

結晶構造、電子構造と材料設計

神谷利夫

1. はじめに：材料研究の課題と材料設計

20世紀終盤からの光・電子技術の急速な進展により、つい10年前と比べても、私たちの生活は大きく変化しました。一昔前のスーパーコンピュータ並みの性能を持つパーソナルコンピュータを個人で所有できるようになり、また、通信技術も多重化・高速化により、大量のデータを、世界中のどこでもリアルタイムにやりとりすることが可能になっています。既に携帯電話は先進国のみならず中進国でも、誰もが持っている当たり前の機器となってしまいました。

しかしながら一方で、エネルギー・環境・資源問題は、より深刻な問題となってきています。20世紀が半導体の世紀であり、GaAsやInPなど、これらの問題を特に気にせずに、高機能・新機能デバイスの開発によって文明を発達させてきたのとは対照的に、21世紀は、地球環境を維持したまま、現在の文明を継続的に発展させていくという点で、研究のパラダイムシフトが求められています。

私たちグループは、これらの課題に対し、酸化物という身の回りにありふれた環境親和性の高い材料だけを用いて、既存の光・電子技術に相当する、あるいは凌駕する技術を開発することを目的として、いくつかの研究プロジェクトを推進しています。もちろん、一足飛びに、環境問題と技術革新を満足するような都合の良い技術ができるわけではありません。実際、メインテーマの一つである酸化物半導体研究では、未だにIn, Gaなどの希少金属や、Cdのような環境問題に直結する金属を含む材料を扱わざるをえず、いかにしてこれらを、クラーク数の大きい環境親和性の高い元素に置き換えて同等の機能を実現するかが、これからの材料開発の課題です。

このように、21世紀の科学においては、環境調和性の高い「新しい材料」を開発することが重要になります。新しい物質を作るという仕事は、それがほんの少しの組成、結晶構造が変わっただけでも「新しい物質」と呼ぶのであれば、非常に簡単な仕事です。既知の結晶に、まだ試されていない周期表のいずれかの元素を添加していけば、少なくとも”新しい”固溶体を見つけることは難しいことではありません。しかしながら、新しい「材料」を見つけるためには、その材料が使える機能を持ち、少なくとも既存の材料より優れた一面を持つことが必要です。このような真に「新しい材料」を作ることは容易なことではなく、闇雲に原料の組成と条件を変えて合成しても、「使える材料」を見つけることは宝くじを当てるのと同じようなものでしょう。

そのため、「新材料」の開発を行うには、必要とする機能をまず考え、その機能を実現するような電子構造をイメージし、その電子構造を実現しそうな結晶構造を思い浮かべる必要があります。本稿では、このようなアプローチに沿って、我々グループが進めてきた材料設計の考え方と新しい材料の結晶構造、電子構造と物性について紹介したいと思います。

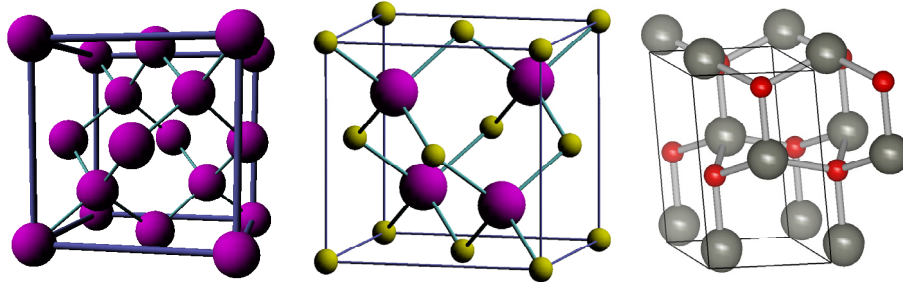
2. 現状のエレクトロニクスの課題

そこでまず、今、どのような材料が必要とされているのかを考えましょう。私たちの身の回りには、半導体を使った機器があふれています。コンピュータの中にある集中演算素子(CPU)や記憶素子(メモリー)は結晶シリコンで作られた電界効果トランジスタ(Field effect transistor: FET)、p/n接合といった半導体素子で構成されています。平面テレビの画像制御をしているのは、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)と呼ばれる非晶質シリコンを半導体として使った薄膜トランジスタ(Thin film transistor: TFT、FETの一種)です。太陽電池も結晶シリコンのp/n接合、アモルファスシリコンのp/i/n接合などで作られており、GaNの青色発光素子で広く知られるようになった発光ダイオード(Light emitting diode: LED)も、半導体のp/n接合を基礎として作られています。光通信などではInPなど、高速アナログ回路などではGaAsなども使われています。

このような事情から、多くの人が半導体として真っ先に思い浮かべるのはSiやGaAsなどであり、酸化物を思い浮かべる人は少ないでしょう。しかし、これらの既存の半導体材料だけではすぐに限界が来るというのが私たちの立場です。例えば、結晶Siデバイスの問題として、バンドギャップが1.12eVと小さいために熱励起電流を抑えられず、トランジスタのOFF状態におけるリーク電流を下げるのには限界があります。このため、電子デバイスの消費電力を下げるのに限界があったり、シリコンだけで不揮発性メモリーを作ることができない(フラッシュメモリーが不揮発性を持っているのは、バンドギャップが8.5eV以上と大きい参加シリコン-ガラスを使っているからです)といった問題があります。また、非表示時には単なる窓ガラスのように見えるが、必要に応じてその上に情報や動画を表示できる「透明ディスプレイ」などはシリコンなどの既存半導体では作れないでしょう。

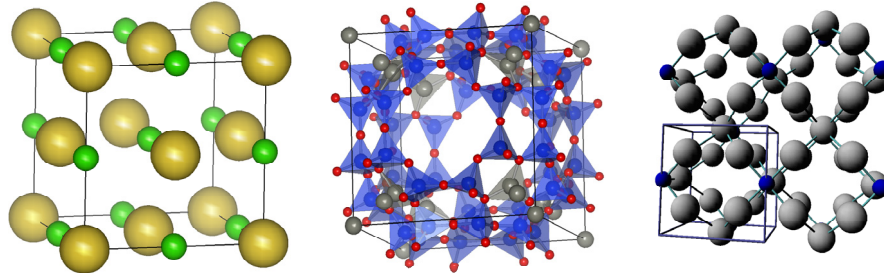
3. 酸化物の利点

私たちは、酸化物が既存の材料に対して明確に持つ利点として、その構成元素と結晶構造の多彩さにあると考えています。実際、現在使われている半導体の多くは、Si、Ge、Cのようにダイヤモンド構造（下左図）を持ち、GaAsなどもその派生構造である閃亜鉛鉱型構造（下中図）です。最近注目されているGaN、ZnO、AlNも、閃亜鉛鉱型構造とは積層周期だけが異なるウルツ鉱型構造（下右図）です。



半導体の代表的な結晶構造。(左) ダイヤモンド構造、(中) 閃亜鉛鉱型構造、(右) ウルツ鉱型構造。

それに対して、酸化物は非常に多彩な結晶構造を持ちます。下にはその三例だけを上げておきましょう。この中には、ゼオライトのように $\sim 1\text{nm}$ 程度の空間が結晶構造中に空いているなど、興味深い構造を持つものが有ります。実際に、似た構造を持つC12A7という結晶では、 0.4nm の籠型構造を持ち、その籠型構造によってさまざまな機能を生み出すことができます（後述）。



酸化物の代表的な結晶構造。(左) 岩塩型構造、(中) ゼオライト、(右) WO_3 型構造。

また、後述するように、現在の半導体のバンドギャップは $1\sim 2\text{eV}$ 程度であるのに対し、酸化物の多くのバンドギャップは 3eV を越え、人間の目には見えない「透明材料」です。一般的には「バンドギャップが大きいものは絶縁体」と教科書に書いてあるくらいですから、透明な材料は、窓ガラスのように絶縁体とされています。ところが、酸化物の中には、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ のように、「透明導電体」として知られる一連の「透明導電性酸化物(Transparent Conductive Oxide: TCO)」があり、これらが平面テレビや太陽電池の「透明な金属配線」として使われているのです。

つまり、教科書などに気楽に書かれている「バンドギャップが大きいものは絶縁体」という表現は全く正しくなく、このような誤解を理解することで、新しい材料への道が拓ける事もあります。このように、正しい科学—特に物理と化学—を学び、それを簡単なイメージとして自分のものにする事で、新しい材料をつくる指針を立てること、その結果として実際に新しい材料を見つけ、応用に結びつけることが「材料設計」であり、これからの材料科学研究に必要とされるでしょう。

4. 材料設計とは何か？

材料研究でもっとも重要なことは、優れた機能を持つ新しい材料を創り出すことです。しかしながら、闇雲に化学組成と合成条件を変えて試料を作製し、測定・評価を行う試行錯誤の繰り返しでは、よほどの幸運がない限り新しい材料を見出すことはできません。だからこそ、「材料設計」を考える必要がでてくるのです。

一概に材料設計といっても、その意味するところは、人によって捉え方が異なるでしょう。化学組成を与えたら結晶構造がわかり、結晶構造から物性を第一原理的に知ることができる、という全てを含めて材料設計と考える人もいます。この数年間に、複雑な第一原理量子計算でさえも10万円以下のパソコンで容易に実行できるようになり、大雑把に結晶構造がわかっている場合には、高い精度で安定な結晶構造、光学・誘電・磁気物性が予測できるようになってきています。

それに対して、化学組成から構造を知ることはそう簡単ではありません。確かに、化学組成から(準)安定な結晶構造の一つを予測することは容易ですが、同じ化学組成を持っていても、多くの物質が異

なる結晶構造、つまり多型を持ちます。さらにはアモルファス構造のような準安定構造までを含めたら、その数は非常に多くなります。つまり、このようなアプローチの材料設計では、潜在的に存在するはずの多くの多型構造を見落としてしまいます。また、全ての可能性のある組成・構造・物性について計算をしていたのでは、いかにコンピュータの能力が向上しても、現実的な時間内で有用な材料を見つけるのは不可能でしょう。

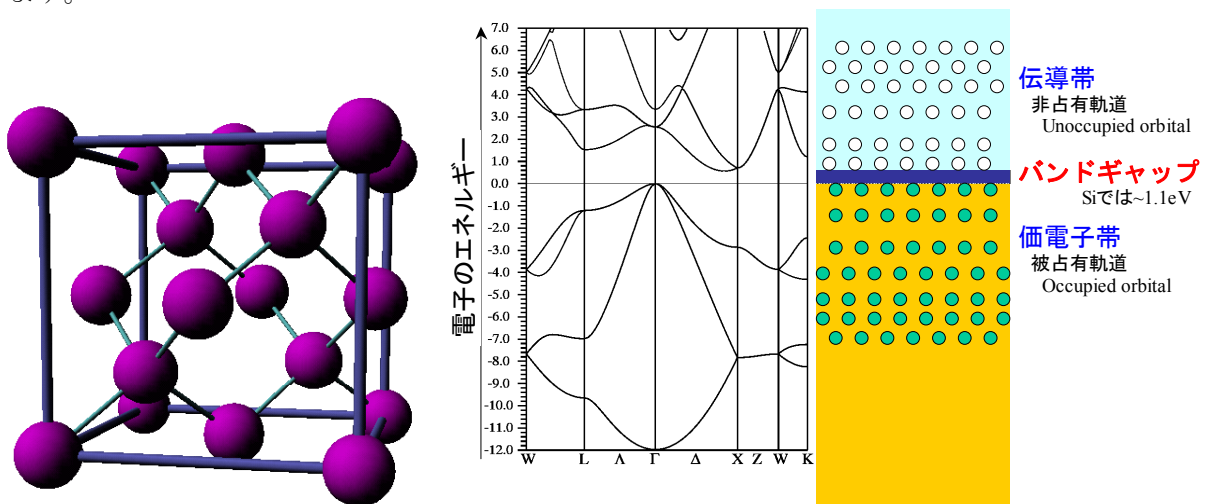
それに対して私たちが「材料設計」と呼んでいるのは、目的とする物性からスタートします。まず、その物性を実現するために必要な電子構造を組み立て、そして、その電子構造を実現できる結晶構造・構成元素に還元します。これらのプロセスは必ずしも、厳密な量子化学や物理に基づいた演繹的なものには限りません。むしろ、多くの経験事実を総合して必要項を抜き出す、帰納的なアプローチの方が有用なことが多いかもしれません。後で述べるような p 型透明酸化物半導体の設計では、エネルギーが酸素イオンの 2p 準位に近い閉殻の最高被占有軌道を持つ金属元素を探する必要がありましたが、イオンの電子構造の系統的な探索の結果、Cu の 3d 軌道がその要求を満たすことを見つけたのです。

電子構造や元素から、目的の結晶構造を持つ材料を見つけ出す作業も、最近では化合物・結晶構造データベースに援けられることも多くなりましたが、やはり無機材料研究者としての結晶化学、量子化学といった知識と博物学的な経験に頼る部分が大いのです。将来的にはこれらの知識をデータベース化することもできるでしょうが、原子・イオンの電子準位は配位状態によっても大きく影響を受けるため、それらの要素を全て考慮した汎用的で有用なデータベースが現実のものとなるのは時間がかかるでしょう。しかも、そもそもデータベースは、規模が大きくなればなるほど、無意味な検索結果を与える割合も増え、そこから有用なデータを抜き出す工夫が必要になるという悪循環がたびたび起こります。

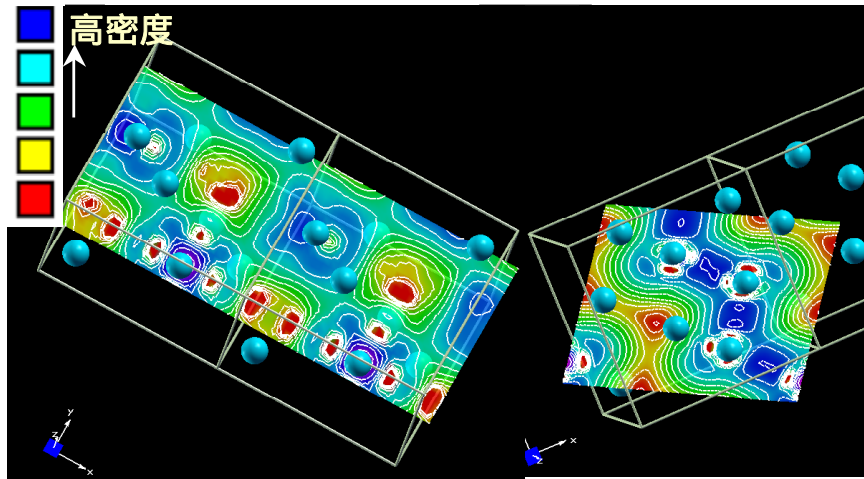
ですから、どんなにコンピュータやデータベースが進化しようとも、元素と材料の電子構造をイメージでき、それらと物性を結びつけることができる知識と経験とセンスを持った研究者が、材料研究を先導しくと考えています。コンピュータなどで計算した結果を利用する「シミュレーション屋」ではなく、物理・化学と材料科学の知識から、精確でなくとも定性的に正しい方向性を見つけ出せる方が「材料屋」としてふさわしいのではないのでしょうか。以下、そのような方針に従って私たちの「材料設計」について述べます。

5. 固体の電子構造：シリコンを例に復習

典型的な半導体であるシリコンは、下左図のようなダイヤモンド構造を持つ結晶です。その電子構造は、中図にあるバンド構造図のように、 Γ 点に価電子帯上端 (Valence Band Maximum: VBM)、をもち、 Γ -X 軸 (Δ 軸) の途中に伝導帯下端 (Conduction Band Minimum: CBM) を持つ間接遷移型半導体であり、実測値の間接バンドギャップは 1.12eV です。また、価電子帯上端の電子密度マップを見ると、電子密度は[111]方位に対して連続的に繋がっており、これが正孔の伝道路を形成していることを示しています。



シリコンの結晶構造、バンド構造と電子構造の模式図。



シリコンの価電子帯上端の電子密度マップ

6. 固体の電子構造を表すパラメータ

上のような固体の電子状態は、もっと簡単に、いくつかの重要なパラメータで表現されることがあります。分子の場合の最高占有軌道 (HOMO) に相当する価電子帯上端 (VBM)、最低非占有軌道 (LUMO) に相当する伝導帯下端 (CBM)、それから、電子の占有と非占有状態の境界のエネルギーに対応するフェルミレベル (E_F) です (下図)。特に E_F は、物理化学でいうところの化学ポテンシャルなので、異種の半導体を接合した場合に、どのように電荷が移動して電子状態を変化させるのかを知るのに重要なパラメータです。ドナーやアクセプターをドーピングしていない真性半導体では E_F はバンドキャップのほぼ中央に位置します。電子が物質に束縛されなくなるエネルギーが真空準位 (E_{vac}) で、これを電子のエネルギーの原点にとるのが一般的です。 E_{vac} と E_F の差は、電子を固体から真空状態まで引き出すのに要するエネルギー (仕事関数, ϕ) であり、 $E_{vac} - E_{CBM}$ と $E_{vac} - E_{VBM}$ は各々、電子親和力 (χ)、イオン化ポテンシャル (I) と呼ばれます。

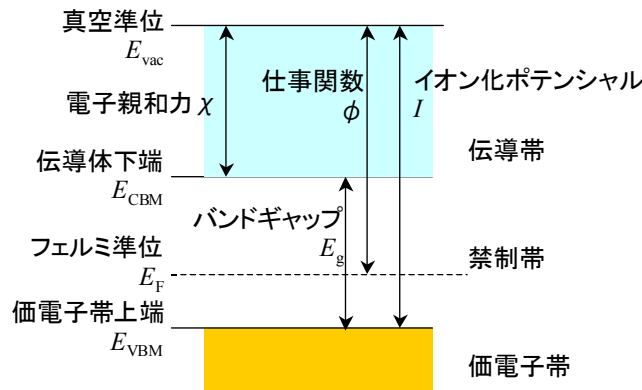


図 半導体の電子構造を決定するパラメーター。

真空準位: 電子が物質から無限に離れることのできるエネルギー。電子親和力: 電子を一つ付与するのに要するエネルギー。イオン化ポテンシャル: 電子を一つ取り除くのに要するエネルギー。フェルミ準位: 化学ポテンシャル。仕事関数: 真空準位から測ったフェルミ準位。バンドギャップ: $E_{CBM} - E_{VBM}$ 。

7. 絶縁体、半導体、金属：教科書と実際

絶縁体、半導体、金属 (縮退半導体を含む) という分類は、しばしば電気伝導度の大きさやバンドギャップの大きさによっておこなわれています。しかしながら、昨今の GaN、ダイヤモンド、酸化物透明半導体に見られるように、バンドギャップが 3eV 以上でも半導体といわれる物質は少なからずありますし、一つの物質でも状態によって絶縁体から金属まで変わるものもあり、これらの定義は現在の半導体科学には明らかに不十分です。上記の物理量を使うと、以下のようにすっきりと分類できます (kT: 温度 T での熱エネルギー)。

絶縁体: $|E_F - E_{VBM}|$ または $|E_{CBM} - E_F| \gg kT$
 半導体: $|E_F - E_{VBM}|$ または $|E_{CBM} - E_F| \sim kT$

縮退半導体(金属的伝導): $E_F < E_{VBM}$ または $E_{CBM} < E_F$ 。

つまり、 E_F と CBM, VBM の位置関係でこれらの3つの状態が決まります。実は E_F はキャリア濃度を決定する物理量でもありますので、この定義はキャリア濃度で絶縁体、半導体、金属を区別していることと同じですが、エネルギー準位と直接関係する本質的な量で再定義の方が一般的になります。 CBM と VBM は物質に固有ですが、 E_F はキャリアのドーピングによって大きく変えることができます。よって、ある物質が上記のどの範疇に属するかを決定することは、一義的には不可能ということになります。要はキャリアのドーピングが可能かどうか、そしてどのくらいの濃度までドーピングできるかで、同一物質でも絶縁体から金属的伝導状態まで変わりうるということから、古い定義を信じていると、「バンドギャップが $6eV$ もあったら電気など流れない」という迷信に騙されて、大きな発見を逃してしまうこととなります。逆に「フェルミ準位を制御する方法を見つければ、なんでも電気を流せる」と考えることにより、これまで絶縁体と信じられていた物質を半導体や金属に変換できる錬金術ができる可能性が拓けるのです。

8. 半導体中の光吸収：透明とはどういうことか

可視光の波長はほぼ $380nm \sim 810nm$ です。波長 λ と光子エネルギー $h\nu$ の関係は $h\nu [eV] = 1240/(\lambda [nm])$ で与えられますから、これは $1.5 \sim 3.2eV$ に対応します。エネルギー保存の法則から、光を吸収するときには、そのエネルギーは他の形のエネルギー—格子振動励起、電子励起など—に変換されますが、このエネルギー範囲は格子振動には大きすぎるので、通常、バンド間の電子励起によって光吸収が起こります。そのため、ここでは、半導体の被占有準位にある電子が光子を吸収して、バンドギャップを超えて非占有準位に遷移することを考えます。このような光吸収はバンドギャップ E_g よりも高いエネルギーの光子で生じますから、 $E_g < 1240/\lambda$ 、つまり、波長が $1240/E_g$ よりも長い光は半導体では吸収されず、透明になります。人間の目に対して透明であることはつまり、バンドギャップが $3.2eV$ よりも大きいことに対応します。

注意が必要なのは、光を吸収する電子遷移は、価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移だけでなく、欠陥や不純物によってバンドギャップ内に電子準位(ギャップ内準位)を作る場合にも、これらの準位に関連した吸収が起こります。ただし、このような準位密度が低かったり、遷移確率が低い場合は、このような準位があっても人間の目には透明に見えます。

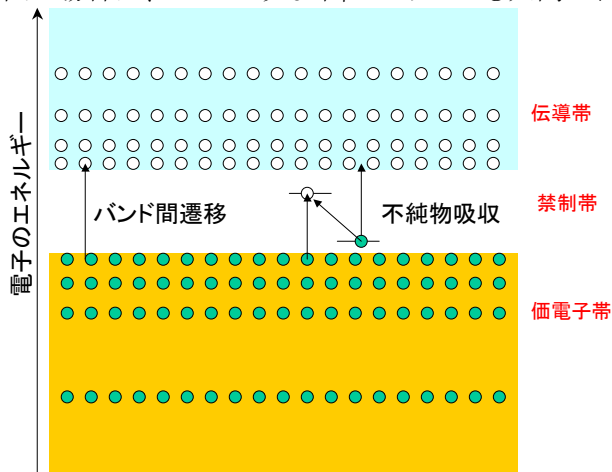


図 可視光と相互作用する電子遷移

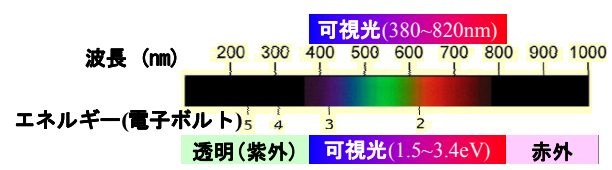
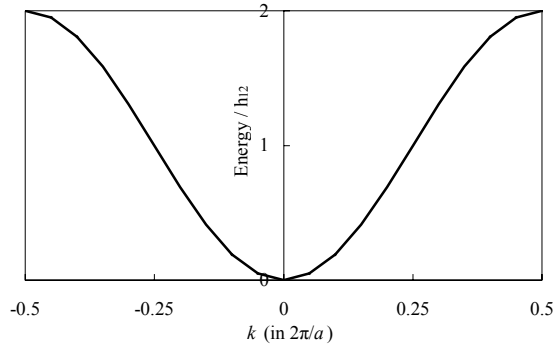


図 波長と光子エネルギー、色の関係

9. 高い電気伝導性、高性能デバイス材料とはどういうことか：有効質量、移動度、キャリアー密度



LCAO 法により求めたエネルギーバンドの形 $E(k)$

LCAO 法によるバンド理論から、一次元系でのエネルギー分散が

$$E(k) = \varepsilon_1 - 2|h_{12}| \cos(ka) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| + |h_{12}|a^2 k^2 + O((ka)^4)$$

で与えられることをみてきた。これを自由電子のエネルギー分散

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2$$

と比較すると、電子が質量

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

を持っているとみなすと、LCAO バンドの下端にいる電子は自由電子と同じように振舞うことがわかる。事実、このように、電子の質量を上式の m^* で置き換え、さらに、物質の比誘電率 ε_r を使うと、物質中の電子を「誘電率 ε_r の真空中を運動する質量 m^* 、電荷 $-e$ の電子」として扱っても、良い理論的結論を導くことが知られている。そのため、 m^* を有効質量と呼び、このような近似を「有効質量近似」と呼ぶ。

有効質量は隣り合った原子の軌道関数の共鳴積分 $|h_{12}|$ に反比例することから、軌道関数同士の重なりが大きく $|h_{12}|$ が大きい方が有効質量が小さくなる。また、 $|h_{12}|$ は LCAO バンドの最低エネルギーと最大エネルギーの差「バンド幅」を決める量（バンド幅は $4|h_{12}|$ ）であることから、「幅が大きいエネルギーバンドの電子の有効質量は小さい」という一般的な傾向を得ることができる。

このように、結晶中の電子や正孔は有効質量 m^* を持つ荷電粒子として振舞う。この電子に電場 \mathbf{E} を印加すると、ある時間内は電場によって速度を増加させるが、ある確立で不純物や格子振動により散乱を受け、その結果、平均の速度 \mathbf{v} は「散乱の平均時間」 τ （「運動量緩和時間」）によって有限の値をとる。このときの平均の速さ v を電場に比例するように

$$\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}$$

と書くことができる。 μ は「移動度」と呼ばれ、電子がどれだけ動きやすいかを示す量である。電子デバイスの動作速度は、ある領域を電子がどの程度の時間で移動しきれるかによって決まることが多く、そのため、移動度が半導体デバイス材料としての最も重要な性能指数の一つである。移動度は有効質量と τ を用いて

$$\mu = \frac{|e|\tau}{m^*}$$

で与えられるため、高い移動度を持つ材料では、緩和時間が長い、有効質量が小さい必要がある。緩和時間を決める要因は複雑であり、また、材料と温度によってフェムト秒からミリ秒程度まで十桁以上も変わるため、結晶構造や電子構造から緩和時間を直接判断することは難しい。一方で有効質量は、上で述べたように、「軌道間の重なりが大きい」あるいは「バンド幅が広い」ほど小さくなり、その結果、移動度も大きくなる傾向があることが理解できる。

電子の平均速度がわかったので、これから、伝導電子の密度を n とすると、電流密度 \mathbf{j} は

$$\mathbf{j} = (-e)n\mathbf{v} = |e|n\mu\mathbf{E}$$

で与えられる (\mathbf{j} が \mathbf{E} に比例する、いわゆる「オームの法則」)。これから、電気伝導度 σ は

$$\sigma = |e|n\mu$$

と、キャリア密度 n と移動度 μ が大きいほど高くなることがわかる。

1 0. 酸化物の電子構造：共有結合性半導体との違い

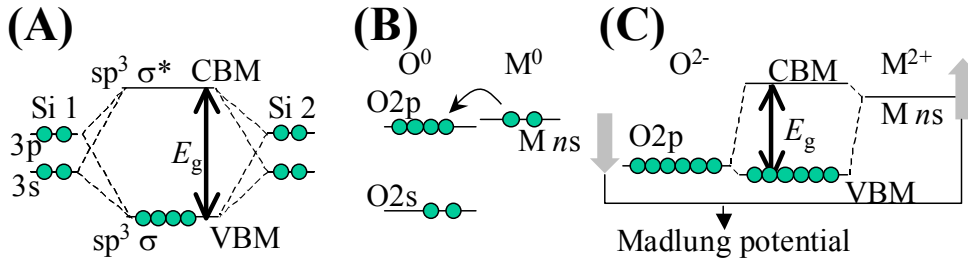


図 シリコンと酸化物の電子構造

- (A) シリコンのバンドギャップは sp^3 混成軌道の結合・反結合軌道の分裂によってできる
- (B) 金属元素原子と酸素原子が近づくと、電子の移動が起こる
- (C) 金属イオンと酸素イオンは、それぞれが作る静電ポテンシャルによって安定化させられる。

酸化物は、Si や GaAs などの共有結合性の強い半導体とは大きく異なる電子構造を持っています。例えば Si のバンドギャップは、Si 3s, 3p 軌道の sp^3 混成軌道の結合、反結合軌道間のエネルギー分裂によって形成されています(上図(A))。それに対して、酸化物では、各イオンが結晶中に作る静電ポテンシャル（マードルングポテンシャル）が重要な役割を果たしています(図(B))。マードルングポテンシャルによって陽イオンのエネルギー準位は上がり、陰イオンの準位は下がり、それによってこれらの陽イオン、陰イオン状態が安定化させられます。また、閉殻構造を取ってエネルギー準位が下がった陰イオンの p 軌道 (O 2p など)が価電子帯上端(VBM)を形成しています。電子有効質量の小さい典型的な酸化物 (TiO₂ のような d バンド伝導体などは考えない)では、陽イオンの非占有 s 軌道が伝導帯下端 (CBM)を形成し、これらの差がバンドギャップとなります(図(C)、共有結合の寄与は無視している)。

つまりイオン性物質のバンドギャップは、各イオンの電子親和力とイオン化エネルギーだけでは決まらず、マードルングポテンシャルの寄与が大きいのです。このことが、酸化物のバンドギャップが大きいことの主な理由です。

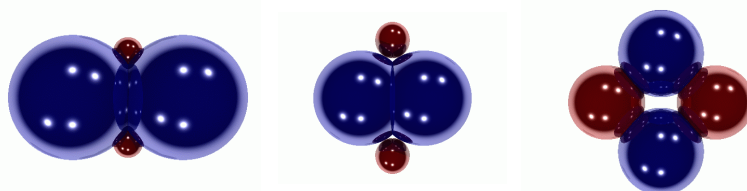
以上から、典型的な酸化物半導体の電子構造の特徴は次のようにまとめられます。

- i) 伝導帯端(CBM)は金属イオンの s 軌道で形成されている
- ii) 価電子帯端(VBM)は酸素(陰イオン)の 2p 起動で形成されている
- iii) マードルングポテンシャルが大きいため、バンドギャップが大きくなりやすい

そのため、n 型 TOS の設計では主に金属イオンを、p 型 TOS では陰イオンの種類と、ネットワーク構造を別々に考えることとなります。

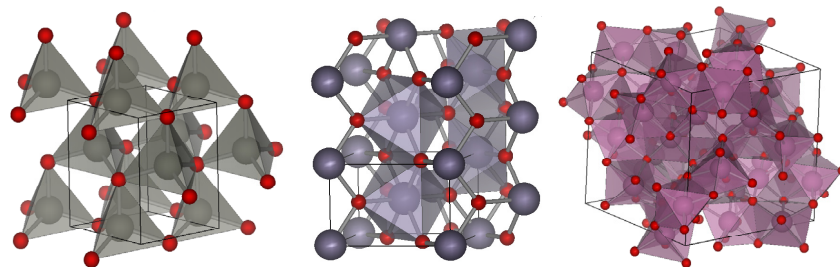
1 1. 高移動度酸化物の設計

n 型半導体のキャリアは電子なので、その伝導路は伝導帯下端(CBM)です。酸化物の CBM は陽イオンの非占有 s 軌道で作られています。電気伝導度 σ の式 $\sigma = en\mu$ (e : 電荷素量、 n : キャリア密度、 μ : ドリフト移動度) からわかるように、電子伝導度は、キャリア密度と移動度によって決まっています。移動度 μ は有効質量 m^* と緩和時間によって $\mu = e\tau/m^*$ で定義されています。緩和時間を結晶構造などから評価することは難しいのですが、有効質量については直観的な解釈ができます。つまり、キャリアの移動路をつくる波動関数同士の重なりが大きいほど有効質量が小さく、移動度も大きくなると考えられます。そうすると、高い移動度の物質を設計するには、拡がりの大きい波動関数を使うか(下左図)、伝導路を作る原子同士が近くに位置する結晶構造を選ぶか(下中図)、陽イオンと陰イオンの両方の軌道を伝導路として使うか(下右図)などのアプローチが考えられます。



キャリアの伝導路のイメージ図。

大きい球が陽イオンの電子軌道、小さい球が陰イオンの電子軌道を描いている。



代表的な TCO の結晶構造。(左) ZnO、(中) SnO₂、(右) In₂O₃。SnO₂、In₂O₃は菱共有構造を持つ。ZnO は、ZnO₄四面体で構成されているため、頂点共有構造でも Zn-Zn 距離が割りと近い。

実際、代表的な TCO である In₂O₃:Sn や SnO₂ では、CBM が In や Sn の 5s で構成されており、これらの軌道は主量子数が多いことから空間的な広がりも大きいのです。しかも、これらの結晶構造では、InO₆、SnO₆八面体構造が辺を共有する、いわゆる菱共有構造を持ちます(上図)。菱共有構造では、幾何学的な理由から、多面体頂点だけを共有する頂点共有構造よりも金属イオン間距離が近くなります。この2つの理由により、In₂O₃:Sn や SnO₂では金属イオンの 5s 軌道間の波動関数の重なりが大きく、分散の大きな CBM を形成しており、移動度の高い TCO となると考えられます。一方 ZnO では、ZnO₄四面体の結合構造は頂点共有ですが、配位数が少ない四面体で構成されているために Zn-Zn 間距離は比較的短く、やはり分散の大きな CBM を形成しています。

つまり、CBM の分散を大きくするには、

- (i) 重金属イオンの広がった s 軌道で CBM を形成する
- (ii) 菱共有、面共有といった第二近接イオン間距離が近くなる構造を作る
- (iii) 配位数の小さい多面体構造を作る

ことが有効だということに納得してもらえましょう。

1.2. 酸化物半導体のバンドアライメント：ドーピングの問題

もう一度、電気伝導度 σ の式 $\sigma = en\mu$ をみてみましょう。このことから、高い電気伝導度を持つ材料をつくるためには、移動度 μ が大きいだけでなく、キャリア密度 n も高い必要があることがわかります。TCO の場合には、もともとバンドギャップが大きくて透明な材料に電子や正孔を導入するので、いかに効率よく高濃度のキャリアを導入できるか、つまり「キャリアドーピング」が非常に大事になります。ところが、結晶構造や電子構造から直接キャリアドーピングのしやすさを知ることは簡単ではありません。ここでは、物質の持つ電子構造パラメーター、イオン化ポテンシャル(真空準位からの VBM のエネルギー準位)と電子親和力(真空準位からの CBM のエネルギー準位)、から、キャリアドーピングのしやすさを判断する方法について紹介しましょう。

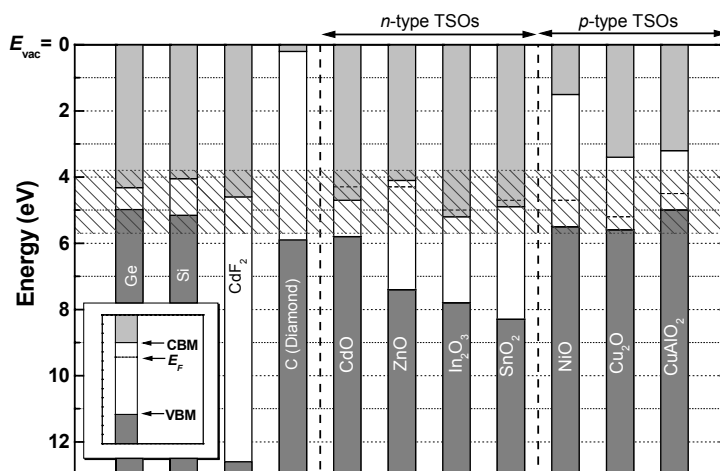


図 酸化物半導体のバンドアライメント図。
無地の部分が禁制帯で、その上端が CBM、下端が VBM。

真空準位 E_{vac} を基準として、CBM と VBM の位置をいろいろな物質について並べたものを、バンド

アライメント図と呼んでいます。この図では電子は下に位置するほど安定ですし、正孔では逆になるので、異なる物質で電子と正孔の安定性を比較することができます。「バンドギャップが大きいと電子を加えるのに大きなエネルギーが必要なので伝導体にしにくい」という論理を聞きますが、バンドギャップは CBM と VBM のエネルギーの差でしかありませんので、電子や正孔の安定性を議論することはできません。

上図は、光電子分光法という方法で測定した p 型と n 型の酸化物半導体についてのバンドアライメントを、代表的な半導体についての文献値と一緒に並べたものです。CBM と VBM の値が物質によって随分と異なるのがわかりますが、よくみると以下の規則性に気づきます。

- N 型酸化物半導体の VBM は -7eV 程度で、この値は多くの絶縁性の酸化物の値と同程度（この図ではデータは示してありませんが）。
- n 型酸化物半導体の CBM は p 型のそれよりも $1\sim 2\text{eV}$ 低い。
- p 型酸化物半導体の VBM は n 型のそれよりも $1\sim 2\text{eV}$ 高い。

これらの規則性について考えてみましょう。酸化物の特徴は、IV 族や III-V 族の半導体と比べると酸素の電気陰性度が大きく、金属のそれが小さいので、結合のイオン性が高いということです。その結果が、VBM と CBM を主に構成する軌道成分が大きく異なるという上述の結論に繋がります。開殻の電子配置をもつ遷移金属を除くと、前者は酸素の 2p 軌道が、後者は金属の空の s 軌道から主に構成されます。よって、VBM はどの酸化物でも $\text{O}2\text{p}$ 軌道から主に構成されますので、そのエネルギー準位が大体揃うことになります。これが a. の理由です。電子のエネルギーですが、真空準位を基準としてエネルギーを測ることにより、異なる物質間での電子のエネルギーの絶対値の比較ができます。つまり、真性半導体で CBM に電子を入れると、そのエネルギー分、半導体の全エネルギーが高くなり不安定になります。もし、このエネルギー増が非常に不利で、別に構造緩和したり欠陥を作ったりした方がエネルギー的に得になれば、下図(D)のように、深い準位にこの電子が落ち込んで、結局はキャリアドーピングが機能しないことが多々起こります。

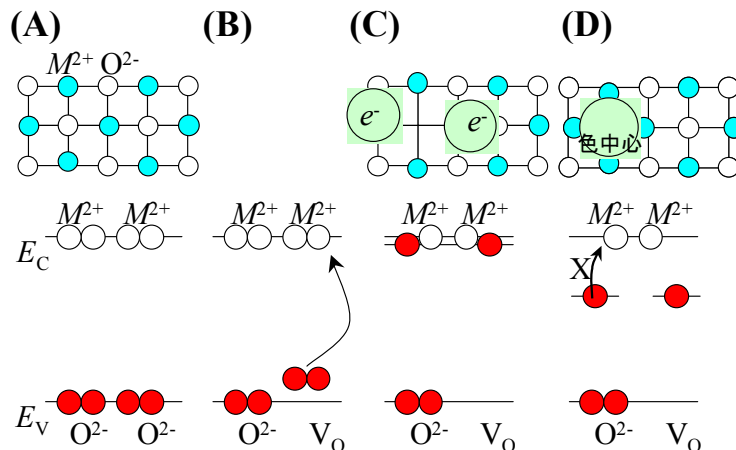


図 酸化物へのキャリアドーピング。(A) 化学量論組成の絶縁体。(B) 酸素欠損ができると、余った電子が CBM を構成する金属イオンの s 軌道に入る。(C) CBM に入った電子が浅い準位だけをつくるなら、これらは電子伝導に寄与する。(D) CBM に入った電子が不安定で、新たに深い準位を作って安定化すると、伝導キャリアにはならなくなる。

同様のことは正孔でも起こりますので、結局、

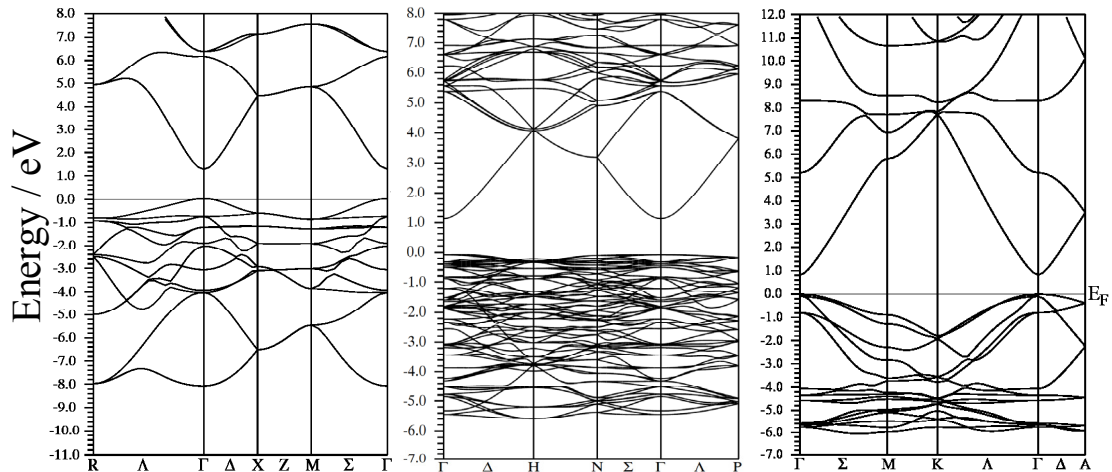
- バンドギャップが大きい物質でキャリアドーピングが難しいのは、バンドギャップ内に新しい準位を作って安定化する可能性が高くなるから（自己補償効果と呼ばれます）
- CBM が高い物質で電子ドーピングが難しいのは、電子のエネルギーの絶対値が大きくなり、不安定になるから
- VBM が低い物質で正孔ドーピングが難しいのは、正孔のエネルギーの絶対値が大きくなり（正孔のエネルギーは、電子のエネルギーの方向と逆方向）、不安定になるから

です。つまり、CBM のエネルギーが低い物質は n 型になりやすく、逆に VBM が高い物質は p 型になりやすいので、バンドアライメント図において、上の b., c. のような傾向がみられるのです。後述のように、私たちが透明酸化物で p 型を実現する際には、VBM を上げるために Cu の 3d 軌道を使ったので、結果として、VBM を上げることで正孔ドーピングが可能になりました。

1.3. なぜ透明酸化物で半導体デバイスができていなかったか：p型TCOを探す

アルミドープ酸化亜鉛 (ZnO:Al) や錫ドープ酸化インジウム ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO) に代表される透明導電性酸化物(TCO)は、可視光領域での透明性、すなわち 3 eV 以上の大きなバンドギャップ (E_g)と、伝導キャリアの濃度・極性の制御性という、一見相反する機能を両立させているユニークな材料群です。この透明導電性という機能は、太陽電池や液晶ディスプレイ等に広く応用されているにもかかわらず、長い間これら TCO は、「透明な半導体」としてはほとんど注目されてきませんでした。その理由の一つは、これら従来の TCO が全て n 型で、p 型 TCO が発見されていなかったことにあります。半導体が半導体デバイス材料として有用なのは、キャリア濃度、つまり化学ポテンシャルを大きく変えられることとともに、極性の違うキャリアー電子と正孔をうまく利用し、p/n 接合などを作って電子素子をつくれるからです。新材料を半導体として使うには、n 型だけでなく、p 型の材料がないと、用途が非常に制限されます。

ここでは、私たちグループがいかにして初めての p 型 TCO、 CuAlO_2 、を発見したかについて紹介します。p 型の話ですから、酸化物の価電子帯上端(VBM)の電子構造についてももう一度復習しましょう。上で述べたように、酸化物の価電子帯は主に O 2p 軌道で構成されています。この軌道は、酸素の大きい電子親和力から推察できるように、比較的局在性が強く、一般的に酸化物の価電子帯の分散は小さいのです。実際、下のバンド構造図からわかるように、代表的な TCO である SnO_2 と In_2O_3 の価電子帯の分散は非常に小さいことがわかります。唯一 ZnO だけが比較的大きな分散を持っていますが、これは酸素も四配位構造のため、酸素間距離が短いことによります。



TCO のバンド構造。(左) SnO_2 、(中) In_2O_3 、(右) ZnO 。

既に、高い電子伝導度を得るためには、高い移動度 (つまり小さい有効質量=大きいバンド分散) と効率の高いキャリアドーピングが必要だと述べました。そのため、仮に正孔ドーピングができたとしても、通常の酸化物の正孔の伝導度は、小さいバンド分散=小さい移動度によって制限を受けてしまいます。また、バンドアライメントでも述べたように、O 2p 軌道のエネルギー準位が深いため、この軌道に導入された正孔は、エネルギー的に非常に不安定です。

ドーピングの問題はひとまずおいておいて、移動度の高い p 型 TOS を実現するには、価電子帯上端 (VBM) の分散の大きい軌道を設計する必要があることがこれまでの話で理解できたと思います。上述のように、典型的な酸化物の VBM は主に O 2p 軌道で形成されていますが、この軌道は局在性が強いのです。つまり、O 2p 間の軌道の重なりが小さいため、一般に、酸化物の正孔の有効質量は大きく、移動度も小さくなります。その上、O 2p はエネルギー準位も深く、正孔がエネルギー的に不安定であることを意味しています。TCO で p 型伝導性を得ることが難しい原因がここにあるのです。

結局、高い正孔移動度を実現するためには、

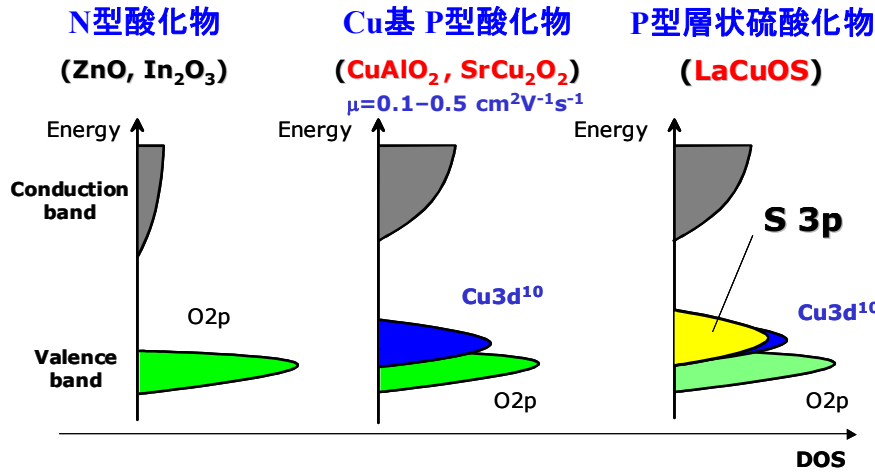
(i) 酸素間距離を縮める

(ii) O 2p に近いエネルギー準位を持つ陽イオン M を導入して O 2p - M 混成軌道を作る

ことで VBM の分散を大きくし、また、VBM のエネルギー準位を上昇させることが効果的であろうと考えられます。これらは同時に、正孔のドーピングをしやすくする効果もあると期待されます。

O 2p にエネルギーが近い金属イオンとしては、例えば遷移金属の 3d 軌道が挙げられます。ただし、透明導電体に必要な「可視域に吸収を持たない」という条件を同時に満たすためには、3d 軌道は完全に電子で占有されている必要があり、 $3d^{10}$ 配位を持つ Cu^+ イオンを含む酸化物が p 型 TOS の候補とな

ります（以上に述べた場合の電子構造の模式図を下に示しておきます）。



酸化物の電子構造の模式図（状態密度表示）

このような指針のもと、初めての p 型 TCO、CuAlO₂が見出され、その後、同じ指針に沿って、CuGaO₂、SrCu₂O₂といった一連の p 型 TCO を見つけてきました。下の図から、価電子帯は Cu 3d 軌道と O 2p 軌道の混成軌道からできていることがわかります。

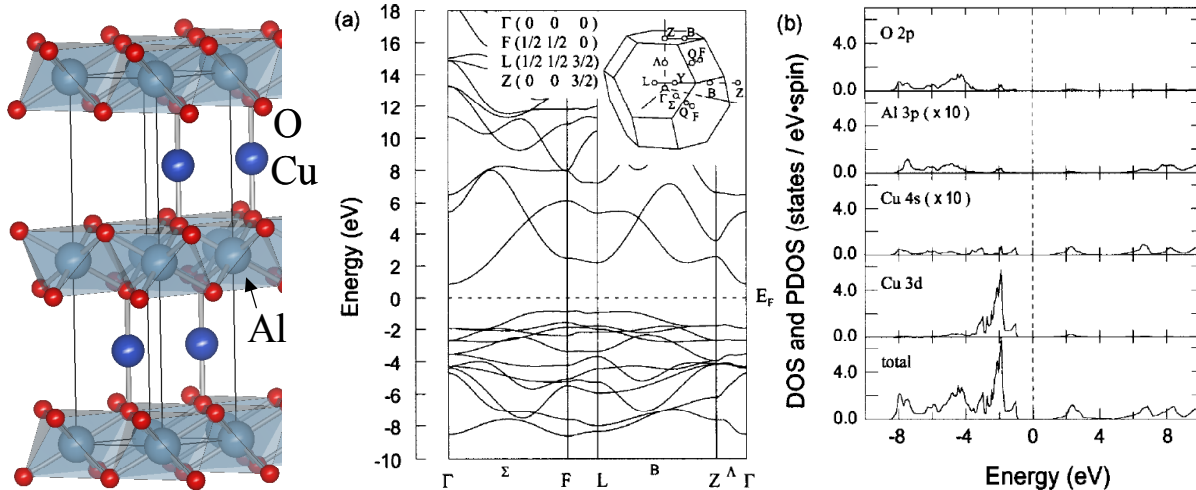


図 初めての p 型 TCO, CuAlO₂の(左)結晶構造、(中)バンド構造、と(右)部分状態密度。

さらに、これらの p 型 TOS に電子伝導性を付与するには、深い CBM を形成する元素を添加すればよいと考えられます。バンドアライメント図からわかるように In³⁺が候補として挙げられますが、実際に CuInO₂について検討を行ったところ、この物質が、酸化物で初めての、n 型/p 型両極性にドーピングできる材料であることを見出しました。

p 型 TCO がいくつか発見された結果、n 型 TCO である ZnO と p 型 TOS である SrCu₂O₂を組み合わせ、発光ダイオード(LED)を作り、酸化物で初めての電流注入による紫外発光に成功しました。ZnO はバンドギャップ約 3.3 eV の直接遷移型半導体であり、励起子の束縛エネルギーが 59 meV と室温のエネルギー(26 meV)よりも大きいことから、室温励起子に由来する紫外(380 nm)発光材料として知られています。これに p 型層である SrCu₂O₂から正孔を注入することで、ZnO 内で電子と正孔が再結合し、そのエネルギーが紫外光として放出されるのです(下右図)。下左図に見られるように、順方向電流注入によって 382 nm に発光ピークが観測されました。

補注：「励起子」とは、半導体中の電子を光で励起して生成した電子と正孔が、お互いの電荷による静電引力により結合して原子状の状態になったものです。バンド間の電子-正孔再結合による発光を利用した発光デバイスと比較して、励起子を使うことで発光エネルギーの範囲が非常に狭くなり、発光効率が高い発光デバイスを作れると考えられています。

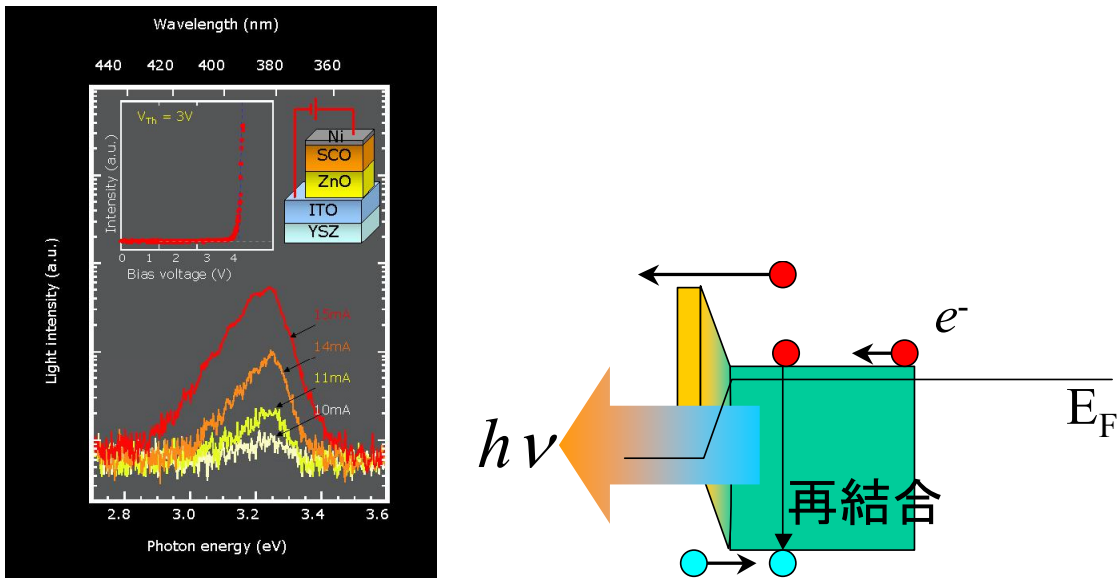


図 (左) ZnO/SrCu₂O₂ p/n 接合紫外発光ダイオードからの発光スペクトル。
(右)発光ダイオードの動作原理

このように、透明酸化物導電体にも p 型材料が発見され、実際に電子デバイスが動くことが確認され、酸化物が半導体として使えることが認知されてきました。そのため、今では、半導体デバイスに使える TCO を特に「透明酸化物半導体(Transparent Oxide Semiconductors: TOS)」と呼んでいます。

1.4. よりよいp型TCOを探す

しかしながら、この LED 構造では、SrCu₂O₂ 内の正孔の移動度が小さく、ほとんどの電流は、ZnO から電子が SrCu₂O₂ に注入されることで消費され、発光効率が上がりません。また、高濃度ドーピングも実現できませんでした。そのため、もっと正孔移動度が高く、高濃度ドーピングが可能な新しい、p 型 TOS を探すため、

(iii) 価電子帯を形成する陰イオンの波動関数を O2p より広がったもので置き換えるというアプローチを採用して新しい材料探索を行いました。ただし、単純な硫化物ではバンドギャップが小さく透明という条件を満たしません。

この両者の条件を満たす物質として、層状オキシカルコゲナイド LaCuOS、LaCuOSe (下(C)図に結晶構造) について検討を行いました。その結果、LaCuOSe は 8cm²/Vs の高い正孔移動度を示し、Mg ドープにより縮退伝導も実現できることがわかりました。これらの物性は、青色 LED の発光層材料として実用化されている GaN でも実現されていないものです。このような優れた正孔輸送特性は、下図に示す電子構造から理解できます。当初目論んだように、正孔の輸送路である価電子帯端は Cu-S 混成軌道で形成されており、特にΓ-X 方向のバンド分散が大きく有効質量が大きくなっています。伝導帯端は Cu 4s 軌道で形成されているが、Cu(S,Se)層が2次元構造を持つため、バンドギャップが大きく、透明半導体となっているのです。

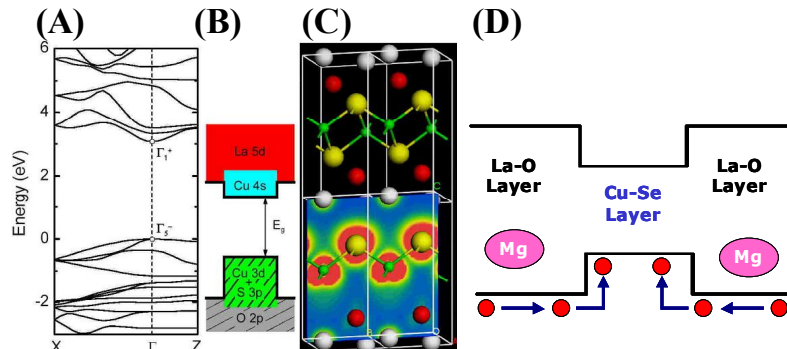
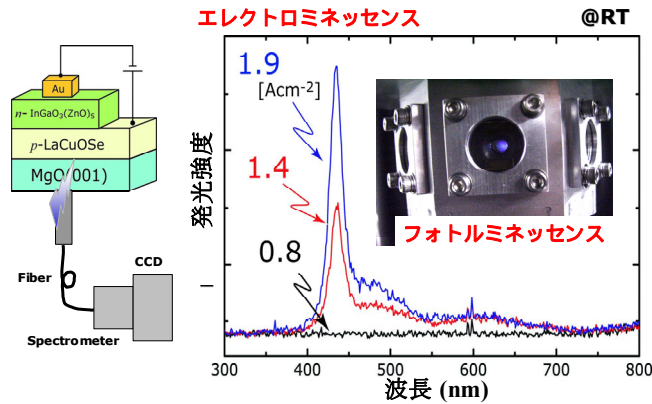


図 LnCuOChの2次元電子構造。(A)バンド構造、(B) バンドギャップ付近の電子構造の模式図、(C) 正孔濃度マップ、(D)自然変調ドーピングの模式図

このような構造はもう一点、興味深い電子構造的な特徴を持ちます。バンドギャップを形成しているのが Cu(S,Se)層であり、交互に積層している LaO 層はこれよりも広いエネルギーギャップを有し、

上右図に模式的に示しているような電子構造を持つと考えられます。このような構造により、上中図の価電子密度分布に見られるように、正孔が Cu(S,Se)層に閉じ込められています。このような低次元電子構造により、 10^{20}cm^{-3} 以上の高ドープ試料でも正孔移動度が $4\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度にしか低下せず、また、励起子発光強度の低下も抑えられるという、特徴的な光電子物性を示すものと理解しています。さらには、 40meV にもなる励起子結合エネルギーも、部分的に Cu(S,Se)層に閉じ込められる効果によるものと考えています。



LaCuOSe を発光層として用いた、室温励起子発光ダイオード

このような特性を活かし、上図に示すような、発光ダイオードを試作し、室温で電流注入による励起子由来の青色発光が得られることを実証しました。

1.5. 透明酸化物半導体 (TOS)に必要とされる特性：キャリア密度の広範囲・精細制御

半導体デバイスは、キャリア密度、ポテンシャル分布を制御することによって様々な機能を創り出しています。そのため、TCO で要求されるように、キャリア密度が高い方が良いわけではありません。それどころか、一般的に 10^{17}cm^{-3} 以上のキャリア密度が存在すると、電子と正孔の再結合時間が短くなり、太陽電池の発電層としても発光デバイスの発光層としても特性の低下が著しくなります。p/n 接合を考えると、キャリア密度が高くなるほど枯渇層幅は狭くなるため、過剰なキャリアは整流特性や逆方向耐電圧を劣化させます。電界効果トランジスタのような、外場でキャリアを誘起するデバイスにおいても、誘起可能なキャリア密度よりも膜中キャリア密度は十分低くなければデバイスとして機能しません。つまり、TOS には、キャリア密度を低濃度（例えば $<10^{16}\text{cm}^{-3}$ ）から高濃度まで高い制御性をもって変えられることが必要とされるのです。

ところが、ZnO などこれまで用いられてきた TCO では、意図的にキャリアドーピングをしなくても 10^{18}cm^{-3} 以上のキャリアが導入されてしまい、カウンタドーピングなどを用いない限り、低濃度でのキャリア制御は困難という問題があります。

1.6. 高品質透明酸化物半導体単結晶薄膜をチャネルに用いた高性能TFT

そこで、ZnO と異なり、高品質薄膜が容易につくれ、キャリア濃度を非常に低い濃度で安定に制御できる材料として、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は整数)に着目しました。この材料は、下図に示すような層状の結晶構造を持ち、一見複雑そうに見えます。

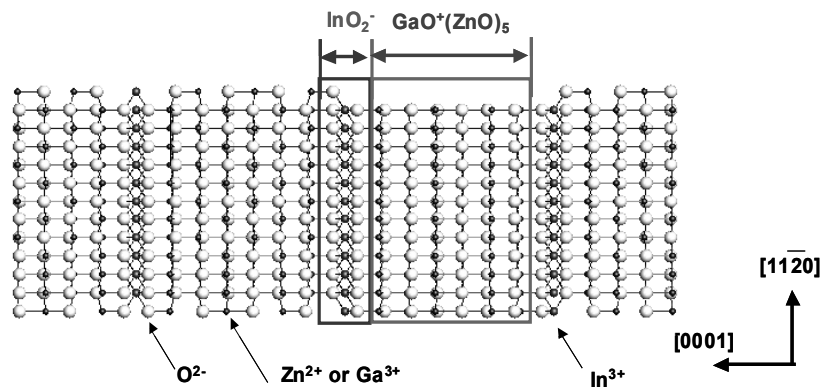


図 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ の結晶構造

ところが、「反応性固相エピタキシャル成長法」という方法を使うと、非常にきれいな単結晶薄膜を

簡単に作れます。下左図は、高分解能透過電子顕微鏡写真を示していますが、上記の結晶構造図のように、 InO_2 層と $\text{GaO}(\text{ZnO})_m$ 層が交互に積層したきれいな構造ができています。このようにして作製した $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 単結晶薄膜では、残留キャリア濃度が 10^{15} cm^{-3} 以下と低くなります。実際にこの薄膜を n 型チャンネル層に用いることで、下右図に示すような “Normally-off (閾値電圧 $V_{th} \sim 3 \text{ V}$) 特性”、電界効果移動度 $\sim 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、電流 ON/OFF 比 $\sim 10^6$ と、非常に良好な特性の TFT を作成することができました。

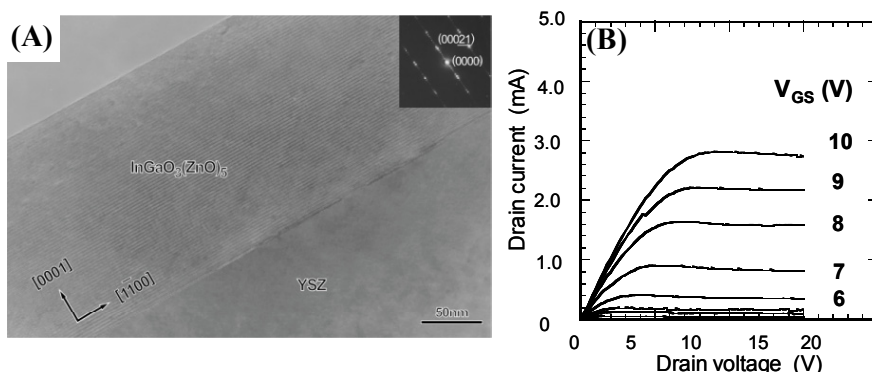


図 (A) $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 膜の透過電子顕微鏡像、(B) $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 膜をチャンネルに用いた電界効果トランジスタの出力特性

1 7. 薄膜トランジスタの課題：フレキシブルディスプレイを実現する新しい半導体材料の必要性

いまや半導体デバイスはいろいろなところに使われています。平面テレビの多くは、「アクティブマトリックス型液晶ディスプレイ (AMLCD)」に分類され、その画素制御には、アモルファスシリコンや低温多結晶シリコン (LTPS) をチャンネルとした薄膜トランジスタ (TFT) が使われています。現状の製品では、これら TFT は比較的廉価な無アルカリガラスの上に形成されています。基板をプラスチックに置き換えることによって軽量化し、壁掛け型テレビを実現するという研究が進められています。さらに、フレキシブルコンピュータやペーパーライクディスプレイなどの新しいデバイスを実現できると期待されています。

このような、軟化温度の低いプラスチック基板に TFT を形成する研究は、a-Si:H や有機半導体を中心に進められていますが、これらの材料は、TFT の性能を示す「電界効果移動度」が $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と小さく、性能が悪いことが問題になっています。私たちは、酸化物が新しいフレキシブルデバイス材料として有望であり、a-Si:H や有機半導体よりも優れていることを見つけました。

1 8. 新しいフレキシブルデバイス材料：アモルファス酸化物半導体

上で述べた電子構造の違いにより、酸化物の電子の移動度がシリコンなどの半導体よりも大きくなることはほとんど期待できません。ところが最近になって、使用目的によっては、酸化物の半導体デバイスの方が、シリコンなどの既存の半導体よりも優れている用途があることがわかってきました。

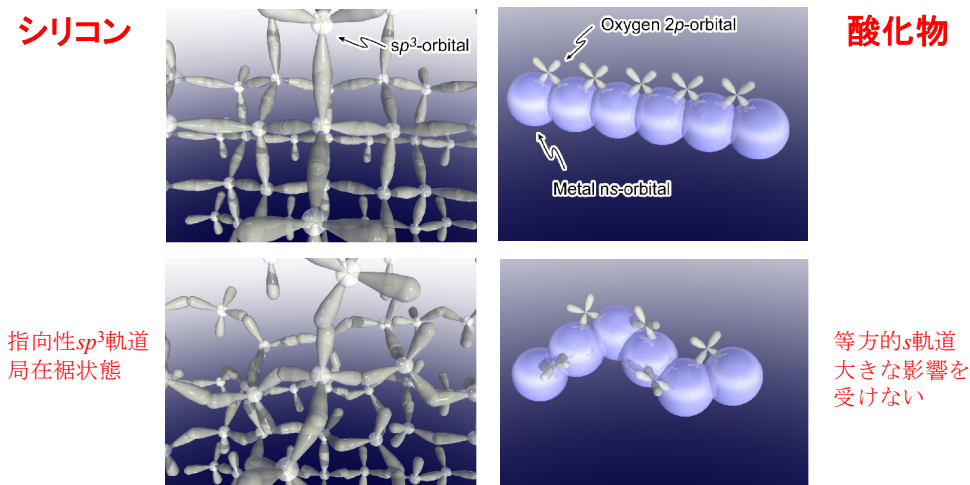


図 共有結合性半導体(右)と酸化物半導体(左)のキャリア伝導路のイメージ図。楕円体形状は sp^3 軌道を、酸化物の大きい球は s 軌道を表している。

代表的な半導体であるシリコンでは、指向性の強い sp^3 結合がキャリアの伝導路を形成するため、歪んだアモルファス構造中では比較的高密度で深い局在状態を形成します。これが、a-Si:H の移動度が単結晶シリコンよりも 2~3 桁低い(a-Si:H TFT の電界効果移動度で $< 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)原因となっています(下左図)。一方で典型的な TOS では、伝導帯下端が球対称な金属の s 軌道で構成されており、これが電子の伝導路を形成しています。そのため、重金属の広がった s 軌道が伝導帯端を形成する TOS (In_2O_3 , CdO など) では、アモルファス相中の歪んだ化学結合によってもキャリア輸送が影響を受けにくいのです(下右図)。実際に私たちは、Cd-Ge-O や Cd-Sn-O 系の透明アモルファス酸化物半導体 (Amorphous Oxide Semiconductor: AOS)では、a-Si:H などに見られるような Hall 電圧の符号異常を示さず、 $10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ を超える Hall 移動度が得られること、さらに絶縁性から縮退伝導まで伝導性制御が可能なことを報告してきました。

表 a-Si:H と AOS の典型的な特性の比較

| | a-Si:H | AOS |
|---------|---|--|
| 電子移動度 | $\sim 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ (電界効果移動度) | $> 10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ (Hall 移動度) |
| 輸送機構 | ホッピング伝導 | 縮退伝導 ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) |
| Hall 電圧 | 符号異常 | 符号異常なし |

以下で述べるのは、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は整数)の組成を持つ透明酸化物半導体 IGZO についてです。この材料は結晶とアモルファスの両方の薄膜を作ることができますが、下に示す X 線回折図形、透過電子顕微鏡像のいずれからも、アモルファス IGZO の原子構造が結晶 IGZO とは非常に異なることがわかれると思います。特にアモルファス IGZO の XRD 図形では鋭い回折線は認められず、ガラス基板による $\sim 20^\circ$ 付近のハローと膜のアモルファス構造による $\sim 30^\circ$ 付近のハローが認められるだけであり、a-IGZO 膜がアモルファスであることを裏付けています。

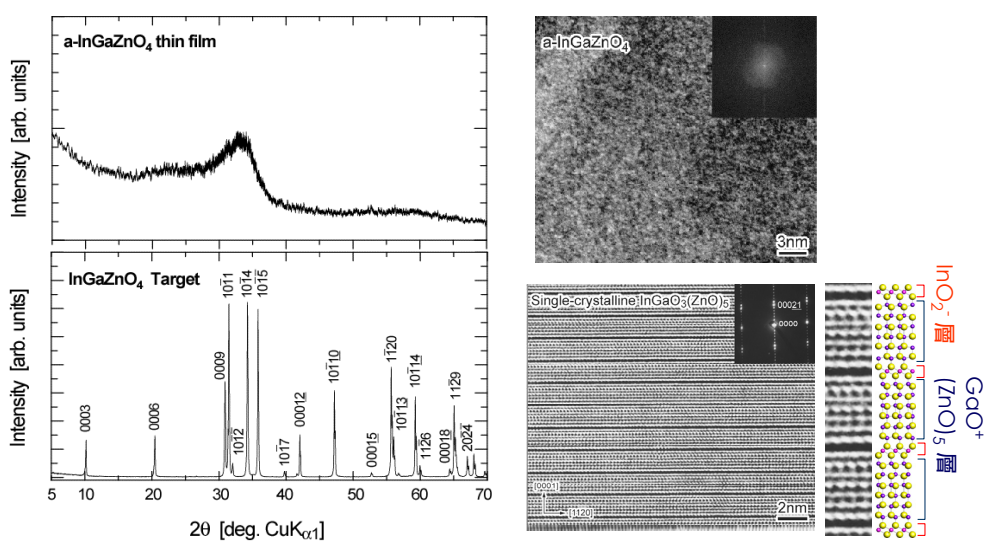


図 (左) X 線回折図形。上がアモルファス、下が結晶の IGZO。(右) アモルファス(上)と結晶(下)の IGZO の高分解能透過電子顕微鏡像。(右下) 結晶 IGZO の構造。

高濃度キャリアを含む半導体では、赤外領域に自由電子による光吸収が現れ(下図)、これをドレードモデルと Hall 効果測定の結果を使って解析することで、有効質量と運動量緩和時間を知ることができます。その結果から、アモルファス IGZO の電子の有効質量は $0.34m_e$ であり(m_e は自由電子の質量)、結晶 IGZO の $0.32m_e$ とほとんど同じであることがわかりました(下表)。有効質量はキャリアの伝導路を構成する波動関数の重なりで決まると考えられますが、この結果は、酸化物半導体のキャリア伝導路がアモルファス構造の影響を受けにくいという特徴をよく表しています。これらの値が IGZO 結晶と構造が似ている ZnO と近い($0.30m_e$)ということも、この考察を支持しています。

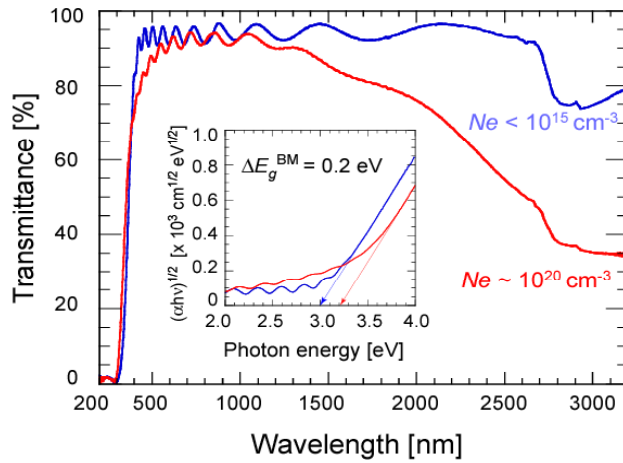


図 キャリア密度の異なる a-IGZO 薄膜の光透過スペクトル。N_eは室温におけるキャリア密度。

表 赤外域の自由電子吸収と Hall 効果測定結果から求めた有効質量と緩和時間。

| | 有効質量 | 緩和時間 (10 ⁻¹⁵ 秒) |
|---------|---------------------|----------------------------|
| a-IGZO | 0.34 m _e | 3.4 |
| sc-IGZO | 0.32 m _e | 3.0 |

1.9. 透明フレキシブルアモルファス酸化物トランジスタ

アモルファス酸化物半導体の最大の特長は、「室温で膜を作製しても半導体デバイスを作れる」ことにあります。室温でつくれるので、軟化点の低い、安いプラスチックの上にもTFTを作れます。実際、ペットボトルに使われているPET基板上にアモルファスIGZO薄膜をチャンネル層としたTFTを作製すると、曲げることができて透明なトランジスタシートを作ることができます。

下図は作製直後の動作特性を示しますが、ドレイン電流On/Off値で3桁程度、電界効果移動度で~8 cm²(Vs)⁻¹の良好なn型チャンネルトランジスタ動作が得られました。また、図(中)は曲げながらデバイス特性を測定している写真を示しています。この曲げ試験 (R=30 mm) 後のTFT特性についても、電界効果移動度は~7 cm²(Vs)⁻¹とわずかに低下しているものの、大幅なトランジスタ特性の劣化は起こりません。

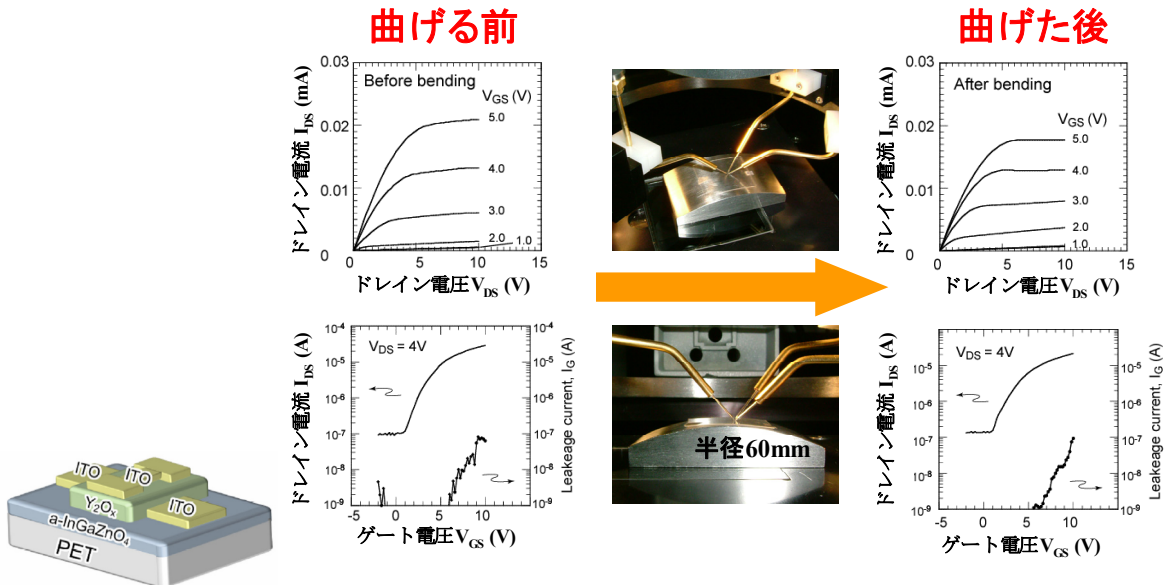
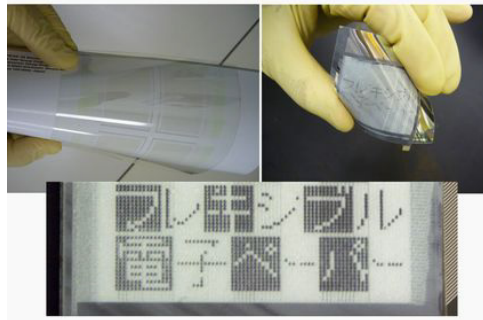


図 透明TFTの構造 図 アモルファスIGZOをチャンネルに用いた透明フレキシブルTFTの動作特性

昨年度の終わりには、凸版印刷がアモルファスIGZO TFTを使った電子ペーパーを試作しました(下図)。



凸版印刷が試作したアモルファスIGZO TFTを用いた電子ペーパー

2.0. 自然ナノ構造の利用：ナノポーラス結晶C12A7を利用した電界電子放出デバイス

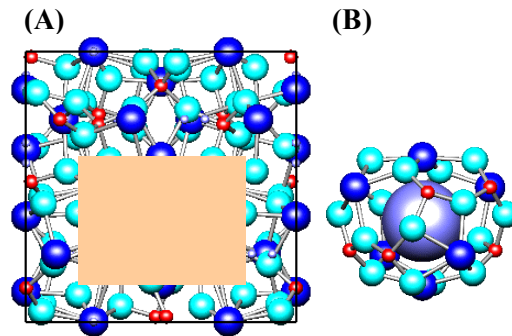


図 C12A7 の結晶構造

(A) 単位格子を<100>方向から見た図。自由酸素イオンは描かれていない。

(B) 籠（ケージ）構造。中心の大きな球が自由酸素イオン。

酸化物の持つ長所の一つは、多様な結晶構造にあることを述べましたが、 $12\text{CaO}_7 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)はそのような酸化物結晶の一つです。C12A7の結晶構造（上図）はケージ（内径~0.4nm）とケージ内に包接される自由酸素イオン（ O^{2-} ）からなっています。自由酸素イオンは容易に他の陰イオンと置換でき、通常は安定に存在しないOイオンやHイオンを高濃度で生成することができます。また、自由酸素イオンを全て電子に置き換えた C12A7:e では、ほぼ縮退した 100Scm^{-1} 以上の電子伝導度が得られ、高効率な電子放出も示します。

電子をケージ内に包接させた C12A7:e の電子構造は、第一原理計算によって下図のようであることがわかっています。フェルミ準位 E_F は、ケージ内に包接された電子がつくり、その電子密度は、ケージに緩く閉じ込められたようになっています。また、このエネルギー準位が高いことから仕事関数も低いことが予想されます。

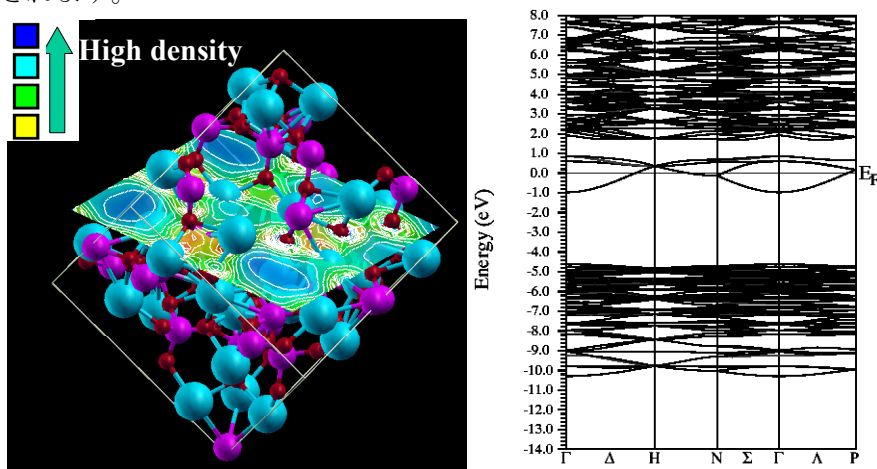
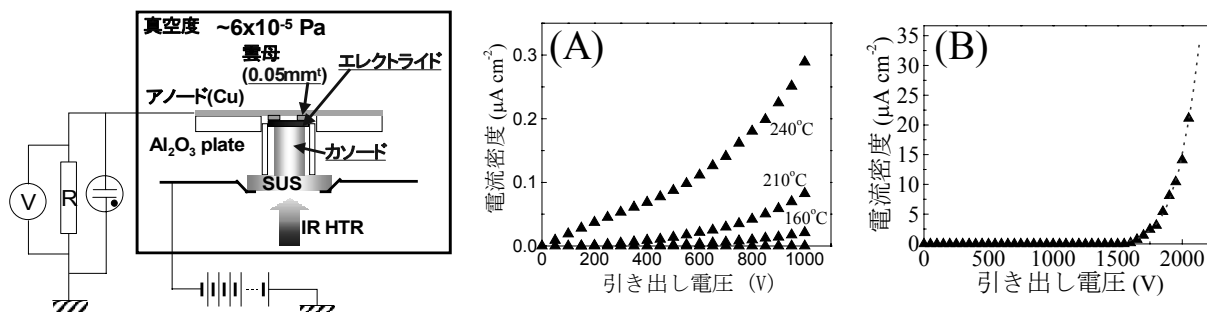


図 C12A7:e の電子構造。(左)包接電子の密度。(右)バンド構造

仕事関数が低い材料は、外部から電界をかけると容易に電子を放出します。そのため、「電子線源」材料として有望と考えられます。このような特性は、真空室中で試料表面から離れた電極に電圧をかけ、放出された電子を電流として測ることによって測定できます（下左図）。下右図は、1000V 以下の

低電圧下で測定した I - V 特性です。温度が上がるにつれて、加速度的に放出電流量が増大します。一定温度で測定すると、印加電圧の増大に伴い、指数関数的に電流が増大します。更に電圧を上げて測定する(図(B))と、 I - V 特性に温度依存性は認められなくなります。このような特性から、低電圧では熱電子放出、高電圧になると Fowler-Nordheim トンネルによる電界電子放出機構によって電子が放出されていることがわかりました。この特性から得られた仕事関数はわずかに 0.6eV であり、通常の物質としては異常なほど小さい値であることがわかりました。最近の研究では、この値は表面構造の変化と電界印加効果により小さくなっていることがわかってきました。



(左図) 電界電子放出特性の測定装置。(右図) (A) 低電圧での I - V 特性、(B) 高電圧での I - V 特性

このように、 C12A7:e から高密度の電子線が得られることが確認できたので、次に電界放射型ディスプレイ (FED) 型の発光デバイスを試作しました。ここでは、収集電極に蛍光体を塗布した構造を作製しました。この結果、下図に見られるように、普通の蛍光灯照射下でも明確に緑色発光する FED デバイスが動作していることが確認できました。

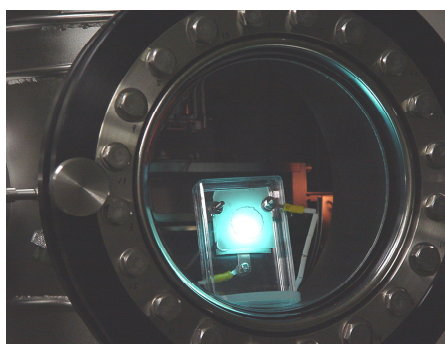


図 C12A7:e を用いた電界電子放射デバイスが動作している様子

2.1. 真空紫外透過ガラス・深紫外用ファイバ

現在量産されている超高集積回路では、 ArF エキシマレーザーを用いたリソグラフィ技術により、デザインルールは 65nm まで小さくなっています。次世代プロセスには液浸プロセスを使うことが検討されていますが、その先は、従前通り、波長が 157nm という極短波長のフッ素分子レーザーや極短波長光 (EUV) を光源とする微細加工が必要と考えられています。

ところが、 157nm のレーザーを使おうとすると、そのためのレンズやマスク材料がないことが問題になります。通常使われているシリカガラスは、バンドギャップが $\sim 8.5\text{eV}$ 程度とされていますが、構造歪みによる微小な吸収のため、 157nm の光はほとんど透過しません。これに対し、フッ素をシリカガラスにドーピングすることで、歪みの大きい Si-O-Si 結合を Si-F の形で切断し、構造緩和を促進させる結果、 157nm の光が良く通るガラス「モディファイドシリカ (modified SiO_2)」が誕生しました。このガラスは現在、フォトリソグラフィ用マスクとして実用化されています。さらに最近では、modified SiO_2 を母材するの光ファイバーもされています (下図)。

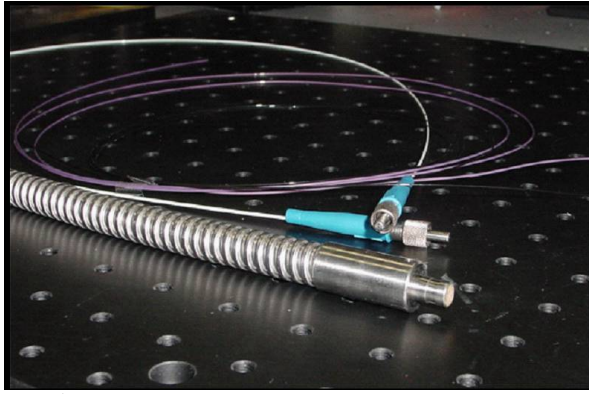


図 ArFレーザのパワー伝送が可能な深紫外用ファイバーバンドル