

酸化物半導体の機能開拓

東京工業大学 フロンティア研究機構&元素戦略研究センター 細野 秀雄

[要旨] 酸化物材料は、石器時代から使われている最古の材料であり、かつ現代社会を支える基幹材料の一つでもある。本講演ではその主な素材である透明酸化物の特徴とそれを活かした電子機能発現の研究を、材料設計の視点からまとめる。具体的にはセメント成分 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の機能化、透明酸化物半導体とその薄膜トランジスタへの応用、ワイドギャップ p 型半導体の設計（鉄系超伝導体はこの研究から生まれた）などを取り上げ、その進展を紹介する。

1. 電子構造と結晶構造の概略

伝統的なセラミックスは、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カルシウムなど典型金属の酸化物から構成されている。これらの酸化物は、バンドギャップが 3 eV よりも十分に大きいために光学的に透明で、キャリアのドーピングが困難なため電気絶縁体である。化学結合は、Si や GaAs などの代表的な半導体物質が共有結合から構成されているのに対して、イオン結合性が高いのが特徴である。

図 1 は透明酸化物と典型的な半導体物質の電子構造と結晶構造の概略を比較したものである。後者では、4 面体を構成単位とするダイヤモンド構造を基本とする結晶構造で、化合物半導体と称される一群もこの

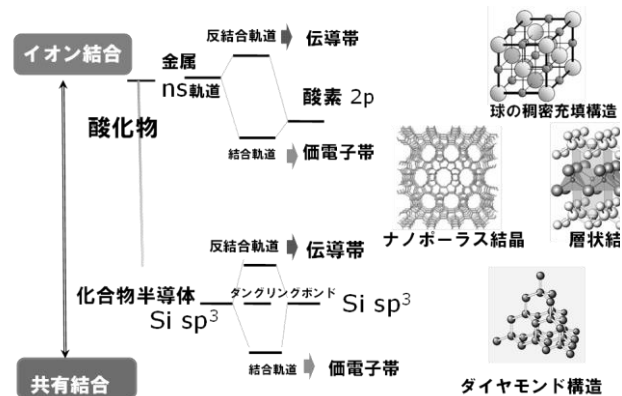


図 1. 酸化物とシリコンの電子構造と結晶構造の比較

単純な派生である。隣接原子の 2 つの sp^3 混成軌道が重なりあい、その位相の違いによって結合性軌道と反結合性軌道、すなわち価電子帯と伝導帯を構成し、そのエネルギー分裂がバンドギャップとなる。よって、両バンドで原子の軌道の寄与は 2 つでありあまり変わらない。一方、イオン性結晶では、サイズの大きなアニオンが密に充填し、その隙間をカチオンが占有するとして殆どの結晶構造を理解できる。多くの酸化物では、イオン性を主に、これに共有結合性に加わる。よって、その結晶構造は単に球の充填ではなく、共有結合性に固有な結合の異方性が加味されるので、ケージ構造が繋がったような結晶や層状の構造など多彩である。さらに、カチオンとしては周期表の殆どの元素が酸化物を形成するので、膨大な数の化合物が存在する。この物質と構造の多様性が酸化物の際立った特徴の一つであり、これらの中から如何にして興味ある機能を引き出すのに適した物質を選択するかは、

材料研究の醍醐味の一つである。イオン性の高い物質では、価電子帯の上端 (Valence Band Maximum, VBM) はアニオンの寄与が、伝導帯の下端 (Conduction Band Minimum, CBM) はカチオンの寄与が支配的である。典型金属の酸化物では、VBM は酸素 2p 軌道から、CBM は金属の空の s 軌道から主に構成されており、物質の個性は CBM に顕著に現れることになる。d 軌道が部分占有される遷移金属イオンの酸化物では、占有 d 軌道も非占有 d 軌道の準位も深く、バンドギャップが 3eV よりも小さいために着色している。

2. セメント成分 C12A7 の機能化¹⁾

本節では伝統的セラミックスの一つである $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) を舞台とする機能発現についての研究を紹介する。石灰 CaO とアルミナ Al_2O_3 というありふれた酸化物から構成される C12A7 は市販のアルミナセメントの構成成分の一つで、典型的な絶縁体として知られていた。

2.1. 結晶構造の特徴

図 2 に C12A7 の結晶構造を示す。各ケージが一分子厚さの酸化物層を共有することで 3 次元的に繋がっている。単位格子は 2 化学式量の原子を含む立方晶で、12 個のケージから構成されており、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{73}]^{4+}(\text{O})_2$ と記すことができる。[] が 12 個のケージの化学式で、一つのケージあたり $+1/3$ ($= +4/12$) の正の電荷を担っており、電気的中性を保つため、 O^{2-}

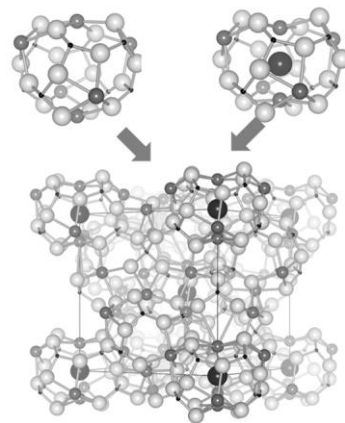


図 2. C 1 2 A 7 の結晶構造。酸素イオン (赤) を包接した歪んだケージと空のケージが体心立方の格子点に配置され、ケージ間は面を共有することで連結されている

イオンが 12 個のケージのうち、2 つのケージに統計的に分布している。ケージの内径は 0.44 nm で O^{2-} のイオン直径よりも約 50% 大きいので、ケージの壁を構成する 6 つの Ca^{2+} によって緩く配位されている。このように極めて緩く束縛された O^{2-} イオンを含有する物質は稀で、「自由な酸素イオン (free oxygen ion)」と称され、結晶学や鉱物学者の関心を集めていた。また、このようなケージ構造はゼオライトと類似しているが、ゼオライトはケージが負の電荷を帯びており、カチオンがケージ中に包接される点が大きく異なる。

2.2. 電子構造

図 3 にバンド構造を示す。通常の透明酸化物には見られない 2 つのバンドが存在する。一つは、ケージ骨格中にある酸素イオンの 2p 軌道から構成される VBM から 2 eV ほど上に、殆ど分散のないバンドがみられる。これは自由な酸素イオンの 2p 軌道によるものである。もう一つはケージ骨格を構成する Ca^{2+} の 4s 軌道から主に構成される CBM の下に存在する分散の大きなバンドで、これは C12A7 のケージ中の自由空間に起因するもので「ケ-

ジ伝導帯 (CCB)」と称している。図 2 のように正の電荷を帯びたケージが 1 分子層と薄い壁を介して連結しているため、電子がケージ壁をトンネル効果で通り抜けてバンドを形成していることが CCB の起源と考えられる。実測の光学吸収から求めたバンドギャップは ~ 6.5 eV であるが、VBM から CCB への光学遷移は禁制なので、この値は VBM \rightarrow CBM(ケージ骨格)に相当する。

C₆₀ 分子も同じ程度の内径のケージを有しているが、その結晶は分子間力で分子が充填したもので、面を共有するような強い化学結合で繋がっていないので、CCB のようなバンドは存在しない。上記の 2 つのバンドは C12A7 の結晶構造から生じ、この物質にユニークなものである。次節で記すキャリアのドーピングによる絶縁体—金属転移は、これらのバンドの特徴を利用することで実現した。

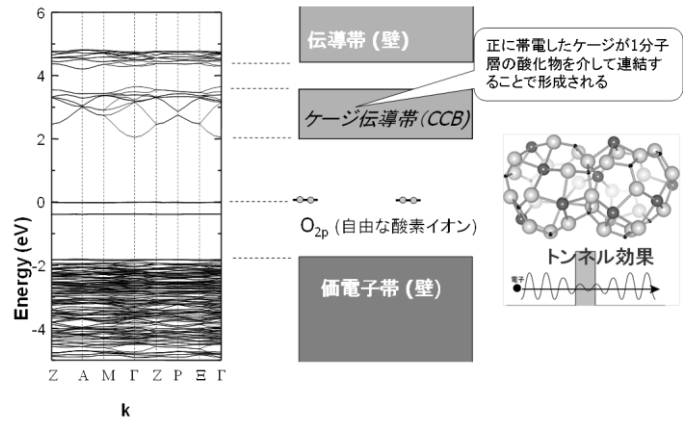


図 3. C12A7 の電子構造。ケージ内に包接された自由な酸素イオンの 2p バンドとケージが単分子層の壁を介して繋がることで形成されるバンド (CCB) がこの物質に特異的。

2.3. 伝導性制御：絶縁体—金属—超伝導転移

自由な酸素イオンはエネルギー的にケージを構成する酸素よりも不安定なので、これを選択的に他のアニオンで置換することが可能である。OH⁻や F⁻ という安定イオンだけでなく、O⁻, H⁻, Au⁻ という通常の条件では準安定／不安定なアニオンで置き換えことができる。ここでは、電子と交換した場合について紹介する。ケージ中の自由な酸素イオン O²⁻ は、高温になるとかなり高いイオン伝導性を示すので、金属チタンを表面に堆積しておくことで、表面まで拡散してきた O²⁻ はこれと反応して、表面に TiO_x 層を形成して捕獲される。O²⁻ が抜けた代わりに電子がケージ中に導入され、電子伝導性が現れる。自由な酸素イオンの全てが電子と交換すると、 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の電子がケージ中に導入されることになる。電気伝導

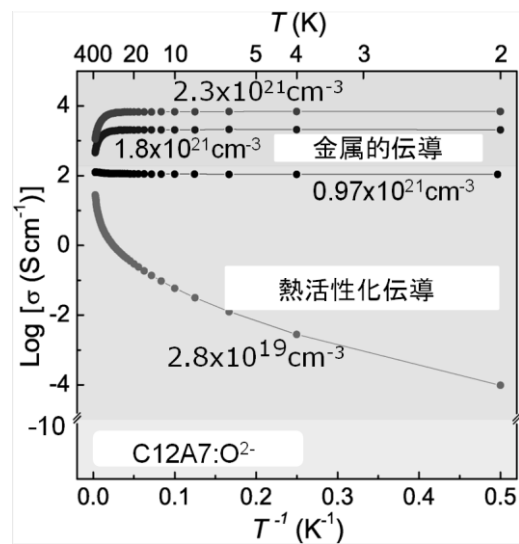


図 4. C12A7 へのケージ中の O²⁻ と電子との交換による電気伝導度の変化。図中の数字は電子濃度。電子ドーピング前の試料の室温の導電率は $\sim 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 。

度は図4のように12桁に亘って大きく増大し、 $\sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ で金属-絶縁体 (MI) 転移が観測される。MI 転移が生じる臨界キャリア濃度 N_c とその時の一つの電子の広がり R_c (水素様原子モデルの Bohr 半径)の間には $R_c \cdot N_c^{1/3} = 0.26$ という Mott の定量的関係が多くの物質系で成立することが報告されている。これに上記の結果をあてはめると $R_c \sim 0.25 \text{ nm}$ となりケージの半径とほぼ一致する。

興味深い関係が、電子濃度 N_c と移動度 μ の間にみられる。通常の半導体で不純物濃度が増えるので N_c とともに μ は減少するが、 C12A7:e^- では逆に MI 転移を超えると μ が急増する。これは、図5に示すようにケージの形状が、 O^{2-} が包接されている歪んだ状態から、電子が包接されて歪が緩和された状態に変化するためである。

金属的伝導を示す試料を極低温まで冷却すると、0.2K 付近でゼロ抵抗と完全反磁性が観察され、超伝導転移が生じる。臨界温度 T_c は低いが、伝導を担うのはアルカリ金属やアルカリ土類金属と同じ s バンドの電子である。これらの金属では常圧では超伝導は生じないので、 C12A7 における常圧超伝導は注目し得る現象である。

2.4 エレクトライドとしての C12A7:e^- とその特徴

イオン結晶で電子がアニオンとして働く物質をエレクトライド (電子化物) と称している。
2) 誘電率の大きな液体アンモニアにアルカリ金属を溶解すると、イオン化で生じた電子がアンモニア分子によって配位されることで安定化し、「溶媒和電子」が生成する。そして、溶液の電気伝導はその濃度によって絶縁体から金属状態まで劇的に変化することから、最も単純な液体金属のモデル系として古くから研究がなされている。アルカリイオンを堅固に包接できる環状エーテルであるクラウンエーテルを使い、電子をその隙間に配するアプローチにより、この溶媒和電子を結晶化することで、エレクトライドは1983年に実現した。新しい概念の物質であり、

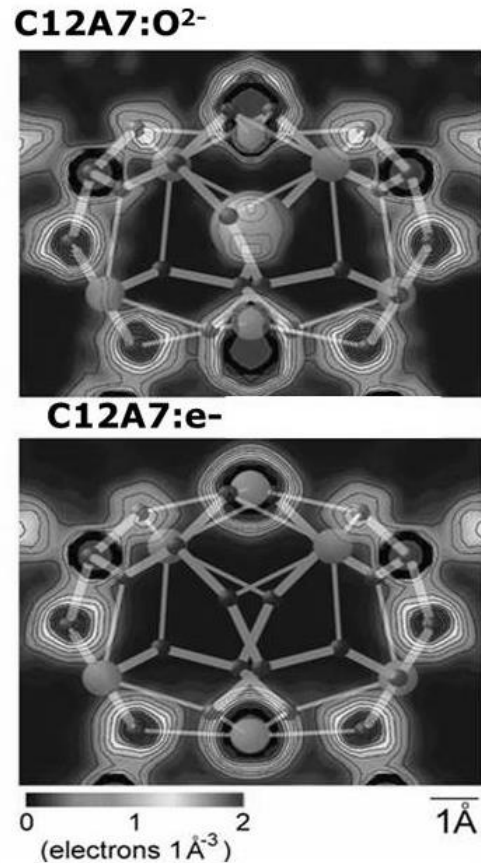


図5. C12A7:O^{2-} と C12A7:e^- の電子密度図。単位胞中の全てのケージの電子密度を重ね合わせたもの。前者では、上下の位置にある Ca^{2+} のサイトとケージ内の O^{2-} のサイトが2つに分離している。これ分離は、 O^{2-} を包接するケージでは、 Ca^{2+} のクーロン相互作用による変位が生じるが、 O^{2-} を包接していないケージでは変位が起こらないことによる。電子を包接したケージでは、電子のケージ内への閉じ込めが弱いので Ca^{2+} の変位は見え、全てのケージは同じ形状となる。

格子間電子の結晶がどんな物性を示すかという観点から興味を集め、代表的な無機化学の教科書にも記載されている。しかしながら、化学的・熱的に不安定なために物性研究は進展していなかった。そのため、室温・空气中で安定なエレクトライドの合成は発見以来の課題となっていた。前節で記した自由な酸素イオンをすべて電子で交換した $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{63}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ は、[]を巨大カチオンとみると、エ

レクトライドと見做すことができる。¹³⁾この物質(以後 C12A7:e^- と略す)は熱的にも化学的にも安定で容易に室温・空气中で取り扱うことが可能なので、その興味深い物性が明らかとなった。電子が緩く束縛されていることから、仕事関数 (WF) が小さいことが予想された。光電子分光/光電子収率分光で測定された WF は 2.4 eV であり、この値は金属カルシウムのそれ (2.9 eV) よりも小さく金属カリウム (2.3 eV) に匹敵する。一般に低仕事関数と化学的安定性は相反するが、 C12A7:e^- は双方を満足する。その理由は図6のエネルギー図と結晶構造から理解することができる。 C12A7:e^- は CaO 中の F^+ 中心 (酸素欠陥に電子が一つ捕獲されたもの) と類似の局所構造とエネルギーレベルをもつ。バンドギャップとイオン化エネルギー (真空準位と VBM のエネルギー差) はほぼ同じであるが、電子が占有するエネルギー準位は前者の方が 3.6 eV も高い。これは電子と最近接の6つの Ca^{2+} イオンまでの距離が C12A7:e^- では CaO よりも 50%ほど長く、マーデルングエネルギーによる利得が小さいためである。しかしながら、前者では4配位の Al^{3+} と酸素の強い結合がケージの壁を構成しており、それがお互いに面を共有しながら3次元的に繋がっており、こちらの内部エネルギーの方が圧倒的に大きいので、局所的に高い電子エネルギーの存在を容認しているのであろう。金属的な伝導を担うのはケージ内に分布している電子であり、構造を支えているのは Ca-O-Al からなるケージの壁である。室温付近ではケージの開口径が小さいので外部から O_2 や H_2O の内部への侵入は困難である。一方、通常の金属では、原子の最外殻の電子が伝導性だけでなく反応性も構造も支配しているので、WFの低い金属は低融点で化学的に活性である。電子物性と構造物性を担う電子が異なっていることが、低いWFと化学・熱的安定性が C12A7:e^- で両立する要因となっている。このユニークな物性を利用して C12A7:e^- は電子放出源、有機 EL のカソードなどへの応用が検討されている。

2011年、 C12A7:e^- の高温融液が固体状態と同様に金属的な伝導を示すことが見出された。

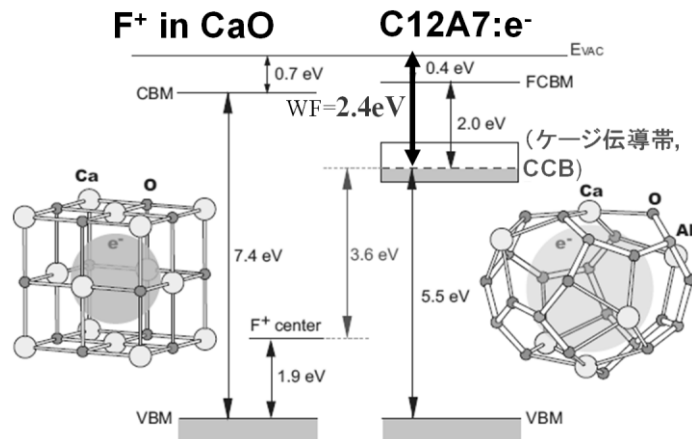


図6. C12A7:e^- のエネルギー図。比較のため CaO 結晶中の F^+ 中心(酸素欠陥に電子が1つ捕獲されたもの)も示す。

3) 融液状態を急冷して得られるガラスの中に、出発物質の $C_{12}A_7:e^-$ とほぼ同じ濃度の電子が存在することが確認された。このことから $1600\text{ }^\circ\text{C}$ というマグマのような高温下でも、酸素分圧を調整すれば液体アンモニア中と同様に安定な溶媒和電子が高濃度に存在できることが分かった。また、分光的手法によりエレクトライドガラス中には、結晶と類似のケージ構造が存在することが示され、 10^{21} cm^{-3} もの格子間電子がアモルファス中でも安定化される原因が示唆された。エレクトライドガラスは、次節で述べる TAOS と並ぶ新しい範疇のアモルファス半導体であり、今後の展開が期待される。今年になって 2 次元のエレクトライドと称すべき物質 Ca_2N が報告された。4) アニオン電子は $[Ca_2N]^+$ 層の間に分布しており、イオン化不純物散乱が大幅に低減されるため、 $N_c=1.4 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ という高濃度にもかかわらず、 μ は $\sim 500\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ に達する。2 次元電子ガスのバルク結晶と見做すことができる。

2.5. 活性アニオンの包接で実現した $C_{12}A_7$ の機能

$C_{12}A_7$ のケージ中の自由な酸素イオンを通常では不安定なアニオンで置換することで多様な機能が見出されている。白金をも酸化する $C_{12}A_7:O^-$ の強い酸化力、紫外光照射でイオン化しドナーを放出し透明半導体化する $C_{12}A_7:H^-$ などが代表的な例である。図 7 にこれまで見出された $C_{12}A_7$ の機能をまとめる。

石灰、アルミナ、水というありふれた古典的セラミックスの原料だけで、これだけの機能が実現できたわけである。ナノ構造とそれによって安定化された活性アニオンによるものであり、未だ多くに機能が潜んでいるに違いない。最近では、Ru を担持した $C_{12}A_7:e^-$ が、窒素と水素からアンモニアを合成する際の優れた特性の触媒となることを見出され、5) 化学機能材料としての展開も楽しみである。

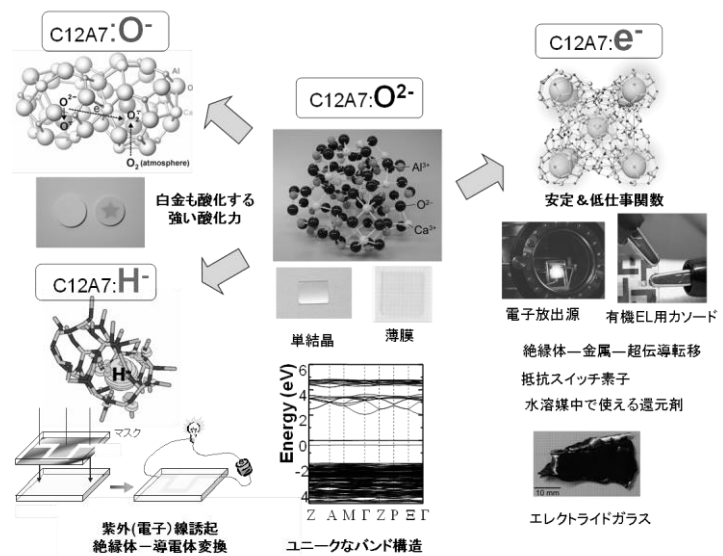


図 7. $C_{12}A_7$ の機能化の現状。石灰とアルミナと水のみで実現した機能と応用

3. 透明アモルファス酸化物半導体 (TAOS) 6), 7)

酸化物系のアモルファス半導体の歴史は古く、1954 年の V_2O_5 をベースとしたガラス半導体の報告に端を発するが、カルコゲナイド系の記録メディアへの応用、そしてアモルファスシリコン(a-Si:H) の薄膜トランジスタ (TFT) や太陽電池への応用という目覚ましい発展 21) と比べると、これまで注目されることが少なかった。しかしながら、近年では母相の

結晶と大差のない電子移動度を有する一連の透明アモルファス酸化物半導体 (Transparent Amorphous Oxide Semiconductor, TAOS) と呼ばれる物質群が報告され、それを TFT の活性層をして用いると、 $a\text{-Si:H}$ TFT より一桁大きな移動度が容易に得られることから、高精細液晶や有機 EL などの次世代ディスプレイを駆動するバックプレーンとして大きな期待が寄せられている。

3.1. 物質設計

化学結合の性質とバンドギャップという2つの軸でこれまでのアモルファス物質をマッピングすると **図8** のように、イオン性が高く透明なアモルファス物質は熔融塩を除くと殆ど研究されていなかった。これは、食塩のようにイオン性の高い物質は、通常の急冷ではアモルファス化せず、得られても熱的に安定性に乏しく、キャリアのドーピングも困難と思われていたためであろう。バルクではなく薄膜試料の場合はスパッタリングやパルスレーザー堆積法のような気相経路で堆積することが一般的なので、冷却速度が極めて大きく、基板を加熱しない場合はアモルファスが得られることも多い。これは、結晶薄膜の作製を目的とする場合は、いわば出来損ないの薄膜である。新しい透明導電性酸化物を探索

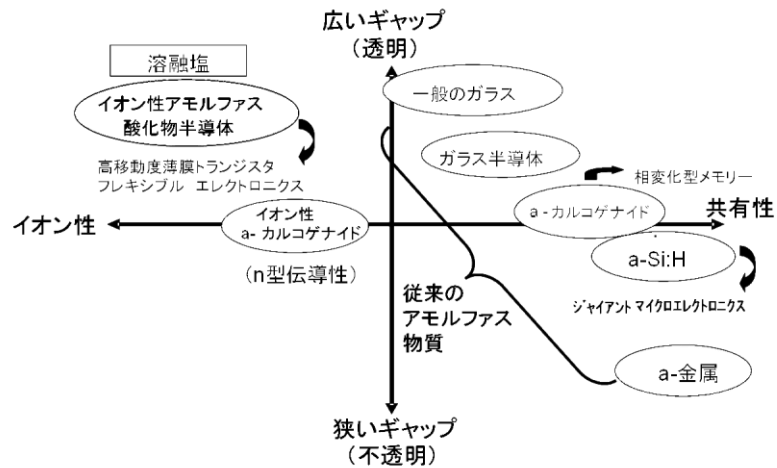


図8. アモルファス物質のランドスケープ。

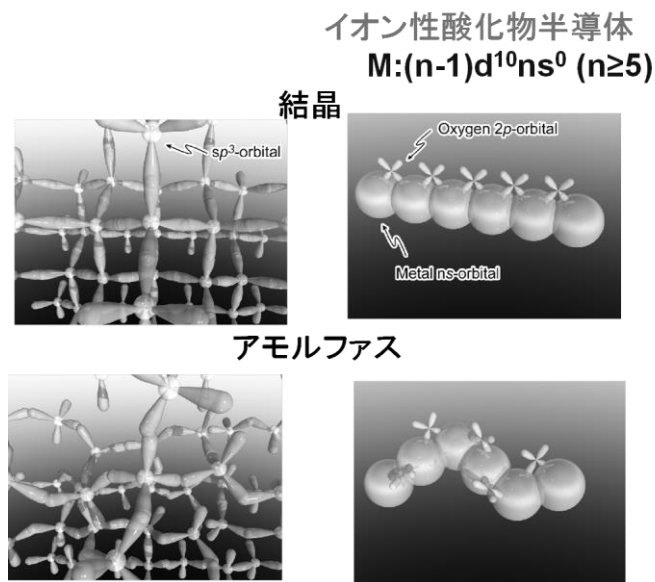


図9. シリコンなどの共有結合性半導体とイオン性金属酸化物の結晶とアモルファスの伝導帯底部の軌道の比較 (模式図)。金属イオンは電子配置 $(n-1)d^{10}ns^0$ の電子配置をもつ (n : 主量子数、 $n=5$ または 6)。

している際に、 AgSbOx という物質のアモルファス薄膜 (X線回折だけでなく透過電子顕微鏡の観察でも結晶相の析出は認められない) が得られた。そのホール移動度を測定してみると、 $\sim 7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、対応する結晶相の多結晶薄膜と大差がなかった。それまでは、結晶半導体をアモルファス化すると、移動度は桁に亘って低下してしまうのが一般的であったので、これは注目に値する結果であった。早速、**図 9** に示すような化学結合に関する簡単な考察から、大きな空間的広がりをもつ空の s 軌道が CBM を構成するポスト遷移金属カチオンの化合物では、アモルファスであっても結晶に匹敵するホール移動度を有するという作業仮説を立てた。アモルファスになると構造のランダムネスは、変形しやすい結合角の分布に集中する。結合が共有性の場合、結合の異方性が大きいので、結合角の変化に対して、軌道の重なりが大きさが敏感に変わってしまう。これに対して、上記のイオン性物質の CBM は殆ど金属の空の s 軌道から構成されているので、隣接する金属間の広がった s 軌道の重なり大きさは、s 軌道が球対称なので結合角が変動しても大きく変化しないと考えられる。この仮説に従い物質探索を行い、一連の電子移動度の大きな透明アモルファス酸化物半導体 (TAOS) を見出した。その中の一つに $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ という 3 元系のアモルファスがあり、IGZO (イグゾー) の通称で知られるようになっていく。上記の作業仮説は、分子動力学計算、X線動径分布関数の逆モンテカルロ計算による解析によって決めた構造を使って、電子状態計算を行い、正・逆光電子分光で実測した状態密度を再現することで、その妥当性が確かめられている。

3.2. TAOS の電子輸送特性

TAOS は、これまでのアモルファス半導体とかなり異なる電子輸送特性を示す。以下にその特徴をまとめる。

(1) ホール移動度が $10\text{-}50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、対応する結晶の値に匹敵する。

(2) フェルミ準位 (EF) は、バンドギャップの中央付近から CBM まで連続的に変えられる。すなわち、熱活性化状態から縮退状態まで伝導性を制御が可能。これまでのアモルファス半導体に観察されていたホール電圧の異常 (pn 極性反転、ゼーベック係数の符号と逆転など) が生じない。

図 10 には a-IGZO 薄膜の場合の例を挙げる。

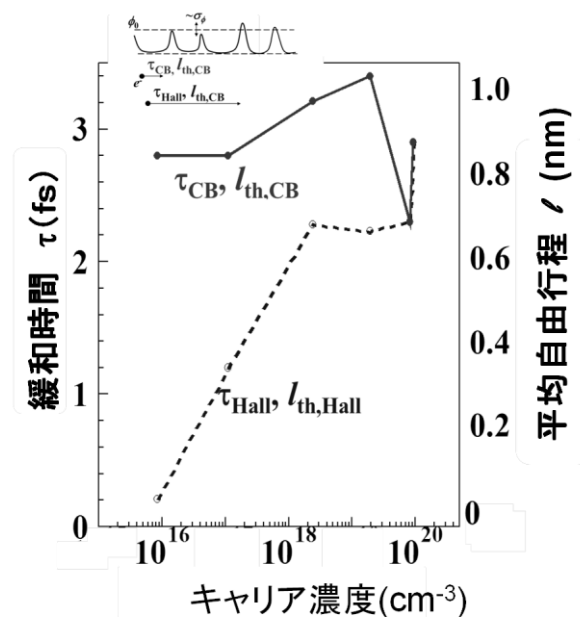


図 10. アモルファス IGZO 薄膜のキャリアの緩和時間と平均自由行程。ホール効果と直流伝導度から求めた値(破線)とポテンシャル障壁を無視して算出した値(実線)。

(3) ホール移動度 (CMB に存在する電子の移動度) は、キャリア濃度とともに増大する。

(1)-(3)の特性は、いずれも n 型の結晶半導体のそれであり、高分解能 TEM で 1 nm 以下でも格子構造も回折も見られない物質であっても、このような特性を示す。ドーピングにより E_F が移動度端を超えれば、電子の平均自由行程が構成原子の最近接の結合距離よりも十分に大きくなるので、正常なホール電圧が得られるのは当然である。一方、ホール電圧と直流伝導度から求めるホール移動度の値が小さく、それから計算される平均自由行程が結合長より小さくなくても、ホール電圧の異常は観測されない。これは、高さ分布のあるポテンシャル障壁が伝導帯中に形成され、パーコレーション機構で伝導が生じているためであり、ポテンシャルの谷の部分の移動度はバンド伝導のそれに近いが、直流伝導は高い障壁を超えて流れる電流を測定するため、この方法で評価したホール移動度は実際のそれよりもポテンシャル障壁を超える Boltzmann 因子分だけ小さく見積もられるためと理解される。

(3)は結晶半導体に不純物ドーピングする場合とは逆の相関であり、ドーピングにより E_F が上昇すると、上述のポテンシャル障壁の実効的高さが減少し、ある閾値以上にドーピングすると消失して結晶と同様のバンド伝導が生じると理解される。

3.3 TAOS TFT とその応用

透明酸化物半導体を TFT に応用する研究は、1960 年代から既に報告されており、70 年以降に一旦は報告が途絶えるが、2000 年前後から再び研究が活性化し、現在に至っている。当時は ZnO の多結晶薄膜をチャンネルとしたものが殆どで、SnO₂ など代表的な n 型酸化物についても報告されている。リバイバル研究で初の ZnO TFT の報告は、液相プロセスで合成した薄膜を活性層に応用したものであり、⁸⁾これも含めて日本の研究者の寄与が顕著である。多結晶薄膜の場合には、結晶粒界に起因する特性の不安定性や均質な TFT の作製が容易ではないという難点を抱えており、現在高精細液晶に使われている低温多結晶シリコンでも大きな課題のままである。

2003 年に東工大グループは、InGaO₃(ZnO)_m (m は自然数) というホモロガス化合物に注目し、TFT への応用を発表した。⁹⁾ すなわち、この結晶中では ZnO 層に存在する Ga³⁺ は(ZnO)₄四面体 2 つが底面を共有する trigonal bipyramid の中心を占有すること推察されたことから、ZnO に Ga を固溶した場合と異なり、電子キャリアは生成せず、InO₂ の層が伝導を支配すれば、高い移動度が得られるのではと考えた。反応性固相エピタキシャル法という、複雑な結晶構造を有する化合物のエピ成長に適した手法で作製した m=5 のエピ膜で TFT を試作したところ、~80 cm²/(Vs) という移動度が得られた。しかしながら、エピ成長には単結晶基板と 1000 °C 以上の高温を要するという難があった。次に、上記のホモロガス結晶は m=1-4 ではスパッターや PLD 法で容易にアモルファス薄膜が得られ、かつ m=1 の場合には 500 °C 程度まで結晶化に対して安定なことなどに注目し、アモルファス IGZO 薄膜の TFT 特性を測定したところ、10 cm²/Vs の移動度が安定に得られることが分かった。

この結果を求めた論文¹⁰⁾が、TAOS-TFTの最初の報告となっている。以下に 現状の IGZO-TFT の特徴をまとめる。

- (1) 移動度は $10\text{-}20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値下電圧勾配(s 値)は $\sim 100\text{ mV/decade}$ 。
- (2) 成膜後のポストアニーリングの温度と雰囲気によって、TFT 特性が著しく変化する。
- (3) n チャネルで動作し、大きな負ゲートバイアスを印加しても p チャネル反転動作はしない。

(1)の特性は、 E_F がゲート電圧によって移動度端近傍まで容易に移動でき、バンド伝導が生じるためである。これはギャップ内準位の密度が、a-Si:H などのこれまでのアモルファス半導体のそれよりも格段に小さいことに起因する。定量的には a-IGZO の CBM 付近の裾状態の密度は a-Si:H よりも 2-3 桁低い。負バイアスにしても a-Si:H と異なり p チャネルが開かないのは、VBM から $\sim 2\text{eV}$ を中心とした大きな状態密度が存在し、 E_F を VBM 側へ動かすのが難しいためと考えられる。

図 11 に a-IGZO の電子構造をまとめる。バンドギャップは 3.2 eV であるが、それより小さい 2.3 eV のエネルギーの光の照射下で負バイアスを印可し続けると、TFT 特性が変化してしまう。これは、VBM の直上に存在するこの大きな

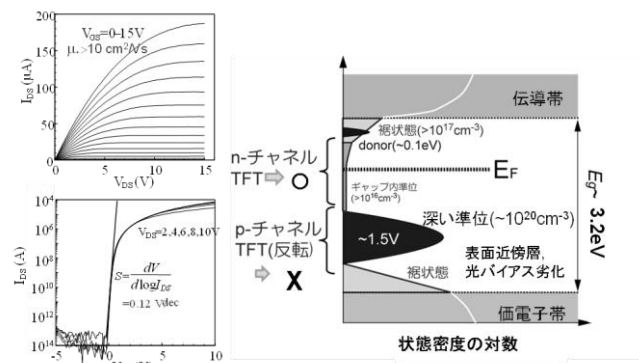


図 11. アモルファス IGZO 薄膜の電子構造と TFT 動作

状態密度を占有する電子が伝導帯に励起され、生成した正孔がバックチャンネルにドリフトしてゲート絶縁膜との界面に捕捉されることが原因である。ディスプレイの駆動への応用では、これによる閾値電圧のシフトが大きな問題となっており、その原因の解明と防止の研究が活発に進められている。問題となっている状態密度の正体は酸素が抜けたサイトに電子が 2 つトラップされた欠陥や 2 つの電子が近接する In^{3+} や Ga^{3+} に捕獲された低原子価カチオンの可能性が指摘されている。この VBM 直上の大きな状態密度の形成抑制が IGZO TFT のディスプレイ応用のキーの一つであり、パッシベーションを行うと同時にこれらの表面欠陥が低減されることが確認されている。

a-Si:H TFT ではゲート酸化膜との界面での Si のダングリングボンドへの電荷トラップが閾値シフトの主因であったが、TAOS-TFT では酸素の欠損などの生成によって同様なシフトが生じる。後者では適量の水分を含むなど、適度な酸化性雰囲気下でのアニール処理によって、かなりの程度まで酸素欠損の濃度を低減することが可能になっている。

3.4. 酸化物 TFT の低温作製

曲げやすいプラスチック基板上に回路を形成する、フレキシブルエレクトロニクスの研究が活発化している。酸化物半導体は、シリコン系や有機半導体 TFT の活性層物質の中で、空気中での加熱で作製が可能な唯一の材料であることから、ここ数年来多くの報告がなされている。出発原料の選択と合成ルート、特に加熱処理温度がキーとなるパラメーターであり、移動度で数 cm^2/Vs の値が 350°C 以下の加熱処理で得られるようになってきている。汎用プラスチックの耐熱温度の上限である 180°C 程度で、同程度の移動度を安定に実現することがターゲットになっている。真空プロセスで作製した TAOS-TFT の安定性で問題となっている酸素欠損は、低温プロセスではかなりの程度低減できることが示唆されている、低温で如何にしてスパッター薄膜並みの高密度な試料がつかれるかどうかというプロセスの問題であり、ブレークスルーが是非とも必要なフェーズに至っている。

4. p 型透明酸化物半導体の設計と実例

透明酸化物半導体の n 型は、2 節で記したように CBM を構成する空間的広がりの大きな s 軌道をもつ金属イオンの選択と金属イオン間の距離が短くなるような結晶構造を選択することで、物質設計が可能である。しかしながら、p 型の設計指針は 1997 年まで提示されていなかった。¹²⁾ いうまでもなく pn 接合は多様な半導体機能のオリジンなので、優れた p 型半導体は透明酸化物エレクトロクスだけでなく、色素増感太陽電池の全固体化などに不可欠である。

以下にその物質設計について記す。正孔の導電路である VBM はワイドギャップ酸化物では、1 節で記したように酸素の 2p 軌道から主に構成され、金属の軌道の寄与が小さいのが一般的である。よって、VBM の分散は小さく(正孔の有効質量が

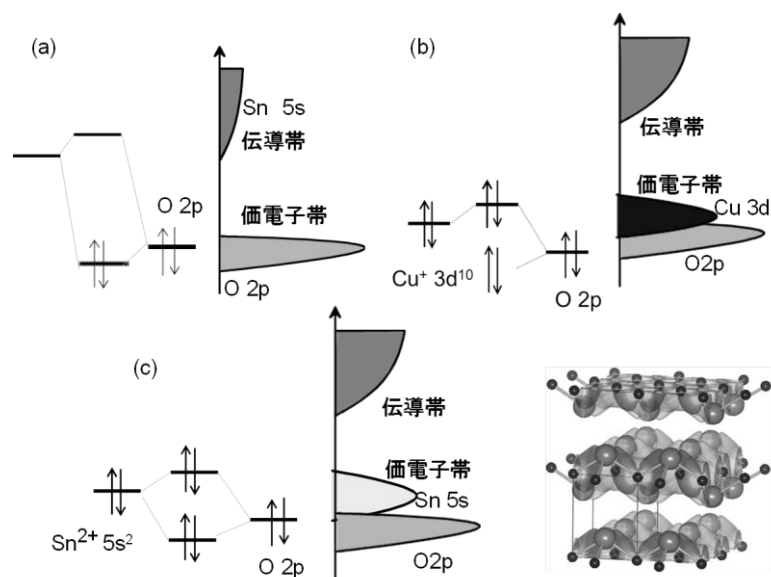


図 12. ワイドギャップ酸化物半導体の模式的電子構造
(a) n 型酸化物。 $(n-1)d^{10}ns^0$ 配置をもつ金属イオンの酸化物。例として $4d^{10}5s^0$ の配置の Sn^{4+} の酸化物を示す。(b) p 型酸化物。 $(n-1)d^{10}ns^0$ の配置をもつ金属酸化物の場合。例として $3d^{10}4s^0$ の配置をもつ Cu^+ の酸化物を示す。(c) p 型酸化物。 ns^2 電子配置をもつ金属イオンの酸化物の場合。例は $5s^2$ の配置をもつ SnO 。 $\text{Sn} 5s$ 軌道が VBM で空間的に広がっている

大きい)、そのエネルギー準位は深くなる。これが透明酸化物で p 型半導体の実現が困難な原因であり、この状況を崩すことが p 型実現の戦略となる。以下にこれまで提唱された 3 つのアプローチを記す。

(1) $nd^{10}(n+1)s^0$ の電子配置をもつ金属イオンの酸化物⁴²⁾

酸素 2p 軌道のレベルに接近したエネルギーの軌道をもつ金属イオンは遷移金属が相当するが、d-d 遷移による光吸収が可視域で生じやすい。よって d 軌道が閉殻になっている Cu^+ と Ag^+ などの酸化物が候補となる。図 12b) のように、これらの酸化物では金属の d 軌道と酸素の 2p 軌道から構成される結合の反結合軌道成分が VBM を構成し、そこにドーピングされた正孔が非局在化することで p 型導電性が発現する。O-Cu-O というダンベル型結合を構成単位とするデラフォサイト $CuMO_2$ ($M = +3$ 価のカチオン) が代表例。

(2) ns^2 の電子配置をもつ金属イオンの酸化物

ns^2 の電子配置をもつカチオンは、アニオンと同様にローンペアを有する。これらの金属イオンの酸化物では、図 12c) のように VBM をこの s 軌道が占有する場合が多い。このローンペアは空間的に広がった s 軌道を占有し、酸素を介して隣接するカチオンの s 軌道と重なって、酸素 2p バンドの上に分散の大きいバンドを形成する。 $5s^2$ という電子配置を有する Sn^{2+} の酸化物が代表例で、ホール効果で p 型伝導を示すだけでなく、p チャネルで動作する酸化物 TFT も SnO を活性層に用いることで初めて実現した。¹³⁾

$6s^2$ という電子配置の Pb^{2+} と Bi^{3+} のカルコゲン化物や酸化物では、6s 電子は VBM よりもかなりエネルギーが深く、正孔輸送特性には効かないことが報告されている。⁴⁵⁾ Sn^{2+} と同じく $5s^2$ という配置をもつ Sb^{3+} の酸化物は p 型伝導性が期待されるが、未だ報告されていない。

(3) nd^6 の電子配置をもつ金属イオンの酸化物^{14,15)}

$n = 4$ または 5 で d^6 の電子配置を有する Rh^{3+} , Ir^{3+} の酸化物では、これらのイオンは 8 面体型配置の低スピン状態が安定となり dx_y , dy_z , dz_x という 3 つの軌道を電子が占有する。 $4d$, $5d$ 軌道は空間的に広がり大きく、上記の 3 つの d 軌道に 2 つずつ電子が入った状態は、空間的に広がった s 軌道で電子が占有された (2) の状態に類似しており、これに正孔がドーピングされると p 型伝導が発現することが期待できる。例としては正スピネル構造の $ZnRh_2O_4$ が挙げられる。⁴⁶⁾ この物質では Zn^{2+} は ZnO と同じ 4 面体配位をとるが、それが連続的に繋がっていないので n 型伝導を示さない。 $ZnRh_2O_4$ はアモルファス状態でも p 型伝導を示すことが知られている唯一の酸化物で、TAOS との組み合わせでプラスチック上に pn ダイオードの形成が報告されている。¹⁶⁾

5. 混合アニオン系層状化合物の電子機能

酸素イオンはカルコゲンやニクトゲンのようなアニオンとともに、層状の化合物を形成する。ワイドギャップな酸化物層とナローギャップの半導体層から成る層状結晶では、伝導キャリアや励起子が半導体層に閉じ込められることで、新たな物性の発現が期待でき

る。⁴⁸⁾

5.1 層状銅オキシカルコゲナイドの光・電子機能

カルコゲナイド系は酸化物とは逆に p 型伝導性が一般的である。これは酸素の 2p よりもカルコゲンの np 軌道のエネルギー準位が高く、空間的広がりも大きいためと理解できる。そこで酸化物とカルコゲナイドを組み合わせたオキシカルコゲナイド系がより特性の優れた

ワイドギャップ p 型半導体となることが期待される。酸素とカルコゲン(Ch)は同じ VI 族の元素だが、そのイオンは大きさがかなり異なるために、結晶中ではお互いに固溶せず、空間的に分離して層状構造を形成するのが一般的である。

LaCuOCh は $(\text{LaO})^+$ と $(\text{CuCh})^-$ が交互に積層した化合物で、絶縁体 La_2O_3 と半導体 Cu_2Ch

の自然超格子構造と見做すこともできる。図 13 に示すように VBM も CBM も CuCh 層でほぼ決まるので CuCh 層が井戸層、LaO 層は障壁層としてはたらく。この物質のエピ薄膜では、励起子が室温でも安定であることが分かり、しかも 2 次元の電子状態に特有な階段状の状態密度が観察されている。¹⁷⁾

La をアルカリ土類イオンで置換すると、バンドのオフセットのため生成した正孔は CuCh 層に移動するので、ドーパントと生成したキャリアが空間的に分離した変調ドーピングの状態が自然に実現する。 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ という高濃度まで正孔を生成しても、移動度は $\sim 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ワイドギャップ p 型半導体で初めて縮退状態が実現している。酸化混合アニオン系の層状構造を利用した変調ドーピングの例といえよう。

5.2 鉄オキシニクタイト超伝導体^{18,19)}

LaCuOCh と同じ結晶構造で Cu^+ を +2 価の遷移金属 TM、 Ch^{2-} をニクトゲン Pn^{3-} イオンで同時に置換した化合物が存在する。TM = Fe または Ni、Pn = P または As の場合に超伝導が生じる。鉄のような大きな磁気モーメントを有するイオンは超伝導の発現には有害とされていたので、オキシニクタイト系での超伝導の発見は大きなインパクトとなった。鉄系超伝導物質には、この 5 年あまりの期間に多くの新物質が報告されてきたが、いずれも 4 面体構造の FeAs_4 (または Ch) が稜共有で連結した層を共通に含んでいる。その中でも LnFeAsO (Ln は希土類イオン) 系が最も臨界温度 (T_c) が高く、超伝導を担う FeAs 層をサ

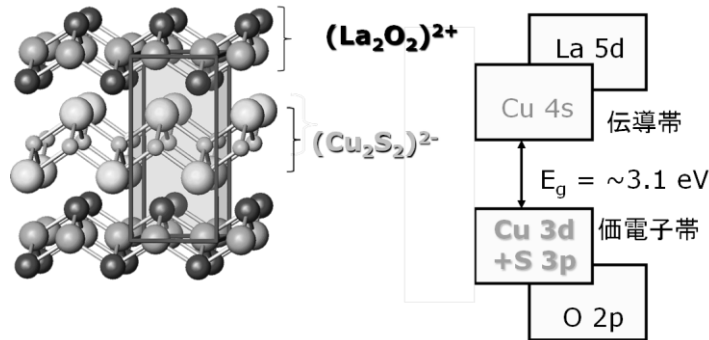


図 13. 透明 p 型半導体 LaCuOS の結晶構造と電子構造。

$(\text{LaO})^+$ と $(\text{CuS})^-$ 層が交互に積層された構造で、バンドギャップは CuS 層で主に決まっている。鉄系超伝導体 LnFeOAs (Ln: 希土類) もこの構造をとっている。

ンドイッチしている絶縁体の層が T_c を決める要因の一つになっていることが示唆される。

6. 展望

セラミックスは、石器時代から使われている最古の材料であり、地表に豊富に存在する元素を主な構成成分としている。この領域でブレークスルーが生じれば、希少な元素に強く依存しない有用な機能の発現を目指す「元素戦略」に大きな貢献ができるはずである。

²⁰⁾ 今までの材料の暗黙の考え方では、機能は元素と結びついており、このために希少元素が機能の源と見做されてきた。構造を介して電子状態から機能を理解し、構造とそれから派生する電子状態を工夫することで、如何に多存元素を使って有用な機能を実現するか、と処方箋の確立はこれからの材料科学の大きな課題となってきた。セラミックス材料は、この元素戦略を展開する際のプラットフォームになりうるものと考えられる。

これまでの革新的な展開が往々にそうであったように、セラミックスの世界にどっぷり浸かったエキスパートでなく、隣接分野のアクティブな研究者によって突破口が開かれる予感がする。高い視点と斬新なアプローチによって、古い伝統的な材料であるセラミックスに新しい息吹が吹き込まれ、その秘められた未知の可能性が開けることを期待したい。

また、本稿では電子機能に限定して紹介したが、固体表面で電子が分子とやりとりされる場合は化学反応になるので、半導体機能と化学機能を統一的に眺め、酸化物半導体の触媒としての可能性を応用物理の視点で検討することで、新しい可能性が拓けるのではないかと感じている。酸化物半導体のさらなる発展は、こうした伝統的な学問領域を超えた挑戦的研究から生まれるものと思われる。

文献

- 1) 総説 S-W.Kim and H.Hosono, *Philos.Mag.* **92**, 2596-2628(2012).
- 2) J.L.Dye, *Acc. Chem.Res.* **42**, 1564(2009).
- 3) S.W.Kim, T.Shimoyama, H.Hosono, *Science* **333**,71 (2011).
- 4) K.Lee, S.W.Kim, Y.Toda, S.Matsuishi, H.Hosono, *Nature* **494**,336 (2013).
- 5) M.Kitano, Y.Inoue, Y.Yamazaki, F.Hayashi, S.Matsuishi, T.Yokoyama, S-W.Kim, M.Hara, H. Hosono, *Nat.Chem.* **4**,934 (2012)
- 6) H.Hosono, *J. Non-Cryst. Sol.* **352**, 851 (2006).
- 7) T.Kamiya, K.Nomura, H.Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 044305(2010).
- 8) Y.Ohya, T.Niwa, T.Ban, Y. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 297 (2001).
- 9) K.Nomura, H.Ohta, K.Ueda, T.Kamiya, M.Hirano, H.Hosono, *Science* **300**, 1269 (2003).
- 10) K.Nomura, H.Ohta, A.Takagi, T.Kamiya, M.Hirano, H.Hosono, *Nature* **432**, 488, (2004).
- 11) H.Hosono, *Thin Solid Films*, **515**, 6000(2007).

- 12) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, 389, 939 (1997).
- 13) Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 93, 032113 (2008).
- 14) H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1207 (2002).
- 15) S. Narushima, H. Mizoguchi, K. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, *Adv. Mater.* 15, 1409 (2003).
- 16) H. Hosono, *Thin Solid Films*, 515, 6000 (2007).
- 17) K. Ueda, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, *Phys. Rev. B* 69, 155305 (2004).
- 18) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3296 (2008).
- 19) 総説 D. C. Johnston, *Adv. Phys.* 59, 803 (2010).
単行本 N. Wang, H. Hosono, P. Dai (ed.), *Iron-based Superconductors* (Pan Stanford, 2012)
- 20) 透明酸化物半導体の入門書 細野秀雄、神谷利夫、透明金属が驚異の世界
(ソフトバンク サイエンス・アイ新書、2006)