半導体の歴史

古川吉孝*

1. はじめに

新材料が時代を一変させることは鉄器の出現と
いった古い話を引用するまでもなく、少なく
とも戦前を知っている人にとっては、日常生活に深
く入りこんだプラスチックあるいは半導体を思い
だすだけで十分であろう。

ゲルマニウムに2本の金属針を立てた点接触形
トランジスタで増幅作用が見いだされてから、今
日すでに40年を経過した。シリコンICは今や産
業の米と呼ばれるほど広く一般に使用されてい
る。この夏、トランジスタの発明者の一人である
Shockleyの訃報に接して、あらためて時の流れ
を感じさせられる。この時期に一度半導体材料の
歴史をごく簡単にふりかえってみたい。

半導体の発見は新しく、たかだか150年前のこ
とである。それはその特異な性質、すなわち整流
性、光伝導性によってであり、したがって発見当
初から電気応用と結びついていた。ここでは半導
体素子としては構造が最も簡単で、しかも無線通
信の進歩に決定的な役割を演じたダイオード(検
波器、ミキサ)の変遷を通して半導体を眺めるこ
ととしたい。なお直流電源用の半導体整流器につ
いても、半導体の発見がそもそも整流性にあった
ことを考慮して若干言及することとした。

2. 第二次大戦前

金属とある種の鉱石、化合物との接触が非対称
な電気伝導を示すことを最初に観測したのは
Munck(1835年)であるが⁽¹⁾、BraunがOn the
conduction of current through sulphometals という
論文を1871年(明治7年)に発表したことに始ま
るとする人も多い⁽²⁾。同じ1874年にSchusterは錯

びた銅と銅の接触が整流性を示すことを見だし
ている。ちなみに、現在ICに広く使用されてい
るシリコンが元素として分離されたのは1823年の
ことであり、ゲルマニウムの分離は1886年のこ
とである。話しは変るが、Hertzは針金の輪の先
につけた金属球間に火花が飛ぶことで1888年初め
て電波の検出に成功した。

Marconiはこの電波を通信に応用した。当初彼
が用いた検波器はコヒラ(coherer)と呼ばれるも
のであった。これはBranlyが1890年に発明した
もので、金属電極間に少量の金属粉を置き、ガ
ラス管に真空封入したものである。Marconiは銀電
極間に銀粉とニッケル粉を混合したものを用い
た。コヒラに電波が到来すると金属粉は絶縁状態
から電気抵抗の低い状態に遷移する(逆の場合も
ある)。当時においても、金属粉の表面酸化膜が
この現象に関与していることは、金粉のような酸
化しにくい金属粉ではコヒラ作用が得られないこ
とから見当がついていた。しかしながらそれ以上
のことはわからないままにデバイスとしての生命
を終えた。

たとえば1915年(大正4年)に出版された鳥潟の
無線電信電話という本⁽³⁾には、コヒラについて、
銅と銅との接触面に電波が働く時には電気抵抗が
低減し、鉛と酸化鉛との接触の場合には抵抗が増
大することが述べられている。そしてコヒラの原
理は不明であり、いわゆる電子論によって初めて
真相が得られるものであろうが、原子、電子の観
念はまだ十分完全でないと述べている。さらに検
波器については数十百種あるがすべてその原理は
不明であること、検波器は無線にとって極めて重
要であり、かつ研究上もっとも興味あるものであ
ると書いている。ちなみに電気試験所の技師であ
った彼は鉱石検波器の研究で勲五等双光旭日章の
叙勲を受けた。

コヒラは現代のMIM(metal-insulator-metal)に
対応すると思われるが、insulatorを半導体と拡大
解釈してここで取り上げた。コヒラの実物は横須
賀に保存されている戦艦三笠の無線室で見ること
ができる(図1)。これは第二高等学校教授であっ

* 東北大学教授；工学部材料物性学科
History of Semiconductors; Yoshitaka Furukawa
(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: semiconductors, point contact diode,
Schottky barrier, crystal growth, history
1989年10月20日受理

図1 コヒラ(矢印の部分がコヒラ本体)。

た木村駿吉の研究になるものである。

図2(a)のような鉱石検波器が無線で使用されるようになったのは日露戦争後のことである。最初はカーボランダムを真鍮に圧接したものであり、後に黄銅鉱と紅亜鉛鉱との組合せが用いられた。Pickardは1906年この鉱石検波器に改良を加え、cat whiskerと呼ばれる細い金属針を鉱石に接触させた。彼がこの時すでにシリコンを使用していることは大変興味深い。しかし実際に広く利用されたのはガレナ検波器であって、方鉛鉱に針を立てたものであった。

この鉱石検波器もコヒラ同様その動作原理はわからないまま実用に供されていた。前述の鳥潟の本には、同じ結晶表面でも針を立てる場所ごとに感度が異なっており、これはその物質の特殊性質と言うより他なく、動作原理に至っては全く不明と書かれている。半導体に金属を接触させた時に生じる整流性は今日 Schottky barrier によるものであると理解されているが、それは1929年に量子力学が確立し、固体への応用が始まってから後のことである。

無線の初期に使用された鉱石検波器はやがて二極真空管にとって代られる。真空中で熱電子放射が起きることを Edison は1883年に観測しているが、無線受信用二極真空管を最初に製作したのは Fleming (1903年)である。その後、三極真空管による信号の増幅が可能になり、真空管の時代が到来する。それは大正末期のことであり、ラジオの普及をもたらした。

ところで直流電源用の整流器について眺めると、Pickard が cat whisker を発明したのと同じ年に Pawlowski は硫化第一銅整流器を作っている。この整流器は整流作用が不安定なため実用にならなかった。その後、Grondahl により銅表面を酸化した亜酸化銅整流器が実用化された。チリ産の銅でないと良い特性が得られないなどと言われた。

硫化物、酸化物とともにセレンならびにセレン化合物についても整流性が古くから知られていたが、Presser は1923年にセレン整流器の特許を得た。初期のものは亜酸化銅整流器より劣っていたが、1933年に吹き付け形になってから亜酸化銅整流器にとって代るようになった。それはニッケルメッキした鉄板上にセレンを薄く溶着し、熱処理を行なって半導体化した後、低融点金属を吹き付けたものである。このセレン整流器はメッキ、電気分解用、あるいは電話局における電話電源用として1960年代前半まで活躍した。

3. 戦中戦後

上述のように第二次大戦直前の無線は真空管の時代であった。無線周波数が高い方へ高い方へと伸びるにつれ真空管の高周波化が図られた。高周波化に伴って電極間隔はせばまり、二極管ではどんぐりの実のような acorn 管が現われた。真空管の応答速度は電子が陰極から陽極に到達するため

図2 ダイオードの変遷。

(a)初期の鉱石検波器。(b)ウエハ形ダイオード。(c)ショットキバリアダイオード。ダイオードは適当なケースに入れて使用する。

に要する時間で制限される。したがって高い周波数に応答するためには電極間距離をできるだけ小さくしなければならない。この事情は現代の IC でも同じであり、周波数特性を上げるために、素子そのものを小さくすることは勿論、素子と素子をつなぐ配線の長さも短くしなければならないのである。真空管では高周波化に限界があり、そこで大戦中に再びシリコン、ゲルマニウムダイオードが登場した。

戦後米国における研究情報が少しずつはいようになり、わが国においても研究が再開された。大戦中米国で行なわれた結晶整流器の研究成果は、戦後 MIT の Radiation Laboratory Series の 1 つとして Torrey, Whitmer により Crystall Rectifiers という本⁽⁴⁾にまとめられて出版された。さらにゲルマニウム点接触形トランジスタの発明の報道は、その日の食糧に追われながらも多くの人々の関心を集めた。

Crystal Rectifiers にはシリコンの精製、単結晶成長、cat whisker の製法などが記述されており、カートリッジ形のシリコンダイオード 1N23 の写真が掲載されている。戦後わが国におけるミキサ用シリコンダイオードの開発については、その悪戦苦闘の様子を長船の著書⁽⁵⁾によって窺い知ることができる。しかしながら当時はシリコンよりもむしろゲルマニウムの方に大方の関心が集まっていた。シリコンと比較すればゲルマニウムは希少元素であり、原料はすべて輸入に頼らなければならなかったが、精製、単結晶成長がシリコンにくらべ格段に容易であり、したがって従来の半導体とくらべると実験データに再現性があったこと、ゲルマニウムトランジスタに刺激されたことによるものである。

当時輸入したゲルマニウムは Otavi 鉱山製の粉末ゲルマニウムで、うっかりするつばに蓋をしないで高周波加熱しようものなら、ほとんど飛散してしまうという代物であった。ゲルマニウム、シリコンに対し、Ⅲ族元素がアクセプタに、Ⅴ族元素がドナーに、そしてⅣ族元素の錫、鉛は中性不純物であることは今では半導体を習い始めるとすぐに習うことであるが、このことが確立したのはいつ頃のことであつたろうか？ 前述の Crystal Rectifiers の中にも不純物添加の記載があるが、錫がドナーとして作用すると書かれている。錫の中の微量の不純物がドナーとして作用したのである。

さきにも述べたようにゲルマニウムは比較的取り扱いやすく、偏析を用いて純度を高めることもできた。バケツの底に小さな孔をあけ、水をたらし

ながら水面に浮かんだフロートを少しずつ降下させ、このフロートに高周波コイルを連結してゆっくりと移動させるという方法で岩瀬らはゲルマニウムの偏析を行ない、点接触形トランジスタをわが国で初めて製作した。1950年(昭和25年)のことである。

ゲルマニウムの国産化と関連し、文部省によりゲルマニウム研究委員会が結成され、多くの研究機関の参加のもと研究が進められた。その成果はゲルマニウムという表題の本として出版された。一方、わが国でシリコンの精製を最初に手がけたのは東北大学選鉱製錬研究所の小野であった。それまでは、かますに入った純度98%のシリコンを購入し、それを粉碎し、塩酸などで不純物を溶解するというもので、Crystal Rectifiers に書かれた処方箋にしたがって行なった。今から考えるとどれほど純度が上ったのか、全く疑わしい。

選鉱精錬研究所でデュボン法により精製されたシリコンは各所で研究に使用された。日本電信電話公社(現 NTT)電気通信研究所の所内資料を見ると、1952年の金井の論文“珪素及びゲルマニウムの電気的性質”にそのことが述べられている。すなわち、入手したシリコンをそのまま英国製透明石英管に入れ 10^{-4} mmHg (10^{-2} Pa) の真空中でモリブデン炉で溶解したことが述べられている。

一方、東北大学工学部金属学科の金子ら⁽⁶⁾は沃化シリコンによるシリコン精製の研究を行なった。この方法は比較的低い温度で熱分解できることに特長があった。この沃化物法は電々公社電気通信研究所においても研究され、この研究との関連で廃ガス処理機能を備えた特殊化学実験棟が建てられた。このトーチカのような建物は今でも研究所の一隅に残っている。沃化物法はその後メーカにより企業化が検討された。筆者は2, 3回試作シリコン原料による単結晶引上げを依頼された。しかしながらシリコンはその後シラン法で作られるようになって今日に及んでいる。

チョクラルスキ法でシリコン単結晶の引上げがわが国でも可能になったのは1956年頃のことである。そしてその後10年の間にゲルマニウムは基礎研究の分野からもほとんど姿を消していった。現在ではゲルマニウムは赤外レンズ等の光学素子に使用される程度であるが、昭和20年代におけるゲルマニウムは当時の人々にほとんど魔力的な響きをもって受け止められたのである。医薬品まがいの商品はすでにこの頃現われ、形を変えて今日に及んでいる。

ところでダイオードの方はその後どのような展

開があったかという点、ゲルマニウムに銀線を融着したシルバボンドダイオード(喜田ダイオード)でパラメトリック作用が見いだされ注目を集めた。またミリ波領域に周波数が伸びるに伴い、カートリッジ形ではケースの容量がダイオードを高周波的に短絡することになり、これを避けるためにダイオードを裸のまま導波管内に直接組込んだウエハ形ダイオードが現われた(図2(b))。それは丁度わが国でシリコン単結晶引上げが始まった頃である。またこの頃から欧米でⅢ-V化合物半導体に関する論文がぼつぼつ出はじめた。

4. Ⅲ-V化合物半導体

Ⅲ-V化合物は1910年(明治43年)Thielが燐化インジウムを発見したことに始まる。Hugginsはこの一群の化合物の結晶構造を1926年に発表している。この化合物が半導体であることをBlumは1950年に発表したが、Ⅲ-V化合物半導体というとなまずWelkerの名前が通常出てくる。それはこの半導体の中のあるものが極めて高いキャリア移動度を有していることを彼が最初に指摘したからであろう。この移動度はミキサ特性に大きな影響を及ぼす因子であり、またシリコンMOSFETに代る超高速トランジスタとして期待されているGaAsショットキゲートFETはこの高移動度に基礎を置いている。

砒化ガリウム(GaAs)のバンド幅はシリコン、ゲルマニウムに比して大きく、かつ移動度も高いことから、ダイオードの逆耐圧を傷なうことなく直列抵抗を小さくすることができるので、ミリ波帯ミキサ用半導体として好ましい特性をそなえている。従来のcat whiskerの代りにホトリソグラフの技術を用いて、蒸着により微小な金属-半導体接触を作ったのはKahng(1964年)である(図2(c))。そしてダイオードの直列抵抗を下げるために、高不純物濃度のGaAs基板上にエピタキシャル成長させたGaAsエピタキシャルウエハが用いられた。このGaAsミキサは、わが国においても地下埋設円形導波管によるミリ波通信の研究の一

環として研究された。

たしかにGaAsミキサの実用化研究はGaAsの材料研究を促進した。しかし加速の要因はむしろ他にあった。GaAs pn接合における高効率発光の発見とそれに引続くpn接合レーザの実現であり、Gunnダイオードによるマイクロ波発振である。それはエピタキシャル技術の発展をうながし、基板としての大形GaAs単結晶引上げをうながした。そして低損失光ファイバが出現し、半導体レーザの寿命に改善のきざしが見えると、導波管によるミリ波通信の構想は消えていった。

しかしながら、前述のGaAsミキサは現在衛星通信の地上局における低雑音ミキサとして液体ヘリウム温度で使用されている。さらに金属-半導体接触の金属として超伝導金属を用いたスーパーショットキダイオードがMcCollら(1977年)によって開発された。

以上、金属-半導体接触のダイオードを通して半導体のあゆみを概観した。そこではシリコンが意外に早い時機に顔を出していることに気づくであろう。そして1N23は今でも商品として健在である。果して次にくるものは何であろうか? いずれにしても早い時期に良い材料を見出し、提供することが材料屋にとって大切であることを歴史は語っている。

なお、本文は東北大学工学部金属・材料系三学科の学科公開における講演内容に若干補足したものである。

文 献

- (1) A. Coblernz and H. Owens: *Transistors*, McGraw-Hill, (1955), 1.
- (2) 小谷鉄治: 金属整流器とその應用, オーム社, (1950), 3.
- (3) 鳥潟右一: 無線電信電話, 宝文館, (1915).
- (4) H. C. Torrey and C. A. Whitmer: *Crystal Rectifiers*, McGraw-Hill, (1948).
- (5) 長船廣衛: 半導体のあゆみ, 日本電気文化センター, (1987).
- (6) 金子秀夫, 増本 剛: 日本金属学会誌, **23**, 1(1959), 26.