

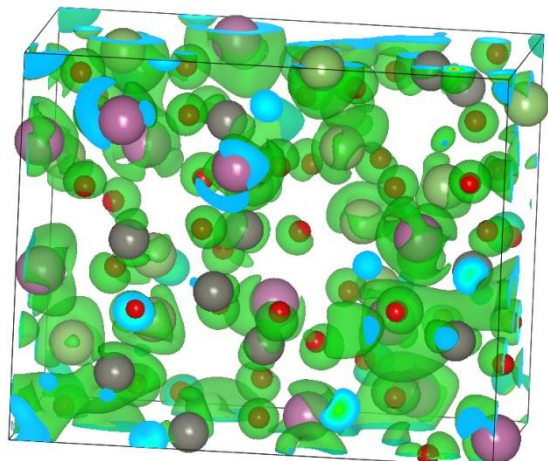
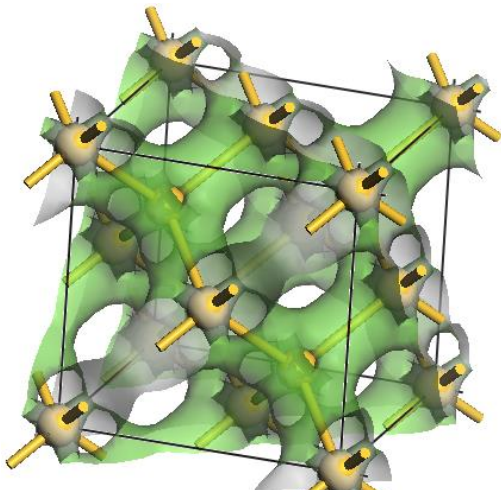
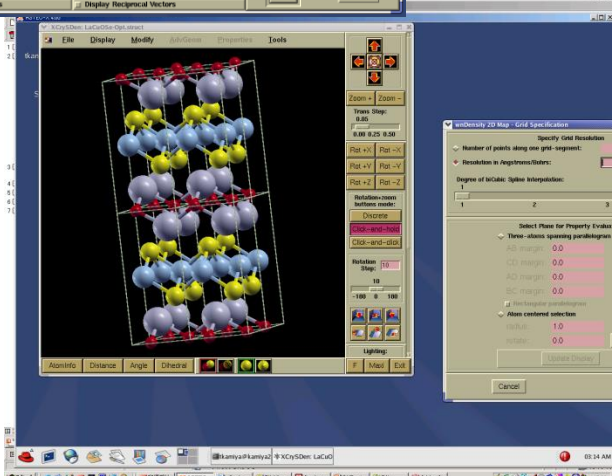
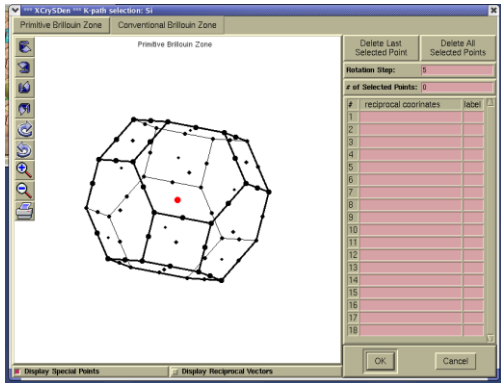
# 環境調和化学特論II

# —酸化物半導体の電子構造と材料設計—

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

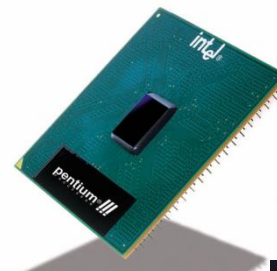
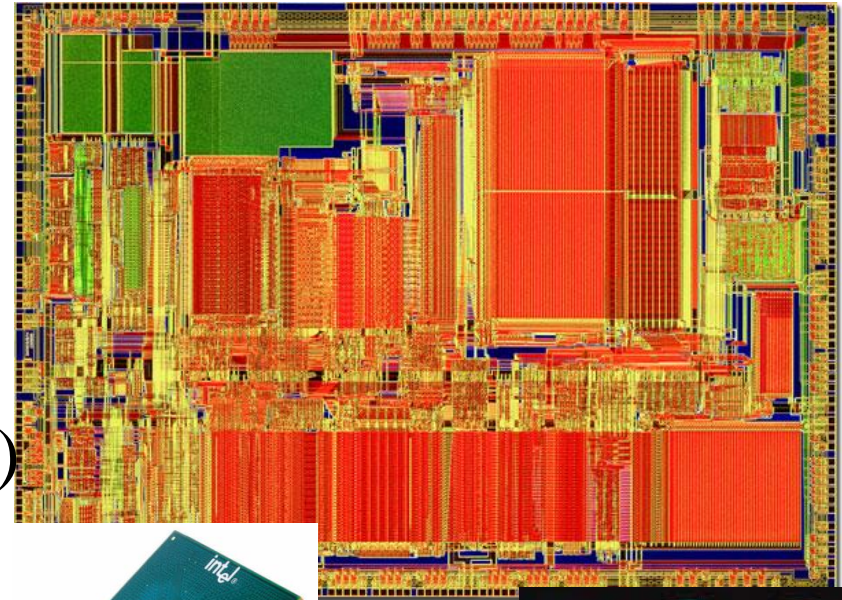


# 内容

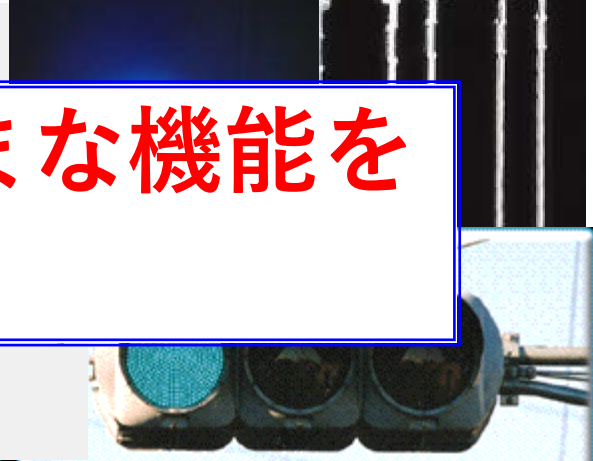
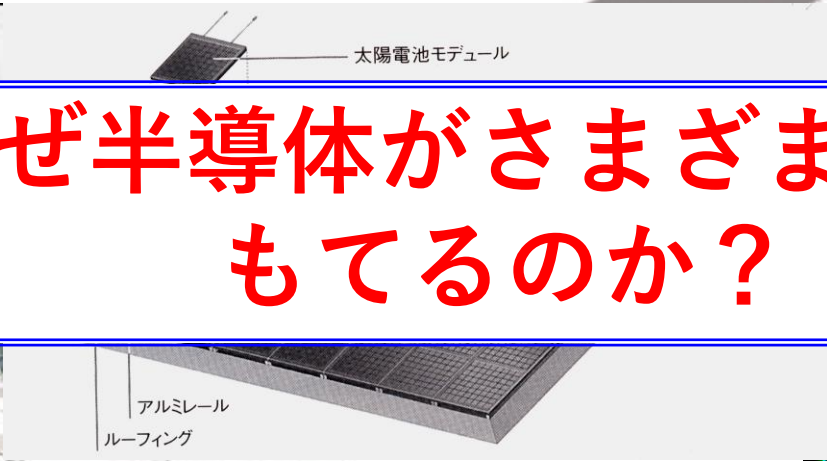
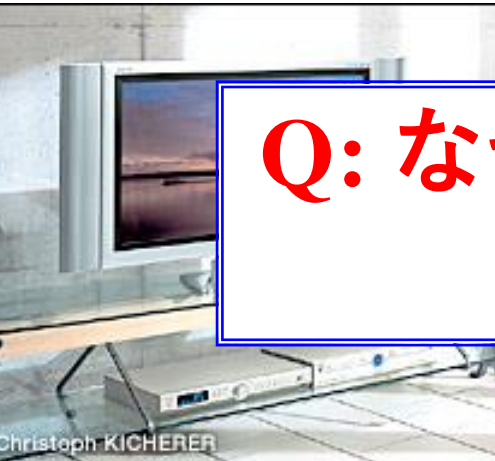
1. なぜ透明導電体の研究から始まったか  
酸化物の特長
2. どうやって新材料を見つけるか  
新半導体研究から鉄系超伝導体まで
3. 量子計算でわかったこと  
これからの新材料研究
4. アモルファス酸化物半導体

# 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



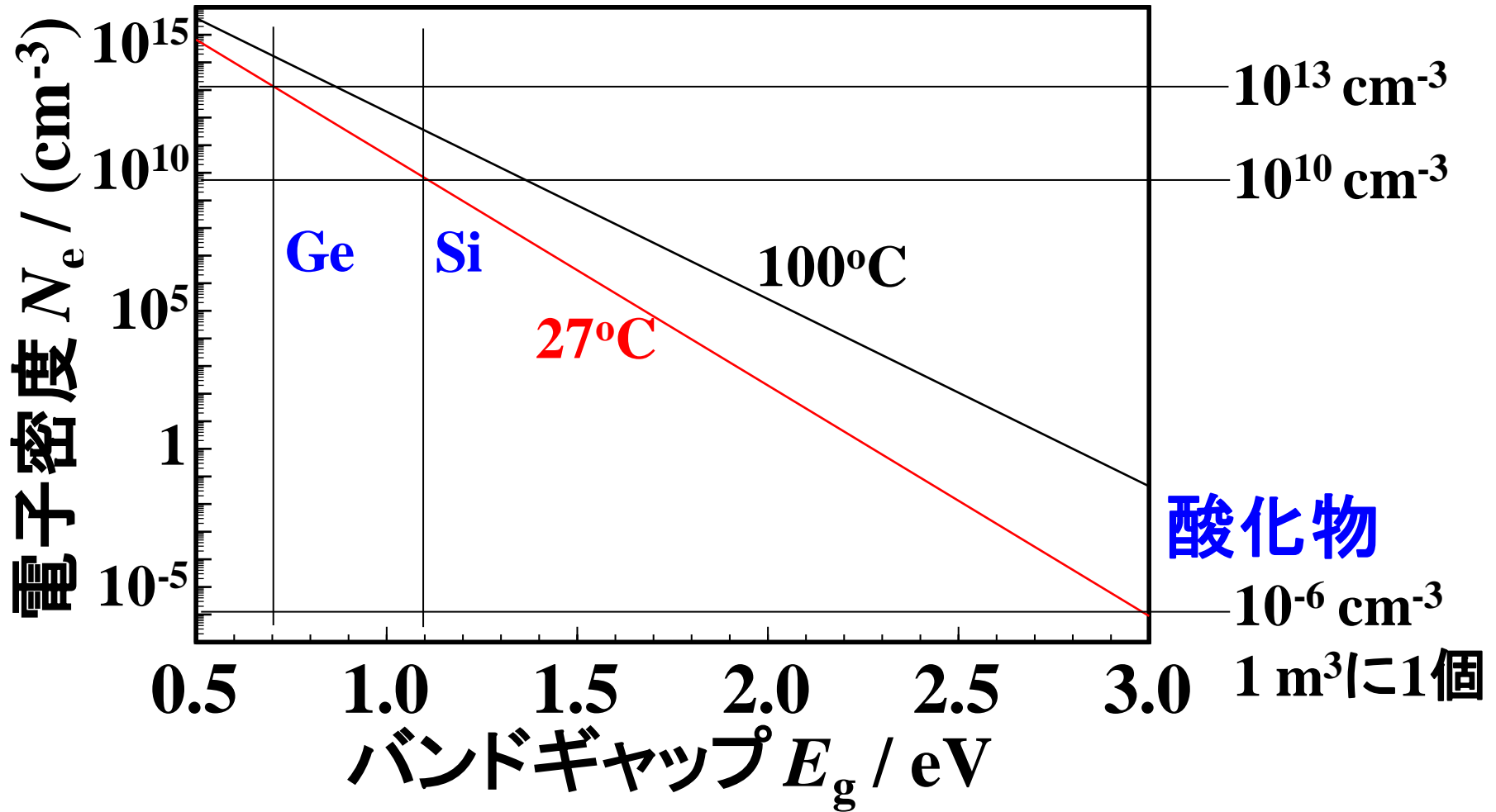
**Q: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか？**



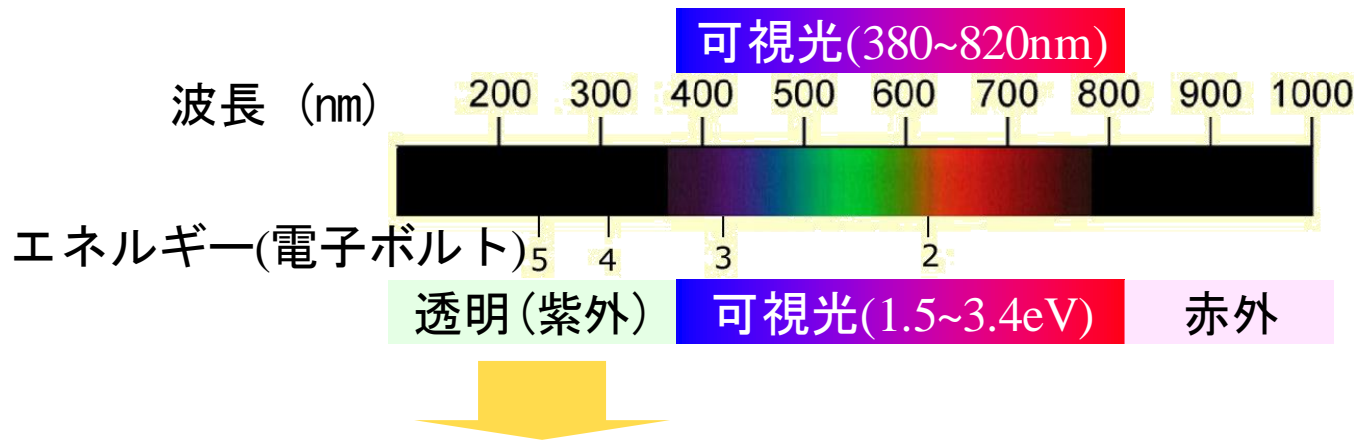
# なぜ半導体がいろいろな機能を持つのか

$$N_e = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Siの原子密度  $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$   
金属の電子密度  $5 \sim 30 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$



# 透明な半導体は難しい



透明: **バンドギャップ**が 3 eV以上

|       | バンドギャップ (eV) | 電子密度 (cm <sup>-3</sup> ) |
|-------|--------------|--------------------------|
| シリコン: | 1.1          | 10 <sup>10</sup>         |
| ZnO : | 3.4          | 10 <sup>-6</sup>         |

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？

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（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



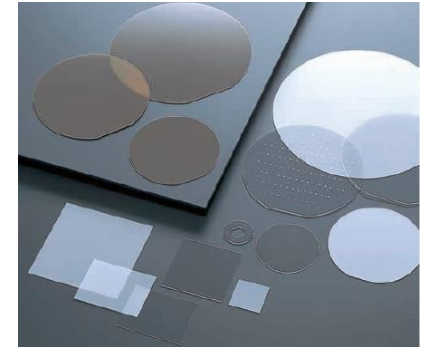
<http://www.idemitsu.co.jp/moconet/archives/spot/gangu/line2.html>

セラフレックス (ZrO<sub>2</sub>)  
(日本ファインセラミックス)

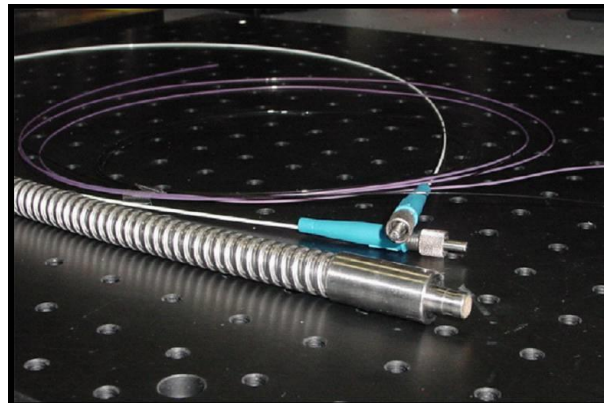


[http://www.japan-fc.co.jp/products/pro\\_4.html](http://www.japan-fc.co.jp/products/pro_4.html)

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)



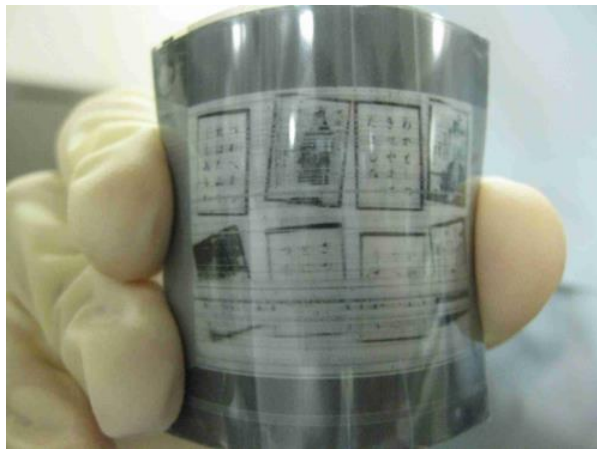


# 酸化物TFTを使ったフレキシブルデバイス

## Flexible BW E-paper

2", 80×60, 50ppi (2005)

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



## Flexible OLED

6.5", 160×272 (WQVGA, 85ppi)

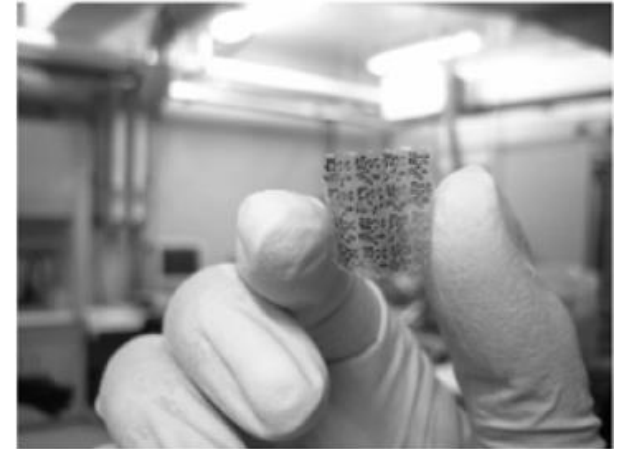
(SMD, SID2010/APL2009)



## Flexible integrated circuit

310 kHz (5-stage RO)

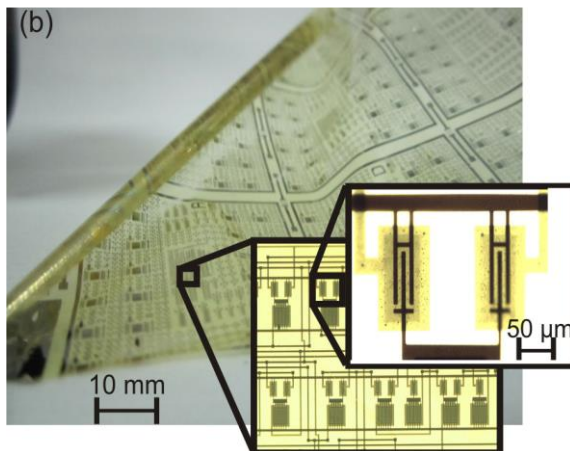
(Taiwan Natl Univ, SID2008)



## 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)



# 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

# 透明導電性酸化物が使われている電子機器

平面テレビ(液晶, 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  
 $\alpha$ -Si:H

東急電鉄 すすかけ台駅

# 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

# 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



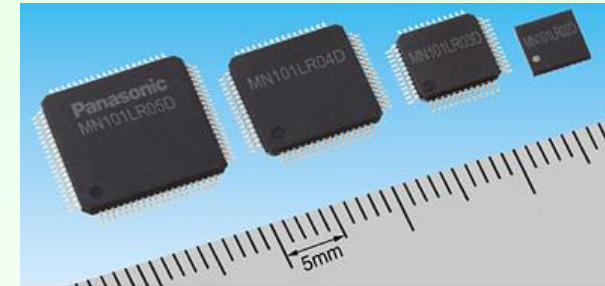
## 2. 抵抗変化メモリー (ReRAM)

2013: パナソニック 8bit コンピュータ ( $Ta_2O_5$ )

サンプル出荷

2017Q4: Intel & Micron

3D XPoint memory (375GB Optane) 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. ディスプレイ用薄膜トランジスタ

2012~: スマートフォン, 80" LCD, 88" OLED TV

# 内容

1. なぜ透明導電体の研究から始まったか  
酸化物の特長
2. どうやって新材料を見つけるか  
新半導体研究から鉄系超伝導体まで
3. 量子計算でわかったこと  
これからの新材料研究
4. アモルファス酸化物半導体

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

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

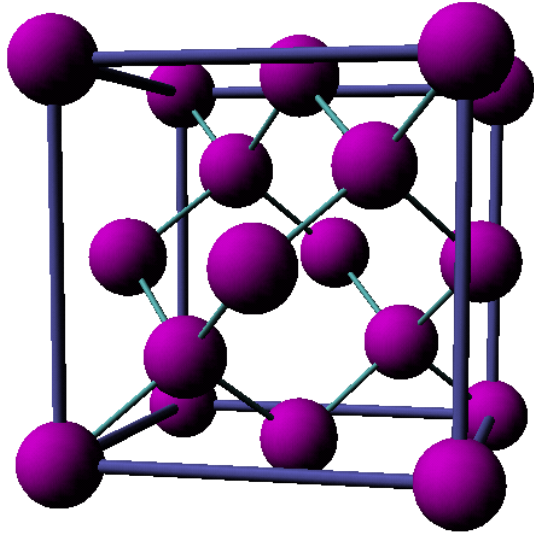
# 半導体の結晶構造

## ダイヤモンド構造

Si

Ge

C (ダイヤモンド)



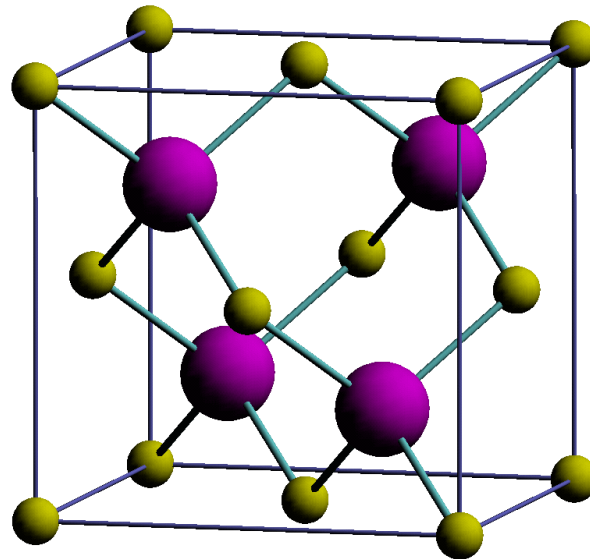
## 閃亜鉛鉱構造

GaAs (高速半導体)

InP

(ZnSe)

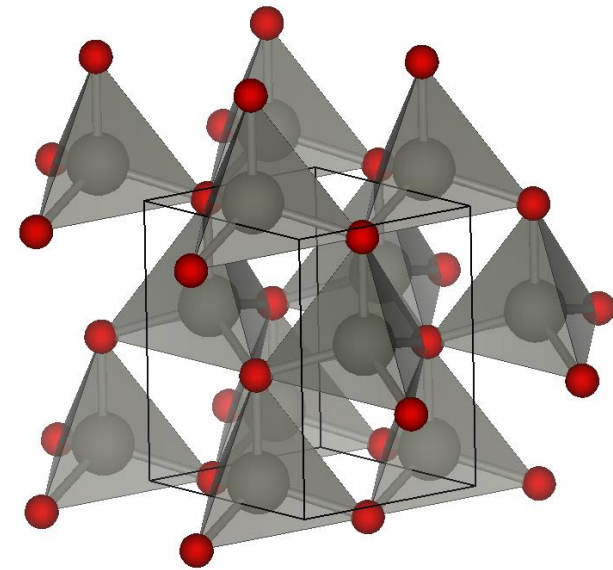
(GaN)



## ウルツ鉱構造

GaN (青色LED)

ZnO

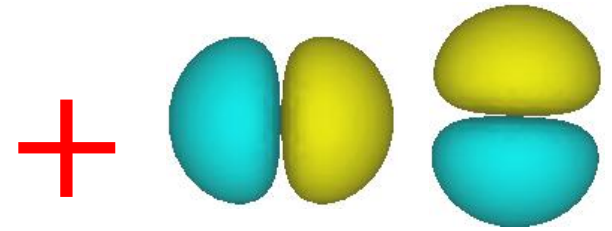
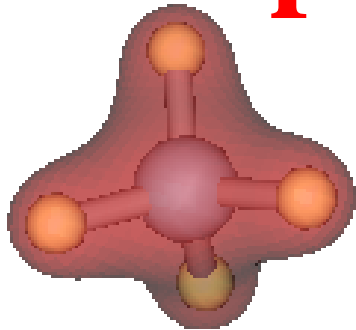




# Si中の電子はどこを流れるか？

伝導路:

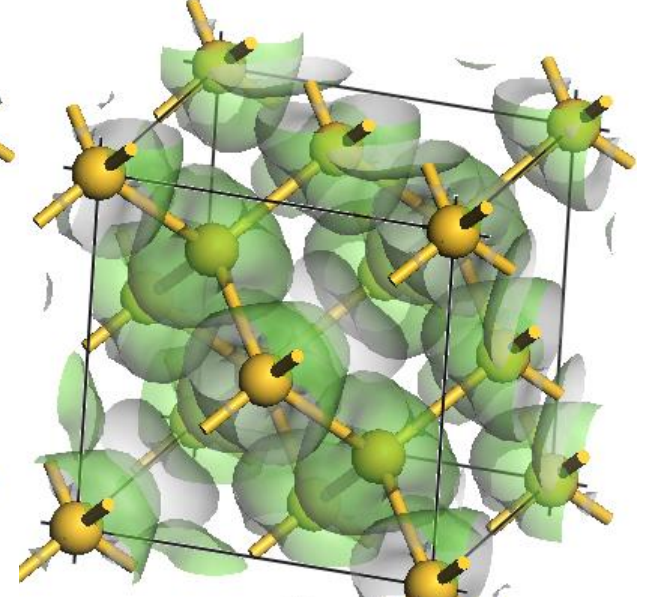
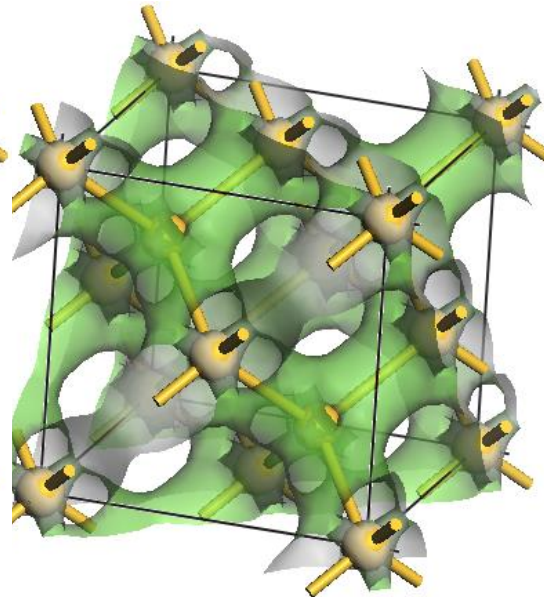
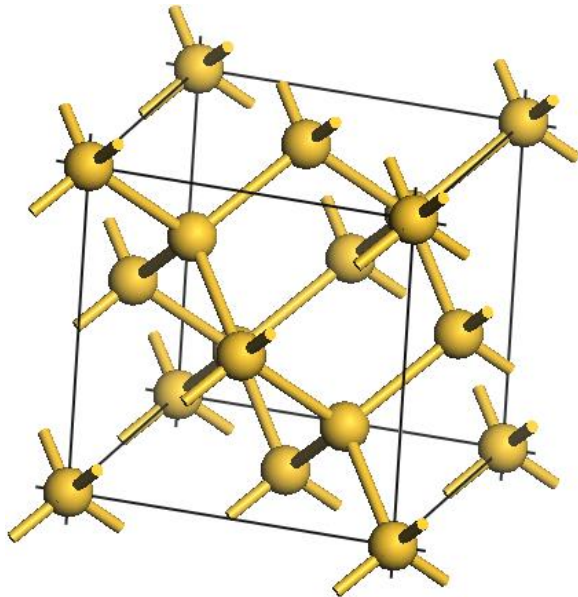
$$sp^3 = s + p_x + p_y + p_z$$



結晶構造

正孔の伝導路

電子の伝導路

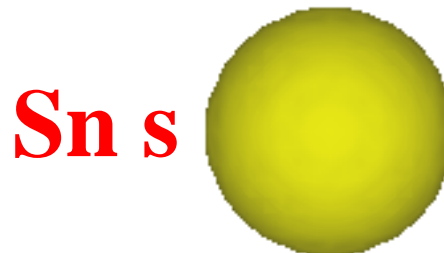
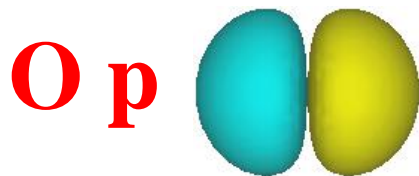


強い指向性を持つ  
 $sp^3$  混成軌道

強い指向性を持つ  
 $sp^{3*}$  混成軌道

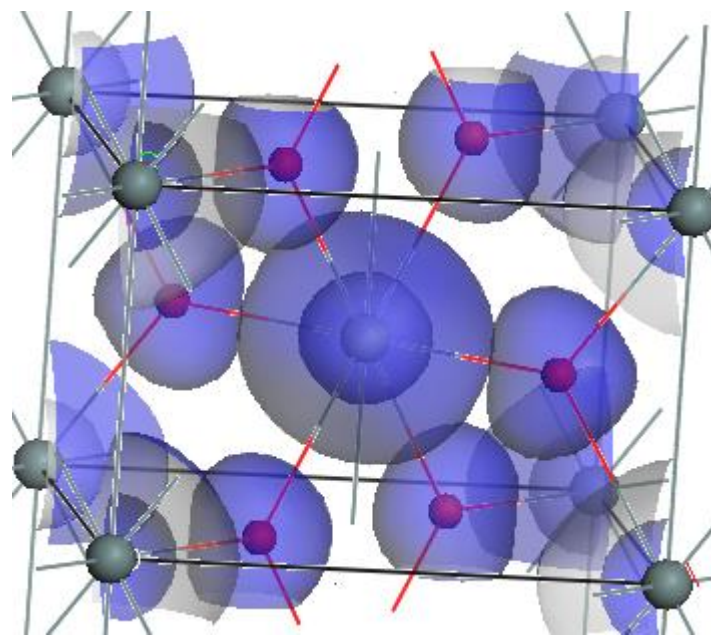
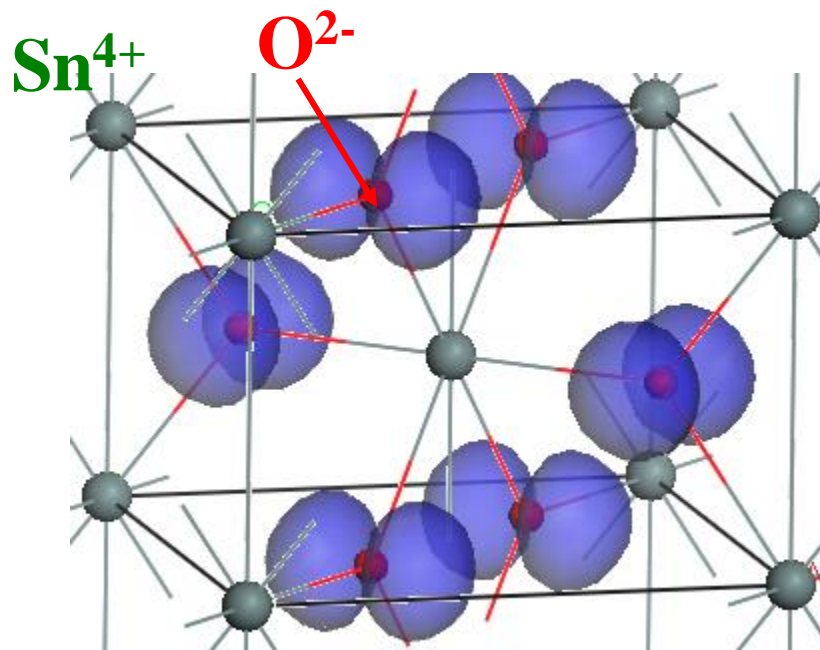
# 酸化物中の電子はどこを流れるか？

$\text{SnO}_2$



正孔の伝導路

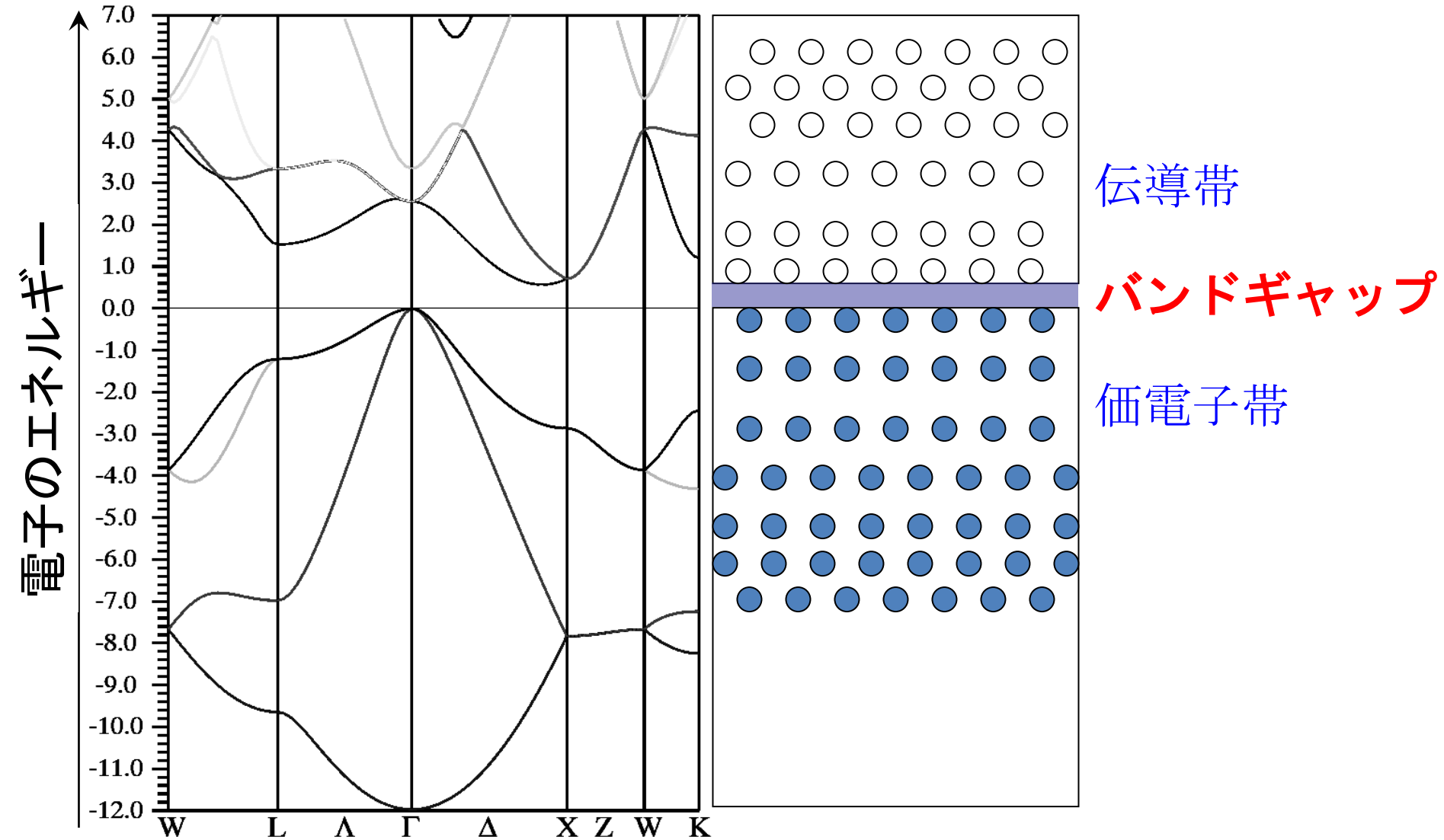
電子の伝導路



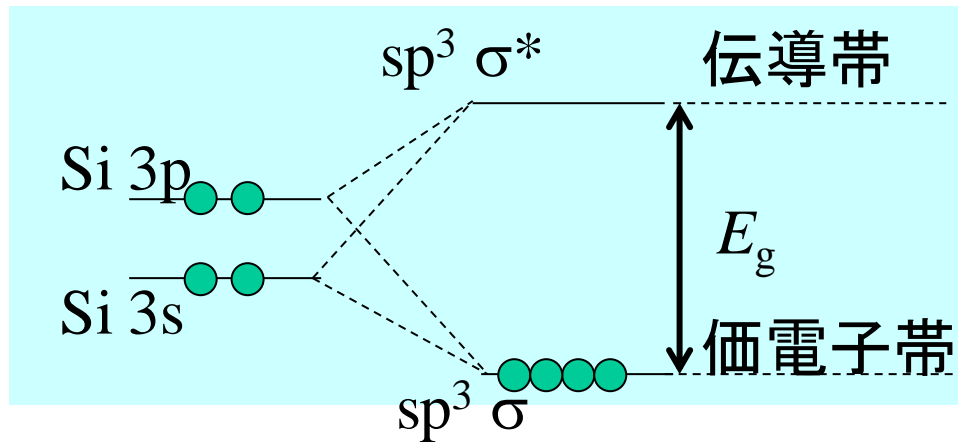
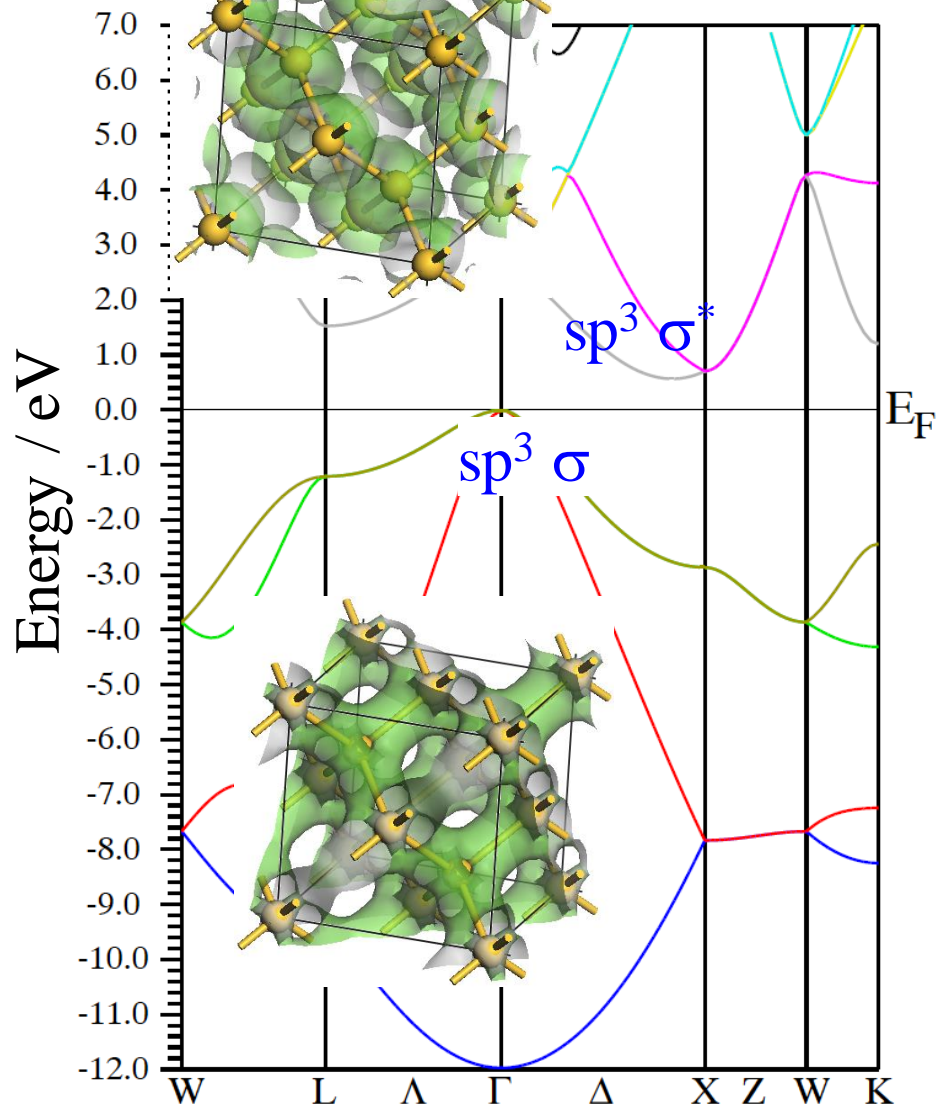
O p 軌道  
局在化が強い  
正孔は重い

金属の s 軌道  
波動関数の重なりが大きい  
電子は軽い

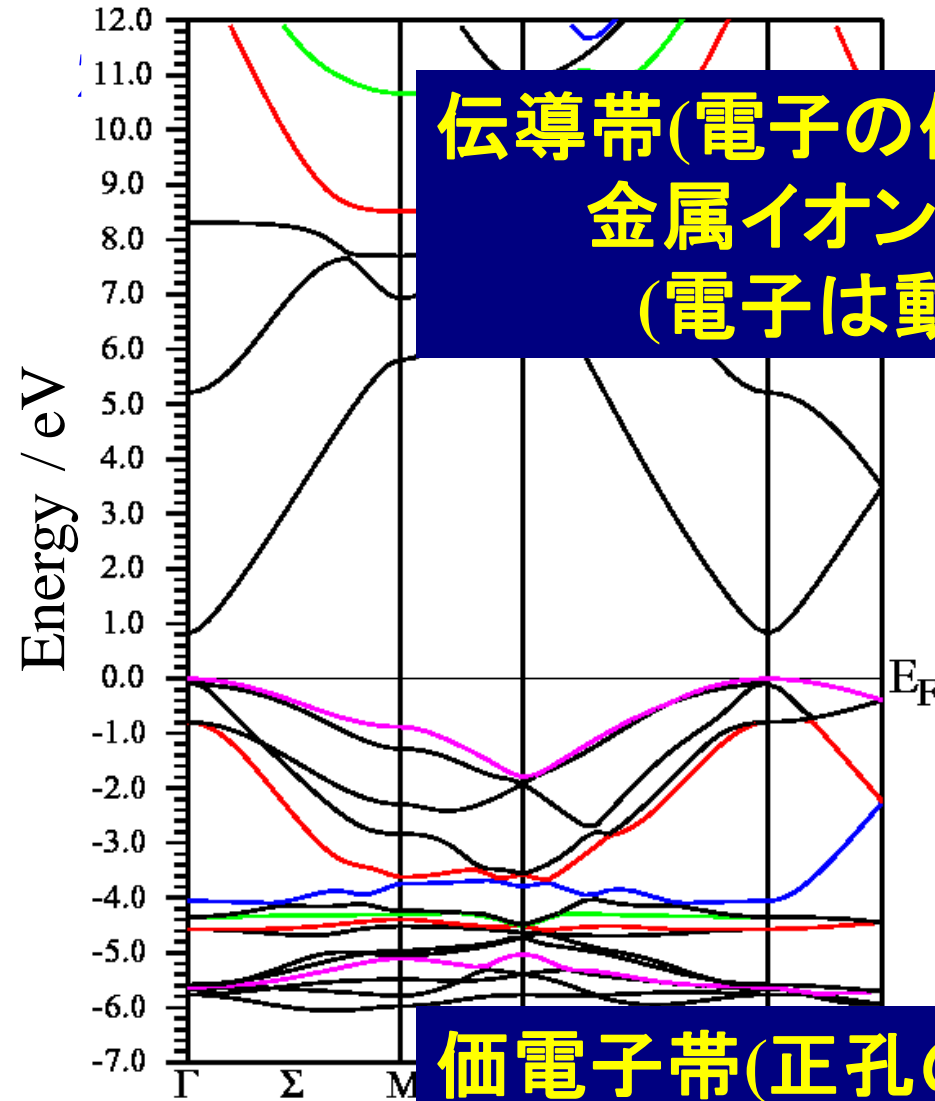
# シリコンの電子構造



# シリコンの電子構造

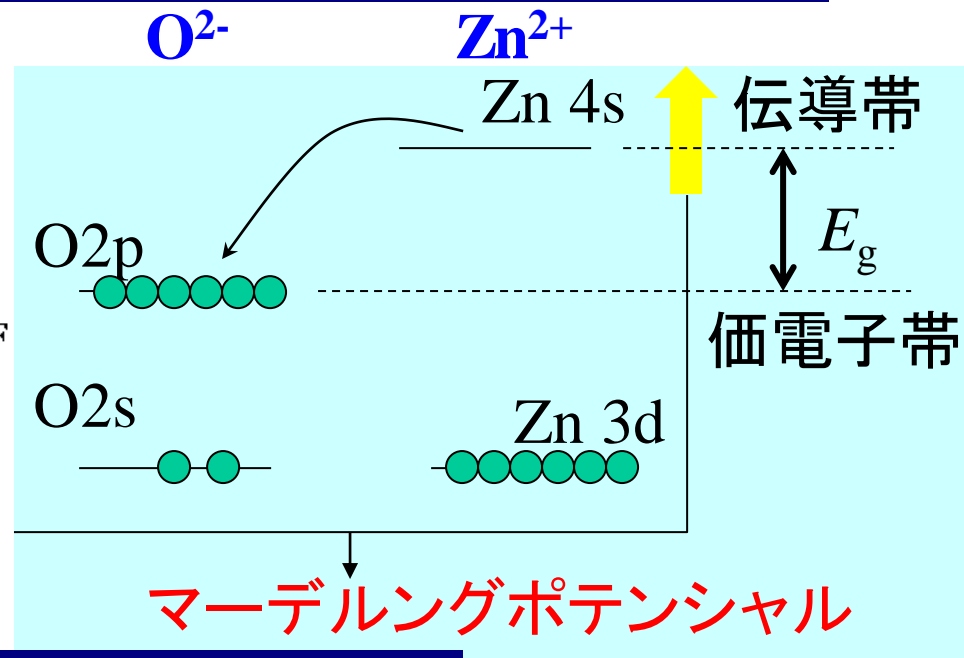


# 酸化物の電子構造



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)

# いかにして高い電気伝導度を実現するか？

$$\sigma = en\mu$$

1. 移動度  $\mu = e\tau / m^*$

有効質量

運動量緩和時間



波動関数の

大きな重なりにより  $m^*$  小

2. キャリア密度  $n$

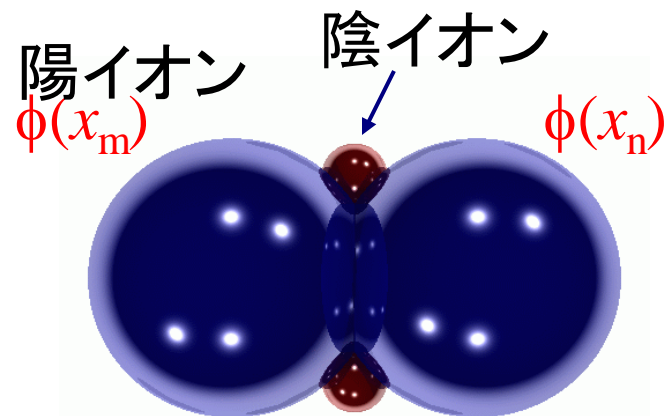
ドーピング濃度

活性化エネルギー

# 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



# 高移動度(小さい有効質量)を実現するため

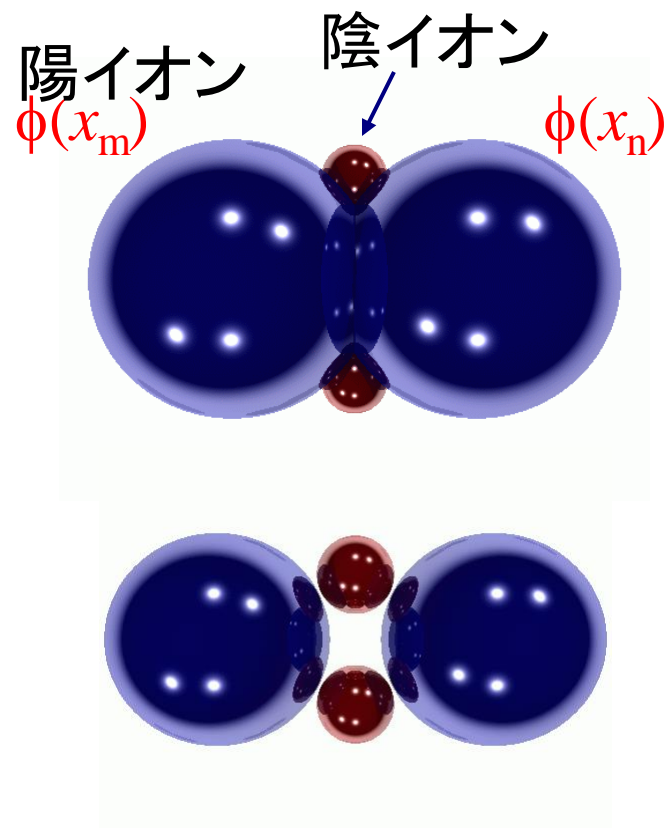
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

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 (SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)





# 高移動度(小さい有効質量)を実現するため

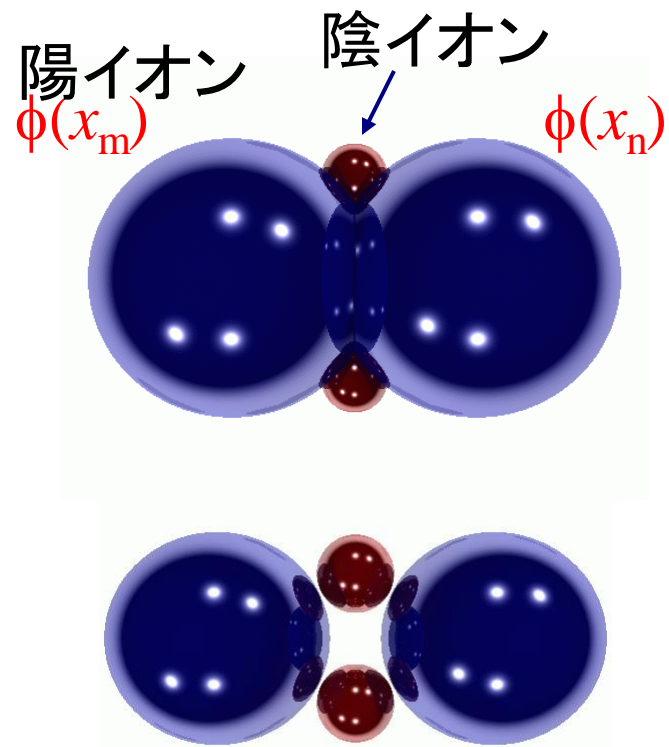
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

1. 広がった軌道を使う  
Sn, In, Cdなどの5s軌道

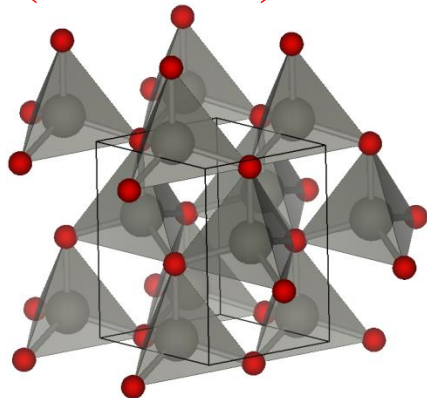
2. 原子間の軌道を近づける

電子の場合は陽イオン間距離を縮める

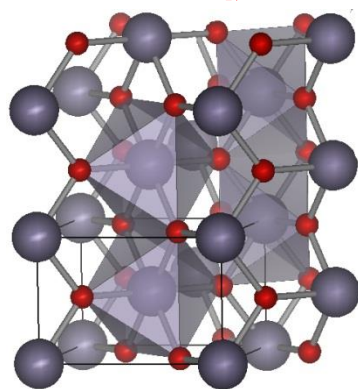
稜共有・面共有多面体構造 (SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



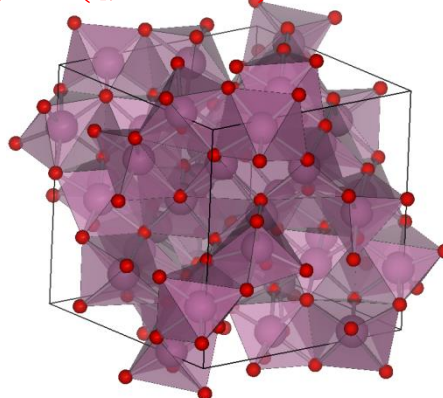
ZnO  
(頂点共有)



SnO<sub>2</sub>  
(c軸方向に稜共有)



In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(稜共有)



# 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 ( $n \geq 4$ )

$\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$  etc. ( $\text{TiO}_2$ )

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

波動関数の大きさ  
LUMO orbital radius  
(STO)

|   | I Ib                       | III b                      | IV b                       |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 3 |                            | $\text{Al}^{3+}$<br>113 pm | $\text{Si}^{4+}$<br>92 pm  |
| 4 | $\text{Zn}^{2+}$<br>154 pm | $\text{Ga}^{3+}$<br>127 pm | $\text{Ge}^{4+}$<br>108 pm |
| 5 | $\text{Cd}^{2+}$<br>180 pm | $\text{In}^{3+}$<br>149 pm | $\text{Sn}^{4+}$<br>126 pm |

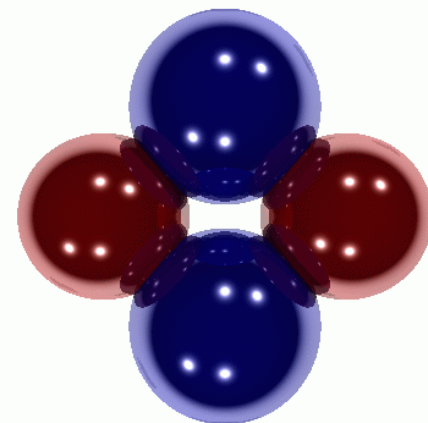
# なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

価電子帯上端をつくるO 2pの局在性が強い

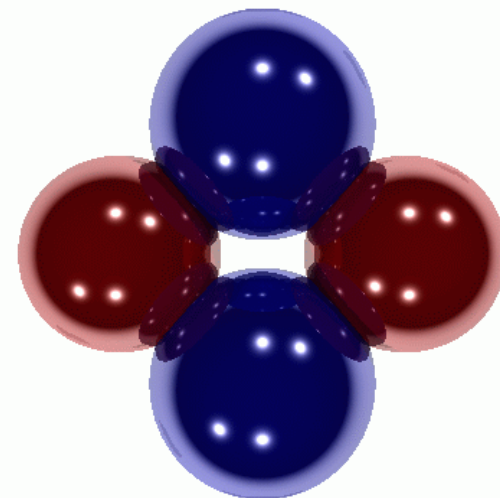
バンド分散が小さい：重い正孔

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)



違う働きをするイオンを入れてみる



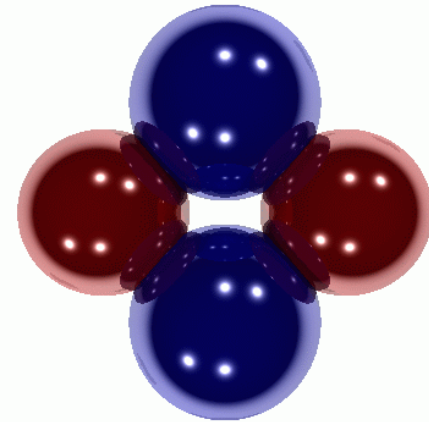
# なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

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)



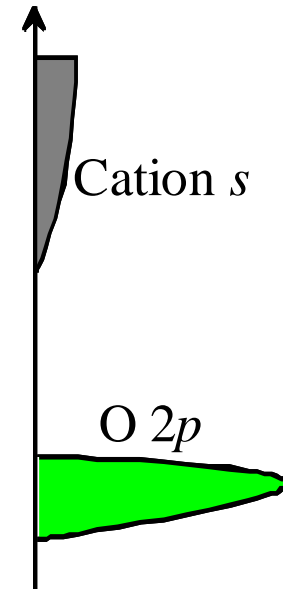
価電子帯を上げ、分散を大きくする:

価電子帯にCu<sup>+</sup> 3d<sup>10</sup>を導入

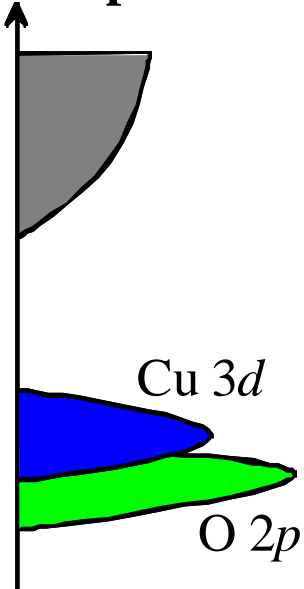
Cu 3dエネルギー準位がO 2pに近い

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<sup>+</sup>基p型TOS



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

遷移金属イオンがよさそう  
でも・・・

# ガラスの色



所さんの目がテン!

7:18



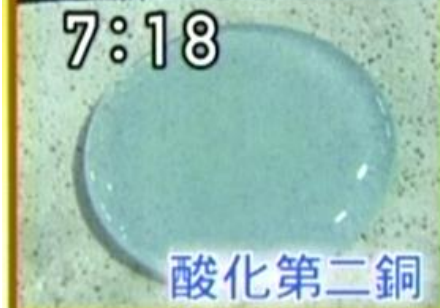
酸化第二銅

意外! ガラスの色は  
金属で着ける!?



セレン

7:18



酸化第二銅

意外! ガラスの色は  
金属で着ける!?



セレン

二酸化マンガン



酸化コバルト



二酸化マンガン

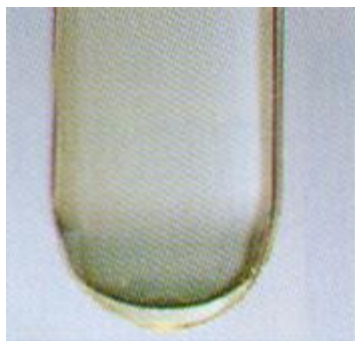


酸化コバルト

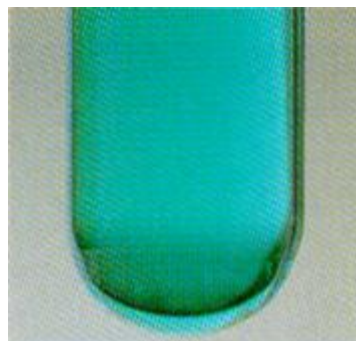


※ 一部例外もあります

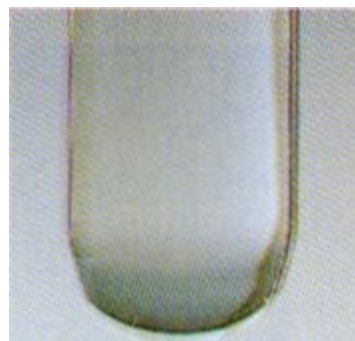
# イオンの色～ガラスの色



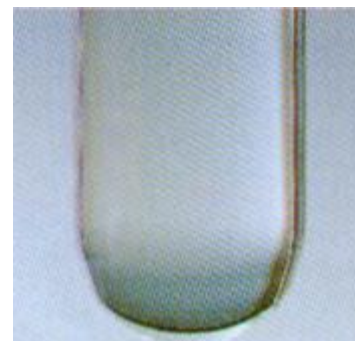
$\text{Ag}^+$  (無色)



$\text{Cu}^{2+}$  (青色)



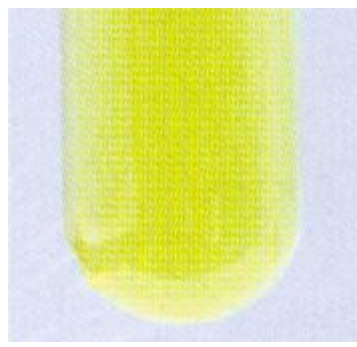
$\text{Pb}^{2+}$  (無色)



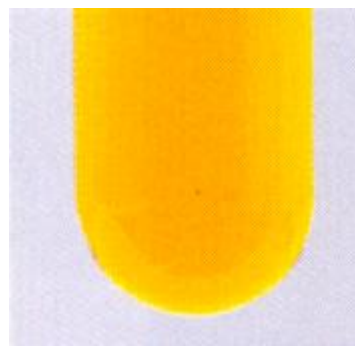
$\text{Zn}^{2+}$  (無色)



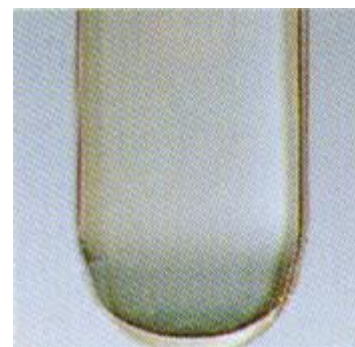
$\text{Al}^{3+}$  (無色)



$\text{Fe}^{2+}$  (淡緑色)



$\text{Fe}^{3+}$  (黄褐色)

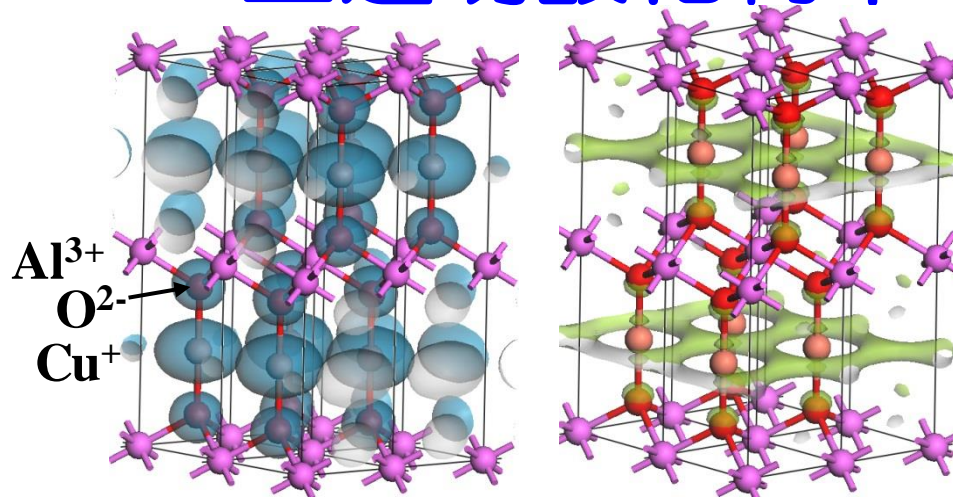


$\text{Cd}^{2+}$  (無色)

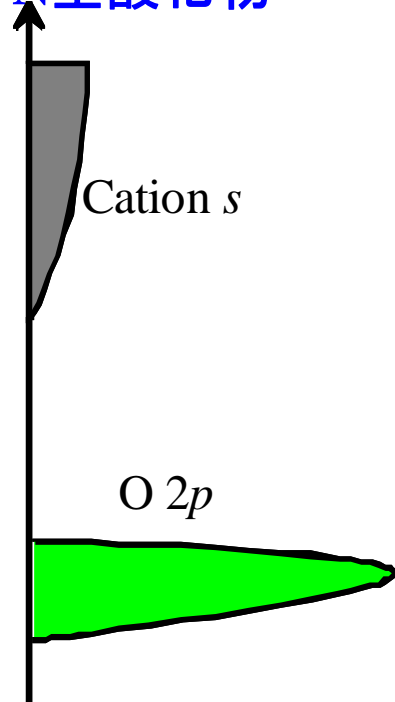
**透明な遷移金属イオン**

**$\text{Ag}^+$  や  $\text{Cu}^+$  がよさそう!!**

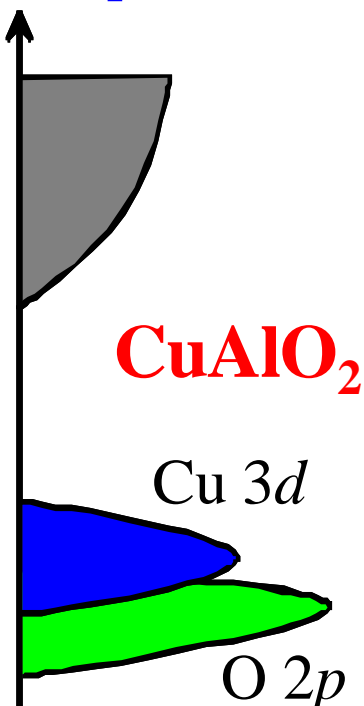
# P型透明酸化物半導体を探す



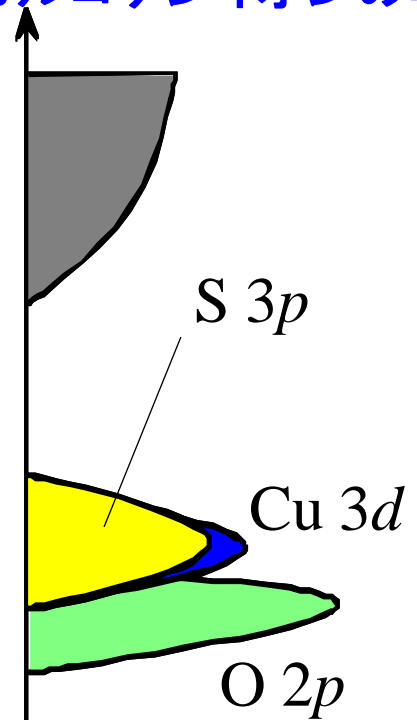
N型酸化物



Cu<sup>+</sup>基p型酸化物



カルコゲンイオンの導入





# Cu<sub>2</sub>O

直線状O-Cu-O構造(ダンベル構造)

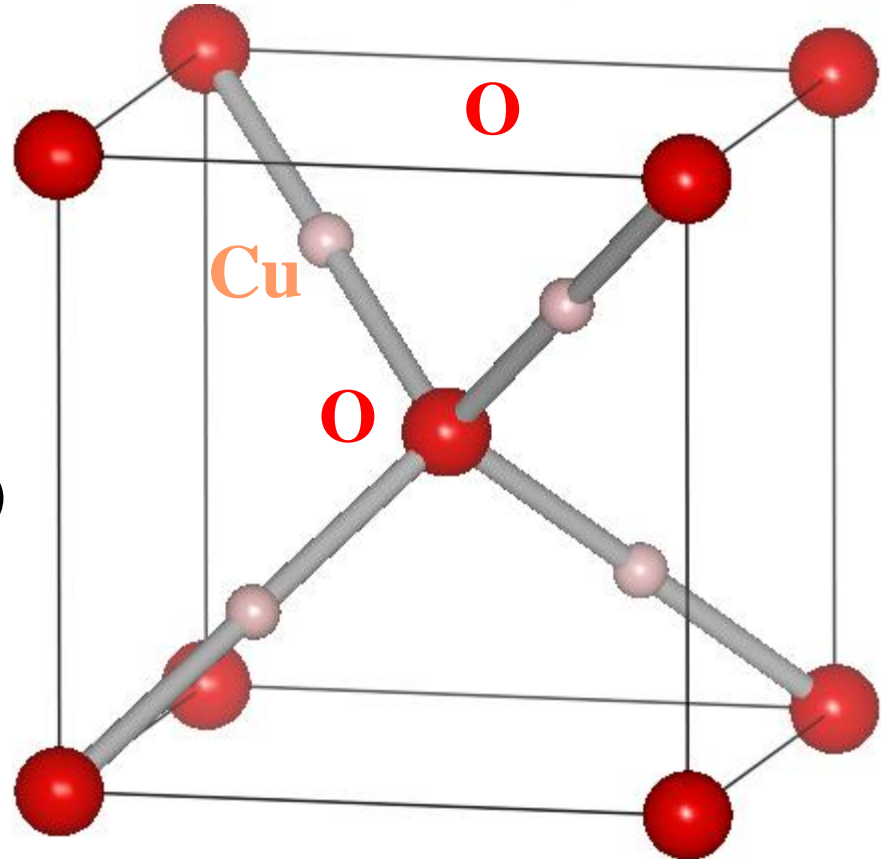
$$E_{g,dir} = 2.17 \text{ eV (4.2K)}$$

$$m_n = 0.99m_e$$

$$m_p = 0.58m_e$$

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

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



# ワイドギャップ化

## LCAOバンド

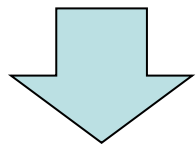
$$E(k) = \varepsilon_0 + N h_{12} \cos(ka)$$

バンド幅は配位数 $N$ に比例

バンドギャップ = エネルギー分裂 - バンド幅

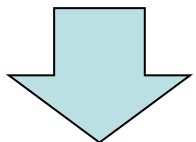
配位数が小さいければワイドギャップ化

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

直線状O-Cu-O構造:

Cu<sub>2</sub>Oのバンドギャップ~2 eV

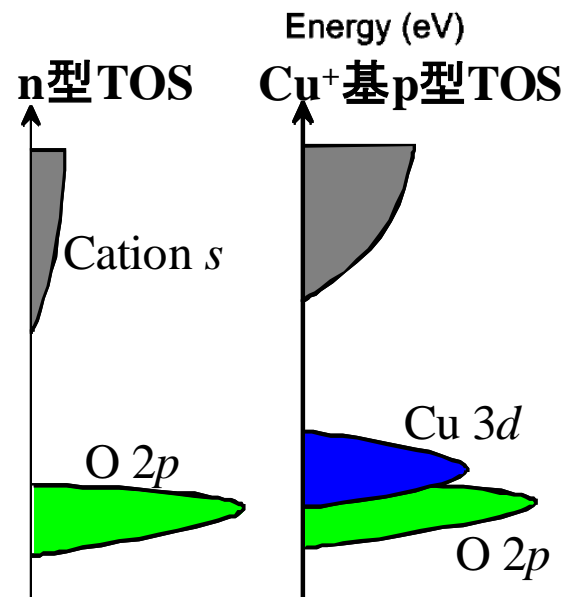
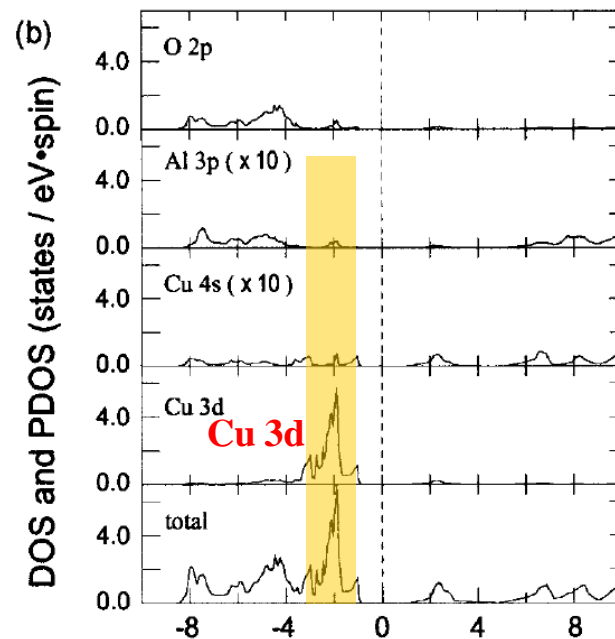
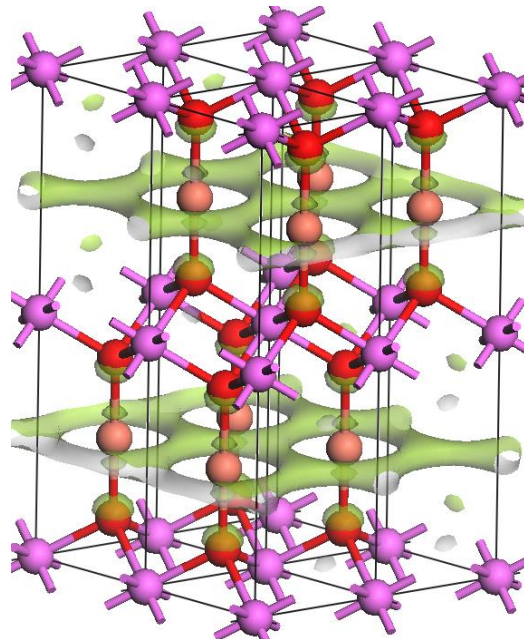
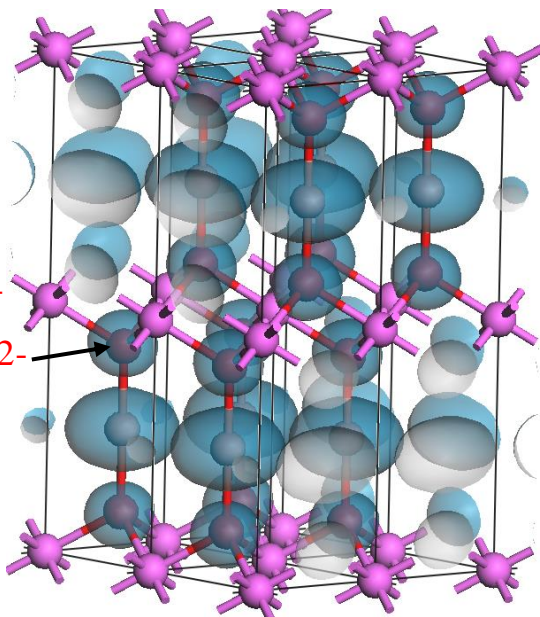
層状構造

CuAlO<sub>2</sub> (デラフォサイト型), SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$\sigma=0.1\text{S/cm}$

HOMO

LUMO



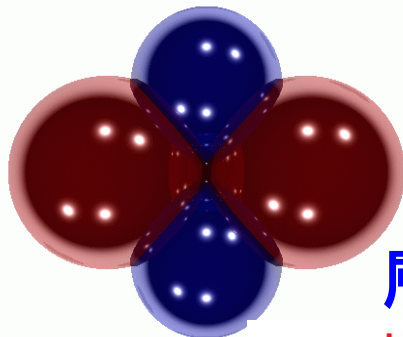
H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature **389**, 939 (1997)

H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawzoe, H. Hosono, N. Hamada, JAP **88**, 4159 (2000)

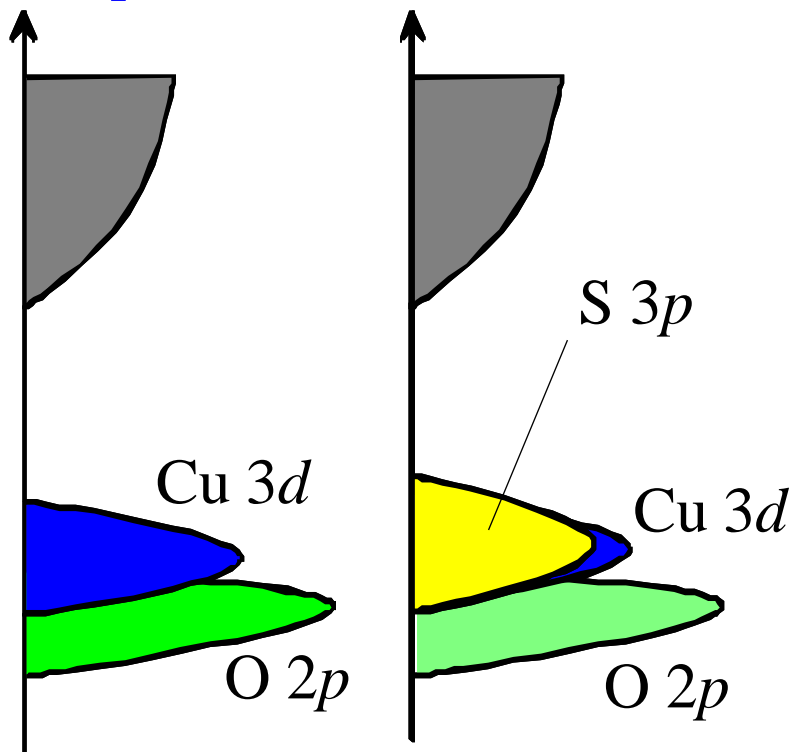
# よりよいp型酸化物の探索：層状酸硫化物

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

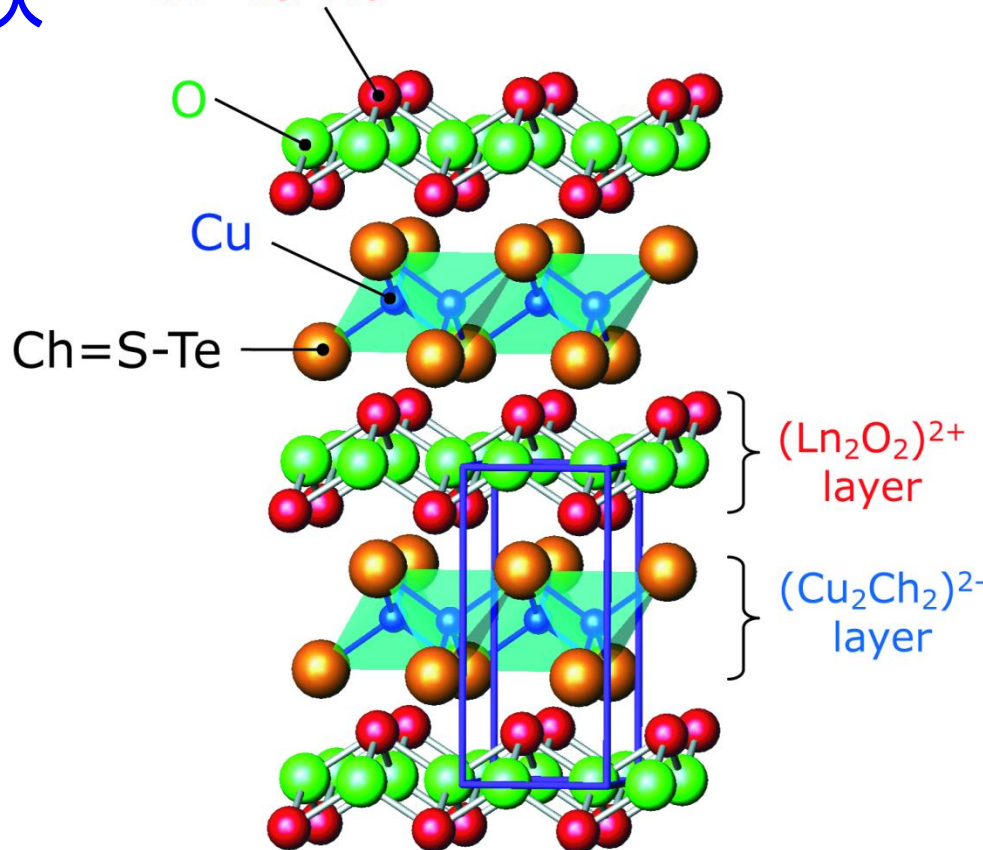


Cu<sup>+</sup>基p型TOS カルコゲンイオンの導入



層状酸硫化物: LnCuOCh

Ln=La-Nd



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

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

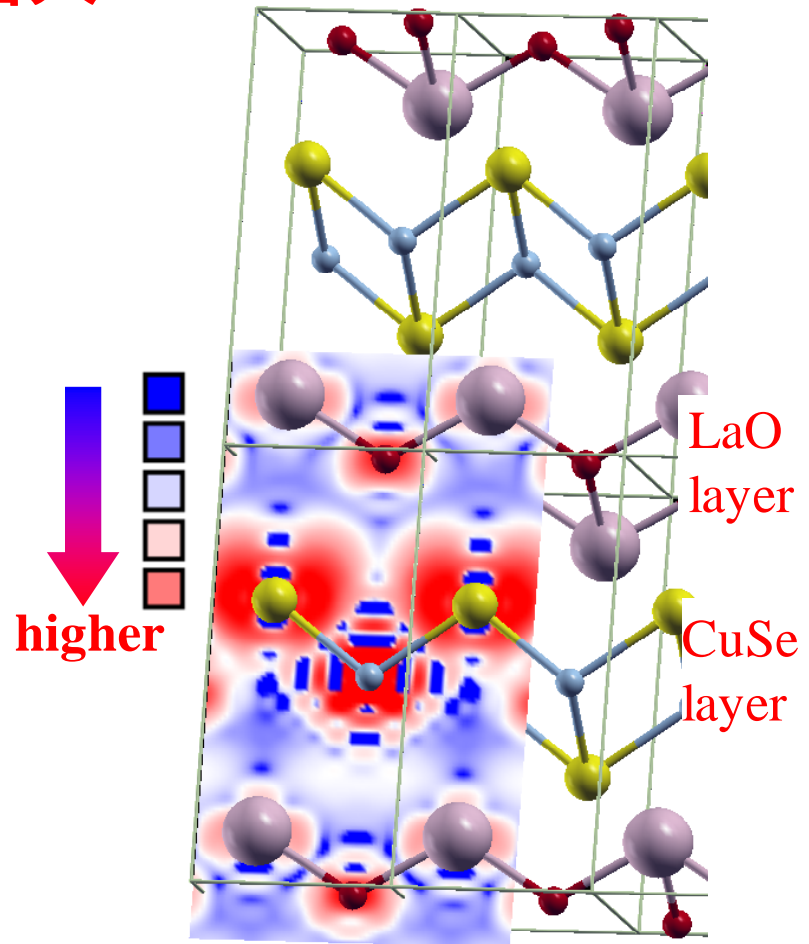
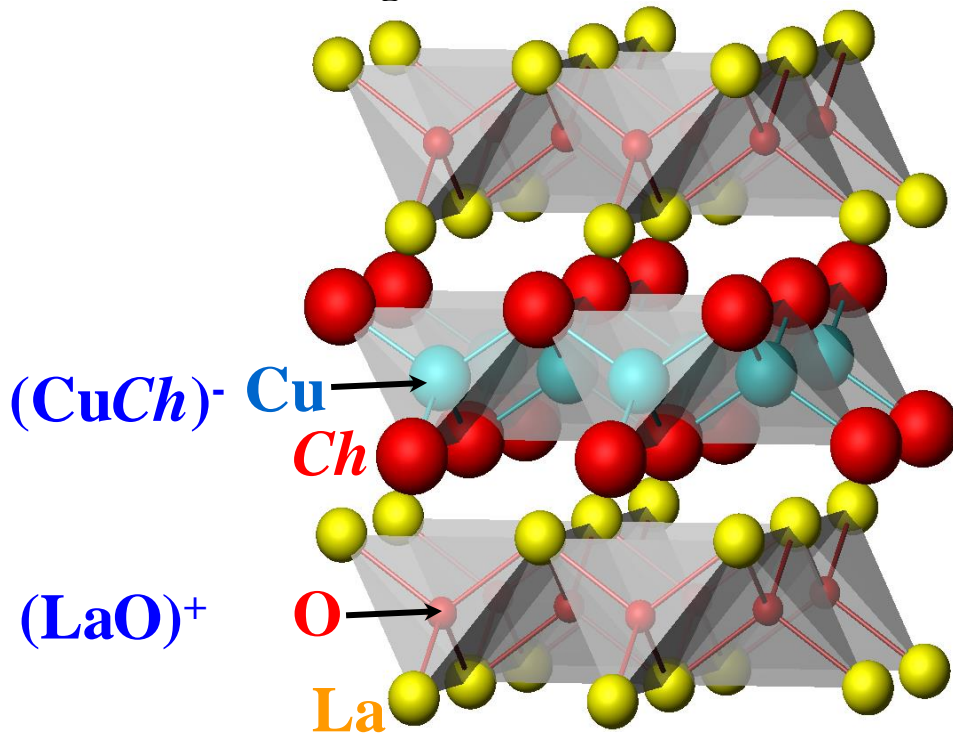
# ワイドギャップp型半導体: $\text{LaCuOCh}$

$\text{Cu}_2\text{Ch}$ 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

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

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

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

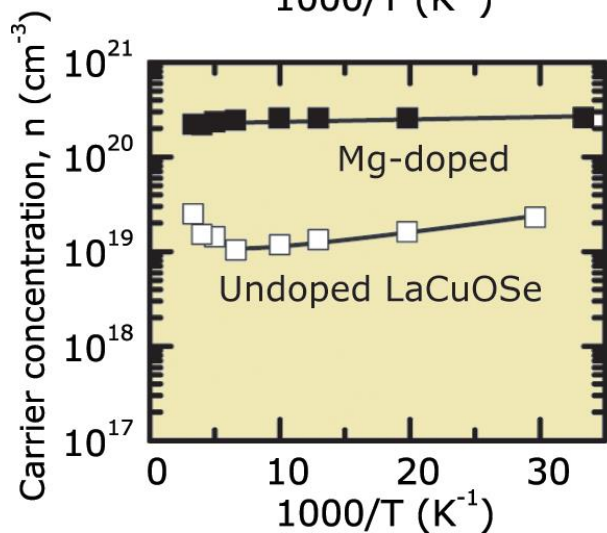
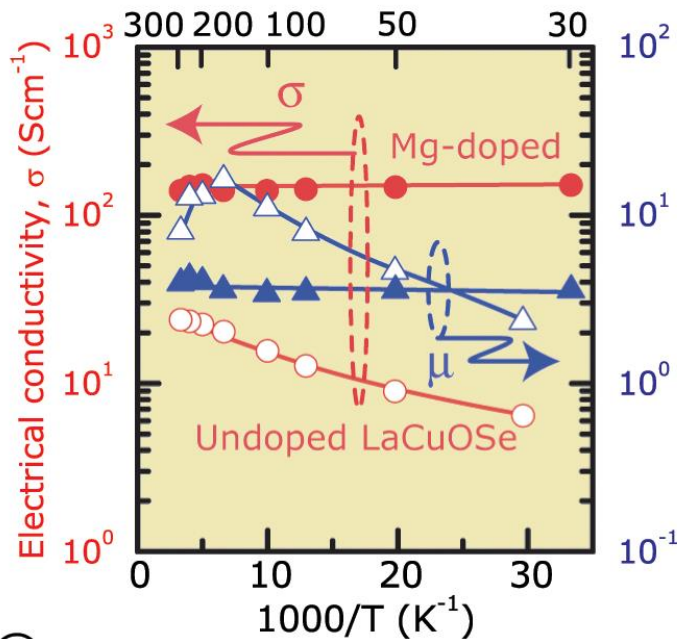


K. Ueda, H. Hosono, JAP **91**, 4768 (2002)

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

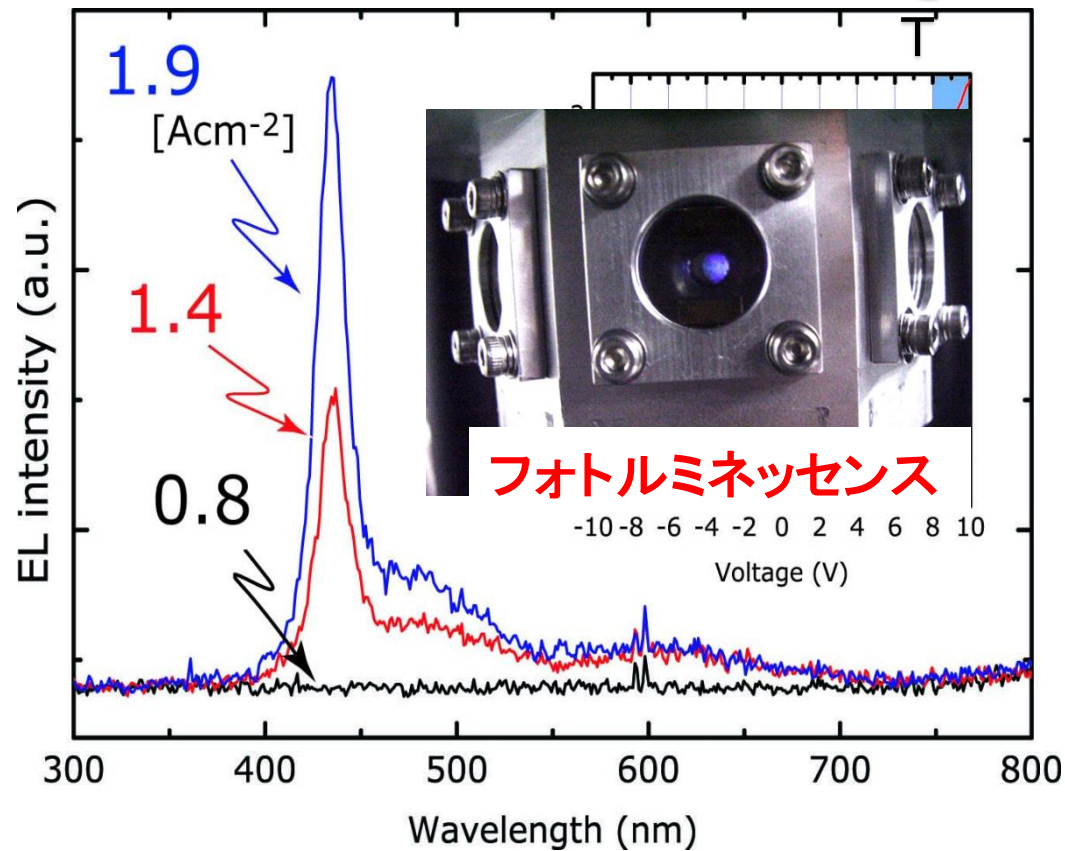
# LaCuOSe, LaCuOSe:Mgの伝導・発光特性

Temperature (K)



エレクトロミネッセンス

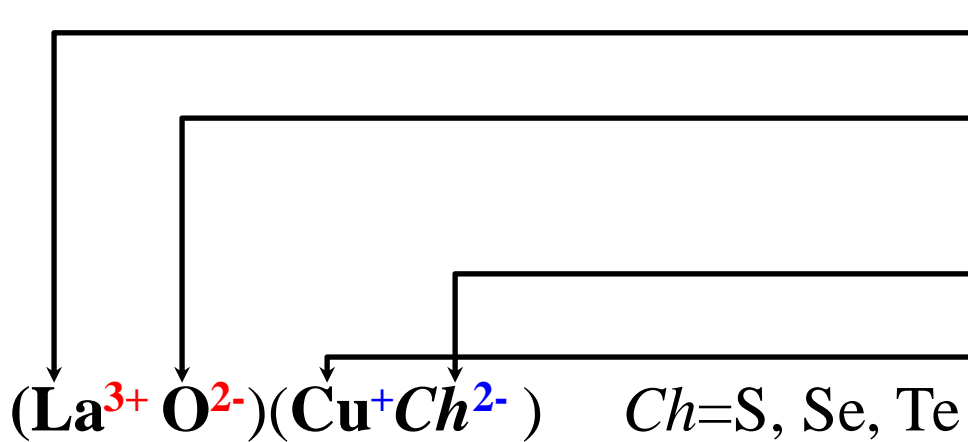
@R



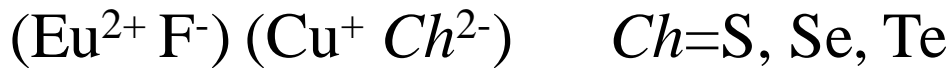
高正孔濃度試料中でも  
大きい移動度、強い発光

# 同じ結晶構造でイオンを変えてみる

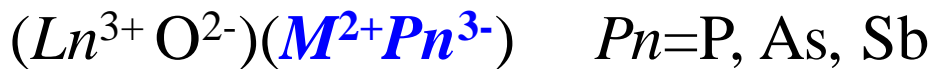
同じ価数、大きさのイオンは交換しやすい



La => Nd, Ce, Pr, Bi



Eu => Ba, Sr



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

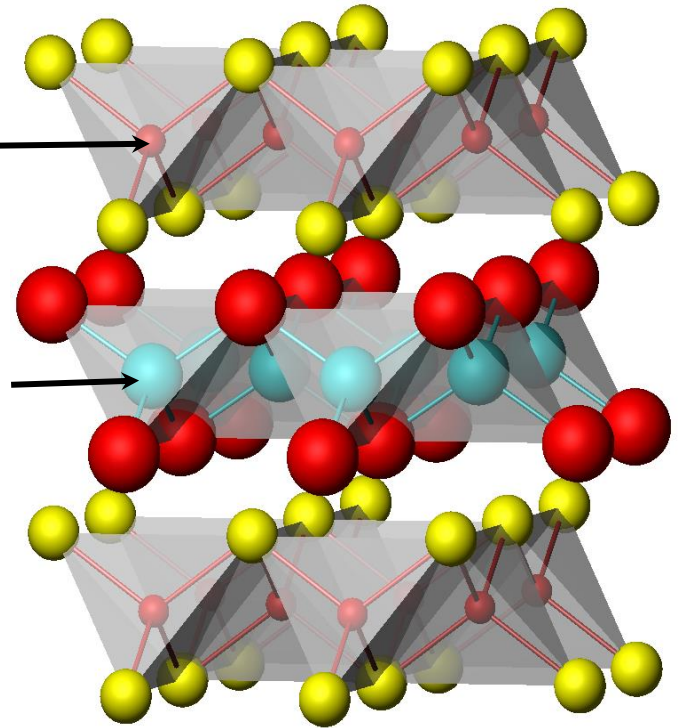
$\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$

La

O

Se

Cu



**LaMnOP:** 反強磁性半導体

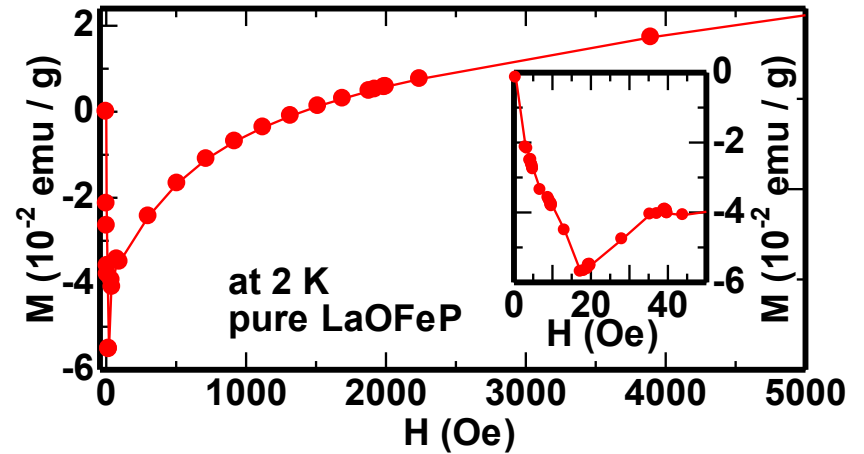
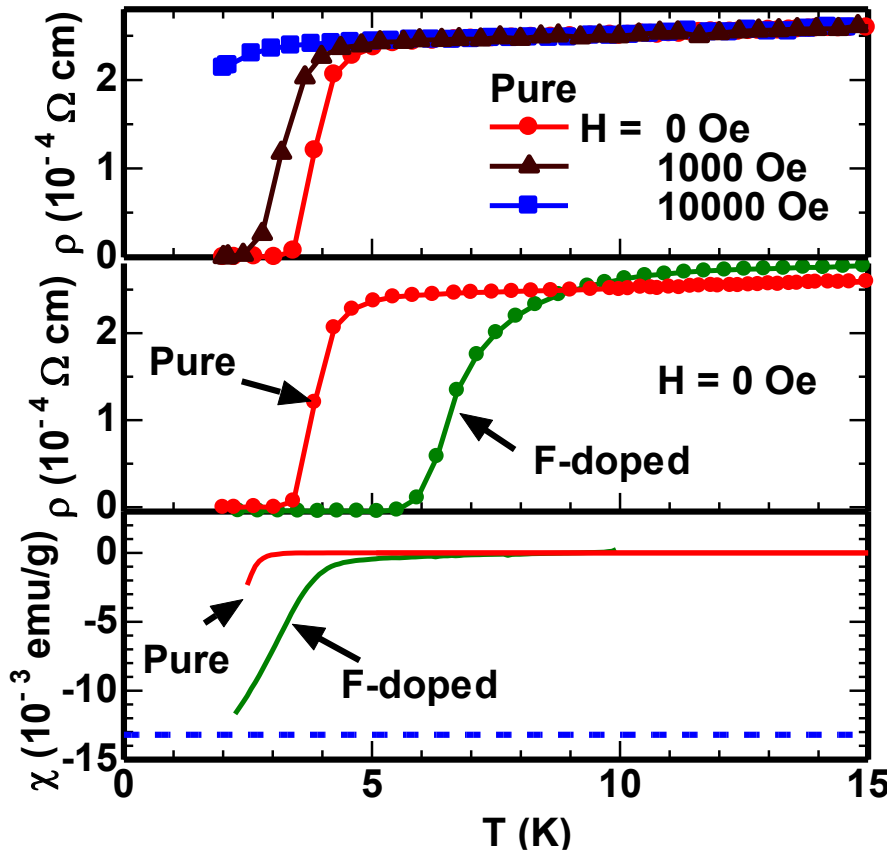
**LaFeOP:** 超伝導  $\leq 4\text{K}$

**LaCoOP:** 強磁性金属  $\leq 40\text{K}$

**LaNiOP:** 超伝導  $\leq 3\text{K}$

**LaZnOP:** ?

# LaCuOSe => EuCuFSe => LaMnOP => LaOFeP

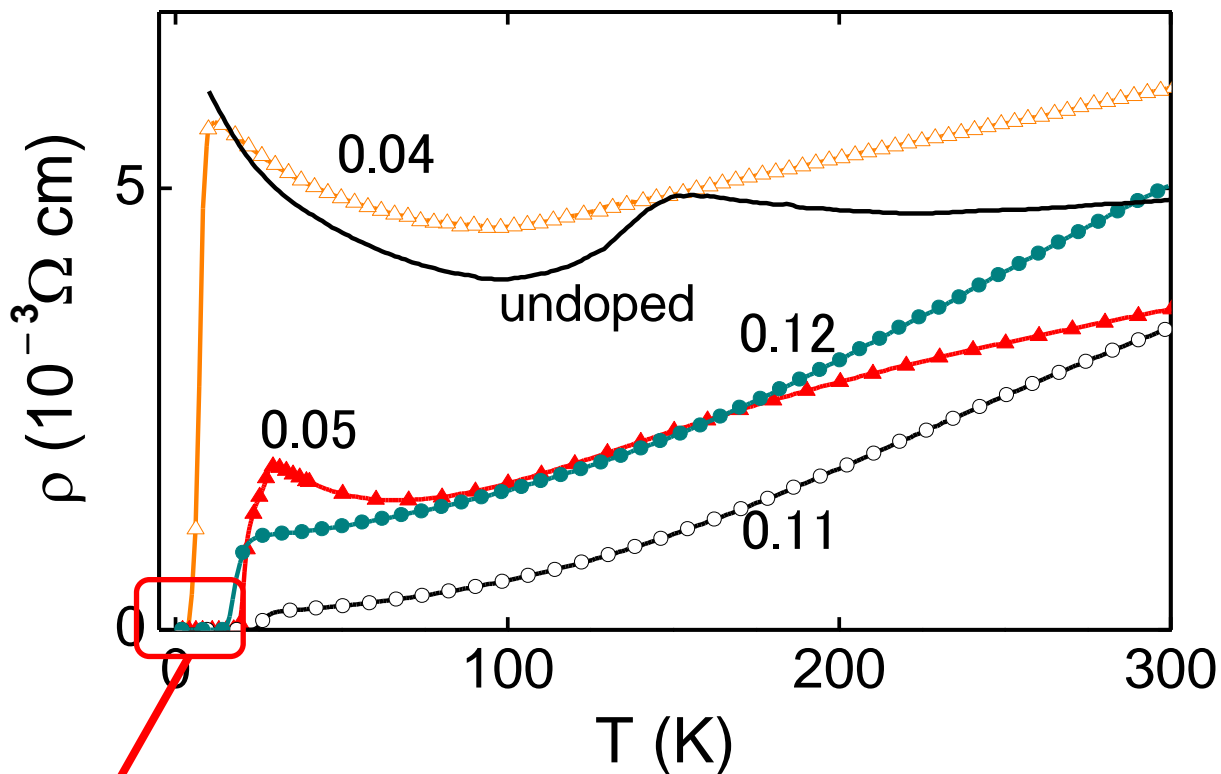
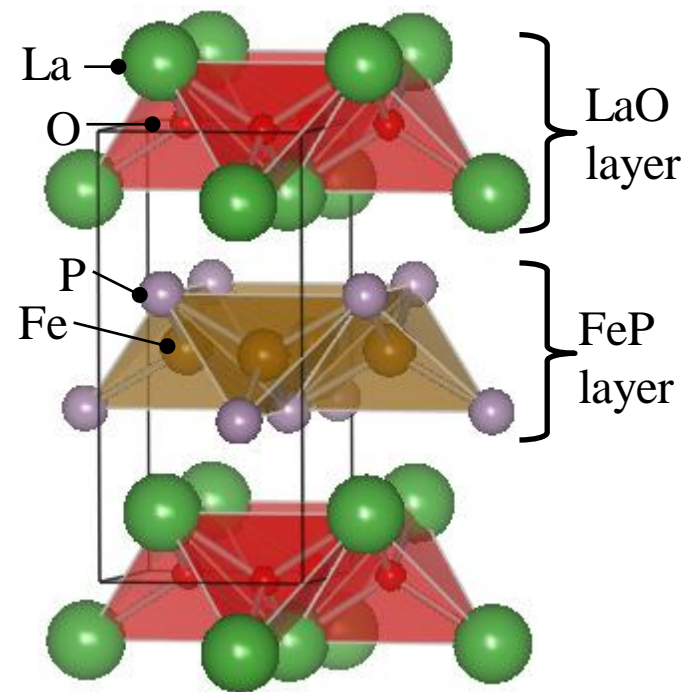


磁性半導体の測定: 低温電気伝導度・磁化率  
超伝導と同じ評価  
超伝導転移  $T_c \sim 6 \text{ K}$

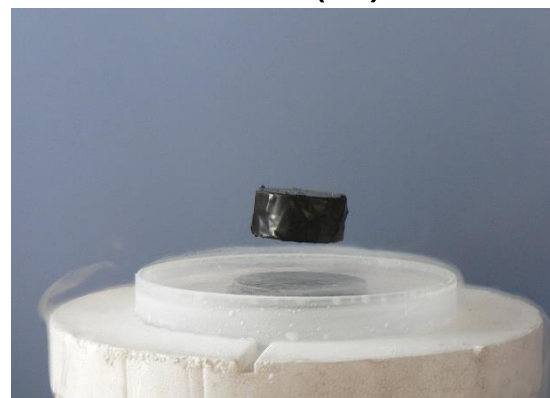


# 新しい高温超電導体の発見 (2008年)

## LaOFeAs



- ・電気抵抗がなくなる
- ・磁石の上に浮く



# 内容

1. なぜ透明導電体の研究から始まったか  
酸化物の特長
2. どうやって新材料を見つけるか  
新半導体研究から鉄系超伝導体まで
3. 量子計算でわかったこと  
これからの新材料研究
4. アモルファス酸化物半導体

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

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

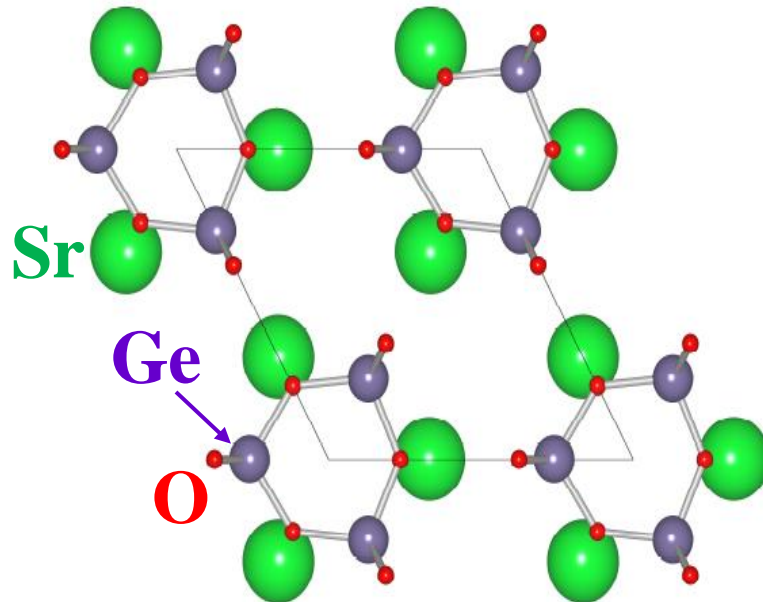
軽元素 – Al, Si, Ge – の軌道は  
小さくて、バンドギャップはめっちゃくちゃ大きい



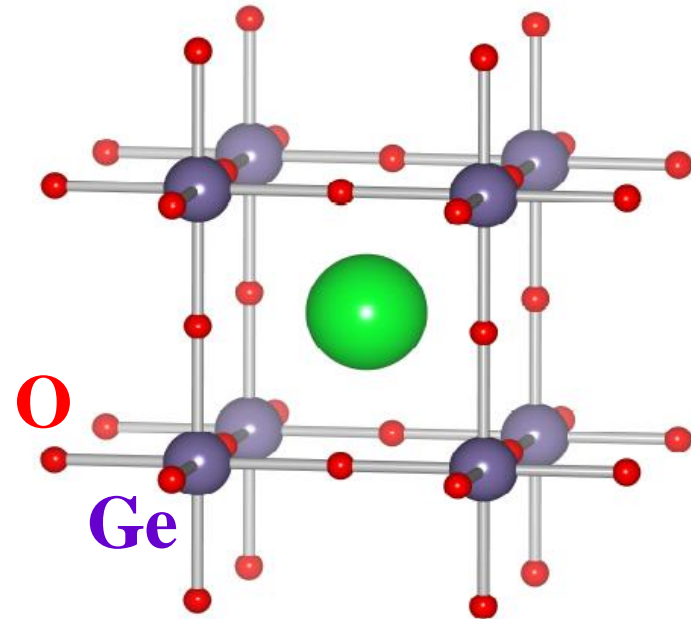
半導体になるはずがない

# SrGeO<sub>3</sub>の結晶構造

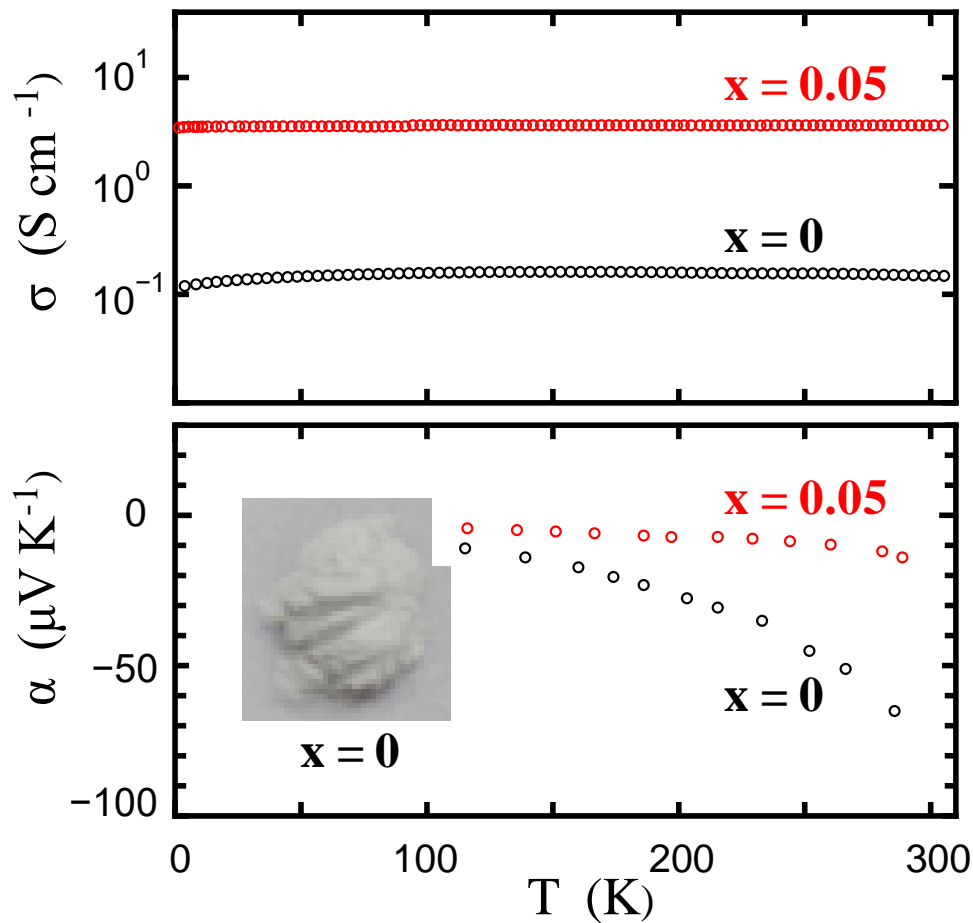
大気圧相



高压相 (>5GPa)  
立方晶ペロブスカイト



# 立方晶SrGeO<sub>3</sub>の電気特性

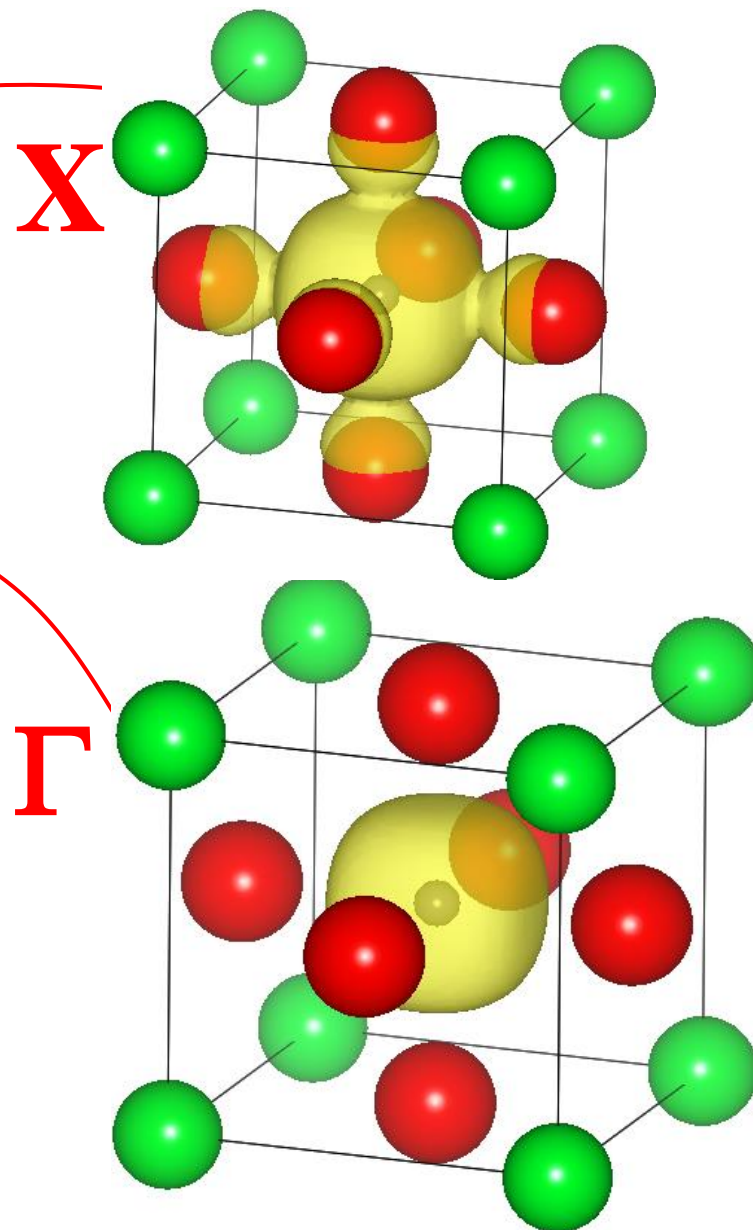
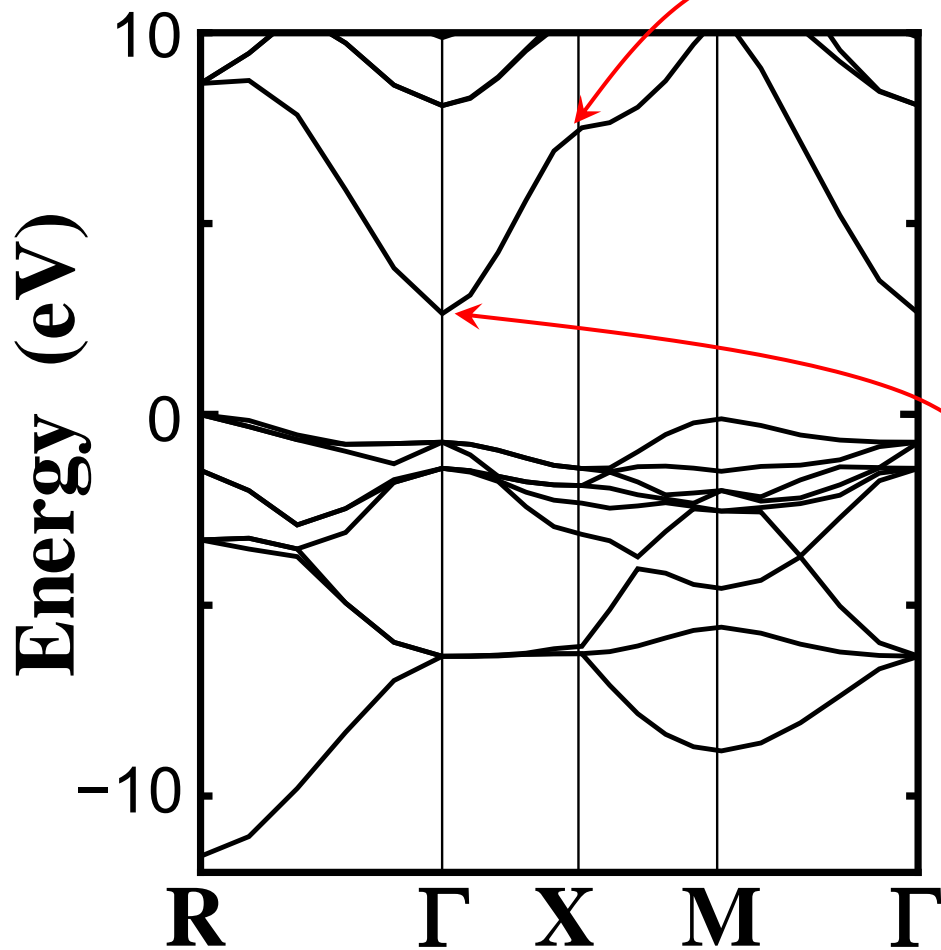


**SrGeO<sub>3</sub> : La**

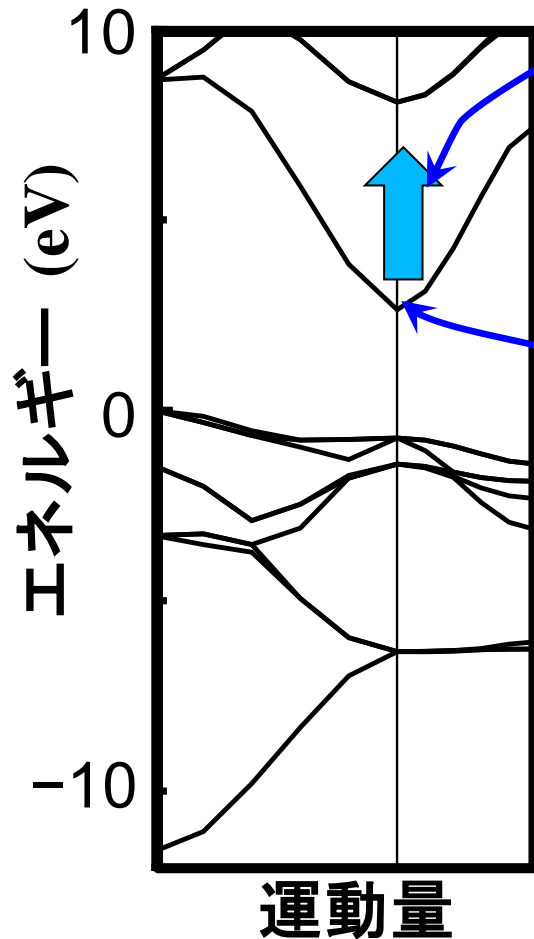
**$\sigma_{\text{DC}}(\text{RT}) = 3 \text{ S cm}^{-1}$**

**電子伝導**

# 立方晶ペロブスカイトの非結合CBM

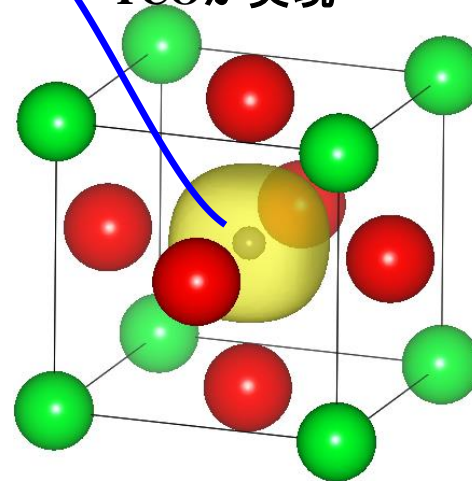


# 立方晶ペロブスカイトの非結合CBM



普通の $\text{GeO}_2$ の伝導帯の底はGe-Oの反結合のためエネルギーが高く、バンドギャップ( $E_g$ )が5 eV以上になってしまう

超縮退の $\text{SrGeO}_3$ ではGe-Oが非結合になるため $E_g$ が2.7 eVと小さくなり、電子ドーピングが可能になりTCOが実現



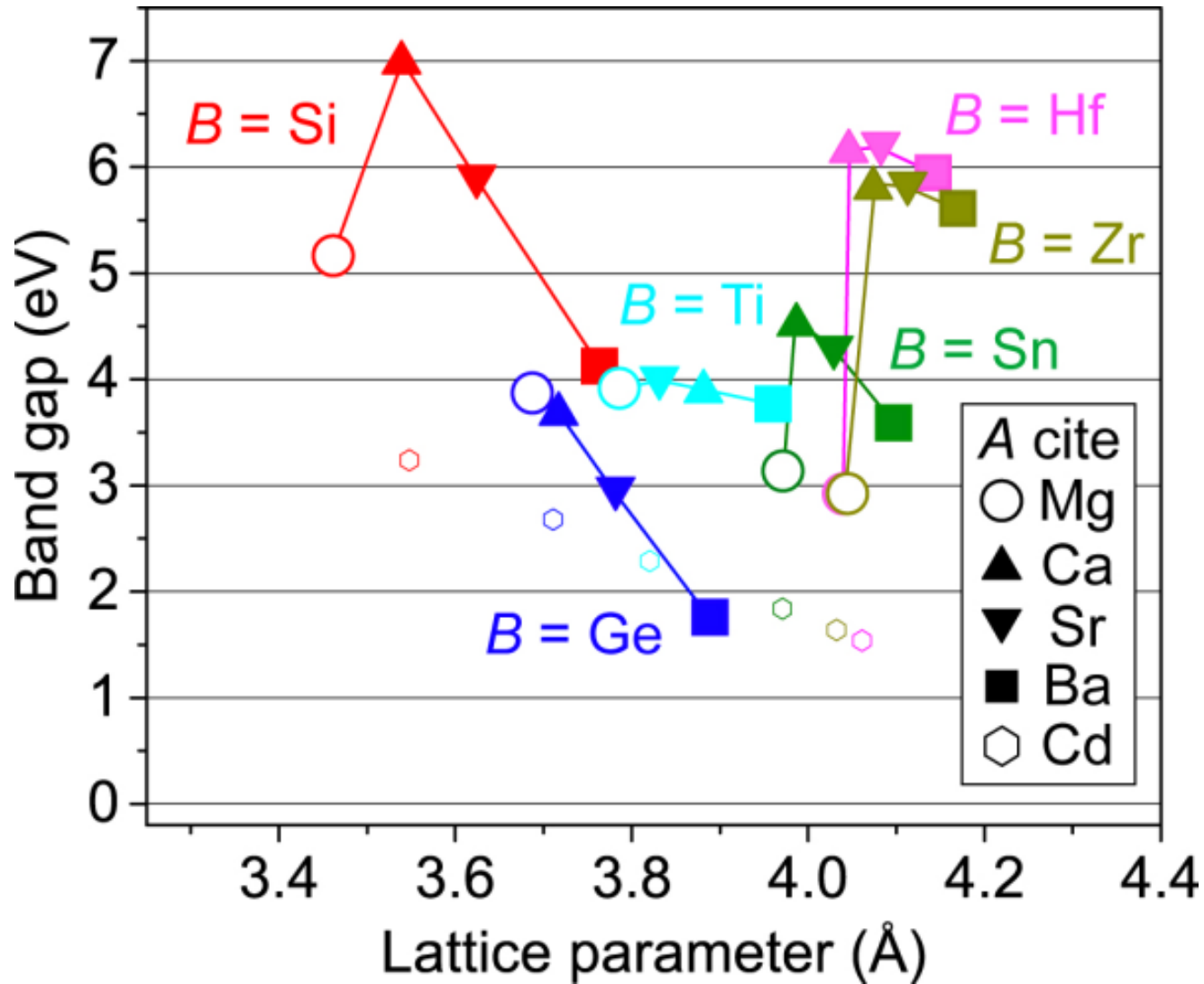


# PBE0によるバンドギャップの計算値

|                               |                    | AP-<br>GeO <sub>2</sub> | AP-<br>SrGeO <sub>3</sub> | HP-<br>GeO <sub>2</sub> | HP-<br>SrGeO <sub>3</sub>   |
|-------------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| <b>Exp. (E<sub>opt</sub>)</b> | E <sub>g,ind</sub> | (5.6)                   | (5.6-6)                   | (4-4.5)                 | 2.70 (x=0)<br>2.80 (x=0.05) |
|                               | E <sub>g,dir</sub> | 5.1 eV<br>(6.2)         | > 5 eV<br>(6.2-6.8)       | (5.2-6.6)               | 3.45 (x=0)<br>3.70 (x=0.05) |
| <b>Cal. (PBE0)</b>            | E <sub>g</sub>     | <b>5.5</b>              | <b>5.6</b>                | <b>3.5</b>              | <b>2.7</b>                  |
|                               | E <sub>g,opt</sub> | <b>5.6</b>              | <b>5.6</b>                | <b>4.0</b>              | <b>3.3</b>                  |
|                               |                    |                         |                           |                         |                             |

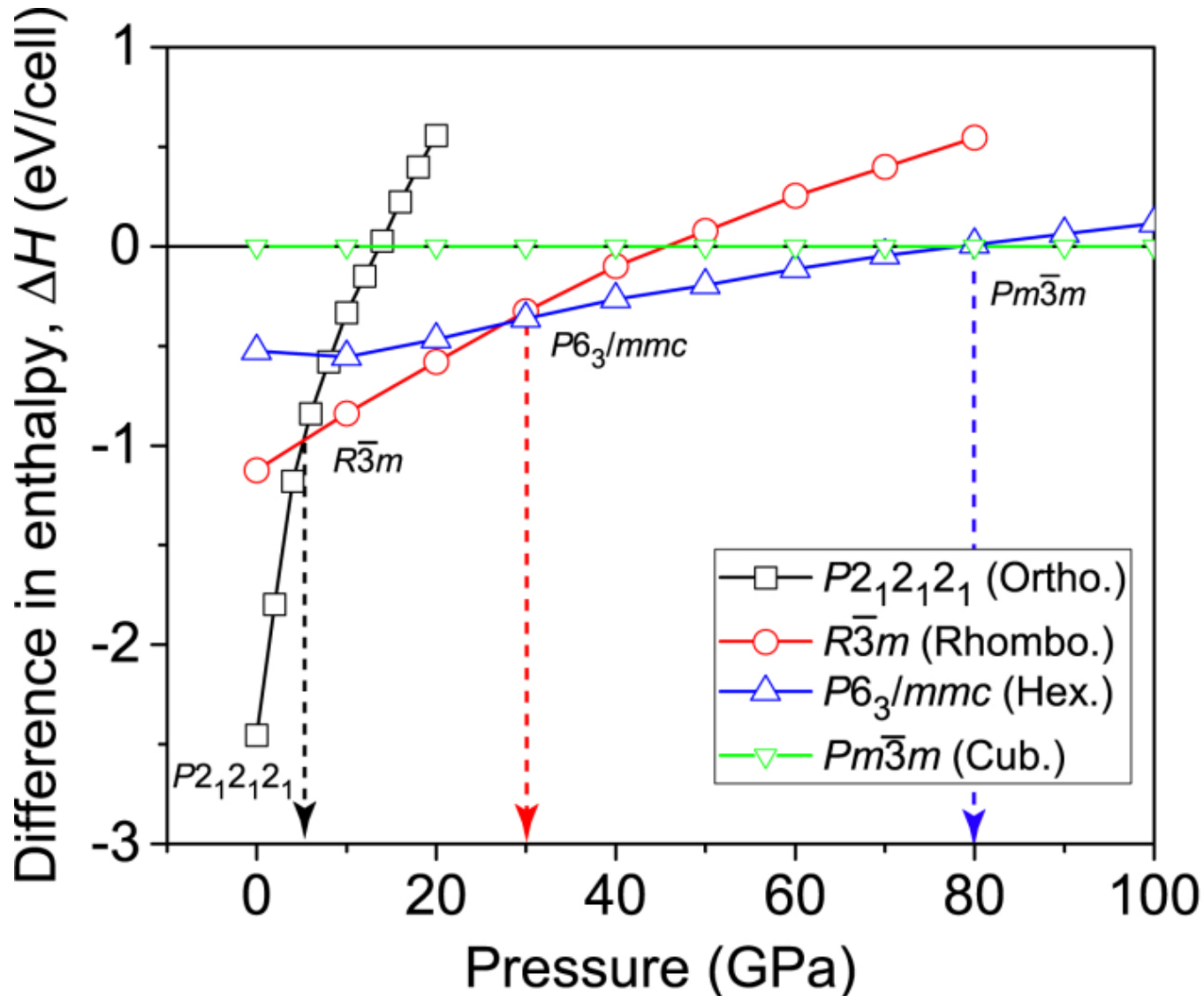
# Si酸化物の半導体はできるか？

第一原理計算ですべての立方晶ペロブスカイト $ABO_3$ を計算  
 $A = Ba$ ,  $B = Si$ において予想外に小さなバンドギャップ



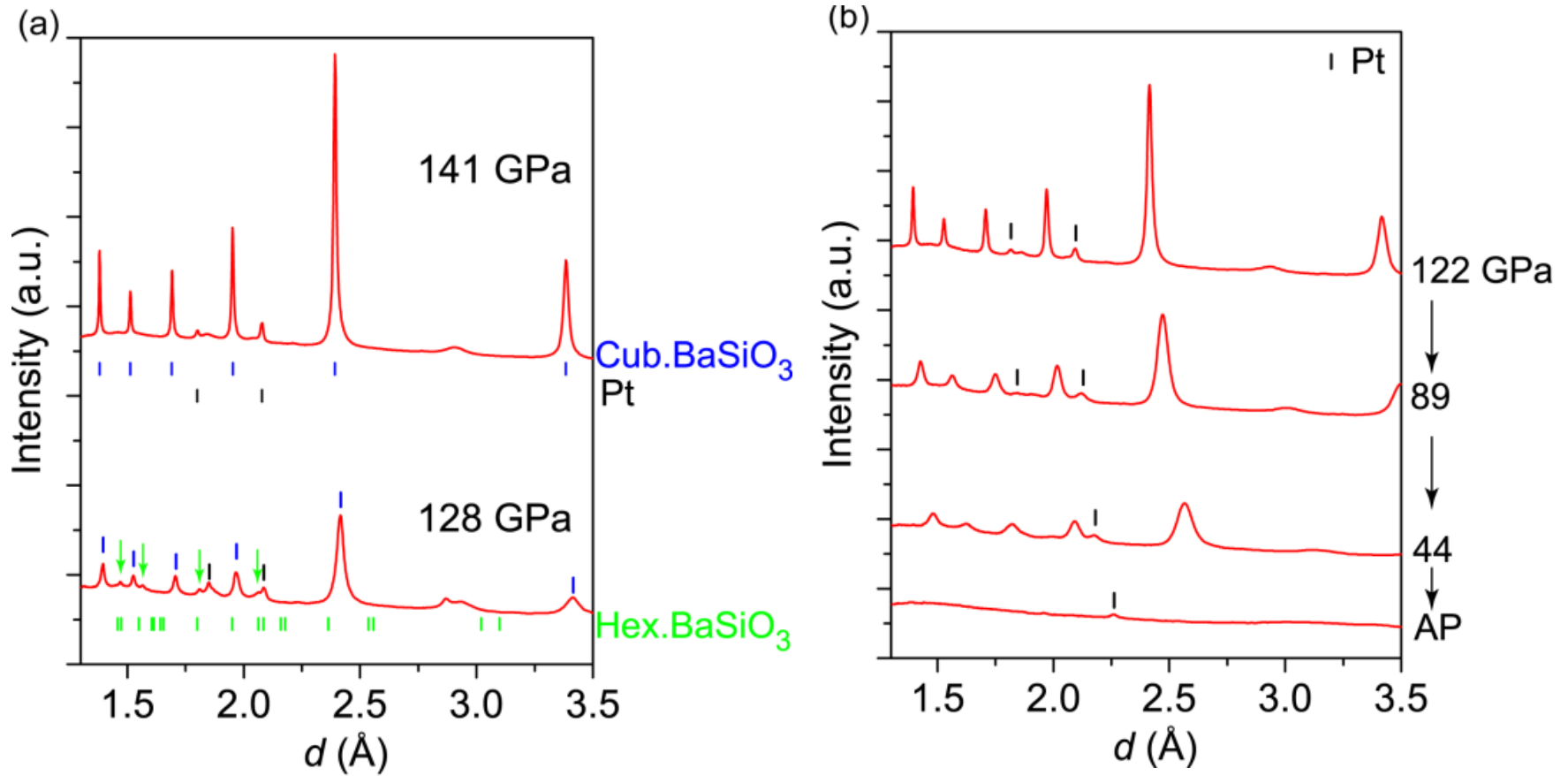
# Si酸化物の半導体はできるか？

第一原理計算: 立方晶BaSiO<sub>3</sub>は80 GPa以上で安定



# Si酸化物の半導体はできるか？

高圧合成実験: 141 GPaで純粋な立方晶BaSiO<sub>3</sub>  
ただし常圧に戻すとアモルファス化



# 第一原理計算で何がわかったか

- 1 eV程度のバンドギャップは結晶構造でも簡単に換えられる
- $\text{GeO}_2$  や  $\text{SiO}_2$  のバンドギャップが大きくて絶縁体なのは、元素の問題ではない
- 対称性の高い結晶構造を使うと、  
Ge酸化物:  $E_g \sim 2.7 \text{ eV}$   
Si酸化物:  $E_g \sim 4.0 \text{ eV}$   
になり、新しい半導体になる可能性がある

# 内容

1. なぜ透明導電体の研究から始まったか  
酸化物の特長
2. どうやって新材料を見つけるか  
新半導体研究から鉄系超伝導体まで
3. 量子計算でわかったこと  
これからの新材料研究
4. アモルファス酸化物半導体

# 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

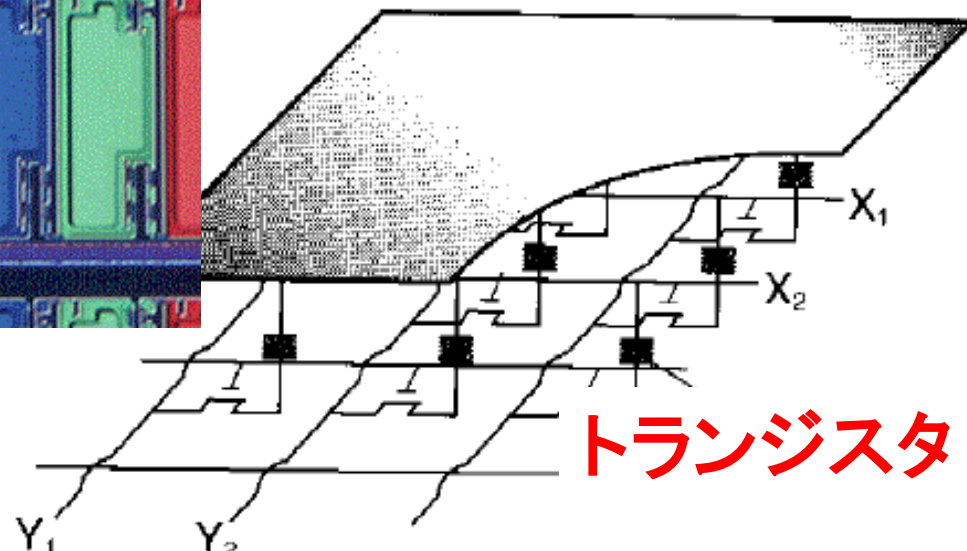
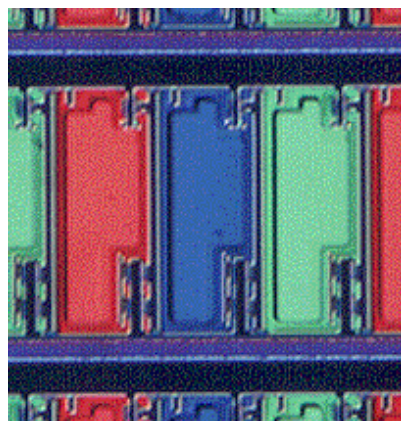
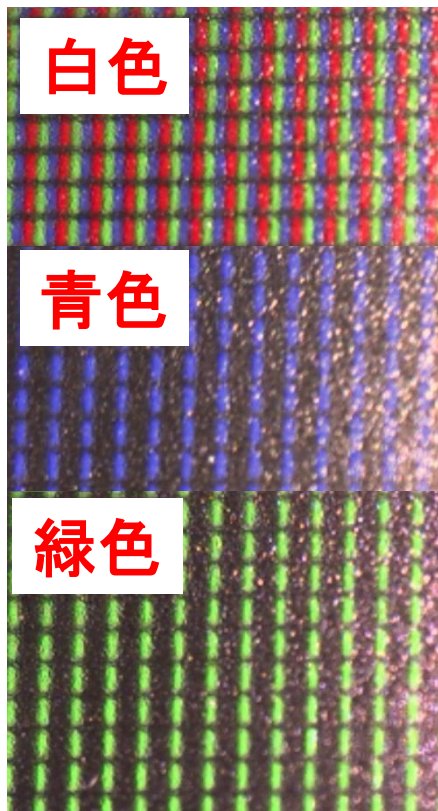
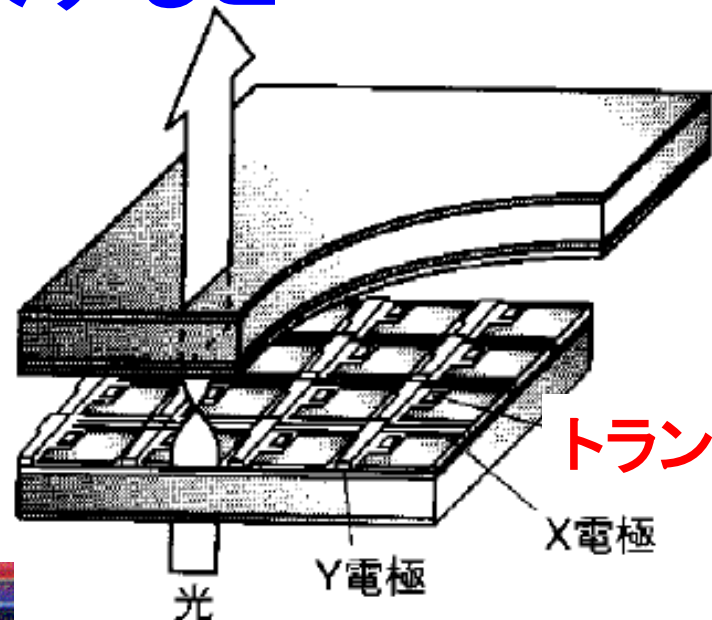
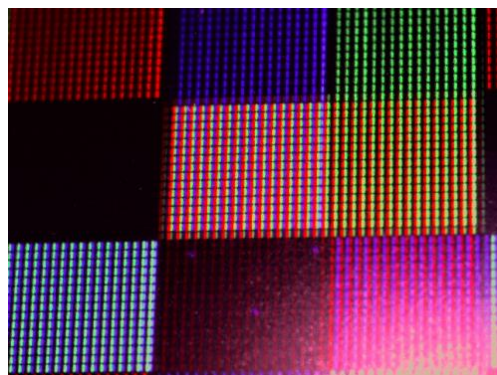
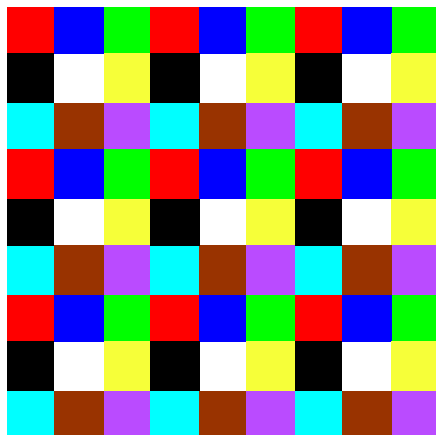
## 2. 電気を流さない

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

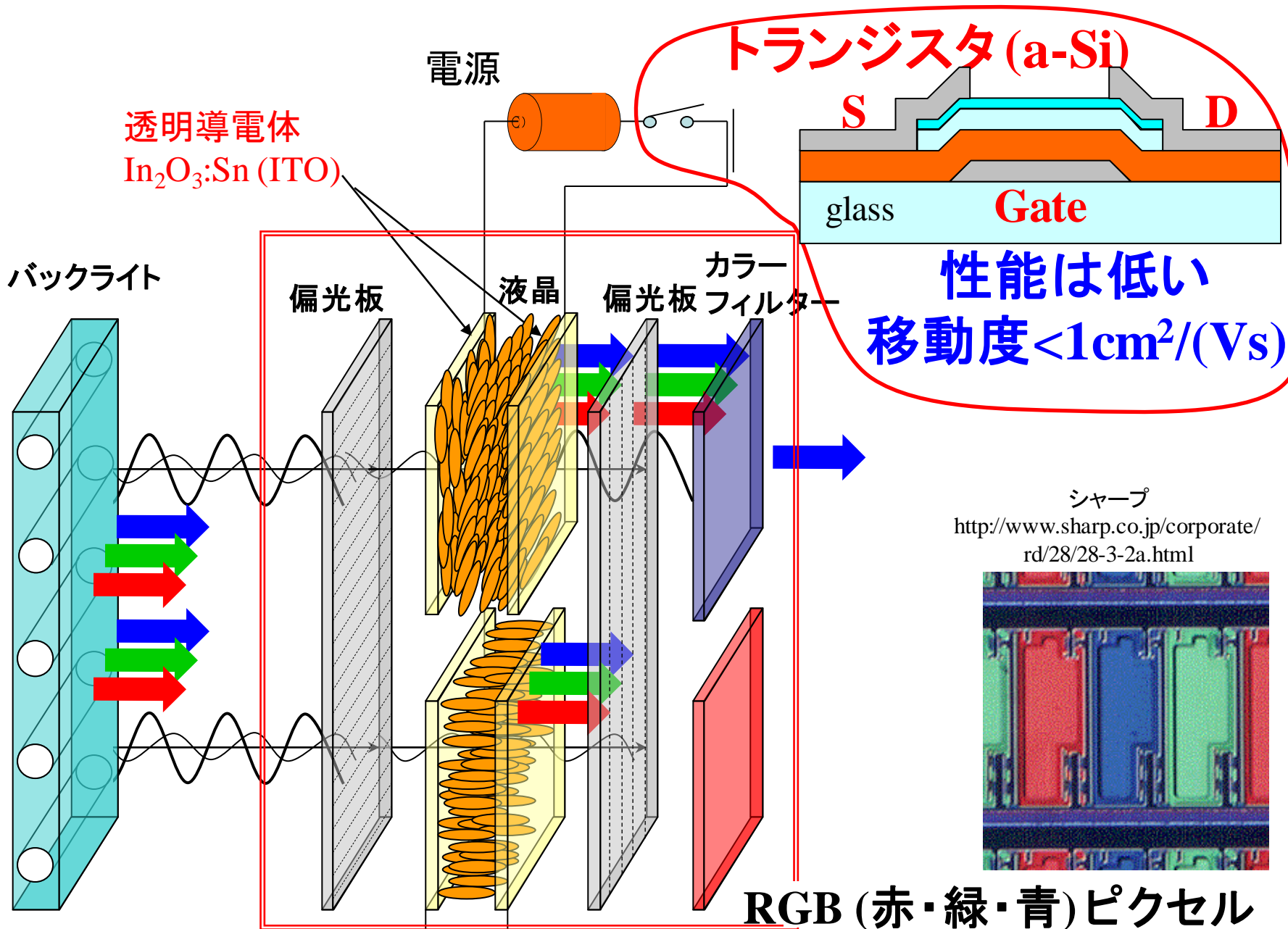
使い方によってはSiよりも優れた半導体デバイスを作れる

# 液晶TVを拡大すると...





# 液晶TVの構造



# 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 m<sup>2</sup>

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



# 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>

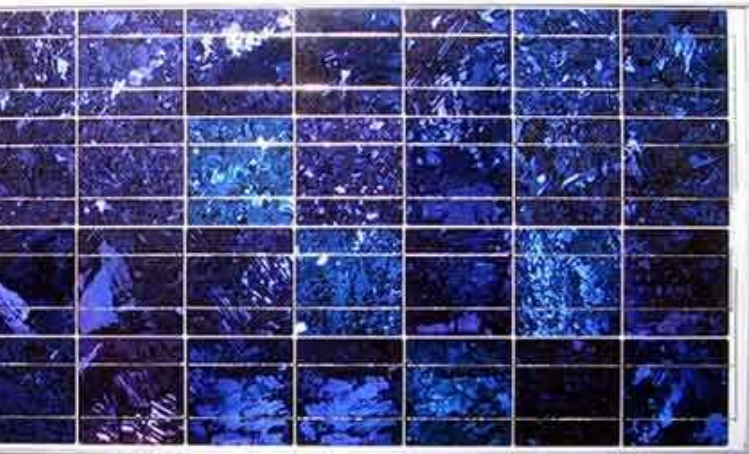


<http://www.gintechenergy.com/jp/index.php/products/douro-series/douro-monocrystalline-silicon-solar-cell>

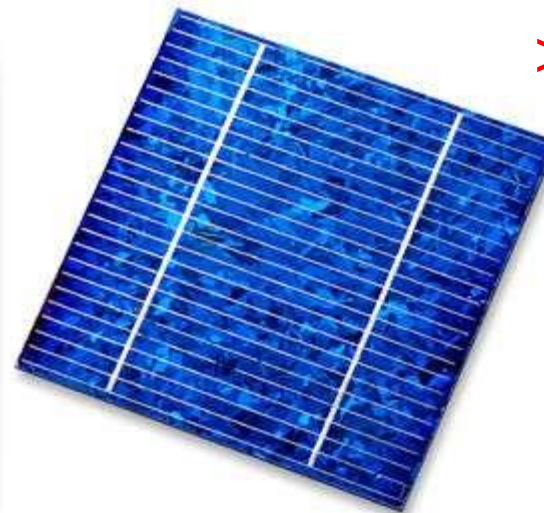


[http://semicon.jeita.or.jp/exposition/topics\\_03.html](http://semicon.jeita.or.jp/exposition/topics_03.html)

## 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](http://www.kyocera.co.jp/inamori/library/2_11.html)

## アモルファスSi太陽電池 >1 m<sup>2</sup>



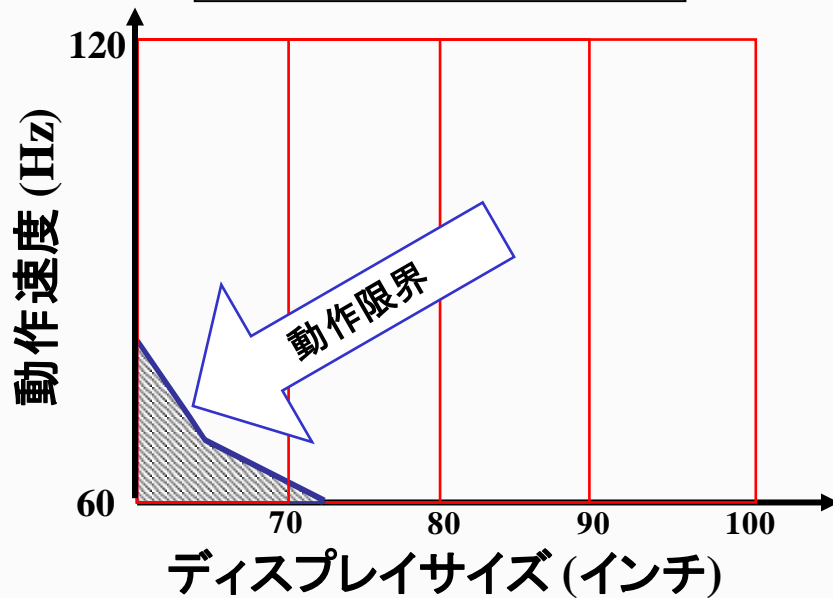
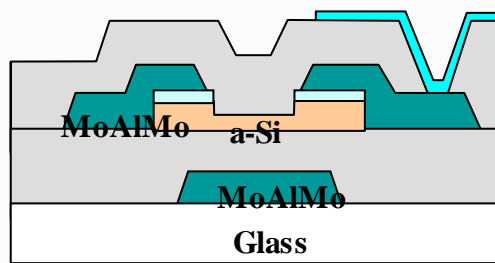
INC-SOLAR AG

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

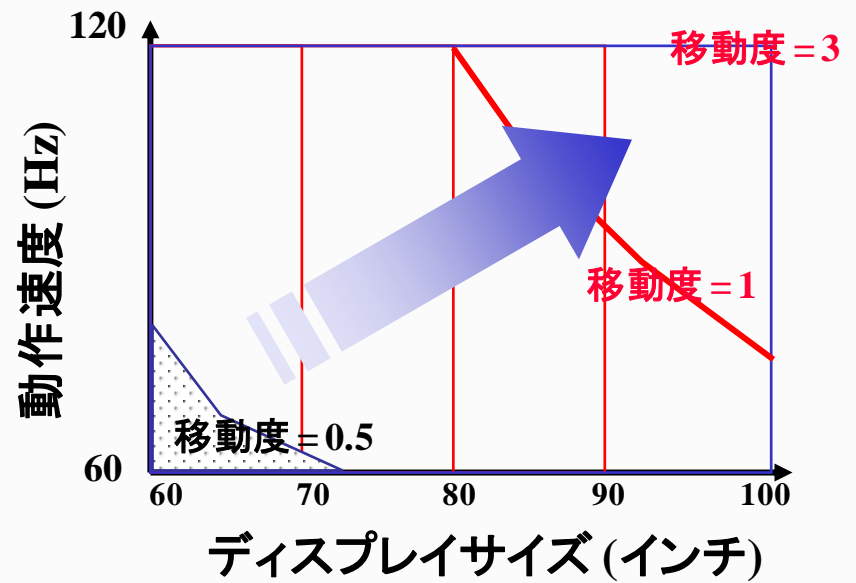
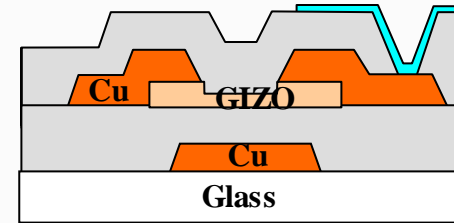
# 液晶TVが大型化するとシリコンは使えない

出典: Jang Yeon Kwon (SAIT), IDW2007

## 現在の a-Si トランジスタ

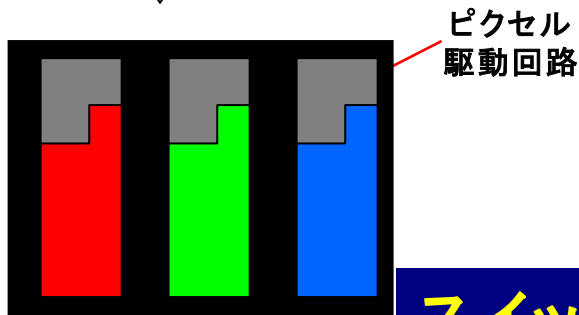
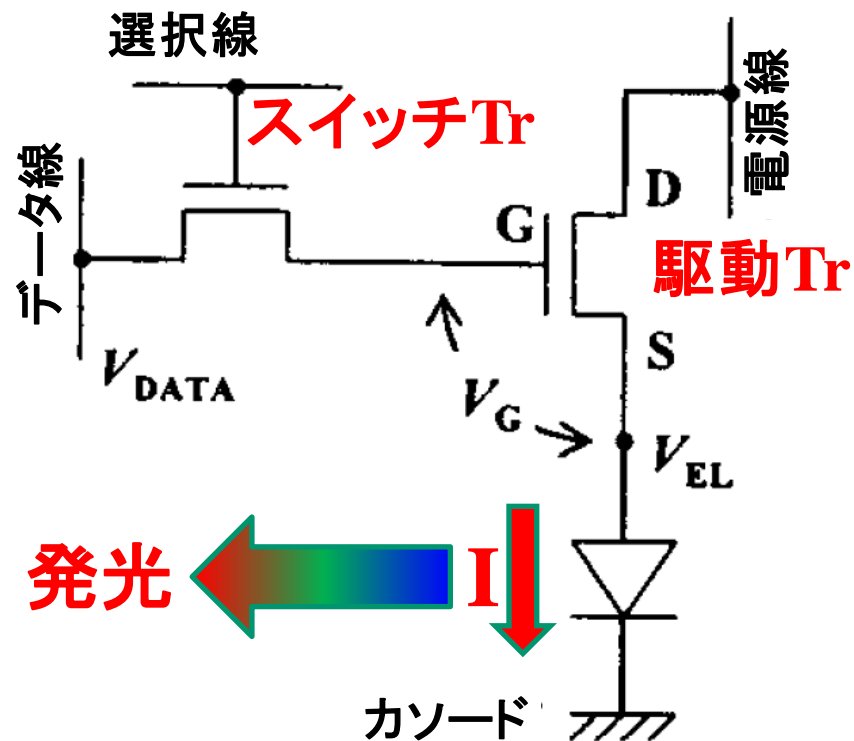
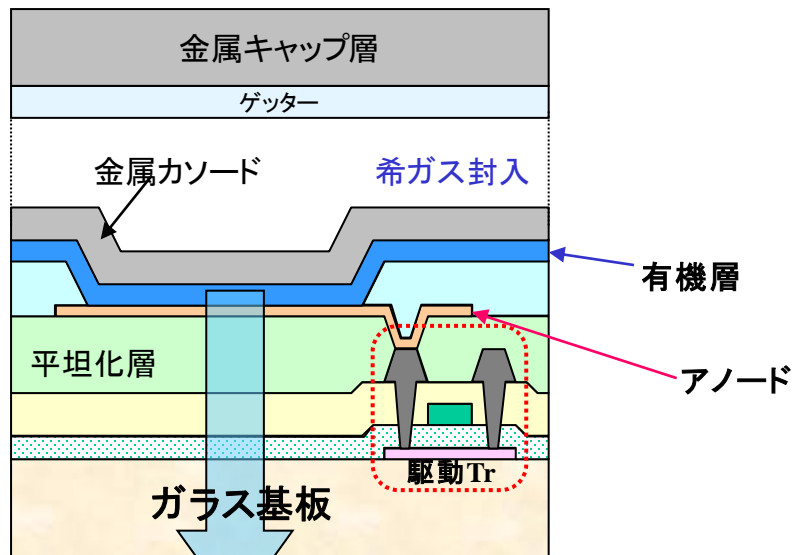


## 高性能トランジスタ



# OLEDの駆動回路と要求仕様

## 2Tr駆動回路



開口率  $\ll 30\%$

スイッチングTr: 駆動Trへの電圧を変えるだけ  
駆動Tr: 発光に必要な電流を供給  
高い電流駆動能、TFT移動度 ( $> 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )

# 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 $\mu\text{A}$  (**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 $300^\circ\text{C}$ 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

# 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

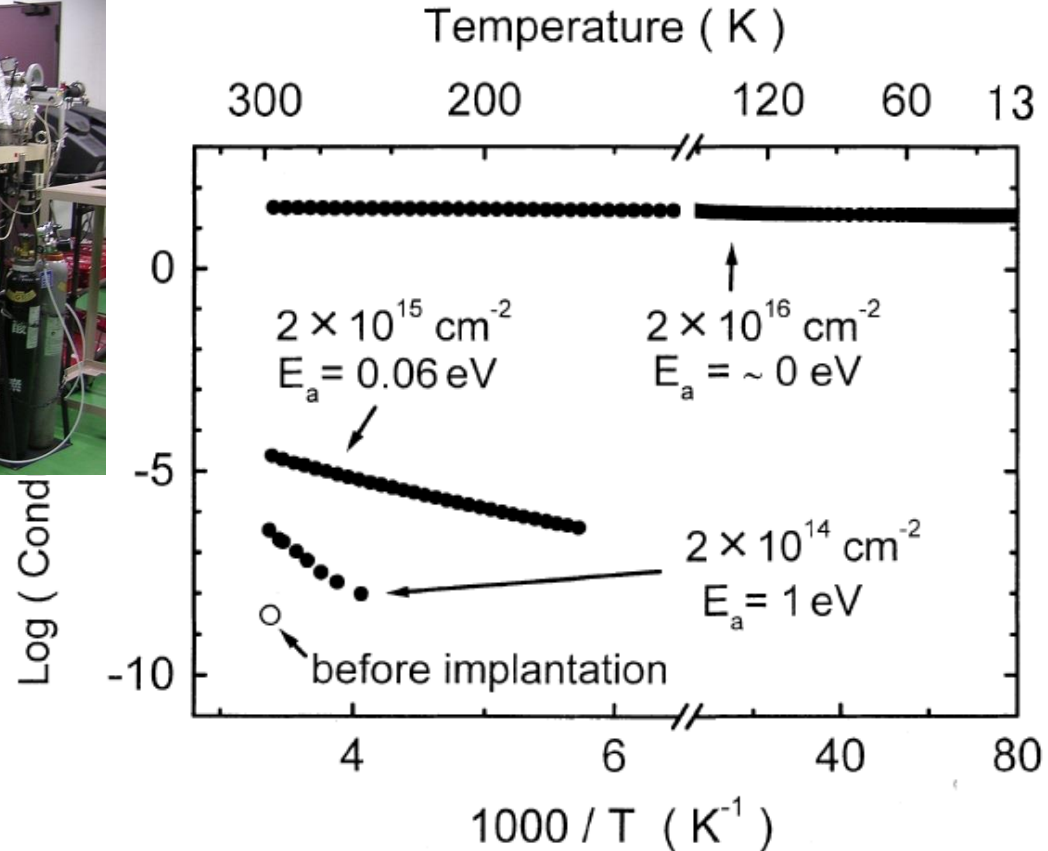
誤解：すべてのアモルファスは特性が悪い

酸化物：アモルファスでも  
高性能の材料は見つかる！

# 1995年: アモルファス酸化物で高性能材料

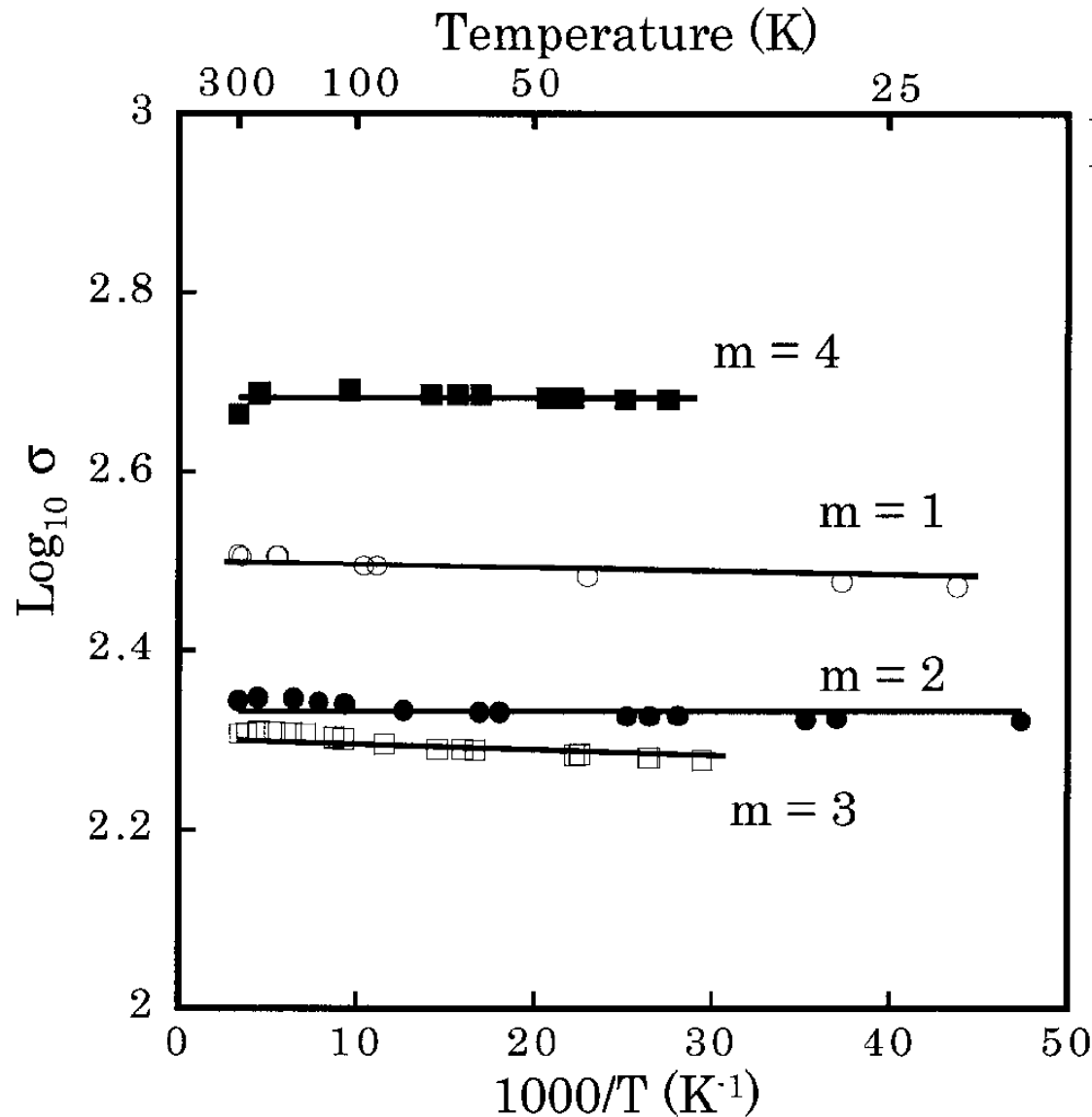
アモルファス  $2\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$   
強制的にプロトン注入

縮退伝導するまで  
ドーピング可能  
移動度  $\sim 10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$





# 2000年: a-IGZOの発見

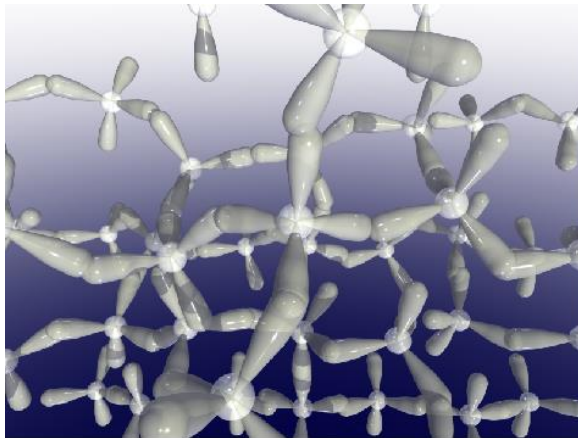
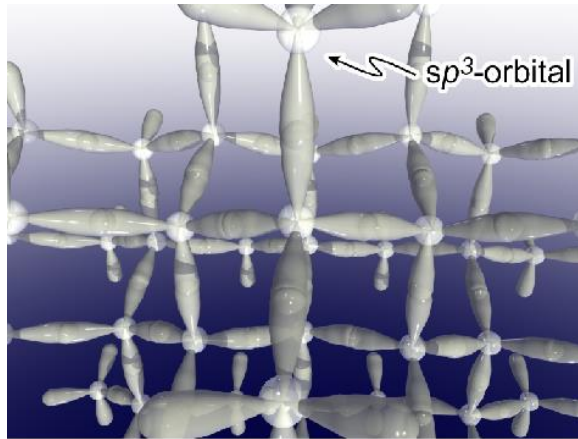


$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

毒性物質を含まない  
真空PLD製膜  
縮退伝導するまで  
ドーピング可能  
移動度 12~20  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$

# 電子輸送路とキャリア輸送特性

シリコン

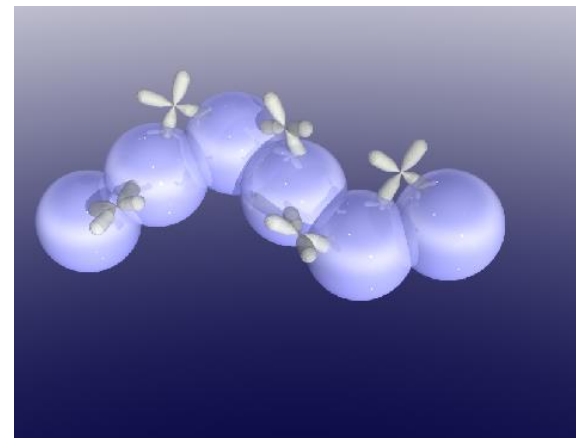
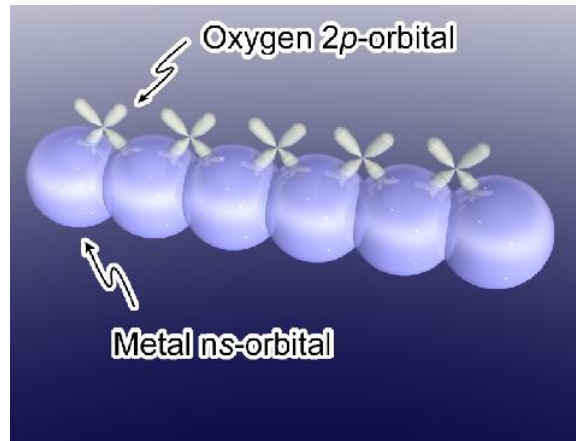


指向性 $sp^3$ 軌道  
局在裾状態

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

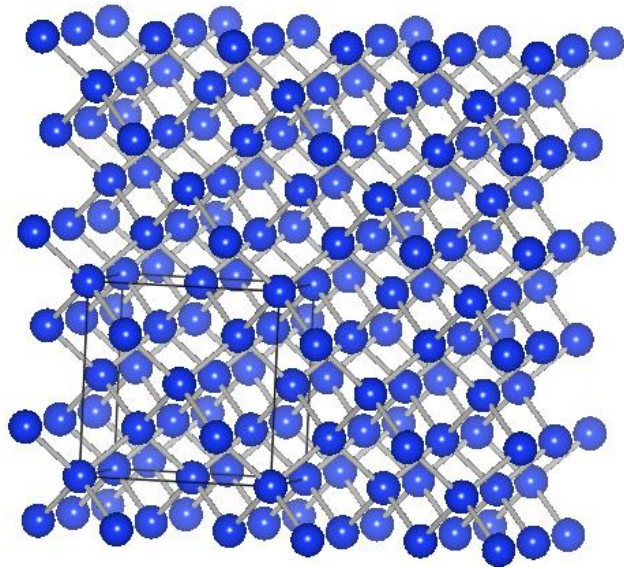


等方的 $s$ 軌道  
大きな影響を  
受けない

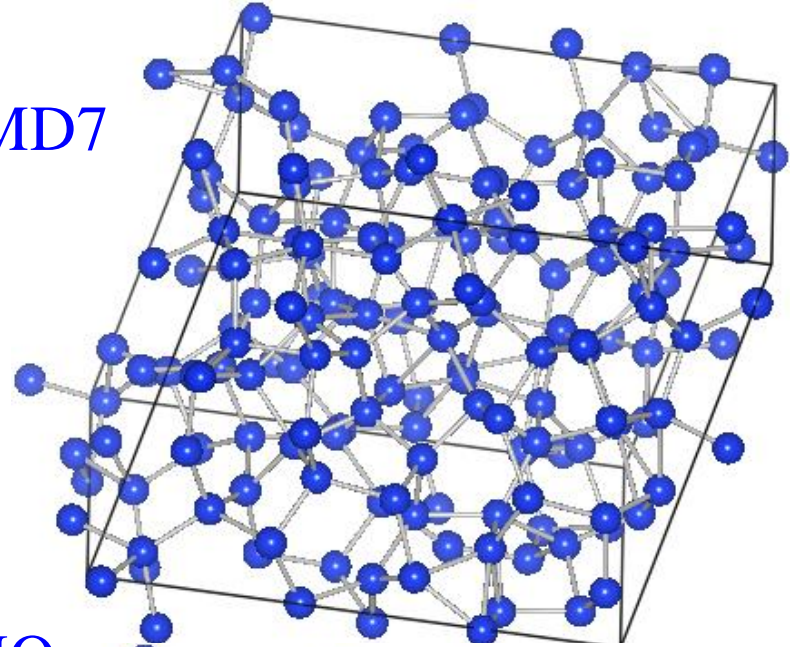
$> 20 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$   
縮退伝導 ( $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )  
符号異常なし

# c-/a-Siの構造

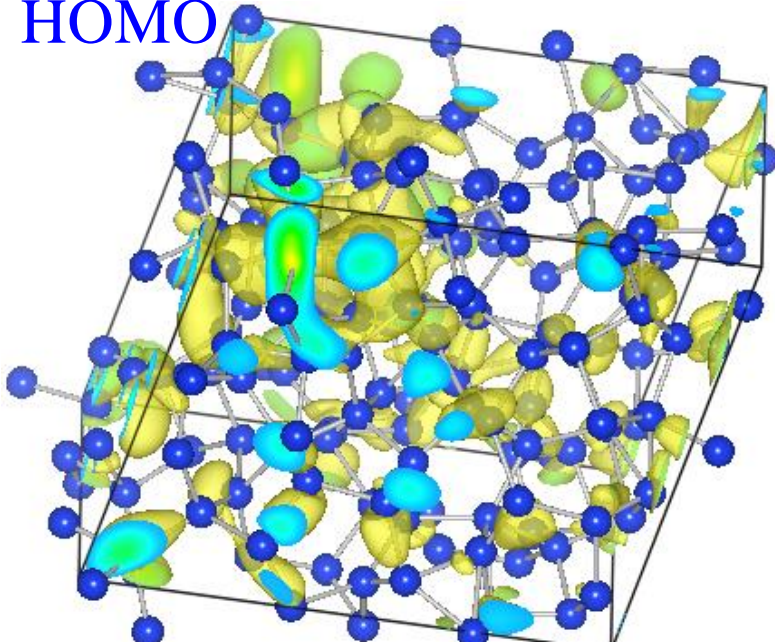
c-Si



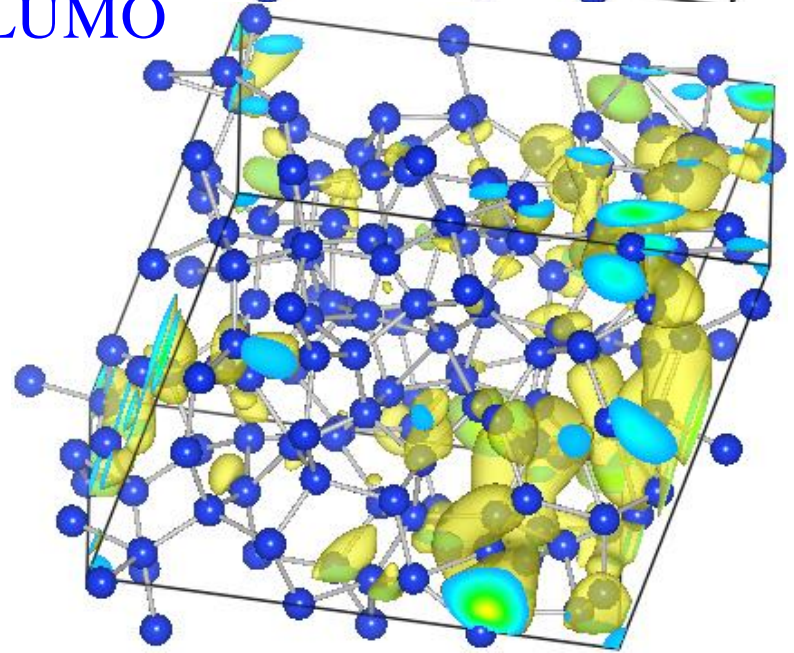
a-Si120-MD7



HOMO

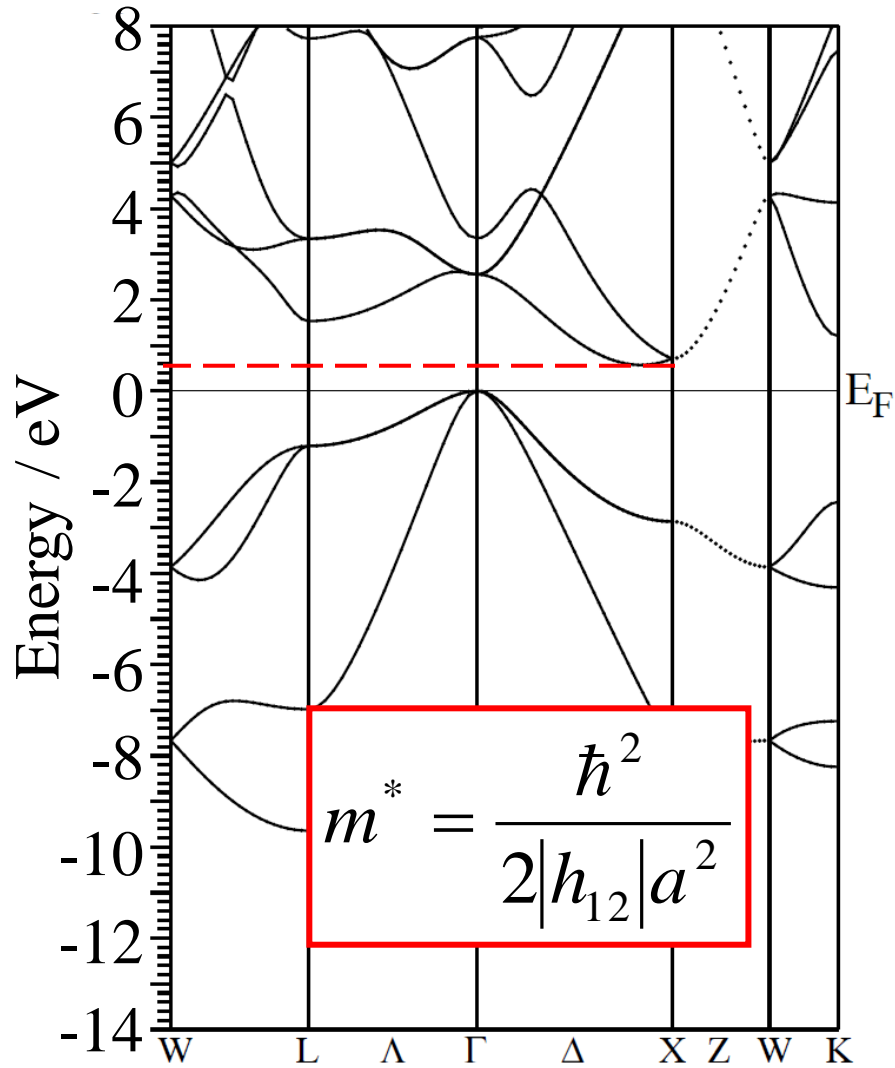


LUMO

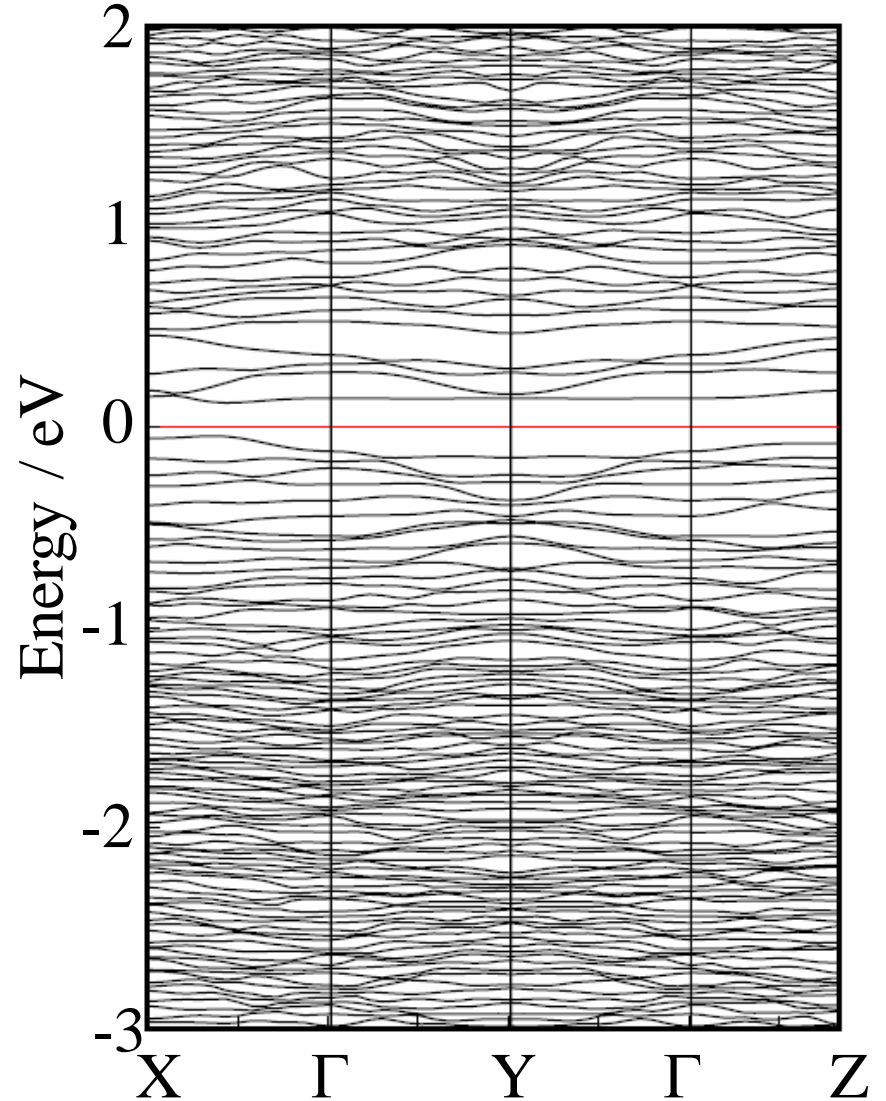


# Siの(擬)バンド構造

c-Si

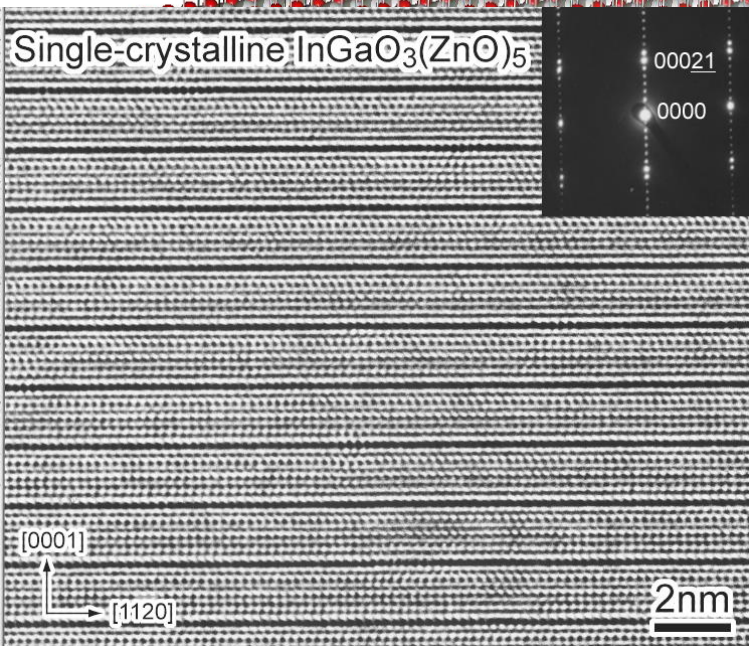
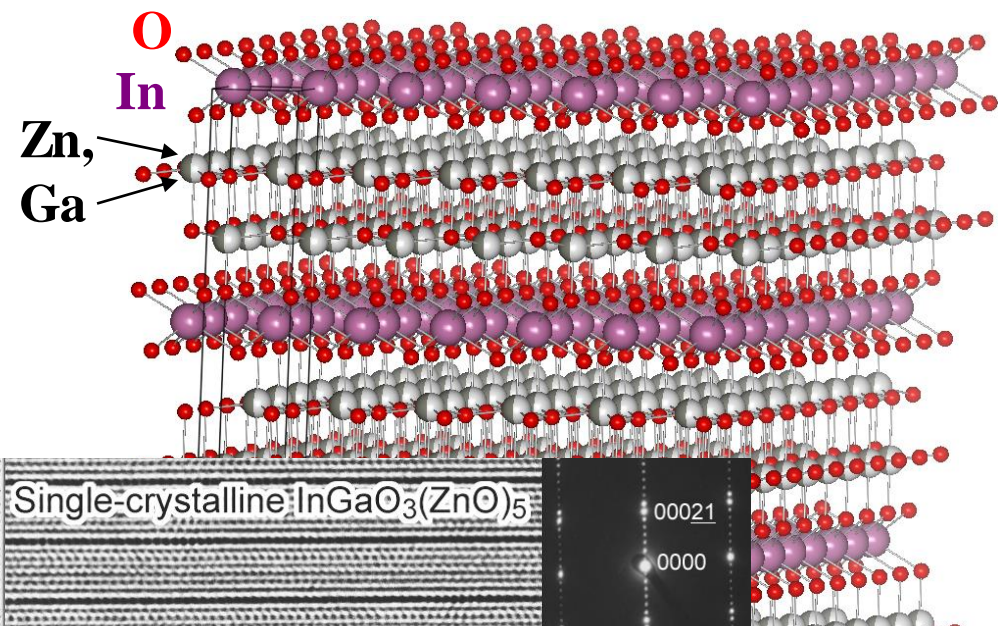


a-Si

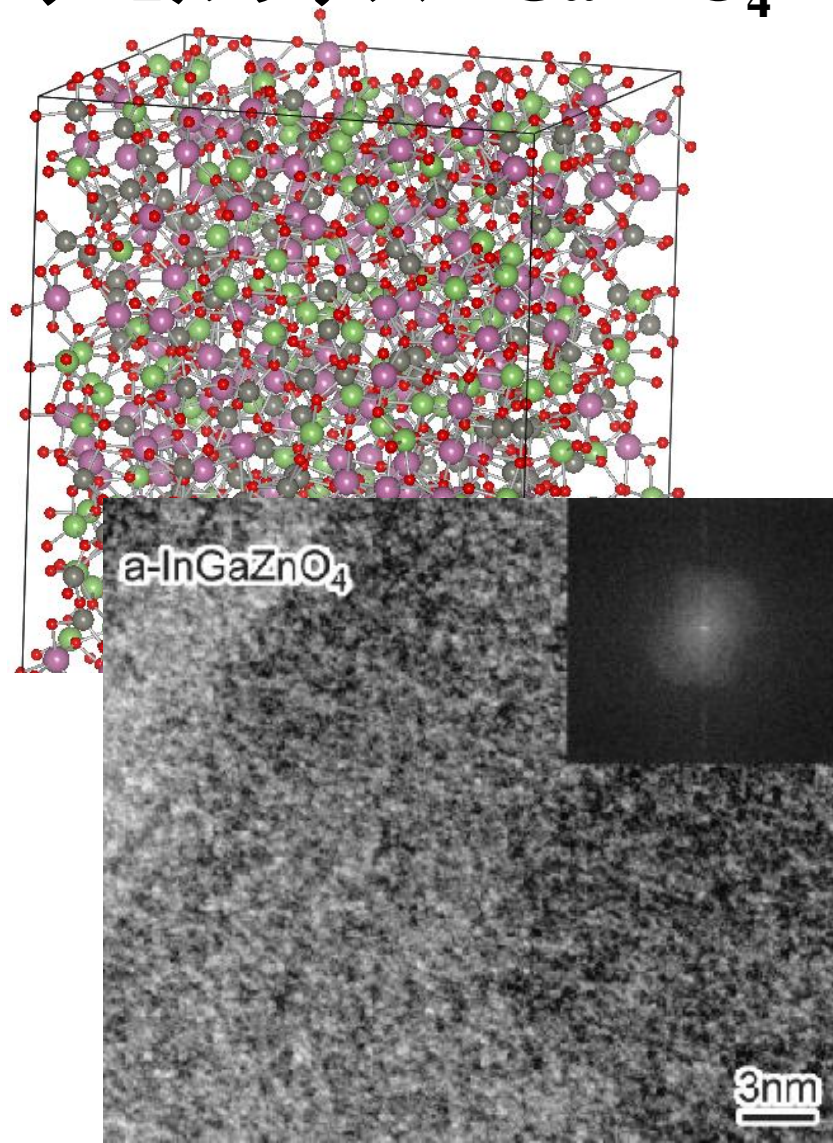


# 結晶とアモルファスInGaZnO<sub>4</sub>

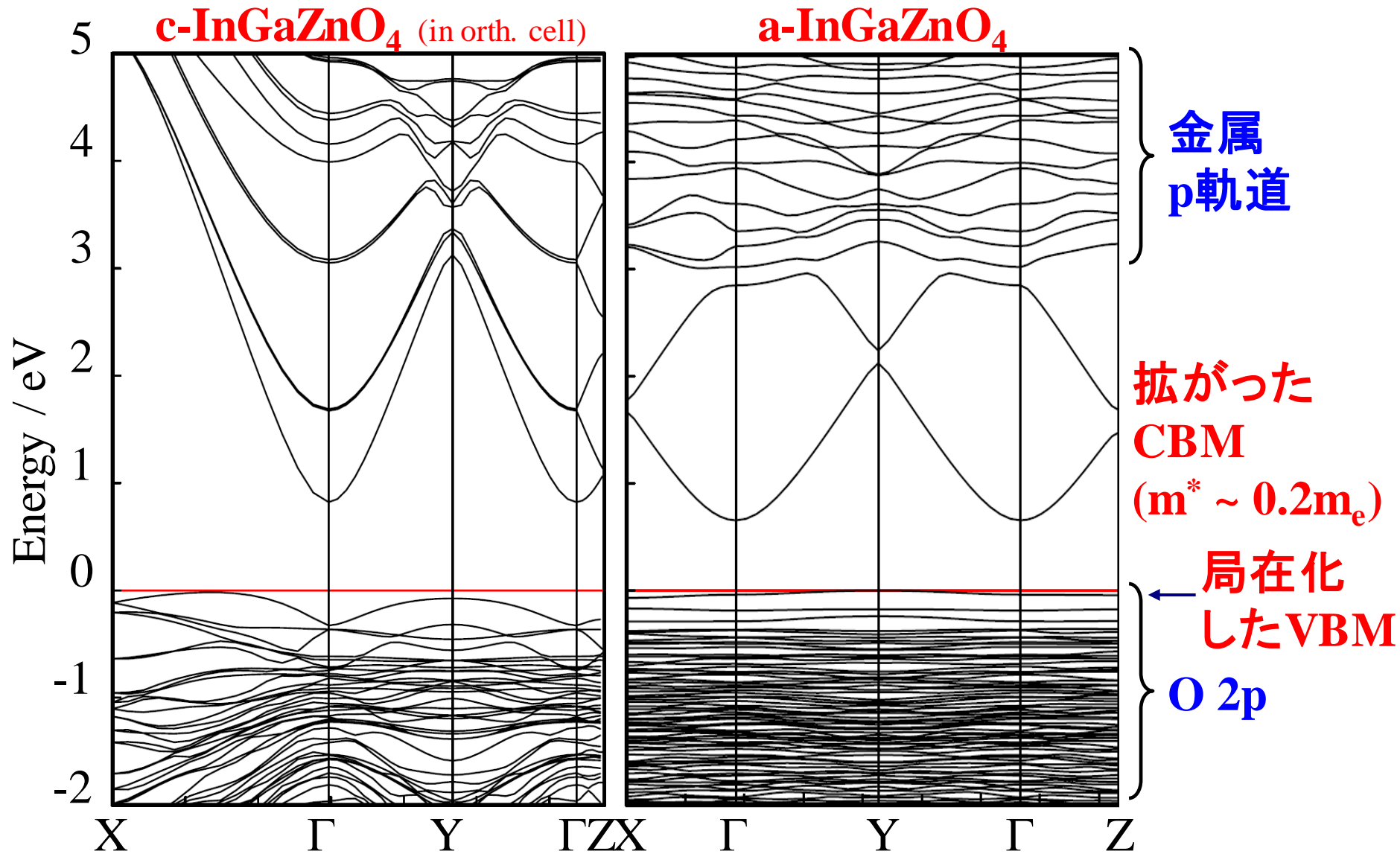
## 結晶 InGaZnO<sub>4</sub>



## アモルファスInGaZnO<sub>4</sub>



# 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

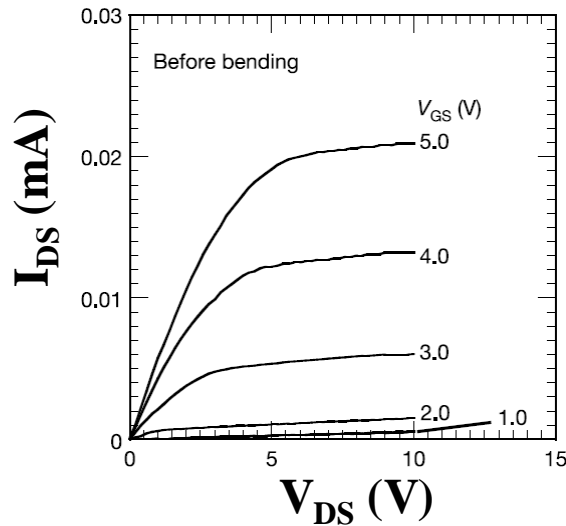
# アモルファス酸化物半導体

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

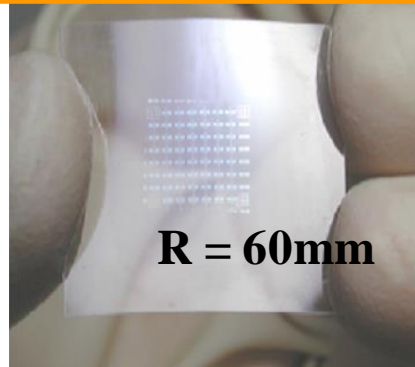
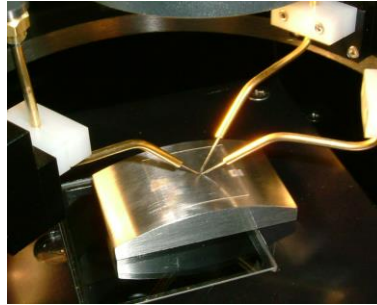
## a-InGaZnO<sub>4</sub> (a-IGZO)

- ✓ 室温プロセス可 => フレキブル
- ✓ 高移動度 > 10 cm<sup>2</sup>/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

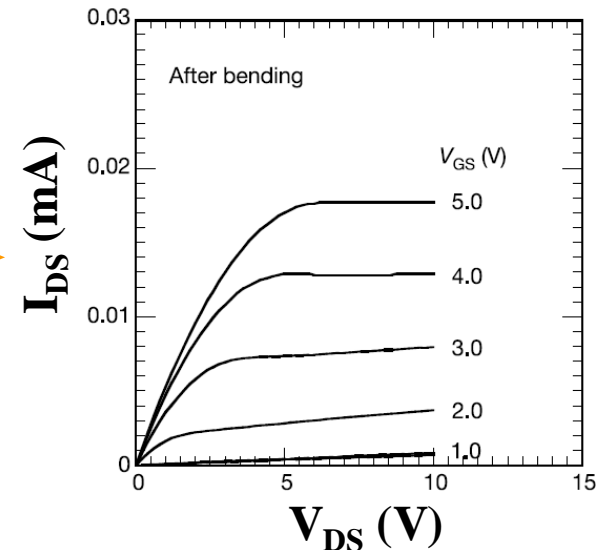


8.3 cm<sup>2</sup>/Vs



R = 60mm

### 曲げた後



7 cm<sup>2</sup>/Vs

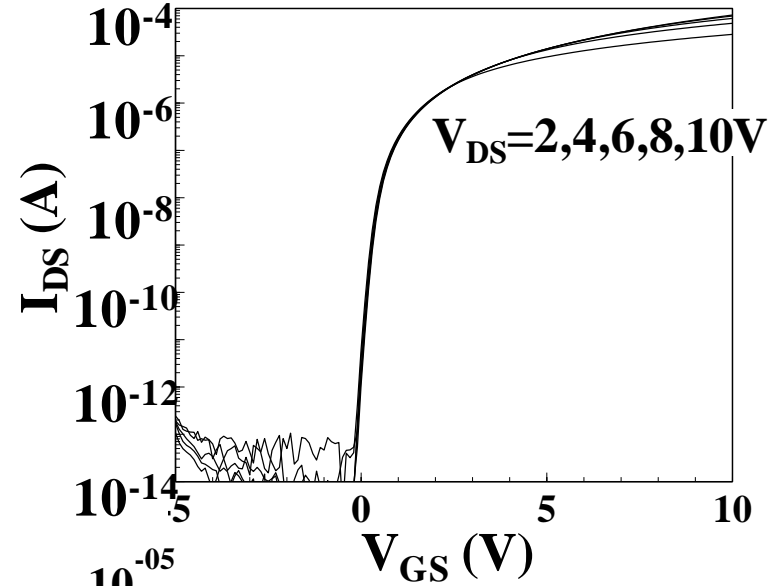
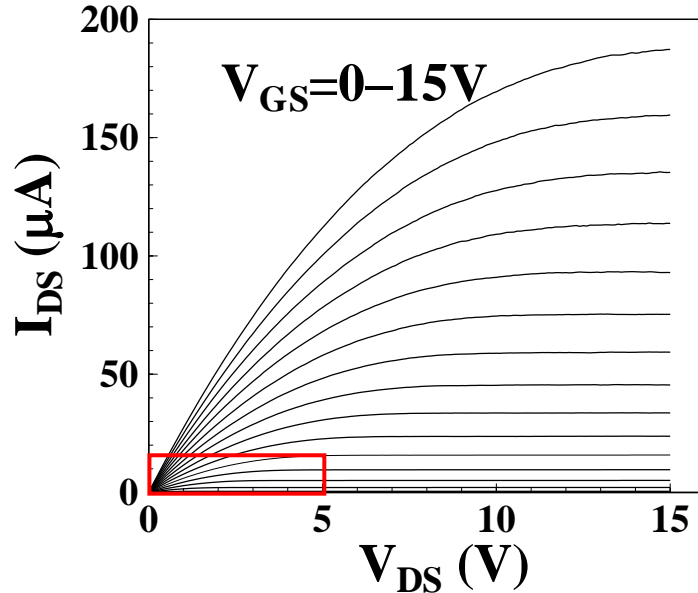
# 酸化物トランジスタは100倍の電流を流せる

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

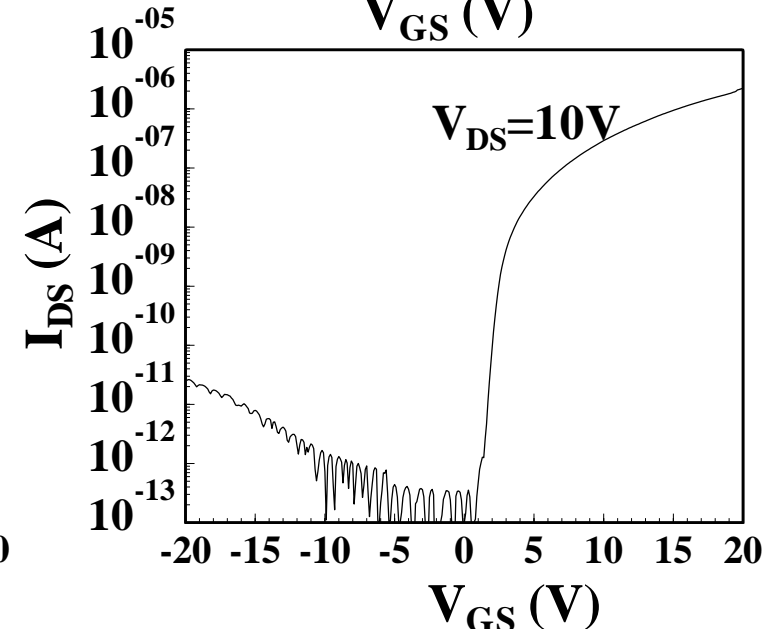
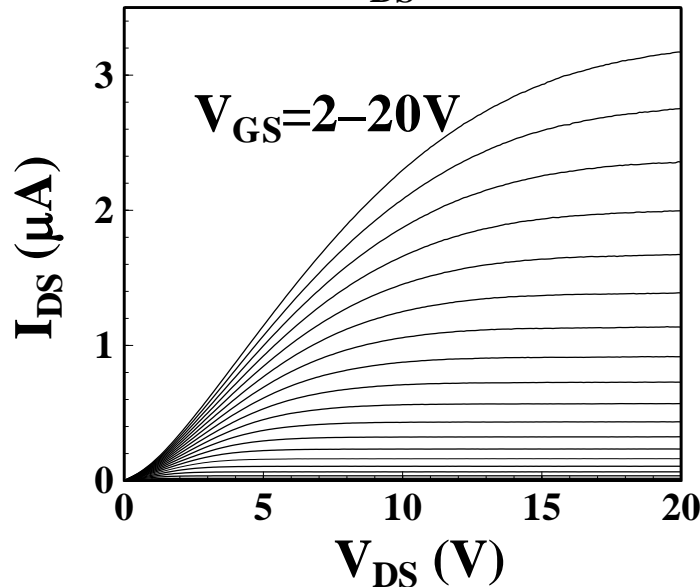
a-IGZO: Top-contact, bottom gate 40nm-thick a-IGZO / 150nm-thick SiO<sub>2</sub> / c-Si, W/L = 300/50 (μm)

a-Si:H : Inverted staggered 200nm-thick a-Si:H / 200nm-thick SiN<sub>x</sub>, W/L = 28/6 (μm)

**a-IGZO**



**a-Si:H**





# 市販されているIGZO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)



# 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 m<sup>2</sup>



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

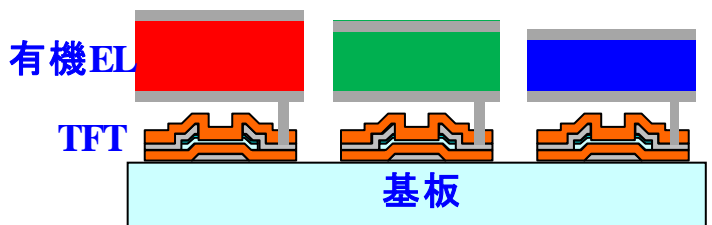


大日本印刷  
五反田ビル  
ショールーム  
55型有機EL×(6×4),  
5×4.2 m<sup>2</sup>



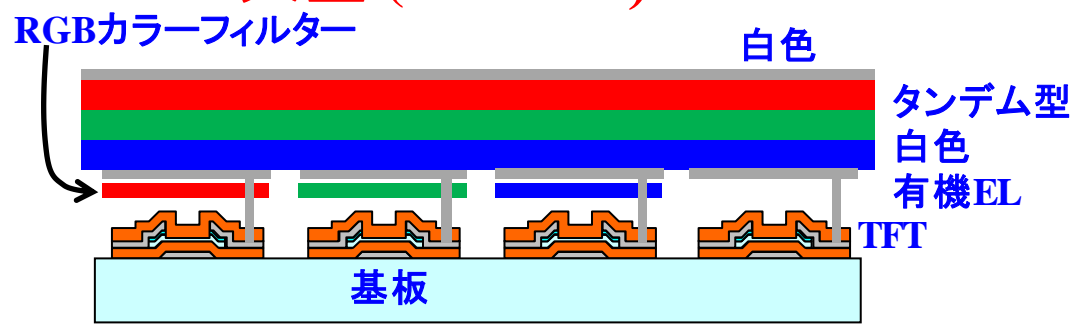
# 大型有機EL TVを動かせるのは酸化物だけ

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 1,200×2,200mm<sup>2</sup>)**  
**WOLED : 作製容易 (G8を2分割)**  
 効率、輝度 : 悪  
 色域 : 良

GALAXY Note Edge



Nexus 6

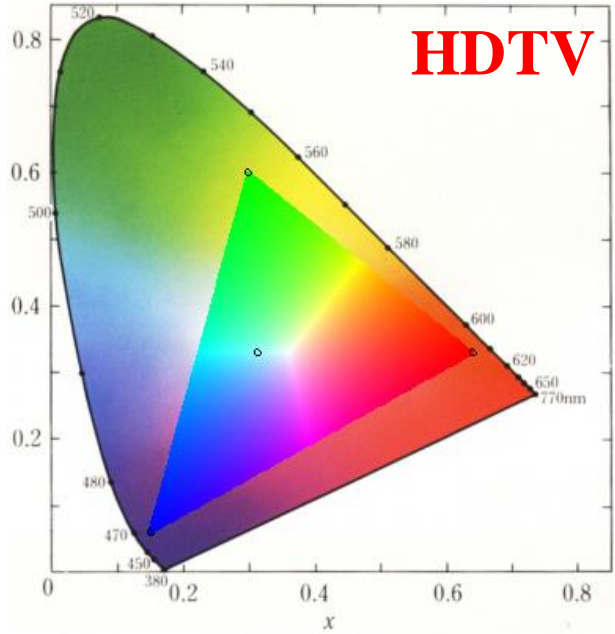
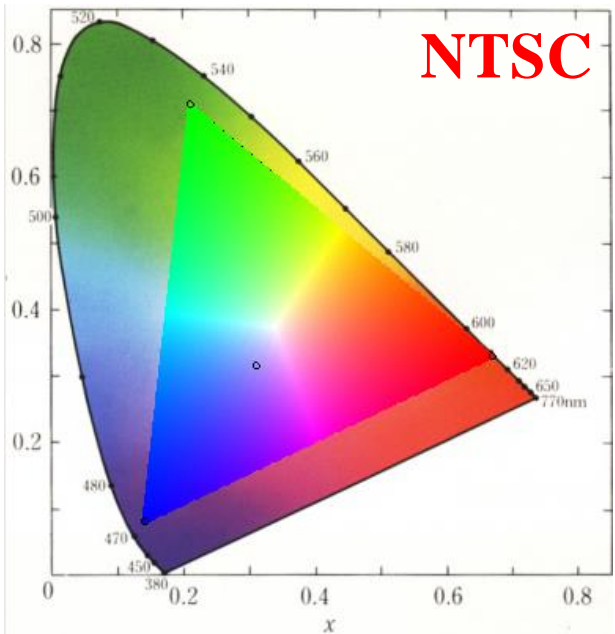
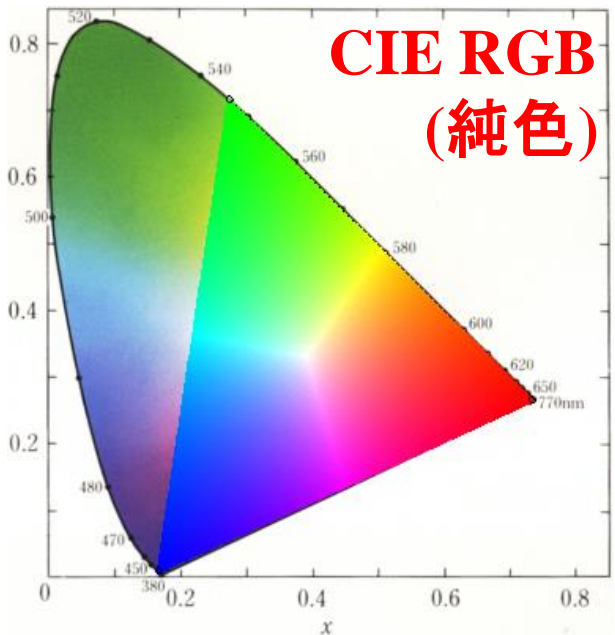
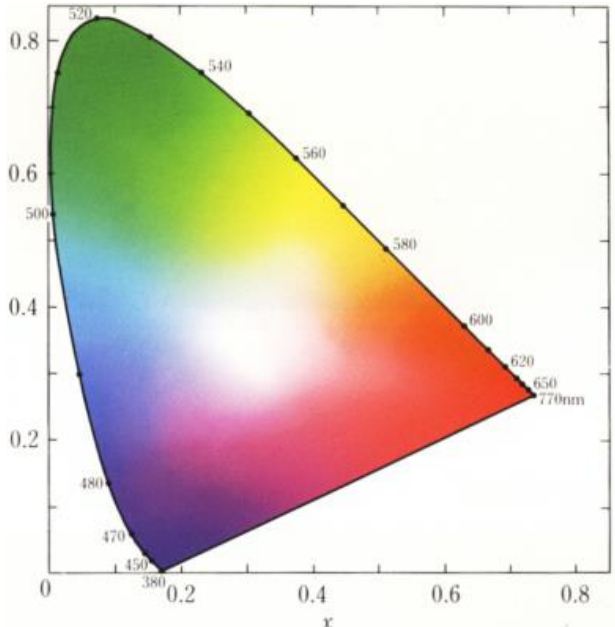


LG G Watch R



# 色域 (CIE定義)

<http://www.ite.or.jp/study/musen/tips/tip07.html>



# IGZOを使った有機EL TV (LG)

有機EL TV

88" 8K

(LG, 2018/1, CES2018)



壁掛け有機EL TV

65" 4K, 壁から3.9mm

(LG, 2017/4, in Japan)



巻取り型有機EL TV

65" 4K, 約930万円(韓国)

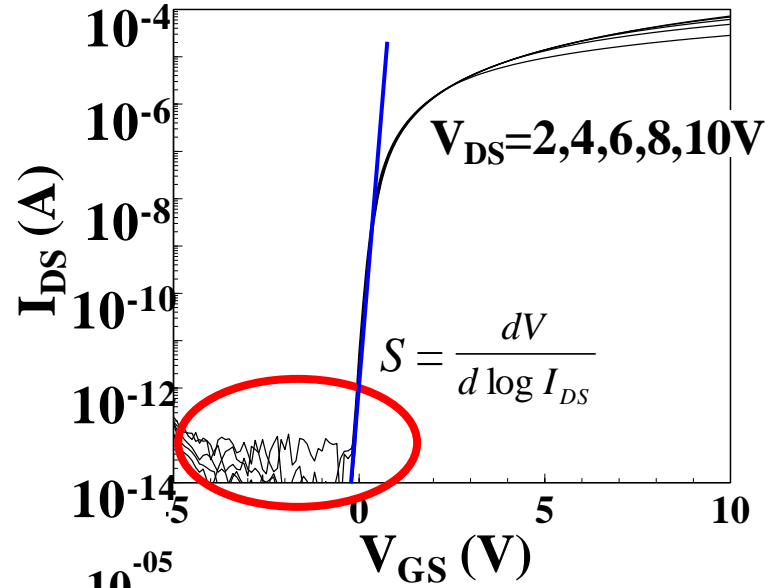
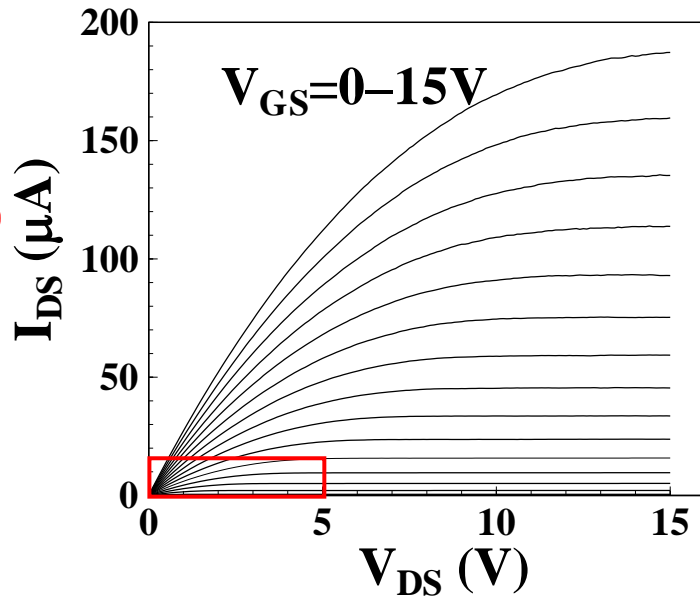
(LG SIGNATURE OLED TV R  
2020/10)



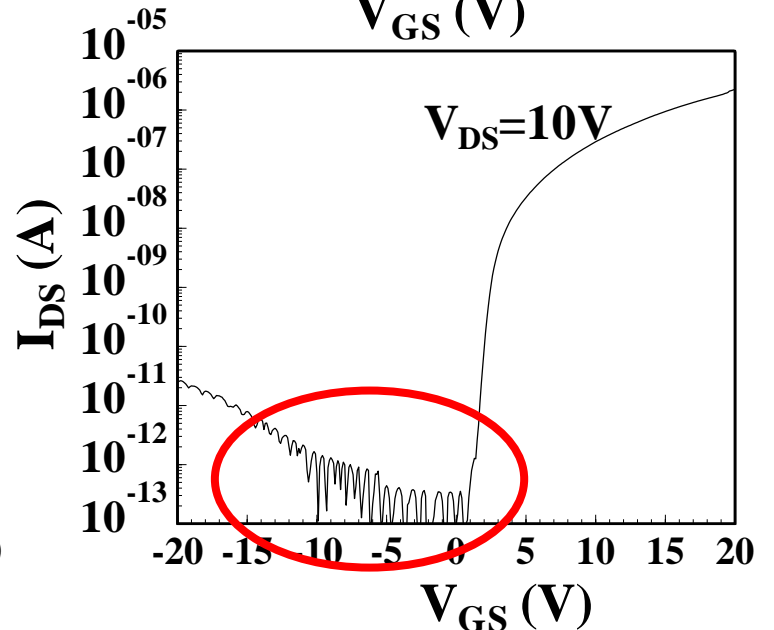
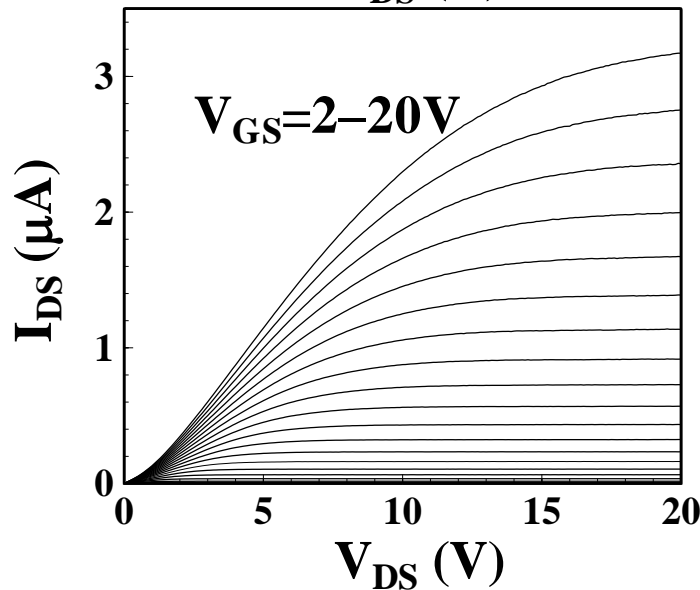
<https://av.watch.impress.co.jp/docs/review/review/1290720.html>

# 非常に低いオフ電流

**a-IGZO**

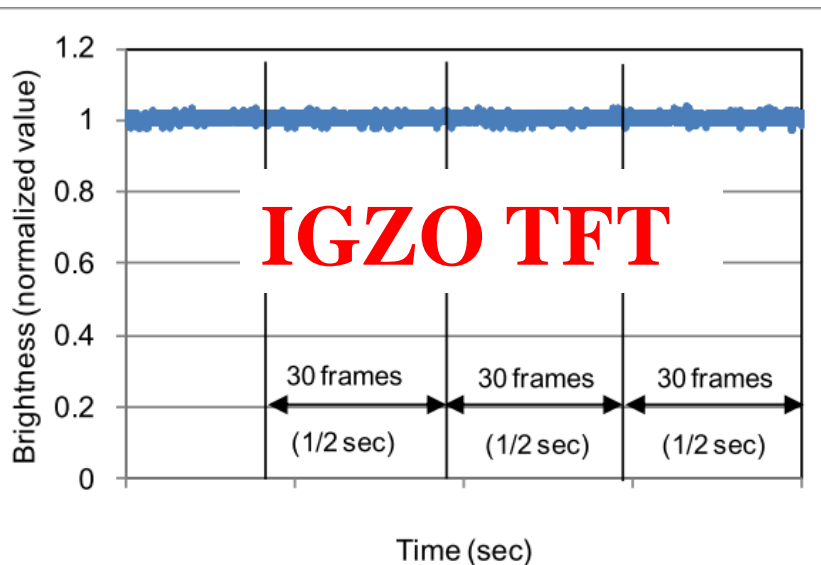
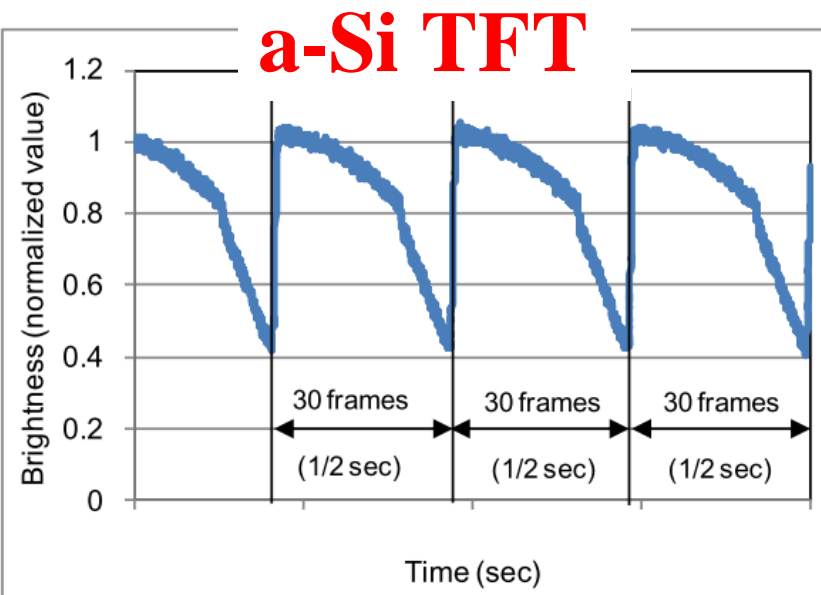


**a-Si:H**

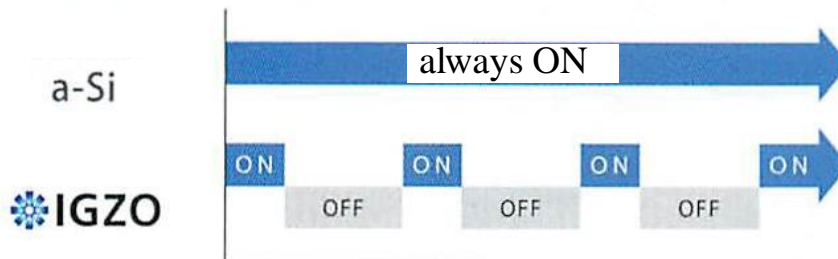


# IGZO液晶の「液晶アイドリングストップ」

Sharp <http://www.sharp.co.jp/products/sh02e/>  
SID 2013, 56



■ 静止画表示時の使用電力



■ 従来機との比較

|           | IGZO   |       | a-Si           |
|-----------|--------|-------|----------------|
|           | SH-02E |       | SH-01D (2011冬) |
| 連続静止画表示時間 | 約24時間  | 約4.8倍 | 約5時間           |
| 連続動画再生時間  | 約11時間  | 約2.8倍 | 約4時間           |

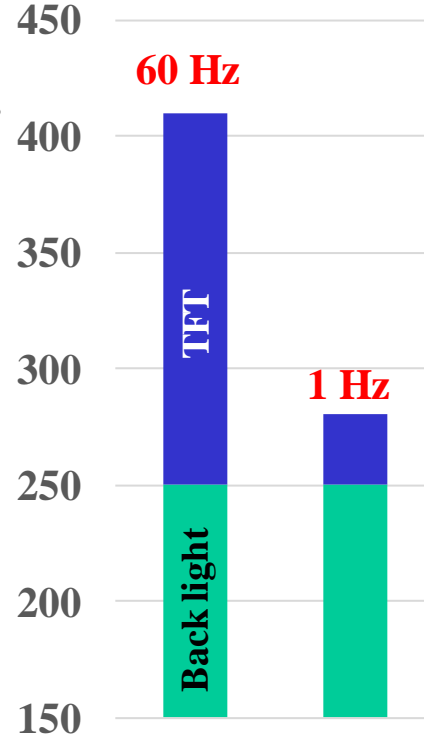
**Sharp@SID2014: 450**  
バックライト光強度:  
245mW@200cd/m<sup>2</sup>

静電容量型タッチペン

SH-02E付属 従来型



Power consumption (mW)



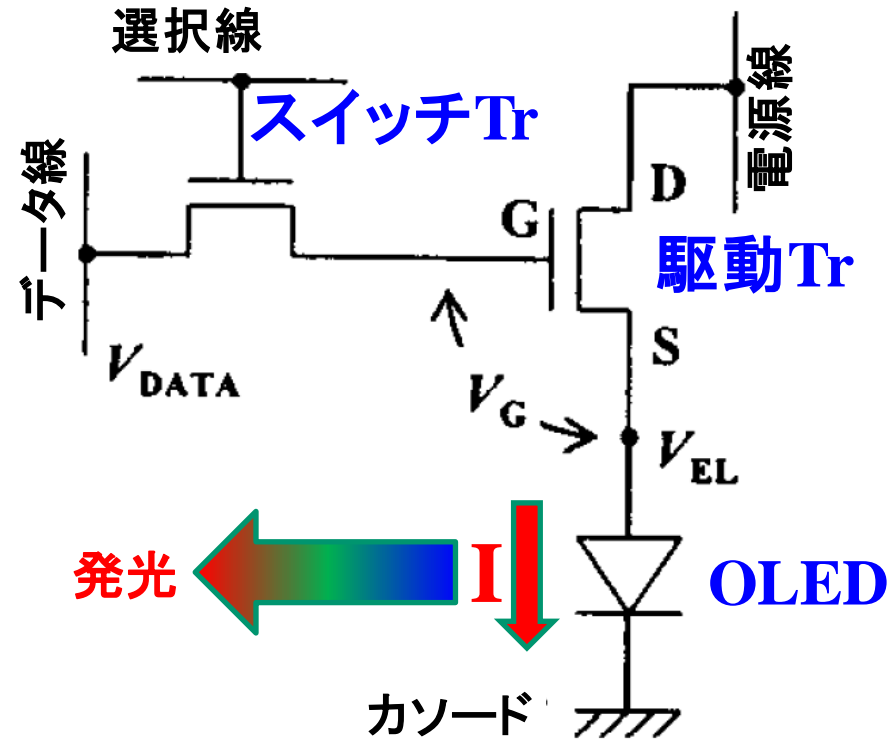
# Apple Watch Series 4: LTPO



2018年9月13日発表

<https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/00001/01001/>

## OLEDの2Tr駆動回路



### LTPO:

Low-Temperature Poly-Si and Oxide

### スイッチTr:

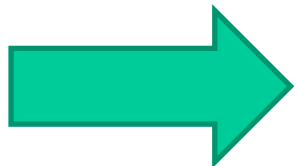
低オフ電流のAOS TFT

リフレッシュレートを1Hzまで落とせる

### 駆動Tr:

周辺駆動回路:

大電流を流せるLTPS TFT



酸化物不揮発メモリの集積化へ



# まとめ

- 酸化物半導体の特長と設計
  - 伝導帯: 金属イオンの非占有 s 軌道
    - アモルファス構造でも電子移動度が大きい
      - => IGZO (a-In-Ga-Zn-O) トランジスタ
  - 価電子帯: 酸素イオンの占有 2p 軌道
    - 良い p型透明半導体を作るには工夫が必要
- 計算材料科学の重要性
- アモルファス酸化物半導体ディスプレイの現状