

透明酸化物半導体：物質設計とデバイス応用

細野 秀雄

Transparent Oxide Semiconductors: From Material Design to Device Applications

Hideo HOSONO

Study of transparent conductive oxides (TCO) has a long history of ~50 years. However, all the TCOs reported had been limited to n-type materials. A new frontier of transparent oxide semiconductors (TOS) opened by discovery of p-type transparent conductive oxide (TCO) in 1997. Since then, a series of p-type TOSs have been reported along with several electronic devices based on TOS. This paper describes our approach to novel TOS utilizing low dimensional nanostructure built in crystal structures of transparent oxides and reviews the new materials, comprehensive understanding of p/n directivity of TOS based on band lineup, and devices utilizing TOS such as transparent transistor. New extension of amorphous oxide semiconductors is suggested.

Key words: transparent conductive oxide, transparent oxide semiconductor, transparent electronics, transparent device, oxide electronics

1. 透明導電性酸化物から透明酸化物半導体へ

一般に、光学的透明性と電気的導電性は相反する性質である。サファイヤやガラスは透明であるが絶縁体であり、金属はすぐれた導電体だが可視光に不透明である。透明で高い導電性を示す一群の酸化物は、TCO (transparent conductive oxide: 透明導電性酸化物) と称されている¹⁾。In₂O₃:Sn (ITO), SnO₂:Sb や ZnO:Al が代表例で、1950年代から透明で電子伝導性を示すことが見いだされており、現在では各種ディスプレイや太陽電池などの透明電極材料として不可欠な物質群となっている。しかしながら、近年まで知られていた TCO は電子が伝導を担う n 型のみで、正孔が伝導を担う p 型物質は 8 年前まで知られていなかった。そのため、多様な半導体の機能のオリジンである pn 接合の形成が不可能で、透明な半導体としてはほとんど注目されていなかった。川副・細野グループは、1997 年に「透明 p 型酸化物半導体」の設計指針とともに、その具体例として CuAlO₂ を *Nature* 誌に報告し²⁾、これによってはじめて p および n 型の両物質が揃い、TOS (transparent

oxide semiconductors: 透明酸化物半導体) の世界が開ける基礎が固まった^{3,4)}。その後、2000 年には透明 pn 接合が形成され、電流注入で紫外線を発するダイオードがはじめて試作され⁵⁾、2003 年には多結晶シリコン並みの性能を有する透明薄膜トランジスター (TFT) が酸化物を活性層とすることで実現する⁶⁾ など、TOS のフロンティアが拡大している。また、ごく最近、p 型の ZnO と、それを使った青色の LED が報告された⁷⁾。

筆者の研究グループは、「ありふれた透明な酸化物を使って、独自の視点と工夫で、電子が主役となる新しい機能性の発現を狙う」という基礎的な探索研究を、「透明電子活性」という主題のもとに展開している⁸⁾。そのおもな研究領域は、透明酸化物半導体と透明光学材料（特に真空紫外用材料と干渉フェムト秒レーザーパルスによるナノ加工とデバイス応用）の 2 つである。本稿では、透明導電性酸化物から新たに開けた透明酸化物半導体のフロンティアを、物質設計からデバイス応用にわたって総括する。誌面の関係から、筆者らのグループの研究が主体となってしまうこと

東京工業大学フロンティア創造共同研究センター (〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259) E-mail: hosono@msl.titech.ac.jp

† 詳しくは URL <http://lucid.msl.titech.ac.jp/~www/> を参照されたい。

をお許し願いたい。

この分野は、世界的に研究が活発化しており、MRS 年会などでもシンポジウムがしばしば組まれるようになってきた。日本学術振興会「透明酸化物光・電子材料第 166 委員会」⁹⁾が、2 年ごとに主催する International Symposium on Transparent Oxides for Electronics and Optics (TOEO) は、この領域にフォーカスをおく唯一の定期的な国際会議で、*Thin Solid Films* 誌に論文集を載せている。また、International Workshop on Oxide Electronics (WEO) は、酸化物高温超伝導体や強相関酸化物なども含み、よりデバイスに重点を置き、日・米・欧にローテーションで毎年開催されている¹⁰⁾。これらの会議の論文集は、急速に進展しつつあるこの分野の様子を把握するのに便利である。

2. 透明酸化物の特徴と筆者らのアプローチ

透明酸化物は、ワイドギャップの単体および化合物半導体と比べて、何が最も本質的な差異であろうか。筆者は、化学結合のイオン性の大きさにある、と考えている。酸化物では、金属イオンと酸素イオンの電気陰性度の差が大きいため、結合は高いイオン性を有している。イオン結合は、カチオンとアニオンとのクーロン力でできているため、共有結合のように結合の強さに方向性がなく、イオンを球と考え、その充填によって結晶の構造が第一近似で決まってしまう。共有結合性の高い結合から構成される典型的な半導体の構造はダイヤモンド型のみであり、構成元素が 2 つになるとウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型の 2 種になるが、基本は変わらない。これに対して透明酸化物では、とりうる結晶構造はきわめて多数で、かつ周期律表のほとんどすべてのカチオンを構成要素とすることができる。また、酸化物がイオン性の高い結合から構成されていることは、電子物性を支配する価電子帯上端 (VBM) と伝導帯下端 (CBM) の性格がまったく異なるというバンド構造につながる。すなわち、VBM はおもに酸素イオンの 2p 軌道が、CBM は逆に金属イオンの空の s 軌道 (遷移金属酸化物を除く) が支配的な寄与をしている。正孔と電子の輸送をそれぞれ支配する VBM と CBM のおもな構成軌道成分がこのように著しく異なることは、化合物半導体物質ではみられない。VBM は酸素イオンの 2p 軌道で共通であり、金属イオンの個性は CBM に現れることになる¹¹⁾。

以上のような特徴から、透明酸化物をもとにした物質を舞台に、化合物半導体でないユニークな電子機能の発現を目指して筆者らがピックアップしたのは、ナノサイズのケージからなるマイクロポーラス結晶と、二次元の層状構造をもつ結晶である。これらの結晶は、適当なポテンシャル

障壁をもてばゼロ次元、および二次元の量子構造を形成することが期待される。半導体の分野で、精密な微細加工や 1 層ごとの積層技術で形成される人工の量子点や超格子構造と類似の「低次元構造に固有の電子状態」が、結晶構造自体の中に内包されているとみなすことができる。これらの低次元電子系に固有の物性の探索には、良質の試料 (電子デバイスとしては薄膜) の作製が不可欠である。特に層状結晶のエピタキシャル薄膜の形成は、通常の方法では困難であったため、興味深い特性がマスクされてしまっていることも少なくない¹²⁾。

3. 新透明 p 型酸化物半導体の設計：デルタドーピングが可能な物質 LaCuOCh へ

2 章で記したように、透明酸化物の VBM は電気的に陰性な酸素イオンの孤立した 2p 軌道からおもに構成されている。このため、正孔を VBM に導入できたとしても、酸素イオンの 2p 軌道に局在してしまい、電界を印加してもドリフトしない。これが、透明酸化物で p 型伝導性の実現が困難な主因である。逆にいえば、酸素イオン上の正孔の局在を崩すことが p 型化の戦略となる^{13,14)}。

筆者らは、共有性の金属-酸素結合を形成させるために、酸素イオンの 2p 軌道に近いエネルギー準位を有し、かつ閉殻の電子配置 (開殻電子配置では d-d 遷移により可視域に吸収が生じてしまう) の金属イオンの酸化物を取り上げ、透明 p 型物質を探索した²⁻⁴⁾。その結果、電子配置 (Ar) (3d)¹⁰ という電子配置を有する Cu⁺ がこの条件を満たすと考え、その副酸化物の中でデラフォサイト構造をもつ CuAlO₂、CuGaO₂¹⁵⁾ や類似の O²⁻-Cu⁺-O²⁻ というダンベル鎖をもつ SrCu₂O₂¹⁶⁾ が 3 eV 以上のバンドギャップをもち、かつ p 型伝導性を示すことを見いだした。また、シリコンのように同一物質で不純物の種類を変えるだけで、p/n 制御が可能なはじめての両極性 TOS として CuInO₂^{17,18)} を見いだした。そして、ここで記した電子構造が実際にこれらの物質で実現していることを、光電子分光による実験とバンド計算から実証した。しかしながら、正孔の濃度、移動度ともに満足なレベルではなかった。

そこで、次に Cu⁺ を固定して、酸素イオンよりも Cu⁺ の 3d 軌道の準位により近く、かつ空間的に広がり大きな p 軌道が VBM を構成するであろうと考えられるカルコゲナイド (Ch) イオンを用いた。Cu₂Ch はバンドギャップが 1~2 eV なので、より大きなバンドギャップを有する酸化物との混合アニオン系の物質を探索した。酸素イオンと Ch イオンが混合した結晶は、両アニオンのサイズが大きく異なるため、ランダムに混合せずに層状構造をとって分離

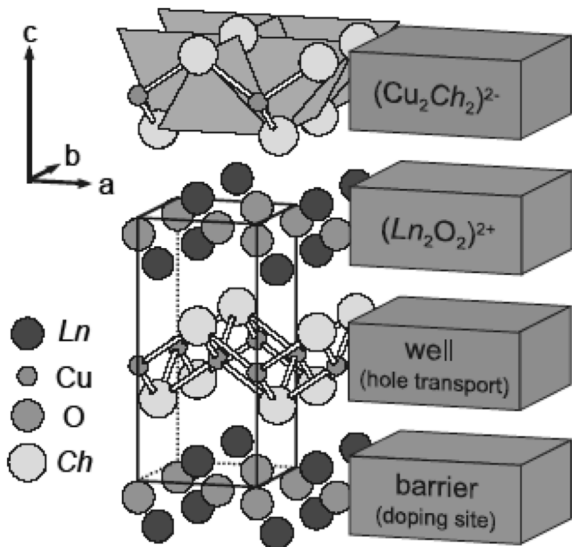


図1 透明p型半導体LnCuOChの結晶構造の模式図。
Ln=La, Ce~Eu, Ch=S, Se.

する物質がほとんどである。筆者らは、LaCuOChという図1に示す層状構造をもつ物質に注目した。正の電荷を有するLaO層と負の電荷をもつCuCh層がc軸方向に交互に積層した構造を有し、バンドギャップは約3eVである。

正・逆光電子分光による実測とバンド計算によって、この物質(LaCuOS)の電子状態を調べた結果を図2に示す。VBMはCu 3dとS 3pがよく混じって構成されている(O 2pはそれよりも少し深い準位にある)。一方、CBMはCu 4s軌道の寄与が大きい。すなわち、この物質のバンドギャップはCuS層のみでほぼ決まってしまう¹⁹⁾。LaO層中にある酸素イオンエネルギーはVBMよりも1~2eV深い位置にあるので、この層は電子的には障壁として働いて、正孔をCuS層内に閉じ込め、結果としてVBMのエネルギー分散を抑えてCu₂S(約2eV)よりも大きなバンドギャップ(~3eV)を与える。よって、この層状構造は、狭いギャップをもつCu₂S層とワイドギャップのLa₂O₃層が1分子層単位で交互に積み重なった、一種の超格子構造とみなすことができるかもしれない²⁰⁾。VBMを構成するChイオンの3p(S)や4p(Se)軌道はO 2pよりもエネルギー的にCu⁺ 3d軌道のレベルに近く、かつ空間的な広がりが大きいので、VBMを構成するCu-Ch結合はCu-Oよりも共

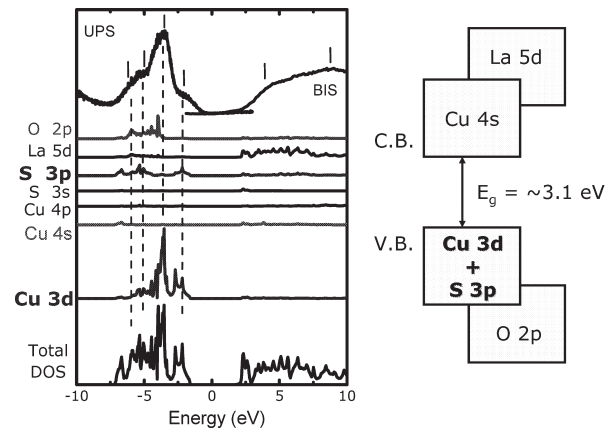


図2 LaCuOSの電子構造。(左)実測の正(UPS)・逆光電子(BIS)分光スペクトルとバンド計算による状態密度、(右)バンド構造の模式図。

有性が高くなり、正孔はより動きやすくなると考えられる。また、上述のような超格子構造は、量子効果などに起因するユニークな光・電子物性の発現につながるものが期待される。

そこで、後述する「反応性固相エピタキシャル成長法」でエビ薄膜を合成し²¹⁾、光・電子物性を測定した。得られた結果を表1にまとめる。

Se系では、La³⁺サイトをMg²⁺で置換することで、正孔を2×10²⁰ cm⁻³までドーピングすることができる。このとき、伝導率は温度に依存しない縮退型になり、室温での導電率は140 S cm⁻¹まで増大する。これまでワイドギャップの半導体では、GaNも含め、p型の縮退伝導性を示す物質は見いだされておらず、はじめての例となった²²⁾。その特徴は、不純物(Mg²⁺)のドーピングにより正孔の濃度が10¹⁹から10²⁰ cm⁻³以上まで増大しても、移動度は8から4まで減少するにとどまり、依然として高い値を保つことにある。不純物がドーピングされる層はLaO層であるが、(CuS層のほうがVBMが高いので)結果として生成した正孔が存在するのはCuS層と両者は空間的に分離されているため、イオン化不純物散乱による移動度の低下が顕著に生じないためと考えられる。GaAsなどの化合物半導体の高移動度トランジスター構造で生じるデルタドーピングが、自然超格子構造によって実現しているといえるであろう。

表1 透明p型酸化半導体の光・電子物性。

物質	CuAlO ₂	SrCu ₂ O ₂	LaCuOS	LaCuOSe
ホール移動度 (cm ² (V·s) ⁻¹)	0.1	0.5	0.6	8 (Mgドーピングで縮退化していても4)
室温での最高導電率 (S cm ⁻¹)	1	0.05	0.7	140
バンド間遷移	間接	直接	直接 (室温安定な励起子が存在)	直接 (室温安定な励起子が存在)

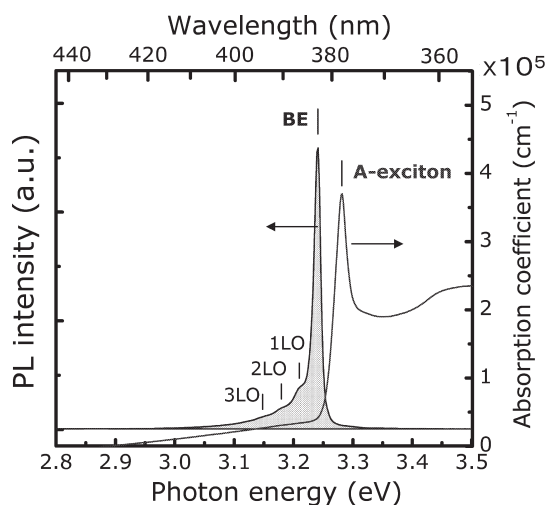


図3 LaCuOS エピタキシャル薄膜の吸収・発光スペクトル。10 K のデータ。束縛励起子 (BE) による発光帯にフォノンレプリカが見える。この励起子による吸収と発光帯は 400 K でも観察される。

上記のような二次元的電子構造に起因するユニークな性質は、光物性にも顕著に現れる。その代表的な例は、室温で安定な励起子の存在である。ワイドギャップ半導体で、室温で安定な励起子が存在する物質は ZnO だけである。筆者らは、LaCuOCh では、図 3 のように室温でも十分に安定な励起子が存在することを見いだした²³⁾。Cu₂Ch 結晶ではこのような励起子は存在しないので、自然超格子構造が励起子の閉じ込めに有効に働き、結合エネルギーが増大していると考えている。この励起子は、再結合によって青色の発光を与えるので、発光素子への応用が期待される。

4. 透明酸化物半導体のバンドラインナップと p/n 指向性

ここでは、これまで報告されてきた透明酸化物半導体の p/n 型指向性を、バンドラインナップから、統一的に眺めてみたい。バンドラインナップは、光電子分光による仕事関数の実測と光学的バンドギャップの値から、筆者らの研究室で作成した。図 4 は、バンドラインナップを、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ある。CBM と VBM の値が物質によって随分と異なるが、以下の規則性に気づく¹¹⁾。

- a. n 型酸化物半導体の VBM は -7 eV 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いない)
- b. n 型酸化物半導体の CBM は p 型のそれよりも 1~2 eV 低い
- c. p 型酸化物半導体の VBM は n 型のそれよりも 1~2 eV 高い

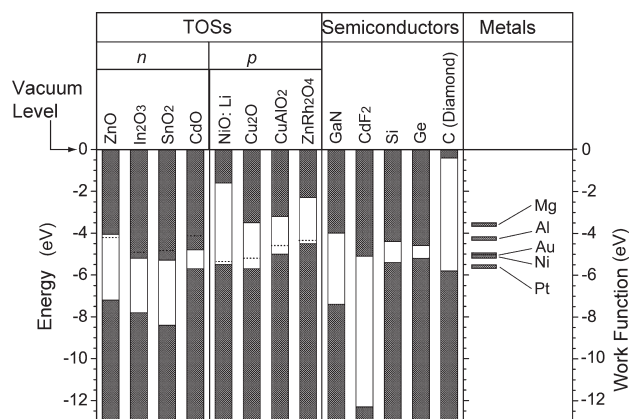


図4 透明酸化物半導体のバンドラインナップ。点線は測定試料のフェルミ準位。

開殻の電子配置をもつ遷移金属を除くと、酸化物の VBM は酸素の 2p 軌道から、CBM は金属の空の s 軌道からおもに構成される。よって、VBM はどの酸化物でも O 2p 軌道からおもに構成されるので、a. のようにそのエネルギー準位が大体揃うことになる。

バンドラインナップでは、すべての物質について真空準位を基準としているので、電子や正孔の安定性の比較が可能である。図で下に位置するほど電子は安定化し、逆に正孔は上に位置するほど安定化する。よって、真空準位から測った CBM の準位が低いほうが電子を導入しやすいために n 型になりやすく、逆に VBM が高いほうが正孔を導入しやすいために p 型になりやすいことになる。

それでは、n 型では CBM が低く、p 型では VBM が高くなっているのはなぜであろうか。開殻の電子配置をもつ遷移金属や希土類金属の酸化物を除くと、伝導帯の底部はおもに金属の空の s 軌道から、価電子帯の頂上部は酸素の 2p 軌道から構成されている。よって、関係する金属の空の s 軌道のレベルが自由な状態で低く、かつ、それどうしの空間的重なりが大きければ (バンドの分散が大きいことと同じ) CBM の準位は下がる。前者から主量子数の大きな重金属が、後者からは金属イオン間の距離が小さくなる稜共有構造をとる結晶が有利になる。図 4 の n 型酸化物は、これらのいずれか、あるいは両方を満たしている。一方、VBM を上げるには、酸素の 2p 軌道と拮抗するレベルを有する金属 (Cu⁺ のような閉殻構造をもたないと着色してしまう) を選択して、両者の間に共有性の結合の形成を図ればよい。つまり、両者の間に共有性の軌道ができれば、電子は結合性軌道だけでなく、反結合性軌道にも電子が入るので、VBM が上がることになる。この反結合軌道からなる VBM に正孔がドーピングされれば、透明性を保ったまま p 型伝導性が実現するはずである。

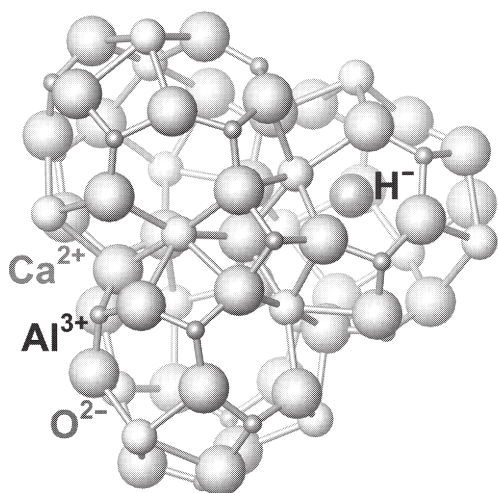


図5 C12A7の結晶構造. 直径0.44 nmのケージから構成される. ケージ中にH⁻を包接した場合の図.

5. 透明軽金属酸化物の導電制御：ナノ構造の威力

1954年のITOの発見以来、多くの酸化物の導電の制御が可能となってきた。しかしながら、クラーク数のトップ10以内の金属元素の酸化物で導電制御が可能な物質は酸化鉄と酸化チタンのみで、われわれの身の回りのありふれた酸化物である酸化アルミニウム、酸化シリコン、酸化カルシウムなどは、依然として教科書に記載されているほど代表的な絶縁体であった。すなわち、これまで導電性の制御が実現した酸化物は、遷移金属や重金属に限定されており、軽金属の酸化物に高い電子導電性を付与することは暗黙のうちに不可能と考えられてきた。これらの酸化物は、資源的に豊富で、環境調和性が高いことから、古くから陶磁器、ガラス、セメントなどの伝統的窯業製品の原料として用いられてきたが、半導体など電子が主役となるアクティブな機能は見いだされていなかった。

筆者らは、軽金属酸化物のひとつである12CaO・7Al₂O₃ (C12A7) 結晶を、電子導電体化することに成功した²⁴⁾。ここでは、そのあらましを記す。C12A7は、CaOとAl₂O₃はクラーク数1, 3, 5位の元素からなる典型的な絶縁体で、アルミナセメントの構成成分として現在でも大量に使われている。この物質は、図5のように、直径が約0.4 nmの正に帯電したケージを構成単位として、これらが互いに面を共有して空間的に非常に密に充填された結晶構造を有している。正に帯電しているケージ骨格の電荷を補償するために、酸素イオン(O²⁻)が、全ケージの6分の1に包接されている。ケージに緩く束縛されたO²⁻イオンは、セメント化学の分野では「フリー酸素イオン」とよばれていた。筆者らは、このようなC12A7が有する特異なナノ構造に着目し、上記の酸素イオンを、通常の状態では不安定なマイナ

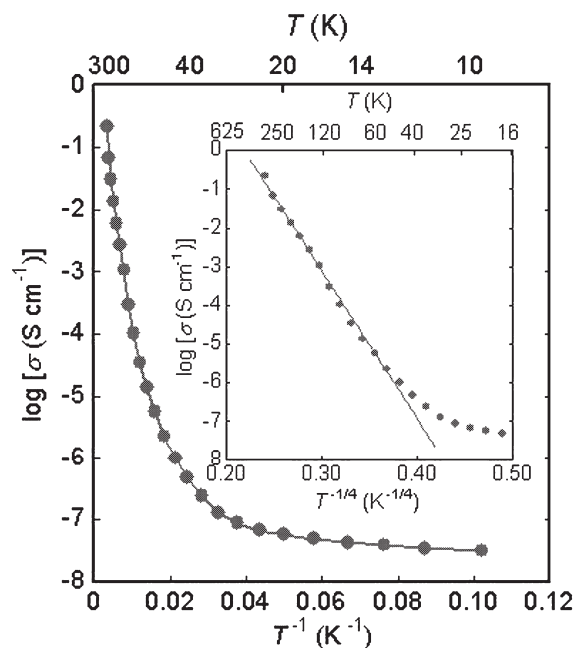


図6 紫外光を照射したC12A7:H⁻の導電率. 照射前の伝導度 (@RT) は10⁻⁸ S cm⁻¹.

スイオンで置換することによって、新しい機能の発現を狙った^{25,26)}。こうした試みの結果として、いくつかのユニークな性質を見いだしてきたが、そのひとつが電子導電性の発現である。

C12A7結晶を高温の水素ガス雰囲気下で熱処理すると、フリー酸素イオンをハイドライドイオン(H⁻)で部分的に置換した試料(C12A7:H⁻)が得られる。見かけは無色透明で、依然として絶縁体であるが、これに波長~350 nm以下の紫外光を曝すと黄緑色に着色し、同時に電気伝導度が急激に増大し、室温で~1 S cm⁻¹の導電率に至る(図6)。光照射をやめてもこの状態は安定で、350°C以上まで加熱しない限り永続的である。そして、350~400°C(水素の脱離の開始温度は~450°C)までの加熱により脱色し、同時に導電性も消失するが、紫外線を照射すれば再び伝導状態に変わり、この変化は可逆的である²⁴⁾。励起状態の構造緩和を取り入れた精度の高い埋め込みクラスター計算²⁷⁻²⁹⁾などから、この変化は図7に記す機構で生じることがわかった。1s²という電子配置をもつH⁻イオンは、C12A7のケージ中では350 nm以下の波長域の光を吸収し、H⁰と電子に解離する。生成した電子は、正にチャージしたケージ中にトラップされる。一方、H⁰は拡散して他のH⁰と結合してH₂分子を生成するか、あるいは残留しているケージ中のフリー酸素イオンと結合して安定なOH⁻イオンとなるので、光で生成したH⁰と電子の室温付近での再結合は抑制される。C12A7ではケージが密に充填した構造をとっているために、ケージ中にトラップされた電子は、隣接す

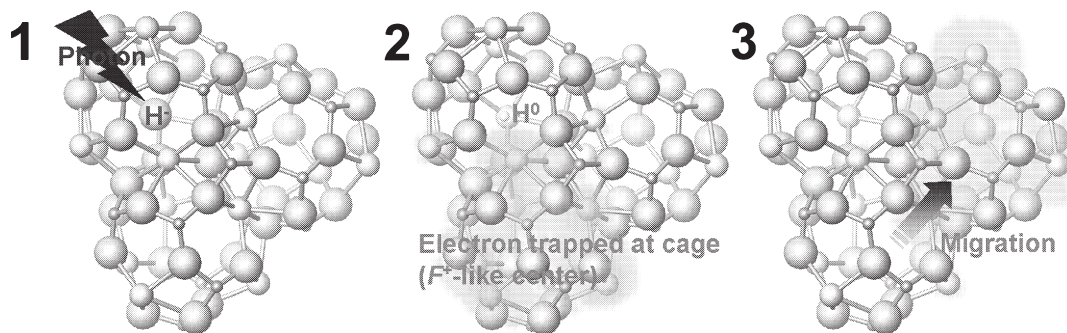


図7 C12A7:H⁻の紫外光照射による電子導電体のメカニズム。H⁻の光イオン化(1)、イオン化した電子の空のケージへの捕捉によるF⁺中心の生成(2)、F⁺中心電子の空のケージへのホッピング(3)。

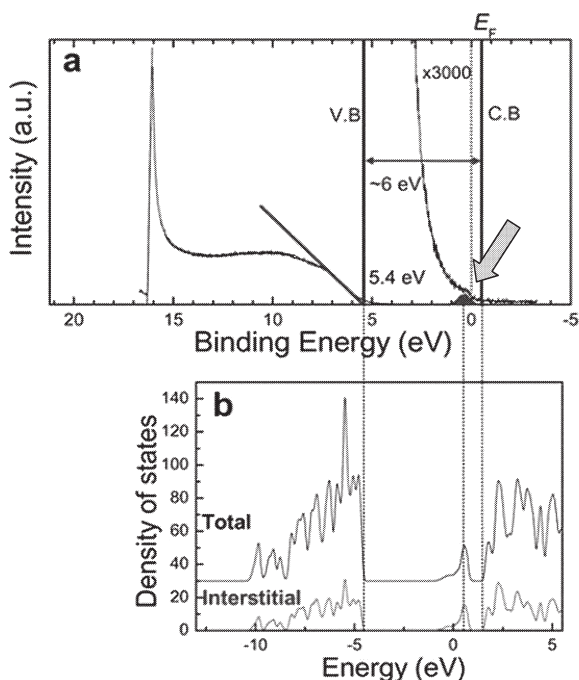


図8 C12A7 エレクトライドの電子構造。(a) 紫外光電子分光スペクトルと (b) Wien-2k による計算。矢印は電子により占有されたケージ伝導帯を示す。

る空のケージにホッピングによってドリフトする結果、永続的な電子導電性が発現することになる^{29,30}。イオン結晶中のF (F⁺) 中心は、その濃度がこの場合と同程度に高くなっても高い電子伝導を与えない。C12A7では正にチャージしたナノケージが面を共有することで、三次元につながった構造をとっていることから、ケージが伝導帯を形成している^{27,28}。単にF⁺中心の濃度が高いだけでは、高い導電性は発現しないのである²⁵。

すなわち、C12A7結晶の構造自体が三次元的な電子伝導路を内包しているので、電子キャリアさえ何らかの方法で生成させることができれば、H⁻の包接と紫外光照射以外のやり方で電子導電体化が可能ではないかと発想した。そのひとつの方法は、化学的な処理によって、ケージ中に

包接されているフリー酸素イオンを系外に引き抜き(酸素欠損をつくるということ)、かわってケージ中に電子を導入することである。フリー酸素イオンを酸化物としてトラップし、かわって電子をケージ内に導入するアプローチが考えられる。酸化カルシウムとしてトラップするために金属カルシウムを用いた真空熱処理によって、室温で約100 S cm⁻¹という伝導度を示す縮退型電子導電体を実現した³¹。このときのキャリア濃度は2×10²¹ cm⁻³であり、ほとんどすべてのフリー酸素イオンを電子によって置換できたことになる。このように電子がアニオンとして働く結晶はエレクトライド(電子化合物)²⁶と称され、1983年の発見以来、多くの関心を集めてきた。しかしながら、これまで低温かつ不活性雰囲気下でのみ安定なため、室温・空气中で安定な物質の合成が、この分野の最大の課題となっていた。筆者らが合成したC12A7エレクトライド(組成式[Ca₂₄Al₆₄O₆₄]⁴⁺(4e))は、通常の雰囲気中で500°C程度までは十分に安定なので、この課題をクリアしたのはじめての例となった³¹。

C12A7エレクトライドの紫外光電子分光を測定すると、図8のようにCBMの下端から約2 eVのところになんか状態密度が観測される³²。これはキャリアによるもので、通常の伝導帯(ケージの骨格のCa²⁺の4s軌道がおもに寄与しているので、「フレーム伝導帯」とよぶことにする)に加え、連続したケージからなる伝導帯(「ケージ伝導帯」とよぶ)がその下に存在することを示している²⁷⁻³⁰。C12A7構造中のケージは、アニオンを包接するスペースとして働くだけでなく、電子の導電路となるバンドを作り出しているのである。前章の議論で、「n型化にはCBMが真空準位から-7 eV以上低い位置にあることが望ましい」というクライテリアを当てはめると、フレーム伝導帯はこれを満たさないが、ケージ伝導帯は満足する。よって、C12A7という軽金属酸化物が高い電子導電性を示す起源が、そのナノ構造にあることが理解された。

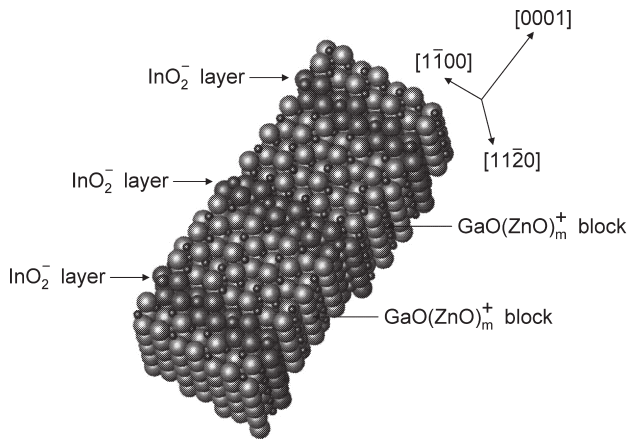


図9 ホモロガス化合物 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ の結晶構造。

6. 反応性固相エピタキシャル成長

ナノサイズの層状構造を有する複合酸化物（例えば高温超伝導体として知られる YBCO などの層状ペロブスカイト）は「自然の超格子」とみなすことができ、超格子構造に基づくユニークな物性を示す。こうしたユニークな物性をデバイスとして十分に活用するためには、良質な単結晶薄膜が必要不可欠である。例えば、ホモロガス相 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m = 自然数) は n 型の透明酸化物半導体として知られ、図9のように、 InO_2 層と Ga-Zn-O 層からなる自然超格子構造を有する。Ga-Zn-O 層の厚さは、 m の値を変えることにより自由に制御することが可能である。このような特徴的な構造をもつ $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ は、ユニークな特性を示すことが期待されるが、高品質エピタキシャル薄膜が作製できなかった。

単純な気相法により薄膜成長を行った場合、基板温度が低温だと、堆積膜は結晶化しない。一方、 800°C 程度の高温にすると、蒸気圧の高い ZnO が蒸発、あるいはより安定なスピネル型 ZnGa_2O_4 が析出するため、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ のエピタキシャル薄膜どころか、単一結晶相の薄膜すら作製できない。

筆者らは、「反応性固相エピタキシャル成長法 (reactive solid phase epitaxy, R-SPE 法)」と名づけた独自のエピタキシャル成長法を考案し、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 化合物の高品質なエピタキシャル薄膜の作製にはじめて成功した³³⁾。まず、厚さ 2 nm ほどの ZnO エピタキシャル薄膜を成長させ、次に室温でアモルファス In-Ga-Zn-O 薄膜 ($m=5$ 相当) を必要な厚さだけ堆積させる。作製した 2 層膜の表面をイットリウム安定化ジルコニア (YSZ) 単結晶板で覆い、大気中で加熱する。その結果、室温ではアモルファス状態だった In-Ga-Zn-O 薄膜が 800°C では結晶化し、 1000°C になると基板表面上の ZnO と In-Ga-Zn-O が固相反応す

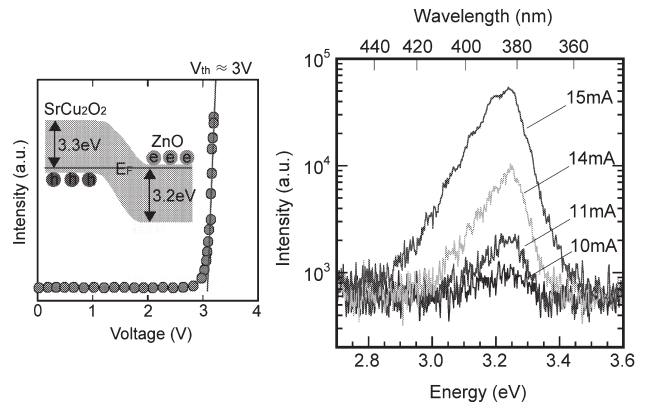


図10 p型 SrCu_2O_2 /n型 ZnO からなる接合ダイオードの電流注入による発光。発光ピークは ZnO の励起子のそれとほぼ同じで、閾値電圧はこの接合から期待される値 3.2 V に合致する。

ることにより、基板表面近傍に $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 単結晶層が生成し、さらに高温ではこの層が膜面に垂直に薄膜が成長して、最終的に一枚板の単結晶薄膜化する¹⁶⁾。

R-SPE 法を適用することにより、3章に記した複雑な自然超格子構造を有する、 LnCuOCh (Ln : 希土類, Ch : カルコゲン)³⁴⁾をはじめ、 ZnRh_2O_4 ³⁵⁾などの複合酸化物の高品質エピタキシャル薄膜成長を実現することができた。分子線エピタキシー法は、代表的な化合物半導体 GaAs の高品質エピタキシャル薄膜成長のために、うってつけの方法であった。それに対応して、反応性固相エピタキシャル成長法は、複雑な自然超格子構造を有する複合酸化物の高品質エピタキシャル薄膜を作製するための必殺技になるかもしれない。

7. デバイス応用

7.1 透明酸化物近紫外発光ダイオード^{4,5,36)}

n 型 TOS である ZnO と p 型 TOS である SrCu_2O_2 を組み合わせて、はじめての透明酸化物紫外発光ダイオードを実現した。ZnO はバンドギャップ 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 と大きく室温でも安定であり、それに由来する紫外 (380 nm) 発光材料として知られる n 型 TOS である。こうして作製したデバイスで、順方向の電流注入によって、図10にみられるように、382 nm にシャープな発光ピークが観測された。紫外発光強度が約 3 V で急峻な立ち上がりを示したことから、発光が ZnO 層側での電子-ホールの再結合に起因する発光であることが確認できた。

7.2 透明酸化物 pn ホモ接合ダイオード^{18,37)}

これまで、多くの n 型, p 型の TOS が報告されてきたが、同一の物質で n 型, p 型の両極性を示す TOS は知られ

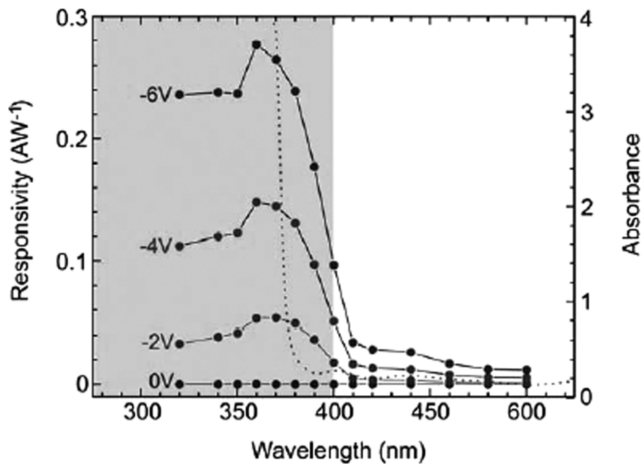


図11 p型NiO/n型ZnOの接合からなる紫外線センサーの分光感度。電圧は素子に印加した逆バイアス。

ていなかった。筆者らは、p型TOSであるCuAlO₂と同じ結晶構造をもち、分散の大きい伝導帯を形成すると期待されるCuInO₂において、置換ドーピングにより、n型およびp型伝導を実現した。さらに、それらを接合することで、立ち上がり電圧約1.8Vの良好な整流特性を示すpnホモ接合ダイオードをはじめて実現した。

7.3 透明紫外線センサー³⁸⁾

オゾン層の破壊が危惧される中、人体にとって有害な紫外線(UV-B)を検知する紫外センサーの重要性が高まっている。最近では、GaNを用いた携帯型紫外線センサーが市

販されている。TOSは可視光領域において透明で、化合物半導体と比較して熱的・化学的に安定なため、紫外線センサーに適した材料と考えられる。YSZ基板上にn-ZnO/p-NiO:Li/ITO(電極)を、パルスレーザー堆積法によりエピタキシャル成長させ、ヘテロ接合ダイオードを用いた透明紫外線センサーを開発した。図11にUV応答性能を示す。-6Vのバイアスを印加することにより、波長360nmの紫外線で0.3 AW⁻¹の応答性能が得られた。これはすでに商品化されているGaN製UV検出器(～0.1 AW⁻¹)と同等の性能である。

7.4 透明電界効果型トランジスター

TOSにおける可視光透明性と伝導キャリアの濃度制御性から実現される新しいデバイスとして、透明電界効果型トランジスター(TFET)が期待されている。TFETは、能動型平面ディスプレイの駆動素子としてのみならず、バンドギャップが大きいので熱励起によるキャリア密度が低いことから、Si MOSFETで問題となっているオフ状態リーク電流を劇的に低減できる可能性もある。これまでに、代表的なn型TOSであるSnO₂やZnO等をチャンネル層に用いたTFETは報告されている³⁹⁾。しかしながら、これらTOSでは酸素欠損が容易に生成し高濃度の伝導キャリアが導入されるため、カウンタドーピングなしでは、チャンネル層の残留キャリア濃度を10¹⁷ cm⁻³以下にすることがきわめて困難である。そのため、作製され

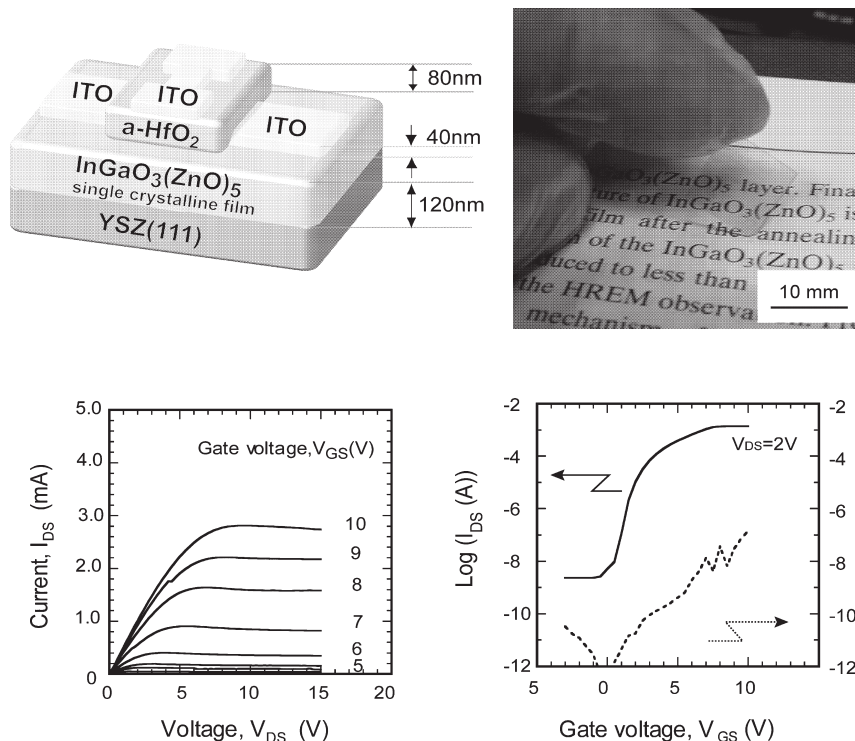


図12 InGaO₃(ZnO)₅単結晶薄膜を半導体層とするTFETの素子構造と特性。

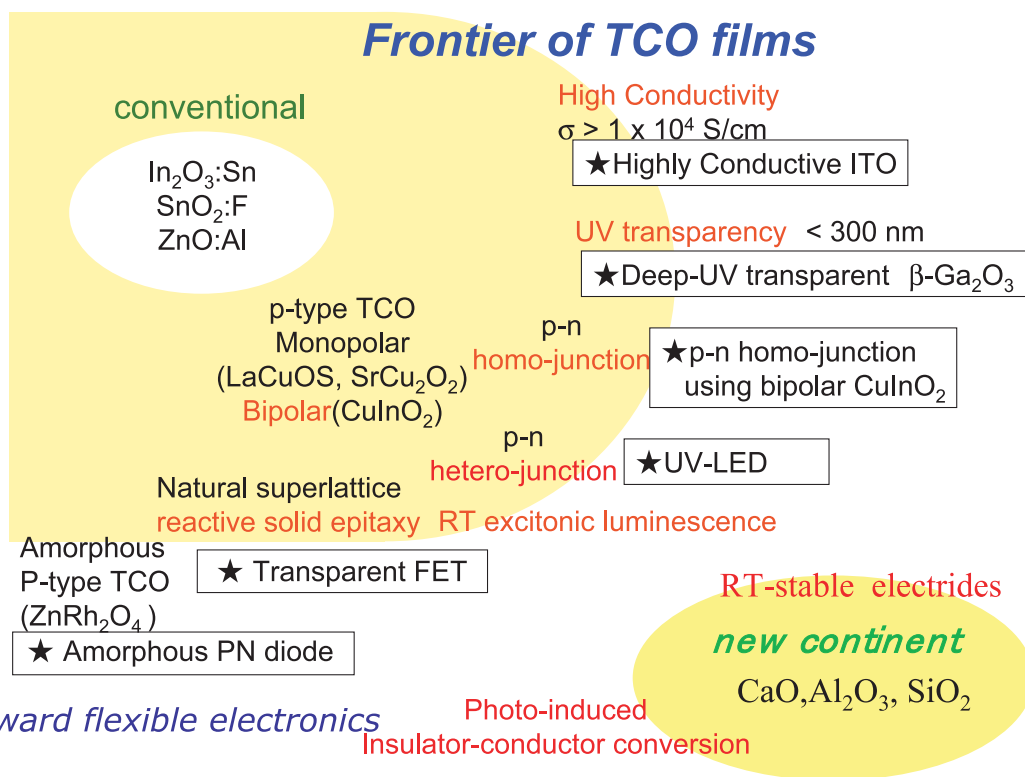


図13 透明導電性酸化物から開けた透明酸化半導体のフロンティア。

た TFET は、ゲート電圧が非印加時にもソースドレイン間に電流が流れる“Normally-on 特性”を示す。また、チャンネル層に伝導キャリアの主散乱原因となる結晶粒界を含む多結晶を用いているため、電界効果移動度 (μ_{eff}) は、 $\sim 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と低い。よって、TOS の TFET 用の半導体としての応用を図るには、Normally-off 特性（絶縁体が容易にできること）と、高い移動度が実現できる物質の選択がキーとなる。

そこで筆者らが注目したのは、ホモロガス化合物 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ である。m 層の ZnO の中に Ga が入って、それを InO_2 の層がサンドイッチした構造をしているので、有名な n 型 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ と同様に電子キャリアが生成するものと連想されるが、実は電子キャリアは非常に生成しにくい構造になっているのである。Ga³⁺ は、2つの ZnO₄ 四面体が底面を共有で生じる三方両ピラミッドの中心位置 (trigonal bipyramidal site) を占有し、5 配位構造をとっている。よって、Ga³⁺ は四面体構造をとっている Zn²⁺ を置換せず、最近接に酸素イオンを 5 つ配位して局所的に緩和した構造となっており、伝導電子を生成するのはかなりのエネルギーを要するものと考えられる。実際、この物質の良質のエピ膜を R-SPE 法で作製すると、キャリア濃度は 10^{15} cm^{-3} 以下まで低減した（この物質は、多結晶では数十 S cm^{-1} の導電性を示す TCO として知られ

ている）。

筆者らは、R-SPE 法で作製したこの薄膜を n 型チャンネル層に用いることで、“Normally-off（閾値電圧 $V_{\text{th}} \sim 3 \text{ V}$ ）特性”、 $\mu_{\text{eff}} \sim 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、電流 on/off 比 $\sim 10^6$ の実用デバイスへ応用可能な特性を有する高性能 TFET を実現した⁶⁾。図 12 に、TFET のデバイス構造を示す。各電極およびゲート絶縁膜には ITO およびアモルファス HfO_x （厚さ $\sim 80 \text{ nm}$ ）をそれぞれ使用し、可視光領域で完全に透明である。ドレイン電流 I_{ds} はソースドレイン電圧 V_{ds} の増大とともに急激に増加することから、チャンネルが n 型であることが確認できる。また、 $V_{\text{ds}} = 8 \text{ V}$ 程度以上で電流が飽和する明確なピンチオフ特性を示し、このデバイスが従来理論に従う、良好な動作をしていることがわかる。このデバイスの電界効果移動度（線形領域・飽和領域）は $\sim 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、従来の TFET と比較して大きく改善された。また、利得特性から、 10^{-9} A オーダーの低い off 電流、1 mA 以上の飽和電流 (on 電流)、 $\sim 10^6$ の高い電流 on/off 比が得られた。このような高性能な TFET は、チャンネル層として欠陥濃度の低い高品質単結晶薄膜を、ゲート絶縁膜として高誘電率（比誘電率 18）アモルファス HfO_x を用いたことに起因していると考えられる。以上の結果、適切な材料選択と高品質単結晶薄膜作製技術を組み合わせることにより、TOS を活性層に用いて、多結晶シリコント

ランジスターに匹敵する性能をもつ TFET を実現できることを示すことができた。

8. まとめ：新しい展開

図 13 には、本稿で記した TCO から開けた TOS のフロンティアをまとめる。TOS の中で、これからの応用をにらむと、特に重要になるのが「アモルファス酸化物半導体」であると感じている。プラスチック基板上に電子デバイスを形成する「フレキシブルエレクトロニクス」を実現する半導体材料としては、これまで有機半導体がほぼ独占的に検討されている。しかしながら、有機半導体には、性能向上に加えて、熱的、環境安定性、微細なパターンニングの形成など、克服すべき課題が多い。そこで筆者らは、フレキシブルエレクトロニクス材料として「アモルファス酸化物半導体」に注目した。約 10 年前から n 型のアモルファス透明酸化物半導体の設計指針を提示し、多くの実例を見だし、これらの物質群に共通な電子輸送の特徴とそのオリジンを明らかにしてきた^{40,41)}。そして、2003 年には念願のひとつであった p 型物質を見だし、室温で積層するだけで 3 桁の整流比を示す全アモルファス酸化物 pn ダイオードを試作した⁴²⁾。また、2004 年 11 月にはポリエチレンテレフタレート (PET) 上に、アモルファス酸化物半導体を活性層とした TFT を作製し、水素化アモルファスシリコンや有機半導体を用いた TFT よりも 1 桁高い電界効果移動度を有し、かつ透明で曲がる薄膜トランジスターを報告した⁴³⁾。アモルファス透明酸化物半導体という新しい物質が、フレキシブルエレクトロニクスの分野でどういう旋風を起こすか、これからの展開に目が離せそうにない⁴⁴⁾。

本稿で記した成果は、平松秀典、太田裕道、林克郎、神谷利夫、平野正浩、Peter Sushko、Alex Shluger 博士らとの共同研究によるものである。また、本研究は JST-ERATO、ERATO-SORST、ならびに学術創成研究費 (16 GS 0205) によって行われた。

文 献

- 1) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編：透明導電膜の技術 (オーム社, 1999)。
- 2) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyoudo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono: "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 ," *Nature*, **389** (1997) 939-942.
- 3) H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda and H. Hosono: "Chemical design and application of transparent p-type conductive oxides," *Bull. Mater. Res. Soc.*, **25**, No.8 (2000) 28-34.
- 4) H. Ohta and H. Hosono: "Transparent oxide optoelectronics," *Mater. Today*, **4**, No. 6 (2003) 42-51.
- 5) H. Ohta, K. Kawamura, N. Sarukura, M. Orita, M. Hirano

- and H. Hosono: "Fabrication of UV-light emitting diode using transparent conductive oxides," *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 475-477.
- 6) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: "Thin-film transistor fabricated in single-crystalline oxidesemiconductor," *Science*, **300** (2003) 1269-1272.
 - 7) A. Tsukazaki *et al.*: "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO ," *Nature Mater.*, **4** (2005) 42-46.
 - 8) 特集「機能性透明酸化物」, オプトロニクス, 2004 年 10 月号.
 - 9) 特集「透明電子活性材料—基礎研究から応用を探る—」, 機能材料, 2005 年 4 月号.
 - 10) 2004 年 10 月に開催された WOE-10 の proceedings は *Thin Solid Films* 誌の通常号としてまもなく掲載される.
 - 11) 細野秀雄, 神谷利夫: "電子状態の理解はセラミックスの研究にどう役立つか," *セラミックス*, **38** (2003) 825-831.
 - 12) H. Hosono, T. Kamiya and M. Hirano: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2005) to be published.
 - 13) H. Yanagi, A. Kudo, K. Ueda, H. Hosono and H. Kawazoe: "Chemical design of transparent P-type conducting oxides," *J. Electroceram.*, **4** (2000) 407-414.
 - 14) T. Kamiya and H. Hosono: "Creation of new functions in transparent oxides utilizing nanostructures embedded in crystal and artificially encoded by laser pulses," *Semicond. Sci. Technol.*, **20** (2004) S92-102.
 - 15) K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita and M. Hirano: "Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO_2 thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 1790-1793.
 - 16) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, I. Yagi, K. Ueda and H. Hosono: "Electronic structure and optical properties of SrCu_2O_7 ," *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 3074-3079.
 - 17) H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda and H. Hosono: "Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO_2 with elafossite structure," *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1583-1585.
 - 18) H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono: "Fabrication of all oxide transparent p-n homojunction using bipolar CuInO_2 semiconducting oxide with delafossite structure," *Solid State Commun.*, **121** (2002) 15-18.
 - 19) S. Inoue, K. Ueda, H. Hosono and N. Hamada: "Electronic structure of the transparent p-type semiconductor (LaO) CuS ," *Phys. Rev.*, **54** (2001) 245211-245216.
 - 20) K. Ueda, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono: "Single-atomic-layered quantum wells built in wide-gap semiconductors LnCuOCh (Ln =lanthanide, Ch =chalcogen)," *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 155305-1-4.
 - 21) H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono: "Heteroepitaxial growth of a wide-gap p-type semiconductor, LaCuOS ," *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 598-600.
 - 22) H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono: "Degenerate p-type conductivity in wide-gap $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($\text{X}=0-1$) epitaxial films," *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 1048-1050.
 - 23) K. Ueda, S. Inoue, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono: "Room-temperature excitons in wide-gap layered-

- oxysulfide semiconductor: LaCuOS,” *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 2333-2335.
- 24) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: “Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor,” *Nature*, **419** (2002) 462.
- 25) 細野秀雄: “ありふれた酸化物を高機能性材料に変える一ナノ構造と活性アニオンを利用したアプローチ”, *固体物理*, **38** (2003) 423-429.
- 26) 細野秀雄, 松石 聡: “電子がアニオンとして働くエレクトロイド”, *現代化学*, **395** (2004) 27-33.
- 27) P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono: “Electron localization and a confined electron gas in nanoporous inorganic electrides,” *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 126401-1-4.
- 28) P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono: “Hopping and optical absorption of electrons in nano-porous crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$,” *Thin Solid Films*, **445** (2003) 161-165.
- 29) P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono: “Photoinduced generation of electron anions in H-doped nanoporous oxide $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: Toward an optically controlled formation of electride,” *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 092101-092103.
- 30) T. Kamiya and H. Hosono: “Built-in quantum dots in nanoporous crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: Simplified views for electronic structure and carrier transport,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 774-782.
- 31) S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono: “High-density anions in a nano-porous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$,” *Science*, **301** (2003) 626-629.
- 32) Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: “Field emission of electron anions clathrated in subnanometer-sized cages in: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$,” *Adv. Mater.* **16** (2004) 685-689.
- 33) H. Ohta, K. Nomura, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, T. Suzuki, Y. Ikuhara and H. Hosono: “Single-crystalline films of the homologous series $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ grown by reactive solid-phase epitaxy” *Adv. Func. Mater.*, **13** (2003) 139-144.
- 34) H. Hiramatsu, H. Kamioka, K. Ueda, M. Hirano and H. Hosono: “Electrical and photonic functions originating from low-dimensional structures in wide-gap semiconductors LnCuOCh (Ln=lanthanide, Ch=chalcogen): A review,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** (2005) 10-16.
- 35) H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya and H. Hosono: “Fabrication and characterization of heteroepitaxially p-n junction diode composed of wide-gap oxide semiconductors, p-ZnRh₂O₄/n-ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 823-835.
- 36) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono: “Fabrication and current injection UV-light emission from a transparent p-n heterojunction composed of p-SrCu₂O₂ and n-ZnO,” *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 5720-5725.
- 37) H. Hosono, H. Ohta, K. Hayashi, M. Orita and M. Hirano: “Near UV-emitting diodes based on transparent P-N junctions composed of heteroepitaxially grown p-SrCu₂O₂ and n-ZnO,” *J. Cryst. Growth*, **237** (2002) 496-502.
- 38) H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya and H. Hosono: “Fabrication and photoresponse of a pn-junction diode composed of transport oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 1029-1031.
- 39) J. F. Wager: “Transparent electronics,” *Science*, **300** (2003) 1245-1246.
- 40) H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda and H. Kawazoe: “Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples,” *J. Non-Cryst. Sol.*, **198-200** (1996) 165-169.
- 41) H. Hosono, M. Yasukawa and H. Kawazoe: “Novel oxide amorphous semiconductors: Transparent conducting amorphous oxides,” *J. Non-Cryst. Sol.*, **203** (1996) 334-344.
- 42) S. Narushima, H. Mizoguchi, H. Ohta, M. Hirano, K. Shimizu, K. Ueda, T. Kamiya and H. Hosono: “A P-type amorphous oxide semiconductor and room temperature fabrication of amorphous oxide p-n hetero-junction diodes,” *Adv. Mater.*, **17** (2003) 1409-1413.
- 43) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, M. Hirano and H. Hosono: “Room temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors,” *Nature*, **432** (2004) 488-492.
- 44) 細野秀雄, 神谷利夫, 野村研二: アモルファス酸化物半導体を能動層とする透明フレキシブルトランジスタ, 応用物理 (2005) 印刷中.

(2005年2月28日受理)