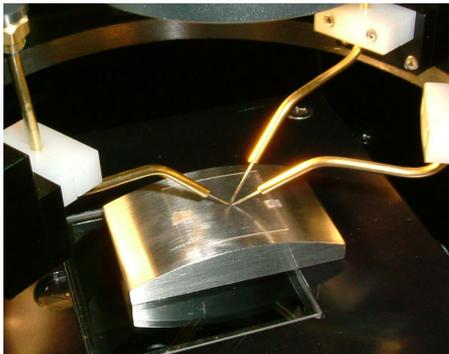


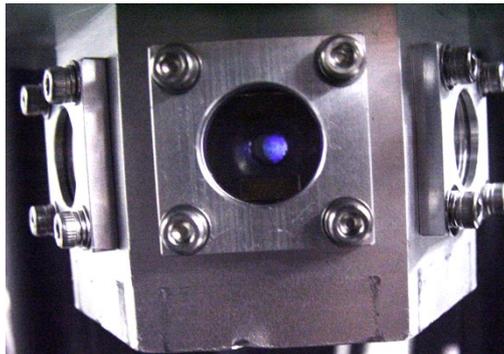
新しい機能材料を作るには 何を学ぶべきか

神谷利夫
東京工業大学 すすかけ台キャンパス
応用セラミックス研究所

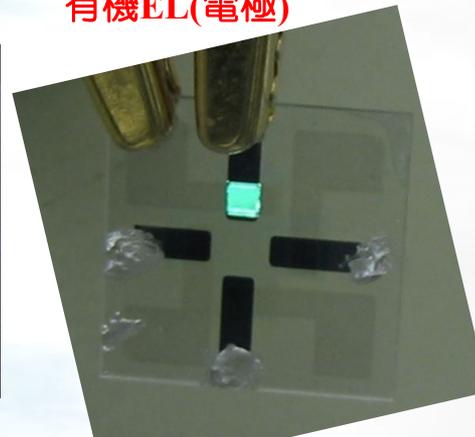
アモルファス酸化物
フレキシブル透明TFT



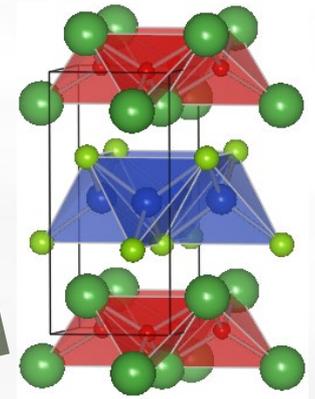
LaCuOSe
P型半導体の室温励起子



C12A7:e⁻
有機EL(電極)



LaFeAsO
新高温超伝導体



参考図書：透明金属が拓く脅威の世界

透明金属が拓く 驚異の世界

不可能に挑む
ナノテクノロジーの錬金術

細野秀雄・神谷利夫

science:  サイエンス・アイ新書

SoftBank Creative

文科省「元素戦略」の切り札!

シリコン・光ファイバーを超える

「透明酸化物半導体」の
すべてを凝縮 日本のナノテクは
ここまで来た

科学とITの

仕組み 理論 テクノロジー が

図解でよくわかる

サイエンス・アイ新書

創刊!

第1章 プロローグ：材料研究が持つ可能性

第2章 透明金属の用途

第3章 透明ってどういうこと？
金属と絶縁体の違いは何？

第4章 電気を流すもの、流さないもの

第5章 色と電気伝導度の関係

第6章 新しい透明金属と応用

第7章 ガラスが高性能の
透明トランジスタに変身

第8章 セメントを透明な半導体、
さらに金属に変身させる

第9章 エピローグ：材料科学への誘い

内容

新しい機能材料を創る

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. なぜ半導体がすごいのか
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

内容

1. 身のまわりのセラミックス

2. 材料の不思議と可能性

同じ原料から全然違う材料ができる

3. 身のまわりの新材料

4. なぜ半導体がすごいのか

5. なぜ透明半導体が先端研究なのか

6. 先端ディスプレイに必要な材料

7. 最先端ディスプレイと酸化物

8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

周期表：私たちが使っている元素

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12	遷移金属元素										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

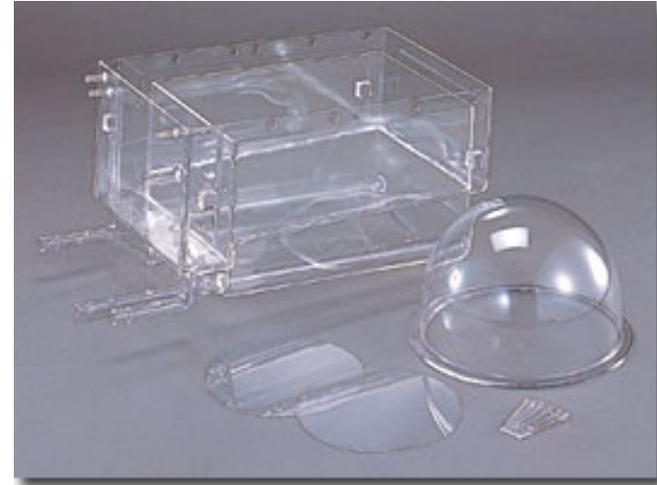
*	ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
---	--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

- 使える元素は83個程度
- 縦に並んだ元素は性質が似ている
- 近くの元素は大きさが近い

原料は同じ (シリコンの例)



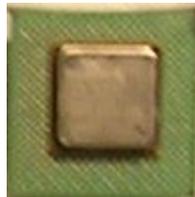
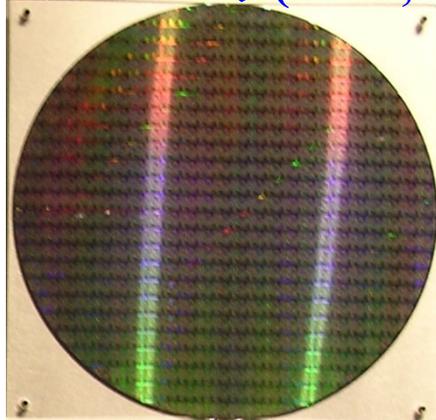
株式会社 新陽
<http://www.sinyo.jp/prod.html>



株式会社 新陽
<http://www.sinyo.jp/prod.html>

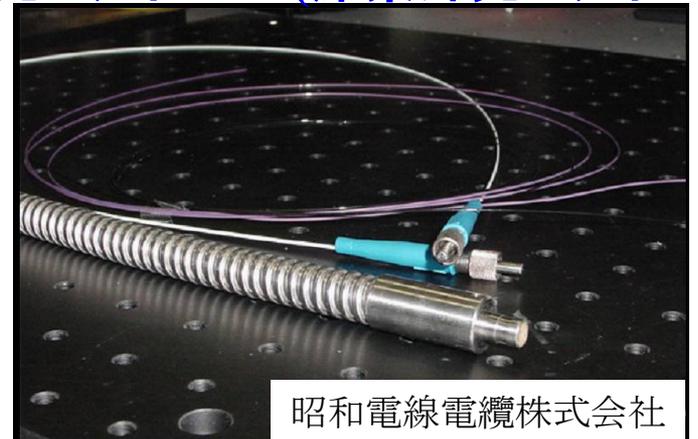
窓ガラス、食器、装飾品

コンピュータ(CPU,メモリー)



インテル博物館

光ファイバー (深紫外光ファイバー)



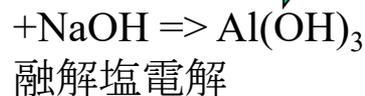
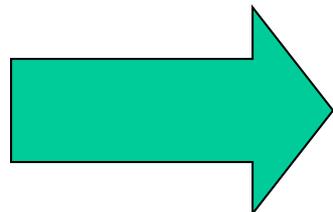
昭和電線電纜株式会社

主構成元素は同じだが..

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社



ボーキサイト鉱石
(主成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)



化学I、数件出版、平成14年3月検定



アルミニウム
(Al)

アルミニウム
アルミニウム化合物

$+\text{O}_2$
高温加熱

酸化アルミニウム (Al_2O_3)



粉末



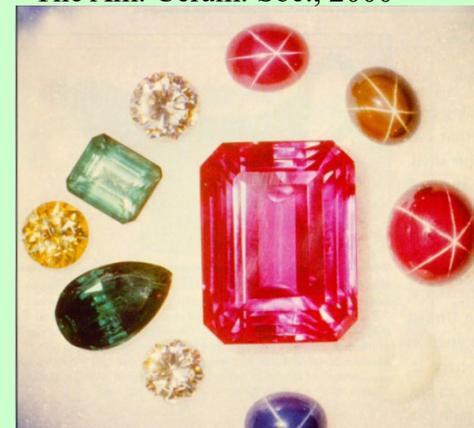
焼結体

The Magic of Ceramics, D.W. Richerson,

The Am. Ceram. Soc., 2000



単結晶酸化アルミニウム



人工宝石

中央：ルビー

周囲：ルビー5個

エメラルド2個

擬似ダイヤモンド3個

“SAPPAL”透光性アルミナ

東芝セラミックス

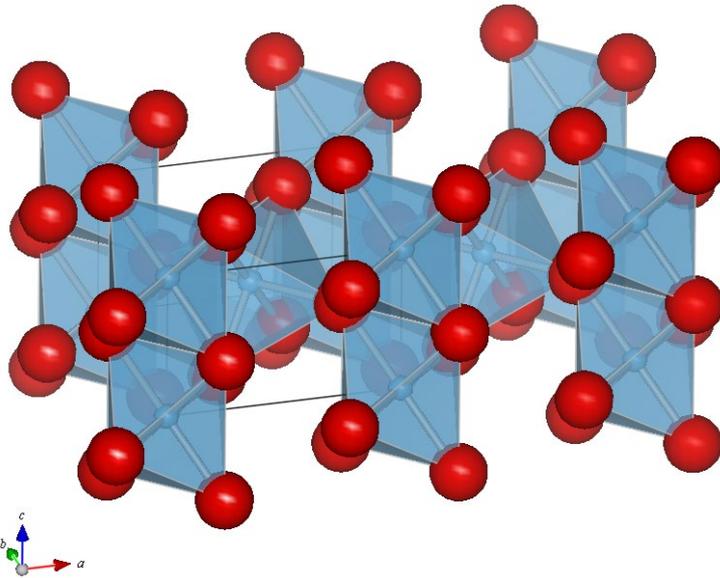
<http://www.tocera.co.jp/ja/products/semicon/sapphal.html>

ニューセラミックス、
坂野久夫著、パワー社

二酸化チタン TiO_2 の結晶構造

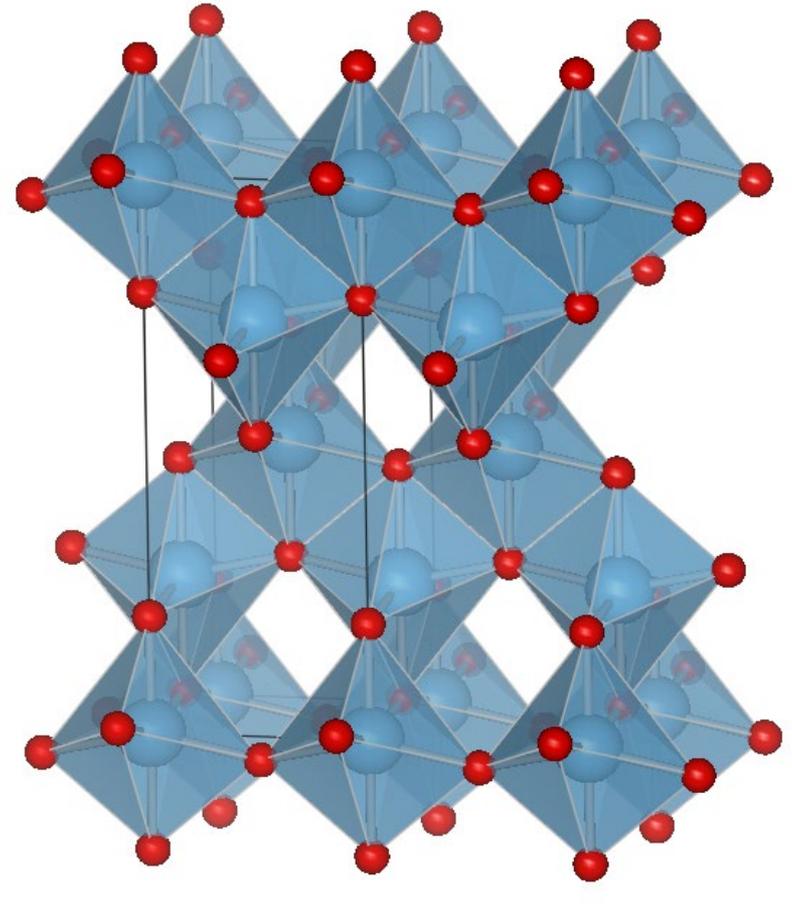
ルチル

誘電体(セラミックスコンデンサー)



アナターゼ

光触媒



材料の不思議と可能性

1. 主構成元素が同じなのに、物性が全く違う
SiとSiO₂
AlとAl₂O₃ => 化学組成
2. 構成元素が同じでも、構造によって物性が全く変わる
結晶シリコンとアモルファスシリコン
TiO₂: ルチルとアナターゼ => 結晶構造
3. 組成・結晶構造が同じでも、物性(透明性)が違う
アルミナセラミックス、透光性アルミナ
単結晶アルミナ => 微構造
4. 同じ単結晶でも色・機能が違う
サファイアとルビー => 不純物・添加物
5. 同じ元素でも色が違う => イオン価数、構造

内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. **身のまわりの新材料**
4. なぜ半導体がすごいのか
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

ボーイング787 Dreamliner

Newton2011年12月号



LEDライト
ヘッドアップディスプレイ
タッチパネル
エレクトロクロミックガラス

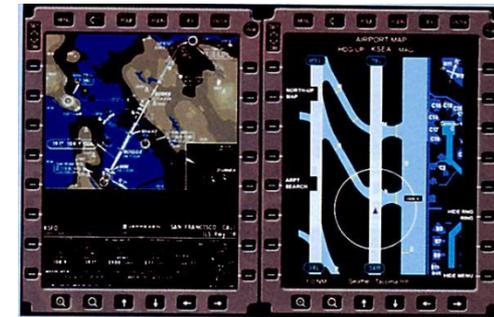


B787のcockpit。両側の席ともにヘッドアップ・ディスプレイ(写真中の矢印)がつけられた。B787がはじめてだ。中央の五つのディスプレイはそれぞれ切りかえることができ、一部が故障して使えなくなってもほかで代用が可能だ。操縦桿(コントロールホイール、座席正面)を前後に押し引きすることで機首の上下(水平尾翼のエレベーターを動かす)を、左右にまわすことで機体の傾き(旋回するときの動き、主翼のエルロンなどを動かす)を制御する。足下のペダルでは、機首の左右(垂直尾翼のラダーを動かす)を制御する。写真は2011年9月28日に羽田空港に到着した初号機を撮影。

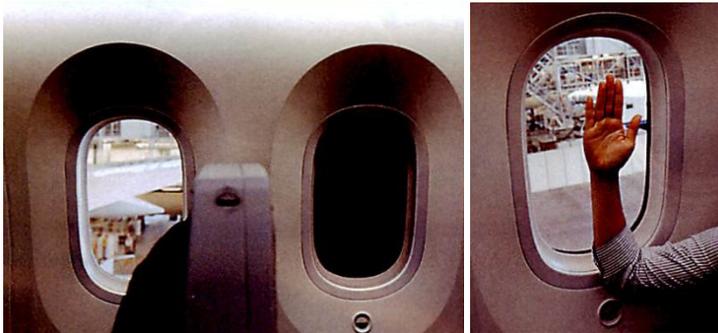


五つあるモニターの一つ。cockpit(左ページ写真)の中央右側のディスプレイを拡大した写真。画面の下3分の1に表示されているのは、飛行機がこれから飛行する高度の情報。このような垂直(鉛直)方向の情報を表示するのは、B787がはじめてだという。

ヘッドアップ・ディスプレイ。視線を下げなくても情報がえられる透明の表示器。高度など、必要な情報を選んで表示できる。パイロットが座った位置からだけ表示が見え、左ページの写真では画面を見ることができない。上の写真は座席から撮影した写真。



パイロットの脇(外側)にある端末。タッチパネルで操作できる。飛行経路がわかる地図や、空港の情報などを見ることができる。従来、厚い冊子となっていた情報を端末で自由に見ることが可能となった。地上と交信することで、最新の情報に簡単に更新できる。



電子式のシェード(日よけ)

B787の客室の窓を機内から撮影した写真。左側の写真が、電子式シェードのいちばん明るい場合と暗い場合を比較したもの。窓の下のボタンで5段階の明るさに調整できる。ボタンを押すとゆっくりと窓に色がついていき、暗くなる。写真では見にくいですが、一番暗くした状態でも約5%の透過度があり、外の景色がうっすら見える。B787の窓は大きさが従来より約1.3倍ほどになった(右側の写真参照)。ANAによると、窓が大きくなったことで、窓際の席だけでなく、中央の席に座っても水平線が見えるのだという。

実用化された有機ELディスプレイ

サムソン電子

- Galaxy S SC-02B (2010)
- Galaxy S2 SC-02C (2011)
4.3型800×480 (WVGA)
- Galaxy S3 SC-03E (2011)
4.8型1280×720
- Galaxy S4 SC-04E (2013)
5.0型1920×1080



ソニー

Play Station Vita
5型960×544



NTTドコモ

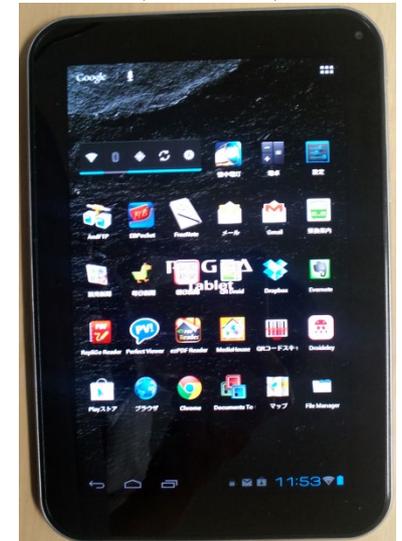
MEDIAS PP N-01D
4型800×480 (WVGA)

<http://juggly.cn/archives/43216.html>



東芝

REGZA Tablet AT570 (2012)
7.7型1280×800

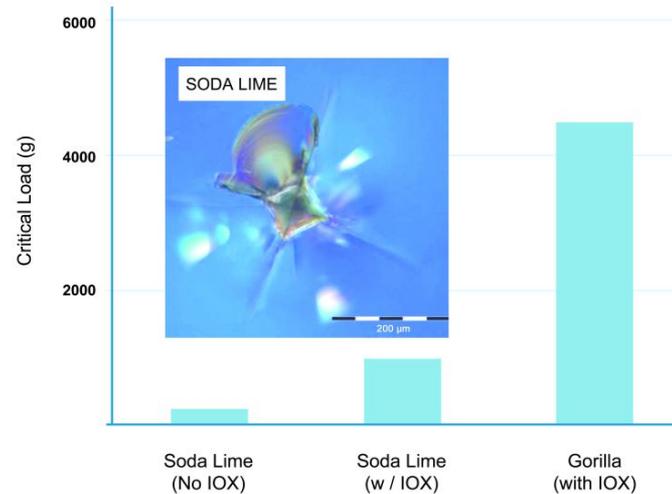


ゴリラガラス

Corning® Gorilla® Glass 化学強化ガラス
プラスチックの20倍の剛性、30倍の硬度

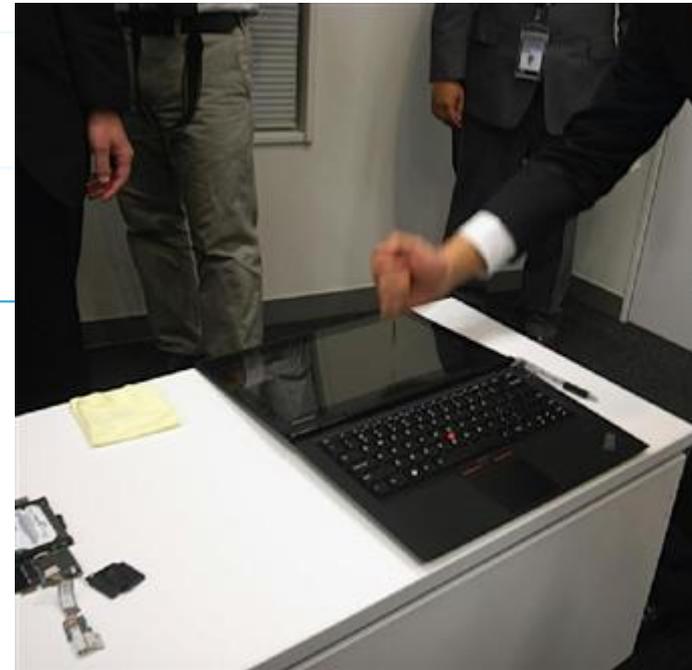


Greater damage resistance.



ドライバーで突ついても
傷ひとつつかない

「ThinkPad X11」



動画: iPhone 4を落とすと壊れる
<http://japanese.engadget.com/2010/06/25/drop-iphone-4/>

周期表：下へ行くほど原子は大きくなる

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

遷移金属系

* ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
-------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

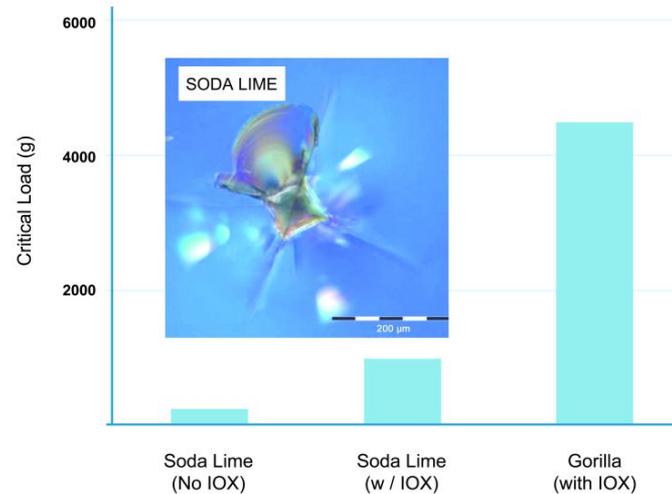
ゴリラガラス

Corning® Gorilla® Glass 化学強化ガラス

プラスチックの20倍の剛性、30倍の硬度

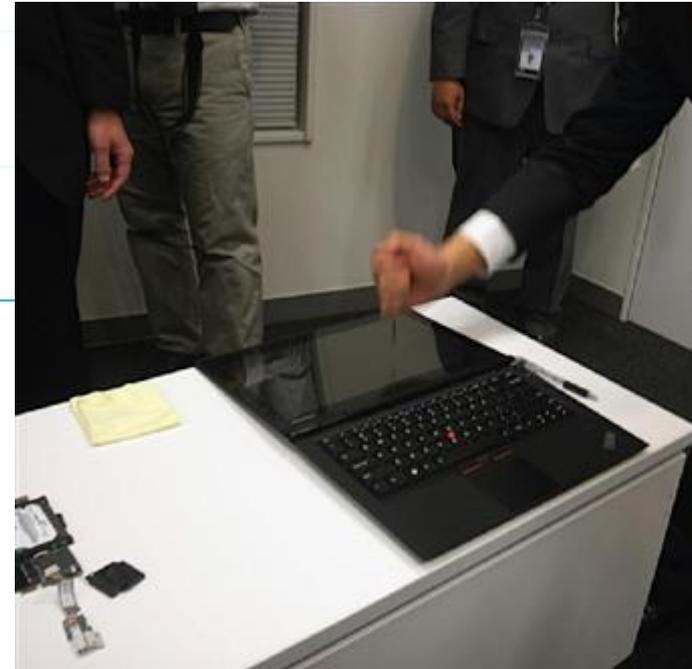
ガラス中の Na^+ イオンを大きな K^+ イオンで交換することで
表面に圧縮応力をかけて強化

Greater damage resistance.



ドライバーで突ついても
傷ひとつつかない

「ThinkPad X11」



動画: iPhone 4を落とすと壊れる
<http://japanese.engadget.com/2010/06/25/drop-iphone-4/>

有機EL地球儀 (日本科学未来館)

2011/6/4 朝日新聞「ジオ・コスモスに次世代の光 日本科学未来館11日再開」

<http://www.asahi.com/national/update/0604/TKY201106030625.html>

2011/6/3 日刊工業新聞

http://www.nikkan.co.jp/news/photograph/nkx_p20110603.html

三菱電機 球体型の有機ELディスプレイ

直径約6メートル 96ミリメートル角の有機ELパネルを1万362枚 1000万画素以上
従来のLED方式のものとは比べ約10倍の能力

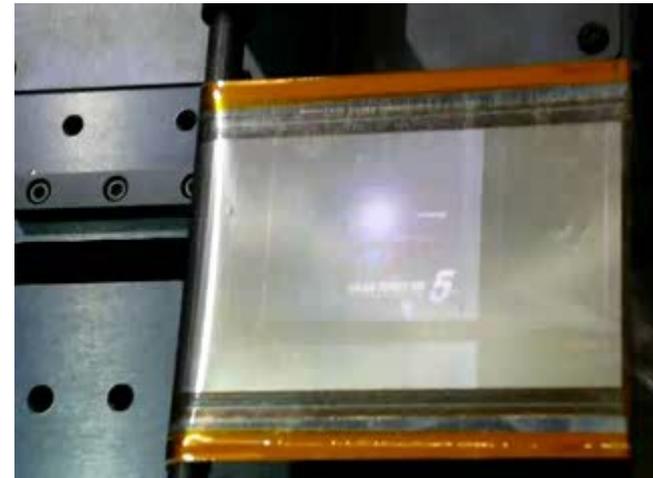
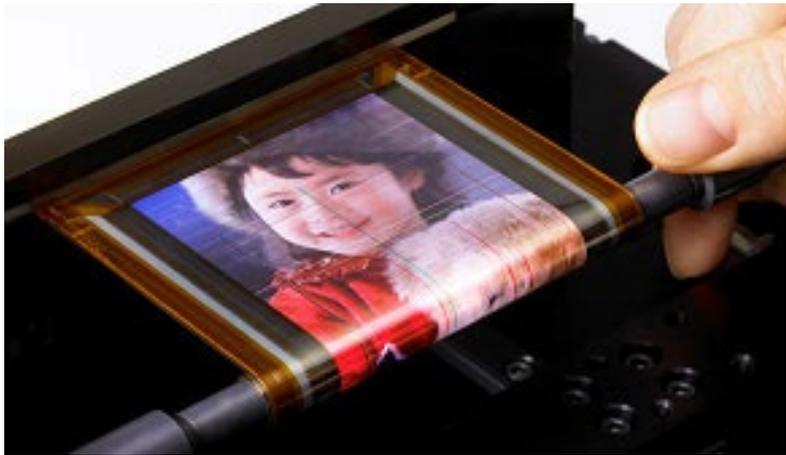


ソニー:ペンほどの太さに巻き取れる有機 TFT駆動有機ELディスプレイを開発

SID2010

SID2011

<http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/201005/10-070/>



独自開発の有機半導体材料（PXX誘導体）TFT

駆動力を従来比8倍

20 μ mの極薄フレキシブル基板上有機TFTと有機ELを集積

有機TFTでゲートドライバ回路を形成

全ての絶縁膜も有機材料で形成

曲率半径4 mmで動画再生

曲がるガラス

日本電気硝子

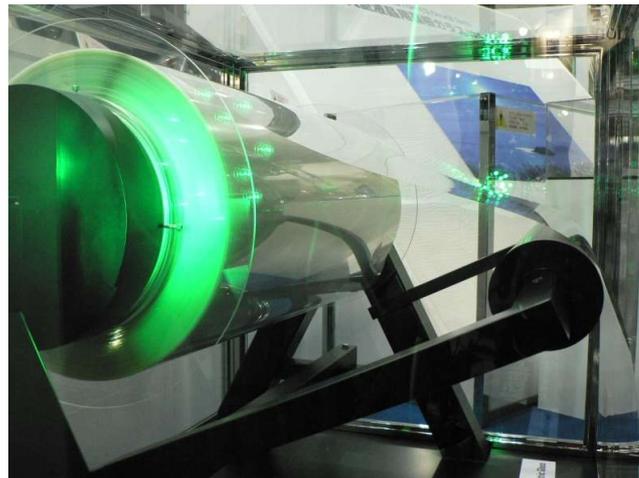


2009/10/29

<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20091029/177081/>

Green Device 2009 (10/28-30, パシフィコ横浜)

厚さ100 μm , 長さ400 m, 無アルカリガラス

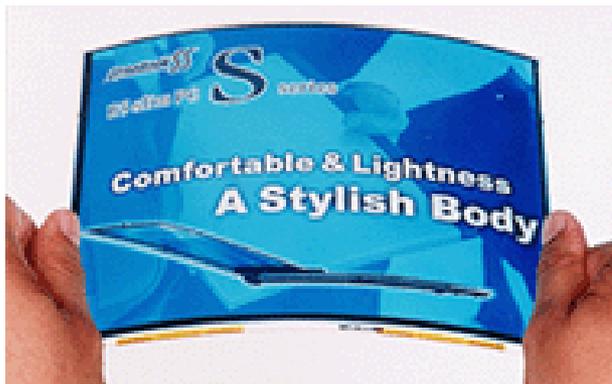


曲がっている液晶ディスプレイ

東芝 (2002/5/21)

<http://pc.watch.impress.co.jp/docs/2002/0521/to-shiba.htm>

**R = 20 cm, 8.4" 800x600
(SVGA)**



エプソン (2003/10/29)

<http://techon.nikkeibp.co.jp/members/01db/200310/1012838/>

**50 μm厚ガラス
R=50mm, 3.8" 212ppi**



AUO (2008/5/21, 6/6)

<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20080521/152049/>

<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20080606/152960/?ref=RL3>

R=100mm



三菱電機

タッチパネル付湾曲LCD

東京モーターショー2011

週刊アスキー 2011/12/20号



内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. **なぜ半導体がすごいのか**
5. なぜ透明半導体が先端研究なのか
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

多くの機能デバイスが半導体を使って作られている

ダイオード

トランジスタ (CPU, メモリーetc.)

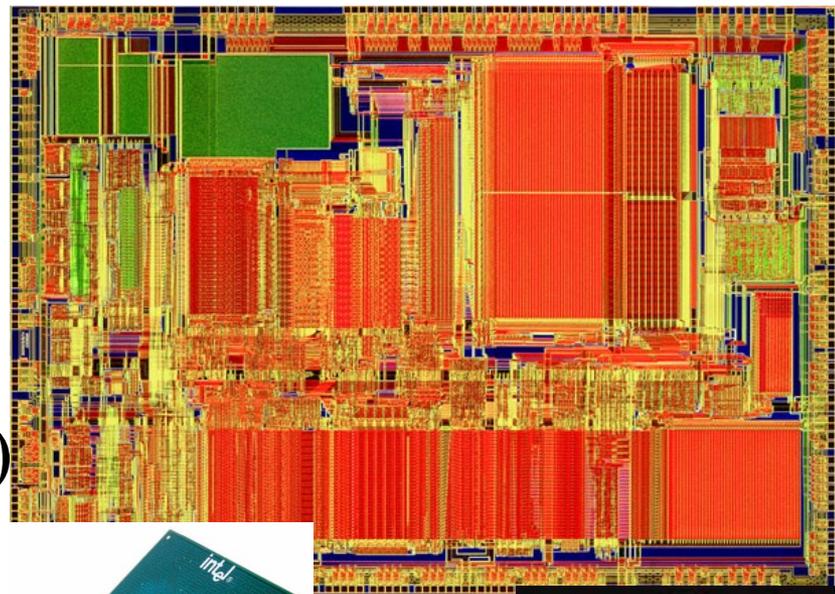
発光素子

光センサー

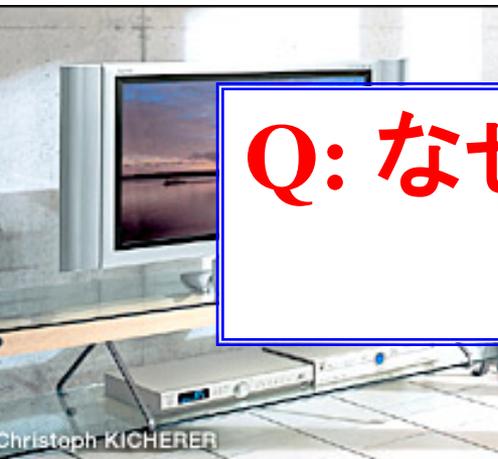
熱電素子 (発電、温度センサー)

太陽電池

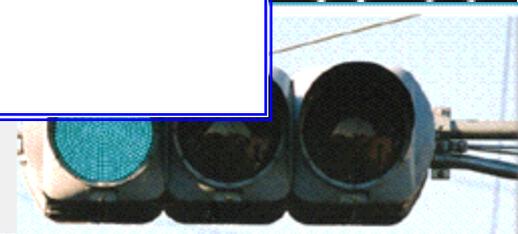
光触媒



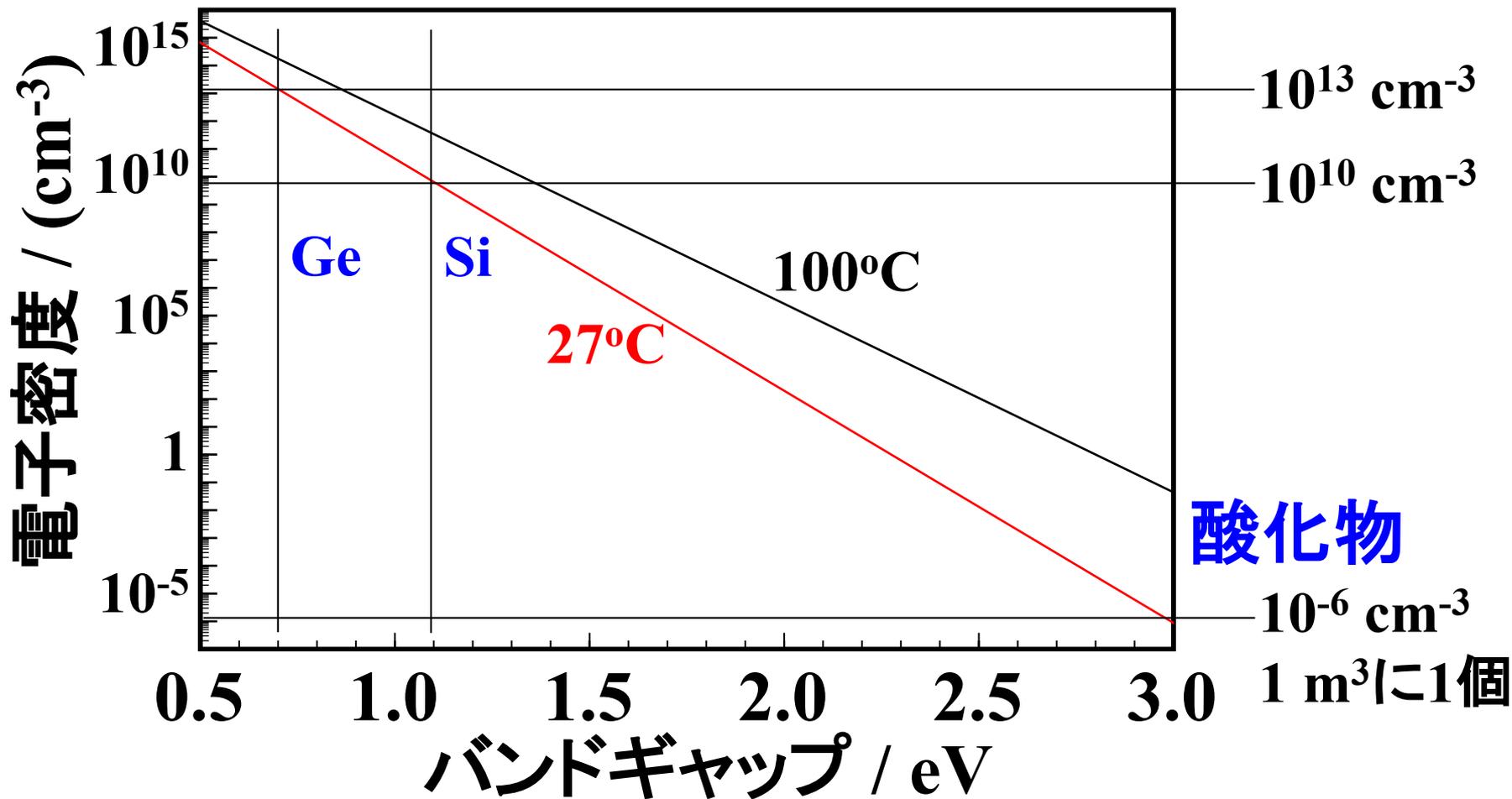
Q: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか？



アルミレール
ルーフィング



なぜ半導体がいろいろな機能を持つのか



なぜ半導体がいろいろな機能を持つのか

- ・バンドギャップが 0.1 eV 増えると、電子密度は 1/10 になる

	バンドギャップ	電子の数
金属:	0	10^{23}

半導体

シリコン:	1.1	10^{10}
-------	-----	-----------

1/10000 のドーパントで

電子密度は 1 億倍

絶縁体

ZnO:	3.4	10^{-6}
------	-----	-----------

電子構造の重要性

酸化物：多様な**元素**、**結晶構造**

多様な機能：**化学**、**電子**、**光**、**磁気**

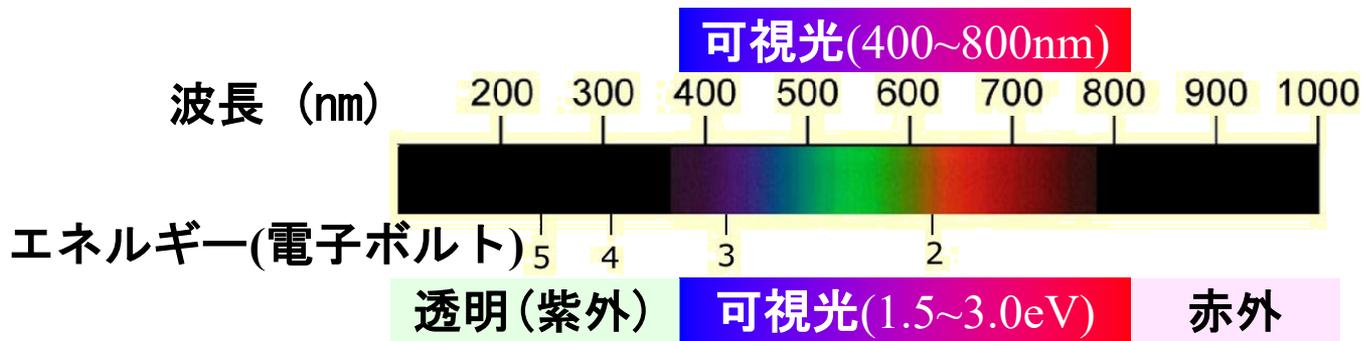
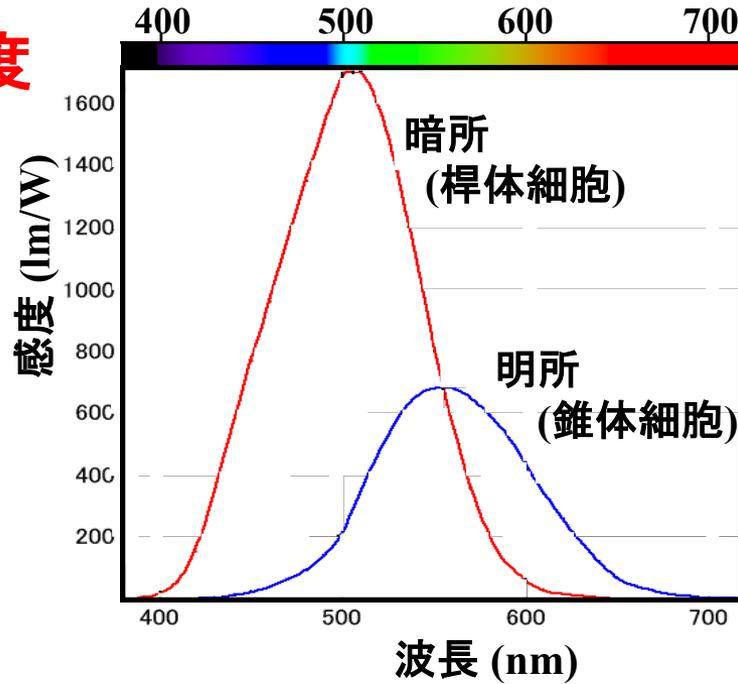
- ・**化学反応** : 電子の**授受**
 - ・**電子機能** : 電子の**移動**、**分布**の変化
 - ・**光機能**(吸収・発光) : 電子の準位間**遷移**
 - ・**磁気機能** : **スピン**配列
-
- ・**材料の機能** : **電子構造**と密接に関係している
 - ・**電子構造** : **結晶構造**・**組成**によって決まる

内容

1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 身のまわりの新材料
4. なぜ半導体がすごいのか
5. **なぜ透明半導体が先端研究なのか**
6. 先端ディスプレイに必要な材料
7. 最先端ディスプレイと酸化物
8. 半導体研究が鉄系超電導体を見つけた

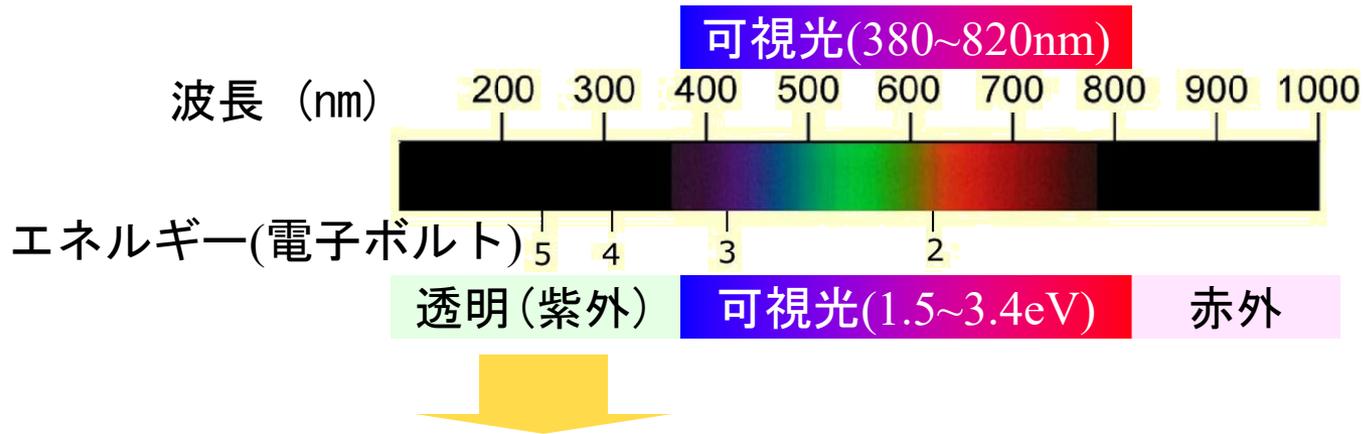
透明とはどういうことか？

視感度



透明: 400~800 nmの波長の光を吸収・反射しない

透明とはどういうことか？



透明: **バンドギャップ**が 3電子ボルト以上

参考: シリコンのバンドギャップ 1.1電子ボルト

動ける電子の数

シリコン	1 m ³ に 10 ¹⁶ 個
酸化物	1 m ³ に 1 個

**酸化物なんて
半導体になるはずがない！！**

酸化物（セラミックス）の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

2. 電気を流さない

3. 構造材料としてしか使えない

酸化物も曲がる

長崎ポッペン



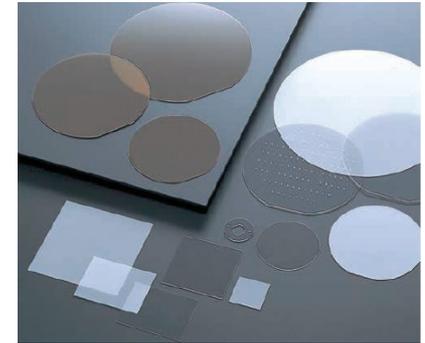
<http://www.idemitsu.co.jp/moconet/archives/spot/gangu/line2.html>

セラフレックス (ZrO₂)
(日本ファインセラミックス)

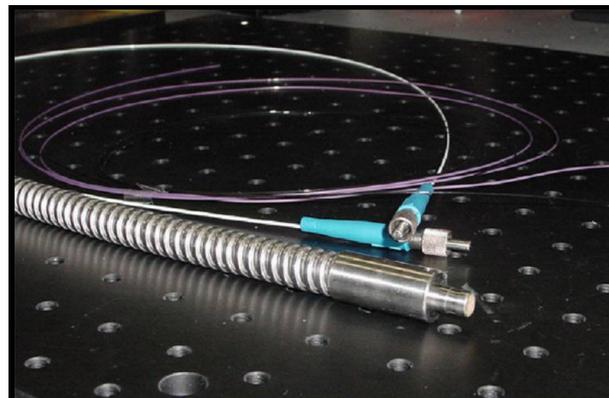


http://www.japan-fc.co.jp/products/pro_4.html

単結晶サファイア
(京セラ)



ガラスファイバー



フレキシブルガラス
(日本電気硝子)



曲がったディスプレイ

サムスン Galaxy Note Edge (2014/10/8)(LCD, 5.6", 2,560×1,440)



65/75" 曲がった液晶TV
3,840×2,160
(Sony, 2014/9)



曲がった液晶
(AUO, SID2014)



サムスン Gear S (2014/10?)
(Curved OLED, 2.0", 360×480)



85" 曲率可変有機EL TV
3,840×2,160
(Samsung, CES2014)



酸化物（セラミックス）の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

2. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

3. 構造材料としてしか使えない

透明で電子活性な材料をつくるには？

- ・教科書の絶縁体の定義

~~バンドギャップが大きい物質の電気伝導度は小さい~~

- ・電子伝導性

キャリア濃度と移動度

(ドーピングのしやすさと有効質量、散乱時間)

- ・なぜバンドギャップが大きいと高い電子伝導が得られにくいのか？

キャリアが不安定になる

(格子緩和、欠陥生成などにより動けなくなる)

電子構造をうまく設計すれば、

大きいバンドギャップと

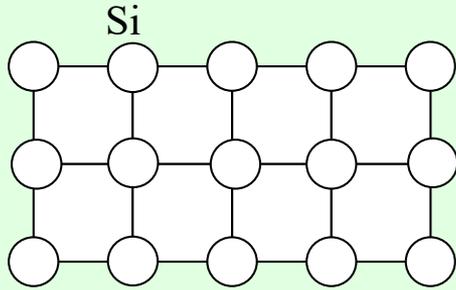
高効率キャリアドーピング

が両立する

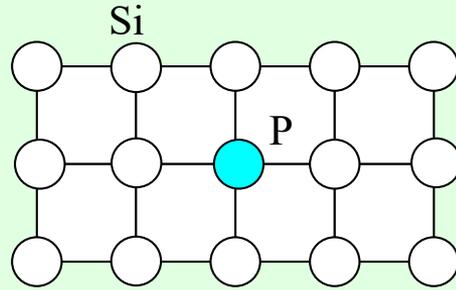
シリコンへのn型ドーピング

水素様モデル: 透明導電膜の技術 改訂第2版第3刷 p.62

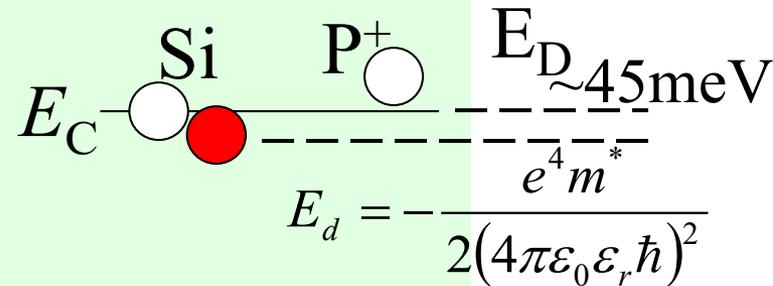
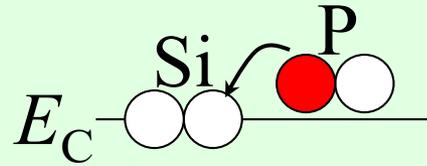
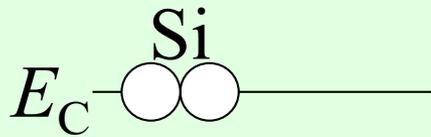
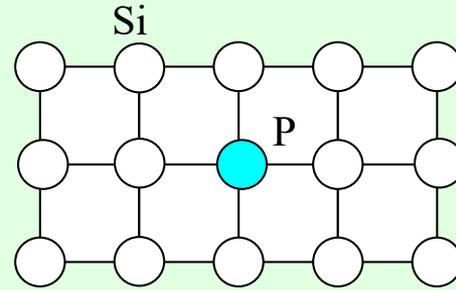
Si



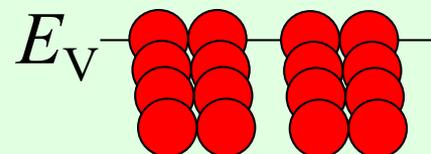
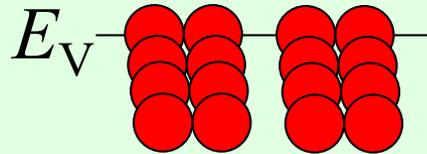
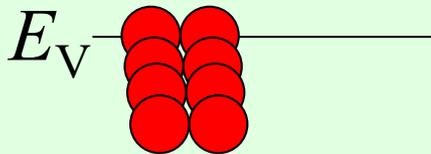
Si:P



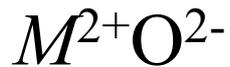
浅いドナー準位



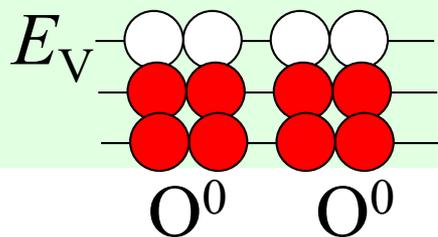
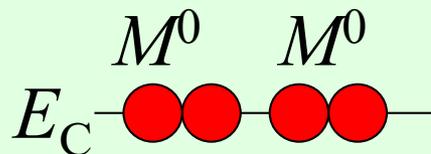
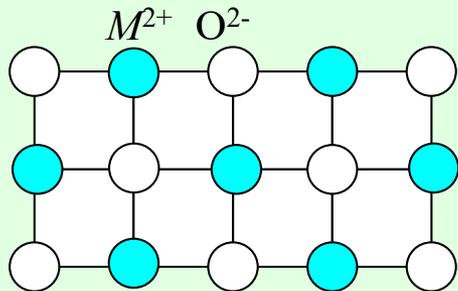
$$= \frac{m^*}{m} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_r} \right)^2 E_H \frac{1}{n^2}$$



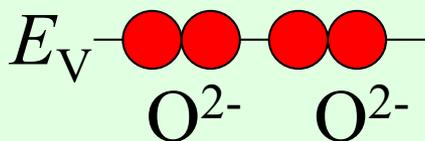
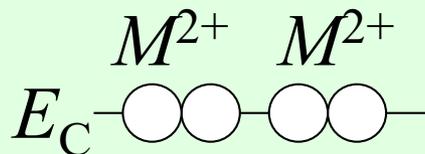
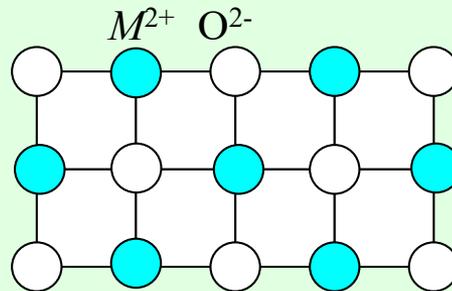
イオン結晶の電子構造の形成



中性原子



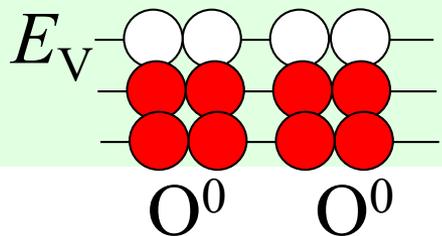
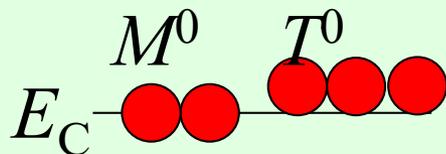
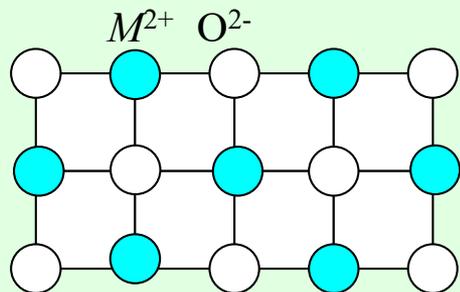
電荷移動後



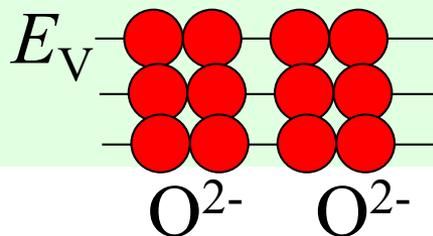
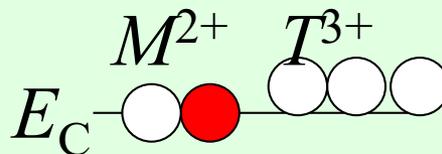
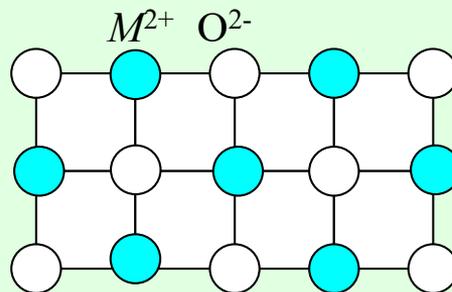
異価数イオンによるドーピング



中性原子

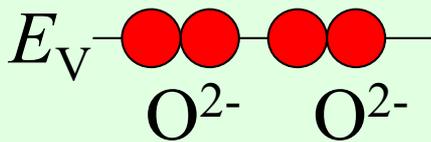
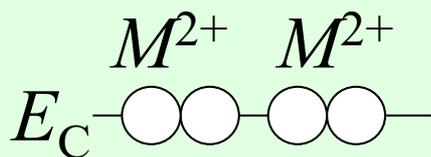
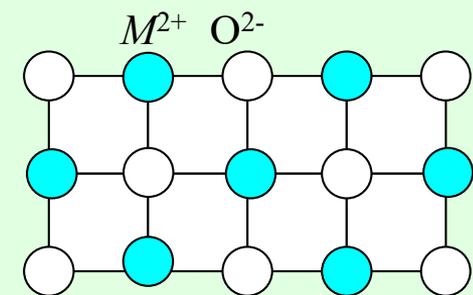


電荷移動後



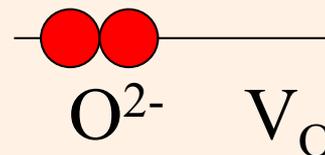
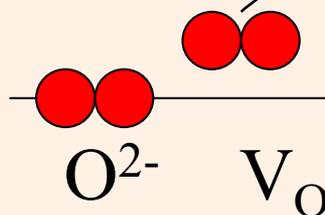
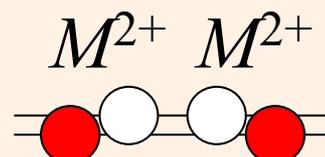
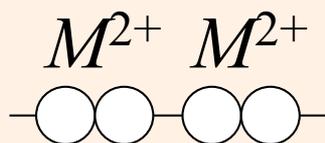
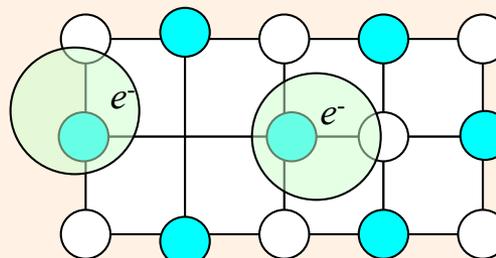
酸素欠損によるキャリア生成

化学量論



酸素欠損

浅いドナー



酸化物におけるドーピング

置換: イオン価数大 => 電子ドーピング



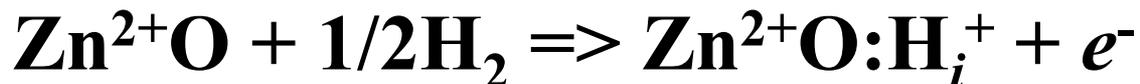
酸素欠損 (陽イオン過剰): 電子ドーピング



陽イオン欠損 (酸素過剰): 正孔ドーピング



水素: 電子ドーピング



何を学んでほしいか

- ・なぜ半導体が重要なのか
- ・なぜ、透明であることと、高い電気伝導性を両立するのが難しいか
 - * 物質の色は何で決まっているか: バンドギャップ
- ・どうしたら透明な物質に、高い電気伝導性を付与できるか
ドーピング
- ・透明導電体にはどのような物質があるか
ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)、 ZnO 、 SnO_2
- ・透明半導体酸化物はどのようなところにつかわれているか
太陽電池、ディスプレイ、タッチパネル
アモルファス酸化物半導体と平面ディスプレイ

透明導電性酸化物 (TCO) の例

実用化されているTCOはすべてn型半導体

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ In^{3+} 位置に Sn^{4+} **ITO** (Tin-doped In_2O_3)

電気伝導度はTCO中最大

還元に弱い (水素プラズマで黒化)

ディスプレイ、タッチパネル、薄膜太陽電池の上部電極

$\text{ZnO}:\text{Ga}$ Zn^{2+} 位置に Ga^{3+} **GZO**

$\text{ZnO}:\text{Al}$ **AZO**

透明性が高い

化学耐性が高い

薄膜太陽電池の下部電極

$\text{SnO}_2:\text{F}$ O^{2-} 位置に F^- **FTO** (F-doped tin oxide)

$\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Sn^{4+} 位置に Sb^{5+} **ATO** (Sb-doped tin oxide)

化学耐性が高い

色素増感太陽電池の電極

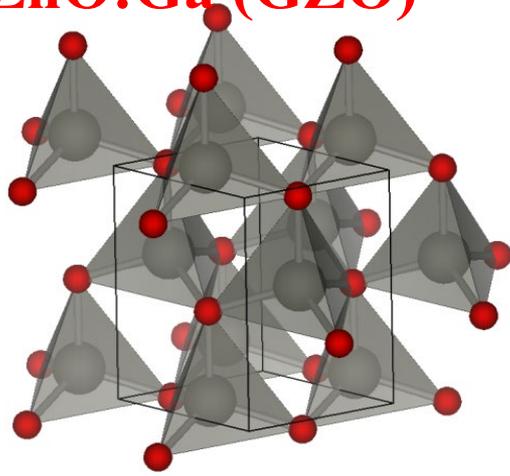
TCOに使われる元素：“TCO御三家”

- ・ ホスト材料のバンドギャップが 3.0 eV以上
- ・ 適当なドーパントによってキャリア濃度を上げられる

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1	H 1											M	透明酸化物					
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	

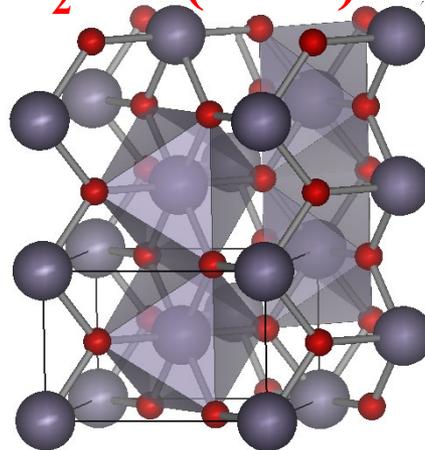
ZnO:Al (AZO)

ZnO:Ga (GZO)

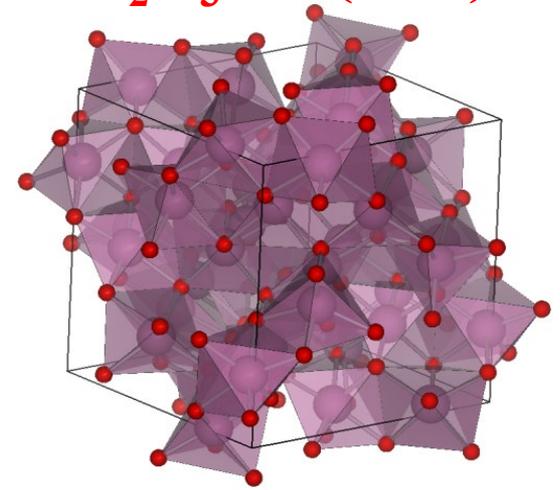


SnO₂:F (FTO)

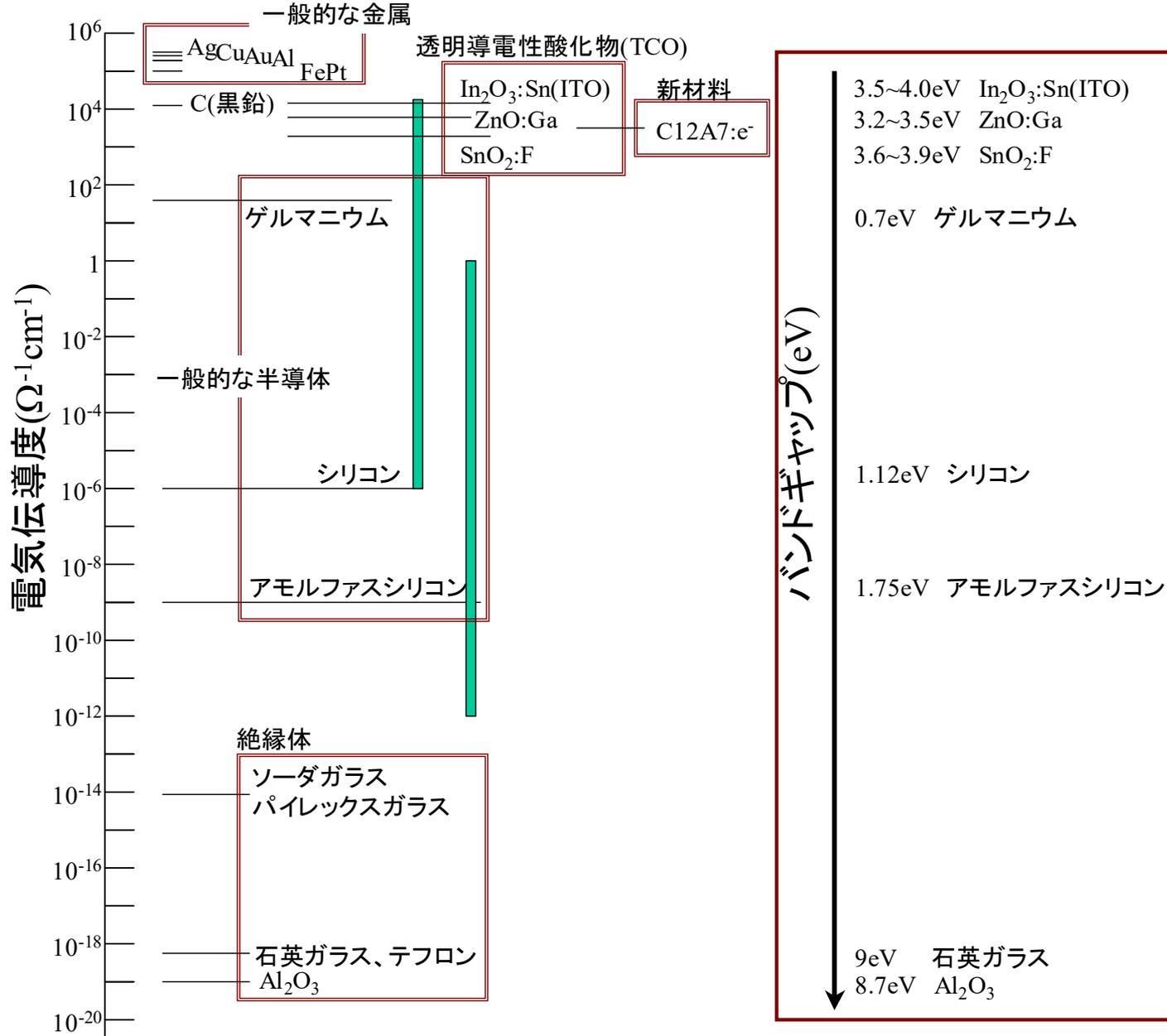
SnO₂:Sb (ATO)



In₂O₃:Sn (ITO)



電気伝導度



バンドギャップを決定する一般的な法則

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*Ln	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Xe 86
7	Fr 87	Ra 88	**Ac	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuq 116	Uut 117	Og 118

典型非金属元素
典型金属元素
遷移金属元素

VBM浅い

CBM深い

VBM浅い

CBM深い

金属イオン: CBMを形成

(周期表で左側へ: CBMが深くなり、Eg小)

周期表で下側へ: CBMが深くなり、Eg小

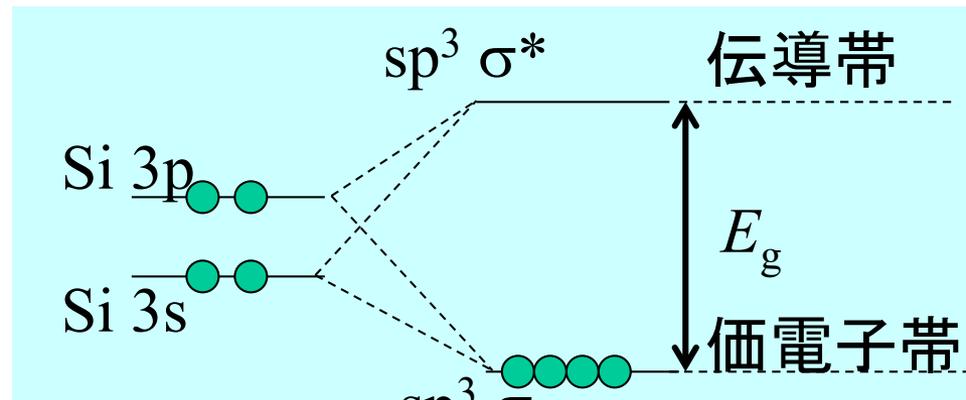
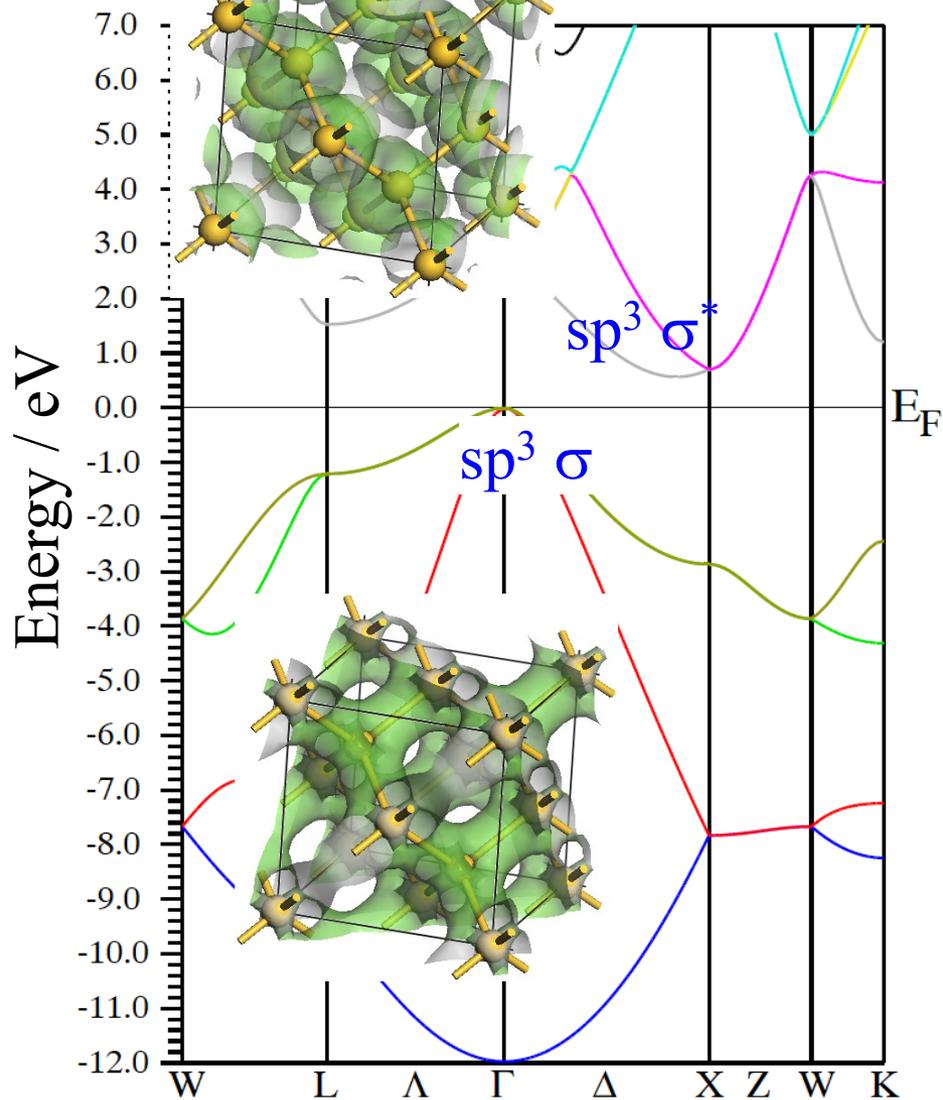
CBMが広がり、高移動度n型酸化物

陰イオン: VBMを形成

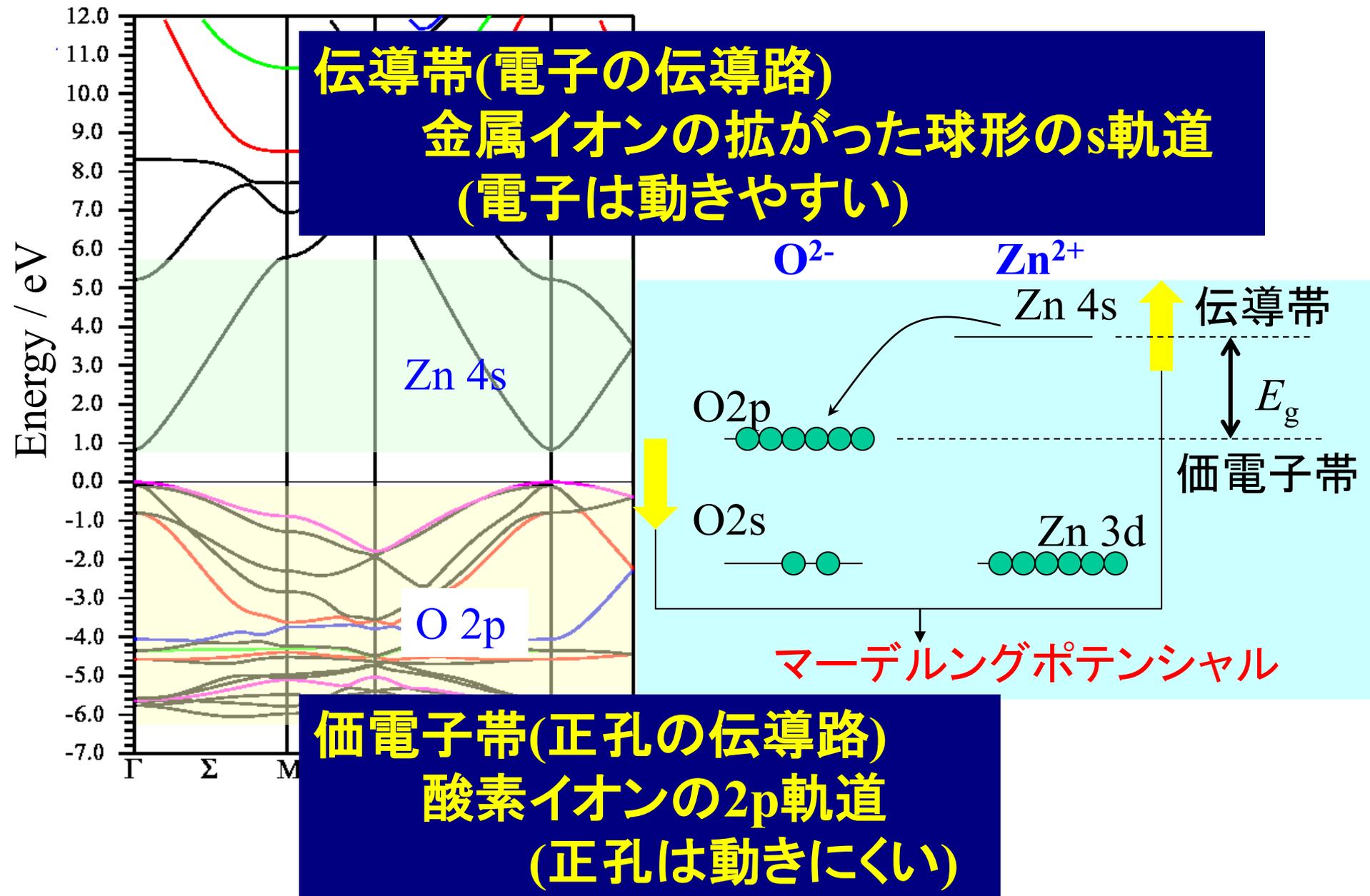
周期表で左側へ: VBMが浅くなり、Eg小

周期表で下側へ: VBMが浅く、高移動度p型酸化物

シリコンの電子構造



酸化物の電子構造



新しい高性能透明半導体をつくるには・・・

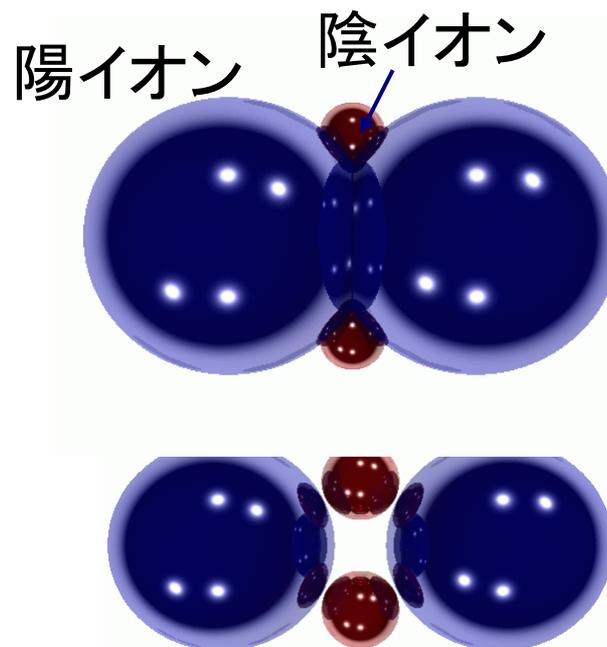
電子は陽イオンの上を流れる

1. 大きい陽イオンを使う

Sn, In, Cdなど

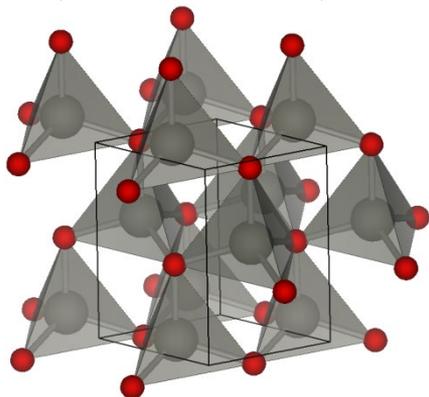
2. 陽イオン間の軌道を近づける

SnO_2 , In_2O_3



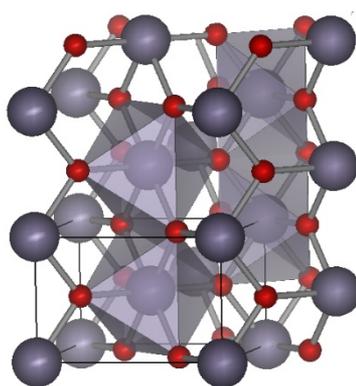
ZnO

(頂点共有)



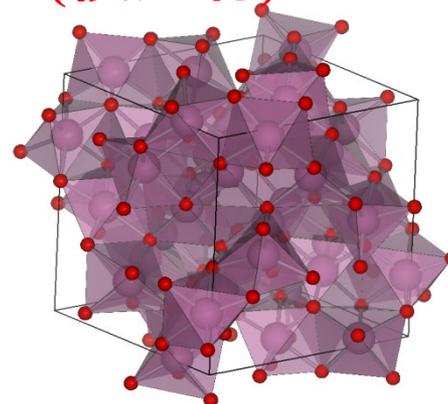
SnO_2

(c軸方向に稜共有)



In_2O_3

(稜共有)



高移動度(小さい有効質量)を実現するため

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

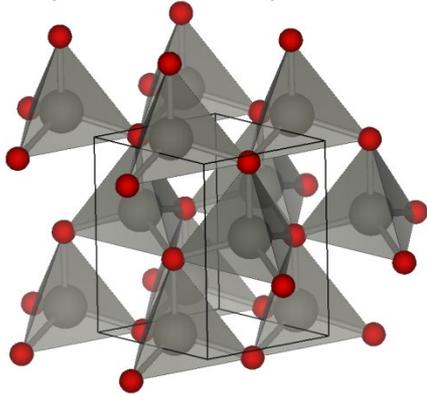
1. 広がった軌道を使う
Sn, In, Cdなどの5s軌道

2. 原子間の軌道を近づける

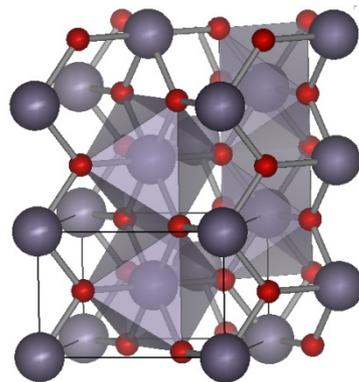
電子の場合は陽イオン間距離を縮める
稜共有・面共有多面体構造 (SnO₂, In₂O₃)

3. 陽イオンと陰イオンの強い混成軌道をつくる
透明p型酸化物の発見(1997): CuAlO₂

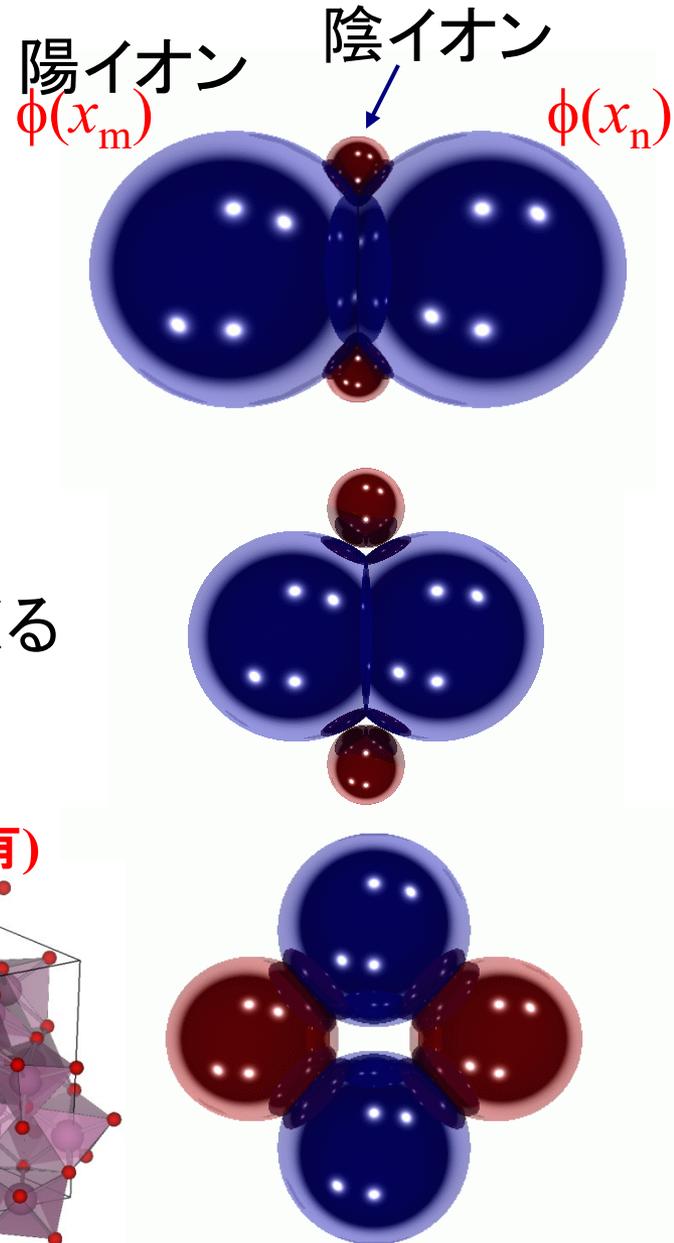
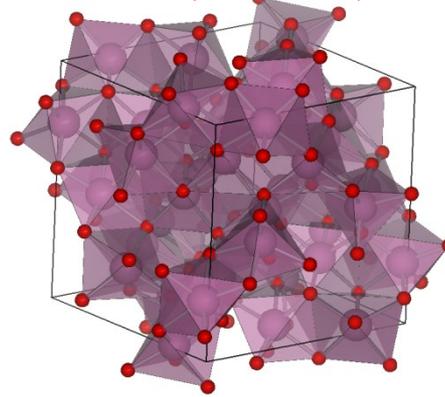
ZnO
(頂点共有)



SnO₂
(c軸方向に稜共有)



In₂O₃
(稜共有)

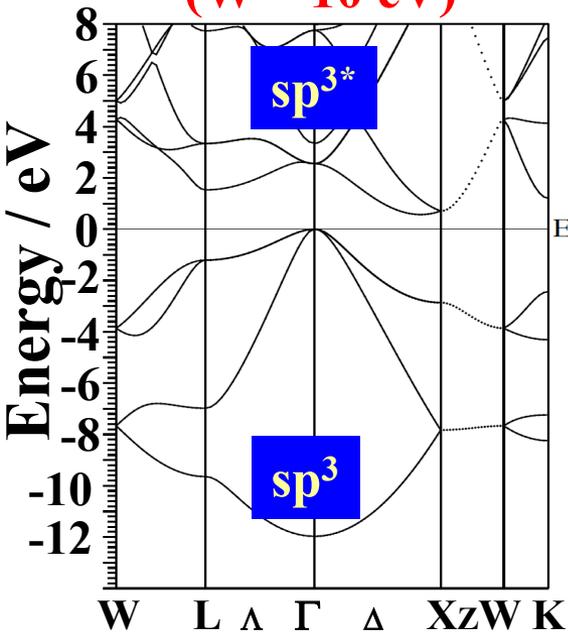


Siと酸化物半導体のバンド構造

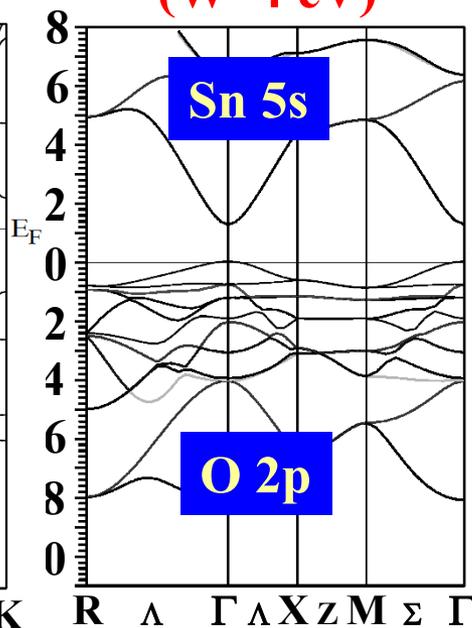
$$m_e^* = 2\hbar^2 / Wa^2$$

W : バンド幅
 a : 格子定数

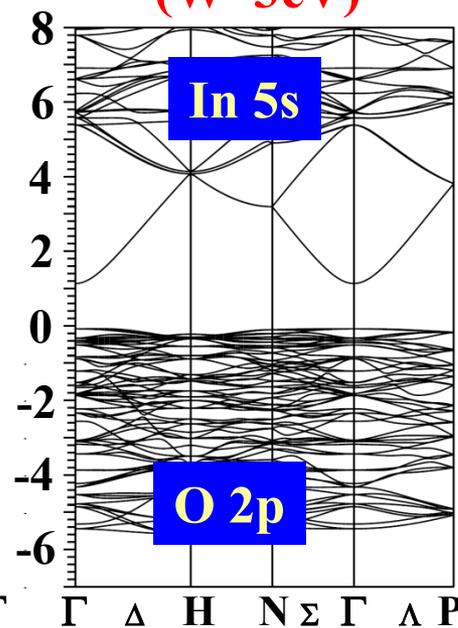
Si
($W \sim 10 \text{ eV}$)



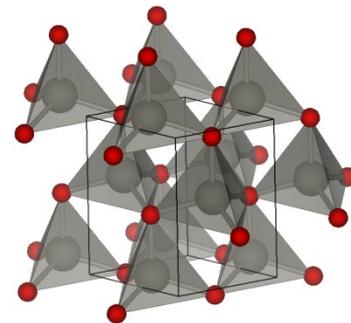
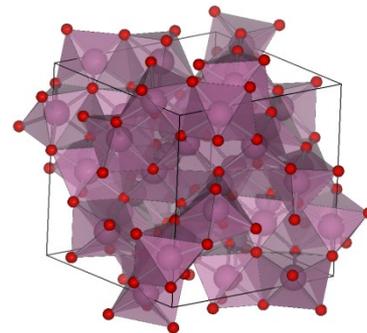
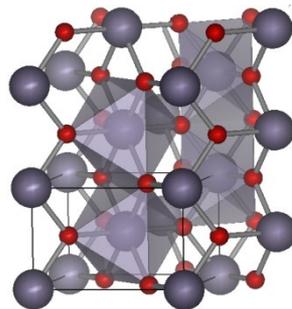
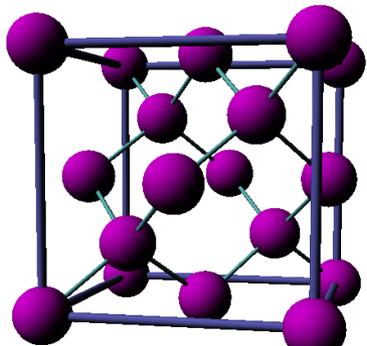
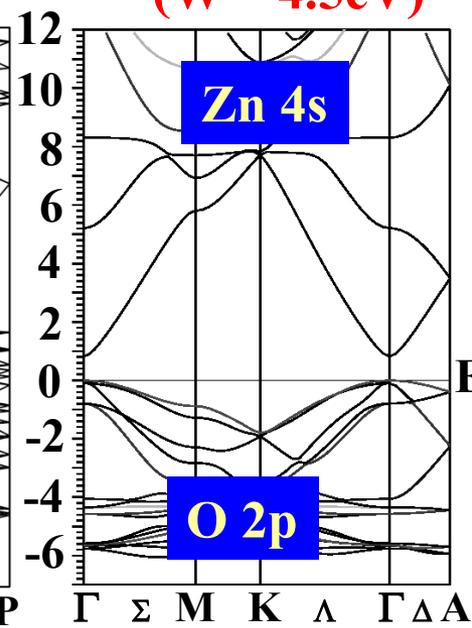
SnO₂
($W \sim 4 \text{ eV}$)



In₂O₃
($W \sim 3 \text{ eV}$)



ZnO
($W \sim 4.5 \text{ eV}$)



透明導電性酸化物 (TCO) の主構成元素

電子は陽イオンの上を動く: 酸化物導電体はほとんどn型

良いTCO元素: 重金属イオン ($n \geq 4$)

In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , CdO , MgIn_2O_4 etc. (TiO_2)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109									

波動関数の大きさ
LUMO orbital radius
(STO)

	I Ib	III b	IV b
3		Al^{3+} 113 pm	Si^{4+} 92 pm
4	Zn^{2+} 154 pm	Ga^{3+} 127 pm	Ge^{4+} 108 pm
5	Cd^{2+} 180 pm	In^{3+} 149 pm	Sn^{4+} 126 pm

透明導電性酸化物 (TCO) の例

実用化されているTCOはすべてn型半導体

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ In^{3+} 位置に Sn^{4+} **ITO** (Tin-doped In_2O_3)

電気伝導度はTCO中最大

還元に弱い (水素プラズマで黒化)

ディスプレイ、タッチパネル、薄膜太陽電池の上部電極

$\text{ZnO}:\text{Ga}$ Zn^{2+} 位置に Ga^{3+} **GZO**

$\text{ZnO}:\text{Al}$ **AZO**

透明性が高い

化学耐性が高い

薄膜太陽電池の下部電極

$\text{SnO}_2:\text{F}$ O^{2-} 位置に F^- **FTO** (F-doped tin oxide)

$\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Sn^{4+} 位置に Sb^{5+} **ATO** (Sb-doped tin oxide)

化学耐性が高い

色素増感太陽電池の電極

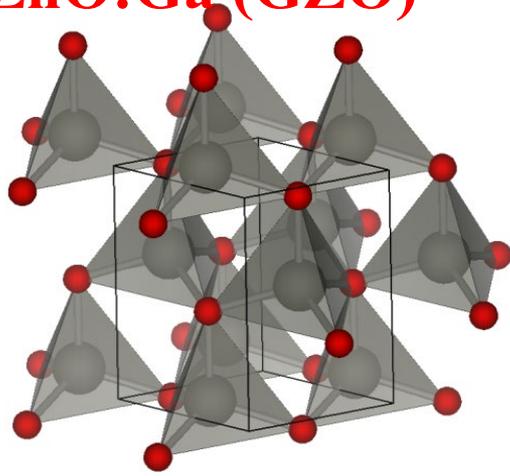
TCOに使われる元素：“TCO御三家”

- ・ ホスト材料のバンドギャップが 3.0 eV以上
- ・ 適当なドーパントによってキャリア濃度を上げられる

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	H 1					M	透明酸化物										
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53

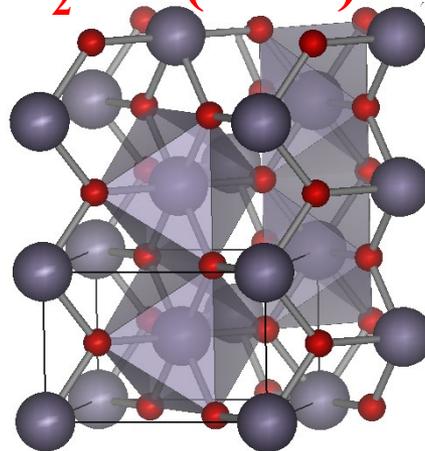
ZnO:Al (AZO)

ZnO:Ga (GZO)

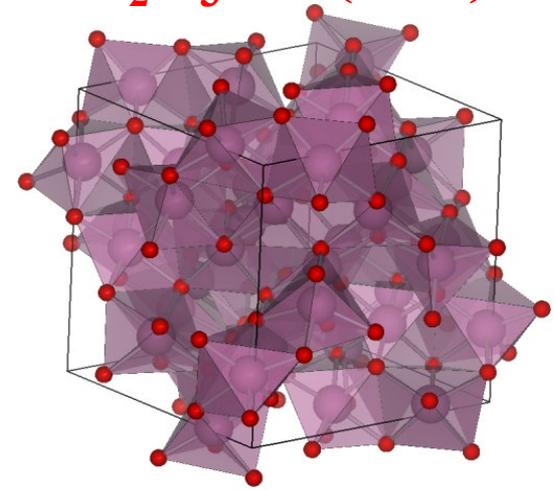


SnO₂:F (FTO)

SnO₂:Sb (ATO)



In₂O₃:Sn (ITO)



酸化物（セラミックス）の特徴は？

セラミックス: セメント、ガラス、茶碗

1. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

2. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

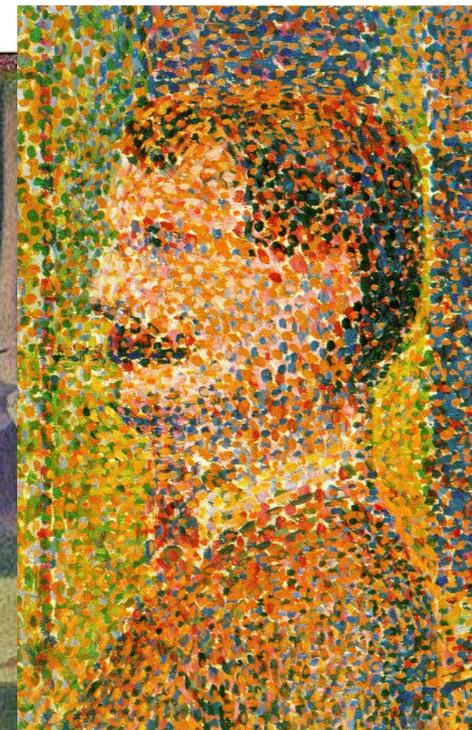
3. 構造材料としてしか使えない

酸化物半導体はSiを超えた

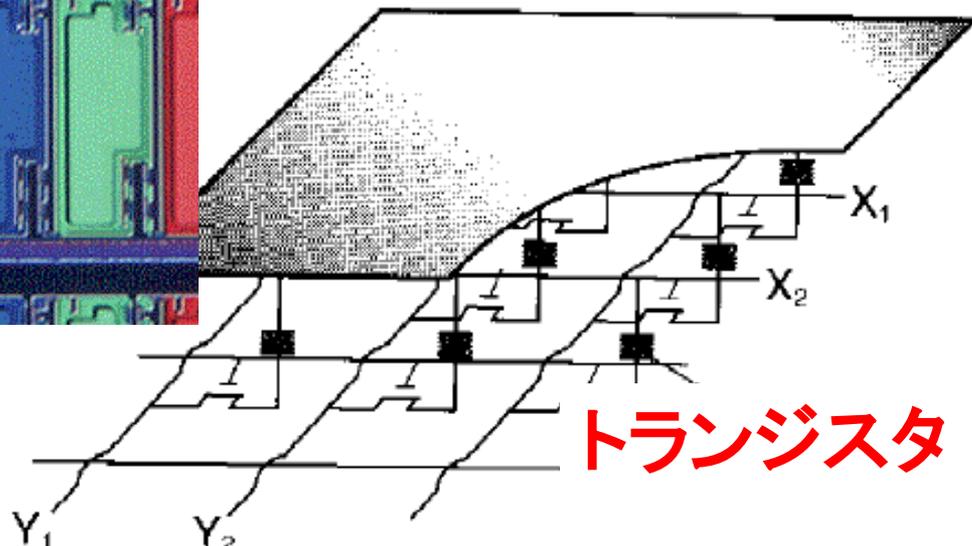
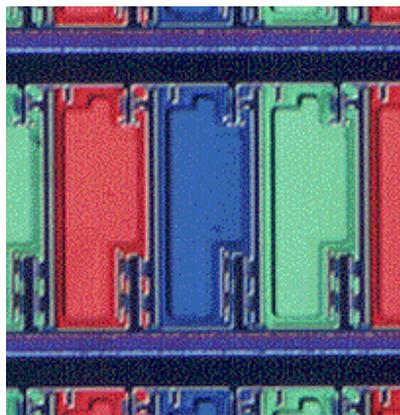
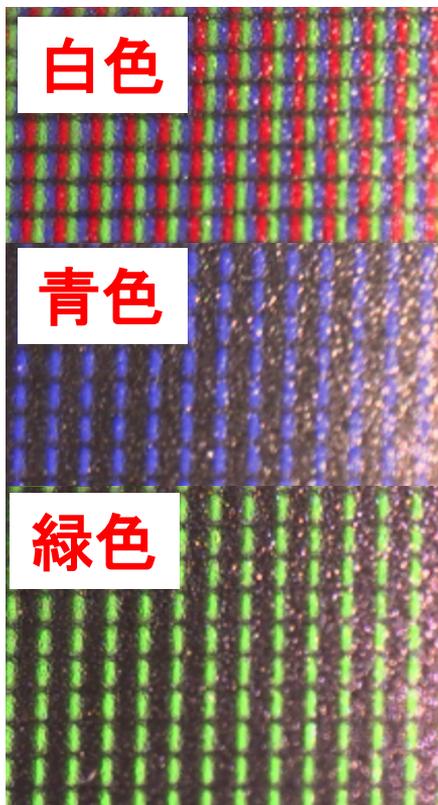
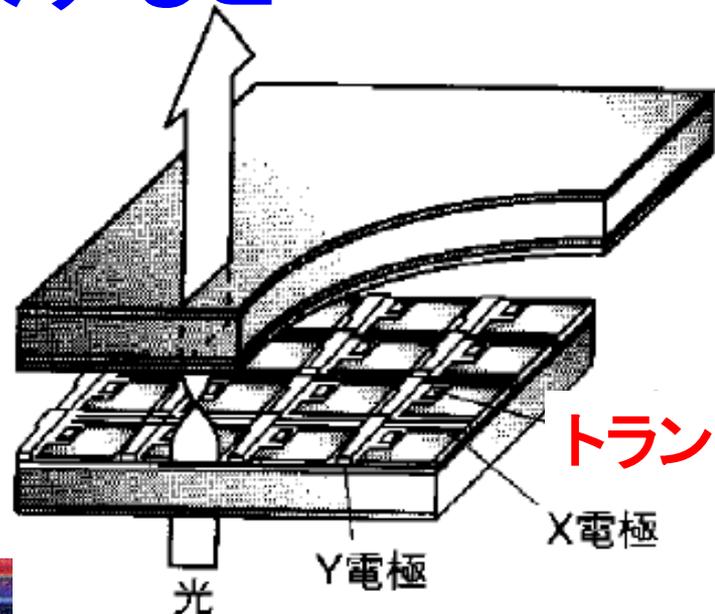
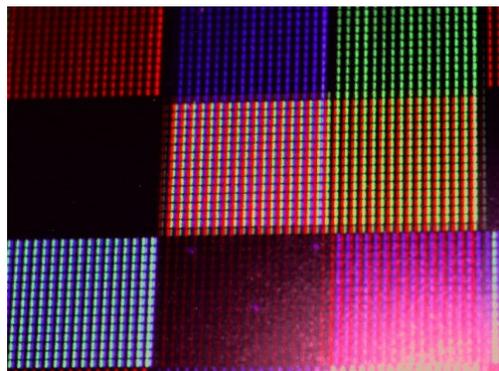
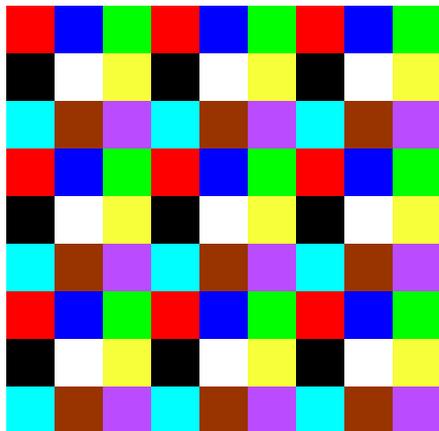
グランド・ジャット島の日曜日の午後

1884~1886年

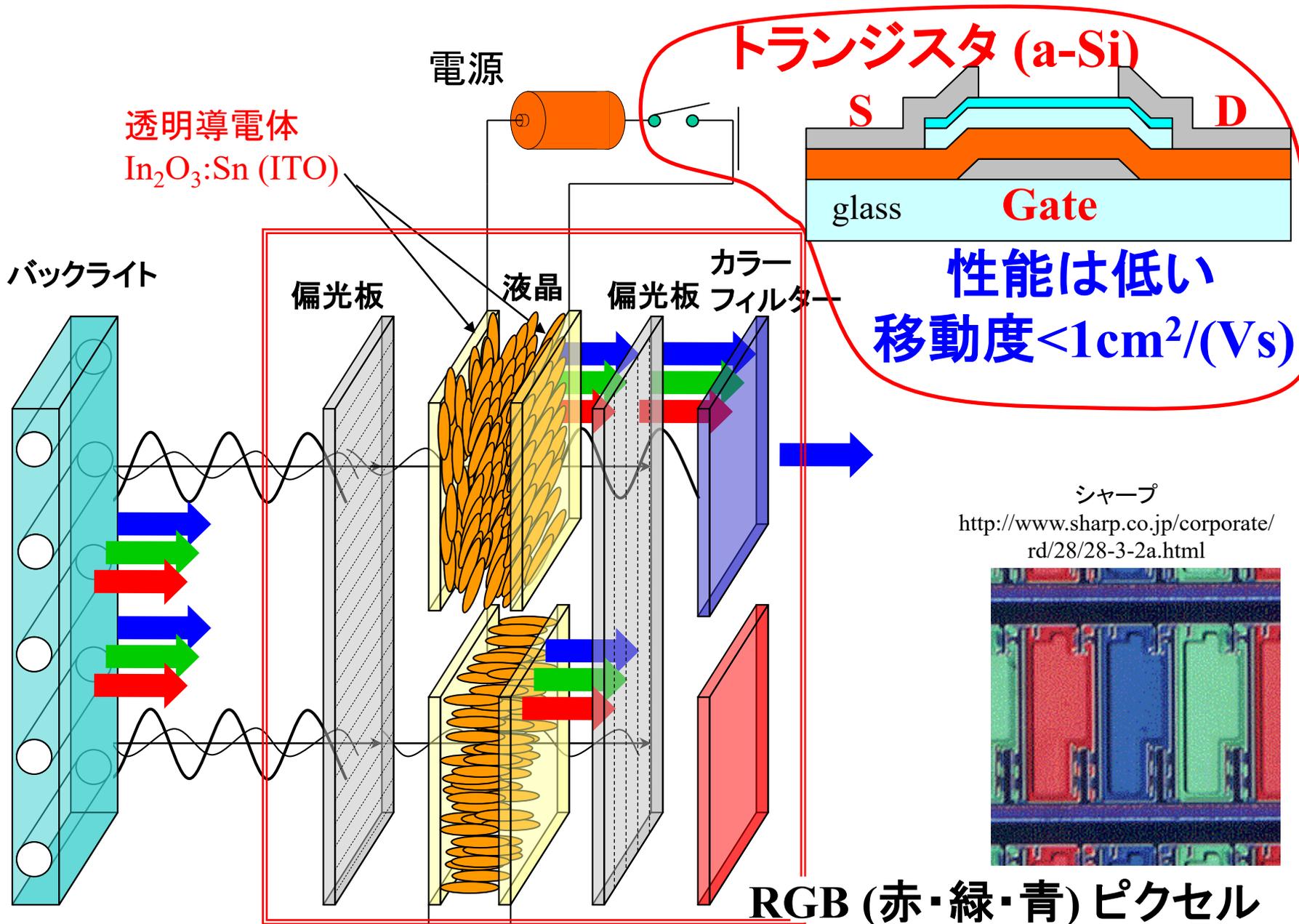
スーラ (1859~1891) 点描法



液晶TVを拡大すると...



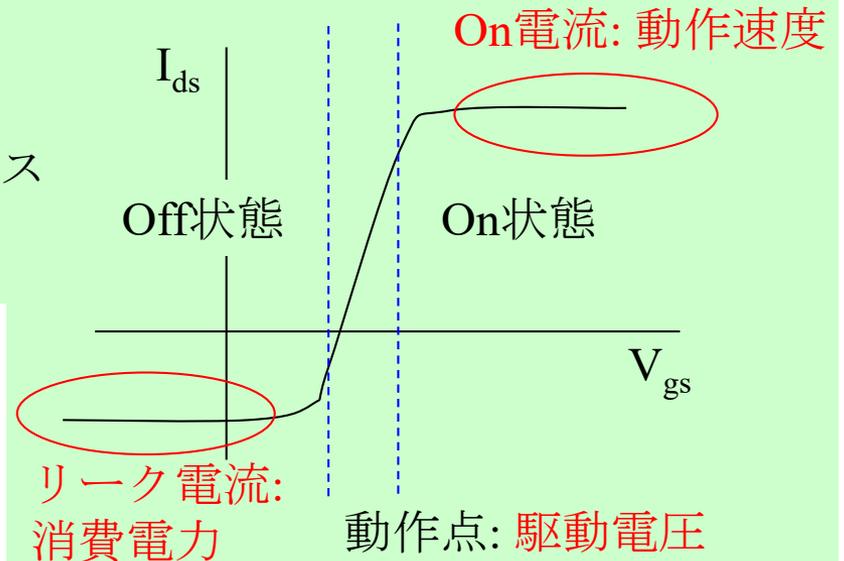
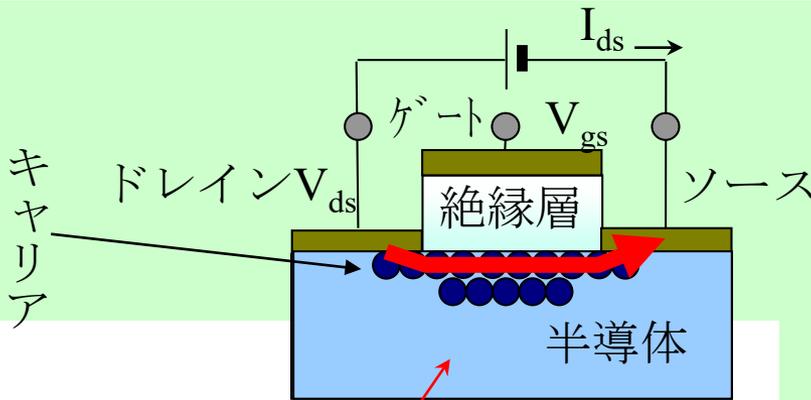
液晶TVの構造



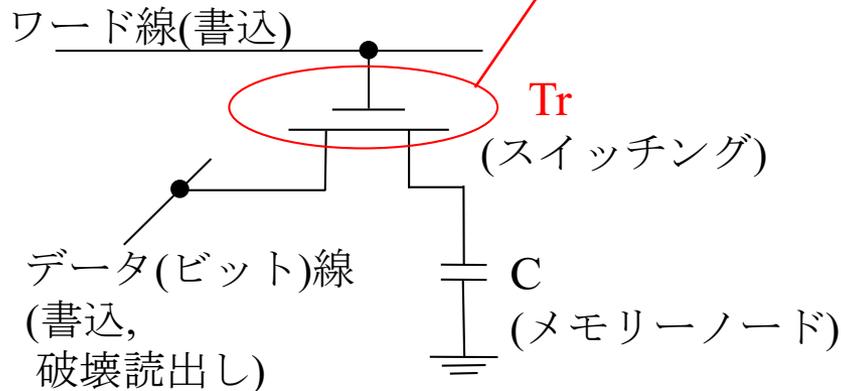
電界効果トランジスタ(FET)の基本動作

トランジスタの基本機能

1. 増幅機能 ゲート電圧に電流が比例する領域を利用
2. **スイッチ機能** ゲート電圧による大きな電流の変調を利用



1Tr1C DRAM



ディスプレイには結晶ではなく アモルファス半導体が必要

結晶

- ・高性能
- ・単結晶は大きくできない・高価
- ・多結晶は低性能、不透明

アモルファス

- ・均一性が高い
- ・ガラス基板が使える
- ・大面積で作れる
- ・性能は低い???

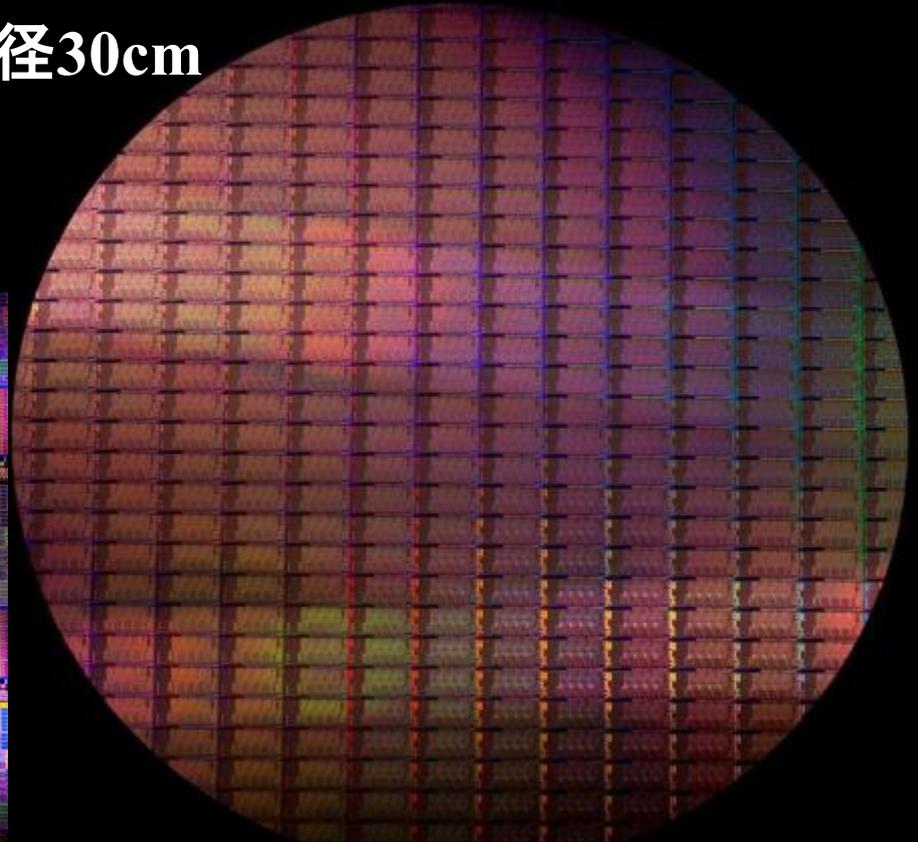
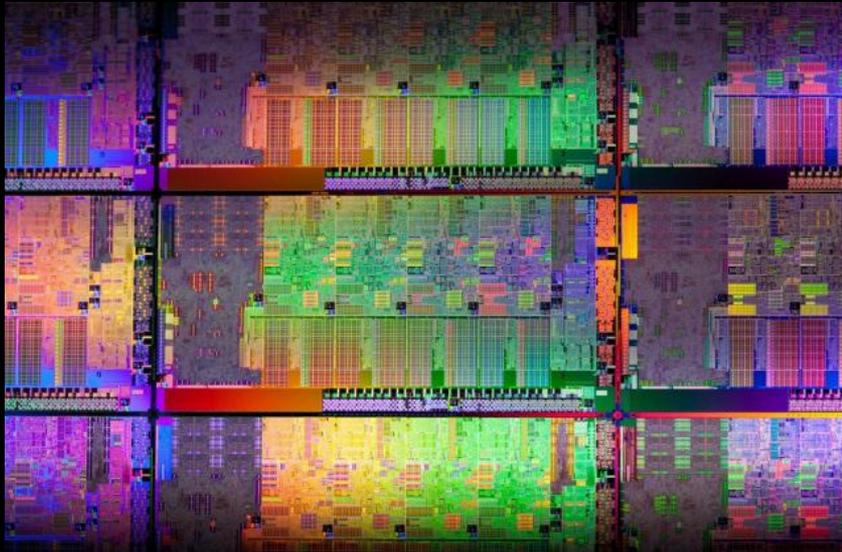
単結晶シリコンは~30cm程度



インテル Core i7

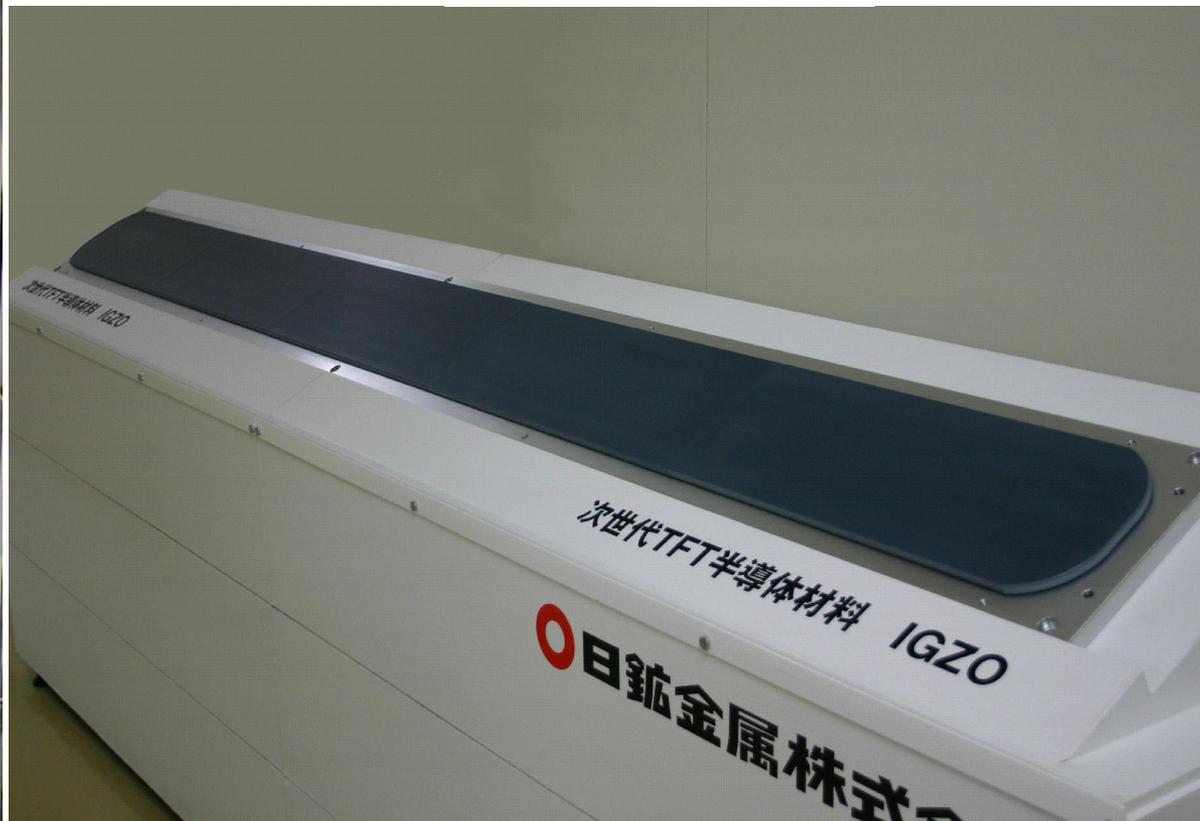
<http://www.pcgameshardware.de/aid,638219/Faszination-CPU-Wallpaper-Die-Shots-und-Wafer-von-Intel-CPU-Update-Sandy-Bridge/Wallpaper/Download/bildergalerie/?iid=1435859>

直径30cm



液晶TVは2 m 以上のガラスに作る アルバック

日鉱金属



第8世代 (2.1×2.40 m²)

液晶TV用ガラスサイズはどんどん大きくなる

G11 3.00×3.32 m²

G10 2.88×3.13

G8.5 2.20×2.50

G8 2.16×2.46

G7.5 1.95×2.25

G7 1.87×2.2

G6 1.50×1.85

G5 1.10×1.30

G4 0.73×0.92

G3.5 0.68×0.88

G3 0.55×0.65

G2 0.37×0.47

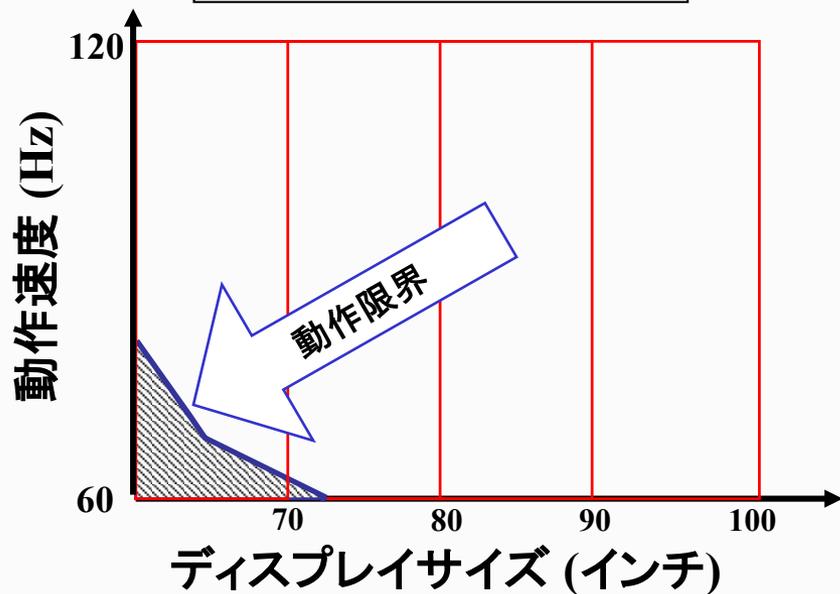
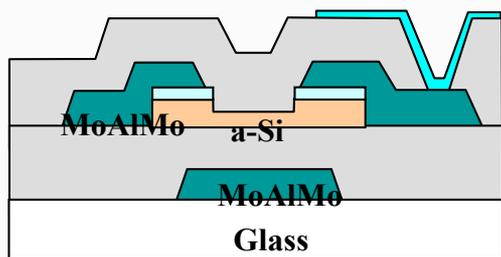
G1 0.30×0.40



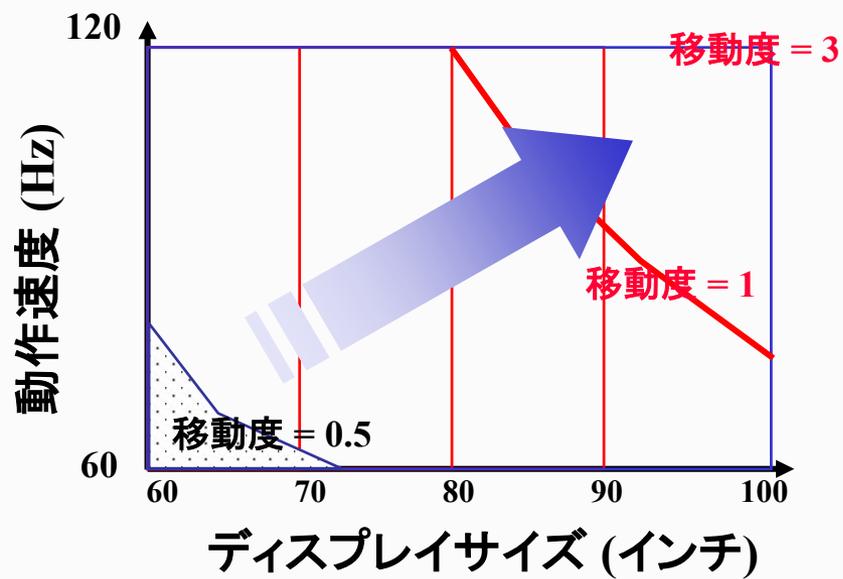
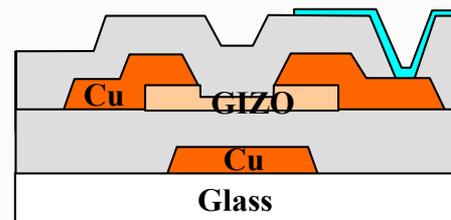
液晶TVが大型化するとシリコンは使えない

出典: Jang Yeon Kwon (SAIT), IDW 2007

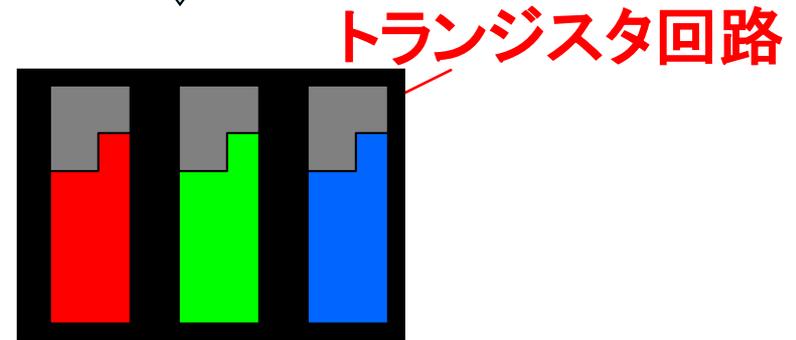
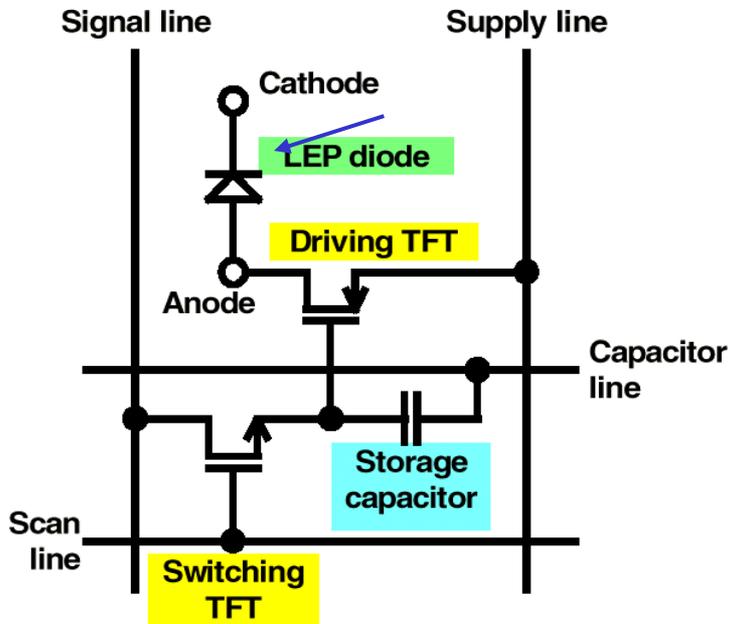
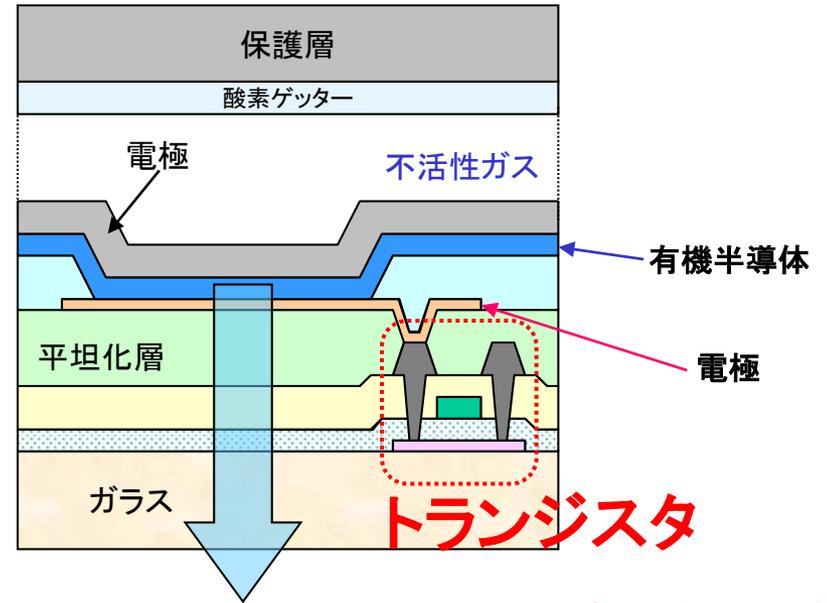
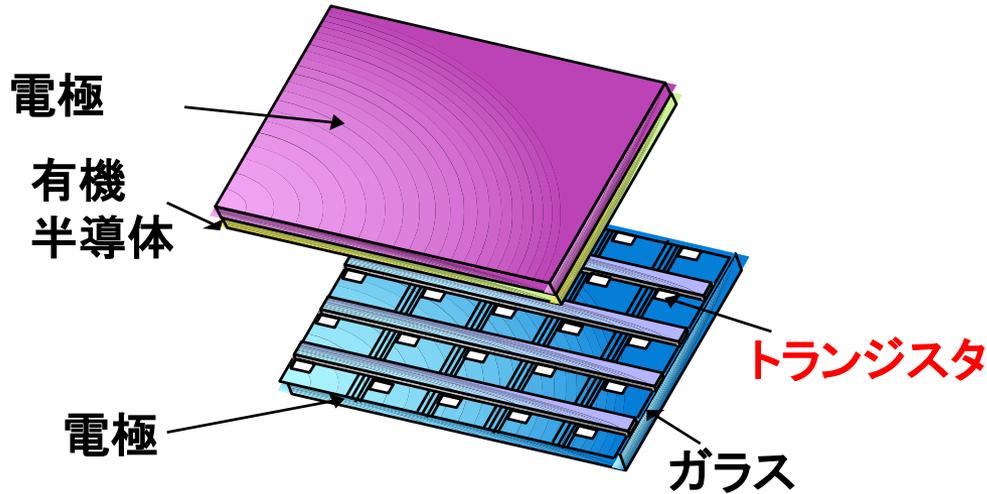
現在の a-Si トランジスタ



高性能トランジスタ



有機ELの駆動方法



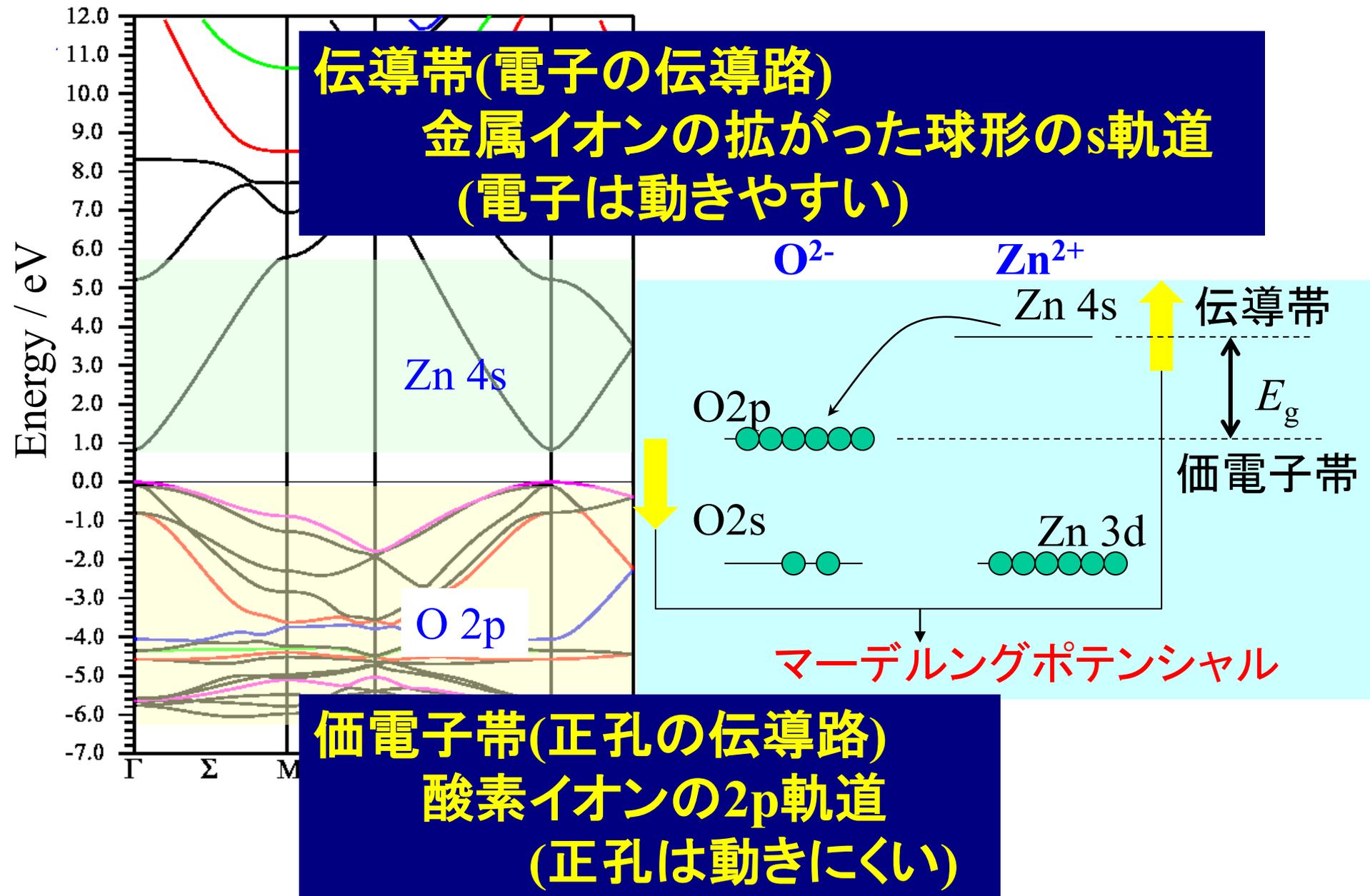
先端ディスプレイの トランジスタに必要な特性

- 多くの電流を流せる:
 - 有機ELなら数 μA (**移動度 $> 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$**)
- 2 m 以上のガラス基板上に作れる
 - 温度は 300°C 以下**
- 同じ特性のデバイスを作れる
- 長い間使っても特性が変わらない
 - 電圧変化で $\ll 1 \text{ V}$ 、実際は $< 0.1 \text{ V}$

できれば

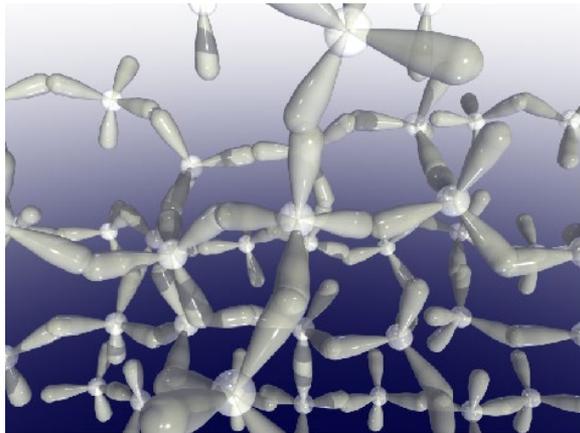
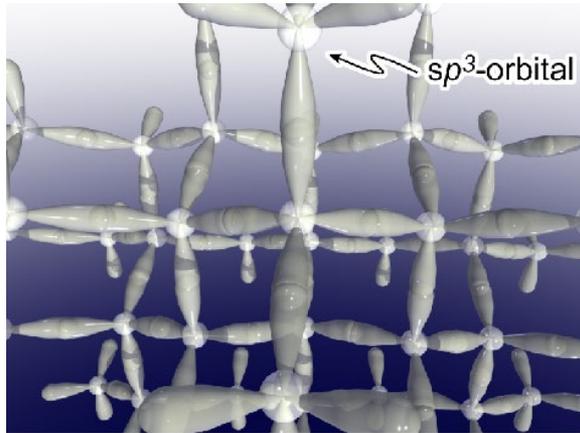
- 曲げても壊れない
- プラスチック上に作れる

酸化物の電子構造



電子輸送路とキャリア輸送特性

シリコン

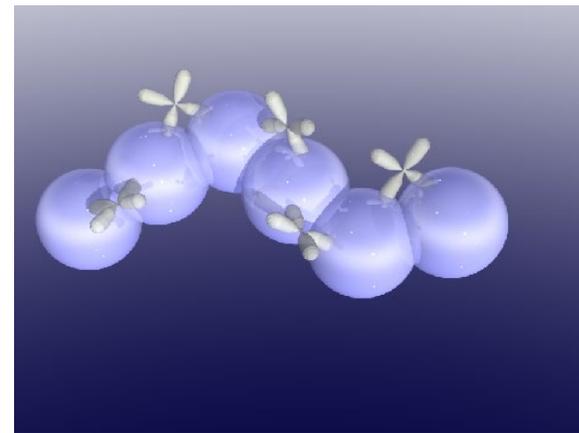
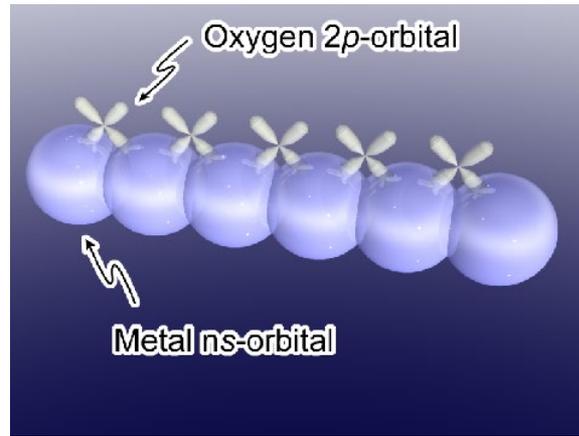


指向性 sp^3 軌道
局在裾状態

電子移動度
輸送機構
Hall電圧

$\sim 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
ホッピング伝導
符号異常

酸化物

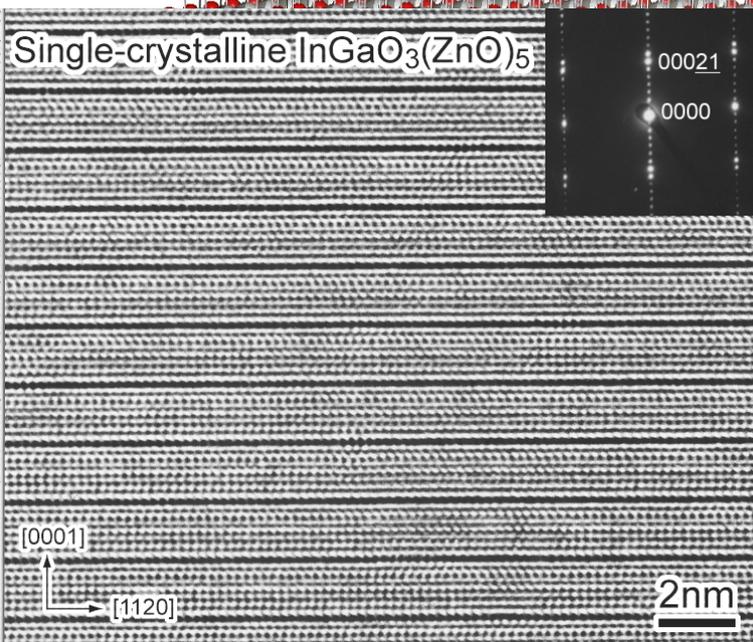
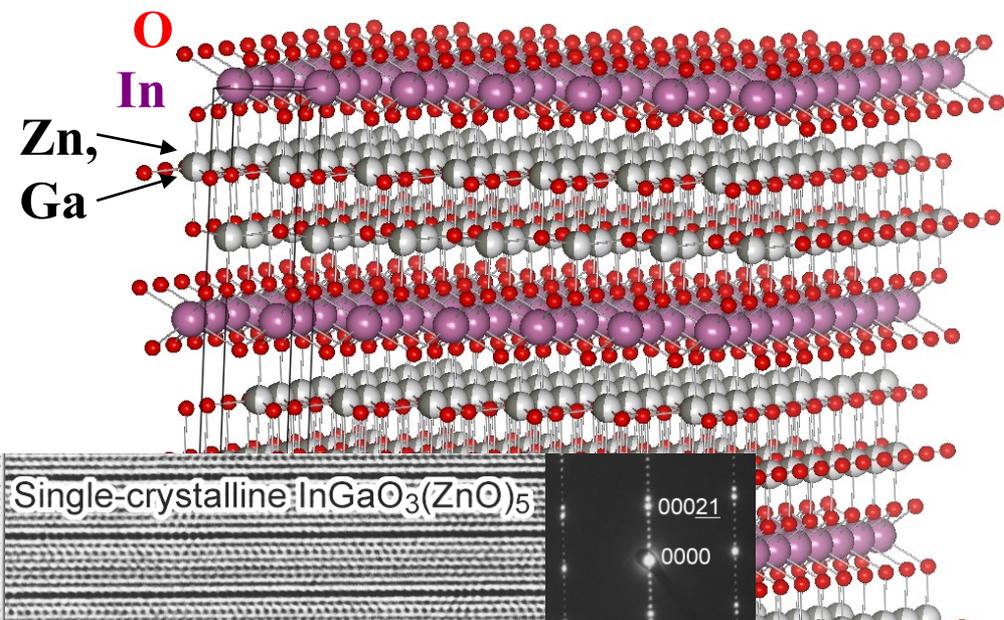


等方的s軌道
大きな影響を
受けない

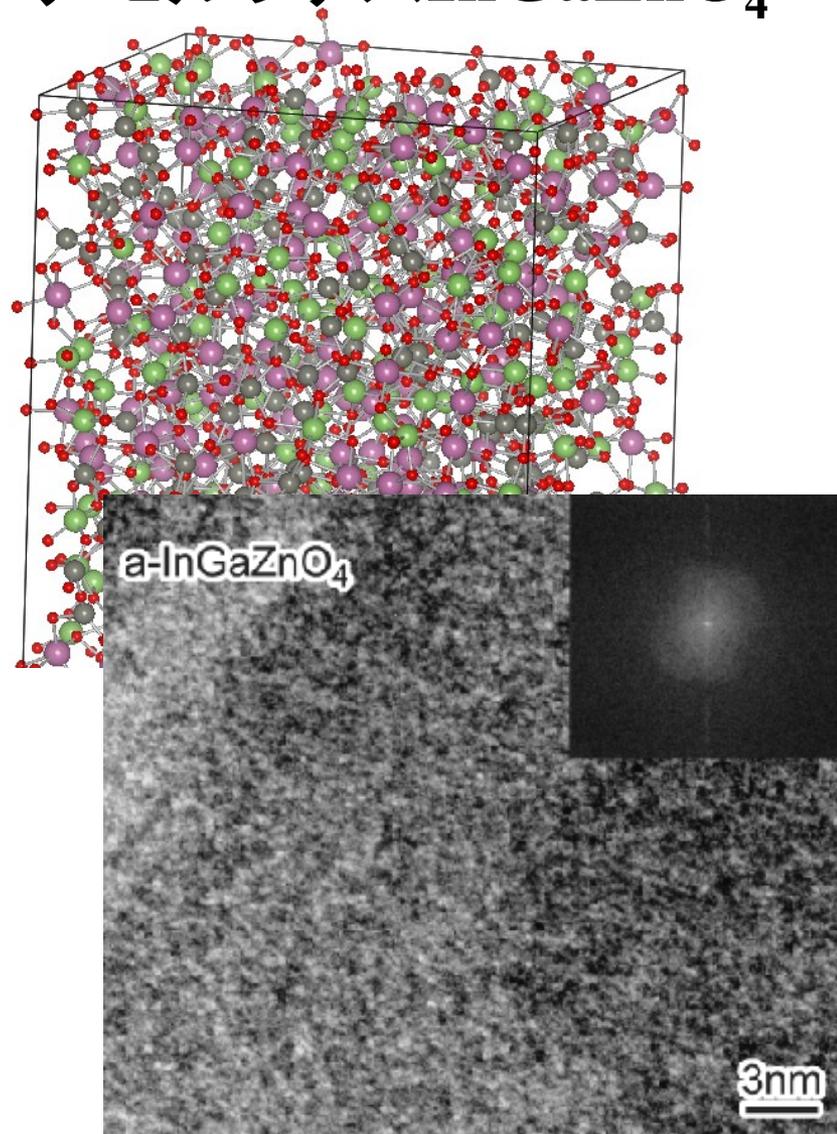
$> 20 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
縮退伝導 ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
符号異常なし

結晶とアモルファスInGaZnO₄

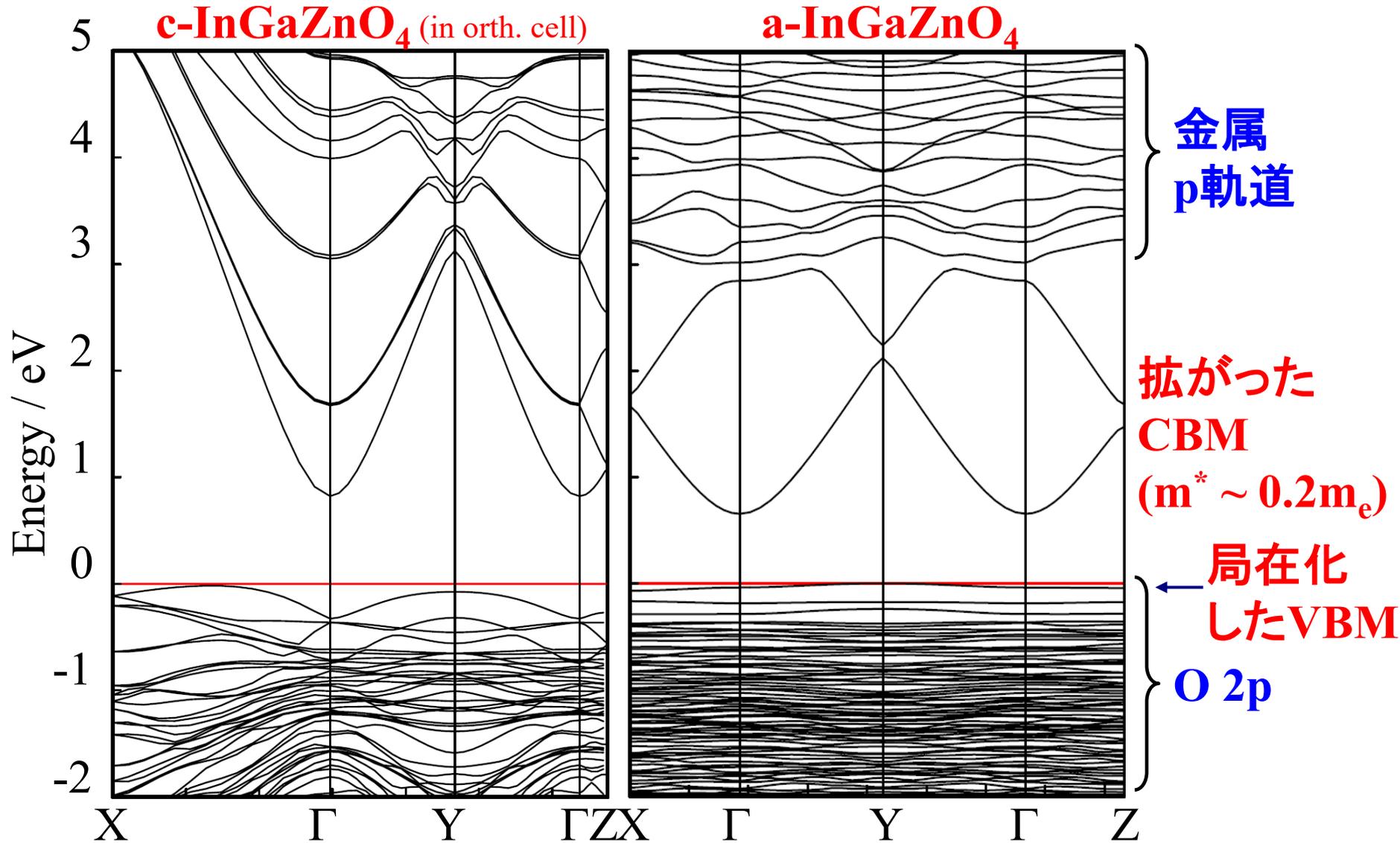
結晶 InGaZnO₄



アモルファスInGaZnO₄



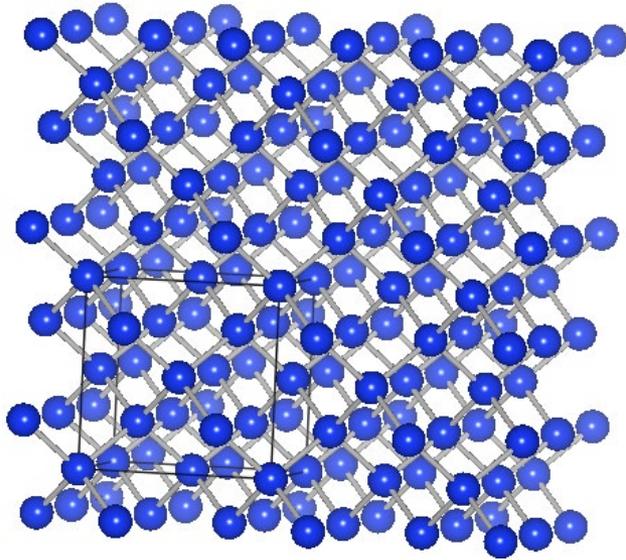
IGZOの(擬)バンド構造



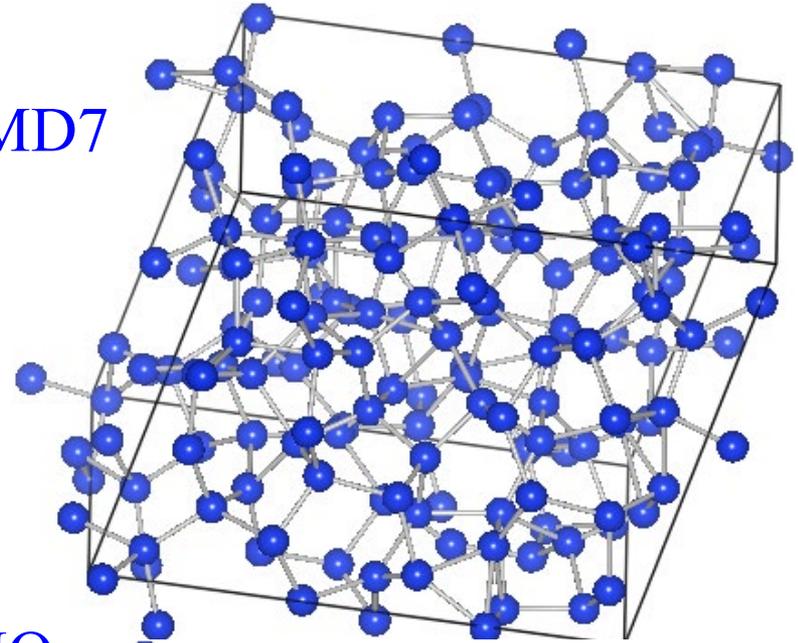
- CBMの分散はよく似ている: CBM下にも局在状態はない
- a-IGZOのVBは強く局在化

c-/a-Siの構造

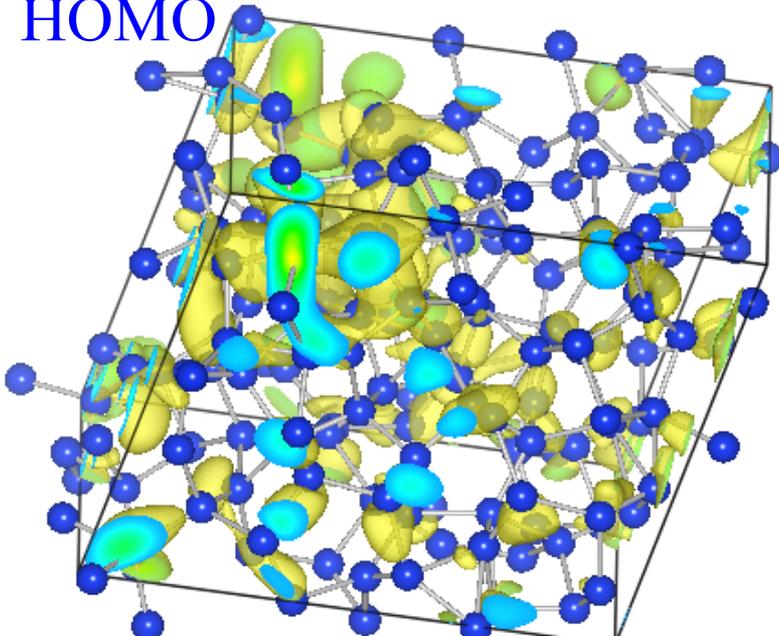
c-Si



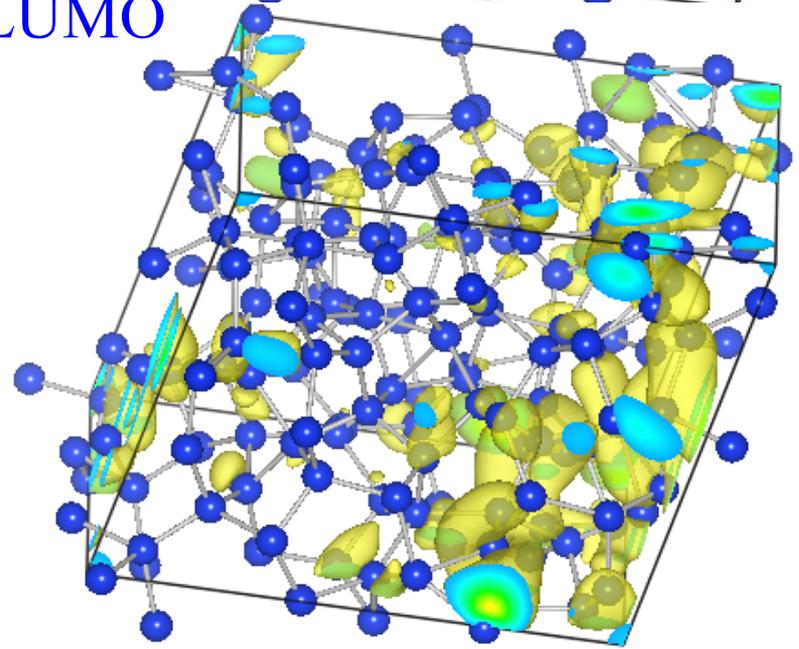
a-Si120-MD7



HOMO

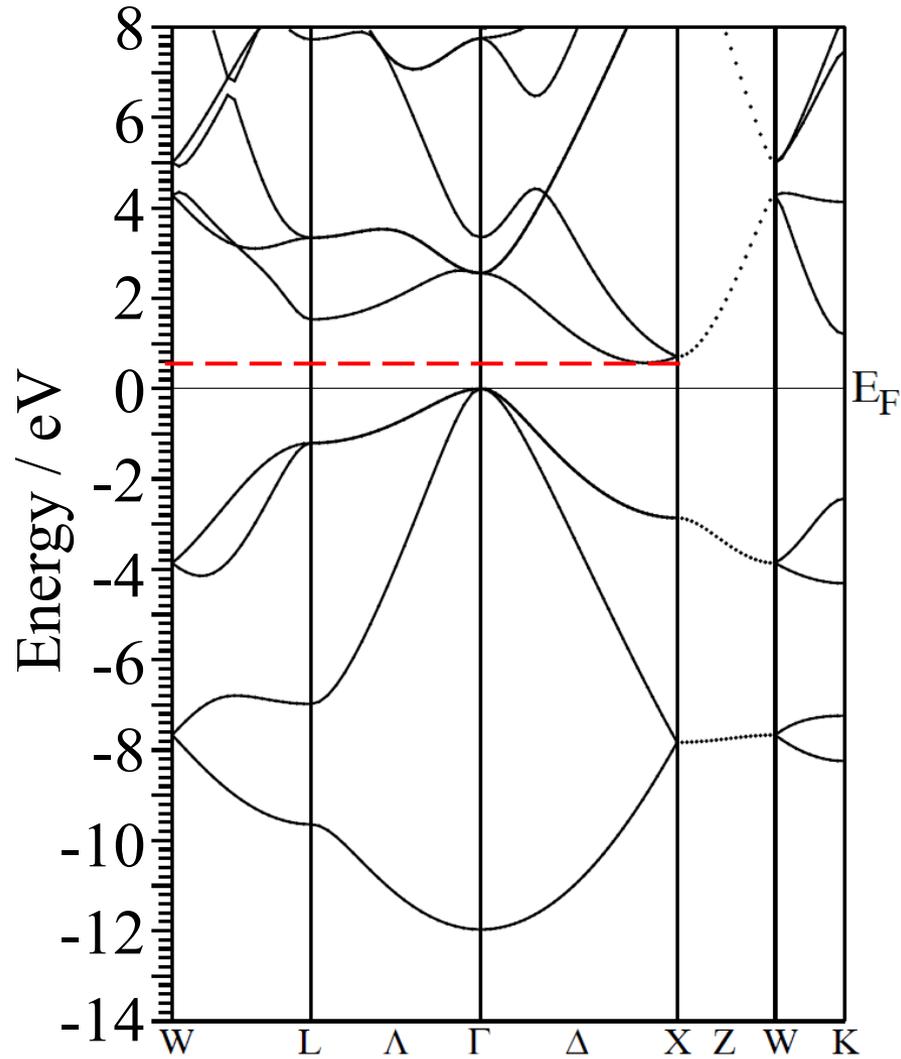


LUMO

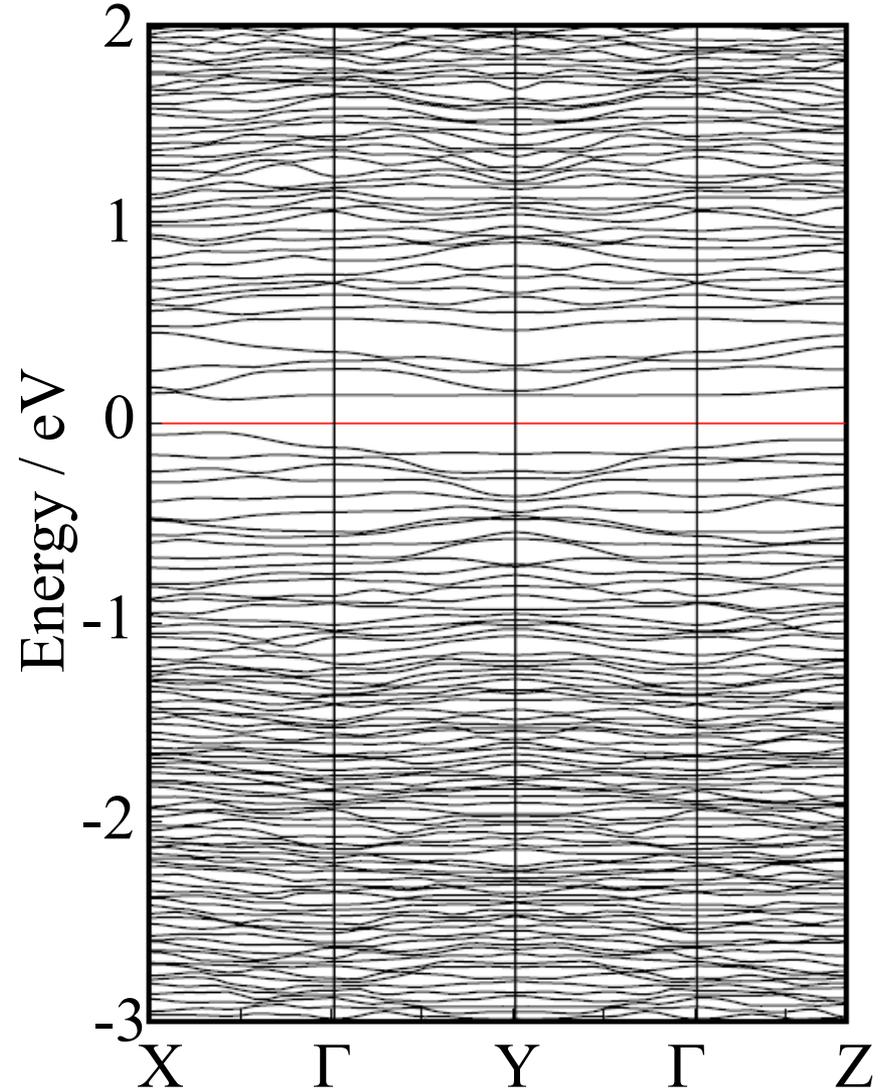


Siの(擬)バンド構造

c-Si



a-Si



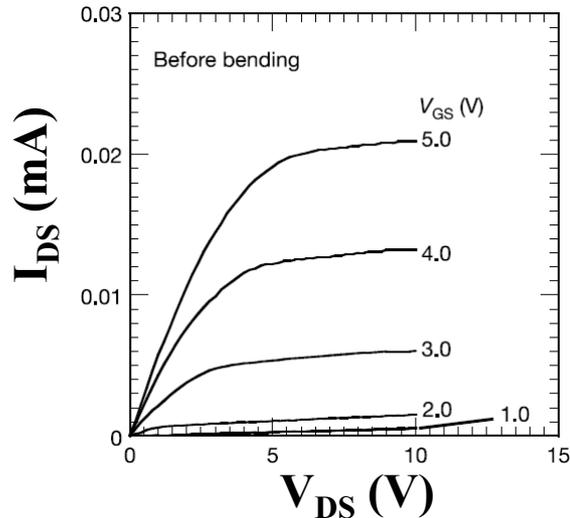
アモルファス酸化物半導体

K. Nomura et al., Nature (2004)

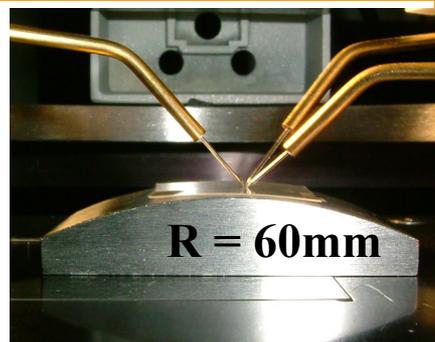
a-InGaZnO₄ (a-IGZO)

- ✓ 高移動度 > 10 cm²/Vs
- ✓ 大きいバンドギャップ $E_g \sim 3.0$ eV
- ✓ 高い均質性、良好な安定性
- ✓ 室温プロセス可 => フレキブル

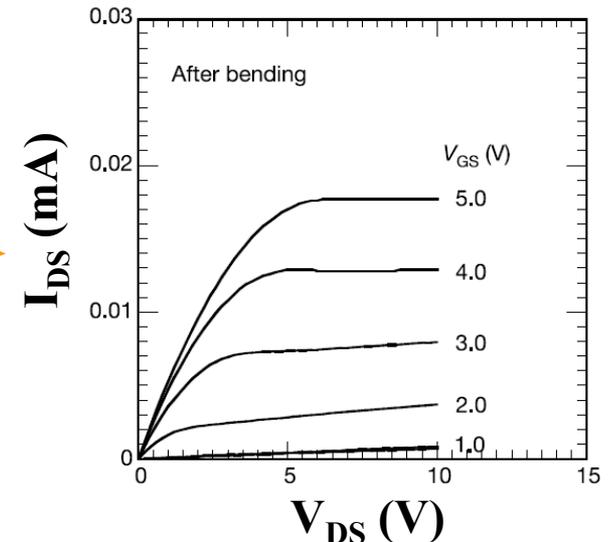
2004 曲げる前



8.3 cm²/Vs



曲げた後



7 cm²/Vs

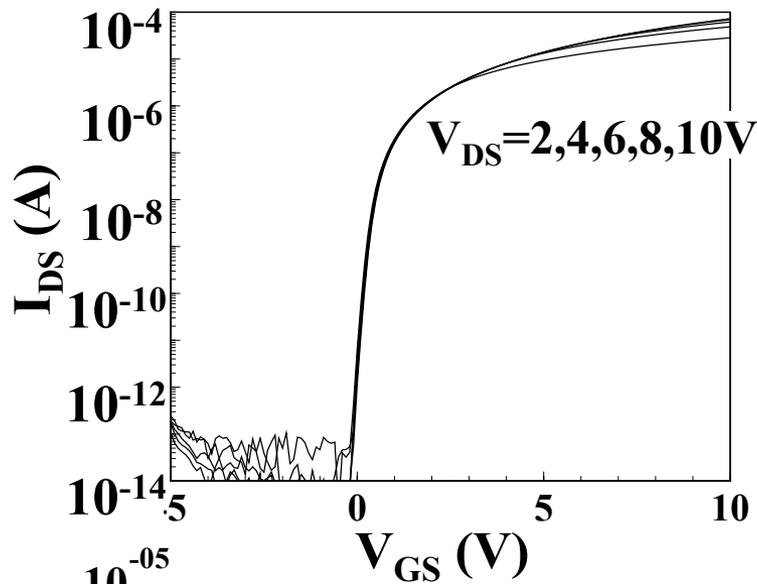
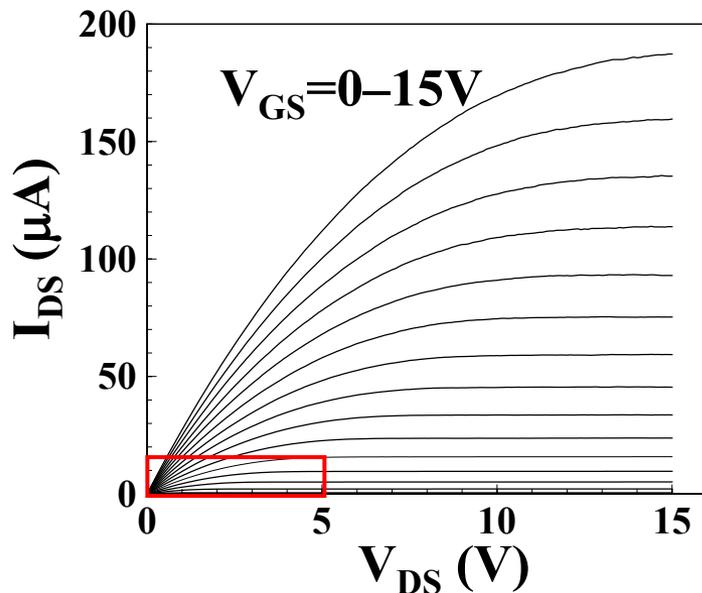
酸化物トランジスタは100倍の電流を流せる

Kamiya et al., Sci. Technol. Adv. Mater. (2010)

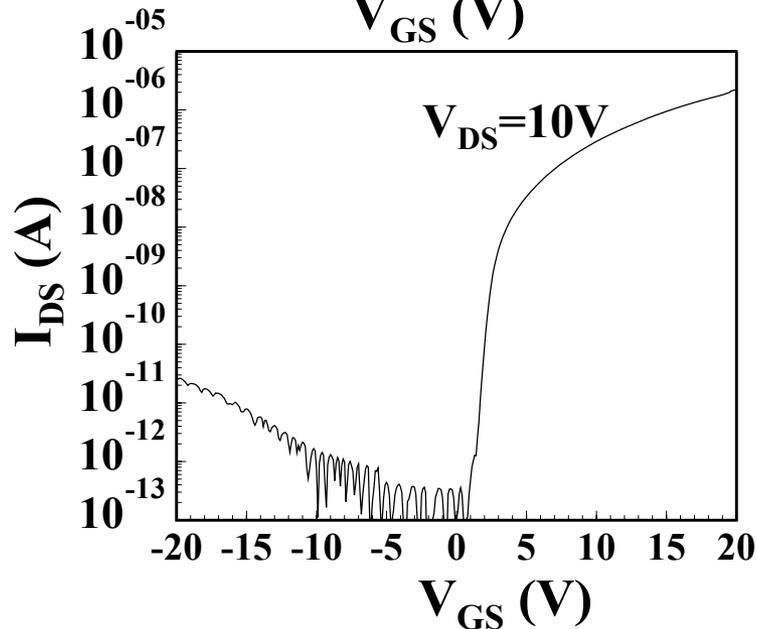
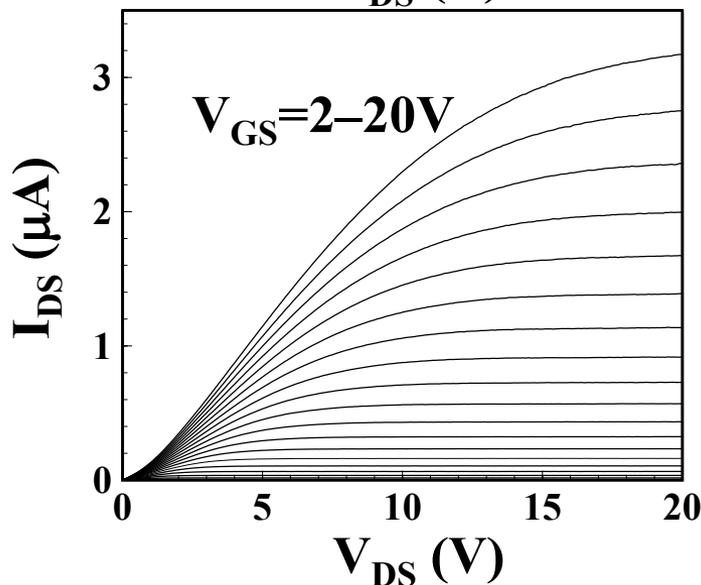
a-IGZO: Top-contact, bottom gate 40nm-thick a-IGZO / 150nm-thick SiO₂ / c-Si, W/L = 300/50 (μm)

a-Si:H : Inverted staggered 200nm-thick a-Si:H / 200nm-thick SiN_x, W/L = 28/6 (μm)

a-IGZO



a-Si:H



市販されているIGZO TFT製品

AQUOS PHONE ZETA SH-06E
4.8", 1,080×1,920 LCD 460ppi
(Sharp, 2013/5)



iPad mini (レティナ) 324ppi
7.9", 2,048×1,536 (Sharp, 2013/11)



アップル iPad Pro
12.9型, 2,732×2,048
(シャープ, LG, サムスン, 2015/11)



55"曲がった有機EL TV
1,920×1,080
(LG, 2013/11)



iMac 27" Retina model
27" 液晶, 5,120×2,880
(LG, 2014/10)

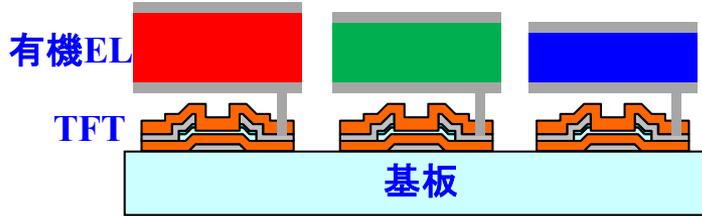


マイクロソフト Surface Pro 4
12.3", 2,736×1,824
(サムスン, 2015/10)

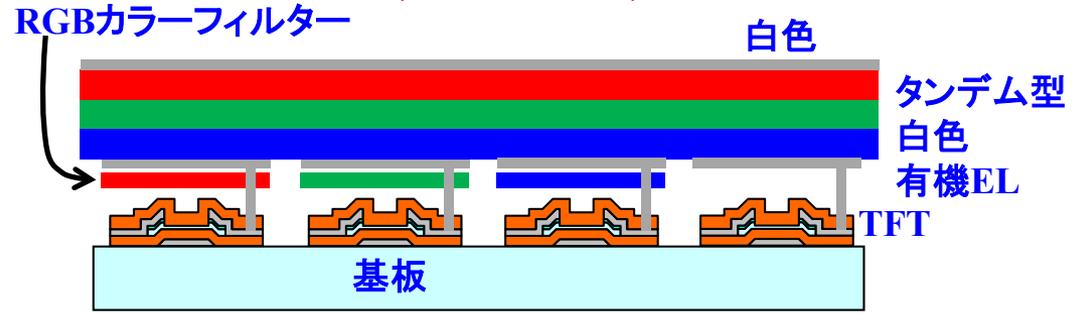


大型有機EL TVを動かせるのは酸化物だけ

小型 (5 ~ 10") サムスン, LG



大型 (55 ~ 77") LG



LTPS TFT : 大面積化困難 (G6)

RGB OLED: 作製 難しい

効率、輝度 : 良

色域 : 良

IGZO TFT : 大面積化OK (G8 1,200×2,200mm²)

WOLED : 作製容易 (G8を2分割)

効率、輝度 : 悪

色域 : 良

GALAXY Note Edge



Nexus 6



LG G Watch R



55" 有機EL TV

超大型有機ELディスプレイ

仁川空港

55型有機EL×(10×14), 8×13 m²



Nソウルタワープラザ (南山、ソウル)

9 m 有機ELトンネル



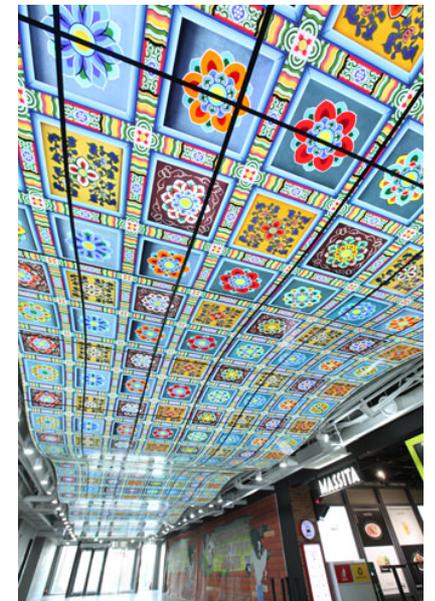
15 m パノラマ有機EL



LG 3Dワールド



波型有機EL天井 24 m



大日本印刷
五反田ビル
ショールーム

55型有機EL×(6×4),
5×4.2 m²

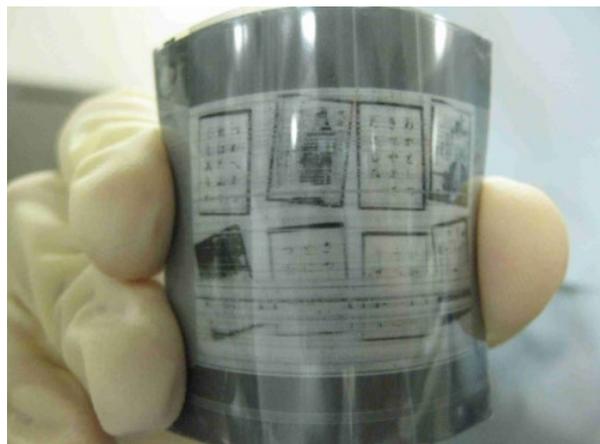


酸化物TFTを使ったフレキシブルデバイス

Flexible BW E-paper

2", 80×60, 50ppi (2005)

2", VGA, 400ppi (2009) (Toppan)



Flexible OLED

6.5", 160×272 (WQVGA, 85ppi)

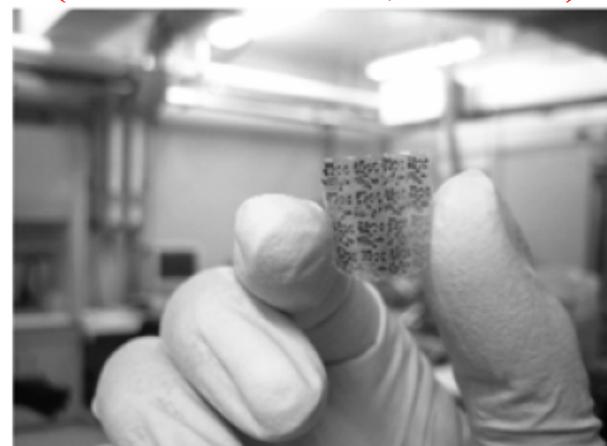
(SMD, SID2010/APL2009)



Flexible integrated circuit

310 kHz (5-stage RO)

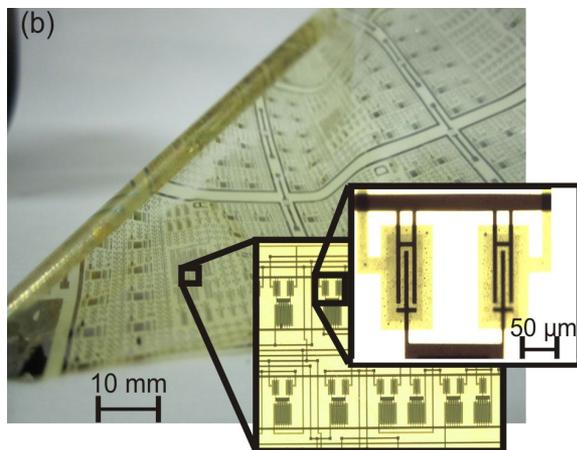
(Taiwan Natl Univ, SID2008)



Solution & Flexible

$T_{max} = 250^{\circ}C$, $\mu = 2.17 \text{ cm}^2/Vs$

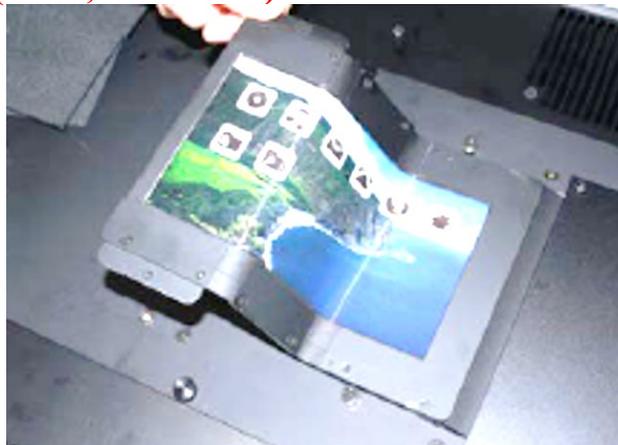
(IMEC, IDW11)



Tri-foldable OLED

Transfer technology, WOLED+CF

(SEL, SID2014)



Kawara-type combined OLED

SEL/AFD (SID2015)

81" 8K (13.5" × 36)



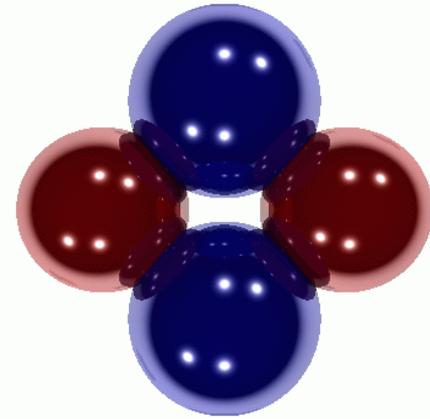
なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

価電子帯上端をつくるO 2pの局在性が強い

バンド分散が小さい：重い正孔

VBM準位が深い：正孔が不安定

(自己補償効果が起こりやすい)



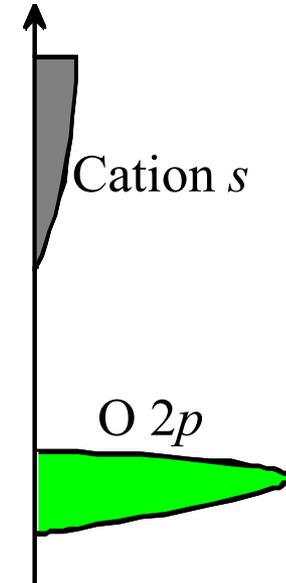
価電子帯を上げ、分散を大きくする:

価電子帯にCu⁺ 3d¹⁰を導入

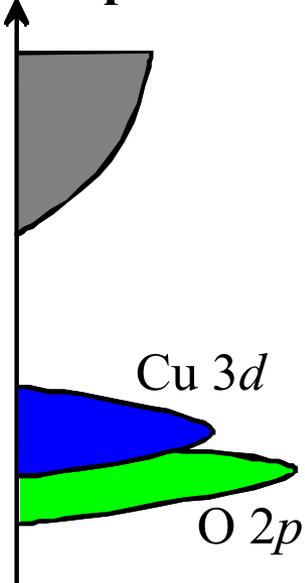
Cu 3dエネルギー準位がO 2pに近い

Cu 3d - Cu 3d、O 2p - Cu 3d遷移による吸収が無い：可視光透明

n型TOS



Cu⁺基p型TOS

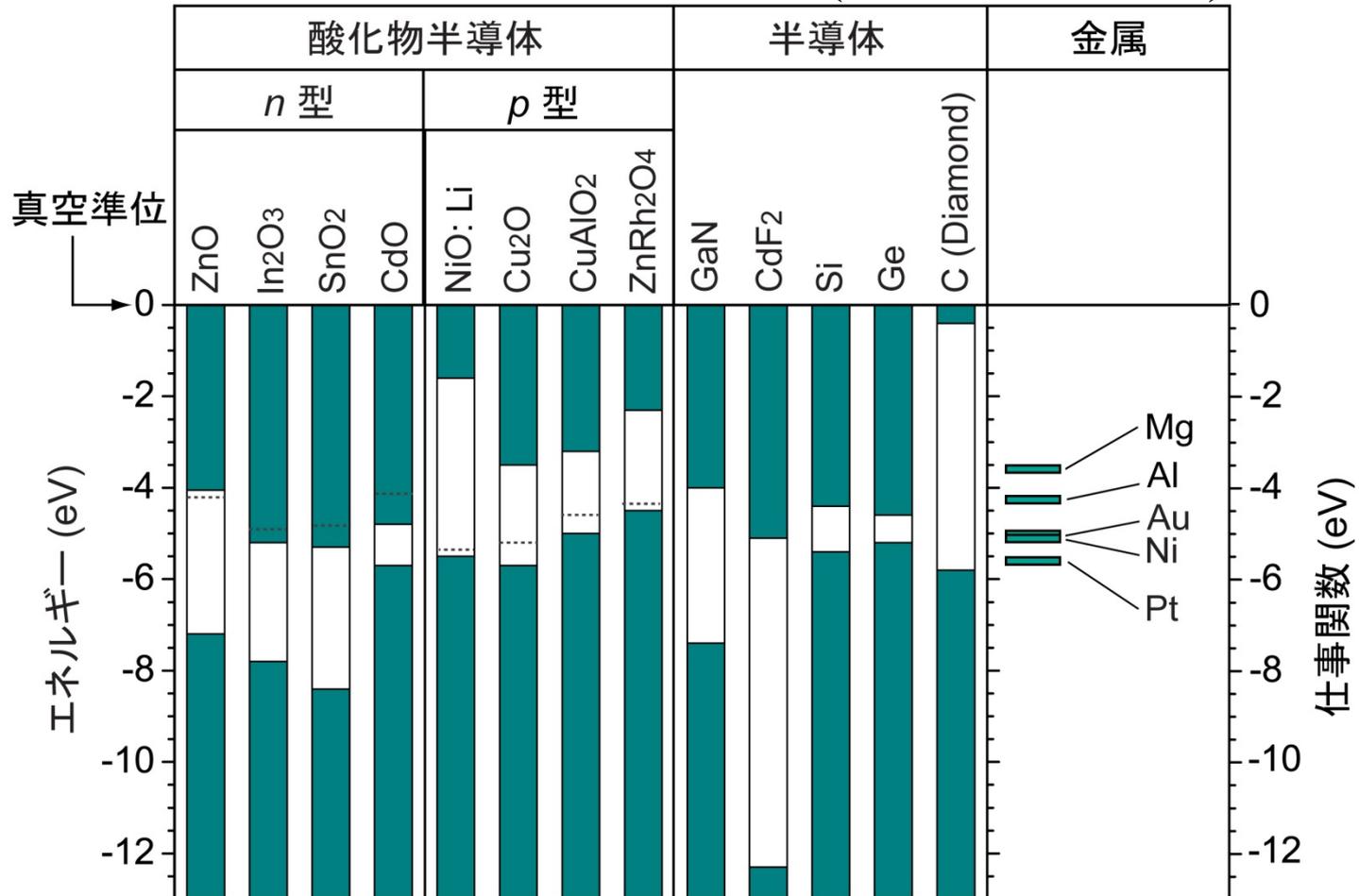


なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

価電子帯上端をつくるO 2pの局在性が強い

バンド分散が小さい：重い正孔

VBM準位が深い：正孔が不安定（自己補償効果）



一般的な法則

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H 1																		He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9		Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17		Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35		Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53		Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* <i>Ln</i>	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85		Xe 86
7	Fr 87	Ra 88	** <i>Ac</i>	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Uut 113	Uuq 114	Uup 115	Uuh 116	Uus 117		Uuo 118

典型非金属元素
 典型金属元素
 遷移金属元素

VBM浅い

CBM深い

CBM深い

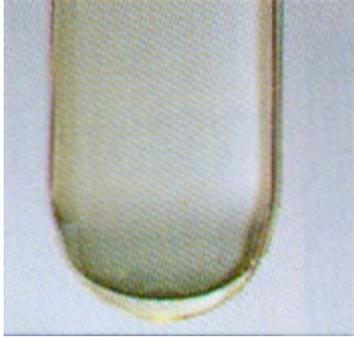
新しい高性能透明半導体の元素は・・・

遷移金属

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

遷移金属イオンがよさそう
でも・・・

イオンの色～ガラスの色



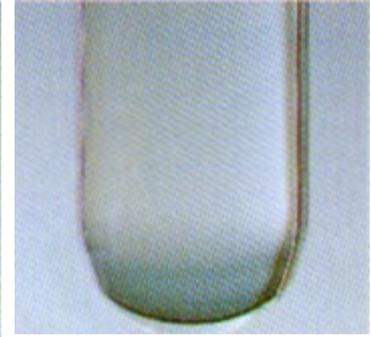
Ag^+ (無色)



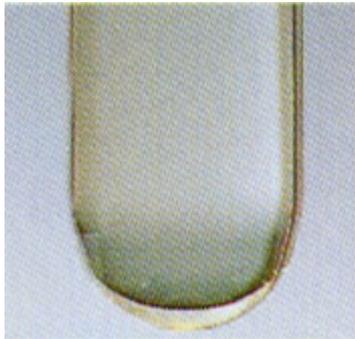
Cu^{2+} (青色)



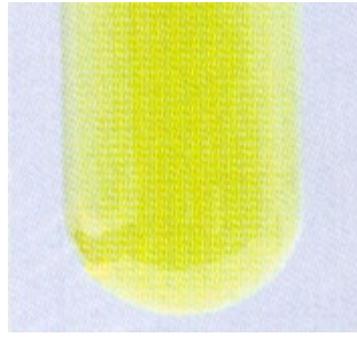
Pb^{2+} (無色)



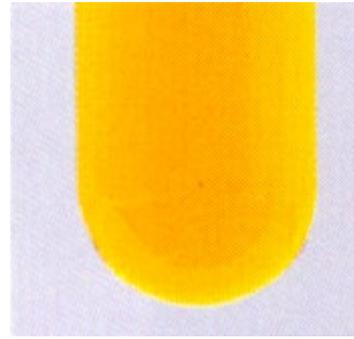
Zn^{2+} (無色)



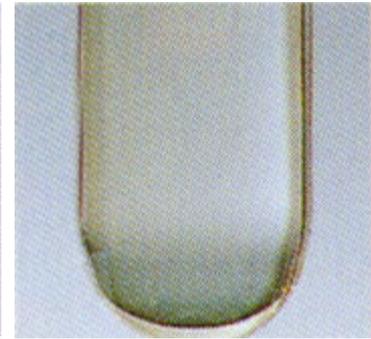
Al^{3+} (無色)



Fe^{2+} (淡緑色)



Fe^{3+} (黄褐色)



Cd^{2+} (無色)

透明な遷移金属イオン

Ag^+ や Cu^+ がよさそう!!

Cu₂O

直線状O-Cu-O構造(ダンベル構造)

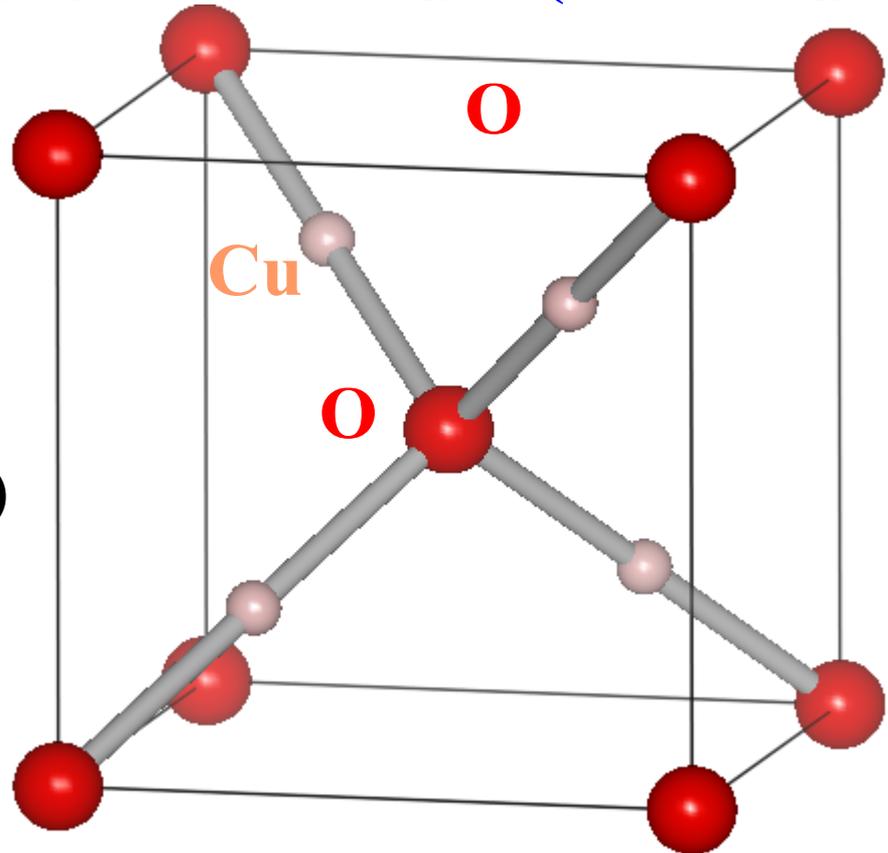
$$E_{g,dir} = 2.17 \text{ eV (4.2K)}$$

$$m_n = 0.99m_e$$

$$m_p = 0.58m_e$$

$$\sigma = 0.03 \text{ S/cm (undoped)}$$

$$\mu = 70 \text{ cm}^2/\text{Vs (RT)}$$



ワイドギャップ化

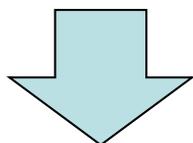
LCAOバンド

$$E(k) = \varepsilon_0 + Nh_{12} \cos(ka)$$

バンド幅は配位数に比例

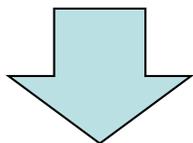
配位数が小さければワイドギャップ化

3次元ネットワーク



E_g大

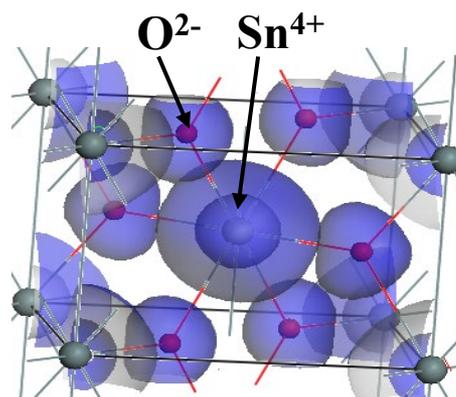
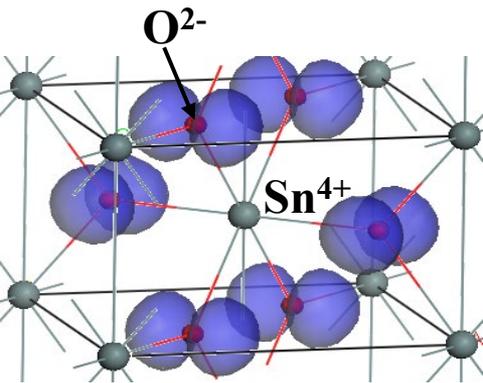
2次元層状構造



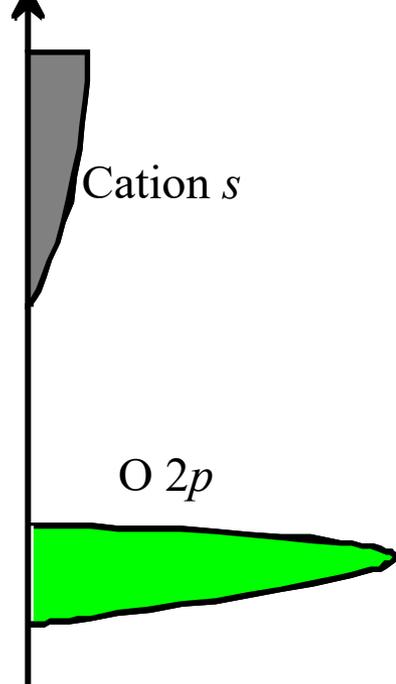
E_g大

孤立原子・クラスター

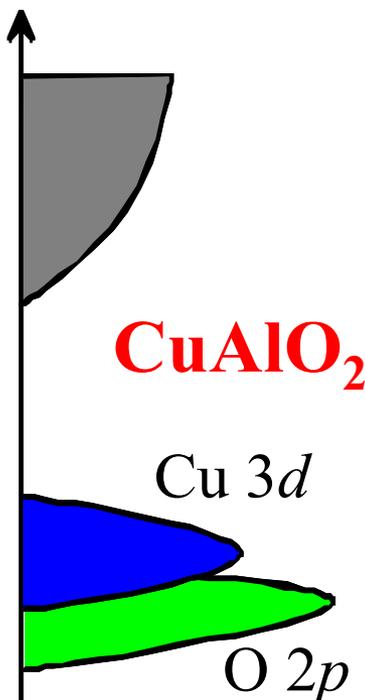
P型透明酸化物半導体を探す



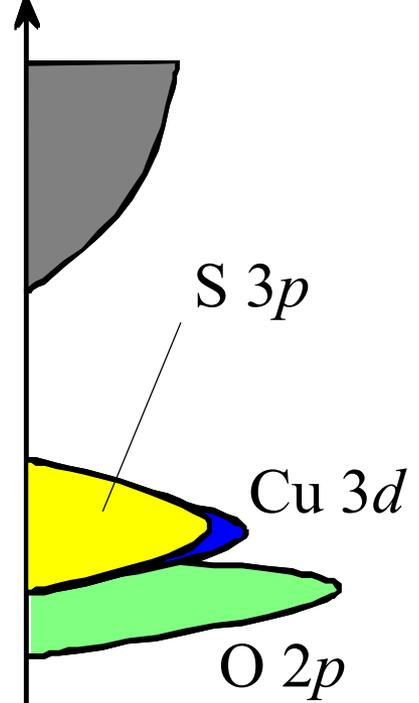
N型酸化物



Cu^+ 基p型酸化物

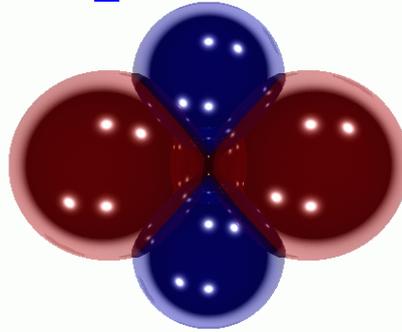


カルコゲンイオンの導入

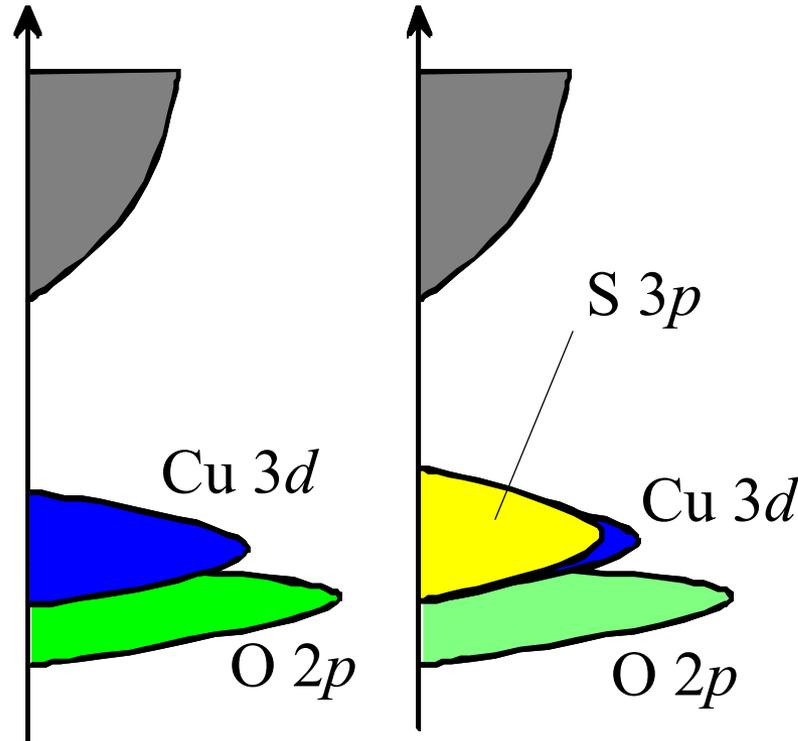


よりよいp型酸化物の探索

O 2p より広がった陰イオンの軌道を利用：
強い混成軌道をつくる

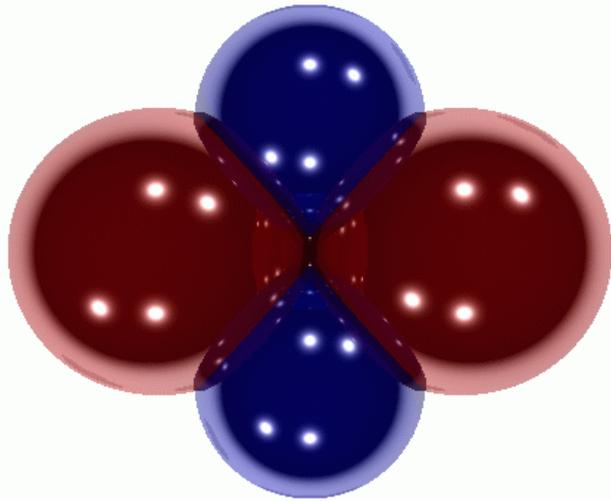


Cu⁺基p型TOS カルコゲンイオンの導入

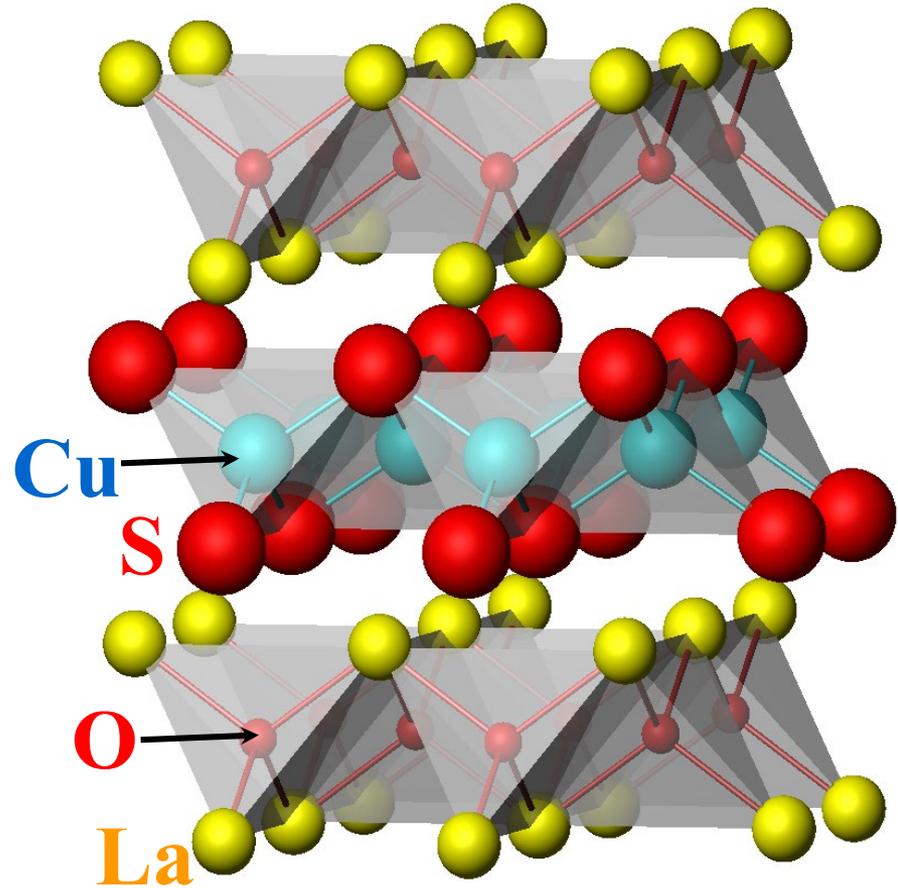


よりよいp型酸化物の探索

酸素より大きい陰イオンを利用



LaCuOS



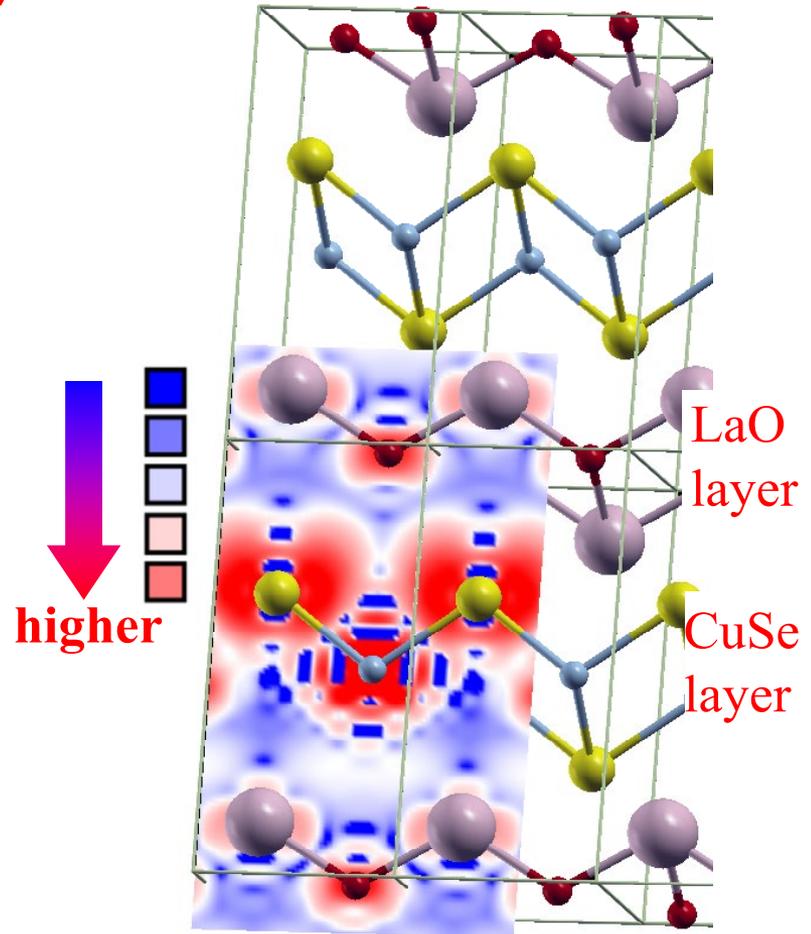
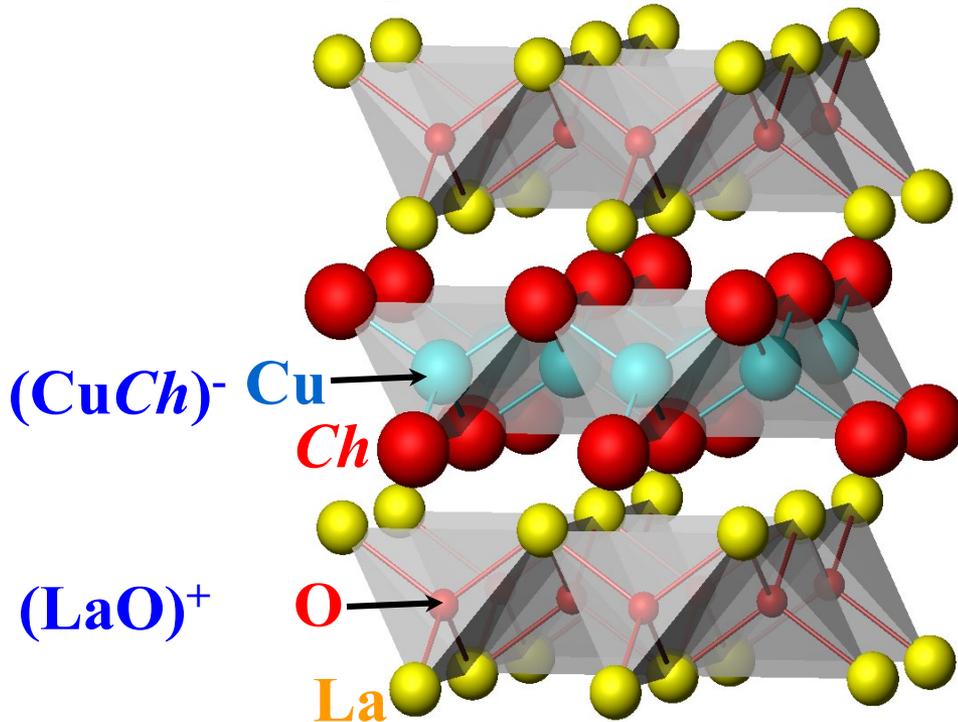
ワイドギャップp型半導体: LaCuOCh

Cu_2Ch のバンドギャップ1.2~1.4 eV
層状構造でバンドギャップを増大

$\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$

LaCuOS : $E_{\text{sg}} = 3.2 \text{ eV}$

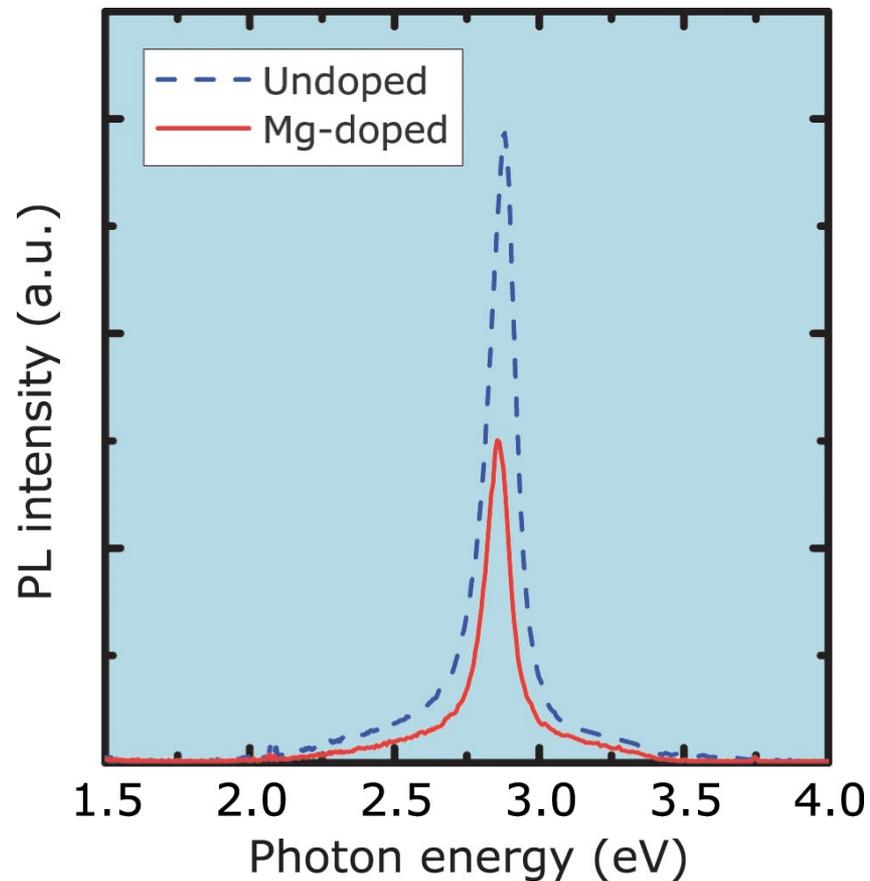
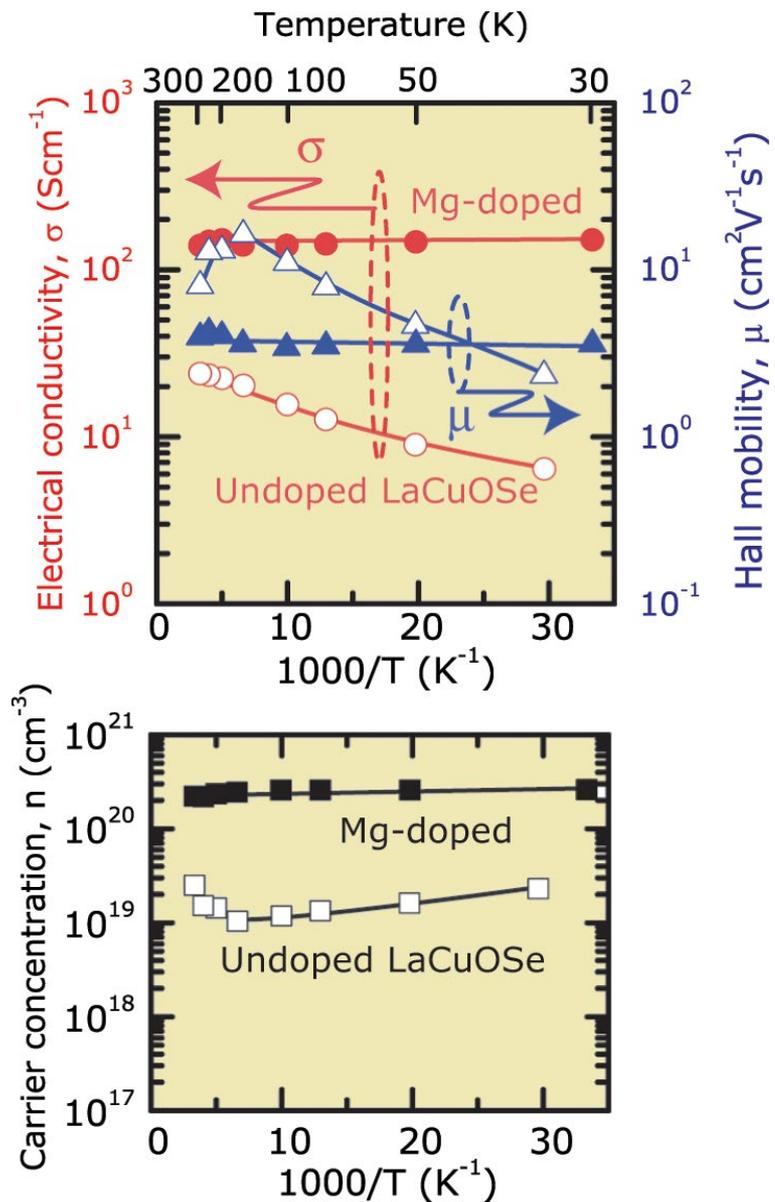
LaCuOSe : $E_{\text{sg}} = 2.7 \text{ eV}$



K. Ueda, H. Hosono, JAP **91**, 4768 (2002)

K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, H. Hosono,
APL **77**, 2701 (2000)

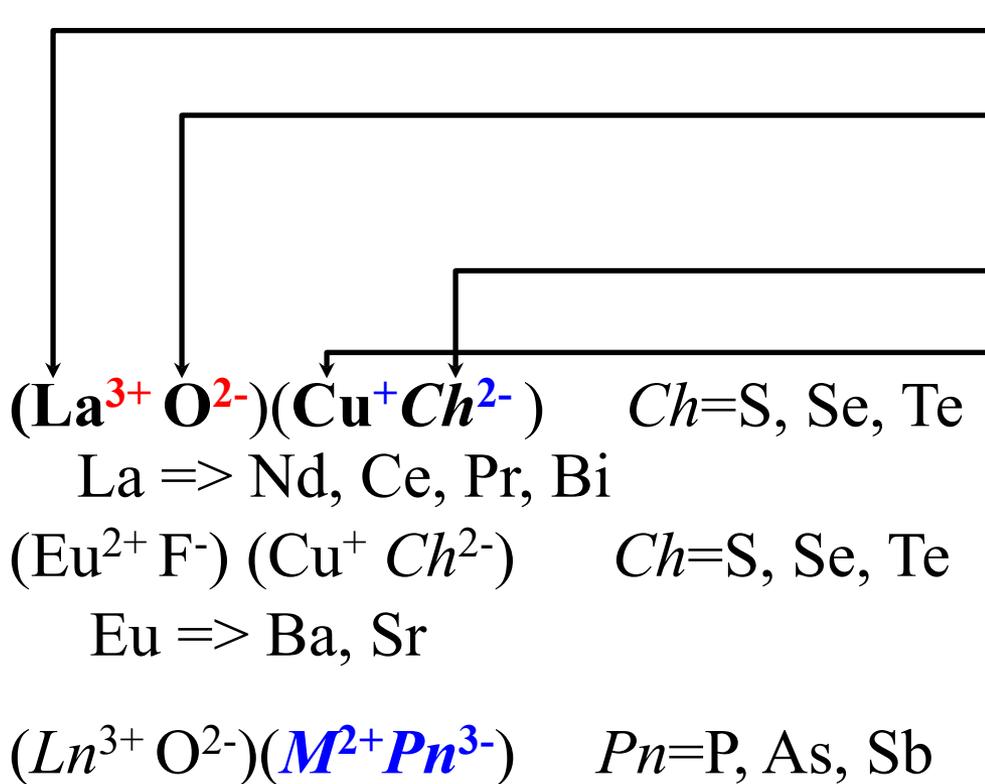
LaCuOSe, LaCuOSe:Mgの伝導・発光特性



高正孔濃度試料中でも
大きい移動度、強い発光

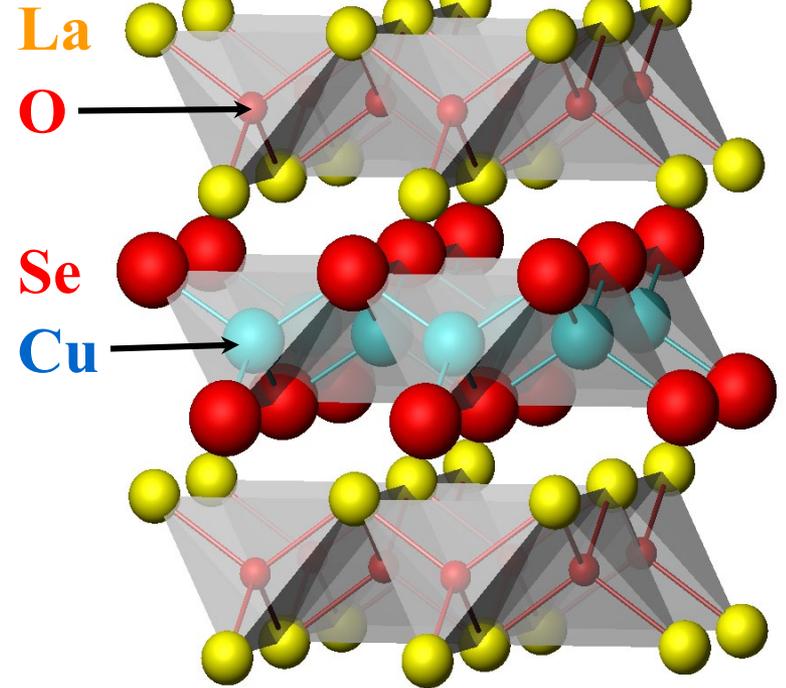
同じ結晶構造でイオンを変えてみる

同じ価数、大きさのイオンは交換しやすい



$\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$

$\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$



LaMnOP: 反強磁性半導体

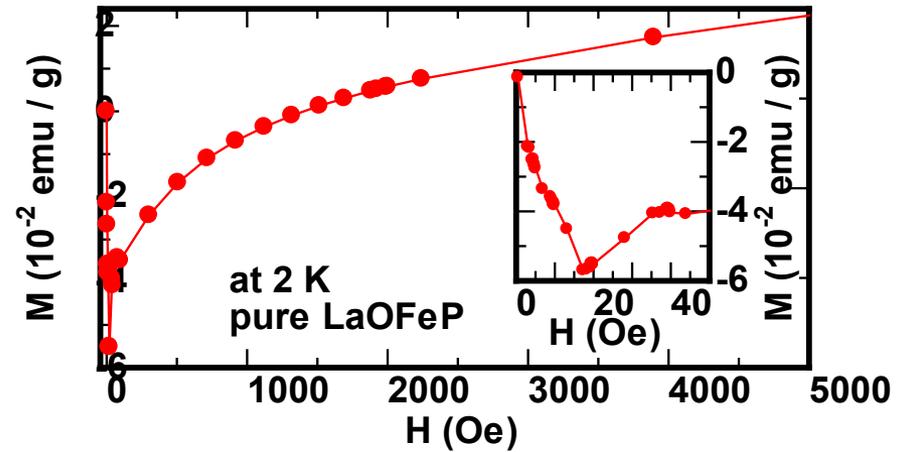
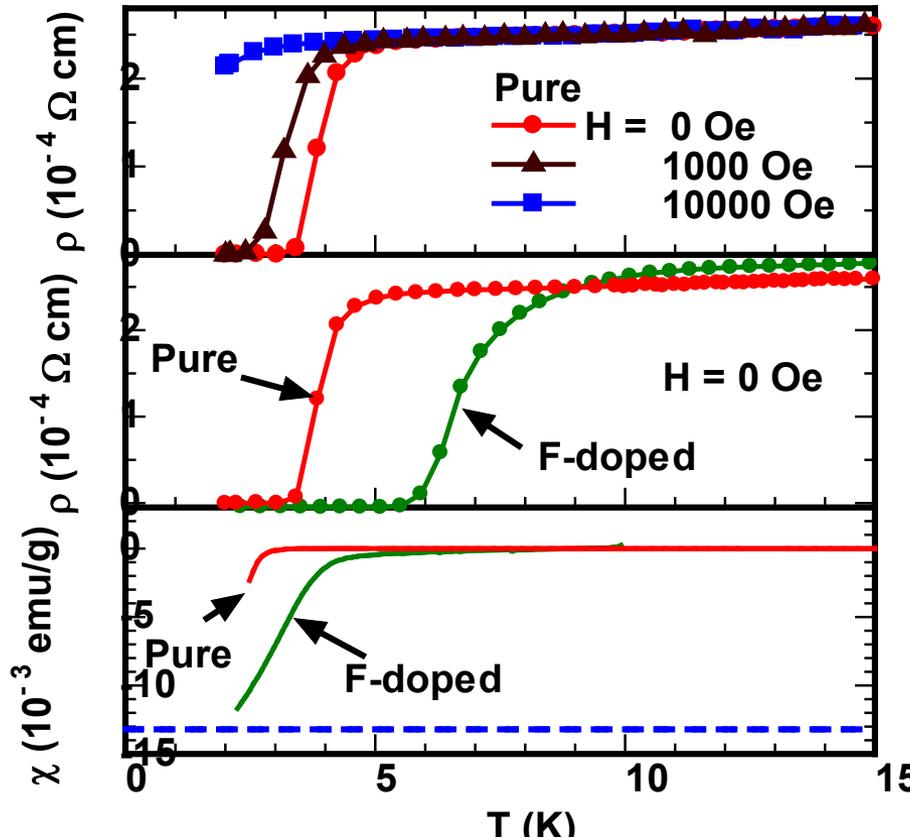
LaFeOP: 超伝導 $\leq 4\text{K}$

LaCoOP: 強磁性金属 $\leq 40\text{K}$

LaNiOP: 超伝導 $\leq 3\text{K}$

LaZnOP: ?

LaCuOSe => EuCuFSe => LaMnOP
=> LaOFeP



磁性半導体の測定: 低温電気伝導度・磁化率
超伝導と同じ評価
超伝導転移 $T_c \sim 6$ K

Fをドーピングしてできた新高温超電導体 LaOFeAs

