

透明酸化物をみつめる——細野秀雄



透明トランジスタ、フレキシブルエレクトロニクスという領域が開花しつつある。研究は「透明酸化物など、誰もまともに半導体になると思っていない」頃始まった。支えたオリジナリティー追求の信念はついに実った。

■細野秀雄（ほその・ひでお）

■東京工業大学、教授、工学博士。

フロンティア創造共同研究センター／応用セラミックス研究所（兼務）。JST ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」総括責任者を経、同ERATO－SORST研究総括。21世紀COEプログラム・東工大大学院材料系四専攻「産業化を目指したナノ材料開拓と人材育成」拠点リーダー。1953年生まれ、埼玉県出身。

1977年東京都立大学工学部工業化学科卒業、1982年同大学院工学研究科博士課程修了、同年名古屋工業大学工学部無機材料工学科助手、1988年パナソニック大学客員助教授、1990年名古屋工業大学工学部材料工学科助教授、1993年東京工業大学工業材料研究所助教授、1995年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助教授、1997年東京工業大学応用セラミックス研究所助教授、1999年同教授。

主な研究：ガラス中の点欠陥解明とイオン注入効果、p型透明酸化物半導体の作製（1997年）、全酸化物紫外発光透明ダイオード作製（2000年）、C12A7の光による透明導電体への変換（2002年）、ポリシリコンなみの電界効果移動度をもつ透明アモルファス酸化物半導体の実現（2003年）、高イオン性透明アモルファス酸化物半導体によるフレキシブル透明薄膜トランジスタの実現（2004年）。

受賞：Otto-Schott賞、市村学術賞、日本セラミックス協会学術賞、井上学術賞、日本化学会学術賞、文部科学大臣科学技術賞、ほか。米国セラミックス協会フェロー、セラミックス・アカデミー学術会員。

パイオニアといわれて

1995年9月、アモルファス半導体国際会議が神戸で開催された。二年に一度開催され、この年、第16回目にあたる。会場は、湾岸埋立地ポートアイランドのタワービルだった。

会場までの車中、東京工業大学・細野秀雄教授（当時・岡崎国立共同研究機構助教授）は、あたりに仮設住宅を散見しつつも、はやくも取り戻された都市の景観を目にしている。8ヶ月前、未曾有のあの阪神大震災があった。

半年前、名古屋での学会では、関西在住の研究者多数が、震災の余波で欠席した。細野教授が「透明アモルファス酸化物半導体」という、全く新しいコンセプトを発表しようとする今回は、国内外から欠ける処なく大勢が顔を揃えている。会議は、アモルファス材料研究の偉大な

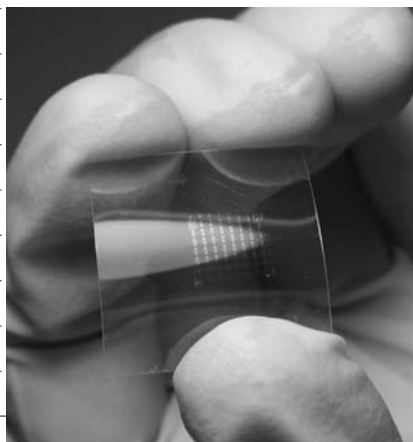
先駆、N.F.Mottが中心であった斯界の国際舞台である。

ここで少しアモルファス研究の沿革を辿っておく。アモルファス材料、すなわち結晶性物質と違い、原子配列が不規則な構造の非結晶材料で、最もよく知られているのがどこにでもあるガラスである。ガラスのように絶縁物のイメージしかないアモルファス材料が、アモルファス半導体として研究されるのは、1950年代のMottら以来である。画期的な複写機、1948年の、ゼロックスの誕生がその端緒となったといえる。アモルファスセレン膜の光導電性が、ここに应用されている。さらに、低温の蒸着により、アモルファスセレンは、ドラムに容易に大面積の成膜を可能にするという、結晶に対する優位性が認められた。

電子デバイスとして、アモルファスセレンよりもさらに応用が期待されるアモ

ルファスシリコンが、半導体として期待をもって作製された。だが、大幅な価電子制御を可能にする不純物添加効果が見られず、依然絶縁物的範疇に止まった。ダングリングボンド（不飽和結合）という、相手のない結合手の存在に基本的物性が由来するアモルファス物質は、通常の蒸着やスパッタリングといった成膜方法では、ダングリングボンドが稠密で、不純物効果が阻害されるのである。

研究が一気に活性化するのは、1975年のSpearとLeComberの水素化アモルファスシリコン（a-Si：Hと表記）膜の成功による。彼らのグロー放電CVD（Chemical Vapor Deposition）法による成膜では、ダングリングボンドに水素原子が結合し、不活性化して、不純物が価電子効果を発揮出来た。そして、太陽電池がその応用展開の中心となる。太陽電池による電力は、太陽光の吸収面積に応じる。



フレキシブル透明薄膜トランジスタ：光の入射角により、反射光で透明トランジスタが観測できる。シートを曲げても、トランジスタの性能は殆ど変わらない。

大面積が容易に得られるアモルファスシリコンは、水素結合によるダングリングボンド制御技術の登場で、単結晶シリコンをこの分野で凌駕した。

話を国際会議にもどす。細野教授は、東工大工業材料研究所・川副博司博士（当時教授）と共に、93年から、透明酸化物半導体という、まったくオリジナルな領域を開拓しつつあった。結晶とアモルファス両方で、透明で導電性のある新物質を探索していたのである。しかし、透明性と導電性は二律背反である。ガラスのように、可視光領域の光が散乱、あるいは吸収されない場合、光は物質を通過し、我々には透明物質と見える。光の散乱、吸収は自由電子（伝導電子）の存在による。したがって、バンドギャップの広いガラスなどの物質は、殆ど自由電子をもたない物質ということである。透明性は、光学的应用には頗る望ましい。だが、電子機能材料としては、いたって難点なのである。

にも拘らず、細野教授はなぜ透明性を課題に据えたのか。応用展開の上で、透明性が、どれほどのニーズを呼ぶか、じつは材料科学者としては、それほど意識はしていない。

——そんなもの、一体何の役に立つの。と言われることもあった。オリジナリティの追求にちがいなからうし、あるい

は、単に、こだわり、と言えるのかもしれない。もともと無機材料研究者としてのスタートが、ガラスだったこともある。都立大の卒研・大学院では、ガラスの電子スピン共鳴、名古屋工大の助手時代は、プロトン導電性ガラスおよびガラスからつくる生体用セラミックス、シリカガラス中の点欠陥などなど。「ガラスや水晶のようにきらきらひかる透明な美しさに惹かれたから」と、細野教授は言ったりもする。強いて言えば、新しい材料を本気で探している、という研究姿勢の反映であったろう。

ただ、1954年、ドイツのルッペレヒト発見によるITO（ In_2O_3 、つまり酸化インジウムにスズ（Sn）をドーブした物質）が、光学的透明性と金属的伝導性を備えた材料として、液晶表示や太陽電池用基板に実用化されているし、最近のプラズマテレビにおいてもITOは不可欠の材料となっている。

透明導電体ITOは、少量のスズが可視光範囲でドーブされ（多すぎると、伝導電子の散乱・吸収量が増え透明性を失う）、透明で不導体の酸化インジウムが導電性を与えられているのである。ITOが薄型、高輝度テレビや液晶ディスプレイを世に送り出したように、透明性は、今後も瞠目するような潜在力を秘めているそうだとは思える。

アモルファス国際会議に臨んだ細野教授の意図は、ITOのような透明導電性酸化物のフロンティアの拡大であり、ディスプレイ用電極用途にとどまらない、半導体としての可能性の提案である。因みに、ITOも含め、この時点では、不純物添加で負の電荷移動（自由電子の流れがそのまま電流となる）を示すn型伝導性アモルファス酸化物はいくつか報告されていた。が、不純物添加で正孔を生じ電子の移動を見るp型透明半導体は発見されていない。さらに付言しておく、結晶でも、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化スズ（ SnO_2 ）などのn型透明半導体は知られていたが、やはりp型透明半導体は発見されていない。

pn接合で、交流電流を一方向の直流電流にかえる整流作用がはじめて得られ、それが様々な半導体機能の起原を成すものであってみれば、次のような結果は止むを得なかったのであろうか。細野教授は言う。

「発表に対する反響はゼロでした。質問もゼロ。いずれ透明pn接合で、紫外発光ダイオードが、なんて言っても、まったく冷やか。アモルファスって言えば、シリコン、そして太陽電池という雰囲気でしたからね」

会期を残し、その日のうちに、はやばや会場を後にしたという。

（仕方ないか。——）

と思う反面、いまに、という気分もなくもなかった。

10年後の2005年9月、リスボンで開催された第21回アモルファス国際会議で、細野教授は、[プレナリーレクチャー]の栄誉を受けていた。名誉ある記念講演者として登壇していたのである。

「5月頃連絡を受けました、もうびっくり。プレナリーやるなんて、夢にも思いません。どういう風の吹き回しかな、って。10年前は、誰からも一顧だにされなかった会議ですよ。演壇に立った時の紹介がね、フレキシブルエレクトロニクスの真のパイオニアである、と。驚きでしたが、今までで一番嬉しかった出来事です」

10年間、世の中に受ける受けないに関わらず、研究は進めてきた。だが、95年の論文が引用されたのは、この間わずかに4回。うち2回は細野教授自らの引用である。やはり、フレキシブルエレクトロニクスという、澎湃として湧き上がってきたニーズの賜物であろう、と自身分析する。

2005年のアメリカ材料学会（MRS）における透明トランジスタに関する提出論文は10件。だが、2006年5月のMRS（開催はヨーロッパ）では、150件近くもの関連論文が出るという。

フレキシブルエレクトロニクスは、軽量で曲げられるプラスチックフィルム上

に、透明な電子回路が形成されてい、曲がるディスプレイ、電子ペーパー、あるいはぺらぺらの家電、透明性と相俟ってのウェアラブルなコンピュータ、といった従来の常識を覆すような製品の数々が応用例として考えられている。細野教授らの研究は、現在は、フレキシブルディスプレイ実用化に向けての、ブレイクスルーとなる、と評価されているが、フレキシブル電化が産業化に至れば、我々の生活環境やライフスタイルが、様相を一変する。フレキシブル電子デバイスに対する産業界の期待は、年々ヒートアップしていたと言える。

2004年、細野教授ら、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」継続研究のグループは、独自に見出したIn-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物半導体を用い、軽量で曲げられる汎用プラスチックフィルム（PET：ポリエチレンテレフタレート）上に、高性能な透明薄膜トランジスタ（TFT）を形成させることに成功した。

すでに触れたように、従来、液晶ディスプレイには、TFTとして大面積が容易かつ経済的に得られるアモルファスシリコン膜が使われてきた。だが、シリコンのアモルファス薄膜作製には最低限220℃の高温を要し、一方、フレキシブル基板となる軽量で曲がるプラスチックは150℃以下でしか耐えられず、応用はできない。

代わって、TFTとして研究されてきたのが、有機物半導体だった。有機物なら室温で成膜できる。

「フレキシブルっていうと、有機だら、と殆どの研究者が有機物しか頭に描いていなかった。我々はそんなことに関係なく、純粋に科学的興味からアモルファスで続けていた」

先の論文件数でもわかる通り、無機のアモルファスに関心を向けていたのは、世界中でほんの一握りでしかない。

やがて、アモルファスシリコンなみの、電界効果移動度、いわゆるモビリティが $[\sim 1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}]$ という有機物TFTが

報告されるようになった。だが、この程度でとても高性能な表示デバイスを駆動することは出来ない。さらに元来有機物半導体は、熱的・化学的に安定でなく、デバイスの信頼性向上が、課題であり続けている。

そこに、In-Ga-Zn-O系アモルファス材料で、 $[\sim 10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}]$ の、1桁性能が高いTFTが細野教授らによって提供されたのである。

原子配列の乱れたアモルファス状態では、前述のように、通常、電子移動度は極端に低下する。細野教授らは、すでに10年前から、アモルファス状態でも電子移動度が殆ど低下しない、イオン性の高いアモルファス酸化物群を見出していた。イオン性が高いとは、結合の指向性が小さく、伝導帯の空間的広がりが大きく、原子配列の乱れに拘束されない状態を意味する。それらの物質探索には、スパッタリング合成法で、基板を加熱せず、室温でアモルファス薄膜を堆積し、そこに電子キャリア生成のために、 H^+ や Ti^+ などのイオンが注入された。こうして選択され、合成されたアモルファス透明酸化物半導体は、キャリア濃度がイオン注入量で制御できる。すなわち、注入量が多いほど電子が移動しやすくなるという、シリコンやガリウムヒ素という、結晶に優る特性を持つに至っている。また、このプラスチック上に作製したトランジスタはn型伝導体だが、研究グループはすでにp型アモルファス酸化物半導体も見出していた。

以上は、まさにフレキシブルエレクトロニクスのブレイクスルーという出来事にちがいない。『Nature』や『Science』など、海外の著名科学雑誌、国内の新聞、多数の雑誌にも取り上げられ、また2004年のインターナショナル・ディスプレイ・ワークショップ（於：高松）では、凸版印刷による大規模なフレキシブルディスプレイの展示に大変な人数が押し寄せた。ヒューレットパッカード、サムソン、フィリップス、そしてアモルファスデバイスの老舗ともいえるゼロックス社、

これら海外の巨大企業もフレキシブルディスプレイ、ひいてはフレキシブルエレクトロニクスに本腰を入れ出している。

「2003年と2004年とでは、全く違う世界なんですね、私にとっては。2005年はまた違って、フレキシブルエレクトロニクスに振り回されすぎたかな、と」

「とにかく10年間やってきたことが、こうも劇的に変わる。幸運だ、と思うし、こういう形で報われるなど、もう二度とないとも思う」

自身、首をひねるような事態なのだ。細野教授の意識の上では、あくまで続けてきた課題の延長上の成果であり、それほど讃えられるような仕事だろうか、というのが正直な感想である。まったく幸運にも、たまたま世の中のニーズに遭遇した、と実感するばかりなのである。

「結局、トランジスタというかたちにしたってことですね。物質科学とデバイスとの距離は遠い。デバイスにして、写真に撮って、こう曲がりますよと示す。そこまでやって、初めて世の中は動く。勉強になりましたね、すごく」

いまになって、95年当時の論文が、かなり引用されるようになってきたという。

こだわりのC12A7

2004年の発表に続く、目まぐるしい2005年。ここに至るまでに、銘記すべき業績は少なくない。すこし、年表ふうにとどめておく。

97年、 CuAlO_2 というp型結晶透明酸化物半導体の形成により、細野教授らの研究は一躍世界に知られるところとなった。これで、透明酸化物のpn接合が可能になり、2000年、ついに世界初の透明電子ダイオードが実現した。ここから紫外線を発光するLEDも実現させた。この時点での次なる課題は、ひとつの物質で、pn制御を行うことで、2001年、 CuInO_2 が両極性を示すことを見出し、透明酸化物半導体で初めてホモpn接合を実現した。

2002年には、セメント成分C12A7という典型的透明絶縁物を、その構造中のナ

ノケージから酸素イオンを引き抜くことで、紫外線を照射すると電気が流れる導電体に変えることができた。2003年、世界初の透明トランジスタ、「透明電界効果型トランジスタ」の成功をみた。成功には、研究グループの太田裕道・現・名古屋大学助教授考案の、反応性個相エピタキシャル成長で、緻密、平滑な単結晶膜を、効率的に作成できたことが大いに寄与している。電界効果移動度〔 $\sim 80\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 〕の、高性能トランジスタである。世界の注目ニュースとなった。

「アモルファスのほうは、これは何の応用もないかなあ、とこの間じつはずっと思い続けていて。鳴かず飛ばずでしたね」

しかし、2004年、曲がる透明トランジスタとして、結実させるに至っている。すでに使っているが、ここでも、ついに、という言葉が相応しい。そして反響は、2003年の成功を凌いだ。

「よもやアモルファス酸化物が、こんな形で世に出るとは、思いもしません。ガラスの研究をかなり切って、透明酸化物半導体に入っていったわけですが、それがまたガラスと結びついて、私自身の軌跡がうまく結びついたという、個人的感慨が深いですね」

アモルファスについては、透明でイオン性の、本当に新しい物質を創造したという自負がある。まったく類のないこの研究には、自ら新しいアモルファス半導体世界を現出したいという、科学者としての目標、細野教授の言う、こだわりの一点のみがあった。

その原点は、田中一宜博士の講演である。衝撃的な感銘を受けた。当時田中博士は電総研に、細野教授は博士課程の学生である。

「アモルファスカルコゲナイドと呼ばれるガラス半導体があります。光をあてると、構造が変わる。光によって原子の位置が可逆的に動くんですね。田中先生の発見で、光構造変化と名付けられた。ごく小さい研究会で、1時間ばかりその話を聴きました。情熱的な、素晴らしい

お話でした。沸々と意欲が湧いてきました。非常にオリジナルです。こんな仕事をしたい、自分も新しい半導体を作りたい、と。同時に、その話から、アモルファスにすると光でバンドギャップが変えられる、ということがずっと頭に残りました」

以来、アモルファスで何とか新しい半導体を、という思いを抱き続ける。それが、フレキシブルエレクトロニクスが立ち上りかけた頃、アモルファス状態がもっとも性能が出せることが実証された。細野教授は、これを幸運、あるいは偶然と呼ぶ。

この論文が『Nature』に掲載されたとき、細野教授は手紙を書いた。24年ぶりに、ようやくあの時の講演の恩返しが出来ました、という、田中博士宛への感謝の手紙である。

田中博士からは、オリジナリティということも学んだ。

「当たり前ですが、独創を目指すのが研究者だと思います。それは書いて字の如しで、独りで創るんですね。どういうことかと言えば、これも当然ながら、孤独に耐えるということですね。じゃ独創的研究とはどんなものかと言うなら、自分の信じたことを、ただその通りやればいい」

何をやるかに、非常にこだわるとも言う。優秀な学生ならば、自身のこういう研究姿勢を眺め、どうして、ああも自分の意識にこだわるのか、何であんな能率の悪いやり方をするのか、と必ず思うに違いないとも言う。

そこには、細野教授によれば「わざわざ裏街道に行くような」やせ我慢な研究の姿も見せているという。結果として非常な成功を収めたが、アルミナセメント成分C12A7のような、泥、土のたぐいを半導体に変えようという試みなどは、周囲を大いに不安がらせた。世の中には、電子物性の宝庫のような材料が他にいくらかあるのに、なんでそんなものを、という声である。しかも、その方法もまた奇抜である。物質内部のナノケージには

O^{2-} イオンが緩く包まれているが、

「高温超伝導などのように、ここで機能を発揮させようとすれば、普通はカチオンで置き換えます。そうせずに、アニオンで変えてみよう。普通の状態では、安定ではないアニオンをです。これまったくないストーリーですね」

セラミックスプロパーとしては、古くでありふれた材料から新物質を、という野心と共に、高温超伝導の個体物理学者が、思いも付かなかったような方法で、というこだわりがあった。

2002年、C12A7が導電体になったという発表直後、「えっ、嘘だ」と、ある研究者の驚きが新聞紙上で活字になっていた。細野教授には、空前の痛快事であった。超伝導、してやったり、とも思った。

「これこそ100%オリジナルだと、胸を張っていえる研究です。透明トランジスタの成功はある意味では、予定調和的というか、自分にとってわかり易い。やはり、セメントに使われていたようなものが半導体になる、っていうほうが、はるかに自分には画期的事件で、物の見方を変えてくれた」

C12A7のような物質は、太古から身近に存在し、無尽蔵の資源でもある。そこから新機能が引き出せれば、環境とも折り合える。見回せば、身のまわり、すべて宝の山と言えなくもない。また、この研究では、内部のナノケージの活用が発点だった。機能開拓の入り口であり、今後も、ナノ構造活用をキーに、独創という主題を展開しようとしている。無論、そこはチームワークとの両輪ではあるが、

——こだわりが大き過ぎる、もっと割り切るべき、という反省が、常にある。

それゆえ周辺から、何を好んで「裏街道」を、と批判されても、致し方なし、「みんな私が悪いです」と認めるしかない、と細野教授は言う。

——結局、研究者のさがでしょうか。やせがまんしてやってるなあ、という気分がものすごくある。

(文・後藤義満)