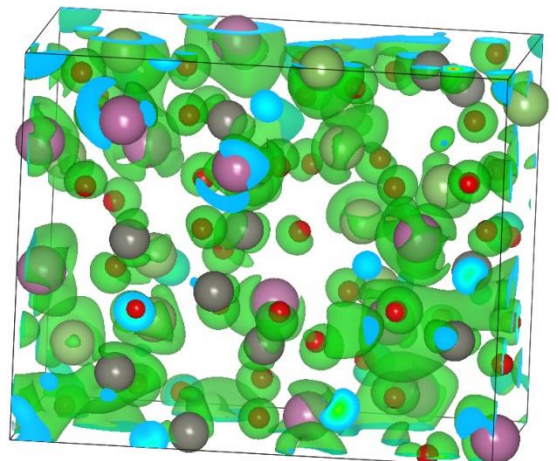
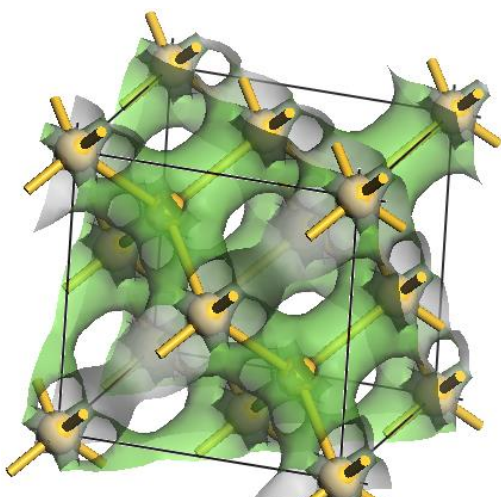
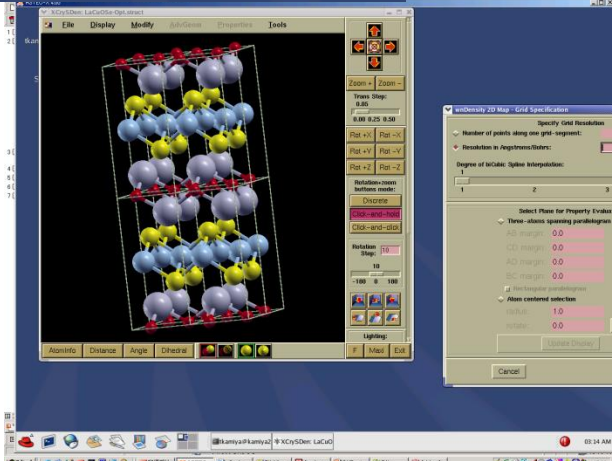
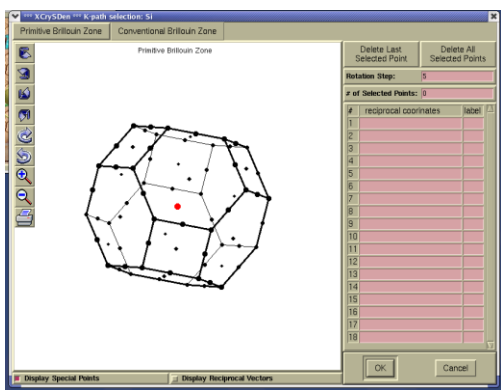


環境調和化学特論II

東京工業大学
科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所
神谷利夫



11月29日(月) 3、4限 11-204 (神谷)
12月 3日(金) 3、4限 11-204 (神谷) 4限は応化コロキウム
12月 6日(月) 3、4限 11-204 (細野)
12月 7日(火) 3、4限 11-204 (細野) 4限は応化コロキウム

SDGsに資する物質・材料の創製や開発が求められている。そのためには今まで以上に物質に関する深い理解が不可欠である。

本講義では、固体物質を対象として、それに秘められている新しい電子機能(半導体、超伝導、触媒など)を如何に引き出すかについて実例とともにその背後にあるサイエンスを紹介する。

前半では、化学の視点からの固体の電子構造の理解と、その応用として酸化物半導体について述べる。

後半では電子物性の華である超伝導と、結晶内の隙間の電子が活躍する物性(電気伝導、触媒)について紹介する。

2016/11/29 レポート課題

提出方法

方法: MS-WordあるいはPDFファイルにして、
メールで kamiya.t.aa@m.titech.ac.jp に送る

期限: 2021/12/1 (水)

1. 身の回りにおける電気製品を一つ選び、次のことを調べなさい。

- ・その電気製品の中で 電気・磁気に関係する機能を担っている部品を探す。
- ・その部品の中で、部品の機能と主に関係する電気・誘電・磁気機能を担っている材料を選ぶ。
- ・その材料の機能とはどのような機能か、また、どのように、その材料の機能がその部品の機能を実現するために利用されているのか、述べよ。

発展問題(回答は不要。講義の中で答えが見つかるはず):

その材料の機能は、その材料のどのような構造(構成元素、結晶構造、電子構造など)に起因して発現しているものか、考えてみよう。


2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など

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

最初に確認：材料科学・材料工学の目的

- ・物質と材料の違い：人に役に立ってはじめて「材料」

趣味で物性・構造を研究する：物質科学、固体物理学
材料の研究：材料工学、材料科学、物質工学

「役にたつ製品・道具」を作るのに必要な
材料をつくるための技術・知識を創りだす

- ・「役に立つ」材料をつくるのに必要なことは？

- ・製品を使う視点から考える ⇒ 製品・材料の改良
- ・人の生活の視点から考える ⇒ 新しい製品の提案
⇒ 新しいデバイス構造の提案
⇒ 新しい材料の提案

「役にたつ」視点を忘れない

酸化物材料はどこに？

化学I、数研出版、平成14年3月検定

化学の役割

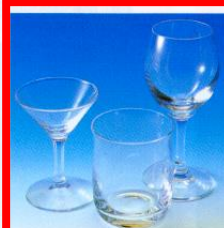
身のまわりの生活の中にある化学と関連したものをさがしてみよう。



水道 (水)



台所用品



コップ類 (ガラス)



カップ, 皿 (陶磁器)



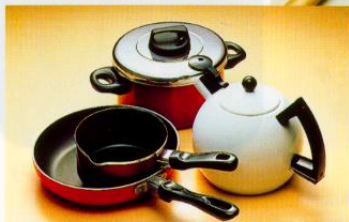
容器 (プラスチック)



鍋, 包丁, 食器 (金属)

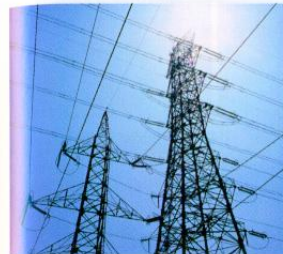


ガス器具 (ガス)



化学の役割

私たちの生活を支える製品には、化学の成果が生かされている。



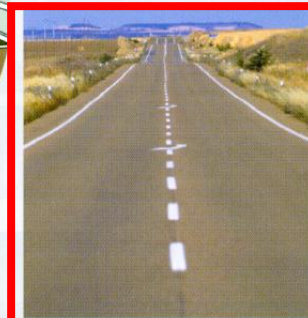
電線, 鉄塔 (金属)



電車・レール (金属)



建物 (コンクリート)



道路 (アスファルト)



光ケーブル (石英ガラス)

化学品製造工場



自動車用排ガス浄化装置の触媒



レンズ付きフィルム (フィルム, 電池)



セラミックス材料の区分例

1. 構造材料

- ・ 製品の形態をつくる (広義では、これも「機能」であるが・・・)
コンクリート、鉄骨、ガラス

2. 機能材料

- ・ 形態をつくるだけでなく、**付加的な機能**(電気・磁気・光)を持つ
受動機能素子: 電気を流す、電気をためる、光を通すなど、それ自体では新しい作用を引き起こさない (主役は別にいる)
 - ・ 電線、静電容量、光ファイバ
金属、**絶縁体**(酸化チタン)、**透明材料**(ガラス)
- 能動機能素子**: 新しい作用を引き起こす機能 (その素子自体が主役)
 - ・ 圧電素子、トランジスタ、ダイオード、センサ
強誘電体、**圧電体**(チタン酸鉛)、
半導体(シリコン、ガリウム砒素、酸化すず)

この講義で扱う材料

- **無機電子機能材料**

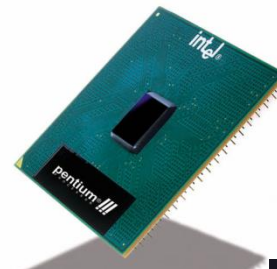
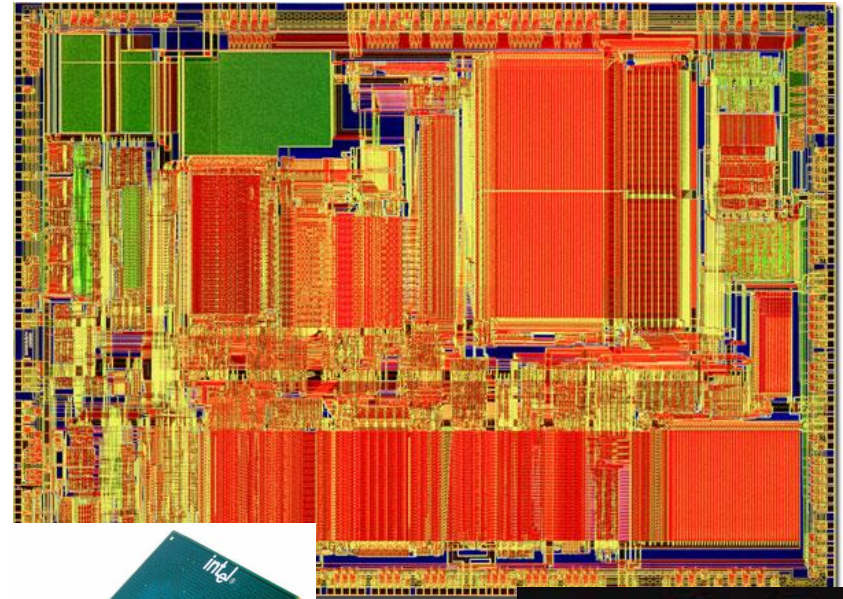
有機材料、金属、通常の半導体（シリコンなど）は他に講義があるから

酸化物が中心だが、酸化物には限らない

「透明で電気を流す無機材料」から始める

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
ルーフィング



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. 酸化物の特徴は？
4. 実用化されている機能セラミックス
5. 電子構造の直観的な理解
6. 化学結合理論
7. 環状分子からバンド理論へ
8. 実空間からバンド理論を考えてみよう

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. 酸化物の特徴は？
4. 実用化されている機能セラミックス
5. 電子構造の直観的な理解
6. 化学結合理論
7. 環状分子からバンド理論へ
8. 実空間からバンド理論を考えてみよう

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

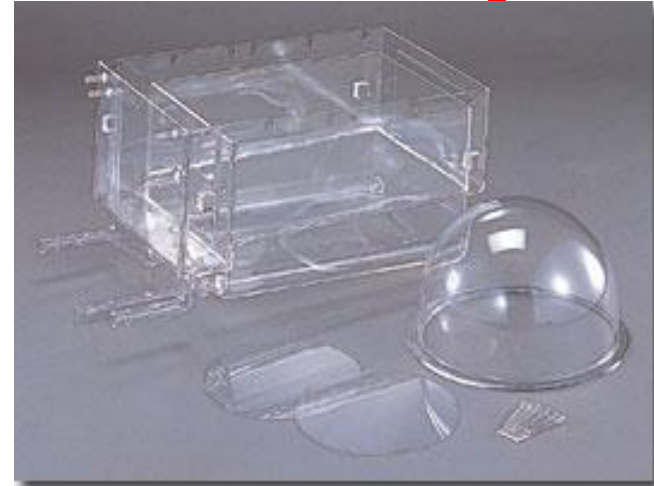
*	ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
---	--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

- 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

シリコンと酸化シリコン (ガラス)

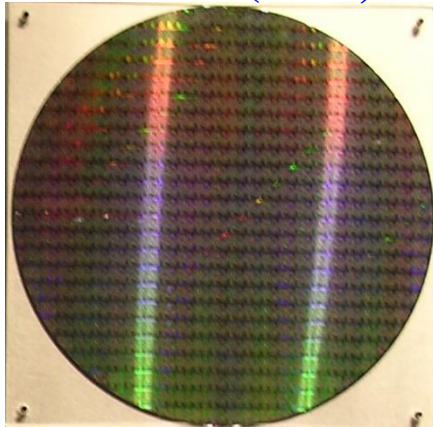


株式会社 新陽
<http://www.sinyo.jp/prod.html>



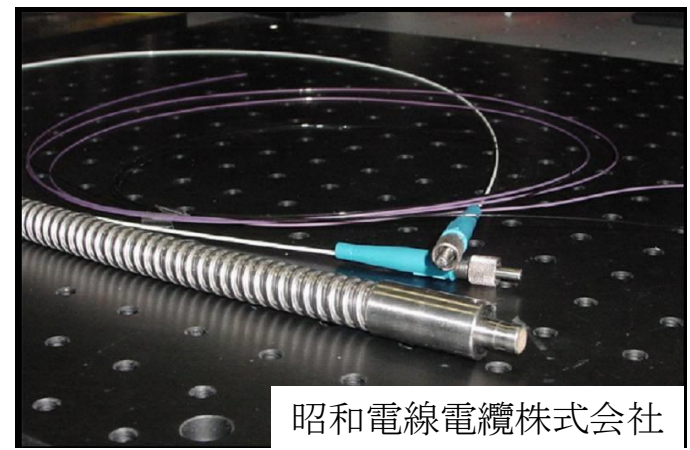
株式会社 新陽
<http://www.sinyo.jp/prod.html>
窓ガラス、食器、装飾品

コンピュータ(CPU,メモリー)



インテル博物館

光ファイバー



昭和電線電纜株式会社

宝石とセラミックス

The Magic of Ceramics, D.W. Richerson,
The Am. Ceram. Soc., 2000

酸化アルミニウム



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

人工宝石

C

ダイヤモンド：無色透明

$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (緑柱石, beryl)

エメラルド：海緑色

アクアマリン：淡青色

Al_2O_3

ルビー： Cr^{3+} 0.01~3mol%

赤色(紅玉)

サファイア：

無色透明、他(鋼玉)

$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

オパール：蛋白石、蛋白光

人造宝石

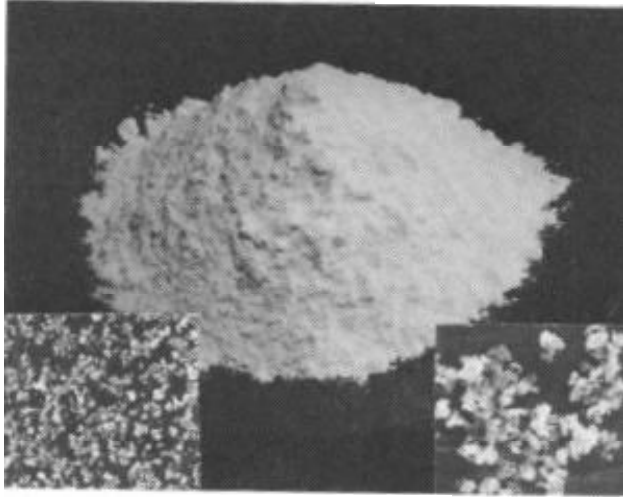
ZrO_2

キュービックジルコニア

アルミナ（コランダム型構造の Al_2O_3 ）

粉末

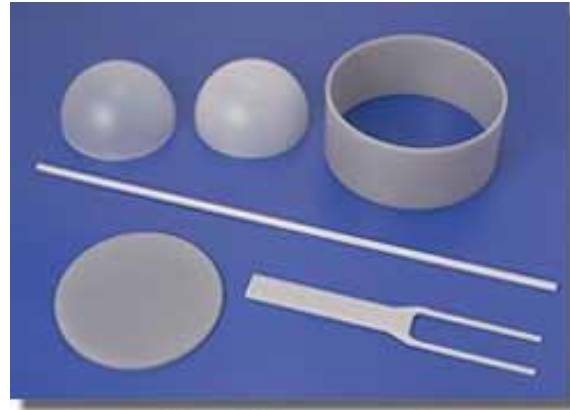
ニューセラミックス、
坂野久夫著、パワー社



“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>



焼結体



単結晶酸化アルミニウム



The Magic of Ceramics, D.W. Richerson,
The Am. Ceram. Soc., 2000



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

なぜ白い？

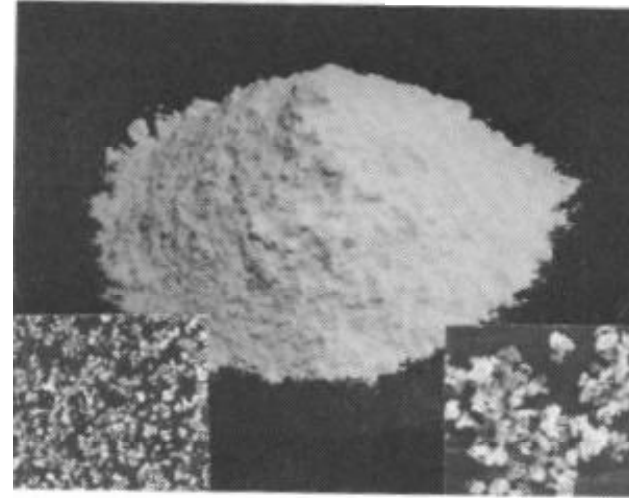
単結晶酸化アルミニウム



The Magic of Ceramics, D.W. Richerson,
The Am. Ceram. Soc., 2000

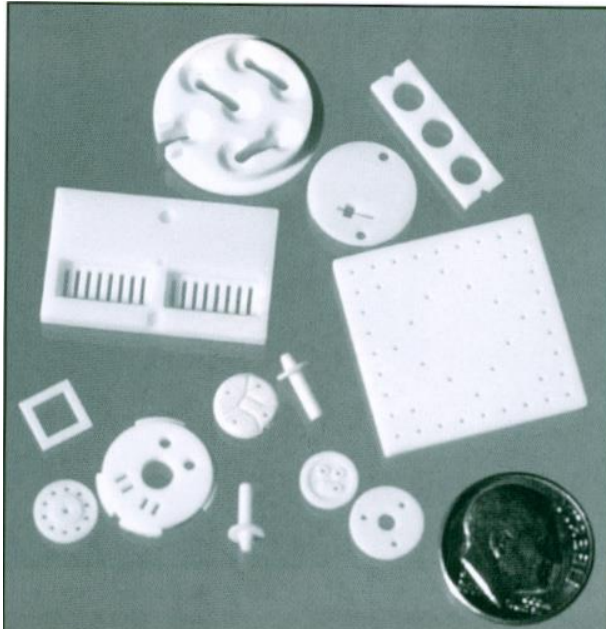
粉末

ニューセラミックス、
坂野久夫著、パワー社



(b) アルミナ粉末

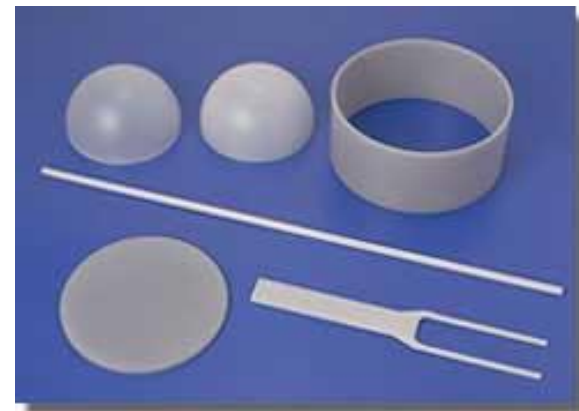
焼結体 (細かい単結晶の塊)



“SAPPAL”透光性アルミナ (高圧ナトリウムランプ)

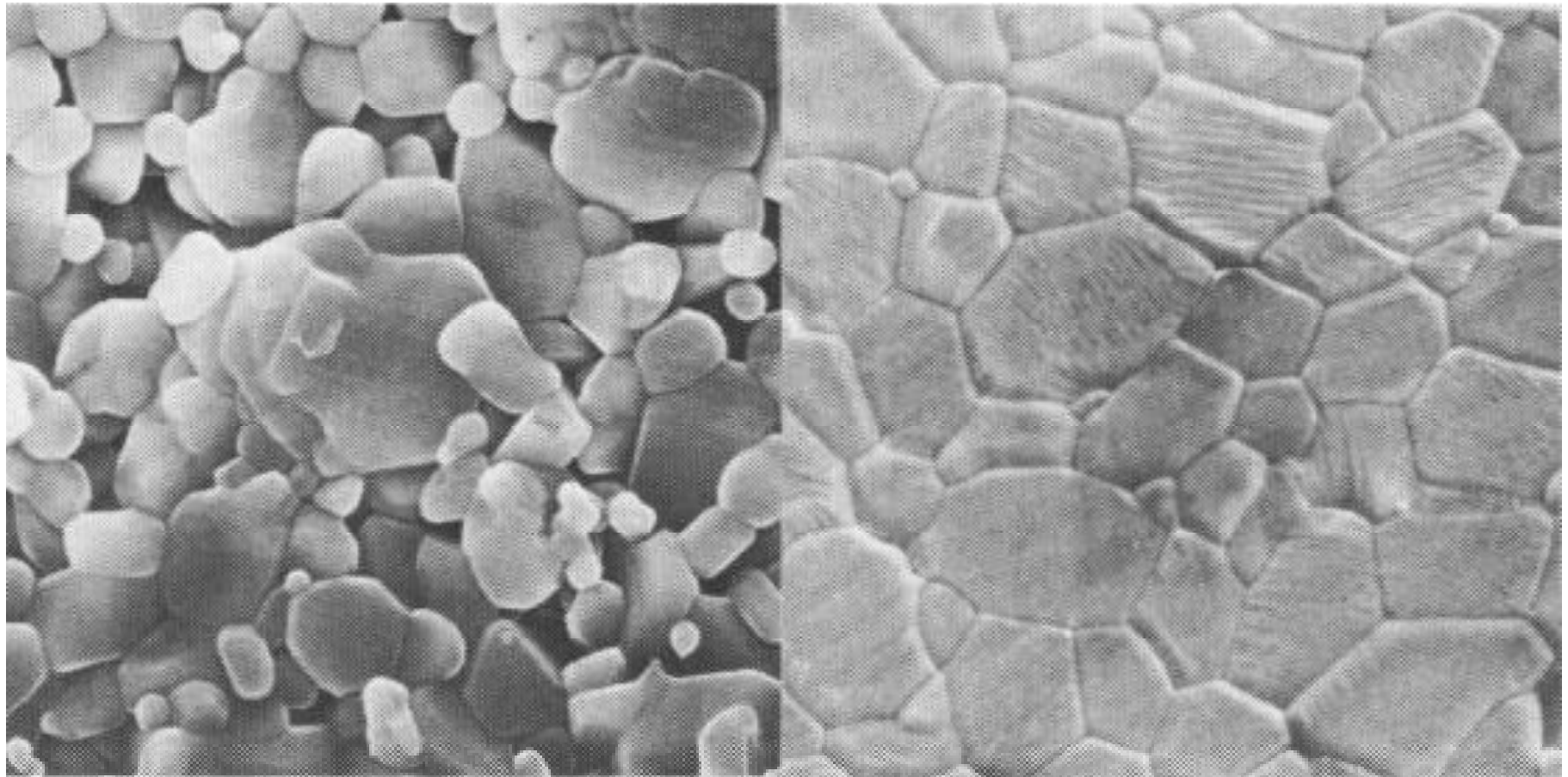
東芝セラミックス

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



アルミナの電子顕微鏡写真 (微構造)

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社



2.5 μ m

1 μ m

(a) アルミナ96%

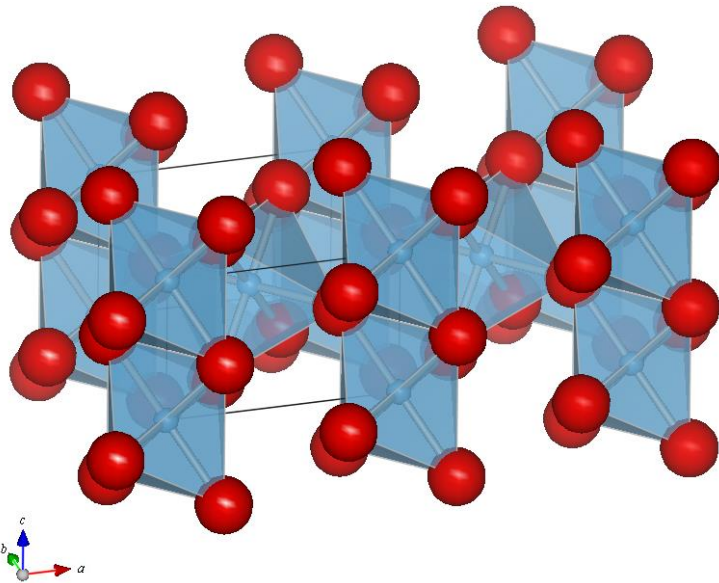
(b) アルミナ99.9%

写真 2-1 アルミナセラミック基板の表面のSEM写真

二酸化チタン TiO_2 の結晶構造

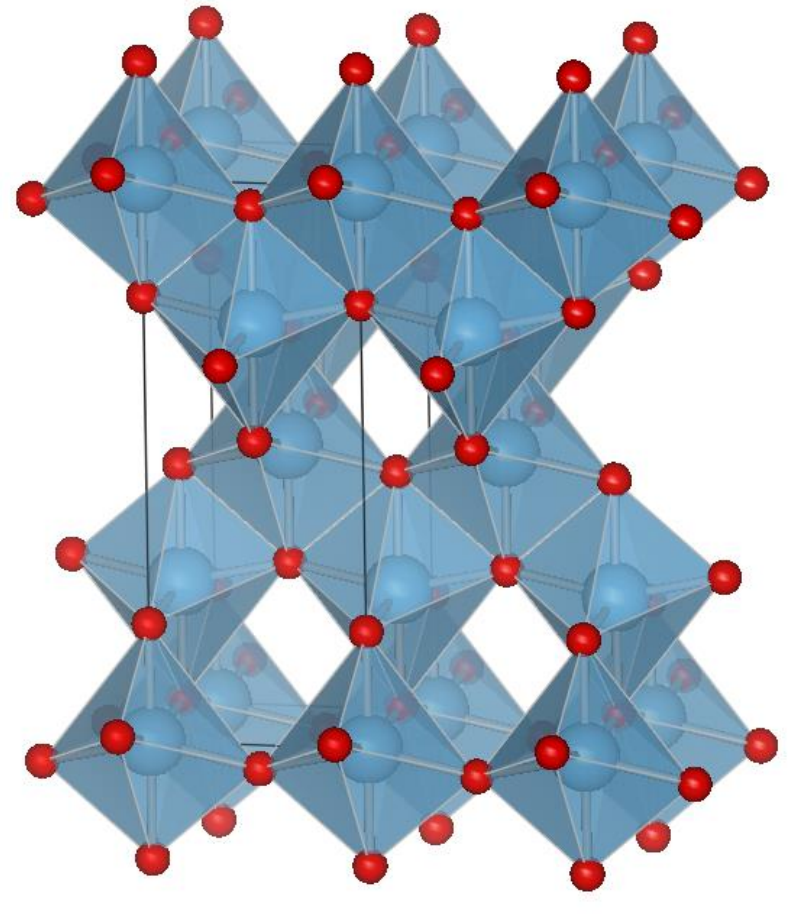
ルチル

誘電体(セラミックスコンデンサー)



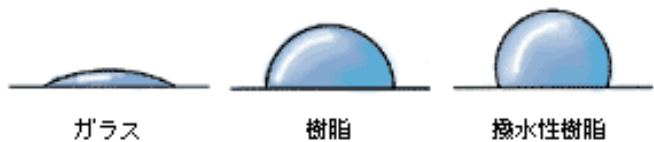
アナターゼ

光触媒



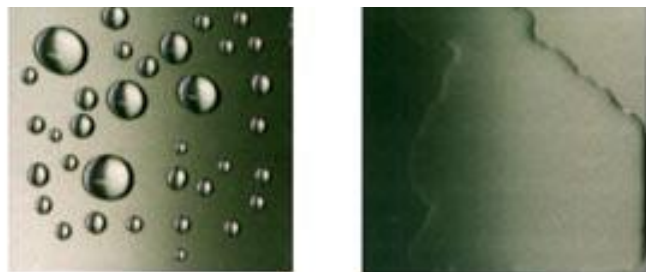
アナターゼ型TiO₂: 光触媒、超親水性

ハイドロテクト (東陶機器) http://www.toto.co.jp/hydro/hydro_2.htm



ガラス 樹脂 撥水性樹脂

図1 各種材料表面における水滴の形状



光照射前 (水玉状) 光照射後 (一様な水膜)

図2 光触媒・シリコーン膜の紫外線照射による水の接触角の変化



通常ガラス 光触媒コートガラス

図5 通常ガラスと光触媒コートガラスにおける防曇性の相違

- 雨水で汚れが落ちる
 - 排気ガスで分解・浄化する
 - カビが生えるのを抑える
 - イヤな臭いを抑える
- セルフクリーニング効果
大気浄化効果
抗菌効果
防臭効果



タイル



外装コーティング材



ガラスコーティング材

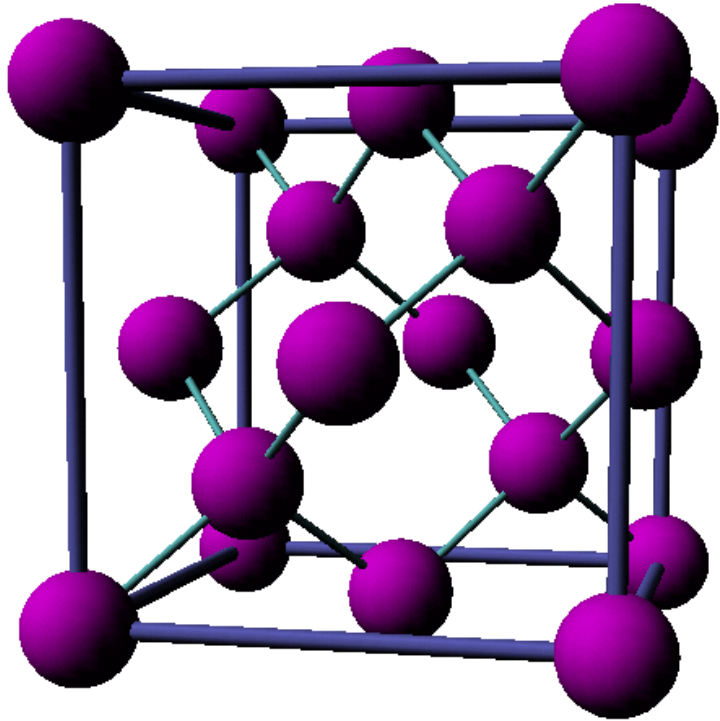


カー用品

シリコンの構造

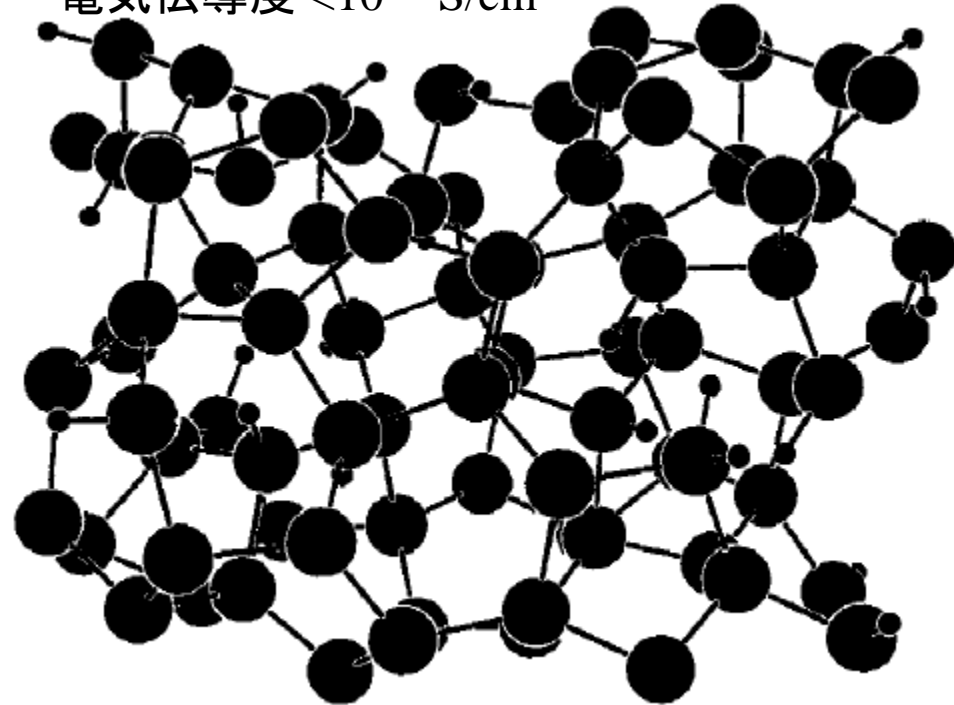
結晶シリコン

ダイヤモンド構造の結晶
バンドギャップ $\sim 1.12\text{eV}$
金属光沢(単結晶)、黄色(薄膜)
電子移動度 $\sim 1500\text{ cm}^2/(\text{Vs})$
電気伝導度 $\sim 10^{-6}\text{ S/cm}$



アモルファスシリコン

結晶の周期構造を持たない
バンドギャップ $\sim 1.75\text{eV}$
茶色~赤色(薄膜)
電子移動度 $< 1.0\text{ cm}^2/(\text{Vs})$
電気伝導度 $< 10^{-10}\text{ S/cm}$



アモルファス（非結晶）材料は特性が悪い？

アモルファスシリコン (a-Si)

- ・欠陥が多い
- ・性能（“移動度”）が低い
単結晶Si の 1/1000 以下

アモルファスのほうがいいこともある

単結晶Si太陽電池: < 30cm



<http://www.alibaba.co.jp/pdetail-free/5053167.htm>

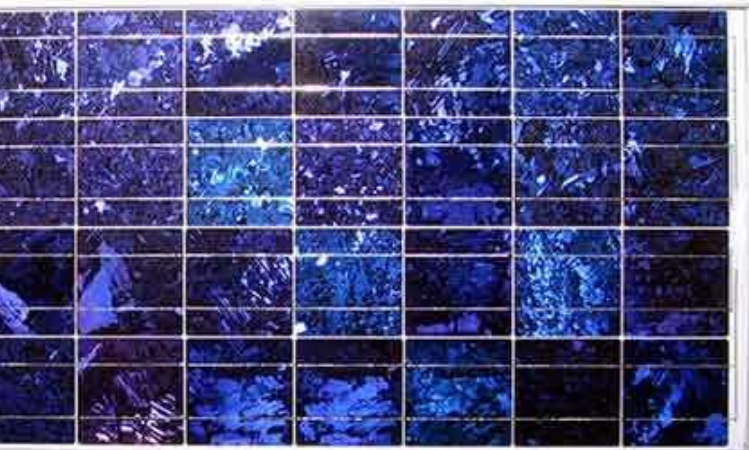


<http://www.gintechenergy.com/jp/index.php/products/douro-series/douro-monocrystalline-silicon-solar-cell>

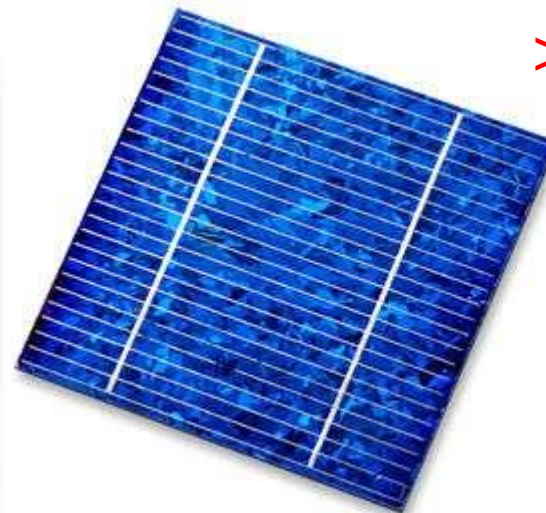


http://semicon.jeita.or.jp/exposition/topics_03.html

多結晶Si太陽電池

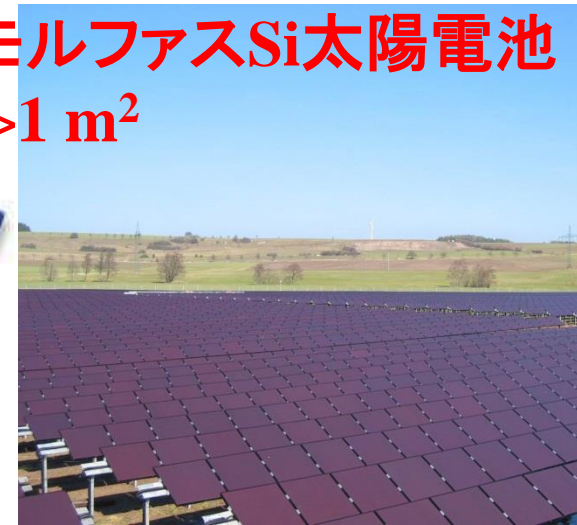


<http://plaza.rakuten.co.jp/breadvan/2005>



http://www.kyocera.co.jp/inamori/library/2_11.html

アモルファスSi太陽電池 > 1 m²



INC-SOLAR AG

出典:「(株)カネカのアモルファスシリコン太陽電池」海外カタログ

液晶TVは 2 m 以上のガラスに作る

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



太陽電池・ディスプレイには結晶ではなく アモルファス (非結晶) 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 (非結晶)

- ・均一性が高い
- ・ガラス基板が使える
- ・大面積で作れる

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

授業のねらい・目的

目的: 無機機能材料の最新の用途を学び、
新材料の**開発(設計)**に必要な基礎知識を習得する。

内容: 無機材料の**化学結合**、**結晶構造**、**電子のエネルギー準位**と
電気・光学機能との関係について学習する。

- セラミックスの多機能性は複数の階層的な構造によって決定されている。
 - **最も小さい構成要素であるイオンの種類**
 - **それらを結ぶ化学結合**
 - **イオンが集まって構成する結晶構造**
 - **結晶が集まって形成する結晶粒・粒界などの微構造**

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. 酸化物の特徴は？
4. 実用化されている機能セラミックス
5. 電子構造の直観的な理解
6. 化学結合理論
7. 環状分子からバンド理論へ
8. 実空間からバンド理論を考えてみよう

酸化物の特徴は？

セラミックス: セメント、ガラス、茶碗

1. 脆い
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

酸化物の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

ガラスファイバー セラミックファイバー セラフレックス (ZrO₂)



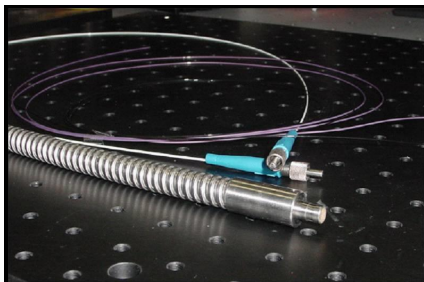
http://www.japan-fc.co.jp/products/pro_4.html

長崎ポップペン



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

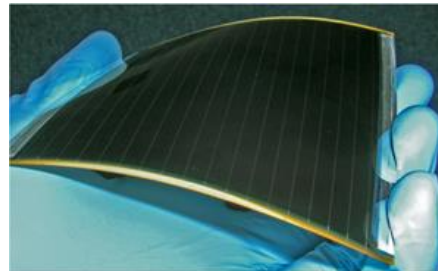
ガラスファイバー



50 μm厚
p-Si太陽電池
(Sharp 2005)



ガラス被覆セラミック
CIGS太陽電池
(AIST PVSEC2010)



曲がる液晶
東芝 (2002/5/21)
R = 20 cm, 8.4" 800x600



<http://pc.watch.impress.co.jp/docs/2002/0521/toshiba.htm>

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)



曲がるガラス

日本電気硝子

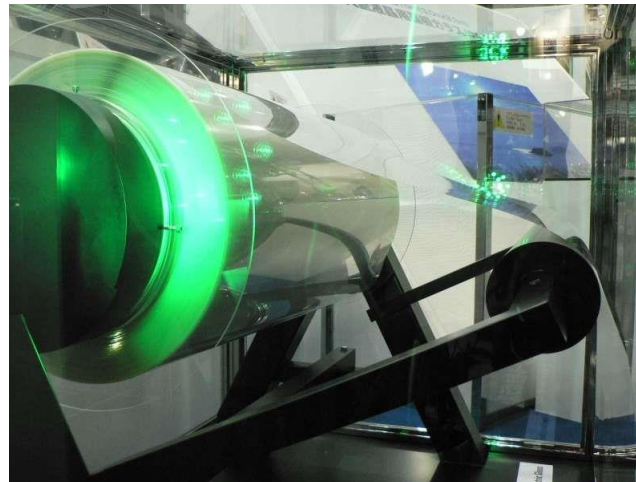


2009/10/29

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

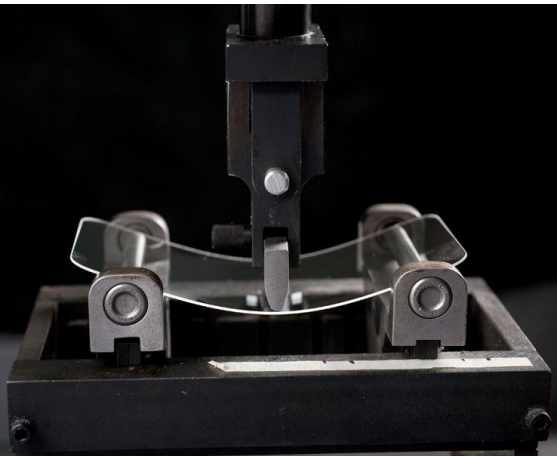
Green Device 2009 (10/28-30, パシフィコ横浜)

厚さ100 μm , 長さ400 m, 無アルカリガラス

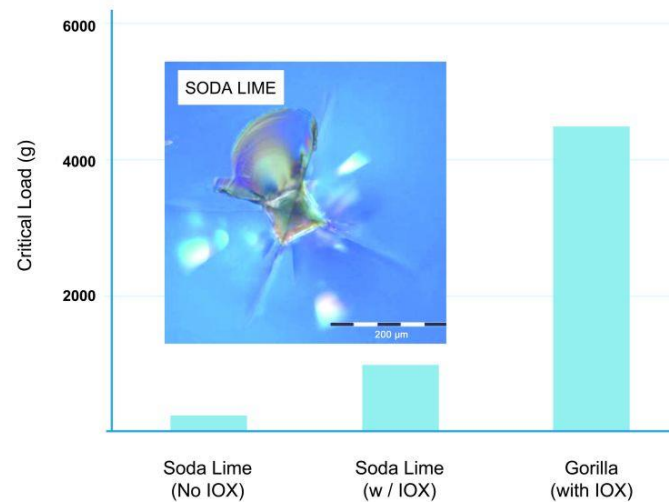


ゴリラガラス

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

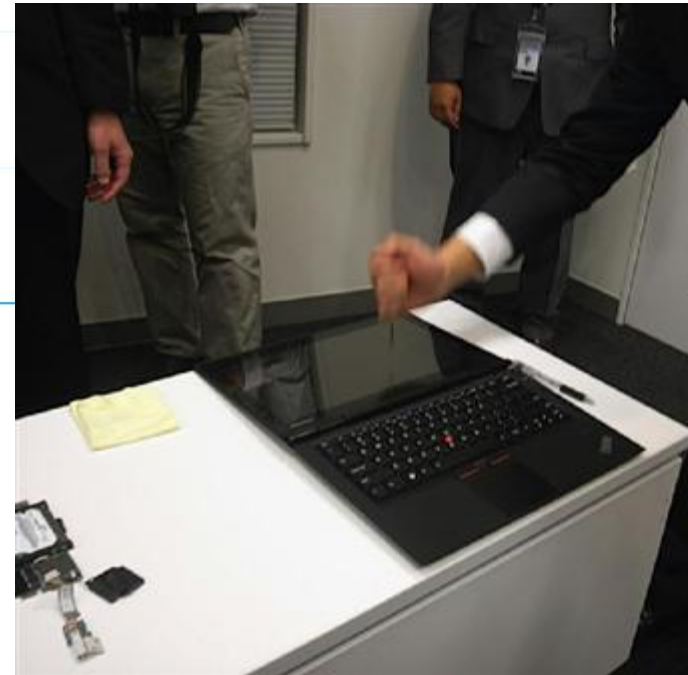


Greater damage resistance.



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	*	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
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

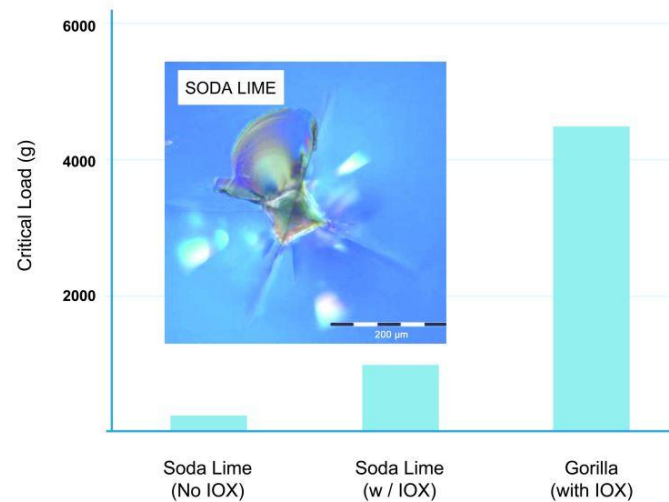
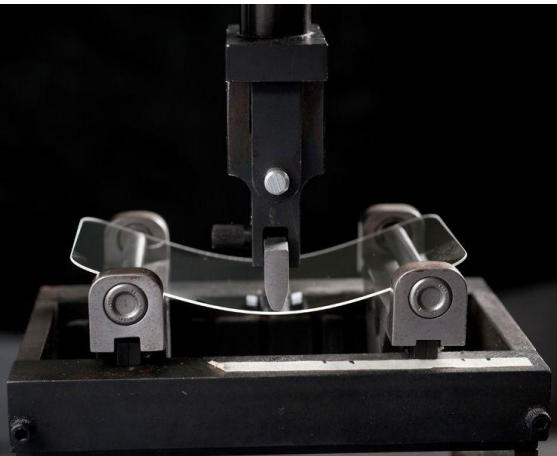
ゴリラガラス

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

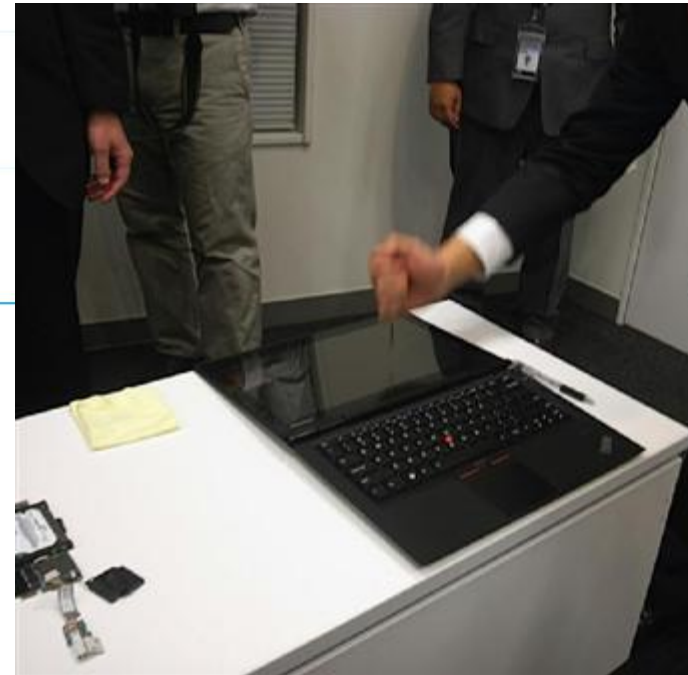
ガラス中の Na^+ イオンを大きな K^+ イオンで交換することで
表面に圧縮応力をかけて強化

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/>

酸化物の特徴は？

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

透明導電性酸化物 (TCO) が使われている機器

平面テレビ (LCD, PDP, 有機EL)

タッチパネル



薄膜太陽電池

産総研, メガソーラータウン



三菱重工
 $a\text{-Si:H}$

東急電鉄 すすかけ台駅

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

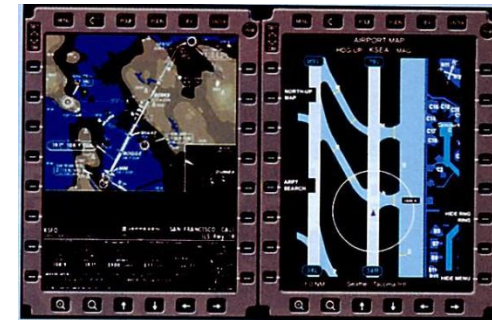


B787のcockpit。両側の席ともにヘッドアップ・ディスプレイ(写真中の矢印)がつけられた。B787がはじめてだ。中央の五つのディスプレイはそれぞれかえることができ、一部が故障して使えなくなってもほかで代用が可能だ。操縦桿(コントロールホイール、座席正面)を前後に押し引きすることで機首の上下(水平尾翼のエレベーターを動かす)を、左右にまわすことで機体の横き(旋回するときの動き、主翼のエルロンなどを動かす)を制御する。足下のペダルでは、機首の左右(垂直尾翼のラダーを動かす)を制御する。写真は2011年9月28日に羽田空港に到着した初号機を撮影。



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することが可能となった。地上と通信することで、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。

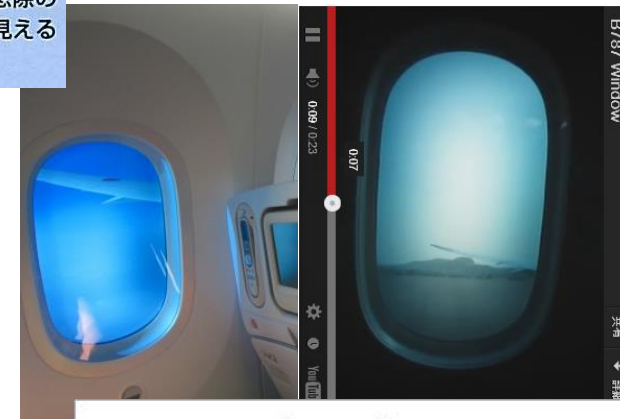
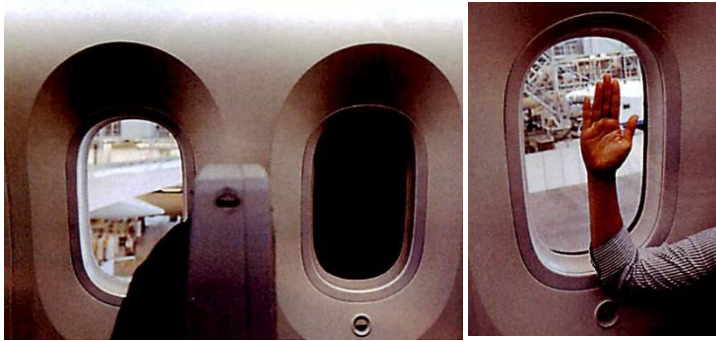
ボーイング787 Dreamliner

Newton2011年12月号

B787のコックピット。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）がついたのは、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。

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。

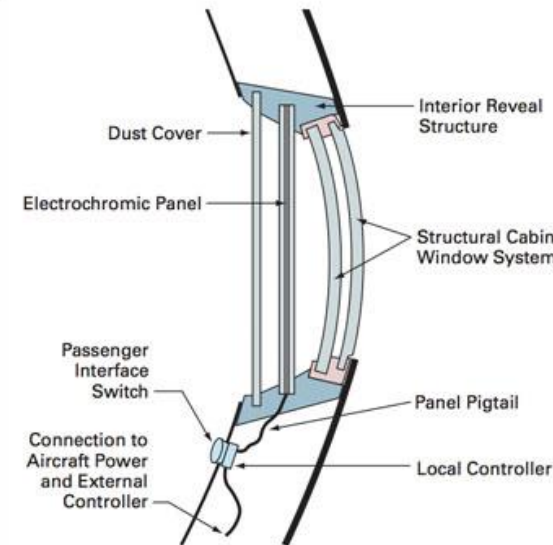


<http://optpelec.blog.fc2.com/blog-entry-540.html>

GENTEX Corp.

<http://www.gentex.com/aerospace/aircraft-windows>

TCO / gel のエレクトロクロミック材料 / TCO



将来のディスプレイは透明になる？

ヘッドアップディスプレイ



F/A-18C Hornet
Wikipedia, Japanese
<http://ja.wikipedia.org/>



Defi-Link VSD CONCEPT
Nippon Seiki Co. Ltd.
<http://www.nippon-seiki.co.jp/defi/>

未来の姿？

Time Machine, 2002, Dreamworks



Minority Report, 2002, 20Century Fox



透明窓ディスプレイ



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

使い方によってはSiよりも優れた半導体デバイスを作れる

アモルファス（非結晶）材料は特性が悪い？

アモルファスシリコン (a-Si)

- ・欠陥が多い
- ・性能（“移動度”）が低い
単結晶Si の 1/1000 以下

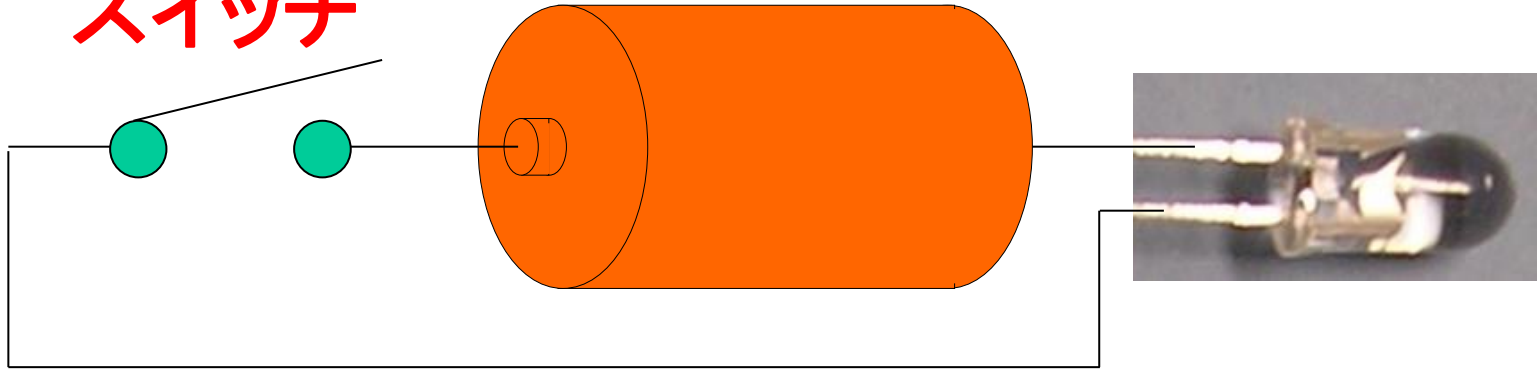
誤解：すべてのアモルファスは特性が悪い

酸化物：アモルファスでも
高性能の材料は見つかる！

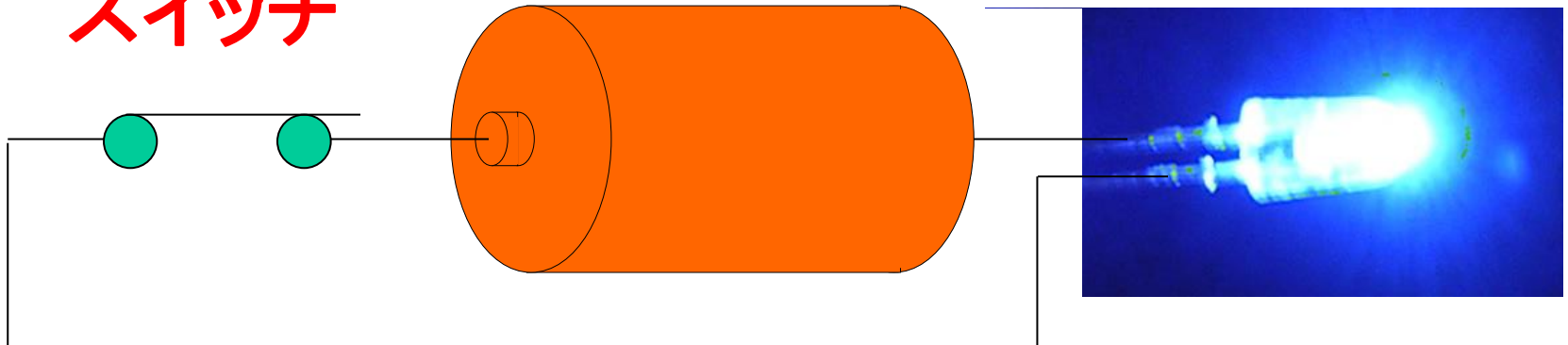
トランジスタ

電気でオン・オフを切り替えるスイッチ

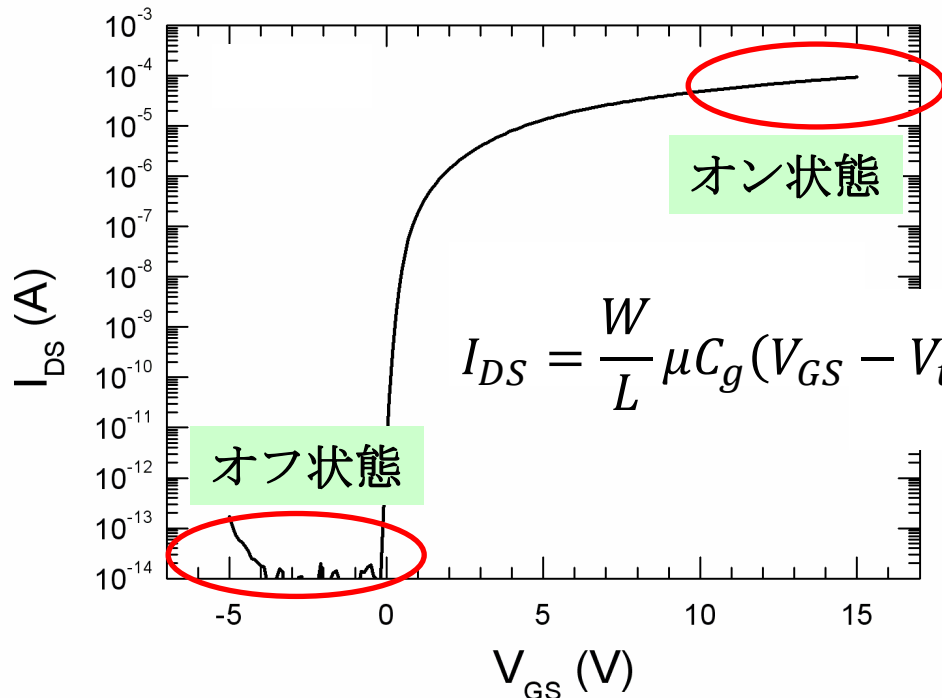
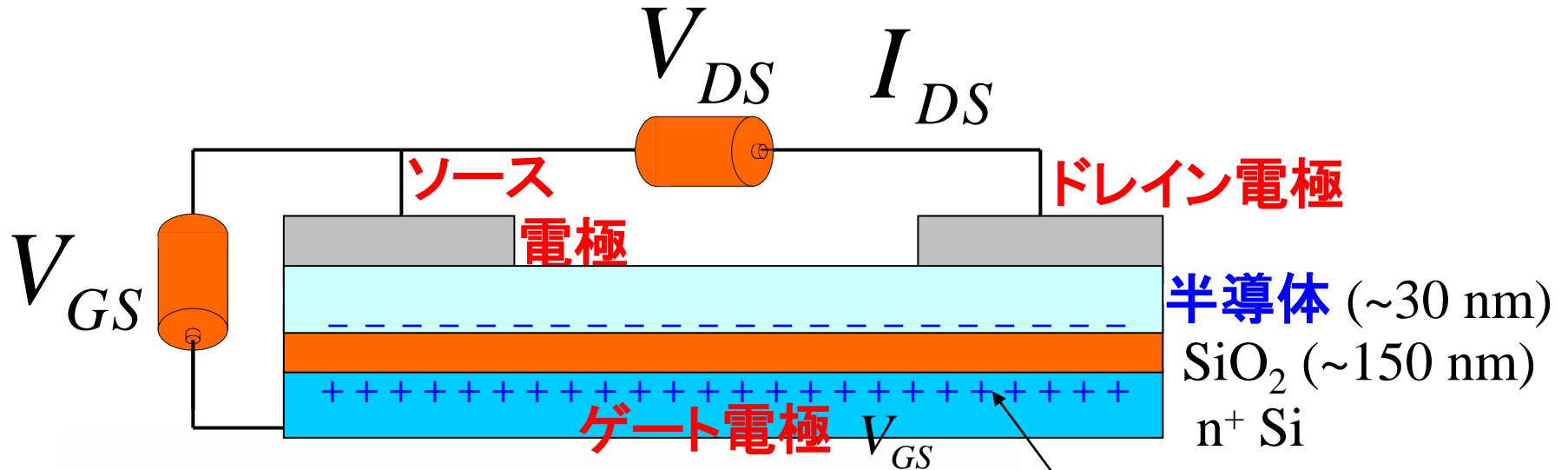
スイッチ



スイッチ



薄膜トランジスタの構造と動作



$$Q_{ind} \approx C_g (V_{GS} - V_{th})$$

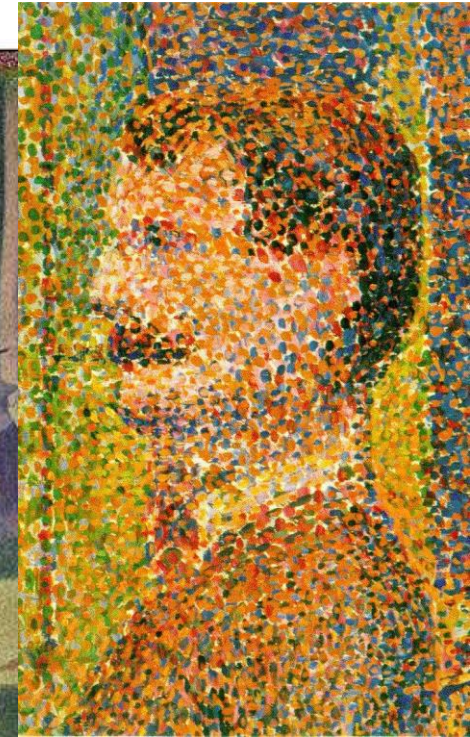
$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_g (V_{GS} - V_{th}) V_{DS}$$

ゲート電圧 V_{GS} で
電流 I_{DS} が10桁も変わる!!

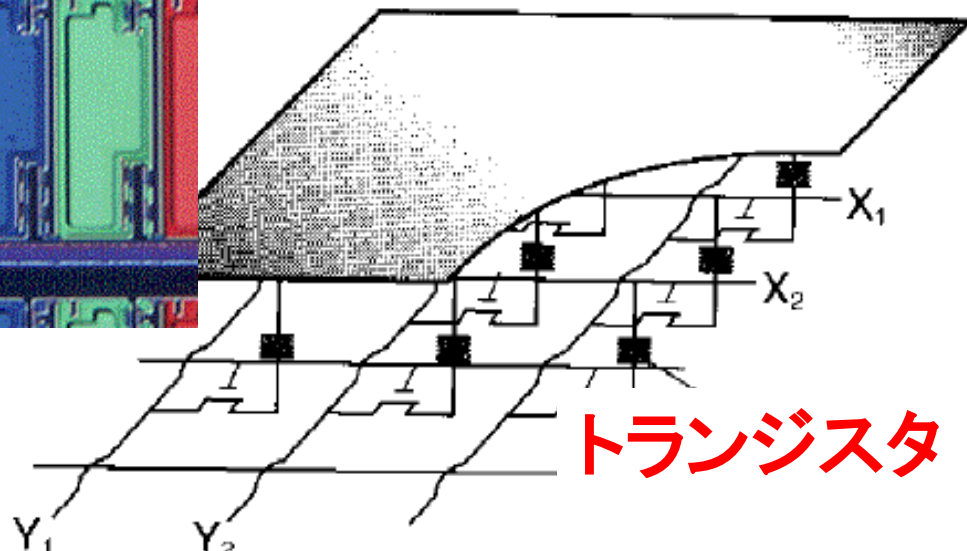
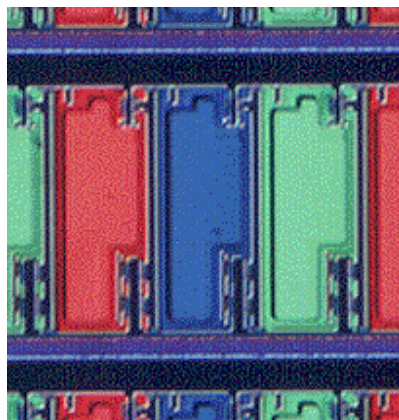
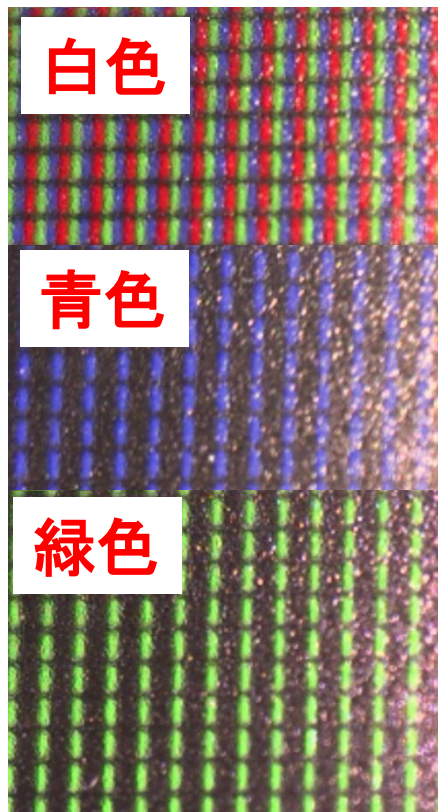
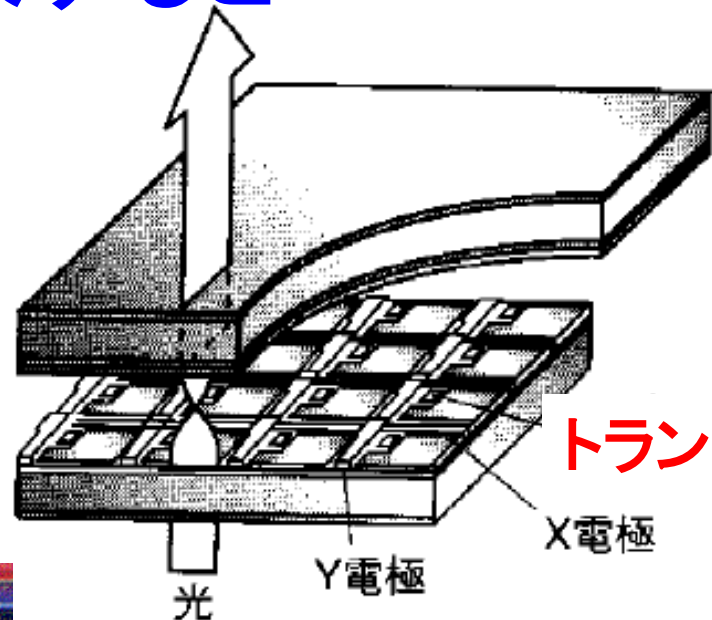
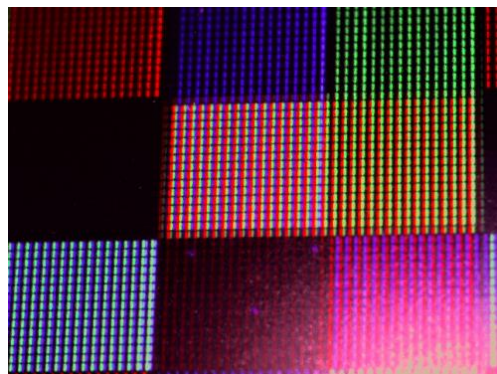
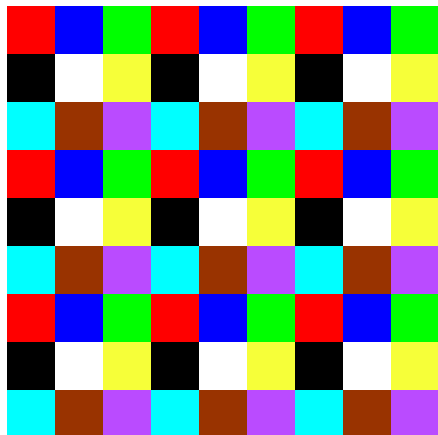
グランド・ジャット島の日曜日の午後

1884~1886年

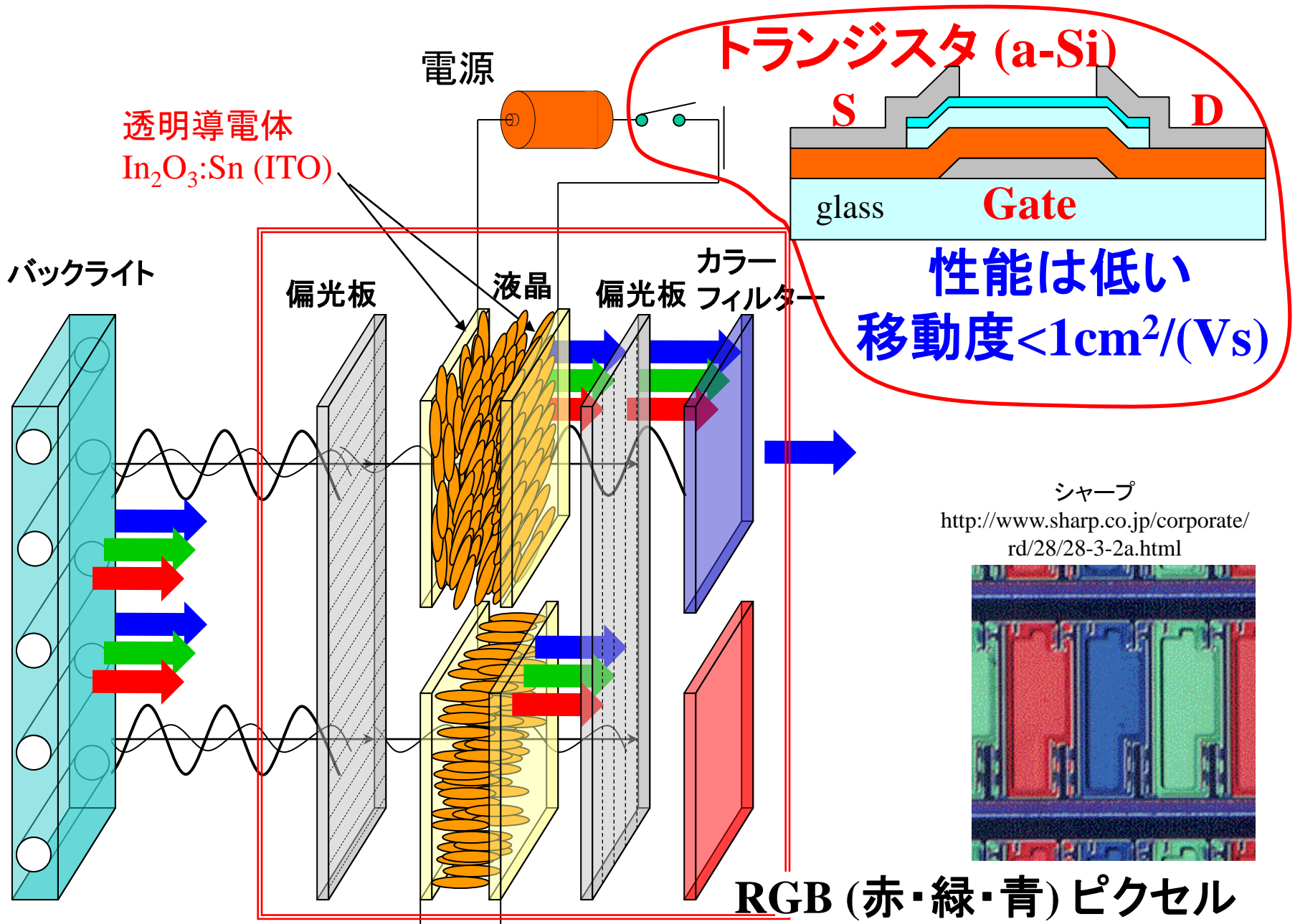
スーラ (1859~1891) 点描法



液晶TVを拡大すると...

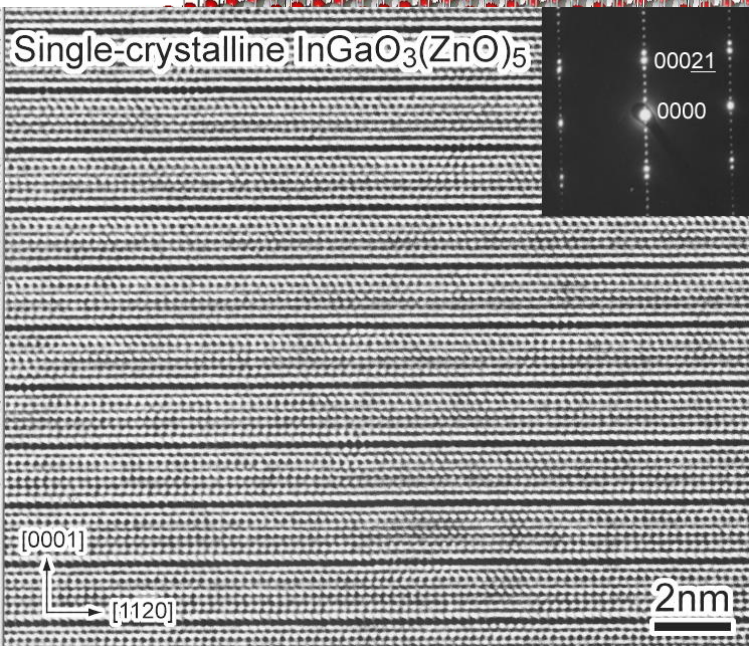
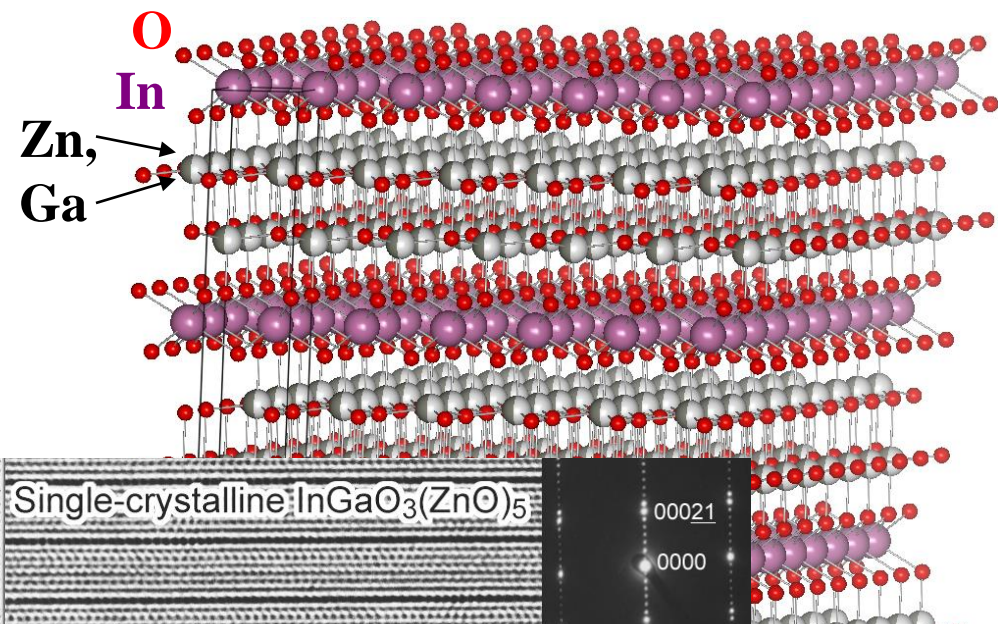


液晶TVの構造

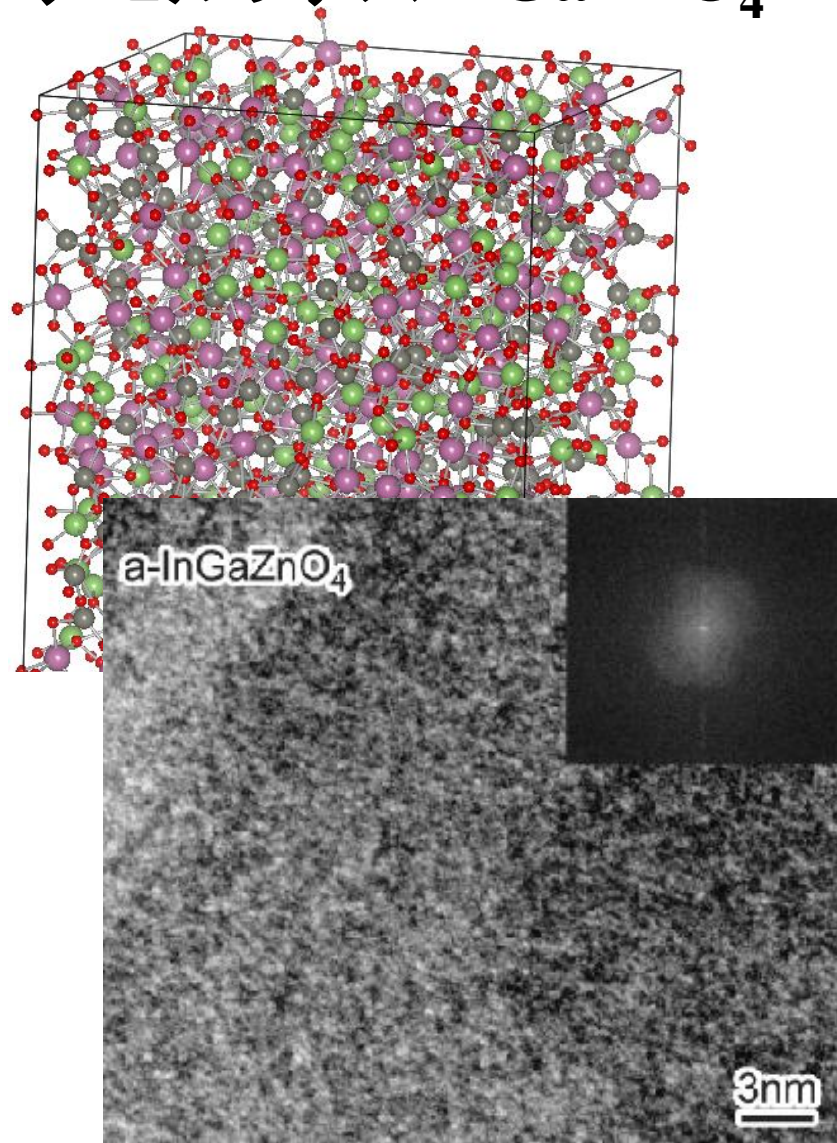


結晶とアモルファスInGaZnO₄

結晶 InGaZnO₄



アモルファスInGaZnO₄



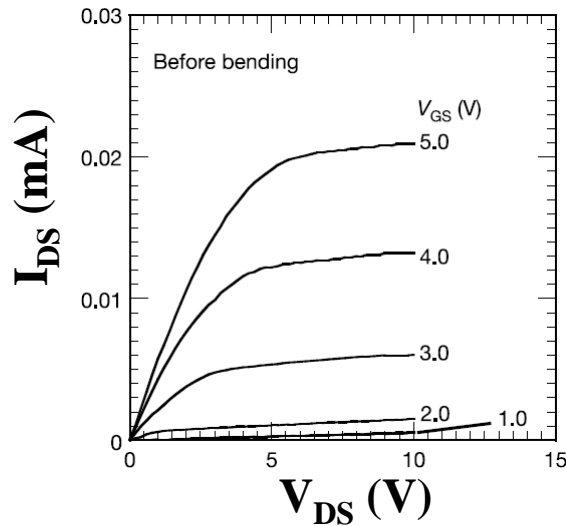
アモルファス酸化物半導体

K. Nomura et al., Nature **432**, 488 (2004)

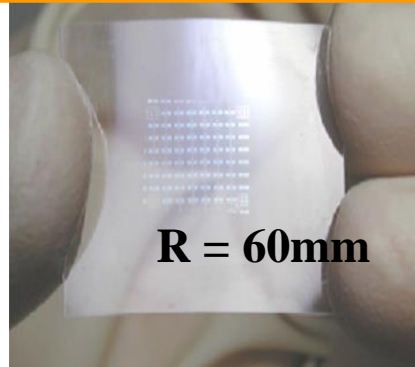
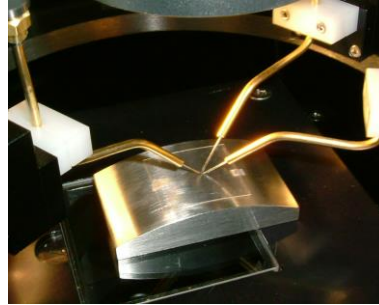
a-InGaZnO₄ (a-IGZO)

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

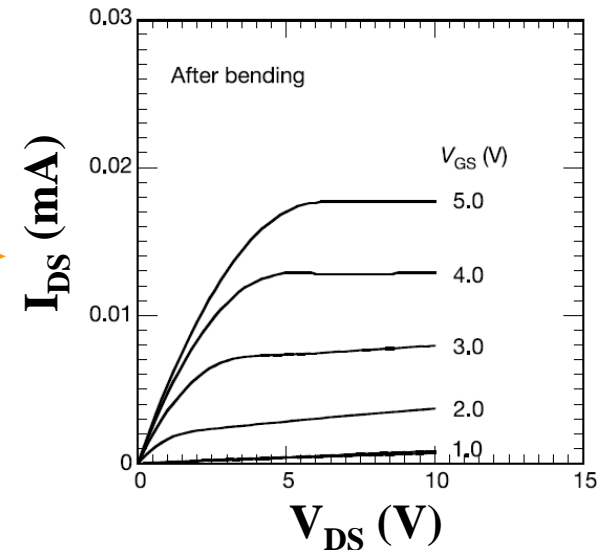
2004 曲げる前



8.3 cm²/Vs



曲げた後



7 cm²/Vs

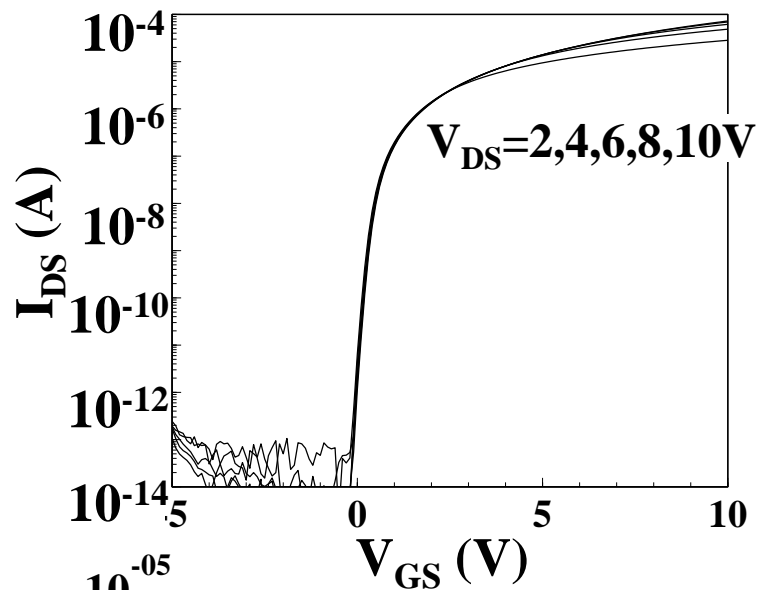
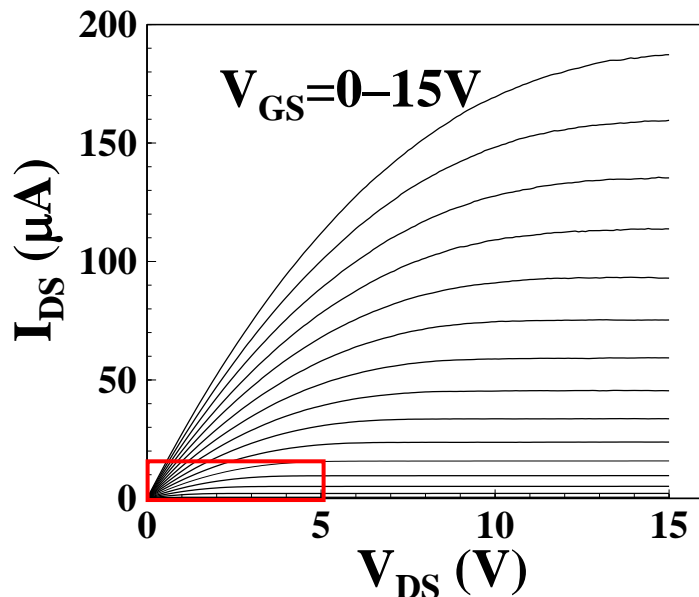
酸化物トランジスタは100倍の電流を流せる

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

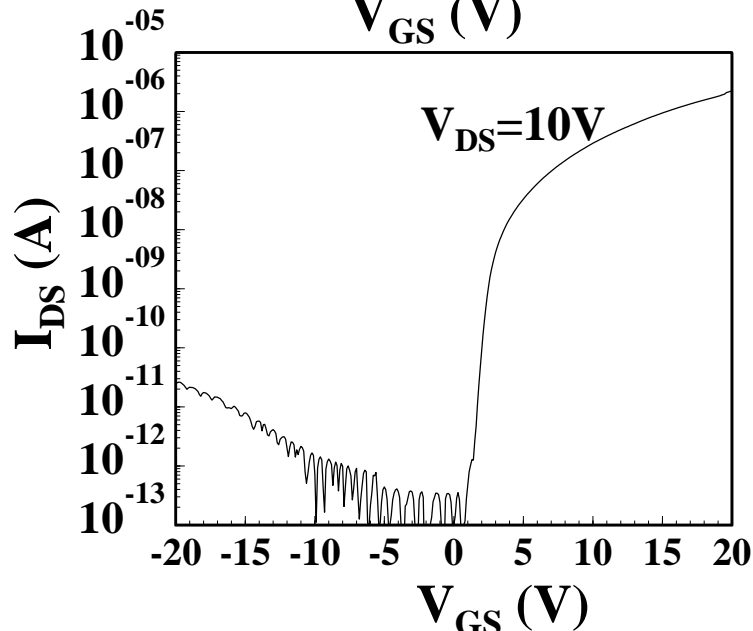
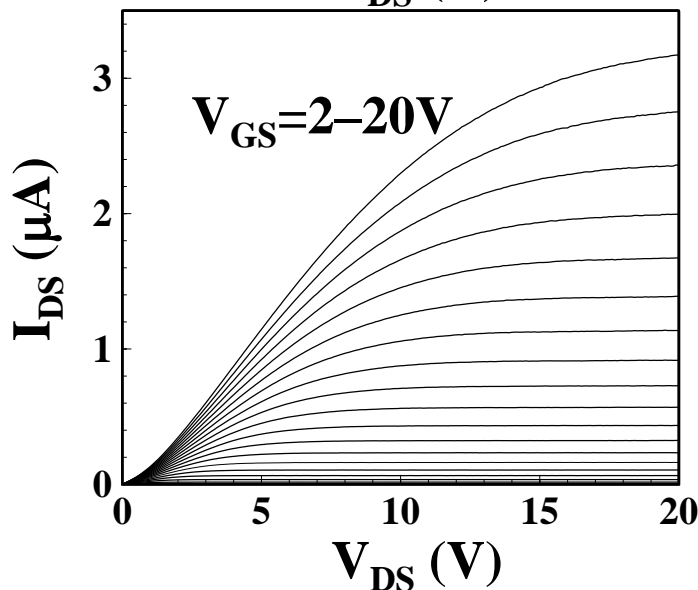
a-IGZO: Top-contact, bottom gate 40nm-thick a-IGZO / 150nm-thick SiO₂ / c-Si, W/L = 300/50 (μm)

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

Apple iPad Pro
12.9", 2,732×2,048
(Sharp, LG etc, 2015/11)



Microsoft Surface Pro 4
12.3", 2,736×1,824
(Samsung, 2015/10)



AQUOS EVER SH-02J
5.0", 720×1,280 LCD Full In-Cell
(Sharp, 2016/11/4)



Wallpaper TV (OLED)
65" 4K
(LG, 2017/4, in Japan)



OLED TV
88" 8K
(LG, 2018/1, CES2018)

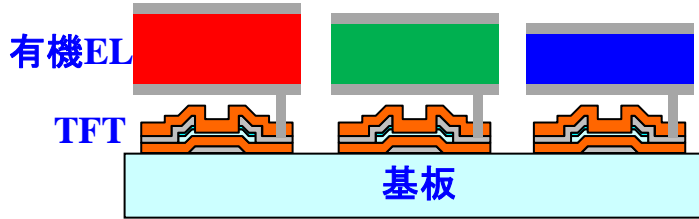


Rollable TV (OLED)
OLED R, 65" 4K
(LG, 2021 on sale at \$100,000)



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



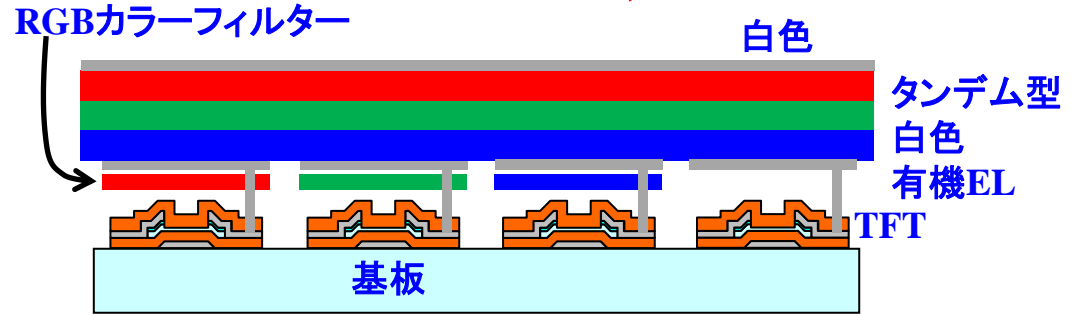
LTPS TFT : 大面積化困難 (G6)

RGB OLED: 作製 難しい

効率、輝度 : 良

色域 : 良

大型 (55 ~ 77") LG



IGZO TFT : 大面積化OK (G8 1,200×2,200mm²)

WOLED : 作製容易 (G8を2分割)

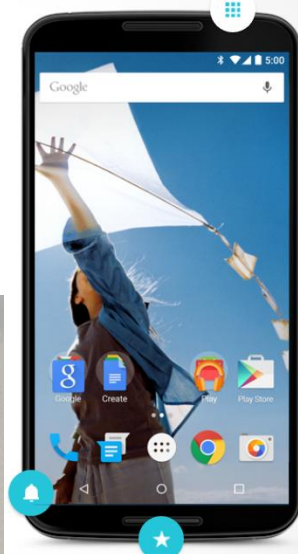
効率、輝度 : 悪

色域 : 良

GALAXY Note Edge



Nexus 6



LG G Watch R



LG's Bringing Its Rollable OLED TV to the US With a \$100,000 Price Tag

2021/7/16 PC mag

<https://www.pcmag.com/news/lgs-bringing-its-rollable-oled-tv-to-the-us-with-a-100000-price-tag>

LG Signature OLED R

65", 120Hz 4K gaming, variable refresh rate

\$87,000 in South Korea in October 2020

\$100,000 in US in 2021



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
使い方によってはSiよりも優れた半導体デバイスを作れる
4. 周期表のほぼすべての元素を使える
環境にやさしい新機能材料を作れる可能性
5. 自然ナノ構造をもつ結晶がたくさん
ナノ構造を利用した新機能開発

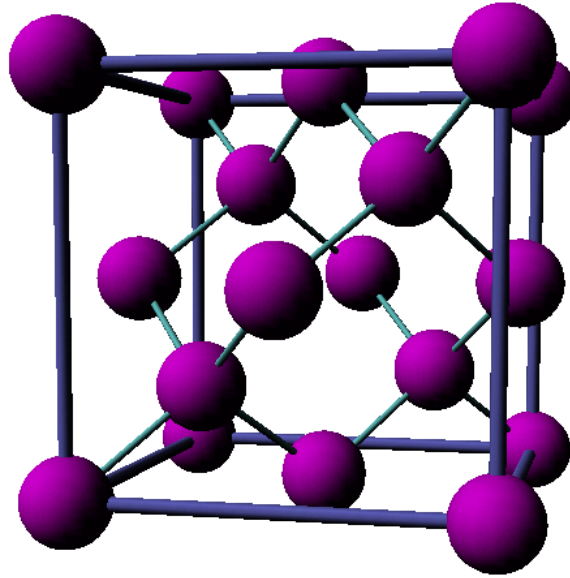
「元素戦略」: 元素に機能を担わせる

=> 結晶構造や特異な化学種 (H⁻など) に
機能を担わせる

半導体の結晶構造

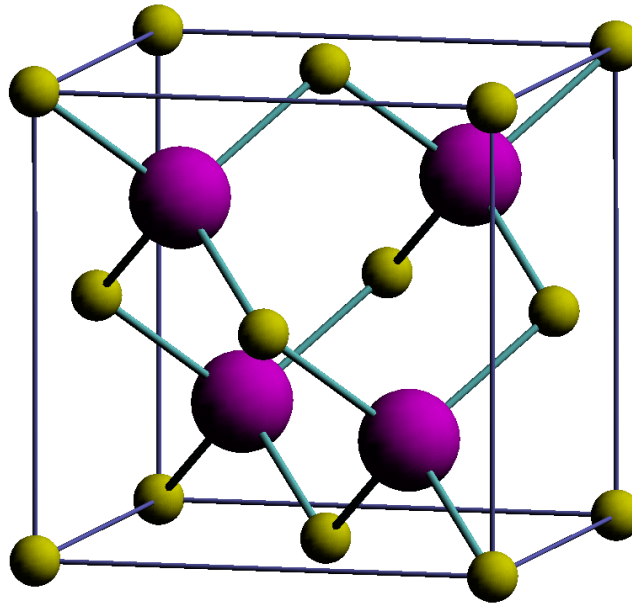
ダイヤモンド構造

シリコン
ダイヤモンド
ゲルマニウム



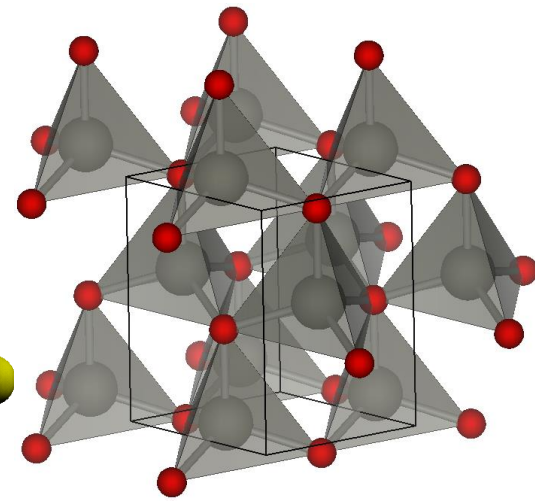
閃亜鉛鉱構造

ガリウム砒素
窒化ガリウム
りん化インジウム
硫化亜鉛



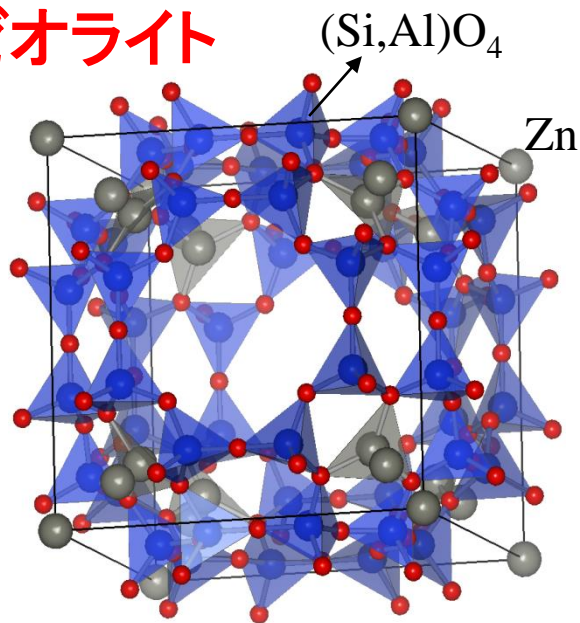
ウルツ鉱構造

酸化亜鉛

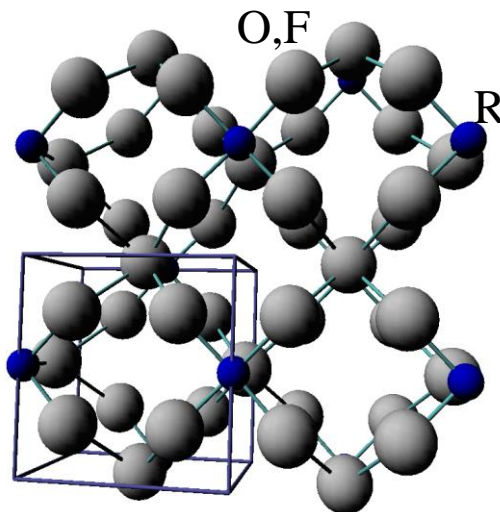


酸化物結晶中の自然ナノ構造

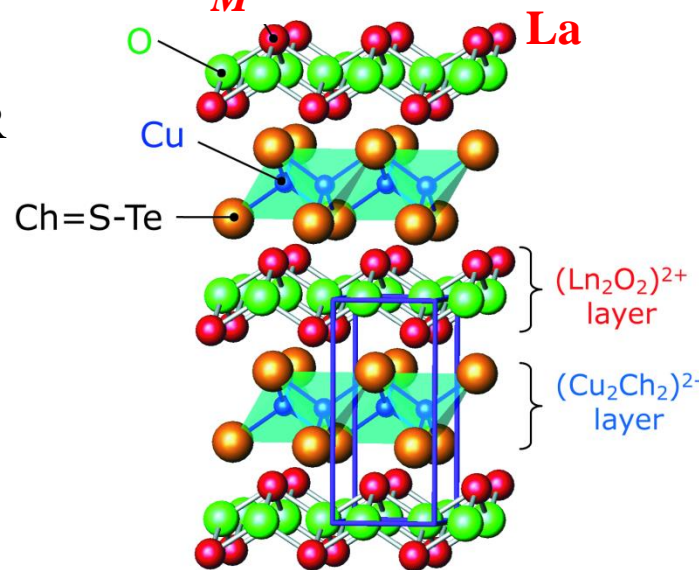
ゼオライト



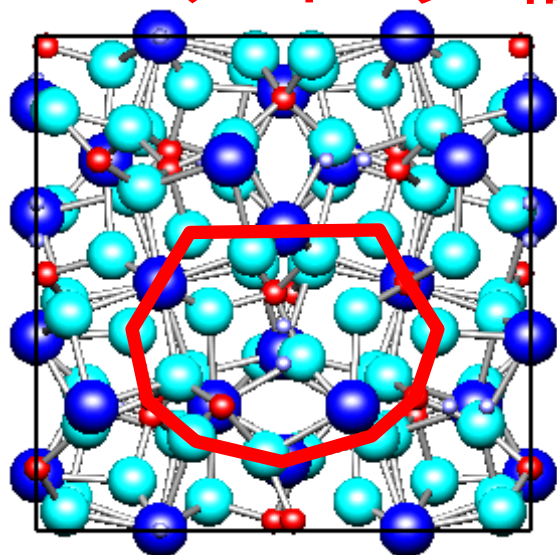
WO_3



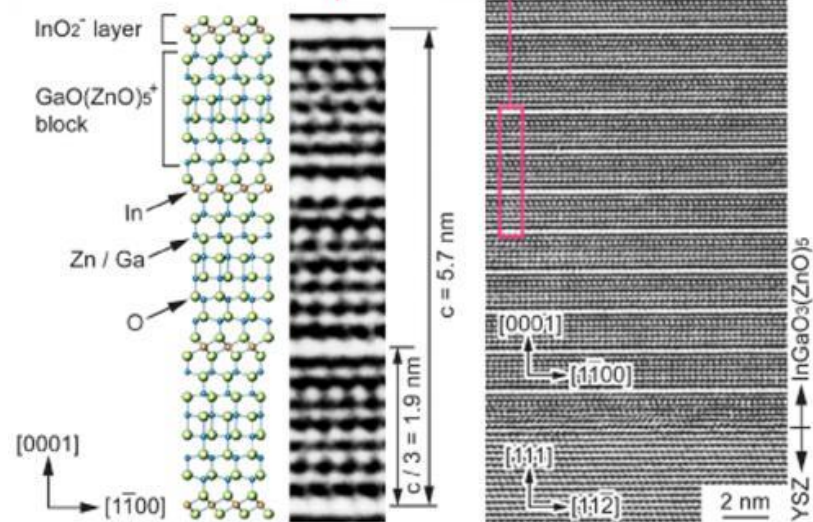
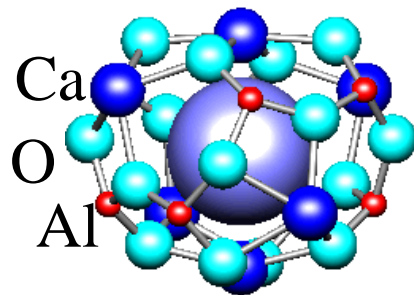
LnT_MAX



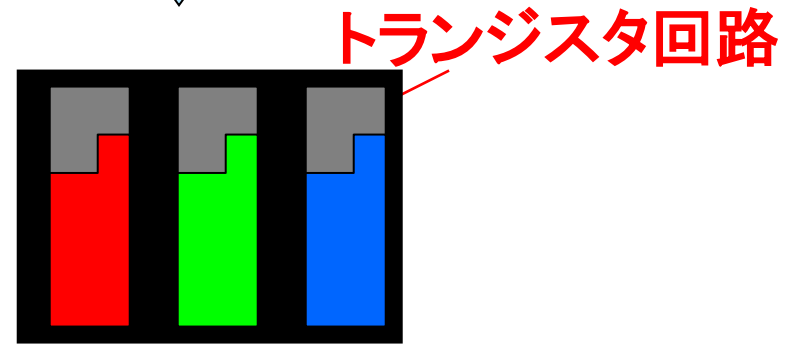
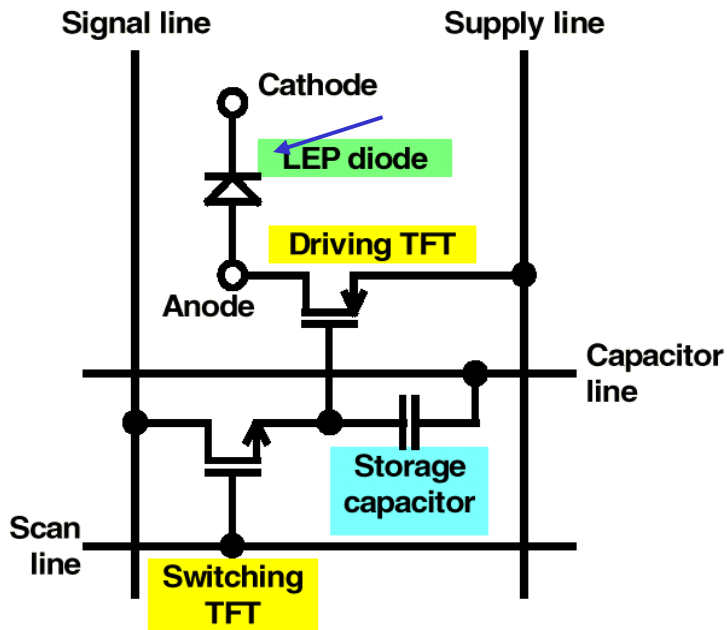
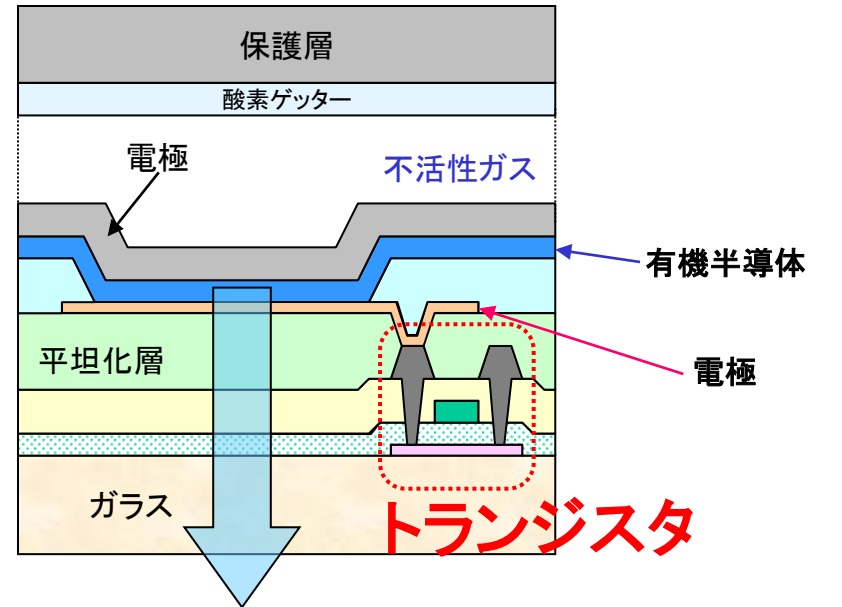
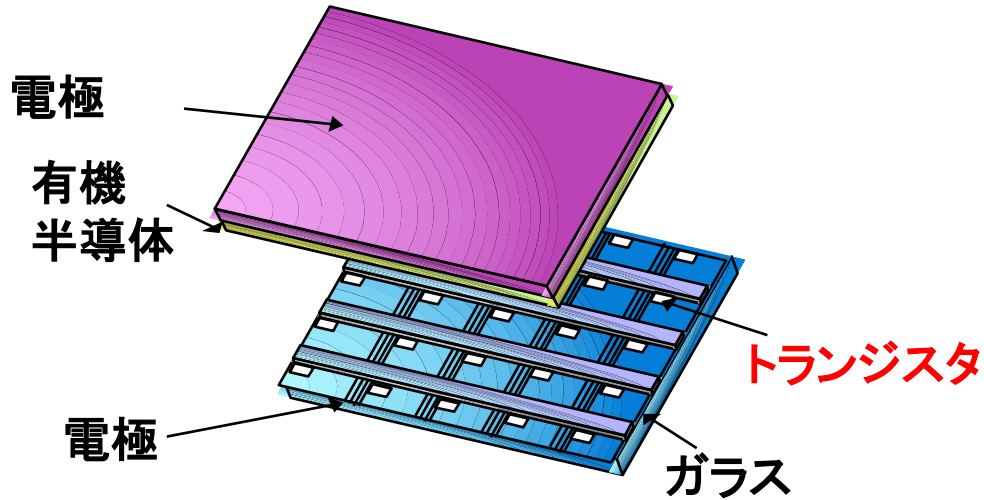
ナノポーラス結晶 C12A7



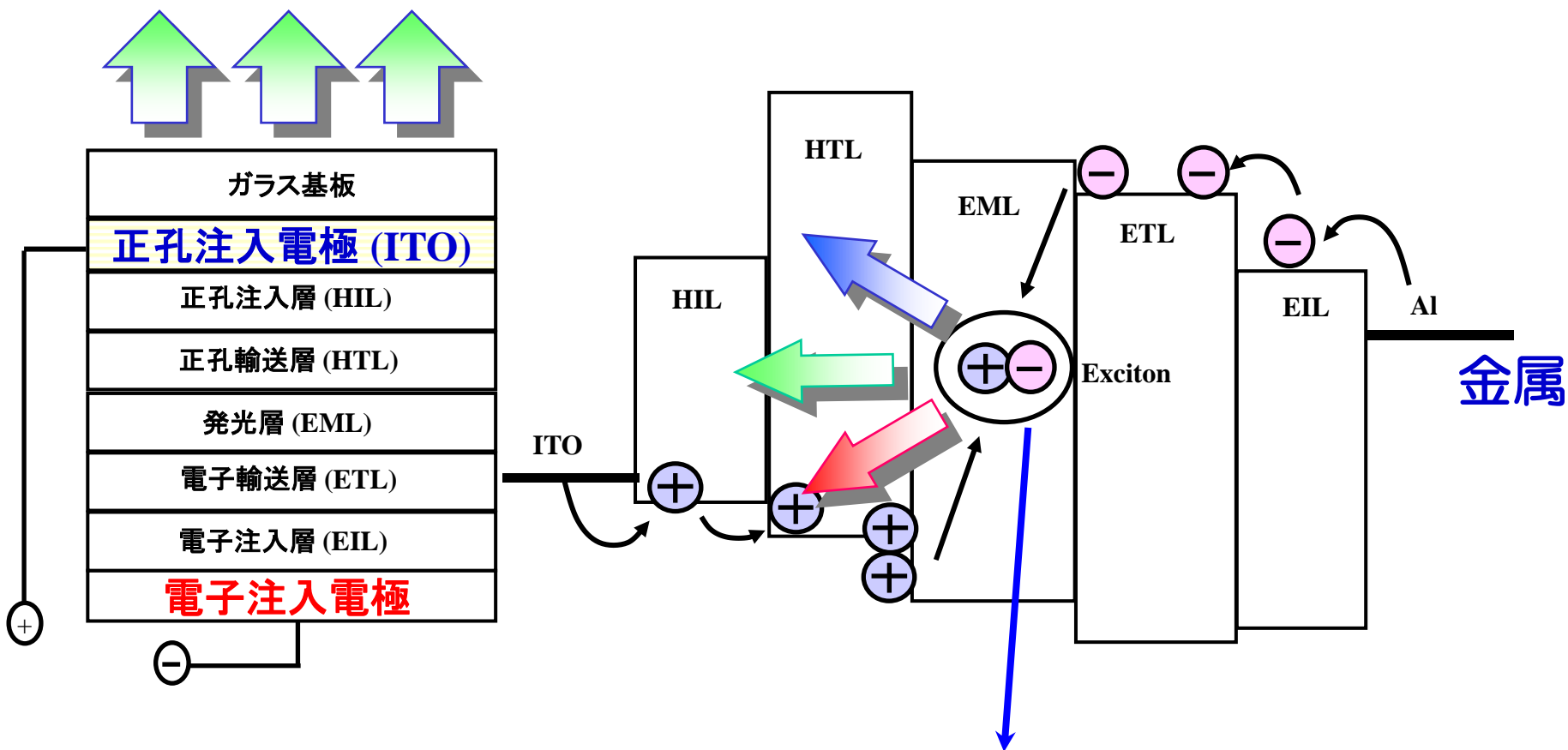
$\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$



有機ELの駆動方法

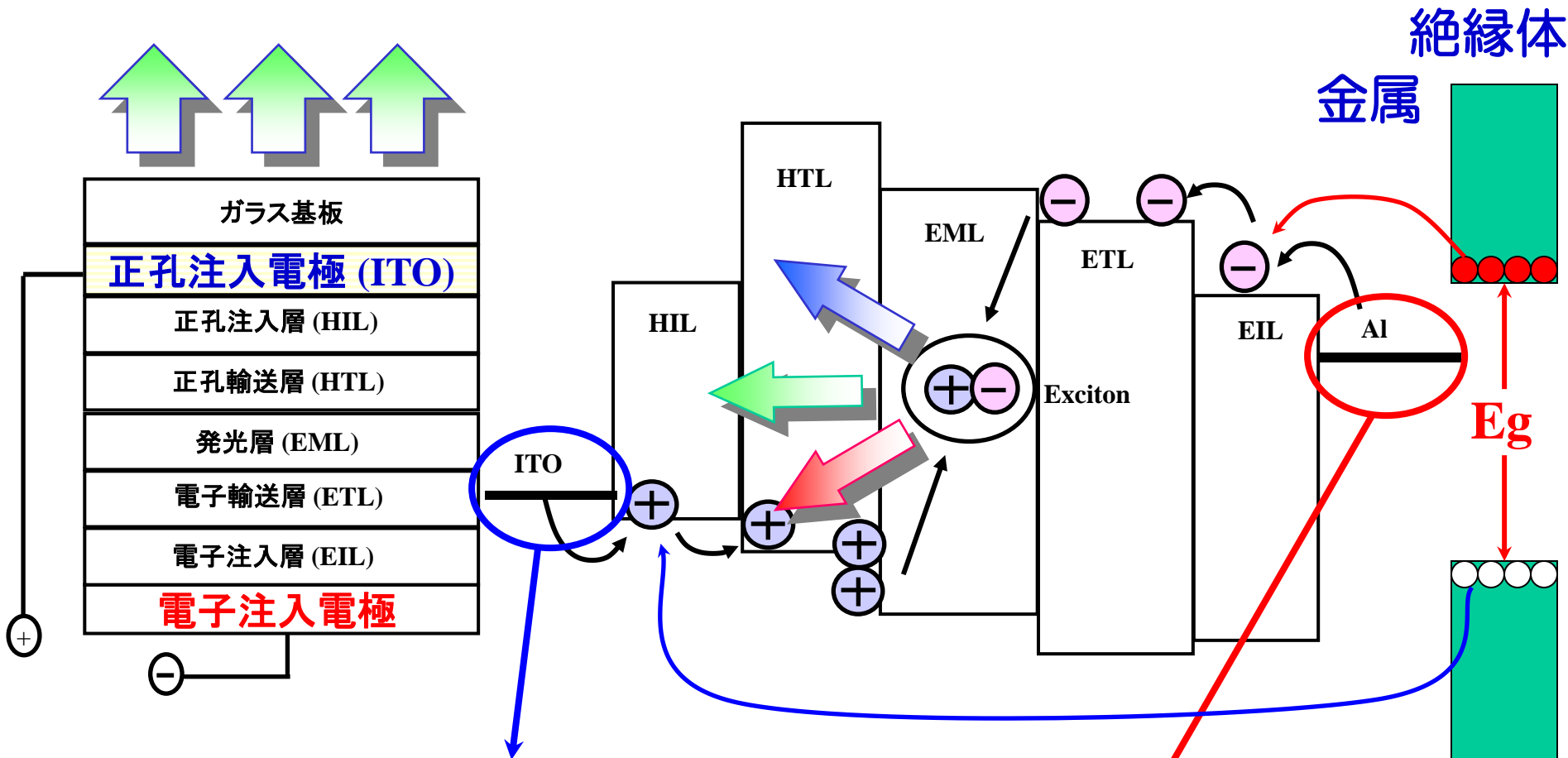


有機ELの構造と動作原理



電子と正孔をぶつけると光が出る

有機ELに必要とされる材料は？



正孔のエネルギーが低い：正孔が不安定
電子のエネルギーが高い：電子が不安定

12CaO·7Al₂O₃ (C12A7)の結晶構造

電気絶縁体 ($E_g > 7 \text{ eV}$)

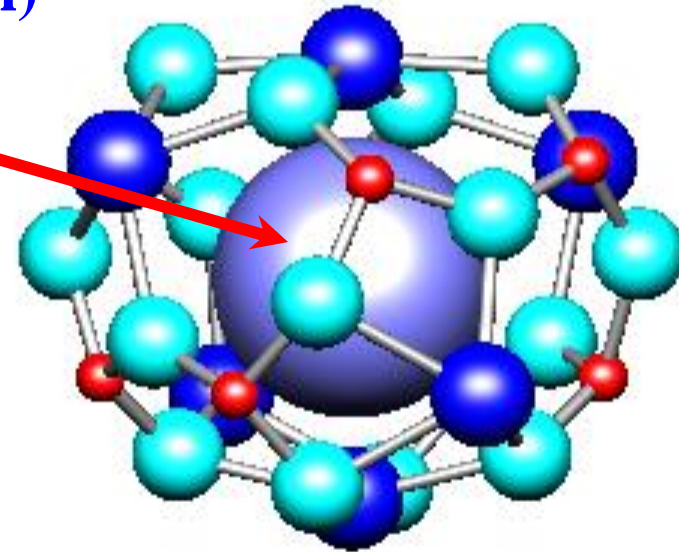
$$\sigma < 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$$

何の特別な機能は無い!

アルミナセメントの構成原料

正に帯電したケージ(籠) (~0.4 nm)

自由酸素イオン(O²⁻)



自由O²⁻イオンを置き換える



O⁻, H⁻, e⁻, etc.

新しい機能

C12A7:O⁻

C12A7:H⁻

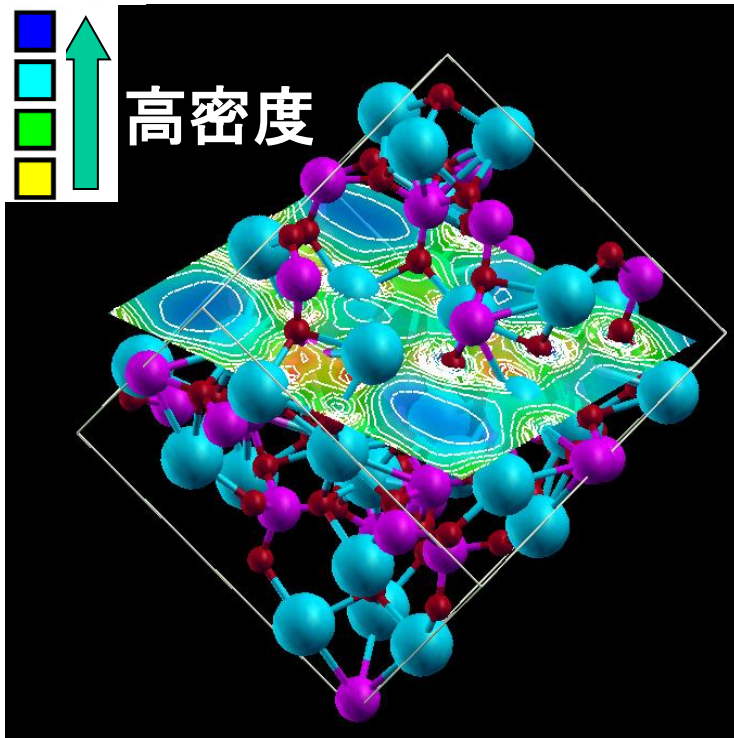
C12A7:e⁻

C12A7:e⁻の電子構造

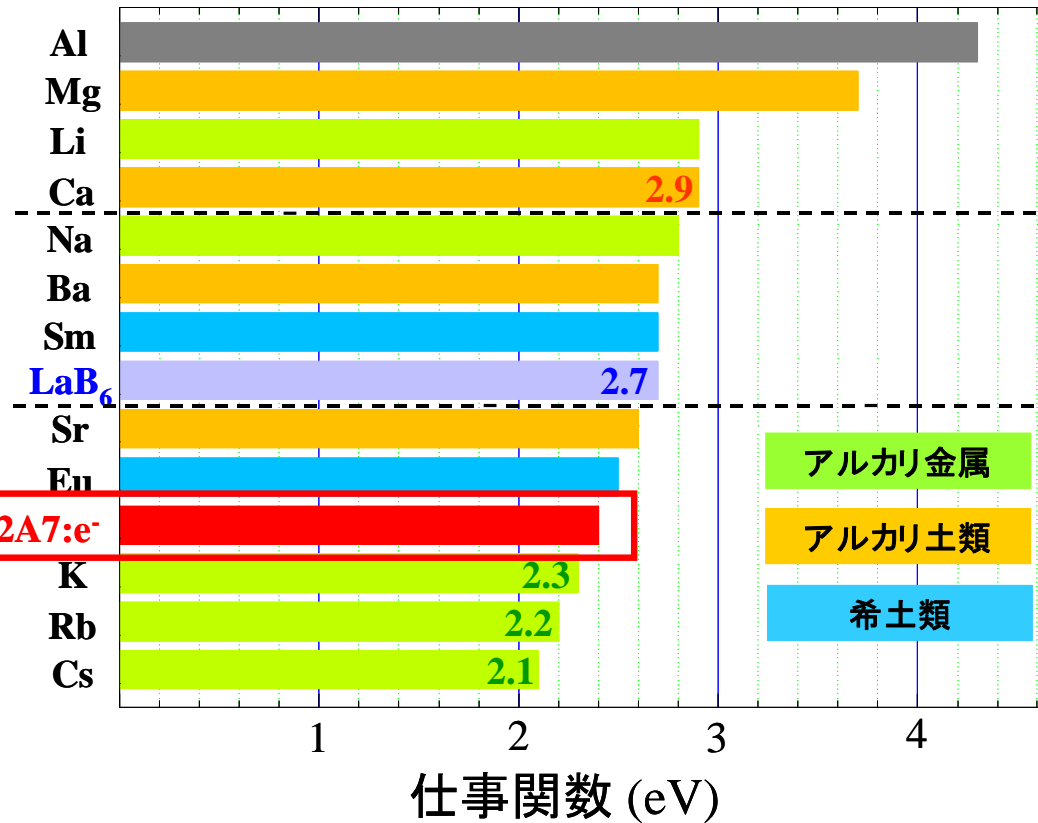
C12A7:e⁻

包接自由酸素イオンを電子と交換
電気伝導度 ~1500 Scm⁻¹

仕事関数: ~ 2.4 eV
化学的に安定



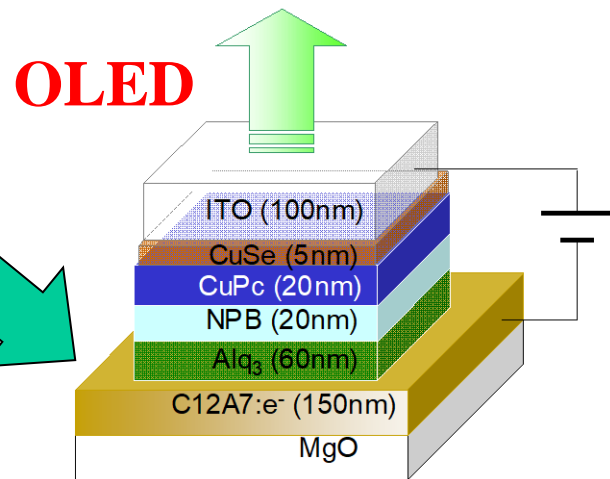
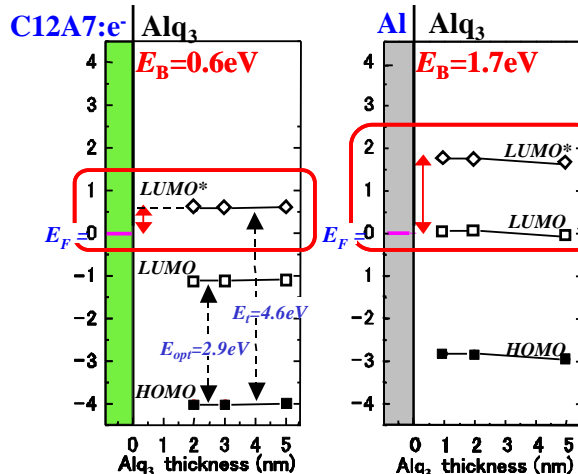
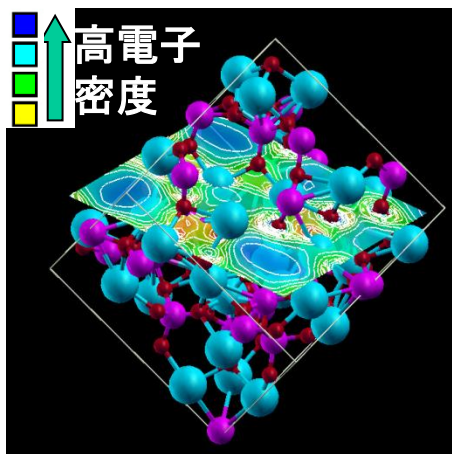
Calculated by WIEN2k



有機ELのキャリア注入電極

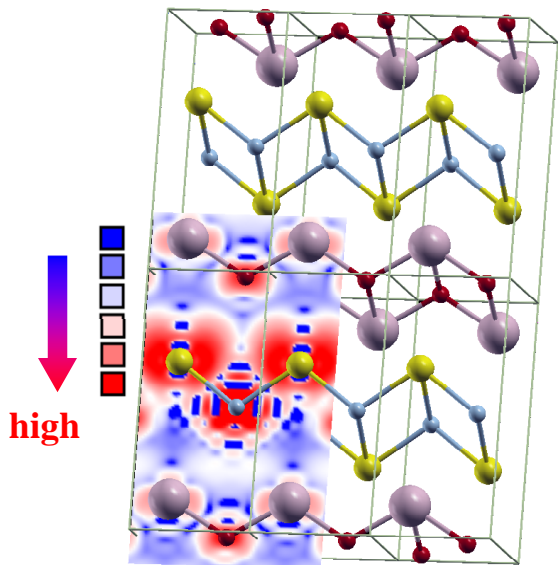
C12A7:e⁻ (n型金属, 低仕事関数 2.4eV)

電子注入障壁 (Alq₃): **<0.7eV**

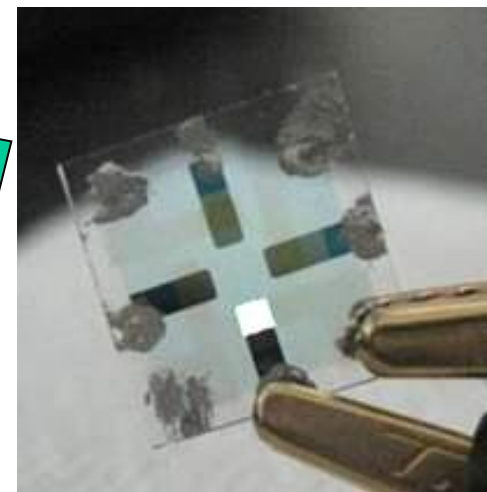
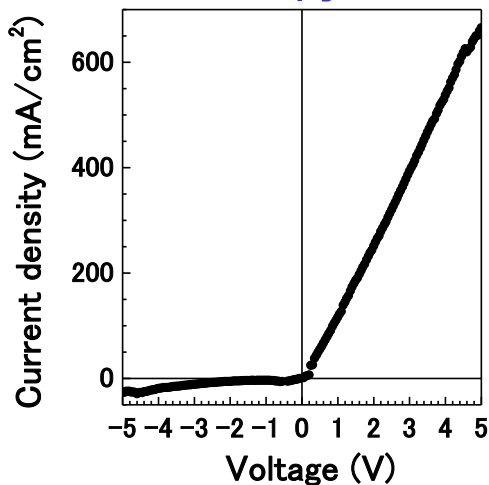


LaCuOSe:Mg, Cu_xSe

(p型金属, 高仕事関数: 5 eV)



正孔注入電極 (NPB/CuPC): **<0.4eV**
Ohmic的



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
使い方によってはSiよりも優れた半導体デバイスを作れる
4. 周期表のほぼすべての元素を使える
環境にやさしい新機能材料を作れる可能性
5. 自然ナノ構造をもつ結晶がたくさん
ナノ構造を利用した新機能開発
6. バンドギャップが大きい
透明デバイス？

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

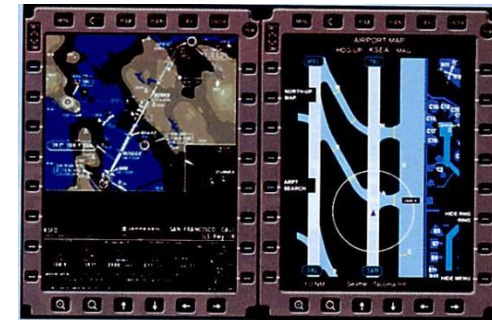


B787のcockpit。両側の席ともにヘッドアップ・ディスプレイ(写真中の矢印)がつけられた。B787がはじめてだ。中央の五つのディスプレイはそれぞれかえることができ、一部が故障して使えなくなってもほかで代用が可能だ。操縦桿(コントロールホイール、座席正面)を前後に押し引きすることで機首の上下(水平尾翼のエレベーターを動かす)を、左右にまわすことで機体の横き(旋回するときの動き、主翼のエルロンなどを動かす)を制御する。足下のペダルでは、機首の左右(垂直尾翼のラダーを動かす)を制御する。写真は2011年9月28日に羽田空港に到着した初号機を撮影。

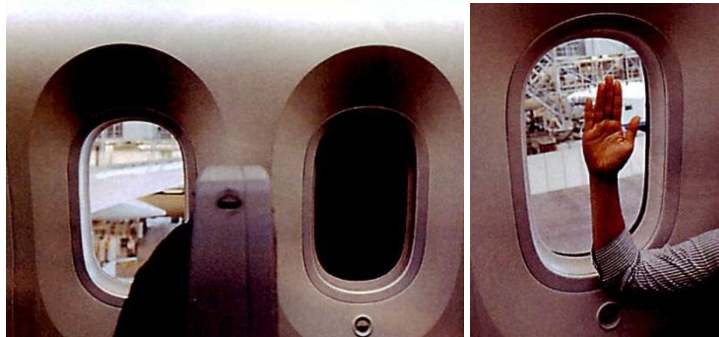


五つあるモニターの一つ。cockpitの中央右側のディスプレイを拡大した写真。画面の下3分の1に表示されているのは、飛行機がこれから飛行する高度の情報。このような垂直(鉛直)方向の情報を表示するのは、B787がはじめてだという。

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することが可能となった。地上と通信することで、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。

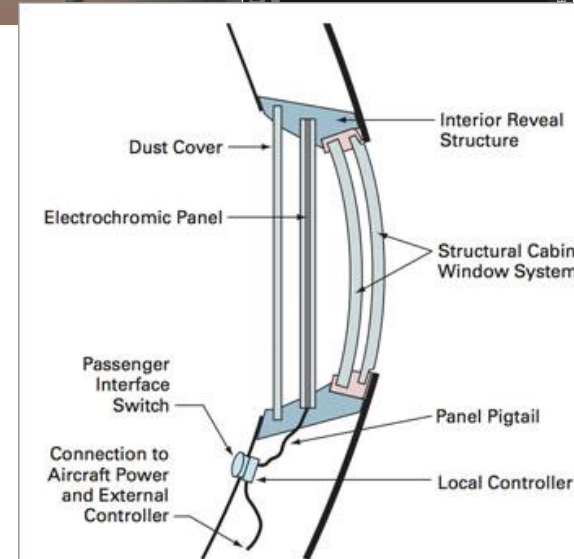
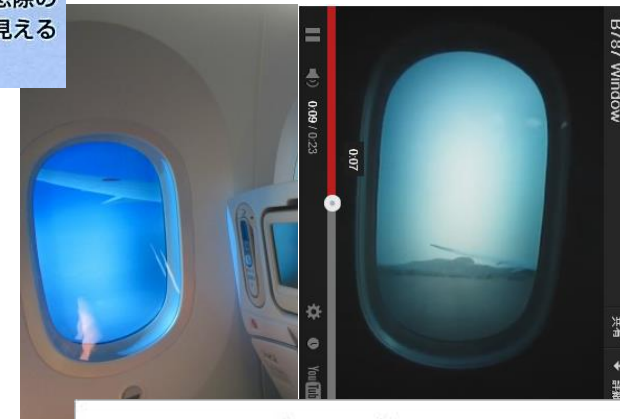
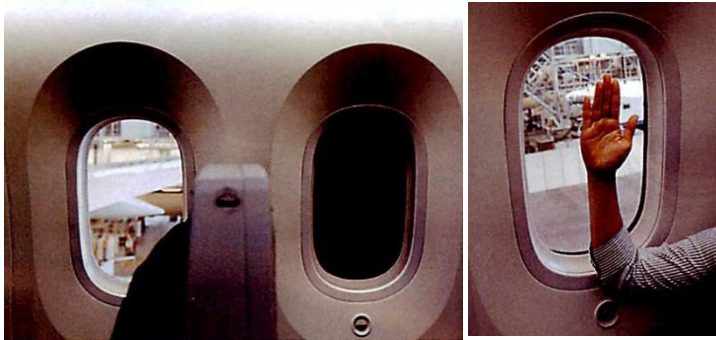
ボーイング787 Dreamliner

Newton2011年12月号

B787のコックピット。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）がついたのは、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。

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。



<http://optpelec.blog.fc2.com/blog-entry-540.html>

GENTEX Corp.

<http://www.gentex.com/aerospace/aircraft-windows>

TCO / gel のエレクトロクロミック材料 / TCO

透明な半導体 => 透明ディスプレイ

ヘッドアップディスプレイ



F/A-18C Hornet
Wikipedia, Japanese
<http://ja.wikipedia.org/>



Defi-Link VSD CONCEPT
Nippon Seiki Co. Ltd.
<http://www.nippon-seiki.co.jp/defi/>

未来の姿？

Time Machine, 2002, Dreamworks



Minority Report, 2002, 20Century Fox



透明窓ディスプレイ

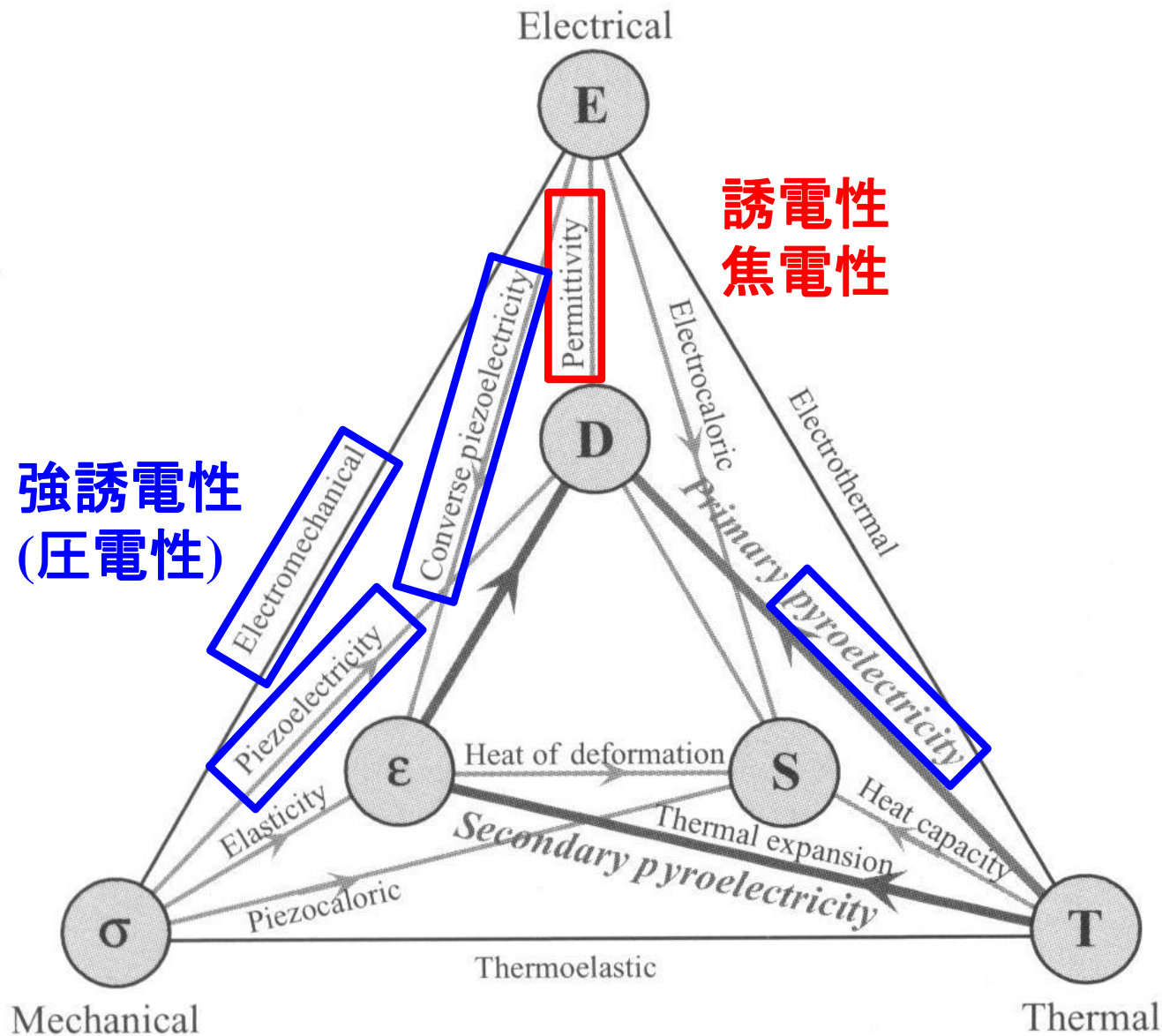


内容

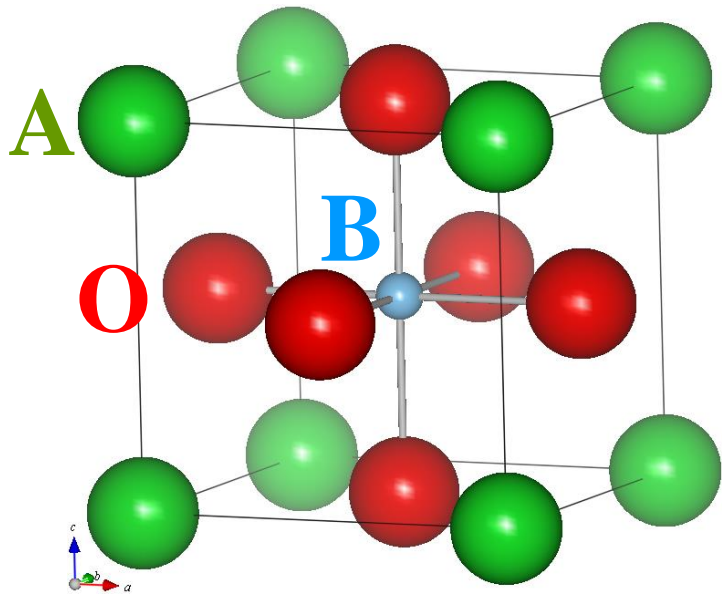
1. 身のまわりのセラミックス
2. 材料の不思議と可能性
同じ原料から全然違う材料ができる
3. 酸化物の特徴は？
4. 実用化されている機能セラミックス
5. 電子構造の直観的な理解
6. 化学結合理論
7. 環状分子からバンド理論へ
8. 実空間からバンド理論を考えてみよう

材料の機能とは何か？

Hadis Morkoc and Umit Ozgur, Zinc Oxide, Wiley-VCH



ペロブスカイト型結晶は 大きな誘電率や強誘電性を持つ



ϵ diverges and discontinuously changes
at the transition temperature
(Curie temperature) T_C , like λ :

λ transition

Feature of first order phase transition

$T > T_C$
Cubic structure
No spontaneous
polarization

$T < T_C$ stabilizes
ions displaced and
lattice distorted
=> Spontaneous polarization

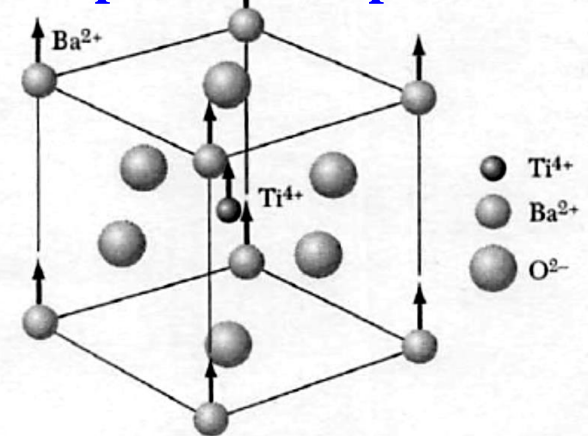
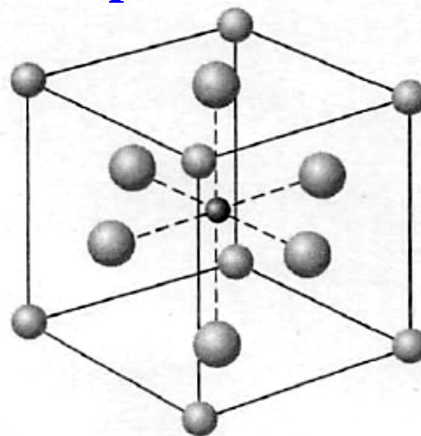
副格子構造があるため、
イオン半径比によって
構造が歪む

Case 1:

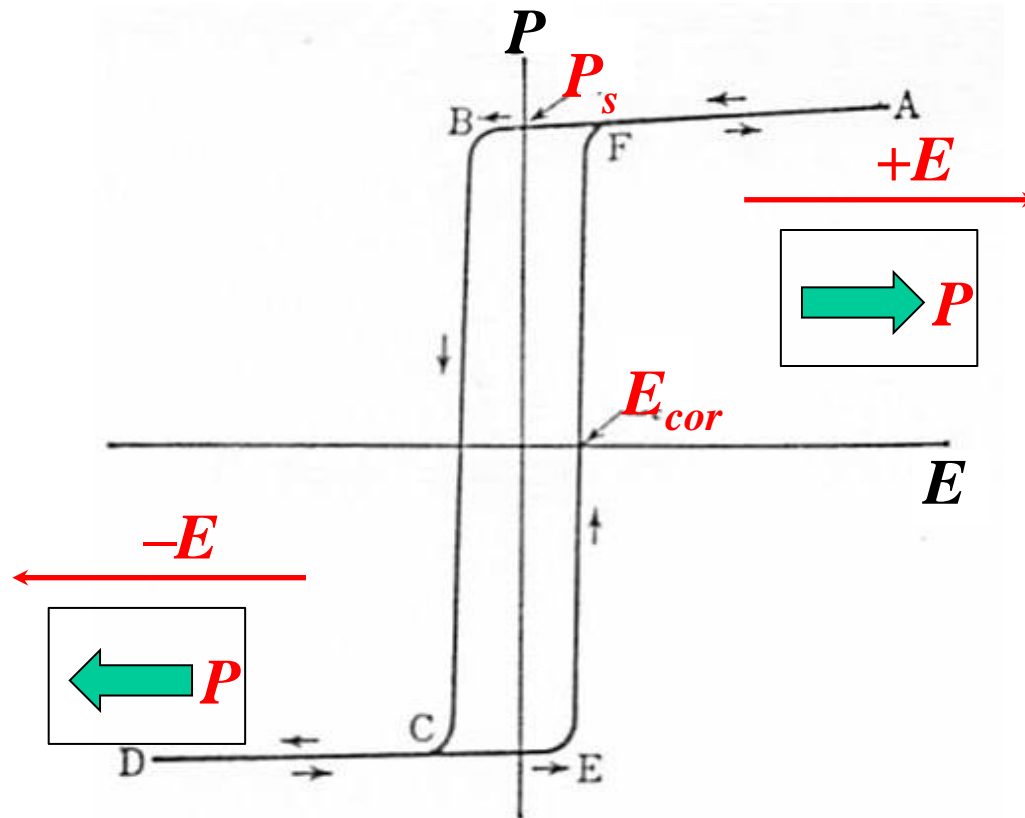
結晶格子はB-O結合で安定化
Aイオンは緩やかに内接

Case 2:

結晶格子はA-O結合で安定化
Bイオンは緩やかに内接



Feature of ferroelectrics: $D - E / P - E$ hysteresis loop



P_s : Spontaneous polarization
 E_{cor} : Coercive electric field

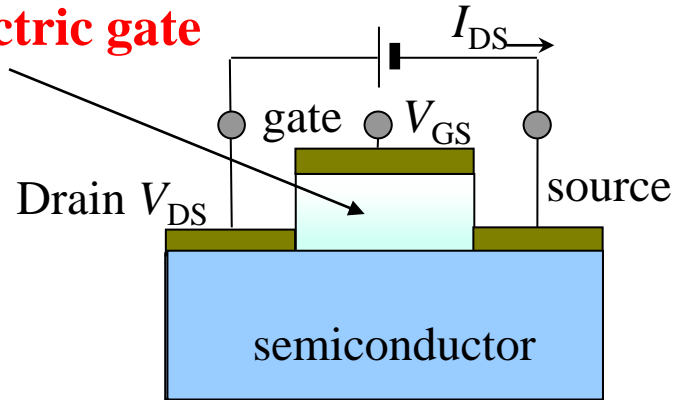
強誘電体の応用例

FeRAM (強誘電体メモリ)

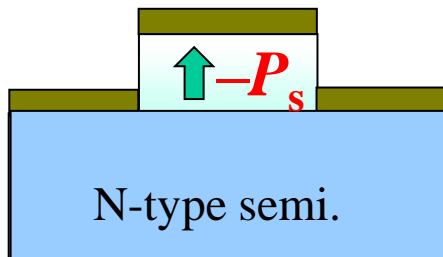
- Gate dielectric in conventional FET is replaced with ferroelectrics
- Spontaneous polarization P_s retains if gate voltage V_{GS} is off

=> 不揮発メモリ

Ferroelectric gate



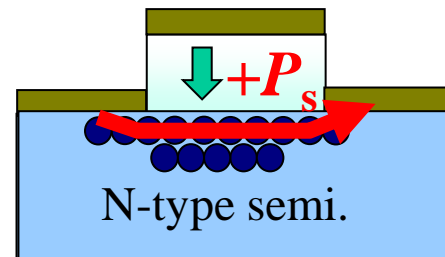
Memory state "0"



$-P_s$ induces positive charge at the insulator-semiconductor interface, but n-type semi does not induce mobile carriers

=> FET is "Off" state

Memory state "1"



$+P_s$ induces negative charge at the insulator-semiconductor interface, so n-type semi induces mobile electron carriers

=> FET is "On" state

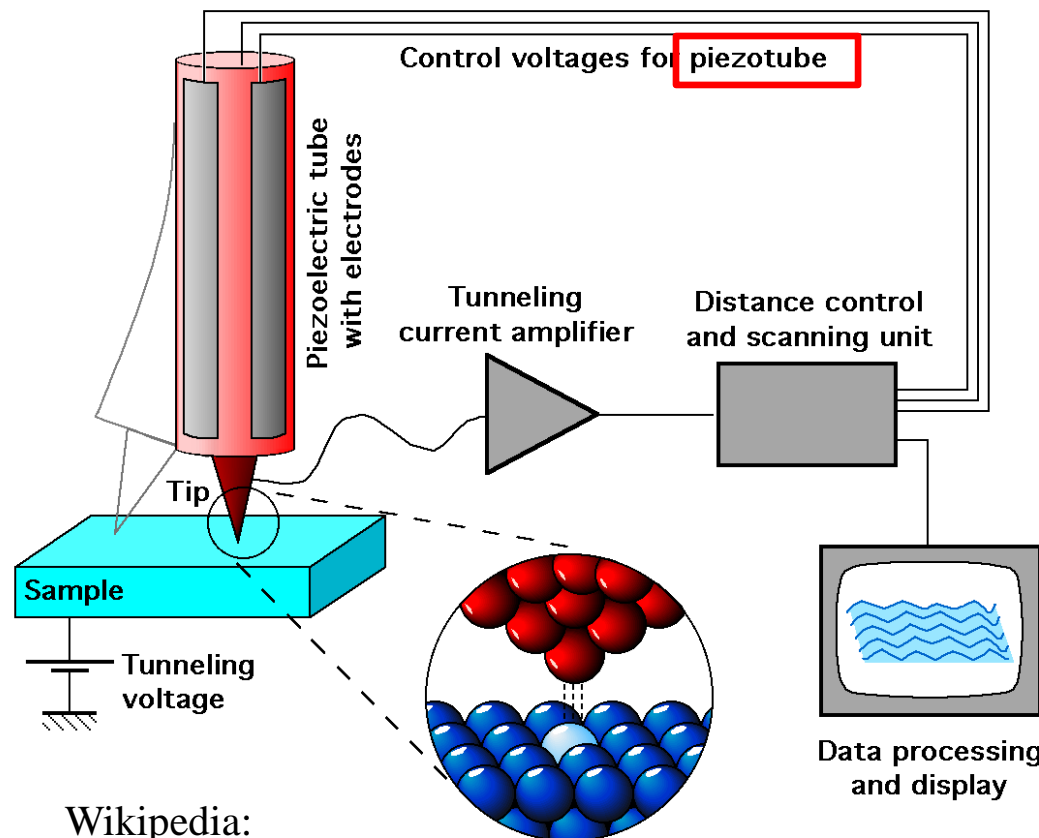
圧電体の応用例

Scanning Probe Microscope (SPM)

- Atomic Force Microscope (AFM)
- Scanning Tunneling Microscope (STM)

piezoelectrics is used as **piezoactuator**

Fast response, atomic-order precision



PZT: $d_{33} = 400 \times 10^{-12} \text{ m/V}$

$$\sigma_{33} = \Delta l / l = d_{33} E$$

For $V = 100 \text{ V}$, $l = 1 \text{ cm}$,

$$\sigma_{33} = d_{33} E = 400 \times 10^{-8}$$

$$\Delta l = 400 \text{ \AA}$$

For $V = 0.1 \text{ V}$

$$\Delta l = 0.4 \text{ \AA}$$

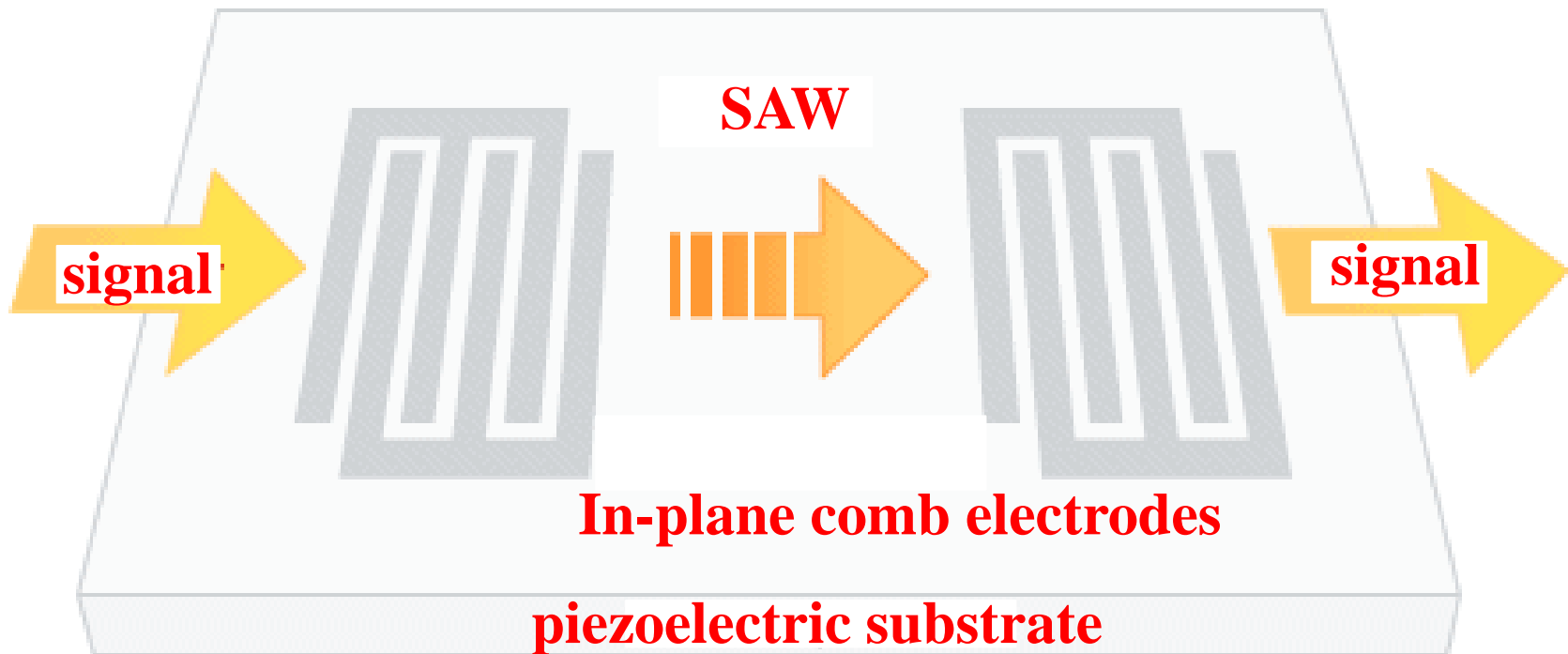
Wikipedia:

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E8%B5%B0%E6%9F%BB%E5%9E%8B%E3%83%88%E3%83%B3%E3%83%8D%E3%83%AB%E9%A1%95%E5%BE%AE%E9%8F%A1>

圧電体の応用例

Surface Acoustic Wave (SAW) filter

- Surface acoustic wave is induced by piezoelectrics
- SAW is resonant with the piezoelectric body at the frequency f_r
=> **Transmit signals with $f < f_r$**
- f_r : up to several GHz, used e.g. in mobile phones



実用化された酸化物機能材料

1. 強誘電体メモリー (FeRAM)

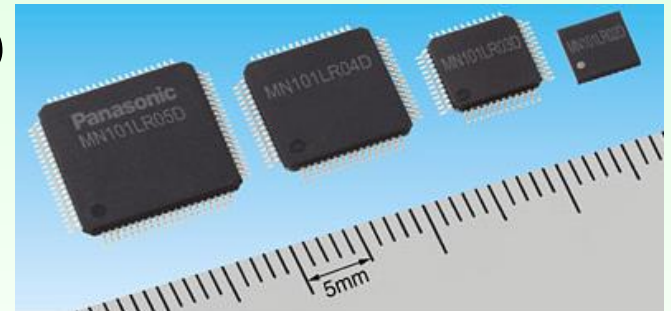
1999: 富士通のFeRAM混載LSI

2006: ソニーの FeliCaに採用



2. 抵抗変化メモリー (ReRAM)

2013: パナソニック 8bit コンピュータ (Ta_2O_5)
サンプル出荷



3. エレクトロクロミック

一部の自動車用防眩ルームミラー

4. 圧電セラミックス

加速度センサー、圧電ジャイロ

5. ディ스플레이用薄膜トランジスタ

2012~: スマートフォン, 80" LCD, 88" OLED TV

圧電体の問題

実用に使われている材料はほとんどが
 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ PZT を基盤とする

・ Pbの毒性

EUでは**RoHS規制**によりPbは使えない

<https://www.jetro.go.jp/world/qa/04J-100602.html>

電気・電子機器における特定有害物質の使用制限に関する

欧州議会・理事会指令 (Directive on the Restriction of the Use of
Certain Hazardous Substances in Electrical Equipment) のこと

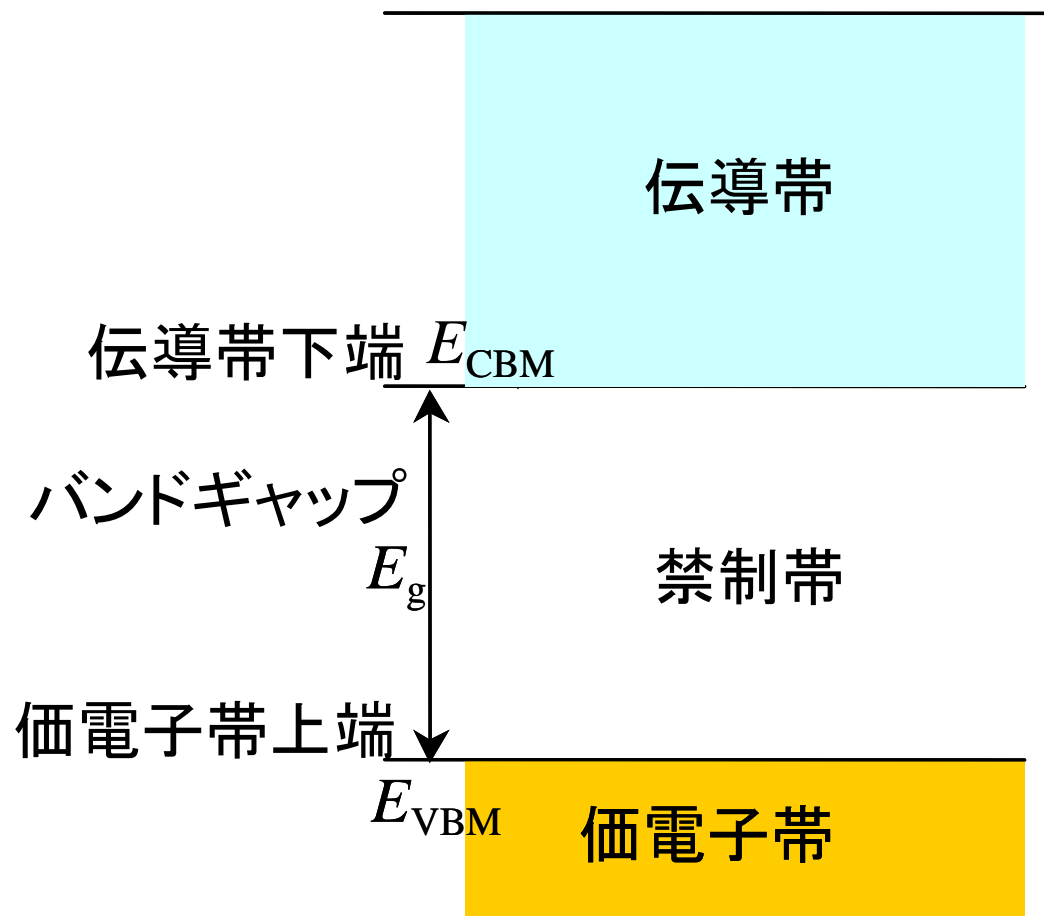
が、圧電体は適当な代替材料がなく、例外になっている

=> 最近、 HfO_2 系、(Al,Sc)N系などの
非鉛系強誘電体・圧電体の研究が
盛んになっている

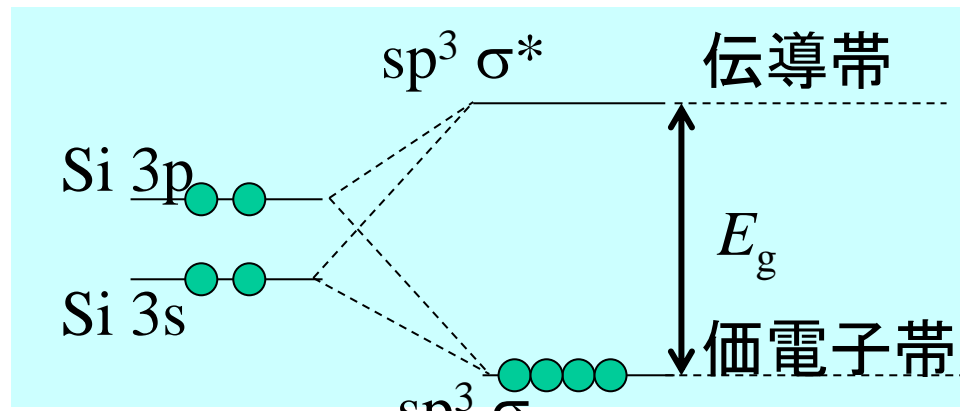
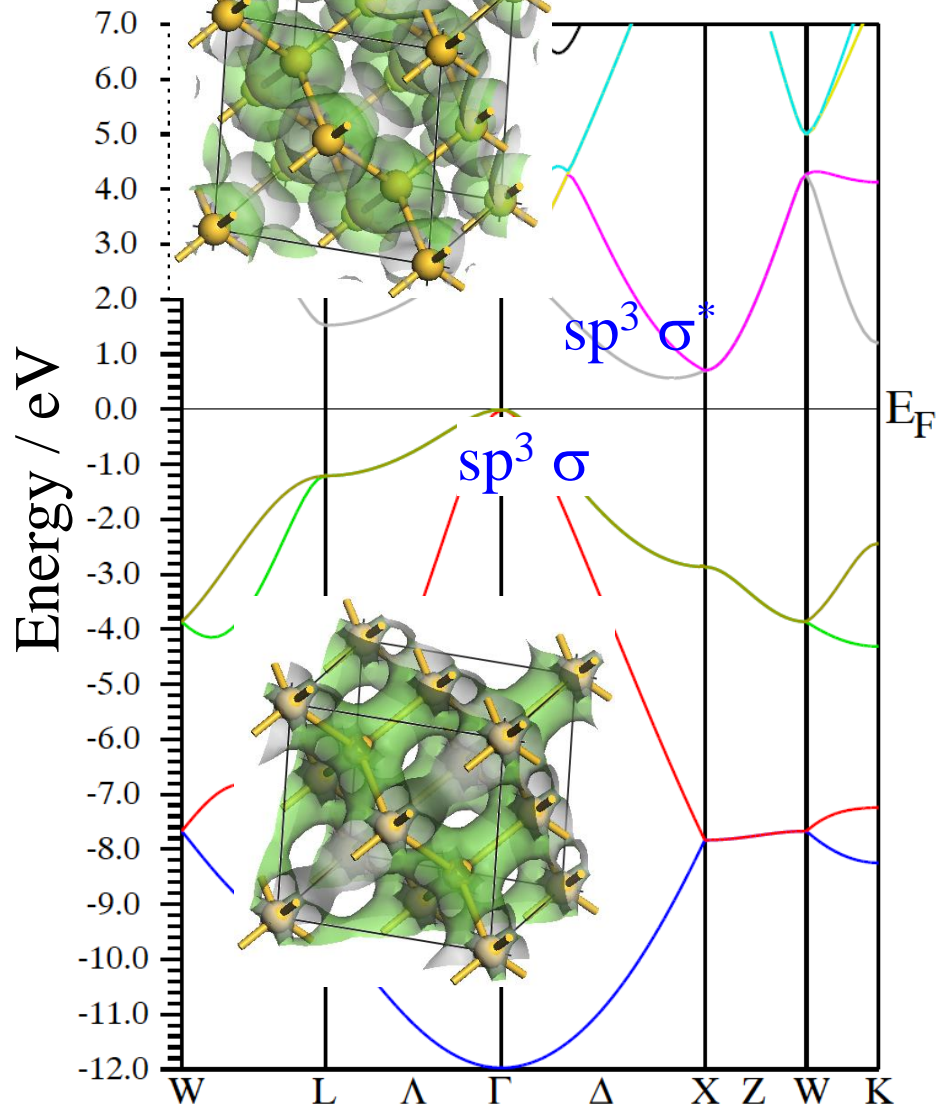
内容

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. 酸化物の特徴は？
4. 実用化されている機能セラミックス
5. 電子構造の直観的な理解
6. 化学結合理論
7. 環状分子からバンド理論へ
8. 実空間からバンド理論を考えてみよう

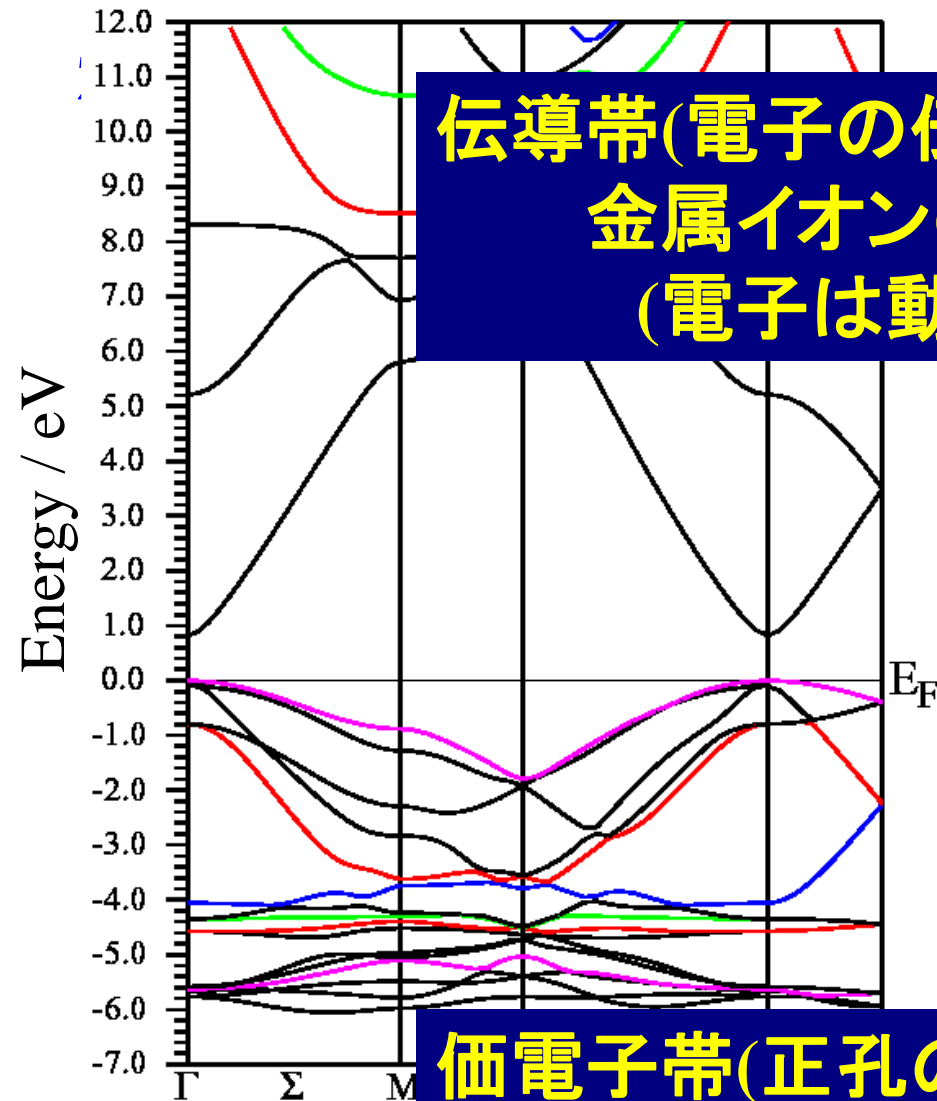
電子構造



シリコンの電子構造

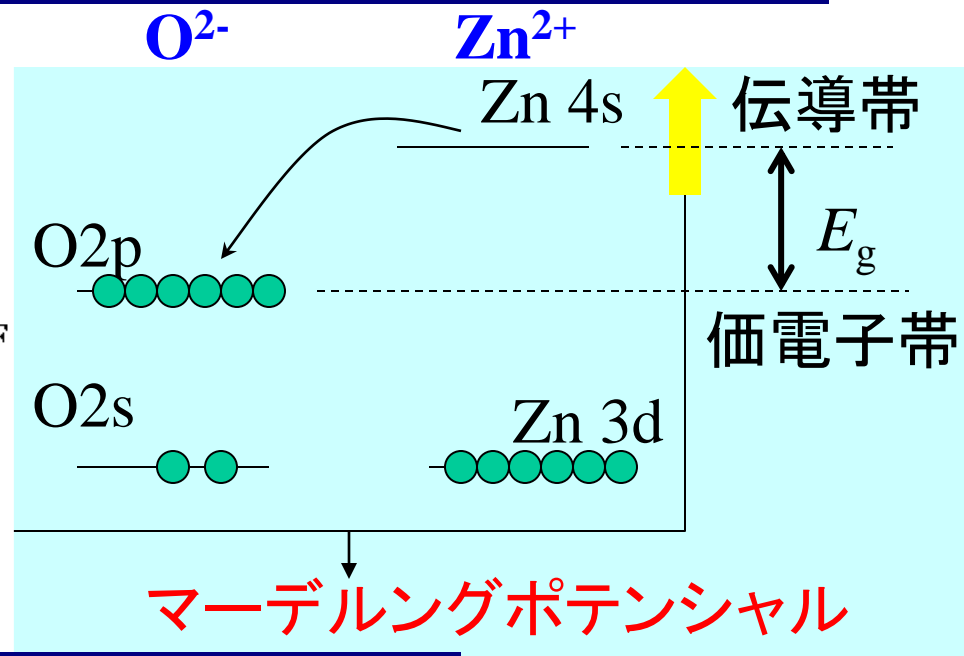


酸化物の電子構造



伝導帯(電子の伝導路)

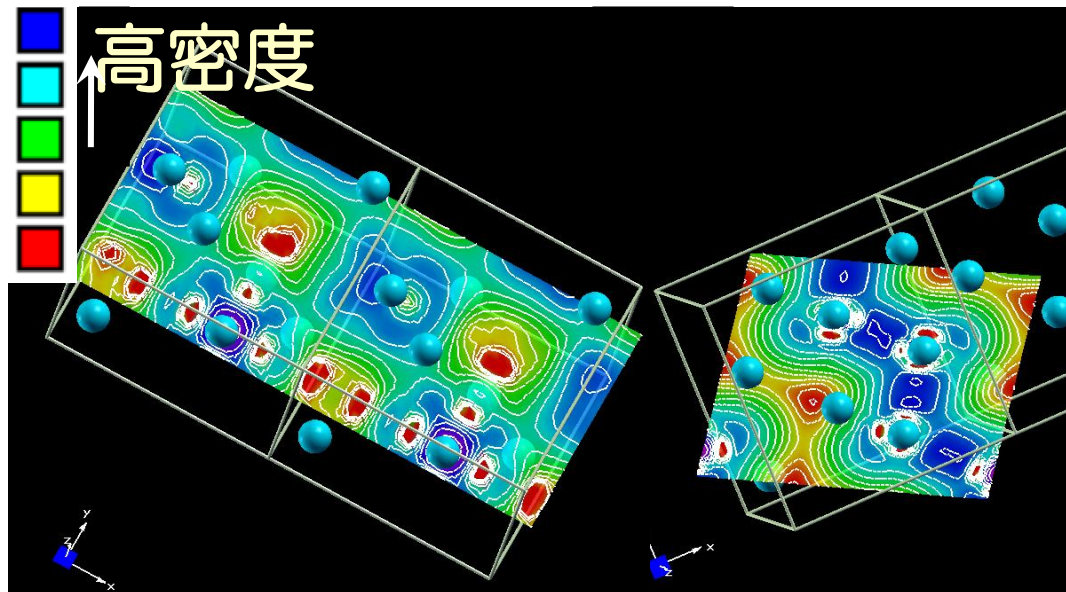
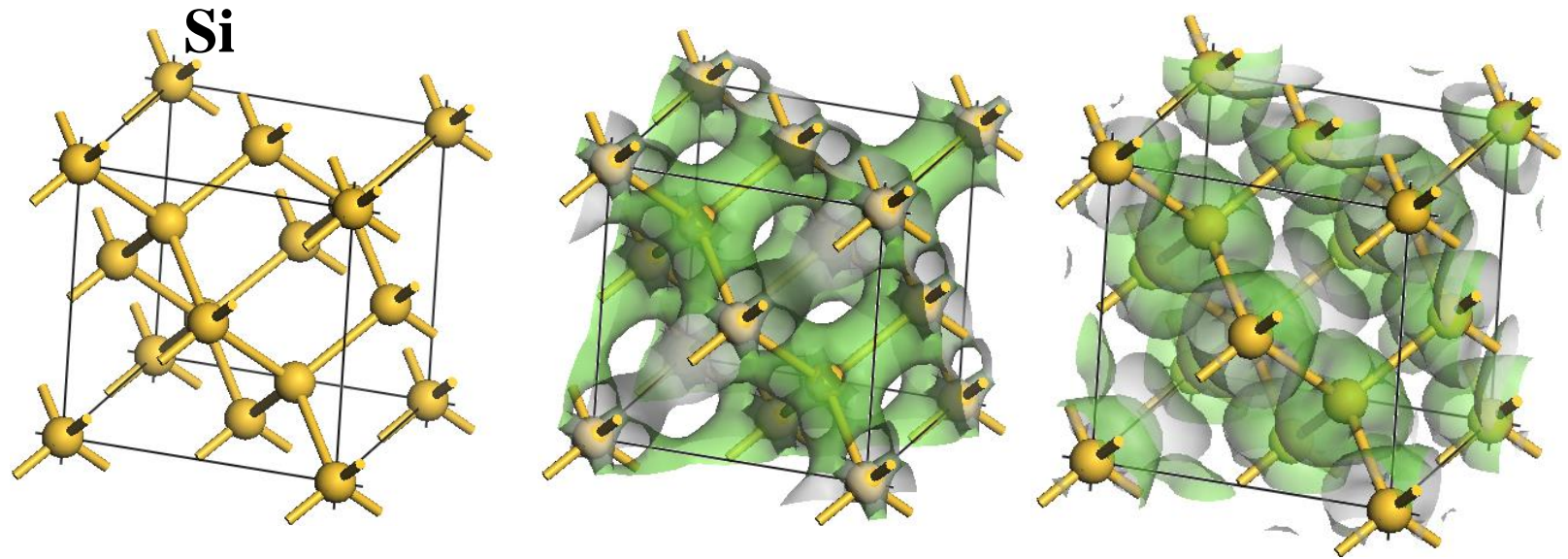
金属イオンの広がった球形のs軌道
(電子は動きやすい)



価電子帯(正孔の伝導路)

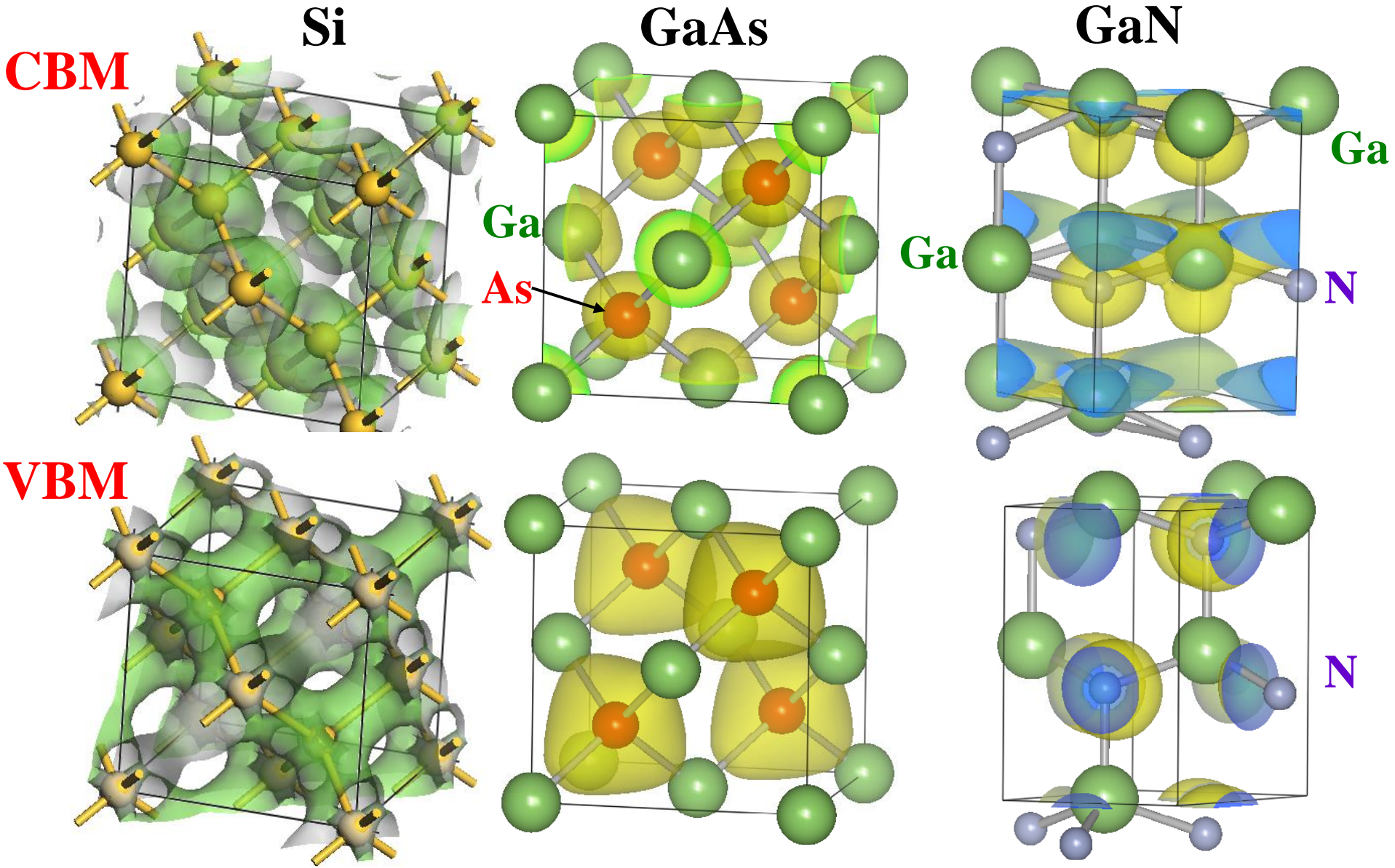
酸素イオンの2p軌道
(正孔は動きにくい)

Siの中で電子はどこを流れるか



IV族、化合物半導体の電子構造

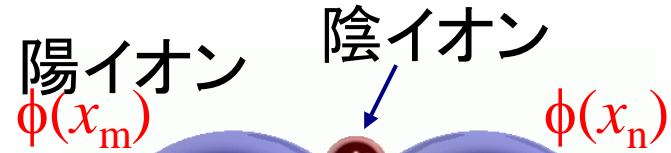
VASP
DFT
PBE96



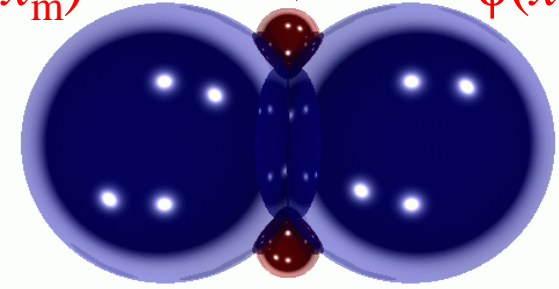
高移動度(小さい有効質量)を実現するため

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

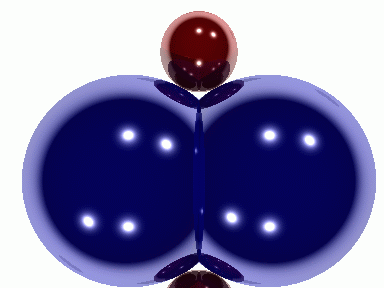
1. 広がった軌道を使う
Sn, In, Cdなどの5s軌道



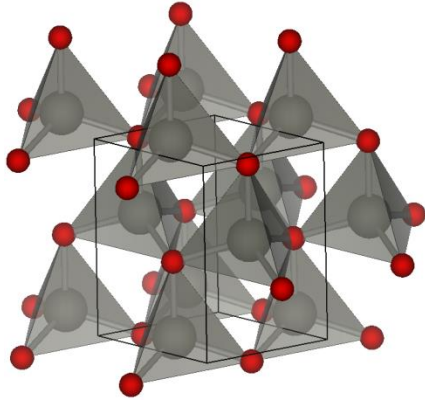
2. 原子間の軌道を近づける
電子の場合は陽イオン間距離を縮める
稜共有・面共有多面体構造 (SnO₂, In₂O₃)



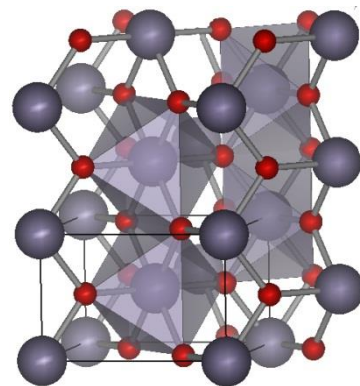
3. 陽イオンと陰イオンの強い混成軌道をつくる
透明p型酸化物の発見(1997): CuAlO₂



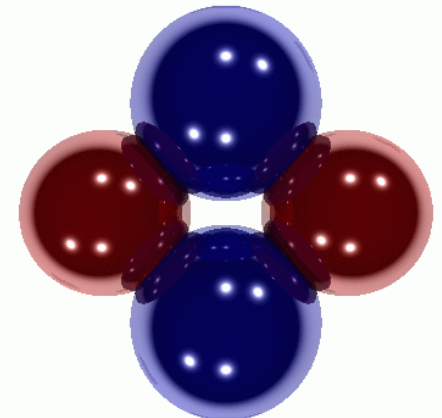
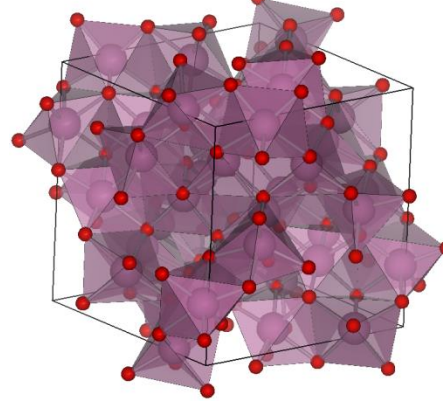
ZnO
(頂点共有)



SnO₂
(c軸方向に稜共有)



In₂O₃
(稜共有)



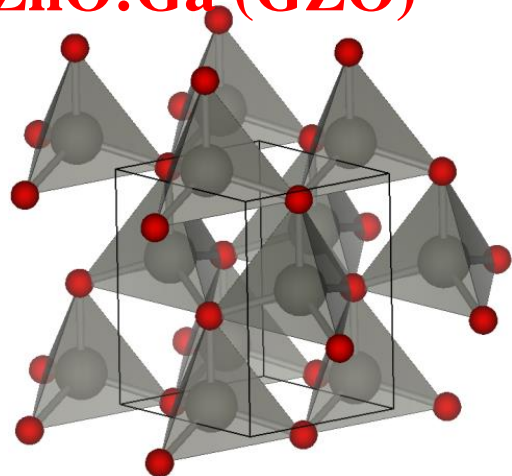
透明導電体に使われる元素: “TCO御三家”

- ・ 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	

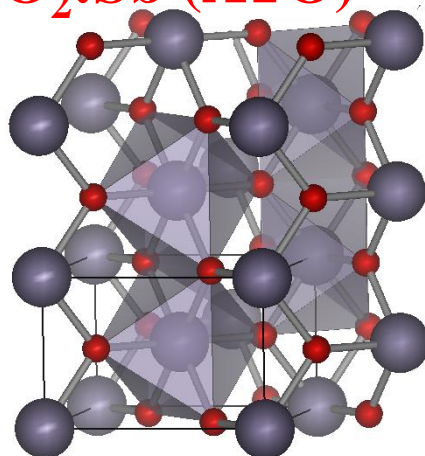
ZnO:Al (AZO)

ZnO:Ga (GZO)

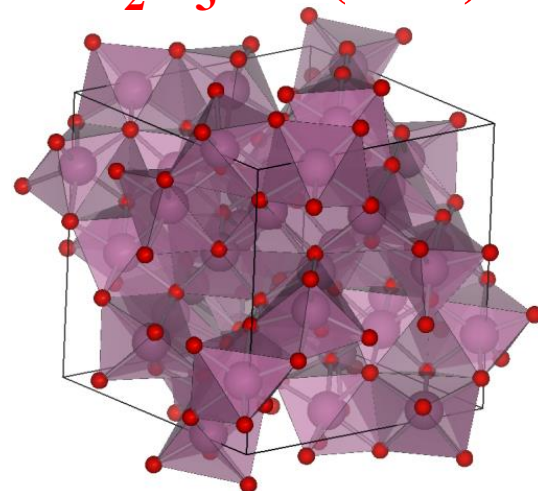


SnO₂:F (FTO)

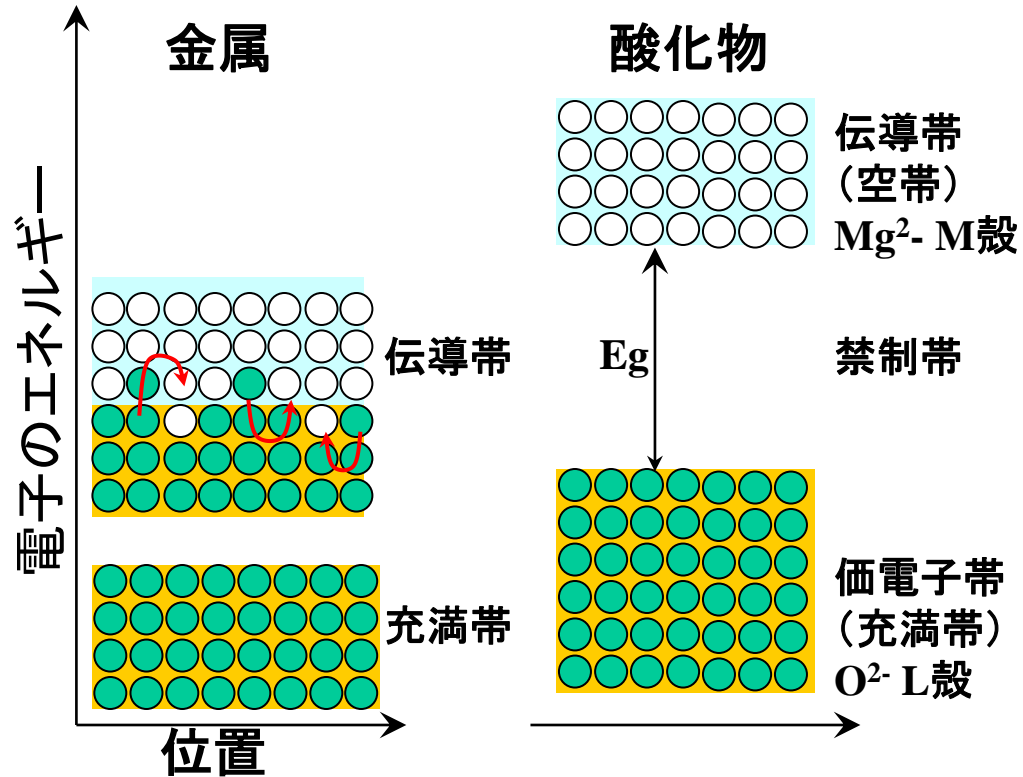
SnO₂:Sb (ATO)



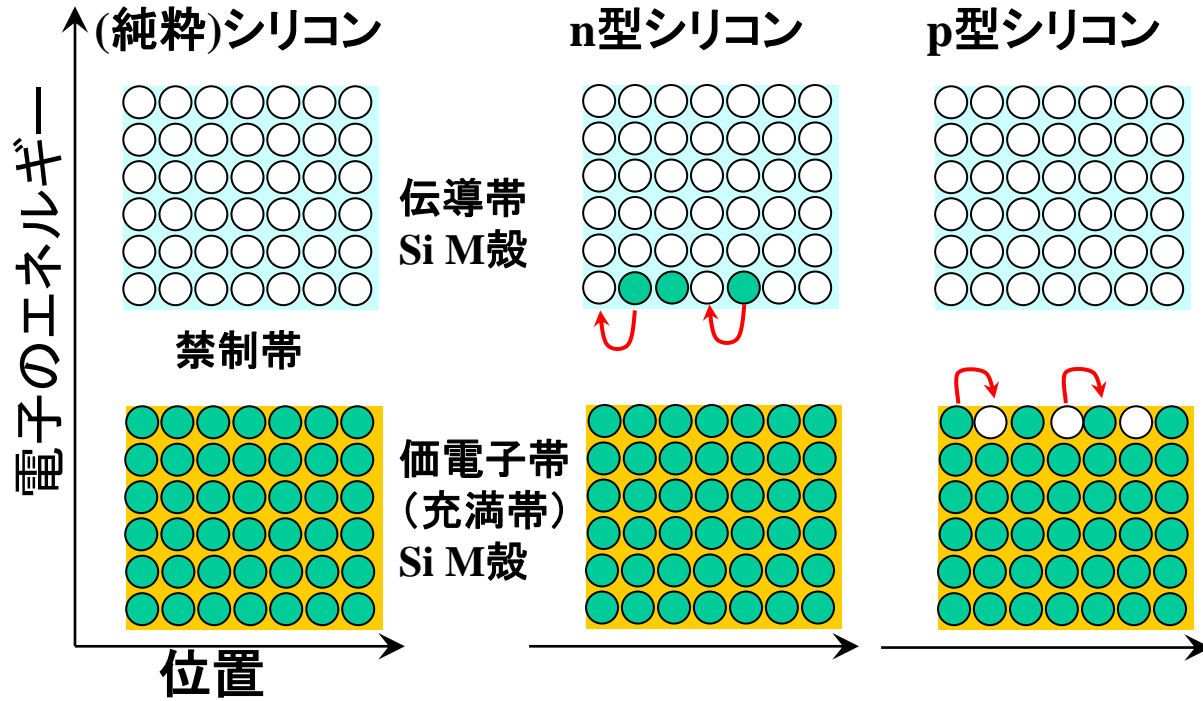
In₂O₃:Sn (ITO)



金属と絶縁体

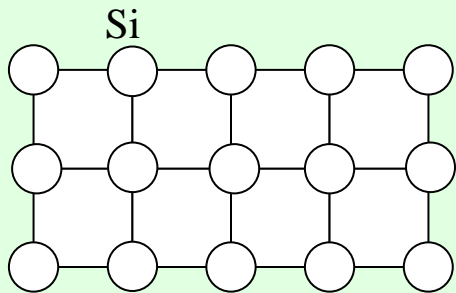


ドーピング

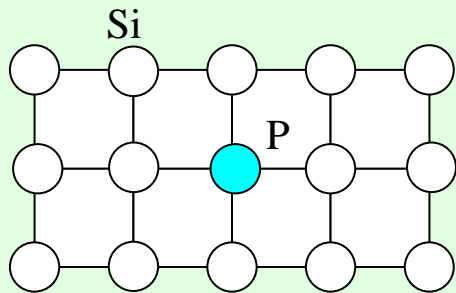


シリコンへのn型ドーピング

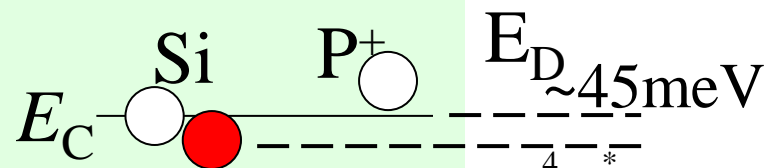
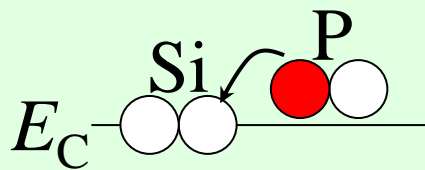
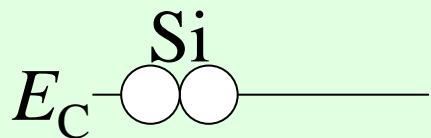
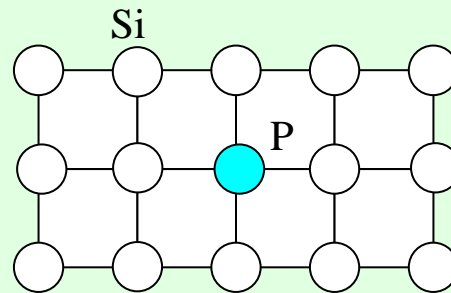
Si



Si:P

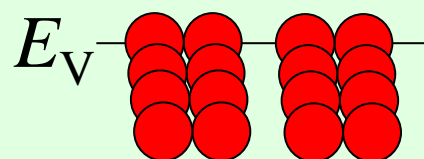
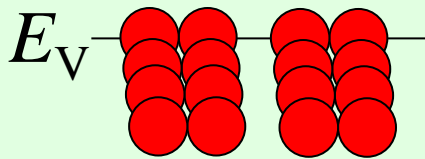
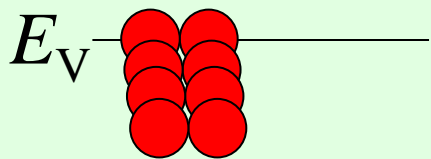


浅いドナー準位

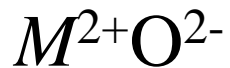


$$E_d = -\frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2}$$

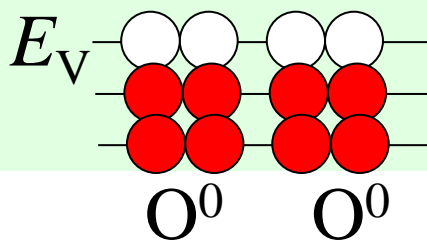
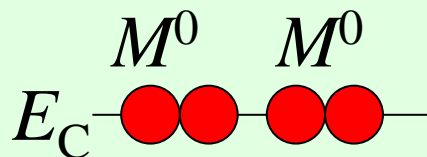
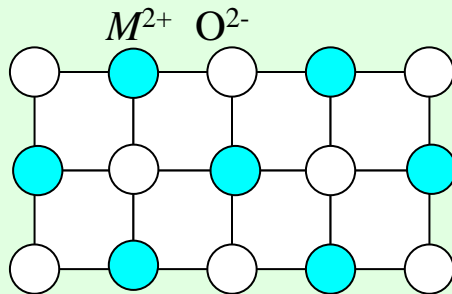
$$= \frac{m^*}{m} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_r} \right)^2 E_H \frac{1}{n^2}$$



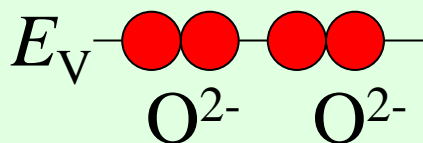
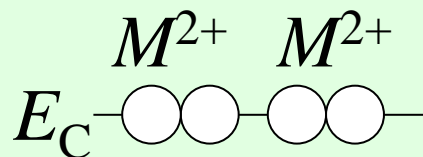
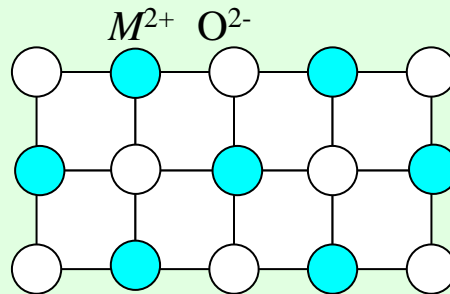
イオン結晶の電子構造の形成



中性原子



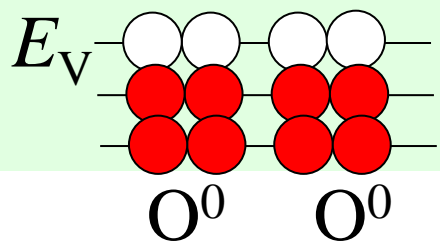
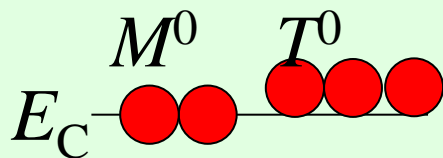
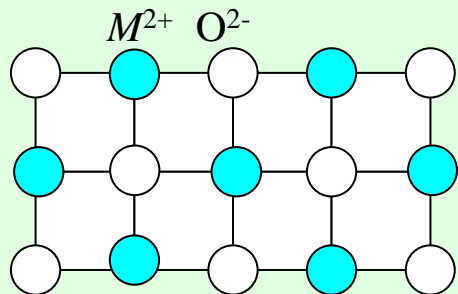
電荷移動後



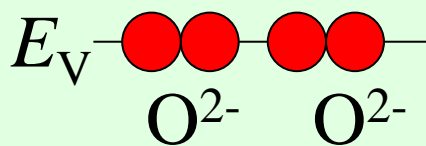
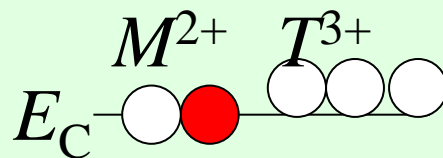
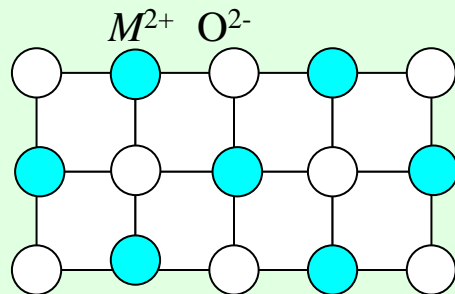
異価数イオンによるドーピング



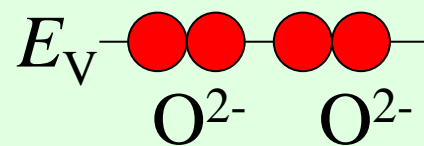
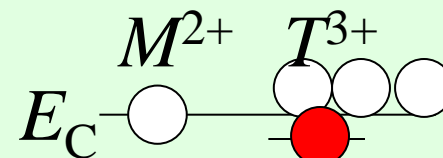
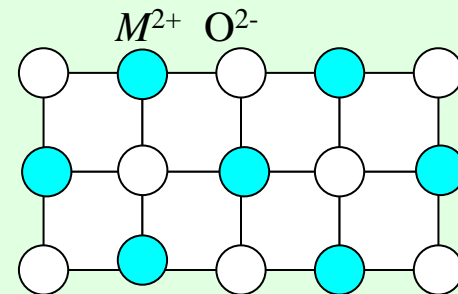
中性原子



電荷移動後

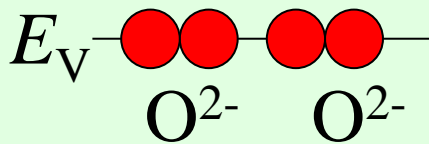
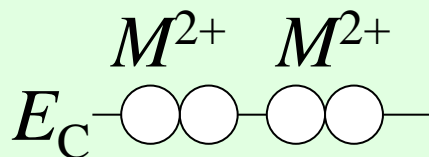
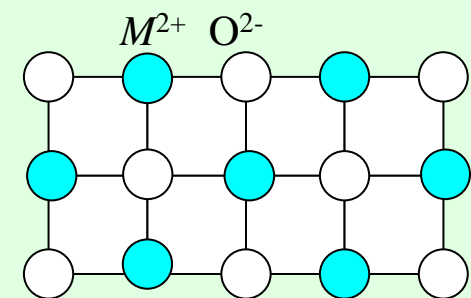


イオン化ドナー
による束縛



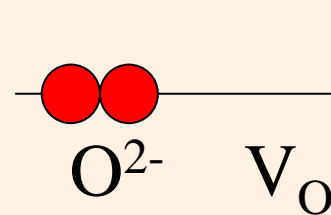
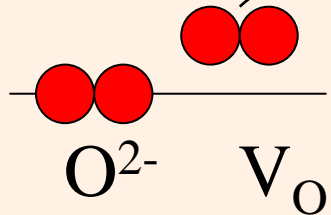
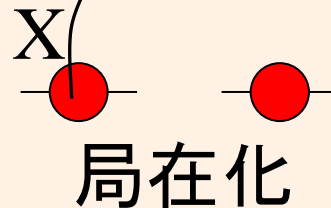
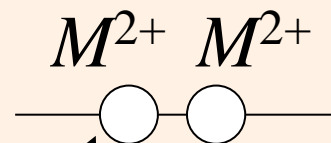
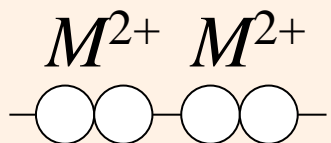
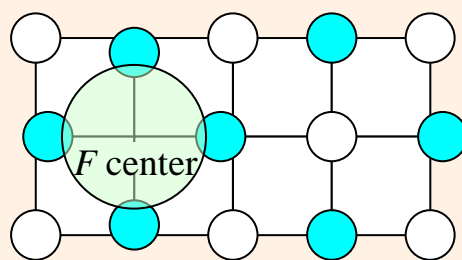
酸素欠損によるキャリア生成とトラップ

化学量論

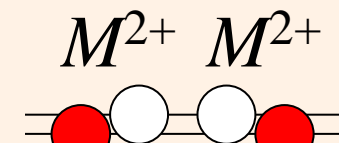
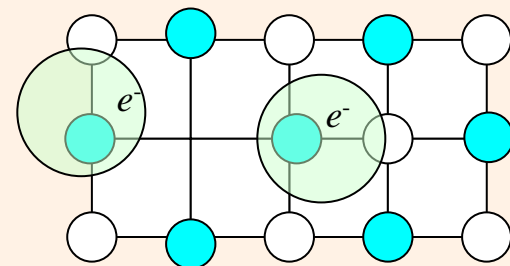


酸素欠損

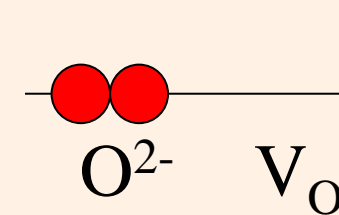
構造緩和, 欠陥形成



浅いドナー



局在化が弱ければ
ドナーになる



酸化物におけるドーピング

置換: イオン価数大 => 電子ドーブ



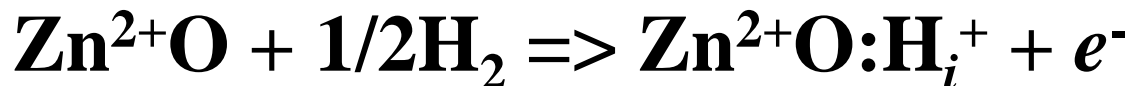
酸素欠損 (陽イオン過剰): 電子ドーブ



陽イオン欠損 (酸素過剰): 正孔ドーブ



水素: 電子ドーブ



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