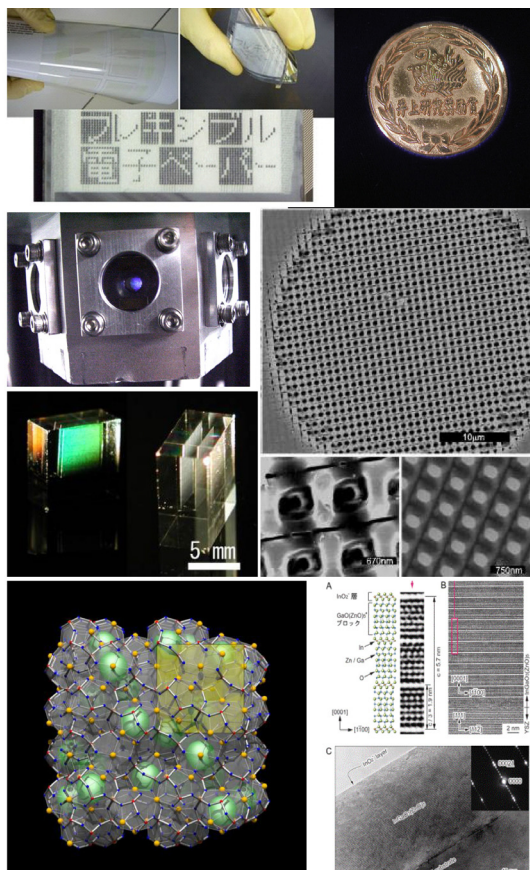


細野・神谷研究室

(材料物理学専攻)

<http://www.khlab.msl.titech.ac.jp/>

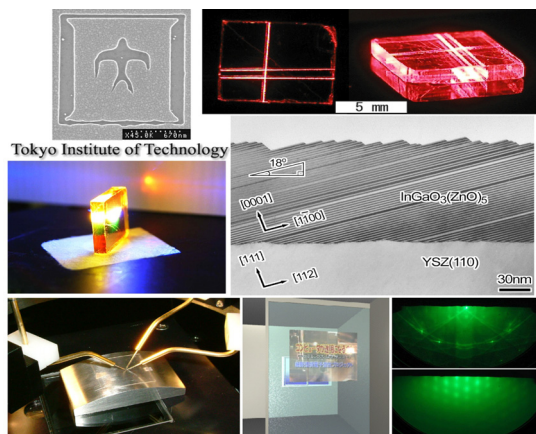


細野・神谷研究室

細野教授室 J1 棟 606 号室 045-924-5359
神谷助教授室 J1 棟 615 号室 045-924-5357
学生居室 J1 棟 605 号室 045-924-5628
S2 棟 5 階 045-924-5134

*郵便物の宛先

〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259
東京工業大学 応用セラミックス研究所 R3-1



★ 研究室の構成

スタッフ：細野 教授 E-mail: hosono@msl.titech.ac.jp
神谷 助教授 E-mail: tkamiya@msl.titech.ac.jp
平野 COE 特任教授

林 助手 柳 助手

学生：博士課程 6 名 修士課程 13 名
学部 4 年 1 名

博士研究員：10 名

★ 大型プロジェクト

科学技術振興機構 戦略的創造研究継続研究 (2004. 10~2009. 9)

科学研究費学術創成研究 (2004. 4~2009. 3)

21 世紀 COE (2002. 4~2007. 3)

★ 日本学術振興会 特別研究員 (DC)

2006 年 2 名 2005 年 2 名 2004 年 1 名

★ 学生の受賞

2006 年 OB 松石氏 井上研究奨励賞(博士論文賞)
OB 松石氏 手島記念博士論文賞
2005 年 D3 斉藤氏 応用物理学会講演奨励賞
M2 松崎君 TOE0-4 The Best Poster Award
OB 野村氏 手島記念博士論文賞
OB 平松氏 井上研究奨励賞(博士論文賞)
2004 年 D3 野村君 MRS Graduate Student Award (Gold)
D3 松石君 先端技術大賞ニッポン放送賞
2003 年 D3 平松君 応用物理学会講演奨励賞
D2 松石君 応用物理学会講演奨励賞
M2 戸田君 TOE0-3 The Best Poster Award

★ 学生の国際会議発表・海外渡航

2006 年 M2 野村君 E-MRS (Accepted) (ニース、フランス)
2005 年 D3 斉藤君 ICL' 05 (北京、中国)
D2 戸田君 MRS (サンフランシスコ、アメリカ)
M2 松崎君 PacRim6 (ハワイ、アメリカ)
他 4 件 (修士学生の 2 件含む)
2004 年 D1 本光君 MRS (ボストン、アメリカ)
D1 戸田君 MRS (サンフランシスコ、アメリカ)
他 3 件 (修士学生の 2 件を含む)
2003 年 D3 平松君 COLA (クレタ島、ギリシャ)
D3 野村君 INFOS (バルセロナ、スペイン)
D2 松石君 AMPERE (スロベニア)
他 7 件 (修士学生の 3 件を含む)

※ その他、学生が筆頭著者の論文が Nature 誌や Science 誌にも掲載されています！

◎ 過去問は以下のサイトから入手できます。

材料物理 A(物理系) http://www.materia.titech.ac.jp/Zaibutsu_A/ZairyuuButsuriA.html
材料物理 B, C(金属系、材料系) http://www.materia.titech.ac.jp/Zaibutsu_BC/ZairyuuButsuriBC.html
材料物理 D(電子化学系) <http://www.echem.titech.ac.jp/exam/exam.html>

細野・神谷研究室へようこそ

本研究室は 1999 年に川副博司教授（現 名誉教授。KFT 代表取締役）の定年退官の後、細野が研究室を引き継ぎ発足しました。2002 年 1 月には神谷利夫先生を迎え、細野・神谷研究室となりました。また、2004 年に柳 博氏が、2005 年に林克郎氏が助手として着任し、現在に至っています。

研究室のメインテーマは、「透明な酸化物を舞台とした電子が主役となる新しい機能の開拓」です。このテーマにこだわる背景を説明します。

地球の表面付近に存在する元素のうち、その存在比（重量％）の示すクラーク数をみてみましょう。トップは酸素で、以下にシリコン、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、水素、チタンと続きます。水素は最も軽いので、元素の数で存在比をみるとその量は酸素に次いで 2 位になります。すなわち、私たちが資源として利用出来る物質は、水と上記の金属と酸素が結合した酸化物であることがわかります。歴史をみても、これらの酸化物から構成される石器がまず道具として使われ、文明が始まりました。次いで鉄の時代になり、現代の高度情報化時代に至っています。現代の文明を支えているのはコンピュータと光ファイバーですが、それを構成する物質はシリコンと二酸化ケイ素です。

このように人類は、身の周りのありふれた物質を細工して、文明を発展させてきました。これからもこの方向は変わらないでしょう。数多ある物質の中で、人類の生活に直接的に役立つ形に工夫したものが「材料」です。いつの時代でもその時代の制約があり、材料の研究者はその制約下で革新的なものを創り出す必要があります。今世紀の制約は資源・環境問題です。ありふれた、そして環境調和性の高い物質を使って、これまでにない新しい機能やより高い性能をもつ材料を創り出すことが、これからの研究の方向でしょう。上記のありふれた酸化物は、鉄を除くとすべて透明（粉の状態では白色）です。また、これらの物質は、教科書に「代表的な絶縁体」として載っているように、電子が主役となるアクティブな機能は殆ど見出されていませんでした。しかしながら、電子の状態からこれらの物質を眺めてみると、工夫次第で新しい機能を発現できるものが数多くあることがわかります。

要は「アイディアと工夫次第」で石ころを透明半導体など高機能材料に変身させることができるということです。少し長くなってしまいましたが、これが研究室のテーマの背景です。簡単に言えば、知恵と現代流の最新鋭の道具を駆使して、酸化物という古い物質に、機能材料としての新しい命を吹き込み、「現代の石器を創ろう」ということです。とても挑戦的なテーマだと思っています。また、口はばったいのですが、川副先生以来、殆どゼロからこの領域を開拓し、過去 7 年間に Nature、Science に 4 報、Physical Review Letters に 8 報、Advanced Materials に 5 報の論文が掲載されるなど、この分野に国際的に潮流を起こしつつあると自負しています。1999 年 10 月からスタートした科学技術振興機構 創造科学技術推進事業（ERATO）細野透明電子活性プロジェクトとその後継の ERATO-SORST プロジェクトによっても、この領域の研究が大きく進展しています。

研究のやり方としては、「どういう機能を狙うか」、「いかにしてつくるか」、「どんな物性か」、そして「どんなデバイスができるか」までの一連のことを 100%とまではいきませんが、主要部分を研究室で取り組むことにしています。すなわち、自分たちで設計し、それにあった物質を探索し、薄膜も含め試料を合成し、物性を調べ、デバイス特性を評価します。取り上げる物性は、光、電子、磁気、化学と多岐に渡りますが、いずれも電子が主役となるものです。もちろん、人のよって興味や得意なことが違いますので、個人を活かした研究をできると 생각합니다。

自分の名前がつくような新機能の発見を志す人、革新的デバイスを創って 200 億円くらい儲けてやろうという野心に満ちた人、自分の感性や個性を活かした機能材料の研究をやってみたい人、学部時代はろくに勉強しなかったけど大学院に入ったら心機一転 研究に集中してみたい人を大歓迎します。

この小冊子は、学生諸氏に最近の研究室の活動を知ってもらおうと、急いで作ったものです。不備や説明不足な点も多々あるかと思いますが、表紙にある研究室ホームページには最新のニュースを掲載していますので、そちらも見てください。また、研究は生き物ですので、進行中でこの冊子には書けないテーマもあります。興味を持っていただいた方は是非 研究室を訪問してください。“Seeing is believing”は、いつの時代でも真実だと思います。

学会発表・受賞後記

D2 (現 D3) 戸田君

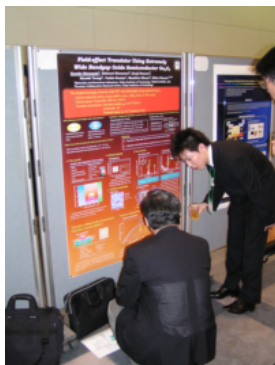
2005 MRS Spring Meeting (米国サンフランシスコ) に参加し、C12A7 エレクトライドの大量合成法と、この材料を用いた電界電子放出発光デバイスに関する研究成果について、ポスター発表を行いました。発表はワイン片手の立食パーティー形式で行われ(もちろん私は、説明に追われていましたが)、ポスターの内容に興味を持った研究者が突然話しかけてくるので口頭発表とは異なった緊張感がありました。学会の後、共同研究を進めている U.C. Davis (カリフォルニア大学デービス校) の Prof. Navrotski 研究室を訪問しました。様々な国から博士研究員を受け入れており、東工大出身者もいるそうです。キャンパスと町に明確な境界線が無く、大学が町の一部になっているのが珍しく感じられました。これは、米国の郊外の大学でよく見られる光景のようです。今回の訪米では、やはり英語能力の不足を思い知らされましたが、様々な研究者と曲がりなりにも意見交換できた事は、今後の研究活動の大きな励みになりました。



有名な金門橋は、会場からバスで20分くらい

M2 (現 D1) 松崎君

2005年4月東京ビックサイトにて開催された The 4th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-4) に参加いたしました。国内で開かれた国際会議とはいえ、世界各国から透明導電酸化物の専門家が多数招待されており、有意義な講演が多くありました。私は Ga_2O_3 をチャネルに用いた電界効果型トランジスタの作製についてポスター発表を行いました。初めての国際会議だったの



専門家と、議論が多く持てる貴重な機会でした

で戸惑うことばかりでしたが、先輩の的確なアドバイスもあり、どうにかポスターを仕上げる事が出来ました。ポスター発表とともに2分半の口頭発表もあり、少しでも印象に残るように内容を工夫しました。結果的には運良く **Best Poster Award** を頂くことができました。ポスター発表はリラックスした雰囲気で行われ、また英語の意思疎通に問題はなかったのも、想像していたほど大変ではありませんでした。今後はより高いレベルの発表ができるよう研究に励みたいと思います。

D3 (現 PD 研究員) 松石氏

2004年6月、「ナノポーラス結晶中の高濃度電子アニオン： $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ ～絶縁体 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ から電子伝導性「無機エレクトライド」へ～」と題する私の論文が、フジサンケイビジネスアイ主催 第18回先端技術大賞の学生部門材料分野の最優秀賞に選ばれ、**ニッポン放送賞(賞金 30 万円)**を受賞しました。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C12A7) は酸化カルシウムと酸化アルミニウムを混ぜて加熱すると出来る結晶で、以前よりセメント原料の一分成分として知られていました。その構成成分は、電気を通さない絶縁体の代名詞というべきものであり、当然 C12A7 も絶縁体です。しかし、C12A7 はナノメートルサイズの「かご」が集まってできた特徴的な結晶構造を持っており、それに着目して化学処理を施したところ、かごの中に大量の電子が取り込まれ、電気を通すセラミックスに変化させることができたというのが、本研究の成果です。重金属や遷移金属元素を含む電気伝導性のセラミックスはこれまでも発見されており、工業的にも応用されていましたが、C12A7 のような成分のセラミックスが電気を通すというのは大変意外なことで、多くの方に驚きをもって受け止められました。これまでの研究成果がこのような立派な賞という形で認められ大変光栄です。この受賞を励みとして、今後も研究に邁進していきたいと考えています。



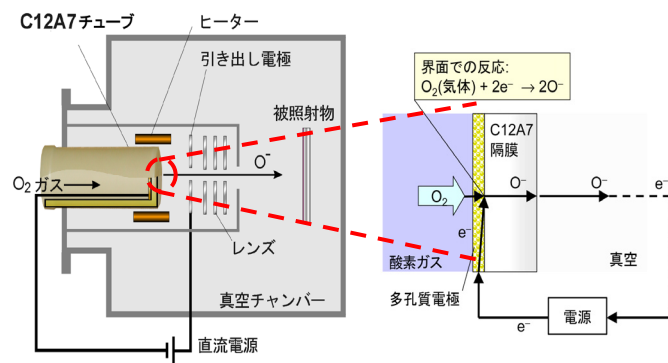
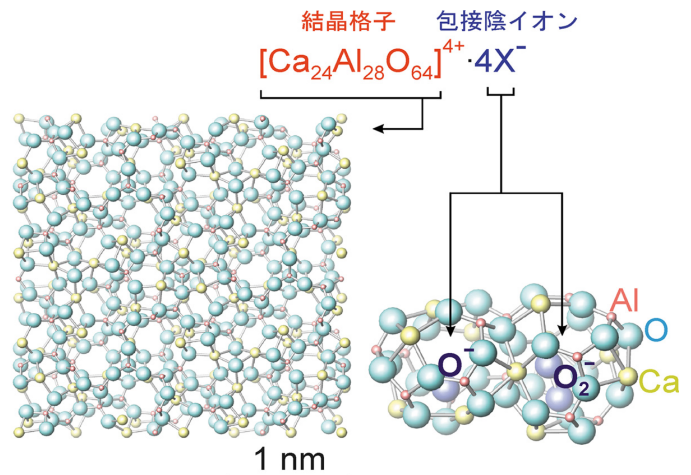
高円宮妃久子さまに研究成果を説明申し上げました

魔法の籠を持つ結晶 C12A7

12CaO・7Al₂O₃ (C12A7) の結晶格子には、正電荷を帯びた微小空洞(ケージ)が埋め込まれており、空洞内部に様々な陰イオンを含有 (包接)することができます。この特徴をうまく利用する事により、興味深いユニークな特性を発現させる事が出来ます。応用技術的にも大きな発展が期待される材料です。

C12A7 の結晶構造

C12A7 では、内径約 0.4nm の内部空洞を持つ結晶格子が正電荷を帯びているために、内部に種々の陰イオンを導入できます。通常の C12A7 では、1/6 のケージにフリー酸素イオンが包接されており、YSZ に匹敵する高速酸素イオン伝導性も示します。



最強の活性酸素 O⁻ のイオンビーム

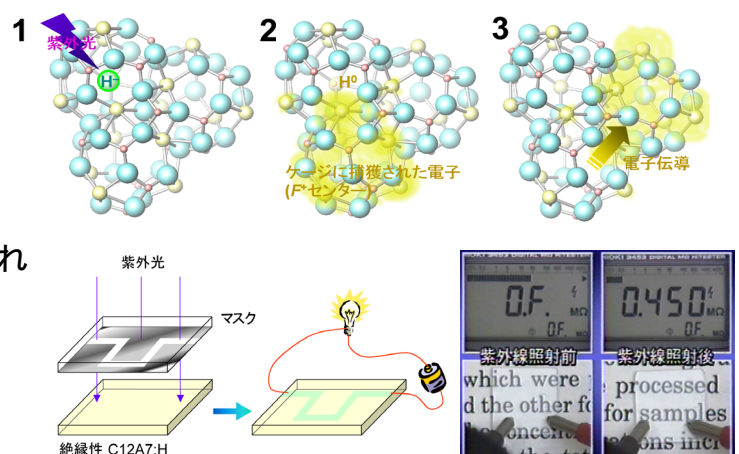
C12A7 を 800°C 程度に加熱し、真空中で 1kV/cm 程度の電場を印加すると、内部からイオン電流密度 1 μA/cm² 以上の O⁻ イオンビームが放出されます。放出の反対側から酸素ガスを供給することで、連続的に照射可能な、O⁻ イオンビーム銃を作製することが可能になります。

O⁻ イオンは最も強力な酸化反応性を持つ化学種であることから、新しい材料プロセスや化学プロセスへの展開が期待されます。

紫外線誘起導電性

C12A7 を水素中で熱処理することによって、H⁺ イオンをケージ中に導入することができます。この状態では、この材料は絶縁体ですが、紫外線を照射すると導電体に変化します。紫外光によって H⁺ イオンから電子が放出されます。この電子の移動によって伝導性が生じます。

紫外線を照射した部位のみ導電体に変えることができるので、電気回路の直接パターンニングが可能になります。また、薄膜とすることで透明導電膜として利用することができます。Ca、Al と O という、地球に豊富にある元素だけを使って作られた、初めての透明導電体です。

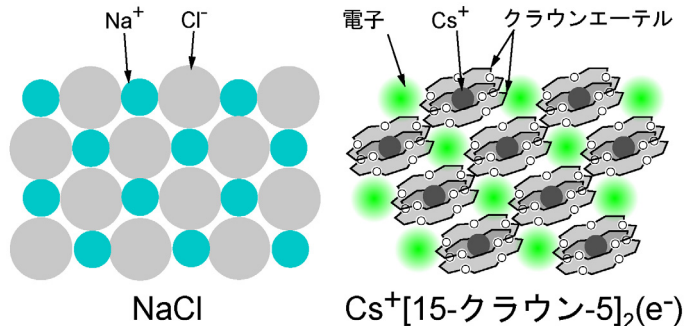


C12A7 のナノ籠を使った高輝度電子線源

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) の結晶格子は、正電荷を帯びた微小空洞(ケージ)と、その中に包接される陰イオンから構成されています。通常は O^{2-} イオンが包接されていますが、これを他の活性イオンに変えることで、多様な機能材料へと変貌します。ここでは一つの例として、 O^{2-} イオンの代わりに電子を包接した C12A7:e^- が低温で動作する高輝度電子放出源として使えることを紹介します。

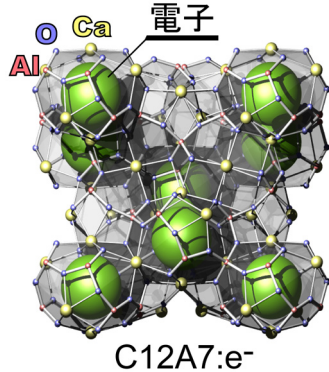
エレクトライド (電子化物)

食塩(NaCl)のような普通のイオン結晶は陽イオン(Na^+)と陰イオン(Cl^-)が電氣的に引き合う事で出来上がっています。実は、電子が陰イオンとして結晶を構成する物質があり、エレクトライド (電子化物) と呼ばれています。しかしながら、これまでのエレクトライドは右図のように有機物を基材としていたため、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下といった低温や真空中でしか安定に存在できませんでした。



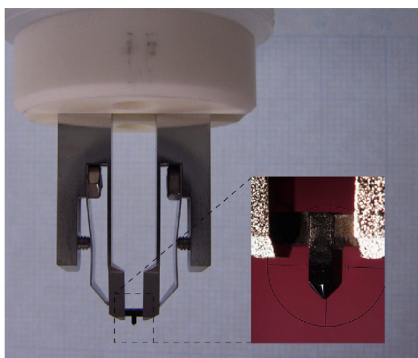
普通の結晶(NaCl)とエレクトライド($\text{Cs}^+[\text{15-クラウン-5}]_2(\text{e}^-)$)

C12A7 のケージを利用したエレクトライドとその応用

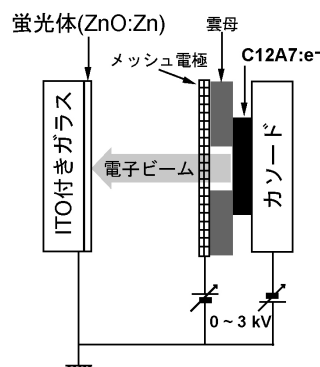


私たちは、C12A7 を Ca 蒸気下で熱処理することで、ケージに包接されている酸素イオンを全て電子で置き換えることができることを見出しました (以下 C12A7:e^- と書きます)。これは、初めて、室温、大気中でも安定に存在できるエレクトライドです。

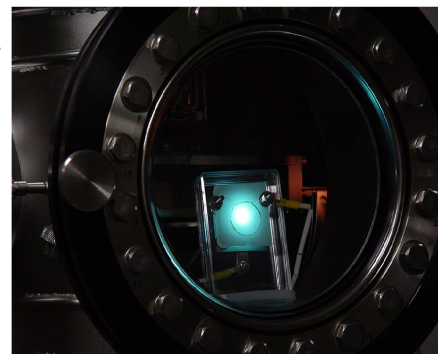
C12A7:e^- からは容易に電子を取り出すことができるので、電子放出源としての応用が期待されます。左下の写真は、株式会社 Advantest と共同で試作した、実用化されている電子銃と同じ構造の C12A7:e^- 電子銃です。実際にこの電子銃からは、既存の物よりはるかに低温(900°C 以下)で高電流密度の電子放出が観測されました。また、 C12A7:e^- を電子源とする電界電子放出型発光素子を試作したところ、右下写真のように、室温でもきれいに光る素子を作れることを実証しました。



C12A7:e⁻を用いた電子銃
(実用化されている物と同じ構成)



C12A7:e⁻を用いた電界電子放出型発光素子

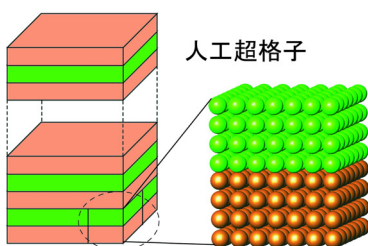


層状構造をもつ化合物と発光デバイス

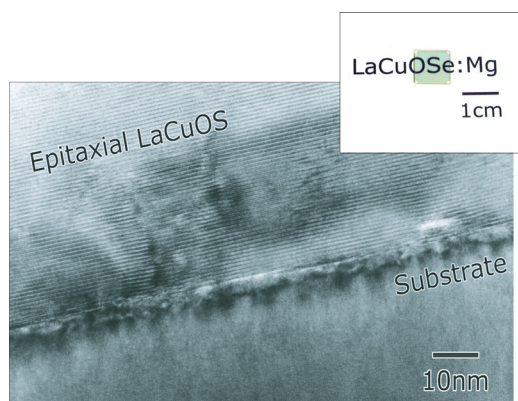
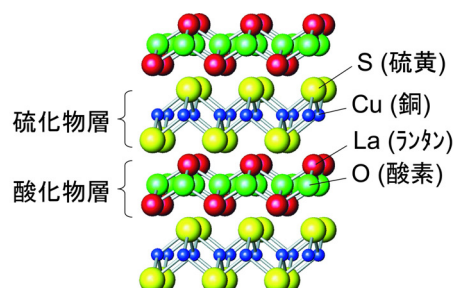
自然界に存在する層状化合物、特に陰イオンを 2 種類以上含む化合物に注目して、その層状構造に由来したユニークな電子・光・磁気的特性の開拓を目指して物質探索を行っています。例えば、人工超格子では、対象物質の層の厚さを緻密に計算し、それらを原子層オーダーで正確に積層する技術が求められるのに対して、それと同等またはそれ以上の機能が自然界に存在する層状化合物で実現されると期待しているからです。

層状構造が引き出すおもしろい機能

私たちのグループでは、LaCuOS という物質に着目しました。この物質は、酸化物と硫化物が原子層オーダーで交互に積層した層状の結晶構造を持つ化合物で、ま

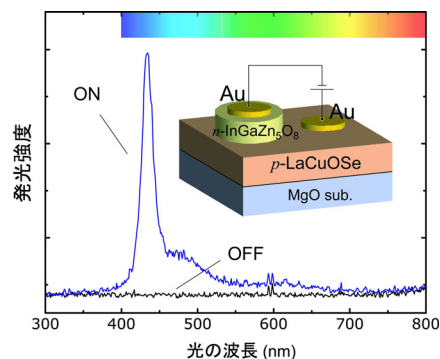
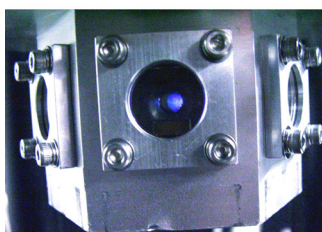


さに自然界が作り出した超格子のような構造をしています。独自の手法でその高品質薄膜の作製に成功し、この化合物が世の中ではたいへん珍しい、透明でありかつ p 型伝導性を示す半導体であることを見つけました。さらに La サイトに少量の Mg イオンを置換すると、その p 型伝導性は金属的な挙動を示すまでに上昇します。この金属的な伝導性は有名な p 型半導体である窒化ガリウムでさえ達成し得ない特性です。その高い電気伝導性は、Mg イオンは電気の流れる硫化物層には入らないため、余計な散乱因子となりにくいというこの物質の層状構造に由来しています。



層状構造が創りだす光機能

さらにこの物質は室温で近紫外から青色の光を発光することも見つけました。この発光は非常に高効率な発光が期待される励起子と呼ばれるものが起源です。普通の化合物ではこの励起子は室温よりはるかに低い温度でないと安定ではありません。しかしながらこの物質では励起子が室温で安定なため、高効率な発光デバイスへの応用が期待できます。この室温で安定な励起子の存在も層状構造に由来していると考えられます。実際にこの化合物を使って発光ダイオードを試作し、室温での青色発光を確認しています。従ってこの層状化合物は、透明な p 型の伝導体としてだけでなく、発光材料としても応用が期待される材料です。

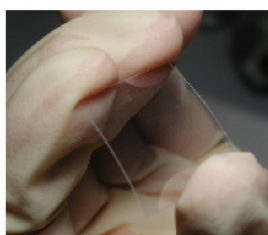


高性能フレキシブル薄膜トランジスタの室温形成

酸化物は、茶碗、コンクリートやガラスなど、私たちの身の周りにどこにでもある、ありふれた材料です。しかしながら、これまで、酸化物が光電子デバイスとして注目を集めることはありませんでした。私たちは、電子構造まで遡って考え直してみることにより、実は酸化物には、現在使われている半導体材料よりも優れた特性を持つものがあることを見出してきました。その一例がアモルファス透明酸化物半導体で、これまでの常識を覆す新しいフレキシブルデバイス材料であることを実証してきました。

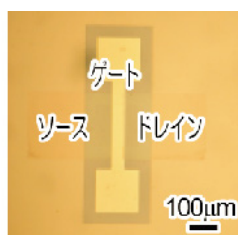
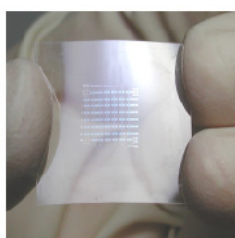
今までのフレキシブルトランジスタの問題

現在の液晶テレビなどに使われている、画像表示を制御する電子素子(トランジスタ)は、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)で作られています。ところが a-Si:H では、トランジスタの性能を示す移動度が $\sim 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 程度と小さく、有機 EL ディスプレイなどを駆動するのに必要な数分の一程度の性能しかありませんでした。しかも、この性能の a-Si:H を作るのにも 250°C 程度の温度が必要ですが、温度を下げるとさらに急激に特性が悪くなるため、高温耐性の無いプラスチックを使ってフレキシブルディスプレイなどを作ることができません。有機トランジスタは室温で作製することが簡単にできますが、やはり性能が $\sim 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ と低いことが問題です。



透明&フレキシブルトランジスタの写真。

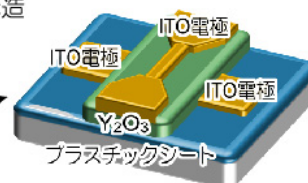
柔軟なプラスチックシート(PET)上に約100個の薄膜トランジスタが形成してある。



トップゲート型薄膜トランジスタのデバイス構造。

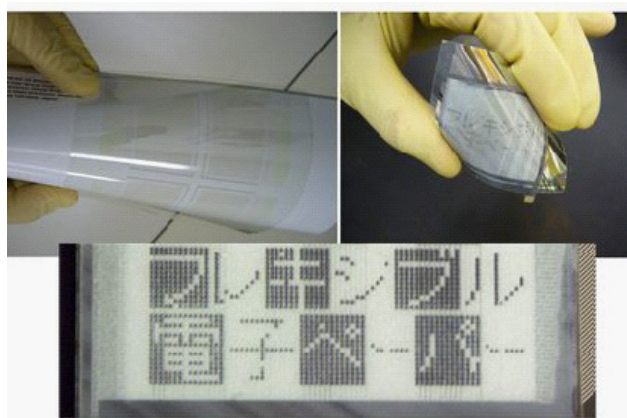
アモルファス酸化物半導体 a-In-Ga-Zn-O

錫ドープ酸化インジウム(ITO)をソース、ドレイン、ゲート電極に使用。



酸化物が切り開いたブレイクスルー

それに対し、In-Ga-Zn-O 系などのアモルファス酸化物半導体は、移動度が $10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ を簡単に超える高性能なトランジスタを、室温でも、プラスチック上にでも作ることができます。このような「フレキシブル」と「高性能」を併せ持つデバイスとして、丸められて高品質動画が表示できる電子ペーパー、フレキシブルテレビや、さらに「透明」であることを活かしたウィンドウディスプレイなどが実現できると期待しています。右は、このトランジスタを使って(株)凸版印刷が試作した電子ペーパーです。



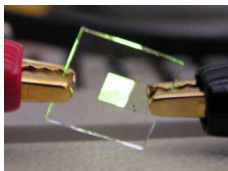
α-IGZOを表示制御素子として作製したフレキシブル電子ペーパー。
(株凸版印刷製作)

酸化物半導体の異分野への展開 ～有機デバイス～

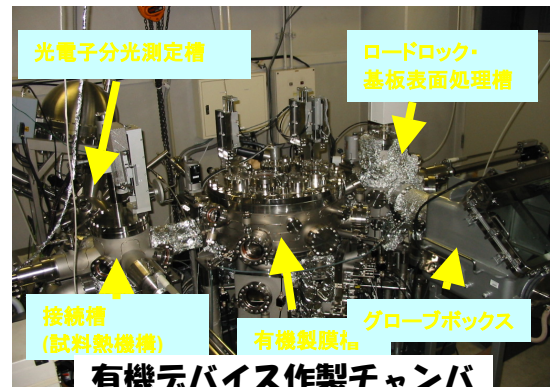
これまでに私たちは、様々な興味深い物性を示す酸化物材料を見出してきました。その中には、実用化に向けて具体的に動き出した材料もあります。酸化物材料のさらなる応用展開を見据えたとき、『無機材料』という分野に留まらず、有機やバイオ関連分野をはじめとした異分野へ展開していくことは必要不可欠と考えています。そこで私たちは最初の一步として、有機分野への展開を始めることとしました。

有機デバイス作製装置

右に示した装置は、平成18年度に導入した高性能有機EL/TFTを作製できる装置です。この装置は作製した有機デバイスの電子構造や光・電気特性を、試料を大気にさらすことなく超高真空中で評価できるように設計されています。左の写真はこの装置を用いて作った有機デバイスの発光している様子です。

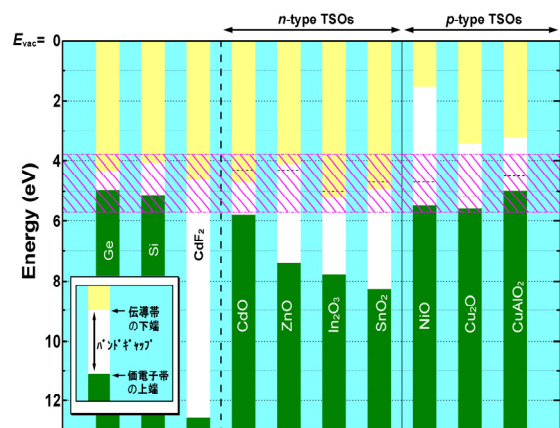


具体的には、有機デバイスを作製する際に、私たちが見出した酸化物半導体を中心に目的に応じた材料を選択し、有機半導体と組み合わせることにより、有機デバイスの特性を飛躍的に改善することを目指しています。



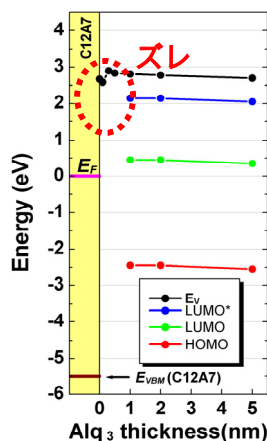
酸化物半導体のバンドラインナップ

この材料選択の際に必要なデータがバンドラインナップです。酸化物半導体は私たちが開拓してきた分野ですので、バンドラインナップはまだ調べられていませんでした。そこで私たちは、自分たちでこのラインナップを作製しました。その一部を右に示します。



酸化物半導体のバンドラインナップ

無機/有機半導体界面の電子構造



C12A7:e⁻ / Alq₃界面の電子構造

さて、それでは実際の酸化物半導体/有機半導体界面はどうなっているのでしょうか。上の装置で作製した C12A7:e⁻ / Alq₃ の界面の電子構造を左に示しています。C12A7:e⁻ と Alq₃ の真空準位にズレが生じていることが分かります。このズレは、良くも悪くもデバイス特性に大きく影響を及ぼすほど大きなものであり、通常信じられている”Mott-Schottky 則”では説明できません。実際に界面を作って観察しないと分からないものです(そこで上の装置の本領が発揮されるわけです)。酸化物半導体の選択とともにこの“ズレ”を上手く制御することも、界面を制御する上では非常に重要になってくるわけです。