

工学博士細野秀雄氏の「無機電子機能物質の創製と応用に関する研究」に対する

授賞審査要旨

酸化物は地殻で最も安定な形態であり、豊富に存在するために、セメントやガラスなど伝統的なセラミックス製品の主原料として使用されている。しかしながら、一部の物質を除くと電子が主役を演じるアクティブな機能発現の舞台とは見做されていなかった。細野秀雄氏は、これらの酸化物のもつ多彩な結晶構造に着目し、サブナノメートルサイズのケージ構造や層状構造をもつ物質を独自の視点から拾い出し、これらのナノ構造に特徴的な電子状態を活用することで、新しい高温超伝導、透明酸化物半導体、室温で安定な電子化物を実現し、それらの応用を睨んだ基礎研究を推進した。これらの成果は学術面では新領域を切り開き、応用面では新型ディスプレイの駆動用に実用化されるなど、国際的に高く評価されている。以下にその代表的成果の概要を記す。

[1] 鉄系高温超伝導体の発見

大きな磁気モーメントをもつ3d遷移金属は超伝導の発現を阻害するということは教科書類にも記載されている「常識」であった。細野氏は層状構造をもつ鉄オキシニクタイトに電子をドーピングすることで、反強磁性を除去し40Kを超える臨界温度(T_c)をもつ超伝導体を見出した。この発見は従来の常識を覆しただけでなく、銅酸化物系高温超伝導体を除くと最高の T_c となったことから、第二の超伝導研究のフィーバーに繋がった。同氏の発表した二〇〇八年三月の論文(J. Am. Chem. Soc.)は引用回数世界第一位となり、この発見はサイエンス誌のBreakthrough of the Year 2008に選定された。二〇一一年に超伝導発見一〇〇周年を記念したNature誌の特集では、ハイライトに銅酸化物超伝導の発見とともにマイルストーンの超伝導物質に選ばれた。二〇一三年にはこの業績によりトムソン・ロイター引用栄誉賞を、二〇一四年には米国物理学会のJames C. McGroddy Prize for New Materialsを受賞している。

また、同氏は物質の発見に留まらず、デバイス応用の鍵となるエピ膜の合成、ジョセフソン接合の形成や、線材応用で鍵となる高い臨界電流密度を保つことのできる結晶粒界の臨界角が銅酸化物系よりも二倍大きいことを見出すなど、材料への展開でも大きな寄与をしている。

[2] 透明酸化物半導体の開拓

バンドギャップの大きな酸化物は、半導体としては殆ど注目されていなかった。細野氏は CuAlO_2 (Nature 1997) など多くの p 型半導体物質を見出した。これによって、初めて酸化物半導体の pn 接合や C-MOS が可能となった。また、結晶酸化物半導体に匹敵する大きな電子移動度を有する透明アモルファス酸化物半導体 (TAOS) と称する一群の物質群を、独自の物質設計指針に基づき創出した。その一つである In-Ga-Zn-O 系物質 (IGZO) を活性層に用いることで、低温で容易に作製できる高性能な薄膜トランジスタ (TFT) を実現した (Science 2013, Nature 2004)。IGZO-TFT は液晶ディスプレイに使われているアモルファスシリコンの TFT よりも移動度が一桁高く、且つ透明なことから、省電力・高精細なディスプレイ類の駆動用バックプレーンとして、タブレット PC、大型有機 EL-TV やスマートフォーンなどに搭載が開始された。これらは酸化物半導体の能動素子として初めての本格的応用である。

[3] 電子化物の物質科学の開拓と応用展開

電子が陰イオンとして働く結晶を電子化物 (エレクトライド) と称している。一九八三年に有機化合物で初めて報告され、エキゾチック物質として関心を集めてきたが、熱的・化学的に極めて不安定な

ため、物性研究が進んでいなかった。細野氏はアルミナセメントの構成成分 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C12A7) がナノサイズの正の電荷を帯びたケージ構造から構成されていることに着目し、ケージ中に対陰イオンとして存在する酸素イオンを電子で置き換えることで室温・空气中で安定な電子化物を初めて実現した (Science 2003)。そして C12A7 電子化物 (以下 C12A7:e) が金属的伝導を示し、低温にすると超伝導転移を示すことを見出した。そして、その原因がケージの中に注入された電子が、トンネル効果で壁を通り抜けるためであることを明らかにした。さらに、C12A7:e が化学的に不活性で、しかも金属カリウムと同程度の小さい仕事関数を有するというユニークな物性をもつことを利用し、Ru を担持することで常圧で働く高性能なアンモニア合成触媒になることを報告した (Nature Chem. 2012)。これらの C12A7 を舞台とする電子機能発現に関する一連の研究は、ありふれた元素を駆使し有用な機能の発現を目指す我が国の科学技術政策「元素戦略」の象徴的成功例に挙げられている。

以上のように、細野秀雄氏の研究業績は、従来から研究されている無機材料物質を全く異なる視点から捉える独自の研究分野の開拓に端を発している。その研究成果は、鉄系物質における超伝導の発見や電子化物のように物質科学に新領域を拓いただけでなく、

- [2] H. Hosono, Exploring electro-active functionality of transparent oxide materials, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 090001 (2013).
- [3] 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**, 939-942 (1997).
- [4] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor, *Science*, **300**, 1269 (2003).
- [5] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Room-temperature fabrication of transparent flexible thin film transistors using amorphous oxide semiconductors, *Nature*, **432**, 488 (2004).
- [6] H. Hosono, Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 851 (2006).
- [7] Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, P-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, *SnO*, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 032113 (2008).
- [8] K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Ambipolar oxide thin-film transistor, *Adv. Mater.*, **23**, 3431 (2011).
- [9] H. Mizoguchi, T. Kamiya, S. Matsuishi, and H. Hosono, A germanate transparent conductive oxide SrGeO_3 , *Nat. Commun.*, **2**, 470 (2011).
- 電活性物質の探索と透明電極の開発
- [1] H. Hosono and Y. Abe, Occurrence of superoxide radical ion in crystalline $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared via solid-state reactions, *Inorg. Chem.*, **26**, 1192 (1987).
- [2] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Light-induced conversion of refractory oxide into persistent electronic conductor, *Nature*, **419**, 462 (2002).
- [3] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, and H. Hosono, High-density electron anions in a nanoporous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 4e^-$, *Science*, **301**, 626 (2003).
- [4] 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**, 126401 (2003).
- [5] M. Miyakawa, S-W. Kim, M. Hirano, Y. Kohama, H. Kawaji, T. Atake, H. Ikegami, K. Kono, and H. Hosono, Superconductivity in an inorganic electride $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7270 (2007).
- [6] S-W. Kim, T. Shimoyama, and H. Hosono, Solvated electrons in high-temperature melts and glasses of the room-temperature stable electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 4e^-$, *Science*, **333**, 71 (2011).
- [7] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S-W. Kim, M. Hara, and H. Hosono, Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store, *Nat. Chem.*, **4**, 934 (2012).
- [8] K. Lee, S-W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi, and H. Hosono, Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer, *Nature*, **494**, 336 (2013).