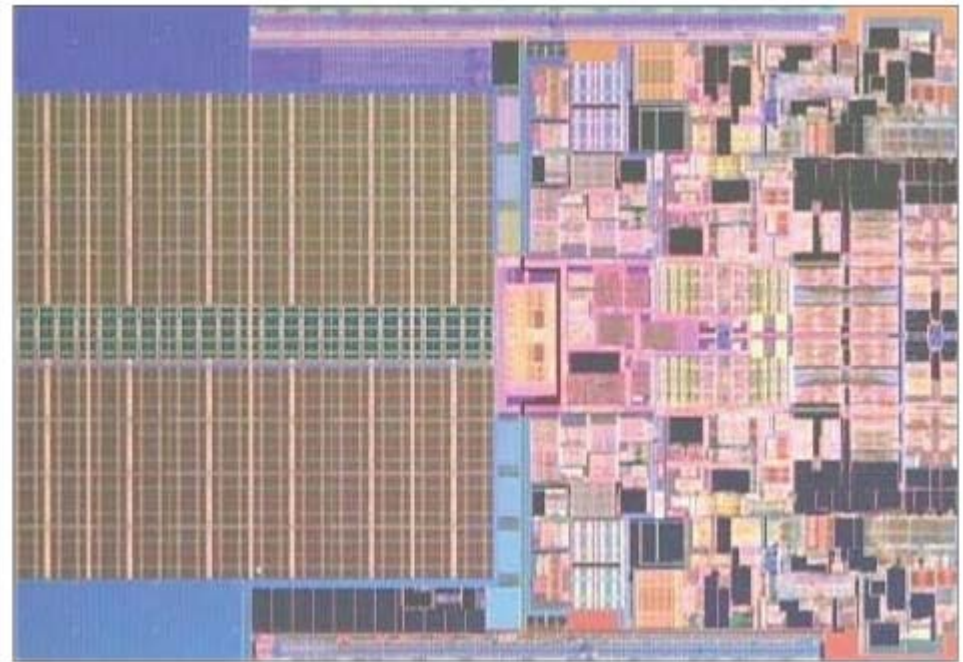
4004(CPU)

3mm×4mm、2237個のトランジスタ

(開発者の1人は嶋正利氏)

2008年

# インテル社のプロセッサ

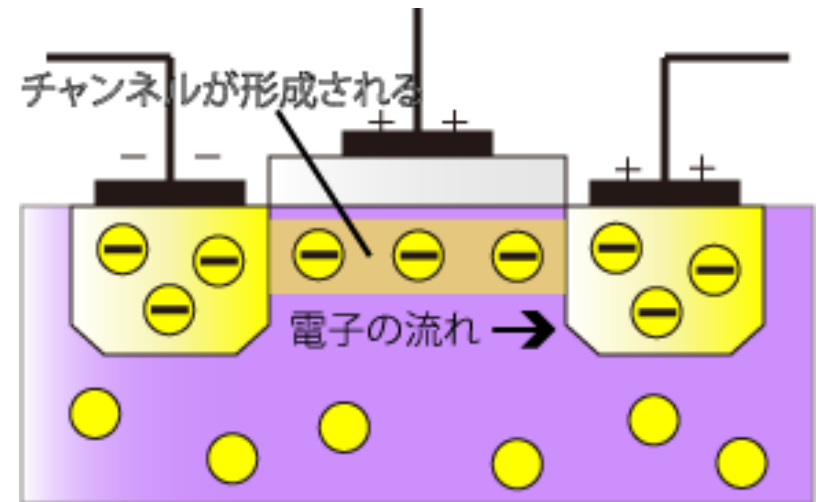
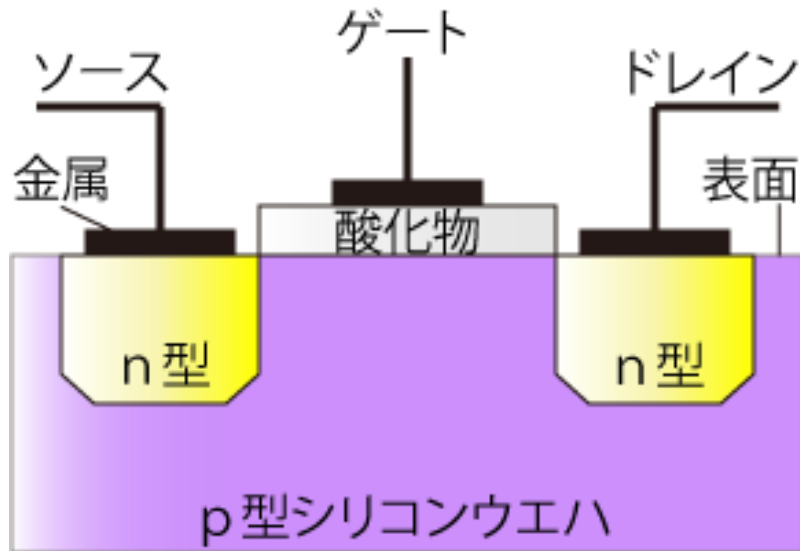


45nm process

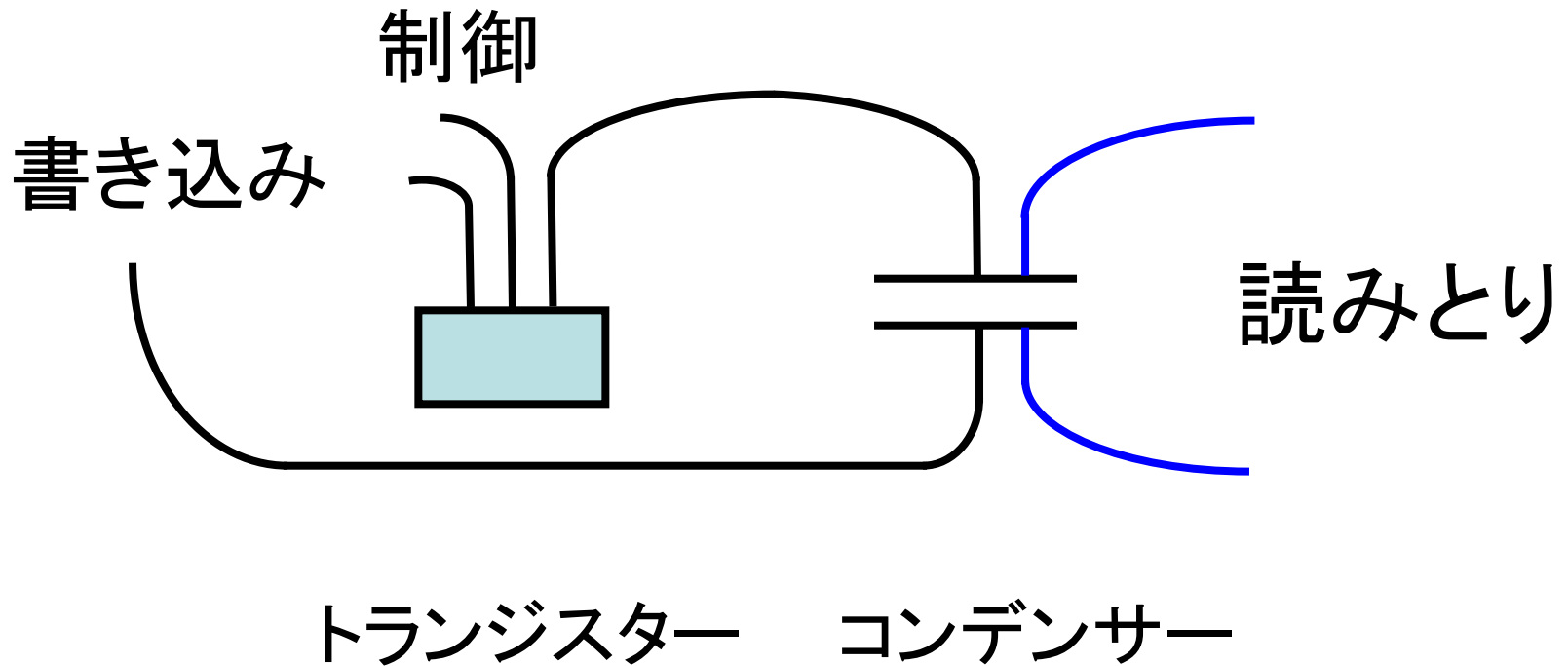
4億1千万個のトランジスタを含む

# MOSTランジスタ

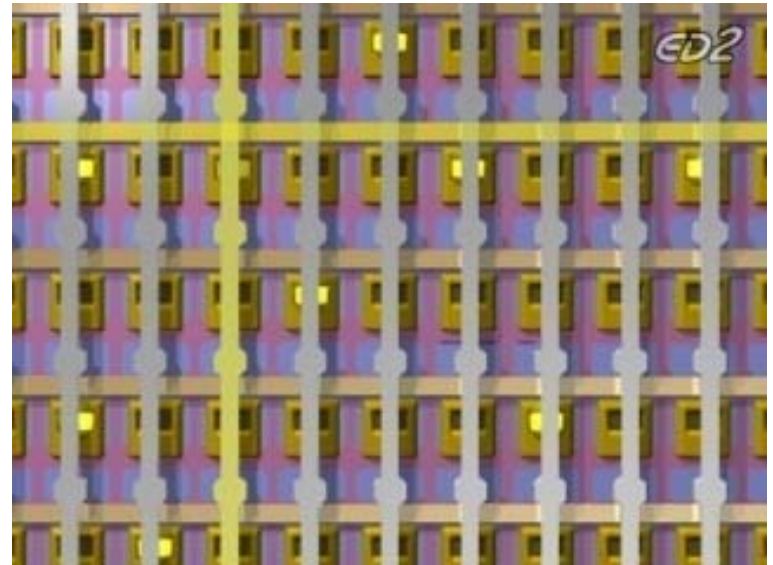
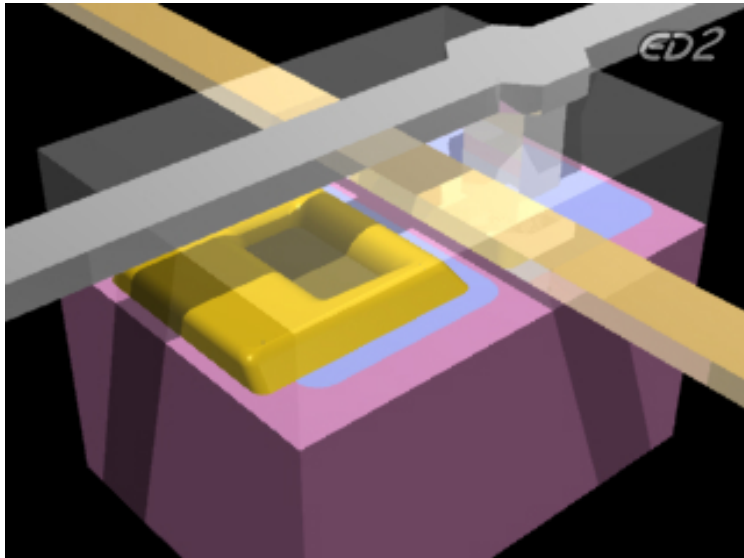
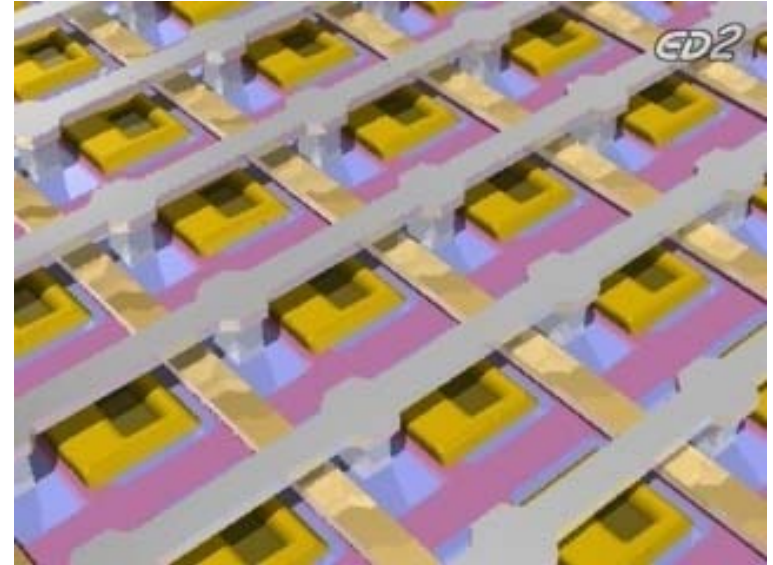
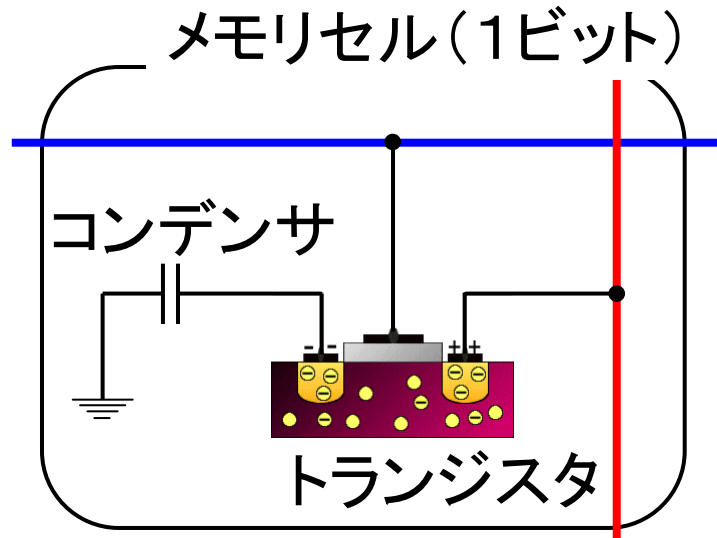
- Metal-Oxide-Semiconductor構造
- ソースからドレインへの電流を  
ゲート(門)にかける電圧でon/off



# スイッチと二値素子でメモリー素子



# DRAM(dynamic random access memory) の構造



# ナノテクノロジーの必然性

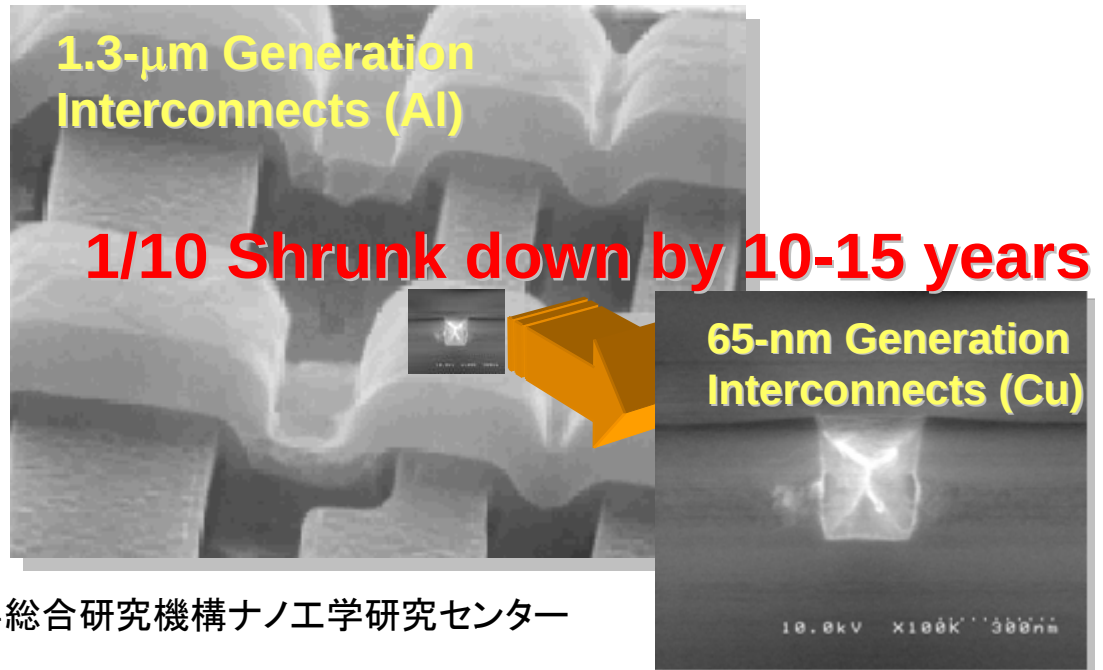
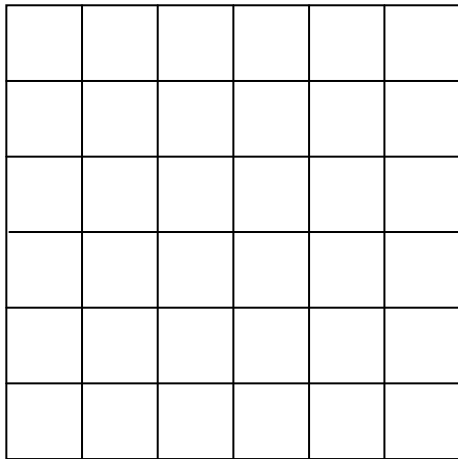
1ギガのメモリー  $10^9$

$$= (3 \times 10^4) \times (3 \times 10^4)$$

1 cm × 1 cm (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)



# グローバル＆ローカル配線

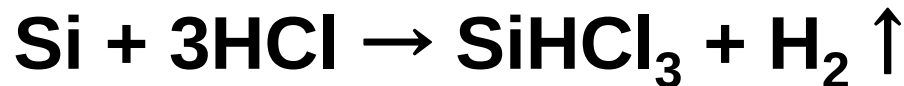
著作権上の都合により  
ここに挿入されていた画像は  
削除致しました

# 高純度シリコンの作製

①  $\text{SiO}_2$ の還元@1200°C



② トリクロロシラン化(液体原料作製)



③ 蒸留による高純度化



④ CVDプロセスによる固体高純度Siの合成



+



# 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

## CZ(Czochralski)法:

1. 高純度多結晶シリコンを高温溶融
2. 種結晶を用いて, 単結晶成長

引き上げ速度と温度分布で  
ウェハ一直径を制御

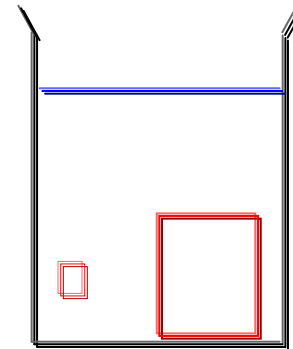
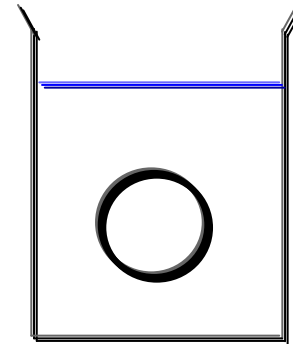
# Q & A 核発生って何だ？

90°Cだと、できてもつぶれる  
→100°Cで1気圧

大は小より安定

- 真空下、発熱して接着する
- Ostwald 熟成
- 泡は液より不安定
- 過飽和(100°C以上)は必要

核発生は、統計熱力学



# 微細加工の基本プロセス

目的: 同じものを、高密度で、高速で作る

## 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

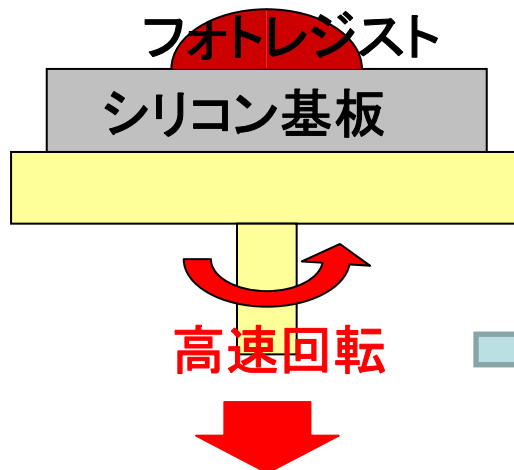
## 薄膜作製

PVD, CVDなどによる薄膜作製

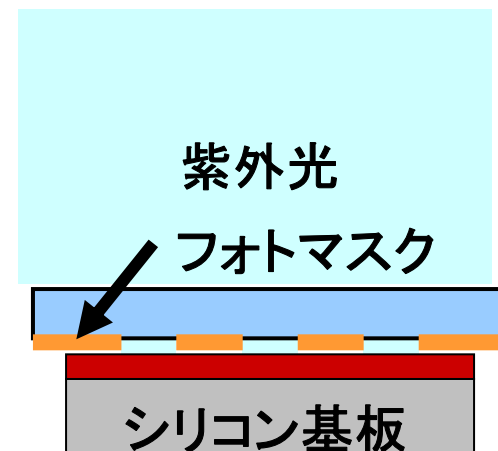
イオン注入による不純物導入



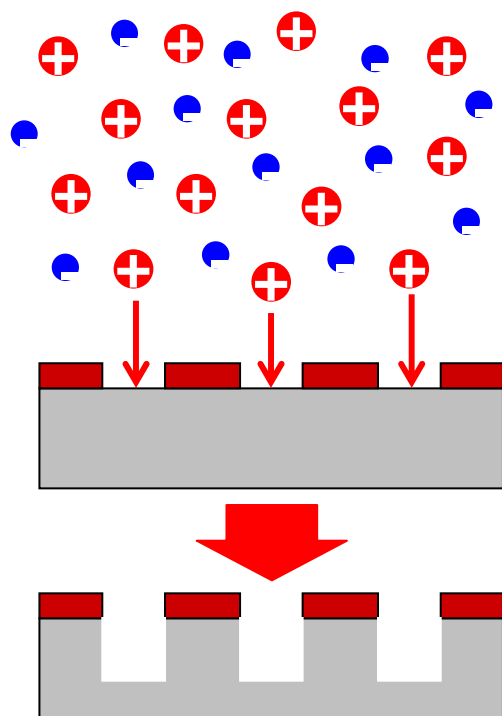
# ①: レジスト塗布



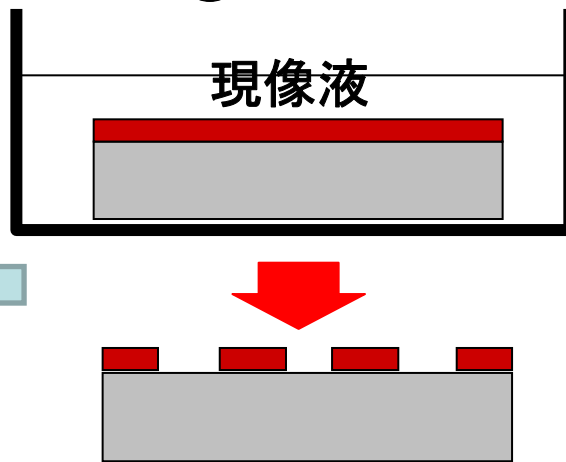
# ②: 紫外線露光



# ④: プラズマエッチング



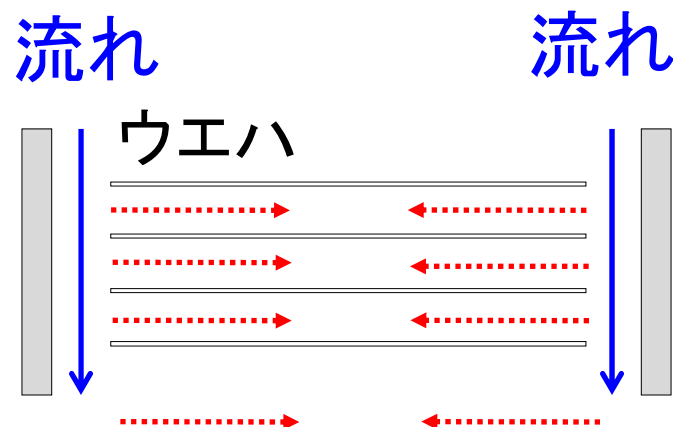
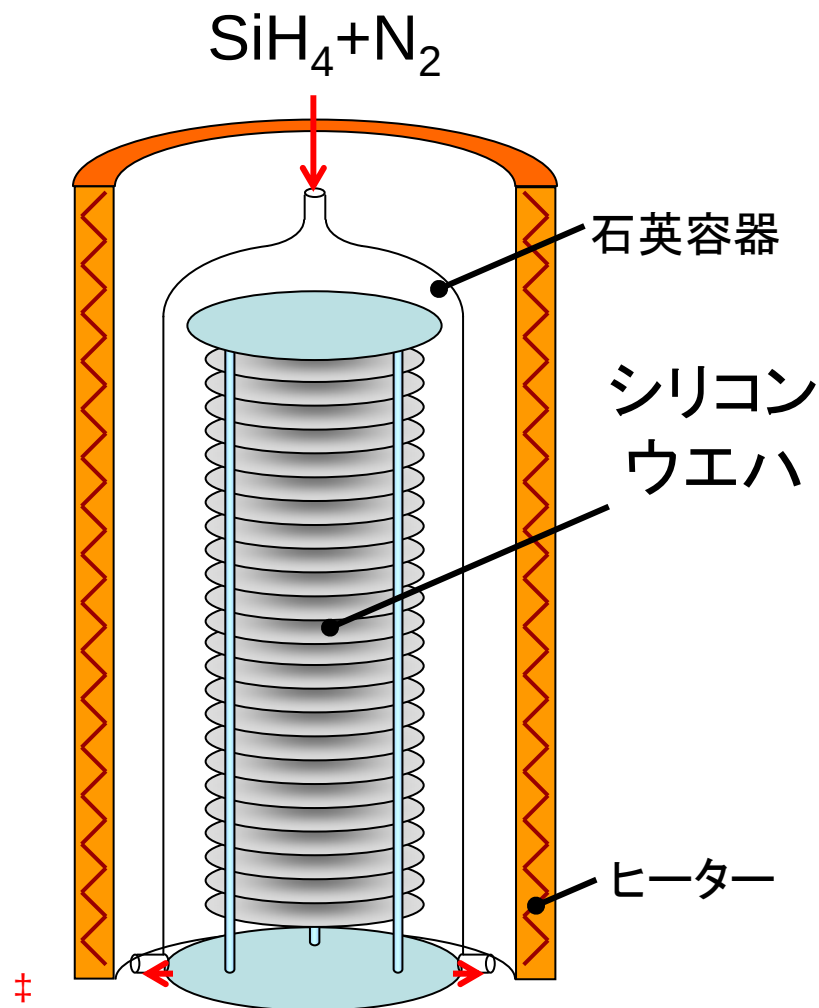
# ③: 現像



# 量産型CVD(chemical vapor deposition)装置

ガス→化学反応→表面膜形成

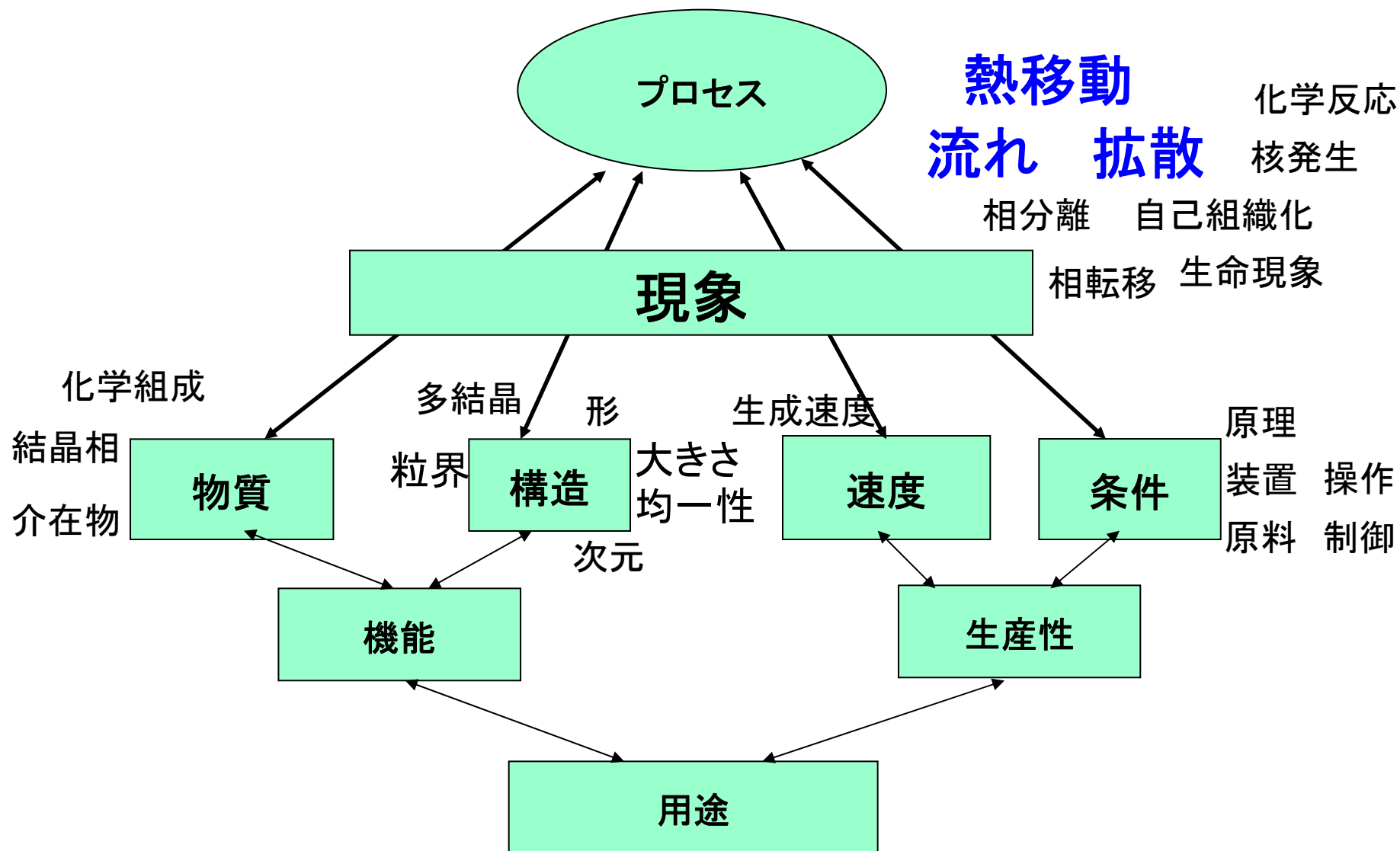
## 流れと拡散



なぜ、成膜されるのだろうか？  
流れ込まないのに



流れで装置内に輸送し  
拡散でウエハー面に輸送



# 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（混ざらない）
  - ✓ 流線を追える流れ
- 乱流（良く混ざる）
  - ✓ 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

レイノルズ数

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

$d$  : 代表長さ

$v$  : 流速

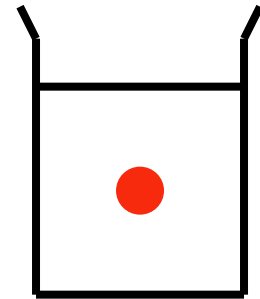
$\rho$  : 流体密度

$\mu$  : 粘性係数

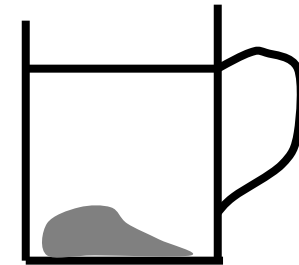
# 現象「拡散」を実感する

## 液相拡散と固相拡散

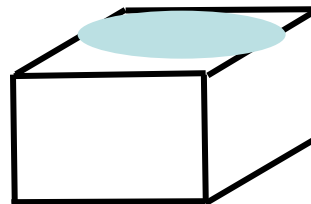
水にインク滴入れたときのにじみ



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

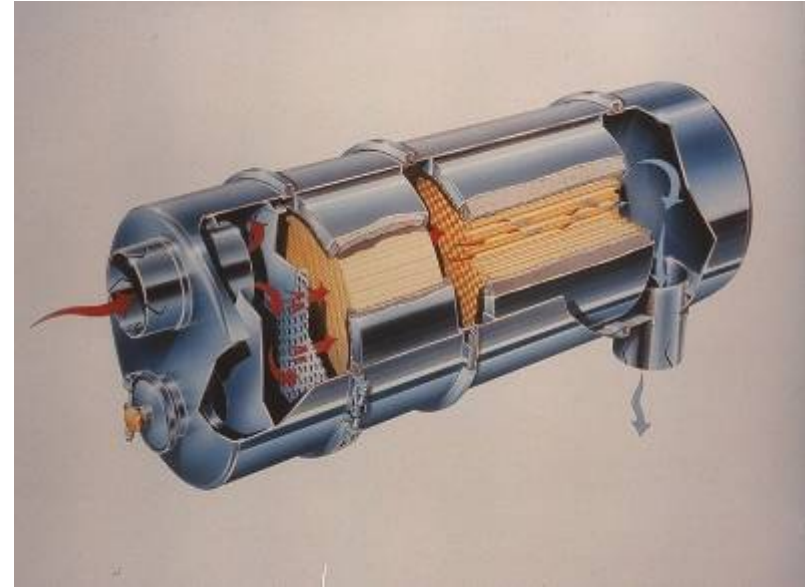


# 気相拡散は速い

秒速500メートルで  
0.1ミクロン走る毎に  
毎秒50億回衝突

## 自動車排気ガス浄化触媒

ハニカム形状



Unique Patented Johnson Matthey System

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

## II-2. ソフトマターのプロセス

液晶ディスプレイ、カラーフィルム  
カラーフィルター、分子センサー

物質(分子構造・分子設計)・構造(形)  
速度(多層塗布・インクジェット)・条件

現象: 自己組織化 化学反応 流れ(界面張力駆動)



液晶ディスプレイ  
プラスチック成型品



ロボット  
(導電性高分子センサー)



ミセル(石鹸・化粧品)

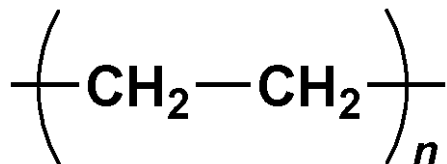


両親媒性  
有機分子

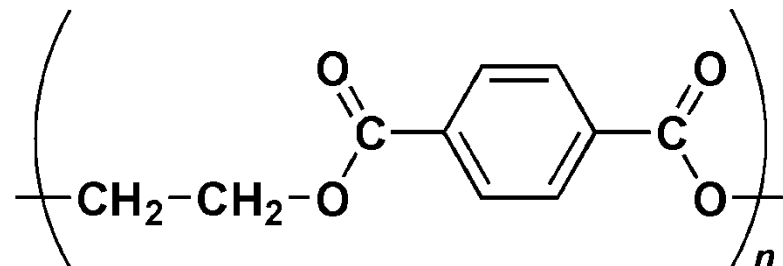
# 1. ソフトマターの特徴

|      | 有機材料            | 無機材料            | 金属   |
|------|-----------------|-----------------|------|
|      | ソフトマター          | ハードマター          |      |
| 構成単位 | 分子              | 原子              |      |
| 機能発現 | 単分子<br>分子集合体    | 原子集合体           |      |
| 結合力  | 分子間力<br>(比較的弱い) | 共有結合<br>(比較的強い) | 金属結合 |

ポリエチレン



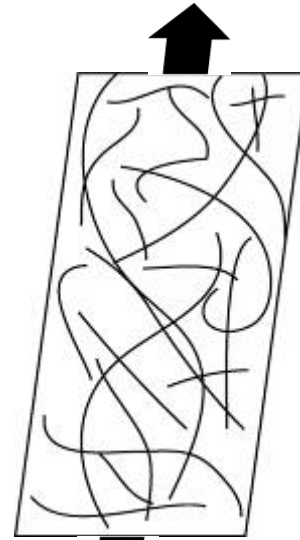
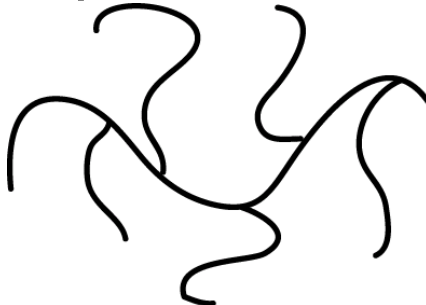
ポリエチレンテレフタレート (PET)



## 2.1 分岐状ポリマーと直鎖状ポリマー

- 高圧・酸素ラジカル重合  
→ 不規則的構造  
(枝分かれ構造)

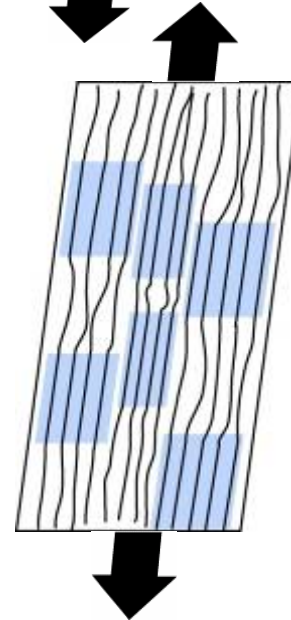
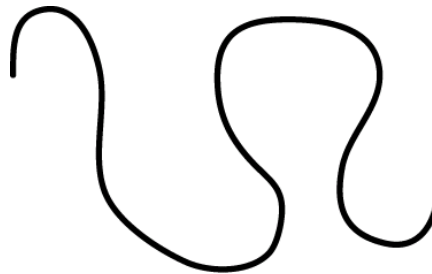
分岐状ポリエチレン



- 柔らかい  
(フィルム用)
- 透明

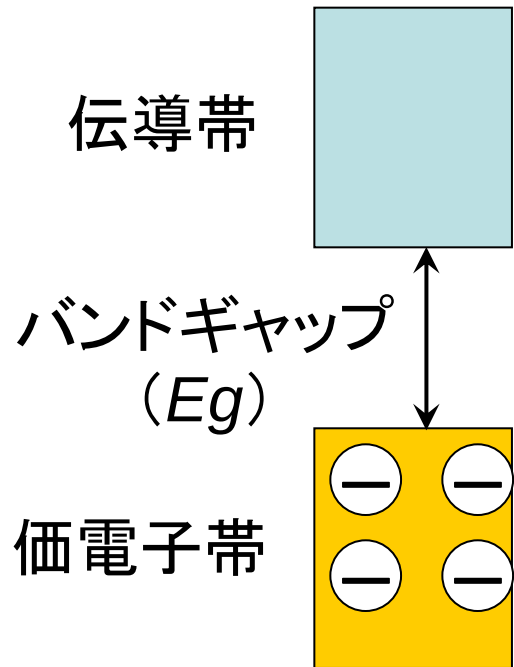
- 低圧・触媒重合  
→ 規則的構造  
(直鎖構造)

直鎖状ポリエチレン



- 引張り強度大  
(繊維用)
- 不透明

## 2.2 高分子半導体



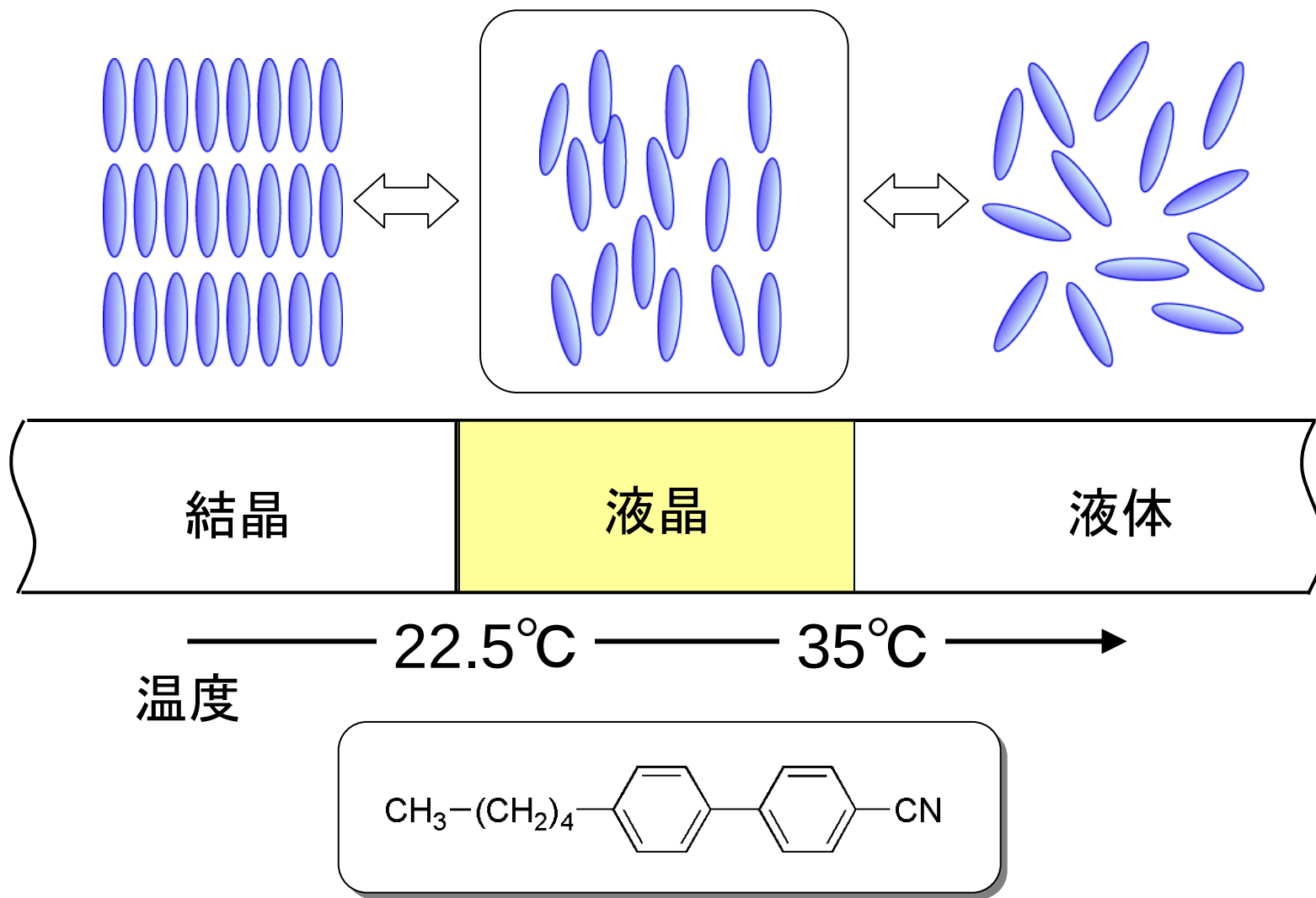
|            | 化合物                                                 | $E_g$<br>(eV) |
|------------|-----------------------------------------------------|---------------|
| 導電性<br>高分子 | ポリアセチレン $(\text{---CH=CH---})_n$                    | 1.4           |
|            | ポリチオフェン $(\text{---C}_4\text{H}_3\text{S---})_n$    | 2.0           |
|            | PPV $(\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH=CH---})_n$ | 2.5           |
| 無機         | Si                                                  | 1.12          |
|            | GaAs                                                | 1.42          |

### 高分子半導体の可能性

- ・紙のように曲がり、画像書き込み・消去できるデバイス ➡ 電子ペーパー
- ・分子レベル(ナノサイズ) ➡ 超微細複雑素子、生体分子などのセンサー
- ・生体分子に近い構造 ➡ 自己修復性

- 成形・加工が容易な半導体ソフトマター
- 化学修飾によって  $E_g$  をチューニング可能
- ドーピングにより、金属並みの導電性が発現

## 2.3 液晶（機能性ソフトマター）



### 3 プロセスの例1

厚み方向にマイクロメータサイズの構造をつくる

#### 写真フィルムの多層成膜 (多層塗布による多層成膜)

- ・ 層流制御
- ・ 縦方向の拡散の制御
- ・ 乾燥プロセスの制御

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

# 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

光ファイバー  
(高速反応による粒子化)

高純度化は気相か液相

液相

液相反応  
(攪拌: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)

### 3 プロセスの例2

面方向にマイクロメータサイズの構造をつくる

## インクジェットによるカラーフィルタの作製 (ボトムアッププロセス)

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

# 4. ナノメータレベルものづくり

## 4. 1 自己組織化現象

分子・原子(クラスター)が構成単位を維持しつつ  
自発的に構造を形成していく

期待

- ・精緻な構造の形成
- ・省エネルギープロセス
- ・環境低負荷

| 熱力学 | 平衡                        | 非平衡開放系                                                               |
|-----|---------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 具体例 | 結晶<br>液晶<br>自己組織化膜<br>相分離 | チューリングモデル<br>ベローソフ・ジャボチンスキー反応<br>リーゼガングリング<br>砂漠の風紋<br>熱帯魚の縞模様<br>森林 |

# 自己組織化の例

熱力学的に非平衡な系  
(砂丘、森林、化学反応の振動現象)

鳥取砂丘にできる風紋



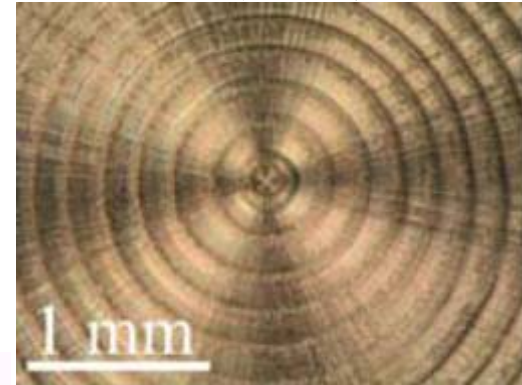
✚鳥取県文化観光局観光政策課

森林(蓼科 縞枯れ山)



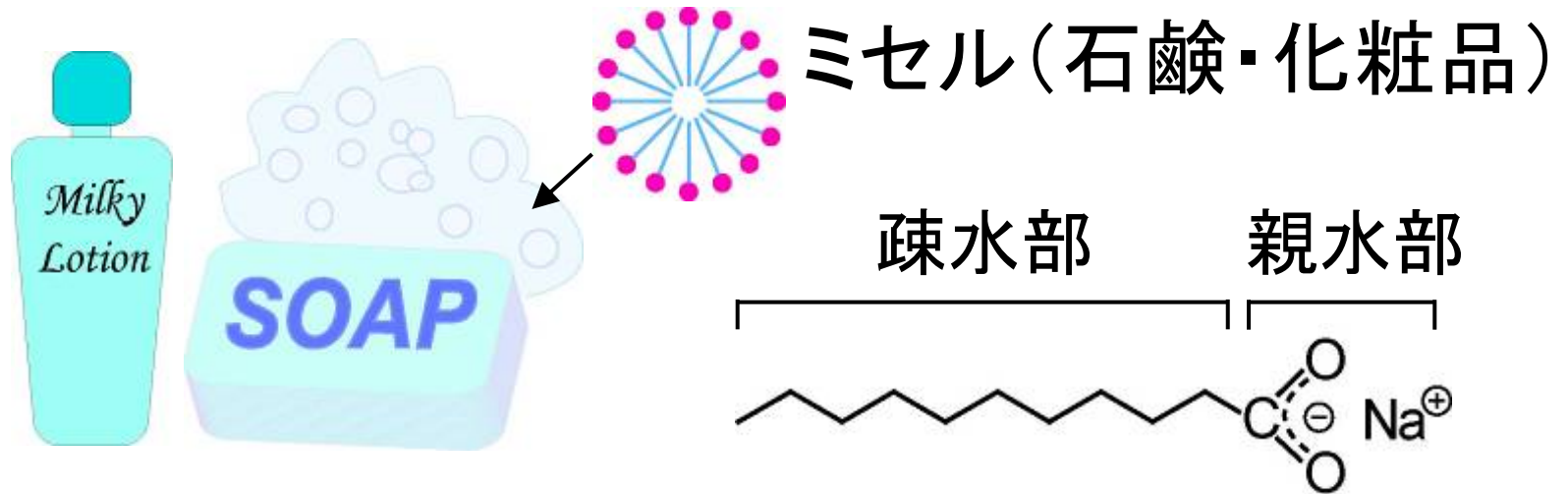
✚茅野市立八ヶ岳総合博物館

溶媒の蒸発に伴い成長する  
アスコルビン酸の結晶  
(リーゼガングリング)



✚ 提供: 中央大学理工学部 松下貢教授  
撮影: 早稲田大学理工学術院 山崎義弘 准教授

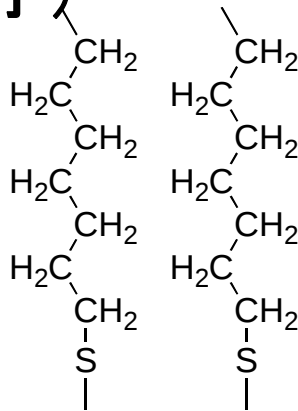
## 4. 2 両親媒性分子の自己組織化



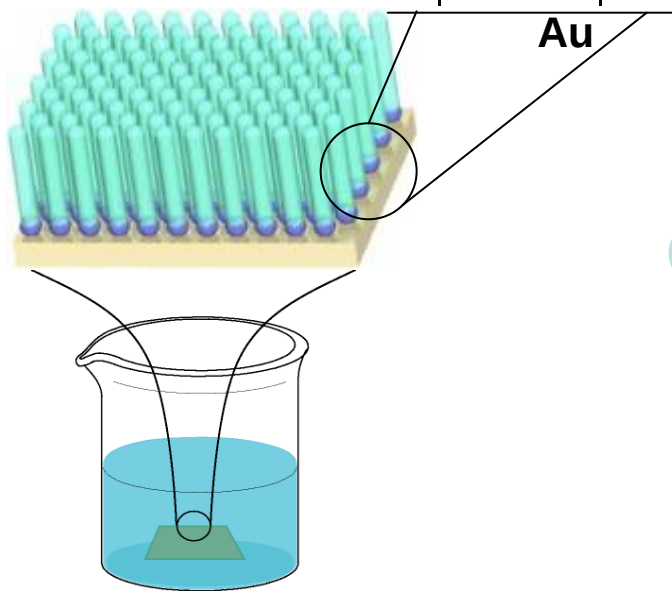
基板上的の自己組織化

分子レベルの機能化(自己組織化膜)

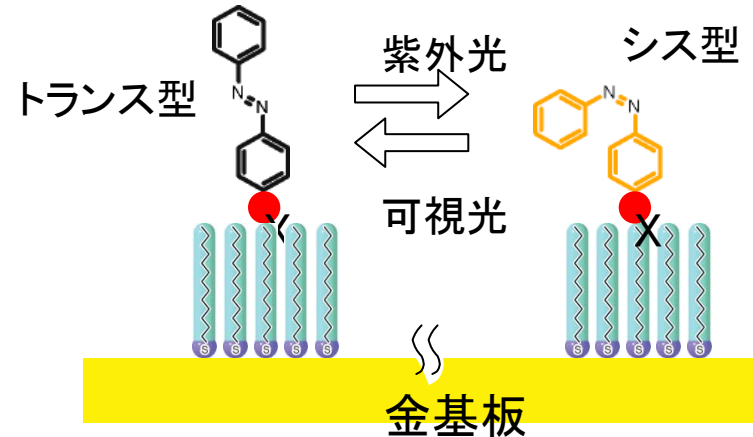
(両親媒性分子)



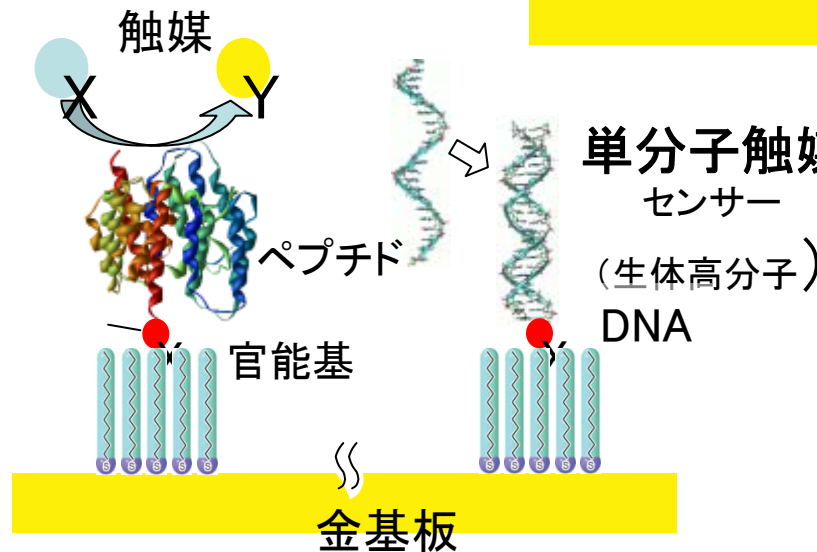
Au



光応答性分子  
(アゾベンゼン)



# 単分子触媒・単分子センサ



# 小さな系では**界面張力**が支配

- 界面張力／重力

$$\frac{\sigma \times \text{円周}}{g \rho \times \text{体積}} = \frac{\sigma}{g \rho r^2}$$

$\sigma$  : 界面張力 [N m<sup>-1</sup>]

$g$  : 重力加速度 [m s<sup>-2</sup>]

$\rho$  : 密度 [kg m<sup>-3</sup>]

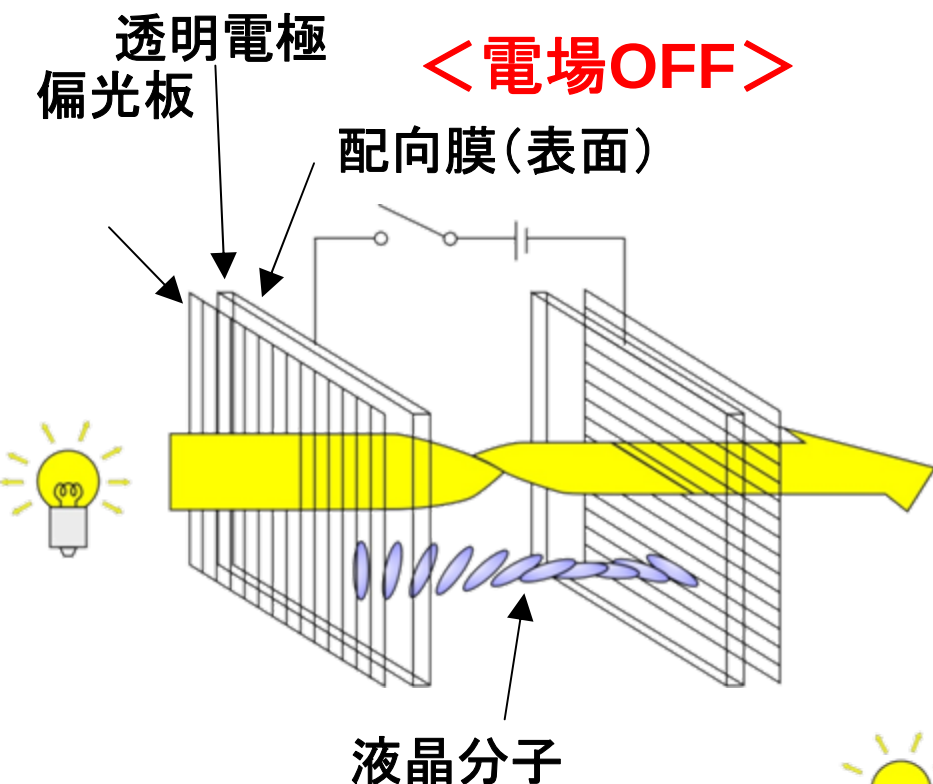
$r$  : 液滴の半径 [m]

1ミクロンの水の液滴で  
10<sup>7</sup> !

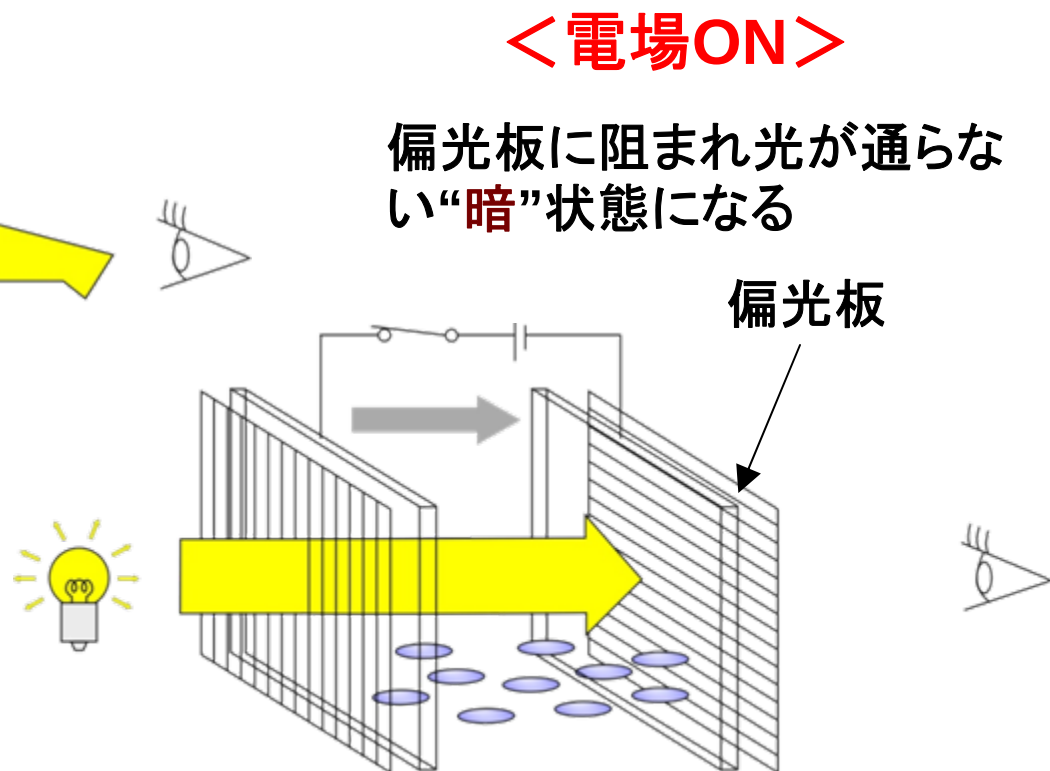
## 4. 4 自己組織化ソフトマター：液晶

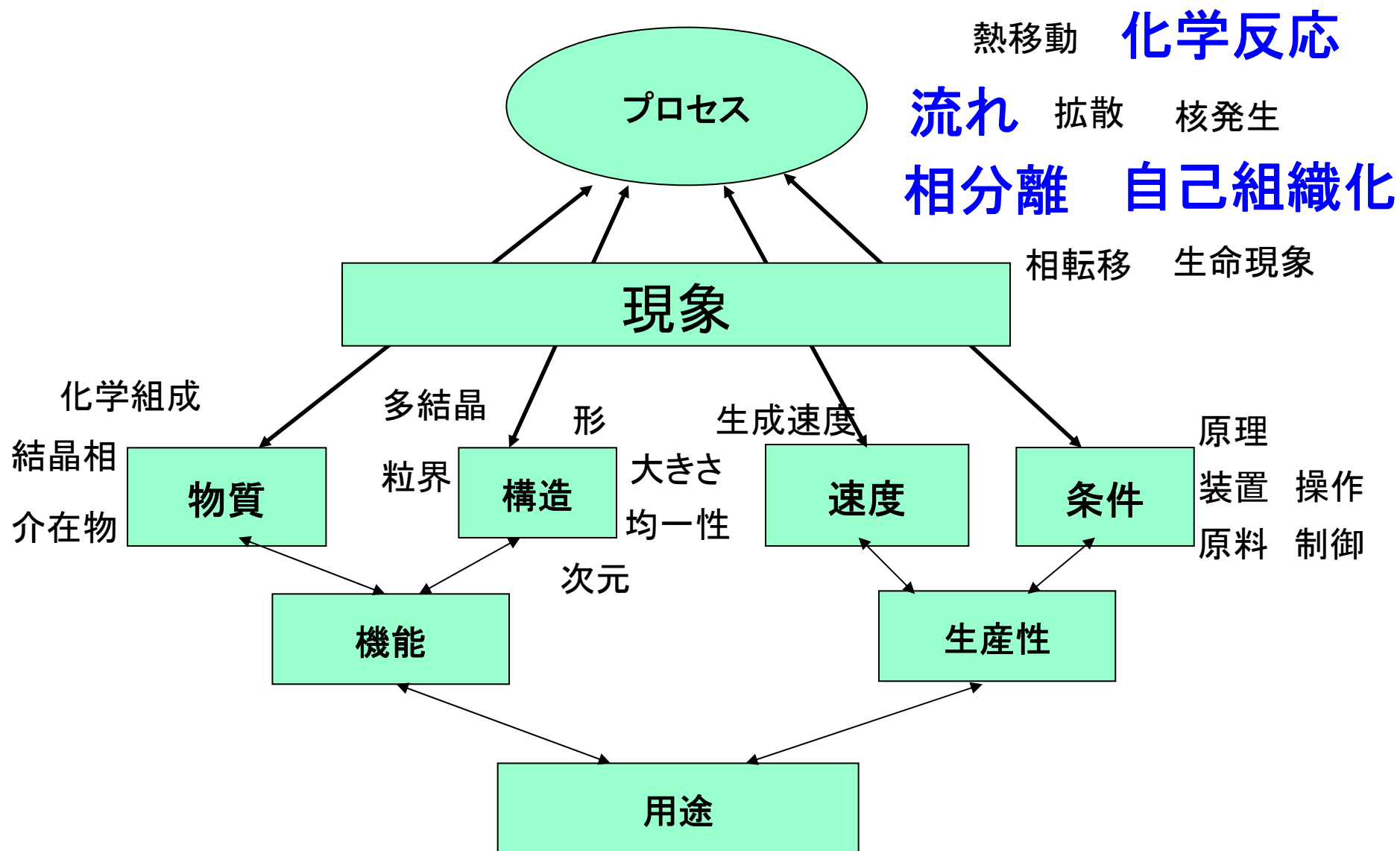
物質の第4の状態 : 固体・液晶・液体・気体

### 液晶ディスプレイ (PC, 携帯電話)



90° ねじれて配列した液晶  
によって光の偏光面が回転し、  
光が通る“明”状態になる





## Q & A      コストは？

自動車 1台なら千億円、百万台なら百万円

コスト＝原燃料費＋装置費＋人件費

安くなるコストと安くならないコストがある

引っ越し：2億円 → 5千万円

リサイクルコストの誤り

**将来価格を予測する能力を磨け！**

## 半導体デバイス

### 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  $\times$  温度勾配)

比較: 拡散

(拡散係数  $\times$  濃度勾配)

放射・対流

化学反応、自己組織化

## ソフトマター

物質と構造  機能  
物質(分子と集合体の設計)  
構造・速度・条件

### 現象

層流制御、拡散制御

自己組織化

界面張力・マランゴニ対流

相転移

次回: 地球持続のための物質科学