

材料研究の醍醐味とこれから

東京工業大学 科学技術創成研究院 教授
 同学 元素戦略研究センター センター長
 細野 秀雄

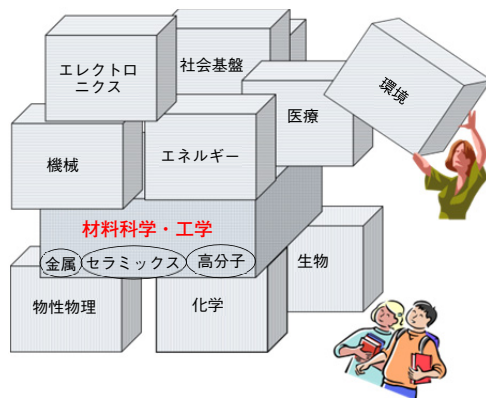


1. はじめに

材料の研究に携わって30年以上の時間が過ぎた。「材料」という言葉は、日常的に料理や建設などに使われていること、また高校までの科目になく、その教科書類を見てもほとんど明確に取り上げられていないために、社会的な重要性の割りに、どんな学問分野かはあまり認知されていないと感じることが多い。本稿では、材料研究ならではの醍醐味（だいごみ）と、大きな変化が生じつつある、これからの方向について私見を記す。

2. 材料という学問の位置

数多（あまた）ある物質のなかで、人間社会に直接役に立つものが材料である。よって、物質のなかで、材料にまでジャンプできる物質は極めてわずか。また、社会のニーズがなければ、興味深い性質をもっている材料にはならない。物質は人の存在とは無関係だが、材料は人がいて初めて存在する。第1図に学問体系のなかでの材料の位置付けを模式的に示す。高校で習う理科の科目は、大学の理学部の学科にほぼ対応し、理系の基礎科学分野に相当する。一方、工学系の専門学科はこれらを基礎として、実用的で社会の利益となるような手法



第1図 材料科学（工学）の位置

や技術を発見し、製品の発明などに活（い）かすことを主な研究目的としている。材料科学（Materials Science）は、理学と工学の境界に位置している。「基礎の応用」、あるいは「応用の基礎」となるもので、そのカバーする範囲は広い。社会が材料に求めるものは、あくまで役に立つ「機能」であり、物質そのものではない。この認識は極めて重要だと思う。現在の材料分野を構成している主なものは、金属、セラミックス、高分子であり、それぞれ独立した領域を形成しており、前二者は100年以上の長い歴史をもつ学会を有している。そこで活動している研究者や技術者は、過去の蓄積が膨大なこともあって、それぞれの領域だけで課題を捉えがちである。そのマインドは理解できるが、この傾向はあまりに強くなっているように感じている。課題の有効な解決に繋（つな）がれば、どの材料を使うかは従事する者の問題であって、社会が材料に求めるものとは本質的な関係はない。

材料は「使われてこそその材料」である。よって、当然ながら材料研究で高い評価を受けた事例は、社会的に大きなニーズを満たす材料を創製したものが多く、世界最強のバルク磁石を希少なコバルトを使わずに豊富な鉄をベースとしたNd-Fe-Bで実現した佐川真人博士の研究はその好例である。その成功は、母相の物質の単結晶の物性値の高さだけでなく、一般的には相反する大きな飽和磁化と磁気異方性の両立を可能にした微細組織の妙によるところが大きい。基礎の磁性研究だけでは、材料としての強力磁石は実現しなかった。もちろん、際立って優れた、あるいは斬新な材料機能を実現するには、基礎となる物質科学まで遡（さかのぼ）って研究を進めることが有効であり、両者の連携が極めて重要なことは言うまでもない。

3. 材料研究には固体(凝縮系)を扱える学問体系が必要[1]

過去10年間のいろいろな学問領域の論文数の推移を見ると、物理、化学、バイオなどが飽和傾向を示しているのに対し、材料科学の進展は目を見張るほど急激な伸びを見せており、世界の関心が、材料機能に集まっている

ことが明らかである。社会が求める材料機能のほとんどは、単一の原子や分子で現れるものではなく、膨大な数の原子や分子が集まることで出現する。すなわち、材料は凝縮系の物質群である。このことは、大学の化学系で教育を受けた者には、かなりの違和感や参入障壁になるようだ。これまで、高校や大学での物質に関する講義では、凝縮系を正面から扱うべきところをほとんど扱っていないからだ。筆者の場合、少し誇張して言えば大学の講義で習った固体を扱うのに役に立ったと感じられる概念は、イオン半径と電気陰性度くらいのものである。これまでの化学では、固体を真正面から取り扱う学問体系が明らかに不足している。その体系が完備しているのは、結晶の周期性からブロッホ関数、そしてエネルギーバンドと続く固体物理である。よって材料を対象として研究を進めるためには、固体物理をある程度までマスターすべき、という理由がここにある。付言すると新物質・新材料を創出する研究者には物理にも化学にも精通しているという特徴がある。あまり両者を区別して考える必要はないのかもしれない。

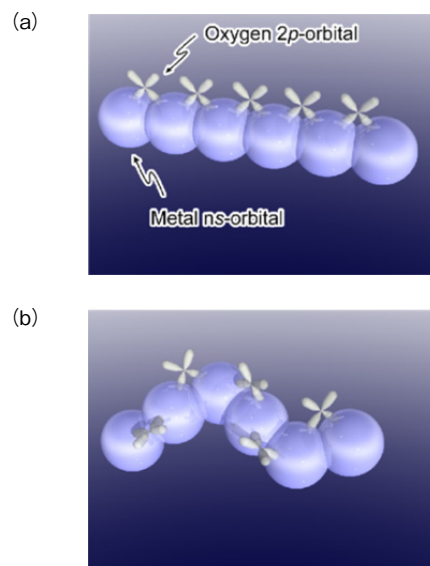
4. 筆者が味わった材料研究ならではの醍醐味

4.1 透明アモルファス半導体[2]

ここでは、筆者の携わってきた拙い研究を例にして、材料研究の醍醐味を記す。筆者は1993年に今の勤務先に移動したのを機に、透明酸化物の電子機能の開拓という研究を開始した。それまでは酸化ガラスの光機能やそれから作製するセラミックスの研究に携わっていた。それなりの面白さはあったが、どうしても物足りない感が残った。それは電子が主役となる機能創出に関心があったからだ。大学院のときは、ガラスの電子スピン共鳴という基礎的なテーマをやっていたが、ある少人数の研究会で田中一宣博士（当時、電子技術総合研究所）のアモルファスカルコゲナイド半導体の光構造変化という総合講演を聞く機会があった。ガラスの半導体があることや光でバンドギャップが変わるような構造変化が生じることに新鮮な驚きを憶（おぼ）えた。さらに、この研究でアモルファス半導体国際会議（ICANS）に光構造変化というセッションが開設されたという。1980年頃の日本では世界をリードするような研究は少なく、田中氏の情熱あふれる講演とともにずっと印象に残った。

1994年に研究室でITOではない新しい透明導電体の探索を行っていた際に、スパッターリングで作製した薄膜（ AgSbO_3 ）でアモルファスのものが得られた。ホール測定を行うとその移動度は結晶薄膜と大差のない $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値であった。それまでのアモルファス半導体で

は、構造のランダムネスに起因して、バンドギャップ内に欠陥や裾状態と呼ばれる乱れた状態が高い濃度で存在するため、結晶半導体のようにフェルミ準位を人為的に制御することはできないというのが技術常識であった。例外は1975年に報告された水素化アモルファスシリコン（ a-Si:H ）で、効率は低かったが不純物ドーピングでpn制御が可能であった。しかし、その移動度は結晶シリコンよりも3桁も低下して $\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に留（とど）まった。すなわち、フェルミ準位はある程度まで人為的に制御できるが、バンド伝導が生じるような位置までフェルミ準位を動かすことは不可能であった。ところが、ここで得られた結果は、透明アモルファス酸化物半導体ではバンド伝導を起こすことができそうだとことを示していたのである。このデータを見たときに、田中氏の講演が甦（よみがえ）り、新しい範疇（はんちゆう）のアモルファス半導体の物質群が見つかるかもしれないという予感を抱いた。物質系としては、シリコンのようなV族でもVI族のカルコゲナイドでもなく酸化物で、しかもガラス半導体として古くから知られている $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系に代表される、原子価の変わりやすい遷移金属を多量に含有することで生じる、ホッピング機構で伝導が生じる移動度の小さい系ともまったく異なるからだ。すぐに、第2図のような大きな空間的広がりを持つ金属の空のs軌道が伝導帯の下端を支配するような透明導電性酸化物のアモルファスでは、このように結晶に匹敵する大きな電



第2図 透明導電性酸化物の伝導帯の底の模式図

(a) 結晶, (b) アモルファス

金属の空のs軌道が空間的に広がっているので、近接するs軌道同士の重なりは両者で大差がない。

子移動度がアモルファスでも得られるというモデルが浮かんだ。そして、これを探索指針として系統的な物質探索を開始し、一連の物質群を見いだした。これらの結果をまとめて、1995年に神戸で開催されたアモルファス半導体国際会議ICANS-16に発表した。当時はa-Si:Hの全盛期で半ば予想したように発表に関してほとんど関心を呼ばなかった。その会議のProceedingsは翌年にJ.Non-Crystalline Solidsに掲載されたが、2003年までにその引用回数はわずかに4、しかもその半分は自己引用であった。それでも、これらの物質群(Transparent Amorphous Oxide Semiconductors, TAOS)は、新しい範疇のアモルファス半導体として認知されるまでやろうと考え、先の作業仮説を定量的に証明する実験と解析を続け2002年にはほぼ終了した。

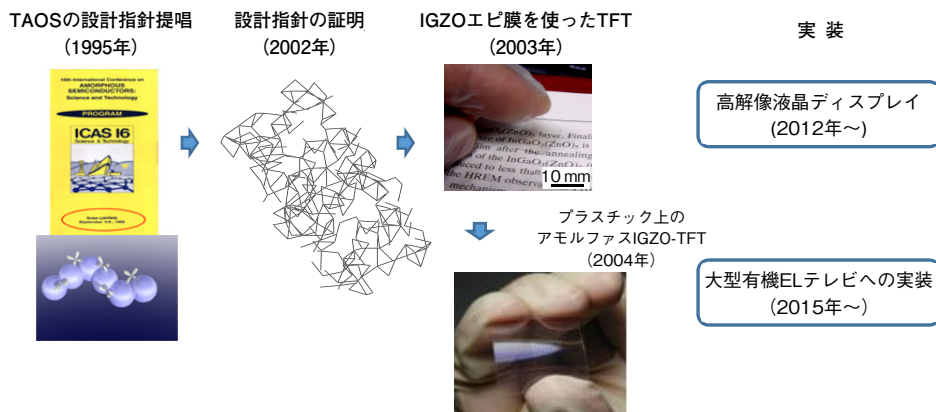
そのころから、これからはa-Si:Hの薄膜トランジスタ(TFT)に代表されるガラス上のジャイアントエレクトロニクスから、プラスチック基板を用いたフレキブルエレクトロニクスの時代に移行すると言われだした。そしてそれを担うのは有機半導体であるという。そこで研究室でも超平坦(へいたん)なITO薄膜をつくる技術を確認したタイミングだったので、その上に有機半導体のエピタキシャル成長を行った。従来よりも数桁大きな移動度が簡単に得られたが、その値は高々 $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。しかし驚いたことに、こんな値でも定評のあるジャーナルに立て続けに受理された。それなら、筆者らのTAOSを使えば桁違いの移動度のTFTができるはずだと関係者の意見が直ちに一致した。そこで、TAOSの1つ、In-Ga-Zn-O (IGZO)を取り上げた。まず、独自のプロセスで良質のエピタキシャル薄膜を作製し、それを活性層にしたTFTを試作したところ、移動度 $\sim 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という多結晶シリコンに匹敵する値が得られ、この系のポテンシャルが確認された。次いで本命のアモルファスIGZO

を活性層とするTFTの試作(プラスチック上)を行い、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に迫る移動度が安定的に得られるようになった段階で知財申請と論文投稿の準備を始めた。

2004年11月にNature誌に論文が掲載されると、海外の大手企業から素早い問い合わせがあったが、国内企業からはほとんど反響はなかった。2007年にはディスプレイ分野の最大の会議であるSID大会に初めて酸化物TFTというセッションが開設された。そのときの名称はOTFT(Transparent TFT)になった。それ以降は、世界のディスプレイ関係企業が中心となって、IGZO-TFTで駆動する液晶ディスプレイや有機EL(Organic Electro Luminescence)ディスプレイを試作して発表するなど研究が基礎からディスプレイ応用に急速に進展していった。そして、2012年頃からスマートフォンやタブレットPCなどに実装が始まり、2015年頃からは、IGZOに代表されるTAOS-TFTを使って初めて実現が可能になると期待していた大型有機ELテレビが上市され、2017年になって日本企業も画像エンジンなど得意の独自技術を施した製品が発売された。同年4月にはLGディスプレイ社の社長が研究室を訪れ、65インチの有機ELテレビを寄附していただいた。ここまでの経緯をまとめた社長の講演には、職員や大学院生が会場いっぱい集まった。これを見て、やはり「使われてこそ材料」であり、そのインパクトは「百聞は一見にしかず」と感じた。学術の分野でも、1995年のICANSではたった1件であったアモルファス酸化物半導体の発表は、2005年からは会議の1つの柱となり、ディスプレイ関係の学会でもメジャーな存在になっている。第3図には上述の経緯をまとめる。

4.2 鉄系超伝導と電子化物

このように基礎研究の初めから、社会実装までをこの



第3図 透明アモルファス酸化物半導体の提唱からディスプレイへの実装まで

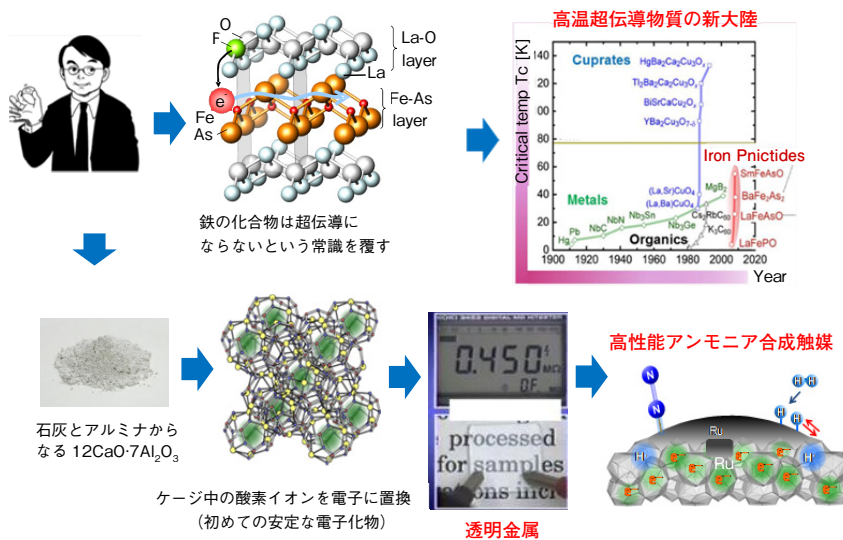
20年間で経験でき、その成長とインパクトを目のあたりにできたことは、材料研究者ならではの僥倖（ぎょうこう）と感じている。第4図にはTAOSを含めた筆者らの研究のハイライトをまとめる。鉄系高温超伝導体は2006年～2008年の発見から10年近くが経過し、初期の混んとした状況から、かなりの部分が理解できる段階に急速に進化した[3]。初期では応用には悲観的データが多かったが、その優れた粒界特性などが明らかになるにつれて、長足の進展が見られる。今年（2017年）になって中国科学院から実用レベルの性能をもつ100 m長の線材が合金系超伝導体と同様なプロセスで作製したという報告[4]がなされ、高磁場用線材としての可能性が見えてきている。

未開領域では、新しい科学的発見が新しい応用に結びつくケースが多い。基礎と応用が明確に分化するまでのフェーズが材料研究として最も面白いと私は考えている。その意味で、電子化物（エレクトライド）の研究が、個人的には一番面白いフェーズだ。電子化物とは、電子がアニオンとして働く物質の総称である。1983年にJames Dye博士により有機物で最初の電子化物が報告され、エキゾチック物質として関心を集め、代表的な無機化学の教科書類にも載るまでに至ったが、熱的にも化学的にもあまりに不安定で、その物性は未開拓のままであった。筆者らは2003年にアルミナセメントの構成成分である $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) を使って、室温・大気中で安定な電子化物を実現した。典型的絶縁体であるC12A7はケージ中に対アニオンとして包接されている酸素イオンを電子で置換してやると、伝導性が発現し金属の伝導を示

す。そして低温に冷やすと超伝導状態に変わる。物性として興味深いのは、電子の放出のしやすさの尺度となる仕事関数の値が、2.4 eVと金属カリウムと同じくらい小さいのに、素手で触っても問題ないくらい安定というユニークな性質をもつことだ[5]。いろいろな応用が考えられるが、ここでは低圧・低温というマイルドな条件下での水素と窒素からのアンモニア合成の触媒と、アモルファスにしてもこれらの性質が保持されることを利用して、有機ELの電子注入層として優れた性能を示すことを見いだしたこと[6]を記しておく。まだ物質科学として開拓が始まった段階で、科学的発見が新しい応用に繋がる典型的な事例と捉え、注力している。これらのように基礎学術と応用を睨（にら）んだ研究の両方が可能なのは、材料研究の醍醐味の1つである。

5. 心細い思いで始めた研究が実を結んだ

上述した成果は、いずれも確固たる自信をもって開始したテーマではない。TAOSは、学生時代に聞いて感銘を受けた田中一宣氏の話から、いつかは自分がやっていた酸化物ガラスで透明な半導体を創りたいという想（おも）いがあったことが駆動力であった。鉄系超伝導に至っては、1986年の銅酸化物超伝導体が世界的ブームになったとき、凄（すさ）まじい国際競争を見て、研究者が集中する遷移金属の酸化物を意識的に避け、電子機能に乏しいと思われていた非遷移金属の酸化物を対象にあえて選んだ。C12A7や透明アモルファス酸化物半導体の研究はその中心となるテーマだった。1999年10月から開始



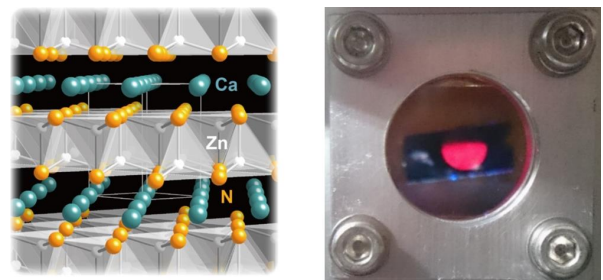
第4図 鉄系超伝導体の発見と電子化物の研究の進展

したJST ERATO (科学技術振興機構 創造科学技術推進事業)「細野透明電子活性プロジェクト」はこのような構想で始めたものである。自分の研究室くらいならば、何とかする自信はあったが、大きな予算と裁量が与えられERATOの総括責任者に選ばれてプロジェクトを開始する際は、オリジナルだが粗削りの構想なので、本当に大丈夫だろうかと内心は薄氷を踏む思いであった。「これで駄目なら研究者としてはそれまで」と覚悟を決めて研究を開始した。いずれのテーマも学会ではあまり知られていないものなので、参集した若い博士研究員らは、かなり心配であったようだ。しかし、研究を開始してみるとその心配が吹き飛ぶような興味深い結果が出てきて、若い力が凄まじいエネルギーで回転し始め、4章で記したような展開となった。特に意外だったのは、鉄系超伝導体の発見である。遷移金属酸化物の電子物性は意識的に避けてきたテーマだが、本筋の透明p型半導体の研究の一層の発展には、その電子状態の特徴を考えると磁性半導体はどう見ても有望だと考えた。そのためには、磁性をもつ遷移金属を含むp型になりそうな半導体物質を候補として選択するのがどう見ても賢明である。そこで「透明」と「非遷移金属」というそれまでの研究の枠を取り払って探索を進めた、そのなかで見いだされたのが鉄とニッケルのオキシニクタイトの超伝導体だ。大きな磁気モーメントをもつ磁性イオンは超伝導の発現には有害というのが常識となっていたので、この発見は驚きをもってコミュニティで受け入れられ、世界中で凄まじい競争が繰り広げられ、今では銅酸化物と並ぶ高温超伝導体の2大陸と称されるまでに成長した。あらためて物質のもつ隠れたポテンシャルの大きさに驚嘆すると同時に、もっとワクワクする新しい物性を示す物質群が潜んでいるに違いないと思っている。

6. これからの材料研究

材料研究は今、大きな転換期を迎えつつあるようだ。計算機の急速な進展により電子状態の計算が容易にできるようになり、バンド構造をみながら目的とする機能を実現するのにどの候補物質が適切かどうかをまず考えることが普通になりつつある。10年前には考えられなかった状況だ。2015年、筆者らの研究室でも第5図のように計算科学のエキスパートと組んで、赤色発光する窒化物半導体を探索し、有力候補として提案された新物質を高圧合成で作製し、所望の性質をもっていることを明らかにした[7]。この研究は気鋭の計算と実験のエキスパートがお互いの存在を賭けて強い連携の結果できた研究で、ついにこういう時代が到来したかという思いを憶える。

昨今では機械学習を取り入れ、これまで蓄積されたデータを解析することで材料研究のスピードアップを図ろうという試みが世界中で始まっている。日本は材料分野で先行していたため、この動きには反応が鈍く、ようやく本格的にいろいろなプロジェクトが始まった段階である。日本の材料研究の特徴は、強い実験と現場の擦り合わせ技術の高さに源があると思う、しかしながら、最近では他の分野と同様に材料研究の国際的優位性が急速に失われつつある。日本の強い実験と物性理論、データ科学、数学など横串となる学問分野と緊密に連携することで、わが国らしい新しい材料研究のスタイルを確立することが急務である。今年(2017年)発足した(国研)科学技術振興機構のCREST(戦略的創造研究推進事業)「実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新」はこれを目標としている[8]。



第5図 計算と実験の強い連携で実現した赤色発光する窒化物半導体 CaZn_2N_2

これからの材料研究の方向として重要だと思うのは、disciplineを超えた挑戦である。半導体は電子回路だけでなく、触媒などの化学反応に応用するなどがその例である。電場で電子を制御するのが電子回路での使い方であるが、電場で電子を制御して分子と反応させればいろいろな可能性が出てくる。半導体材料はこの30年間にシリコンだけでなく、窒化物、酸化物、有機物と物質系が一挙に拡大した。これからさらにいろいろな物質系に可能性が広がり、目的に応じて最適の物質を選択することが可能となる。企業の材料研究者には、物質系を俯瞰(ふかん)し、目的とするシステムのなかで要求される特性群を満たすものを選び出す優れたセンスが要求されるであろう。大学の材料研究者には、如何(いか)に新しいコンセプトの材料を生みだすかが大きな課題となるものと思われる。従来の金属、無機、高分子という伝統的な枠を超えた柔らかい発想と俯瞰(ふかん)的視点から新しい材料とその応用が広がるものと期待される。

参考文献

- [1] 現代化学, 2017年1月号, 特集：魅力ある材料を生み出す, (株)東京化学同人.
- [2] 細野秀雄, “セラミックス素材の電子機能を探る：透明酸化物の特徴と可能性,” 応用物理, vol. 81, no. 9, p.728, 2012.
- [3] Hosono Hideo and Kazuhiko Kuroki, “Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 514, July, pp. 399-422, 2015.
- [4] X.P. Zhang, et al., “Superconducting Properties of 100-m Class $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Tape and Pancake Coils,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.* vol. 27, no. 4, 7300705, 2017.
- [5] Kim, Sung et al., “Synthesis and properties of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride: review of single crystal and thin film growth,” *Philosophical Magazine*, vol. 92, issue 19-21, pp. 2596-2628, 2012.
- [6] Hideo Hosono et al., “Transparent amorphous oxide semiconductors for organic electronics,” *Application to inverted OLEDs; Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 114, no. 2, pp.233-238, 2017.
- [7] Yoyo Hinuma et al., “Discovery of earth-abundant nitride semiconductors by computational screening and high-pressure synthesis,” *Nature communications* 7, June, 11962, 2016.
- [8] (国研) 科学技術振興機構, “実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新,” 戦略的創造研究推進事業, http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research_area/ongoing/bunyah29-3.html, 参照 Oct. 25, 2017.

《プロフィール》

細野 秀雄 (ほその ひでお)

1977 東京都立大学工学部工業化学科卒業
 1982 同大学院工学研究科博士課程修了 (工学博士)
 1982 名古屋工業大学工学部助手
 1990 同学 助教授
 1993 東京工業大学 助教授
 1999 同学 教授
 2011 日本学術会議会員

専門技術分野：

無機材料科学

主な著書：

透明金属が拓く驚異の世界 (ソフトバンククリエイティブ (株), 2006)
 好きなことにバカになる ((株) サンマーク出版, 2010)
 Iron-based superconductors (Pan Stanford Pte Ltd. 2013)

主な表彰：

恩賜賞・日本学士院賞 (2015年), 日本国際賞 (2016年) 他