

半導體理工學

授業予定

1. ガイダンス
2. 半導体の歴史
3. 半導体の作製方法(1)
4. 半導体の作製方法(2)
5. 半導体の種類(1)
6. 半導体の種類(2)
7. バンド理論、半導体の電気的性質
8. 半導体の電気的性質
9. 半導体の電気伝導(1)
10. 半導体の電気伝導(2)
11. pn接合の理論(1) (pn接合)
12. pn接合の理論(2) (電流-電圧特性)
13. pn接合の理論(3) (空乏層容量、降伏)
14. 試験とまとめ

※変更の可能性有

半導体デバイスの歴史

1940年代後半～1950年代

- 米国のトランジスタ発明から日本での量産確立の時代
- 戦後民需復興の追い風に乗った民生機器の躍進とそれを支えたトランジスタ

1947年12月

米国AT&Tベル研究所にて

点接触型ゲルマニウムトランジスタ発明

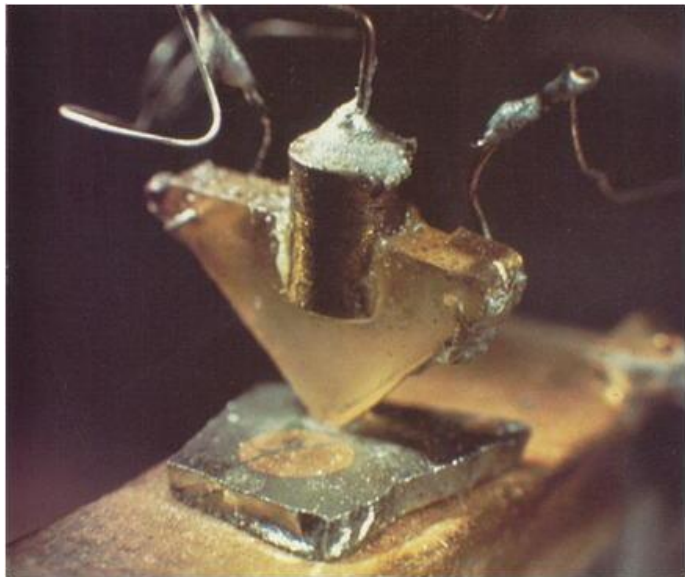
1. ベル研究所で同じ研究をしていたWilliam. Shockleyはこの点接触型発明時、不在で栄誉を逃した。

しかし、自身で接合型を発明、1956年にはWalter Brattain、John Bardeenとともにノーベル賞を受賞した。

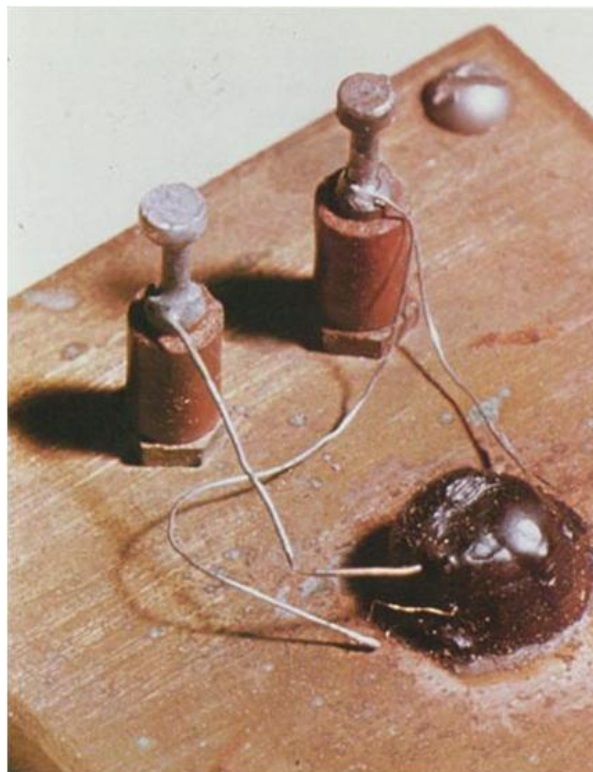
2. 当時AT&T社は米国全土に通信網を建設中であつたが、増幅器が真空管方式の為、真空管の寿命で故障が多かった。この為、どうしても真空管に代わるものが必要で、1936年ベル研究所にその開発を依頼していた。

3. 日本では戦後復興の中、GHQよりこの情報が伝わり、東北大電機試験所で1948年10月より早速勉強会が始まった。

1947年 点接触トランジスタ発明(BTL)



点接触トランジスタ
(Point-Contact Transistor)



接合型トランジスタ
(Junction Transistor)



真空管

1950年

日本初トランジスタ動作確認(電気通信研究所)

逓信省電気通信研究所の岩瀬、浅川:

- 高純度Ge単結晶をもちいた点接触トランジスタの試作、動作確認に日本で初めて成功。
- 1950年11月4日、第5回日本物理学会年会@阪大で発表。

11月4日(土)午後1時(半導體)

4F12. 小島昌治, 河野宗治(東京教育大): 結晶計數體に對する光の影響について

4F13. 岩瀬新午, 浅川俊文(電通研): トランジスタの増幅特性について

4F14. 小林秋男(マツダ研): トランジスタについての二, 三の實驗

1953年-中頃

日本メーカー、ゲルマニウムトランジスタの生産開始

1. 1950年の朝鮮戦争特需で日本は米国\$が大幅超、政府はこれを技術投資に使う事を奨励し、日本メーカ各社はこのトランジスタ技術を積極導入した。例えば、NEC、東芝はGE、日立はRCAより技術導入した。
2. 米国ではこのゲルマニウムトランジスタ生産の**自動化**を志向。日本は先ず女子従業員が**手**で電極接合等を行うことで短期間のうちに立ち上げた。
3. 日本メーカ各社ともグラフィイトは米国より輸入した。

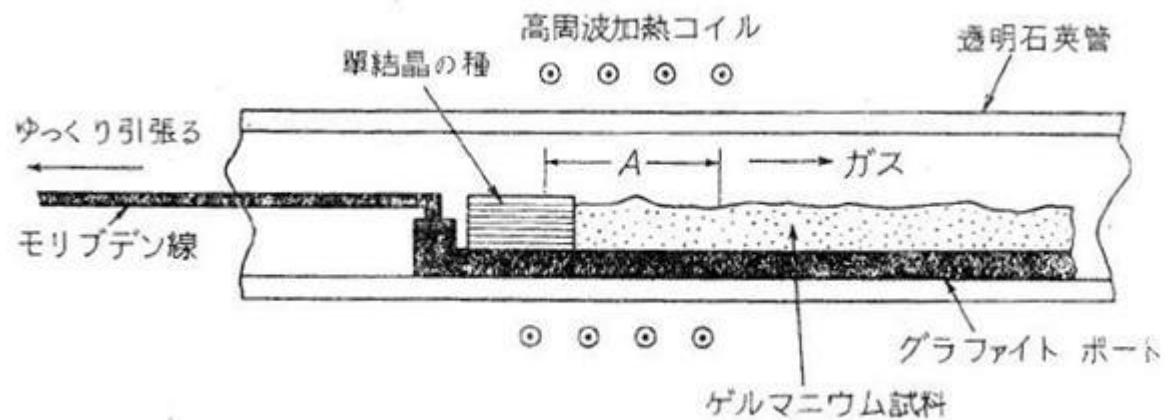
1954年

日本で初めてゲルマニウムトランジスタの販売開始

神戸工業は、GEが1951年に開発したn型ゲルマニウム薄片の両側からIn粒を合金反応させて、pnptトランジスタをつくる技術を1954年1月に導入、合金トランジスタの製造を開始した。同月に日本初のトランジスタラジオを公開しているが商品化まで
はいたらなかった。

1953年**ソニー**はトランジスタ特許を所有していたWestern Electric社からライセンスを受けて、接合型ゲルマニウムトランジスタの開発に着手し、1954年には生産を開始した。

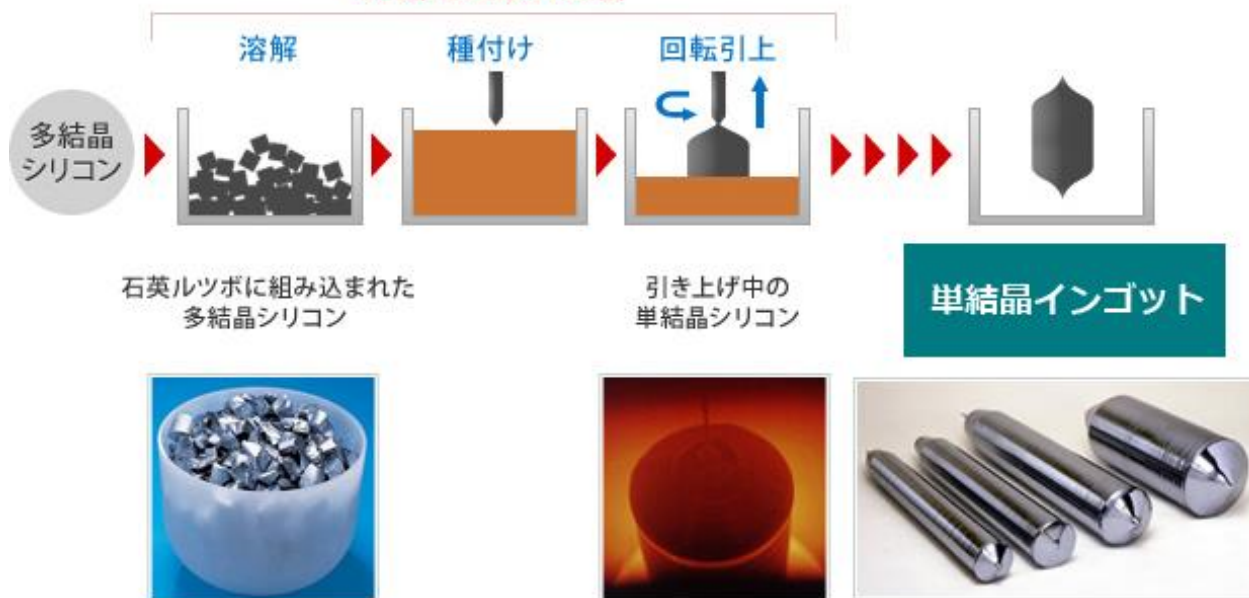
ゲルマニウムトランジスタは主として合金法という製法で作られたが、ソニーは、当初のトランジスタラジオに使用した高周波トランジスタを、合金型ではなくグローン型と呼ばれる結晶成長方式で製造した。



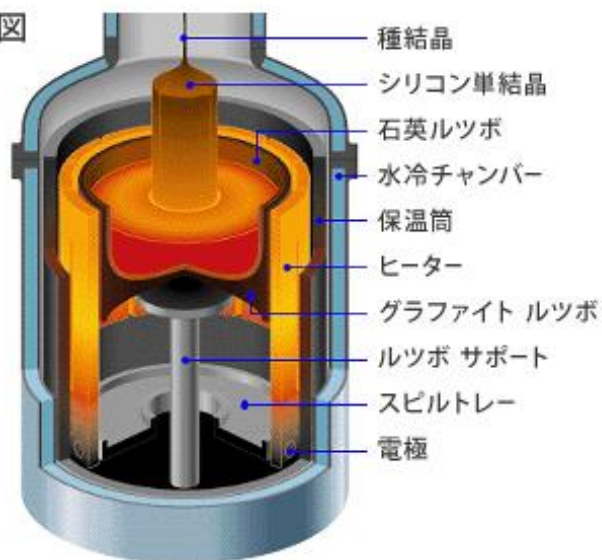
横型ゾーンメルティング炉の例（菊地）

引き上げ法(チョクラスキー法)の一例

CZ法 または MCZ法

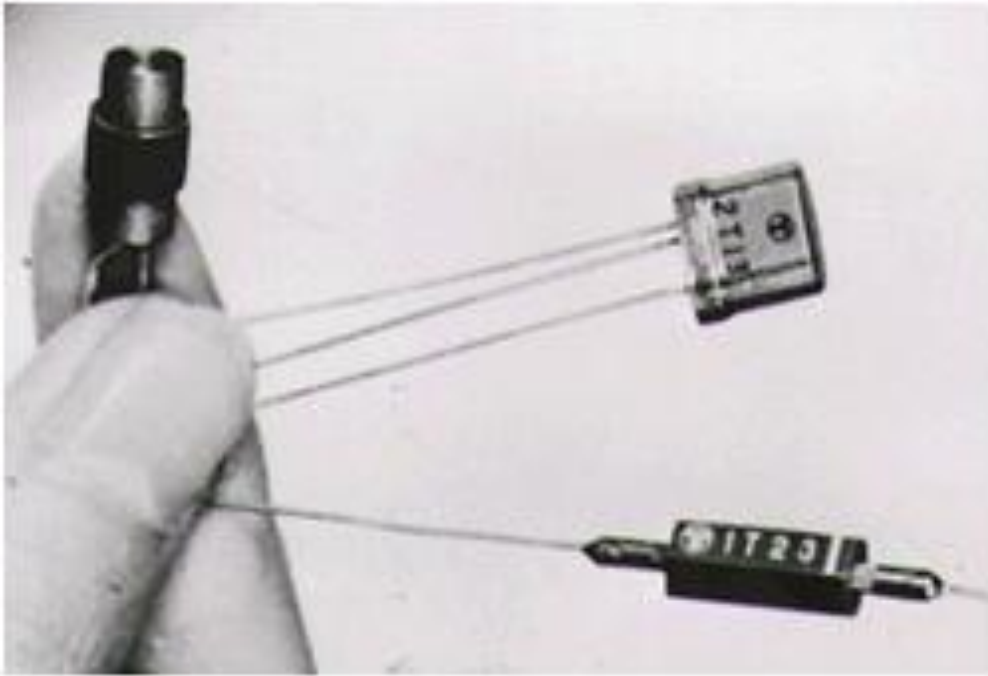


CZ炉 構造図



SUMCO HPより

1960年代前半
シリコントランジスタ用にCZ法
によるSi結晶の製造開始



東通工（ソニーの前身）：

- ・トランジスタ(ポイントコンタクト型
【写真・上】)
- ・トランジスタ(ジャンクション型
【写真・中】)
- ・ダイオード【写真・下】



**1955年8月(ソニー):
日本初のトランジスタラジオ
(TR-55)の発売**

(米国Legacy社が数カ月早く発売
していたので世界初にはならず)

1956年2月 米国西海岸に半導体研究所が設立、 シリコンバレーのスタート

1. **William Shockley**はスタンフォード大学近くのパロアルトに、新しい半導体技術に挑戦する目的で、Shockley研究所を設立。

Robert Noyce や**Gordon Moore**等25名の技術者がこれに参加した。

しかし1年後にはWilliam Shockleyとの意見対立からRobert Noyce, Gordon Moore等8名がスピンアウトしてFairchild社を新設した。

2. Shockley研究所、Fairchild社をルーツとした人たちや、新たな技術、事業を起こす人たちが多くの半導体、半導体関連企業を創出、シリコンバレーは拡大、20年後で4,800社が進出する規模となった。

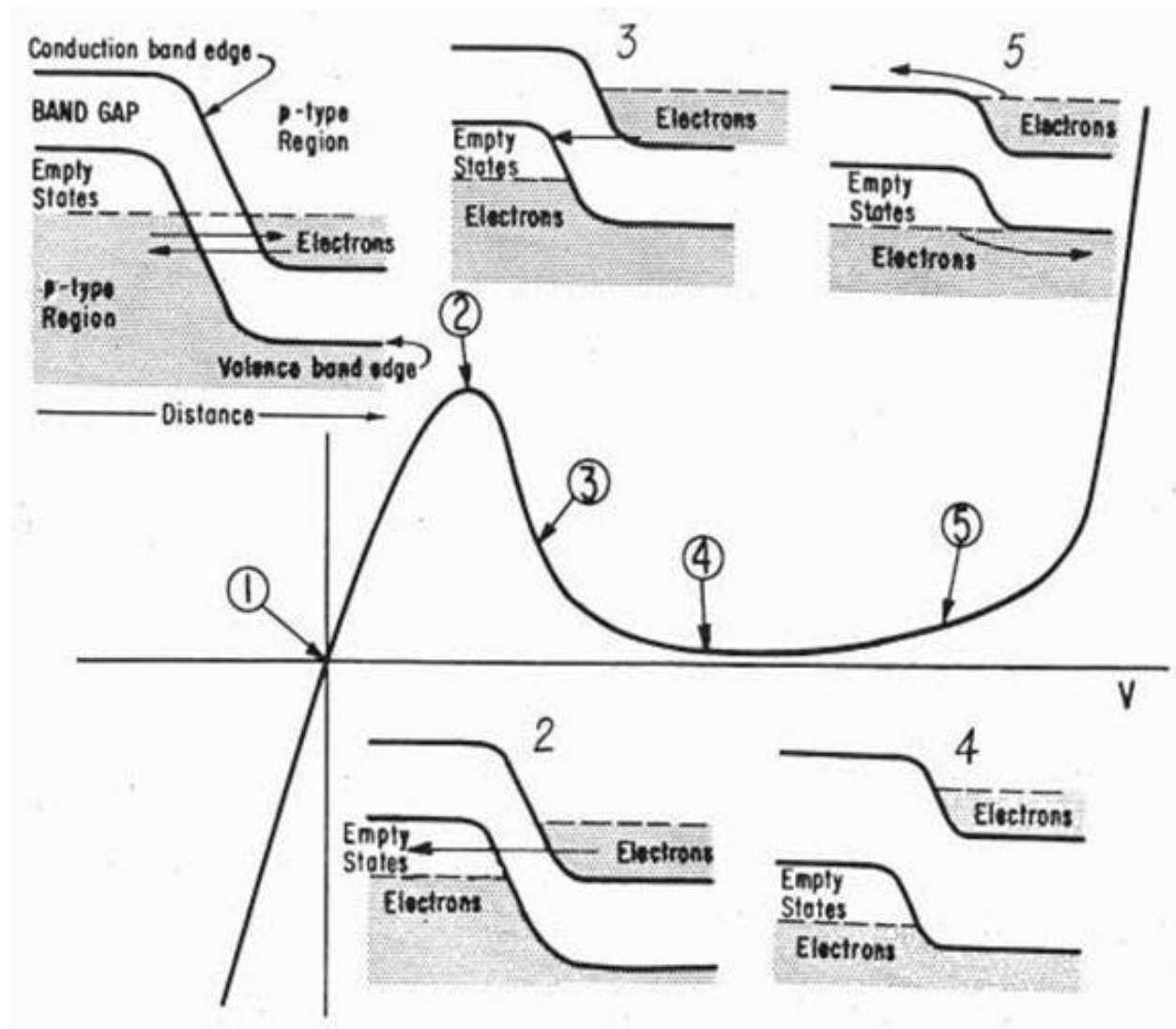
1957年 エサキダイオード発明

1957年7月、ソニーの江崎：

高濃度にドーブ(縮退: degenerate)したp型とn型Geの合金接合(階段接合: abrupt junction)の電流-電圧特性を低温(200K)で測定中に、量子論で予想されるトンネル電流成分を観測。

半導体結晶中での量子トンネル電流の最初の発見である(1973年ノーベル物理学賞)。

このトンネル電流は、pn接合の電流-電圧特性の順方向で、通常の接合電流が流れ始めるより小さい電圧領域に現れる。このため電流-電圧特性は負性抵抗を持つことになり、これは特に高周波発振、増幅、高速スイッチングなどに利用価値が大きい。このため、Ge, Si, InSbなどの化合物半導体で、室温でも負性抵抗をもつダイオードが商品化され、エサキダイオードあるいはトンネルダイオードと呼ばれた。

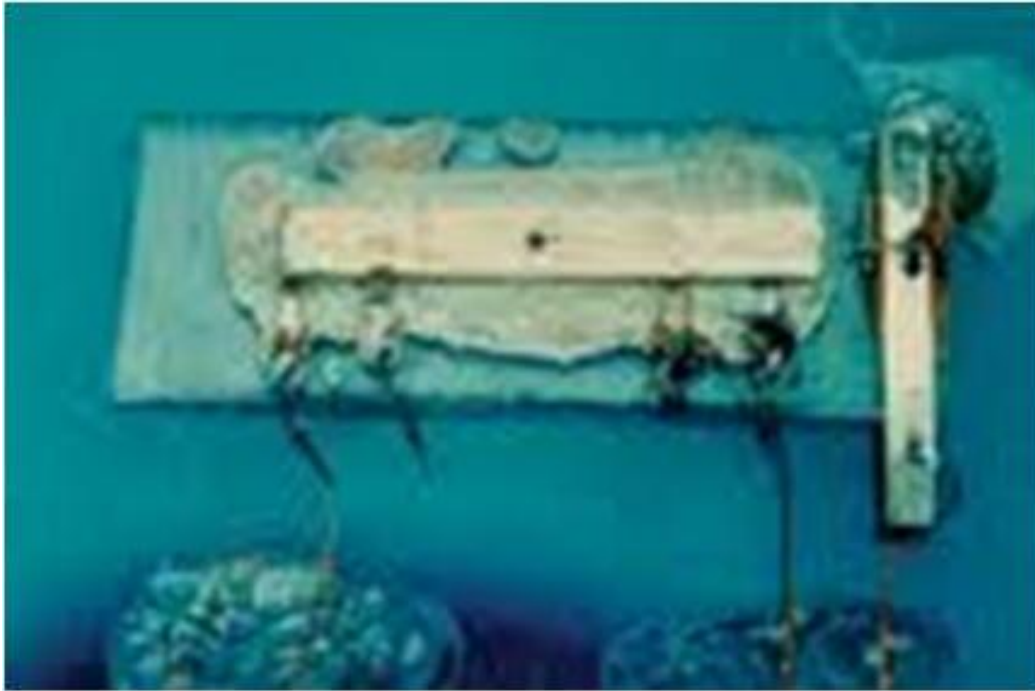


トンネルダイオードの動作説明 pn接合の順方向にゼロバイアスから徐々に電圧を印加していくとトンネル効果で電流が流れ、その後負性抵抗領域に入り電流が流れなくなり、さらに電圧を印加すると、また電流が流れるという現象を示す。

1958年

米国でICの開発、発明

1. FairchildのRobert Noyceはシリコンウエハ上に4つのトランジスタ回路を作ること成功。TIのJack KilbyもゲルマでのICの発明を完成させIC特許を取得。
2. 1962年2月Robert Noyceはプレナー技術でIC特許を取得。NECは早速この特許の日本での独占使用権をFairchildより取得。
3. 1961年1月、日本では電気試験所の伝田誠一、垂井康夫両氏がFlip Flop回路搭載の国産初のICを発表していた。
4. 1960年代初頭、三菱、日立等が既に独自のICを生産、自社のコンピュータ、電子交換機等に使用を開始した。
5. 1957年ソ連はスプートニクの打ち上げに成功、宇宙開発で米国を一步リードした。これに追い付くため、米国は小型部品の開発を推進、TIは早速Kilby ICを米国空軍に販売する事に成功。



Kilbyが開発した世界初のIC

2000年にKilbyは、IC発明の功績によってノーベル物理学賞を受賞したが、そのときNoyceはすでに他界していた。

1959年

日本、ゲルマニウムトランジスタの生産で世界一

1.東芝トランジスタ工場、NEC玉川工場、日立武蔵工場等の半導体量産ラインが次々と誕生した。

2.また品質の向上にも意欲的に取り組み米国のデミング賞※獲得の為に体系的な品質管理手法も採用した。

※ TQM(総合品質管理)進歩への貢献

3.米国Fairchild, GE, TI, RCA等は民生用の分野での応用はほとんど考えず軍用、宇宙、コンピュータを狙った為、数量を伸ばすことにはならなかった。ただ、**熱特性**がはるかに期待できるシリコントランジスタ早期開発へ着手する事となった。

1959年 米国でシリコントランジスタの商用化に成果

1.1956年、TIはシリコントランジスタの開発を発表。

2.1957年ベル研究所のLincoln Derek、Karl Floschはガス拡散法で不純物を入れ、酸化膜成膜を発明。

3.1959年IBMは早速トランジスタ式コンピュータを発表し、多目的なメインフレームコンピュータのスタートとなった。米国では半導体は国家戦略製品の宇宙、航空技術、軍需産業を支えるコンピュータの基幹部品と位置付けられた。

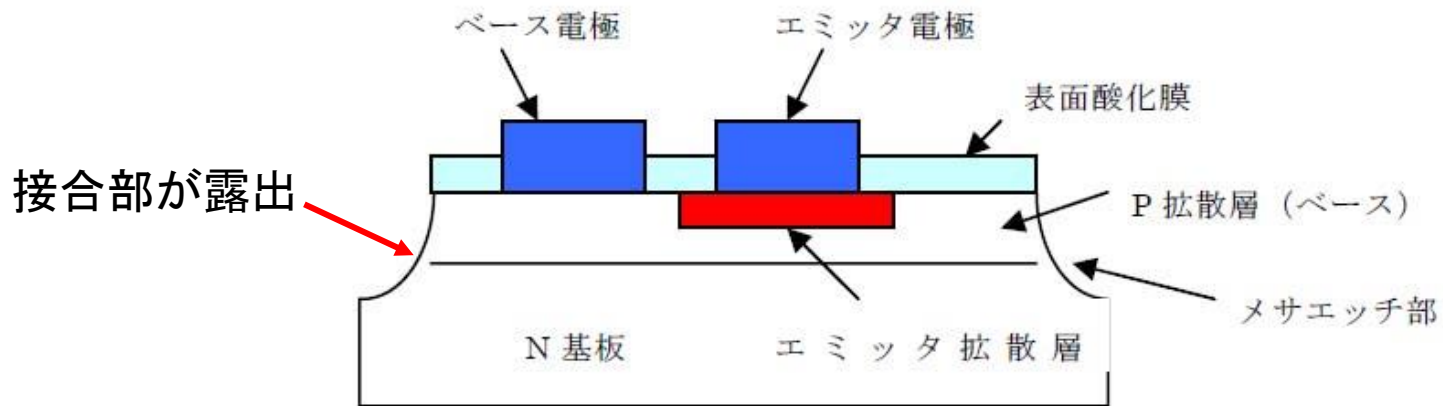
1959年 プレーナ技術 発明 (Fairchild)

1957年にTexas Instrumentsが発明した2重拡散メサ型トランジスタがこの当時の主流。

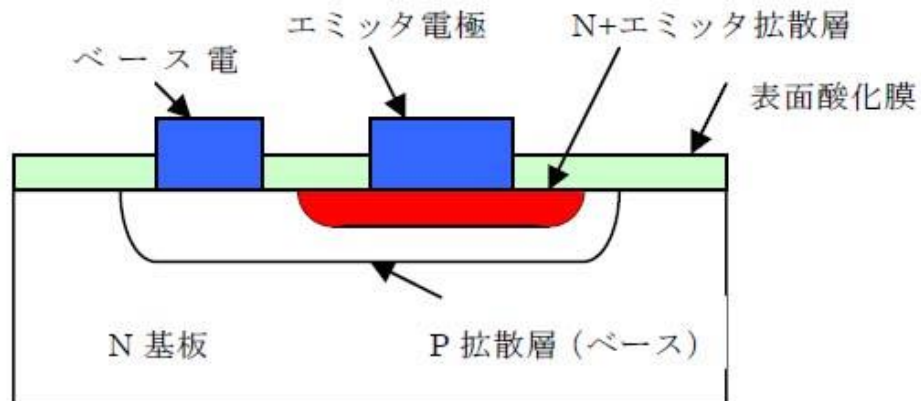
ただし、ウエハ全面にベース拡散層を形成後に台形にエッチングするため、**接合が表面に露出**し、リーク電流の発生など動作不安定を引き起こしていた。

FairchildのHoerniは、不純物拡散に使用したシリコン酸化膜を除去しないで活用することを考案した。(US特許 3025589)

ちょうどこの頃、Kodakで**フォトレジストが開発されて微細加工が可能**になり、今日のLSIにつながる技術が確立した。



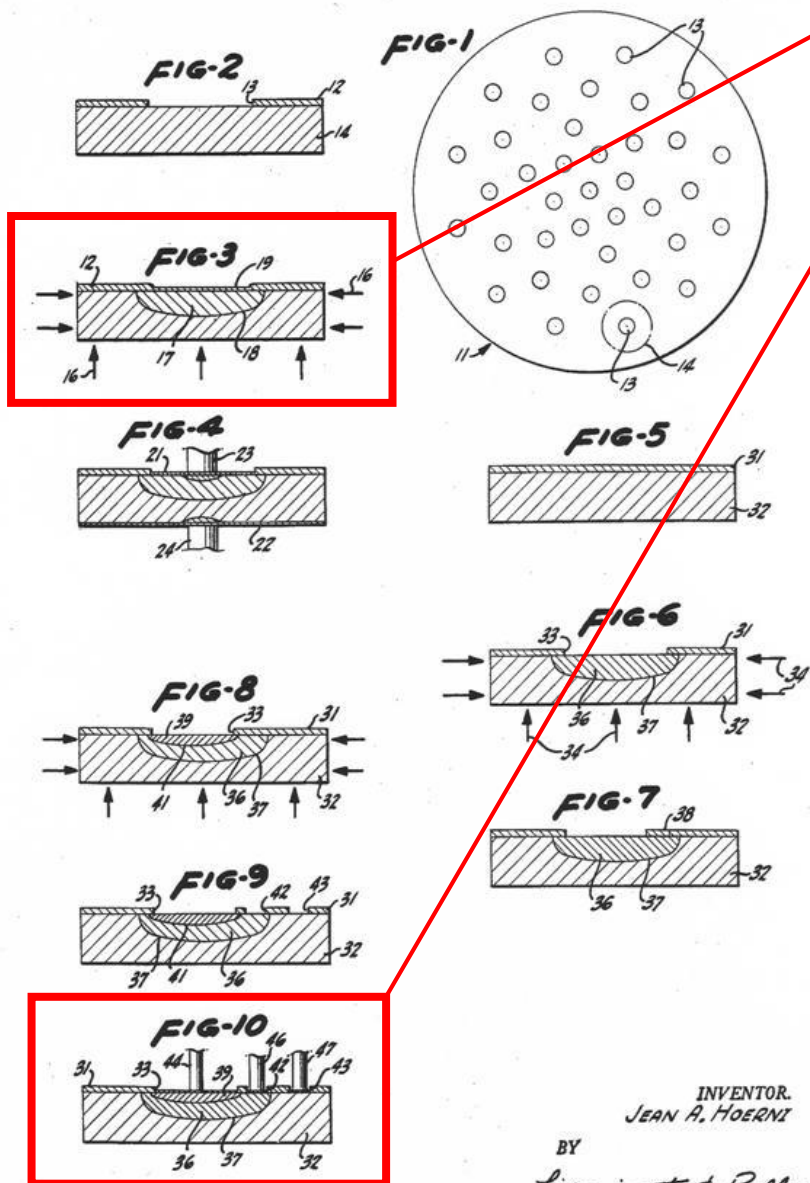
エピタキシャル・メサ型シリコントランジスタ構造



エピタキシャル・プレーナ型シリコントランジスタ構造

Fig.3:ダイオードの製作プロセス

Fig.10:トランジスタの製作プロセス



プレーナトランジスタの写真
中央の白い円がエミッタ電極、
外側の白いリングがベース電極

INVENTOR.
JEAN A. HOERNI

BY

Lippincott & Ralls
ATTORNEYS

1960年代

- 米国でのICの誕生と日本での I C 量産確立（特に民生用リニア I C）
- ICが支えた日本製民生機器の大躍進（カラー T V, 電卓、電子時計等）
- 日本が目覚ましい経済成長。1950年一人当たりGDP \$2,000が1970年で\$10,000で世界の先進国入り

1960年 MOSFET発明(BTL)

ゲート絶縁膜(MIS: Metal-Insulator-Semiconductor)型電界効果トランジスタ(FET)は1926年頃から、Lilienfeld, Heil, Shockley などにより提案されていたが、大量に存在する表面電荷(Surface State)の悪影響を克服できないため、動作には成功していなかった。

1954年にBTL(Bell Telephone Laboratory)のC. FroschがSi単結晶を水蒸気中で高温熱処理することで、極めて良質の酸化膜がSi表面に成長することを発見。

1959年にBTLのJ. AttalaとD. Kahngは、この水蒸気酸化シリコン酸化膜をゲート酸化膜に用いるFET構造を考案し、世界で初めてその安定動作に成功、1960年に発表した。同時にUS特許3056888号、3102230号に登録された。

MOSFETの商品化は1964年にGEやFairchildが、日本では1965年に日立が始めた。

3,102,230

Filed May 31, 1960

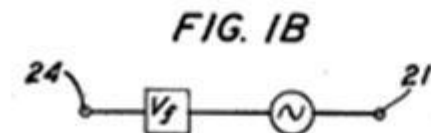


図1 US特許3102230号の実施例図
半導体基板12はやや抵抗の高いp型シリコン。アノード14とカソード13の部分は部分的にn型になっていて抵抗を低くしてあり、ここに金属の電極24、25を設ける。半導体（シリコン、Si）の表面は酸化されて二酸化珪素（ SiO_2 ）膜22が作られている。 SiO_2 絶縁体膜の上にグリッド21となる金属電極が付けられている。なお、アノードとカソードの電極は SiO_2 膜に穴を開け、半導体に直接、金属電極が接触させている。

1960年初頭

日本は世界最大のトランジスタ生産国

1. 東芝トランジスタ工場、日立武蔵工場、NEC山形工場、富士通会津工場等多くの量産工場が新設された。
2. 当時の世界の半導体市場は2,300億円で日本メーカはランクチャートの上位には入れていない(日本メーカ得意分野の民生用市場が小さかったため)。
米国では1965年半導体市場の約半分は軍用であったが、その後コンピュータ用が増え軍用比率は20%にダウンする。
3. ゲルマニウムトランジスタ量産時での品質管理手法(含むデミング方式)はさらに改善、推進されて行った。
4. 1964年日本はOECD(経済協力開発機構)に加盟、これまでの貿易自由化に加え、資本取引の自由化も始まった。開放経済の始まりで競争は国際レベルとなった。

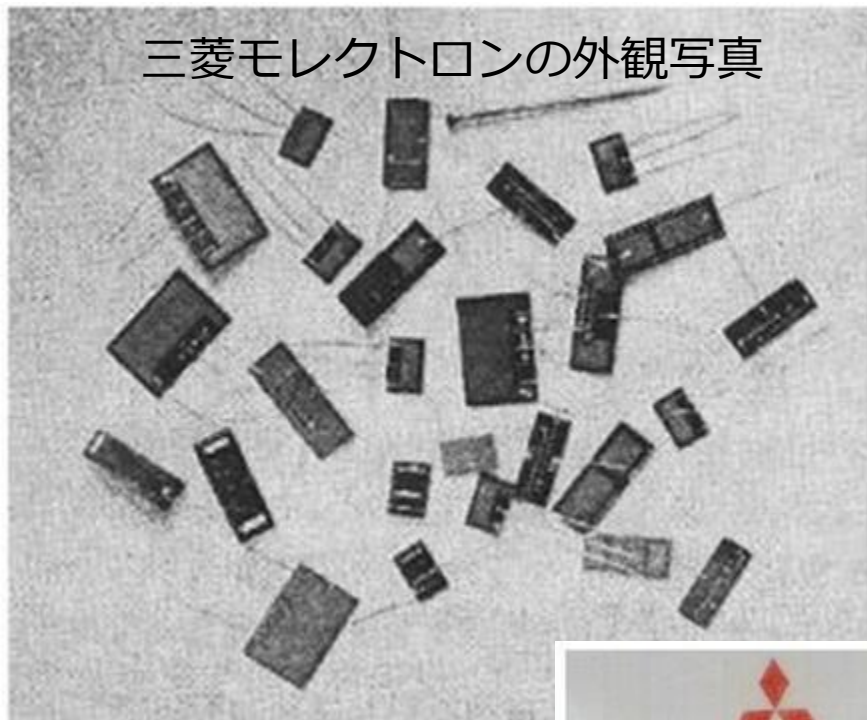
1960年代初 国産IC(集積回路)のスタート

1950年代にトランジスタの量産が始まると、ひとつの結晶に複数のトランジスタやダイオードを形成しようという集積回路の考えが出てきた。

1952年にイギリスのJeffrey Dammerがこのような集積回路を発案している。この集積回路の実現を目指して、RCAのマイクロモジュール、Westinghouseのモレキュラーエレクトロニクス、TIのソリッドステートサーキットなどが開発された。

初期の集積回路の概念は、モノリシックICというより後のハイブリッドICに近いものであった。この概念にしたがって、のちに基板に真空蒸着で抵抗やコンデンサを作りトランジスタと組み合わせる薄膜集積回路や、印刷技術により抵抗や配線、コンデンサなどを1枚のセラミック基板上に集積した厚膜集積回路が開発されていった。

三菱モレクトロンの外観写真



三菱モレクトロンウエハの変遷

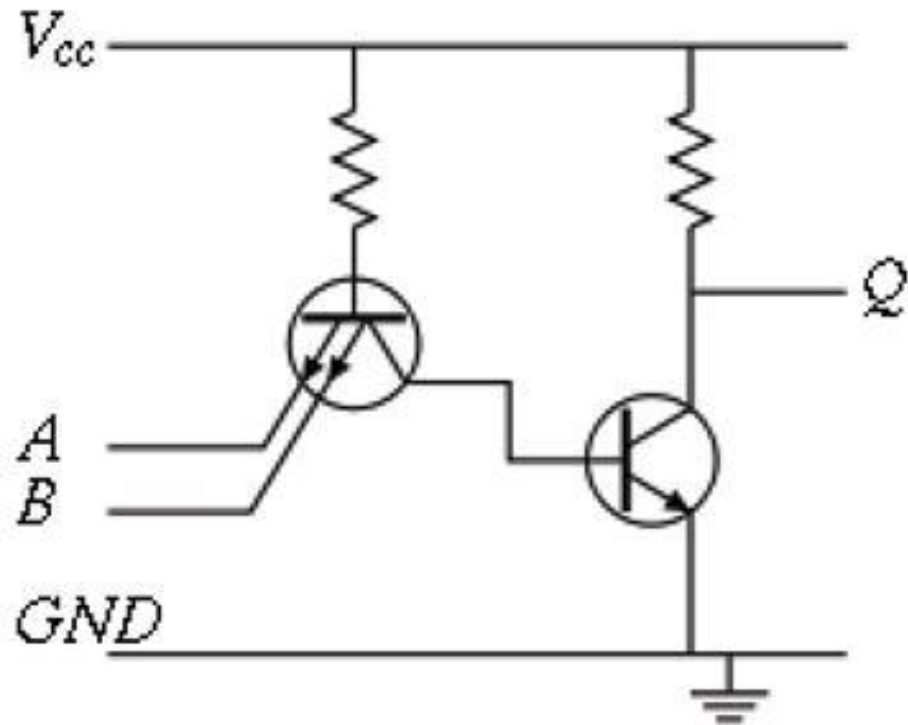
	昭和40年以前	昭和41年 8 月	昭和43年 4 月
直 径	2 5 mm	3 2 mm	3 8 mm
面積比	1.00	1.64	2.31
拡散方式	固体	液体	気体

MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION

1960年代中期 TTLの登場 (米国TI 他)

TTL(Transistor Transistor Logic)は1961年にTRWのJames L. Buieによって発明された。そのあと1963年にSylvaniaが製品を市販するなど各社から製品が販売されたが、TIの「5400/7400シリーズ」がデファクト・スタンダードとなり、多くの派生品を生んだ。

TTLは広く普及したが、バイポーラトランジスタを使うため**消費電力が大きく高集積化・高速化には向かず**、CMOSロジックIC技術の発達に伴いロジックの主力の座をCMOSに譲った。



Two-input TTL NAND gate with a simple
output stage (simplified)

TTL回路の一例

1963年 CMOS発明 (Fairchild)

Fairchild のF.M. Wanlassは、CMOS (Complementary MOS; 相補型MOS) の基本概念 (インバータ、NORゲート、SR-FFなど) を、1963 IEEE ISSCCで、C.T. Sahと共同で発表し、特許化。

(US特許 3356858)

当時の技術では、エンハンスメント型NMOSFETは製作出来ず、バイアスをかけたデプレッション型NMOSFETとPMOSFETの個別FETによる回路動作確認であったが、すでにモノリシック集積の構想を示し、高密度集積化に適していることを予見した。

1965年

ムーアの法則がシリコンバレーから発表

1. 指数関数的な進化を捕えた表現でICの素子数は1年ごとに2倍になるとした。後に下方修正されメモリーは1.5年で2倍、MPUは2年で2倍微細化は世代ごとに0.7倍に縮小、面積的にいえば0.7の2乗の0.49つまり半分になる。

2. 2005年、Moore's law が発表されてから40年の2005年4月、Gordon Moore自らこの法則にも限界があると原子レベルに近づいた微細化技術の今後を技術のみならず経営の観点も入れた発言をしている。

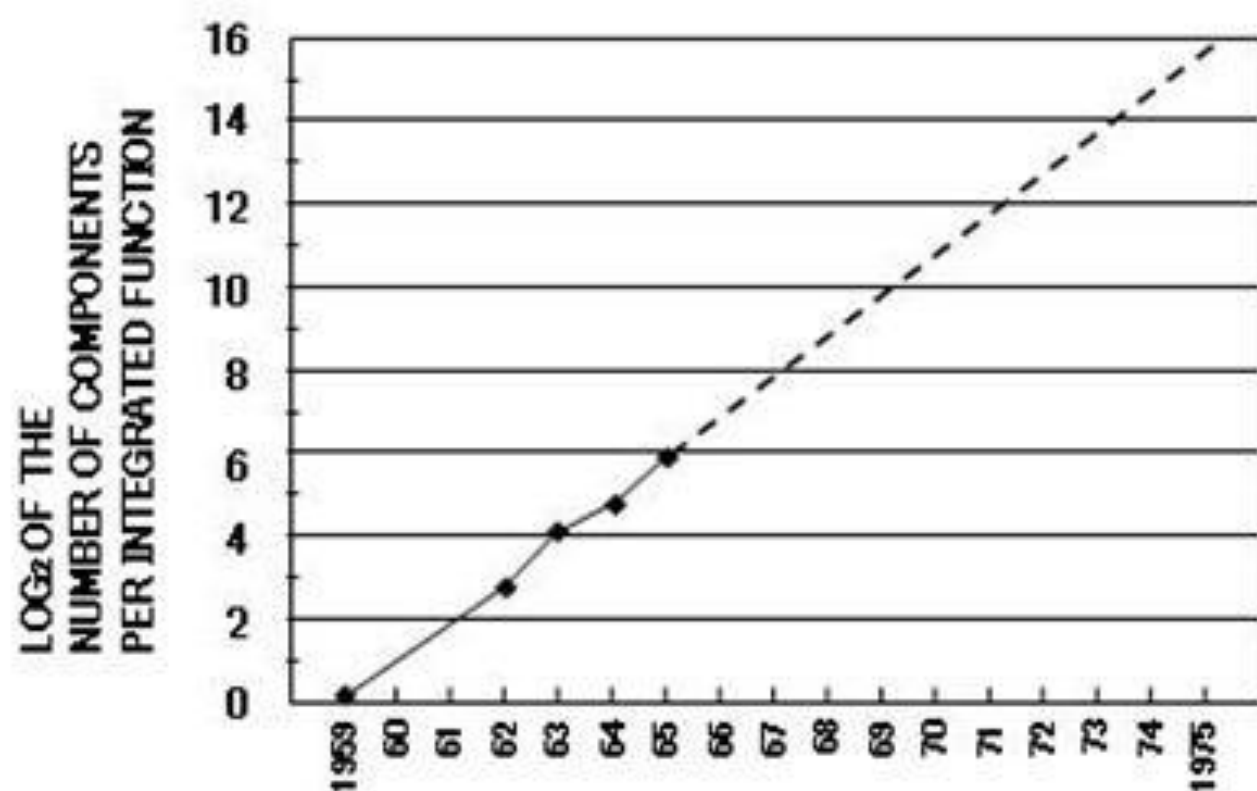


図1 ムーアが1965年に雑誌『Electronocs』に発表した図面。集積度が1年で2倍になることを示した。

1965年以降

躍進する日本メーカは米国よりIC技術を導入する一方、独自で開発、量産を積極推進

1. 1960年代後半から、日本の半導体技術者は積極的に半導体国際会議に出席をした。

ISSCC(国際固体素子回路技術会議)、IEDM(国際電子デバイス会議)では日本人の出席数が時には半数にも上ることがあった。また日本人の論文発表も都度されていた。

2. 1965年以降の電卓用ICの需要は極めて大きく日本メーカ各社のIC生産量の50%近くを占めていた。卓上式計算機で始まった電卓は瞬く間に個人用電卓に進化、シャープ、カシオ、キャノン等が市場を開拓して行った。ICとしてはNMOS->CMOS->One chip CMOSへと発展して行った。

1969年

シャープが電卓QT-8D発売

1. 卓上式電子計算機は1964年頃よりキャノン、シャープ、カシオ、ビジコン等より続々登場、**価格は20-30万円**。
2. 1960年代後半になるとシャープ、カシオ、ビジコン等が**個人用**の電卓を販売。
3. その中で、シャープは1969年MOS ICで米国Rockwell社製を使用、ビジコン社は1971年Mostek のOne chip LSIを使った世界初のOne chip 電卓を発表、そしてTIは同じ1971年TMS105というOne chip LSIを国内で販売、これは36社の顧客を得る大ヒットLSIとなった。
4. その後、国内メーカーのLSI が台頭、日本国内での電卓用LSI共同開発が進み始めカスタムLSIが伸びてきた。これは電卓市場の競争激化とカスタムLSI使用による製品の性能、コストのメリット訴求にあった。
5. 共同開発の例としてはNECとカシオ、東芝とシャープ等があった。特に東芝はこれを機にCMOS LSIの量産技術を確立、1970年代後半ではNEC、日立に次ぐ業界3位の地位を固めた。

1969年

セイコーは世界初の電子式腕時計アストロンを発表

1. セイコーはアストロン発表の4年後の1973年、LCDデジタル6桁表示のLC VFA(06LC)腕時計を発表、デジタル表示の世界標準製品となった。



1969年

Intelは世界で初の半導体メモリSRAM3101を発表、半導体メモリがコンピュータのコアメモリを置き換え始めた

- 1.1969年 256bit MOS-SRAM, SRAM1101を発売、それまでのBi-polar SRAMから技術転換を果たした。
- 2.また1970年 1KbitDRAM1103、1971年 UV-EPROM1702を発表した。
- 3.今日のメモリの礎を築きメモリメーカーとして大成功した。
- 4.ただこのリードは長く続かず、Mostekに4KDRAMでシェアを奪われ、DRAM市場は拡大したが日本メーカーの市場参入で1980年には市場シェア2ー3%までに急落した。そして最終的には1985年DRAMからの完全撤退をすることになり、事業の軸足はMPUに移行した

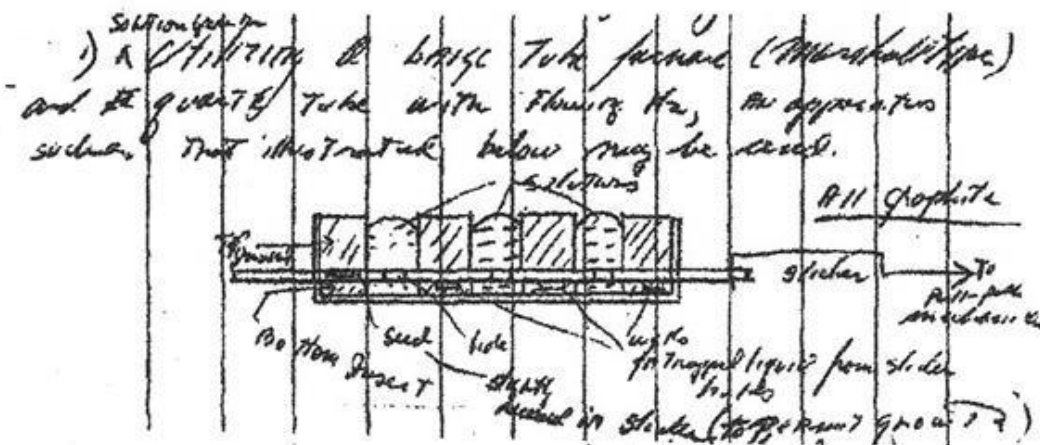
1970年代

- 躍進を続ける日本IC産業
- LSIの時代

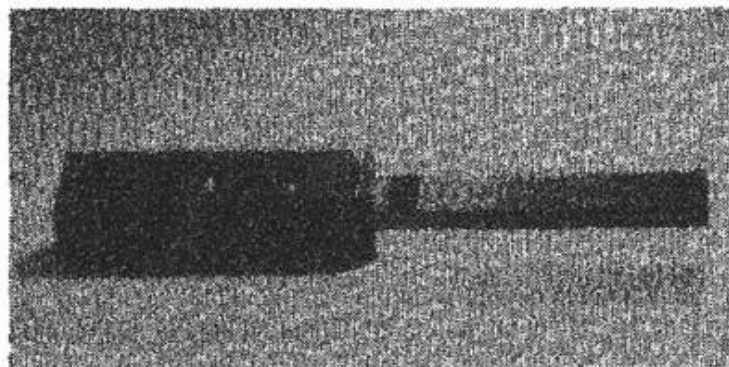
1970年

半導体レーザLD室温CW動作成功(BTL) 光ファイバ実用化(Corning)

BTL(Bell Telephone Laboratory)の林らは、GaAs/AlGaAsダブルヘテロ構造レーザを考案し、室温CWレーザ動作に成功した。CorningはKaoが発明した低損失石英光ファイバの販売を開始した。光通信の光源と媒体の同時出現により光通信発展が始まる。



(a)



(b)

Fig. 5. (a) A new "moving seed" multiple layer solution growth apparatus (Dec. 25, 1969). With this apparatus three DH epitaxial layers can be grown in succession from three solutions. A slider will be moved (push-pull) from outside. All parts are graphite. (b) A photograph of an early sliding boat. The top and the bottom part inserts were tied by platinum wires.

Panishの考案したスライディング・ボート
法のメモとボートの写真

1971-中頃年 日、米でCPU 開発が進展

日本メーカーのCPU開発は70年代中よりCPU開発が進展、特に家電用では4ビットを主流として圧倒的なシェア。

マイコン搭載率(%)

	1978	1980
CTV	6	19
VTR	15	55
Tape Deck	5	20
エアコン	5	25
電子レンジ	1	52
複写機	15	70
ファックス	50	90

1972年以降 電卓、時計用ICの成長顕著

1. NEC, 日立、東芝はOne chip CMOS LSIで大規模生産、一方で米国よりHughes、GI、Rockwell、AMI、TI等も技術提携等も含め積極的に日本市場を攻めた。
2. 厳しい競争で電卓用ICの価格は71年8,000円、74年1,800円、75年1,000円、そして76年には360円となった。
(電卓価格も78年には\$11に低下)

1975年 ベータ方式VTR発売(ソニー)

世界初のAll transistor式 家庭用VTR CV2000を1962年に発表、この分野では
会社設立当初から＜人のやらないことをやる＞のConceptの元、開発を進めていた。

世界初のオールトランジスタ式家庭用VTR「ビデオコーダー」
1号機CV-2000(1965年)。テープ幅2分の1インチ。
連続1時間以上の録画・再生が可能。



1978年 11万画素CCD撮像素子商品化(ソニー)

CCD撮像素子(イメージセンサー):

画像を電気信号に変換する際に、受光素子が光から発生した電荷を読み出すために電荷結合素子 (CCD: Charge Coupled Device) を用いて転送。

1969年にBTLのWillard BoyleとGeorge Smithが発明。

CCD 撮像素子の開発は、1971年から始まり1975年にFairchildが100×100画素を商品化した。カラービデオ撮像に対応できる画素数と、RGBのうちのうち特にBに必要な受光感度を有する撮像素子の開発が焦点であった。

ソニーは世界に先駆けて、2/3型、11万画素(242H×490V)のCCD撮像素子(ICX008)を商品化した。1980年には、これを使用した2チップカラーカメラ(XC-1)を発売した。

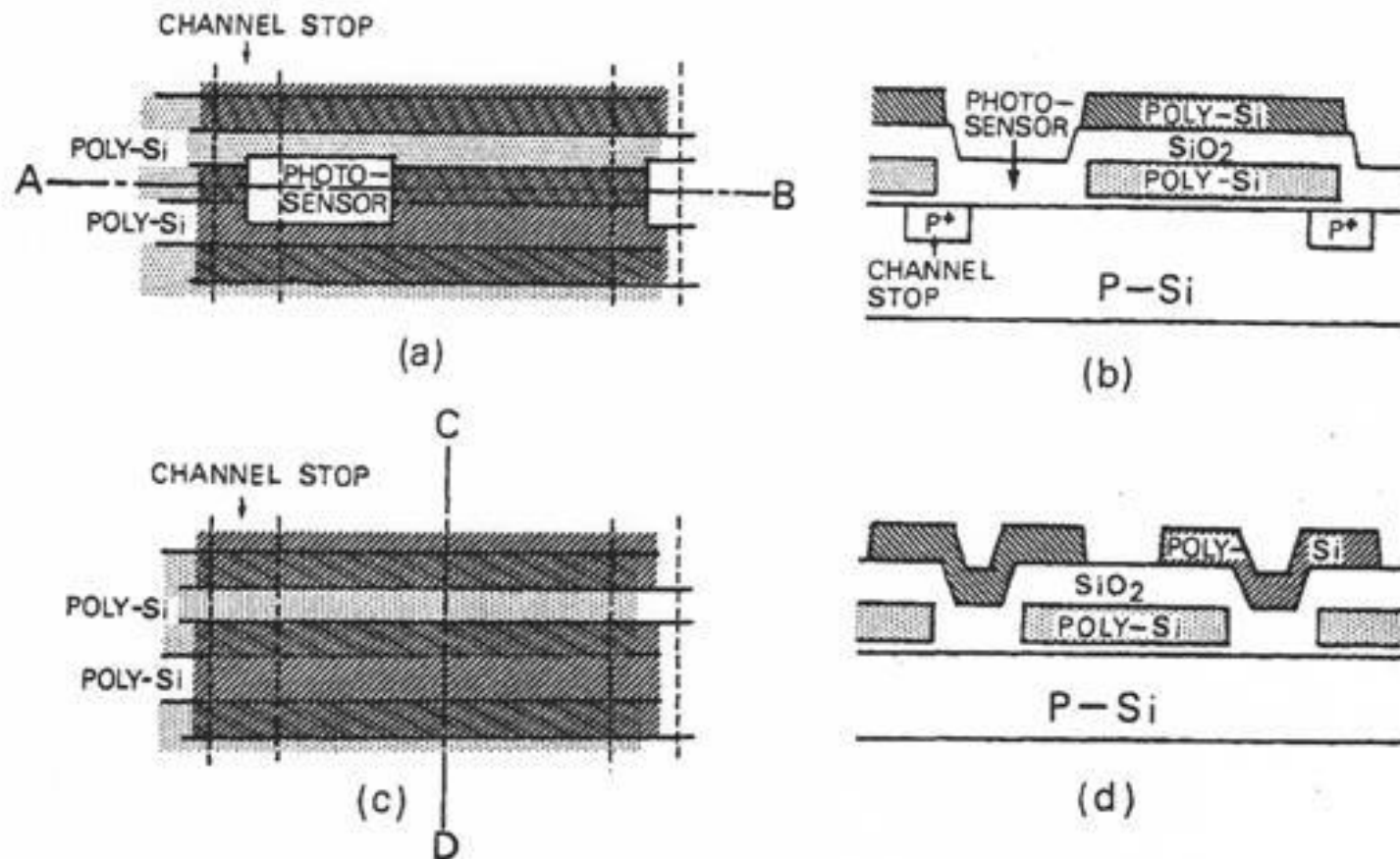


Fig.3 Structures of the unit cells of the imaging and storage area
 (a) A unit cell of the imaging area
 (b) A cross-sectional view of (a) along a line A-B
 (c) A unit cell of the storage area
 (d) A cross-sectional view of (c) along a line C-D

ソニーの開発した11万画素CCD撮像素子の構造

1979年

Intel16ビットMPU8088を発表、
1982年にIBM PC 及びIBM互換機で採用

1. 設立から10年でIntelはMPU事業躍進の大きな礎を築いた。
2. Robert Noyce、Gordon E. Moore、の経営陣にとってはメモリ分野でのシェア低下が厳しい状況になりつつあった時期、まさに今後の期待の星であった。
3. 1977年アップルコンピュータ誕生、社長はSteve Jobs、IBMのパワーPC MPUとMAC OSでIBMのWintellに対抗した。

1979年

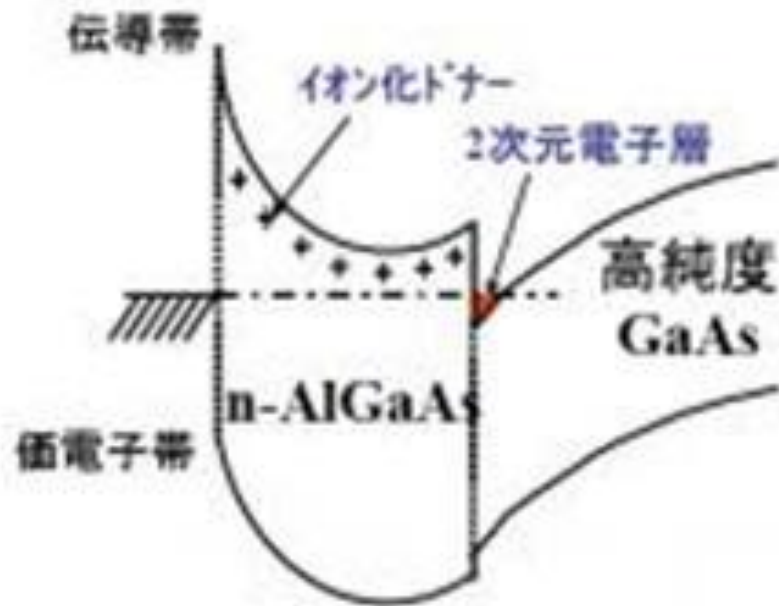
HEMT(高移動度トランジスタ)の発明(富士通)

1978年に米ベル研のR.Dingle等が変調ドーピング超格子構造(Siをドーピングしたn型AlGaAs極薄層と高純度GaAs極薄層を交互に多重積層したもの)で、GaAs層への電子蓄積に成功。

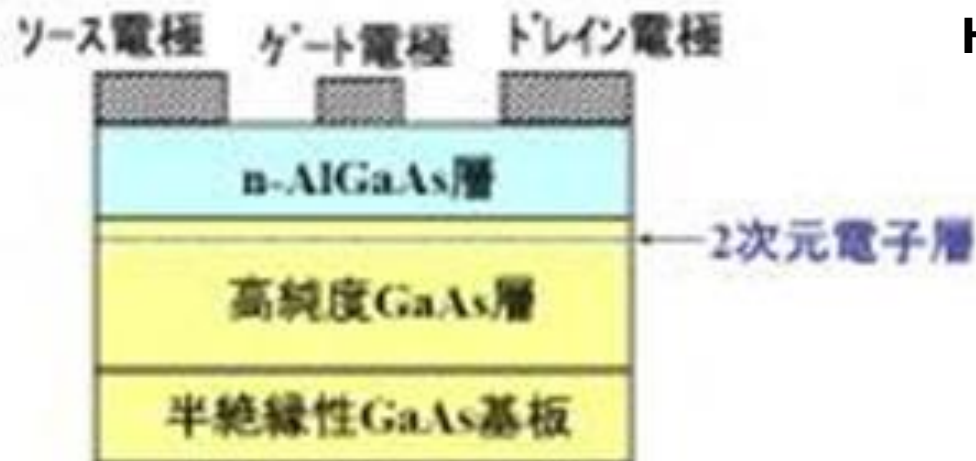
富士通の三村はこの超格子の一接合面だけを用いて電界効果トランジスタにすることを着想しHEMT(High Electron Mobility Transistor: 高電子移動度トランジスタ)と命名。

急峻な組成変化のヘテロ接合実現に必要な、オートドーピングのおこり難い分子線結晶成長技術(MBE)を研究していた富士通研・冷水グループと協力して動作に成功。1979年12月に特許出願とプレスリリース、1980年6月のDRCの論文発表につなげた。論文発表の席で(仏)Thomson 社も同じデバイスの動作に成功しており発明はタッチの差だった。

HEMTの出現で、ヘテロ接合関連技術、MBE技術、MOVPE技術などの重要性が認識され、これらの研究開発を活性化した功績も大きい。



HEMTのバンド構造

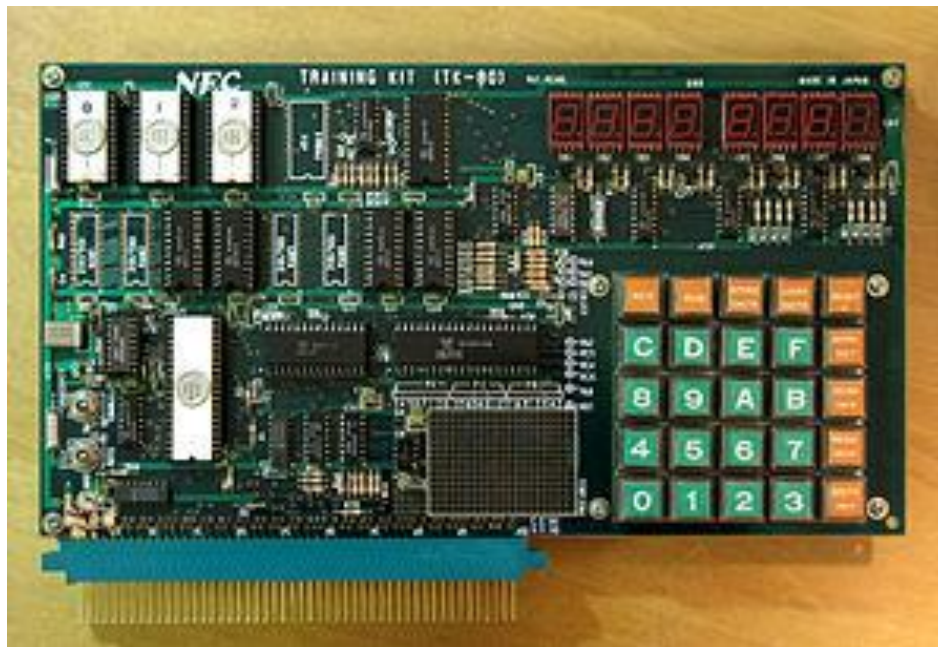


HEMTの構造概略

1970年代後半

日本の半導体市場でコンピュータ、通信、産業機器用市場の成長本格化

1. 日本メーカの8bit以上のマイコン2nd source 戦略
2. 1976年NECはワンボードマイコン TK-80を発売、本来はNECのマイコン μ COM80ファミリーのトレーニングキットであったがPC的マイコンとしてマニア間では評判となった。



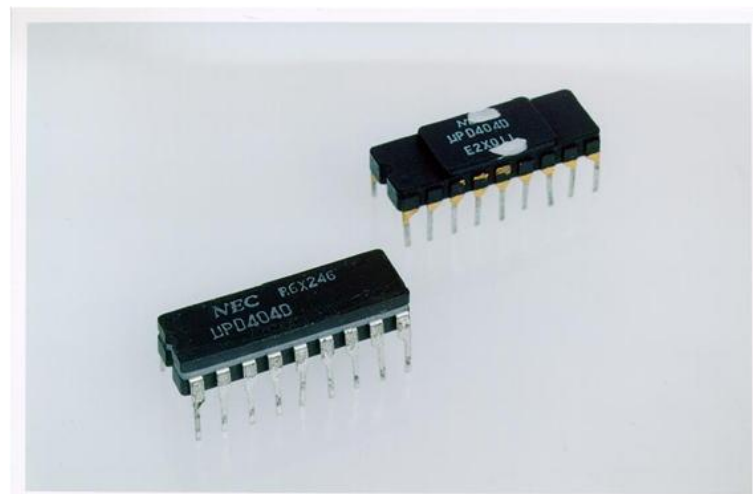
1970年代 日本メーカーのDRAM参入と高集積化の進展

Intelのあとを追い、日本メーカーもDRAM市場に参入。

1971年にNECが1KビットDRAMを開発（高速性を重視しNMOS採用）。

集積度は1Kビット、4Kビット、16Kビットと急速に向上。

1976年には超エル・エス・アイ技術研究組合が発足して基礎技術を含めた開発が精力的に進められ、その成果は日本メーカーのDRAM開発に大きく貢献。



μPD 404D

1024ビット Nチャンネル MOSRAM

1970年代 マイコンの開発と発展

1970年代、Intelに続いて、NEC、東芝、日立など国内半導体各社が4ビットマイコン、8ビットマイコン、さらには16ビットマイコンを開発、量産化。

マイコンは当初産業用が主だったが、オフィス機器、家電機器、端末機器、自動車、産業機器などへと用途が広がった。

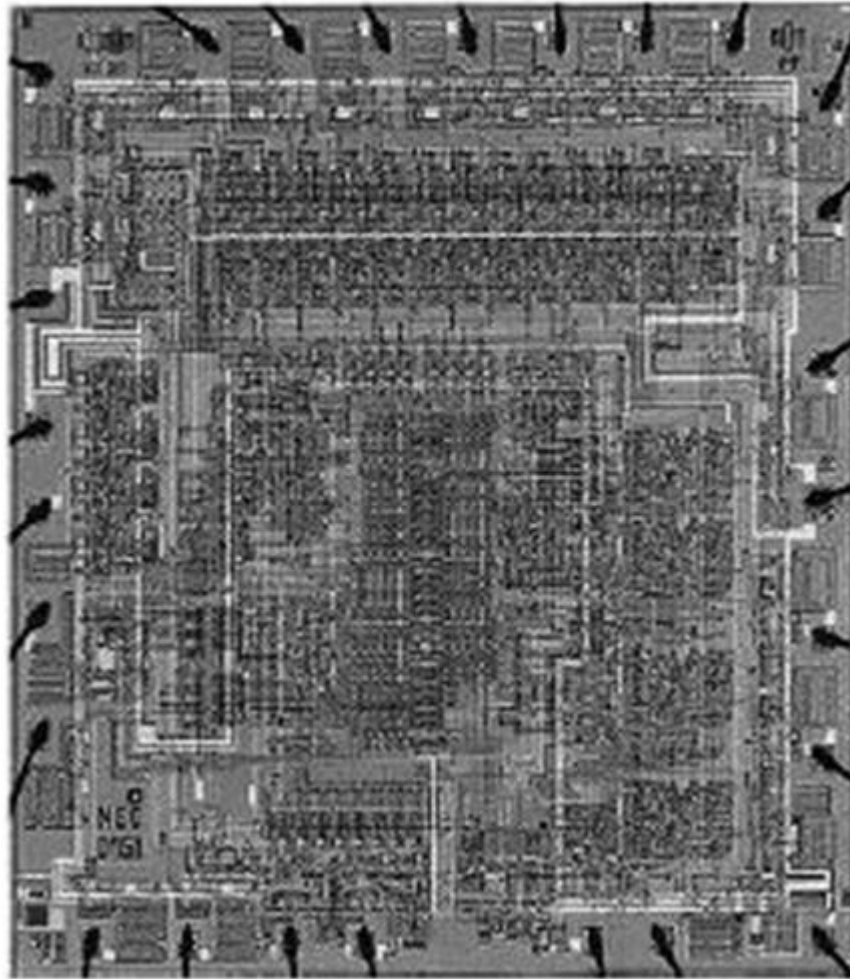


写真 NECの μ COM-4¹⁾

1973年に製品化された。製造プロセス技術は $7.5\mu\text{m}$ 。
2MHzで動いた。2500個のトランジスタを1チップに集積した。

1970年代 CADツールの登場

大型計算機での回路シミュレーション以外にも徐々にCAD (Computer Aided Design) ツールが使用されるようになった。

半導体レイアウト設計情報をデジタイズするための 米国 Calma社やApplicon社のCADツールや回路図入力用ツールが最初に広がった。

