

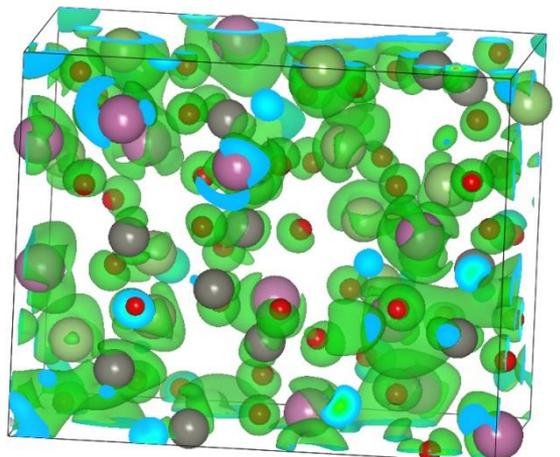
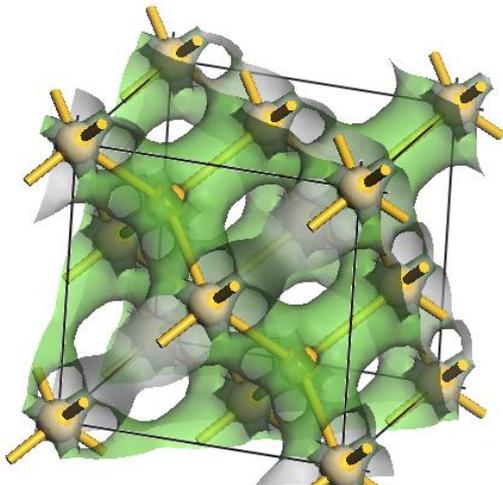
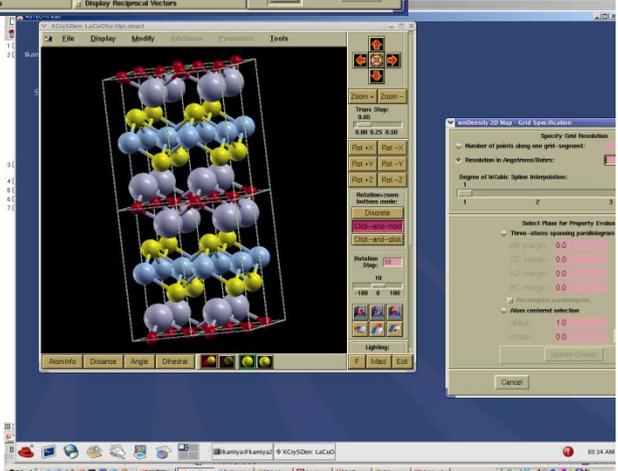
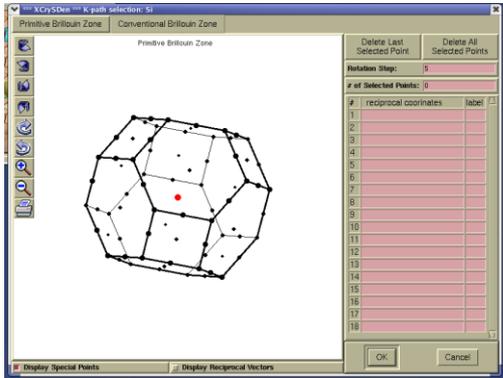
環境調和化学特論II

—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

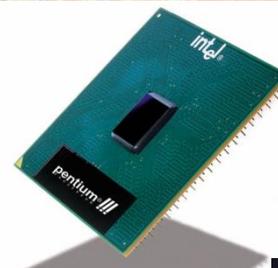
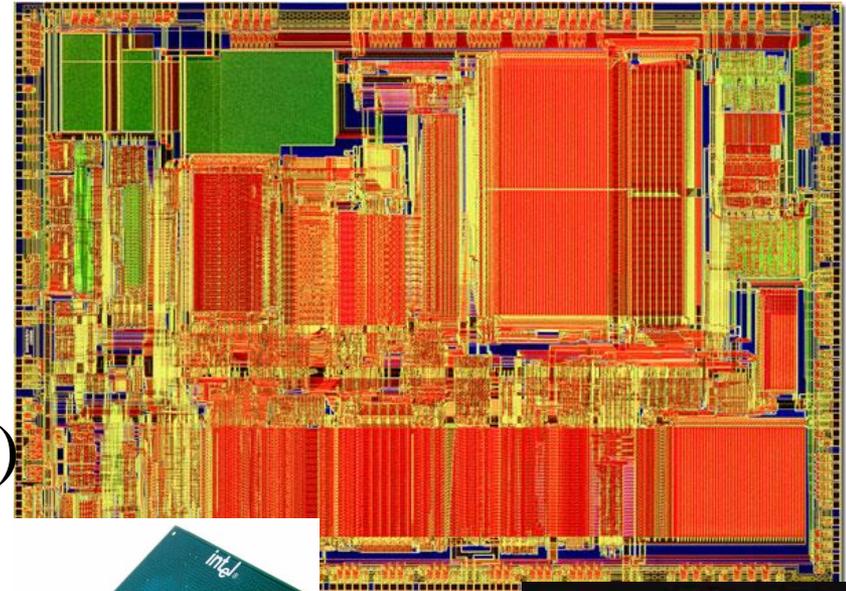


内容

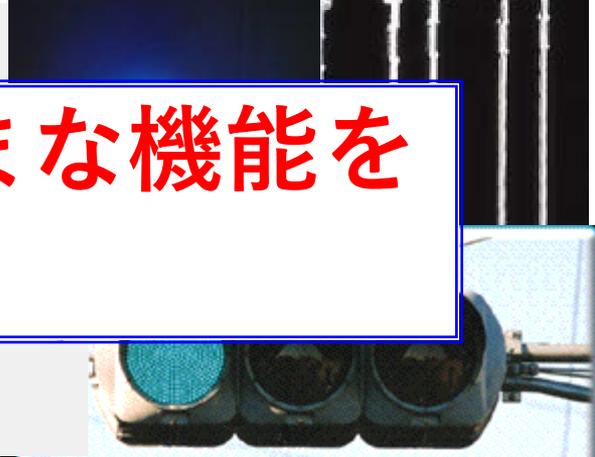
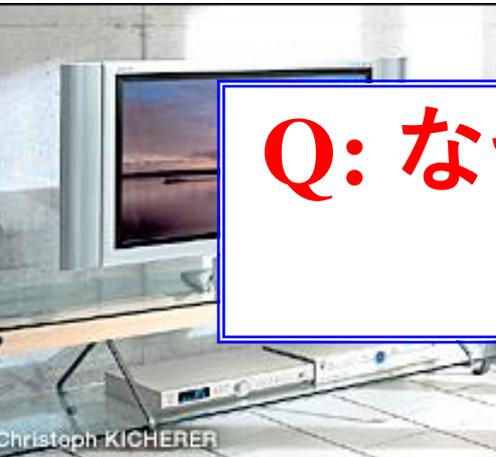
1. なぜ透明導電体の研究から始まったか
酸化物の特長
2. どうやって新材料を見つけるか
新半導体研究から鉄系超伝導体まで
3. 量子計算でわかったこと
これからの新材料研究
4. アモルファス酸化物半導体

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



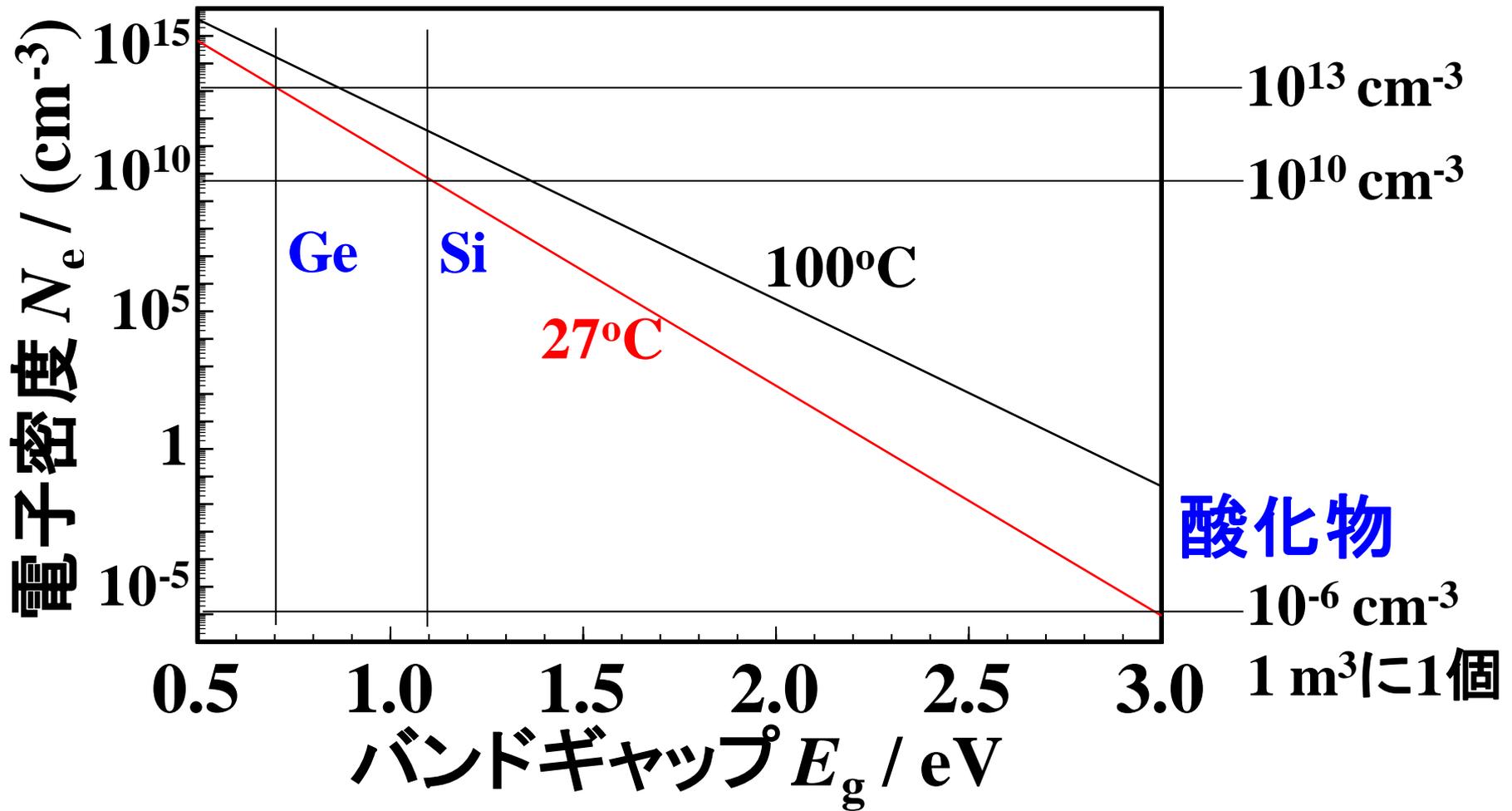
Q: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか？



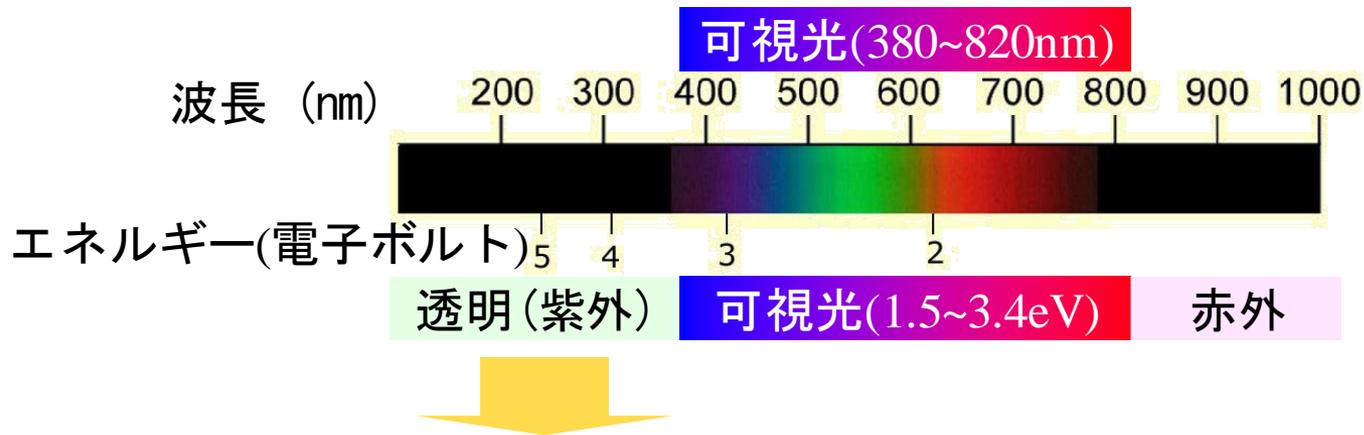
なぜ半導体がいろいろな機能を持つのか

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

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 ⁻³)
シリコン:	1.1	10 ¹⁰
ZnO :	3.4	10 ⁻⁶

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



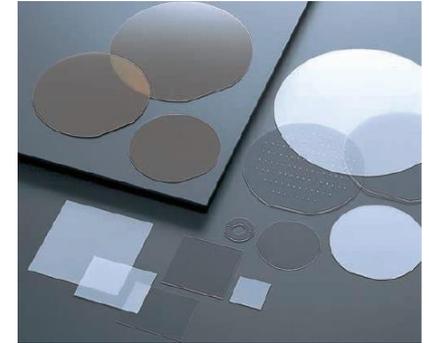
<http://www.idemitsu.co.jp/moconet/archives/spot/gangu/line2.html>

セラフレックス (ZrO₂)
(日本ファインセラミックス)

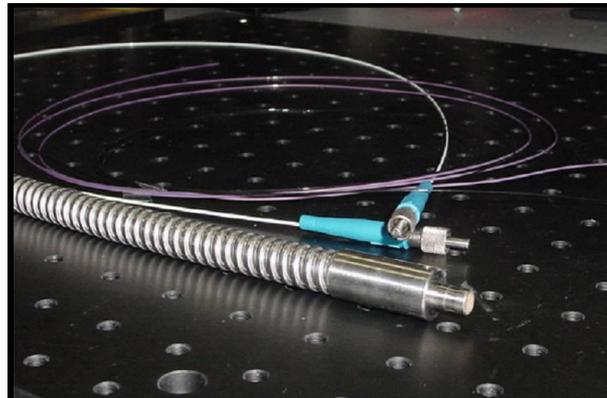


http://www.japan-fc.co.jp/products/pro_4.html

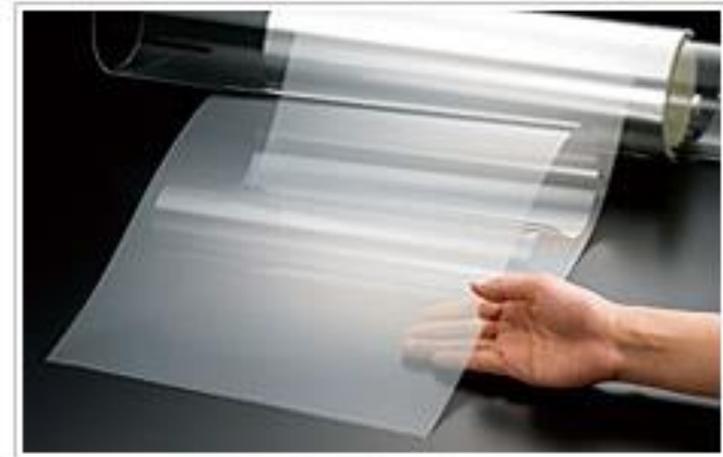
単結晶サファイア
(京セラ)



ガラスファイバー



フレキシブルガラス
(日本電気硝子)



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)

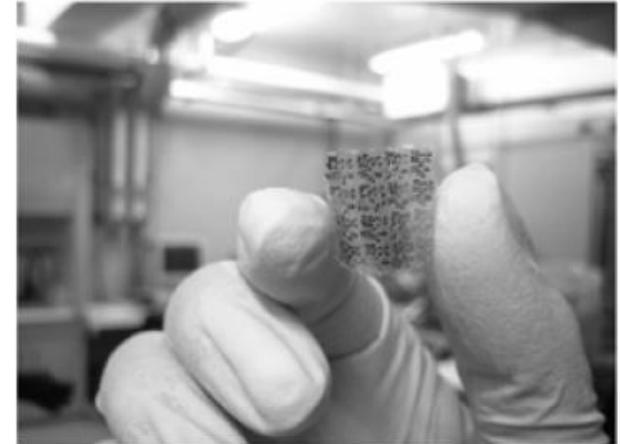
(SMD, SID2010/APL2009)



Flexible integrated circuit

310 kHz (5-stage RO)

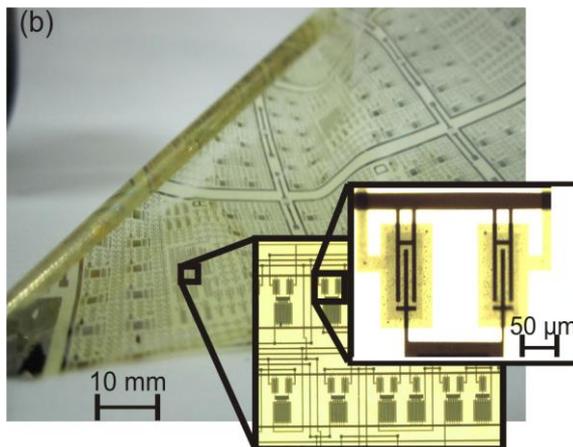
(Taiwan Natl Univ, SID2008)



Solution & Flexible

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

(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



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



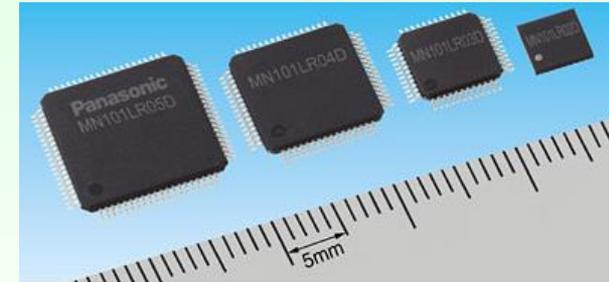
2. 抵抗変化メモリー (ReRAM)

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 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
---	--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

- 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

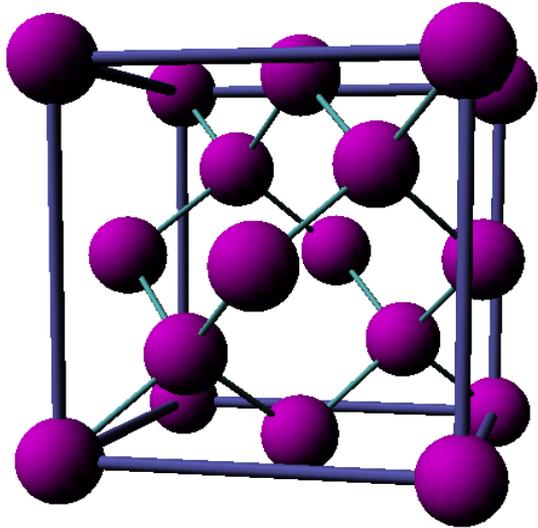
半導体の結晶構造

ダイヤモンド構造

Si

Ge

C (ダイヤモンド)



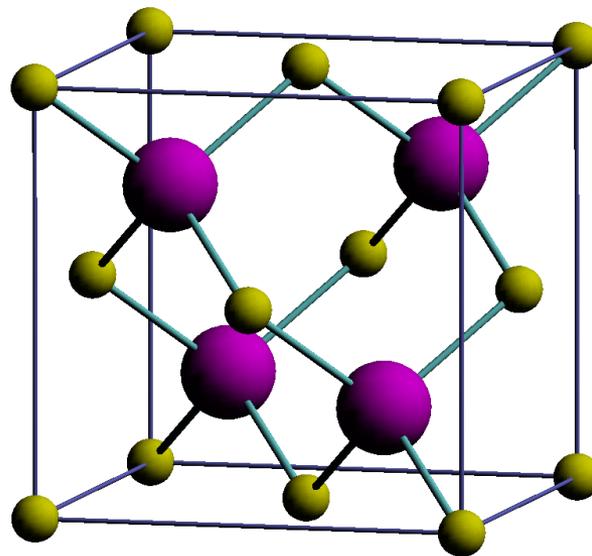
閃亜鉛鉱構造

GaAs (高速半導体)

InP

(ZnSe)

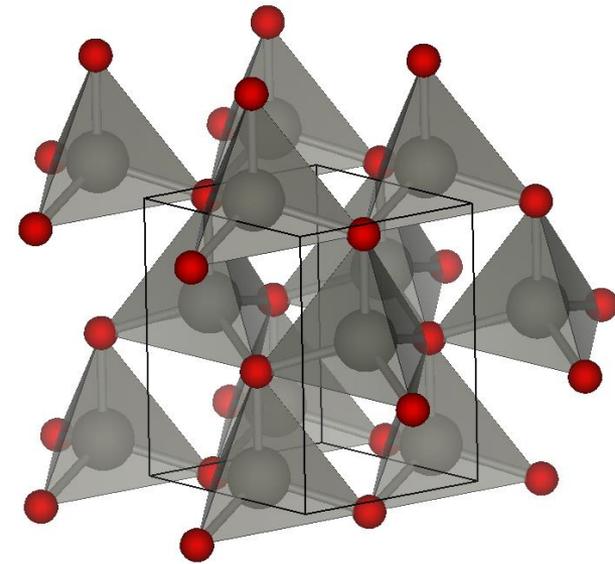
(GaN)



ウルツ鉱構造

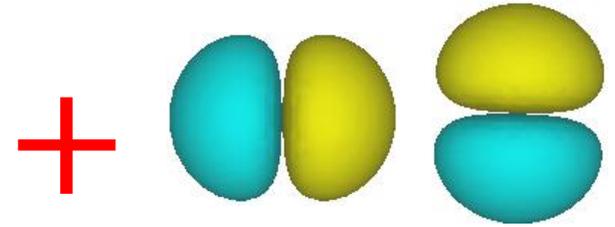
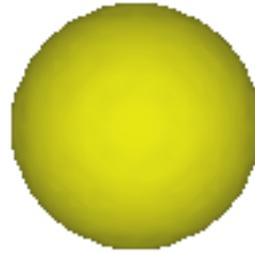
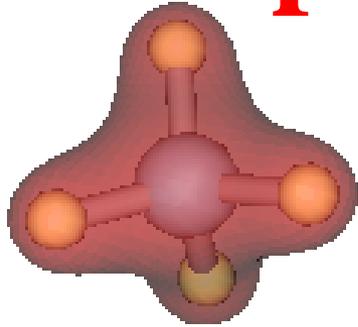
GaN (青色LED)

ZnO



Si中の電子はどこを流れるか？

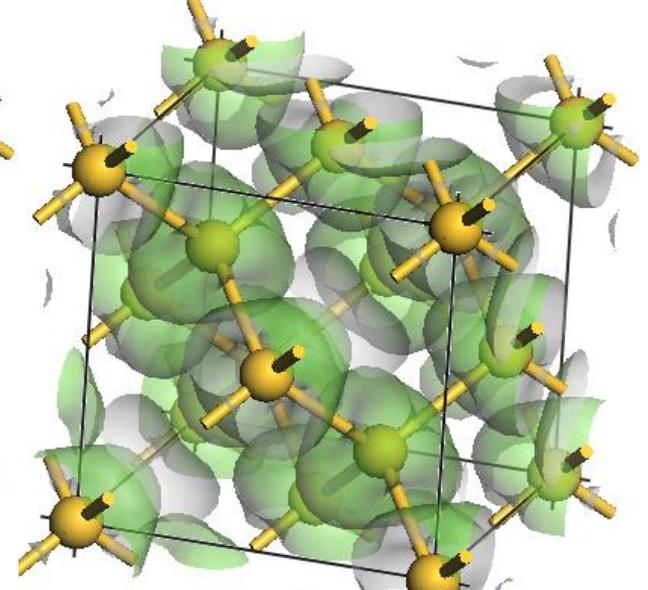
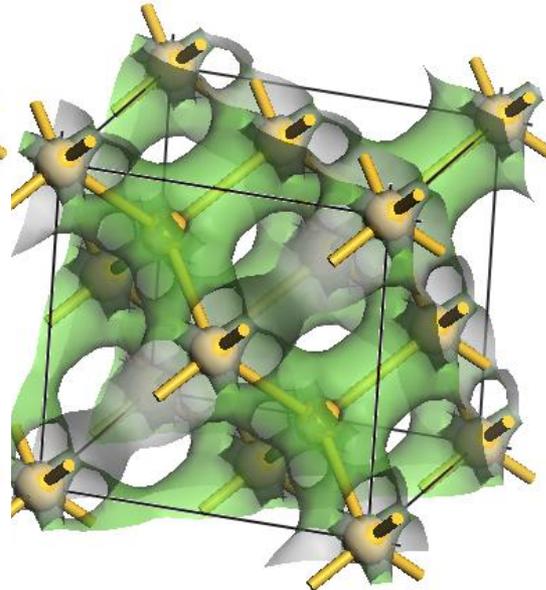
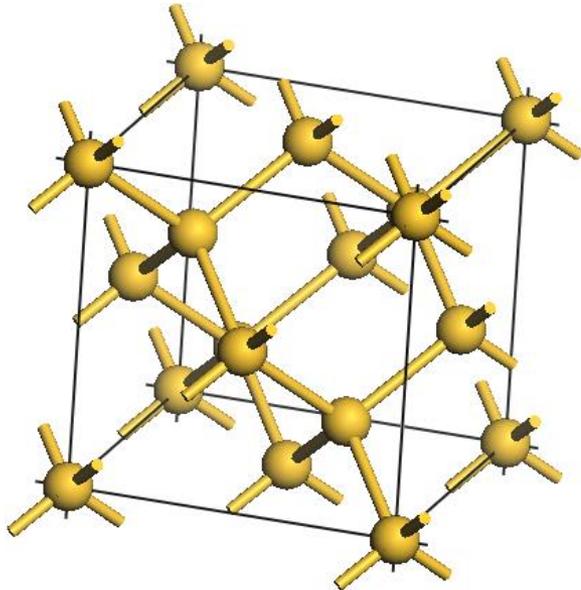
伝導路: $sp^3 = s + p_x + p_y + p_z$



結晶構造

正孔の伝導路

電子の伝導路

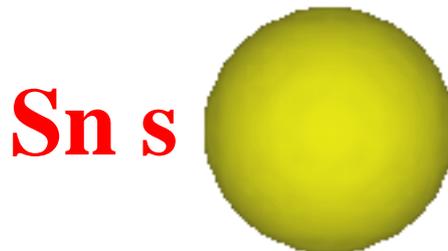
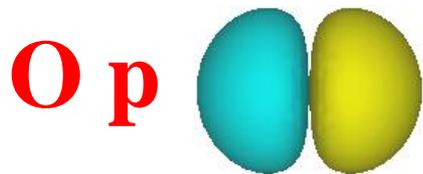


強い指向性を持つ
 sp^3 混成軌道

強い指向性を持つ
 sp^{3*} 混成軌道

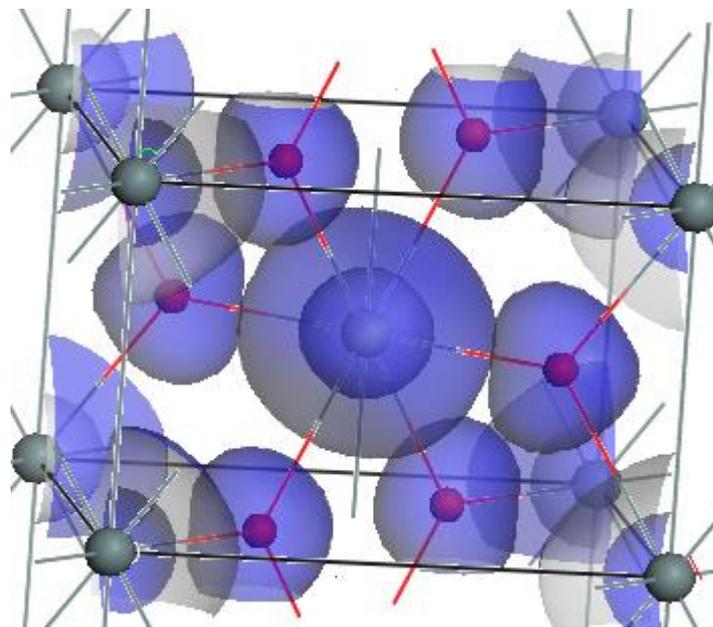
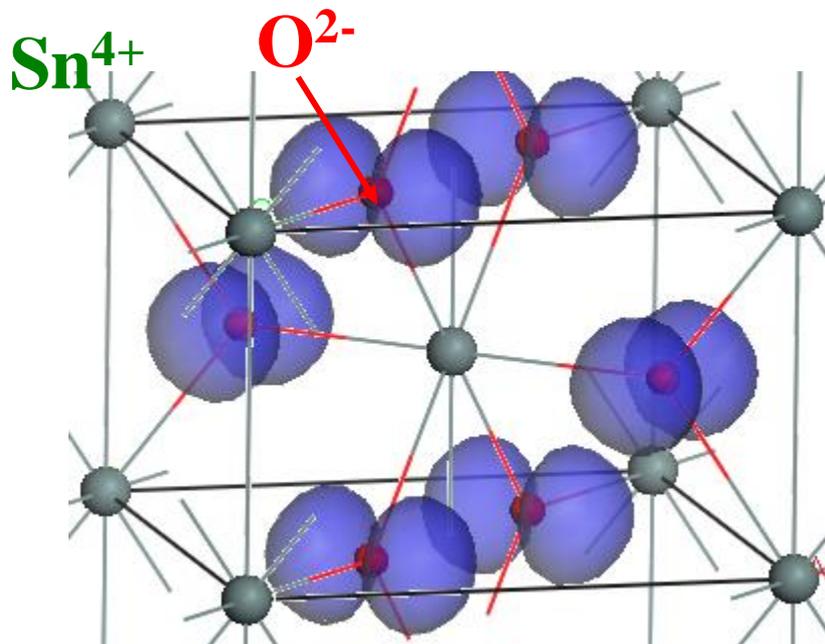
酸化物中の電子はどこを流れるか？

SnO_2



正孔の伝導路

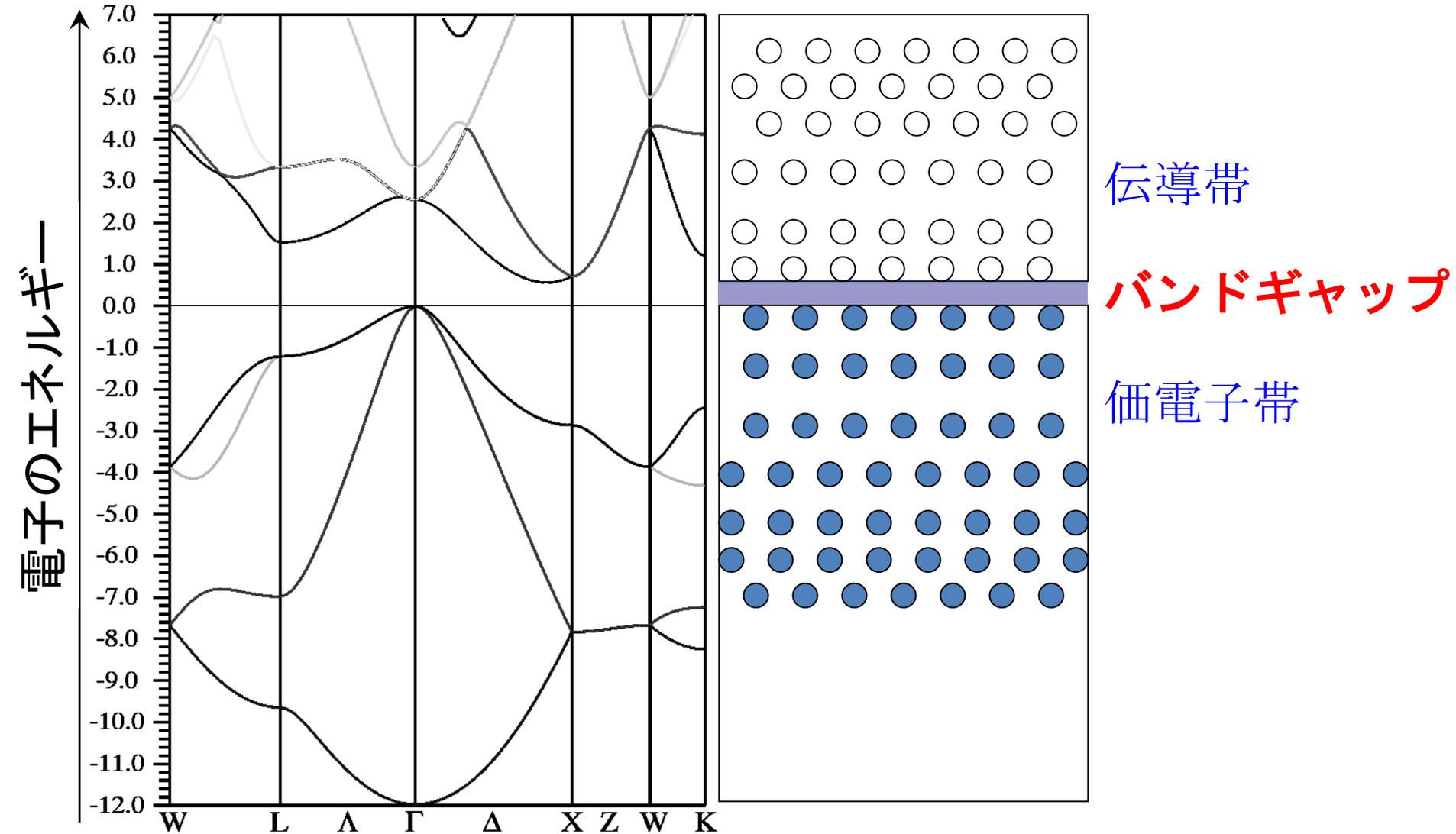
電子の伝導路



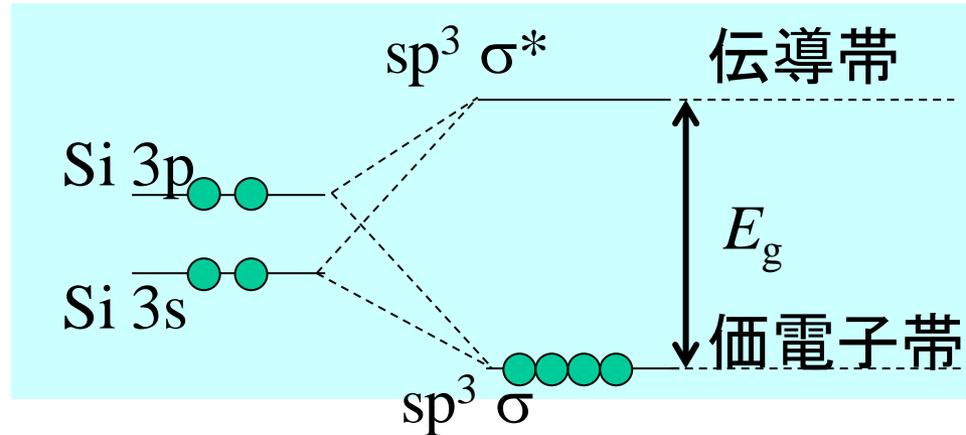
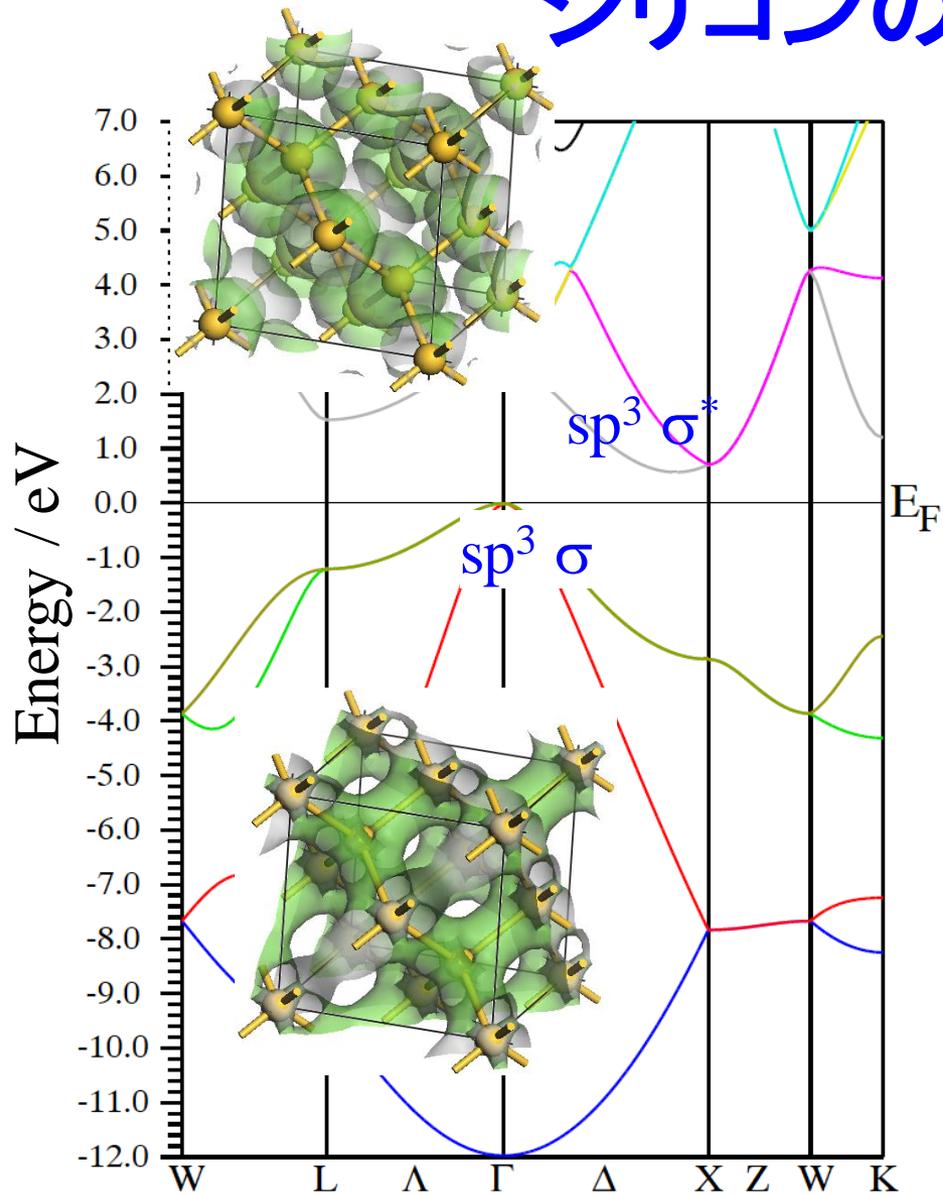
O p 軌道
局在化が強い
正孔は重い

金属の s 軌道
波動関数の重なりが大きい
電子は軽い

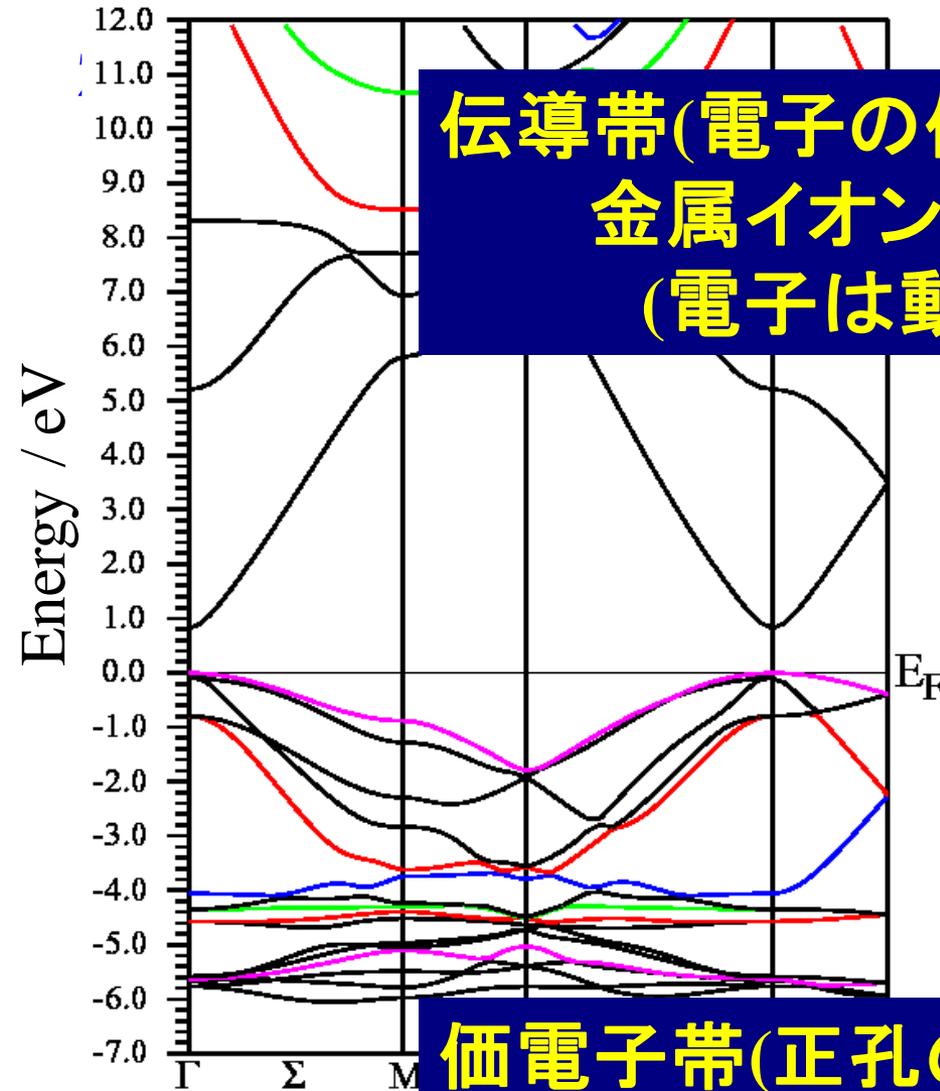
シリコンの電子構造



シリコンの電子構造

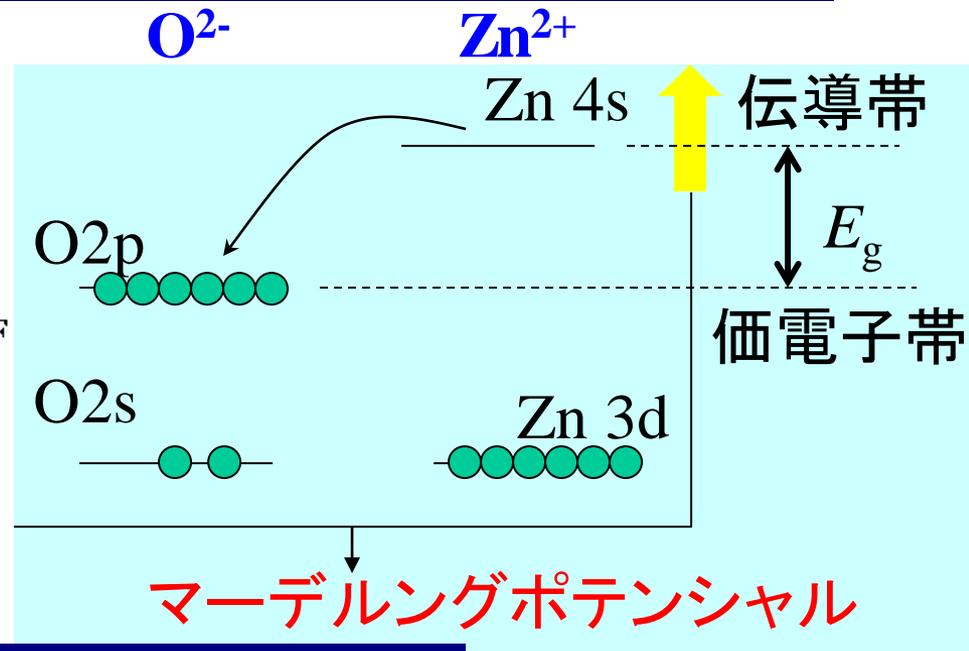


酸化物の電子構造



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

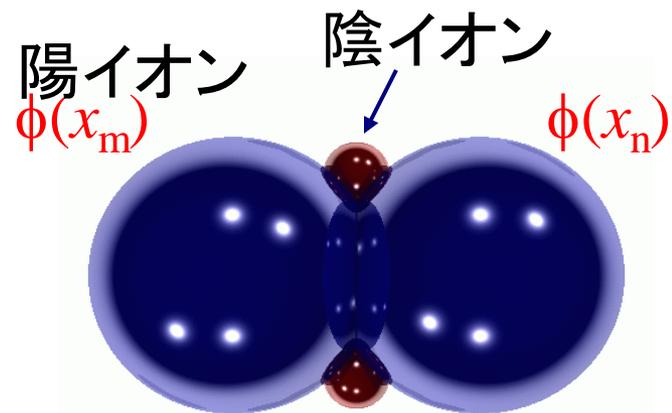
ドーピング濃度

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

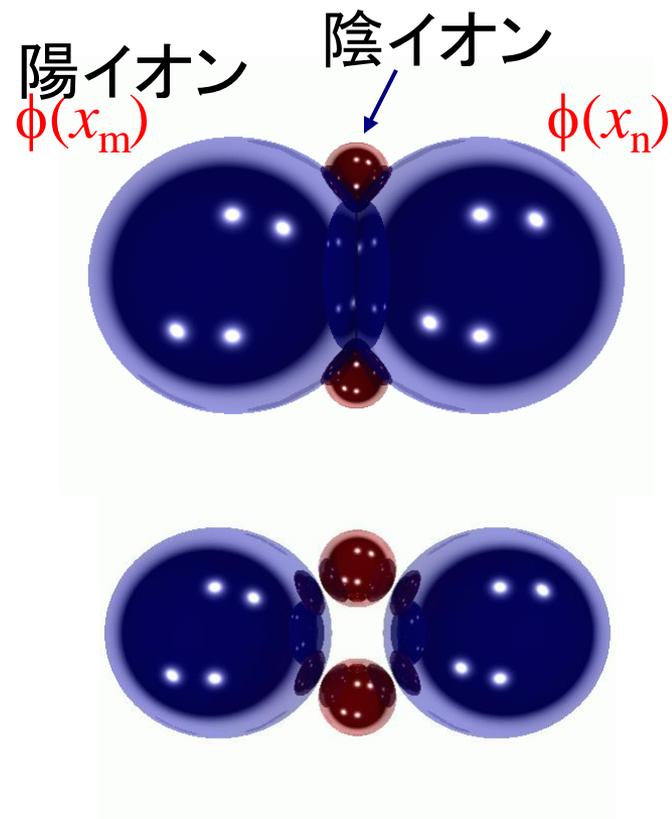
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

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 (SnO₂, In₂O₃)



高移動度(小さい有効質量)を実現するため

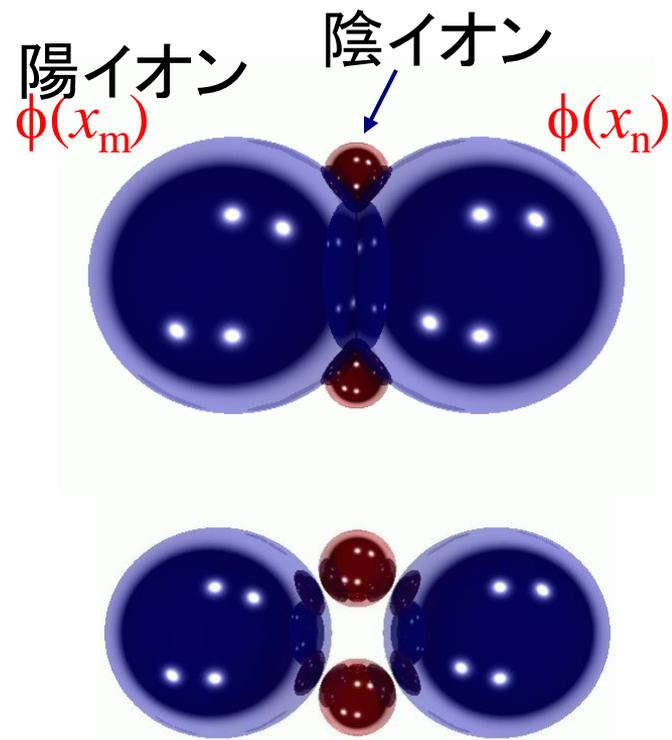
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

1. 広がった軌道を使う
Sn, In, Cdなどの5s軌道

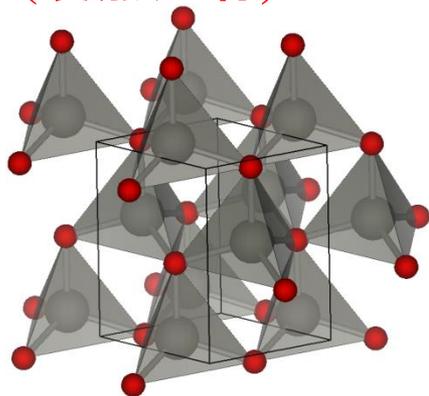
2. 原子間の軌道を近づける

電子の場合は陽イオン間距離を縮める

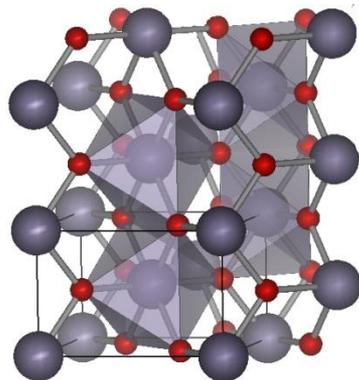
稜共有・面共有多面体構造 (SnO₂, In₂O₃)



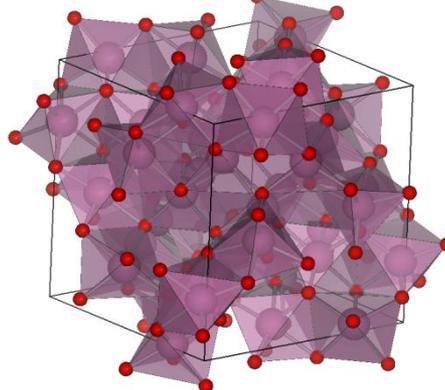
ZnO
(頂点共有)



SnO₂
(c軸方向に稜共有)



In₂O₃
(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 ($n \geq 4$)

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

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

波動関数の大きさ
LUMO orbital radius
(STO)

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

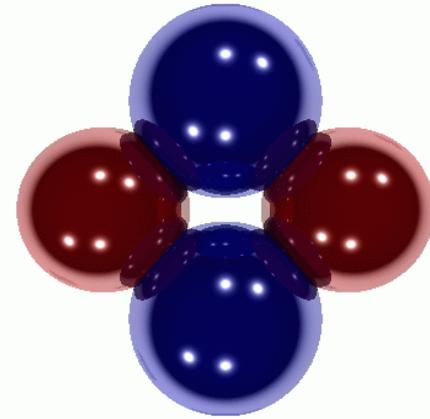
なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

価電子帯上端をつくるO 2pの局在性が強い

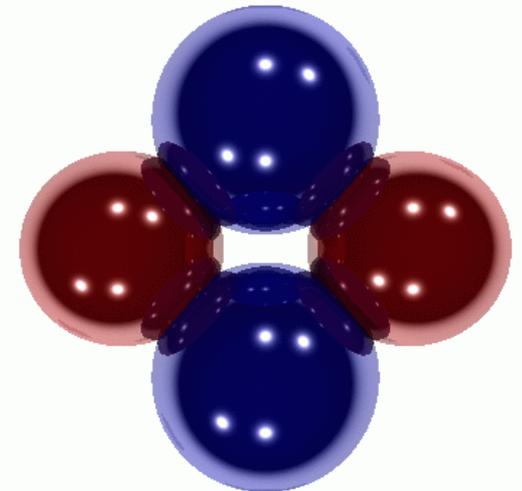
バンド分散が小さい：重い正孔

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



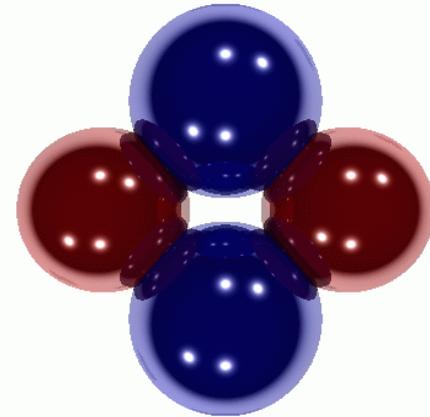
なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

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)



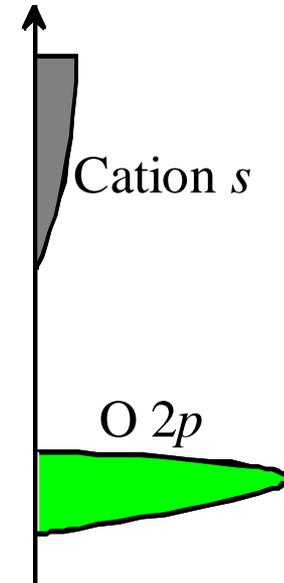
価電子帯を上げ、分散を大きくする:

価電子帯にCu⁺ 3d¹⁰を導入

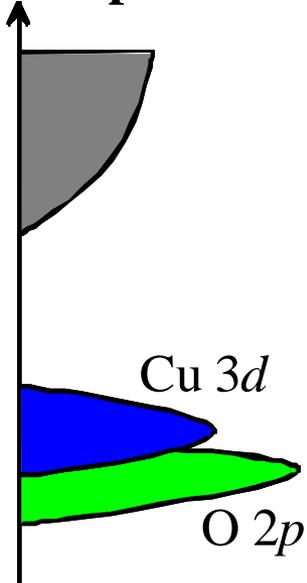
Cu 3dエネルギー準位がO 2pに近い

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

n型TOS



Cu⁺基p型TOS



新しい高性能透明半導体の元素は・・・

遷移金属

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

遷移金属イオンがよさそう
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

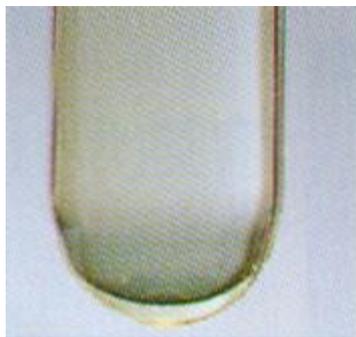


酸化コバルト



※ 一部例外もあります

イオンの色～ガラスの色



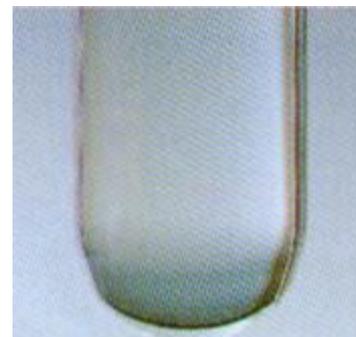
Ag^+ (無色)



Cu^{2+} (青色)



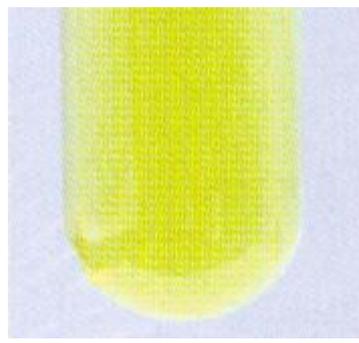
Pb^{2+} (無色)



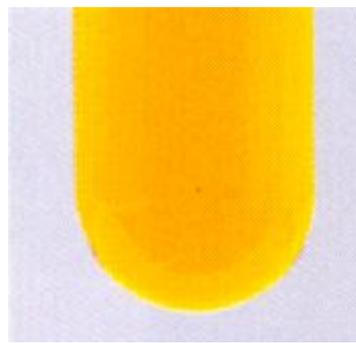
Zn^{2+} (無色)



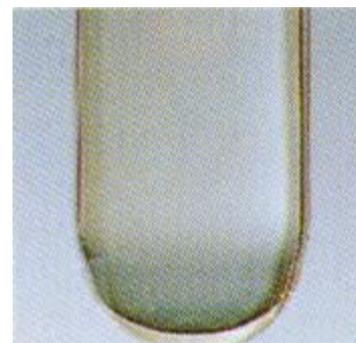
Al^{3+} (無色)



Fe^{2+} (淡緑色)



Fe^{3+} (黄褐色)

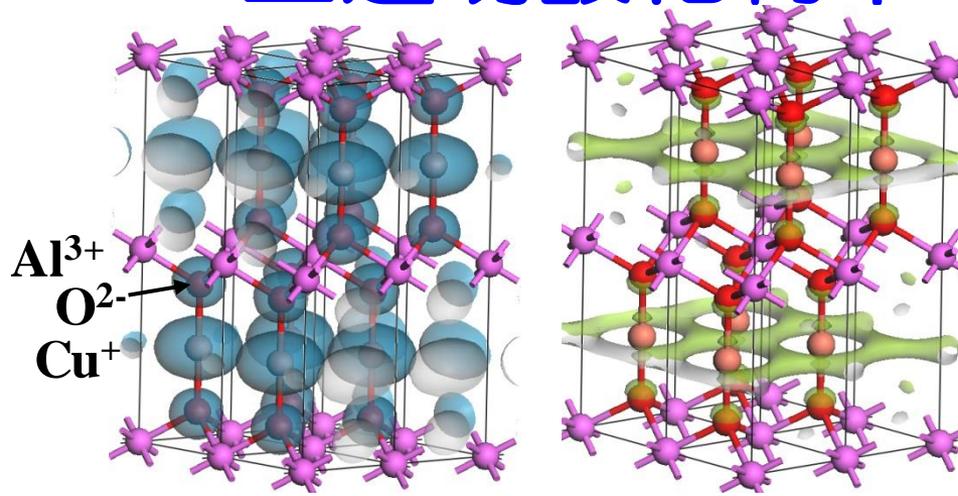


Cd^{2+} (無色)

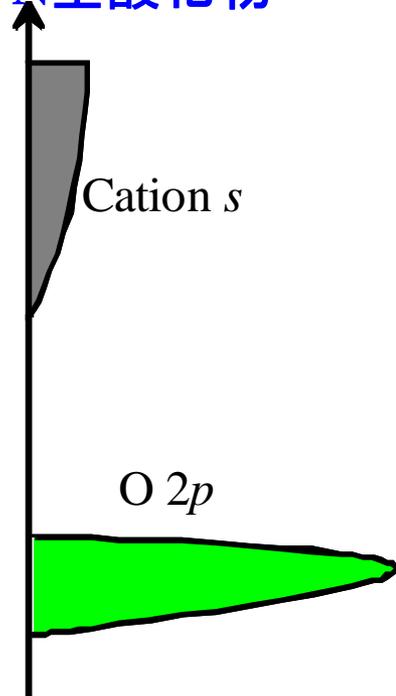
透明な遷移金属イオン

Ag^+ や Cu^+ がよさそう!!

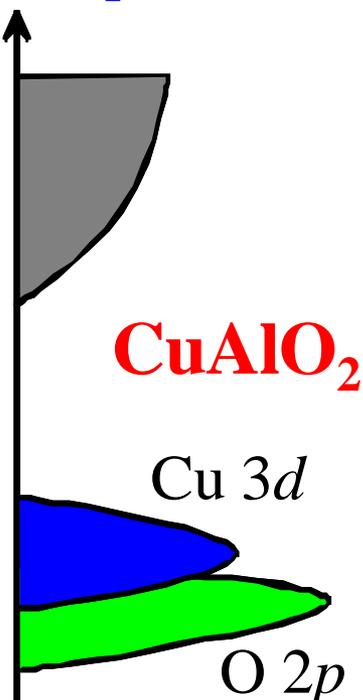
P型透明酸化物半導体を探す



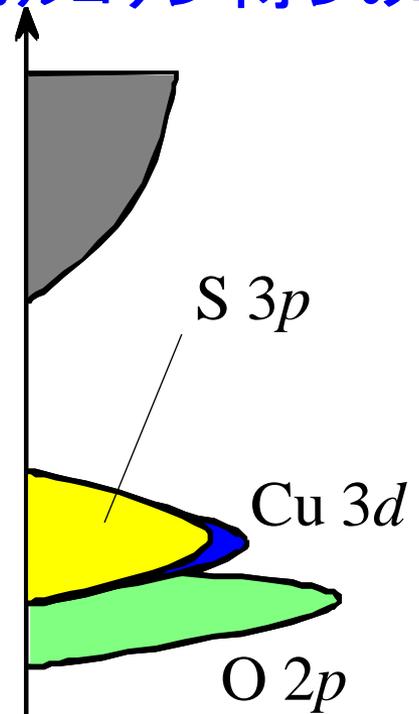
N型酸化物



Cu⁺基p型酸化物



カルコゲンイオンの導入



Cu₂O

直線状O-Cu-O構造(ダンベル構造)

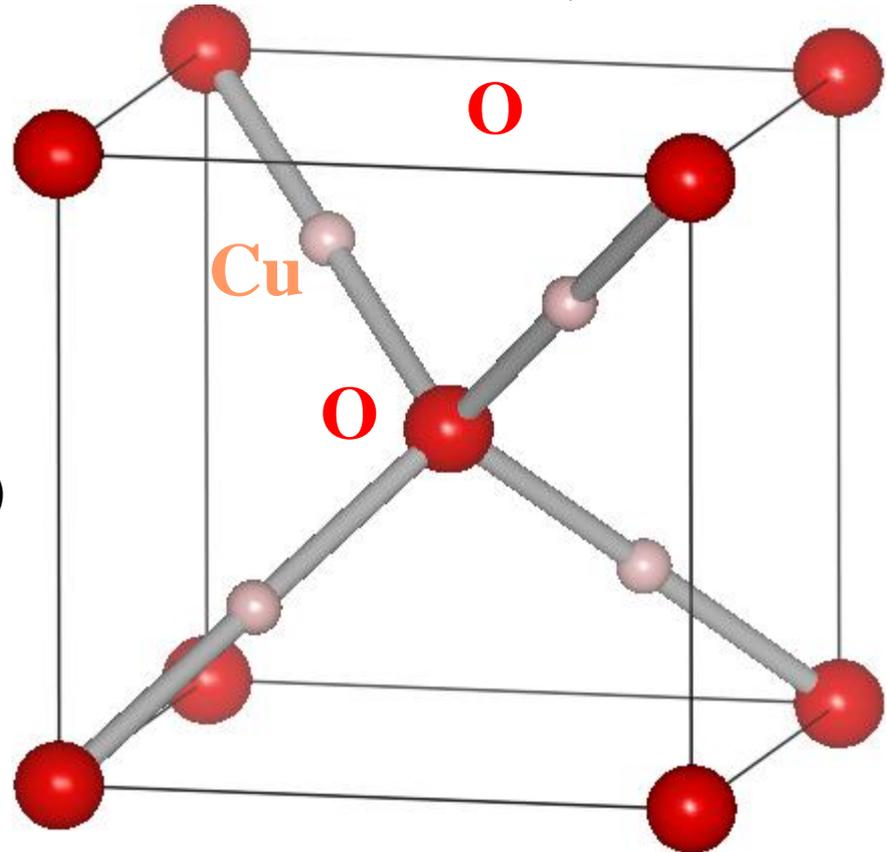
$$E_{g,dir} = 2.17 \text{ eV (4.2K)}$$

$$m_n = 0.99m_e$$

$$m_p = 0.58m_e$$

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

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



ワイドギャップ化

LCAOバンド

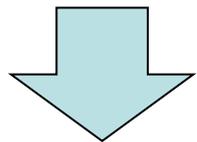
$$E(k) = \varepsilon_0 + N h_{12} \cos(ka)$$

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

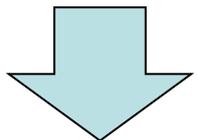
配位数が小さいければワイドギャップ化

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:

Cu₂Oのバンドギャップ~2 eV

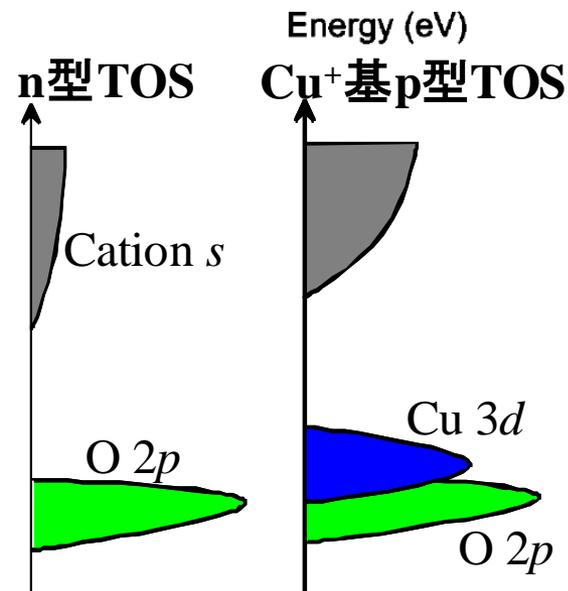
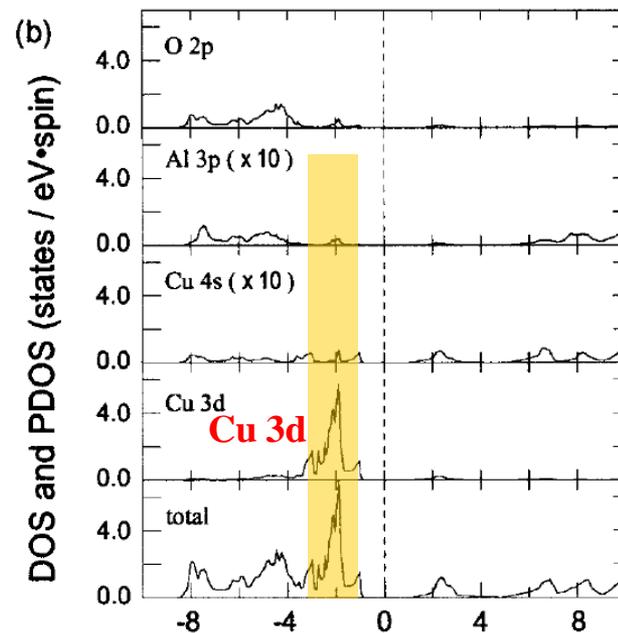
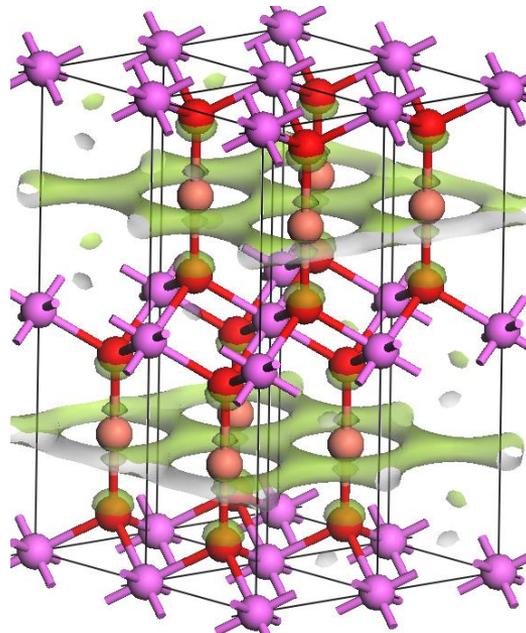
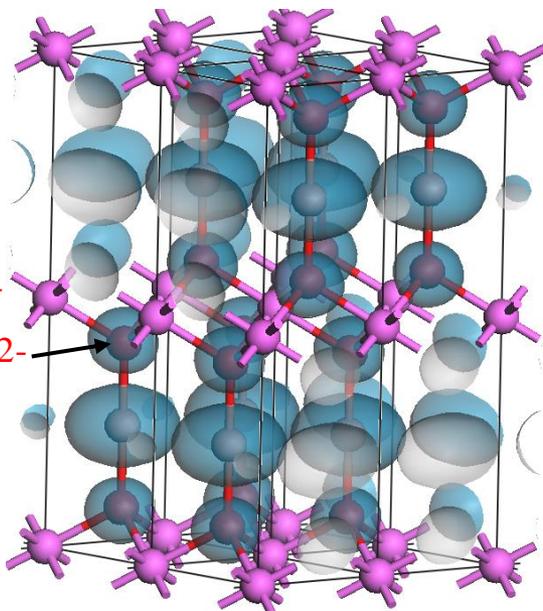
層状構造

CuAlO₂ (デラフォサイト型), SrCu₂O₂

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

HOMO

LUMO



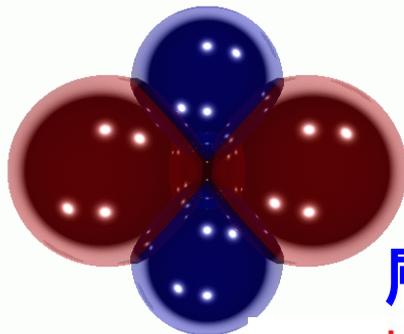
H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature **389**, 939 (1997)

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

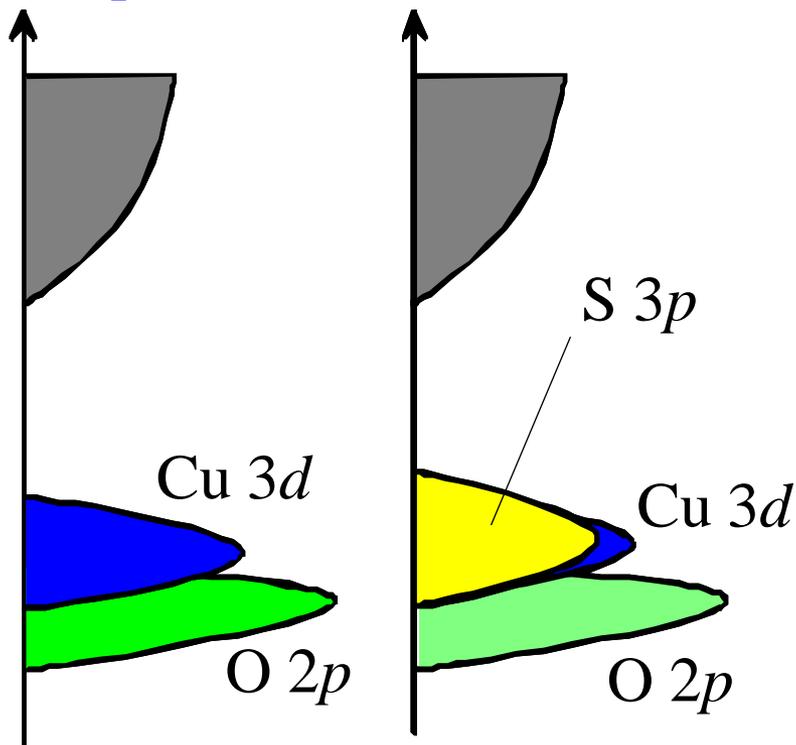
よりよいp型酸化物の探索：層状酸硫化物

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

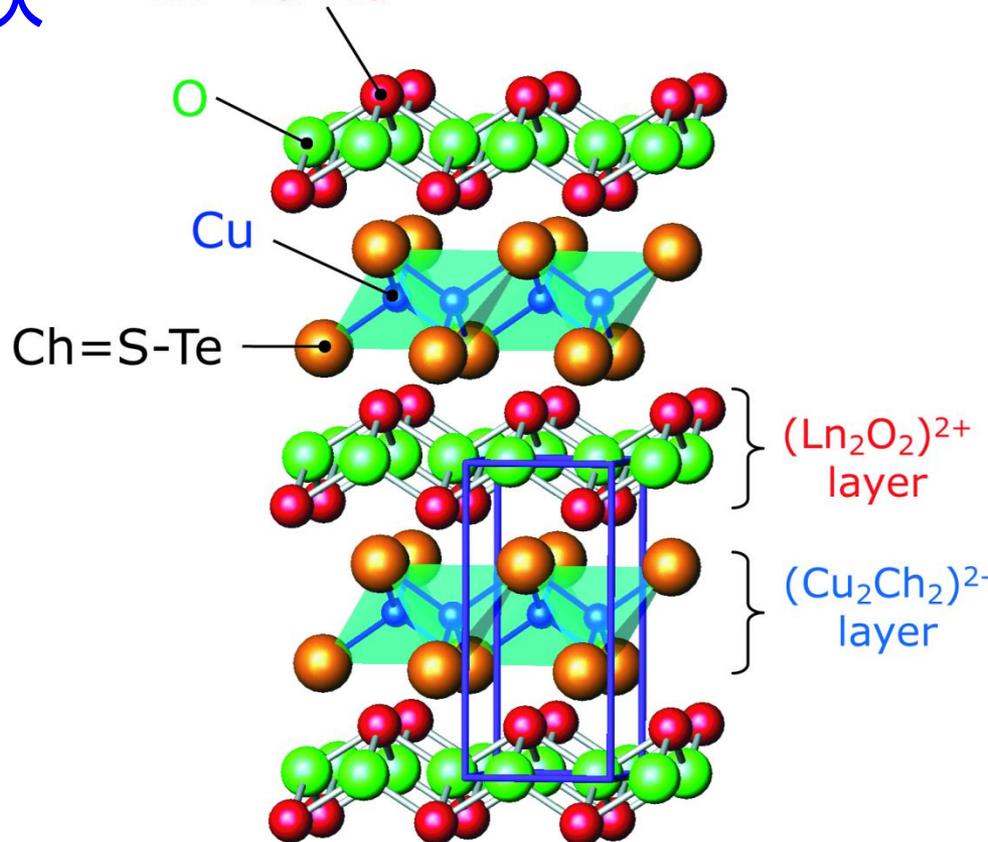


Cu⁺基p型TOS カルコゲンイオンの導入



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)

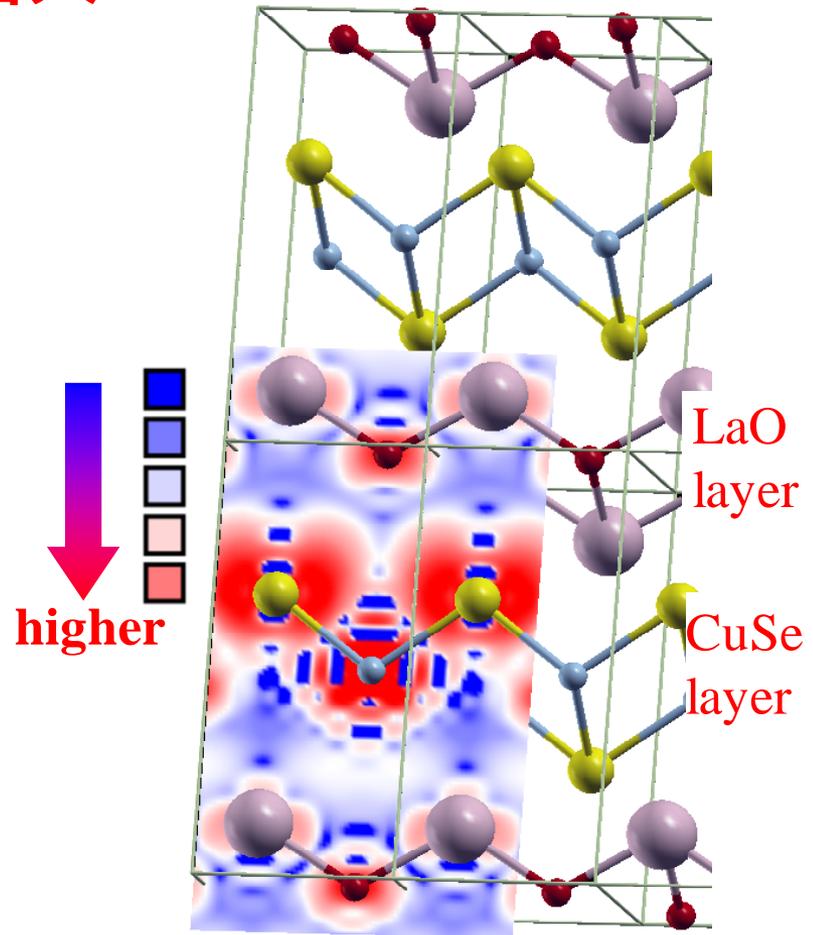
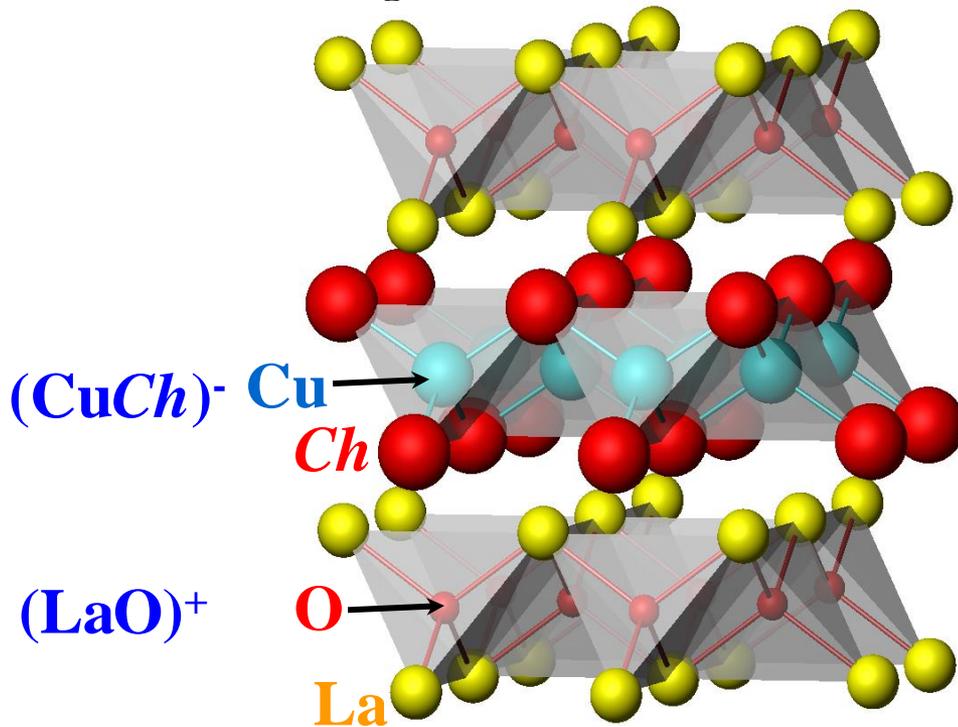
ワイドギャップp型半導体: LaCuOCh

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

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

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

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

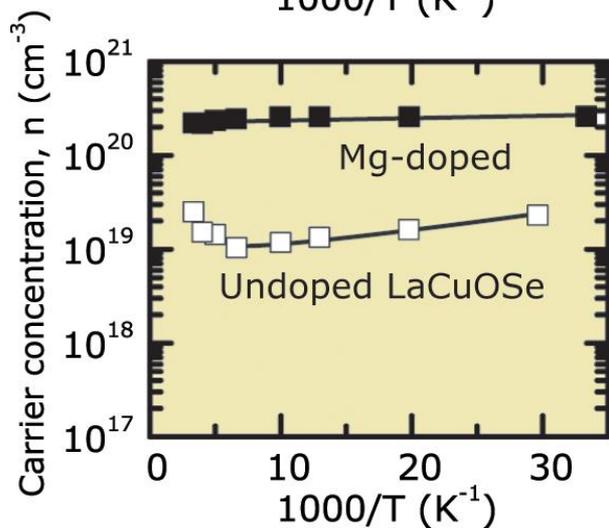
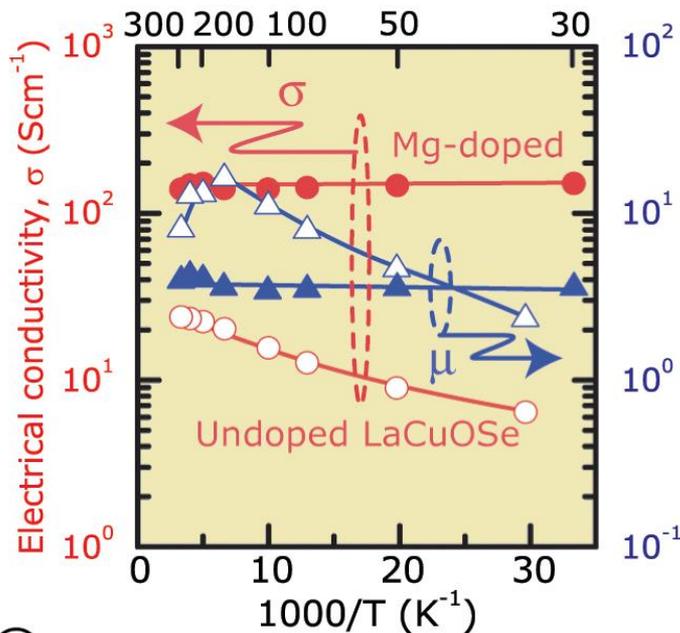


K. Ueda, H. Hosono, JAP **91**, 4768 (2002)

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

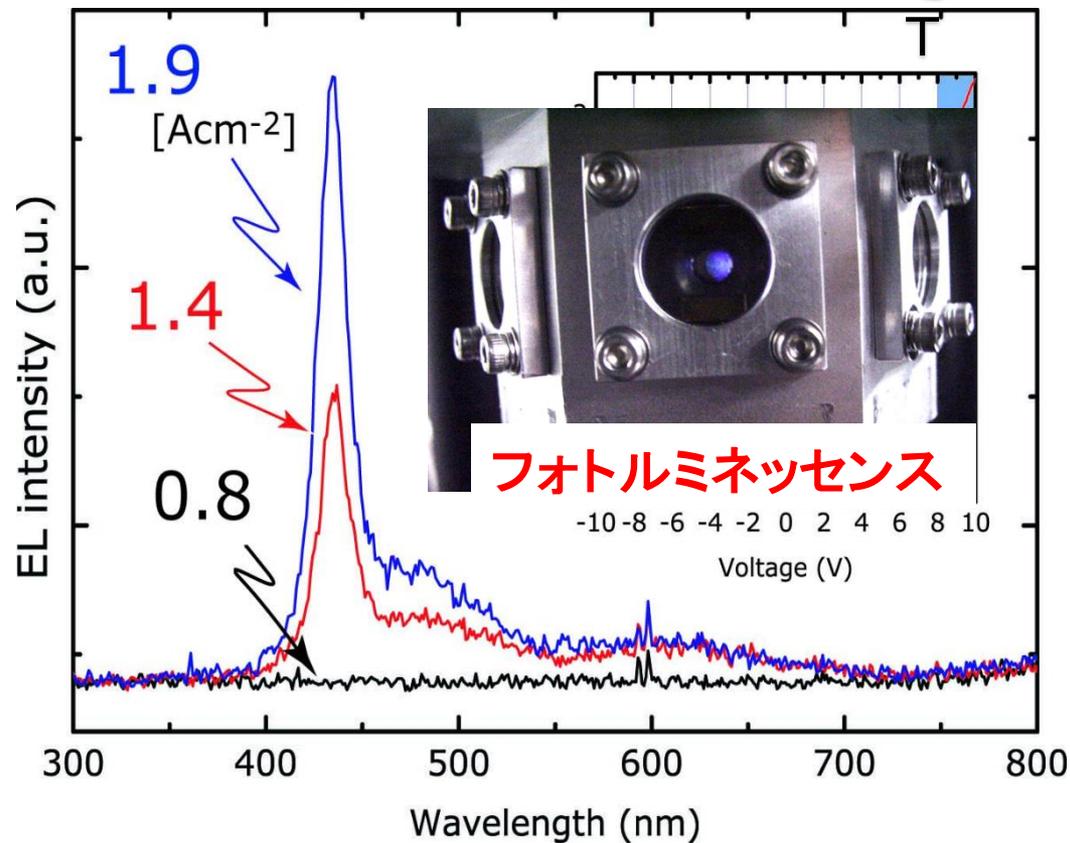
LaCuOSe, LaCuOSe:Mgの伝導・発光特性

Temperature (K)



エレクトロミネッセンス

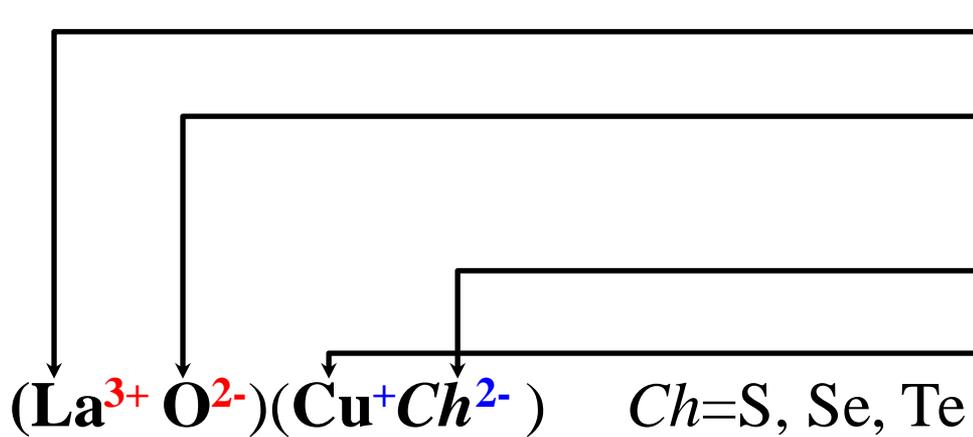
@R



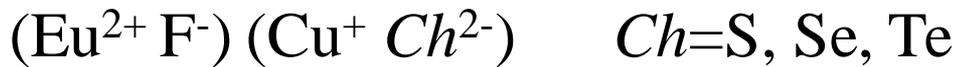
高正孔濃度試料中でも
大きい移動度、強い発光

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



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

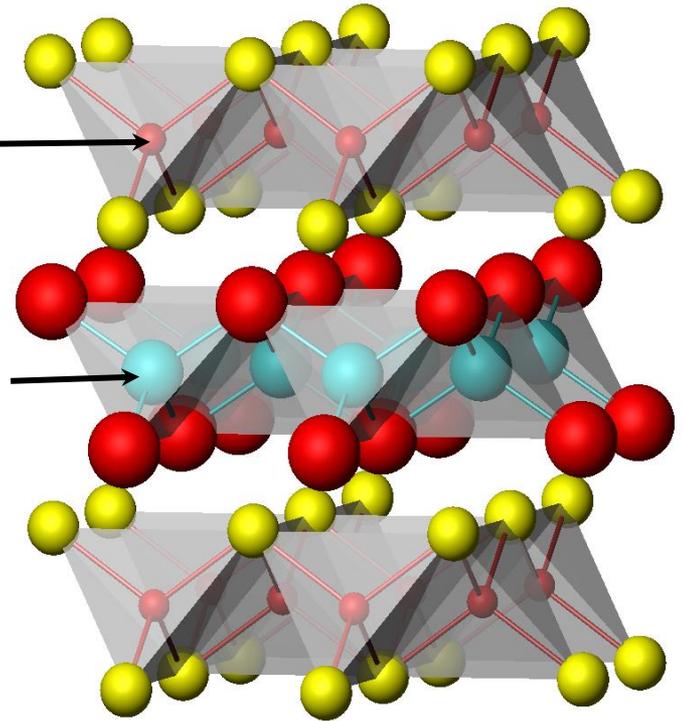
$\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$

La

O

Se

Cu



LaMnOP: 反強磁性半導体

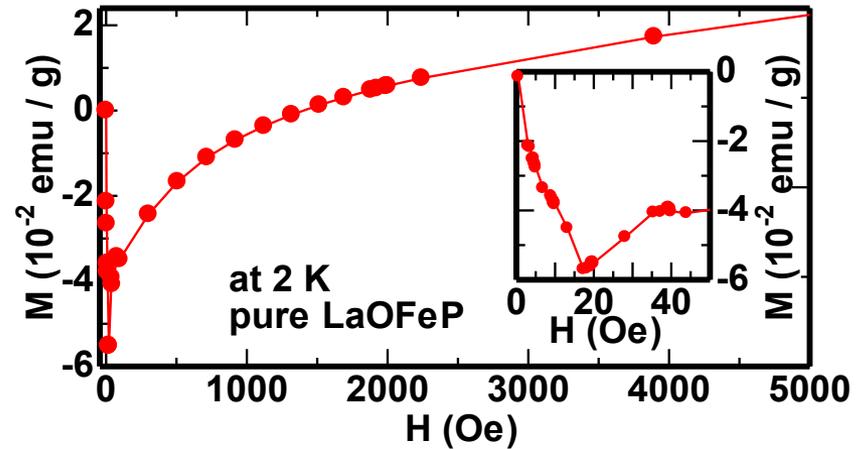
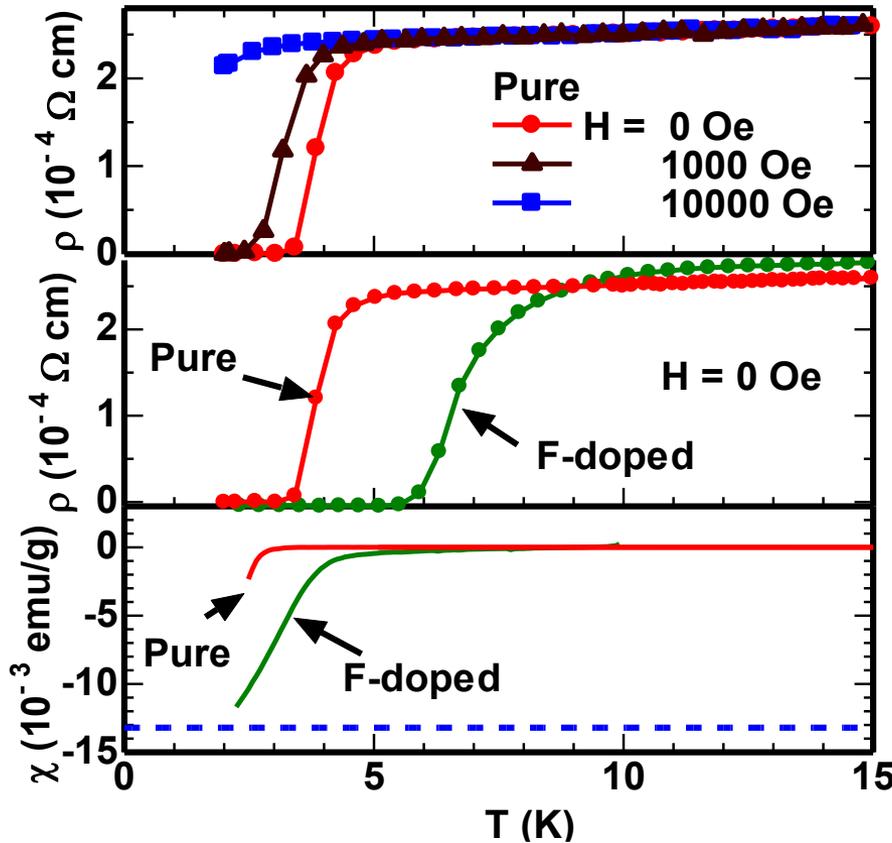
LaFeOP: 超伝導 ≤ 4K

LaCoOP: 強磁性金属 ≤ 40K

LaNiOP: 超伝導 ≤ 3K

LaZnOP: ?

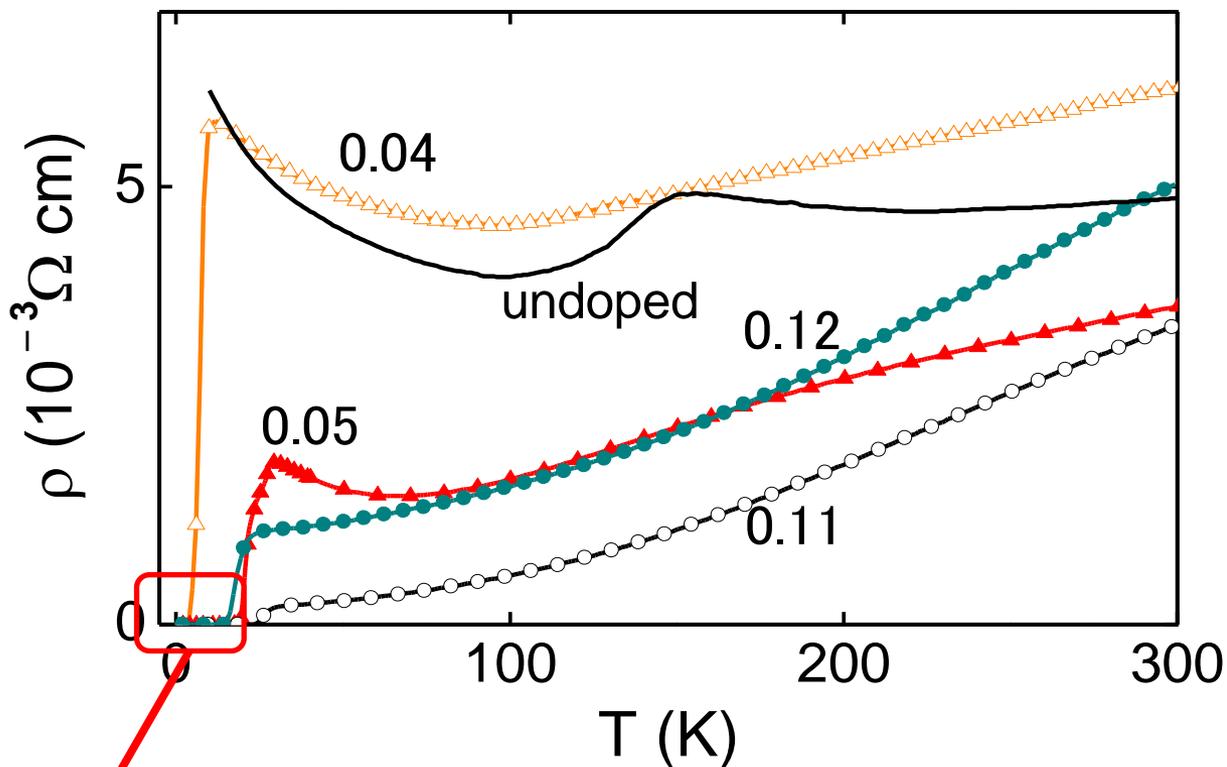
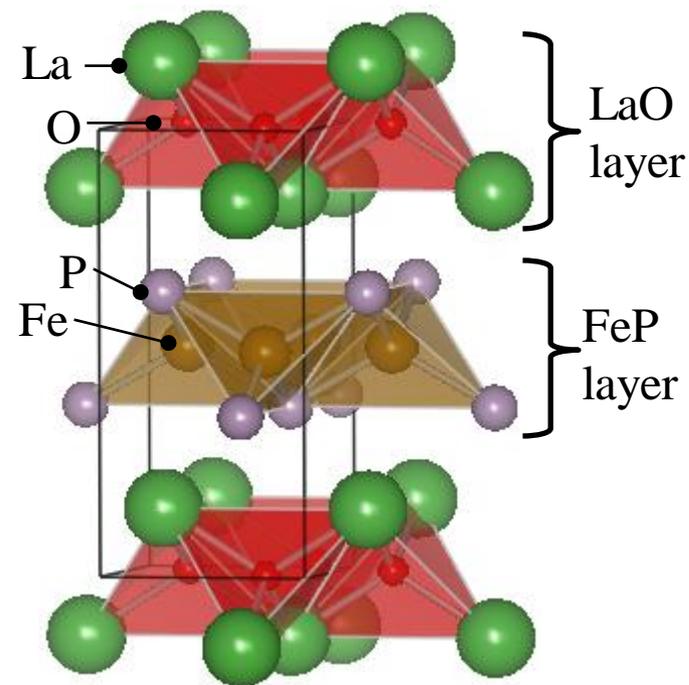
LaCuOSe => EuCuFSe => LaMnOP => LaOFeP



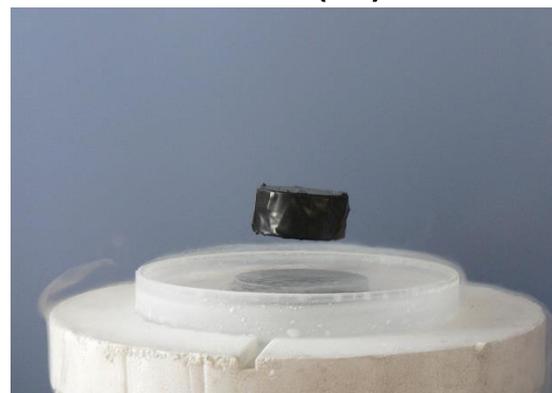
磁性半導体の測定: 低温電気伝導度・磁化率
 超伝導と同じ評価
 超伝導転移 $T_c \sim 6$ K

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

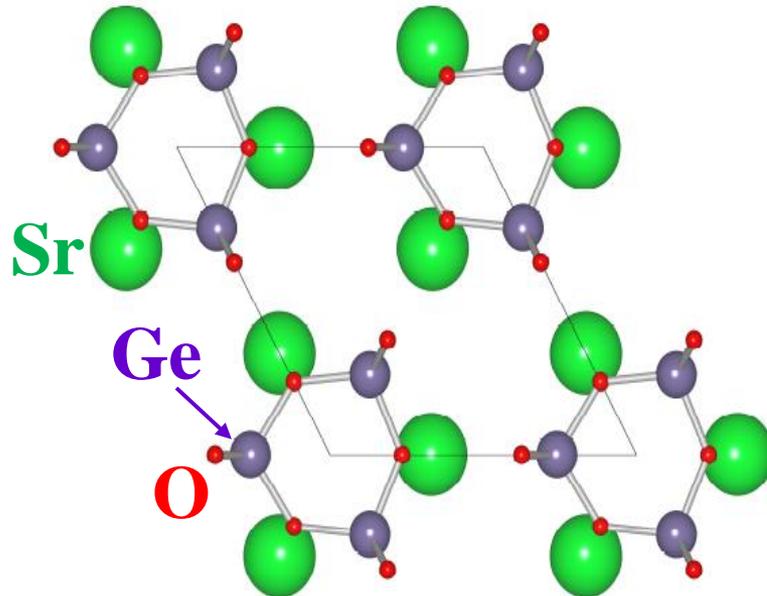
軽元素 — Al, Si, Ge — の軌道は
小さくて、バンドギャップはめっちゃくちゃ大きい



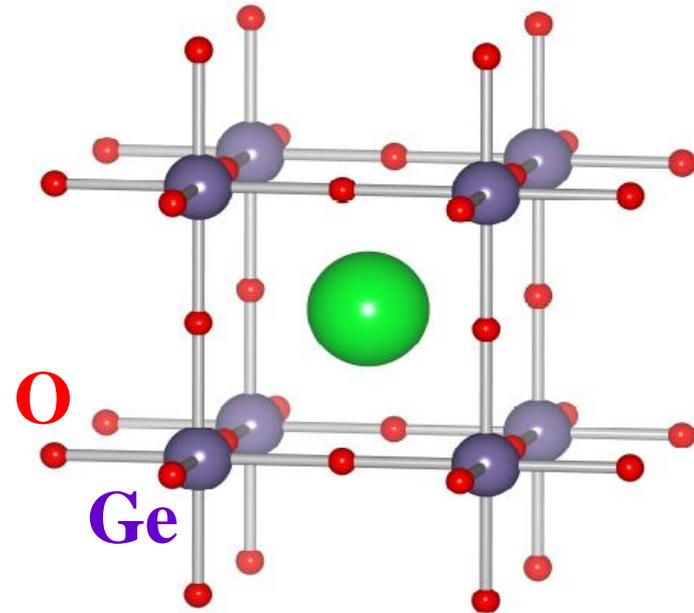
半導体になるはずがない

SrGeO₃の結晶構造

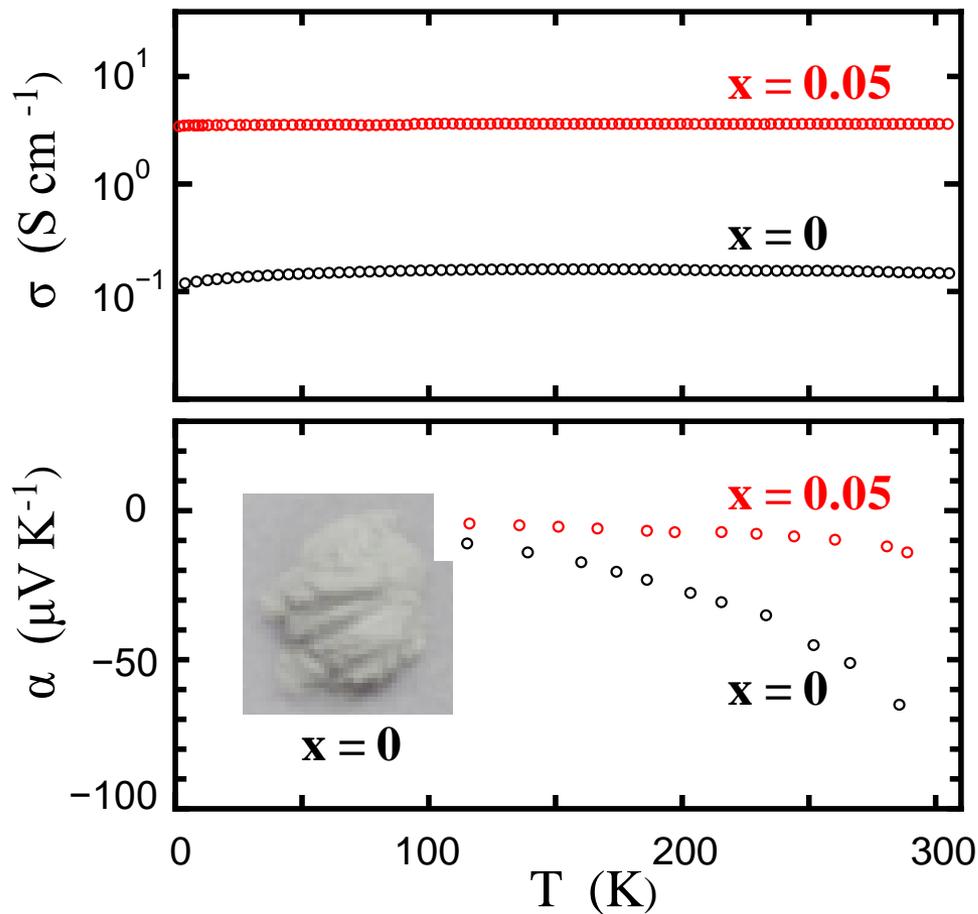
大気圧相



高压相 (>5GPa)
立方晶ペロブスカイト



立方晶SrGeO₃の電気特性

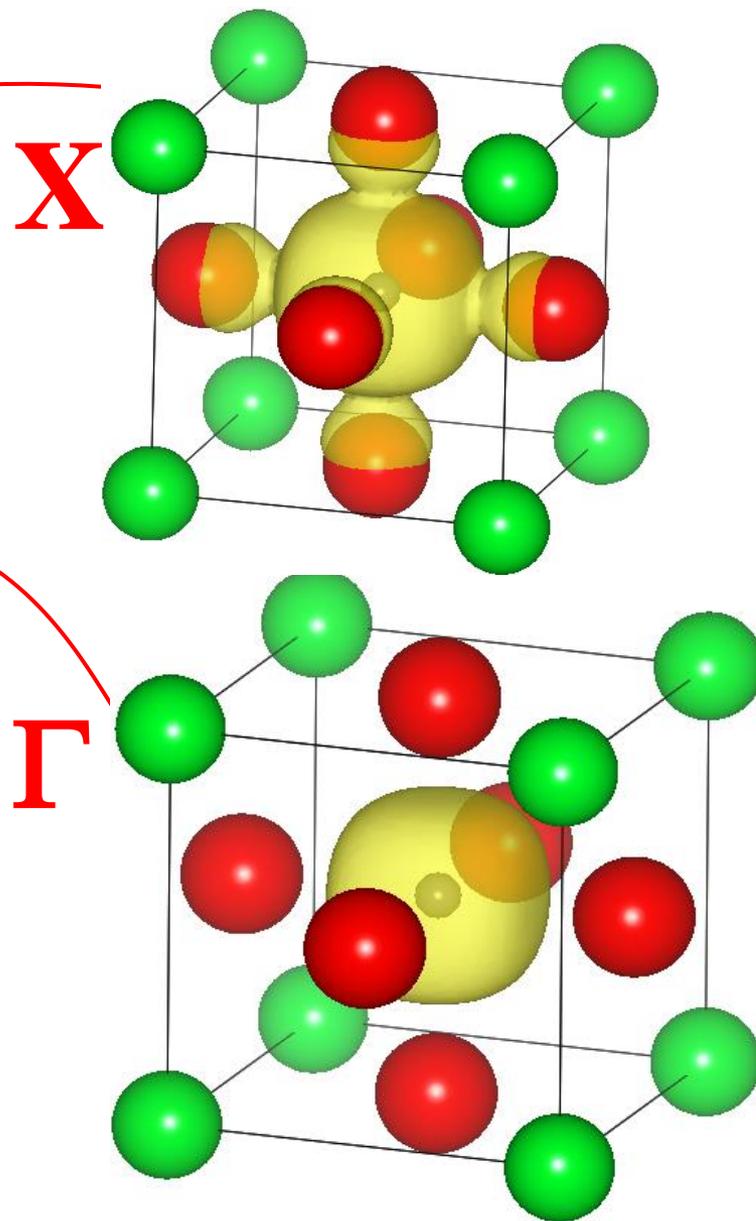
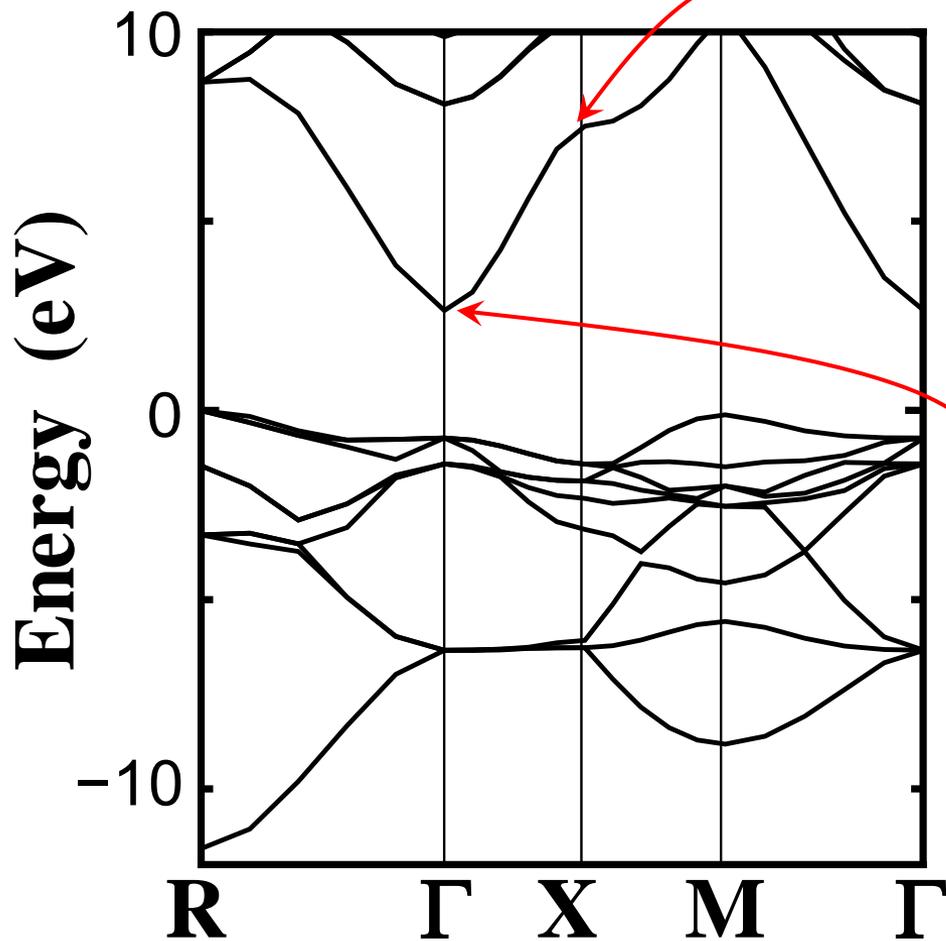


SrGeO₃ : La

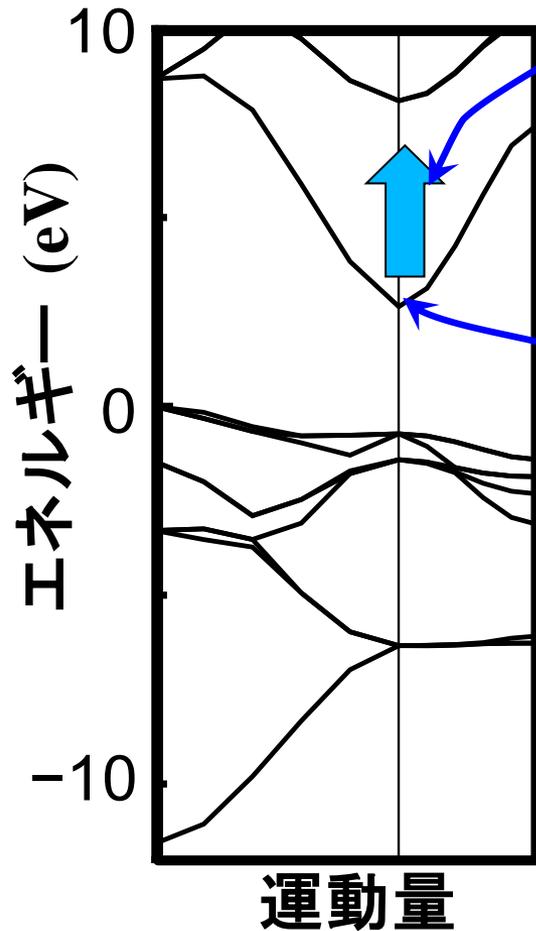
$\sigma_{\text{DC}}(\text{RT}) = 3 \text{ S cm}^{-1}$

電子伝導

立方晶ペロブスカイトの非結合CBM

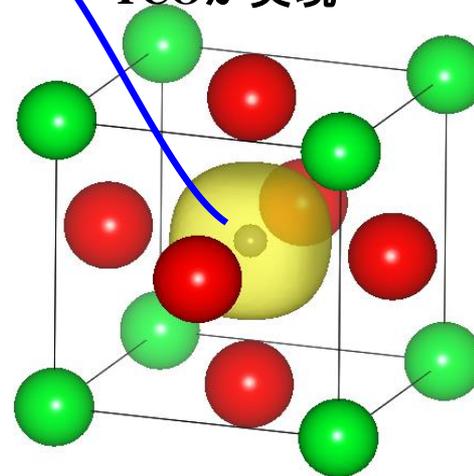


立方晶ペロブスカイトの非結合CBM



普通の 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 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

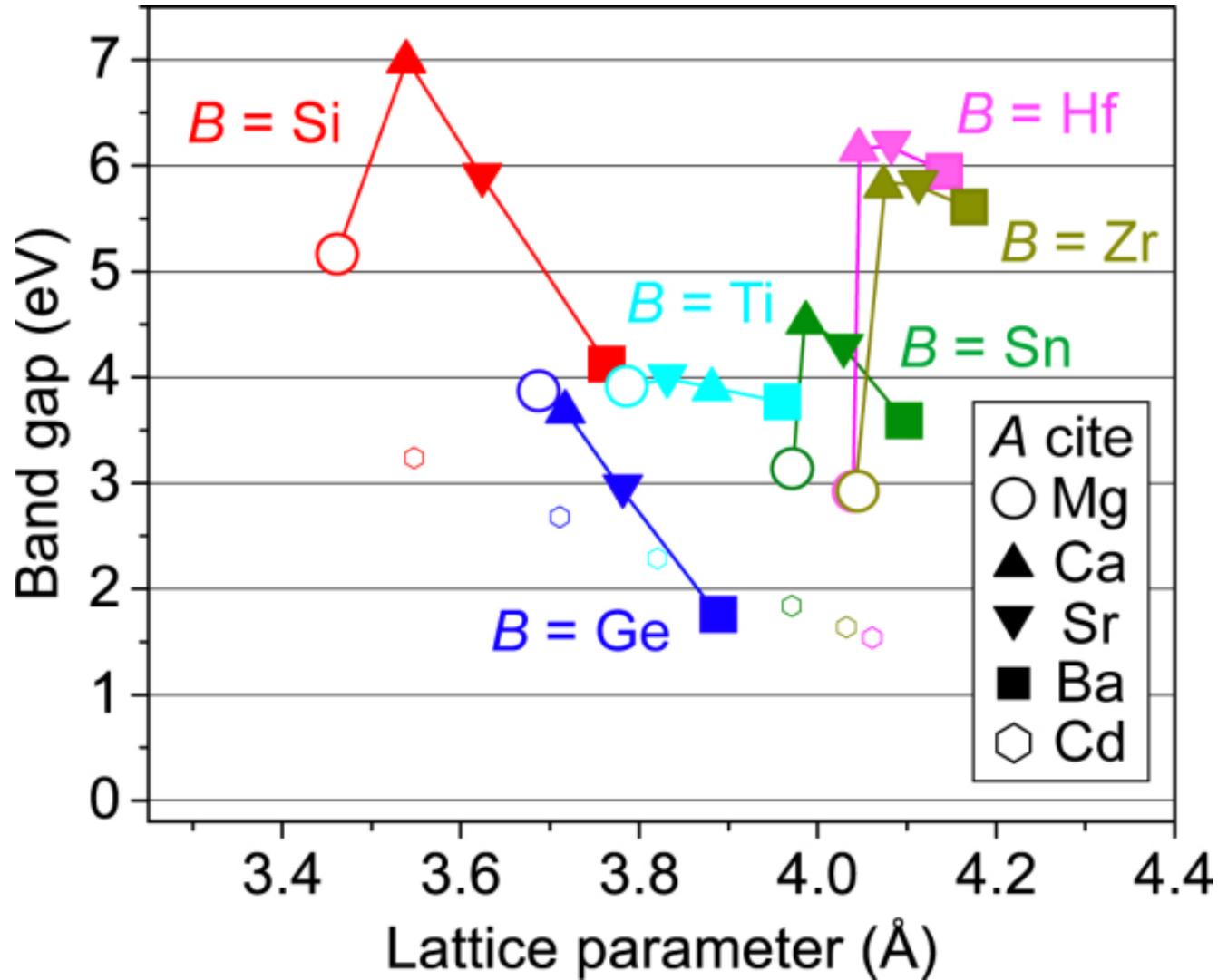


PBE0によるバンドギャップの計算値

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

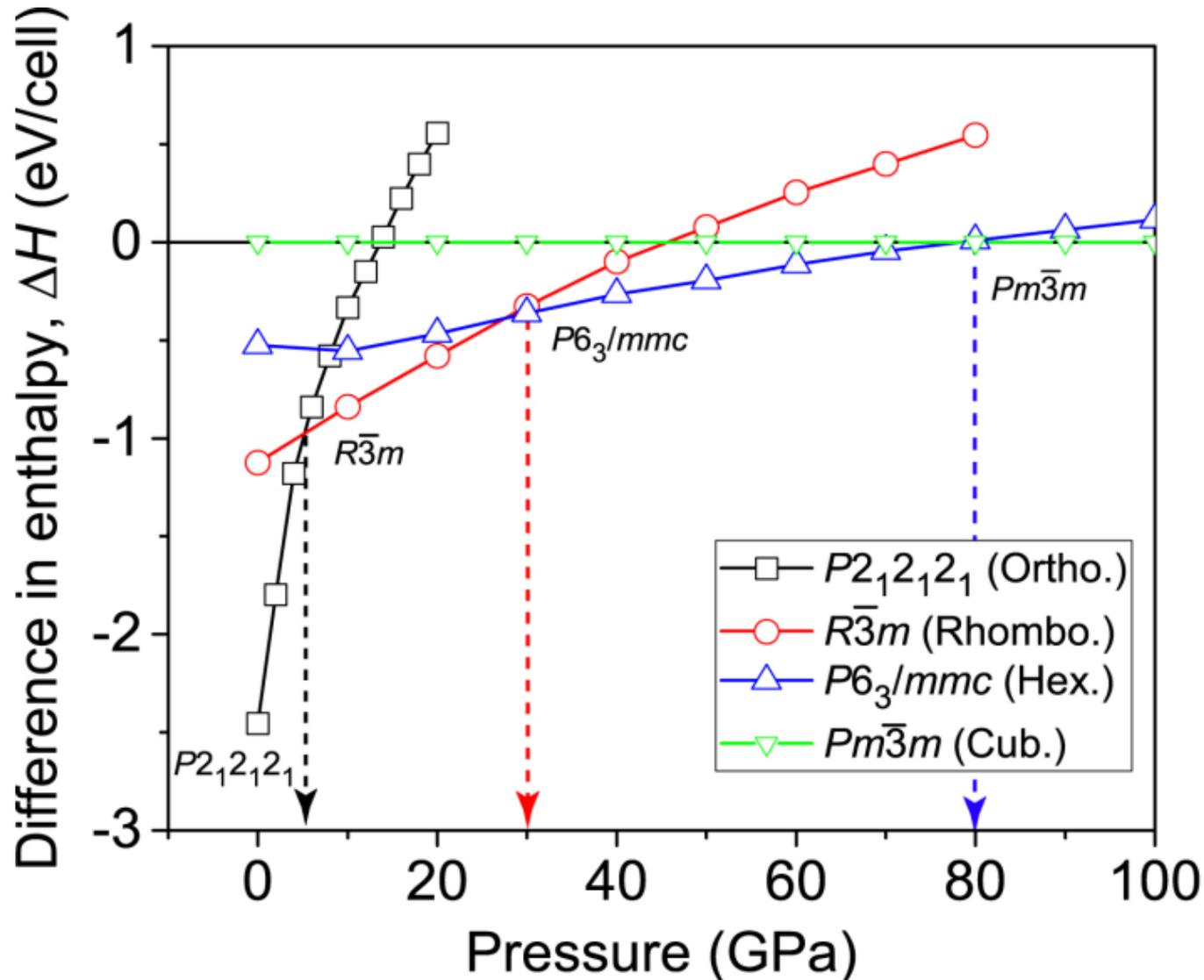
Si酸化物の半導体はできるか？

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



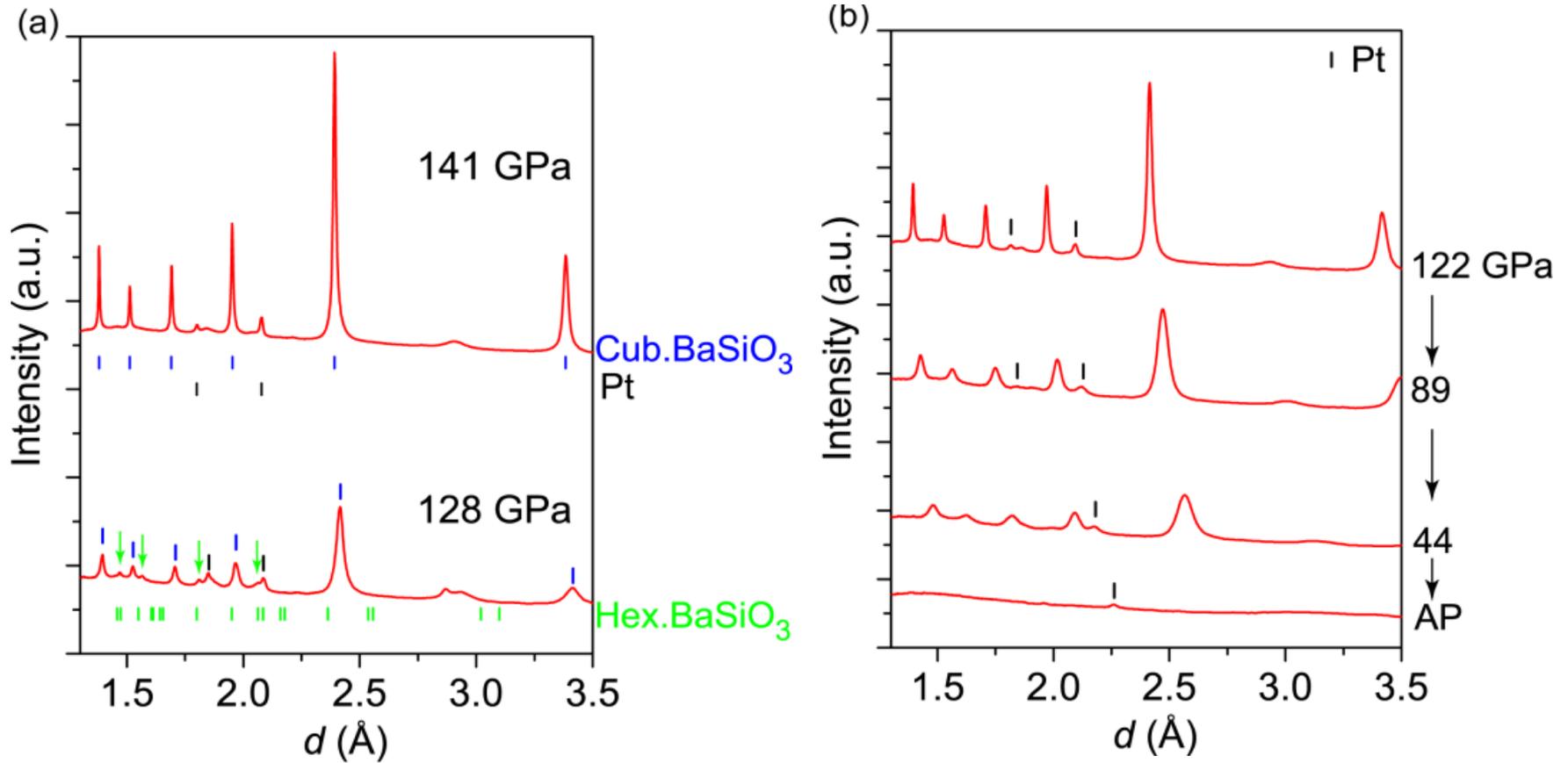
Si酸化物の半導体はできるか？

第一原理計算: 立方晶BaSiO₃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BaSiO₃
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
- GeO_2 や 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

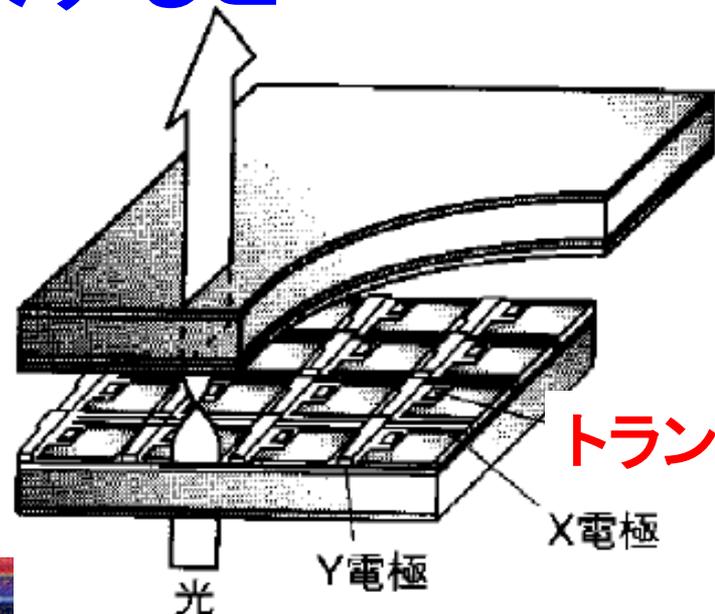
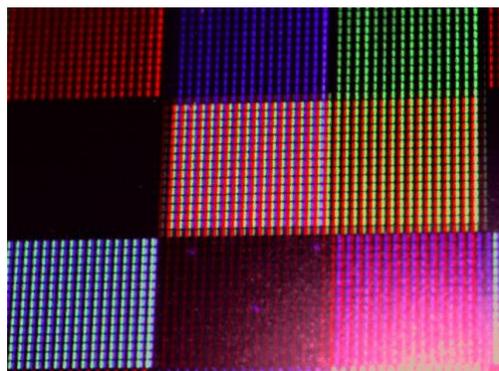
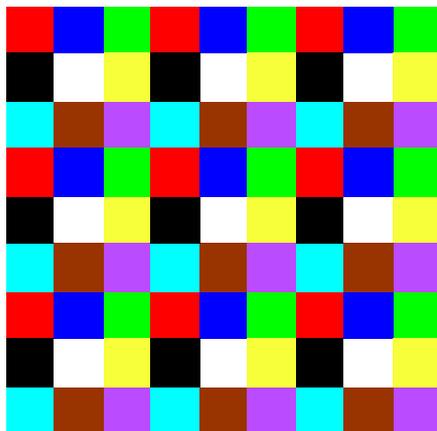
2. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

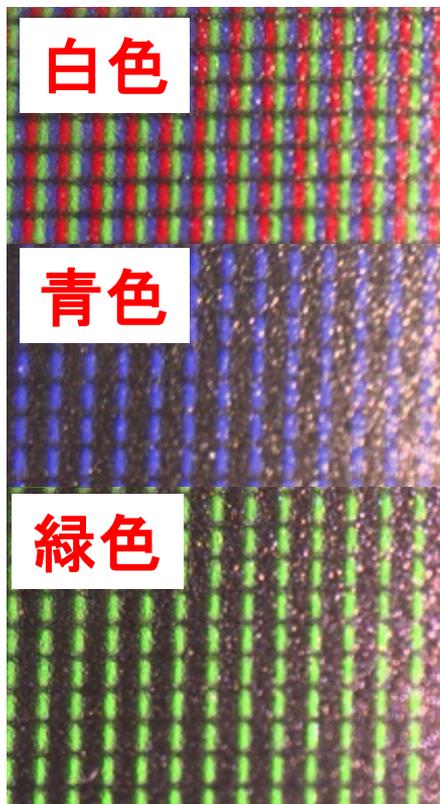
3. 構造材料としてしか使えない

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...



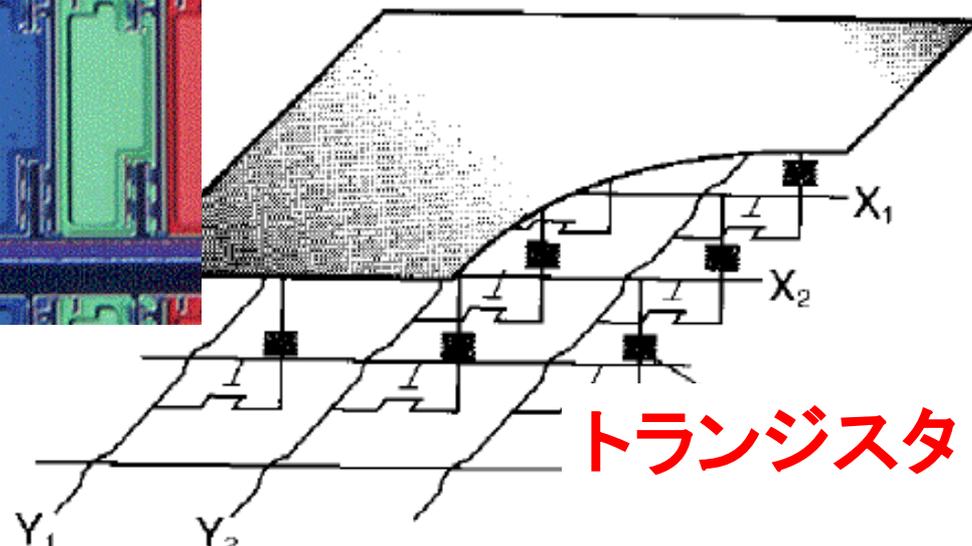
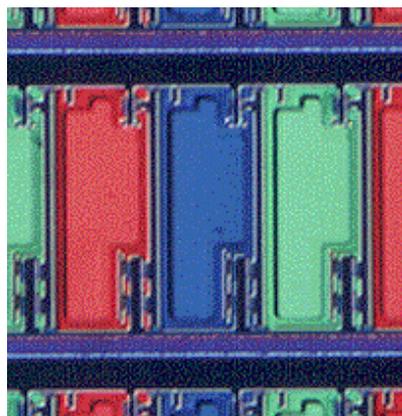
トランジスタ



白色

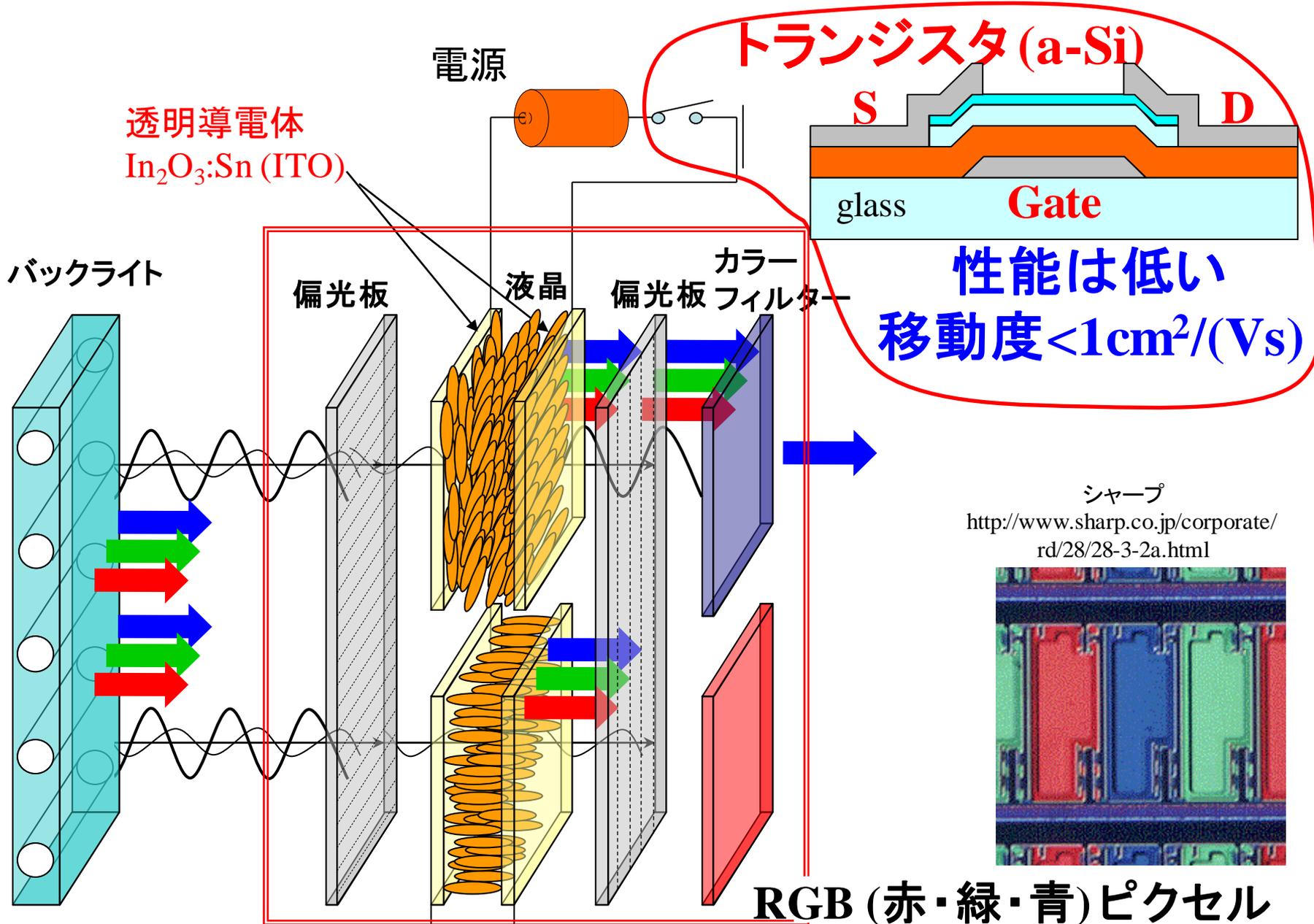
青色

緑色



トランジスタ

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 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



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>

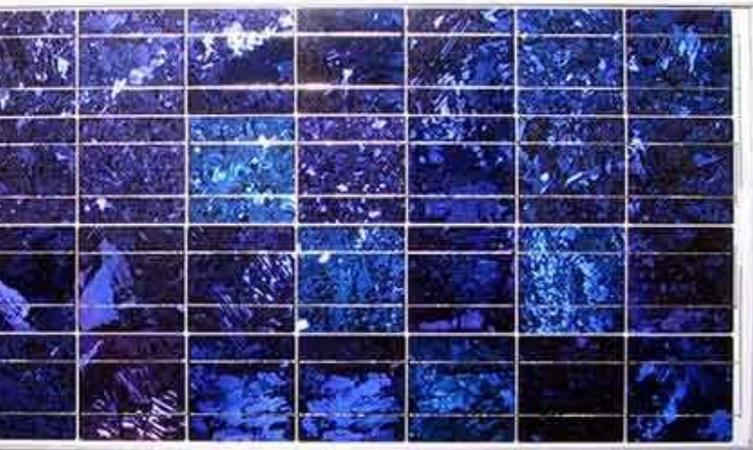


<http://www.gintechenergy.com/jp/index.php/products/douro-series/douro-monocrystalline-silicon-solar-cell>



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



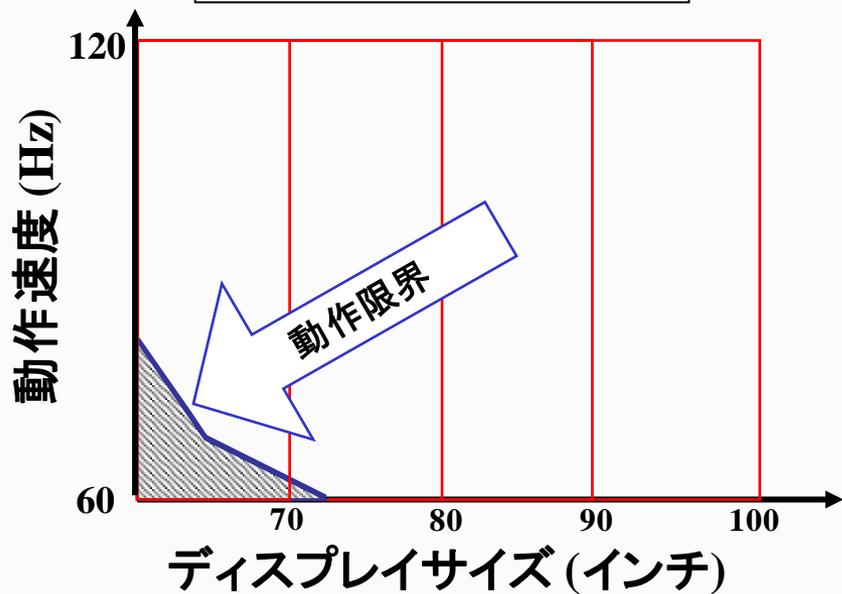
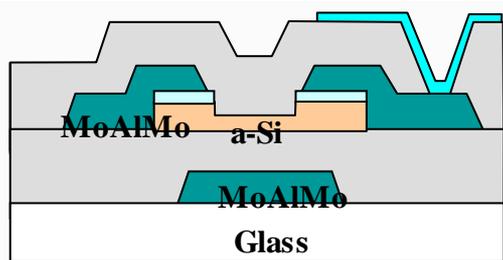
INC-SOLAR AG

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

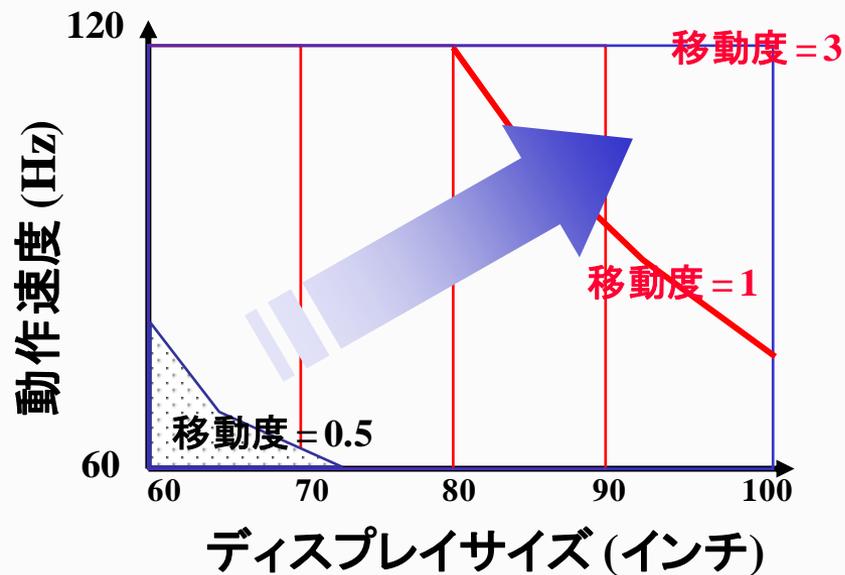
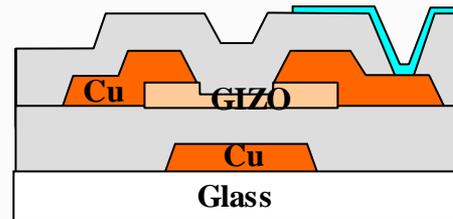
液晶TVが大型化するとシリコンは使えない

出典: Jang Yeon Kwon (SAIT), IDW2007

現在の a-Si トランジスタ

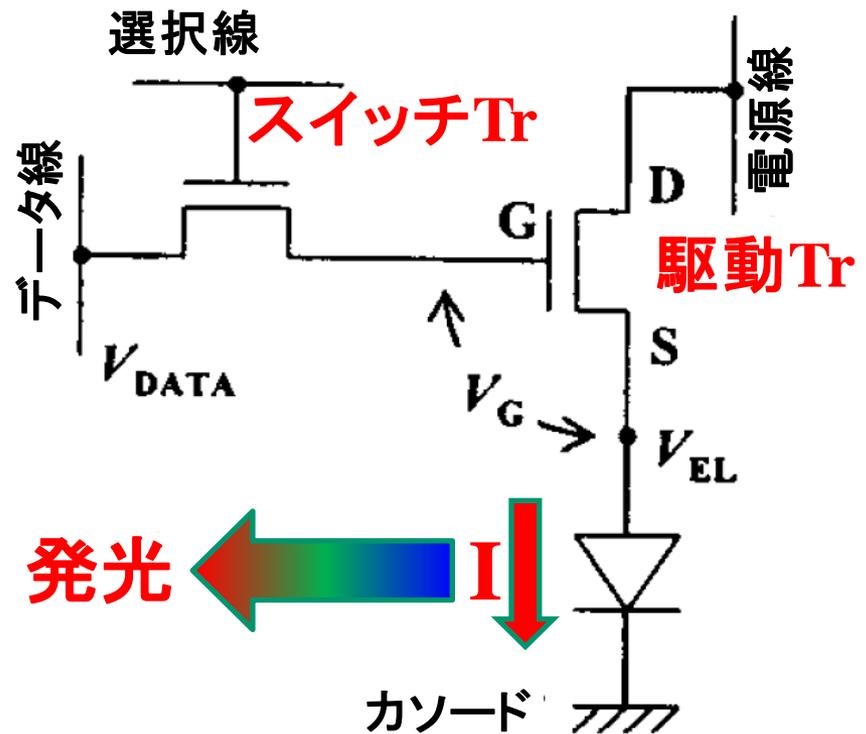
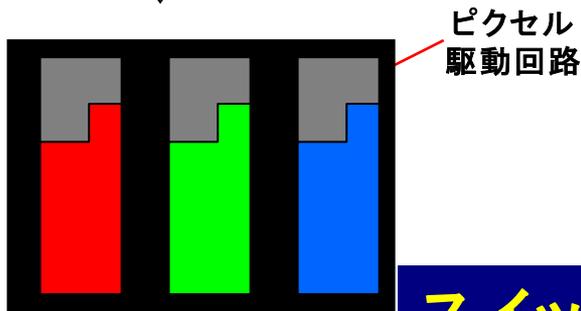
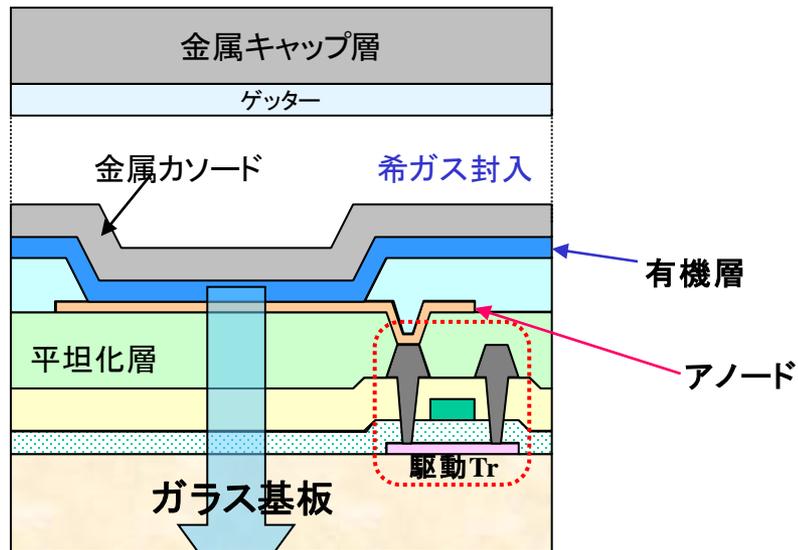


高性能トランジスタ



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

できれば

- 曲げても壊れない
- プラスチック上に作れる

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

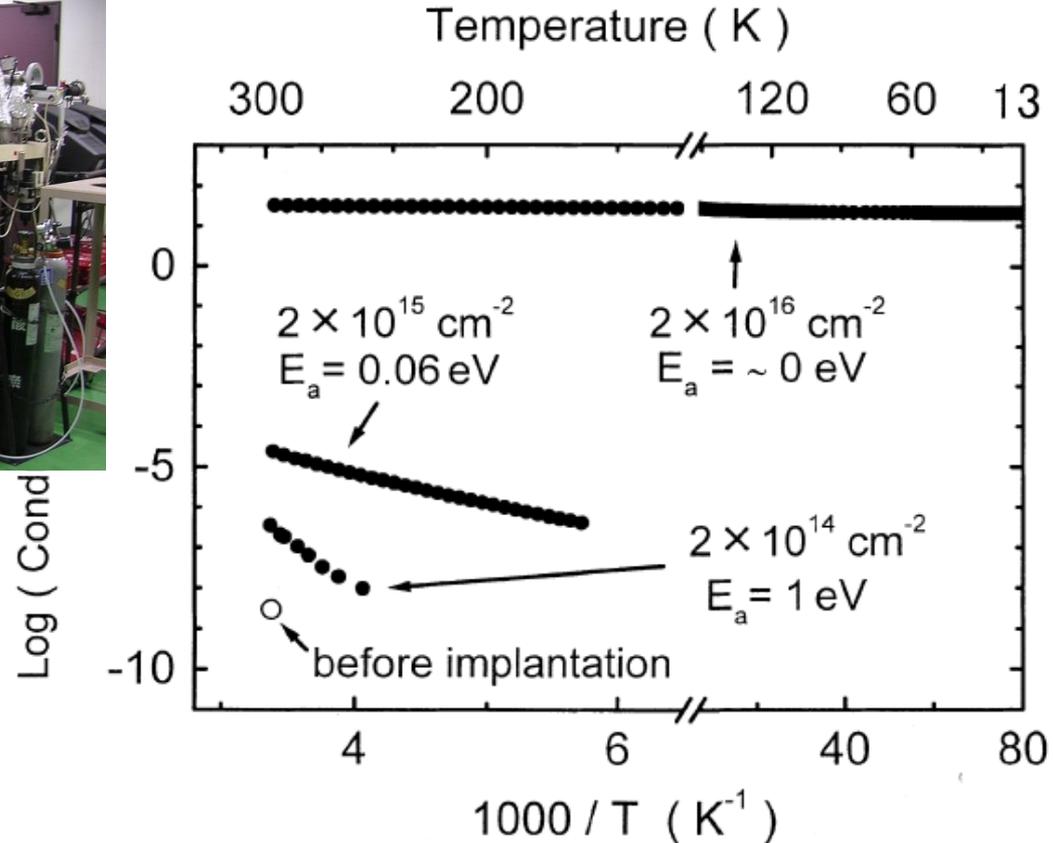
誤解：すべてのアモルファスは特性が悪い

酸化物：アモルファスでも
高性能の材料は見つかる！

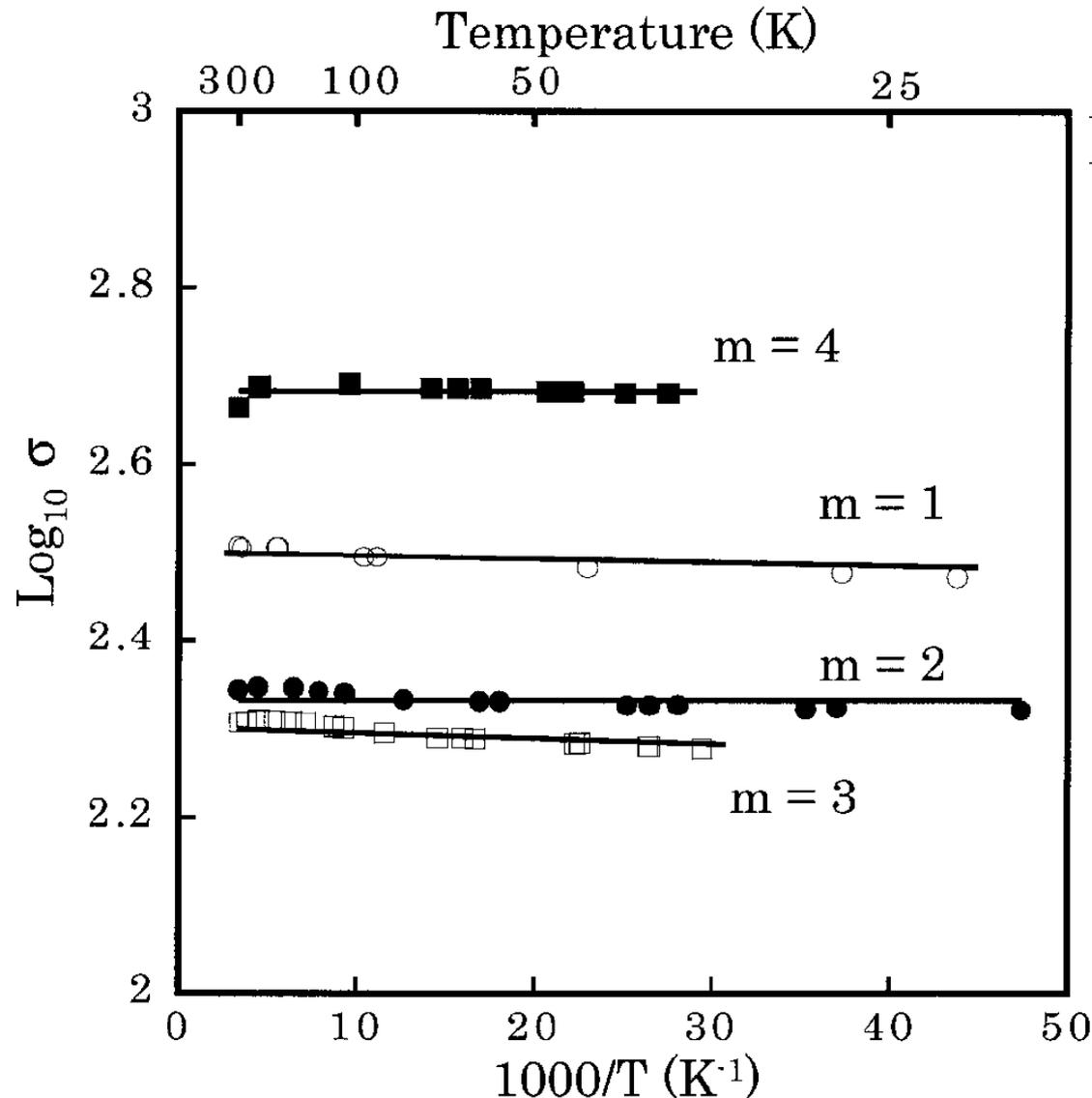
1995年: アモルファス酸化物で高性能材料

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

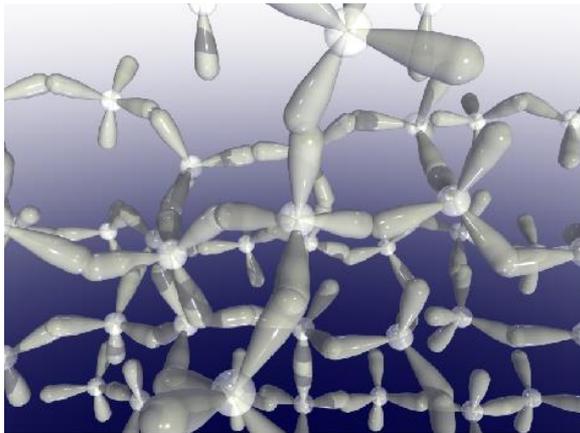
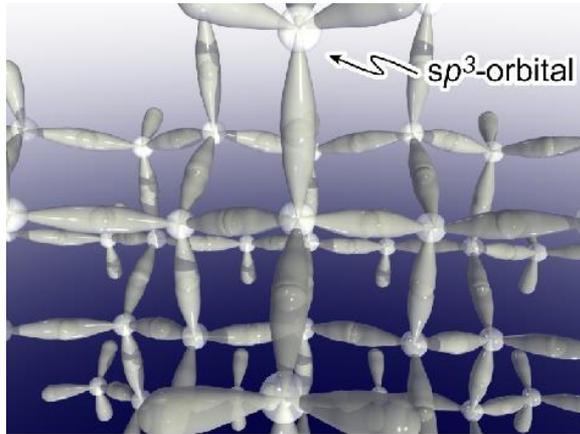


$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

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 cm²/(Vs)

電子輸送路とキャリア輸送特性

シリコン

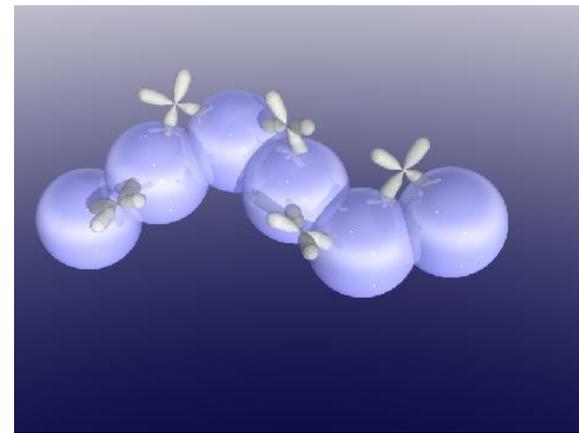
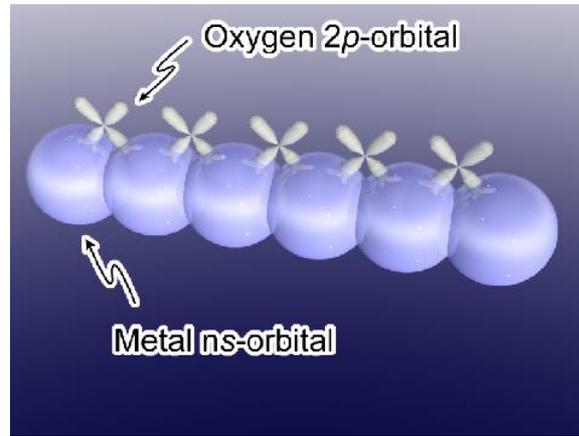


指向性 sp^3 軌道
局在裾状態

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

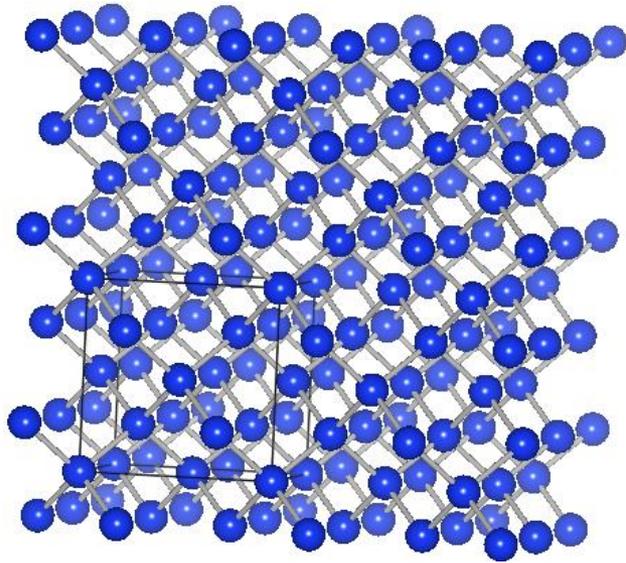


等方的 s 軌道
大きな影響を
受けない

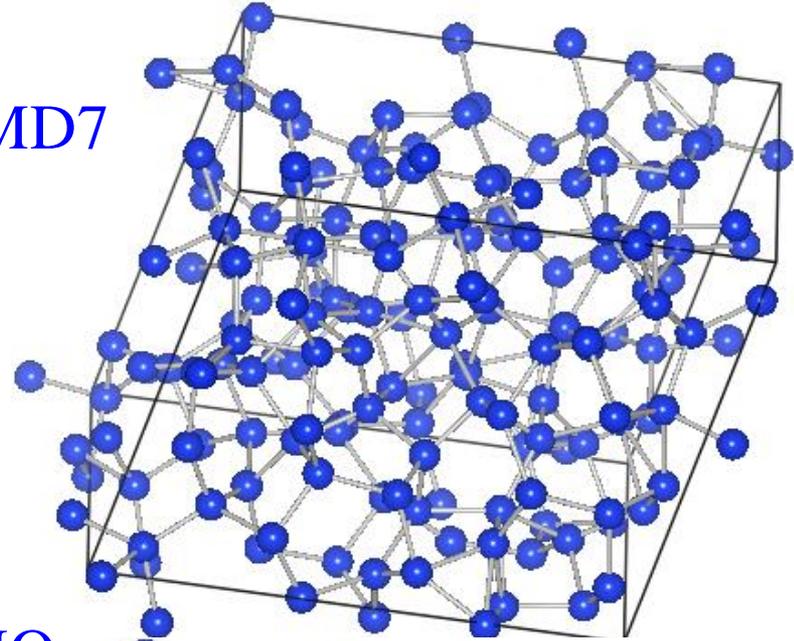
$> 20 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
縮退伝導 ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
符号異常なし

c-/a-Siの構造

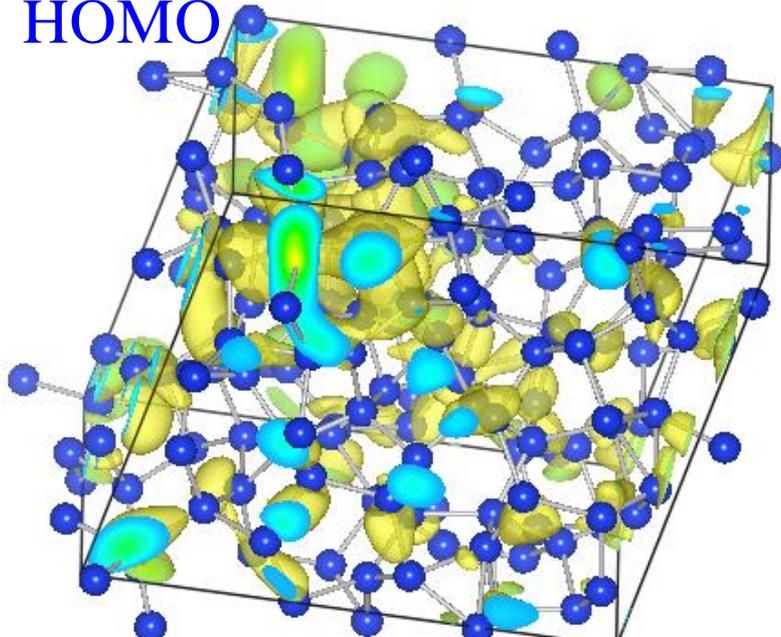
c-Si



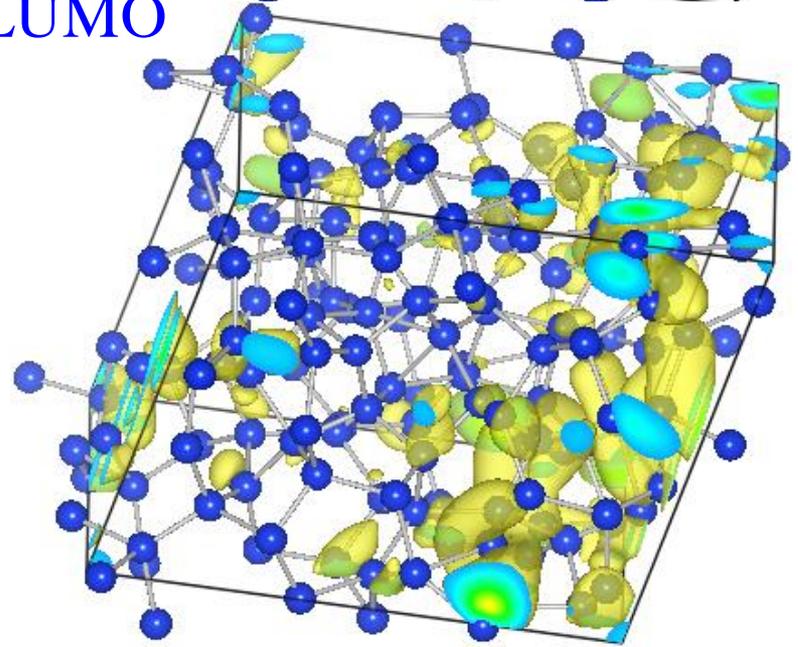
a-Si120-MD7



HOMO

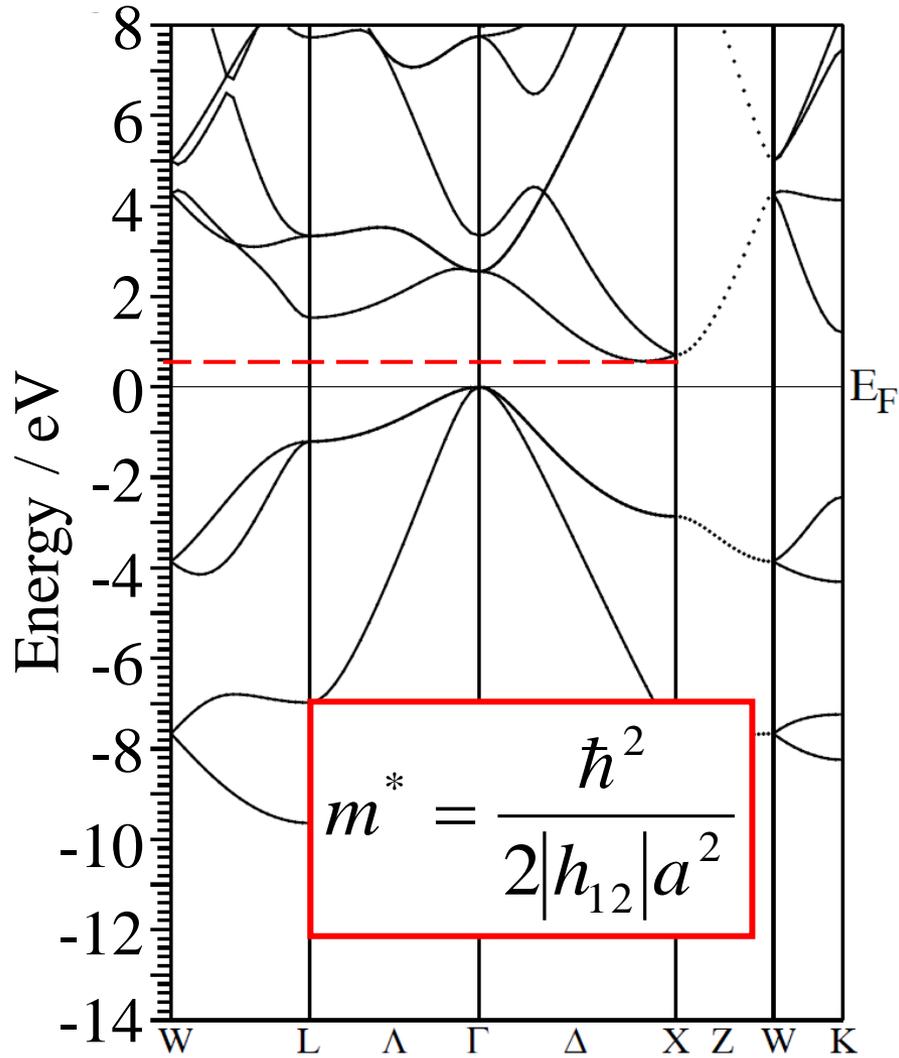


LUMO

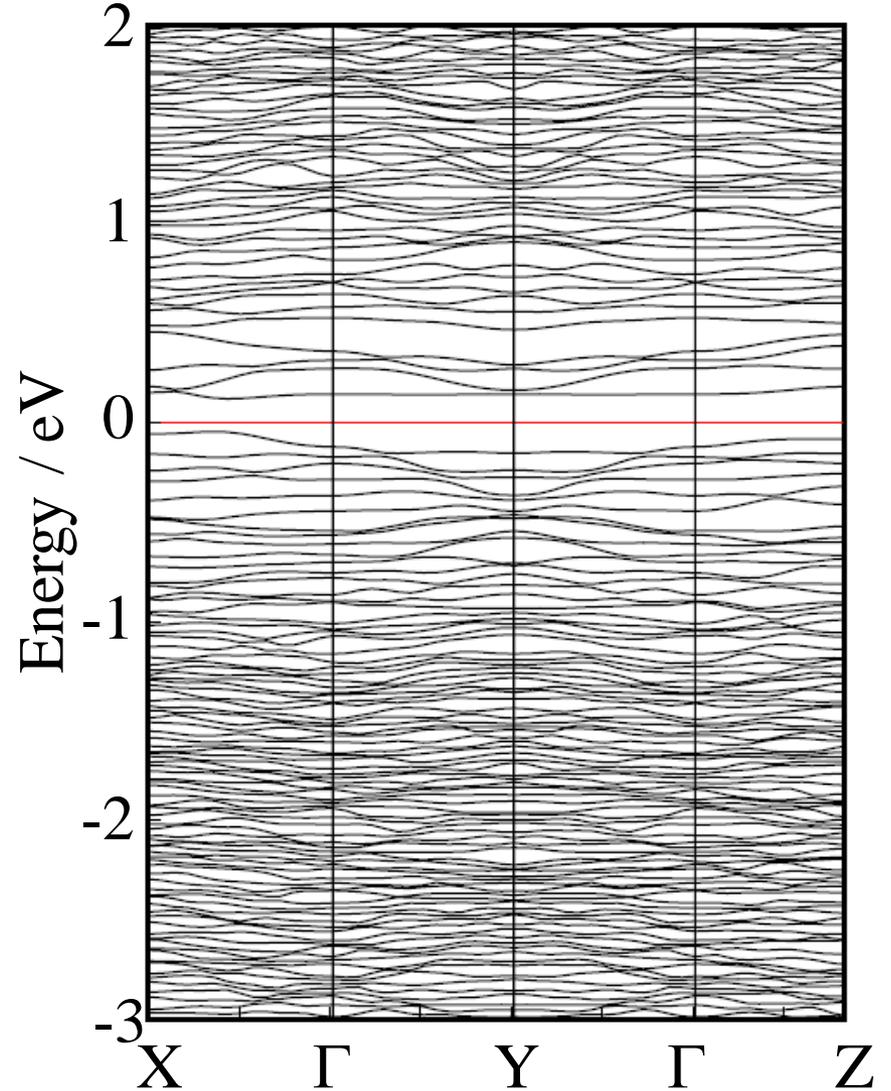


Siの(擬)バンド構造

c-Si

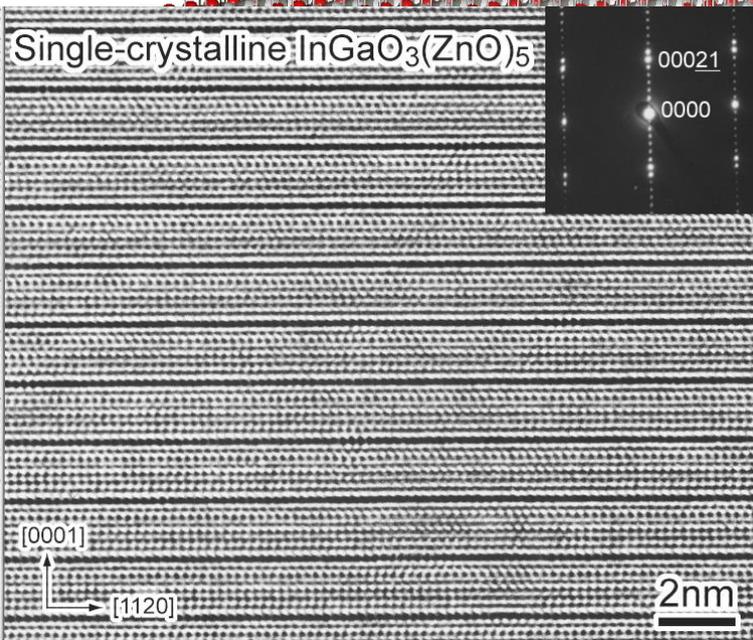
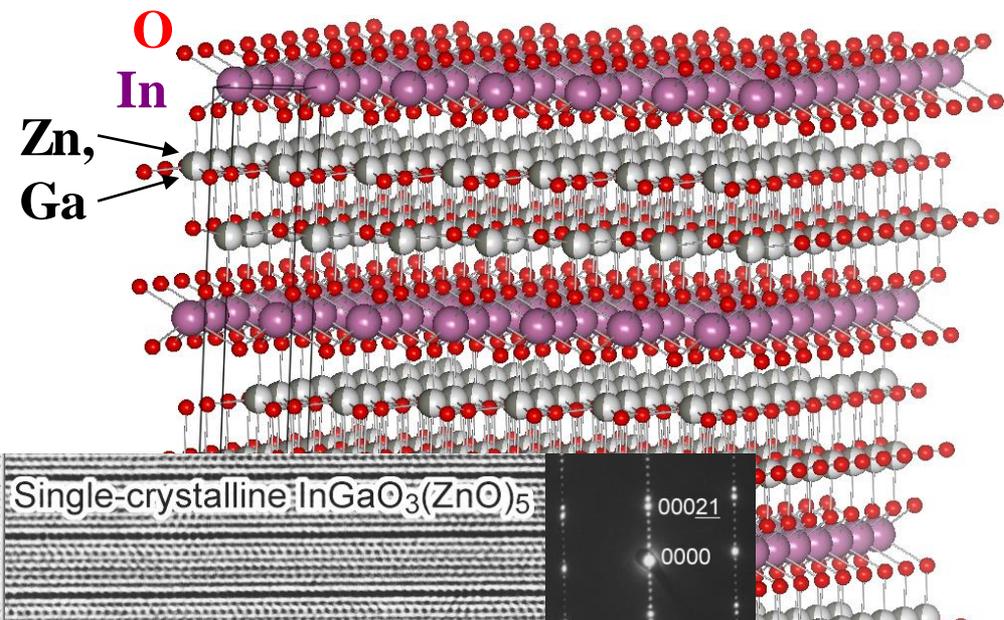


a-Si

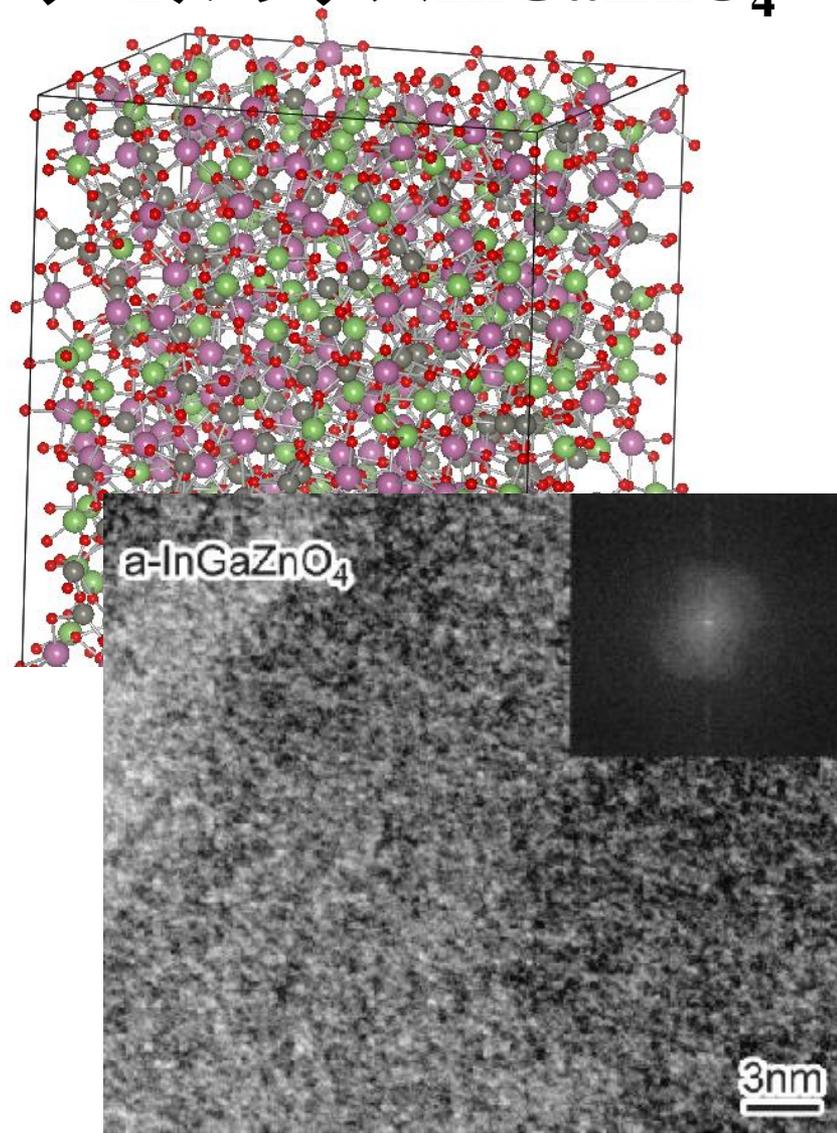


結晶とアモルファスInGaZnO₄

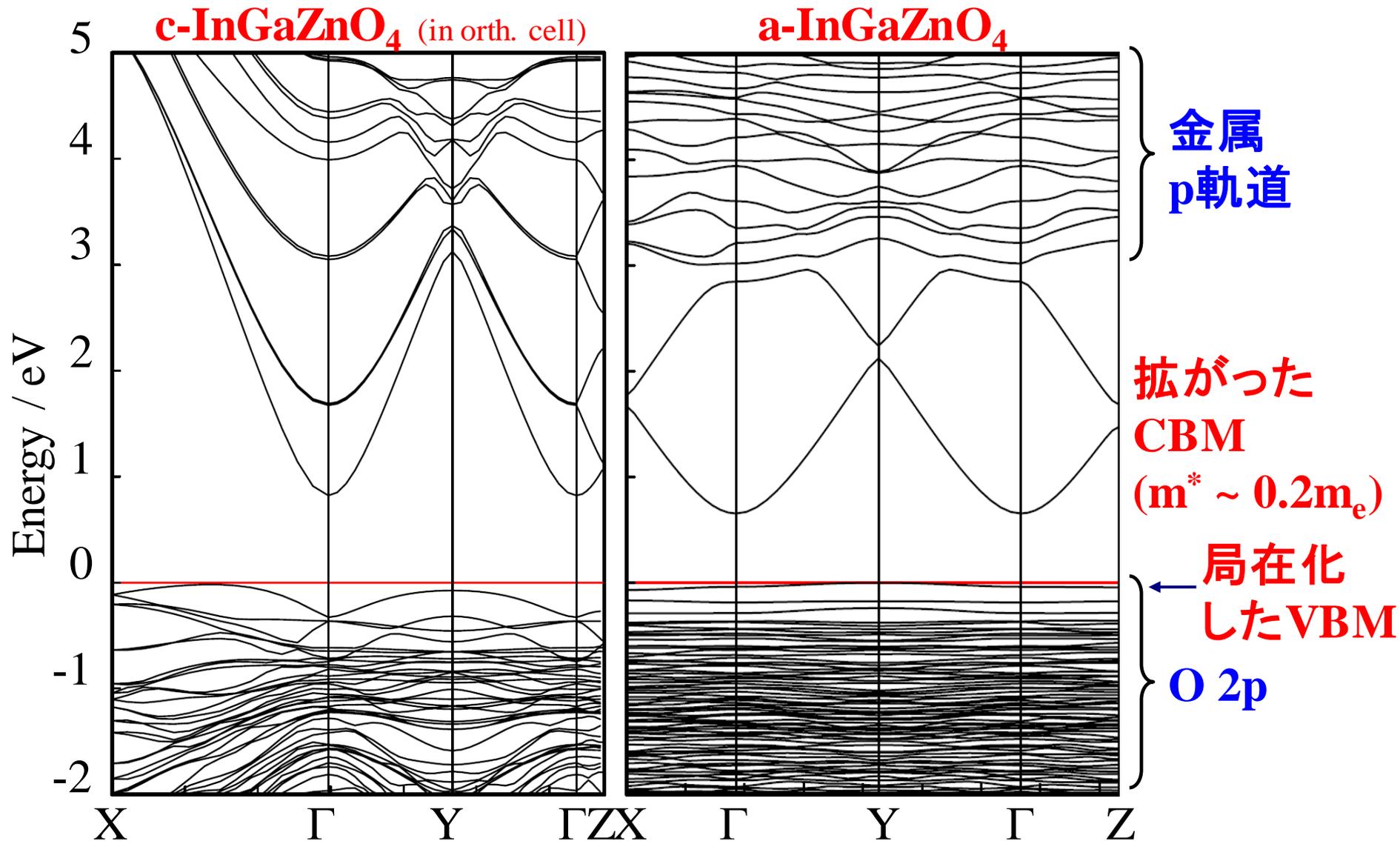
結晶 InGaZnO₄



アモルファスInGaZnO₄



IGZOの(擬)バンド構造



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

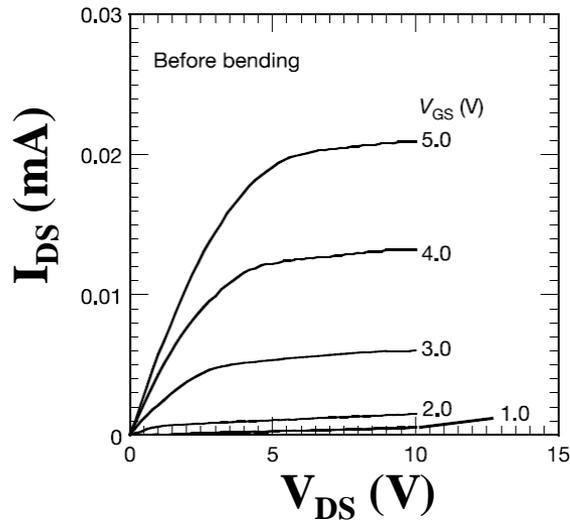
アモルファス酸化物半導体

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

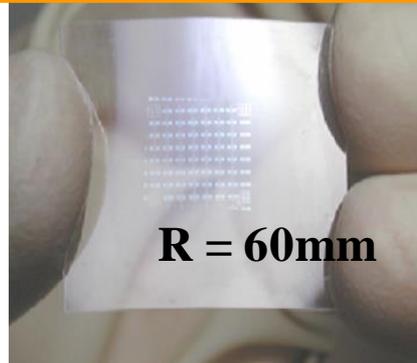
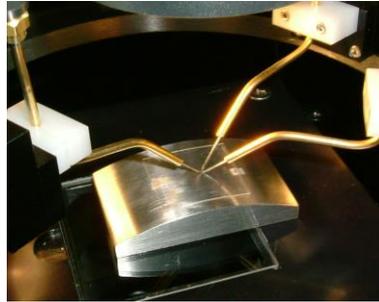
a-InGaZnO₄ (a-IGZO)

- ✓ 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

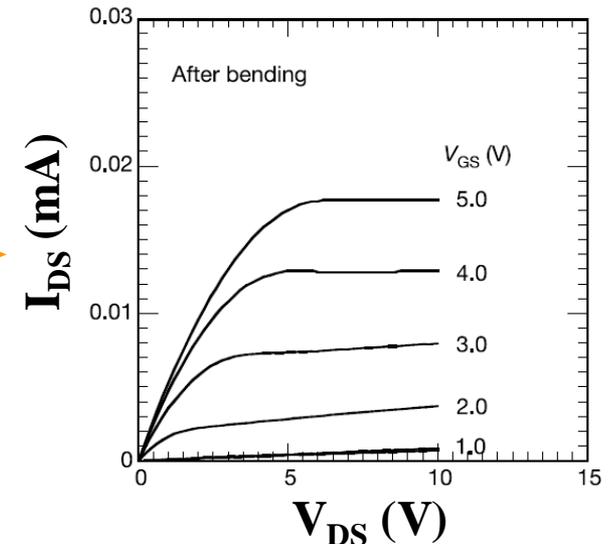
2004 曲げる前



8.3 cm²/Vs



曲げた後



7 cm²/Vs

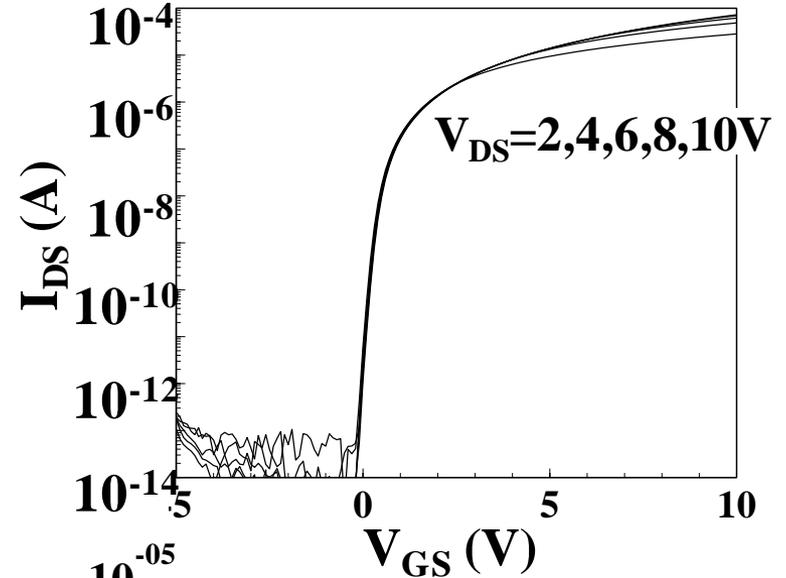
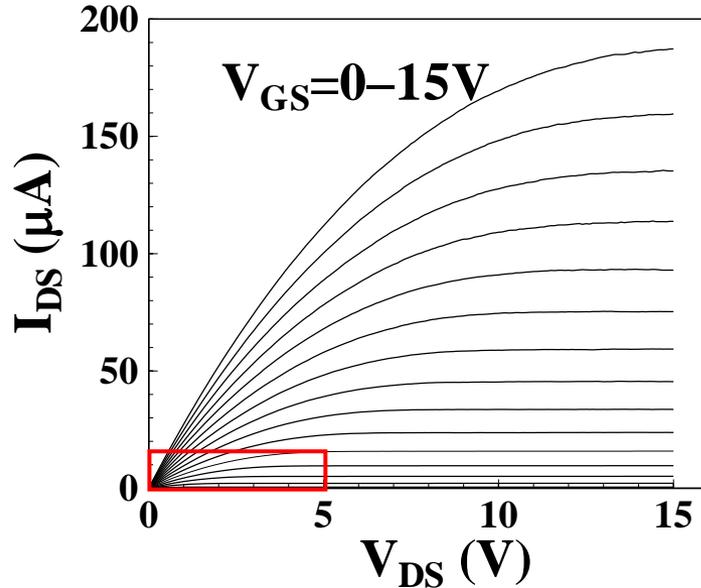
酸化物トランジスタは100倍の電流を流せる

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

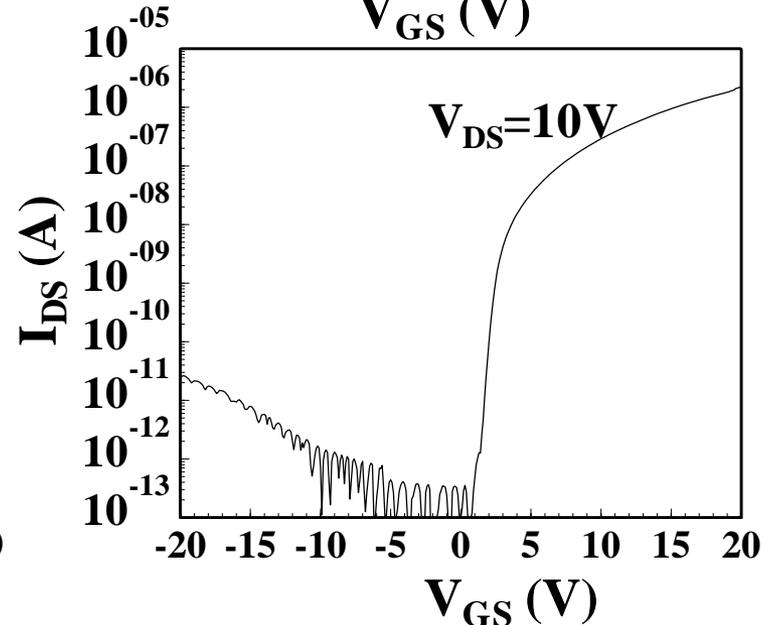
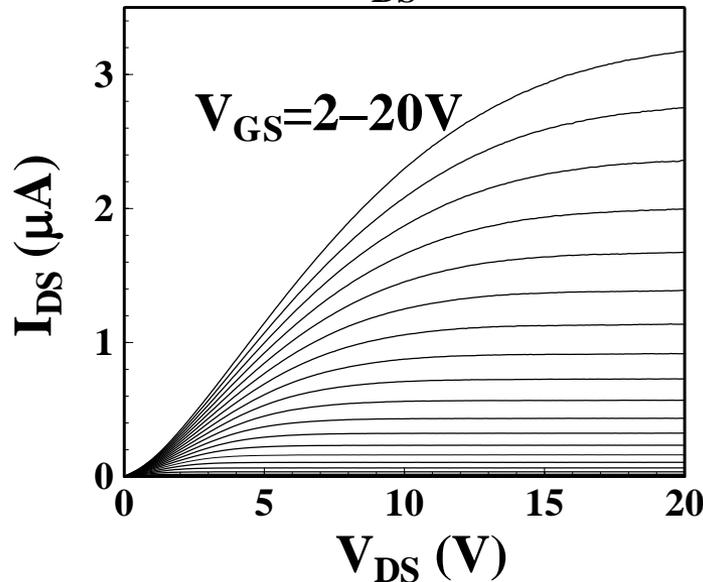
a-IGZO: Top-contact, bottom gate 40nm-thick a-IGZO / 150nm-thick SiO₂ / c-Si, W/L = 300/50 (μm)

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 m²



Nソウルタワープラザ (南山、ソウル)

9 m 有機ELトンネル



15 m パノラマ有機EL



LG 3Dワールド



波型有機EL天井 24 m



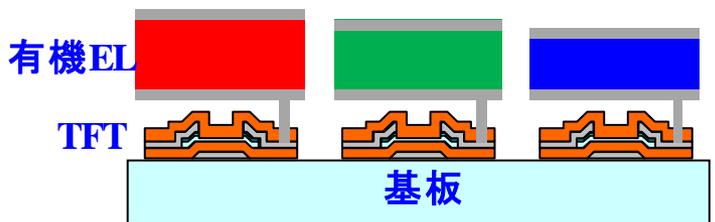
大日本印刷
五反田ビル
ショールーム

55型有機EL×(6×4),
5×4.2 m²



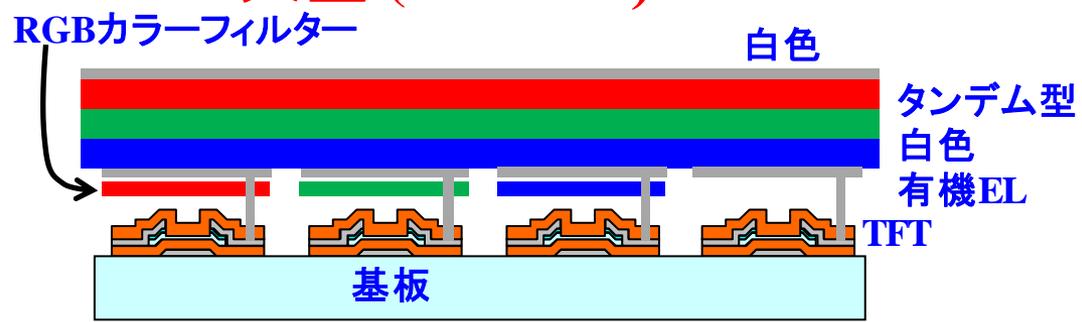
大型有機EL TVを動かせるのは酸化物だけ

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



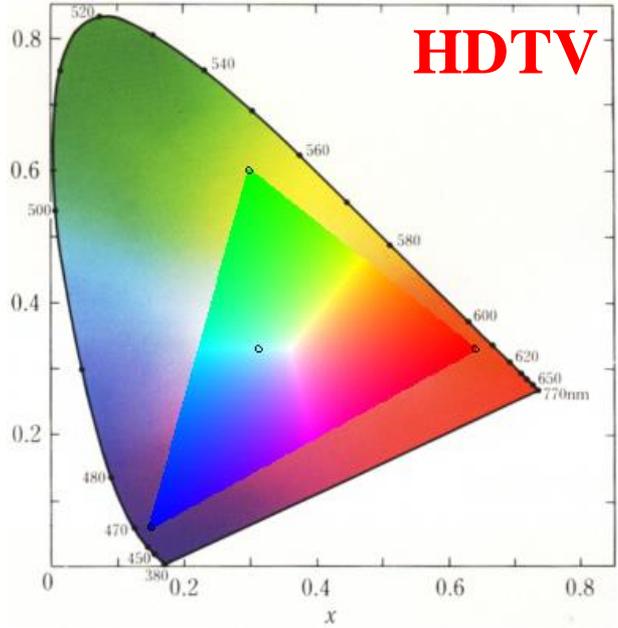
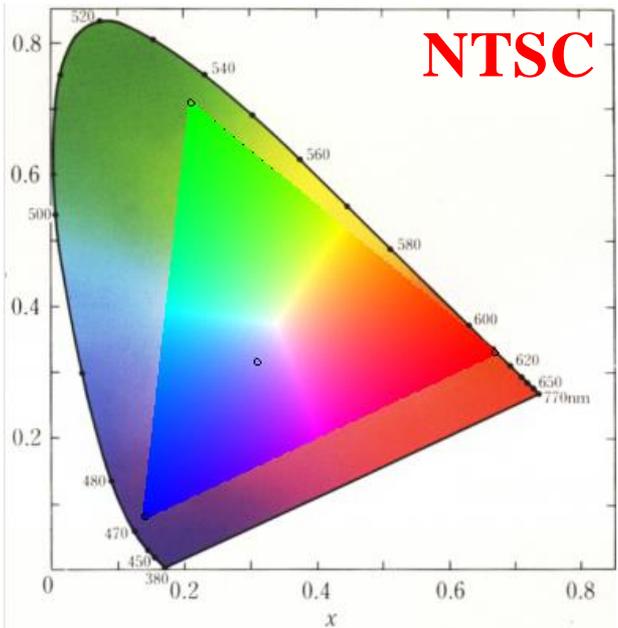
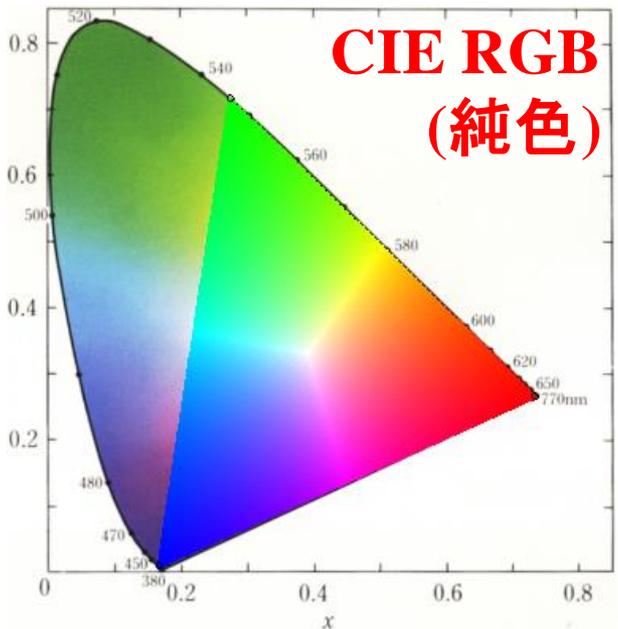
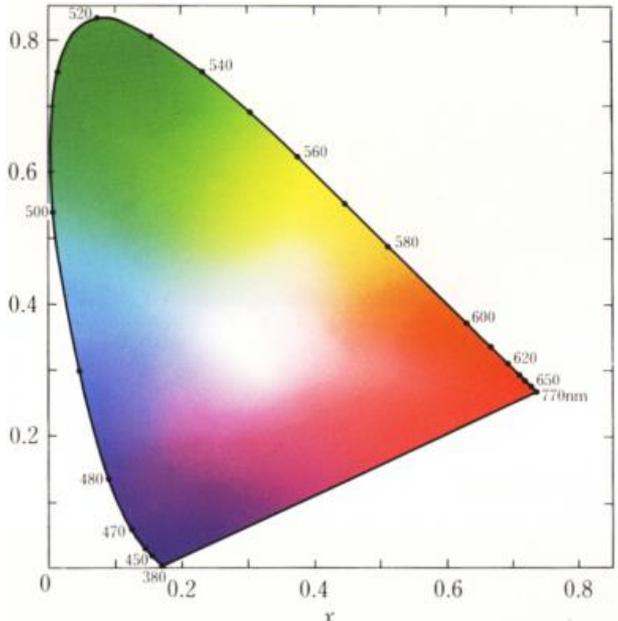
LG G Watch R



55" 有機EL TV

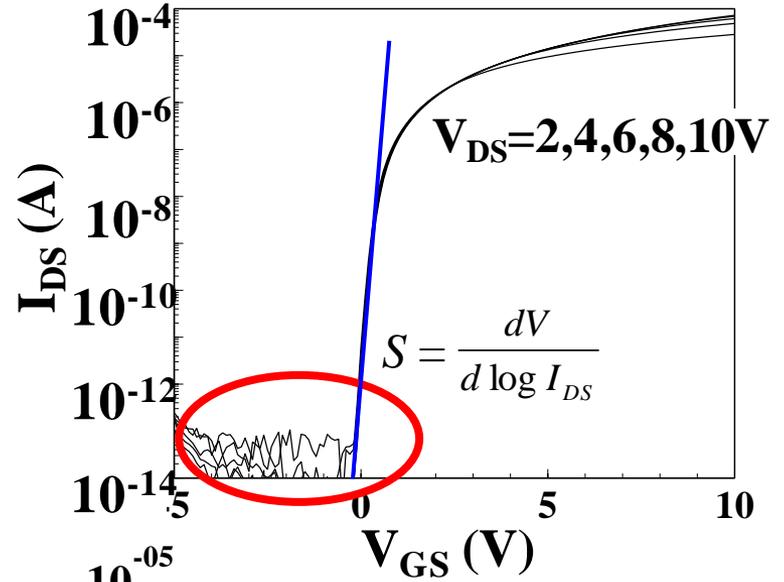
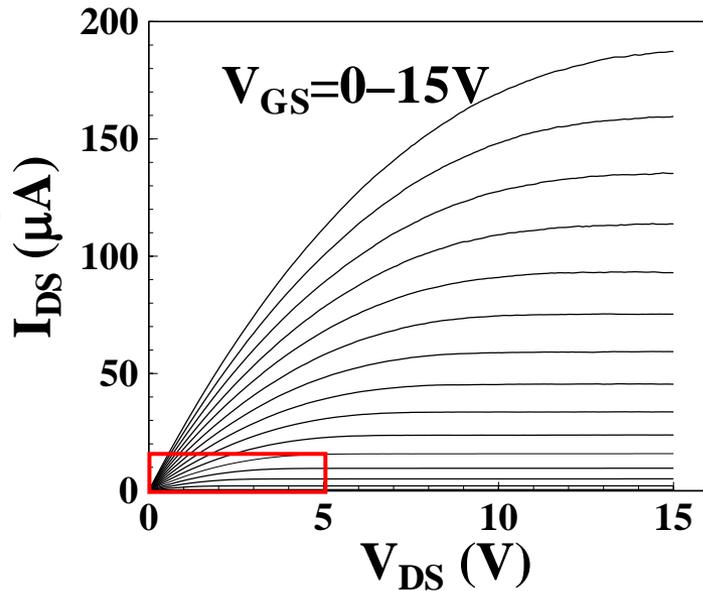
色域 (CIE定義)

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

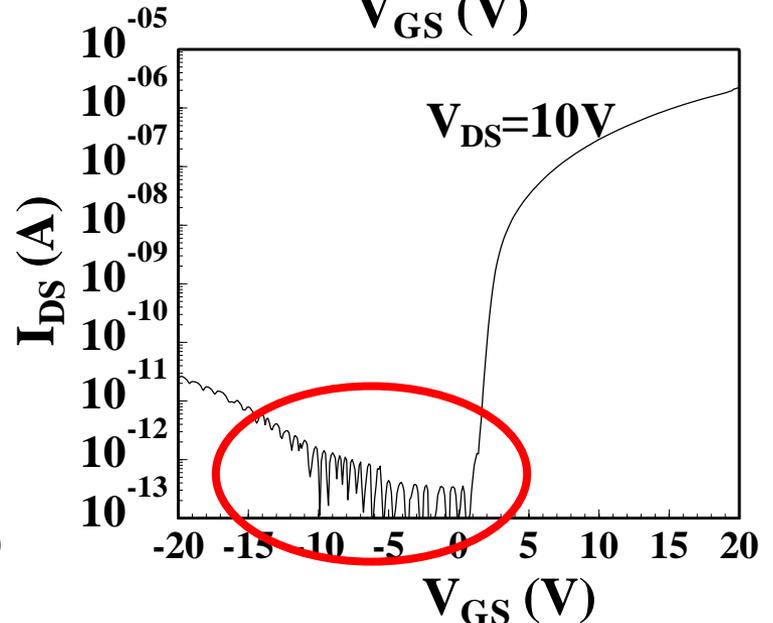
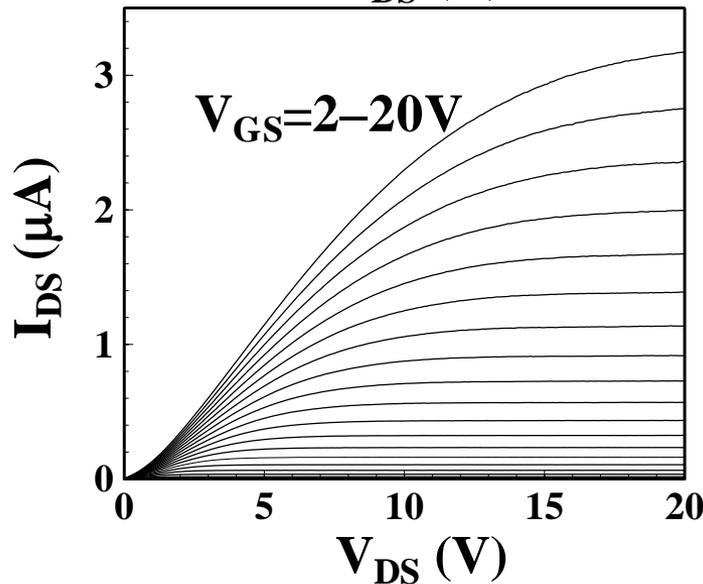


非常に低いオフ電流

a-IGZO

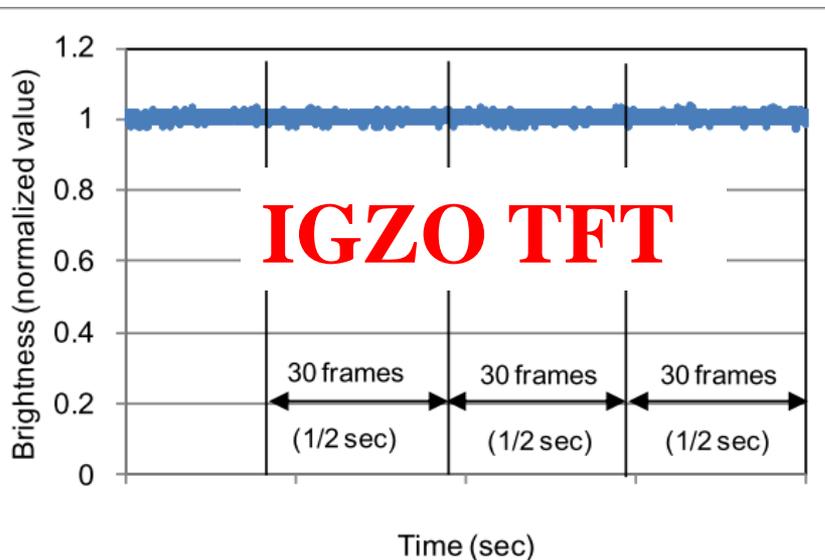
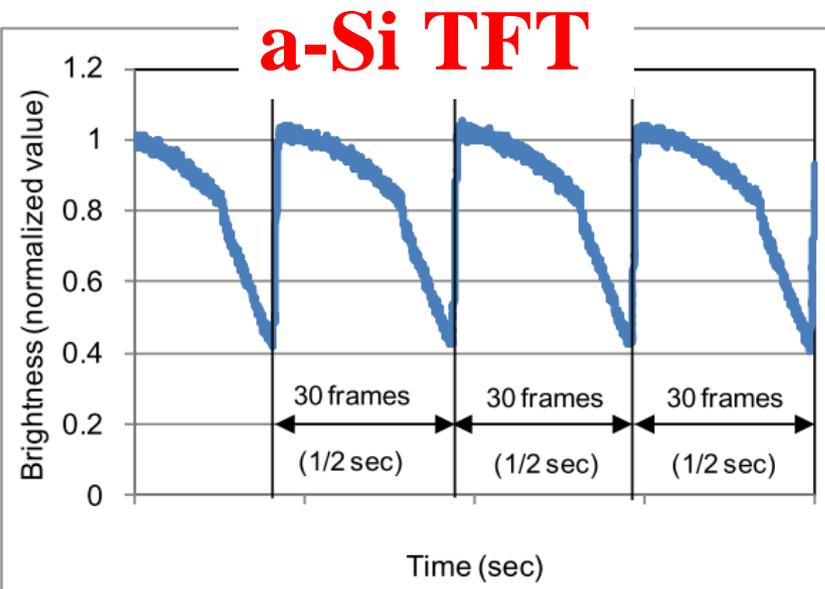


a-Si:H

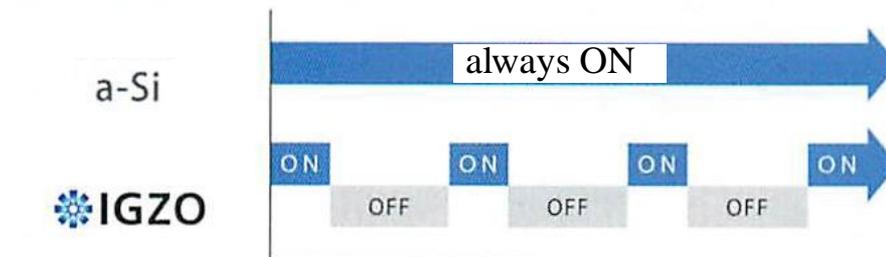


IGZO液晶の「液晶アイドリングストップ」

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



■ 静止画表示時の使用電力

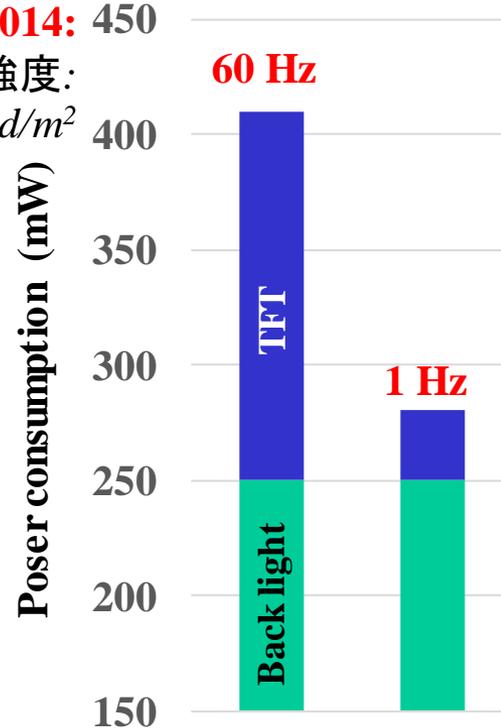


■ 従来機との比較

	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/m²

静電容量型タッチペン
SH-02E付属 従来型



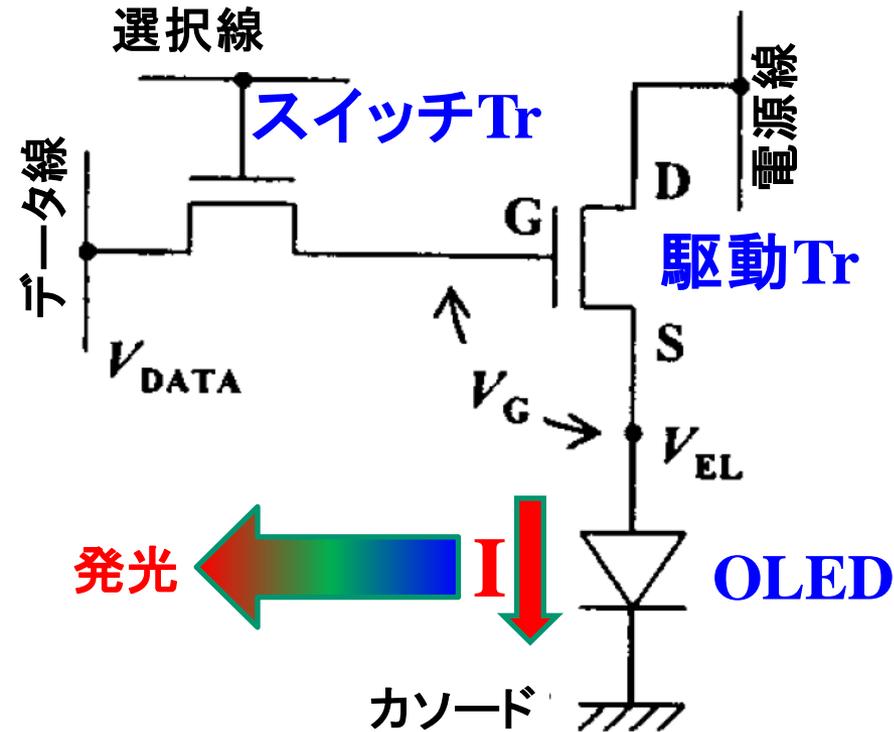
Apple Watch Series 4: LTPO



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:

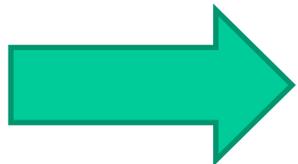
低オフ電流のAOS TFT

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