

サムコ科学技術振興財団 2024年度 第8回 研究助成金贈呈式 記念講演「物質・材料の研究の醍醐味」

サムコ科学技術振興財団 2024年度 第8回研究助成金贈呈式が、9月20日に京都市サテライトパークにて開催されました。贈呈式に続いて行われた記念講演に細野秀雄先生（東京科学大学元素戦略MDX研究センター 荣誉教授・特命教授）をお招きし、講演を行っていただきました。記念講演の要旨をご紹介します。



東京科学大学元素戦略MDX 研究センター 荣誉教授・特命教授 **細野 秀雄 先生**

学歴	1977年3月 東京都立大学 工学部 工業化学科 卒業	受賞・表彰歴	1991年 Otto-Schott Research Award (Erndt-Abbe Foundation)
	1982年3月 東京都立大学 大学院工学研究科 工業化学博士 修了		1994年 W.H.Zachariassen Prize
略歴	1982年4月 名古屋工業大学 工学部無機材料工学科 助手		1998年 市村学術賞
	1988年9月 ヴァンダービルト大学 客員准教授		2000年 井上学術賞
	1990年3月 名古屋工業大学 工学部材料工学科 助教授		2009年 藤原賞、紫綬褒章、Ernst Matthias Prize
	1993年7月 東京工業大学 工業材料研究所 助教授		2010年 朝日賞
	1995年4月 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 助教授		2011年 業績賞 (応用物理学会)
	1997年4月 東京工業大学 応用セラミックス研究所 助教授		2012年 仁科記念賞
	1999年4月 東京工業大学 応用セラミックス研究所 教授		2013年 本多記念賞、トムソン・ロイター引用栄誉賞『鉄系超伝導物質の発見』
	2012年4月 東京工業大学 元素戦略研究センター センター長		2015年 James McGroddy Prize for New Materials (米国物理学会)、日本化学会賞・日本学士院賞・恩賜賞
	2019年4月 東京工業大学 名誉教授・荣誉教授		2016年 日本国際賞 (Japan Prize)、日本セラミックス大賞 (日本セラミックス協会)
	2019年4月 東京工業大学 元素戦略研究センター 特命教授		2018年 Von Hippel Prize (Materials Research Society)
	2020年4月 国立研究開発法人物質・材料研究機構 特別フェロー・グループリーダー (現任)		2022年 Eduard Rhein Technology Prize (Eduard Rhein Foundation)
	2023年4月 東京工業大学 (現 東京科学大学) 元素戦略MDX研究センター 特命教授 (現任)		2023年 Karl Ferdinand Braun Prize (Society for Information Displays)
	2012-2018年 日本学術会議会員		
	2017年~ 王立協会外国人フェロー		

▶ なぜ透明酸化物の電子機能を目指したか

サムコ科学技術振興財団の研究助成金を受けられました10名の研究者の皆様、おめでとうございます。本日は「物質・材料の研究の醍醐味」と題してお話をします。まずは材料と物質の違いについてお話しますが、材料とは「物質の中で人類の社会に直接役立つもの」だと思います。膨大な物質群の中から材料にジャンプできるものは極めて少ない。その時代や社会のニーズによっても変わってきますが、物質の中からどうやって材料にジャンプさせるかが大切です。人類社会に役立するため、材料科学は非常に良い分野であると思っています。

現代社会を支えているのは鉄とシリコンです。両方とも自然界には無いもので、鉄鉱石や水晶が元になっています。人類は、酸化物から酸素をはぎ取り、高純度化してドーピングすることで新しい機能を発見してきた歴史があります。1999年、私はJST (科学技術振興機構) の戦略的創造事業ERATOプロジェクトで「透明電子活性酸化物」をテーマにした研究を開始しました。透明電子活性は私の作った造語です。その背景には、1986年の銅酸化物での高温超伝導の発見とそれに続く強相関酸化物の固体電子物質の研究は遷移金属酸化物が新しい電子機能の宝庫であることが明らかにされたことがありました。当時、私はセラミックスを専門としており、意識的に非遷移金属酸化物 (透明な酸化物) の研究に集中しました。ところが巡り巡って最後の方では鉄の超伝導に至る訳ですが、振り返れば非常に面白い経緯でした。私が目指したのは、地球上に豊富にある資源 (ありふれた物質) で、伝統的窯業製品 (セメント、ガラス、陶磁器) ではなく、半導体のように電子が主役となる機能を見つけようというものです。そのためには、基になる科学をきちんとやって攻めようと考えました。私が触発されたのは1935年に米国デュポン社が開発した合成繊維のナイロンです。ナイロンは「水と空気と石炭から生まれた絹よりも柔らかく鋼よりも強い繊維」と宣伝されました。最初の物質から似ても似つかぬ性質が実現しているわけです。これと同じことを酸化物で作りたい! という想いが私のモチベーションになりました。

材料研究のスキームにおいて「機能、構造、元素」の3つがありますが、結局のところ世の中が求めているのは「機能」です。材料が有機体とか無機体とかは研究者の内輪の話で本来は関係ありません。いかに「機能」を実現するかがポイントです。元素の伝統

的なイメージを刷新し、その常識を覆すことで新しい相関関係を発見できるかがキーになります。

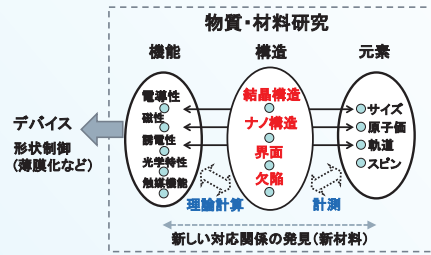


図1 元素と機能の関係

また、私には3つの夢があります。①. アモルファスシリコンを凌ぐ半導体、②. 銅酸化物を凌ぐ新超伝導物質、③. 温和な条件で動く高性能アンモニア合成触媒、です。だいたい半分くらいはできていますが、残りの人生でどこまでできるか試してみたいと思います。

私の研究成果のハイライトとと思っているものを図2に示します。

酸化物を使った薄膜トランジスタ (TFT = Thin Film Transistor) は有機ELテレビを始めとするかなりのディスプレイ類に使われております。石灰とアルミナという酸化物から成るアルミナセメントの原料 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (C12A7) は、1kg 5円程度の安価な物質であり、エレクトロイド、グリーンアンモニアの合成触媒といった領域に活かされています。また、従来の常識を覆したといわれる鉄系超伝導化合物の発見です。

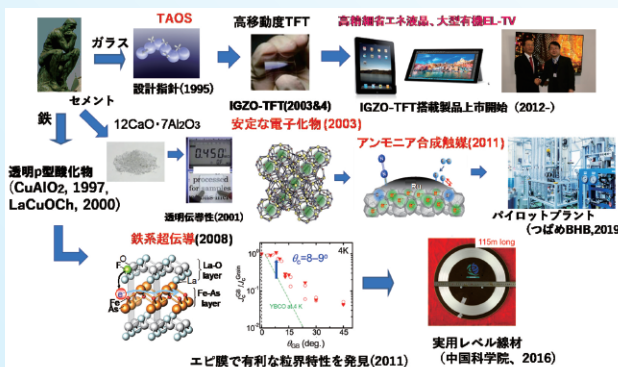


図2. 研究の3つのハイライト

▶ 酸化物半導体 (IGZO) TFT の進展

液晶ディスプレイは、後ろにバックライトがあり液晶を2枚の偏光板で挟んで電圧を加えてやると、液晶分子が回転して光が出てくるという構造です。スイッチの役割を果たしているのがTFTです。液晶は動きが遅いため、切り替えの速いトランジスタは不要でありアモルファスシリコンで事足りていたのですが、有機ELになるとバックライトが不要になり、流れる電流量と発光強度が比例するため、電子の動きの速いTFTが必要になります。これからはアモルファスシリコンではなく有機半導体の時代と言われるようになりました。私はそれを聞いてそれならアモルファスの酸化物半導体なら簡単にできると密かに豪語しIGZO-TFTを作り実用化されました。IGZO-TFTはインジウム (In)、ガリウム (Ga)、亜鉛 (Zn)、酸素 (O) から成る酸化物半導体で、アモルファスシリコンの30倍の性能が出ます。私たちが2004年に「Nature」へ論文を掲載した際は、トップデータではなく誰が作っても再現できる値を掲載したことで、追試を行った多く研究者からそれ以上の値が得られ、間違いないと注目され、研究が広く普及しました。アモルファスでトランジスタになった例はアモルファスシリコンを除くとありません。アモルファスは結合の角度が少しズレると電気の通りが極端に悪くなります。電子が動くn型半導体を想定したので導路となる伝導帯の底だけを考えます。金属イオンの空のs軌道で空間的に大きく広がっているものを選びました。イオンの大きさを描くとカチオン同士は接しませんが、空の軌道の半径で描くと完全にオーバーラップしている。ここに電子を入れたらアモルファスでも電気が良く流れるはずですが。この発想で非常に良いトランジスタができました。IGZO-TFTとアモルファスシリコン-TFTに同じ電圧をかけた場合、IGZO-TFTの方が格段に性能が高くなりました。トランジスタはオンオフを切り替えて電流の流れを制御する素子です。アモルファスシリコンではオフの場合でも微弱ながら電流が流れてしまいます。ディスプレイでは99.9%の時間はオフになっており、オンになる時に画像が切り替わっています。オフ時の消費電力が小さいという点でもIGZO-TFTの方が優れています。シリコン

のメモリーでも同様、データが消えないように1秒間かなりの回数のリフレッシュをしています。オフが極めて小さいものを作れるとリフレッシュがいらなくなり、消費電力が大きく減少します。IGZOは現状のディスプレイの領域は概ね制覇したため、次はメモリーへの応用が注目されています。

1995年、アモルファスの国際会議では800件の発表のうち、酸化物の発表は私の1件のみでした。2012年以降iPad、スマートフォン、液晶テレビ、スマートウォッチなどにIGZO-TFTは実用化され、2016年の大型有機ELテレビの上市で市場が大きく開けました。ディスプレイ産業は年15兆円規模の巨大産業になり、そのうち3分の1が酸化物半導体で動くのが今の市場予測になっているようです。有機ELテレビは年800万台に迫る勢いです。将来的に期待されるのはシリコンメモリーとの結合です。あと数年で実用化の可否が判断されるのではないかと思います。

振り返れば、ディスプレイ装置に関する学会であるSID (The Society for Information Display) の酸化物TFTのセッションができたのは2007年のことでした。昨今では一番大きなセッションの1つになっています。学術的なインパクトでは、私たちが2003年(結晶IGZO-TFT、Science誌)、2004年(アモルファスIGZO-TFT、Nature誌)に出した2つの論文の引用回数は合計で1万2千件を超えています。特許の引用件数も4万件を超え、特許のライセンス収入はスポンサーであった科学技術振興機構(JST)では赤崎勇先生の青色LEDに次ぐ歴代2位となっていると聞いています。

▶ 鉄系超伝導体の発見

超伝導の歴史は約110年前に遡ります。当時の科学界では様々なガスを液体化することが盛んに行われており、1908年、オランダのカメリン・オネス氏がヘリウムを4Kまで冷却し、初めて液体ヘリウムを手に入れました。彼は様々な金属片を冷やし、電気伝導度を測定したところ、水銀は超低温状態になると電気抵抗がゼロになることを見出しました。1911年、超伝導の発見の瞬間です。

超伝導は2つの電子が瞬間的にペアを作り、結晶全体が1つの電子の状態になることです。2つの電子を瞬間的に結び付けるのが格子の振動です。よって、超伝導は真空中では起きないのが特徴です。但し、鉄、ニッケル、コバルトなどは大きな磁気エネルギーを持っているので、電子のスピン方向が一方に並んでしまいます。時間的に動かずにスピンが並んで得をするエネルギーが、電子がペアを作って得をするエネルギーよりも大きいため、超伝導にはならないと信じられていました。私たちは電子のドーピングで鉄のスピンを並び壊すことで、超伝導を発現させました。阻害しているものを取り除くことで超伝導を実現したといってもいいでしょう。2008年4月に発表した鉄系超伝導体の発見の論文は、この年末までに665回引用され、この年に発表されたすべての論文の中で世界一を記録しました。実はこの論文は最初にScience誌へ投稿したら3日で却下されまして、ほぼ1年経ったら同じScience誌がBreakthrough of the year 2008に選出したという顛末がありました。その直前の2006年に、2013年頃には高温超伝導の研究は絶滅するであろうということを予期するレポートが発表されていたのですが、私が発表を行った2008年の東京、2009年の米国の物理学会での会場は大勢の参加者で賑わい、酸化物系高温超伝導の発見以来の新大陸の発見と呼ばれました。

超伝導は温度を上げ過ぎたり、高い電流を流したり、強い磁場の中だと消えてしまいます。超伝導の中では強い磁場を作るのが最も大切になりますが、実用的なものを作るのは意外と大変です。また、多結晶で作るためには、2つの単結晶の角度がズレると、どのくらいTc(臨界温度)やJc(臨界電流)が変わるかが非常に大きな問題です。また、コストが高いことが実用化の高いハードルになっています。そのような中、

鉄系超伝導は銅系超伝導に比べて2倍強まで角度がズレてもJcが保持できるという結果も見出しました。ワイヤーの作製は、鉄系超伝導物質の粉体を金属製のチューブに詰めて押しながら引くというパウダー・イン・チューブ法では可能です。この線材化の研究は中国が最も力を入れています。今は加速器に使う目的で長さ1kmの超伝導線材の作製を目指しているようです。ちなみに、最近では米国の核融合の巨大投資も相まって世界的に超伝導の線材の供給が間に合っていない事態になっています。

▶ エレクトライドの材料科学、物質の展開とグリーンアンモニア合成触媒の進展

最後は、電子がアニオンとして働く化合物“エレクトライド(電子化物)”の話をしていきます。アルカリ金属を液体アンモニアで溶かすと綺麗な青色になります。これを結晶化しようとしたのが米国のJames L. Dye先生で、イオン結晶中のアニオンが化学量論的に電子と置き換わった“エレクトライド(電子化物)”が1983年に誕生しました。ただ、あまりに化学的・熱的に不安定(低温&不活性ガス雰囲気下でのみ安定)であり、物性研究は困難でした。そのため、安定なエレクトライドの実現が最大の課題でした。当時の私はエレクトライドという名前は知っていましたが、あまり意識はしておらず、後々、私たちが作った電子をドープしたC12A7がエレクトライドになっていることに気付いて発表しました。エレクトライドの研究は、19世紀の始めの英国Humphry Davy卿が溶媒と電子を発見したことに始まり、2000年代以降、高圧エレクトライド、2次元エレクトライド、アモルファスエレクトライドなどの研究が進み、現在ではエレクトライドはそこまで珍しくないことが分かっています。



図3. 王立協会で開催されたシンポジウムの際に、Humphry Davy卿の絵画(上)の前で、細野秀雄先生(左前)、James L. Dye先生(右前)

私たちが作ったC12A7は一見すると複雑な構造に思えますが、石灰とアルミナを混ぜて千度くらいにすると誰でも簡単に作れます。結晶格子は、直径約0.4nmの空隙を持つ籠状構造(ケージ)からなり、この結晶格子は正電荷を帯びているため、ケージ内部に酸素イオンを取り込んで安定化します。さらにこの酸素イオンを他の陰イオンで置換することによってC12A7は様々なユニークな機能が発現します。電子を引き抜くための方法として、金属のチタンを蒸着して加熱する方法があります。電子濃度によって透明なガラスの状態から、だんだんと緑色になり、更に色が濃くなると最終的に黒色になります。最初は 10^{-10} という立派な絶縁体なのですが、少し電子を入れると伝導力が急激に上がり、ある一定まで進むと金属になります。この金属的になった試料を冷やすことで超伝導になります。つまり、絶縁体、半導体、超伝導体を1つの物質でできたのです。ここで私が言いたいのは物質によって、絶縁体、半導体、超伝導体が決まっている訳ではなく、知恵と工夫次第で変えられる!ということなのです。



図4. 電子のドーピングによるC12A7単結晶の色の変化

ただ、C12A7は透明なITO (Indium Tin Oxide) で使えるほどの伝導性はないと思っていました。普通のアニオンは原子核があって、外側に電子がありますが、アニオンとして働く電子がユニークなのは、原子核を持たないことです。仕事関数が小さい他の材料に

は、アルカリ金属のK(カリウム)、Cs(セシウム)などがありました。これらの金属はあまりに反応性が高く、通常の雰囲気にはさらずと爆発的に反応してしまいます。一方、C12A7エレクトライドはポケットに入れて持ち運べるほど安全です。この性質を活かすためにアンモニア合成をやってみようと思立ちました。

アンモニア合成の歴史は、19世紀頃の欧州の食糧危機問題から始まります。その際、植民地や海軍を擁さなかったドイツが国をあげてアンモニア合成の研究をしました。まさに学問の試練の場だったのです。鉄を主体とした触媒上で水素と窒素を400~600°C、200~300atmの状態ですべて直接反応させてアンモニアを生産する方法が、Fritz Haber氏とCarl Bosch氏によって生み出され、1913年以降の産業革命によって生じた人口爆発を支えています。もしハーバー・ボッシュ法が無ければ、現在の3人に2人は生きていないという統計もあります。こんな過酷な条件下に耐える反応容器に使える金属はありませんでしたので、この方面の研究も進展しました。ドイツの鉄鋼業の強さの秘訣はここにあるようです。現在はアンモニアの輸送に船やタンクローリーを使っていますが、コストが高く、安全性の点から後者は禁止されている国もあります。そのため、アンモニアを必要とするところで作りたいというニーズがあるのではと私は考えました。C12A7は砕くとケージが割れて表面が絶縁体になってしまう問題もありましたが、丹念に条件を探して表面を再構成させる方法を見出しました。そして目論見通り、従来の触媒よりもかなり高い活性が得られました。また、エレクトライドという新物質を触媒に応用したという新機軸も関心を買ったようです。その結果、私たちが2012年に論文を出して以降、年50件以下だったアンモニア合成触媒に関する論文数が急速に跳ね上がり、現在は年1,000件を超えています。

昨今では温和な条件下で合成する「グリーンアンモニア」の研究が、世界的に盛んになっています。再生可能エネルギーで発電した電力で水を電気分解し、水素と酸素に分解します。電気分解によって取り出した水素を、窒素と反応させます。ハーバー・ボッシュ法のような大型設備も不要で、低温かつ低圧力での製造法でコストも掛からないであろうという構想です。この新しい触媒とそれを生かすプラントの実用化を目指す、つばめBHB社が2017年に設立されました。BHBとは「Beyond Haber-Bosch」の略です。現在、18社から約60億円の出資を受けています。大学のラボの実験だけでは産業界には信用されませんので、2019年にパイロットプラントを立ち上げ、製造や耐久性の確認を始めました。現在まで5年間連続運転を行っておりますが、全く支障なく動いているようです。ハーバー・ボッシュ法で得られるのと同程度のアンモニア濃度を温和な条件下で達成できる新触媒を実現し、その後段で開発した膜分離でアンモニア濃度を高め、Beyond Haber-Boschを成し遂げたいというのがこの企業の開発目標です。

▶ 材料研究のすすめ

最後に若い研究者の方々へのメッセージです。新しい画期的なもの、これからは研究者個人と用意された偶然に依存する割合が高いと思います。AIは効率化のためにはとても有効ですが、画期的なものを生み出すのは難しいでしょう。なかなか王道は無いのが実態です。材料研究は非常にやりやすいと私は感じています。それは個人の好みに応じた研究の仕方ができるからです。基礎もあれば応用もありますし、許容範囲が凄く広いのが材料研究の特徴でしょう。研究者の個性には“探索(勘)、理論・モデル(頭)、プロセス(腕力)”の3つがベクトルとして存在しますが、研究者個人によって異なる個性が活かせるからです。もし進路に迷ったら材料分野を選んでみるのがいいのでは、というのが私の個人的な経験です。もちろんデバイスがやりたければデバイス化に向けた研究をやればいよいよ、非常にフレキシブルな研究ができるのが材料研究の魅力だと思います。ご清聴ありがとうございました。