

機能性化合物の設計: イオン性固体の電子構造の直観的な理解からアモルファス酸化物トランジスタの実用化まで

神谷 利夫

新しい無機機能材料の設計に関する考え方を紹介する。特にイオン性の強い酸化物は、現在まで広く使われているシリコンのような共有結合性固体と大きく異なる電子構造、特徴を示す。電子構造理論、バンド理論の基礎に立ち戻り、一般的な教科書に書いていない酸化物の特徴を説明し、アモルファス酸化物半導体の電子構造とバンド理論のかかわりについて述べる。高移動度 n 型酸化物半導体、透明 p 型酸化物半導体、鉄系超伝導体、アモルファス酸化物半導体の設計と実例について紹介する。

はじめに

私たちは独自の材料設計指針にもとづき、特に酸化物半導体を中心に新材料開発、デバイス開発を行ってきた。特にアモルファス酸化物半導体 (Amorphous Oxide Semiconductor: AOS) は今では多くのスマートフォンなどの薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) に使われ、また、大型有機 EL TV の実用化を可能にした不可欠な技術となっている。酸化物のようにイオン性の強い固体は、シリコンのように共有結合性の強い半導体とは大きく異なる電子構造をもち、物性の理解や材料設計指針ではその相違を理解する必要がある。本稿では、大学学部生など、電子構造理論、バンド理論の基礎を学んでいることを前提とするが、まずは教科書に書かれていない側面からそれらを見直し、どのようにイオン性固体とアモルファス酸化物の電子構造、特徴を理解するかを説明し、高移動度酸化物半導体、AOS の設計指針と特徴について説明していきたい。詳細は参考文献 1~3) を参考にされたい。

共有性固体 (Si) とイオン性固体 (酸化物) の電子構造^{2,3)}

まず、イオン性固体 (酸化物 MO) の電子構造の特徴を、共有性固体 (シリコン) との比較で説明したい。化学結合理論で学ぶように、Si 固体中では隣接する Si の sp^3 混成軌道が作る結合軌道が価電子帯 (Valence Band: VB) を、反結合軌道が伝導帯 (Conduction Band: CB) を構成し、そのエネルギー分裂がバンドギャップ E_g となる (図 1(a))。一方、イオン性固体、例えば酸化物 $M^{2+}O^{2-}$ では、図 1(b) のように、CB は主に金属イオンの空の s 軌道で、VB は完全に占有された酸素イオンの $2p$ 軌道で形成されている。半導体中では電子は CB、正孔は VB の中を移動する。つまり、Si の場合は電子も正孔も Si 間を移動するが、イオン性固体の場合は、電子は金属イオン間を、正孔は陰イオン間を移動するという点で、電子と正孔の物性が大きく異なる。重金属イオンの酸化物では、金属イオンの空の s 軌道は空間的に大きく広がって重なっており、電子は隣接金属イオン間の移動が起こりやすい。つまり、電子

の移動度は大きい。一方で酸素の 2p 軌道は空間的な局在性が強く、また、酸素原子の電子親和力が大きいことから想像できるように、電子は一つの酸素イオンに束縛されやすく、正孔の移動は起こりにくい。つまり、酸化物半導体では正孔の移動度は低い。

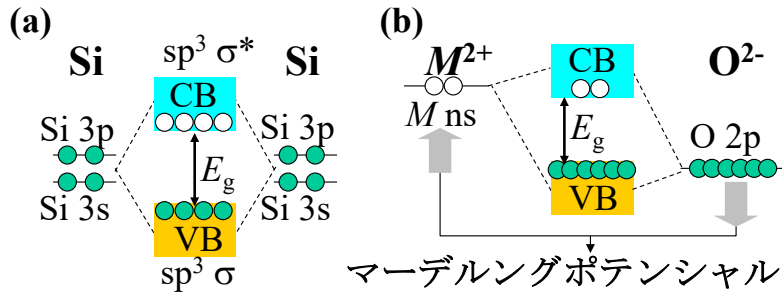


図1 (a) 共有性固体と (b) イオン性固体の電子構造の概略図。

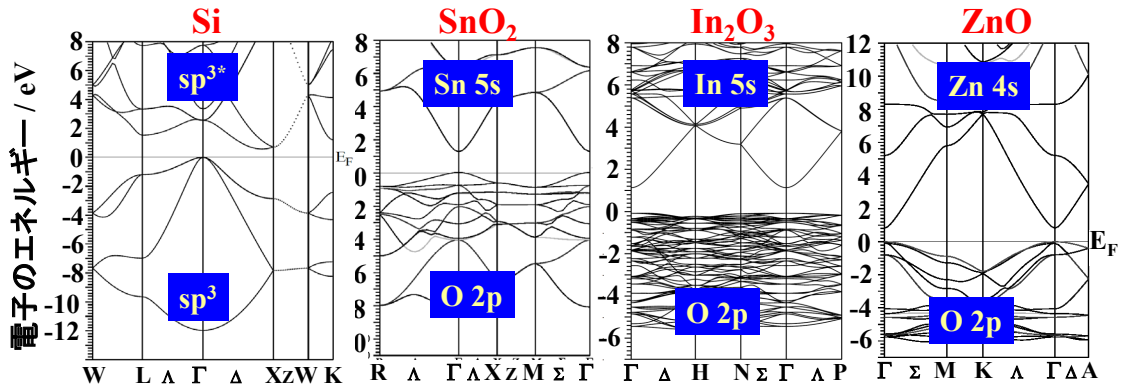


図2 第一原理量子計算で求めた共有性固体 (Si) と酸化物半導体 (SnO₂, In₂O₃, ZnO) のバンド構造。

これは図2のように、バンド構造からも確認できる。キャリアの移動度は $\mu = e\tau/m^*$ と、散乱時間 τ に比例し、有効質量 m^* に反比例する。有効質量は

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (1)$$

と、エネルギーバンド $E(k)$ の曲率 $\frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2}$ に反比例する。このため、バンド $E(k)$ が大きく曲がっていれば有効質量が小さく、移動度が大きくなることが期待できる。図2の酸化物半導体のバンド構造では、CBバンドの曲率が大きいのにに対し、SnO₂とIn₂O₃のVBバンドの曲率は小さい、つまり、酸化物半導体では高い正孔移動度は期待できないことを第一原理量子計算でも確認できる。ZnOは例外的にVBの曲率が大きい、これは、Zn 3d軌道がO 2pバンドの直下にあり、Zn 3d - O 2p反結合相互作用が強く、VB上端のエネルギーが大きく押し上げられてVBバンドの変化を大きくしているためである。しかしながら、図3に見られ

るように、ZnO を含めた酸化物半導体の VB 上端エネルギーは非常に深い。一般的な傾向として、真空準位から測定した CB 下端エネルギー（電子親和力）が 3.8 eV よりも深ければ電子ドーピングしやすく、n 型半導体になりやすい。^{4,5)} VB 上端エネルギー（イオン化ポテンシャル）が 5.7 eV よりも浅いと正孔ドーピングしやすく、p 型半導体になりやすい（図 3 中で薄く網のかかったエネルギー範囲）。このため、ZnO は VB バンドの分散が大きく、酸化物中では正孔の有効質量が小さいにもかかわらず、イオン化ポテンシャルが深いために正孔を安定してドーピングすることができず、p 型半導体にするのが困難である。

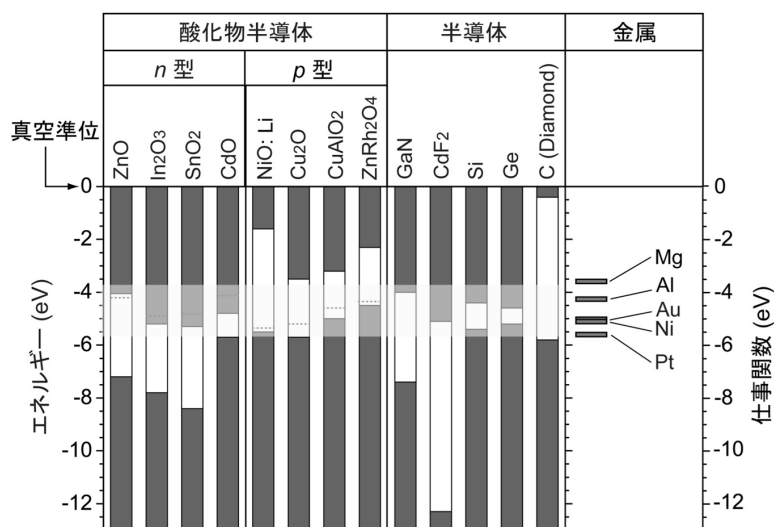


図 3 真空準位から測定した酸化物半導体の CB (上部の塗りつぶした領域) と VB (下部の塗りつぶし領域)。白い領域がバンドギャップ。

このため、p 型酸化物半導体を実現するためには、 $O^{2-} 2p$ 軌道に近い、より浅いエネルギー準位をもつ陽イオンを結晶構造中に導入し、VB 分散を大きくし、VB 上端エネルギーを浅くするとともに正孔の有効質量を下げるという設計指針が取られている。 $O^{2-} 2p$ 軌道に近いエネルギー準位を持つ軌道の例として $Cu^+ 3d$ などの遷移金属 d 軌道がある。ただし、 Cu_2O のバンドギャップは 2.17 eV であり、黄色より短い波長の可視光を吸収して赤色を呈する。私たちの研究は透明な高性能半導体を作ることを目的としてきたため、バンドギャップを 3.0 eV 以上にして可視光の吸収を失くす必要があった。バンド理論の近似である Tight-Binding 法によれば、バンド分散の大きさは原子の配位数に比例する。そのため、層状構造の結晶で実効配位数を下げると、バンド分散を小さくすることでバンドギャップを広げることができる。そのようにして実現された透明 p 型酸化物半導体が $CuMO_2$ ($M = Al, Ga, In$) などである。さらに、 O^{2-} の一部を、より広がり大きい波動関数をもつ S^{2-} や Se^{2-} に置換することで、正孔移動度を上げることができる。その例が、(LaO)層と(CuCh)層 ($Ch = S, Se, Te$) の積層構造を持つ(LaO)(CuCh)であり、実際に LaCuOSe は、p 型 GaN:Mg にも匹敵する $8 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ の正孔移動度を示す。

さらに、 $(\text{La}^{3+}\text{O}^{2-})^+(\text{Cu}^+\text{Ch}^{2-})$ の各層の形式電荷を保持するようにすると、各イオンを異なる価数のイオンに置換することができる。例えば Cu^+ を Fe^{2+} に置換すると同時に Ch^{2-} を Pn^{3-} ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$) に置換した $(\text{LaO})(\text{FePn})$ は安定な化合物になる。これが、2007年に報告された鉄系高温超伝導体 LaFeAsO へとつながっている⁶⁾。

バンド構造はアモルファス酸化物に使えるか

学部の2~3年次でバンド理論を学んだ読者も多いと思われるが、その際には結晶には周期構造があるためにバンド理論が適用でき、以下の特徴が得られることが説明されたと思う。

- (i) ブロッホの定理により、ブロッホの波数ベクトル \mathbf{k} を変えながら、単位格子内だけの原子の波動方程式を解けばよい。そのために計算時間が劇的に短くなる。
- (ii) \mathbf{k} が変わるとエネルギー準位 $E(\mathbf{k})$ も変化する、いわゆる"エネルギーバンド"を形成する。
- (iii) ブリルアンゾーン (BZ) 境界では、結晶の周期により電子がブラッグ回折を起こして定在波を形成し、その結合・反結合状態のエネルギー分裂によりバンドギャップが形成される。
- (iv) バンドを移動するキャリアは式(1)で表される有効質量 m^* を持つ粒子としてふるまう。バンド分散が大きいと移動度が大きい。

このことから、バンドギャップが開くこと、バンド分散が生じて有効質量が小さく電子伝導が生じることは、結晶の周期性の結果と考えられていたようである。その結果、初期のアモルファス半導体研究では、「なぜアモルファス物質でバンドギャップが存在するのか」「なぜアモルファス半導体でも電子伝導が生じるか」が大きな謎とされていた。バンド理論では、ブロッホの定理のおかげで理論の見通しが良くなり、実際の量子計算に必要な時間も劇的に軽減できた。しかしながら、その結果は、図2のように、横軸を波数 \mathbf{k} とするエネルギーバンド図 $E(\mathbf{k})$ で表されるようになり (\mathbf{k} を座標とする抽象空間を"逆空間"と呼ぶ)、実空間で電子がどのように移動しているかのイメージを作ることを困難にしている。上述のアモルファス半導体に関する謎も、逆空間ではなく実空間でイメージを作ることにより納得のいく理解ができるようになる。なお、「なぜアモルファス物質でバンドギャップが存在するのか」の問いについては、図1で既に答が出ている。私たちが通常扱う半導体のバンドギャップは、ブラッグ回折で形成されるものはほとんどなく、図1のように、結合によるエネルギー分裂や異なる原子がCBとVBを形成することで形成されている。a-Siの場合も、 sp^3 混成軌道の結合・反結合軌道のエネルギー分裂がアモルファス構造によるエネルギー揺らぎよりも大きければ、バンドギャップは形成される。バンド理論は関係ない。

図4は、原子を矩形ポテンシャル障壁1つで表される散乱体と近似し、転送行列法を用いて1次元のシュレディンガー方程式を解いて透過率スペクトルを計算したものである(2020年内の期間限定で、<http://conf.msl.titech.ac.jp/metal2020/> において転送行列法や他のバンド理論等の資料とpythonプログラムを公開するので参考にしてほしい)。原子が1つしか

存在しない場合は原子による散乱のため、電子の透過率は1を超えない。これは古典力学でも同じである。しかし、原子が2つある場合は、古典力学と全く様相が異なる。光学薄膜や2スリット実験の干渉と同様に、2原子間で散乱された波動関数が干渉を起こし、透過率が100%となるエネルギーが存在する。2原子の場合にはこのようなエネルギー準位はかなり離れて出現するが、多数の原子が周期的に並ぶと、透過率100%のエネルギー準位が狭いエネルギー範囲に束となって現れる。これがバンド理論でいう「エネルギーバンド」である(電子のエネルギーは $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ で波数 k と関係があるので、透過率100%の $E(k)$ を対応する k に対してプロットすると、図2のようなバンド構造図が得られる)。つまり、結晶中の電子はそれぞれの原子から散乱を受けるが、特定の k をもって運動する場合には散乱された電子同士が干渉によって強め合い、干渉の結果として電子が散乱されることなく透過できる「完全透過状態」になる。これがバンド理論での量子論的固有状態、 $E(k)$ 、である。

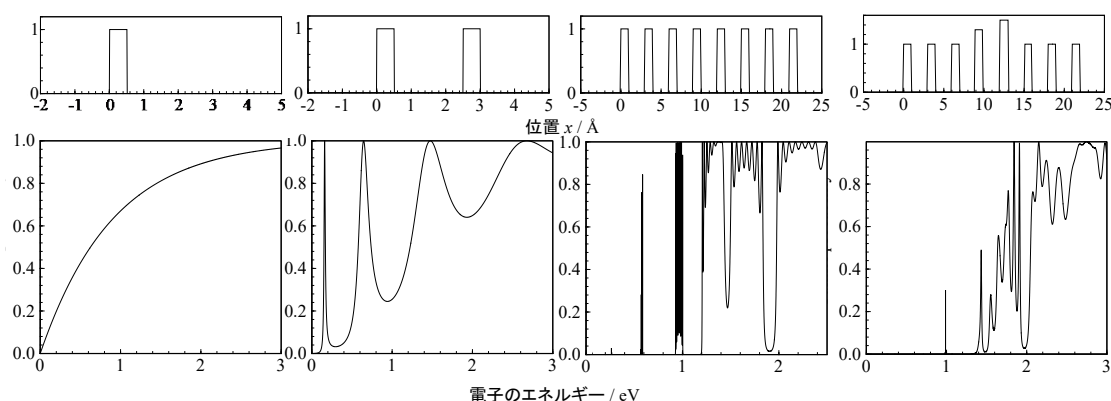


図4 転送行列法で計算した電子の透過率のエネルギー依存性(下図)。上図は計算に用いたポテンシャル分布で、ポテンシャル障壁を原子とみなしている。左から、単一原子、二原子、周期構造の8原子、乱れのある8原子構造。

バンド理論では、波数 k をもつ電子は $E(k)$ 以外のエネルギー準位を取ることはできないと習うが、これは、無限周期の結晶の固有状態に限定した説明である。図4を見てわかるように、有限の原子の配列からは、任意に与えられた k に対してすべての E において量子状態の計算が可能であり、固有状態が存在する。しかしながら、ほとんどの状態では透過が1より小さい「非透過状態」であり、無限サイズの結晶での透過率は0になる。このことは逆に言えば、非透過状態であっても、非常に薄い材料では透過率が完全に0にはならず、いくらかの電子は透過できることを意味する。これがトンネル現象であり、例えば、フラッシュメモリーの浮遊ゲート構造への電子注入、トンネル磁気抵抗効果や量子井戸を用いたレーザーダイオードなどで利用されており、これらデバイスの特性をシミュレーションするにはこれらの非透過状態を考慮することになる。

図4右図は、周期構造に乱れを導入し、アモルファス材料での電子の透過を模したもので

ある。周期構造の場合と異なり、ほとんどの状態で透過率が1よりも小さくなることを見ることができ、結晶のような「完全透過状態」が破壊されていることがわかる。これは、乱れのあるポテンシャルによって電子が余計な散乱をうけ、その散乱波が乱れ周辺で干渉して定在波を作り、局在化すると説明される (アンダーソン局在)。しかしながら図4右図では、高い透過率をもつ状態もまだ残っており、また、周期構造の乱れが小さければ、このような高い透過率の状態はより多く残る。私たちが実際に扱う材料では、たとえ99.99999999%純度のSi単結晶であれ、格子振動により結晶の周期性は破壊されている。それでもバンド理論が有効なのは、格子振動による乱れの効果と比較的小さいため、格子振動を微小な摂動として加算的に考慮したり、電子の平均自由行程の範囲内であれば、バンド理論が有効であるためである。

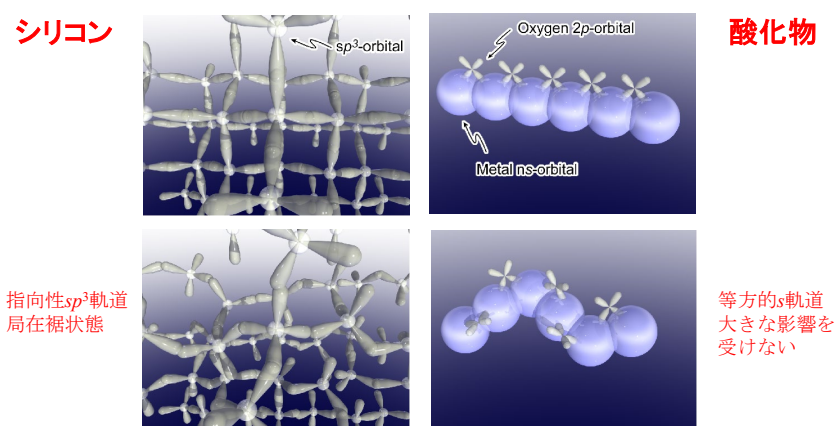


図5 共有性固体 (Si) とイオン性固体 (酸化物) の、結晶 (上図) とアモルファス (下図) の波動関数の模式図。

ここでやっと、AOSの話にたどり着く。細野秀雄 東工大特命教授は、金属ガラスの移動度が高いことに着目し、アモルファス酸化物でも高い電子移動度を実現できるのではないかと考え、AOSの設計指針を提唱した。Siのような共有結合性固体では、キャリアの輸送経路である波動関数は、空間的に指向性の強いsp³混成軌道で形成されている。図5のように、結晶構造中ではそれぞれの波動関数が周期的に並んできれいなバンド構造を作るため、大きな移動度 (電子~1500 cm²/(Vs)) を示す。しかしながら、アモルファス構造中では隣接するSi sp³軌道間の重なりが場所によって大きく異なり、電子が存在できるエネルギー準位も場所によって揺らぎが生じ、局在状態を作る。電子は局在状態間をホッピングで移動するため、移動度は1 cm²/(Vs) 以下と、結晶Siの1/1000以下になる。それに対し、重金属酸化物のCBは金属イオンのs軌道であり、空間的に広がり大きい球形の軌道である。そのため、アモルファスの乱れた構造中であっても、s軌道間の重なりは大きな揺らぎは作らず、高い電子移動度を維持するという発想である。

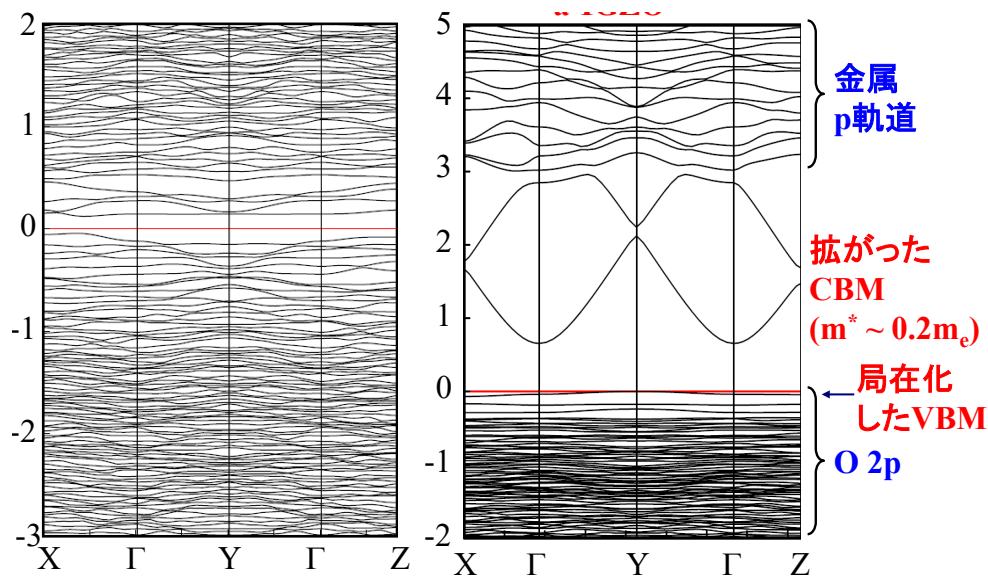


図6 共有性固体 (a-Si) とイオン性固体 (a-IGZO) の擬バンド構造。擬ポテンシャル平面波法の第一原理バンド計算プログラム VASP で計算した。

以上のイメージは、第一原理量子計算で確認することができる。図6は、アモルファス Si (a-Si) と、AOS の代表であるアモルファス In-Ga-Zn-O (a-IGZO) について、1.5 nm 程度の大きさの単位格子 (supercell) モデルを用いて、古典分子動力学法でアモルファス構造モデルを作製し、第一原理量子計算で安定構造を計算したのちに擬バンド構造を計算したものである。a-Si ではすべてのバンド分散がほとんど潰れ、有効質量が非常に大きく、キャリアが移動できない様子を読み取れる。一方、a-IGZO の CB バンドは大きな分散をもち、これから見積もった有効質量は $0.2m_e$ と、結晶 IGZO の $0.18m_e$ とほとんど変わらない。有効質量の実測値はこれよりも大きくなる (密度汎関数法がバンドギャップを過小評価することと、イオン結晶中の強い電子-格子相互作用を無視しているため) が、a-IGZO で $0.35m_e$ であり、結晶 ZnO、SnO₂、In₂O₃、InGaZnO₄ の $0.25\sim 0.30m_e$ とほぼ同じである。つまり、a-Si では電子の透過率が低く、1.5 nm 程度の単位格子一つでも透過率がほぼ 0 になるが、a-IGZO の場合は 1.5 nm 程度では CB 下端の電子はほとんど散乱を受けず、結晶と同様の輸送特性を示すことがわかる。a-IGZO の電子移動度は $10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 程度であり、平均自由行程は 1 nm 程度であることから、この範囲内では乱れた構造による影響は無視でき、バンド理論の多くの部分を適用できると考えられる (ただし、厳密にはアモルファス構造はバンド理論を適用できない。そのため、図6を "擬"バンド構造と呼んでいる)。

アモルファス酸化物半導体薄膜トランジスタ^{3,7,8)}

以上のことから、AOS では Si と異なり、アモルファス構造でありながら電子移動度が大きいことはご理解いただけたと思う。コンピュータなどに使われている Si ULSI 技術では、

高純度 Si 単結晶上に非常に高移動度のトランジスタを形成することにより、GHz を超える高速動作が可能な CPU やメモリーを実現している。一方で、薄型 TV では 2 m を超える基板上に数千万個以上 (フル HD 解像度で $1920 \times 1080 \times \text{RGB} > 600$ 万個、1 枚の基板上には 6 つ以上の TFT パネルを同時に作製する) の TFT を作製する必要がある。そのためにガラス基板上にこれらの半導体デバイスを形成する必要があり、半導体層は多結晶かアモルファスに限定される。このため従来技術では、小型高精細ディスプレイでは低温多結晶シリコン (LTPS) が、大型液晶では a-Si の TFT が使われている。上述のように a-Si の移動度は非常に低いが、液晶ディスプレイでは液晶分子の配向状態を印加電圧で制御し、電流を流す必要がないため、移動度が低くても問題はない。しかし、有機 EL は印加電流に応じて発光強度が上がるため、TFT には十分な高電流を流せる、 $3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 以上の移動度が要求される。このため有機 EL ディスプレイには a-Si TFT は使えず、移動度の高い LTPS で実用化された。しかしながら LTPS はエキシマレーザーで a-Si を結晶化しているため、2 m を超える基板上への TFT アレイ形成が難しい。

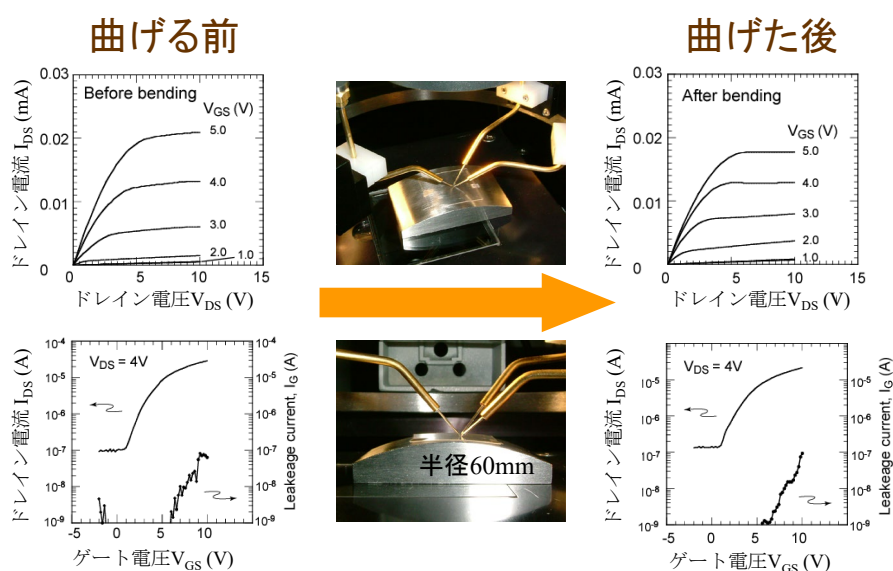


図 7 室温でフレキシブル PET 基板上に作製した a-IGZO TFT。

これに対して AOS では、アモルファスであるために低温形成が可能、大面積ガラス基板が使えるという a-Si の特長とともに、 $10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 以上という、有機 EL 駆動に十分な高移動度を持つという特長を兼ね備えている。その結果、軟化温度の低い PET のようなプラスチック基板上でも、室温でフレキシブル TFT を作製でき、実際に湾曲テストを行っても動作する (図 7)。これは 2004 年の最初の報告にある a-IGZO TFT で、特性はあまりよくなかったが、現在では図 8 のような良特性の TFT が簡単に作れる。a-Si TFT では、20 V の電圧を印加して $3 \mu\text{A}$ の電流を流すのがやっとである。それに対して、a-IGZO TFT では 5 V 以下の電圧でも $10 \mu\text{A}$ 以上の電流を流せる。2020 年現在、全ての大型有機 EL TV 用パネルは、

韓国 LG 社が a-IGZO TFT を使って製造し、その他のメーカーの有機 EL TV はこのパネルを購入して組み込んでいる。また、AOS TFT は、図 8 右上図にみられるように、オフ電流が 10^{-14} A と非常に低いことがわかる。このオフ電流はさらに低く、 10^{-20} A 以下とすることも可能であるが、これは、a-IGZO が 3.0 eV の非常に大きなバンドギャップを持つ透明半導体であることと、価電子帯より浅いエネルギー領域に高密度の正孔捕獲準位があるため、TFT に負の V_{GS} を印加したときには電子濃度も正孔濃度も非常に低くできる (ミッドギャップエネルギー $E_g/2$ を使って計算すると 10^{-6} cm^{-3} 程度。 10^{+6} cm^{-3} ではないことに注意) ことに起因する。結晶 Si ではバンドギャップが 1.1 eV と小さく、電子/正孔濃度の最小値が 10^{10} cm^{-3} であり、c-Si TFT のオフ電流が nA 程度、a-Si TFT でも pA 程度までしか落ちないこととは対照的である。a-Si/LTPS TFT はこの高いオフ電流によるリークのため、50 Hz 程度で TFT 状態を書き込みなおす(リフレッシュ)ことで、画面のちらつきが生じないようにしている。一方で a-IGZO TFT では、リフレッシュレートを 1 Hz まで落としても TFT 状態を維持でき、Sharp が「液晶アイドリング技術」としてスマートフォン等に搭載しているように省電力駆動が可能になる。

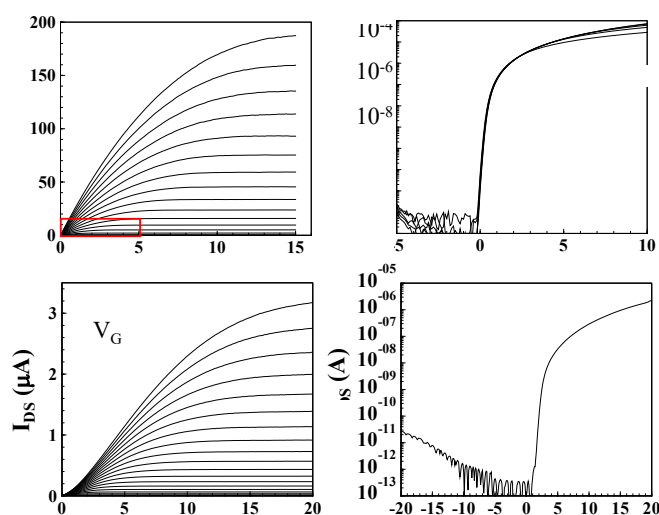


図 8 a-IGZO TFT と a-Si TFT の動作特性。 I_{DS} , V_{DS} , V_{GS} の添え字は、D: ドレイン電極、S: ソース電極、G: ゲート電極 を表す⁹⁾。有機 EL の駆動には $I_{DS} > 3 \mu\text{A}$ が必要

おわりに

本稿では、材料の原子構造から電子構造を予測することで、新しい無機機能材料をどのように設計するかを説明してきた。2000 年以前には、酸化物のようなイオン性の強い半導体は、移動度が低く、また、安定性も悪いことから、Si のような実用半導体デバイスには使えないと考えられていた。しかしながら、イオン性固体の特徴を理解し、その特性が有効に働く応用を見つけることで、AOS TFT のように実用化される材料も見つかる。読者には、手元にある教科書に書かれていることが全てであると考えず、大きく異なる材料系な

どでどのようなことが起こり、どのような可能性があるのかを考えてみてほしい。本稿がそのきっかけになれば幸甚である。

参考文献

- 1) 細野秀雄、神谷利夫: 透明金属が拓く脅威の世界 不可能に挑むナノテクノロジーの錬金術 (ソフトバンク クリエイティブ株式会社) (2006).
- 2) 神谷利夫: 透明酸化物の電子構造概論, 「透明酸化物機能材料とその応用」 (シーエムシー出版) (2006), 11.
- 3) 細野秀雄, 神谷利夫: 第 4 章 透明導電膜の新しい展開, 「透明導電膜の技術 改訂第 2 版」 (オーム社) (2006).
- 4) 細野秀雄, 神谷利夫: 2.2 電子状態の理解はセラミックスの研究にどう役立つか ~酸化物半導体のバンドラインアップを例として~, 「セラミックスの電磁氣的・光学的性質」 (社団法人 日本セラミックス協会) (2006), 11.
- 5) 神谷利夫、柳博、戸田喜丈、細野秀雄: 透明導電体のバンドアライメントとヘテロ接合, 「バンドギャップエンジニアリング 一次世代高効率デバイスへの挑戦」 (シーエムシー出版) (2011).
- 6) 細野秀雄、平野正浩 監修: 酸化物半導体と鉄系超伝導: 新物質・新機能・応用展開 (シーエムシー出版) (2010).
- 7) 神谷利夫、野村研二、細野秀雄: 酸化物薄膜トランジスタ: 透明結晶 TFT からフレキシブルアモルファス TFT まで, 「低温ポリシリコン薄膜トランジスタの開発」 (シーエムシー出版) (2007), 243.
- 8) 神谷利夫、野村研二、細野秀雄: 第 2 節 アモルファス酸化物半導体, 「透明導電膜 有力材料の実力と各種プロセス技術、実用・製品化」 (情報機構) (2012), 17.
- 9) 薄膜材料デバイス研究会編: 薄膜トランジスタ (コロナ社), (2008)

かみや・としお KAMIYA Toshio

1992 東京工業大学 理工学研究科無機材料工学専攻修士課程 中退, 同年 同大学工学部 助手, 1996 博士(工学), 同年 同大学総合理工学研究科 助手, 1997 同大学応用セラミックス研究所 助手, 2002 同研究所 講師, 2003 同研究所助教授 (現准教授), 2010 同研究所 教授, 2012 科学技術創成研究院 副研究院長およびフロンティア材料研究所 (旧 応用セラミックス研究所) 所長, 現在に至る。

専門: 材料科学